



**HAL**  
open science

# Séparation de Phase dans les Alliages Al-Zr-Sc: du Saut des Atomes à la Croissance de Précipités Ordonnés

Emmanuel Clouet

► **To cite this version:**

Emmanuel Clouet. Séparation de Phase dans les Alliages Al-Zr-Sc: du Saut des Atomes à la Croissance de Précipités Ordonnés. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Migration - université en cours d'affectation, 2004. Français. NNT : . tel-00005967v1

**HAL Id: tel-00005967**

**<https://theses.hal.science/tel-00005967v1>**

Submitted on 27 Apr 2004 (v1), last revised 10 Mar 2006 (v3)

**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.



École Centrale des Arts et Manufactures  
« École Centrale Paris »

# Séparation de Phase dans les Alliages Al-Zr-Sc: du Saut des Atomes à la Croissance de Précipités Ordonnés

## THÈSE

présentée et soutenue le 27 février 2004

pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**  
(Spécialité: Science des Matériaux)

par

Emmanuel Clouet

### Composition du jury

*Président :* Jean-Bernard Guillot  
*Rapporteurs :* Pascal Bellon  
Andrés Saúl  
*Examineurs :* François Ducastelle  
Maylise Nastar  
Christophe Sigli  
*Invité :* Georges Martin

n° d'ordre: **2004-04**

Thèse préparée au sein du Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA-Saclay



## Remerciements

J'ai eu le plaisir, au cours de ces trois années de thèse, de bénéficier de l'encadrement de Maylise Nastar. De par son enthousiasme, sa grande disponibilité, sa curiosité scientifique et ses qualités humaines, travailler avec Maylise est une expérience aussi agréable qu'enrichissante : les discussions quotidiennes que nous avons pu avoir au cours de ces années m'ont toujours été très profitables. Je tiens à l'en remercier. Je n'oublie pas non plus qu'elle a été mon premier contact avec la recherche et qu'elle a su à cette occasion me communiquer sa passion.

Christophe Sigli a été à l'origine de ce projet et en a assuré le suivi pour Pechiney. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté aux différents aspects de ce travail et pour son ouverture d'esprit, me permettant d'explorer toutes les pistes, même les plus hasardeuses.

Georges Martin m'a accueilli dans son laboratoire et j'ai pu ainsi bénéficier de ses précieux conseils et de son éclairage. Je lui suis également reconnaissant d'avoir accepté de participer à mon jury et d'avoir su enrichir ce manuscrit de ses observations.

Michel Guttman a bien voulu assurer mon avenir d'après thèse dans ce même laboratoire : un grand merci ! J'apprécie également l'intérêt qu'il a porté sur ce travail et l'enthousiasme par lequel il le manifeste.

Merci à François Ducastelle d'avoir assuré la direction de cette thèse, en particulier pour la confiance ainsi témoignée, et à Jean-Bernard Guillot pour avoir présidé le jury et pour l'intérêt manifesté dès le début de ce travail.

Pascal Bellon et Andrés Saúl ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je les en remercie, en particulier pour leur lecture attentive du manuscrit et le temps qu'ils ont accepté de me consacrer.

Ce travail aurait été bien pauvre si Frédéric Soisson n'avait pas été là pour me faire profiter pleinement de son expérience. Outre sa compétence, j'ai pu également apprécier au long de ces trois années sa très grande disponibilité et sa générosité.

De même, Bernard Legrand a su me faire bénéficier de ses connaissances en modélisation des cinétiques. Son sens de l'écoute et la pertinence de ses remarques ont conduit à des discussions des plus constructives, et ceci toujours dans la bonne humeur.

Merci aussi à Jacques Dalla Torre qui, de par ses précieux conseils alliés à son ouverture d'esprit, a également apporté une touche positive à cette thèse.

Lorsqu'après de maintes hésitations, il a été finalement décidé de lancer une partie expérimentale, j'ai rencontré au SRMP un soutien sans faille et une précieuse aide logistique. Sans l'enthousiasme manifesté par Fabrice Legendre et Sylvie Poissonnet, ce travail n'aurait pas pu voir le jour et je n'aurais pas été initié aux joies procurées par le côté

expérimental de la recherche. De même, Olivier Leseigneur, Hervé Martin et Patrick Bonnaillie, par leur participation, ont permis à ce travail expérimental d'exister.

À la recherche d'un microscopiste, j'ai pu collaborer avec Yann Le Bouar qui a su me faire bénéficier de son expérience en microscopie. J'ai également pu faire appel à ses compétences en simulation, ainsi qu'à celles d'Alphonse Finel : sans eux, les « développements basse température » auraient probablement été absents.

Historiquement, ce travail a été initié à Austin. Je tiens à remercier Juan Sanchez de m'avoir accueilli dans son laboratoire et fait ainsi bénéficier de son expérience. Ces seize mois passés au Texas ont été des plus agréables, en grande partie grâce à la bonne ambiance régnant dans l'équipe. Merci donc à Ralf, Mohammed, Alejandro, Jesus, Jean-Loup et Shane.

De retour en France, j'ai découvert au SRMP une atmosphère de travail tout aussi conviviale, propice à de nombreux échanges. Mes remerciements chaleureux s'adressent plus particulièrement à Laurent Veiller, Karim Abbas, Dominique Gendt, Erwan Adam, Erwan Rodary, Layla Martin Samos, Céline Hin, Nihed Chaâbane, Laurent Proville, Delphine Brossel, François Willaime, Jean-Paul Crocombette, Alain Barbu et Jean-Louis Bocquet auxquels je souhaite associer tous les autres membres du SRMP grâce à qui cette ambiance détendue de travail est possible.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du Contrat de Programme de Recherche « Précipitation », développé en partenariat entre Pechiney, Usinor, le CNRS et le CEA. Tout au long de ces trois années, j'ai particulièrement apprécié de pouvoir bénéficier de cet environnement scientifique, les confrontations des différents points de vue au cours de discussions parfois passionnées étant toujours très enrichissantes. Je tiens également à remercier Pechiney d'avoir financé cette thèse.

Enfin, merci à tous ceux, famille et amis, qui n'ont cessé de m'apporter leur soutien tout au long de ces trois années.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Précipitation dans les alliages Al-Zr-Sc</b>	<b>5</b>
1.1 Comportement thermodynamique de Al-Zr-Sc . . . . .	6
1.1.1 Binaire Al-Zr . . . . .	6
1.1.2 Binaire Al-Sc . . . . .	9
1.1.3 Ternaire Al-Zr-Sc . . . . .	10
1.2 Cinétiques de précipitation . . . . .	11
1.2.1 Cinétique de précipitation de $\text{Al}_3\text{Zr}$ . . . . .	12
1.2.2 Cinétique de précipitation de $\text{Al}_3\text{Sc}$ . . . . .	13
1.2.3 Cinétique de précipitation dans le ternaire Al-Zr-Sc . . . . .	14
1.3 Étude expérimentale de la précipitation de $\text{Al}_3\text{Zr}$ : premiers résultats . . .	15
1.3.1 Processus expérimental . . . . .	15
1.3.2 Caractérisation de l'état brut de trempe . . . . .	17
1.3.3 Caractérisation de l'état après homogénéisation . . . . .	18
1.3.4 Caractérisation de l'état précipité après revenu . . . . .	19
1.4 Conclusions . . . . .	24
<b>2 Modèle atomique de diffusion</b>	<b>25</b>
2.1 Algorithme de Monte Carlo cinétique . . . . .	27
2.2 Modèle atomique . . . . .	30
2.2.1 Description thermodynamique . . . . .	30
2.2.2 Description cinétique . . . . .	41
2.3 Simulations de Monte Carlo cinétique . . . . .	45
2.3.1 Cinétiques de précipitation . . . . .	46
2.3.2 Échelle de temps et piégeage de la lacune . . . . .	49
2.3.3 Solutions solides diluées . . . . .	52
2.3.4 Renormalisation des échelles de temps . . . . .	52
2.4 Diffusion dans la solution solide . . . . .	54

2.4.1	Coefficients de diffusion de traceur . . . . .	54
2.4.2	Matrice d'Onsager . . . . .	56
2.4.3	Coefficient de diffusion intrinsèque . . . . .	58
2.4.4	Croissance de précipités . . . . .	59
2.4.5	Diffusion des petits amas . . . . .	61
2.5	Conclusions . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Germination dans les binaires Al-Zr et Al-Sc</b>	<b>65</b>
3.1	Différentes approximations thermodynamiques . . . . .	66
3.1.1	Approximation de Bragg-Williams . . . . .	66
3.1.2	Méthode de variation des amas . . . . .	68
3.1.3	Développements basse température . . . . .	71
3.2	Potentiels chimiques et grandeurs mésoscopiques associées . . . . .	76
3.2.1	Force motrice de germination . . . . .	76
3.2.2	Coefficient thermodynamique pour la diffusion intrinsèque . . . . .	78
3.3	Énergies libres d'interface . . . . .	79
3.3.1	Interfaces planes . . . . .	79
3.3.2	Interfaces isotropes . . . . .	91
3.4	Théorie classique de germination . . . . .	93
3.4.1	Distribution de taille des amas . . . . .	93
3.4.2	Flux stationnaire de germination . . . . .	98
3.5	Au-delà de l'approximation capillaire . . . . .	101
3.5.1	Calcul direct . . . . .	102
3.5.2	Des développements basse température à une description en amas .	105
3.5.3	Approximation capillaire . . . . .	110
3.5.4	Influence sur la cinétique de précipitation . . . . .	113
3.6	Conclusions . . . . .	115
<b>4</b>	<b>Ternaire Al-Zr-Sc</b>	<b>117</b>
4.1	Résultats des simulations atomiques . . . . .	118
4.1.1	Composition des précipités . . . . .	118
4.1.2	Distribution des précipités . . . . .	120
4.1.3	Cinétique de précipitation . . . . .	122
4.1.4	Influence de l'addition de Zr et Sc . . . . .	123
4.2	Comportement thermodynamique . . . . .	124
4.2.1	Solution solide . . . . .	124
4.2.2	Composé $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ . . . . .	127
4.3	Théorie classique de germination . . . . .	129

4.3.1	Approximation capillaire . . . . .	130
4.3.2	Flux de germination . . . . .	133
4.4	Conclusions . . . . .	142
<b>5</b>	<b>Au-delà des interactions de paire</b>	<b>143</b>
5.1	Multiplets et Monte Carlo cinétique . . . . .	144
5.1.1	Du modèle d'Ising au modèle de gaz sur réseau . . . . .	145
5.1.2	Modèle cinétique de liaisons coupées . . . . .	150
5.2	Paramètres du modèle pour Al-Zr et Al-Sc . . . . .	152
5.2.1	Paramètres thermodynamiques . . . . .	152
5.2.2	Interactions avec la lacune . . . . .	157
5.2.3	Paramètres cinétiques . . . . .	160
5.3	Grandeurs mésoscopiques . . . . .	160
5.3.1	Diffusion . . . . .	161
5.3.2	Force motrice de germination . . . . .	164
5.3.3	Énergies libres d'interface . . . . .	165
5.4	Précipitation de $\text{Al}_3\text{Zr}$ et $\text{Al}_3\text{Sc}$ . . . . .	167
5.4.1	Cinétiques de précipitation . . . . .	167
5.4.2	Distribution de taille des amas . . . . .	170
5.4.3	Flux stationnaire de germination . . . . .	172
5.5	Conclusions . . . . .	174
	<b>Conclusion</b>	<b>177</b>
	<b>Annexes</b>	<b>183</b>
<b>A</b>	<b>Interactions entre Al et Sc</b>	<b>183</b>
A.1	Calculs ab initio . . . . .	183
A.2	Développement en amas . . . . .	185
<b>B</b>	<b>D'un ensemble à l'autre</b>	<b>187</b>
<b>C</b>	<b>Distribution de taille des amas</b>	<b>189</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>191</b>



# Table des figures

1.1	Structure $\text{DO}_{23}$ et $\text{L1}_2$ de $\text{Al}_3\text{Zr}$ . . . . .	6
1.2	Limites de solubilité de Zr dans Al. . . . .	7
1.3	Limite de solubilité de Sc dans Al. . . . .	10
1.4	Sections isothermes du diagramme d'équilibre de Al-Zr-Sc . . . . .	11
1.5	Schéma du traitement thermique suivi dans le diagramme d'équilibre. . . . .	16
1.6	Observation au MEB de l'échantillon 12 brut de trempe et homogénéisé. . . . .	18
1.7	Observation au MET après un traitement de revenu de 20 heures à $500^\circ\text{C}$ . . . . .	19
1.8	Précipité en forme de bâtonnet présentant un contraste longitudinal. . . . .	19
1.9	Précipité $\text{DO}_{23}$ observé après un traitement de revenu de 271 heures à $450^\circ\text{C}$ . . . . .	20
1.10	Précipités $\text{L1}_2$ observés après un traitement de revenu de 271 heures à $450^\circ\text{C}$ . . . . .	21
1.11	Précipités sphériques. . . . .	21
1.12	Alignement des précipités sphériques. . . . .	22
1.13	Distribution de taille des précipités sphériques. . . . .	23
2.1	Limites de solubilité de Zr et Sc dans Al. . . . .	33
2.2	Dépendance avec l'indice de voisinage $r/r_{nm}$ des énergies d'ordre $\omega^{(n)}$ . . . . .	34
2.3	Composés ordonnés utilisés dans l'ajustement de $\omega_{\text{ZrSc}}^{(2)}$ . . . . .	38
2.4	Composés ordonnés utilisés dans l'ajustement de $\omega_{\text{ZrSc}}^{(1)}$ . . . . .	39
2.5	Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion $D_{\text{Al}^*}$ , $D_{\text{Zr}^*}$ et $D_{\text{Sc}^*}$ . . . . .	44
2.6	Modèle à « 5 fréquences de saut ». . . . .	44
2.7	Simulation Monte Carlo de la précipitation de $\text{Al}_3\text{Sc}$ . . . . .	47
2.8	Cinétique de précipitation de $\text{Al}_3\text{Sc}$ . . . . .	48
2.9	Influence de la concentration de lacune sur la cinétique de précipitation. . . . .	51
2.10	Influence des fréquences d'attaque sur la cinétique de précipitation. . . . .	53
2.11	Variation avec la concentration des coefficients de diffusion de Zr et Sc. . . . .	55
2.12	Coefficients phénoménologiques d'Onsager pour Al-Sc et Al-Zr. . . . .	57
2.13	Modélisation de la cinétique d'évolution d'un couple de diffusion. . . . .	60
2.14	Profil de concentration d'une solution solide en contact avec un précipité. . . . .	62
3.1	Définition du tétraèdre et de l'octaèdre utilisés pour la CVM. . . . .	71
3.2	Force motrice de germination de $\text{Al}_3\text{Zr}$ à $T = 450^\circ\text{C}$ . . . . .	77
3.3	Coefficient thermodynamique $\phi_{\text{Sc}}$ à $T = 450^\circ\text{C}$ . . . . .	79
3.4	Système périodique pour l'énergie d'interface [100]. . . . .	80
3.5	Profils d'équilibre d'une interface $\text{Al}_3\text{Zr}$ / solution solide. . . . .	83
3.6	Dépendance avec la température de l'énergie libre d'interface. . . . .	84

3.7	Précipités $\text{Al}_3\text{Sc}$ observés au cours des simulations Monte Carlo. . . . .	85
3.8	Interface [100] entre $\text{Al}_3\text{X}$ et Al. . . . .	87
3.9	Différence avec un modèle de liaisons coupées de l'énergie d'interface $\sigma_{100}$ . . . . .	88
3.10	Interface [110] entre $\text{Al}_3\text{X}$ et Al. . . . .	89
3.11	Interface [111] entre $\text{Al}_3\text{X}$ et Al. . . . .	90
3.12	Structure en terrasse de l'interface [111]. . . . .	90
3.13	Activité découpage : construction de Wulff pour $\text{Al}_3\text{Sc}$ à $T = 600^\circ\text{C}$ . . . . .	91
3.14	Influence de la concentration nominale sur la distribution de taille des amas. . . . .	95
3.15	Évolution avec le temps de la distribution de taille des amas. . . . .	97
3.16	Distribution de taille des amas pour différentes approximations de $\Delta G^{nuc}$ . . . . .	98
3.17	Influence de la concentration et de la température sur le flux de germination. . . . .	99
3.18	Test de l'approximation capillaire sur les distributions de taille des amas. . . . .	105
3.19	Test de l'approximation capillaire sur le flux stationnaire de germination. . . . .	106
3.20	Calcul direct comparé au calcul CVM de la force motrice de germination. . . . .	110
3.21	Variation avec la taille de l'amas de l'énergie libre d'interface. . . . .	112
3.22	Calcul direct de l'énergie libre d'interface. . . . .	113
3.23	Effets des frustrations sur les concentrations des différents amas. . . . .	114
4.1	Profil radial de concentration d'un précipité ( $x_{\text{Zr}}^0 = 0.5$ at.%, $x_{\text{Sc}}^0 = 0.1$ at.%). . . . .	119
4.2	Profil radial de concentration d'un précipité ( $x_{\text{Zr}}^0 = 0.5$ at.%, $x_{\text{Sc}}^0 = 0.5$ at.%). . . . .	119
4.3	Profil radial de concentration d'un précipité ( $x_{\text{Zr}}^0 = 0.1$ at.%, $x_{\text{Sc}}^0 = 0.5$ at.%). . . . .	120
4.4	Projection dans le plan $x_{\text{Zr}}, n_{\text{X}}$ de la distribution des précipités. . . . .	121
4.5	Cinétique de précipitation d'une solution solide Al-Zr-Sc. . . . .	122
4.6	Influence de Zr et Sc sur la cinétique de précipitation. . . . .	123
4.7	Définition de la structure $\text{L}_{12a}$ du composé $\text{Al}_6\text{ZrSc}$ . . . . .	128
4.8	Variation de la force motrice de germination avec la composition du précipité. . . . .	130
4.9	Distribution de taille des amas $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ en fonction de leur composition. . . . .	132
4.10	Distribution de taille des amas $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ en fonction de $n_{\text{Zr}}$ et $n_{\text{Sc}}$ . . . . .	134
4.11	Cinétique de germination contrôlée par la diffusion de Sc. . . . .	136
4.12	Flux de germination (cinétique contrôlée par la diffusion de Sc). . . . .	138
4.13	Composition des précipités (cinétique contrôlée par la diffusion de Sc). . . . .	139
4.14	Flux de germination (cinétique contrôlée par la diffusion de Zr). . . . .	141
5.1	Décomposition de l'énergie effective d'un tétraèdre de premiers voisins. . . . .	147
5.2	Diagrammes de phases pour Al-Zr et Al-Sc avec ou sans effets d'ordre. . . . .	156
5.3	Limite de solubilité de Zr et Sc dans Al. . . . .	157
5.4	Coefficients d'Onsager $L_{\text{AlAl}}$ et $L_{\text{ZrZr}}$ à $T = 1000$ et $900$ K. . . . .	161
5.5	Coefficients d'Onsager $L_{\text{AlAl}}$ et $L_{\text{ScSc}}$ à $T = 1000$ K. . . . .	162
5.6	Coefficients d'Onsager $L_{\text{AlAl}}$ , $L_{\text{AlZr}}$ et $L_{\text{ZrZr}}$ à $T = 3000$ K. . . . .	163
5.7	Force motrice de germination. . . . .	164
5.8	Profils d'équilibre à l'interface $\text{Al}_3\text{Zr}$ / solution solide. . . . .	165
5.9	Dépendance avec la température de l'énergie libre d'interface. . . . .	166
5.10	Évolution des paramètres d'ordre à courte distance pour Al-Zr. . . . .	167
5.11	Cinétique de précipitation de $\text{Al}_3\text{Zr}$ . . . . .	168
5.12	Évolution des paramètres d'ordre à courte distance pour Al-Sc. . . . .	169

5.13 Cinétique de précipitation de $\text{Al}_3\text{Sc}$ . . . . .	170
5.14 Distributions de taille des amas dans Al-Zr. . . . .	171
5.15 Distributions de taille des amas dans Al-Sc. . . . .	172
5.16 Flux stationnaire de germination. . . . .	173



# Liste des tableaux

1.1	Composition des deux échantillons d'alliage d'aluminium. . . . .	16
1.2	Rayon moyen des précipités sphériques. . . . .	22
2.1	Énergies effectives de paire premiers et seconds voisins. . . . .	31
2.2	Énergies de formation des composés utilisés dans l'ajustement de $\omega_{\text{ZrSc}}^{(2)}$ . . .	37
2.3	Énergies de formation des composés utilisées dans l'ajustement de $\omega_{\text{ZrSc}}^{(1)}$ . . .	40
2.4	Contributions à l'énergie en position de col et fréquences d'attaque. . . . .	43
3.1	Développement basse température pour la solution solide. . . . .	73
3.2	Vecteurs stœchiométrie et matrices d'interaction pour différentes interfaces. . .	81
3.3	Développement basse température pour l'interface [100]. . . . .	87
3.4	Profil de l'interface [100] (développement basse température). . . . .	87
3.5	Dégénérescence et énergie des différentes classes d'amas sans frustration. . .	103
3.6	Dégénérescence et énergie des différentes classes d'amas avec frustration. . .	108
4.1	Développement basse température pour la solution solide ternaire. . . . .	126
5.1	Énergies de formation pour différents composés de Al-Zr (FP-LMTO et CE). . . . .	153
5.2	Coefficients du développement en amas pour Al-Zr. . . . .	153
5.3	Énergies de formation pour différents composés de Al-Sc (FP-LMTO et CE). . . . .	154
5.4	Coefficients du développement en amas pour Al-Sc. . . . .	154
5.5	Énergies effectives pour Al-Zr-V. . . . .	158
5.6	Énergies effectives pour Al-Sc-V. . . . .	159
5.7	Paramètres cinétiques pour Al-Zr et Al-Sc. . . . .	160
A.1	Énergies de formation pour différents composés du système Al-Sc. . . . .	184
A.2	Propriétés des différentes structures de $\text{Al}_3\text{Sc}$ . . . . .	185
A.3	Développement en amas de l'énergie de formation pour le système Al-Sc. . . . .	186



# Introduction

L'addition d'éléments de transition comme le manganèse, le chrome, le zirconium ou le scandium aux alliages d'aluminium conduit à la formation de fins précipités ordonnés qui confèrent à l'alliage une sensibilité plus faible à la recristallisation, propriété généralement recherchée dans la conception d'alliages performants. Comme ce pouvoir anti-recristallisant est d'autant plus fort que la densité des précipités est importante et leur taille petite ainsi que le montre le modèle de Zener, l'optimisation des caractéristiques technologiques d'un alliage passe par un contrôle précis de l'état de précipitation. Ceci nécessite bien entendu une meilleure compréhension des mécanismes de la précipitation et ce dès l'échelle atomique. Cependant, cette échelle ne se révèle pas forcément la plus adaptée à une démarche d'optimisation entrant dans un processus industriel. Il est donc important d'adopter une approche plus globale où modèles à l'échelle atomique ainsi que mésoscopique s'entrecroisent et viennent réciproquement s'enrichir.

Parmi les éléments de transition, le zirconium et le scandium sont ceux dont l'addition conduit au pouvoir anti-recristallisant le plus important, en particulier lors de l'addition simultanée de ces deux éléments. Une meilleure compréhension de la cinétique de précipitation des alliages Al-Zr-Sc présente donc un véritable enjeu technologique. En particulier, dans le cadre de l'alliage ternaire, beaucoup reste à faire afin d'aboutir à une représentation plus précise du chemin de précipitation et de mieux comprendre par exemple les paramètres gouvernant la composition, la taille et la densité des précipités. Ce système présente également un intérêt d'un point de vue théorique. En effet, de par leur relative simplicité, les deux alliages binaires Al-Zr et Al-Sc peuvent être considérés comme des systèmes modèles pour les alliages à tendance à l'ordre, permettant ainsi une confrontation détaillée entre simulations atomiques et modèles mésoscopiques qui ne peut être que bénéfique pour l'ensemble des alliages de ce type. Cette étude approfondie d'un système simple mais néanmoins concret constitue en fait une étape obligatoire dans une démarche plus générale de modélisation de la précipitation dans les alliages à durcissement structural. En outre, l'étude de la précipitation pour l'alliage ternaire permet de développer ces mêmes modèles mésoscopiques dans le cas où les précipités qui se forment sont de stœchiométrie non connue a priori résultant d'un compromis entre thermodynamique et cinétique.

Au niveau atomique, les simulations Monte Carlo cinétique constituent l'outil de choix pour l'étude de la précipitation. Moyennant une prise en compte précise des mécanismes physiques gouvernant l'évolution du système, la diffusion par un mécanisme d'échange lacunaire dans le cas des alliages d'aluminium, ces simulations permettent de prédire les chemins cinétiques de précipitation. Ces prédictions deviennent précieuses dans le cas de

l'alliage ternaire où peu d'informations sont disponibles sur la cinétique de précipitation alors que la diversité des chemins cinétiques accessibles est nettement plus importante que pour un alliage binaire. Cependant, ces simulations se heurtent rapidement au problème du temps de calcul nécessaire pour obtenir une cinétique de précipitation, problème qui devient rédhibitoire dès que l'on s'intéresse à des sursaturations pas trop élevées. En particulier, les sursaturations des alliages d'intérêt technologique sont trop faibles pour pouvoir être abordées directement par cette technique. Ceci ne constitue pas une limite aussi stricte pour les modèles mésoscopiques de la précipitation reposant sur une description par classe comme la dynamique d'amas ou les modèles de type Kampmann-Wagner qui permettent d'aborder une gamme beaucoup plus large de sursaturations et de temps de recuit. En contrepartie, ces modèles nécessitent des paramètres d'entrée qui ne sont pas toujours disponibles et les hypothèses sur lesquelles ils reposent sont difficilement vérifiables expérimentalement. En outre, leur pouvoir de prédiction est nettement moins important que celui des simulations atomiques puisque le scénario de la cinétique de précipitation doit être connu avant d'être modélisé. Une approche utilisant les deux échelles, atomique et mésoscopique, prend dès lors tout son intérêt puisqu'il est possible de tirer parti des simulations Monte Carlo pour fournir les informations nécessaires aux modèles mésoscopiques de la précipitation et étendre ainsi le domaine de sursaturation et de temps de recuit qui peut être étudié tandis que ces modèles mésoscopiques fournissent un angle de vue permettant d'exploiter de façon détaillée les simulations atomiques.

Dans cette étude, nous nous intéressons principalement au stade de germination, c'est-à-dire aux tout premiers instants de la cinétique de précipitation. En effet, les stades de croissance et de coalescence qui suivent sont généralement mieux compris si bien que leur modélisation au niveau mésoscopique ne pose pas réellement de problème. Ceci n'est pas aussi vrai pour la germination où nombre de questions demeurent, concernant la description thermodynamique à adopter pour les amas sous-critiques présents dans la solution solide par exemple. Comme l'ensemble des modèles mésoscopiques de la précipitation soit reposent sur la théorie classique de germination soit aboutissent à celle-ci, la démarche adoptée est une confrontation entre simulations Monte Carlo et théorie classique de germination. Ce type d'approche déjà réalisée pour des systèmes à tendance à la démixtion conduit à un bon accord entre les deux échelles de modélisation. Un aspect original de notre étude est de montrer que pour des systèmes à tendance à l'ordre comme Al-Zr ou Al-Sc, il est nécessaire d'employer des outils de physique statistique plus perfectionnés que les approximations thermodynamiques couramment utilisées à l'échelle mésoscopique afin d'obtenir un accord tout aussi bon. Riche de ces enseignements sur la cinétique de précipitation dans les systèmes binaires, notre travail a consisté également à développer le même type d'approche mêlant les deux niveaux de modélisation pour étudier la cinétique de précipitation dans un système ternaire.

Le premier chapitre de cette étude présente plus en détail les données expérimentales disponibles sur la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Zr-Sc. Comme il s'avère que la précipitation est plus complexe dans les alliages binaires Al-Zr tandis qu'elle est relativement bien comprise dans Al-Sc, une étude expérimentale a été entreprise dans le but d'aboutir à une meilleure compréhension de la cinétique de précipitation des alliages

Al-Zr.

Dans le second chapitre, un modèle atomique est construit pour le système Al-Zr-Sc. Ce modèle se veut aussi représentatif que possible du comportement thermodynamique et cinétique de ces alliages. C'est pourquoi, lorsque les données expérimentales sont manquantes, nous utilisons les calculs *ab initio* pour enrichir notre connaissance de l'alliage. Ce modèle atomique est ensuite utilisé dans les simulations Monte Carlo pour étudier aussi bien la précipitation que la diffusion dans la solution solide.

Dans le troisième chapitre, nous déduisons de ce modèle atomique les grandeurs mésoscopiques équivalentes nécessaires pour la théorie classique de germination, en introduisant différents niveaux d'approximations de physique statistique. Une comparaison pour les alliages binaires Al-Zr et Al-Sc entre les prédictions de cette théorie et les résultats des simulations Monte Carlo montre que la théorie classique de germination est tout à fait adaptée pour décrire le stade de germination, pour peu qu'un soin particulier soit apporté au calcul des paramètres d'entrée. À cette occasion, nous examinons plus en détail la validité de l'approximation capillaire sur laquelle repose cette théorie et comment cette approximation peut être améliorée.

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement à la cinétique de précipitation dans l'alliage ternaire Al-Zr-Sc, les simulations Monte Carlo permettant de mieux comprendre le chemin cinétique de précipitation. À partir de ces simulations, nous verrons comment il est possible d'étendre la théorie classique de germination afin de traiter la germination dans un alliage ternaire où les précipités qui se forment sont de composition non connue *a priori*.

Enfin, le cinquième chapitre constitue un développement théorique de la méthode Monte Carlo cinétique afin d'aller au-delà d'un simple modèle énergétique de paire, le seul utilisé jusqu'à présent avec un mécanisme cinétique d'échange lacunaire. Le but est de prendre en compte des interactions effectives pour des amas contenant plus de deux sites atomiques afin de mieux décrire les effets d'ordre à courte distance tout en conservant une description cinétique reposant sur la diffusion lacunaire. Nous verrons sur deux systèmes modèles s'apparentant aux alliages Al-Zr et Al-Sc l'apport de la prise en compte de ces interactions de multiplet sur les cinétiques de précipitation.

Les résultats de ce travail sont partiellement publiés dans les références 1 et 2, la référence 3 décrivant quant à elle une étude antérieure sur laquelle repose en partie ce travail.



# Chapitre 1

## Précipitation dans les alliages Al-Zr-Sc

*Les personnages de ce roman étant réels, toute ressemblance avec des individus imaginaires serait fortuite.*

Raymond Queneau, Le dimanche de la vie

La plupart des alliages d'aluminium destinés à être déformés à chaud contiennent des éléments de transition comme le manganèse, le chrome, le zirconium ou le scandium en faible quantité dans le but de retarder la recristallisation des demi-produits lors de leur mise en forme à chaud ou lors de la mise en solution ultérieure des éléments d'alliage majeurs. Tous ces éléments ont pour trait commun d'avoir une faible solubilité dans l'aluminium et de conduire à la précipitation de composés ordonnés appelés dispersoïdes, précipitation qui est responsable des propriétés anti-recristallisantes et qui conduit également à un effet durcissant.

Parmi ces éléments de transition, le zirconium et le scandium présentent un des effets durcissants et pouvoirs anti-recristallisants les plus importants dus à une distribution abondante de fins précipités  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  cohérents avec la matrice d'aluminium tant que la structure reste non recristallisée. Cet effet peut encore être amélioré par l'addition combinée de ces deux éléments, les précipités ainsi obtenus étant alors moins sensibles à la coalescence et conduisant donc à des alliages résistant mieux à l'adoucissement.

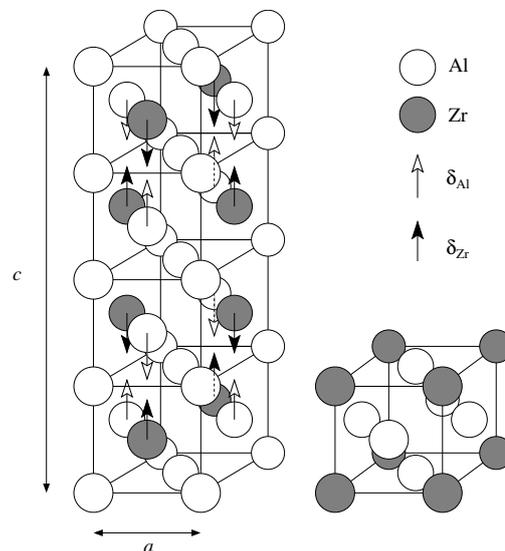
Ce chapitre se propose de faire le point sur l'ensemble des données expérimentales existant dans la littérature sur les alliages Al-Zr-Sc, en présentant tout d'abord le comportement thermodynamique de ces alliages puis leurs cinétiques de précipitation. Comme la cinétique de précipitation dans le système binaire Al-Zr se révèle plus complexe que dans le binaire Al-Sc, une étude expérimentale a été entreprise afin de mieux comprendre la précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

## 1.1 Comportement thermodynamique de Al-Zr-Sc

Avant d'étudier à proprement parler la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Zr-Sc, il nous faut faire le point sur ce qui est connu de leur comportement thermodynamique de façon notamment à définir les structures stables et métastables qui peuvent précipiter ainsi que les domaines de stabilité de la solution solide. Ce paragraphe présente donc une étude bibliographique du comportement thermodynamique des alliages d'aluminium, tout d'abord pour les deux systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc, puis pour le système ternaire Al-Zr-Sc.

### 1.1.1 Binaire Al-Zr

#### Composés $\text{Al}_3\text{Zr}$



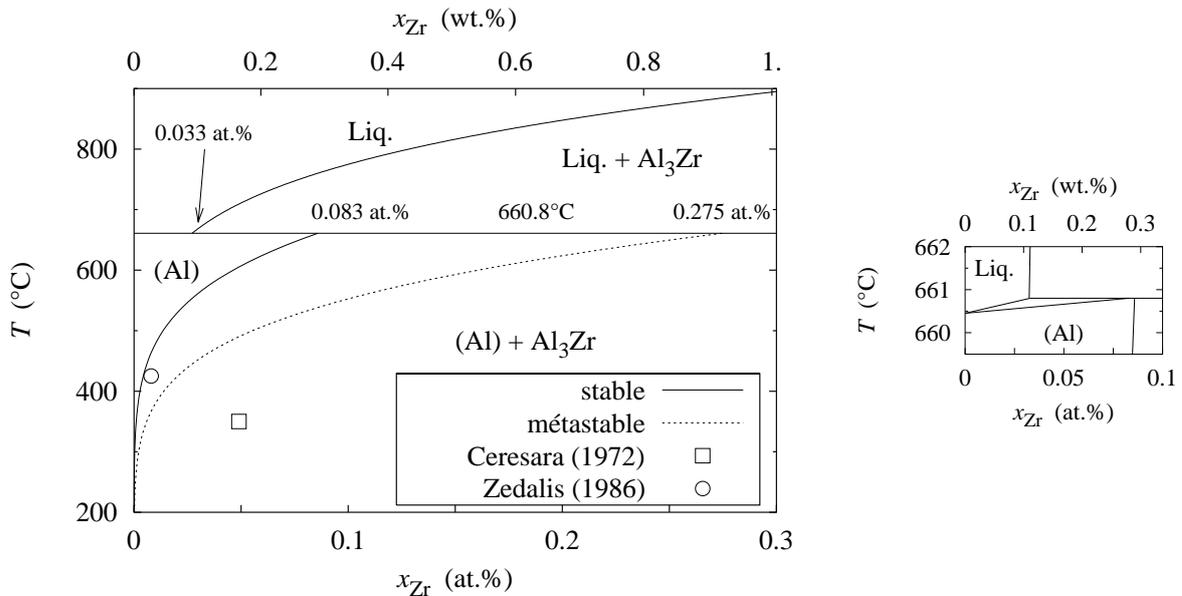
**Fig. 1.1 :** Structure  $\text{DO}_{23}$  (à gauche) et  $\text{L1}_2$  (à droite) de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

Le composé le plus riche en aluminium du diagramme de phase Al-Zr est  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Ce composé possède une structure stable  $\text{DO}_{23}$ , structure tétragonale centrée basée sur la maille c.f.c. avec 8 atomes par maille élémentaire (Fig. 1.1). Les positions de certains atomes peuvent relaxer par rapport aux positions correspondant au réseau c.f.c. . Ainsi que le montrent les calculs ab initio [3–5], ce sont ces relaxations qui confèrent sa stabilité à la structure  $\text{DO}_{23}$  par rapport aux autres structures ( $\text{L1}_2$  et  $\text{DO}_{22}$ ) possibles de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Cette structure  $\text{DO}_{23}$  a un paramètre de maille  $a = 4.001 \text{ \AA}$  [4] à comparer avec  $a = 4.032 \text{ \AA}$  pour Al et un rapport de tétragonalité  $c/a = 4.31$ . Du fait de ce rapport  $c/a$  notablement supérieur à 4, un précipité  $\text{Al}_3\text{Zr}$  cohérent avec la matrice d'aluminium sera donc soumis à de fortes contraintes élastiques.

Le composé  $\text{Al}_3\text{Zr}$  possède une structure métastable  $\text{L1}_2$  (Fig. 1.1). Cette structure, également basée sur la maille c.f.c., est cubique simple, les atomes Zr occupant un des 4 sous-réseaux de la maille c.f.c. . Le paramètre de maille de cette structure est  $a = 4.093 \text{ \AA}$

[6] et dévie donc seulement faiblement de celui de l'aluminium. Par conséquent, les effets élastiques dus à la cohérence des précipités  $\text{Al}_3\text{Zr}$  avec la matrice d'aluminium sont faibles et ne vont se manifester que pour les plus gros précipités.

### Limite de solubilité stable



**Fig. 1.2 :** Limites de solubilité stable [7] et métastable [3] de Zr dans l'aluminium et agrandissement du diagramme d'équilibre autour du péritectique. Les symboles correspondent aux mesures expérimentales de la limite métastable [8,9].

La limite de solubilité du zirconium dans l'aluminium est très basse (Fig. 1.2), la valeur maximale étant 0.083 at.% à la température du péritectique ( $T = 660.8^\circ\text{C}$ ). Cette limite de solubilité a été déterminée expérimentalement par Fink et Willey [10] pour les phases solide et liquide et le diagramme d'équilibre couramment admis [7] utilise ces données expérimentales. Cette même limite de solubilité a également été mesurée expérimentalement par Glazov *et al.* [11], Drits *et al.* [12] ainsi que Kuznetov *et al.* [13]. Les limites obtenues dans ces dernières études sont sensiblement plus élevées que les mesures de Fink et Willey.

### Limite de solubilité métastable

Lorsque la solution solide est en équilibre non pas avec la structure stable  $\text{DO}_{23}$  du composé  $\text{Al}_3\text{Zr}$  mais avec la structure  $\text{L}_{12}$ , la concentration du zirconium dans la solution solide est égale à la limite de solubilité métastable. Deux données expérimentales concernant cette limite de solubilité existent :

- Ceresara *et al.* [8] utilisent des mesures de résistivité basse température sur un alliage de concentration nominale  $x_{\text{Zr}}^0 = 0.05$  at.% et obtiennent une concentration maximale de la solution solide de 0.049 at.% à  $350^\circ\text{C}$ .

- Zedalis et Fine [9] déduisent la limite de solubilité de mesures du paramètre de maille de la solution solide en équilibre avec les structures DO<sub>23</sub> et L1<sub>2</sub> de Al<sub>3</sub>Zr et obtiennent  $x_{Zr} = 0.008$  at.% pour la limite de solubilité métastable à 425°C.

Ces deux mesures expérimentales sont clairement incohérentes entre elles (Fig. 1.2). On peut sans risque supposer que la limite métastable mesurée par Ceresara *et al.* est beaucoup trop élevée. Par contre, celle mesurée par Zedalis et Fine semble plus raisonnable bien que trop basse par rapport aux différentes modélisations thermodynamiques existantes [3, 7, 14, 15].

En effet, la limite de solubilité métastable a été estimée par différents auteurs. Tous obtiennent cette limite métastable en adoptant tout d’abord un modèle thermodynamique pour la solution solide et pour la structure DO<sub>23</sub> de Al<sub>3</sub>Zr reproduisant les différentes mesures expérimentales [10–13] de la limite de solubilité stable. Une différence d’enthalpie  $\Delta H$  entre les structures DO<sub>23</sub> et L1<sub>2</sub> de Al<sub>3</sub>Zr est ensuite calculée. Quant à l’entropie de vibration, elle est supposée égale entre ces deux structures, ce qu’un calcul *ab initio* confirme [3].

- Saunders [14,15] calcule cette différence  $\Delta H$  en déduisant l’enthalpie de la structure L1<sub>2</sub> grâce à une interprétation sur réseau rigide de l’enthalpie de la solution solide. Il obtient ainsi une limite de solubilité métastable  $x_{Zr} = 0.3$  at.% à la température du péritectique.
- Murray *et al.* [7] calculent cette différence d’enthalpie en la supposant de nature purement élastique et due à la cohérence de la structure L1<sub>2</sub> avec la matrice. En utilisant les constantes élastiques de l’aluminium pur et une estimation de la dépendance avec la composition du paramètre de maille, ils obtiennent  $\Delta H = 21$  meV/at. Cette modélisation conduit à une limite de solubilité métastable  $x_{Zr} = 0.21$  at.% à la température du péritectique.
- Nous avons calculé *ab initio* cette même différence d’enthalpie [3] et obtenu  $\Delta H = 23$  meV/at, cette valeur étant égale à celle mesurée par calorimétrie [6]. Cette différence d’enthalpie conduit à une limite de solubilité métastable un peu plus grande que celle donnée par Murray *et al.* et plus basse que celle de Saunders :  $x_{Zr} = 0.275$  at.% à la température du péritectique (Fig. 1.2).

Ces trois modélisations thermodynamiques aboutissent toutes à une limite de solubilité métastable somme toute très similaire. Notre approche *ab initio* montre donc que les modèles approchés mis en place par Saunders ainsi que Murray *et al.* conduisent à des estimations raisonnables de cette limite. Par contre, au vu de ces différentes modélisations thermodynamiques, il semble clairement que la validité des mesures expérimentales soit à remettre en question : la limite de solubilité métastable mesurée par Zedalis et Fine [9] apparaît trop faible et celle de Ceresara *et al.* [8] trop élevée.

Il existe différentes observations expérimentales de la précipitation de la structure L1<sub>2</sub> de Al<sub>3</sub>Zr. Ces observations correspondant à différents couples concentration en zirconium – température de recuit permettent de vérifier la cohérence de la limite de solubilité métastable calculée.

Robson et Prangnell [16] observent la précipitation de Al<sub>3</sub>Zr sur un alliage 7050 de composition nominale en zirconium,  $x_{Zr}^0 = 0.038$  at.%. Cet alliage présente une forte

ségrégation du zirconium. Ainsi, à l'intérieur d'un même grain, les auteurs ont mesuré une concentration de zirconium allant de 0.015 at.% dans les zones interdendritiques à 0.044 at.% au centre des dendrites. Pour des températures de recuit allant jusqu'à 550°C, ils observent l'apparition de précipités de morphologie sphérique supposés avoir la structure métastable L1<sub>2</sub>, ces précipités prenant à 500 et 550°C pour des temps de recuit suffisamment longs une forme cubique supposée due à l'apparition de la structure DO<sub>23</sub>. Cette étude semble donc montrer qu'à la concentration  $x_{Zr} = 0.044$  at.% la température du solvus métastable est supérieure à 550°C. Cette température est beaucoup trop élevée comparée à celle prédite par les différents modèles thermodynamiques présentés ci dessus. Un tel désaccord est dû en fait à la présence d'éléments d'alliage dans l'échantillon utilisé par Robson et Prangnell qui augmente la stabilité relative de la structure L1<sub>2</sub> de Al<sub>3</sub>Zr par rapport à la solution solide, ce que confirme un calcul thermodynamique de la limite de solubilité métastable effectué par ces mêmes auteurs en tenant compte de tous les éléments d'addition présents dans l'alliage 7050 étudié [17]. En outre, à cause de la ségrégation du zirconium, il est difficile de vraiment savoir pour quelle concentration les précipités L1<sub>2</sub> apparaissent.

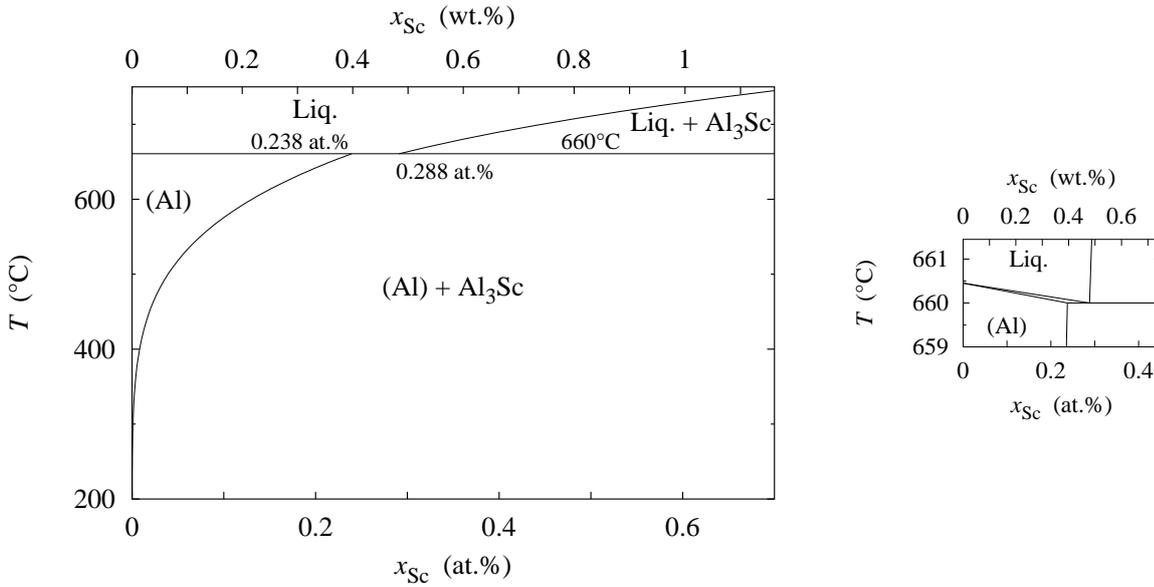
Ryum [18] observe l'apparition à  $T = 500^\circ\text{C}$  de précipités Al<sub>3</sub>Zr identifiés comme possédant la structure L1<sub>2</sub> pour un alliage de composition nominale  $x_{Zr}^0 = 0.15$  at.%, de même pour Nes [19] à  $T = 460^\circ\text{C}$  et  $x_{Zr}^0 = 0.053$  at.%, Zedalis et Fine [9] à  $T = 600^\circ\text{C}$  et  $x_{Zr}^0 = 0.23$  at.%, et Vecchio et Williams [20] à  $T = 540^\circ\text{C}$  et  $x_{Zr}^0 = 0.148$  at.%. Ces quatre observations sont cohérentes avec les différents modèles thermodynamiques précédents et semblent apporter une information importante, le couple concentration – température étant proche du solvus métastable. Bien que ces alliages soient riches en zirconium, voire hyper-péritectiques, il n'est fait aucune mention d'une quelconque ségrégation du zirconium. Dans ces différentes études la solution solide sursaturée initiale est obtenue par trempe rapide (généralement par le biais d'un moule en cuivre refroidi par eau), ce qui est supposé suffisant pour lui assurer une distribution homogène du zirconium.

Il apparaît donc qu'aucune observation expérimentale n'est véritablement en désaccord avec la limite de solubilité métastable prédite par les différents modèles thermodynamiques. Afin de pouvoir tester plus en avant la validité de ces modèles, il faudrait également disposer de points expérimentaux pour lesquels on est sûr que la structure L1<sub>2</sub> de Al<sub>3</sub>Zr ne peut pas apparaître. La limite de solubilité métastable que nous considérerons dans la suite de cette étude est celle que nous avons obtenue grâce à une approche ab initio correspondant à la référence 3.

### 1.1.2 Binaire Al-Sc

Al<sub>3</sub>Sc est le composé le plus riche en aluminium observé dans le système Al-Sc. Ce composé possède la structure stable L1<sub>2</sub> : les calculs ab initio montrent que les autres structure possibles de ce même composé ont des énergies de formation plus grandes (*cf.* annexe A). Le paramètre de maille de cette structure L1<sub>2</sub> est  $a = 4.105$  Å. Là encore, ce paramètre de maille est très proche de celui de l'aluminium ce qui explique que les précipités observés expérimentalement soient cohérents avec la matrice pour les petites tailles.

La limite de solubilité du scandium dans l'aluminium a été déterminée expérimentale-



**Fig. 1.3** : Limite de solubilité de Sc dans l'aluminium [21] et agrandissement du diagramme d'équilibre autour de l'eutectique.

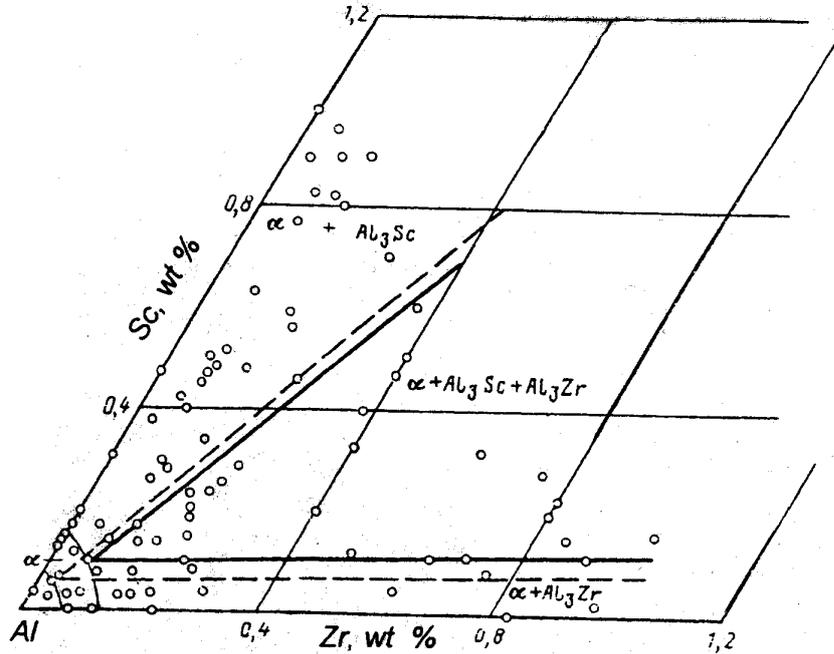
ment par Willey [21] et Fujikawa *et al.* [22, 23], la modélisation thermodynamique de cette limite effectuée par Murray [21] étant basée sur ces mesures. Tout comme pour le zirconium, cette limite de solubilité est faible (Fig. 1.3), la valeur maximale étant 0.238 at.% à la température de l'eutectique,  $T = 660^\circ\text{C}$ . Une modélisation thermodynamique du système Al-Sc a également été réalisée par Cacciamani *et al.* [24]. En ce qui concerne le côté riche en aluminium du diagramme d'équilibre, leurs résultats diffèrent peu de ceux de Murray : la température obtenue pour l'eutectique,  $T = 656.5^\circ\text{C}$ , est sensiblement plus basse, la concentration en scandium de la solution solide étant alors égale à 0.25 at.% et celle de la phase liquide à 0.34 at.%.

### 1.1.3 Ternaire Al-Zr-Sc

Peu de données expérimentales concernant la thermodynamique du ternaire sont disponibles. Pour les alliages ternaires riches en aluminium, Yelagin *et al.* [25] ont observé en microscopie électronique à transmission l'existence d'un composé ternaire  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  de même structure  $\text{L1}_2$  que les structures stable de  $\text{Al}_3\text{Sc}$  et métastable de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Toropova *et al.* [26] ont ensuite montré que le sous-réseau majoritaire de cette structure  $\text{L1}_2$  est exclusivement occupé par les atomes Al, les atomes Zr et Sc se trouvant sur le sous-réseau minoritaire. Le remplissage en Zr de ce sous-réseau peut aller jusqu'à  $x = 0.5$  [26, 27]. Harada et Dunand [27] ont montré que la substitution des atomes Sc du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  par des atomes Zr conduit à une diminution du paramètre de maille, celui-ci étant respectivement égal à 4.103, 4.095 et 4.092 Å pour les compositions respectives  $x = 0, 0.25$  et 0.5. Le paramètre de maille de ce composé est donc très proche de celui de l'aluminium et ce d'autant plus que sa concentration en zirconium est importante.

Un composé ternaire  $\text{Al}_3\text{Zr}_{1-y}\text{Sc}_y$  de structure  $\text{DO}_{23}$  peut également se former par

substitution par Sc des atomes Zr de la structure stable de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [26, 27]. La solubilité maximale du scandium observée est  $y = 0.13 - 0.20$  [27].



**Fig. 1.4 :** Sections isothermes du diagramme d'équilibre de Al-Zr-Sc à 550°C (ligne pointillée) et à 600°C (ligne continue) d'après Toropova *et al.* [28].

Concernant le diagramme d'équilibre, Davydov *et al.* [29] ont montré que la solubilité maximale dans la solution solide est obtenue pour des fractions atomiques de Sc et Zr égales, les systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc conduisant quant à eux aux solubilités minimales. Ces observations sur la limite de solubilité dans la solution solide ternaire sont confirmées par les sections isothermes du diagramme de phases obtenues à 550 et 600°C par Toropova *et al.* [28] (Fig. 1.4). Ces sections montrent l'existence de deux domaines biphasés, un large pour  $x_{\text{Zr}}/(x_{\text{Zr}} + x_{\text{Sc}}) \lesssim 0.5$  correspondant à l'équilibre entre la solution solide et la structure  $\text{L}_{12}$  et un plus réduit pour  $x_{\text{Zr}}/(x_{\text{Zr}} + x_{\text{Sc}}) \sim 1$  correspondant à l'équilibre entre la solution solide et la structure  $\text{DO}_{23}$ . Pour les valeurs intermédiaires du rapport  $x_{\text{Zr}}/(x_{\text{Zr}} + x_{\text{Sc}})$ , on observe un domaine triphasé où la solution solide coexiste avec les structures  $\text{L}_{12}$  et  $\text{DO}_{23}$ .

## 1.2 Cinétiques de précipitation

Ayant décrit le comportement thermodynamique des alliages Al-Zr-Sc, nous pouvons présenter les différentes études expérimentales existant sur les cinétiques de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ,  $\text{Al}_3\text{Sc}$  et  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ . Ces études permettent soit de caractériser directement la cinétique de précipitation principalement grâce à la microscopie électronique en transmission, soit d'en suivre les effets sur les propriétés de l'alliage, en particulier la résistance mécanique qui est directement liée à la densité de précipités et à leur taille.

L'exploitation de ces données expérimentales autorise ensuite le test des différents modèles mésoscopiques de la précipitation et peut également fournir à ces modèles les paramètres d'entrée qui leur sont nécessaires. Ainsi, la mesure du nombre de précipités au tout début de la cinétique de précipitation permet de calculer un taux de germination et un temps d'incubation qui peuvent ensuite être confrontés aux prédictions de la théorie classique de germination pour en déduire par exemple une énergie libre d'interface précipité / matrice [30]. Quant à l'évolution de la taille des précipités, les mesures expérimentales de celle-ci au cours du stade de coalescence permettent d'obtenir soit le coefficient de diffusion du soluté, soit l'énergie libre d'interface par le biais de la théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner [9, 23, 31, 32], la validité de cette théorie pouvant être vérifiée expérimentalement sur les distributions de taille des précipités. Il est également possible d'exploiter ces cinétiques expérimentales de précipitation afin de tester des modèles plus détaillés de la cinétique de précipitation comme celui de Kampmann-Wagner [16, 17, 33] donnant accès à la variation de la densité et de la taille des précipités sur l'ensemble de la cinétique.

### 1.2.1 Cinétique de précipitation de $\text{Al}_3\text{Zr}$

Une addition de zirconium à un alliage d'aluminium conduit à la formation de deux types de précipités, des précipités sphériques et des précipités en forme de bâtonnet [9, 16, 18–20, 34, 35]. Ces derniers présentent un contraste composé de deux lignes parallèles suivant la direction longue du précipité. En outre, certains de ces bâtonnets se révèlent en fait composés de plusieurs précipités individuels plus ou moins parallélépipédiques. Pour un alliage sub-péritectique, l'ensemble des précipités se répartit de façon inhomogène, la germination ayant lieu sur les dislocations ou les joints de grain. Les précipités sphériques semblent se former préférentiellement dans les zones enrichies en zirconium, soit à cœur de dendrite car le système Al-Zr est péritectique, et les précipités en forme de bâtonnets plutôt dans les zones moins sursaturées [16]. Pour les alliages de composition nominale supérieure à celle du péritectique, il semble que la germination des précipités sphériques soit homogène et que ces précipités s'alignent ensuite pour aller jusqu'à former des bâtonnets tout en s'auto-organisant en éventail [34, 35]. Il faut noter également que pour ces fortes sursaturations, la précipitation peut devenir discontinue lorsque la température de revenu est basse [35].

Les deux types de précipité, sphères et bâtonnets, ont la composition  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et possèdent la structure métastable  $\text{L1}_2$ . Une ambiguïté demeure quant à savoir si ces précipités sont cohérents ou non : Ryum [18] observe dans un alliage hyper-péritectique des précipités parfaitement cohérents pour ces deux classes et il explique le contraste observé sur les bâtonnets par une interaction avec le champ élastique associé à la cohérence des précipités. Cependant cette hypothèse est quelque peu surprenante car il n'observe pas d'orientation particulière des bâtonnets qui devrait aller de pair avec leur cohérence. Au contraire, Nes [19] ainsi que Zedalis et Fine [9] observent dans un alliage sub-péritectique que ces bâtonnets s'orientent de façon à ce que leur dimension longitudinale corresponde à la direction [100] de la matrice. Ils trouvent que les deux types de précipités, aussi bien les bâtonnets que les sphères, sont incohérents. La perte de cohérence des précipités est estimée avoir lieu pour un rayon de l'ordre de 15 nm. Le contraste observé sur les bâton-

nets s'explique alors par la présence de dislocations à l'interface qui s'enroulent en hélice autour des précipités, le vecteur de Burgers associé formant un angle de  $45^\circ$  par rapport à la direction [100] correspondant à la dimension longitudinale des bâtonnets. La forme de ces précipités s'expliquerait par une croissance préférentielle des précipités suivant une direction [100] associée avec une montée des dislocations à l'interface [9, 19].

La structure stable  $\text{DO}_{23}$  est observée pour des temps de revenu plus longs et seulement lorsque l'alliage est suffisamment sursaturé [9, 18, 34, 35]. Les précipités obtenus ont une forme de lentille et sont en épitaxie avec la matrice [34, 35]. Zedalis et Fine [9] estiment que la transition entre les deux structures de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  s'effectue lorsque les précipités  $\text{L1}_2$  ont un rayon supérieur à 16 nm, ceci dans un alliage de composition nominale  $x_{\text{Zr}}^0 = 0.22$  at.% à  $450^\circ\text{C}$ . La transition entre les précipités de structure  $\text{L1}_2$  et ceux de structure  $\text{DO}_{23}$  n'est pas clairement définie : Zedalis et Fine proposent un mécanisme reposant sur un cisaillement des précipités par les dislocations qui conduirait à la création d'une paroi d'antiphase, la structure du précipité s'apparentant alors à une structure  $\text{DO}_{23}$  imparfaite. Un autre scénario de transition entre structures  $\text{L1}_2$  et  $\text{DO}_{23}$  a également été proposé par Proville et Finel [36] à partir d'une modélisation en champ de phase où ils observent une germination initiale des précipités  $\text{L1}_2$  puis une germination de la structure  $\text{DO}_{23}$  à l'interface entre les précipités  $\text{L1}_2$  et la matrice d'aluminium. Néanmoins, il n'existe pas d'observation expérimentale indiquant qu'un tel scénario est possible et, comme les dislocations n'ont pas été introduites dans cette modélisation, il n'est pas possible non plus de rejeter le scénario proposé par Zedalis et Fine au vu des résultats de cette étude théorique.

Robson et Prangnell [16, 17] ont confronté leurs mesures expérimentales de l'évolution de la densité et de la taille des précipités  $\text{L1}_2$  avec les prédictions d'un modèle de type Kampmann-Wagner [37], l'accord entre les données expérimentales et celles issues du modèle étant très bon. De cette confrontation, ils en déduisent une énergie d'interface  $\text{Al}_3\text{Zr}$  / solution solide d'aluminium  $\bar{\sigma} = 100$   $\text{mJ.m}^{-2}$ . Cette même énergie d'interface avait été déduite par Zedalis et Fine de la mesure expérimentale des tailles de précipités  $\text{L1}_2$  au cours du stade de coalescence, la valeur obtenue ( $\bar{\sigma} = 4$   $\text{J.m}^{-2}$ ) apparaissant clairement trop élevée sans que les auteurs ne parviennent à en expliquer la raison.

### 1.2.2 Cinétique de précipitation de $\text{Al}_3\text{Sc}$

Une addition de scandium à un alliage d'aluminium conduit à un des effets durcissants les plus forts, la température de revenu pour laquelle l'effet durcissant maximal est observé étant de façon générale plus élevée que pour les autres éléments d'addition et variant de  $300$  à  $350^\circ\text{C}$  suivant la composition de l'alliage [23, 28, 38, 39]. Les alliages ainsi obtenus présentent en outre une bonne résistance à l'adoucissement.

Les observations en MET montrent que cet effet durcissant est dû à la décomposition de la solution solide sursaturée conduisant à la précipitation du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$  de structure  $\text{L1}_2$  [23, 30–32, 38, 40]. L'effet durcissant s'explique alors par le fait que ces précipités bloquent les dislocations, la déformation plastique s'exécutant par le mécanisme de contournement d'Orowan [39].

Les précipités obtenus sont généralement sphériques avec un rayon de l'ordre de 10 nm variant bien entendu suivant la sursaturation et le traitement de revenu considérés. Ils sont distribués de façon homogène, du moins tant que la sursaturation en scandium n'est pas trop faible, et restent cohérents avec la matrice même pour les temps de revenu les plus longs. Marquis et Seidman [32] ont évalué le rayon des précipités pour lequel la perte de cohérence intervient comme étant égal à 16 nm, valeur en accord avec les différentes observations expérimentales.

Ces précipités germent directement avec la structure  $L1_2$ , en particulier on n'observe pas de zone de Guinier-Preston ni de structure métastable intermédiaire [23, 40]. Marquis et Seidman [32] ont montré que pendant les premiers stades de la précipitation les précipités sont facettés suivant les directions  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{111\}$  avant de s'arrondir au cours de leur croissance pour conduire à la forme sphérique plus généralement observée. Quant aux gros précipités obtenus pour les temps de revenu plus importants, ils sont de forme cubique avec des facettes dans les directions  $\{100\}$  tout en restant cohérents avec la matrice. Notons enfin que Drits *et al.* [38] ont observé une croissance préférentielle des précipités dans les directions  $\{110\}$  conduisant à des formes en étoile.

Lorsque la sursaturation de la solution solide en scandium est faible, la force motrice de germination diminue si bien que la précipitation devient hétérogène, les précipités germant alors sur les joints de grain [31, 39] ou plus couramment sur les dislocations [31–33]. Les précipités présentent alors des corolles leur conférant une forme de chou-fleur sans orientation particulière par rapport à la matrice. Les précipités isolés ainsi obtenus semblent se séparer en deux pour les temps de recuit les plus longs. Certains précipités s'organisent également sous forme de réseau. Ils ont alors tendance à être cubiques ou se présentent même sous forme de bâtonnet.

Hyland [30] a mesuré la densité de précipité apparaissant au cours du stade de germination, celle-ci étant homogène, ce qui lui permet ensuite de déduire du taux de germination et du temps d'incubation associé une énergie libre d'interface  $\text{Al}_3\text{Sc}$  / solution solide,  $\bar{\sigma} = 94 \pm 23 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Quant au stade de coalescence, les distributions de taille des précipités qui ont été observées par divers auteurs [31, 32, 39] sont en accord avec celles données par la théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner [37]. Les énergies d'interface associées varient, dépendant en particulier de la valeur du coefficient de diffusion utilisé pour le scandium : Jo et Fujikawa [23] obtiennent  $\bar{\sigma} = 53 \pm 9 \text{ mJ.m}^{-2}$ , Novotny et Ardell [31]  $\bar{\sigma} = 105 \text{ mJ.m}^{-2}$  et Marquis et Seidman [32]  $\bar{\sigma} = 200 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Enfin, Robson *et al.* [33] ont reproduit les cinétiques expérimentales de  $\text{Al}_3\text{Sc}$  à l'aide d'un modèle de type Kampmann-Wagner [37], ce modèle faisant intervenir une énergie d'interface variant de 57 à 200  $\text{mJ.m}^{-2}$  entre les petits et les gros précipités afin de pouvoir reproduire à la fois les stades de germination et de coalescence. En outre, ce modèle parvient à reproduire la compétition entre précipitation homogène et hétérogène.

### 1.2.3 Cinétique de précipitation dans le ternaire Al-Zr-Sc

Une addition de zirconium à un alliage Al-Sc a pour effet d'augmenter l'effet durcissant et de stabiliser celui-ci en diminuant la vitesse d'adoucissement [29, 41–43]. Le pouvoir anti-recristallisant du scandium sur l'aluminium s'améliore également avec une addition

de zirconium [44]. Cet effet du zirconium sur les alliages Al-Sc s'explique par le fait que l'addition de zirconium conduit à la formation d'une distribution plus dense de précipités plus fins et réduit la coalescence de ces précipités. Ceux-ci correspondent à la structure  $\text{L1}_2$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ . Tout comme  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , ces précipités se répartissent de façon homogène et sont globalement sphériques. Ils présentent tout de même des facettes dans les directions  $\{100\}$  et  $\{110\}$  mais ces facettes sont moins prononcées que pour  $\text{Al}_3\text{Sc}$  [43].

## 1.3 Étude expérimentale de la précipitation de $\text{Al}_3\text{Zr}$ : premiers résultats

Si la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Sc est relativement bien décrite, ceci n'est pas aussi vrai pour Al-Zr. De par la compétition entre précipitation de la structure stable  $\text{DO}_{23}$  et structure métastable  $\text{L1}_2$  et les différentes morphologies des précipités  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , ce système est plus compliqué. C'est pourquoi nous avons entrepris une nouvelle étude expérimentale de la cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Un des objectifs est de caractériser plus précisément la cinétique de précipitation de la structure métastable  $\text{L1}_2$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  en déterminant si possible les distributions de taille de précipité ou au moins leur rayon moyen afin de pouvoir confronter ensuite les modèles de précipitation avec ces données expérimentales. Il serait également intéressant de parvenir à comprendre l'origine physique de la forme en bâtonnet observée pour certains précipités  $\text{L1}_2$  [9, 16, 18–20, 34, 35] et la façon dont la structure  $\text{DO}_{23}$  apparaît.

Pour ce faire, à partir de deux échantillons fournis par Pechiney CRV, nous avons tenté d'obtenir un état initial parfaitement homogène. En effet, un des problèmes des études expérimentales de la cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  réside dans la forte ségrégation du zirconium qui ne permet pas de connaître avec certitude la composition locale en zirconium et donc de relier celle-ci à l'état de précipitation observé [16, 18]. À partir de l'état homogénéisé, différents traitements de revenu sont réalisés afin de faire précipiter si possible la structure  $\text{L1}_2$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . L'état de précipitation est ensuite étudié par microscopie électronique en transmission, cette caractérisation ayant été réalisée par Yann Le Bouar (LEM / CNRS-ONERA).

### 1.3.1 Processus expérimental

La composition nominale des deux échantillons étudiés est donnée dans le tableau 1.1. Outre le zirconium, les principaux éléments non négligeables sont le silicium et le fer. Nes [19], comparant ses observations avec celles de Ryum [18] et celles de Sundberg *et al.* [45], conclut que la présence de fer ne modifie pas la cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Par contre, en ce qui concerne le silicium, Sato *et al.* [46] ont montré que celui-ci favorise la germination de la structure  $\text{L1}_2$ , le silicium étant soluble dans cette structure où il se substitue aux atomes Al.

Les teneurs en zirconium de ces deux alliages étant supérieures à la concentration du péritectique (0.033 at.%), normalement des composés primaires  $\text{Al}_3\text{Zr}$  se sont déjà formés lors de la solidification (*cf.* chemin de refroidissement Fig. 1.5). Ceci ne constitue pas vraiment un problème tant que la concentration en zirconium de la solution solide est

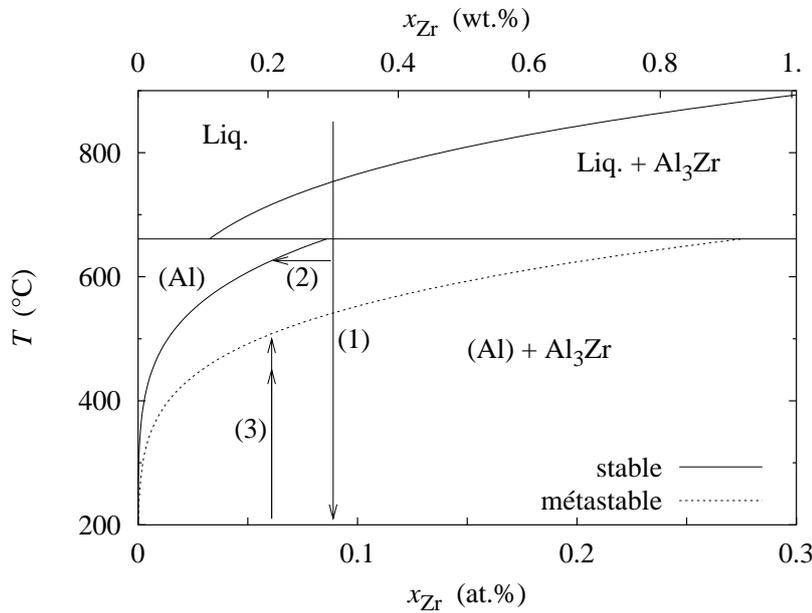
**Tab. 1.1 :** Composition des deux échantillons d'alliage d'aluminium obtenue par spectrométrie d'émission par étincelle (résultats fournis par l'Unité Études Analytiques - Pechiney CRV).

Éch.	Zr %	Si %	Fe %	Cu ppm	Mn ppm	Mg ppm	Cr ppm	Zn ppm	Ga ppm	V ppm	B ppm	Ti ppm
n°12	0.28	0.073	0.10	30	18	47	13	<30	77	21	<2	17
n°13	0.30	0.059	0.092	<23	16	36	12	<30	70	23	2	16

(a) Composition massique.

Éch.	Zr %	Si %	Fe %
n°12	0.083	0.070	0.048
n°13	0.089	0.057	0.045

(b) Composition atomique des principaux éléments.



**Fig. 1.5 :** Schéma du traitement thermique suivi dans le diagramme d'équilibre : (1) trempe des échantillons, (2) recuit d'homogénéisation à 626°C, (3) revenus de précipitation à 450 et 500°C.

homogène et bien entendu connue, c'est-à-dire tant qu'il n'y a pas de macro-ségrégation du zirconium dans l'échantillon. Dans le cas où la solidification a été suffisamment rapide pour empêcher cette macro-ségrégation, l'homogénéisation devrait être possible en se plaçant à des températures légèrement inférieures à la température péritectique. Il faut noter que pour ces deux échantillons, la teneur en zirconium est également supérieure ou au moins égale à la solubilité maximale dans la solution solide (0.083 at.% à  $T = 660.8^\circ C$ ). Tout traitement d'homogénéisation fera donc apparaître des précipités  $Al_3Zr$ . Cependant, on s'attend à ce que les précipités apparaissant lors de ce traitement de recuit soient suffisamment gros et aient donc une densité volumique suffisamment faible pour ne pas affecter les résultats sur les distributions de taille des précipités formés lors d'un second traitement thermique à une température plus basse. La concentration attendue en zirconium de la solution solide en équilibre avec ces précipités est la limite de solubilité à la température où le traitement de recuit est effectué.

C'est cet état biphasé (solution solide homogène / précipités  $Al_3Zr$  grossiers) que nous avons tenté d'obtenir. Dans ce but, les échantillons n°12 et n°13 ont été placés durant 259 heures à  $626^\circ C$  sous vide secondaire (étape 2 sur la figure 1.5). D'après le diagramme d'équilibre du système Al-Zr [7], la concentration en zirconium de la solution solide attendue après ce traitement thermique est 0.06 at.%, et ce, bien sûr, pour les deux échantillons.

À partir de ces échantillons homogénéisés, nous avons effectué différents revenus de précipitation : 20 h et 100 h à  $500^\circ C$  ainsi que 68 h et 271 h à  $450^\circ C$  (étape 3 sur la figure 1.5).

### 1.3.2 Caractérisation de l'état brut de trempe

L'observation en microscopie optique ainsi qu'au MEB des échantillons 12 et 13 bruts d'élaboration a révélé la présence d'une seconde phase constituée de bâtonnets de  $\sim 20 \times 5 \mu m$  imbriqués les uns dans les autres. L'analyse à la sonde électronique a montré qu'il s'agit de composés  $Al_3Zr$  formés donc au cours de la solidification. L'espacement entre ces composés est de l'ordre du millimètre et donc la densité associée est faible.

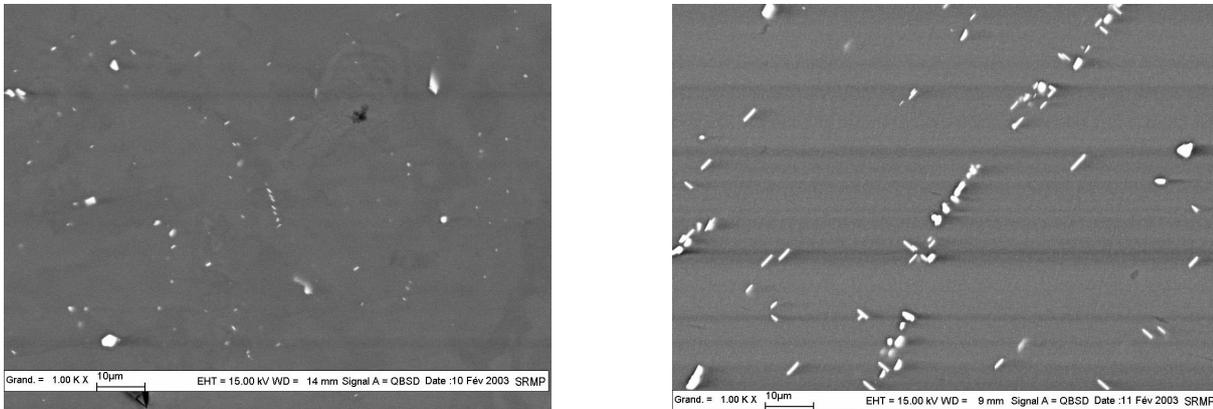
Aux plus forts grossissements apparaissent des précipités plus ou moins sphériques d'environ 1 à 10  $\mu m$  de diamètre (Fig. 1.6). Les cartographies effectuées à la sonde électronique permettent d'étudier la composition des plus gros précipités (taille supérieure à 5  $\mu m$ ). Ces gros précipités contiennent principalement du fer avec parfois du cuivre, ces précipités étant présents aussi bien à cœur de l'échantillon qu'à la surface des lingots. Dans le cas de l'échantillon 12, on trouve également de gros précipités riches en zirconium, ces précipités se trouvant presque exclusivement à la surface des lingots et étant très peu nombreux au cœur même de l'échantillon : le système Al-Zr étant péritectique, les précipités se forment dans les zones solidifiées en premier. La solidification de l'échantillon 12 n'a donc pas été suffisamment rapide pour empêcher une macro-ségrégation du zirconium. Quant aux précipités plus petits, la résolution spatiale de la sonde électronique ( $\sim 1 \mu m$ ) ne permet pas de déterminer s'il s'agit de précipités riches en fer ou riches en zirconium.

Une analyse quantitative en sonde fixe a été effectuée en plusieurs points de l'échantillon 12 qui semblaient ne contenir aucun précipité aux électrons rétrodiffusés. Cette analyse révèle de fortes hétérogénéités de répartition du zirconium, la concentration variant

entre 0 et 0.3% en poids. Les concentrations proches de 0 mesurées en plusieurs points montrent que par endroit la matrice est appauvrie en zirconium, cet appauvrissement étant à relier avec la présence de nombreux précipités à la surface de l'échantillon.

La même analyse en sonde fixe effectuée sur l'échantillon 13 a montré que la composition locale en zirconium est homogène et est de l'ordre de 0.3% en poids, en accord avec les analyses chimiques. À la différence de l'échantillon n°12, nous n'avons pas observé de zone appauvrie en zirconium.

### 1.3.3 Caractérisation de l'état après homogénéisation



**Fig. 1.6 :** Observation au MEB de l'échantillon 12 brut de trempe (à gauche) et après le traitement d'homogénéisation (à droite) (images : Patrick Bonnaillie).

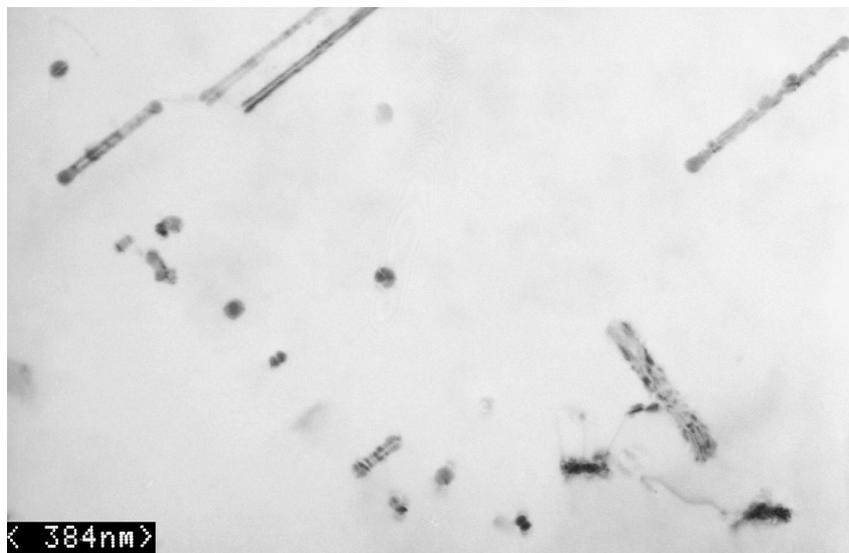
Nous avons observé les échantillons 12 et 13 après les avoir homogénéisés pendant 259 heures à 626°C. Les gros précipités présents dans les échantillons bruts et détectés à la microsonde électronique sont toujours présents après ce traitement d'homogénéisation. En particulier, pour l'échantillon 12, on retrouve à la surface du lingot les précipités riches en zirconium. Ceci est normal puisque, à la température à laquelle le recuit a été effectué, la concentration nominale de l'alliage est supérieure à la limite de solubilité. De même, les précipités contenant du fer sont toujours présents après le traitement thermique, ceci aussi bien à cœur qu'à la surface des échantillons 12 et 13. Là encore, cette observation est en accord avec le diagramme d'équilibre : la solubilité maximale du fer dans l'aluminium est 0.06% en poids et on s'attend à obtenir des précipités  $\text{Al}_3\text{Fe}$  [47, 48].

Quant aux précipités plus petits (taille de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  voire plus petite), leur densité est plus élevée que pour les échantillons bruts (Fig. 1.6). Ces précipités se présentent sous une forme allongée et non plus aussi arrondie qu'avant le traitement thermique. Ces bâtonnets sont fortement orientés semblant indiquer l'existence d'interactions élastiques entre les précipités.

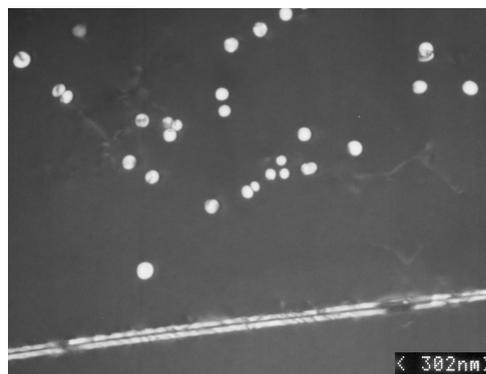
### 1.3.4 Caractérisation de l'état précipité après revenu

Après les différents revenus de précipitation effectués, 68 et 271 heures à 450°C ainsi que 20 et 100 heures à 500°C, les échantillons ont été caractérisés au MET. Pour tous les échantillons, quel que soit le traitement de revenu considéré, deux types de précipités se distinguent (Fig. 1.7 et 1.8) : quelques précipités en forme de bâtonnet ou de plaque et des précipités sphériques.

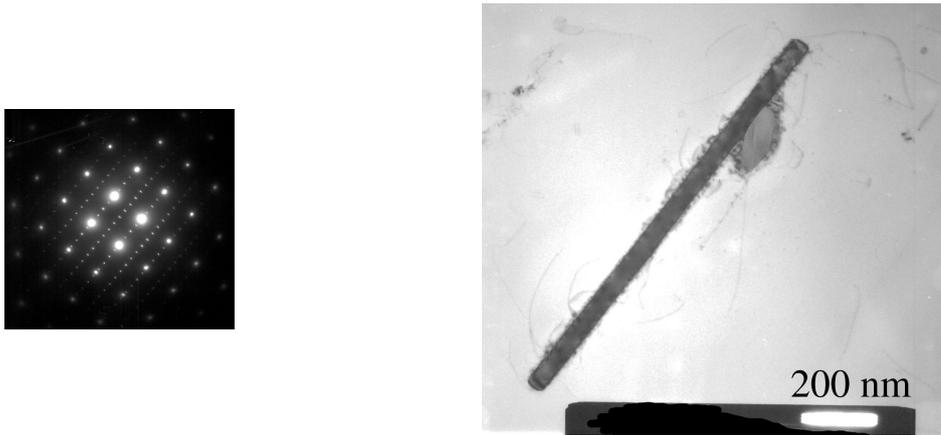
Les dimensions des précipités en forme de bâtonnet sont de l'ordre de 500 nm pour la longueur et 50 nm pour la largeur si bien qu'il n'est pas possible de les confondre avec les quelques précipités apparus au cours du recuit précédent d'homogénéisation qui sont



**Fig. 1.7** : Observation au MET de l'échantillon 13 après un traitement de revenu de 20 heures à 500°C (champ clair).



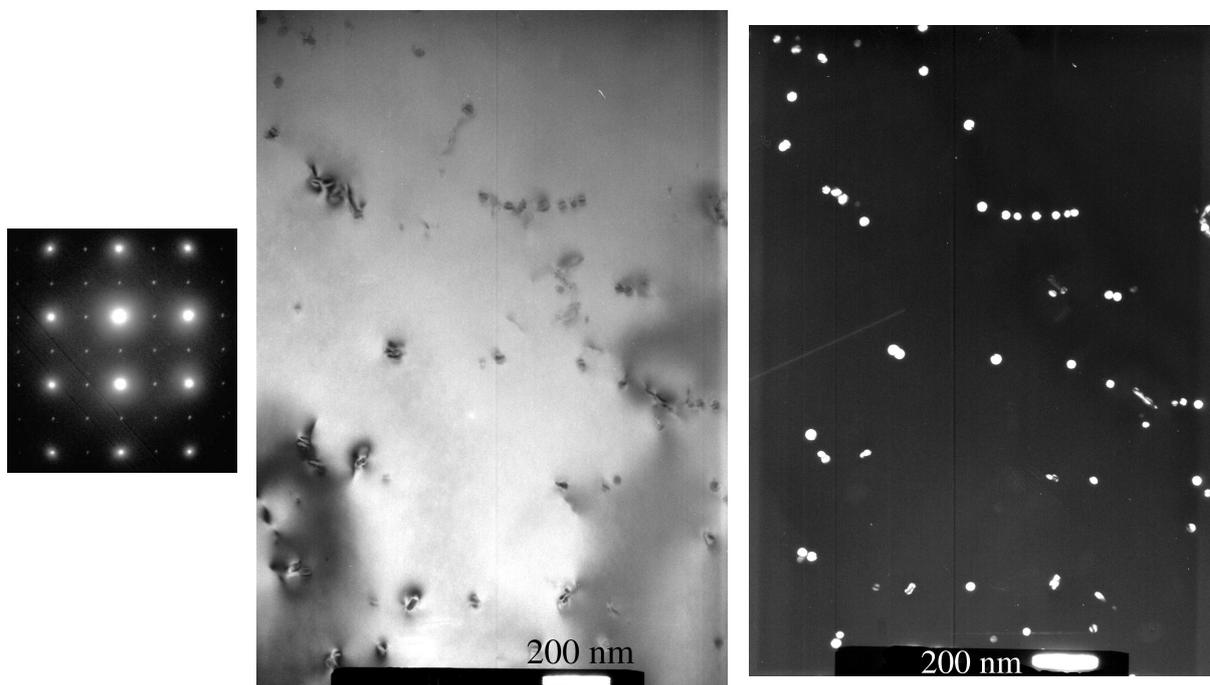
**Fig. 1.8** : Précipité en forme de bâtonnet présentant un contraste longitudinal et précipités sphériques observés au MET dans l'échantillon 12 après un traitement de revenu de 68 heures à 450°C (champ sombre).



**Fig. 1.9 :** Précipité  $\text{DO}_{23}$  observé au MET dans l'échantillon 13 après un traitement de revenu de 271 heures à  $450^\circ\text{C}$  (figure de diffraction [100] et champ clair).

de plus grande dimension. Les figures de diffraction obtenues pour les plus gros de ces bâtonnets indiquent qu'ils possèdent une structure  $\text{DO}_{23}$  et qu'ils sont en épitaxie avec la matrice (Fig. 1.9). Cependant, il semble que tous les bâtonnets n'aient pas forcément cette structure  $\text{DO}_{23}$ . En effet, le contraste longitudinal remarqué par Ryum [18], Nes [19] ainsi que Zedalis et Fine [9] n'est visible que sur les bâtonnets les plus fins. Ainsi, le précipité présent en bas à droite sur la figure 1.7 ne présente pas ce contraste alors qu'il existe pour tous les autres bâtonnets dont la forme est plus fine. Tout pousse donc à croire que ces précipités plus fins possèdent une structure  $\text{L1}_2$ , les études antérieures [9,18,19] ayant montré que cette structure correspond aux précipités en forme de bâtonnet présentant ce contraste longitudinal. Cependant, ce point reste à confirmer : il faudrait réaliser un cliché complet de diffraction également pour ces bâtonnets plus fins, la tache de diffraction utilisée pour effectuer les images en champ sombre ne permettant pas de trancher entre les structures  $\text{L1}_2$  et  $\text{DO}_{23}$ . Notons enfin que, gros ou petits, ces précipités en forme de bâtonnet possèdent les mêmes relations d'orientation par rapport à la matrice, l'axe longitudinal correspondant à la direction [100] de la matrice, et que les dislocations présentes à l'interface indiquent qu'ils ne sont pas cohérents.

Quant aux précipités sphériques, les clichés de diffraction indiquent qu'ils ont une structure  $\text{L1}_2$  (Fig. 1.10), l'orientation du réseau  $\text{L1}_2$  correspondant au réseau c.f.c. de la matrice. Leur rayon moyen varie de 10 à 30 nm suivant le traitement de revenu considéré. Pour la plupart de ces précipités, aucun contraste élastique n'est observé. Par conséquent, la majorité d'entre eux seraient semi-cohérent ce qui explique la présence de dislocations à l'interface avec la matrice (Fig. 1.11). Ces précipités sont alignés les uns par rapport aux autres mais leur direction d'alignement est quelconque. Il est parfois difficile de distinguer l'alignement de ces précipités sphériques avec les précipités en forme de bâtonnet, une transition entre les deux types de précipités semblant avoir lieu (Fig. 1.11). Cependant, pour que cette transition soit réalisable, il faudrait que les précipités sphériques s'alignent uniquement suivant les directions [100] de la matrice afin de conduire à l'orientation observée sur les bâtonnets. Le fait que ces précipités sont fortement alignés, particulièrement visible sur la figure 1.12, indique que ceux-ci se sont formés sur les dislocations et qu'on



**Fig. 1.10** : Précipités  $L1_2$  observés au MET dans l'échantillon 13 après un traitement de revenu de 271 heures à  $450^\circ\text{C}$  (figure de diffraction [100], champ clair et champ sombre).



**Fig. 1.11** : Précipités sphériques observés au MET dans l'échantillon 12 après un traitement de revenu de 271 heures à  $450^\circ\text{C}$  (champ clair).



**Fig. 1.12** : Alignement des précipités sphériques observés au MET dans l'échantillon 12 après un traitement de revenu de 271 heures à 450°C (champ clair).

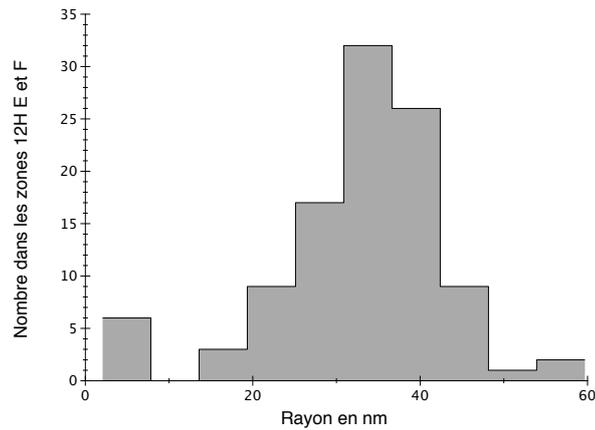
est en présence de précipitation hétérogène et non pas homogène. Ces différentes observations sont en accord avec celles de Nes [19] ainsi que Robson et Prangnell [16] qui pour des sursaturations similaires observent une précipitation hétérogène.

**Tab. 1.2** : Rayon moyen et écart type mesurés sur les distributions de précipités sphériques pour les différents échantillons et les différents revenus.

Temps	Température	Rayon	
		Éch. n°12	Éch. n°13
68 h	450°C	$24.8 \pm 3.3$ nm	$12.8 \pm 2.5$ nm
271 h	450°C	$34.1 \pm 10.1$ nm	$18.3 \pm 4.8$ nm
20 h	500°C		$31.6 \pm 6.6$ nm
100 h	500°C		$26.6 \pm 4.6$ nm

Les rayons moyens des précipités sphériques ont été mesurés pour les différents traitements de revenu (Tab. 1.2) ainsi que la distribution de taille de ces précipités pour l'échantillon 12 recuit 271 heures à 450°C (Fig. 1.13). On remarque tout d'abord que le rayon moyen des précipités est clairement défini, la distribution de taille ne s'étalant pas beaucoup et les écarts types mesurés étant raisonnables.

Les rayons mesurés à 450°C sur les deux échantillons sont en désaccord : les précipités observés dans l'échantillon n°12 sont deux fois plus gros que ceux du n°13 alors que ces deux échantillons ont des compositions nominales très voisines (Tab 1.1). En particulier, la légère différence de composition en silicium de ces deux échantillons ne peut pas expliquer cette différence de taille des précipités : le silicium favorisant la germination des précipités



**Fig. 1.13** : Distribution de taille des précipités sphériques pour l'échantillon 12 recuit 271h à 450°C. ~200 précipités ont été analysés pour construire la distribution.

$L_{12}$  [46], la différence de concentration en silicium, pour peu qu'elle ait une influence, devrait alors conduire à des précipités de plus petite taille et à une densité plus importante dans l'échantillon n°12. Une hypothèse plus plausible permettant d'expliquer cette différence de taille des précipités entre les deux échantillons est l'état initial de l'échantillon n°12. En effet, l'analyse à la microsonde indiquait la présence d'une macro-ségrégation du zirconium dans cet échantillon, le cœur apparaissant appauvri par rapport aux bords. Les précipités observés dans cet échantillon correspondraient alors à une solution solide de composition initiale inférieure à celle supposée, soit 0.06 at.%. La force motrice de germination étant moins importante, la densité de précipité serait alors plus faible et les précipités croîtraient plus vite. Cependant, pour vérifier cette hypothèse, il faudrait également avoir accès à la mesure de la densité de précipité que nous ne connaissons pas : ceci nécessite de connaître l'épaisseur de l'échantillon, grandeur difficilement mesurable au MET.

L'autre point surprenant est l'évolution de la taille des précipités dans l'échantillon n°13 à 500°C puisque celle-ci diminue sensiblement entre un revenu de 20 h et un de 100 h. Rappelons que seuls les précipités sphériques sont pris en compte dans la mesure de ce rayon moyen. Il se pourrait donc que ces précipités disparaissent aux temps de recuit les plus longs au profit des précipités en forme de bâtonnet. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait tout d'abord connaître le rayon moyen des précipités pour un plus grand nombre de temps de revenus et également connaître la taille moyenne des précipités en forme de bâtonnet, ce dernier point étant délicat à cause de la faible densité de ces précipités.

Enfin, il est possible de comparer nos résultats avec ceux de Nes [19] puisque la composition nominale de l'alliage qu'il a étudié ( $x_{Zr}^0 = 0.053$  at.%) est très proche ainsi que la température à laquelle les revenus ont été réalisés ( $T = 460^\circ\text{C}$ ). Les rayons des précipités qu'il observe à 68 et 271 h sont respectivement de l'ordre de 35 et 55 nm. Ces précipités sont donc plus gros que ceux que nous avons observés, même dans l'échantillon n°12. La différence pourrait provenir en partie de la présence dans nos échantillons d'éléments d'alliage autres que le zirconium, en particulier le silicium, qui en favorisant la germina-

tion conduirait à une densité plus importante de précipités plus petits. Il faut également noter que les alliages étudiés par Nes n'ont pas été homogénéisés avant le revenu de précipitation. Par conséquent, il se pourrait qu'il y ait une ségrégation du zirconium non mentionnée par Nes et, en effet, les tailles de précipité mesurées par Nes sont plus proches de celles mesurées dans l'échantillon n°12 où tout semble indiquer qu'il y ait ségrégation du zirconium. En outre, ce traitement d'homogénéisation modifie obligatoirement la densité de défaut, dislocations ainsi que joints de grain et de sous-grain. Or, la précipitation étant hétérogène, cette densité de défaut influe forcément sur l'état de précipitation.

## 1.4 Conclusions

Le scandium et le zirconium sont des éléments d'addition pour les alliages d'aluminium assez similaires, tous deux pouvant conduire à la précipitation de fines particules sphériques  $\text{Al}_3\text{Sc}$  et  $\text{Al}_3\text{Zr}$  sans oublier  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  dans le cas du ternaire. Ces particules de structure  $\text{L1}_2$  restent cohérentes avec la matrice tant qu'elles ne sont pas trop grosses, la perte de cohérence étant estimée avoir lieu pour des rayons de l'ordre de 15 nm. Ce sont ces particules qui confèrent un caractère durcissant et anti-recristallisant aux additions de scandium et de zirconium. Les meilleures propriétés sont obtenues pour l'addition combinée de ces deux éléments : la distribution de précipités est alors plus dense et les particules sont de plus petite taille et résistent mieux à la coalescence.

La cinétique de précipitation est globalement bien comprise dans le cas du système Al-Sc. Tant que la sursaturation de la solution solide n'est pas trop faible, elle est homogène et l'évolution des précipités sphériques respecte les stades classiques de germination, croissance et coalescence avec une perte de cohérence dès que les particules deviennent trop grosses. Une faible addition de zirconium à un alliage Al-Sc ne modifie pas fondamentalement le déroulement de cette cinétique de précipitation.

Par contre, pour le système binaire Al-Zr, cette même cinétique apparaît plus compliquée. Tout d'abord, la structure  $\text{L1}_2$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  étant métastable, des précipités possédant la structure stable  $\text{DO}_{23}$  peuvent également se former. En outre, aux concentrations considérées, *i.e.* inférieures ou de l'ordre de la concentration du péritectique, la précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  est hétérogène : les précipités germent presque exclusivement sur les dislocations ainsi que les joints de grain et de sous-grain. Enfin, un degré de complexité supplémentaire est introduit avec l'apparition de précipités en forme de bâtonnet. Ceux-ci s'orientent suivant les directions  $[100]$  de la matrice d'aluminium et les plus fins d'entre eux possèdent la même structure  $\text{L1}_2$  que les précipités sphériques. La transition entre sphères et bâtonnets n'est pas clairement définie, certains de ces bâtonnets semblant se former à partir d'un alignement de plusieurs petits précipités. L'étude expérimentale que nous avons entreprise est en accord avec ces différents aspects de la cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Cependant elle nécessite d'être poursuivie afin d'éclaircir les mécanismes physiques gouvernant la forme des précipités et également la transition entre les structures  $\text{L1}_2$  et  $\text{DO}_{23}$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et d'obtenir une vraie statistique des distributions de taille et de leur évolution en fonction du temps de revenu.

## Chapitre 2

# Modèle atomique de diffusion

*Mais je me rappelai alors que j'avais surtout étudié la géographie, l'histoire, le calcul et la grammaire et je dis au petit bonhomme (avec un peu de mauvaise humeur) que je ne savais pas dessiner. Il me répondit : « Ça ne fait rien. Dessine-moi un mouton. »*

*Comme je n'avais jamais dessiné un mouton je refis, pour lui, l'un des seuls dessins dont j'étais capable. Celui du boa fermé. Et je fus stupéfait d'entendre le petit bonhomme me répondre :*

*« Non ! Non ! Je ne veux pas d'un éléphant dans un boa. Un boa c'est très dangereux, et un éléphant c'est très encombrant. Chez moi c'est tout petit. J'ai besoin d'un mouton. Dessine-moi un mouton. »*

*Alors j'ai dessiné.*

*Il regarda attentivement, puis :*

*« Non ! Celui-là est déjà très malade. Fais-en un autre. »*

*Je dessinai :*

*Mon ami sourit gentiment, avec indulgence :*

*« Tu vois bien... ce n'est pas un mouton, c'est un bélier. Il a des cornes... »*

*Je refis donc encore mon dessin :*

*Mais il fut refusé comme les précédents :*

*« Celui-là est trop vieux. Je veux un mouton qui vive longtemps. »*

*Alors, faute de patience, comme j'avais hâte de commencer le démontage de mon moteur, je griffonnai ce dessin-ci :*

*Et je lançai :*

*« Ça c'est la caisse. Le mouton que tu veux est dedans. »*

*Mais je fus bien surpris de voir s'illuminer le visage de mon jeune juge :*

*« C'est tout à fait comme ça que je le voulais ! Crois-tu qu'il faille beaucoup d'herbe à ce mouton ? »*

Antoine de Saint-Exupéry

Les simulations de Monte Carlo cinétique sont un outil bien adapté pour étudier les cinétiques de transformation de phase à l'échelle atomique [49, 50], particulièrement dans le cas où les précipités qui se forment restent cohérents avec la matrice puisqu'il est alors possible d'étudier la cinétique de précipitation à l'aide d'un modèle atomique sur réseau rigide autorisant des temps simulés compatibles avec ceux correspondant à un chemin complet de précipitation et ceci pour des volumes de quelques millions d'atomes, soit pour un volume de matière correspondant à un cube d'arête  $\sim 50$  nm.

Grâce à la prise en compte des mécanismes atomiques qui gouvernent l'évolution du système, que ce soit la diffusion par lacunes [51, 52] ou interstitiels [53–55] ou bien encore les sauts balistiques produits lors d'une irradiation [51], les simulations de Monte Carlo cinétique permettent de reproduire et également de prédire une large variété de comportements cinétiques à une échelle mésoscopique. Ainsi, lors de la cinétique de décomposition d'une solution solide métastable, un mécanisme d'échange lacunaire peut conduire à la migration ou non de petits amas de solutés. Cette migration peut alors modifier le stade de germination en jouant sur le temps d'incubation et le taux de germination [56, 57] ainsi que piloter le mécanisme de coalescence des précipités, phénomène d'évaporation-condensation de monomères ou bien de coagulation [58, 59]. Ce mécanisme lacunaire peut également expliquer la différence de morphologie des interfaces précipités/matrices, celle-ci évoluant entre interfaces diffuses et abruptes suivant les cas [58]. Concernant les cinétiques de précipitation dans un ternaire, les simulations de Monte Carlo cinétique peuvent prédire la formation de composés transitoires [53, 54], composés dont l'existence ne peut pas toujours être supposée a priori. Enfin, le ralentissement de la cinétique de précipitation par addition d'impuretés peut également être modélisé [56] celui-ci pouvant être dû à l'échelle atomique à un piégeage des lacunes par l'élément d'addition. Une richesse supplémentaire des phénomènes physiques qu'il est possible d'étudier peut être obtenue par l'introduction de sources et de puits de défauts représentatifs des dislocations et des joints de grains permettant, par exemple, d'étudier les différents états stationnaires atteints sous irradiation [55]. La ségrégation des différentes espèces atomiques sur ces défauts étendus peut également être prise en compte afin d'étudier la compétition entre précipitation homogène et hétérogène [60].

À partir d'une modélisation simple à l'échelle atomique des différents phénomènes physiques, les simulations de Monte Carlo cinétique apportent donc toute une richesse d'informations. La principale limite de l'emploi de ces simulations pour l'étude des transformations de phase réside dans le modèle atomique sur réseau rigide utilisé qui impose de se limiter à la précipitation cohérente et conduit à la non prise en compte des effets élastiques. En effet, si théoriquement rien n'empêche d'utiliser l'algorithme de Monte Carlo cinétique avec un potentiel empirique afin de prendre en compte les relaxations des atomes, la lourdeur des calculs fait que ce type d'approche se limite pour l'instant à l'étude des propriétés de diffusion et qu'on est encore loin de pouvoir simuler un chemin complet de précipitation [61]. Dans cette étude de la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Zr-Sc, nous nous limitons donc aux premiers instants de la cinétique de précipitation où les précipités ont la structure  $L1_2$  et sont cohérents avec la matrice. En particulier, nous ne considérons pas la structure  $DO_{23}$  de  $Al_3Zr$  qui apparaît pour des temps de recuit plus longs, la compétition entre la précipitation de cette structure et celle de la structure  $L1_2$  étant pilotée par les effets élastiques et nécessitant la prise en compte de la perte de

cohérence des précipités.

Dans ce chapitre, après avoir présenté le formalisme général des simulations Monte Carlo, nous construisons un modèle atomique adapté au système ternaire Al-Zr-Sc. Ce modèle atomique est ensuite implémenté dans l'algorithme de Monte Carlo cinétique pour obtenir d'une part des cinétiques de précipitation et également étudier la diffusion dans les solutions solides d'aluminium, ceci principalement dans le but de vérifier les hypothèses cinétiques utilisées par les modèles mésoscopiques comme la théorie classique de germination. Les comparaisons des résultats des simulations Monte Carlo avec ces modèles mésoscopiques pour la précipitation dans les binaires et ternaires feront l'objet des chapitres suivants.

## 2.1 Algorithme de Monte Carlo cinétique

Comme toute simulation Monte Carlo, les simulations Monte Carlo cinétique consistent à générer une chaîne de configurations possibles pour le système étudié. Cependant, dans le cas d'un algorithme cinétique, cette chaîne est générée de façon à correspondre à un chemin cinétique ayant un sens physique alors que dans le cas d'un algorithme thermodynamique on cherche seulement à faire converger le système vers son état d'équilibre thermodynamique et à échantillonner cet état d'équilibre pour en déduire des moyennes thermodynamiques.

Partant d'un état initial connu, l'algorithme de Monte Carlo cinétique revient donc à générer des trajectoires dans l'espace des phases de façon à ce que l'ensemble de ces trajectoires reproduit l'évolution moyenne du système ainsi que les fluctuations autour de cette évolution moyenne. Les probabilités associées aux différentes configurations définissant chacune de ces trajectoires doivent respecter l'équation maîtresse

$$\frac{d\rho(\mathcal{C}, t)}{dt} = \sum_{\mathcal{C}'} \{\rho(\mathcal{C}', t) \mathbf{W}_{\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}} - \rho(\mathcal{C}, t) \mathbf{W}_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}\}, \quad (2.1)$$

où nous avons défini  $\rho(\mathcal{C}, t)$  comme la probabilité d'observer le système dans la configuration  $\mathcal{C}$  à l'instant  $t$  connaissant la distribution des probabilités à l'instant initial et  $\mathbf{W}_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}$  comme la probabilité de passer de la configuration  $\mathcal{C}$  à  $\mathcal{C}'$  par unité de temps. Implicitement, nous avons imposé que le processus d'évolution est sans mémoire. L'ensemble des configurations générées de façon à respecter cette équation maîtresse constitue une chaîne de Markov. Une ambiguïté demeure tout de même quant à la façon dont l'ensemble de ces trajectoires doit être considéré puisqu'une moyenne d'ensemble sur les différentes trajectoires Monte Carlo obtenues conduit à un système « gris ».

Afin que le système converge vers son état d'équilibre thermodynamique, il faut imposer que les lois de probabilité  $\mathbf{W}_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}$  vérifient la condition de bilan détaillé

$$\bar{\rho}(\mathcal{C}) \mathbf{W}_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'} = \bar{\rho}(\mathcal{C}') \mathbf{W}_{\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}}, \quad (2.2)$$

$\bar{\rho}(\mathcal{C})$  étant la probabilité à l'équilibre thermodynamique d'observer le système dans la configuration  $\mathcal{C}$ . Le bilan détaillé constitue en fait une condition suffisante mais pas forcément nécessaire. Il impose l'absence de flux à l'équilibre entre les différentes configurations

du système : à l'équilibre, il y a autant de transitions de la configurations  $\mathcal{C}$  vers  $\mathcal{C}'$  que de  $\mathcal{C}'$  vers  $\mathcal{C}$ . Dans le cas qui nous intéresse, *i.e.* un système à nombre d'atomes, volume et température constants correspondant à l'ensemble canonique  $\{N, V, T\}$ , cette probabilité est donnée par la statistique de Boltzmann,

$$\bar{\rho}(\mathcal{C}) = \frac{1}{Z} \exp(-E_{\mathcal{C}}/kT), \quad (2.3)$$

où  $E_{\mathcal{C}}$  est l'énergie du système dans sa configuration  $\mathcal{C}$ .  $Z$ , la fonction de partition du système, est une constante de normalisation qui se définit comme

$$Z = \sum_{\mathcal{C}} \exp(-E_{\mathcal{C}}/kT). \quad (2.4)$$

La mise en œuvre de l'algorithme de Monte Carlo cinétique nécessite donc tout d'abord de définir l'ensemble des configurations accessibles au système et également de connaître pour chacune de ces configurations l'énergie associée. Plusieurs choix de probabilités de transition vérifiant le bilan détaillé sont alors possibles. Néanmoins, de façon à obtenir une trajectoire dans l'espace des phases correspondant à une évolution physique du système et non pas seulement une trajectoire convergeant vers l'équilibre thermodynamique, il est important de choisir cette loi de probabilité de façon à reproduire le mécanisme physique qui à l'échelle atomique gouverne l'évolution du système. Pour les alliages substitutionnels, catégorie dans laquelle entrent les alliages Al-Zr-Sc, la cinétique est contrôlée au niveau atomique par la diffusion des lacunes. On passe donc d'une configuration  $\mathcal{C}$  à une configuration  $\mathcal{C}'$  par échange d'une lacune avec un de ses voisins, échange qui se limite en général aux atomes premiers voisins de la lacune. Suivant la théorie de l'état activé [62], la fréquence à laquelle un tel échange a lieu est une grandeur thermiquement activée et peut donc s'écrire sous la forme<sup>1</sup>

$$W_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'} = \nu_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}^0 \exp(-E_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}^{act}/kT), \quad (2.5)$$

$\nu_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}^0$  étant la fréquence d'essai et  $E_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}^{act}$  l'énergie d'activation associée à la transition. L'énergie d'activation est la différence d'énergie entre la configuration initiale  $\mathcal{C}$  et la position de col, c'est-à-dire la configuration où le système est à son maximum d'énergie au cours de la transition pour aller de  $\mathcal{C}$  à  $\mathcal{C}'$ . Quant à la fréquence d'essai, dans l'approximation quasi-harmonique [63], c'est le rapport des fréquences propres de vibration des atomes dans la configuration initiale et en position de col. Pour un système comprenant  $N$  atomes, il y a seulement  $3N - 3$  fréquences propres à considérer pour l'état initial car les fréquences associées au centre de masse du système sont sans influence et  $3N - 4$  fréquences en position de col car il faut en outre omettre la fréquence associée à la direction de saut.

Ces fréquences de transition étant définies, une chaîne de Markov, *i.e.* une série de configurations « solution » de l'équation maîtresse 2.1, peut être obtenue en appliquant soit l'algorithme de Metropolis [64], soit l'algorithme à temps de résidence [65].

<sup>1</sup>Comme toute transition entre deux configurations quelconques  $\mathcal{C}$  et  $\mathcal{C}'$  peut se décomposer en une succession de transitions faisant intervenir l'échange d'une lacune avec un de ses atomes premiers voisins (condition d'ergodicité vérifiée), les fréquences de transition  $W_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}$  peuvent formellement être obtenues à partir des fréquences de saut des lacunes.

### Algorithme de Metropolis

À partir d'une configuration initiale  $\mathcal{C}$ , une configuration  $\mathcal{C}'$  vers laquelle une transition est physiquement possible est choisie de façon aléatoire. Pour un mécanisme d'échange lacunaire, cela revient donc à choisir une lacune et un atome voisin avec lequel cette lacune peut s'échanger. La probabilité  $P_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}$  d'effectuer cette transition est calculée en multipliant la fréquence  $W_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}$  par l'intervalle de temps  $\tau$  associé à un pas Monte Carlo, cet intervalle de temps étant une constante choisie a priori. Un nombre aléatoire est alors tiré dans l'intervalle  $[0 : 1[$  et suivant que ce nombre est inférieur ou supérieur à  $P_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}$  la transition est effectuée ou non. Dans tous les cas, le temps est incrémenté de l'intervalle  $\tau$  et la procédure est répétée.

Cet algorithme présente l'inconvénient de devoir choisir a priori l'incrément de temps  $\tau$  associé à chaque pas Monte Carlo. Celui-ci doit être choisi de façon à ce que pour toutes les transitions réalisables par le système les probabilités  $P_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'} = \tau W_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}$  soient inférieures à 1. Cependant le choix d'une valeur trop petite pour  $\tau$  est à proscrire également car les probabilités de transition deviennent alors si faibles que tous les essais de transition sont rejetés et l'algorithme devient inefficace.

### Algorithme à temps de résidence

Partant d'une configuration initiale  $\mathcal{C}$ , les fréquences de transition  $W_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}$  pour l'ensemble des configurations  $\mathcal{C}'$  atteignables à partir de  $\mathcal{C}$  sont calculées. L'inverse de la somme de ces fréquences de transition,  $\tau_{\mathcal{C}} = 1 / \sum_{\mathcal{C}'} W_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}$ , correspond au temps moyen passé par le système dans la configuration  $\mathcal{C}$ . Le temps de la simulation est alors incrémenté de cet intervalle de temps<sup>2</sup>. La configuration suivante  $\mathcal{C}'$  adoptée par le système est choisie suivant la loi de probabilité  $P_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'} = \tau_{\mathcal{C}} W_{\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'}$ . De façon pratique, les différentes configurations atteignables étant repérées par un indice  $c$ , un nombre aléatoire  $g$  est tiré dans l'intervalle  $[0 : 1[$  et la configuration  $\mathcal{C}'$  pour laquelle s'effectue la transition est celle vérifiant

$$\sum_{c=1}^{c'-1} P_{\mathcal{C} \rightarrow c} \leq g < \sum_{c=1}^{c'} P_{\mathcal{C} \rightarrow c}. \quad (2.6)$$

Par rapport à l'algorithme de Metropolis, l'algorithme à temps de résidence assure qu'à chaque pas Monte Carlo une transition vers une configuration différente est effectuée. En contrepartie, il présente l'inconvénient de devoir calculer toutes les fréquences de transition possibles à chaque pas. Dans le cas du mécanisme d'échange lacunaire que nous utilisons, ceci n'est guère pénalisant puisqu'il y a très peu de transitions possibles à partir d'une configuration donnée : au maximum, le nombre de lacunes présentes dans le système multiplié par le nombre de premiers voisins. Dans le cas d'un mécanisme de diffusion par interstitiels ou par dumbbells, il y a beaucoup plus de transitions à dénombrer et donc de fréquences à calculer pour chaque configuration. Néanmoins, l'algorithme à temps de résidence reste tout de même bien adapté [53–55].

<sup>2</sup>Idealement, l'incrément de temps  $\delta t$  correspondant à cette configuration devrait être choisi suivant la loi de probabilité  $P(t) = \exp(-\delta t / \tau_{\mathcal{C}})$ . Néanmoins, cela n'apporte pas de différence significative si à la place la valeur moyenne  $\tau_{\mathcal{C}}$  de cette distribution de Poisson est considérée pour incrémenter le temps [66].

Il faut noter que ces deux algorithmes sont tout à fait équivalents [66–68]. Comme proposé par Adam *et al.* [66], il est même possible de tirer parti des avantages de chacun afin de construire un algorithme constamment aussi rapide que le meilleur des deux.

## 2.2 Modèle atomique

Afin d’appliquer la technique de Monte Carlo cinétique à l’étude de la précipitation de Zr et Sc dans l’aluminium, il nous faut tout d’abord construire un modèle atomique, c’est-à-dire définir un ensemble de configurations possibles pour un nombre fixé d’atomes de type Al, Zr et Sc et associer à chacune de ces configurations une énergie. Pour ce faire, nous utilisons un modèle sur réseau rigide dont les paramètres énergétiques sont déduits de grandeurs aussi bien expérimentales que de calculs *ab initio* que nous avons effectués. Un modèle cinétique est ensuite construit afin de donner les fréquences de transition entre ces différentes configurations, ce modèle étant choisi de façon à être représentatif du mécanisme de diffusion lacunaire responsable de l’évolution cinétique de l’alliage.

### 2.2.1 Description thermodynamique

Le système étudié est un alliage ternaire aluminium-zirconium-scandium possédant en outre des lacunes (V). La solution solide d’aluminium a une structure cubique à faces centrées (c.f.c.) et les composés dont nous voulons étudier la précipitation,  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ,  $\text{Al}_3\text{Sc}$  et  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ , sont de structure  $\text{L1}_2$ . Cette structure est également basée sur un réseau sous-jacent c.f.c. : les atomes Al occupent les centres des faces du cube tandis que les atomes Zr et Sc occupent les coins (Fig. 1.1). L’ensemble des configurations du système peut donc être décrit à l’aide d’un modèle sur réseau rigide, les atomes étant astreints à résider sur les nœuds d’un réseau cristallin c.f.c. . Ce modèle est d’autant mieux adapté au système Al-Zr-Sc que les structures qui précipitent ont des paramètres de maille très voisins de celui de l’aluminium si bien que les précipités restent cohérents avec la matrice jusqu’à ce qu’ils atteignent des rayons de l’ordre de 10 nm (§1). Par conséquent les effets de relaxation élastique ainsi que de perte de cohérence peuvent être négligés au début de la cinétique de précipitation.

En chacun des sites de ce réseau sont définis les nombres d’occupation  $p_n^i$ ,  $p_n^i$  étant égal à 1 si un atome de type  $i$  occupe le site  $n$  et à 0 sinon. La configuration du système est donc définie par ces nombres d’occupation pour l’ensemble des sites du réseau ainsi que l’ensemble des espèces atomiques présentes. Les énergies associées à ces différentes configurations sont obtenues grâce à un modèle d’Ising : les atomes interagissent entre les différents sites du réseau à travers des énergies effectives de paire. Nous verrons dans le chapitre 5 qu’il est possible d’utiliser des énergies effectives pour des amas autres que des paires (modèle d’Ising généralisé), par exemple pour les triangles ou tétraèdres de sites premiers voisins, mais pour l’instant nous nous limitons à des paires. Nous considérons des interactions effectives pour les paires de premiers et seconds voisins et supposons qu’au-delà les interactions sont nulles. Il s’agit du modèle thermodynamique le plus simple à l’échelle atomique permettant de simuler la précipitation de  $\text{Al}_3\text{X}$  dans la structure  $\text{L1}_2$  à partir d’une solution solide c.f.c. sursaturée. En effet, il n’est pas possible



### Paramètres thermodynamiques pour les binaires Al-Zr et Al-Sc

**Énergies d'ordre** Dans le modèle énergétique choisi (Éq. 2.7), la thermodynamique des binaires Al-X ( $X \equiv \text{Zr}$  ou  $\text{Sc}$ ) ne dépend que des deux énergies d'ordre <sup>3</sup>

$$\omega_{\text{AlX}}^{(1)} = \varepsilon_{\text{AlX}}^{(1)} - \frac{1}{2}\varepsilon_{\text{AlAl}}^{(1)} - \frac{1}{2}\varepsilon_{\text{XX}}^{(1)}, \quad (2.8a)$$

$$\omega_{\text{AlX}}^{(2)} = \varepsilon_{\text{AlX}}^{(2)} - \frac{1}{2}\varepsilon_{\text{AlAl}}^{(2)} - \frac{1}{2}\varepsilon_{\text{XX}}^{(2)}. \quad (2.8b)$$

Nous ajustons l'énergie d'ordre aux premiers voisins,  $\omega_{\text{AlX}}^{(1)}$ , de façon à parfaitement reproduire l'énergie libre de formation<sup>4</sup> des structures  $\text{L1}_2$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , soit  $\Delta F(\text{Al}_3\text{X}) = 3\omega_{\text{AlX}}^{(1)}$ . Pour ce faire, nous utilisons pour  $\text{Al}_3\text{Zr}$  l'énergie libre de formation calculée ab initio provenant de la référence 3 (enthalpie et entropie de vibration calculées par la méthode FP-LMTO dans l'approximation LDA). Quant à  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , nous avons calculé la contribution enthalpique avec la méthode FP-LMTO dans l'approximation GGA, le résultat de ce calcul étant identique à la mesure par calorimétrie réalisée par Cacciamani *et al.* [24] (*cf.* annexe A), et pour la partie entropique nous utilisons la valeur provenant des références 70 et 71 (calcul pseudopotentiel en LDA). Les énergies de formation utilisées pour paramétrer les énergies d'ordre aux premiers voisins sont donc

$$\begin{aligned} \Delta F(\text{Al}_3\text{Zr}, \text{L1}_2) &= -0.530 + 73.2 \times 10^{-6}T \text{ eV}, \\ \Delta F(\text{Al}_3\text{Sc}, \text{L1}_2) &= -0.463 + 62.9 \times 10^{-6}T \text{ eV}. \end{aligned}$$

Quant à  $\omega_{\text{AlX}}^{(2)}$ , l'énergie d'ordre aux seconds voisins, elle est ajustée de façon à reproduire la limite de solubilité résultant de l'équilibre entre la solution solide et la structure  $\text{L1}_2$  du composé  $\text{Al}_3\text{X}$ , soit la limite de solubilité métastable dans le cas de Zr et stable pour Sc (§1.1). Grâce aux développements basse température [69], on peut montrer que cette limite de solubilité dépend uniquement de l'énergie d'ordre aux seconds voisins (§3.1.3). En considérant les états excités jusqu'au troisième niveau énergétique, l'expression de cette limite est

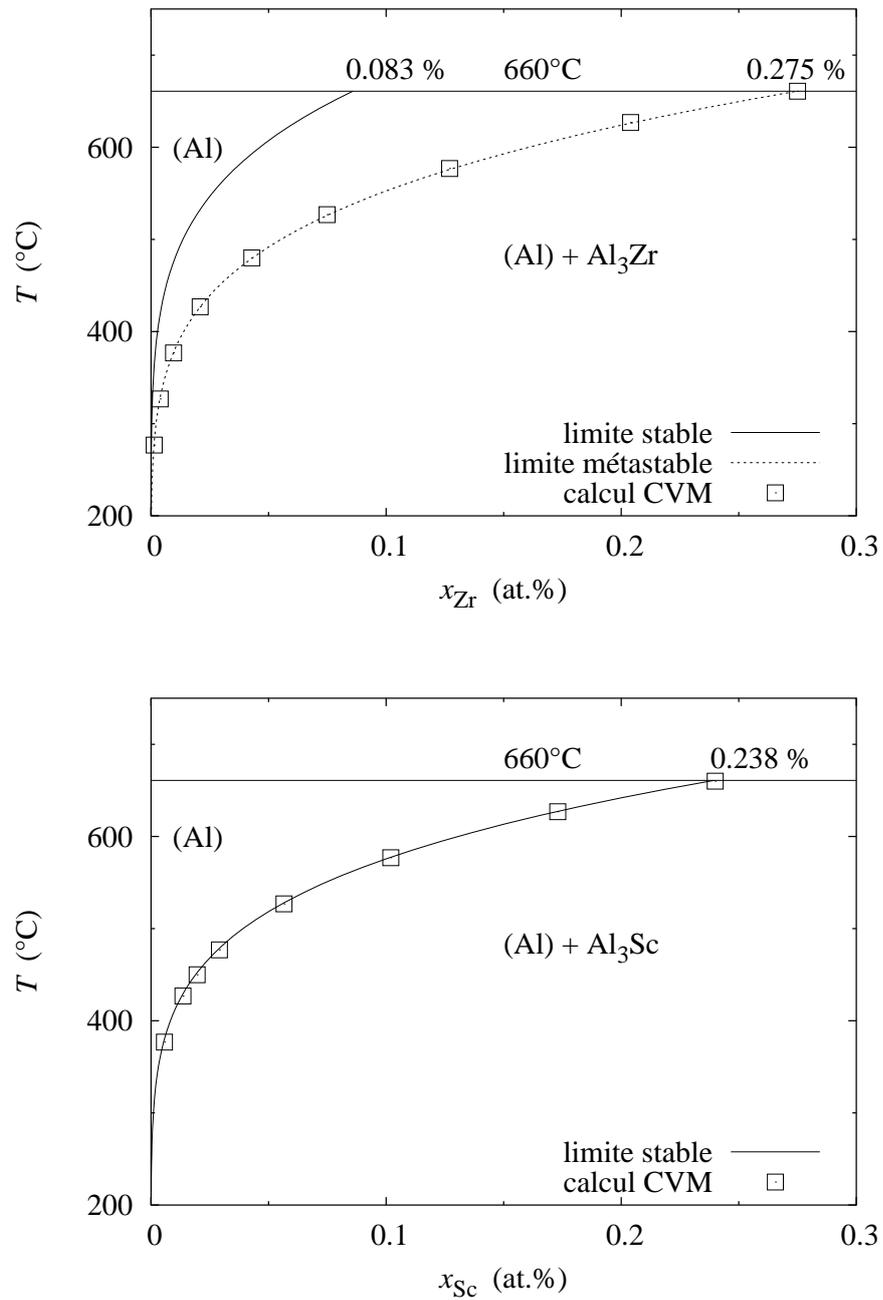
$$x_{\text{X}}^{\text{eq}} = \exp\left(-6\omega_{\text{AlX}}^{(2)}/kT\right) + 6 \exp\left(-10\omega_{\text{AlX}}^{(2)}/kT\right) - 16 \exp\left(-12\omega_{\text{AlX}}^{(2)}/kT\right). \quad (2.9)$$

Cette expression est donc utilisée pour déduire l'énergie d'ordre aux seconds voisins à partir des limites de solubilité. Un calcul CVM (Cluster Variation Method) effectué dans l'approximation tétraèdre-octaèdre [72, 73] permet de vérifier que ces expressions sont valables dans tout le domaine de température qui nous intéresse, *i.e.* jusqu'à la température de fusion de la solution solide riche en aluminium ( $T^{\text{fus}} \sim 660^\circ\text{C}$ ).

Pour Al-Zr, nous utilisons la limite de solubilité métastable de Zr dans Al obtenue à l'aide de calculs ab initio [3]. Quant à la limite de solubilité de Sc elle est issue de la référence 21. Ces deux limites de solubilité, représentées sur la figure 2.1, sont respectivement

<sup>3</sup>Ceci n'est vrai que tant que la concentration de lacune reste négligeable devant les concentrations des espèces atomiques.

<sup>4</sup>Les états de référence utilisés pour définir cette énergie de formation sont les structures c.f.c. des éléments purs.



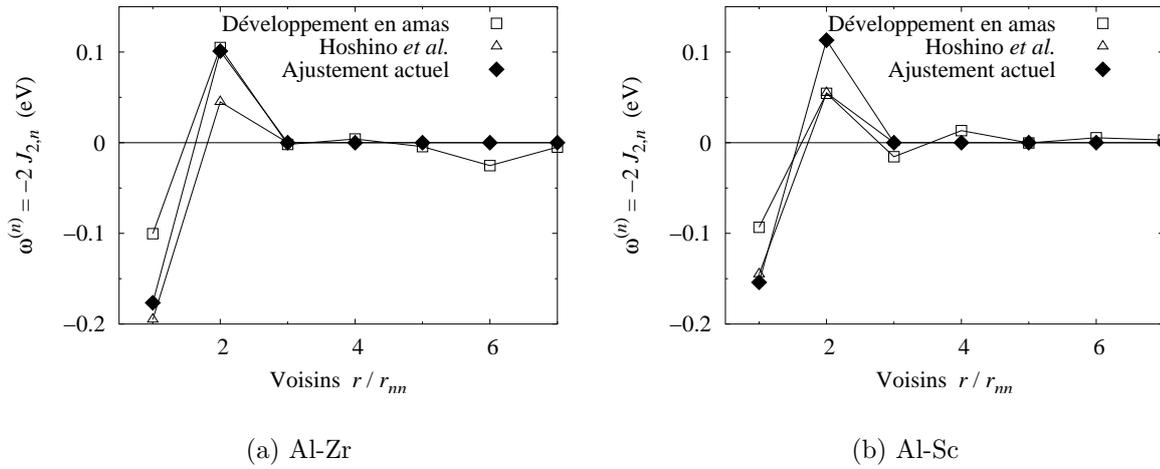
**Fig. 2.1 :** Limites de solubilité de Zr et Sc dans Al obtenues avec le jeu de paramètres par la méthode de variation des amas dans l'approximation tétraèdre-octaèdre (CVM) comparées aux données de référence : références 7 et 3 pour les limites de solubilité stable et métastable de Zr et référence 21 pour la limite de solubilité de Sc. Seule la partie du diagramme de phases correspondant à la solution solide a été représentée ( $T \lesssim 660^\circ\text{C}$ ).

données par les relations

$$x_{Zr} = \exp((-0.620 + 155 \times 10^{-6}T) \text{ eV}/kT),$$

$$x_{Sc} = \exp((-0.701 + 230 \times 10^{-6}T) \text{ eV}/kT).$$

Il est important de noter que ces limites de solubilité ont été trouvées comme étant cohérentes avec les calculs *ab initio* [3, 71] et donc avec les énergies libres de formation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  utilisées précédemment pour paramétrer l'énergie d'ordre aux premiers voisins.



**Fig. 2.2 :** Dépendance avec l'indice de voisinage  $r/r_{mn}$  des énergies d'ordre  $\omega^{(n)}$  obtenues par un développement en amas et comparées avec celles retenues pour cette étude (Tab. 2.1). Le développement en amas pour Al-Zr provient de la référence 3 et celui pour Al-Sc est présenté dans l'annexe A. Seule la partie enthalpique des interactions est considérée. Les interactions obtenues par Hoshino *et al.* [74] ont été calculées avec la méthode KKR.

Nous pouvons comparer les énergies d'ordre obtenues grâce à cette procédure d'ajustement avec celles données par un développement en amas. Pour Al-Zr, le développement utilisé est celui provenant de la référence 3 tandis que pour Al-Sc le développement en amas est présenté dans l'annexe A. Dans les deux cas, ce développement en amas considère des interactions au-delà des seconds voisins et pour des amas comportant 2, 3 ou 4 sites. Il est ajusté sur une base de résultats de calculs *ab initio* couvrant tout le domaine de concentration des systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc. Par conséquent, l'obtention d'interactions au travers de ce développement semble plus rigoureuse que l'approche présentée précédemment. Néanmoins, les énergies d'ordre retenues dans notre étude pour modéliser la précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  sont en accord qualitatif avec celles données par le développement en amas (Fig. 2.2) : dans les deux cas, on obtient une tendance à l'ordre aux premiers voisins et une tendance à la démixtion aux seconds voisins. Cette différence des énergies d'ordre entre premiers et seconds voisins a également été obtenue par Hoshino *et al.* [74] grâce à des calculs *ab initio* basés sur la méthode de la fonction de Green

de Kohn-Korringa-Rostoker (KKR). En outre, par rapport aux interactions données par le développement en amas, il apparaît raisonnable de considérer nulles les interactions au-delà des seconds voisins (Fig. 2.2).

L'énergie d'ordre que nous avons retenue pour les premiers voisins est surestimée par rapport au développement en amas. Ceci est dû au fait que nous ne considérons pas d'interaction pour le triangle et le tétraèdre de premiers voisins mais que nous préférons faire porter toute l'interaction sur la paire de premiers voisins. Du coup, l'interaction obtenue est très proche de celle calculée par la méthode KKR qui fait également porter toute l'interaction entre premiers voisins sur la paire. Quant à l'énergie d'ordre pour les seconds voisins, l'accord avec le développement en amas très bon pour le système Al-Zr l'est moins pour Al-Sc. Ceci provient probablement du fait que seule la relaxation du volume de la maille élémentaire a été considérée et que les relaxations des positions atomiques ont été négligées dans le développement en amas réalisé pour le système Al-Sc (*cf.* annexe A) alors que toutes ces relaxations étaient considérées pour Al-Zr [3]. La prise en compte de l'ensemble des relaxations dans un développement en amas apparaît donc nécessaire pour conduire à une description thermodynamique et notamment une limite de solubilité correcte.

**Énergies effectives** Cette procédure d'ajustement nous a donc permis d'obtenir les énergies d'ordre. Bien que le comportement thermodynamique dépende uniquement de ces paramètres, il nous faut construire un jeu d'interactions de paire compatible avec ces énergies d'ordre, ces interactions étant nécessaires pour le modèle atomique de diffusion.

Dans un premier temps, les énergies effectives des paires homo-atomiques sont obtenues par le biais des énergies de cohésion des éléments purs en supposant que ces énergies effectives sont nulles pour les paires de seconds voisins, *i.e.*  $\varepsilon_{\text{AlAl}}^{(2)} = \varepsilon_{\text{ZrZr}}^{(2)} = \varepsilon_{\text{ScSc}}^{(2)} = 0$ . Cette hypothèse est nécessaire car nous ne disposons pas d'information supplémentaire permettant de répartir l'énergie de cohésion entre premiers et seconds voisins. L'énergie de cohésion est alors simplement donnée par  $E^{\text{coh}}(\text{Al}) = -6\varepsilon_{\text{AlAl}}^{(1)}$ . Nous utilisons les énergies de cohésion expérimentales provenant de la référence 75, à savoir  $E^{\text{coh}}(\text{Al}) = 3.36$  eV,  $E^{\text{coh}}(\text{Zr}) = 6.27$  eV et  $E^{\text{coh}}(\text{Sc}) = 3.90$  eV. Les énergies effectives hétéro-atomiques peuvent ensuite être calculées grâce aux énergies d'ordre obtenues précédemment et les relations 2.8.

Nous disposons donc à présent de toutes les énergies effectives de paire intervenant dans les systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc, la valeur de ces interactions étant donnée dans le tableau 2.1. Il nous faut maintenant généraliser ce modèle énergétique afin de pouvoir également étudier le système ternaire Al-Zr-Sc.

### Paramètres thermodynamiques spécifiques au ternaire Al-Zr-Sc

Les seuls paramètres thermodynamiques manquants pour le système ternaire Al-Zr-Sc sont les énergies effectives de paire entre les atomes Zr et Sc en position de premiers et seconds voisins,  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(1)}$  et  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(2)}$ .

Comme nous l'avons vu au chapitre 1.1.3, peu de données expérimentales concernant la thermodynamique du ternaire sont disponibles. Les principales informations montrent que le zirconium peut se substituer aux atomes Sc de  $\text{Al}_3\text{Sc}$  pour former un composé

stable  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  de structure  $\text{L1}_2$  pour des compositions allant jusqu'à  $x \sim 1/2$ . Le scandium est également soluble dans la structure  $\text{DO}_{23}$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , mais dans des proportions moindres. Néanmoins, comme nous nous intéressons aux premiers stades de la précipitation, là où les deux composés  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  possèdent la structure  $\text{L1}_2$ , nous ne considérerons pas par la suite cette structure  $\text{DO}_{23}$  pour le composé ternaire tout comme nous l'avons omise pour le composé stœchiométrique  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

Pour pallier ce manque de données expérimentales sur la thermodynamique du ternaire, nous effectuons des calculs *ab initio* avec la méthode FP-LMTO [76–79] (Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbital) dans l'approximation GGA [80] (Generalized Gradient Approximation) afin de calculer les énergies de formation d'un certain nombre de composés ordonnés. Le but est d'utiliser ensuite cette base de données pour en déduire une estimation des interactions  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(1)}$  et  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(2)}$  en ajustant dessus un modèle d'Ising avec des interactions de paire pour les premiers et seconds voisins. Les détails techniques de ces calculs *ab initio* sont analogues à ceux utilisés pour Al-Zr [3] et pour Al-Sc (*cf.* annexe A). L'approche utilisée est plus qualitative que quantitative, le but étant principalement de voir s'il y a répulsion ou attraction entre les atomes Zr et Sc et d'obtenir une interaction ayant un sens physique et reproduisant la stabilité de la structure  $\text{L1}_2$  du composé  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ .

Un soin plus particulier a été apporté au calcul de l'interaction aux seconds voisins car, tout comme dans le cas des systèmes binaires, le comportement thermodynamique du ternaire dépend presque exclusivement de cette interaction et la valeur exacte de  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(1)}$  a très peu de conséquence. Ceci est dû au fait que l'énergie d'ordre entre Zr et Sc aux premiers voisins est répulsive, tandis que pour les seconds voisins elle est attractive. Grâce aux développements basse température [69], nous montrerons plus tard que seules les interactions concernant les positions de seconds voisins interviennent alors dans le calcul des différentes grandeurs thermodynamiques. Par conséquent, il est important d'estimer correctement  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(2)}$  tandis que la valeur exacte de  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(1)}$  n'est pas aussi cruciale, les atomes Zr et Sc n'étant quasiment jamais en position de premiers voisins.

Afin d'obtenir l'énergie d'ordre aux seconds voisins  $\omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} = \varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(2)} - 1/2 \varepsilon_{\text{ZrZr}}^{(2)} - 1/2 \varepsilon_{\text{ScSc}}^{(2)}$ , nous avons fait un ajustement de l'énergie de 9 structures  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  différentes, toutes construites à partir de la structure  $\text{L1}_2$  : le sous-réseau majoritaire est uniquement occupé par des atomes Al tandis que le minoritaire est occupé par des atomes Zr ou Sc. L'ensemble de ces structures est présenté sur la figure 2.3. Pour chacun de ces composés  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ , l'énergie peut s'écrire comme la somme pondérée par  $x$  et  $(1-x)$  des énergies des structures  $\text{L1}_2$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  plus une correction due à l'interaction aux seconds voisins entre les atomes Zr et Sc. En particulier, l'interaction aux premiers voisins entre les atomes Zr et Sc n'intervient pas. Pour calculer *ab initio* ces énergies, les volumes sont relaxés mais pas la forme de la maille élémentaire ni les positions atomiques, cette relaxation n'étant pas faisable facilement avec un code FP-LMTO car il n'y a pas de calcul des forces permettant de guider la minimisation de l'énergie. Tous les composés ont une énergie légèrement plus basse que la moyenne pondérée des énergies de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  (Tab. 2.2). Il existe donc une interaction légèrement attractive entre deux atomes Zr et Sc en position de seconds voisins. Cette stabilisation des composés ordonnés  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  avait déjà été montrée par Xu et

**Tab. 2.2 :** Énergies de formation des composés  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  utilisés dans l’ajustement de l’énergie d’ordre aux seconds voisins  $\omega_{\text{ZrSc}}^{(2)}$ . Les états de référence utilisés pour définir ces énergies de formation sont les structures  $\text{L1}_2$  des composés binaires  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  :  $\Delta E(\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}) = E(\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}) - xE(\text{Al}_3\text{Zr}) - (1-x)E(\text{Al}_3\text{Sc})$ . Les différentes énergies sont calculées au volume d’équilibre  $V_0$  des composés considérés. Les structures de ces différents composés sont définies sur la figure 2.3.

		$V_0$ ( $\text{\AA}^3/\text{at.}$ )	$\Delta E$ (meV/at.)	
		ab initio	ab initio	Ising
$\text{Al}_3\text{Zr}$	$\text{L1}_2$	16.89	0.	0.
$\text{Al}_3\text{Zr}_{\frac{3}{4}}\text{Sc}_{\frac{1}{4}}$	$\text{L1}_{2\alpha}$	17.01	-1.90	-4.15
	$\text{L1}_{2\delta}$	17.01	-4.35	-4.15
	$\text{L1}_{2\epsilon}$	17.01	-2.45	-2.76
$\text{Al}_3\text{Zr}_{\frac{1}{2}}\text{Sc}_{\frac{1}{2}}$	$\text{L1}_{2a}$	17.09	-5.44	-8.30
	$\text{L1}_{2b}$	17.11	-8.16	-5.58
	$\text{L1}_{2c}$	17.10	-4.22	-2.72
$\text{Al}_3\text{Zr}_{\frac{1}{4}}\text{Sc}_{\frac{3}{4}}$	$\text{L1}_{2\alpha}$	17.19	-3.26	-4.15
	$\text{L1}_{2\delta}$	17.18	-6.67	-4.15
	$\text{L1}_{2\epsilon}$	17.19	-5.17	-2.76
$\text{Al}_3\text{Sc}$	$\text{L1}_2$	17.28	0.	0.

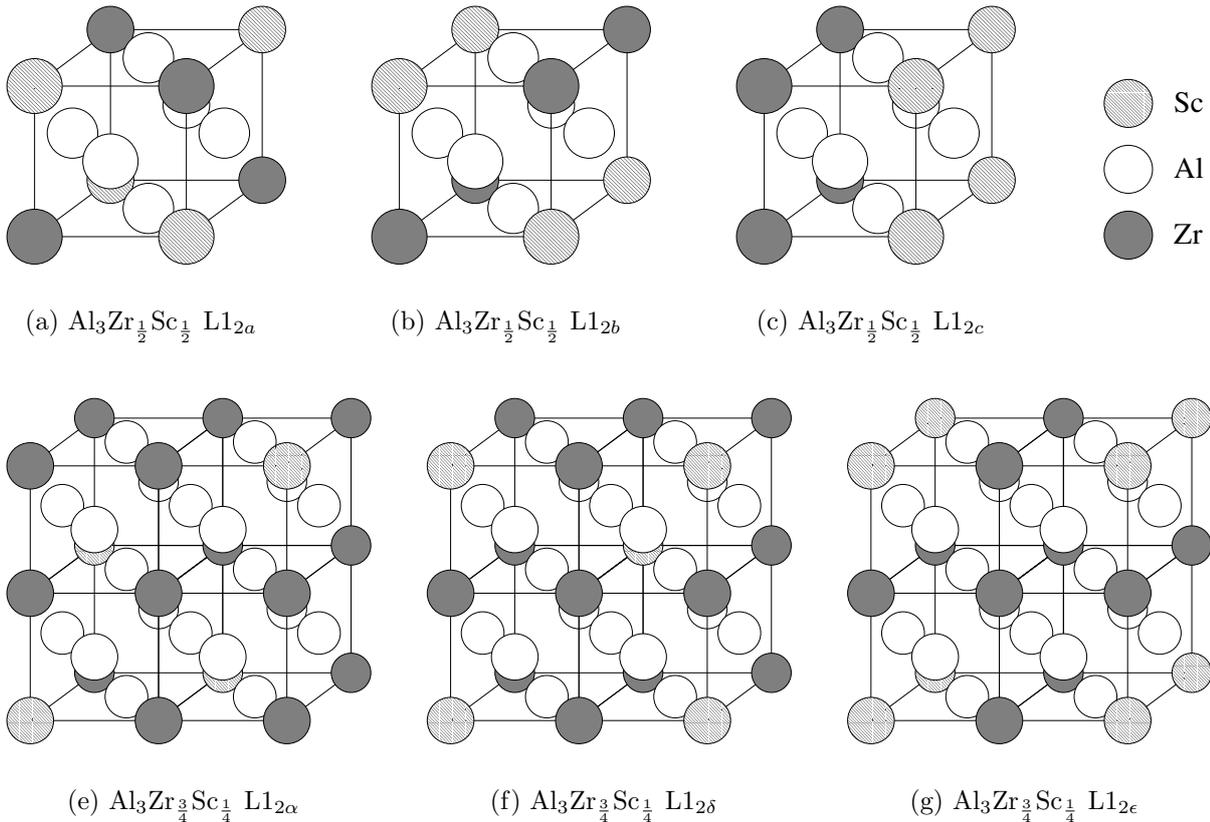
Freeman [81] qui avaient calculé ab initio (calcul ASA-LMTO dans l’approximation LDA) l’énergie de formation de  $\text{Al}_3\text{Zr}_{\frac{1}{2}}\text{Sc}_{\frac{1}{2}}$  pour la structure  $\text{L1}_{2c}$ . L’énergie qu’ils obtiennent ( $\Delta E = -31$  meV/at) est nettement plus basse que celle que nous avons calculée ( $\Delta E = -4.22$  meV/at). Ceci provient sans doute de l’approximation de potentiel sphérique utilisée dans leur calcul : pour obtenir des résultats quantitatifs, il est nécessaire de considérer également les composantes non sphériques du potentiel (calcul FP-LMTO) comme nous l’avons fait.

Il est intéressant de remarquer que les volumes d’équilibre prédits par les calculs ab initio (Tab 2.2) sont en bon accord avec ceux mesurés par Harada et Dunand [27], à savoir respectivement 17.27, 17.17 et 17.13  $\text{\AA}^3$  pour les composés  $\text{Al}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Al}_3\text{Zr}_{\frac{1}{4}}\text{Sc}_{\frac{3}{4}}$  et  $\text{Al}_3\text{Zr}_{\frac{1}{2}}\text{Sc}_{\frac{1}{2}}$ . Tous ces composés ordonnés ont des volumes atomiques très proches de celui de l’aluminium (16.59  $\text{\AA}^3$ ), ce qui montre que, pour le ternaire également, l’hypothèse de réseau rigide utilisée afin de modéliser la thermodynamique du système apparaît pleinement justifiée.

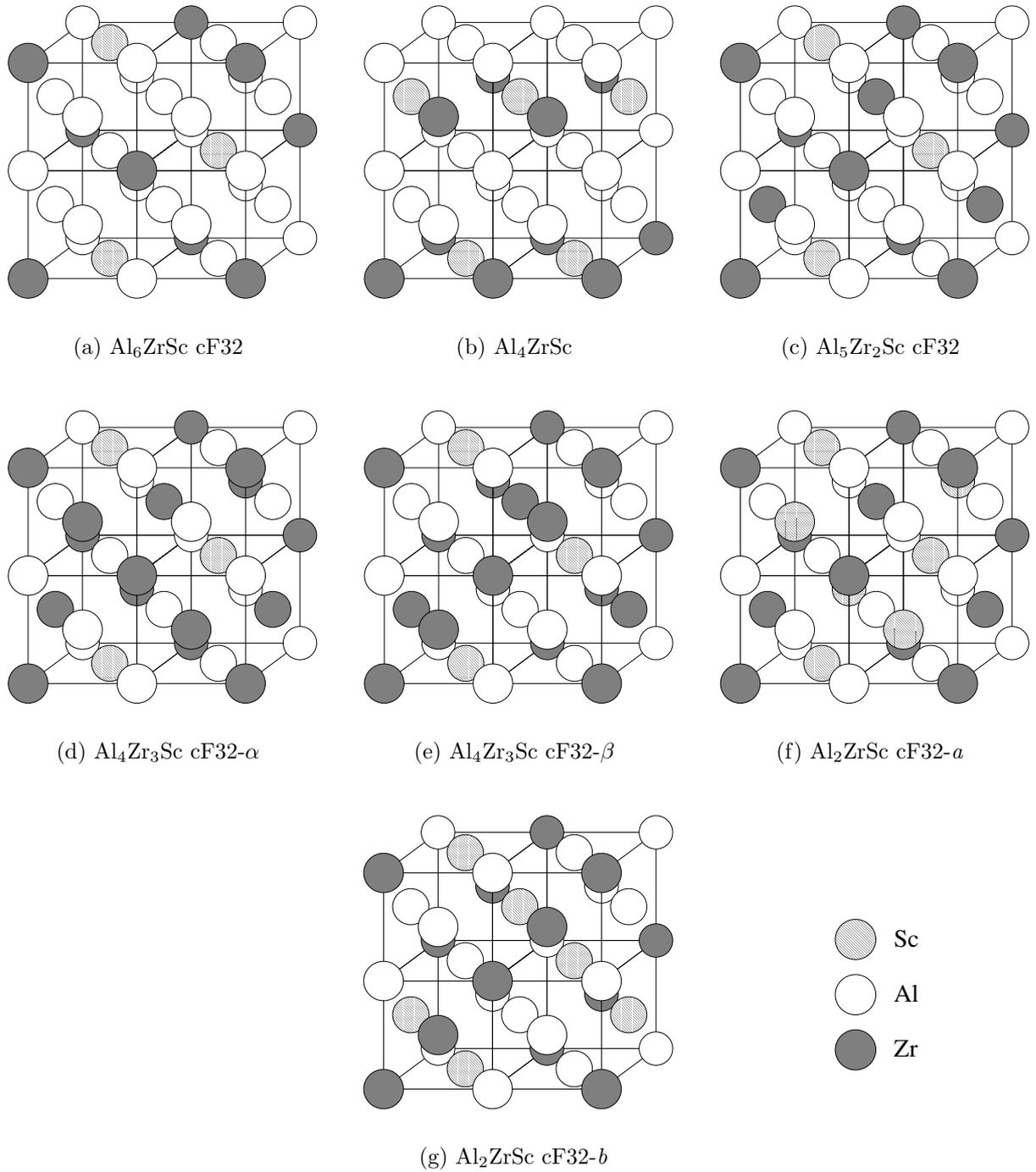
La projection de cette base de données d’énergies de formation sur un modèle d’Ising de façon à reproduire au mieux les calculs ab initio nous donne l’interaction effective  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(2)} = -2.77$  meV. Cette interaction, égale à l’énergie d’ordre à cause du choix  $\varepsilon_{\text{ZrZr}}^{(2)} = \varepsilon_{\text{ScSc}}^{(2)} = 0$ , est très faible. Ceci indique qu’énergétiquement il n’y a pas beaucoup de différence entre une paire de seconds voisins hétéro-atomique Zr-Sc et une paire homo-atomique Zr-Zr ou Sc-Sc, la première étant juste légèrement plus stable. La prise en compte de cette interaction en la considérant non nulle améliore sensiblement l’accord entre les calculs ab

initio et le modèle d'Ising (Tab. 2.2) puisque sans elle toutes les énergies de formation données par le modèle d'Ising seraient nulles. L'accord pourrait encore être amélioré en considérant des interactions allant au-delà des seconds voisins et pour des amas autres que des paires. Néanmoins, les énergies effectives associées sont encore plus faibles que  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(2)}$  et ne changent donc pas fondamentalement le comportement thermodynamique du système ternaire Al-Zr-Sc. C'est pourquoi nous ne les avons pas prises en compte.

Un autre ensemble de 8 composés ordonnés est utilisé pour ajuster l'énergie effective aux premiers voisins  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(1)}$  (Fig. 2.4). Les structures de ces composés sont choisies de façon à ne pas faire intervenir l'interaction aux seconds voisins entre les atomes Zr et Sc. Les énergies sont calculées au volume d'équilibre de Al obtenu par calcul ab initio ( $V_0 = 16.53 \text{ \AA}^3$ ), aucune relaxation n'étant autorisée. Ce choix est fait car, comme nous l'avons écrit précédemment, la valeur de l'interaction  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(1)}$  n'est pas aussi cruciale et le fait de n'effectuer aucune relaxation conduit à un calcul ab initio beaucoup plus rapide. L'ajustement d'un modèle d'Ising sur l'ensemble de ces énergies fournit l'énergie d'ordre  $\omega_{\text{ZrSc}}^{(1)} = 237 \text{ meV}$  correspondant à l'interaction effective  $\varepsilon_{\text{ZrSc}}^{(1)} = -611 \text{ meV}$ . La prise en compte de cette interaction permet de raisonnablement reproduire les énergies de



**Fig. 2.3 :** Composés ordonnés utilisés dans l'ajustement de l'énergie d'ordre aux seconds voisins  $\omega_{\text{ZrSc}}^{(2)}$ .



**Fig. 2.4 :** Composés ordonnés utilisés dans l'ajustement de l'énergie d'ordre  $\omega_{\text{ZrSc}}^{(1)}$ .

**Tab. 2.3 :** Énergies de formation  $\Delta E^{form}$  calculées ab initio et données par le modèle d’Ising pour les structures utilisées dans l’ajustement de l’énergie d’ordre aux premiers voisins  $\omega_{ZrSc}^{(1)}$ . Les états de références utilisés pour définir ces énergies de formation sont les structures c.f.c. de Al, Zr et Sc à leurs volumes d’équilibre, ceci afin d’être cohérent avec les énergies de cohésion utilisées pour paramétrer  $\varepsilon_{AlAl}^{(1)}$ ,  $\varepsilon_{ZrZr}^{(1)}$  et  $\varepsilon_{ScSc}^{(1)}$ . Par contre, les énergies des différents composés sont calculées au volume d’équilibre de Al ( $V_0 = 16.53\text{\AA}^3$ ). Tous ces composés sont définis sur la figure 2.4.

		$\Delta E^{form}$ (meV/at.)	
		ab initio	Ising
Al <sub>6</sub> ZrSc	cF32	-238	-193
Al <sub>4</sub> ZrSc		-184	-211
Al <sub>5</sub> Zr <sub>2</sub> Sc	cF32	-141	-152
Al <sub>5</sub> ZrSc <sub>2</sub>	cF32	-136	-121
Al <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> Sc	cF32- $\alpha$	5	-23
Al <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> Sc	cF32- $\beta$	15	-23
Al <sub>2</sub> ZrSc	cF32- $a$	12	62
Al <sub>4</sub> Zr <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub>	cF32- $b$	39	62
Al <sub>4</sub> ZrSc <sub>3</sub>	cF32- $\alpha$	23	29
Al <sub>4</sub> ZrSc <sub>3</sub>	cF32- $\beta$	56	29

formation calculées ab initio de l’ensemble des composés ordonnés (Tab. 2.2). L’énergie d’ordre associée étant largement positive, l’interaction entre un atome Zr et un Sc en position de premiers voisins est donc fortement répulsive.

Les calculs ab initio nous ont donc permis d’obtenir les deux interactions manquantes pour modéliser le comportement thermodynamique du système ternaire Al-Zr-Sc. Comme nous le verrons plus tard au paragraphe 4.2 où nous étudierons plus en détail la thermodynamique du système ternaire, les interactions ainsi obtenues conduisent bien à l’existence d’un composé  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$  de structure L1<sub>2</sub> où les atomes sur le sous-réseau minoritaire peuvent être indifféremment des atomes Zr ou Sc. À 0 K, il existe cependant une structure plus stable : il s’agit de la structure L1<sub>2a</sub> de  $Al_3Zr_{\frac{1}{2}}Sc_{\frac{1}{2}}$  (Fig. 2.3) qui autorise à n’avoir que des liaisons seconds voisins du type Zr-Sc, les plus favorables énergétiquement. Mais cette structure se déstabilise avec une augmentation de la température au profit du composé partiellement ordonné  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$  de structure L1<sub>2</sub>, la transition ayant lieu pour  $T \sim 70$  K. Aux températures qui nous intéressent, c’est-à-dire supérieures à la température ambiante, le modèle énergétique obtenu pour Al-Zr-Sc conduit donc bien à la précipitation du composé  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$  observé expérimentalement.

## 2.2.2 Description cinétique

Nous disposons donc à présent d'un jeu d'interactions permettant de décrire la thermodynamique des alliages Al-Zr-Sc au niveau atomique. À partir de ce modèle énergétique, le comportement cinétique de la solution solide est décrit à l'aide d'un mécanisme lacunaire thermiquement activé. Il nous faut donc tout d'abord inclure des lacunes dans la description thermodynamique de Al-Zr-Sc puis décrire les lois permettant d'obtenir les fréquences d'échange entre la lacune et ses premiers voisins.

### Interactions avec la lacune

Nous introduisons dans le modèle thermodynamique précédent (Éq. 2.7) des interactions avec la lacune, ces interactions permettant de considérer les relaxations aussi bien électroniques qu'atomiques autour de la lacune. Sans elles, l'énergie de formation de la lacune  $E_V^{for}$  dans un métal pur serait nécessairement égale à son énergie de cohésion, ce qui est en désaccord avec les données expérimentales. Ceci pourrait conduire à une mauvaise répartition des lacunes entre les différentes phases et par ce biais modifier les distributions de taille des précipités [57] ou également faire basculer le mécanisme de coalescence des précipités d'un mécanisme de condensation et évaporation des monomères à un mécanisme de coagulation [58,59]. En outre, ces interactions avec la lacune permettent de correctement reproduire l'énergie de liaison entre la lacune et le soluté, cette dernière grandeur influant également sur la cinétique. Il est par exemple possible d'obtenir un ralentissement de la cinétique de précipitation par un piégeage de la lacune dû à l'addition d'une impureté [56]. Les interactions entre lacunes et atomes sont donc nécessaires afin d'obtenir une description cinétique la plus correcte possible. Seules des énergies effectives avec les premiers voisins de la lacune sont introduites dans le modèle thermodynamique, ces énergies étant supposées nulles au-delà.

Pour Al et Zr, les énergies effectives  $\varepsilon_{AlV}^{(1)}$  et  $\varepsilon_{ZrV}^{(1)}$  sont obtenues à partir des énergies de formation de la lacune dans Al [82],  $E_V^{for}(Al) = 0.69$  eV, et Zr [83],  $E_V^{for}(Zr) = 2.07$  eV, grâce à la relation

$$E_V^{for}(A) = 12\varepsilon_{AV}^{(1)} - 6\varepsilon_{AA}^{(1)}. \quad (2.10)$$

Cette énergie de formation de la lacune correspond dans le cas de Zr à la structure hexagonale compacte et non à la structure c.f.c. . Comme ces structures, ayant le même environnement premiers voisins, sont très semblables, nous supposons que cette énergie de formation est la même dans les deux structures. Il est ensuite possible de la corriger pour tenir compte de la différence de volume d'équilibre entre Al et Zr. La correction apportée sur  $E_V^{for}(Zr)$  est de  $\sim 10\%$  et ne change pas véritablement l'interaction physique entre la lacune et les atomes Zr. Nous choisissons donc de négliger une telle correction.

Pour Sc, l'énergie effective  $\varepsilon_{ScV}^{(1)}$  est déduite de la mesure expérimentale [84] de l'énergie de liaison lacune - impureté Sc dans l'aluminium<sup>5</sup>,

$$E_{ScV}^{bin}(Al) = \varepsilon_{AlV}^{(1)} + \varepsilon_{AlSc}^{(1)} - \varepsilon_{ScV}^{(1)} - \varepsilon_{AlAl}^{(1)} = +0.35 \text{ eV à } 650 \text{ K}. \quad (2.11)$$

<sup>5</sup>Il n'est pas possible de comparer l'interaction ainsi obtenue avec celle déduite de l'énergie de formation de la lacune dans le scandium, aucune valeur expérimentale n'ayant été trouvée pour cette grandeur dans la littérature.

Pour le zirconium, nous ne disposons pas de la valeur expérimentale de  $E_{\text{ZrV}}^{\text{bin}}$  dans l'aluminium<sup>6</sup>, c'est pourquoi nous avons utilisé l'énergie de formation de la lacune dans Zr pur pour paramétrer  $\varepsilon_{\text{ZrV}}^{(1)}$ . En procédant ainsi, nous obtenons une énergie de liaison lacune - impureté Zr fortement négative ( $E_{\text{ZrV}}^{\text{bin}} = -0.276$  eV à 650 K) ce qui est en accord avec l'observation expérimentale [82, 86] concluant qu'il n'y a pas d'attraction (et donc peut-être répulsion) entre la lacune et Zr dans l'aluminium. Cette répulsion avec la lacune dans le cas de l'impureté Zr et cette attraction dans le cas de Sc semblent liées à la différence d'énergie de cohésion entre ces deux espèces, Zr ayant une énergie de cohésion beaucoup plus importante que Sc. Cela pourrait expliquer pourquoi la diffusion de Zr est si lente dans l'aluminium comparée à celle de Sc.

Cette même énergie de liaison avec la lacune dans l'aluminium a été calculée ab initio pour tous les éléments de transition [74]. Les auteurs obtiennent une interaction répulsive aussi bien dans le cas de Zr que de Sc, en contradiction donc avec la donnée expérimentale que nous avons utilisée pour obtenir l'interaction Sc-V. Le désaccord pourrait provenir des approximations utilisées dans ce calcul ab initio utilisant la méthode de la fonction de Green de Kohn-Korringa-Rostoker, en particulier la non prise en compte des relaxations atomiques et la considération dans le calcul uniquement des atomes premiers voisins du complexe soluté-lacune.

Nous utilisons également la valeur expérimentale de l'énergie de liaison de la bi-lacune dans l'aluminium,  $E_{2\text{V}}^{\text{bin}} = 0.2$  eV [82], afin d'obtenir l'interaction lacune-lacune,  $\varepsilon_{\text{VV}}^{(1)} = 2\varepsilon_{\text{AlV}}^{(1)} - \varepsilon_{\text{AlAl}}^{(1)} - E_{2\text{V}}^{\text{bin}}$ . Sans cette interaction ( $\varepsilon_{\text{VV}}^{(1)} = 0$ ), l'énergie de liaison de la bi-lacune serait trop basse, les bi-lacunes n'étant alors pas aussi stables qu'elles semblent l'être expérimentalement. Cependant, de récents calculs ab initio [87, 88] ont montré que les bi-lacunes seraient en fait instables dans l'aluminium, le comportement non Arrhenien observé expérimentalement pour la concentration de lacune dans l'aluminium étant dû à la contribution anharmonique des vibrations atomiques et non à la présence de bi-lacunes. Comme nos boîtes de simulation ne contiennent pas plus d'une lacune, ceci n'influence pas nos simulations de Monte Carlo cinétique et nous avons donc gardé l'interaction entre deux lacunes telle que choisie initialement. Par contre, cette interaction aura une influence si nous sommes obligés d'introduire plus d'une lacune dans la boîte de simulation afin de considérer un effet de piégeage de la lacune par les précipités, ou également si nous utilisons le même jeu de paramètres pour construire une approximation en champ moyen de notre modèle cinétique. Il faudra alors revoir le paramétrage de cette interaction.

---

<sup>6</sup>En réalité, Özbilen et Flower [85] ont déduit de mesures de résistivité une énergie de liaison  $E_{\text{ZrV}}^{\text{bin}} = 0.24 \pm 0.02$  eV correspondant à une attraction entre la lacune et les atomes Zr. Cependant, les alliages étudiés ayant une composition nominale en zirconium supérieure à la limite de solubilité, le zirconium précipite et sa composition dans la solution solide varie avec la température de trempe. L'influence sur la résistivité de cette variation de la composition en Zr n'a pas été prise en compte alors qu'elle n'a pas de raison d'être moins importante que l'influence provenant d'un possible piégeage des lacunes sur le soluté. Cette valeur expérimentale apparaît par conséquent douteuse. Notons que Simon [86] en étudiant des alliages moins concentrés n'a pas été gêné par une possible variation de la concentration en zirconium de la solution solide et déduit alors de ses mesures de résistivité qu'il n'y a pas de piégeage des lacunes sur les atomes Zr.

### Barrières de migration

La cinétique de l'alliage est décrite grâce au saut d'une lacune avec un de ses douze atomes premiers voisins. La fréquence d'échange de la lacune avec un voisin de type  $A$  ( $A \equiv \text{Al, Zr ou Sc}$ ) est une grandeur thermiquement activée,

$$W_{A-v} = \nu_A \exp\left(-\frac{E_A^{act}}{kT}\right), \quad (2.12)$$

où  $\nu_A$  est la fréquence d'attaque de l'atome de type  $A$  et  $E_A^{act}$  est la barrière d'énergie à franchir pour amener un atome  $A$  de sa position stable à la position de col.  $E_A^{act}$  est obtenue comme la différence entre la contribution  $e_A^{sp}$  de l'atome  $A$  à l'énergie en position de col et la somme des liaisons à couper pour réaliser l'échange entre la lacune et l'atome  $A$  [89],

$$E_A^{act} = e_A^{sp} - \sum_j \varepsilon_{Vj}^{(1)} - \sum_{j \neq V} \varepsilon_{Aj}^{(1)} - \sum_j \varepsilon_{Aj}^{(2)}. \quad (2.13)$$

La contribution de l'atome  $A$  à l'énergie en position de col,  $e_A^{sp}$ , peut dépendre de l'environnement autour de la position de col, tout comme la fréquence d'attaque  $\nu_A$  [57, 61]. Cependant, comme nous ne disposons pas de suffisamment d'information pour savoir si c'est le cas ou non dans Al-Zr-Sc, nous avons considéré ces deux paramètres comme ne dépendant que de l'espèce atomique qui s'échange avec la lacune.

Pour décrire la cinétique du ternaire Al-Zr-Sc, nous devons donc ajuster six paramètres : les contributions aux énergies en position de col  $e_{\text{Al}}^{sp}$ ,  $e_{\text{Zr}}^{sp}$  et  $e_{\text{Sc}}^{sp}$ , ainsi que les fréquences d'attaque  $\nu_{\text{Al}}$ ,  $\nu_{\text{Zr}}$  et  $\nu_{\text{Sc}}$ . Ces grandeurs sont ajustées de façon à reproduire les valeurs expérimentales du coefficient d'auto-diffusion de l'aluminium [90] et des coefficients de diffusion des impuretés Zr [90, 91] et Sc [92] dans Al,

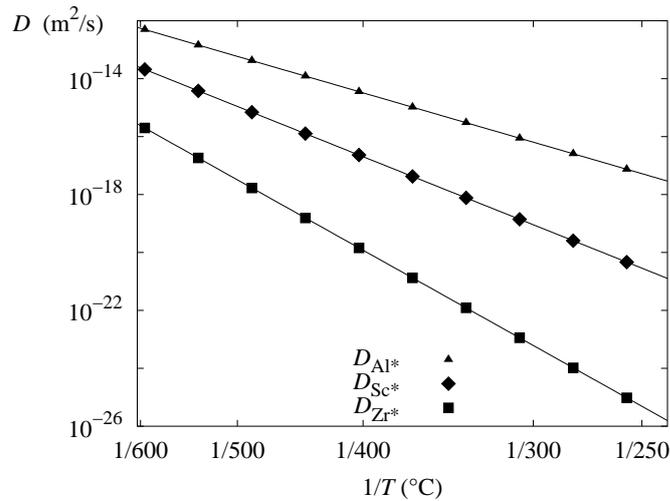
$$\begin{aligned} D_{\text{Al}^*} &= 0.173 \times 10^{-4} \exp(-1.30 \text{ eV}/kT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \\ D_{\text{Zr}^*} &= 728 \times 10^{-4} \exp(-2.51 \text{ eV}/kT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \\ D_{\text{Sc}^*} &= 5.31 \times 10^{-4} \exp(-1.79 \text{ eV}/kT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Les variations avec la température de ces coefficients sont représentées sur la figure 2.5.

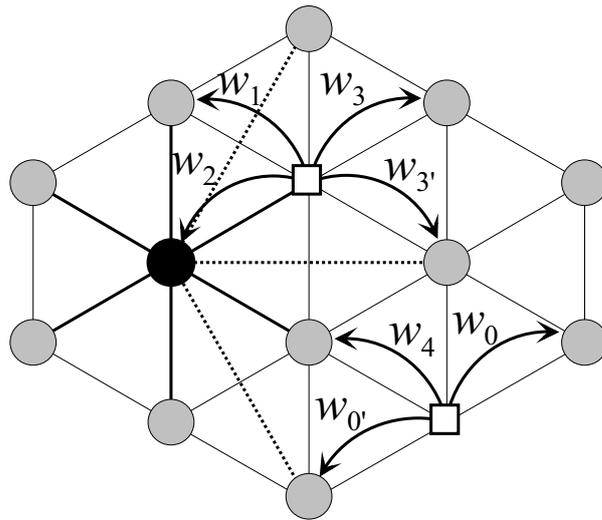
**Tab. 2.4 :** Paramètres cinétiques : contributions à l'énergie en position de col et fréquences d'attaque des différents types d'atome.

$e_{\text{Al}}^{sp}$	=	-8.219 eV	$\nu_{\text{Al}}$	=	$1.36 \times 10^{14}$ Hz
$e_{\text{Zr}}^{sp}$	=	-11.464 eV	$\nu_{\text{Zr}}$	=	$9 \times 10^{16}$ Hz
$e_{\text{Sc}}^{sp}$	=	-9.434 eV	$\nu_{\text{Sc}}$	=	$4 \times 10^{15}$ Hz

L'ajustement des paramètres cinétiques est effectué grâce au modèle à « 5 fréquences de saut » [93–95]. Ce modèle permet de relier le coefficient de diffusion de traceur à dilution infinie pour un réseau c.f.c. aux fréquences d'échange de la lacune avec ses voisins lorsqu'elles ne dépendent que de leur environnement premier voisin. Ceci n'est pas tout



**Fig. 2.5 :** Diagramme d'Arrhenius du coefficient  $D_{\text{Al}^*}$  d'auto-diffusion de l'aluminium et des coefficients de diffusion  $D_{\text{Zr}^*}$  et  $D_{\text{Sc}^*}$  des impuretés Zr et Sc dans Al.



**Fig. 2.6 :** Définition des différentes fréquences d'échange de la lacune pour le modèle à « 5 fréquences de saut ». Les traits épais repèrent les sites premiers voisins du soluté et les traits pointillés les seconds voisins.

à fait le cas dans notre modèle atomique puisqu'il y a une interaction non nulle aux seconds voisins entre les atomes de soluté et le solvant. De ce fait, la lacune possède deux fréquences différentes pour s'échapper d'un site premier voisin de l'impureté (Fig. 2.6) :  $W_{3'}$  si le site d'arrivée est second voisin de l'impureté (2/7 des cas) et  $W_3$  si le site d'arrivée est quelconque (5/7 des cas). De même, la fréquence de saut de la lacune dans le solvant pur se dédouble en  $W_{0'}$  et  $W_0$  suivant que le site d'arrivée est second voisin de l'impureté ou quelconque. Cette différence intervient au niveau du calcul du facteur de

corrélation  $f_{X^*}$  de la diffusion du soluté et, comme nous n'en avons pas tenu compte dans l'application du modèle, ceci explique pourquoi le coefficient de diffusion donné par ce modèle diffère parfois légèrement de celui extrapolé des simulation Monte Carlo (§2.4.1), cette faible différence étant facilement prise en compte en renormalisant les échelles de temps des simulations (§2.3.4). Une expression exacte du coefficient de diffusion dans le cas de fréquences d'échange dépendant de l'environnement premier et second voisin de la lacune a été obtenue par Okamura et Allnatt [96]. Cependant, dans le cadre d'une procédure d'ajustement des paramètres cinétiques du modèle atomique, nous préférons utiliser l'expression plus simple donnée par le modèle à 5 fréquences de saut.

Avec ces limites du modèle à « 5 fréquences de saut » en tête, le coefficient de diffusion du soluté peut alors s'écrire sous la forme

$$D_{X^*} = a^2 f_{X^*} \exp\left(-\frac{(E_V^{for} - E_{XV}^{bin})}{kT}\right) W_2(T), \quad (2.14)$$

$W_2(T)$  étant la fréquence d'échange entre la lacune et le soluté (Fig. 2.6) et  $a = 4.032 \text{ \AA}$  le paramètre de maille de l'aluminium. Dans le modèle atomique présenté précédemment, ce coefficient de diffusion s'exprime en fonction des paramètres cinétiques par

$$D_{X^*} = a^2 f_{X^*} \nu_X \exp\left(-\frac{(e_X^{sp} - 5\varepsilon_{AlAl}^{(1)} - 12\varepsilon_{AlX}^{(1)} - 6\varepsilon_{AlX}^{(2)})}{kT}\right). \quad (2.15)$$

Lors de la procédure d'ajustement, le facteur de corrélation  $f_{X^*}$  a été supposé comme étant égal à 1 et nous avons vérifié a posteriori que cette hypothèse est raisonnable. Quant au coefficient de diffusion du solvant, il est donné par

$$\begin{aligned} D_{Al^*} &= a^2 f_0 \exp\left(-\frac{E_V^{for}}{kT}\right) W_0(T) \\ &= a^2 f_0 \nu_{Al} \exp\left(-\frac{(e_{Al}^{sp} - 17\varepsilon_{AlAl}^{(1)})}{kT}\right), \end{aligned} \quad (2.16)$$

avec  $f_0 = 0.78145$  pour un réseau c.f.c. .

Les paramètres cinétiques obtenus par le biais de cette procédure d'ajustement sont présentés dans le tableau 2.4. Nous disposons ainsi d'un modèle atomique complet reproduisant de façon quantitative le comportement thermodynamique des alliages Al-Zr-Sc, en particulier les limites de solubilité de Zr et Sc dans Al et les énergies de formation des composés ordonnés, ainsi que leur comportement cinétique, les coefficients de diffusion des différentes espèces atomiques étant correctement reproduits. Nous allons à présent voir comment ce modèle atomique est utilisé pour étudier les cinétiques de précipitation.

## 2.3 Simulations de Monte Carlo cinétique

Le modèle atomique a été implémenté dans les simulations de Monte Carlo cinétique en utilisant l'algorithme à temps de résidence. Pour pouvoir être utilisé pour étudier les cinétiques de précipitation de Zr et Sc dans l'aluminium, il nous faut avant tout définir les grandeurs physiques qui pourront être « mesurées » au cours de ces simulations et seront utiles au suivi de l'évolution de la précipitation. En outre, l'échelle de temps déduite de l'algorithme à temps de résidence nécessite d'être adaptée pour tenir compte de la

différence de concentration de lacune dans les simulations avec celle expérimentale ainsi que des effets de piégeage de la lacune sur le soluté. Enfin, comme les solutés Zr et Sc diffusent beaucoup moins vite que le solvant Al, l'algorithme doit nécessairement être accéléré afin de pouvoir être utilisé pour simuler des temps de recuit suffisamment longs et également des solutions solides pas trop fortement sursaturées.

### 2.3.1 Cinétiques de précipitation

Afin de pouvoir suivre la cinétique de précipitation, nous devons définir un certain nombre de grandeurs permettant de mesurer de manière quantitative l'évolution de la décomposition d'une solution solide sursaturée. Pour ce faire, nous utilisons les paramètres d'ordre à courte distance et nous arrêtons un critère permettant de déterminer si un atome appartient ou non à la phase précipitée de structure  $L1_2$ .

Les paramètres d'ordre à courte distance de Warren-Cowley [69] permettent de suivre l'évolution globale des cinétiques de précipitation au cours des simulations Monte Carlo. Ils peuvent être définis aussi bien pour les premiers voisins que pour les seconds. Néanmoins, le paramètre d'ordre à courte distance correspondant aux atomes premiers voisins évolue trop rapidement pour être vraiment significatif de l'état de précipitation dans la boîte de simulation : à cause de la très forte répulsion entre atomes de soluté en position de premiers voisins, dans les tout premiers instants de la simulation, les atomes de soluté s'entourent d'atomes Al et une fois cet équilibre local atteint pour les atomes premiers voisins le paramètre d'ordre à courte distance correspondant n'évolue plus. Au contraire, le paramètre d'ordre à courte distance pour les seconds voisins évolue tout au long de la cinétique de précipitation. Pour une solution solide de composition nominale  $x_X^0$  ( $X \equiv \text{Sc}$  ou/et Zr), ce paramètre d'ordre peut être défini par

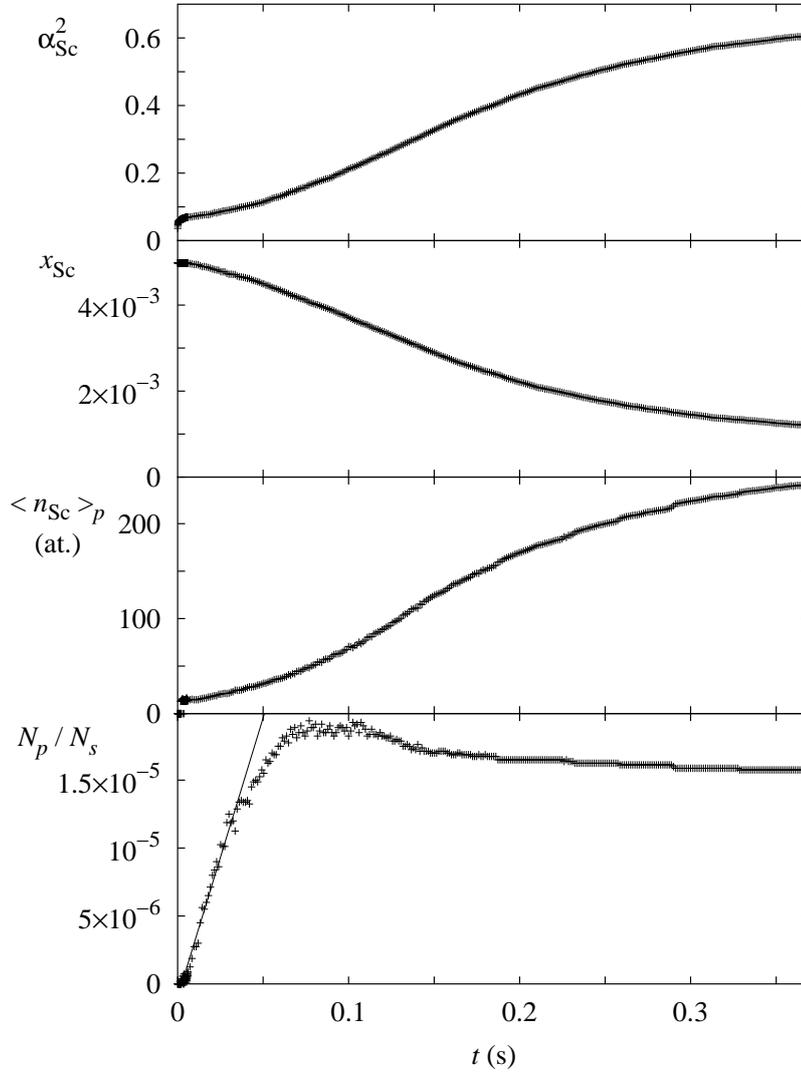
$$\alpha_X^2 = \frac{\langle p_n^X \rangle_{X,2} - x_X^0}{1 - x_X^0}, \quad (2.17)$$

$\langle p_n^X \rangle_{X,2}$  correspondant à la moyenne des nombres d'occupation  $p_n^X$  sur tous les sites seconds voisins d'un atome de soluté. Pour une solution parfaitement aléatoire (état initial des simulations)  $\alpha_X^2 = 0$ , tandis que pour la structure  $L1_2$   $\alpha_X^2 = 1$ .

Ce paramètre d'ordre à courte distance permet donc de suivre l'évolution de la cinétique de précipitation mais il n'autorise pas réellement à quantifier celle-ci en termes de nombre de précipités à apparaître, de taille moyenne des précipités et d'appauvrissement de la solution solide. Pour pouvoir le faire, il nous faut tout d'abord nous donner une règle permettant pour chaque atome de décider si celui-ci appartient à la solution solide ou à un précipité. Comme d'après les diagrammes de phases, la stœchiométrie de la phase  $L1_2$  qui précipite correspond presque parfaitement à  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ , nous nous contentons d'imposer un critère pour les atomes de soluté et pour chaque soluté appartenant à un précipité  $L1_2$  nous considérons que trois atomes Al appartiennent au même précipité. Les atomes Zr et Sc sont considérés comme appartenant à un amas de structure  $L1_2$  si tous leurs premiers voisins sont des atomes Al et au moins un de leurs seconds voisins est un atome de soluté. Ce critère s'applique aux dimères et plus gros amas. Tous les atomes qui n'appartiennent pas à de tels amas sont considérés comme étant des monomères. En outre, seulement les



**Fig. 2.7** : Simulation Monte Carlo de la précipitation de  $\text{Al}_3\text{Sc}$  pour une solution solide d'aluminium sursaturée de composition nominale  $x_{\text{Sc}}^0 = 0.5$  at.% à  $T = 500^\circ\text{C}$ . La boîte de simulation comporte  $8 \times 10^6$  sites. Seuls les atomes Sc appartenant à des précipités  $\text{L}_{12}$  stables sont représentés, la taille critique utilisée étant  $n_{\text{Sc}}^* = 13$ . Les atomes en rouge (sombres) ont 6 atomes Sc en position de seconds voisins et ceux en jaune (clairs) en ont un seul.



**Fig. 2.8 :** Cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Sc}$  pour une solution solide d'aluminium de composition nominale  $x_{\text{Sc}}^0 = 0.5$  at.% à  $T = 500^\circ\text{C}$  correspondant à la simulation représentée Fig. 2.7 : de bas en haut, évolution en fonction du temps du nombre  $N_p$  de précipités présents dans la boîte (normalisé par la taille  $N_s$  de la boîte), de la taille moyenne  $\langle n_{\text{Sc}} \rangle_p$  de ces précipités, de la concentration  $x_{\text{Sc}}$  en Sc de la solution solide et du paramètre d'ordre à courte distance  $\alpha_{\text{Sc}}^2$  pour les seconds voisins. La taille critique utilisée pour différencier les précipités des amas sous-critiques est  $n_{\text{Sc}}^* = 13$ .

amas  $L1_2$  plus grands qu'une certaine taille critique  $n_X^*$  sont considérés comme étant des précipités. Cette taille critique, prise égale à celle donnée par la théorie classique de germination, sera plus clairement définie au chapitre 3.4. Les amas plus petits que cette taille critique ne sont pas stables et ils se redissolvent. Par conséquent, les atomes appartenant à de tels amas sont considérés comme appartenant à la solution solide. Avec ces critères, nous pouvons donc mesurer au cours des simulations Monte Carlo le nombre de précipités stables ainsi que leur taille moyenne. Quant à la solution solide, sa concentration instantanée est alors définie par

$$x_X = \sum_{n_X=1}^{n_X^*} n_X C_{n_X}, \quad (2.18)$$

$C_{n_X}$  étant le nombre d'amas  $L1_2$  qui contiennent  $n_X$  atomes de soluté normalisé par le nombre de sites du réseau, *i.e.* la probabilité instantanée d'observer un tel amas dans la boîte de simulation.

Avec ces critères, il est à présent possible de suivre l'évolution de la cinétique de précipitation au cours des simulations Monte Carlo. Ainsi, la figure 2.7 représente l'ensemble des atomes de scandium appartenant à la phase précipitée à différents instants de la cinétique de précipitation d'une solution solide de composition nominale  $x_{Sc}^0 = 0.5$  at.% à  $T = 500^\circ\text{C}$ . Dans un premier temps le nombre d'amas présents dans la boîte de simulation augmente puis ces amas croissent. Ceci apparaît plus clairement sur la figure 2.8 qui représente pour cette même simulation l'évolution du nombre de précipités et de leur taille. On distingue un premier stade de germination où la densité de précipité augmente linéairement. La pente de la droite associée permet de mesurer le flux stationnaire de germination. Puis vient un stade de croissance où cette même densité reste à peu près constante tandis que la taille des amas augmente et enfin un stade de coalescence où cette densité chute, les amas continuant à croître. Tout au cours de cette cinétique, la concentration de la solution solide diminue tandis que le paramètre d'ordre à courte distance  $\alpha_{Sc}^2$  augmente. Quelles que soient la sursaturation et la température considérées pour les systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc, ce scénario demeure inchangé, seuls les amplitudes des variations et les intervalles de temps associés évoluant. Par contre, la cinétique de précipitation devient beaucoup plus riche dès qu'il s'agit du ternaire et nous y consacrerons un chapitre entier ultérieurement.

### 2.3.2 Échelle de temps et piégeage de la lacune

Dans l'algorithme à temps de résidence que nous utilisons, l'incrément de temps correspondant à un pas Monte Carlo est obtenu en prenant l'inverse de la somme des fréquences de transition pour l'ensemble des événements réalisables, c'est-à-dire dans le cas d'un mécanisme cinétique d'échange lacunaire la somme des fréquences d'échange de la lacune avec ses douze premiers voisins. L'échelle de temps correspondant à une simulation est ensuite obtenue en sommant l'ensemble de ces incréments de temps. Néanmoins, nous imposons à la boîte de simulation de ne contenir qu'une seule lacune. La concentration de lacune dans nos simulations est donc fixe et diffère de la concentration expérimentale ce qui fausse les échelles de temps obtenues.

Il est possible d'effectuer des simulations Monte Carlo avec une concentration variable de lacunes en introduisant dans la boîte de simulation une source et un puits de lacune [53, 54] de façon à ce que le nombre de lacunes présentes dans la boîte de simulation s'adapte automatiquement à la concentration réelle. Ceci peut être intéressant afin de reproduire les effets dus aux cinétiques de formation de défauts lorsque leurs concentrations évoluent sur des temps du même ordre de grandeur que ceux de la précipitation. L'introduction d'une source et d'un puits de lacune devient également nécessaire lorsque les lacunes sont piégées à l'intérieur des précipités car dans ce cas il n'y a plus de lacune présente dans la solution solide pour faire évoluer le système.

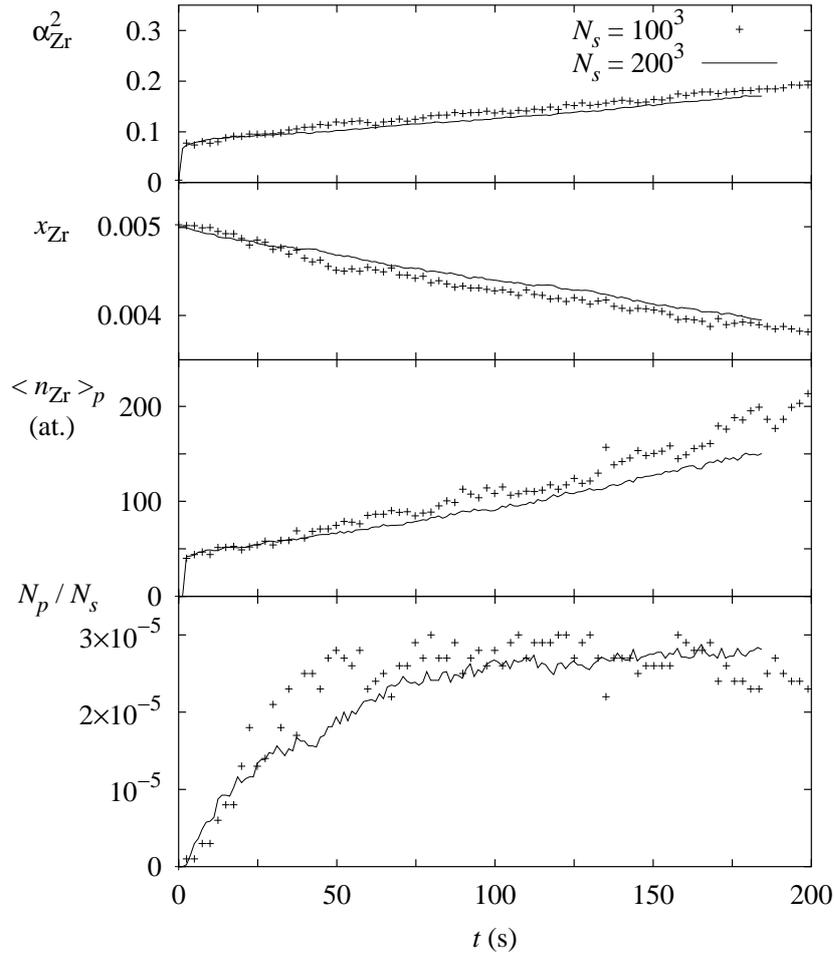
Ceci n'est pas le cas ici : même s'il y a une forte attraction entre la lacune et Sc, la lacune ne diffuse pas à l'intérieur des précipités. Le seul effet de fixer la concentration de lacune à une valeur différente de la concentration expérimentale est de modifier les échelles de temps. Par rapport aux températures considérées ( $T \geq 450^\circ\text{C}$ ) et aux tailles de boîte utilisées ( $N_s = 100^3$  ou  $200^3$ ), la concentration  $C_V^{MC}$  de lacune dans nos simulations Monte Carlo est plus faible que la concentration de lacune expérimentale,  $C_V^{exp}$ . De ce fait, la diffusion de tous les atomes dans nos simulations s'en trouve ralentie. Afin de corriger ce ralentissement de la cinétique, il nous faut multiplier les échelles de temps par un facteur correctif égal au rapport  $C_V^{MC}/C_V^{exp}$ . En outre, la concentration expérimentale connue est la concentration de lacunes dans l'aluminium pur  $C_V^{exp}(\text{Al})$ . Par conséquent, la concentration de lacunes calculée dans les simulations Monte Carlo pour renormaliser l'échelle de temps doit également correspondre à celle dans l'aluminium pur. Pour les solutions faiblement concentrées en soluté, on peut considérer que cette concentration est donnée par  $C_V^{MC}(\text{Al}) = 1/[N_s(1 - 13x_X^0)]$  si on suppose que tous les sites qui ne sont pas occupés par un atome de soluté ou bien ne sont pas premiers voisins d'un atome de soluté correspondent à de l'aluminium pur. Cette définition de la concentration de lacune dans l'aluminium pur n'est formellement correcte que pour une solution solide aléatoire dans la limite diluée. Cependant, les concentrations des solutions solides que nous avons étudiées étant suffisamment faibles, nous avons supposé que cette expression restait valable pour des solutions solides faiblement concentrées. L'incrément de temps « réel » correspondant à un événement Monte Carlo est donc donné par

$$\Delta t = \frac{1}{N_s(1 - 13x_X^0)C_V^{exp}(\text{Al})} \frac{1}{\sum_{A=1}^{12} W_{A-V}}, \quad (2.19)$$

$W_{A-V}$  étant la fréquence d'échange de la lacune avec un de ses douze voisins (Éq. 2.12).

Afin de tenir compte du piégeage de la lacune par les atomes de soluté, l'échelle de temps est obtenue en sommant seulement les incréments de temps correspondant à des configurations où la lacune se trouve dans l'aluminium pur, c'est-à-dire où la lacune a uniquement des atomes Al comme premiers voisins. Cette méthode est équivalente à celle employée par Le Bouar et Soisson [57] qui calculent la fraction du temps passé par la lacune dans le solvant puis multiplient par cette fraction l'échelle de temps obtenue par sommation de tous les incréments de temps.

Nous avons vérifié que cette concentration effective de lacunes dans les simulations Monte Carlo différente de la valeur physique n'affecte pas les cinétiques de précipitation obtenues en effectuant des simulations pour des tailles de boîte différentes et donc pour



**Fig. 2.9** : Influence de la taille de boîte  $N_s$  et donc de la concentration de lacune  $C_V^{MC}$  sur la cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  au cours d'une simulation Monte Carlo d'un recuit à  $450^\circ\text{C}$  pour une solution solide d'aluminium de concentration nominale  $x_{\text{Zr}}^0 = 0.5 \text{ at.}\%$ .

des valeurs différentes de  $C_V^{MC}$ . Ainsi, pour le recuit d'une solution solide de concentration nominale  $x_{\text{Zr}}^0 = 0.5 \text{ at.}\%$  à  $450^\circ\text{C}$ , nous avons effectué deux simulations avec une boîte contenant  $100^3$  sites et une avec une boîte contenant  $200^3$  sites. Aux fluctuations près, les cinétiques de précipitation obtenues pour chaque simulation sont tout à fait similaires (Fig. 2.9) indiquant ainsi que, comme prévu, la concentration de lacune n'a d'autre influence que de jouer sur l'échelle de temps. De même pour le système Al-Sc, où l'interaction soluté-lacune est attractive, les cinétiques ne sont aucunement modifiées lorsque les simulations sont effectuées sur des tailles de boîte différentes.

### 2.3.3 Solutions solides diluées

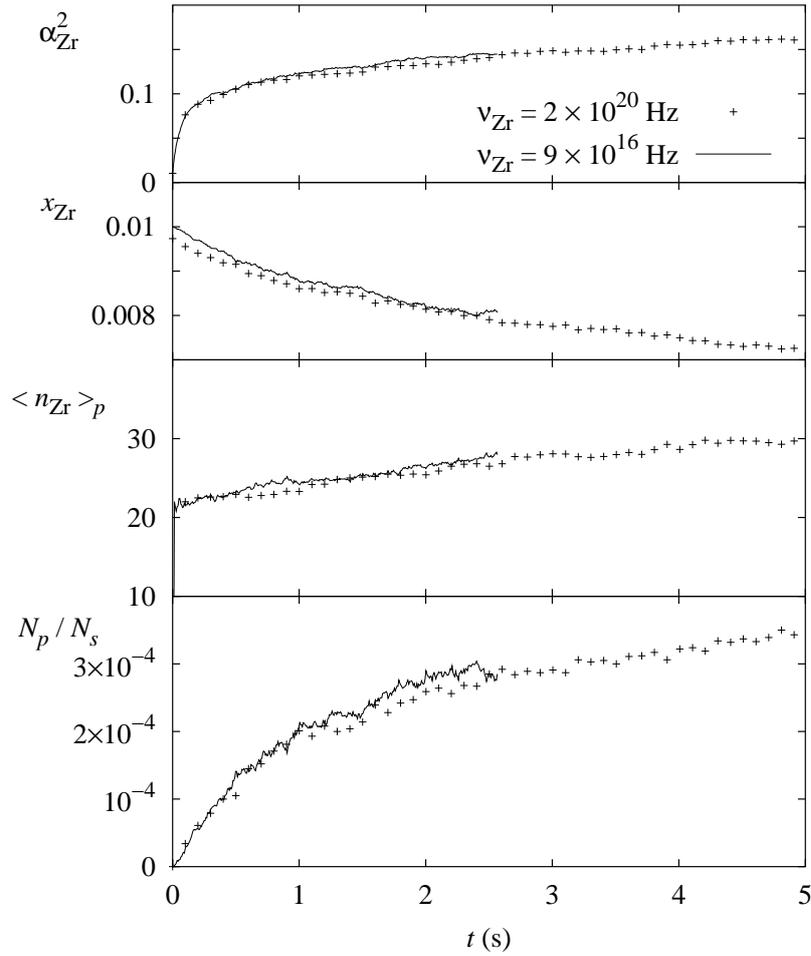
Les systèmes étudiés par simulations Monte Carlo sont des solutions solides faiblement concentrées, la concentration maximale que nous avons considérée étant  $x_X^0 = 2$  at.%. Il est possible de tirer parti de cette spécificité pour accélérer l'algorithme de Monte Carlo cinétique [97]. En effet, pour la plupart des configurations, la lacune se trouve dans l'aluminium pur, c'est-à-dire que ses fréquences d'échange avec ses douze premiers voisins ne sont pas influencées par la présence de soluté. Elles sont donc connues a priori puisque toutes égales à la fréquence d'échange de la lacune dans l'aluminium pur. Par conséquent, elles n'ont pas besoin d'être calculées, tout comme l'incrément de temps correspondant à cette configuration. Quant au mouvement de la lacune dans une telle configuration, il s'apparente à une marche aléatoire.

Dans le modèle cinétique présenté précédemment, ceci est le cas si l'ensemble des douze premiers voisins de la lacune sont des atomes Al et si aucun de ces douze atomes n'a d'atome de soluté en position de premiers ou seconds voisins. Les sites correspondant à de telles configurations peuvent être détectés en début de configuration et les tableaux correspondant nécessitent d'être réactualisés seulement lorsque la lacune s'échange avec un atome de soluté. Pour des concentrations  $0.5 \text{ at.}\% \leq x_X^0 \leq 1 \text{ at.}\%$ , l'algorithme est ainsi accélérée d'un facteur  $\sim 2$ . Ceci nous permet donc de simuler plus facilement des faibles sursaturations de la solution solide.

### 2.3.4 Renormalisation des échelles de temps

Afin d'accélérer la cinétique de précipitation, nous avons augmenté les coefficients de diffusion de Zr et Sc en prenant une valeur plus grande pour les fréquences d'attaque  $\nu_{Zr}$  et  $\nu_{Sc}$  que celles déduites de notre procédure d'ajustement (Tab 2.4). Ceci peut être fait tant que les effets de corrélation avec la lacune sur la diffusion du soluté ne deviennent pas trop importants. Au-delà d'une certaine valeur, le gain obtenu sur la fréquence d'échange entre le soluté et la lacune est annulé par le facteur de corrélation qui tend vers 0 si bien que le coefficient de diffusion n'augmente plus.

Cette augmentation des fréquences d'attaque et donc des coefficients de diffusion de Zr et Sc a pour effet de modifier l'échelle de temps. On en tient compte en multipliant le temps des simulations Monte Carlo par le rapport du coefficient de diffusion mesuré dans les simulations avec celui expérimental,  $D_{X^*}^{MC}/D_{X^*}^{exp}$ . Nous avons vérifié que cette fréquence d'attaque n'avait pas d'autre effet en effectuant quelques simulations pour les systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc avec les coefficients de diffusion accélérés et réels. Une fois les échelles de temps renormalisées à leurs valeurs correctes, on n'observe aucune différence entre les deux cinétiques. Ceci apparaît clairement sur la figure 2.10 où deux cinétiques de précipitation d'une solution solide à 450°C de composition nominale  $x_{Zr}^0 = 1$  at.% sont comparées. L'une a été obtenue avec la fréquence d'attaque  $\nu_{Zr} = 9 \times 10^{16}$  Hz déduite de notre procédure d'ajustement et la seconde avec la fréquence  $\nu_{Zr}^{MC} = 2 \times 10^{20}$  Hz. Dans le premier cas, le facteur de corrélation et le coefficient de diffusion de Zr obtenus grâce au modèle à « 5 fréquences de saut » sont  $f_{Zr^*} = 0.998$  et  $D_{Zr^*} = 2.34 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ , et dans le second cas  $f_{Zr^*} = 0.158$  et  $D_{Zr^*} = 1.66 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ . La cinétique a donc pu être accéléré d'un facteur 700 sans que le résultat en soit modifié.



**Fig. 2.10 :** Influence de la fréquence d'attaque  $\nu_{Zr}$  sur la cinétique de précipitation de  $Al_3Zr$  au cours d'une simulation Monte Carlo d'un recuit à  $450^\circ C$  pour une solution solide d'aluminium de concentration nominale  $x_{Zr}^0 = 1$  at.%. La fréquence d'attaque  $\nu_{Zr} = 2 \times 10^{20}$  Hz conduit au coefficient de diffusion  $D_{Zr^*} = 1.66 \times 10^{-16}$   $m^2/s$  et  $\nu_{Zr} = 9 \times 10^{16}$  Hz à  $D_{Zr^*} = 2.34 \times 10^{-19}$   $m^2/s$ .

Pour les simulations dans le système ternaire Al-Zr-Sc, il est possible également d'accélérer les cinétiques de précipitation en augmentant les coefficients de diffusion de Zr et Sc via les fréquences d'attaque  $\nu_{Zr}$  et  $\nu_{Sc}$ . Néanmoins, il faut faire attention à accélérer autant le zirconium que le scandium, c'est-à-dire qu'il faut veiller à avoir les rapports  $D_{Zr^*}^{MC}/D_{Zr^*}^{exp}$  et  $D_{Sc^*}^{MC}/D_{Sc^*}^{exp}$  égaux. Si c'est le cas, là encore il suffit de multiplier les échelles de temps déduites des simulations Monte Carlo par ce facteur unique pour obtenir le temps réel. Les cinétiques s'en trouvent inchangées.

## 2.4 Diffusion dans la solution solide

Avant d'utiliser les simulations Monte Carlo pour étudier plus en détail dans les deux prochains chapitres la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Zr-Sc, nous nous intéressons à la diffusion dans la solution solide. Ceci permet de vérifier dans un premier temps que les coefficients de diffusion à dilution infinie déduits du modèle atomique correspondent bien aux valeurs expérimentales bien que le modèle à « cinq fréquences de saut » utilisé dans la procédure d'ajustement soit approché de par la portée des interactions. En outre, le zirconium et le scandium possédant une interaction différente avec la lacune, il est intéressant de regarder si cela conduit à des propriétés de diffusion distinctes. Enfin, la rationalisation des simulations Monte Carlo à l'aide de la théorie classique de germination et la construction d'un modèle mésoscopique pour la précipitation nécessite de caractériser la diffusion dans la solution solide. Il nous faut ainsi vérifier une des hypothèses principales de la théorie classique de germination, à savoir que la diffusion des monomères est prépondérante. Se pose également la question de savoir si la croissance des précipités peut être supposée limitée par la diffusion à longue distance du soluté et s'il est justifié alors d'utiliser le coefficient de diffusion d'impureté pour modéliser cette croissance quand on sait que les coefficients de diffusion varient avec la composition locale, en particulier le long d'un gradient de concentration.

Pour chaque système binaire Al-X ( $X \equiv \text{Zr}$  ou  $\text{Sc}$ ), afin de caractériser la diffusion dans la solution solide, 5 grandeurs cinétiques dépendant chacune de la composition  $x_X$  de la solution solide doivent être définies : les coefficients de diffusion de traceur  $D_{\text{Al}^*}(x_X)$  et  $D_{X^*}(x_X)$  ainsi que les coefficients phénoménologiques d'Onsager  $L_{\text{AlAl}}(x_X)$ ,  $L_{\text{AlX}}(x_X)$  et  $L_{\text{XX}}(x_X)$ . Nous allons étudier dans cette partie comment ces grandeurs cinétiques évoluent avec la concentration et comment elles rendent compte de la diffusion dans la solution solide.

### 2.4.1 Coefficients de diffusion de traceur

Le coefficient de diffusion de traceur permet de relier le flux  $\mathbf{J}_{X^*}$  des atomes à leur gradient de concentration, chaque atome étant considéré comme distinct,

$$\mathbf{J}_{X^*} = -D_{X^*} \nabla x_{X^*}. \quad (2.20)$$

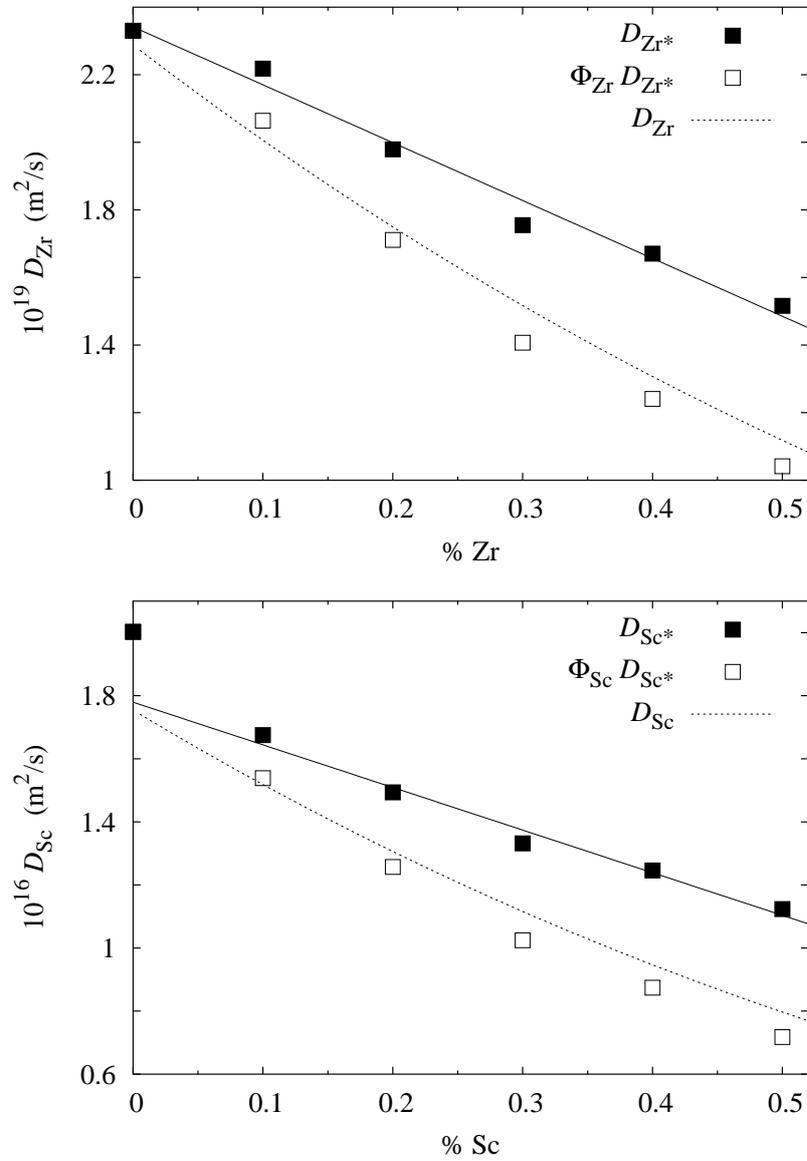
D'un point de vue pratique, pour pouvoir être mesuré, il nécessite donc d'utiliser des marqueurs  $X^*$  parmi les atomes  $X$  afin de suivre le mouvement individuel de chaque atome et non le mouvement collectif des atomes  $X$ .

Ces coefficients de diffusion de traceur sont facilement mesurables au cours de simulations Monte Carlo pour une solution solide à l'équilibre en utilisant la relation d'Einstein [93]

$$D_{X^*} = \frac{\langle \Delta r_i^2 \rangle_X}{6\Delta t}, \quad (2.21)$$

où  $\Delta r_i^2$  est le carré du déplacement de l'atome  $i$  pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  et  $\langle \Delta r_i^2 \rangle_X$  est la moyenne de ce déplacement réalisée sur l'ensemble des atomes de type  $X$ .

Nous avons mesuré pour différentes températures les variations avec la composition de la solution solide de ces coefficients de diffusion de traceur (Fig. 2.11). L'extrapolation des



**Fig. 2.11** : Variation avec la concentration de la solution solide des différents coefficients de diffusion des impuretés Zr et Sc mesurés à 450°C.  $D_{Zr^*}$  et  $D_{Sc^*}$  sont les coefficients de diffusion de traceurs mesurés dans les simulations Monte Carlo, sauf ceux à concentration nulle obtenus grâce au modèle à « 5 fréquences de saut ».  $\Phi_{Zr} D_{Zr^*}$  et  $\Phi_{Sc} D_{Sc^*}$  sont les coefficients de diffusion intrinsèque associés par la relation de Darken (Éq. 2.28). Quant aux coefficients de diffusion intrinsèque  $D_{Zr}$  et  $D_{Sc}$ , ils sont obtenus à partir des mesures de la matrice d’Onsager (Éq. 2.27).

résultats des simulations Monte Carlo à concentration nulle permet bien de retrouver le coefficient de diffusion donné par le modèle à 5 fréquences de saut : à  $T = 450^\circ\text{C}$ , l'accord est parfait pour  $D_{\text{Zr}^*}$  et un peu moins bon pour  $D_{\text{Sc}^*}$ , sûrement à cause de la non prise en compte des interactions seconds voisins dans le modèle à 5 fréquences de saut (§2.2.2). La valeur des coefficients de diffusion de traceur diminue lorsque la concentration  $x_X$  augmente, une addition d'élément d'alliage ralentissant aussi bien la diffusion du soluté que du solvant. Ceci est vrai pour les deux systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc, bien que l'interaction soluté-lacune soit répulsive dans le premier cas et attractive dans le second. Dans le domaine de concentrations étudiées ( $x_X \leq 0.5$  at.% à  $T = 450^\circ\text{C}$ ),  $D_{\text{Al}^*}$  et  $D_{\text{X}^*}$  varient linéairement avec la concentration. Cette variation linéaire pour la diffusion du solvant peut être obtenue par le modèle à 5 fréquences de saut [98,99]. Quant à la diffusion du soluté, afin de pouvoir calculer cette dépendance linéaire, il est nécessaire d'utiliser des modèles allant au-delà du modèle à 5 fréquences de saut qui font appel à des fréquences d'échange supplémentaires pour la lacune [100,101].

## 2.4.2 Matrice d'Onsager

Les coefficients d'Onsager, ou matrice de mobilité, permettent de relier les flux des espèces atomiques aux gradients de potentiels chimiques [93,102]

$$\mathbf{J}_{\text{Al}} = -L_{\text{AlAl}}\nabla\mu'_{\text{Al}}/kT - L_{\text{AlX}}\nabla\mu'_{\text{X}}/kT \quad (2.22a)$$

$$\mathbf{J}_{\text{X}} = -L_{\text{AlX}}\nabla\mu'_{\text{Al}}/kT - L_{\text{XX}}\nabla\mu'_{\text{X}}/kT. \quad (2.22b)$$

Les potentiels chimiques intervenant dans ces relations sont les potentiels chimiques relatifs à celui des lacunes, *i.e.*  $\mu'_{\text{Al}} = \mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{V}}$  et  $\mu'_{\text{X}} = \mu_{\text{X}} - \mu_{\text{V}}$ . Pour exprimer ces flux de diffusion, nous avons utilisé la relation de réciprocité d'Onsager,  $L_{\text{AlX}} = L_{\text{XAl}}$ .

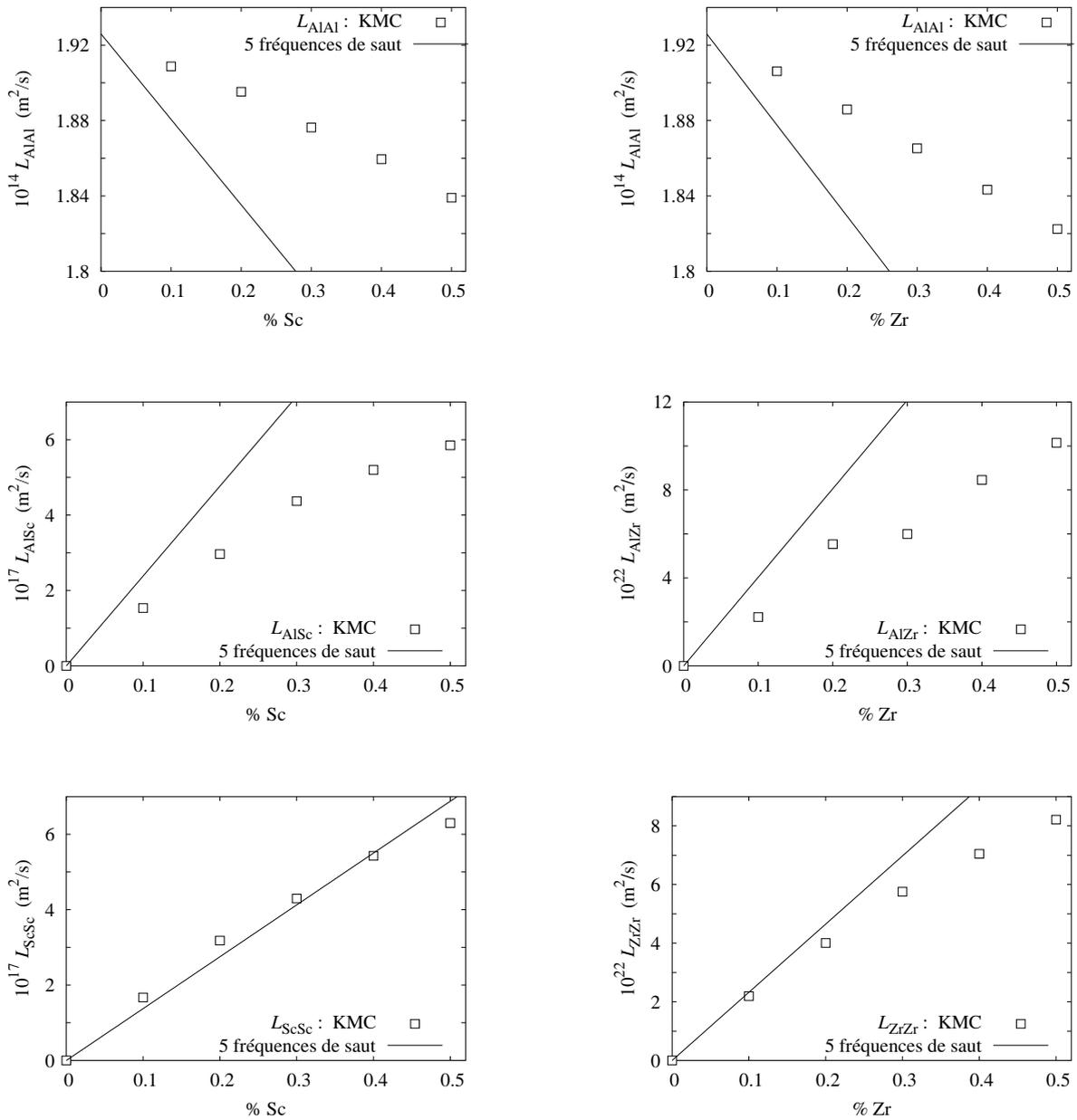
Au contraire des coefficients de diffusion de traceur, cette matrice de mobilité traduit le mouvement collectif des atomes puisqu'elle permet d'obtenir le flux global de l'ensemble des atomes d'une espèce et non les flux associés à chaque atome. C'est pourquoi ces coefficients d'Onsager sont ceux qui permettent réellement de modéliser la diffusion à une échelle mésoscopique. Ils peuvent être utilisés dans des codes de modélisation des milieux continus comme DICTRA [103] afin d'étudier des problèmes technologiques faisant intervenir la diffusion (modélisation des phénomènes de précipitation, solidification, homogénéisation, ...).

La matrice de mobilité correspondant au modèle atomique présenté précédemment peut être mesurée par simulation Monte Carlo tout comme nous l'avons fait pour les coefficients de diffusion de traceur. Pour ce faire, on utilise une généralisation de la relation d'Einstein due à Allnatt [93,104],

$$L_{AB} = \frac{\langle \Delta \mathbf{R}_A \cdot \Delta \mathbf{R}_B \rangle}{6\Delta t}, \quad A, B = \text{Al}, \text{X}, \quad (2.23)$$

le signe  $\langle \dots \rangle$  indiquant une moyenne thermodynamique d'ensemble.  $\Delta \mathbf{R}_A$  est la somme des déplacements  $\Delta \mathbf{r}_i$  de l'ensemble des atomes  $i$  de type  $A$  pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$ ,

$$\Delta \mathbf{R}_A = \sum_{i \in A} \Delta \mathbf{r}_i. \quad (2.24)$$



**Fig. 2.12 :** Coefficients phénoménologiques d'Onsager mesurés par simulation Monte Carlo et comparés aux résultats du modèle à « 5 fréquences de saut » dans des solutions solides Al-Sc (à gauche) et Al-Zr (à droite) à  $T = 450^\circ\text{C}$ .

Il apparaît clairement dans la définition 2.23 que les coefficients phénoménologiques d'Onsager expriment le mouvement collectif des atomes, l'ensemble des atomes d'un même type étant vu comme une seule espèce.

À dilution infinie, les coefficients phénoménologiques d'Onsager sont reliés aux coefficients de diffusion de traceur par les relations

$$D_{A1}^* = f_0 \lim_{x_X \rightarrow 0} L_{A1A1}, \quad (2.25a)$$

$$D_X^* = \lim_{x_X \rightarrow 0} L_{XX}/x_X \quad (2.25b)$$

avec  $f_0 = 0.78145$  pour un réseau c.f.c. . Ces relations sont bien vérifiées numériquement par nos différentes mesures de  $D_{A1}^*$  et  $D_X^*$  d'une part et  $L_{A1A1}$ ,  $L_{A1X}$  et  $L_{XX}$  d'autre part.

Là encore, les éléments Zr et Sc ont un comportement cinétique très semblable. Une addition de ces éléments diminue la valeur de  $L_{A1A1}$  par rapport à sa valeur limite à dilution infinie, l'écart variant linéairement avec la concentration. Cette variation linéaire est surestimée par le modèle à 5 fréquences de saut, sûrement à cause de la non prise en compte des interactions seconds voisins. Quant au coefficient  $L_{XX}$ , il s'écarte du comportement linéaire prédit par le modèle à 5 fréquences de saut en prenant une valeur plus basse : dans le domaine de concentration étudié, il présente un comportement quadratique, le coefficient d'ordre 2 étant négatif. Enfin, il est intéressant de noter que  $L_{A1X}$ , le terme non diagonal de la matrice d'Onsager, est du même ordre de grandeur que le coefficient  $L_{XX}$  bien que généralement il soit considéré comme nul [105] par manque d'information sur le comportement cinétique de la solution solide. Le modèle à 5 fréquences de saut prédit bien l'ordre de grandeur de ce coefficient bien qu'il le surestime.

Il est également possible de déduire ces coefficients phénoménologiques du modèle atomique en utilisant une approche champ moyen [89, 106, 107], cette approche, au contraire du modèle à 5 fréquences de saut, permettant également de traiter le cas d'alliages concentrés. Afin d'obtenir la matrice complète d'Onsager et pas seulement les termes diagonaux, il est nécessaire d'utiliser une théorie de champ moyen auto-cohérente qui impose les mêmes conditions d'état stationnaire aux probabilités de point et de paire [108]. Pour que cette approche devienne quantitative, il faut aller au-delà de l'approximation de Bragg-Williams en utilisant plutôt la méthode de variation des amas (CVM), notamment afin de correctement décrire la probabilité d'avoir une lacune à côté d'un soluté [109].

### 2.4.3 Coefficient de diffusion intrinsèque

Généralement, les flux de diffusion ne sont pas reliés aux gradients de potentiels chimiques (Éq. 2.22) mais aux gradients de concentration via la première loi de Fick

$$\mathbf{J}_X = -D_X \nabla x_X. \quad (2.26)$$

Le coefficient  $D_X$  apparaissant dans cette relation est le coefficient de diffusion intrinsèque à ne pas confondre avec le coefficient de traceur  $D_X^*$ , ces deux coefficients étant formellement égaux seulement dans la limite  $x_X = 0$ . Au contraire des coefficients de diffusion de traceur et de la matrice de mobilité d'Onsager, ce coefficient ne peut pas être mesuré directement au cours des simulations Monte Carlo. Il est simplement possible d'imaginer

des expériences numériques faisant intervenir ce coefficient dans la résolution du problème de diffusion associé comme nous le verrons au paragraphe 2.4.4 avec la simulation de la croissance d'un précipité plan.

Comme les lacunes diffusent et donc s'équilibrent beaucoup plus vite que les espèces atomiques, on suppose généralement qu'elles sont à l'équilibre ( $\nabla\mu_V = 0$ ), ce qui semble raisonnable pour des cinétiques de précipitation. Il est alors possible d'exprimer ce coefficient de diffusion intrinsèque à partir de la matrice d'Onsager [93],

$$D_X = \phi_X \left( \frac{1}{x_X} L_{XX} - \frac{1}{1-x_X} L_{AlX} \right), \quad (2.27)$$

où nous avons défini le coefficient thermodynamique  $\phi_X = x_X/kT \partial\mu_X/\partial x_X$ . Ce coefficient, égal à 1 à dilution infinie, est très sensible, comme nous le verrons plus loin, à l'approximation thermodynamique utilisée pour le calculer. Dans cette partie de l'étude, nous avons utilisé pour l'estimer un calcul CVM dans l'approximation tétraèdre-octaèdre, cette approche thermodynamique étant la meilleure à notre disposition.

Les variations de ce coefficient de diffusion intrinsèque avec la concentration en éléments d'addition sont représentées sur la figure 2.11 pour les deux systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc à  $T = 450^\circ\text{C}$ . On vérifie bien que ce coefficient tend vers le coefficient de diffusion de traceur à dilution infinie mais que de façon générale il en diffère. Si le terme non diagonal  $L_{AlX}$  est omis dans la définition 2.27 du coefficient de diffusion intrinsèque, on n'observe aucune différence sur la valeur obtenue : bien que ce coefficient soit du même ordre de grandeur que  $L_{XX}$ , les concentrations étudiées sont trop faibles pour qu'il ait une quelconque influence.

La figure 2.11 fait apparaître une relation entre le coefficient de diffusion intrinsèque et celui de traceur,

$$D_X = \phi_X D_{X^*}, \quad (2.28)$$

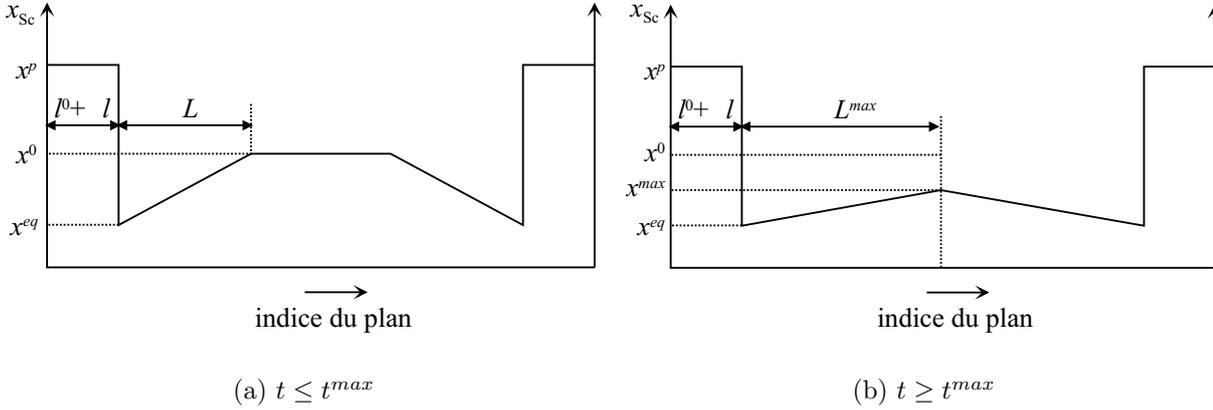
ce qui correspond à l'équation de Darken [93, 110]. Cette approximation est relativement bonne pour les faibles concentrations étudiées. Dans ce domaine de concentrations, la principale différence entre le coefficient de diffusion intrinsèque et celui de traceur est donc de nature thermodynamique et intégrée dans le coefficient thermodynamique  $\phi_X$ . Pour que cette relation soit vérifiée dans le cas où la contribution du terme de mobilité non diagonal  $L_{AlX}$  au coefficient de diffusion intrinsèque est négligeable (Éq. 2.27), il est nécessaire que le facteur de corrélation  $f_{XX}$  pour la diffusion intrinsèque de X et le facteur de corrélation  $f_{X^*}$  pour la diffusion du traceur  $X^*$  soient égaux [93], ce que nous avons vérifié par la suite et peut s'interpréter en terme d'absence de migration des petits amas de soluté (§2.4.5).

#### 2.4.4 Croissance de précipités

Afin de tester que les coefficients de diffusion ainsi définis reproduisent bien le comportement cinétique de la solution solide correspondant à notre modèle atomique, nous avons effectué des simulations Monte Carlo pour des couples de diffusion entre une solution solide sursaturée en Sc et un précipité  $\text{Al}_3\text{Sc}$ . Ces simulations rendent donc compte

de la croissance de précipités plans et de l'appauvrissement de la solution solide qui l'accompagne.

Le système initial consiste en une dizaine de plans  $\text{Al}_3\text{Sc}$  de structure  $\text{L1}_2$  mis en contact avec des plans d'une solution solide aléatoire de concentration nominale  $x_{\text{Sc}}^0$ . La boîte de simulation utilisée comporte  $256^3$  sites et est tri-périodique. À chaque instant, la concentration en chacun des plans perpendiculaires à la direction d'inhomogénéité est mesurée afin d'obtenir le profil de concentration. Les simulations ont été réalisées pour trois directions différentes de l'interface,  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[111]$ , et aucune différence n'a été observée suivant la direction choisie. Plusieurs sursaturations de la solution solide ont été également simulées. Néanmoins, si la solution solide est trop sursaturée, de nouveaux précipités germent au centre de la boîte et on ne se trouve donc plus dans des conditions de croissance pure d'un précipité plan. Ainsi, à  $T = 450^\circ\text{C}$ , les couples de diffusion pour lesquels la concentration de la solution solide est supérieure ou égale à 0.3 at.% font intervenir la germination de nouveaux précipités et ne sont donc pas directement exploitables.



**Fig. 2.13 :** Modélisation de la cinétique d'évolution du profil de concentration d'un couple de diffusion dans l'approximation des gradients de concentration linéarisés.

Les modèles de croissance de précipités  $[111]$  prédisent l'évolution de ce même profil de concentration. Ces modèles supposent qu'à l'interface entre le précipité et la solution solide la concentration est celle d'équilibre,  $x_{\text{Sc}}^{\text{eq}}$ , ce que nous avons toujours vérifié au cours des simulations Monte Carlo. Ils sont basés sur une résolution simplifiée des équations de diffusion faisant appel à la linéarisation des gradients de concentration  $[112]$  (Fig. 2.13). En écrivant les équations d'égalité des flux de concentration à l'interface ainsi que de conservation de la matière entre le précipité et la matrice, on obtient la distance sur laquelle à l'instant  $t$  le gradient de concentration se manifeste dans la solution solide

$$L = 2 \sqrt{\frac{x_{\text{Sc}}^p - x_{\text{Sc}}^0}{x_{\text{Sc}}^p - x_{\text{Sc}}^{\text{eq}}}} \sqrt{Dt}, \quad (2.29)$$

où  $x_{\text{Sc}}^p = 1/4$  est la composition du précipité  $\text{Al}_3\text{Sc}$  qui croît. Quant à l'interface, celle-ci

avance de la distance

$$\delta l = \frac{x_{\text{Sc}}^0 - x_{\text{Sc}}^{\text{eq}}}{\sqrt{(x_{\text{Sc}}^p - x_{\text{Sc}}^0)(x_{\text{Sc}}^p - x_{\text{Sc}}^{\text{eq}})}} \sqrt{Dt}. \quad (2.30)$$

Aux concentrations considérées, cette distance reste suffisamment faible devant  $L$  pour pouvoir être négligée par la suite.

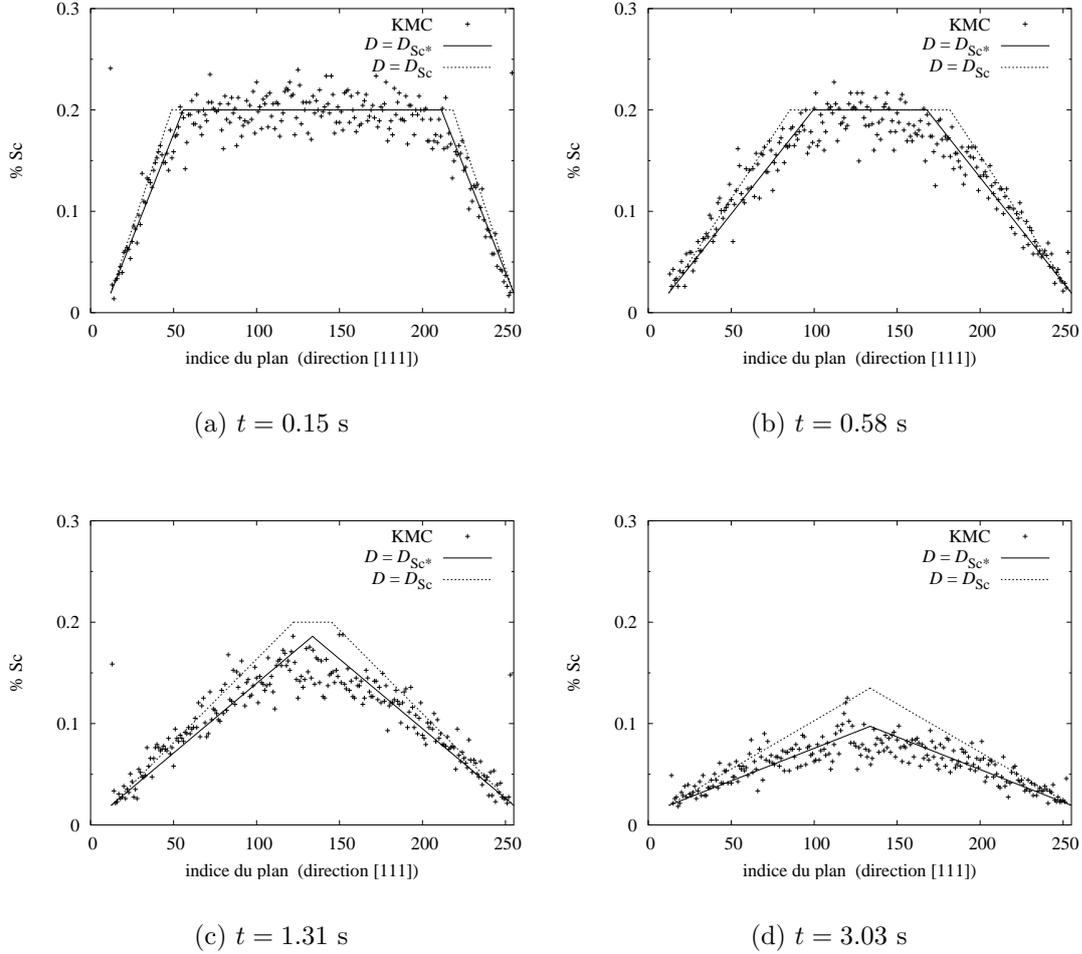
La boîte de simulation étant périodique, elle contient en fait deux interfaces si bien qu'il y a deux gradients de concentration qui se développent dans la solution solide. Les équations 2.29 et 2.30 sont valables tant que ces deux gradients sont indépendants, c'est-à-dire jusqu'à un temps  $t^{\text{max}}$  où la distance  $L$  devient égale à  $L^{\text{max}}$ , la moitié de la distance séparant les deux interfaces. Au-delà, ce n'est plus la distance sur laquelle se manifestent les gradients de concentration qui évolue mais la concentration maximale de la solution solide au centre du couple de diffusion suivant la loi

$$x_{\text{Sc}}^{\text{max}} = x_{\text{Sc}}^{\text{eq}} + 2(x_{\text{Sc}}^0 - x_{\text{Sc}}^{\text{eq}}) \exp \left[ -2 \frac{D(t - t^{\text{max}})}{(L^{\text{max}})^2} \frac{x_{\text{Sc}}^p - x_{\text{Sc}}^0}{x_{\text{Sc}}^p - x_{\text{Sc}}^{\text{eq}}} \right]. \quad (2.31)$$

Ce modèle décrivant l'évolution du profil de concentration dans la solution solide a été comparé aux résultats des simulations Monte Carlo (Fig. 2.14) en utilisant en paramètre d'entrée différents coefficients de diffusion : le coefficient de diffusion de traceur à dilution infinie,  $D_{\text{Sc}^*} = 1.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , ainsi que le coefficient de diffusion intrinsèque calculé pour la composition initiale de la solution solide,  $D_{\text{Sc}} = 1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . Durant les premiers instants de la cinétique de croissance, on observe peu de différence entre les deux profils, les deux étant en bon accord avec les simulations Monte Carlo. Par contre, à partir du moment où les deux gradients se sont rejoints, la différence entre les deux profils est plus marquée. Ceci provient de la dépendance exponentielle du profil par rapport au coefficient de diffusion dans cette partie de la cinétique (Éq. 2.31). Curieusement, le profil obtenu avec le coefficient de diffusion de traceur à dilution infinie reproduit mieux le profil des simulations Monte Carlo que celui obtenu avec le coefficient de diffusion intrinsèque. Il ne faut pas conclure trop vite pour autant que ce dernier n'est pas adapté pour décrire le comportement cinétique de la solution solide. Dans le modèle de croissance présenté précédemment, un seul coefficient de diffusion apparaît alors que la concentration de la solution solide évoluant il faudrait en fait prendre en compte les variations de ce coefficient de diffusion. Les deux valeurs que nous avons considérées sont en fait les deux valeurs extrêmes. Pour modéliser la croissance de précipités dans une solution solide faiblement sursaturée, le coefficient de diffusion de traceur à dilution infinie semble donc être bien adapté, l'emploi d'un coefficient de diffusion intrinsèque dépendant de la concentration nécessitant une résolution beaucoup plus complexe des équations de la diffusion.

### 2.4.5 Diffusion des petits amas

Nous avons vérifié que seuls les monomères de soluté diffusent dans la solution solide et qu'il n'y a pas de migration des petits amas. En effet, le modèle atomique de diffusion par mécanisme lacunaire peut conduire à la migration des petits amas [56–59] ce qui affecte les cinétiques de précipitation observées. La distribution de taille des amas peut s'en trouver modifiée [57] et le mécanisme de coalescence (évaporation-condensation des monomères



**Fig. 2.14 :** Évolution du profil de concentration d'une solution solide sursaturée ( $x_{Sc}^0 = 0.2$  at.%) à  $T = 450^\circ\text{C}$  en contact avec un précipité plan  $\text{Al}_3\text{Sc}$ . Les points ont été obtenus par mesure au cours de simulations Monte Carlo et les lignes en résolvant les équations de diffusion dans l'approximation des gradients linéarisés (Fig. 2.13) avec différentes valeurs pour le coefficient de diffusion :  $D_{Sc^*} = 1.8 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s est le coefficient de diffusion de traceur à dilution infinie et  $D_{Sc} = 1.3 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s le coefficient de diffusion intrinsèque à  $x_{Sc}^0 = 0.2$  at.%.

ou coagulation des amas) est directement piloté par ce phénomène de migration des petits amas [58, 59].

Afin de voir si les modèles atomiques adoptés pour Al-Zr et Al-Sc conduisent ou non à la migration des petits amas, nous avons tenté de mesurer les coefficients de diffusion associés à ces amas. Pour cela, nous avons effectué des simulations Monte Carlo pour des boîtes contenant  $N$  atomes de soluté X ( $2 \leq N \leq 4$ ) et au cours de ces simulations nous avons mesuré le coefficient de diffusion  $D_G$  du centre de gravité  $G$  de ces  $N$  atomes. Dans tous les cas, que le soluté considéré soit Zr ou Sc, on observe que  $D_G$  est égal au coefficient de diffusion du monomère divisé par le nombre  $N$  d'atomes de soluté considéré, ce qui implique la relation suivante

$$\left\langle \left( \sum_{n=1}^N \Delta \mathbf{r}_{X_n} \right)^2 \right\rangle = \sum_{n=1}^N \langle \Delta \mathbf{r}_{X_n}^2 \rangle, \quad (2.32)$$

où  $\langle \dots \rangle$  indique une moyenne thermodynamique d'ensemble et  $\Delta \mathbf{r}_{X_n}$  est le déplacement de l'atome  $X_n$  effectué pendant un intervalle de temps donné. Cette relation ne peut être satisfaite que s'il n'y a pas de corrélation entre les déplacements des  $N$  atomes de soluté, ce qui revient à dire que l'amas composé de ces  $N$  atomes ne diffuse pas.

La relation 2.32 correspond formellement à l'égalité entre le facteur de corrélation  $f_{XX}$  pour la diffusion intrinsèque de X et le facteur de corrélation  $f_X$  pour la diffusion du traceur X [93, 104]. Comme nous l'avons vu précédemment (§2.4.3), l'égalité entre ces deux facteurs de corrélation explique également pourquoi l'approximation de Darken (Éq. 2.28) permettant de relier le coefficient de diffusion intrinsèque au coefficient de diffusion de traceur donne de bons résultats.

Le modèle de Manning [113] permet de prédire les valeurs de ces facteurs de corrélation. Il montre que dans le cas où la diffusion du solvant est beaucoup plus rapide que celle du soluté ( $D_{Al} \gg D_X$ ) alors  $f_{XX} \sim f_X$ , ce qui est le cas aussi bien pour le système Al-Zr que Al-Sc. La mobilité des petits amas n'est donc pas pilotée par l'interaction lacune-soluté mais par un paramètre purement cinétique, le rapport des coefficients de diffusion de traceur.

Roussel et Bellon [58] d'une part et Athènes *et al.* [59] d'autre part ont proposé un autre critère pour déterminer s'il y a migration ou non des petits amas. Ce critère est basé sur le signe du paramètre d'asymétrie,  $a^* = (\varepsilon_{AlAl} - \varepsilon_{XX}) / (\varepsilon_{AlAl} + \varepsilon_{XX} - 2\varepsilon_{AlX})$ . Pour  $a^* > 0$ , ils prédisent une migration des petits amas et pour  $a^* < 0$  une diffusion uniquement des monomères. Ce facteur d'asymétrie est positif aussi bien pour Al-Zr que Al-Sc ce qui signifierait qu'il doit y avoir diffusion des petits amas. Néanmoins, ce critère a été construit dans le cas d'un modèle atomique ne comportant pas d'interaction entre la lacune et les atomes et avec des interactions limitées aux atomes premiers voisins. En outre, il s'applique aux cas d'un système à tendance à la démixtion et non à tendance à l'ordre. Par conséquent, il ne semble pas pouvoir être appliqué directement à notre modèle atomique mais nécessiterait d'être enrichi auparavant. Cependant, ce critère ne semble pertinent que dans le cas où solvant et soluté diffusent à des vitesses similaires. Lorsque les coefficients de diffusion sont très différents, comme c'est le cas aussi bien dans le système Al-Zr que dans Al-Sc, on obtient directement  $f_{XX} \simeq f_X$ , et ce quelle

que soit l'interaction soluté-lacune et donc indépendamment de la valeur d'un quelconque paramètre  $a^*$  généralisé.

## 2.5 Conclusions

Un modèle atomique a donc été construit dans ce chapitre pour étudier la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Zr-Sc. Ce modèle, basé sur un réseau rigide avec des interactions allant jusqu'aux seconds voisins et un mécanisme cinétique d'échange lacunaire, se veut aussi quantitatif que possible. Tout d'abord, du point de vue thermodynamique, les limites de solubilité de Zr et Sc dans l'aluminium sont correctement reproduites ainsi que les énergies de formation des composés ordonnés  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$ . Quant aux interactions spécifiques au système ternaire, le manque d'information expérimentale existant pour les ajuster a été compensé par des calculs *ab initio*, les énergies effectives ainsi obtenues conduisant bien à la stabilité d'un composé  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  partiellement ordonné de structure  $\text{L1}_2$ .

Du point de vue cinétique, ce modèle atomique reproduit correctement les coefficients de diffusion des différentes espèces chimiques à dilution infinie. Une étude détaillée de la diffusion dans la solution solide nous a permis de montrer qu'il n'y a pas de différence de comportement entre le zirconium et le scandium bien que ces deux solutés interagissent différemment avec la lacune. En outre, plusieurs informations importantes par la suite pour la modélisation à l'échelle mésoscopique de la cinétique de précipitation ont pu être obtenues :

- Dans la solution solide, seuls les monomères diffusent tandis que les amas plus gros restent immobiles. Un critère a pu être défini à partir des différents facteurs de corrélation de la diffusion afin de déterminer dans le cas général si la migration des petits amas est susceptible ou non d'être observée.
- La croissance des précipités est contrôlée par la diffusion à longue distance du soluté.
- L'emploi du coefficient de diffusion de traceur conduit à une modélisation correcte de cette cinétique de croissance.

Ce modèle atomique est plus amplement utilisé dans les deux prochains chapitres tout d'abord pour étudier le stade de germination de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  en effectuant une comparaison détaillée avec la théorie classique de germination puis pour étudier les différents chemins cinétiques de précipitation dans l'alliage ternaire Al-Zr-Sc.

# Chapitre 3

## Germination dans les binaires Al-Zr et Al-Sc

<i>Entre tes doigts</i>	<i>Je n'étais qu'une ébauche</i>	<i>Malaxe</i>
<i>L'argile prend forme</i>	<i>Au pied de la falaise</i>	<i>Le cœur de l'automate</i>
<i>L'homme de demain sera</i>	<i>Un extrait de roche</i>	<i>Malaxe malaxe</i>
<i>Hors norme</i>	<i>Sous l'éboulis</i>	<i>Les omoplastes</i>
<i>Un peu de glaise</i>	<i>Dans ma cité lacustre</i>	<i>Malaxe</i>
<i>Avant la fournaise</i>	<i>À broyer des fadaïses</i>	<i>Le thorax</i>
<i>Qui me durcira</i>		

Alain Bashung

Les simulations Monte Carlo cinétique effectuées dans les systèmes binaires représentent un cas d'étude idéal pour une confrontation avec les modèles mésoscopiques de la précipitation et plus particulièrement la théorie classique de germination [37,111,114,115]. En effet, du fait que le système étudié est connu précisément, ces simulations permettent de comprendre à la fois la façon dont ces modèles doivent être paramétrés et également la validité des hypothèses sur lesquelles ils reposent. Afin d'effectuer cette confrontation, il nous faut donc déduire du modèle atomique les paramètres mésoscopiques équivalents utilisés par ces différents modèles et en particulier l'énergie libre de formation d'un amas de structure  $L1_2$  immergé dans une solution solide de composition donnée. Ceci peut être fait en utilisant l'approximation capillaire [111] qui décompose cette énergie libre de formation en une contribution volumique, la force motrice de germination, et une seconde contribution correspondant au coût énergétique engendré par la présence de l'interface entre la solution solide et le précipité  $L1_2$ .

Avant de calculer ces grandeurs mésoscopiques, force motrice de germination et énergie libre d'interface, nous présentons les différentes approximations thermodynamiques qui peuvent être utilisées : champ moyen de point (Bragg-Williams) ou méthode de variation des amas ainsi que développements basse température. Les prédictions de la théorie classique de germination sont ensuite confrontées aux résultats des simulations Monte Carlo cinétique. Enfin, un calcul direct de l'énergie libre de formation des amas est réalisé afin de tester la validité de l'approximation capillaire et également de voir comment les effets

de frustration entre amas peuvent être incorporés dans cette approximation.

## 3.1 Différentes approximations thermodynamiques

Afin de calculer les grandeurs mésoscopiques correspondant au modèle atomique présenté au chapitre 2, plusieurs approximations thermodynamiques sont utilisées : l'approximation de Bragg-Williams, la méthode de variation des amas ainsi que les développements basse température. Ce chapitre présente ces différentes techniques ainsi que les expressions obtenues pour certaines grandeurs thermodynamiques comme les énergies libres ou les potentiels chimiques lorsque ces expressions sont analytiques. Certaines de ces techniques utilisent l'ensemble canonique et d'autres l'ensemble semi-grand canonique suivant que la variable de contrôle est la concentration des différentes espèces atomiques ou leur potentiel chimique. Les relations permettant de passer d'un ensemble à l'autre sont présentées dans l'annexe B.

### 3.1.1 Approximation de Bragg-Williams

L'approximation de Bragg-Williams est une approximation de champ moyen de point, c'est-à-dire qu'elle considère les interactions entre les différents sites du réseau à travers leurs occupations moyennes et néglige tout effet de corrélation entre ces occupations [69]. Par conséquent, il n'y a pas d'effet d'ordre à courte distance introduit dans le modèle dans une phase homogène. Cette approximation conduit à des expressions simples pour l'énergie libre de la solution solide et également celle de la structure L1<sub>2</sub>.

#### Solution solide

Dans l'approximation de Bragg-Williams, l'énergie libre d'une solution solide  $A$ - $B$  de composition  $x$  en élément  $B$  est

$$F(x) = (1-x)U_A + xU_B + x(1-x) (12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)}) + kT [x \log(x) + (1-x) \log(1-x)], \quad (3.1)$$

où  $U_A = 6\varepsilon_{AA}^{(1)} + 3\varepsilon_{AA}^{(2)}$  et  $U_B = 6\varepsilon_{BB}^{(1)} + 3\varepsilon_{BB}^{(2)}$  sont les énergies respectives des éléments purs  $A$  et  $B$  sur le réseau c.f.c. considéré<sup>1</sup>. On déduit de cette expression de l'énergie libre les potentiels chimiques  $\mu_A$  et  $\mu_B$  des espèces  $A$  et  $B$  en considérant le potentiel chimique

---

<sup>1</sup>Ces termes n'ont aucune influence sur la thermodynamique du binaire  $A$ - $B$  et on peut donc considérer  $U_A = U_B = 0$ .

d'alliage  $\mu$  ainsi que l'énergie libre grand canonique  $\mathcal{A}$ ,

$$\begin{aligned}\mu(x) &= \frac{1}{2}(\mu_B(x) - \mu_A(x)) = \frac{1}{2} \frac{dF(x)}{dx} \\ &= \frac{1}{2}(U_B - U_A) + (1 - 2x)(6\omega^{(1)} + 3\omega^{(2)}) + \frac{1}{2}kT \log\left(\frac{x}{1-x}\right),\end{aligned}\quad (3.2a)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{A}(x) &= \frac{1}{2}(\mu_A(x) + \mu_B(x)) = F(x) + \frac{1 - 2x}{2} \frac{dF(x)}{dx} \\ &= \frac{1}{2}(U_A + U_B) + 6\omega^{(1)} + 3\omega^{(2)} + \frac{1}{2}kT \log[x(1-x)].\end{aligned}\quad (3.2b)$$

Ceci nous donne les expressions suivantes pour les potentiels chimiques

$$\begin{aligned}\mu_A(x) &= U_A + x^2(12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)}) + kT \log(1-x) \\ &= \mu_A^{id}(x) + x^2(12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)}),\end{aligned}\quad (3.3a)$$

$$\begin{aligned}\mu_B(x) &= U_B + (1-x)^2(12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)}) + kT \log(x) \\ &= \mu_B^{id}(x) + (1-x)^2(12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)}),\end{aligned}\quad (3.3b)$$

où  $\mu_A^{id}(x)$  et  $\mu_B^{id}(x)$  sont les potentiels chimiques donnés par un modèle de solution solide idéale, c'est-à-dire pour des énergies d'ordre nulles.

### Structure L1<sub>2</sub>

La structure L1<sub>2</sub> est définie par deux sous-réseaux de concentration  $x_1$  et  $x_2$  en élément B et de stœchiométries respectives 3/4 et 1/4. À partir de ces deux concentrations peuvent être définis une concentration moyenne  $x = (3x_1 + x_2)/4$  ainsi qu'un paramètre d'ordre  $\zeta = x_1 - x_2$ . L'énergie libre de la structure L1<sub>2</sub> est alors donnée dans l'approximation de Bragg-Williams par l'expression

$$\begin{aligned}F(x, \zeta) &= (1-x)U_A + xU_B + x(1-x)(12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)}) + \zeta^2 \left( \frac{3}{4}\omega^{(1)} - \frac{9}{8}\omega^{(2)} \right) \\ &+ \frac{3}{4}kT \left[ \left( x + \frac{1}{4}\zeta \right) \log \left( x + \frac{1}{4}\zeta \right) + \left( 1 - x - \frac{1}{4}\zeta \right) \log \left( 1 - x - \frac{1}{4}\zeta \right) \right] \\ &+ \frac{1}{4}kT \left[ \left( x - \frac{3}{4}\zeta \right) \log \left( x - \frac{3}{4}\zeta \right) + \left( 1 - x + \frac{3}{4}\zeta \right) \log \left( 1 - x + \frac{3}{4}\zeta \right) \right].\end{aligned}\quad (3.4)$$

En l'absence d'ordre,  $\zeta = 0$ , on retrouve l'expression 3.1 de l'énergie libre de la solution solide. Quant à l'énergie libre de formation de la structure stœchiométrique A<sub>3</sub>B ( $x = 1/4$  et  $\zeta = -1$ ), celle-ci est bien égale à  $\Delta F = 3\omega^{(1)}$ , expression utilisée précédemment (§2.2.1) dans la procédure d'ajustement du modèle atomique.

Pour une structure L1<sub>2</sub> de composition  $x$  donnée, le paramètre d'ordre  $\zeta(x)$  associé est celui minimisant la fonction 3.4. Cette minimisation ne peut pas être réalisée de façon analytique mais doit être résolue numériquement. Le paramètre d'ordre devient donc une fonction implicite de la concentration  $x$ . Les potentiels chimiques des espèces A et B

sont toujours définis à l'aide de la dérivée de l'énergie libre  $F(x, \zeta)$  par rapport à la concentration  $x$  (Éq. B.2) en tenant à présent compte de la relation

$$\frac{dF(x, \zeta)}{dx} = \frac{\partial F(x, \zeta)}{\partial x} + \frac{\partial F(x, \zeta)}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta(x)}{\partial x}. \quad (3.5)$$

On ne dispose donc plus d'expression analytique de ces potentiels comme c'était le cas dans la solution solide.

## Équilibre

L'équilibre thermodynamique entre la solution solide et la structure L1<sub>2</sub> est calculé en considérant la fonction énergie libre grand canonique  $\mathcal{A}(x) = F(x) - \mu(2x - 1)$ . Pour chacune des phases, cette fonction est minimisée à un potentiel chimique d'alliage  $\mu$  donné. Le potentiel d'équilibre est celui pour lequel les minima de  $\mathcal{A}$  sont les mêmes pour la solution solide et la structure L1<sub>2</sub>, les concentrations et paramètre d'ordre d'équilibre étant ceux réalisant ces minima. Cette procédure pour rechercher l'équilibre thermodynamique est une façon simple numériquement d'imposer l'égalité des potentiels chimiques des espèces  $A$  et  $B$  dans les deux phases considérées.

Une expression analytique de la limite de solubilité  $x^{eq}$  peut être obtenue dans la limite d'une solution solide diluée et en supposant la structure L1<sub>2</sub> parfaitement stœchiométrique. L'énergie libre grand canonique de la structure L1<sub>2</sub> s'écrit alors

$$\mathcal{A} = \frac{3}{4}U_A + \frac{1}{4}U_B + 3\omega^{(1)} + \frac{1}{2}\mu, \quad (3.6)$$

tandis que celle de la solution solide est donnée par l'équation 3.2b. Au potentiel d'alliage d'équilibre, ces deux fonctions doivent être égales. Compte tenu de l'expression 3.2a de ce potentiel d'alliage dans la solution solide, il nous faut résoudre l'équation

$$\begin{aligned} 3\omega^{(1)} + \frac{1}{2}(1 - 2x)(6\omega^{(1)} + 3\omega^{(2)}) + \frac{1}{4}kT \log \left( \frac{x}{1-x} \right) \\ = 6\omega^{(1)} + 3\omega^{(2)} + \frac{1}{2}kT \log [x(1-x)]. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Cette équation se résout simplement dans la limite diluée ( $x \ll 1$ ). La limite de solubilité ainsi obtenue est alors donnée par

$$x^{eq} = \exp(-6\omega^{(2)}/kT). \quad (3.8)$$

La limite de solubilité obtenue numériquement sans supposer la solution solide diluée ni la phase A<sub>3</sub>B stœchiométrique diffère très peu de celle donnée par cette expression analytique, que ce soit pour la limite de Sc ou de Zr dans Al et ce sur tout le domaine de température étudié ( $T < 660^\circ\text{C}$ ).

### 3.1.2 Méthode de variation des amas

La méthode de variation des amas (ou CVM pour Cluster Variation Method) [72, 73] apparaît comme l'extension naturelle de l'approximation de Bragg-Williams, ces deux

techniques étant des approximations de champ moyen. Si l'approximation de Bragg-Williams néglige toute corrélation entre les sites, ceci n'est plus vrai pour la CVM qui décrit correctement ces corrélations à l'intérieur d'un amas maximal et les néglige au-delà. Cette technique apparaît désormais comme la technique de choix [116, 117] afin d'obtenir une description thermodynamique la plus correcte possible lorsque la description des interactions atomiques est fondée sur le modèle d'Ising. Dans cette partie, nous nous contenterons de présenter le formalisme général de la CVM, des études très détaillées existant par ailleurs dans la littérature [117, 118].

### Énergie libre et principe variationnel

Une structure quelconque, à l'équilibre thermodynamique, est définie par sa matrice densité de probabilité  $\bar{\rho}(\mathcal{C})$ , celle-ci étant la probabilité d'observer le réseau dans la configuration  $\mathcal{C}$ . L'ensemble des grandeurs thermodynamiques peut ensuite être calculé à partir de cette matrice densité et en particulier l'énergie libre du système qui est donnée par

$$\begin{aligned} F &= \text{Tr} [\bar{\rho}(\mathcal{C}) E_{\mathcal{C}}] + kT \text{Tr} [\bar{\rho}(\mathcal{C}) \log (\bar{\rho}(\mathcal{C}))] \\ &= \langle E_{\mathcal{C}} \rangle_{\bar{\rho}} + kT \langle \log (\bar{\rho}) \rangle_{\bar{\rho}}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

où l'opérateur  $\text{Tr}$  indique une somme sur l'ensemble des configurations  $\mathcal{C}$  du réseau si bien que  $\langle \dots \rangle_{\bar{\rho}}$  correspond à une moyenne sur ces configurations en utilisant la loi de probabilité  $\bar{\rho}(\mathcal{C})$ .

La difficulté de la tâche pour calculer les grandeurs thermodynamiques ne réside pas dans la connaissance de la loi de probabilité  $\bar{\rho}(\mathcal{C})$ , celle-ci étant donnée comme nous l'avons vu au §2.1 par la statistique de Boltzmann (Éq. 2.3 et 2.4), mais dans la nécessité de réaliser une moyenne par rapport à cette loi de probabilité sur l'ensemble des configurations du réseau. Une première solution est d'effectuer cette moyenne en ne considérant que les configurations qui ont un poids statistique non négligeable. C'est ce principe qui est mis en œuvre dans l'algorithme de Metropolis pour effectuer des moyennes thermodynamiques par simulations Monte Carlo. Une autre solution sur laquelle est fondée la CVM consiste à simplifier la loi de probabilité  $\bar{\rho}(\mathcal{C})$  de façon à ce que le calcul de la moyenne  $\langle \dots \rangle_{\bar{\rho}}$  devienne réalisable. Le principe variationnel permet de montrer que sous certaines conditions concernant le choix de cette loi de probabilité on obtient une limite supérieure de l'énergie libre du système.

Considérant une matrice densité de probabilité d'essai  $\rho(\mathcal{C})$ , on peut construire une fonctionnelle de cette matrice densité qui s'apparente à l'énergie libre,

$$F[\rho] = \text{Tr} [\rho(\mathcal{C}) E_{\mathcal{C}}] + kT \text{Tr} [\rho(\mathcal{C}) \log (\rho(\mathcal{C}))]. \quad (3.10)$$

Pourvu que la loi de probabilité soit choisie de façon à respecter l'égalité  $\text{Tr} [\rho] = 1$ , le principe variationnel assure que l'énergie libre ainsi calculée est supérieure à l'énergie libre exacte du système,  $F[\rho] \geq F^{ex}$ , l'énergie libre exacte n'étant atteinte que pour la densité de probabilité exacte du système (Éq. 2.3 et 2.4). On obtient donc la définition variationnelle suivante de l'énergie libre du système

$$F^{ex} = \min_{\rho} \{ F[\rho] , \text{Tr} (\rho) = 1 \}. \quad (3.11)$$

Tout l'art de la CVM réside dans le choix des densités de probabilité d'essai  $\rho$  pour que celles-ci soient le plus physique possible et que la minimisation 3.11 soit réalisable.

### Amas maximal

L'approximation CVM consiste à choisir un amas maximal et à factoriser la matrice densité du système par rapport à la matrice densité  $\rho_\alpha$  de cet amas  $\alpha$  ainsi que les matrices  $\rho_\beta$  de tous les amas  $\beta$  inclus dans  $\alpha$ ,  $\rho_\beta$  donnant la probabilité d'observer l'amas  $\beta$  dans chacune de ses configurations :

$$\rho = \prod_{\beta \subset \alpha} \rho_\beta^{a_\beta} \quad (3.12)$$

Les entiers  $a_\beta$  apparaissant dans cette définition rendent compte du recouvrement entre les différents amas pour construire la matrice densité  $\rho$  du système. Toutes les corrélations existant à l'intérieur de l'amas maximal choisi sont donc traitées de façon exacte et celles externes ne sont pas prises en compte.

L'expression de l'entropie associée à la fonctionnelle  $F[\rho]$  définie par l'équation 3.10 s'écrit pour ces matrices densité

$$S[\rho] = -k \sum_{\beta \subset \alpha} a_\beta \sum_{\mathcal{C}_\beta} \rho_\beta(\mathcal{C}_\beta) \log(\rho_\beta(\mathcal{C}_\beta)), \quad (3.13)$$

la seconde somme s'effectuant sur l'ensemble des configurations  $\mathcal{C}_\beta$  que peut prendre l'amas  $\beta$ .

L'ensemble des matrices densité d'essai étant ainsi défini par le choix de cet amas maximal<sup>2</sup>, il ne reste plus qu'à effectuer la minimisation de la fonctionnelle énergie libre 3.10. Cette minimisation doit être effectuée tout en respectant les différentes contraintes associées aux matrices densité de probabilité, à savoir

$$\text{Tr}_\beta [\rho_\beta] = \sum_{\mathcal{C}_\beta} \rho_\beta = 1, \quad (3.14a)$$

$$\text{Tr}_\gamma [\rho_\alpha] = \sum_{\mathcal{C}_\gamma} \rho_\alpha = \rho_\beta, \quad \gamma \cup \beta = \alpha, \gamma \cap \beta = \emptyset. \quad (3.14b)$$

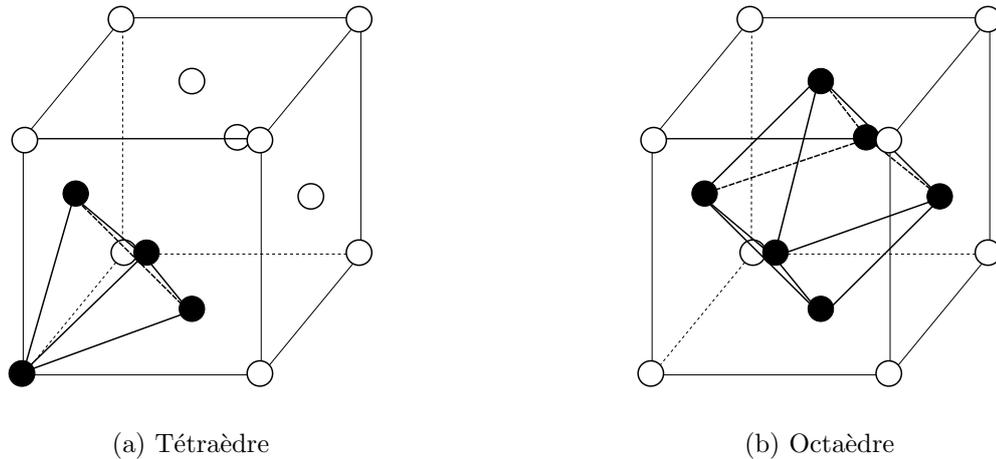
La première égalité impose à la loi de probabilité associée à un amas d'être normée à un. Quant à la seconde égalité, elle traduit le fait que la loi de probabilité associée à un amas  $\beta$  peut être obtenue à partir de celles d'amas plus gros contenant  $\beta$  par sommation sur toutes les configurations du complémentaire de  $\beta$ .

Cette minimisation de  $F[\rho]$  peut être effectuée en utilisant la méthode de l'itération naturelle proposée par Kikuchi [119]. Cependant, dès que l'amas maximal utilisé augmente et que la symétrie de la structure étudiée diminue, le nombre de variables  $\rho_\alpha$  et d'équations associées devient important si bien qu'il est nécessaire d'utiliser une méthode de minimisation plus robuste que l'itération naturelle. Il est possible de faire un changement de variables de façon à s'affranchir des contraintes 3.14 et le choix des fonctions de corrélations associées aux différents amas s'impose alors [73].

<sup>2</sup>Il est également possible de choisir plusieurs amas maximaux.

Il est intéressant de remarquer que l'approximation de Bragg-Williams n'est en fait qu'un cas particulier de la CVM où l'amas maximal choisi n'est autre qu'un site atomique. De ce fait, dans cette approximation, les seules probabilités qui interviennent sont celles rattachées aux différents sites du réseau, c'est-à-dire les concentrations en chacun de ces sites.

### Application au réseau c.f.c.



**Fig. 3.1 :** Définition du tétraèdre et de l'octaèdre utilisés pour la CVM.

Dans le cas d'un réseau c.f.c., la première approximation CVM à avoir été utilisée est celle correspondant au tétraèdre de premiers voisins comme amas maximal (Fig. 3.1a) [72]. Cette approximation est très bien adaptée lorsque les interactions sont limitées aux premiers voisins et permet alors d'obtenir des résultats présentant un accord quantitatif nettement meilleur que la simple approximation de Bragg-Williams avec les calculs de référence que sont les simulations Monte Carlo thermodynamique et les développements haute température [116]. Néanmoins, dans le cadre de notre modèle atomique présentant des interactions allant jusqu'aux seconds voisins, cette approximation de la CVM ne peut pas être directement utilisée car la paire de seconds voisins n'est pas incluse dans l'amas maximal. Il faut alors passer à l'approximation suivante en utilisant deux amas maximaux, le même tétraèdre de premiers voisins ainsi que l'octaèdre reliant tous les sites premiers et seconds voisins entre eux (Fig. 3.1b) [73]. Là encore, l'accord quantitatif avec les calculs de référence est très bon [120].

### 3.1.3 Développements basse température

Afin de calculer les propriétés thermodynamiques du système binaire Al-Zr ou Al-Sc, il est également possible d'utiliser des développements basse température [69]. Cette méthode consiste à développer la fonction de partition  $Z$  du système autour d'un état de

référence en ne gardant dans la série que les contributions principales, c'est-à-dire celles des états excités de plus basse énergie.

### Solution solide

Pour une solution solide  $A$ - $B$  riche en  $A$ , cet état de référence est l'état  $A$  pur d'énergie libre grand canonique  $\mathcal{A}_0 = U_A + \mu = 6\varepsilon_{AA}^{(1)} + 3\varepsilon_{AA}^{(2)} + \mu$  et les états excités correspondent à la transformation d'atomes  $A$  en atomes de soluté  $B$ . Ainsi, le premier état excité est obtenu par inversion d'un seul atome  $A$  en atome  $B$ . L'énergie d'excitation correspondante se déduit en considérant les 12 liaisons entre premiers voisins et les 6 entre seconds voisins qu'il faut modifier, sans oublier le potentiel chimique de l'atome lui-même, ce qui donne

$$\begin{aligned}\Delta E_1 &= 12(\varepsilon_{AB}^{(1)} - \varepsilon_{AA}^{(1)}) + 6(\varepsilon_{AB}^{(2)} - \varepsilon_{AA}^{(2)}) - \mu_B + \mu_A \\ &= U_B - U_A - \mu_B + \mu_A + 12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)} \\ &= 6\omega^{(2)} - 2\delta\mu,\end{aligned}\tag{3.15}$$

où nous avons écrit le potentiel d'alliage sous la forme  $\mu = (\mu_B - \mu_A)/2 = (U_B - U_A)/2 + 6\omega^{(1)} + \delta\mu$ . Le nombre d'états excités de ce type est égal au nombre de sites  $N_s$  du réseau.

Le deuxième état excité correspond à l'inversion de deux atomes en position de seconds voisins puisqu'une liaison de type  $B$ - $B$  énergétiquement favorable est alors créée. Il existe  $3N_s$  possibilités différentes pour effectuer cette inversion. Si on considère l'inversion de deux atomes en position quelconque, c'est-à-dire ni premiers ni seconds voisins, on obtient alors le troisième état excité. Les énergies  $\Delta E_2$  et  $\Delta E_3$  correspondantes sont présentées dans le tableau 3.1.

En considérant ces trois premiers états excités, la fonction de partition des  $N_s$  sites atomiques s'écrit

$$Z = e^{-\beta N_s \mathcal{A}_0} \left( 1 + N_s e^{-\beta \Delta E_1} + 3N_s e^{-\beta \Delta E_2} + \frac{1}{2} N_s (N_s - 19) e^{-\beta \Delta E_3} + \dots \right), \tag{3.16}$$

avec  $\beta = 1/kT$ . L'énergie libre grand canonique  $\mathcal{A} = (\mu_A + \mu_B)/2$  s'obtient ensuite grâce à sa définition  $\mathcal{A} = -kT/N_s \log(Z)$  et en appliquant le théorème des amas connexes (linked cluster theorem) : dans le développement limité de  $\log(Z)$ , seuls les termes proportionnels au nombre de sites  $N_s$  doivent être gardés. En considérant les trois premiers état excités, on obtient donc

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 - kT e^{-\beta \Delta E_1} - 3kT e^{-\beta \Delta E_2} + \frac{19}{2} kT e^{-\beta \Delta E_3} + \dots \tag{3.17}$$

De façon plus générale, cette énergie libre grand canonique s'écrit sous la forme

$$\mathcal{A}(\mu) = U_A + \mu - kT \sum_{i,n} g_{i,n} \exp(-\Delta E_{i,n}(\mu)/kT), \tag{3.18}$$

où  $\Delta E_{i,n}(\mu)$  est l'énergie de l'état excité  $i$  mettant en jeu  $n$  atomes et  $g_{i,n}$  la dégénérescence associée, *i.e.* le nombre d'excitations à considérer pour chaque site. Les énergies et dégénérescences des sept premiers états excités pour la solution solide sont présentées dans le

**Tab. 3.1 :** Coefficients du développement basse température pour la solution solide correspondant aux sept premiers états excités. Le potentiel d'alliage est écrit sous la forme  $\mu = (U_B - U_A)/2 + 6\omega^{(1)} + \delta\mu$ .

$i$	$n$		$\Delta E_{i,n}(\mu)$	$g_{i,n}$
1	1	•	$6\omega^{(2)} - 2\delta\mu$	1
2	2	••	$10\omega^{(2)} - 4\delta\mu$	3
3	2	••	$12\omega^{(2)} - 4\delta\mu$	-19/2
4	3	•••	$14\omega^{(2)} - 6\delta\mu$	15
5	4	••••	$16\omega^{(2)} - 8\delta\mu$	3
	3	•••	$16\omega^{(2)} - 6\delta\mu$	-96
6	4	••••	$18\omega^{(2)} - 8\delta\mu$	83
	3	•••	$18\omega^{(2)} - 6\delta\mu$	-774
7	5	•••••	$20\omega^{(2)} - 10\delta\mu$	48
	4	••••	$20\omega^{(2)} - 8\delta\mu$	-453/2 - 663

tableau 3.1. Les états excités concernent des groupes d'atomes isolés ou alors en position de seconds voisins mais aucun en position de premiers voisins. En effet, deux atomes de soluté en position de premiers voisins constituent une excitation de beaucoup plus forte énergie. Certains de ces groupes d'atomes sont connexes et peuvent donc être vus comme un amas ayant la structure  $L1_2$  au sens où nous l'avons défini dans le précédent chapitre pour exploiter les simulations de Monte Carlo cinétique (§2.3.1). Quant aux groupes d'atomes non connexes, ils traduisent en fait les effets de frustration existant entre les amas. Ces derniers conduisent à des dégénérescences  $g_{i,n}$  négatives appelées « contre termes ».

La concentration  $x$  en soluté  $B$  est obtenue en considérant la dérivée de l'énergie libre grand canonique  $\mathcal{A}$  par rapport au potentiel d'alliage  $\mu$  :

$$x(\mu) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\partial \mathcal{A}(\mu)}{\partial \mu} \right) = \sum_{i,n} n g_{i,n} \exp(-\Delta E_{i,n}(\mu)/kT) \quad (3.19)$$

Quant aux potentiels chimiques des espèces  $A$  et  $B$ , ils sont définis par les relations

$$\mu_A(\mu) = \mathcal{A}(\mu) - \mu \quad \text{et} \quad \mu_B(\mu) = \mathcal{A}(\mu) + \mu \quad (3.20)$$

### Structure $L1_2$

Un développement basse température peut également être effectué pour calculer l'énergie libre grand canonique de la structure  $L1_2$ . L'état de référence est désormais le composé  $A_3B$  parfaitement ordonné. Afin de pouvoir calculer la concentration sur chacun des deux sous-réseaux de la structure  $L1_2$ , deux potentiels différents sont introduits :  $\mu_1$  pour le sous-réseau majoritaire et  $\mu_2$  pour le minoritaire. Ces potentiels sont bien évidemment égaux,  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ , leur introduction étant nécessaire seulement afin d'obtenir les concentrations  $x_1$  et  $x_2$  à partir des différentes dérivées de l'énergie libre grand canonique. Comme nous nous intéressons principalement à la structure  $L1_2$  en équilibre avec la solution solide, le

développement limité de la fonction de partition doit être effectué pour un potentiel  $\mu$  proche de celui d'équilibre. À ce potentiel, les trois premiers états excités concernent tous l'inversion d'atomes  $B$  sur le sous-réseau minoritaire, l'inversion d'un atome  $A$  sur le sous-réseau majoritaire étant trop coûteuse énergétiquement. À l'ordre 3 du développement basse température, l'énergie libre grand canonique de la structure L1<sub>2</sub> s'écrit alors

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(\mu_1, \mu_2) = & \frac{3}{4}U_A + \frac{1}{4}U_B + 3\omega^{(1)} + \frac{3}{4}\mu_1 - \frac{1}{4}\mu_2 - \frac{1}{4}kT \exp\left(-\frac{6\omega^{(2)} + 2\delta\mu_2}{kT}\right) \\ & - \frac{3}{4}kT \exp\left(-\frac{10\omega^{(2)} + 4\delta\mu_2}{kT}\right) + \frac{7}{8}kT \exp\left(-\frac{12\omega^{(2)} + 4\delta\mu_2}{kT}\right) + \dots \end{aligned} \quad (3.21)$$

Les concentrations sur chacun des sous-réseaux sont données par les relations

$$x_1(\mu_1, \mu_2) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{4}{3} \frac{\partial \mathcal{A}(\mu_1, \mu_2)}{\partial \mu_1} \right) \quad \text{et} \quad x_2(\mu_1, \mu_2) = \frac{1}{2} \left( 1 - 4 \frac{\partial \mathcal{A}(\mu_1, \mu_2)}{\partial \mu_2} \right). \quad (3.22)$$

Quant aux potentiels chimiques, ils sont obtenus à partir de l'énergie libre grand canonique  $\mathcal{A}$  et le potentiel d'alliage  $\mu$  en utilisant les mêmes expressions que pour la solution solide (Éq. 3.20).

## Équilibre

À l'équilibre entre la solution solide et la structure L1<sub>2</sub>, les potentiels chimiques des espèces sont identiques dans les différentes phases, c'est-à-dire que pour un même potentiel chimique d'alliage  $\mu$  les énergies libres grand canonique  $\mathcal{A}$  doivent être identiques. En considérant les développements basse température jusqu'au troisième niveau d'excitation pour la solution solide et la structure L1<sub>2</sub>, on obtient alors le potentiel d'alliage à l'équilibre

$$\delta\mu^{eq} = \frac{3}{2}kT \left[ \exp(-6\omega^{(2)}/kT) + 3 \exp(-10\omega^{(2)}/kT) - \frac{13}{2} \exp(-12\omega^{(2)}/kT) \right] \quad (3.23)$$

La limite de solubilité correspondante est

$$x^{eq} = \exp(-6\omega^{(2)}/kT) + 6 \exp(-10\omega^{(2)}/kT) - 16 \exp(-12\omega^{(2)}/kT). \quad (3.24)$$

La limite de solubilité ainsi obtenue ne fait intervenir que l'énergie d'ordre aux seconds voisins et non celle aux premiers voisins. Ceci est une conséquence de l'ordre à courte distance pour un jeu d'énergies d'ordre vérifiant  $\omega^{(1)} < 0$  et  $\omega^{(2)} > 0$ . Avec de telles interactions, toute paire de premiers voisins formée de deux atomes de soluté est trop coûteuse énergétiquement si bien qu'un atome de soluté dans la solution solide voit tous ses premiers voisins être des atomes  $A$ . Il a donc le même voisinage aux premiers voisins que dans la phase L1<sub>2</sub> qui précipite.

La limite de solubilité obtenue précédemment dans l'approximation de Bragg-Williams dans la limite diluée correspond au premier terme du développement basse température (Éq. 3.8 et 3.24). Ceci montre que l'approximation de Bragg-Williams ne peut être quantitative que tant que le terme  $\exp(-10\omega^{(2)}/kT)$  est négligeable. Ce second terme du développement basse température prend en compte les effets d'ordre à courte distance

puisque'il correspond à l'interaction de deux atomes de soluté en position de seconds voisins tandis que le premier terme du développement ne considère qu'un seul atome de soluté baignant dans le solvant pur. En ce qui concerne la limite de solubilité, l'approximation de Bragg Williams ne peut donc donner un résultat correct que tant que les effets d'ordre à courte distance sont négligeables.

### Ensemble canonique

Les développements basse température permettent donc de calculer les différentes grandeurs thermodynamiques dans l'ensemble semi-grand canonique, c'est-à-dire en imposant le potentiel d'alliage  $\mu$ . La concentration  $x$  est alors une fonction dépendant de  $\mu$ . Néanmoins, il est généralement plus facile d'avoir des expressions dans l'ensemble canonique car la grandeur qui est imposée n'est couramment pas le potentiel d'alliage mais la concentration. C'est par exemple le cas lorsqu'on désire connaître le comportement thermodynamique d'une solution solide sursaturée, donc de concentration connue, pour calculer la force motrice de germination. Le passage de l'ensemble semi-grand canonique à l'ensemble canonique est possible de façon analytique pour les expressions obtenues avec un développement basse température allant jusqu'au troisième état d'excitation, la résolution devenant numérique au-delà. À l'ordre 3 du développement basse température, les expressions des potentiels chimiques sont les suivantes

$$\mu_A(x) = U_A - kT q(x) - 3kT [q(x)]^2 \exp(2\omega^{(2)}/kT), \quad (3.25a)$$

$$\begin{aligned} \mu_B(x) = & U_B + 12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)} - kT q(x) \\ & - 3kT [q(x)]^2 \exp(2\omega^{(2)}/kT) + kT \log [q(x)], \end{aligned} \quad (3.25b)$$

où nous avons défini la fonction

$$q(x) = \frac{2x}{1 + \sqrt{1 + 4x [6 \exp(2\omega^{(2)}/kT) - 19]}}. \quad (3.26)$$

Afin de voir la différence avec les potentiels obtenus dans l'approximation de Bragg-Williams, il est intéressant d'effectuer un développement limité des expressions 3.25 par rapport à la concentration. On obtient les expressions suivantes

$$\begin{aligned} \mu_A(x) = & U_A - kTx + kT [3 \exp(2\omega^{(2)}/kT) - 19] x^2 \\ = & \mu_A^{id}(x) + kT \left[ 3 \exp(2\omega^{(2)}/kT) - \frac{37}{2} \right] x^2, \end{aligned} \quad (3.27a)$$

$$\begin{aligned} \mu_B(x) = & U_B + 12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)} + kT \log(x) + kT [18 - 6 \exp(2\omega^{(2)}/kT)] x \\ & + kT \left[ \frac{1045}{2} - 399 \exp(2\omega^{(2)}/kT) + 54 \exp(4\omega^{(2)}/kT) \right] x^2 \\ = & \mu_B^{id}(x) + kT [18 - 6 \exp(2\omega^{(2)}/kT)] x \\ & + kT \left[ \frac{1045}{2} - 399 \exp(2\omega^{(2)}/kT) + 54 \exp(4\omega^{(2)}/kT) \right] x^2, \end{aligned} \quad (3.27b)$$

où  $\mu_A^{id}(x) = U_A + kT \log(1-x)$  et  $\mu_B^{id}(x) = U_B + kT \log(x)$  sont les potentiels chimiques dans une solution solide idéale, c'est-à-dire pour des énergies d'ordre nulles.

Les corrections apportées par les développements basse température à un modèle de solution solide idéale diffèrent de celles obtenues dans l'approximation de Bragg-Williams (Éq. 3.3). Une première différence est que les variations avec la concentration des potentiels ne dépendent que de l'énergie d'ordre aux seconds voisins tandis que dans l'approximation de Bragg-Williams ces variations font également intervenir l'énergie d'ordre aux premiers voisins. Il faut également noter que le développement basse température apporte une correction négative au potentiel  $\mu_B$  par rapport à un modèle de solution solide idéale<sup>3</sup> tandis que l'approximation de Bragg-Williams, du fait qu'elle englobe les interactions premiers et seconds voisins dans un paramètre global  $\Omega = 12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)} \geq 0$ , apporte une correction positive. Nous allons voir par la suite quelles sont les conséquences de ces erreurs sur les corrections apportées par l'approximation de Bragg-Williams pour différentes grandeurs mésoscopiques pertinentes pour la cinétique de précipitation.

## 3.2 Potentiels chimiques et grandeurs mésoscopiques associées

Nous utilisons à présent les différentes approximations thermodynamiques développées au paragraphe précédent afin de calculer les grandeurs mésoscopiques intervenant dans la modélisation de la précipitation. Dans un premier temps, nous ne considérons que les grandeurs se déduisant directement des potentiels chimiques, à savoir la force motrice de germination et le facteur thermodynamique intervenant dans le calcul du coefficient de diffusion intrinsèque. Le calcul de l'énergie libre d'interface, autre grandeur mésoscopique d'intérêt pour la précipitation, sera abordé au paragraphe suivant.

### 3.2.1 Force motrice de germination

Dans le cas de la précipitation de  $\text{Al}_3\text{X}$  à partir d'une solution solide de composition nominale  $x_X^0$  et de composition d'équilibre  $x_X^{eq}$  en soluté X ( $X \equiv \text{Zr}$  ou  $\text{Sc}$ ), la force motrice de germination est définie par [111, 115]

$$\Delta G^{nuc}(x_X^0) = \frac{3}{4} (\mu_{\text{Al}}(x_X^{eq}) - \mu_{\text{Al}}(x_X^0)) + \frac{1}{4} (\mu_X(x_X^{eq}) - \mu_X(x_X^0)). \quad (3.28)$$

Pour établir cette expression, nous avons supposé que les précipités de structure  $\text{L1}_2$  restent proches de leur stœchiométrie  $\text{Al}_3\text{X}$ , ce qui est vrai dans le domaine de température que nous considérons.

Les différentes approximations thermodynamiques présentées précédemment peuvent être utilisées pour calculer les potentiels chimiques entrant dans l'expression de cette force motrice de germination. L'approximation la plus simple est un modèle de solution solide idéale. On utilise alors l'expression des potentiels chimiques obtenue dans l'approximation de Bragg-Williams et on ne considère que le terme entropique, ce qui conduit à

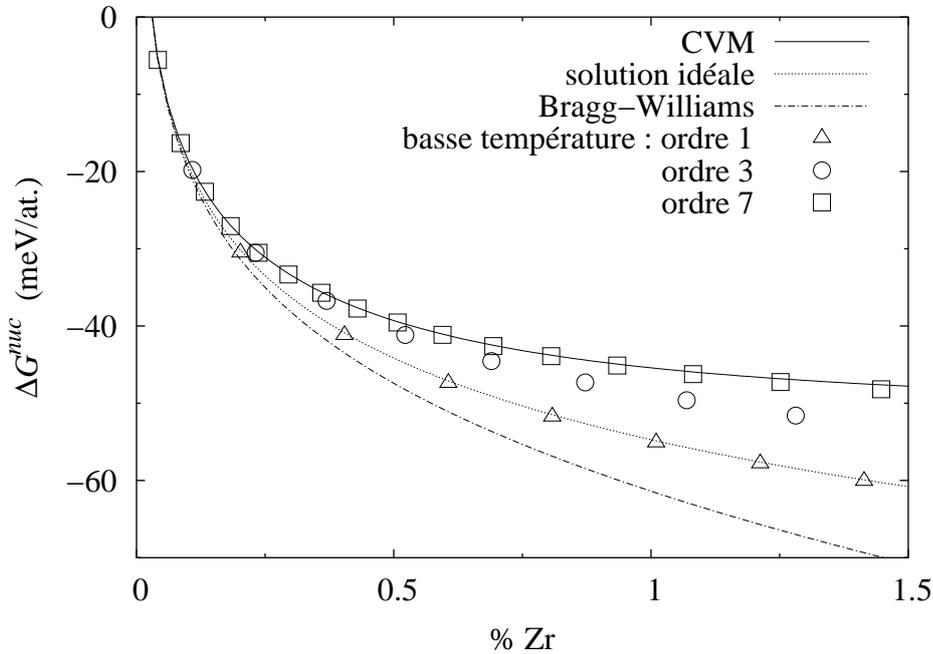
$$\Delta G_{id}^{nuc}(x_X^0) = \frac{3}{4} kT \log \left( \frac{1 - x_X^{eq}}{1 - x_X^0} \right) + \frac{1}{4} kT \log \left( \frac{x_X^{eq}}{x_X^0} \right). \quad (3.29)$$

<sup>3</sup>Cette correction est donnée par le terme linéaire avec la concentration  $x$  et à basse température  $18 \ll 6 \exp(2\omega^{(2)}/kT)$ .

L'expression exacte de  $\Delta G^{nuc}$ , c'est-à-dire en incluant également le terme enthalpique, peut être obtenue dans l'approximation de Bragg-Williams en utilisant les expressions complètes des potentiels chimiques (Éq. 3.3),

$$\Delta G_{BW}^{nuc}(x_X^0) = \Delta G_{id}^{nuc}(x_X^0) + (12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)}) \left[ \frac{3}{4} (x_X^{eq2} - x_X^0)^2 + \frac{1}{4} ((1 - x_X^{eq})^2 - (1 - x_X^0)^2) \right]. \quad (3.30)$$

Enfin, cette force motrice de germination peut être obtenue de façon encore plus précise soit en effectuant un calcul CVM, soit en utilisant les développements basse température. Dans ces deux cas, il n'y a pas d'expression analytique de  $\Delta G^{nuc}$ , à moins de se restreindre pour les développements basse température au troisième état excité.



**Fig. 3.2 :** Force motrice de germination de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  calculée à  $T = 450^\circ\text{C}$  pour différentes approximations thermodynamiques.

Les variations de la force motrice de germination avec la sursaturation de la solution solide sont représentées sur la figure 3.2 pour une solution solide Al-Zr à la température  $T = 450^\circ\text{C}$ . Pour de faibles sursaturations ( $x_{\text{Zr}}^0 < 0.3$  at.%), les différents modèles prédisent une force motrice de germination similaire. Ceci indique donc que dans ce domaine de concentration la part entropique est prépondérante par rapport à la part enthalpique de  $\Delta G^{nuc}$  et que l'approximation de Bragg-Williams est tout à fait satisfaisante pour estimer cette contribution entropique.

Pour les plus fortes sursaturations, considérant que le calcul CVM constitue la référence, il apparaît que les approximations de solution solide idéale et régulière surestiment fortement la force motrice de germination, le calcul Bragg-Williams donnant même un

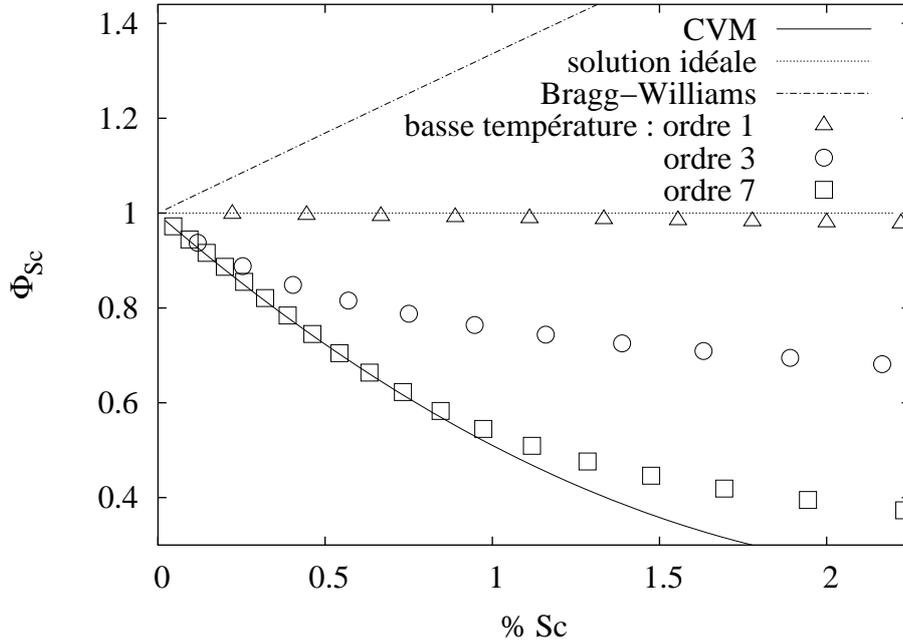
résultat plus éloigné que celui obtenu avec un modèle de solution solide idéale. Ceci est directement relié à la correction apportée par les énergies d'ordre dans l'approximation de Bragg-Williams aux potentiels chimiques (§3.1) : du fait que cette correction englobe les énergies d'ordre premiers et seconds voisins dans un seul paramètre, elle est du mauvais signe si bien qu'en définitive il est normal que le modèle de solution solide régulière soit moins bon que celui de solution solide idéale.

Le fait que, dans un système à tendance à l'ordre, l'approximation de Bragg-Williams conduise à des grandeurs thermodynamiques assez éloignées de leur valeur correcte est déjà connu, ceci étant vrai en particulier pour les diagrammes d'équilibre aux plus hautes températures [69]. Cependant, aux températures que nous considérons ( $T < 660^\circ\text{C}$ ), la limite de solubilité prédite par cette approximation (Éq. 3.8) diffère très peu de la limite exacte par rapport aux interactions atomiques. Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer que le second terme du développement basse température de cette limite de solubilité (Éq. 3.24) reste très petit. Néanmoins, même à ces températures, l'approximation de Bragg-Williams ne parvient pas à correctement prédire la valeur d'une grandeur thermodynamique hors équilibre comme la force motrice de germination.

Quant aux développements basse température, au premier ordre ils sont équivalents au modèle de solution solide idéale, mais lorsque les degrés d'excitation supérieurs sont inclus, la force motrice ainsi calculée se rapproche de celle obtenue en CVM, les deux grandeurs étant égales sur tout le domaine de concentration considéré ( $x_{\text{Zr}}^0 \leq 1.5 \text{ at.}\%$  à  $T = 450^\circ\text{C}$ ) pour l'ordre 7. Il est intéressant de noter que le développement à l'ordre 3 qui possède un développement analytique (§3.1.3) est déjà en très bon accord avec le calcul CVM. Tous ces degrés d'excitation ne concernent que les seconds voisins. Par conséquent, cela montre que l'énergie d'ordre aux premiers voisins ne doit pas intervenir dans le calcul de la force motrice de germination, soulignant ainsi clairement l'erreur commise par l'approximation de Bragg-Williams.

### 3.2.2 Coefficient thermodynamique pour la diffusion intrinsèque

Une autre grandeur thermodynamique d'intérêt pour modéliser à une échelle mésoscopique les cinétiques de précipitation est le facteur thermodynamique  $\Phi_X = x_X/kT \partial\mu_X/\partial x_X$  qui permet d'obtenir les coefficients de diffusion intrinsèque à partir de la matrice de mobilité d'Onsager (Éq. 2.27 §2.4.3) ou à défaut à partir des coefficients de diffusion de traceur en utilisant l'approximation de Darken (Éq. 2.28) ou mieux, l'approximation de Manning [113]. Là encore, les différentes approximations thermodynamiques présentées précédemment peuvent être utilisées pour calculer la dérivée du potentiel chimique entrant dans l'expression de  $\Phi_X$  (Fig. 3.3). Dans un modèle de solution solide idéale, ce coefficient thermodynamique est constant et égal à 1. Si on veut aller au-delà de cette approximation et inclure un effet des interactions atomiques en utilisant l'approximation de Bragg-Williams, on obtient alors un coefficient qui devient plus grand que 1 à mesure que la concentration de la solution solide augmente, ceci étant toujours dû au fait que la correction apportée par l'approximation de Bragg-Williams au potentiel  $\mu_X$  est positive. Par contre, si on évalue cette même grandeur avec un calcul CVM, on obtient un coefficient plus petit que 1, résultat vers lequel convergent les développements basse température à mesure que les différents niveaux d'excitation sont inclus. Là aussi donc,



**Fig. 3.3 :** Coefficient thermodynamique  $\phi_{Sc} = x_{Sc}/kT \partial\mu_{Sc}/\partial x_{Sc}$  obtenu à  $T = 500^\circ\text{C}$  par différentes approximations thermodynamiques.

les effets d'ordre doivent être correctement pris en compte afin d'obtenir, par rapport à un modèle de solution solide idéale, une correction qui ait un sens physique.

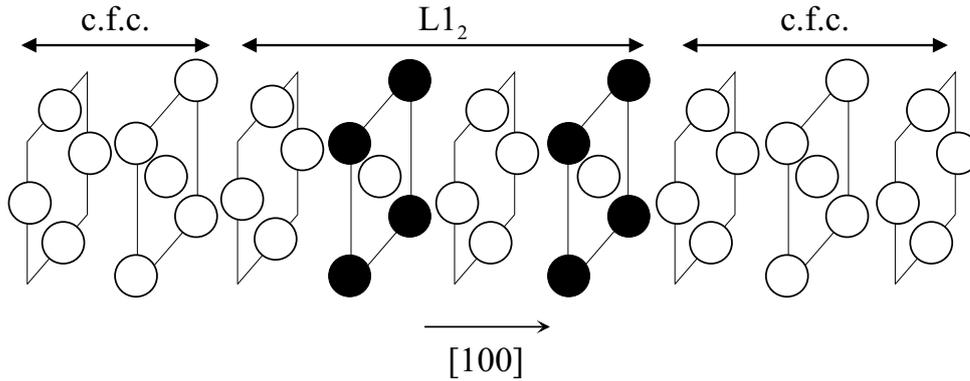
### 3.3 Énergies libres d'interface

L'énergie libre d'interface entre le précipité  $\text{Al}_3\text{X}$  de structure  $\text{L1}_2$  et la solution solide constitue un autre paramètre d'entrée nécessaire aux modèles mésoscopiques de précipitation comme la théorie classique de germination. Nous déduisons cette grandeur du modèle énergétique atomique en procédant en deux étapes : tout d'abord, nous calculons cette énergie libre pour des interfaces planes, et ce pour différentes orientations, puis nous en déduisons une énergie libre équivalente correspondant à une interface isotrope telle qu'utilisée dans les modèles mésoscopiques.

#### 3.3.1 Interfaces planes

Les énergies d'interface entre la solution solide supposée à l'équilibre au voisinage de l'interface et les précipités  $\text{L1}_2$  sont calculées pour différentes orientations de l'interface : [100], [110] et [111]. Si les structures sont stœchiométriques,  $\text{Al} / \text{Al}_3\text{X}$ , un simple calcul de liaisons coupées conduit à l'égalité

$$\sigma_{100} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_{110} = \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_{111} = \frac{\omega^{(2)}}{a^2}. \quad (3.31)$$



**Fig. 3.4 :** Système périodique considéré pour obtenir l'énergie d'interface  $[100]$  entre  $\text{Al}_3\text{X}$  et Al.

Pour aboutir à cette relation, il est nécessaire de considérer pour les directions  $[100]$  et  $[110]$  un système périodique comportant en fait deux interfaces (Fig. 3.4). En effet, la structure  $\text{L}_{12}$  est constituée suivant ces deux directions d'une alternance de plans de type Al pur et de plans mixtes Al-X. Se pose alors le problème de définir un état de référence pour le plan de type Al situé juste à l'interface : ce plan doit-il être considéré comme appartenant à la structure  $\text{L}_{12}$  ou à la phase Al pur ? Ce problème se résout en considérant deux interfaces puisqu'apparaissent alors deux de ces plans ambigus quant à leur état de référence. Comme la structure  $\text{L}_{12}$  est stœchiométrique, un de ces plans appartient obligatoirement au composé  $\text{Al}_3\text{X}$  et le second à la phase Al pur. Quant à l'interface  $[111]$ , le problème ne se pose pas puisque la structure  $\text{L}_{12}$  est composée d'une alternance de plans respectant tous la stœchiométrie  $\text{Al}_3\text{X}$ .

À température finie, il faut tenir compte du fait que la concentration en soluté de la solution solide n'est pas nulle et que la stœchiométrie des précipités  $\text{L}_{12}$  diffère de  $\text{Al}_3\text{X}$ . En outre, afin de minimiser le coût énergétique engendré par la présence de l'interface, les concentrations et paramètres d'ordre des plans proches de cette interface peuvent différer de ceux en volume, si bien qu'en définitive les énergies libres d'interface obtenues sont plus basses que celles données par le modèle de liaisons coupées (Éq. 3.31). Plusieurs approximations thermodynamiques peuvent être utilisées pour calculer ces énergies libres d'interface en tenant compte des effets de relaxation. Nous avons utilisé l'approximation de Bragg-Williams pour calculer  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{110}$  et  $\sigma_{111}$  et les développements basse température pour vérifier la valeur de  $\sigma_{100}$ , les énergies  $\sigma_{110}$  et  $\sigma_{111}$  ne pouvant pas être obtenues par cette technique comme nous le verrons par la suite.

### Bragg-Williams

L'énergie libre d'interface entre la solution solide et la structure  $\text{L}_{12}$  est calculée en considérant un empilement de  $N_p + 4$  plans. Sur chacun de ces plans  $n$  sont définis deux sous-réseaux auxquels correspondent les vecteurs concentration  $\mathbf{X}_n$  et stœchiométrie  $\mathbf{S}_n$  de dimension 2. L'énergie libre grand canonique des  $N_p$  plans intermédiaires peut s'écrire

dans l'approximation de Bragg-Williams sous la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{A} = & N_p(H_0 + \mu) + \sum_{3 \leq n \leq N_p+2} \left\{ (\tau + 12\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)} - 2\mu) \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{X}_n \right. \\ & \left. - \sum_{-2 \leq i \leq 2} \mathbf{X}_n \cdot \boldsymbol{\Omega}_i \cdot \mathbf{X}_{n+i} + kT \mathbf{S}_n (\mathbf{X}_n \log \mathbf{X}_n + (1 - \mathbf{X}_n) \log (1 - \mathbf{X}_n)) \right\}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

La matrice  $\boldsymbol{\Omega}_i$  décrit les interactions entre un plan  $n$  et le plan  $n + i$ . Comme nous nous intéressons seulement aux interfaces [100], [110] et [111] et comme notre modèle énergétique ne contient des interactions que pour les atomes premiers et seconds voisins, il est suffisant de considérer  $-2 \leq i \leq 2$ . Ces matrices d'interaction sont exprimées dans le tableau 3.2 pour chacune des trois orientations de l'interface. Quant à  $H_0$ , l'énergie de référence, et  $\tau$ , la « polarisation », pour toutes les orientations d'interface considérées ces paramètres ont les expressions suivantes<sup>4</sup>

$$H_0 = 6\varepsilon_{BB}^{(1)} + 3\varepsilon_{BB}^{(2)} \quad \text{et} \quad \tau = 6(\varepsilon_{AA}^{(1)} - \varepsilon_{BB}^{(1)}) + 3(\varepsilon_{AA}^{(2)} - \varepsilon_{BB}^{(2)}). \quad (3.33)$$

**Tab. 3.2 :** Définition des vecteurs stœchiométrie  $\mathbf{S}$  et des matrices d'interaction  $\boldsymbol{\Omega}_i$  pour différentes orientations d'interface.

Direction	[100]	[110]	[111]
$\mathbf{S}$	$\begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/4 \\ 3/4 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\Omega}_0$	$\begin{pmatrix} 2\omega^{(2)} & 2\omega^{(1)} \\ 2\omega^{(1)} & 2\omega^{(2)} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \omega^{(2)} & \omega^{(1)} \\ \omega^{(1)} & \omega^{(2)} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 3\omega^{(1)}/2 \\ 3\omega^{(1)}/2 & 3\omega^{(1)} \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\Omega}_1 = \boldsymbol{\Omega}_{-1}$	$\begin{pmatrix} \omega^{(1)} & \omega^{(1)} \\ \omega^{(1)} & \omega^{(1)} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \omega^{(1)} & \omega^{(1)} \\ \omega^{(1)} & \omega^{(1)} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 3\omega^{(2)}/4 & 3\omega^{(1)}/4 \\ 3\omega^{(1)}/4 & 3\omega^{(1)}/2 + 9\omega^{(2)}/4 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\Omega}_2 = \boldsymbol{\Omega}_{-2}$	$\begin{pmatrix} \omega^{(2)}/2 & 0 \\ 0 & \omega^{(2)}/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \omega^{(2)} & \omega^{(1)}/2 \\ \omega^{(1)}/2 & \omega^{(2)} \end{pmatrix}$	0

Pour une température donnée, l'énergie libre d'interface est obtenue en calculant tout d'abord l'équilibre thermodynamique entre la solution solide et la structure L1<sub>2</sub> (§3.1.1), en particulier le potentiel chimique d'alliage  $\mu^{eq}$ , l'énergie libre grand canonique  $\mathcal{A}^{eq}$  et les compositions des différentes phases. Les vecteurs concentration  $\mathbf{X}_1$  et  $\mathbf{X}_2$  sont choisis en accord avec la concentration de la solution solide d'équilibre, et les vecteurs  $\mathbf{X}_{N_p+3}$

<sup>4</sup>Ces termes n'ont pas d'influence sur le résultat et on peut donc supposer  $H_0 = \tau = 0$  pourvu qu'on ait supposé également  $U_A = U_B = 0$  dans le calcul d'équilibre thermodynamique effectué pour déterminer  $\mu^{eq}$  et  $\mathcal{A}^{eq}$ .

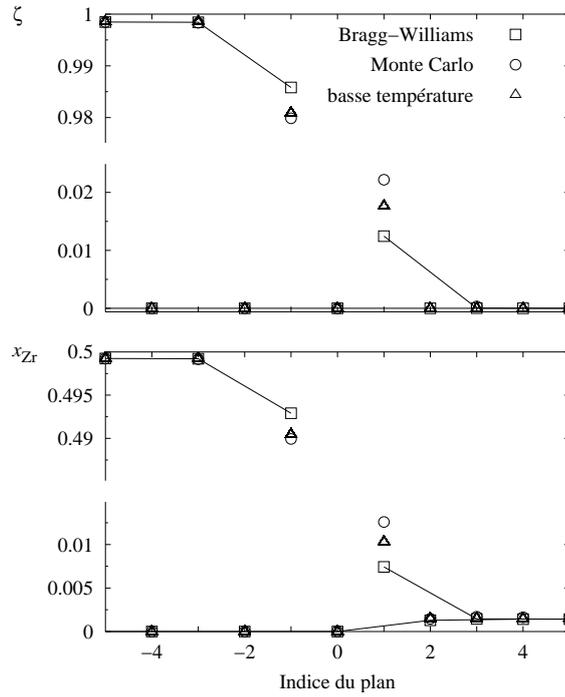
et  $\mathbf{X}_{N_p+4}$  avec les concentrations des deux sous-réseaux de la structure  $L1_2$ . L'énergie libre grand canonique de l'empilement de plans est ensuite minimisée par rapport aux vecteurs concentration  $\mathbf{X}_n$  des plans  $3 \leq n \leq N_p + 2$ . L'énergie libre d'interface est alors la différence entre ce minimum et  $N_p$  fois l'énergie libre grand canonique  $\mathcal{A}^{eq}$ .

Les profils de concentration ainsi obtenus sont représentés sur la figure 3.5 pour une interface entre  $Al_3Zr$  et la solution solide à  $600^\circ C$ . Les effets de relaxation se manifestent sur 2 à 4 plans de par et d'autre de l'interface, les variations sur la concentration et le paramètre d'ordre étant faibles pour l'orientation  $[100]$  et beaucoup plus importantes pour les orientations  $[110]$  et  $[111]$ .

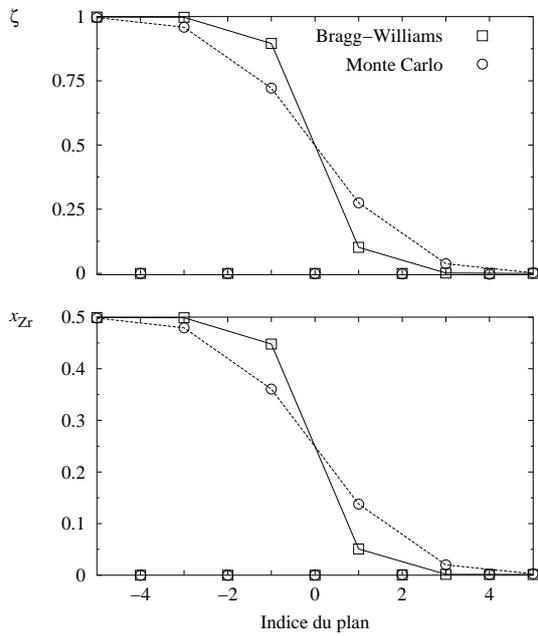
Afin de vérifier les profils de concentration obtenus dans l'approximation de Bragg-Williams, nous avons effectué des simulations Monte Carlo pour obtenir ces mêmes profils. Il s'agit de simulations avec échange direct entre premiers et seconds voisins et non de simulations Monte Carlo cinétique avec échange avec une lacune. En effet, le but n'est pas d'obtenir le chemin cinétique conduisant à la relaxation de l'interface mais directement la configuration d'équilibre afin d'échantillonner celle-ci pour en déduire le profil d'équilibre. Ces simulations ont été effectuées à nombre d'atomes constant, c'est-à-dire dans l'ensemble canonique, les compositions de la solution solide et de la structure  $L1_2$  étant initialement fixées aux compositions d'équilibre à la température étudiée. Les profils ainsi « mesurés » sont un peu plus étalés que ceux obtenus dans l'approximation de Bragg-Williams, surtout pour les orientations  $[110]$  et  $[111]$  (Fig. 3.5) : l'approximation de Bragg-Williams sous-estime les effets de relaxation. Il faut noter également que pour l'interface  $[111]$  cette approximation semble conduire à un artefact puisque le plan médian de concentration et de paramètre d'ordre valant la moitié de ceux des structure massives n'est pas observé dans les simulations Monte Carlo.

Les énergies libres d'interface obtenues dans l'approximation de Bragg-Williams vérifient  $\sigma_{100} < \sigma_{110} < \sigma_{111}$  (Fig. 3.6). Cependant, comme les effets de relaxation sont faibles pour l'orientation  $[100]$  et plus importants pour les deux autres orientations, la différence entre ces énergies libres d'interface diminue avec la température. Ceci implique que les précipités  $L1_2$  adoptent une forme plus isotrope à haute température. La construction de Wulff [111, 114] permet de prédire la forme d'équilibre des précipités correspondant à cette énergie d'interface. À basse température, les précipités doivent être facettés suivant les directions  $[100]$ . Les facettes suivant les directions  $[110]$  et  $[111]$  existent mais sont petites (Fig. 3.7a). Par contre, ces dernières deviennent plus importantes aux températures plus élevées (Fig. 3.7b). Les formes des précipités observées pour les plus gros d'entre eux au cours des simulations Monte Carlo cinétique sont en accord avec ces prédictions (Fig. 3.7) : à basse température, les gros précipités sont des parallélépipèdes rectangles avec des interfaces marquées suivant les directions  $[100]$ , tandis qu'à haute température les interfaces ne sont pas aussi tranchées. Marquis et Seidman [32] ont observé en microscopie électronique haute résolution des précipités  $Al_3Sc$  présentant des facettes  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[111]$  à  $T = 300^\circ C$ , les facettes  $[100]$  tendant à disparaître pour des températures plus élevées. Cette caractéristique est donc bien représentée par notre modèle atomique, bien qu'expérimentalement la contribution des facettes  $[100]$  par rapport aux autres directions soit moins importante.

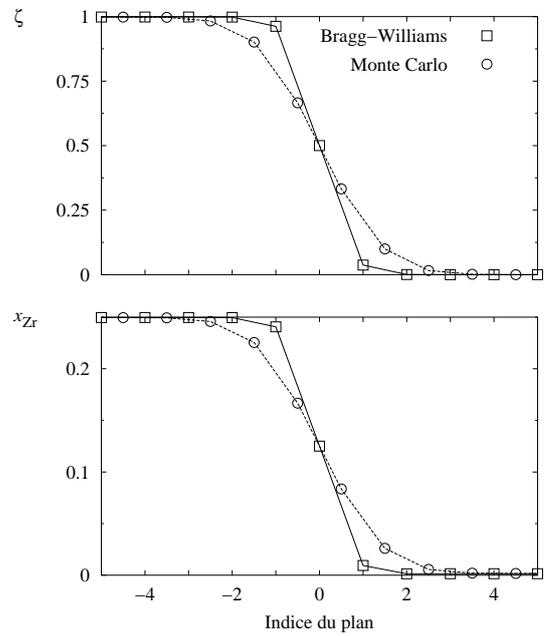
Asta *et al.* [121] ont utilisé des calculs *ab initio* et un développement en amas afin d'obtenir les mêmes énergies libres d'interface dans le système Al-Sc. Les valeurs ainsi



(a) [100]

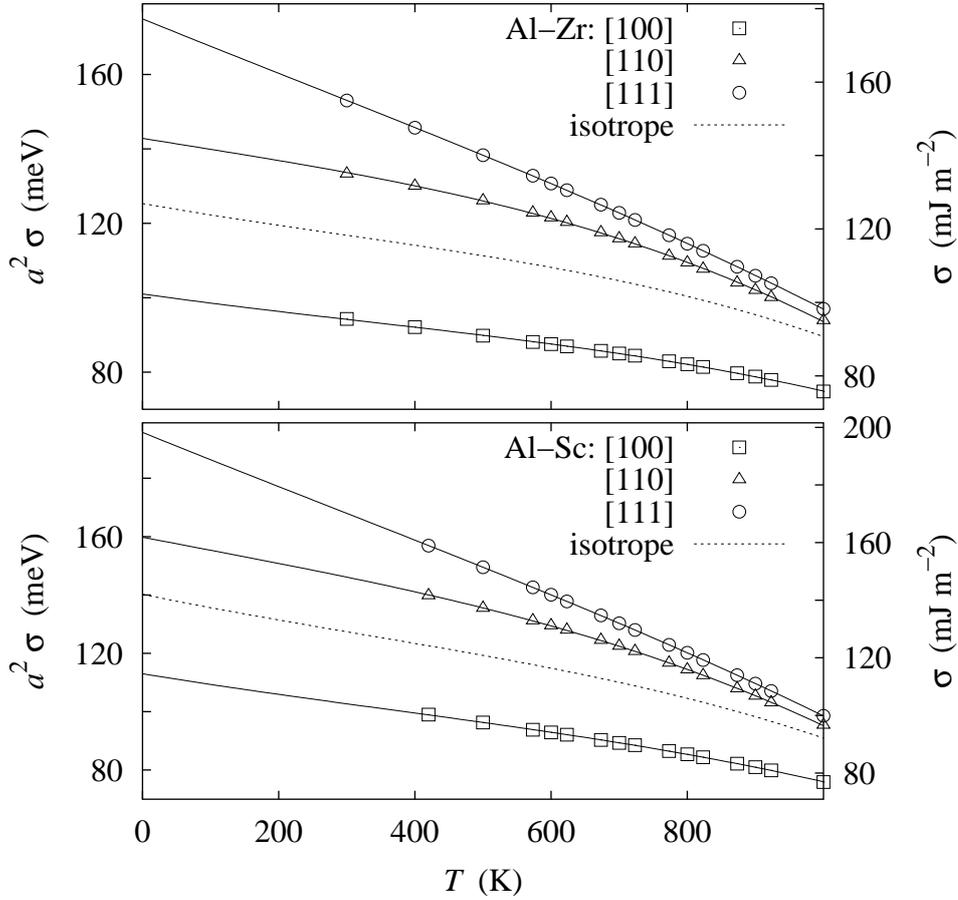


(b) [110]



(c) [111]

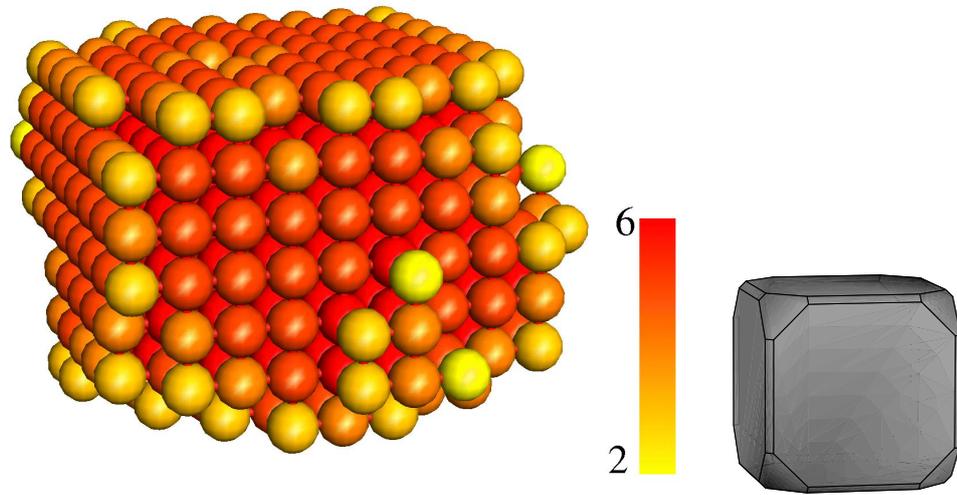
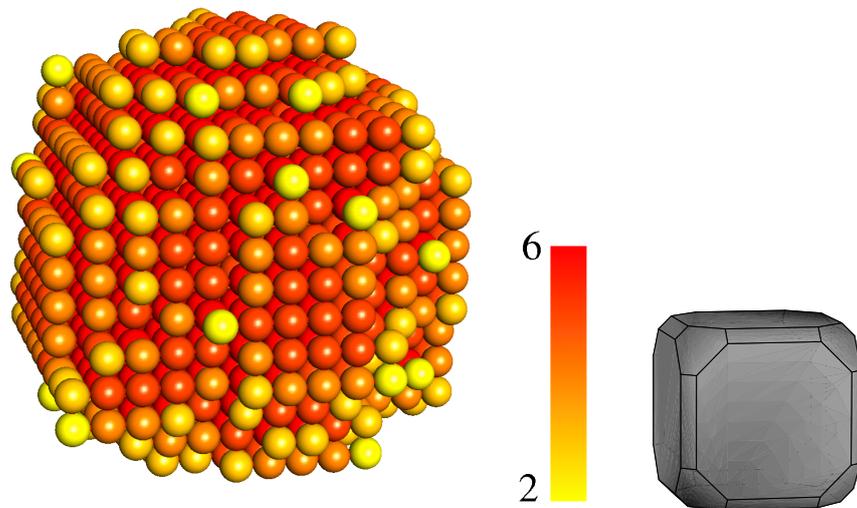
**Fig. 3.5 :** Profils d'équilibre pour la concentration  $x_{Zr}$  et le paramètre d'ordre  $\zeta = x_{Zr}^1 - x_{Zr}^2$  perpendiculairement à une interface entre  $Al_3Zr$  et une solution solide à  $T = 600^\circ C$  pour les orientations [100], [110] et [111].



**Fig. 3.6 :** Dépendance avec la température de l'énergie libre d'interface entre la solution solide et Al<sub>3</sub>Zr ainsi qu'entre la solution solide et Al<sub>3</sub>Sc obtenue dans l'approximation de Bragg-Williams pour les interfaces d'orientations [100], [110] et [111], et pour l'interface isotrope associée par construction de Wulff.

calculées sont plus grandes que celles déduites de notre modèle atomique :  $a^2\sigma_{100}$  varie de 167 à 157 meV entre 0 K et la température de fusion de l'aluminium et  $a^2\sigma_{111}$  de 233 à 178 meV. La différence entre ces valeurs et les nôtres pourrait provenir de la portée des interactions, limitée aux seconds voisins dans notre modèle atomique. Ces interactions à courte portée expliquent également pourquoi les énergies libres d'interface que nous obtenons décroissent plus rapidement avec la température, en particulier pour l'orientation [111] [122] : dans notre modèle atomique, la différence  $a^2\sigma_{111} - \sqrt{3}\omega^{(2)}$  présente une dérivée non nulle par rapport à la température pour  $T = 0$  K, signe d'une entropie résiduelle à température nulle, tandis qu'avec des interactions à plus longue portée  $\sigma_{111}$  tend asymptotiquement vers sa limite à température nulle [121].

Hyland *et al.* [123] ont également calculé ces énergies libres d'interface pour Al-Sc en utilisant un potentiel empirique. Cependant, les valeurs qu'ils obtiennent ( $a^2\sigma_{100} = 33$ ,  $a^2\sigma_{110} = 52$  et  $a^2\sigma_{111} = 67$  meV à 0 K) sont vraiment basses comparées à celles que nous

(a)  $T = 450^{\circ}\text{C}$ (b)  $T = 600^{\circ}\text{C}$ 

**Fig. 3.7 :** Précipités  $\text{Al}_3\text{Sc}$  observés au cours des simulations Monte Carlo et constructions de Wulff associées obtenues à partir des énergies libres d'interface calculées dans l'approximation de Bragg-Williams pour les températures correspondantes. Pour les simulations Monte Carlo, seuls les atomes Sc sont représentés. Leur couleur correspond au nombre d'atomes Sc qu'ils ont en position de seconds voisins. Pour des interfaces  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[111]$  dans un modèle de liaisons coupées, ce nombre de voisins est respectivement égal à 5, 4 et 3.

avons calculées. Bien entendu, une partie du désaccord pourrait provenir des relaxations des positions atomiques qui sont incluses dans leur étude et non dans la nôtre, mais cela semble plutôt indiquer que le potentiel empirique utilisé n'est pas vraiment adapté pour décrire les propriétés de l'interface entre les précipités et la solution solide.

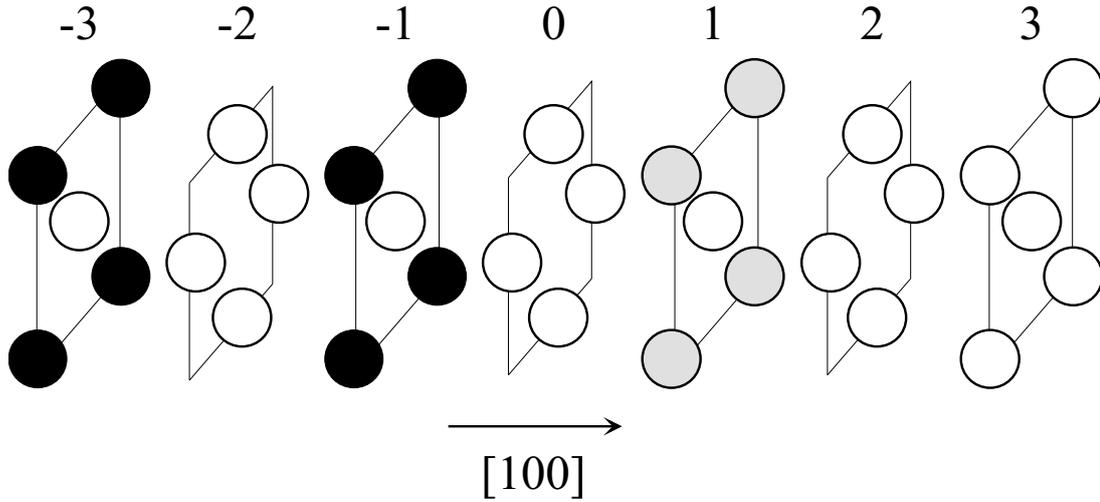
### Développements basse température

L'énergie libre d'interface  $\sigma_{100}$  peut également être obtenue grâce aux développements basse température. Cette technique a déjà été utilisée pour étudier les interfaces entre différentes structures ayant un réseau sous-jacent c.f.c., en particulier Le Bouar *et al.* [124] ont étudié les parois d'antiphase, toutes de direction [100], entre les structures L1<sub>2</sub> et L1<sub>0</sub> dans les alliages Co-Pt, tandis que Hyland *et al.* [123] ainsi que Asta *et al.* [121] ont utilisé cette technique pour obtenir les énergies d'interface présentées précédemment. Cependant, dans ces deux dernières études, les séries définissant les développements sont tronquées non pas en considérant toutes les excitations jusqu'à un certain niveau d'énergie, mais toutes les excitations mettant en jeu au plus deux atomes. S'il est vrai, comme nous allons le voir par la suite, que pour l'interface [100] le résultat en est inchangé, cela n'est clairement plus le cas pour l'interface [110] car le problème de dégénérescence infinie que nous avons rencontré pour le premier état excité disparaît alors. Quant à l'interface [111], nous montrerons que les développements basse température ne permettent pas de calculer l'énergie libre associée lorsque les interactions sont limitées aux seconds voisins.

**Interface [100]** Les différents états excités d'énergie  $\Delta E_{i,n} \lesssim 6\omega^{(2)}$  pour l'interface [100] sont donnés dans le tableau 3.3, la géométrie de cette interface étant définie sur la figure 3.8. Toutes ces excitations concernent au plus deux atomes si bien qu'à cet ordre du développement la méthode utilisée par Hyland *et al.* [123] et Asta *et al.* [121] conduit au même résultat. En considérant les développements limités au même ordre ( $\Delta E_{i,n} \lesssim 6\omega^{(2)}$ ) de l'énergie libre grand canonique, soit de la structure L1<sub>2</sub> (Éq. 3.21), soit de la solution solide (Éq. 3.18), calculée au potentiel d'équilibre, on obtient l'énergie libre d'interface

$$a^2\sigma_{100} = \omega^{(2)} - 2kT \exp(-4\omega^{(2)}/kT) - kT \exp(-6\omega^{(2)}/kT). \quad (3.34)$$

L'énergie libre d'interface ainsi obtenue est légèrement plus basse que celle calculée dans l'approximation de Bragg-Williams (Fig. 3.9). Le développement basse température confirme donc que l'approximation de Bragg-Williams aurait tendance à surestimer les énergies libres d'interface, cette surestimation provenant du fait que les plans adjacents à l'interface sont insuffisamment relaxés. En effet, le profil de concentration calculé avec ce développement basse température (Tab. 3.4) est plus proche de celui observé au cours des simulations Monte Carlo que celui obtenu dans l'approximation de Bragg-Williams (Fig. 3.5), l'appauvrissement en soluté du composé L1<sub>2</sub> et l'enrichissement de la solution solide proche de l'interface étant mieux décrit par le développement basse température.



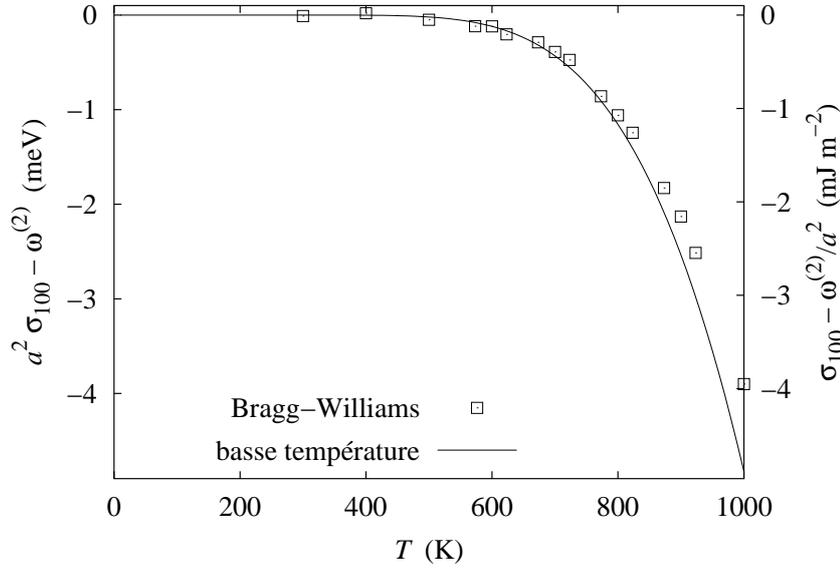
**Fig. 3.8 :** Interface [100] entre  $\text{Al}_3\text{X}$  et Al. Les plans d'indice négatif correspondent à la structure  $\text{Al}_3\text{X}$  et ceux d'indice positif à Al.

**Tab. 3.3 :** Coefficients du développement basse température pour l'interface [100] entre la solution solide et la structure  $\text{L1}_2$  correspondant aux deux premiers états excités.

$i$	Plan		$\Delta E_{i,n}(\mu)$	$g_{i,n}$
1	$n = 1$	○	$4\omega^{(2)} - 2\delta\mu$	$1/2$
	$n = -1$	●	$4\omega^{(2)} + 2\delta\mu$	$1/2$
2	$n = 1$	○—○	$6\omega^{(2)} - 4\delta\mu$	1
	$n \geq 1$	○	$6\omega^{(2)} - 2\delta\mu$	$N_p - 1/2$
	$n \leq -3$	●	$6\omega^{(2)} + 2\delta\mu$	$(N_p - 1)/4$
	$n = -1$	●—●	$6\omega^{(2)} + 4\delta\mu$	1

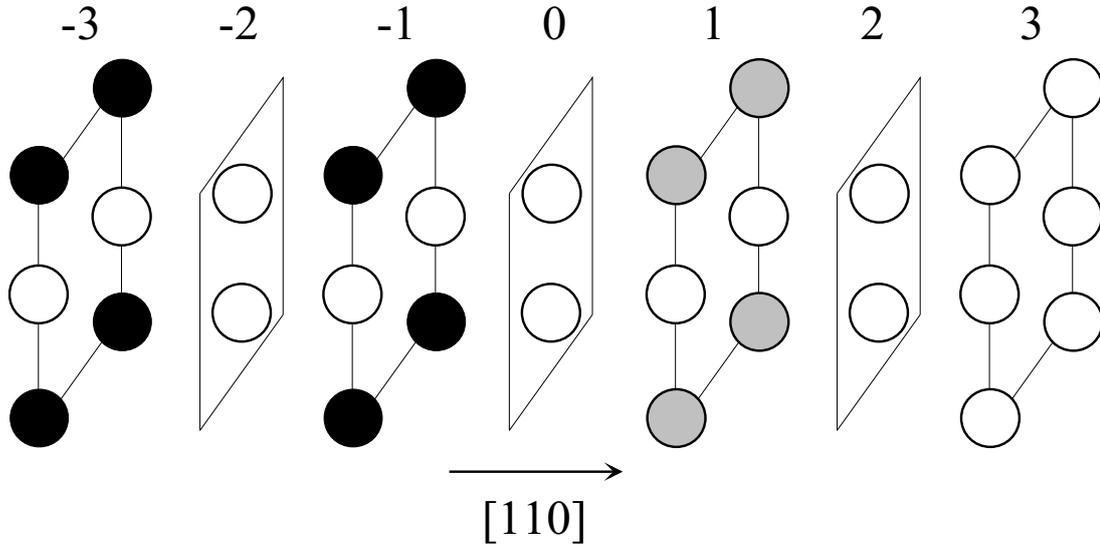
**Tab. 3.4 :** Profil de concentration pour l'interface [100] entre la structure  $\text{L1}_2$  et la solution solide correspondant au développement basse température du tableau 3.3. Les indices des différents plans sont définis sur la figure 3.8.

Plan	$x_X^1$	$x_X^2$
$n \leq -3$ et impair	$1 - \exp(-6\omega^{(2)}/kT)$	0
$n \leq -2$ et pair	0	0
$n = -1$	$1 - \exp(-4\omega^{(2)}/kT) - 4 \exp(-6\omega^{(2)}/kT)$	0
$n = 0$	0	0
$n = 1$	$\exp(-4\omega^{(2)}/kT) + 4 \exp(-6\omega^{(2)}/kT)$	$\exp(-6\omega^{(2)}/kT)$
$n \geq 2$	$\exp(-6\omega^{(2)}/kT)$	$\exp(-6\omega^{(2)}/kT)$



**Fig. 3.9 :** Variation avec la température de l'énergie libre d'interface  $\sigma_{100}$  entre  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et la solution solide calculée dans l'approximation de Bragg-Williams ainsi qu'avec un développement basse température (Éq. 3.34). Seule la contribution différant de l'énergie d'interface obtenue avec un modèle de liaisons coupées ( $a^2\sigma_{100} = \omega^{(2)}$ ) est représentée.

**Interface [110]** Pour calculer l'énergie de l'interface [110] avec un développement basse température se pose le problème de définir un état de référence par rapport auquel effectuer le développement. En effet, une interface [110] peut être, soit complètement plane, soit rugueuse en présentant une succession de plans [110] perpendiculaires les uns aux autres, tel un escalier. Indépendamment de la longueur de la marche choisie, toutes ces configurations conduisent à l'énergie d'interface  $\sigma_{110} = \sqrt{2}\omega^{(2)}/a^2$ . L'état fondamental à 0 K de cette interface est donc infiniment dégénéré. Généralement, dans ces cas-là, la dégénérescence est levée en considérant les premiers états excités pour chacune des configurations, l'une d'entre elles étant stabilisée à température non nulle grâce à l'entropie de configuration [124]. Cependant, dans le cas de cette interface, le premier état excité est lui aussi infiniment dégénéré. Ceci peut être assez facilement vu dans le cas où l'interface est dans sa configuration plane (Fig. 3.10) : l'inversion d'un atome de soluté X en atome Al sur le plan  $-1$  coûte au premier ordre la même énergie que l'inversion de  $n$  atomes de soluté seconds voisins sur ce même plan, l'énergie d'excitation associée étant égale à  $\Delta E = 2\omega^{(2)} + 2n\delta\mu$ . Il en va de même pour les atomes de solvant sur le plan  $+1$  seconds voisins d'un atome de soluté (en gris sur la figure 3.10). Ceci n'est pas particulier à cette configuration de l'interface [110] : on se heurte au même problème pour les configurations en escalier, une dégénérescence infinie du premier état excité ayant lieu en chaque angle de l'escalier. Par conséquent, il n'est pas possible d'utiliser le formalisme des développements basse température pour calculer les propriétés thermodynamiques de cette interface. Au vu des profils de concentration obtenus par simulation Monte Carlo pour cette interface (Fig. 3.5b), ceci n'est pas vraiment surprenant : la relaxation des plans

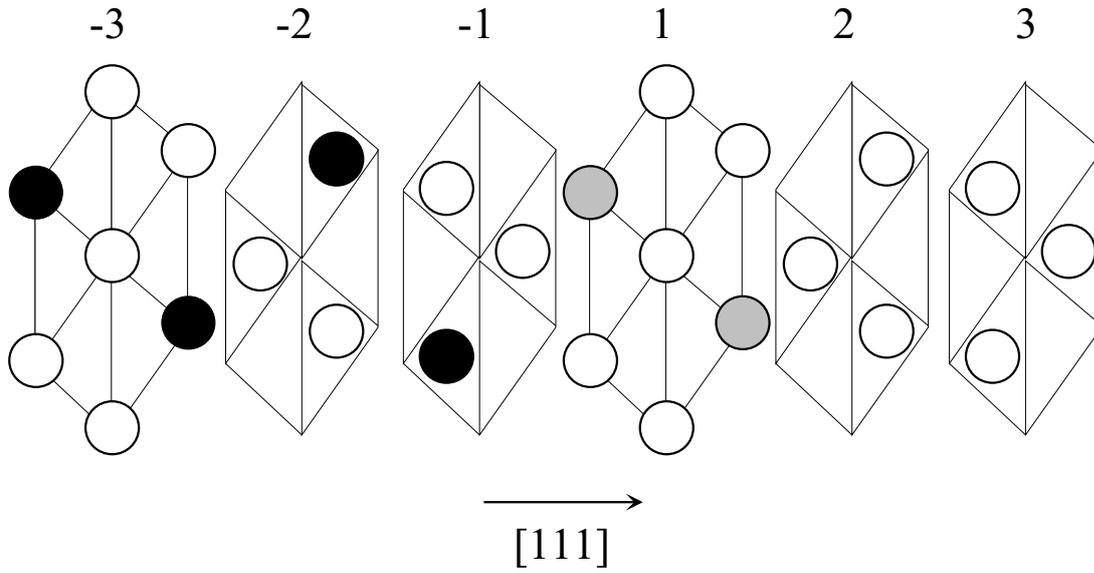


**Fig. 3.10 :** Interface  $[110]$  entre  $\text{Al}_3\text{X}$  et Al. Les plans d'indice négatif correspondent à la structure  $\text{Al}_3\text{X}$  et ceux d'indice positif à Al.

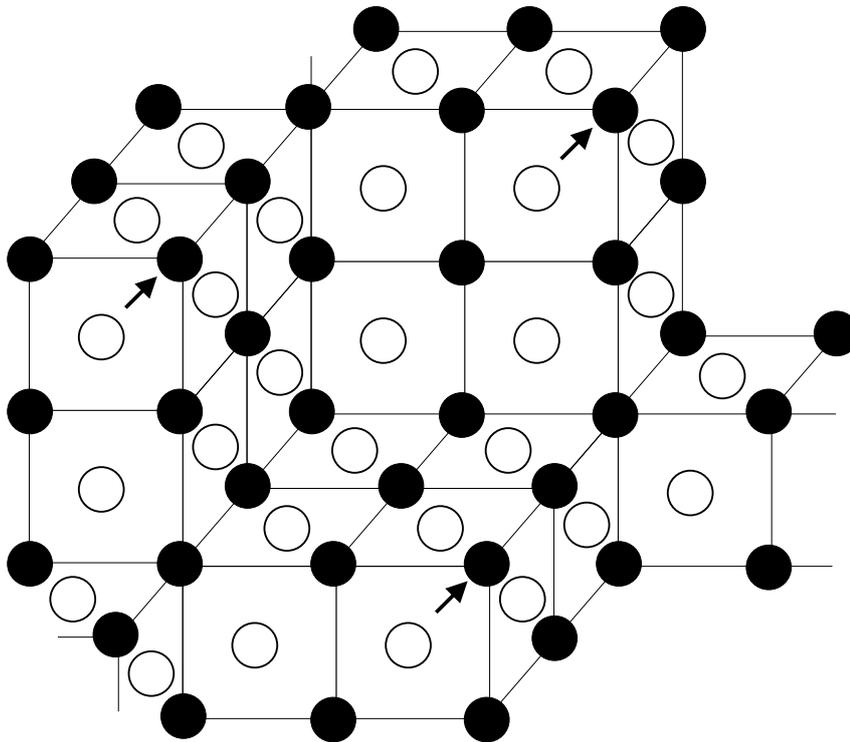
adjacents à l'interface est beaucoup trop importante pour n'être qu'une perturbation de l'état fondamental.

**Interface  $[111]$**  Quant à l'interface  $[111]$ , le premier état excité de l'interface plane (Fig. 3.11) a une énergie nulle : au terme proportionnel à  $\delta\mu$  près, l'inversion d'un atome de soluté sur le plan  $-1$  ne coûte pas d'énergie, de même pour l'inversion sur le plan  $+1$  d'un atome de solvant second voisin d'un atome de soluté. Ceci pourrait indiquer que cette configuration plane de l'interface ne constitue pas l'état fondamental et qu'il faut introduire des rugosités tout comme nous avons tenté de le faire pour l'interface  $[110]$ . Nous avons donc considéré une interface en terrasse (Fig. 3.12) constituée de plans  $[100]$  perpendiculaires les uns aux autres. Quelle que soit la superficie choisie pour les terrasses, l'énergie obtenue est  $\sigma_{111} = \sqrt{3}\omega^{(2)}/a^2$  et donc l'état fondamental est infiniment dégénéré. En outre, tout comme pour la configuration plane de l'interface, ces configurations en terrasse présentent un premier état excité d'énergie nulle, celui-ci correspondant aux atomes repérés par une flèche sur la figure 3.12. Cette interface ne peut donc pas être étudiée par des développements basse température, ce qui, encore une fois, n'est pas vraiment étonnant au vu des profils de concentration obtenus par simulation Monte Carlo : les variations de concentration et de paramètre d'ordre au voisinage de l'interface sont là encore sûrement trop importantes pour que le formalisme des développements basse température soit adapté (Fig. 3.5c).

Asta *et al.* [121] sont néanmoins parvenus à utiliser les développements basse température pour calculer l'énergie d'interface entre  $\text{Al}_3\text{Sc}$  et Al dans la direction  $[111]$ . L'utilisation d'interactions allant au-delà des seconds voisins leur permet d'éviter ce problème d'énergie d'excitation nulle. Ceci indiquerait donc que l'entropie de configuration de cette interface est contrôlée par des interactions à plus longue distance que les seconds voisins.

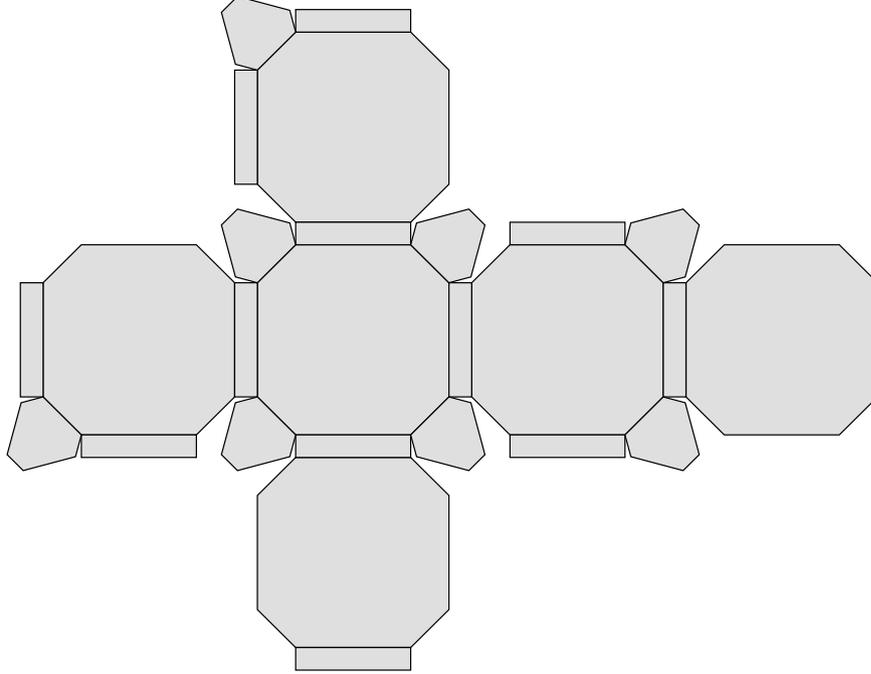


**Fig. 3.11** : Interface plane  $[111]$  entre  $\text{Al}_3\text{X}$  et Al. Les plans d'indice négatif correspondent à la structure  $\text{Al}_3\text{X}$  et ceux d'indice positif à Al.



**Fig. 3.12** : Structure en terrasse possible pour l'interface  $[111]$ . Seuls les plans  $[100]$  du précipité en contact avec la solution solide sont représentés. Les flèches indiquent les atomes ayant une énergie d'excitation nulle.

### 3.3.2 Interfaces isotropes



**Fig. 3.13** : Patron de la construction de Wulff obtenue à partir des énergies libres d'interface Al<sub>3</sub>Sc / Al calculées à  $T = 600^\circ\text{C}$  dans l'approximation de Bragg-Williams.

L'énergie libre d'interface  $\bar{\sigma}$  utilisée dans les modèles mésoscopiques de précipitation comme la théorie classique de germination ou la dynamique d'amas est une énergie libre isotrope correspondant au coût énergétique nécessaire à la création d'une interface pour un précipité sphérique. La construction de Wulff [111, 114], en déterminant la forme réelle des précipités correspondant aux énergies  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{110}$  et  $\sigma_{111}$ , nous permet de calculer les différentes contributions à l'énergie libre d'interface et d'en déduire une énergie libre effective d'interface isotrope  $\bar{\sigma}$ .

Les précipités présentent des facettes dans les directions [100], [110] et [111] si les conditions suivantes sont vérifiées :

$$\frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_{100} < \sigma_{110} < \sqrt{2}\sigma_{100}, \quad (3.35a)$$

$$\frac{\sqrt{6}}{3}\sigma_{110} < \sigma_{111} < 2\frac{\sqrt{6}}{3}\sigma_{110} - \frac{\sqrt{3}}{3}\sigma_{100}. \quad (3.35b)$$

Pour les systèmes Al-Zr et Al-Sc, ceci est le cas à toute température. La forme de ces différentes facettes est représentée sur la figure 3.13. À un facteur d'échelle près, l'aire de

chacune d'entre elles est proportionnelle aux coefficients :

$$\Gamma_{100} = 4(\sigma_{100} - \sqrt{2}\sigma_{110})^2 - 2(\sigma_{100} - 2\sqrt{2}\sigma_{110} + \sqrt{3}\sigma_{111})^2, \quad (3.36a)$$

$$\Gamma_{110} = 2\sqrt{2}(-2\sigma_{100} + \sqrt{2}\sigma_{110})(\sqrt{2}\sigma_{110} - \sqrt{3}\sigma_{111}), \quad (3.36b)$$

$$\Gamma_{111} = \frac{3}{2} \left( \sqrt{3}(-\sigma_{100}^2 - 2\sigma_{110}^2 + \sigma_{111}^2) + \sigma_{100}(4\sqrt{6}\sigma_{110} - 6\sigma_{111}) \right). \quad (3.36c)$$

$\bar{\sigma}$  est ensuite défini de façon à ce qu'un précipité sphérique de même volume que le précipité réel facetté ait également la même énergie libre d'interface, ce qui nous donne la relation

$$\bar{\sigma} = \left( \frac{1}{4\pi} (6\sigma_{100}\Gamma_{100} + 12\sigma_{110}\Gamma_{110} + 8\sigma_{111}\Gamma_{111}) \right)^{1/3}. \quad (3.37)$$

On obtient ainsi une énergie libre d'interface isotrope supérieure au minimum  $\sigma_{100}$  (Fig. 3.6). Le rapport entre  $\bar{\sigma}$  et  $\sigma_{100}$  est légèrement inférieur à  $(6/\pi)^{1/3}$ , ce rapport correspondant à un précipité cubique facetté seulement dans les directions [100]. Il est intéressant de noter que la contribution à  $\bar{\sigma}$  de  $\sigma_{110}$  et  $\sigma_{111}$  augmente avec la température, la forme du précipité se rapprochant d'une sphère.

Robson et Prangnell [16, 17] ont obtenu une énergie libre d'interface Al/Al<sub>3</sub>Zr  $\bar{\sigma} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$  à 500°C à partir des cinétiques expérimentales de précipitation. Cette valeur est égale à l'énergie libre d'interface isotrope que nous avons calculée. Par contre, la valeur utilisée par Proville et Finel [36],  $\bar{\sigma} = 10 \text{ mJ.m}^{-2}$ , dans leur étude en champ de phase de la cinétique de précipitation de Al<sub>3</sub>Zr semble trop faible.

Hyland [30] a déduit de ses mesures expérimentales du taux de germination de Al<sub>3</sub>Sc ainsi que des temps d'incubation une énergie libre d'interface Al/Al<sub>3</sub>Sc  $\bar{\sigma} = 94 \pm 23 \text{ mJ.m}^{-2}$  entre 290 et 350°C. Cette valeur expérimentale est légèrement plus basse que celle que nous avons obtenue ( $\bar{\sigma} = 114 \text{ mJ.m}^{-2}$ ). Cependant, elle doit surtout être vue comme un ordre de grandeur car les mesures expérimentales des taux de germination et des temps d'incubation sont difficiles à obtenir, le problème principal étant d'être sûr que la résolution est suffisante pour pouvoir détecter tous les germes sur-critiques. En outre, le coefficient de diffusion de Sc utilisé par Hyland diffère de celui récemment mesuré grâce à la technique des traceurs radioactifs, ce qui influence également la valeur de l'énergie libre d'interface déduite des observations expérimentales. Par conséquent, l'accord entre cette valeur expérimentale et la valeur théorique déduite de notre modèle atomique apparaît pleinement satisfaisant, d'autant plus que les valeurs expérimentales de cette même énergie libre d'interface déduites des cinétiques de coalescences présentent des écarts beaucoup plus importants : Jo et Fujikawa [23] obtiennent  $\bar{\sigma} = 53 \pm 9 \text{ mJ.m}^{-2}$ , Novotny et Ardell [31]  $\bar{\sigma} = 105 \text{ mJ.m}^{-2}$  et Marquis et Seidman [32]  $\bar{\sigma} = 200 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

La construction de Wulff combinée à l'approximation de Bragg-Williams est donc un bon moyen pour obtenir une énergie libre d'interface isotrope et le modèle atomique adopté semble tout à fait réaliste pour décrire les interfaces entre la solution solide et les précipités Al<sub>3</sub>Zr et Al<sub>3</sub>Sc.

## 3.4 Théorie classique de germination

La comparaison entre les simulations Monte Carlo et la théorie classique de germination peut aisément s'effectuer pour deux grandeurs, la distribution de taille des amas dans la solution solide et le flux stationnaire de germination. Dans le but de valider la démarche utilisée par des modèles mésoscopiques plus compliqués comme la dynamique d'amas [125] ou les modèles de type Kampmann-Wagner [37], il est important de vérifier que l'accord obtenu pour ces deux grandeurs est correct déjà dans le cadre de la théorie classique de germination. En effet, ces différents modèles utilisent la même hypothèse concernant la distribution de taille des amas dans la solution solide, soit de façon explicite comme la dynamique d'amas qui a recours à cette hypothèse pour relier les taux d'émission aux taux d'adsorption de monomères sur les amas, soit implicitement pour les modèles de type Kampmann-Wagner puisque ceux-ci utilisent directement les résultats de la théorie classique de germination. Nous avons donc vérifié dans les simulations Monte Carlo que cette distribution stationnaire existe et que la loi de probabilité utilisée pour la décrire est correcte. Quant au flux stationnaire de germination, son expression donnée par la théorie classique de germination est directement utilisée dans les modèles de type Kampmann-Wagner tandis qu'il s'agit d'un résultat de la dynamique d'amas dans le cas où les stades de germination et de croissance sont bien distincts.

Récemment, plusieurs études ont montré que la théorie classique de germination reproduit raisonnablement bien les résultats des simulations de Monte Carlo cinétique [56, 126–130]. Ces études concernent la décomposition d'une solution solide métastable pour un système à tendance à la démixtion, soit sur une surface [126], soit en volume [56, 127], ou encore au cours d'une cinétique d'électrodéposition sur une surface [129, 130]. Dans ce chapitre, nous étendons donc le domaine de comparaison entre simulations de Monte Carlo cinétique et théorie classique de germination au cas d'un système à tendance à l'ordre et allons au-delà de la simple approximation de Bragg-Williams généralement utilisée pour calculer les grandeurs mésoscopiques en introduisant la méthode de variation des amas et les développements basse température. La confrontation entre simulations atomiques et théorie classique de germination est effectuée pour les deux systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc. En effet, ces systèmes très similaires du point de vue thermodynamique ont un comportement cinétique quelque peu différent puisque l'interaction de la lacune avec le zirconium est répulsive tandis qu'elle est attractive avec le scandium. Il est donc intéressant de vérifier que la confrontation, en particulier pour le flux stationnaire de germination, aboutit aux mêmes conclusions pour ces deux systèmes.

### 3.4.1 Distribution de taille des amas

Dans l'approximation capillaire utilisée par la théorie classique de germination, l'énergie libre de formation d'un amas contenant  $n$  atomes est la somme d'une contribution volumique et d'une contribution provenant de l'interface,

$$\Delta G_n(x_X^0) = n\Delta G^{nuc}(x_X^0) + \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} n^{2/3} a^2 \bar{\sigma}. \quad (3.38)$$

Pour une solution solide sursaturée, la force motrice de germination  $\Delta G^{nuc}(x_X^0)$  est négative, la contribution de l'interface étant quant à elle positive, si bien que l'énergie libre de formation  $\Delta G_n(x_X^0)$  présente un maximum pour la taille critique

$$n^* = 4n_X^* = -\frac{2\pi}{3} \left( \frac{a^2 \bar{\sigma}}{\Delta G^{nuc}(x_X^0)} \right)^3, \quad (3.39)$$

correspondant à un rayon critique

$$r^* = -a \frac{a^2 \bar{\sigma}}{2\Delta G^{nuc}(x_X^0)}. \quad (3.40)$$

Les amas plus petits que cette taille critique, ayant une probabilité plus grande de se redissoudre dans la solution solide que de croître, sont instables tandis que les amas plus grands ont une probabilité plus importante de croître, leur énergie libre diminuant alors avec leur taille. C'est cette taille critique qui a été utilisée dans les simulations Monte Carlo cinétique afin de distinguer les amas instables appartenant à la solution solide des amas stables qui peuvent être considérés comme faisant partie de la phase précipitée (§2.3.1).

Connaissant l'énergie libre de formation d'un amas de taille  $n$ , la probabilité d'avoir un tel amas dans une solution solide est [115, 131]

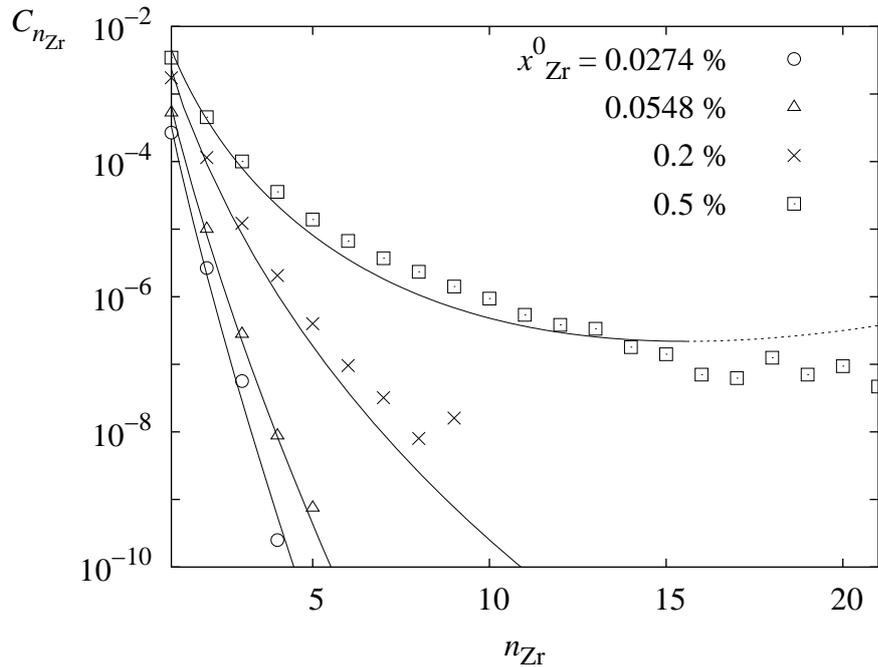
$$C_n \sim \frac{C_n}{1 - \sum_j C_j} = \exp(-\Delta G_n/kT). \quad (3.41)$$

Cette expression est formellement correcte dans la limite d'une solution solide diluée (*cf.* annexe C). Pour de telles solutions solides, la somme sur tous les amas des probabilités  $C_j$  apparaissant au dénominateur est négligeable devant 1 ce qui explique que seul le numérateur  $C_n$  soit généralement considéré. Pour établir cette relation, il faut supposer que chaque amas occupe un seul site du réseau et que les amas n'interagissent pas entre eux, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet de frustration entre les amas. Nous verrons au paragraphe 3.5 comment ces effets de frustration peuvent être pris en compte. Notons enfin qu'aucun préfacteur n'apparaît devant l'exponentielle. En effet, cette expression est parfois utilisée avec la concentration nominale comme préfacteur sans aucune justification véritablement physique [127, 132, 133]. Nous verrons que l'expression 3.41 parvient parfaitement à reproduire les distributions de taille observées au cours des simulations Monte Carlo, sans qu'il soit nécessaire d'introduire un quelconque préfacteur dès lors que les paramètres entrant dans l'expression de l'énergie libre de formation  $\Delta G_n$  sont correctement calculés. En outre, les développements basse-température aboutissent à la même expression de la distribution de taille (§3.5).

Les modèles mésoscopiques de la précipitation étendent le domaine de validité de cette loi de probabilité pour la distribution de taille des amas au-delà des solutions solides diluées pour aller jusqu'aux solutions solides sursaturées. L'expression 3.41 n'est alors supposée vérifiée que pour les amas de taille inférieure à la taille critique,  $n \leq n^*$ , évitant ainsi un problème de divergence pour  $C_n$  due à la décroissance de  $\Delta G_n$  au-delà de la taille critique. Comme ce critère correspond à celui choisi pour discriminer la solution solide des amas stables dans les simulations Monte Carlo, nous nous attendons donc à ce que les

distributions de taille d'amas observées dans la solution solide au cours de ces simulations vérifient la relation 3.41.

Dans un premier temps nous allons comparer les distributions de taille observées dans les simulations Monte Carlo avec celles prédites par la théorie classique en utilisant la force motrice de germination calculée avec la CVM (§3.2.1) et l'énergie libre d'interface isotrope déduite de la construction de Wulff utilisant les calculs d'interface plane dans l'approximation de Bragg-Williams (§3.3). Les comparaisons avec les résultats obtenus en utilisant d'autres approximations thermodynamiques pour calculer la force motrice de germination viendront dans un second temps.



**Fig. 3.14 :** Influence de la concentration nominale  $x_{Zr}^0$  sur la distribution de taille des amas dans une solution solide à  $T = 500^\circ\text{C}$ . La limite de solubilité à cette température est  $x_{Zr}^{eq} = 0.0548$  at.%. Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo cinétique et les lignes aux prédictions de la théorie classique de germination quand la CVM est utilisée pour calculer la force motrice de germination.

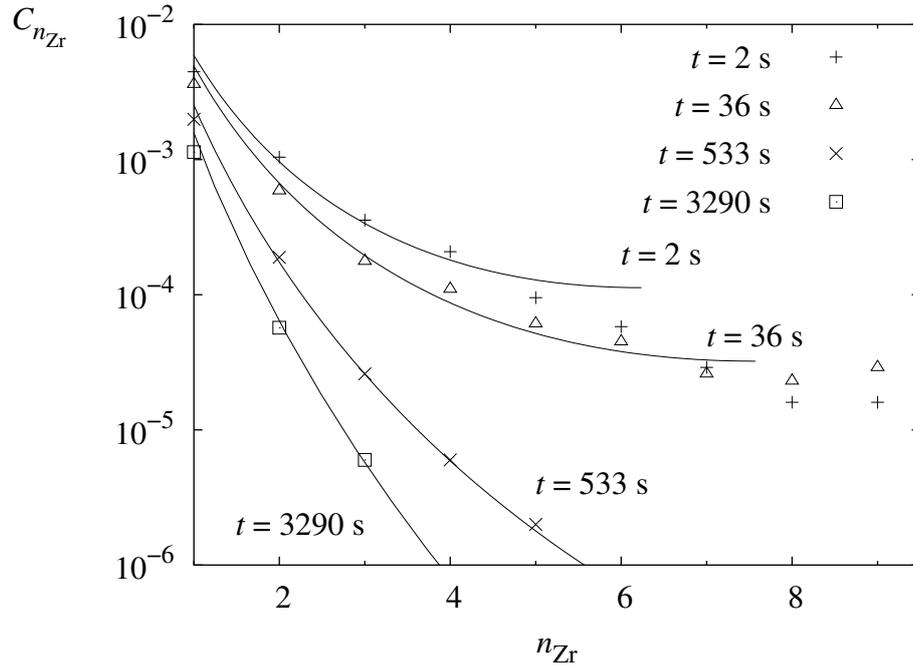
Pour une solution solide stable ( $x_X^0 < x_X^{eq}$ ), toutes les contributions énergétiques entrant dans la définition de  $\Delta G_n$  (Éq. 3.38) sont positives et par conséquent la taille critique n'est pas définie, tout amas étant instable. La distribution donnée par la relation 3.41 doit alors être vérifiée pour toutes les tailles d'amas. La comparaison avec les simulations Monte Carlo montre un très bon accord (Fig. 3.14). Cette comparaison ne peut être effectuée que pour les petits amas car la probabilité d'observer des amas de grande taille au cours des simulations est trop faible pour pouvoir être mesurée en un temps de calcul raisonnable. Il faut remarquer que pour une solution solide dont la concentration nominale est égale à la limite de solubilité ( $x_X^0 = x_X^{eq}$ ) la distribution de taille est toujours correctement prédite par l'équation 3.41. À cette concentration, la force motrice de germination est nulle si bien que

la seule contribution énergétique restante est celle de l'interface. Il est d'ailleurs possible d'utiliser la distribution de taille mesurée au cours des simulations Monte Carlo pour déterminer l'énergie libre d'interface lorsque celle-ci n'est pas connue [127]. Dans notre cas, cette énergie libre d'interface a été obtenue grâce aux calculs d'interfaces planes dans l'approximation de Bragg-Williams couplés ensuite à la construction de Wulff. Le fait que les distributions de taille dans la solution solide soient correctement reproduites pour une sursaturation nulle montre donc que cette approche est pleinement satisfaisante et l'emploi du paramètre  $\bar{\sigma}$  ainsi obtenu dans l'approximation capillaire pour décrire le comportement thermodynamique des amas dans la solution solide est tout à fait correct. En particulier, bien que les amas considérés individuellement ne soient pas sphériques, l'approximation capillaire marche remarquablement bien et ce même pour les petits amas. Ceci s'explique par le fait que la forme moyenne de ces amas est correctement prise en compte par la construction de Wulff.

Pour une solution solide faiblement sursaturée (par exemple,  $x_{Zr}^0 = 0.2$  ou  $0.5$  at.% à  $T = 500^\circ\text{C}$  sur la figure 3.14), un état stationnaire est observé au cours des simulations Monte Carlo : le temps de calcul nécessaire pour avoir une probabilité non négligeable d'observer un amas  $L1_2$  stable dans la boîte de simulation est trop élevé si bien que la solution solide demeure dans son état métastable. L'accord avec la distribution donnée par l'équation 3.41 est toujours bon, la comparaison s'effectuant désormais seulement pour les amas plus petits que la taille critique.

Pour les sursaturations plus élevées, la concentration  $x_X$  de la solution solide diminue à mesure que des précipités se forment (*cf.* cinétique de précipitation, Fig. 2.8). De ce fait, la valeur absolue de la force motrice de germination diminue au cours du temps ce qui conduit à une augmentation de la taille critique. Il faut donc à présent recalculer à chaque instant la concentration de la solution solide ainsi que la taille critique correspondante, ceci de façon auto-cohérente : l'obtention de la concentration instantanée par sommation sur tous les amas plus petits que la taille critique (Éq. 2.18) doit être en accord avec le calcul de cette même taille critique à partir de la force motrice de germination correspondant à cette concentration (Éq. 3.39). Cette valeur instantanée de la concentration est ensuite utilisée dans l'équation 3.41 afin d'obtenir la distribution de taille des amas correspondante et de la comparer avec celles observées à différents instants des simulations Monte Carlo cinétique (Fig. 3.15). On voit que de cette façon on arrive parfaitement à reproduire l'évolution de la distribution de taille. L'équation 3.41 est donc non seulement bien adaptée pour prédire la distribution de taille dans la solution solide pendant le stade de germination mais également pendant le stade de croissance, cette distribution pouvant être considérée comme stationnaire à chaque instant.

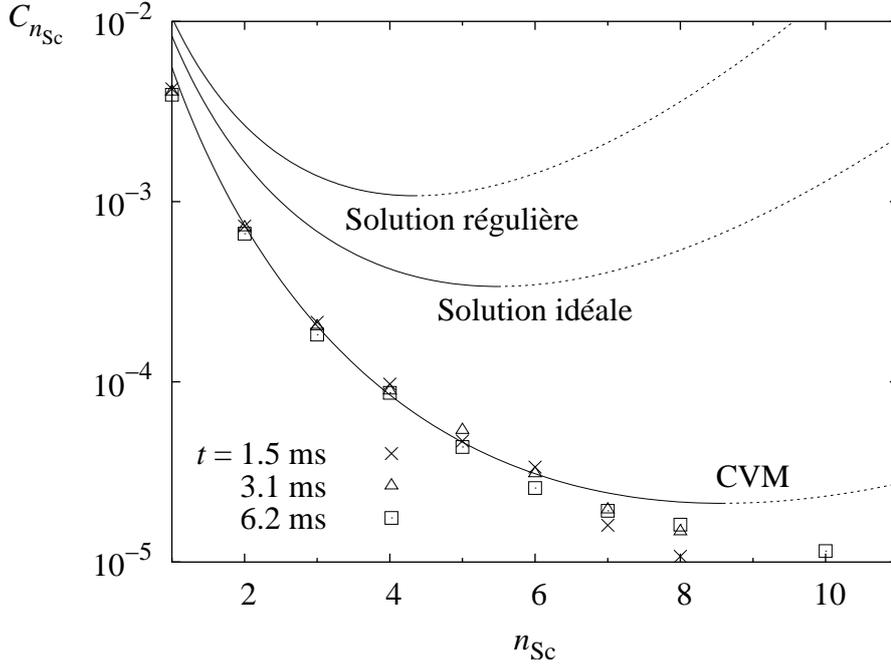
Comme nous l'avons vu précédemment (§3.2.1), plusieurs approximations thermodynamiques peuvent être utilisées pour calculer la force motrice de germination, ces différentes approximations conduisant à des résultats différents pour les plus fortes sursaturations de la solution solide (Fig. 3.2). Par conséquent, les distributions de taille d'amas prédites en utilisant les différentes expressions ainsi obtenues pour  $\Delta G^{nuc}$  diffèrent également. Si on compare avec les distributions de taille stationnaires observées au cours des simulations Monte Carlo cinétique, on s'aperçoit que le modèle de solution solide idéale ainsi que l'approximation de Bragg-Williams échouent dans leurs prédictions de la distribution de taille (Fig. 3.16). La taille critique  $n_X^*$  est sous-estimée ( $n_X^* = 4$  ou  $5$  au lieu de  $8$ ) et cor-



**Fig. 3.15 :** Évolution avec le temps de la distribution de taille des amas dans une solution solide de concentration nominale  $x_{Zr}^0 = 1$  at.% à  $T = 450^\circ\text{C}$ . Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo cinétique et les lignes aux prédictions de la théorie classique de germination quand la CVM est utilisée pour calculer la force motrice de germination avec les concentrations instantanées et les tailles critiques suivantes :  $x_{Zr} = 1, 0.7, 0.27,$  et  $0.15$  at.% et  $n_{Zr}^* = 7, 8, 18,$  et  $41$  aux temps respectifs  $t = 2, 36, 533,$  et  $3290$  s.

respond à une taille appartenant à la distribution stationnaire tandis que les probabilités pour chaque taille sont trop élevées par rapport à celles observées dans les simulations. On ne retrouve donc pas le bon accord obtenu lorsque la CVM est utilisée pour calculer la force motrice de germination. Quant aux développements basse température, ils donnent également un très bon accord ce qui est normal puisqu'ils conduisent à la même force motrice de germination que la CVM lorsque les sept premiers états excités sont inclus dans le calcul des potentiels chimiques. Ceci confirme donc que le modèle de solution solide idéale et l'approximation de Bragg-Williams ne sont pas adaptés dans le cadre de notre modèle atomique pour calculer la force motrice de germination, l'erreur faite sur ce calcul se répercutant immédiatement sur la prédiction des distributions de taille et toute autre grandeur mésoscopique associée. En particulier, le fait que la force motrice de germination prédite par l'approximation de Bragg-Williams soit moins bonne que celle donnée par le modèle de solution solide idéale se voit sur les distributions de taille, celles obtenues avec cette première approximation étant les plus éloignées de celles observées au cours des simulations.

L'approximation de Bragg-Williams ou le modèle de solution solide idéale conduisent à de mauvaises prédictions des distributions de taille des amas dans la solution solide à cause



**Fig. 3.16 :** Distribution de tailles des amas dans une solution solide d'aluminium de concentration  $x_{Sc}^0 = 0.75$  at.% à  $T = 500^\circ\text{C}$ . Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo cinétique et les lignes aux prédictions de la théorie classique de germination pour différentes approximations de la force motrice de germination.

de la tendance à l'ordre des deux systèmes étudiés, tendance qui doit être correctement prise en compte dans le calcul de la force motrice de germination (§3.2.1). Pour des systèmes à tendance à la démixtion, ces approximations conduisent à des distributions de taille correctes : sur un système modèle démixtant sur un réseau cubique centré, Soisson et Martin [56] ont montré que les distributions de taille des amas dans la solution solide mesurées au cours des simulations Monte Carlo sont correctement reproduites par la théorie classique même lorsque la force motrice de germination est calculée avec un simple modèle de solution solide idéale.

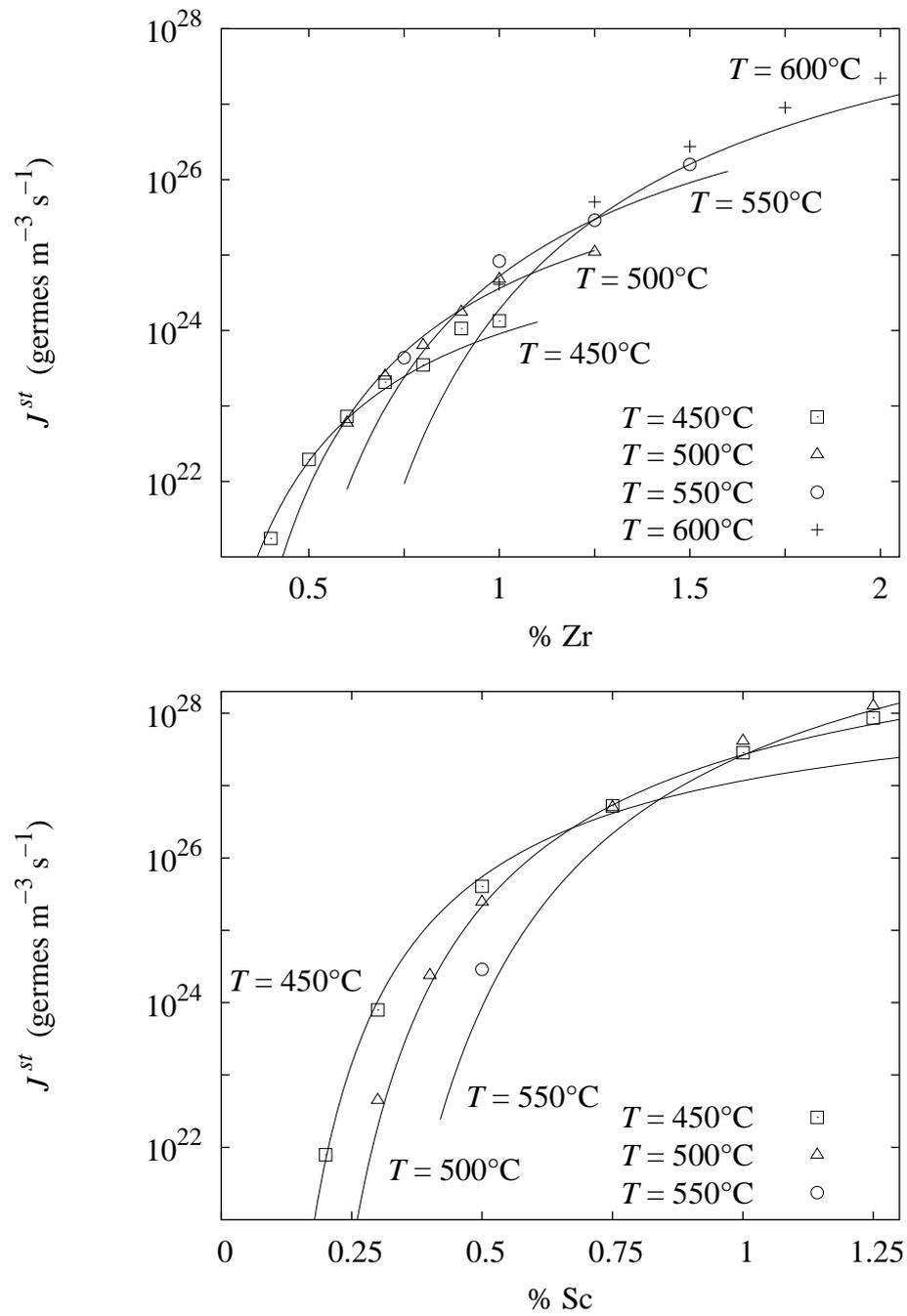
### 3.4.2 Flux stationnaire de germination

Nous avons également comparé le flux stationnaire de germination mesuré dans les simulations Monte Carlo cinétique avec celui de la théorie classique de germination [115] donné par l'expression

$$J^{st} = N_s Z \beta^* \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (3.42)$$

$N_s$  est le nombre de sites de germination et correspond donc au nombre de sites atomiques.  $\Delta G^*$ , la barrière de germination, est l'énergie libre d'un germe correspondant à la taille critique  $n^*$ , soit

$$\Delta G^* = \Delta G_{n^*} = \frac{\pi}{3} \frac{(a^2 \bar{\sigma})^3}{(\Delta G^{nuc})^2}. \quad (3.43)$$



**Fig. 3.17 :** Influence de la concentration nominale et de la température sur le taux de germination stationnaire  $J^{st}$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (en haut) et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  (en bas). Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo cinétique et les lignes aux prédictions de la théorie classique de germination quand la CVM est utilisée pour calculer la force motrice de germination.

$Z$ , le facteur de Zeldovitch, a été introduit par Becker et Döring afin de décrire les fluctuations de taille des germes autour de la taille critique  $n^*$  et en particulier la probabilité non nulle qu'a un germe sur-critique de se redissoudre. L'expression initiale du flux de germination due à Volmer et Weber ne tenait pas compte de cette probabilité et conduisait à une surestimation du flux de germination. Le facteur de Zeldovitch se déduit de la dérivée seconde de l'énergie libre de formation des amas,

$$Z = \sqrt{-\frac{1}{2\pi kT} \frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2} \Big|_{n=n^*}} = \frac{(\Delta G^{nuc})^2}{2\pi(a^2\bar{\sigma})^{3/2}\sqrt{kT}}. \quad (3.44)$$

Quant au taux de condensation  $\beta^*$  correspondant à un amas de taille critique, nous supposons pour l'obtenir que la cinétique est contrôlée par la diffusion à longue distance du soluté, hypothèse que nous avons vérifiée précédemment pour la croissance d'un précipité plan (§2.4.4) et que nous supposons également valide au cours de l'étape de germination. Les précipités étant considérés sphériques, ce taux de condensation est alors donné par

$$\beta^* = 4\pi r^* \frac{D_X}{\Omega} \frac{x_X^0}{x_X^p}, \quad (3.45)$$

où  $\Omega = a^3/4$  est le volume atomique et  $x_X^p = 1/4$  la composition du précipité qui germe<sup>5</sup>. En tenant compte de l'expression 3.40 de la taille critique, on obtient finalement

$$\beta^* = -32\pi \frac{a^2\bar{\sigma}}{\Delta G^{nuc}} \frac{D_X}{a^2} x_X^0. \quad (3.46)$$

Cette expression tient compte du fait que pour chaque atome de soluté adsorbé par l'amas il faut également considérer trois atomes de solvant si bien que les amas croissent en fait d'une taille  $n = 4n_X$  à une taille  $n + 4 = 4(n_X + 1)$ . La concentration apparaissant dans cette expression du taux de condensation est la concentration nominale et non pas la concentration des monomères, car bien que seuls les monomères diffusent ceux-ci se déplacent sous l'influence du gradient de concentration globale, gradient qui explique la présence du terme  $x_X^0$  dans cette expression [112]. Enfin, le coefficient de diffusion utilisé est le coefficient de traceur à dilution infinie car celui-ci reproduit mieux la croissance d'un précipité que le coefficient de diffusion intrinsèque (§2.4.4).

Pour effectuer la comparaison avec les simulations Monte Carlo pour le flux de germination, nous avons bien entendu utilisé la CVM pour estimer la force motrice de germination apparaissant dans les expressions des différentes quantités nécessaires au calcul de  $J^{st}$ . En effet, l'expression 3.42 du flux stationnaire de germination est obtenue en supposant que

---

<sup>5</sup>Cette expression du taux de condensation est obtenue dans l'hypothèse d'une interface immobile. Sans cette hypothèse, on obtient [112]

$$\beta^* = 4\pi r^* \frac{D_X}{\Omega} \frac{x_X^0}{x_X^p - x_X^i},$$

où  $x_X^i$  est égale à la concentration d'équilibre de la solution solide à l'interface. Même en prenant en compte l'effet Gibbs-Thomson, cette concentration est négligeable devant  $x_X^p$  si bien que cette expression du taux de condensation est équivalente à 3.45.

la distribution de taille des amas dans la solution solide vérifie la relation 3.41 et étend même cette relation autour de la taille critique pour obtenir le facteur de Zeldovitch. De ce fait, l'erreur observée<sup>6</sup> avec les modèles de solution solide idéale ou régulière se reporte directement sur l'estimation de  $J^{st}$ . Par contre, lorsque la CVM est utilisée, on obtient un accord raisonnable avec les simulations (Fig. 3.17), ceci pour différentes températures et différentes sursaturations dans les systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc. Pour les faibles concentrations ( $x_X^0 \leq 1$  at.%), l'accord est vraiment bon et se détériore un peu au-delà. Cependant, les valeurs relatives de  $J^{st}$  correspondant à une même concentration mais à différentes températures sont correctes. Ainsi, pour  $x_X^0 = 1$  at.%, la théorie classique de germination reproduit bien le fait que le flux de germination est plus élevé à 550 qu'à 500 ou 600°C. Ceci montre donc que les hypothèses cinétiques utilisées par la théorie classique de germination s'appliquent aussi bien à la précipitation de Al<sub>3</sub>Zr qu'à celle de Al<sub>3</sub>Sc, bien que, du fait de leur interaction lacune-soluté opposée, on pouvait s'attendre à ce que les systèmes Al-Zr et Al-Sc présentent un comportement cinétique différent.

Le même type d'accord entre flux de germination mesuré au cours des simulations Monte Carlo et flux prédit par la théorie classique de germination a été observé par Soisson et Martin [56] ainsi que par Shneidman *et al.* [127] pour des cinétiques de précipitation en volume, et également par Berthier *et al.* [129, 130] pour la cinétique d'électrodéposition sur une surface. Dans toutes ces études, le système présentait toujours une tendance à la démixtion. Le présent chapitre permet donc de conclure que la théorie classique de germination parvient tout aussi bien à prédire le flux stationnaire de germination dans le cas d'un système à tendance à l'ordre pourvu qu'un soin particulier tenant compte de cette spécificité ait été pris pour calculer la force motrice de germination, ce que l'approximation de Bragg-Williams en particulier ne parvient pas à faire. Cette approximation est reconnue pour être moins bonne dans le cas d'un système à tendance à l'ordre par rapport à un système à tendance à la démixtion, notamment dans le cas du réseau c.f.c. à cause des frustrations existant entre premiers voisins [69]. Au vu des résultats obtenus pour le flux de germination, il apparaît que cette inaptitude de l'approximation de Bragg-Williams à être pleinement représentative d'un système à tendance à l'ordre ne se manifeste pas uniquement pour le calcul des diagrammes de phases aux plus hautes températures mais également dans l'estimation de grandeurs cinétiques pour des températures intermédiaires.

### 3.5 Au-delà de l'approximation capillaire

Comme nous venons juste de le voir, l'emploi dans la théorie classique de germination de l'approximation capillaire pour estimer l'énergie libre de formation des amas conduit à un accord raisonnable avec les simulations Monte Carlo pour les distributions de taille d'amas dans la solution solide ainsi que pour les flux de germination. Néanmoins, il est légitime de se demander si l'accord ne pourrait pas être amélioré en allant au-delà de l'approximation capillaire. En effet, celle-ci peut paraître grossière dans la mesure où elle

---

<sup>6</sup>Par exemple, pour les sursaturations et températures considérées dans cette étude, le modèle de solution solide idéale conduit à une probabilité  $C_{n^*}$  pour l'amas de taille critique 10 à 40 fois plus grande que celle donnée par la CVM.

suppose les amas sphériques alors que la construction de Wulff montre qu'ils sont facettés. Concernant une cinétique d'électrodéposition, Berthier *et al.* [129,130] ont d'ailleurs montré qu'il est nécessaire de calculer exactement l'énergie libre de formation des amas pour que la théorie classique de germination conduise à des prédictions correctes. En outre, la loi de probabilité donnant la distribution de taille des amas suppose que les amas n'interagissent pas ce qui peut sembler déraisonnable pour les plus fortes sursaturations. Dans ce chapitre, nous allons donc nous affranchir de cette approximation capillaire en calculant directement l'énergie libre de formation des amas afin de voir les différences que cela implique sur les prédictions de la théorie classique de germination. Nous montrerons également comment les effets de frustration entre amas peuvent être pris en compte et quelle est leur influence sur la description thermodynamique de la solution solide.

### 3.5.1 Calcul direct

Au lieu d'utiliser l'approximation capillaire pour obtenir l'énergie libre de formation des amas, il est possible de calculer directement cette quantité. Ceci peut être fait en utilisant un algorithme Monte Carlo afin d'échantillonner la différence d'énergie libre entre un amas de taille  $n$  et un amas de taille  $n + 1$  à une température fixée comme proposé par Perini *et al.* [134–136]. Il est également possible d'obtenir une expression analytique de la fonction de partition de chaque amas et d'en dériver ensuite toutes les grandeurs thermodynamiques comme l'énergie libre du système [129,130]. Bien qu'elle soit limitée aux petites tailles d'amas, nous avons préféré utiliser cette dernière méthode, celle-ci présentant l'avantage de conduire à un développement analytique exploitable ensuite à toute température et également de présenter de fortes analogies avec les développements basse température, ce qui nous permettra ensuite d'inclure les effets de frustration entre amas.

Un amas de structure  $L1_2$  contenant  $n_X$  atomes de soluté X peut avoir différentes configurations que nous regroupons par classe  $\alpha$  d'énergie  $H_{n_X,\alpha} = n_X (12\omega^{(1)} + U_X - U_{Al}) + \delta H_{n_X}$ . Les énergies sont définies par rapport à l'état de référence Al pur et par conséquent  $H_{n_X,\alpha}$  est la différence d'énergie due à la présence d'un amas dans un réseau Al pur<sup>7</sup>. Par exemple, pour un amas contenant 4 atomes, deux classes d'énergie sont définies :

- Les 4 atomes de soluté peuvent former un carré et créer ainsi 4 liaisons seconds voisins de type X-X, conduisant à  $\delta H_{4,1} = 16\omega^{(2)}$ . En chaque site du réseau, il y a 3 configurations différentes respectant cette géométrie.
- Les 4 atomes de soluté peuvent également s'organiser en chaîne et ne créer que 3 liaisons seconds voisins de type X-X ( $\delta H_{4,1} = 18\omega^{(2)}$ ). On dénombre 83 configurations différentes donnant ce type d'amas en chaque site du réseau.

L'énergie libre d'un amas de taille  $n_X$  est ensuite définie à partir de sa fonction de partition

---

<sup>7</sup>Cependant, les énergies des composés purs  $U_X = 6\varepsilon_{XX}^{(1)} + 3\varepsilon_{XX}^{(2)}$  et  $U_{Al} = 6\varepsilon_{AlAl}^{(1)} + 3\varepsilon_{AlAl}^{(2)}$  sont sans influence et conduisent simplement à un changement de référence pour les potentiels chimiques.

par

$$\begin{aligned}
 G_{n_X} &= -kT \log \left( \sum_{\alpha} D_{n_X, \alpha} \exp(-H_{n_X, \alpha}/kT) \right) \\
 &= n_X (12\omega^{(1)} + U_X - U_{Al}) - kT \log \left( \sum_{\alpha} D_{n_X, \alpha} \exp(-\delta H_{n_X, \alpha}/kT) \right).
 \end{aligned} \tag{3.47}$$

**Tab. 3.5 :** Dégénérescences  $D_{n_X, \alpha}$  correspondant aux différentes classes  $\alpha$  d'énergie  $H_{n_X, \alpha} = n_X (12\omega^{(1)} + U_X - U_{Al}) + \delta H_{n_X}$  pour les amas de taille  $1 \leq n_X \leq 9$ .

$n_X$	$\alpha$	$\delta H_{n_X, \alpha}$	$D_{n_X, \alpha}$	$n_X$	$\alpha$	$\delta H_{n_X, \alpha}$	$D_{n_X, \alpha}$
				7	1	$24\omega^{(2)}$	8
1	1	$6\omega^{(2)}$	1	7	2	$26\omega^{(2)}$	378
				7	3	$28\omega^{(2)}$	4368
2	1	$10\omega^{(2)}$	3	7	4	$30\omega^{(2)}$	18746
				8	1	$24\omega^{(2)}$	1
3	1	$14\omega^{(2)}$	15	8	2	$28\omega^{(2)}$	306
				8	3	$30\omega^{(2)}$	4829
4	1	$16\omega^{(2)}$	3	8	4	$32\omega^{(2)}$	35926
4	2	$18\omega^{(2)}$	83	8	5	$34\omega^{(2)}$	121550
				9	1	$28\omega^{(2)}$	24
5	1	$20\omega^{(2)}$	48	9	2	$30\omega^{(2)}$	159
5	2	$22\omega^{(2)}$	486	9	3	$32\omega^{(2)}$	5544
				9	4	$34\omega^{(2)}$	51030
6	1	$22\omega^{(2)}$	18	9	5	$36\omega^{(2)}$	289000
6	2	$24\omega^{(2)}$	496	9	6	$38\omega^{(2)}$	803000
6	3	$26\omega^{(2)}$	2967				

Les dégénérescences  $D_{n_X, \alpha}$  correspondent au nombre de configurations distinctes que peut prendre un amas pour une même énergie  $H_{n_X, \alpha}$ . Elles sont donc la manifestation de l'entropie de configuration associée aux amas. Ces dégénérescences peuvent être calculées en générant tous les amas de taille  $n_X$ , ceci étant fait de façon aléatoire, puis en repérant les différentes classes  $\alpha$  d'énergie et en dénombrant pour chacune d'entre elles le nombre de configurations différentes observées. Les dégénérescences ainsi obtenues sont présentées dans le tableau 3.5 pour tous les amas contenant au plus 9 atomes de soluté. Pour les plus gros amas, la dégénérescence associée aux différentes classes devient trop grande pour être dénombrable. Il faut noter que le même critère a été utilisé pour définir les amas L1<sub>2</sub> dans ce dénombrement et dans les simulations Monte Carlo et qu'en particulier les défauts d'antisite sur le sous-réseau majoritaire n'ont pas été autorisés. Ceci n'impose pas une trop grande restriction car ces défauts, ayant une énergie d'excitation importante, conduisent

à des contributions négligeables dans la fonction de partition. Quant au sous-réseau minoritaire, les défauts d'antisite ne peuvent pas être pris en compte car ils conduisent alors à un changement de taille de l'amas.

L'énergie de formation de l'amas apparaissant dans l'expression 3.41 de la distribution de taille est l'énergie de formation à partir de la solution solide,

$$\begin{aligned} \Delta G_{n_X}(x_X^0) &= G_{n_X} - 2n_X\mu(x_X^0) \\ &= -kT \log \left( \sum_{\alpha} D_{n_X,\alpha} \exp(-\delta H_{n_X,\alpha}/kT) \right) - 2n_X\delta\mu(x_X^0), \end{aligned} \quad (3.48)$$

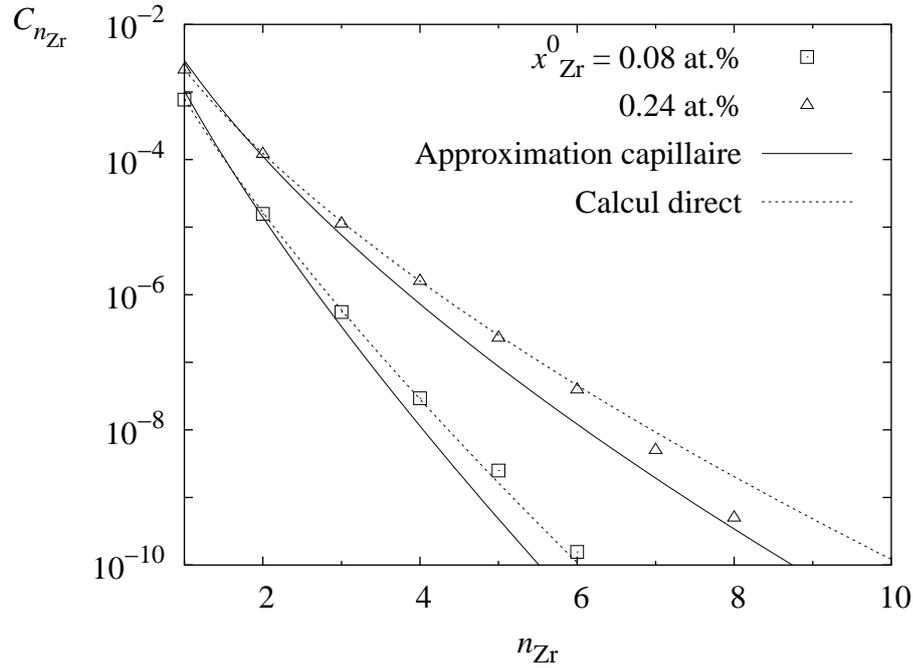
$\mu(x_X^0) = (\mu_X(x_X^0) - \mu_{Al}(x_X^0)) / 2 = (U_X - U_{Al}) / 2 + 6\omega^{(1)} + \delta\mu(x_X^0)$  étant le potentiel chimique d'alliage, c'est-à-dire le multiplicateur de Lagrange qui impose que la concentration nominale de la solution solide soit égale à celle obtenue par sommation sur les amas (Éq. 2.18).

La probabilité d'observer un amas de taille  $n_X$  est donc finalement donnée par

$$C_{n_X} = \sum_{\alpha} D_{n_X,\alpha} \exp(-(\delta H_{n_X,\alpha} - 2n_X\delta\mu) / kT). \quad (3.49)$$

Si on compare la distribution de taille des amas ainsi déduite d'un calcul direct de l'énergie libre de formation des amas avec celles obtenues en utilisant l'approximation capillaire, la force motrice de germination étant calculée en CVM, on n'obtient pas de grosse différence. Pour les plus hautes températures étudiées ( $T = 600^\circ\text{C}$ ), le calcul direct reproduit tout de même un peu mieux les distributions de taille observées dans les simulations Monte Carlo cinétique (Fig. 3.18), ceci étant dû, comme nous le verrons un peu plus loin dans ce chapitre, à une estimation de l'énergie libre d'interface par la construction de Wulff légèrement moins bonne aux plus hautes températures. Néanmoins, de façon générale, l'approximation capillaire apparaît comme pleinement satisfaisante pour décrire le comportement thermodynamique des amas dans la solution solide bien qu'elle puisse être améliorée.

La comparaison peut également être effectuée pour le flux stationnaire de germination (Fig. 3.19). Par rapport aux flux mesurés dans les simulations, on n'obtient pas d'amélioration en passant de l'approximation capillaire au calcul direct de l'énergie libre de formation des amas. Pour les faibles sursaturations, les deux modèles présentent un accord raisonnable avec les simulations tandis que pour les plus fortes sursaturations des désaccords apparaissent. Le calcul direct conduit à un flux de germination légèrement inférieur à celui donné par l'approximation capillaire. Ceci est principalement dû à la différence de taille critique,  $n_X^*$  étant en général plus petit de 1 atome dans le cadre du calcul direct qu'avec l'approximation capillaire. Comme le calcul direct améliore l'accord sur les distributions de taille des amas, la légère divergence observée sur le flux de germination pour les plus fortes sursaturations ne doit pas provenir d'une mauvaise description du comportement thermodynamique des amas mais plutôt des limites intrinsèques de la théorie classique de germination. Pour ces sursaturations, les stades de germination et de croissance ne sont pas aussi bien séparés qu'aux plus faibles concentrations alors que la théorie classique suppose que le stade de germination peut être isolé du reste de la cinétique. En outre,

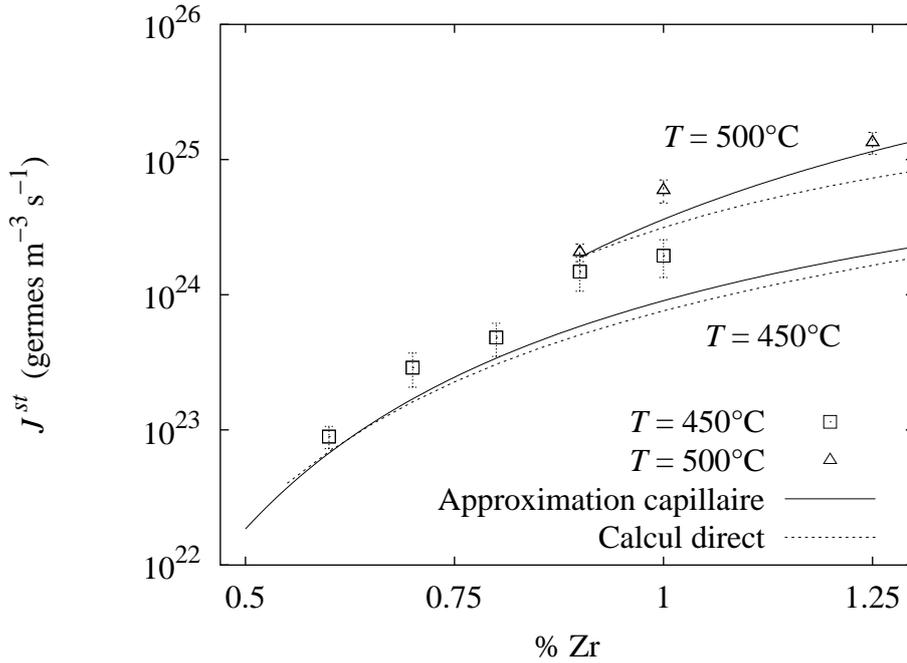


**Fig. 3.18 :** Distribution de taille des amas dans deux solutions solides de concentration nominale  $x_{Zr}^0 = 0.08$  et  $0.24$  at.% à  $600^\circ\text{C}$ . La limite de solubilité à cette température est  $x_{Zr}^{eq} = 0.16$  at.%. Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo cinétique et les lignes aux prédictions de la théorie classique de germination (Éq. 3.41). Pour évaluer l'énergie libre de formation des amas, nous avons utilisé l'approximation capillaire (ligne continue), la force motrice de germination étant obtenue avec la CVM, et le calcul direct donné par l'équation 3.49 (ligne pointillée).

cette théorie n'est formellement correcte que dans un ensemble grand canonique et ne prend donc pas en compte un quelconque appauvrissement de la solution solide au cours du stade de germination, appauvrissement qui n'est plus forcément négligeable dans le domaine des fortes sursaturations. La dynamique d'amas [125, 137, 138] pourrait permettre de vérifier si l'erreur provient de l'un de ces deux points, puisque, basée sur les mêmes équations, elle n'utilise pas ces hypothèses pour les résoudre. Il se pourrait également que pour ces concentrations il y ait recouvrement des différents champs de diffusion si bien que l'expression utilisée pour le taux de condensation (Éq. 3.46) ne serait plus correcte, sans oublier le fait que cette expression établie par rapport à un précipité sphérique pose question quant à sa validité lorsque le germe critique devient petit.

### 3.5.2 Des développements basse température à une description en amas

L'expression 3.49 de la distribution de taille obtenue par ce calcul direct de l'énergie libre de formation des amas est très similaire aux différentes expressions établies avec les développements basse température (§3.1.3). Ceci n'est pas réellement surprenant, les



**Fig. 3.19** : Influence de la concentration nominale et de la température sur le flux de germination stationnaire  $J^{st}$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo et les lignes aux prédictions de la théorie classique de germination. Pour évaluer l'énergie libre de formation des amas, nous avons utilisé l'approximation capillaire (ligne continue), la force motrice de germination étant obtenue avec la CVM, et le calcul direct donné par l'équation 3.49 (ligne pointillée).

formalismes étant similaires : dans les deux cas, pour un amas donné, il faut dénombrer les configurations distinctes. La principale différence entre les deux approches réside dans le fait que les développements basse température sont basés sur une hiérarchisation par niveau d'excitation, tandis que dans le cas du calcul direct la hiérarchisation s'effectue selon la taille des amas. En outre, dans cette seconde approche, aucune interaction entre amas n'est considérée. Cependant, il est possible de s'inspirer des développements basse température pour les introduire.

En effet, si on considère la concentration de la solution solide exprimée à l'aide du développement basse température à l'ordre 7 (Éq. 3.19), on s'aperçoit qu'il est possible de séparer les différents termes apparaissant dans le développement limité suivant que les excitations mises en jeu concernent un amas de 1, 2,  $\dots$  5 atomes ou une combinaison de

ces amas. On peut ainsi définir pour chacun de ces amas les concentrations suivantes

$$C_1(\mu) = e^{-(6\omega^{(2)}-2\delta\mu)/kT} - 19 e^{-(12\omega^{(2)}-4\delta\mu)/kT} - 96 e^{-(16\omega^{(2)}-6\delta\mu)/kT} - 2322 e^{-(18\omega^{(2)}-6\delta\mu)/kT} - 663 e^{-(20\omega^{(2)}-8\delta\mu)/kT}, \quad (3.50a)$$

$$C_2(\mu) = 3 e^{-(10\omega^{(2)}-4\delta\mu)/kT} - 96 e^{-(16\omega^{(2)}-6\delta\mu)/kT} - 453 e^{-(20\omega^{(2)}-8\delta\mu)/kT}, \quad (3.50b)$$

$$C_3(\mu) = 15 e^{-(14\omega^{(2)}-6\delta\mu)/kT} - 663 e^{-(20\omega^{(2)}-8\delta\mu)/kT}, \quad (3.50c)$$

$$C_4(\mu) = 3 e^{-(16\omega^{(2)}-8\delta\mu)/kT} + 83 e^{-(18\omega^{(2)}-8\delta\mu)/kT}, \quad (3.50d)$$

$$C_5(\mu) = 48 e^{-(20\omega^{(2)}-10\delta\mu)/kT}. \quad (3.50e)$$

La concentration nominale de la solution solide est alors donnée par

$$x_X(\mu) = \sum_{n_X} n_X C_{n_X}(\mu). \quad (3.51)$$

On retrouve ainsi le formalisme de description de la solution solide par classe d'amas de différentes tailles utilisé précédemment, les expressions des concentrations des amas étant similaires. Pour chacune de ces concentrations, les contributions principales, de dégénérescence positives, sont identiques dans les deux approches. Dans le développement basse température, ces contributions correspondent à un état excité mettant en jeu un groupe d'atomes connectés, ce groupe définissant l'amas de structure  $L1_2$  correspondant. Or ce sont ces amas que nous avons dénombrés lors du calcul direct de l'énergie libre des amas. Il est donc logique de retrouver les mêmes contributions dans les deux formalismes. Par contre, le développement basse température fait également apparaître des contributions de dégénérescence négative, appelées « contre-terms ». Ces contributions correspondent à des états excités mettant en jeu des groupes d'atomes non connexes pouvant être vus comme plusieurs amas. Elles permettent donc de décrire les interactions entre les amas. Ainsi, pour chacune des concentrations d'amas, la première contribution négative est due à l'interaction avec les monomères de la solution solide, la seconde contribution négative à l'interaction avec les dimères, etc... Dès lors, il apparaît que lors du calcul direct de l'énergie libre de formation des amas nous n'avons pris en compte que les états excités de groupes d'atomes connexes, ces états étant les contributions principales pour les concentrations des différentes classes de taille. Par contre, la concentration nominale calculée par sommation sur toutes les classes est obtenue à l'aide d'une série dont la convergence est mal assurée puisque tous les contre-terms ont été négligés dans cette somme. Or certains de ces contre-terms font intervenir une énergie d'excitation moins élevée que celle associée à un groupe d'atomes connexe. Ainsi, nous avons négligé l'interaction entre deux monomères mais pris en compte la contribution des trimères bien que dans le développement basse température la première contribution corresponde à l'ordre 3 et la seconde à l'ordre 4.

Dès lors, il est possible d'utiliser les développements basse température afin d'enrichir le formalisme du calcul direct de l'énergie libre de formation des amas en prenant partiellement en compte les interactions entre les amas. Pour chaque classe de taille d'amas,

**Tab. 3.6 :** Dégénérescences  $D_{n_X, \alpha}$  correspondant aux différentes classes d'amas L1<sub>2</sub> qui contiennent  $n_X$  X atomes et possèdent l'énergie libre  $\Delta G_{n_X, \alpha}(\mu)$  pour les tailles  $1 \leq n_X \leq 9$ . Le potentiel d'alliage est défini par  $\mu = (U_X - U_A)/2 + 6\omega^{(1)} + \delta\mu$ . Pour une classe de taille  $n_X$  donnée,  $\alpha$  permet de trier les différentes contributions par niveau d'excitation. Les classes d'énergie  $\alpha$  en italique indiquent une contribution qui devrait être négligée devant le troisième contre-terme.

$n_X$	Terme principal		1 <sup>er</sup> contre-terme			2 <sup>nd</sup> contre-terme			
	$\alpha$	$\Delta G_{n_X, \alpha}(\mu)$	$D_{n_X, \alpha}$	$\alpha$	$\Delta G_{n_X, \alpha}(\mu)$	$D_{n_X, \alpha}$	$\alpha$	$\Delta G_{n_X, \alpha}(\mu)$	$D_{n_X, \alpha}$
1	1	$6\omega^{(2)} - 2\delta\mu$	1	2	$12\omega^{(2)} - 4\delta\mu$	-19	3	$16\omega^{(2)} - 6\delta\mu$	-96
2	1	$10\omega^{(2)} - 4\delta\mu$	3	2	$16\omega^{(2)} - 6\delta\mu$	-96	3	$20\omega^{(2)} - 8\delta\mu$	-453
3	1	$14\omega^{(2)} - 6\delta\mu$	15	2	$20\omega^{(2)} - 8\delta\mu$	-663	3	$24\omega^{(2)} - 10\delta\mu$	-3042
4	1	$16\omega^{(2)} - 8\delta\mu$	3	3	$22\omega^{(2)} - 10\delta\mu$	-159	5	$26\omega^{(2)} - 12\delta\mu$	-702
4	2	$18\omega^{(2)} - 8\delta\mu$	83	4	$24\omega^{(2)} - 10\delta\mu$	-4670	6	$28\omega^{(2)} - 12\delta\mu$	-21063
5	1	$20\omega^{(2)} - 10\delta\mu$	48	3	$26\omega^{(2)} - 12\delta\mu$	-3096	5	$30\omega^{(2)} - 14\delta\mu$	-13584
5	2	$22\omega^{(2)} - 10\delta\mu$	486	4	$28\omega^{(2)} - 12\delta\mu$	-33162	6	$32\omega^{(2)} - 14\delta\mu$	-147780
6	1	$22\omega^{(2)} - 12\delta\mu$	18	4	$28\omega^{(2)} - 14\delta\mu$	-1308	6	$32\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	-5622
6	2	$24\omega^{(2)} - 12\delta\mu$	496	5	$30\omega^{(2)} - 14\delta\mu$	-37772	8	$34\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	-164784
6	3	$26\omega^{(2)} - 12\delta\mu$	2967	7	$32\omega^{(2)} - 14\delta\mu$	-237876	9	$36\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	-1050345
7	1	$24\omega^{(2)} - 14\delta\mu$	8	4	$30\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	-640	7	$34\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	-2712
7	2	$26\omega^{(2)} - 14\delta\mu$	378	6	$32\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	-31794	9	$36\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	-136416
7	3	$28\omega^{(2)} - 14\delta\mu$	4368	8	$34\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	-383880	11	$38\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	-1665984
7	5	$30\omega^{(2)} - 14\delta\mu$	18748	10	$36\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	-1726492	12	$40\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	-7567752
8	1	$24\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	1	3	$30\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	-86	6	$34\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-357
8	2	$28\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	306	7	$34\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	-28050	10	$38\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-118776
8	4	$30\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	4842	9	$36\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	-463224	12	$40\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-1982814
8	5	$32\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	35949	11	$38\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	-3582898	14	$42\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-15476497
8	7	$34\omega^{(2)} - 16\delta\mu$	121665	13	$40\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	-12651298	15	$44\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-55123677
9	1	$28\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	24	4	$34\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-2328	8	$38\omega^{(2)} - 22\delta\mu$	-9696
9	2	$30\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	159	6	$36\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-15813	11	$40\omega^{(2)} - 22\delta\mu$	-66204
9	3	$32\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	5544	9	$38\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-572136	13	$42\omega^{(2)} - 22\delta\mu$	-2420880
9	5	$34\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	51030	12	$40\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-5476626	15	$44\omega^{(2)} - 22\delta\mu$	-23379084
9	7	$36\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	288696	14	$42\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-32180148	17	$46\omega^{(2)} - 22\delta\mu$	-138431292
9	9	$38\omega^{(2)} - 18\delta\mu$	807338	16	$44\omega^{(2)} - 20\delta\mu$	-93539370	18	$48\omega^{(2)} - 22\delta\mu$	-

on peut considérer non seulement la contribution des différentes configurations de l'amas comme nous l'avons fait dans la partie 3.5.1, mais également les deux premiers contre-terms associés provenant de l'interaction avec les monomères et les dimères. Le premier contre-terme est obtenu en dénombrant pour chaque configuration possible de l'amas de taille  $n_X$  le nombre de sites exclus pour le monomère soit parce que cela conduirait alors à un amas de taille  $n_X + 1$ , soit parce que les sites sont déjà occupés par des atomes de soluté. Quant au second contre-terme, il faut dénombrer le nombre de paires de seconds voisins qui sont interdites.

La concentration d'amas de taille  $n_X$  peut toujours s'écrire sous la forme

$$C_{n_X}(\mu) = \sum_{\alpha} D_{n_X,\alpha} \exp(-\Delta G_{n_X,\alpha}(\mu)/kT), \quad (3.52)$$

où pour chaque classe de taille  $n_X$  et de niveau d'énergie  $\alpha$  nous avons défini l'énergie libre  $\Delta G_{n_X,\alpha}$  et la dégénérescence  $D_{n_X,\alpha}$ . Les valeurs de ces grandeurs pour des amas de taille  $1 \leq n_X \leq 9$  sont présentées dans le tableau 3.6. Dans le cas des classes d'énergie correspondant à l'amas isolé, l'énergie libre de formation est simplement reliée à l'énergie de l'amas compact (Tab. 3.5) par  $\Delta G_{n_X,\alpha}(\mu) = \delta H_{n_X,\alpha} - 2n_X\delta\mu$ , les dégénérescences étant quant à elles bien entendu égales. La principale différence due à la prise en compte des interactions avec les monomères et dimères est qu'il n'est plus possible désormais de factoriser la contribution du potentiel chimique  $\mu$  puisque les contre-terms associés aux différentes formes possibles d'amas font intervenir un nombre d'atomes différent de la contribution principale.

À partir de la concentration  $C_{n_X}$ , on définit l'énergie libre grand canonique de la classe d'amas de taille  $n_X$  par

$$\mathcal{A}_{n_X}(\mu) = -2 \int_{-\infty}^{\mu} C_{n_X}(\mu) d\mu, \quad (3.53)$$

de façon à ce que la concentration d'amas de taille  $n$  soit égale à la moitié de la dérivée par rapport au potentiel d'alliage  $\mu$  de cette fonction. L'énergie libre grand canonique totale du système est ensuite définie par

$$\mathcal{A}(\mu) = U_A + \mu + \sum_{n_X} n_X \mathcal{A}_{n_X}(\mu). \quad (3.54)$$

Ces définitions assurent que la concentration en soluté obtenue par sommation sur tous les amas est cohérente avec celle obtenue par dérivation de l'énergie libre grand canonique,

$$x_X = \sum_{n_X} n_X C_{n_X} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\partial \mathcal{A}(\mu)}{\partial \mu} \right). \quad (3.55)$$

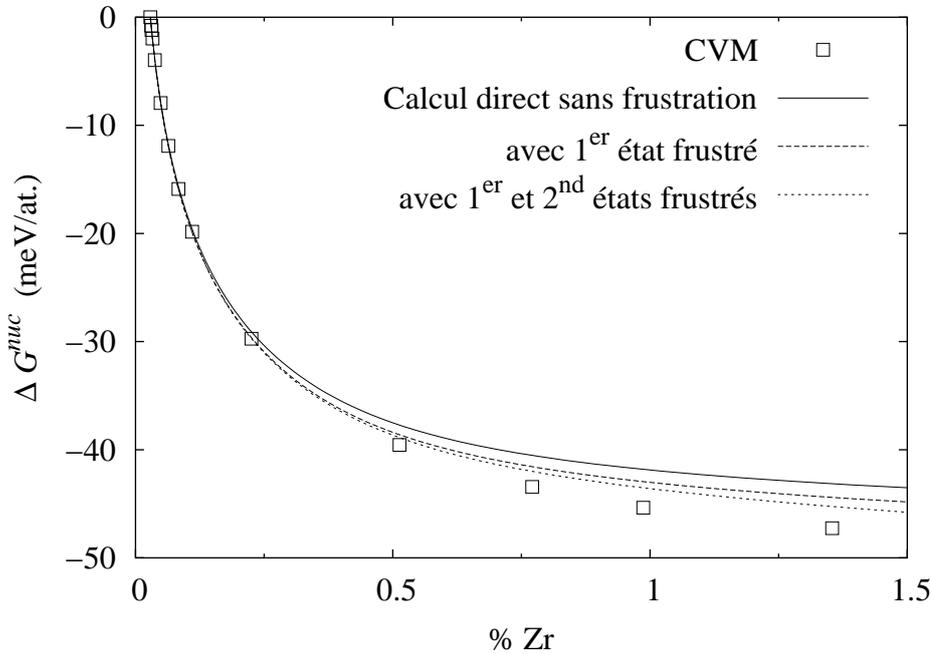
L'énergie libre grand canonique  $\mathcal{A}(\mu)$  ainsi construite est identique à celle obtenue par des développements basse température (Éq. 3.18), sauf que la sommation n'est plus effectuée par niveau d'énergie croissant mais par taille d'amas croissante, si bien que la convergence de la série est moins bien contrôlée.

### 3.5.3 Approximation capillaire

#### Force motrice de germination

À partir de l'énergie libre grand canonique ainsi construite, il est possible de calculer une force motrice de germination de  $\text{Al}_3\text{X}$  en utilisant la définition 3.20 des potentiels chimiques des espèces Al et X. Pour une solution solide maintenue au potentiel d'alliage  $\mu$ , on obtient

$$\begin{aligned}\Delta G^{nuc}(\mu) &= \frac{3}{4}(\mu_{\text{Al}}(\mu^{eq}) - \mu_{\text{Al}}(\mu)) + \frac{1}{4}(\mu_{\text{X}}(\mu^{eq}) - \mu_{\text{X}}(\mu)) \\ &= \mathcal{A}(\mu^{eq}) - \mathcal{A}(\mu) - \frac{1}{2}(\mu^{eq} - \mu).\end{aligned}\tag{3.56}$$



**Fig. 3.20** : Force motrice de germination  $\Delta G^{nuc}$  pour une solution solide Al-Zr à  $T = 450^\circ\text{C}$  obtenue par un calcul direct de l'énergie libre de formation des amas en prenant en compte ou non les effets de frustration entre amas et comparée au résultat d'un calcul CVM.

Si on compare la force motrice de germination ainsi obtenue à un calcul CVM (Fig. 3.20), on s'aperçoit que le fait d'inclure les effets de frustration entre amas améliore l'accord. Sans ces effets de frustration, le calcul direct de l'énergie libre de formation conduit à une sous-estimation de la valeur absolue de la force motrice de germination. Cependant, même en considérant pour chaque amas les deux premiers contre-terms, c'est-à-dire l'interaction avec le monomère et le dimère, la force motrice de germination est toujours légèrement sous-estimée par rapport au résultat du calcul CVM pour les fortes sursaturations. Ceci provient du fait que l'énergie libre grand canonique utilisée pour calculer cette force motrice de germination est obtenue à partir d'une série où certains termes non négligeables

devant d'autres ont été omis. Ainsi l'interaction entre trois monomères n'a pas été considérée bien que sa contribution soit du même ordre que celle d'un des deux 4-mères. Si on ne considère pas toutes ces contributions qui auraient dû être négligées on obtient alors le développement basse température à l'ordre 7 qui lui sous-estime légèrement  $|\Delta G^{muc}|$  (Fig. 3.2).

### Énergie libre d'interface

En partant de l'expression de la probabilité d'avoir un amas de taille  $n_X$  donnée par l'approximation capillaire (Éq. 3.38 et 3.41), il est possible de définir pour chaque classe d'amas de taille  $n_X$  une énergie libre d'interface,

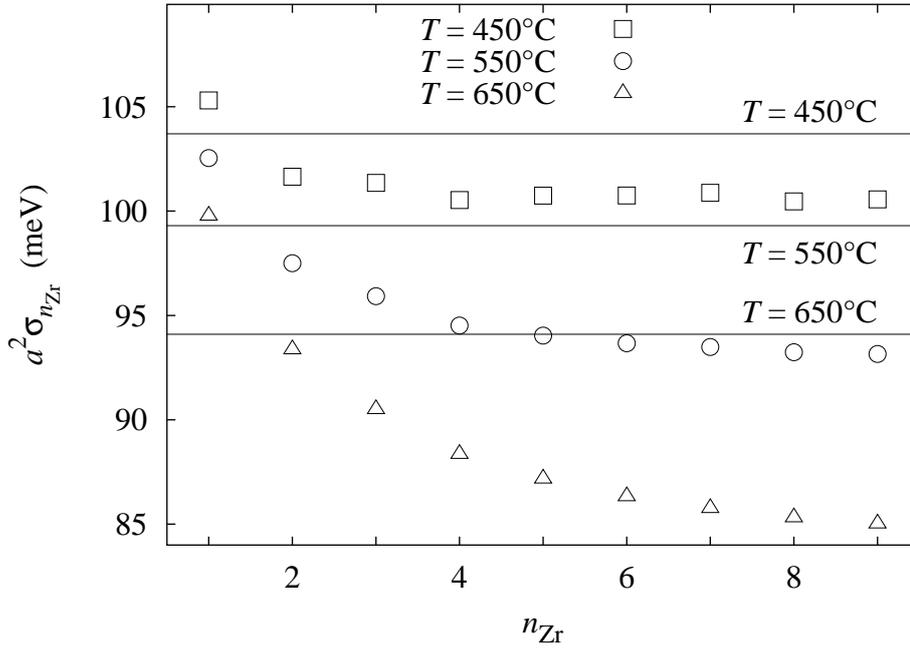
$$a^2 \sigma_{n_X}(\mu) = - (36\pi n_X^2)^{-1/3} [kT \log(C_{n_X}(\mu)) + 4n_X \Delta G^{muc}(\mu)]. \quad (3.57)$$

De façon à correctement déterminer l'énergie libre d'interface  $\sigma_{n_X}$ , il faut s'assurer que cette série qui la définit ne contient aucun terme qui aurait dû être négligé. Dans le calcul de la concentration  $C_{n_X}$ , nous n'avons pas considéré le troisième contre-terme, *i.e.* l'interaction avec deux monomères isolés. Cette interaction a une énergie d'excitation plus élevée de  $12\omega^{(2)} - 4\delta\mu$  par rapport à la contribution principale. Par conséquent, pour définir  $\sigma_{n_X}$ , il faut négliger dans  $C_{n_X}$  toutes les contributions qui ont une énergie plus grande que  $12\omega^{(2)}$  par rapport à l'état de plus basse énergie : ce sont les états dont le niveau d'énergie  $\alpha$  est indiqué en italique dans le tableau 3.6. De même, dans le calcul de  $\Delta G^{muc}$ , tous les termes correspondant à une énergie d'excitation supérieure à  $12\omega^{(2)}$  doivent être négligés, c'est-à-dire qu'il ne faut pas aller au-delà de l'ordre deux du développement basse température pour calculer  $\Delta G^{muc}$ .

L'énergie libre d'interface ainsi définie dépend non seulement de la taille de l'amas considérée, mais également du potentiel d'alliage  $\mu$  de la solution solide. Ceci provient de la prise en compte des interactions entre les différents amas avec les monomères et dimères, *i.e.* des premiers et seconds contre-terme. Sans ces contre-terme, la contribution du potentiel chimique dans  $\log(C_{n_X}(\mu))$  peut se factoriser car tous les états excités considérés concernent le même nombre d'atomes et cette contribution s'annule alors avec celle provenant de la force motrice de germination  $\Delta G^{muc}(\mu)$ . On obtient l'énergie libre d'interface suivante :

$$a^2 \sigma_{n_X} = -kT (36\pi n_X^2)^{-1/3} \log \left( \sum_{\alpha} D_{n_X, \alpha} \exp(-\delta H_{n_X, \alpha}/kT) \right). \quad (3.58)$$

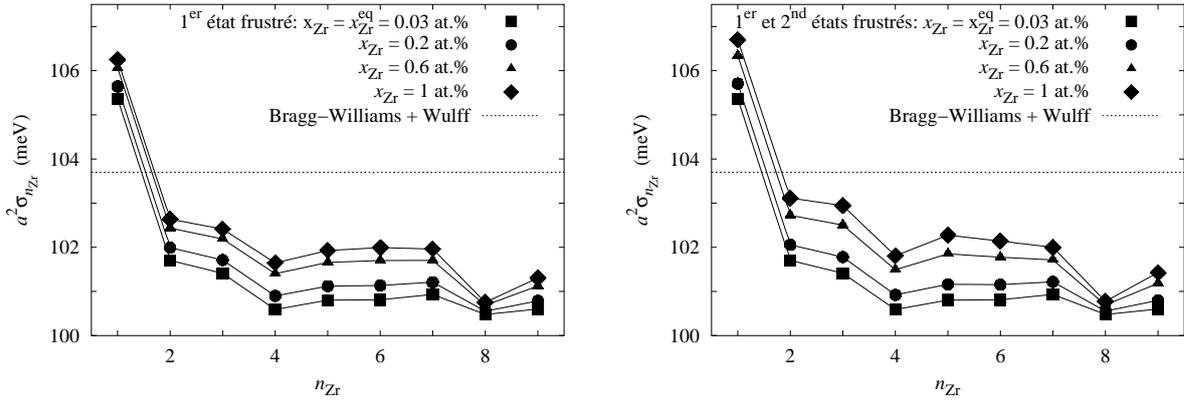
Sans les effets de frustration entre amas, l'énergie libre d'interface associée à chaque amas ne dépend donc pas de la concentration de la solution solide dans laquelle les amas sont plongés. On retrouve donc l'hypothèse utilisée par l'approximation capillaire, à savoir que l'énergie libre d'interface est une propriété intrinsèque de l'amas. L'énergie libre d'interface ainsi définie diminue avec la taille de l'amas (Fig. 3.21), les variations devenant plus importantes à mesure que la température augmente. Perini *et al.* [134–136] ont montré que cette dépendance de l'énergie d'interface avec la taille de l'amas peut être prise en compte dans l'approximation capillaire en ajoutant au développement 3.38 de l'énergie libre de formation des amas des termes correspondant aux contributions des *arêtes* et des



**Fig. 3.21 :** Variation avec la taille de l'amas  $n_{Zr}$  de l'énergie libre d'interface entre la solution solide et  $Al_3Zr$ . Les symboles correspondent à l'énergie  $\sigma_{n_{Zr}}$  obtenue par le calcul direct sans la prise en compte des effets de frustration entre amas (Éq. 3.58) et les lignes à  $\bar{\sigma}$ , c'est-à-dire à la construction de Wulff combinée avec les calculs d'interfaces planes effectués dans l'approximation de Bragg-Williams.

*coins*. Cependant, le domaine de tailles  $1 \leq n_x \leq 9$  sur lequel nous avons calculé  $\sigma_{n_x}$  est trop restreint pour pouvoir faire un ajustement d'une telle extension de l'approximation capillaire. Néanmoins, une limite asymptotique peut être dégagée pour les grandes tailles d'amas et comparée pour différentes températures avec l'énergie  $\bar{\sigma}$  déduite de la construction de Wulff. Cette limite asymptotique est plus petite que  $\bar{\sigma}$ , l'écart augmentant avec la température (Fig. 3.21). Ceci est naturel car la construction de Wulff prédit la forme de l'amas coûtant le moins d'énergie. En l'utilisant pour définir une énergie libre d'interface isotrope nous négligeons donc une partie de l'entropie de configuration. En outre, nous avons vu que l'approximation de Bragg-Williams employée pour calculer les énergies libres d'interface plane utilisée par la construction de Wulff sous-estime les relaxations de ces interfaces (§3.3.1), ce qui explique également pourquoi la valeur de  $\bar{\sigma}$  est légèrement trop élevée.

Lorsque les effets de frustration entre amas sont pris en compte, l'énergie libre d'interface associée à chaque taille augmente avec la concentration de la solution solide (Fig. 3.22). Pour une solution solide Al-Zr à  $T = 450^\circ C$ , l'élévation d'énergie due aux effets de frustration entre une solution solide à la concentration d'équilibre et une solution solide de concentration nominale  $x_{Zr} = 1 \text{ at.}\%$  est de 1 à 2 meV suivant la taille de l'amas considérée. Par contre, pour  $n_{Zr} = 8$  il n'y a presque pas de variation avec la concentration de l'énergie libre d'interface de l'amas. Ceci provient du fait que cet amas possède une



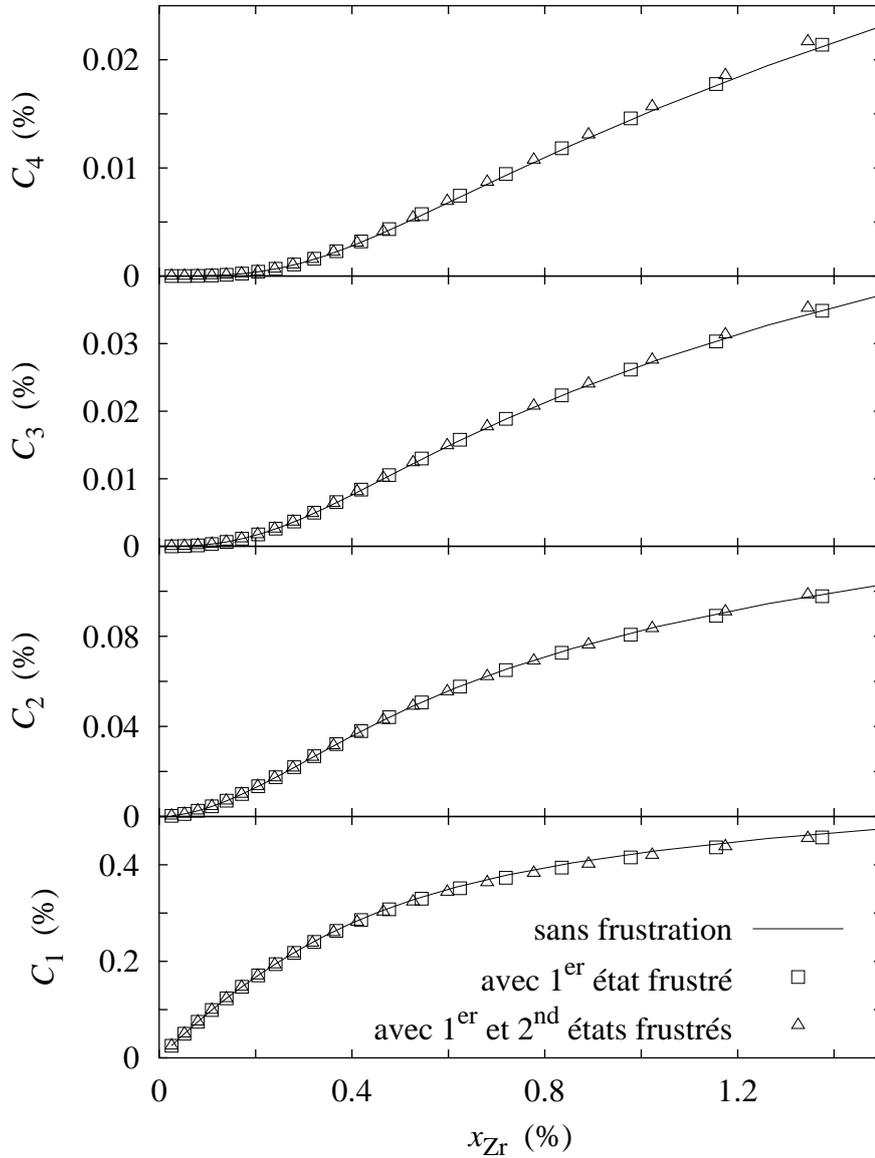
**Fig. 3.22 :** Dépendance avec la taille  $n_{Zr}$  de l'amas de l'énergie libre d'interface entre la solution solide et  $Al_3Zr$  pour différentes concentrations de la solution solide à  $T = 450^\circ C$ . Seule l'interaction avec le monomère est considérée sur la figure de gauche tandis que les interactions avec le monomère et le dimère sont considérées sur la figure de droite.

forme compacte, un cube, ayant une énergie d'excitation nettement plus basse que les autres classes et une dégénérescence associée minimale puisqu'égalée à 1 si bien que cette classe prédomine dans  $\sigma_{n_{Zr}}$ .

### 3.5.4 Influence sur la cinétique de précipitation

Si on considère à présent l'influence de ces effets de frustration sur les distributions de taille d'amas dans la solution solide, on s'aperçoit que les distributions ne sont pratiquement pas modifiées par la prise en compte des frustrations (Fig. 3.23). Pour les solutions solides fortement sursaturées, les effets de frustration diminuent très faiblement la concentration des monomères au profit des amas plus gros, mais la variation est quasiment négligeable. Par conséquent, pour déterminer les distributions de taille, il suffit de considérer la contribution des différentes configurations de l'amas (dégénérescences positives) comme nous l'avons fait au chapitre 3.5.1 et les interactions entre amas conduisant à des contributions de dégénérescence négative peuvent être négligées.

Bien qu'ils ne modifient pas réellement l'énergie de formation des différents amas puisque les concentrations associées sont inchangées, ces effets de frustration entraînent une répartition différente de l'énergie libre de formation des amas entre contribution volumique, *i.e.* force motrice de germination, et contribution de l'interface. La prise en compte des frustrations entre amas permet de retrouver une force motrice de germination proche de celle donnée par un calcul de champ moyen en CVM et également par des développements basse température. Par conséquent, lorsque cette force motrice de germination est utilisée dans l'approximation capillaire pour déterminer l'énergie libre de formation des amas, l'énergie libre d'interface qui doit lui être associée n'est pas celle calculée pour une interface entre le précipité et la solution solide à l'équilibre mais entre le précipité et la solution solide sursaturée. Cependant, cet effet de la sursaturation de la solution



**Fig. 3.23 :** Variation avec la concentration nominale  $x_{Zr}$  des concentrations de mono-, di-, tri- et 4-mère pour une solution solide à  $T = 450^\circ\text{C}$ .

solide sur l'énergie libre d'interface ne doit être important que pour des sursaturations plus grandes que celles que nous avons considérées dans cette étude car dans tous les cas les distributions de taille obtenues en utilisant une énergie libre d'interface calculée dans une solution solide à l'équilibre présentent un bon accord avec les simulations Monte Carlo (§3.5.1).

Puisque les distributions de taille sont inchangées par la prise en compte ou non des effets de frustration, il en est de même du flux stationnaire de germination. En effet, celui-ci dépend de l'énergie libre de formation des amas seulement à travers la distribution de taille des amas et plus particulièrement de la valeur de cette distribution et de la dérivée

seconde à la taille critique.

## 3.6 Conclusions

La comparaison entre théorie classique de germination et simulations de Monte Carlo cinétique a permis de montrer que l'approximation capillaire et la description de la distribution de taille des amas dans la solution solide utilisées par cette théorie sont correctes de même que le flux de germination qui est prédit.

Cependant, pour obtenir ce bon accord, il est nécessaire de prendre en compte dans le calcul de la force motrice de germination la tendance à l'ordre des alliages Al-Zr et Al-Sc. Comme l'approximation de Bragg-Williams et le modèle de solution solide idéale néglige cette spécificité, ces deux approximations thermodynamiques conduisent à une force motrice de germination qui n'est pas correcte ce qui se répercute directement sur les distributions de taille et les flux de germination prédits par la théorie classique de germination. Par contre, la CVM et les développements basse température tiennent compte de la tendance à l'ordre si bien que les résultats obtenus avec l'une ou l'autre de ces deux techniques sont tout à fait corrects. Il faut noter que les développements basse température se montrent particulièrement intéressants puisqu'ils conduisent à des expressions analytiques qui peuvent ensuite être facilement utilisées dans des modèles mésoscopiques de la précipitation.

Quant à l'énergie libre d'interface, l'utilisation de la construction de Wulff pour identifier une énergie isotrope correspondant à un précipité sphérique avec l'énergie réelle de l'interface du précipité facetté permet de raisonnablement estimer ce paramètre.

Nous avons vu qu'il est possible d'aller au-delà de l'approximation capillaire afin de prendre en compte les frustrations entre amas. Ceci confirme alors la validité du calcul de la force motrice de germination avec la CVM et des développements basse température. L'énergie libre d'interface qui est obtenue dépend désormais de la sursaturation de la solution solide. Cependant, les changements sont trop subtils pour que nous ayons pu en détecter une quelconque influence sur les cinétiques de précipitation dans le système étudié.



# Chapitre 4

## Ternaire Al-Zr-Sc

### *Légende*

*Deux amants sont devenus des arbres  
Pour avoir oublié le temps  
Leurs pieds ont poussé dans la terre  
Leurs bras sont devenus des branches  
Toutes ces graines qui s'envolent  
Ce sont leurs pensées emmêlées  
La pluie ni le vent ni le gel  
Ne pourront pas les séparer  
Ils ne forment qu'un seul tronc  
Dur et veiné comme du marbre  
Et sur leurs bouches réunies  
Le chèvrefeuille a fait son nid*

Marcel Béalu

Le modèle atomique développé au chapitre 2 a été utilisé pour étudier la cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  en effectuant des simulations Monte Carlo dans le ternaire Al-Zr-Sc. Les cinétiques de précipitation dans un système ternaire se révèlent d'une très grande richesse justifiant pleinement une étude au niveau atomique. Afin d'illustrer ce propos, trois études antérieures peuvent être citées en guise d'exemple. Tout d'abord, Soisson et Martin [56] ont montré que l'addition d'une impureté dans un alliage à tendance à la démixtion peut avoir pour conséquence de ralentir la cinétique par un piégeage de la lacune ou également de conduire à une distribution plus importante de précipités plus fins en favorisant le stade de germination par une forte attraction entre l'impureté et le soluté. Ensuite, modélisant la précipitation des carbures de niobium dans la ferrite, Gendt [53] a pu mettre en évidence grâce aux simulations Monte Carlo que le chemin cinétique, à cause de la très forte mobilité du carbone, peut passer par la formation d'un composé transitoire, un carbure de fer, ce qui a pour principal effet de retarder la précipitation de NbC. Enfin, concernant la précipitation dans les superalliages Ni-Cr-Al, Schmuck-Pareige [139–141] a montré que la formation des précipités  $\gamma'$ , précipités de composition  $(\text{NiCr})_3(\text{AlCr})$  et

de structure  $L1_2$ , a lieu à partir de petites zones enrichies en aluminium développant un ordre à longue distance de type  $L1_2$ , le champ de composition du chrome n'évoluant que dans un second temps.

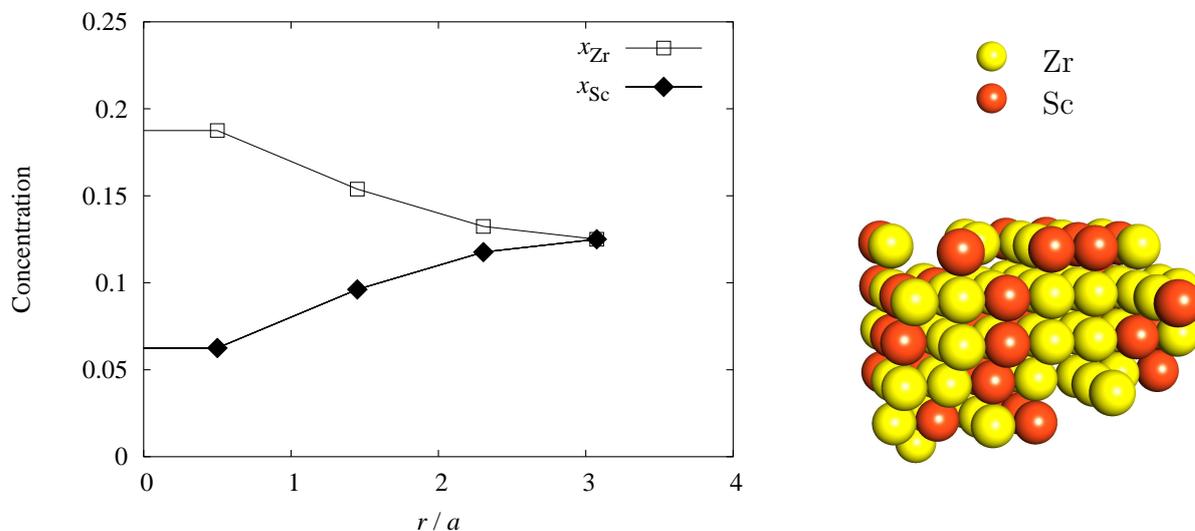
Ces simulations à l'échelle atomique sont donc source de précieuses informations sur la cinétique de précipitation. Pour les alliages ternaires Al-Zr-Sc, elles permettent de connaître la composition des précipités, notamment au cours des différents régimes de la cinétique de précipitation que sont la germination, la croissance et la coalescence. Les effets sur la cinétique de précipitation de  $Al_3Sc$  d'une addition de zirconium peuvent ainsi être mieux compris, cette addition conduisant expérimentalement à des précipités plus nombreux et plus petits (§1.2.3). Ces simulations atomiques, de par la richesse des renseignements qu'elles apportent, constituent donc une étape nécessaire dans la construction à une échelle supérieure d'un modèle pour la cinétique de précipitation aussi réaliste que possible. Dans cette optique, nous nous intéressons plus particulièrement au stade de germination afin de voir comment la théorie classique de germination peut être adaptée au cas d'un système ternaire conduisant à la précipitation d'un composé de stoechiométrie variable. Le but est donc d'obtenir un modèle mésoscopique prédisant la composition des germes ainsi que le flux de germination. Pour ce faire, il nous faudra tout d'abord décrire au niveau mésoscopique le comportement thermodynamique de la solution solide et du composé  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$  correspondant au modèle atomique, tout comme nous l'avons fait précédemment pour les deux systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc.

## 4.1 Résultats des simulations atomiques

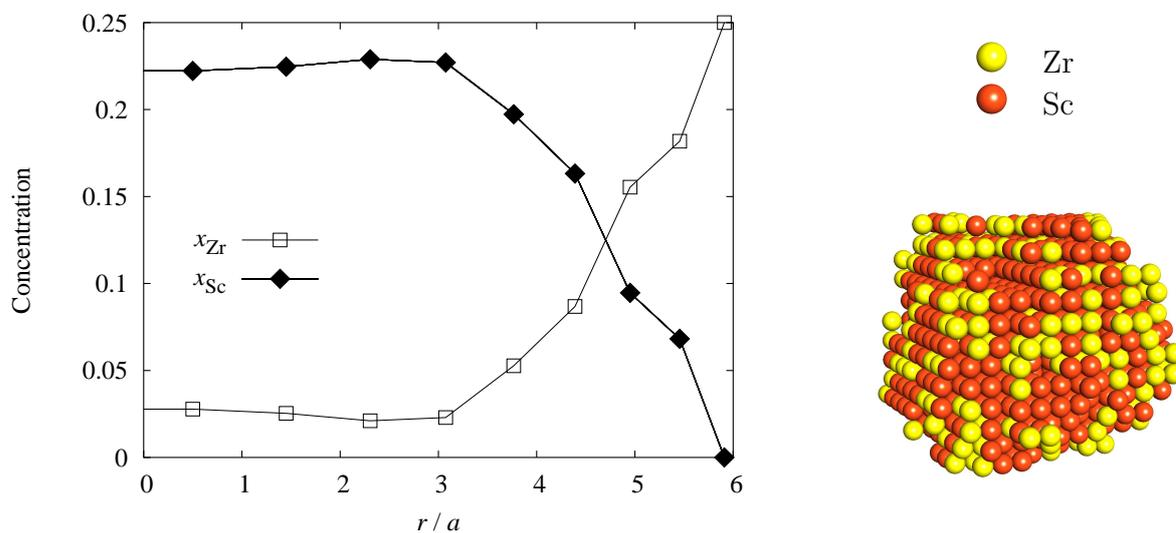
Des simulations Monte Carlo des cinétiques de précipitation dans l'alliage ternaire Al-Zr-Sc ont été réalisées à deux températures,  $T = 450$  et  $550^\circ C$ , et différentes compositions de la solution solide. Toutes ces simulations ont été effectuées dans une boîte contenant  $200^3$  sites, un de ces sites étant occupé par une lacune. Outre l'évolution au cours de la cinétique de la densité de précipités et de leur taille ainsi que des différentes concentrations de la solution solide, les simulations Monte Carlo donnent un accès direct à la connaissance de la composition des précipités. Il est alors intéressant d'examiner si cette composition est homogène au sein d'un même précipité, si elle varie avec la taille des précipités et comment elle évolue au cours de la cinétique.

### 4.1.1 Composition des précipités

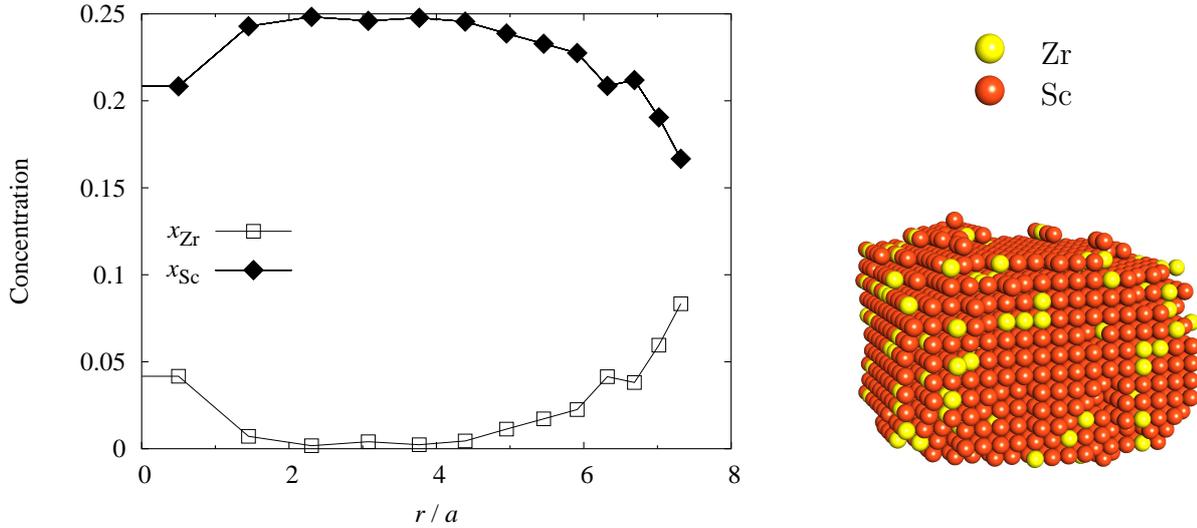
Afin de déterminer quelle est la composition des précipités se formant au cours des simulations Monte Carlo, nous en avons isolé un certain nombre et tracé pour chacun un profil radial de concentration (Fig. 4.1, 4.2 et 4.3). Il apparaît alors clairement que les précipités sont bien ternaires de type  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$ . En particulier, on n'observe pas de précipités  $Al_6ZrSc$  parfaitement ordonnés avec la structure  $L1_{2a}$ , ni de précipités purement binaires  $Al_3Zr$  et  $Al_3Sc$ . Le modèle énergétique adopté conduit donc bien à la précipitation d'un composé  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$  de structure  $L1_2$  où le sous-réseau minoritaire est désordonné, en accord avec les différentes observations expérimentales effectuées dans le système Al-Zr-Sc [26–28].



**Fig. 4.1 :** Profil radial de concentration d'un précipité  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$  observé au cours d'une simulation Monte Carlo pour une solution solide d'aluminium de composition nominale  $x_{Zr}^0 = 0.5$  at.% et  $x_{Sc}^0 = 0.1$  at.% maintenue pendant 0.41 s à 550°C. Le précipité contient 100 atomes Zr/Sc.



**Fig. 4.2 :** Profil radial de concentration d'un précipité  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$  observé au cours d'une simulation Monte Carlo pour une solution solide d'aluminium de composition nominale  $x_{Zr}^0 = 0.5$  at.% et  $x_{Sc}^0 = 0.5$  at.% maintenue pendant 0.59 s à 550°C. Le précipité contient 1113 atomes Zr/Sc.



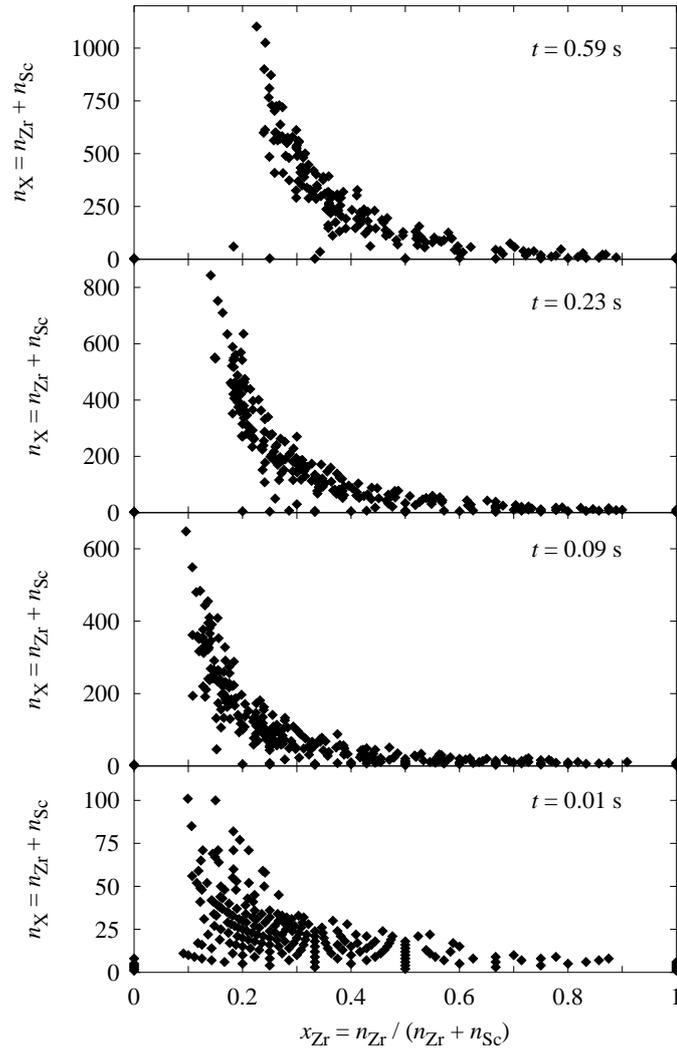
**Fig. 4.3 :** Profil radial de concentration d'un précipité  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  observé au cours d'une simulation Monte Carlo pour une solution solide d'aluminium de composition nominale  $x_{Zr}^0 = 0.1$  at.% et  $x_{Sc}^0 = 0.5$  at.% maintenue pendant 1.21 s à  $550^\circ\text{C}$ . Le précipité contient 2561 atomes Zr/Sc.

Le scandium diffusant beaucoup plus vite que le zirconium, on pouvait s'attendre à ce que le noyau des précipités apparue au cours du stade de germination soit très proche de la composition  $\text{Al}_3\text{Sc}$  mais ce n'est pas véritablement le cas. De façon générale, le noyau des précipités a tendance à être plus riche en zirconium que les couches périphériques, ce qui se voit bien dans le cas du précipité formé dans une solution solide de composition nominale  $x_{Zr}^0 = 0.1$  at.% et  $x_{Sc}^0 = 0.5$  at.% à  $T = 550^\circ\text{C}$  (Fig. 4.3). Les tout premiers instants de formation du précipité semblent donc contrôlés non seulement par le comportement cinétique du système Al-Zr-Sc mais également par son comportement thermodynamique.

Quant aux premières couches périphériques des précipités, celles apparues au début de la croissance, elles sont plus riches en scandium que le cœur des précipités. La différence des coefficients de diffusion ( $D_{Sc} \gg D_{Zr}$ ) contrôle donc la composition de ces couches. Pour les couches périphériques les plus extrêmes, celles qui correspondent à la fin du stade de croissance ou au début de la coalescence, on constate un enrichissement en zirconium. Celui-ci correspond en fait à un appauvrissement de la solution solide en scandium, la majeure partie ayant été consommée dans les premiers instants de la cinétique de précipitation si bien que les précipités croissent alors principalement par adsorption de zirconium.

#### 4.1.2 Distribution des précipités

Le suivi de la composition et de la taille de tous les amas présents dans la boîte de simulation (Fig. 4.4) nous apporte également des informations intéressantes. On remarque tout d'abord que les très petits amas, ceux qui peuvent être probablement considérés comme sous-critiques, peuvent avoir toutes les compositions entre les deux stœchiométries extrêmes,  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$ . Cette même diversité de la composition des amas sous-critiques



**Fig. 4.4 :** Projection dans le plan  $x_{Zr}$ ,  $n_X$  de la distribution des précipités pour une solution solide à  $T = 550^\circ\text{C}$  de composition nominale  $x_{Zr}^0 = 0.5$  at.% et  $x_{Sc}^0 = 0.5$  at.% à différents instants de la cinétique de précipitation.

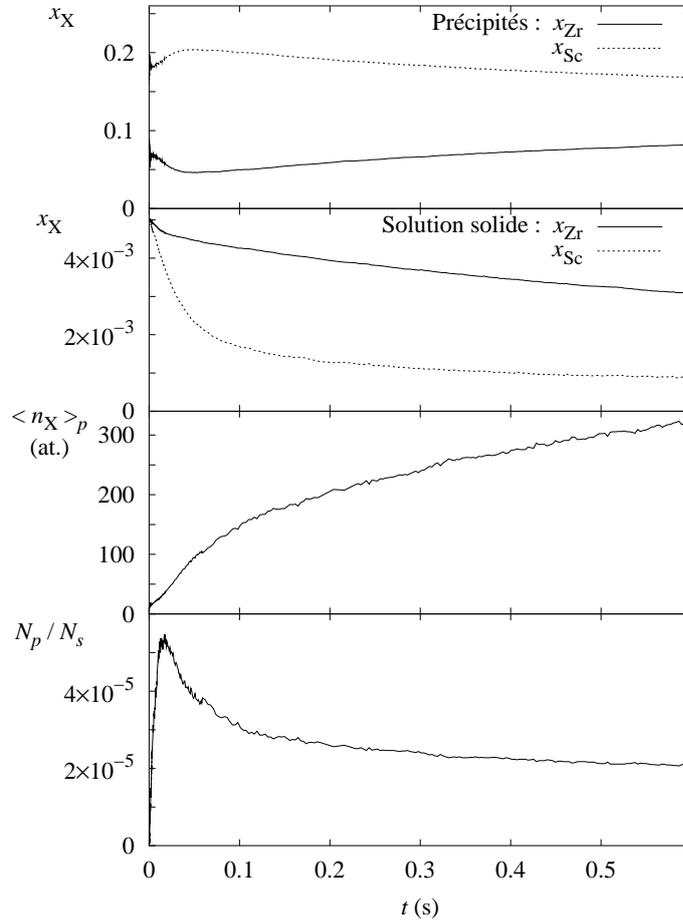
avait également été notée par Gendt [53] concernant la précipitation des carbures de niobium dans la ferrite.

Concernant les amas sur-critiques, de façon générale, il apparaît clairement que les plus petits amas, ceux qui viennent juste de germer, sont plus riches en zirconium que les gros amas. Ces petits amas évoluent pour ensuite croître principalement par adsorption de Sc ce qui correspond à la traînée de la distribution du côté des concentrations riches en Sc. Enfin, concernant l'évolution temporelle de la distribution, l'appauvrissement de la solution solide conduit à un décalage pour les temps longs de l'ensemble de la distribution vers les compositions un peu plus riches en zirconium.

L'examen de ces distributions de la composition et de la taille des amas nous conduit donc aux mêmes conclusions que l'observation précédente des profils de concentration. Les

petits précipités qui viennent juste de germer et n'ont pas encore eu le temps de croître sont plus riches en zirconium que les plus gros précipités. Ceci est en accord avec le fait que les noyaux des précipités observés précédemment sont plus riches en zirconium et indique, comme nous le montrerons au chapitre 4.3.2, un stade de germination fortement influencé par le comportement thermodynamique du ternaire Al-Zr-Sc. Quant au stade de croissance, il est principalement contrôlé par le comportement cinétique, la diffusion plus rapide du scandium conduisant à un enrichissement préférentiel des précipités en Sc jusqu'à atteindre un appauvrissement en Sc de la solution solide suffisant pour que l'adsorption du zirconium ne soit plus négligeable.

### 4.1.3 Cinétique de précipitation

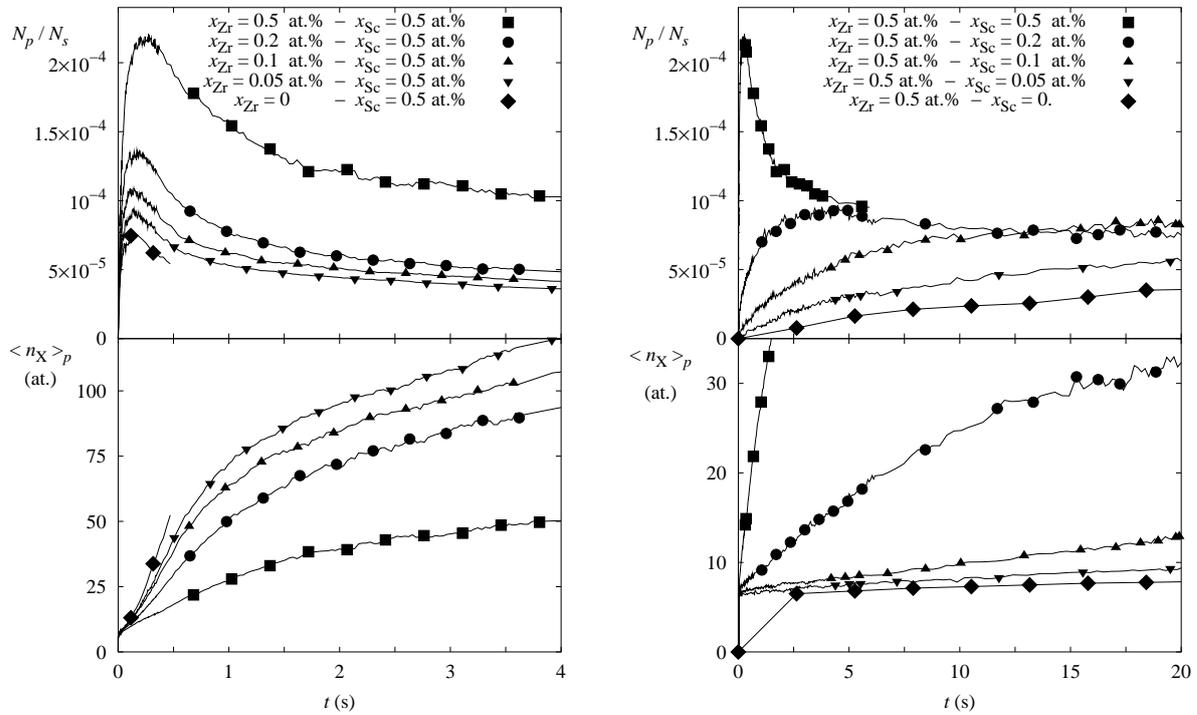


**Fig. 4.5 :** Cinétique de précipitation d'une solution solide d'aluminium de composition nominale  $x_{\text{Zr}}^0 = 0.5$  at.% et  $x_{\text{Sc}}^0 = 0.5$  at.% à  $T = 550^\circ\text{C}$ . De haut en bas : composition en Zr et Sc des précipités, composition de la solution solide, taille moyenne des précipités et densité de précipités. La taille critique choisie est  $n_{\text{X}}^* = 12$ .

Pour la cinétique de précipitation d'une solution solide de composition nominale  $x_{\text{Zr}}^0 =$

0.5 at.% et  $x_{\text{Sc}}^0 = 0.5$  at.% à  $T = 550^\circ\text{C}$  représentée sur la figure 4.5, on voit clairement que pendant le stade de germination, stade où le nombre de précipités augmente, les précipités sont plus riches en Zr qu'au cours de la suite de la cinétique de précipitation. Apparaît ensuite une première étape de croissance-coalescence ( $t \leq 0.1$  s) au cours de laquelle la solution solide s'appauvrit rapidement en scandium si bien que la composition en Sc des précipités augmente. Après, une seconde étape intervient : la concentration de la solution solide en Sc diminue moins vite et les précipités croissent principalement par adsorption de zirconium si bien que leur composition en Zr recommence à augmenter. Le zirconium diffusant nettement moins vite, la cinétique de précipitation s'en trouve ralentie. En particulier, la coalescence qui se manifeste par la diminution du nombre de précipités est nettement moins rapide qu'au cours du stade précédent.

#### 4.1.4 Influence de l'addition de Zr et Sc



**Fig. 4.6 :** Cinétiques de précipitations à  $T = 450^\circ\text{C}$  : variation du nombre de précipités  $N_p$  (haut) et de leur taille moyenne  $\langle n_X \rangle$  (bas) avec les concentrations de Zr et Sc. La taille critique choisie pour distinguer les précipités des amas sous-critiques est  $n_X^* = 6$ .

Si maintenant on s'intéresse à l'influence de l'addition soit de Zr soit de Sc sur la cinétique de précipitation (Fig. 4.6), on s'aperçoit que ces deux éléments ont des effets différents.

À concentration constante de scandium, une addition de Zr conduit à une augmentation du nombre de précipités et à une diminution de leur taille. De façon plus précise, le nombre maximal de précipités qui germent augmente et par contre la durée du stade de

germination n'est pas modifiée. Comme les précipités croissent ensuite principalement par adsorption de scandium, il est logique d'obtenir de plus petits précipités, le nombre de germes à faire croître étant plus important pour une même quantité de scandium dans la solution solide. Les simulations sont donc en accord avec les observations expérimentales de la cinétique de précipitation dans le ternaire Al-Zr-Sc, en particulier avec les travaux de Yelagin *et al.* [25] ainsi que ceux de Fuller *et al.* [43] qui observent qu'une addition de zirconium à un alliage Al-Sc conduit à une distribution plus nombreuse de précipités, ces précipités étant plus petits. On retrouve en fait l'effet cinétique déjà remarqué par Soisson et Martin [56] provoqué par l'addition d'une impureté présentant une interaction attractive avec le soluté, ce qui est le cas ici puisque  $\omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} < 0$ .

Par contre, à concentration de zirconium constante, une addition de Sc conduit à une augmentation du nombre de précipités et également à une augmentation de la taille de ces précipités. Avec l'addition de scandium, l'étape de germination devient de plus en plus rapide et le nombre de précipités qui germent augmente. Cependant, cette augmentation n'est pas suffisante pour consommer le surplus de scandium dans la solution solide si bien qu'on observe également une cinétique de croissance et de coalescence plus rapide conduisant donc au final à de plus gros précipités. Dans ce cas, il faut donc également tenir compte du comportement cinétique de l'impureté, la simple prise en compte de l'interaction soluté-impureté n'étant pas suffisante pour pouvoir conclure sur la modification de la cinétique de précipitation.

## 4.2 Comportement thermodynamique

Si l'étape de croissance et de coalescence des précipités se comprend aisément en considérant la différence de coefficient de diffusion du zirconium et du scandium dans l'aluminium conduisant à un enrichissement préférentiel en scandium des précipités et, aux temps les plus longs, l'appauvrissement en scandium de la solution solide rendant la croissance des précipités par adsorption de zirconium non négligeable, il en va autrement du stade de germination. Pour être pleinement compris, celui-ci nécessite de considérer également le comportement thermodynamique du système Al-Zr-Sc. Avant de modéliser cette étape de germination, nous nous attachons donc à construire une description thermodynamique aussi quantitative que possible pour la solution solide et le composé  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ .

### 4.2.1 Solution solide

Comme nous l'avons vu au chapitre 3 l'approximation de Bragg Williams conduit à une mauvaise description du comportement thermodynamique de la solution solide. Concernant les cinétiques de précipitation, la principale conséquence est que la force motrice de germination obtenue avec cette approximation est fautive si bien que les distributions stationnaires de taille d'amas dans la solution solide ne sont pas correctement prédites. Bien que cette approximation thermodynamique soit la plus facile à mettre en œuvre pour le système ternaire, il nous faut la laisser de côté car son emploi conduirait aux mêmes erreurs. D'un autre côté, la CVM constitue l'outil idéal pour obtenir une description quantitative de la solution solide. Mais le formalisme s'alourdit considérablement

lorsqu'il est appliqué au ternaire, c'est pourquoi nous avons préféré ne pas utiliser cette technique. Finalement, pour étudier le système ternaire, les développements basse température constituent un compromis intéressant puisque, tout comme l'approximation de Bragg-Williams, ils permettent d'avoir une approche analytique et reproduisent les résultats de la CVM sur un domaine de sursaturation d'autant plus grand que les développements sont poussés loin. Dans cette étude, nous nous sommes contentés de considérer ces développements basse température jusqu'au second état excité. Ceci permet de considérer les effets d'ordre entre atomes seconds voisins, effets d'ordre qui manquent dans un modèle de solution solide idéale et ne sont pas correctement traités dans l'approximation de Bragg-Williams.

### Ensemble semi-grand canonique

Dans l'ensemble semi-grand canonique, le comportement thermodynamique de la solution solide ternaire Al-Zr-Sc est piloté par les deux potentiels d'alliage  $\lambda_{\text{Zr}}$  et  $\lambda_{\text{Sc}}$ , ceux-ci étant reliés à la différence des potentiels chimiques respectivement de Zr et Sc par rapport à celui de Al,

$$\lambda_{\text{Zr}} = \frac{1}{2}(\mu_{\text{Zr}} - \mu_{\text{Al}}) = \frac{1}{2}(U_{\text{Zr}} - U_{\text{Al}}) + 6\omega_{\text{AlZr}}^{(1)} + \delta\lambda_{\text{Zr}}, \quad (4.1a)$$

$$\lambda_{\text{Sc}} = \frac{1}{2}(\mu_{\text{Sc}} - \mu_{\text{Al}}) = \frac{1}{2}(U_{\text{Sc}} - U_{\text{Al}}) + 6\omega_{\text{AlSc}}^{(1)} + \delta\lambda_{\text{Sc}}. \quad (4.1b)$$

L'énergie libre grand canonique de la solution solide du côté riche en Al s'obtient en considérant le développement limité du logarithme de la fonction de partition pour un état de référence qui est l'aluminium pur. Cette énergie libre s'écrit alors sous la forme

$$\mathcal{A}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}}) = U_{\text{Al}} + \lambda_{\text{Zr}} + \lambda_{\text{Sc}} - kT \sum_{i,\alpha} g_{i,\alpha} \exp(-\Delta E_{i,\alpha}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}})/kT), \quad (4.2)$$

où  $\Delta E_{i,\alpha}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}})$  est l'énergie de l'état excité  $(i, \alpha)$  et  $g_{i,\alpha}$  la dégénérescence, c'est-à-dire le nombre d'états excités pour chaque site du réseau cristallin. Le premier niveau excité correspond à l'inversion d'un atome Al soit en Zr soit en Sc, et le second niveau excité à l'inversion d'une paire de seconds voisins Al-Al en paire Zr-Zr, Sc-Sc ou Zr-Sc. Les énergies et dégénérescences correspondantes sont données dans le tableau 4.1.

Les dérivées de l'énergie libre grand canonique par rapport aux potentiels d'alliage permettent d'obtenir les concentrations en Zr et Sc de la solution solide, soit

$$\begin{aligned} x_{\text{Zr}}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}}) &= \exp\left(-\frac{(6\omega_{\text{AlZr}}^{(2)} - 2\delta\lambda_{\text{Zr}})}{kT}\right) + 6 \exp\left(-\frac{(10\omega_{\text{AlZr}}^{(2)} - 4\delta\lambda_{\text{Zr}})}{kT}\right) \\ &\quad + 6 \exp\left(-\frac{(5\omega_{\text{AlZr}}^{(2)} + 5\omega_{\text{AlSc}}^{(2)} + \omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} - 2\delta\lambda_{\text{Zr}} - 2\delta\lambda_{\text{Sc}})}{kT}\right), \end{aligned} \quad (4.3a)$$

$$\begin{aligned} x_{\text{Sc}}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}}) &= \exp\left(-\frac{(6\omega_{\text{AlSc}}^{(2)} - 2\delta\lambda_{\text{Sc}})}{kT}\right) + 6 \exp\left(-\frac{(10\omega_{\text{AlSc}}^{(2)} - 4\delta\lambda_{\text{Sc}})}{kT}\right) \\ &\quad + 6 \exp\left(-\frac{(5\omega_{\text{AlZr}}^{(2)} + 5\omega_{\text{AlSc}}^{(2)} + \omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} - 2\delta\lambda_{\text{Zr}} - 2\delta\lambda_{\text{Sc}})}{kT}\right). \end{aligned} \quad (4.3b)$$

**Tab. 4.1 :** Coefficients du développement basse température pour la solution solide ternaire correspondant aux deux premiers états excités.

$i$	$\alpha$	$\Delta E_{i,\alpha}(\lambda_{\text{Zr}}\lambda_{\text{Sc}})$	$g_{i,\alpha}$
1	1 •	$6\omega_{\text{AlZr}}^{(2)} - 2\delta\lambda_{\text{Zr}}$	1
1	2 ◦	$6\omega_{\text{AlSc}}^{(2)} - 2\delta\lambda_{\text{Sc}}$	1
2	1 †	$10\omega_{\text{AlZr}}^{(2)} - 4\delta\lambda_{\text{Zr}}$	3
2	2 ‡	$10\omega_{\text{AlSc}}^{(2)} - 4\delta\lambda_{\text{Sc}}$	3
2	3 †	$5\omega_{\text{AlZr}}^{(2)} + 5\omega_{\text{AlSc}}^{(2)} + \omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} - 2\delta\lambda_{\text{Sc}} - 2\delta\lambda_{\text{Zr}}$	6

Quant aux potentiels chimiques des différentes espèces, ils se déduisent des relations

$$\mu_{\text{Al}}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}}) = \mathcal{A}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}}) - \lambda_{\text{Zr}} - \lambda_{\text{Sc}}, \quad (4.4a)$$

$$\mu_{\text{Zr}}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}}) = \mathcal{A}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}}) + \lambda_{\text{Zr}} - \lambda_{\text{Sc}}, \quad (4.4b)$$

$$\mu_{\text{Sc}}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}}) = \mathcal{A}(\lambda_{\text{Zr}}, \lambda_{\text{Sc}}) - \lambda_{\text{Zr}} + \lambda_{\text{Sc}}. \quad (4.4c)$$

### Ensemble canonique

Les développements basse température permettent donc d'exprimer les différentes grandeurs thermodynamiques en fonction des potentiels d'alliage  $\lambda_{\text{Zr}}$  et  $\lambda_{\text{Sc}}$ . Néanmoins, il est plus pratique de tout exprimer en fonction des concentrations  $x_{\text{Zr}}$  et  $x_{\text{Sc}}$  puisque ce sont les grandeurs imposées en général au système. Ce changement de variable est nécessaire pour calculer par exemple la force motrice de germination associée à une solution solide de composition connue. Ceci peut être fait en inversant le système d'équations 4.3 de façon à exprimer  $\lambda_{\text{Zr}}$  et  $\lambda_{\text{Sc}}$  en fonction de  $x_{\text{Zr}}$  et  $x_{\text{Sc}}$ . Cependant, cette inversion n'est pas réalisable analytiquement. Il nous faut donc chercher une solution approchée. C'est pourquoi nous avons supposé que les expressions des potentiels d'alliage  $\lambda_{\text{Zr}}$  et  $\lambda_{\text{Sc}}$  sont inchangées par rapport à celles obtenues dans les systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc pour un développement basse température au même niveau d'excitation. On obtient alors

$$\delta\lambda_{\text{Zr}}(x_{\text{Zr}}) = 3\omega_{\text{AlZr}}^{(2)} + \frac{1}{2}kT \log [q_{\text{Zr}}(x_{\text{Zr}})], \quad (4.5a)$$

$$\delta\lambda_{\text{Sc}}(x_{\text{Sc}}) = 3\omega_{\text{AlSc}}^{(2)} + \frac{1}{2}kT \log [q_{\text{Sc}}(x_{\text{Sc}})], \quad (4.5b)$$

où nous avons défini pour chaque élément Zr et Sc la fonction

$$q_{\text{X}}(x) = \frac{2x}{1 + \sqrt{1 + 24x \exp(2\omega_{\text{AlX}}^{(2)}/kT)}}. \quad (4.6)$$

En réinjectant ensuite la solution ainsi obtenue dans le système d'équations 4.4, on

obtient les expressions suivantes pour les différents potentiels chimiques

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Al}}(x_{\text{Zr}}, x_{\text{Sc}}) &= U_{\text{Al}} - kT q_{\text{Zr}}(x_{\text{Zr}}) - kT q_{\text{Sc}}(x_{\text{Sc}}) \\ &\quad - 3kT [q_{\text{Zr}}(x_{\text{Zr}})]^2 \exp\left(2\omega_{\text{AlZr}}^{(2)}/kT\right) - 3kT [q_{\text{Sc}}(x_{\text{Sc}})]^2 \exp\left(2\omega_{\text{AlSc}}^{(2)}/kT\right) \\ &\quad - 6kT q_{\text{Zr}}(x_{\text{Zr}}) q_{\text{Sc}}(x_{\text{Sc}}) \exp\left((\omega_{\text{AlZr}}^{(2)} + \omega_{\text{AlSc}}^{(2)} - \omega_{\text{ZrSc}}^{(2)})/kT\right), \end{aligned} \quad (4.7a)$$

$$\mu_{\text{Zr}}(x_{\text{Zr}}, x_{\text{Sc}}) = \mu_{\text{Al}}(x_{\text{Zr}}, x_{\text{Sc}}) + U_{\text{Zr}} - U_{\text{Al}} + 12\omega_{\text{AlZr}}^{(1)} + 6\omega_{\text{AlZr}}^{(2)} + kT \log [q_{\text{Zr}}(x_{\text{Zr}})], \quad (4.7b)$$

$$\mu_{\text{Sc}}(x_{\text{Zr}}, x_{\text{Sc}}) = \mu_{\text{Al}}(x_{\text{Zr}}, x_{\text{Sc}}) + U_{\text{Sc}} - U_{\text{Al}} + 12\omega_{\text{AlSc}}^{(1)} + 6\omega_{\text{AlSc}}^{(2)} + kT \log [q_{\text{Sc}}(x_{\text{Sc}})]. \quad (4.7c)$$

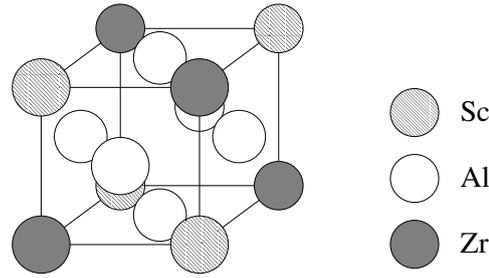
Malgré notre hypothèse simplificatrice utilisée pour inverser le système d'équations 4.3 les potentiels chimiques  $\mu_{\text{Zr}}$  et  $\mu_{\text{Sc}}$  obtenus au final dépendent des concentrations des deux éléments en solution. En outre, quand une de ces concentrations est nulle, on retrouve bien alors les expressions des potentiels chimiques obtenues dans le système binaire correspondant.

### 4.2.2 Composé $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$

Pour modéliser le comportement thermodynamique du composé  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  il nous faut tenir compte du fait que ce composé n'est que partiellement ordonné. En effet, le sous-réseau majoritaire de la structure  $\text{L1}_2$  est parfaitement ordonné car occupé seulement par des atomes Al, tandis que le sous-réseau minoritaire est désordonné, les atomes Zr et Sc se répartissant aléatoirement sur les sites de ce sous-réseau. Les développements basse température sont la technique de choix pour calculer les propriétés thermodynamiques d'un composé ordonné puisqu'il est alors possible d'effectuer un développement limité de l'énergie libre par rapport à un état de référence. Dans le cas de  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ , il n'est pas possible de définir un tel état de référence, la composition du sous-réseau minoritaire variant du Zr pur au Sc pur. L'approximation de Bragg-Williams étant adaptée aux systèmes complètement désordonnés semble donc la mieux à même de saisir la thermodynamique de ce sous-réseau. Nous nous proposons donc de combiner ces deux approximations afin de décrire au mieux le comportement thermodynamique du composé  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  tout en gardant une approche analytique. Avant de calculer les potentiels chimiques des différents éléments dans ce composé, nous recherchons la température à partir de laquelle ce composé peut être supposé stable.

#### Transition ordre-désordre

Les énergies effectives servant à modéliser le comportement thermodynamique du système ternaire Al-Zr-Sc conduisent à la stabilité à 0 K d'un composé parfaitement ordonné de structure  $\text{L1}_{2a}$  (Fig. 4.7) [142]. Cette structure autorise à n'avoir pour les atomes de soluté que des liaisons seconds voisins de type Zr-Sc, liaisons les plus stables énergétiquement. Elle se déstabilise avec une augmentation de la température au profit du composé  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  de structure  $\text{L1}_2$  observé expérimentalement. La température de transition entre ces deux structures correspond en fait à la température à laquelle le sous-réseau sur lequel résident les atomes de soluté se désordonne et peut être estimée grâce à l'approximation de Bragg-Williams. Si on suppose que le composé  $\text{Al}_6\text{ZrSc}$  de structure  $\text{L1}_{2a}$  reste



**Fig. 4.7** : Définition de la structure  $L1_{2a}$  du composé  $Al_6ZrSc$ .

parfaitement ordonné, son énergie libre est alors simplement donnée par

$$F(Al_6ZrSc, L1_{2a}) = \frac{1}{2}F(Al_3Zr, L1_2) + \frac{1}{2}F(Al_3Sc, L1_2) + \frac{3}{4}\omega_{ZrSc}^{(2)}. \quad (4.8)$$

Quant à l'énergie libre du composé  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$ , nous supposons pour l'estimer que le sous-réseau majoritaire reste occupé uniquement par des atomes Al et qu'il n'y a pas d'effet d'ordre entre Zr et Sc sur le sous-réseau minoritaire (approximation de Bragg-Williams). Elle est alors donnée par

$$\begin{aligned} F(x) &= F(Al_3Zr_xSc_{1-x}) \\ &= xF(Al_3Zr, L1_2) + (1-x)F(Al_3Sc, L1_2) + \frac{3}{2}x(1-x)\omega_{ZrSc}^{(2)} \\ &\quad + \frac{1}{4}kT [x \log(x) + (1-x) \log(1-x)]. \end{aligned} \quad (4.9)$$

La température de transition  $T^t$  est obtenue lorsque pour la même composition ( $x = 1/2$ ), le composé partiellement ordonné  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$  a la même énergie libre que le composé ordonné  $Al_6ZrSc$ , d'où

$$T^t = -\frac{3\omega_{ZrSc}^{(2)}}{2k \log(2)} \sim 70 \text{ K}. \quad (4.10)$$

Le composé  $Al_6ZrSc$  se désordonne donc sur le sous-réseau minoritaire de la structure  $L1_2$  à une température très basse. Par conséquent, à température ambiante et au-delà, une solution solide sursaturée en Zr et Sc conduit à la précipitation d'un composé partiellement ordonné  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$ , en accord avec les différentes observations expérimentales et les simulations de Monte Carlo cinétique.

### Potentiels chimiques

La seule variable intensive définissant le composé  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$  est la composition  $x$  en zirconium et scandium. Il n'est donc pas possible d'obtenir plus de deux relations définissant les potentiels chimiques à partir de l'énergie libre et de ses dérivées. En particulier, comme la concentration en aluminium est fixe, le potentiel chimique de Al ne peut pas être déduit de l'expression 4.9 de l'énergie libre. Ceci ne constitue pas réellement un problème pour calculer la force motrice de germination puisque seules deux combinaisons

linéaires,  $3\mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Zr}}$  et  $3\mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Sc}}$ , interviennent. Ces deux grandeurs s'obtiennent à partir de l'énergie libre 4.9 grâce aux équations

$$3\mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Zr}} = 4F(x) + 4(1-x) \frac{dF(x)}{dx} \quad (4.11a)$$

$$= 4F(\text{Al}_3\text{Zr}, \text{L1}_2) + 6(1-x)^2 \omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} + kT \log(x),$$

$$3\mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Sc}} = 4F(x) - 4x \frac{dF(x)}{dx} \quad (4.11b)$$

$$= 4F(\text{Al}_3\text{Sc}, \text{L1}_2) + 6x^2 \omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} + kT \log(1-x).$$

Afin d'évaluer les énergies libres des deux composés binaires  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  entrant dans ces expressions des potentiels chimiques, nous utilisons les développements basse température mis en œuvre au chapitre 3.1.3 pour les systèmes binaires. De cette façon, le modèle thermodynamique développé pour le composé ternaire  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  est cohérent avec celui des systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc. En particulier, on retrouve les mêmes expressions pour les potentiels chimiques et la force motrice de germination que celles obtenues dans les systèmes binaires lorsque  $x$  tend vers 0 ou 1. Les développements basse température sont effectués jusqu'au deuxième niveau d'excitation de façon à avoir la même précision pour le précipité et pour la solution solide. L'énergie libre du composé  $\text{Al}_3\text{X}$  ( $\text{X} \equiv \text{Zr}$  ou  $\text{Sc}$ ) s'obtient à partir de l'énergie libre grand canonique et le potentiel d'alliage  $\mu$  grâce à la relation  $\mathcal{A} = F + (1 - 2x_X^p)\mu$  en tenant compte du fait que la concentration du précipité est  $x_X^p = 1/4$ . Ces grandeurs sont calculées à l'équilibre thermodynamique entre le composé  $\text{Al}_3\text{X}$  et la solution solide Al-X, le potentiel d'alliage étant donc donné par la relation 3.23. En utilisant le développement basse température jusqu'au second état excité du composé  $\text{L1}_2$  (Éq. 3.21), on obtient finalement l'énergie libre suivante

$$F(\text{Al}_3\text{X}, \text{L1}_2) = [3U_{\text{Al}} + U_{\text{X}} + 12\omega^{(1)} - kT \exp(-6\omega^{(2)}/kT) - 3kT \exp(-10\omega^{(2)}/kT)] / 4. \quad (4.12)$$

Finalement, les potentiels chimiques dans le composé ternaire  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  sont donnés par

$$3\mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Zr}} = 3U_{\text{Al}} + U_{\text{Zr}} + 12\omega_{\text{AlZr}}^{(1)} + 6(1-x)^2 \omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} + kT \log(x), \\ -kT \exp(-6\omega_{\text{AlZr}}^{(2)}/kT) - 3kT \exp(-10\omega_{\text{AlZr}}^{(2)}/kT), \quad (4.13a)$$

$$3\mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Sc}} = 3U_{\text{Al}} + U_{\text{Sc}} + 12\omega_{\text{AlSc}}^{(1)} + 6x^2 \omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} + kT \log(1-x) \\ -kT \exp(-6\omega_{\text{AlSc}}^{(2)}/kT) - 3kT \exp(-10\omega_{\text{AlSc}}^{(2)}/kT). \quad (4.13b)$$

### 4.3 Théorie classique de germination

Nous disposons à présent des différentes descriptions thermodynamiques nécessaires à la construction d'un modèle mésoscopique de la germination dans le système ternaire Al-Zr-Sc. Tout comme nous l'avons fait pour les systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc, nous vérifions tout d'abord que ces différentes approximations thermodynamiques permettent

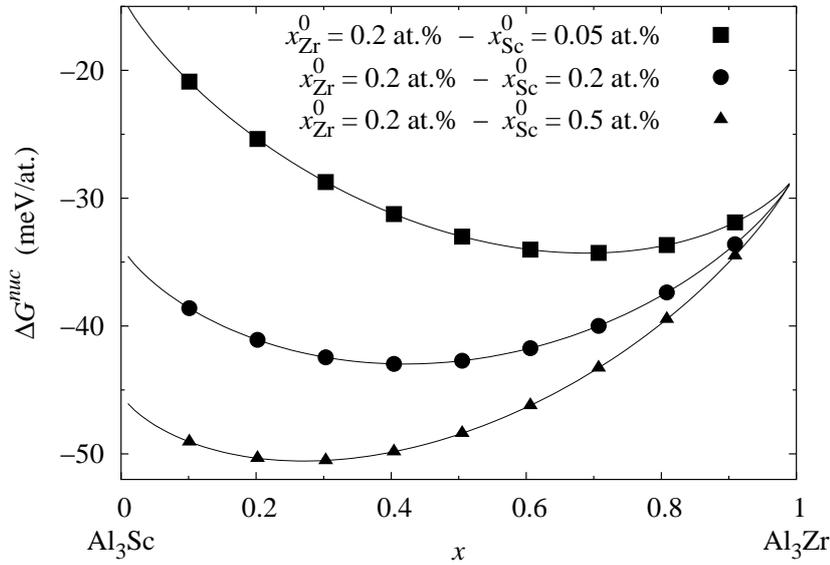
de reproduire les distributions de taille des amas observées dans la solution solide au cours des simulations Monte Carlo. Puis nous comparons les flux stationnaires de germination ainsi que les compositions des germes prédits par la théorie classique de germination adaptée au système ternaire avec les résultats des simulations atomiques.

### 4.3.1 Approximation capillaire

Nous avons montré dans le cas des systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc que l'approximation capillaire est très bien adaptée pour décrire le comportement thermodynamique des amas, mêmes des plus petits. Par conséquent, nous utilisons cette même approximation dans le cas du système ternaire. L'énergie libre de formation  $\Delta G_n$  d'un amas  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  comprenant  $n$  atomes se décompose donc en une contribution volumique, la force motrice de germination  $\Delta G^{nuc}$ , et une contribution  $\bar{\sigma}$  provenant de l'interface, ces différentes contributions dépendant désormais de la stœchiométrie de l'amas,

$$\Delta G_n(x_{\text{Zr}}^0, x_{\text{Sc}}^0, x) = n\Delta G^{nuc}(x_{\text{Zr}}^0, x_{\text{Sc}}^0, x) + \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} n^{2/3} a^2 \bar{\sigma}(x). \quad (4.14)$$

#### Force motrice de germination



**Fig. 4.8** : Variation de la force motrice de germination avec la composition  $x$  du précipité  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  pour différentes concentrations nominales de la solution solide à  $T = 450^\circ\text{C}$ .

Le composé  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  qui précipite n'est pas forcément celui d'équilibre et donc il n'est plus possible de calculer la force motrice de germination en considérant la différence de potentiels chimiques dans la solution solide d'équilibre et la solution sursaturée comme nous l'avons fait pour les systèmes binaires. Il faut revenir à la définition initiale de la

force motrice de germination et considérer la différence entre les potentiels chimiques dans la solution solide sursaturée et dans le composé qui précipite, celui-ci ayant une composition variable. La force motrice de germination dépend donc non seulement des concentrations nominales  $x_{\text{Zr}}^0$  et  $x_{\text{Sc}}^0$  de la solution solide mais également du paramètre  $x$  fixant les compositions en Zr et Sc du précipité. On obtient alors

$$\begin{aligned} \Delta G^{nuc}(x_{\text{Zr}}^0, x_{\text{Sc}}^0, x) = & \frac{1}{4} \{ x [3\mu_{\text{Al}}^p(x) + \mu_{\text{Zr}}^p(x)] + (1-x) [3\mu_{\text{Al}}^p(x) + \mu_{\text{Sc}}^p(x)] \\ & - x [3\mu_{\text{Al}}^{ss}(x_{\text{Zr}}^0, x_{\text{Sc}}^0) + \mu_{\text{Zr}}^{ss}(x_{\text{Zr}}^0, x_{\text{Sc}}^0)] \\ & - (1-x) [3\mu_{\text{Al}}^{ss}(x_{\text{Zr}}^0, x_{\text{Sc}}^0) + \mu_{\text{Sc}}^{ss}(x_{\text{Zr}}^0, x_{\text{Sc}}^0)] \}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

où  $\mu_{\text{Al}}^{ss}(x_{\text{Zr}}^0, x_{\text{Sc}}^0)$ ,  $\mu_{\text{Zr}}^{ss}(x_{\text{Zr}}^0, x_{\text{Sc}}^0)$  et  $\mu_{\text{Sc}}^{ss}(x_{\text{Zr}}^0, x_{\text{Sc}}^0)$  sont les potentiels chimiques des différentes espèces dans la solution solide donnés par le développement basse température (Éq. 4.7) et  $\mu_{\text{Al}}^p(x)$ ,  $\mu_{\text{Zr}}^p(x)$  et  $\mu_{\text{Sc}}^p(x)$  les potentiels chimiques dans le précipité obtenus par l'approximation de Bragg-Williams combinée aux développements basse température (Éq. 4.13). Le fait que le sous-réseau majoritaire du composé  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  puisse être considéré comme parfaitement ordonné et occupé uniquement par des atomes Al tandis que le sous-réseau minoritaire est uniquement occupé par les atomes Zr et Sc nous a permis d'exprimer la force motrice non pas réellement en fonction des potentiels chimiques, ceux-ci n'étant pas tous définis dans le précipité avec les approximations thermodynamiques choisies, mais en fonction des combinaisons  $3\mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Zr}}$  et  $3\mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Sc}}$  qui, comme nous l'avons vu précédemment, sont elles bien définies.

Les variations avec la composition  $x$  du précipité  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  de la force motrice de germination ainsi obtenue sont représentées sur la figure 4.8 pour différentes sursaturations de la solution solide. Il apparaît clairement que la germination d'un composé ternaire  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  est toujours favorisée par rapport à la germination de deux composés binaires  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$ ,  $\Delta G^{nuc}(\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x})$  se trouvant toujours en dessous de l'extrapolation linéaire  $x\Delta G^{nuc}(\text{Al}_3\text{Zr}) + (1-x)\Delta G^{nuc}(\text{Al}_3\text{Sc})$ . L'addition d'un élément ternaire dans la solution solide stabilise donc le précipité, que ce soit Sc par rapport à  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ou Zr par rapport à  $\text{Al}_3\text{Sc}$ .

### Énergie libre d'interface

Les deux composés binaires  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  ayant des énergies libres d'interface très proches (Fig. 3.6), nous considérons une simple interpolation entre ces deux valeurs limites dans le cas du ternaire. L'énergie libre d'interface d'un amas  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  est donc donnée par la relation

$$\bar{\sigma}(x) = x\bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Zr}) + (1-x)\bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Sc}), \quad (4.16)$$

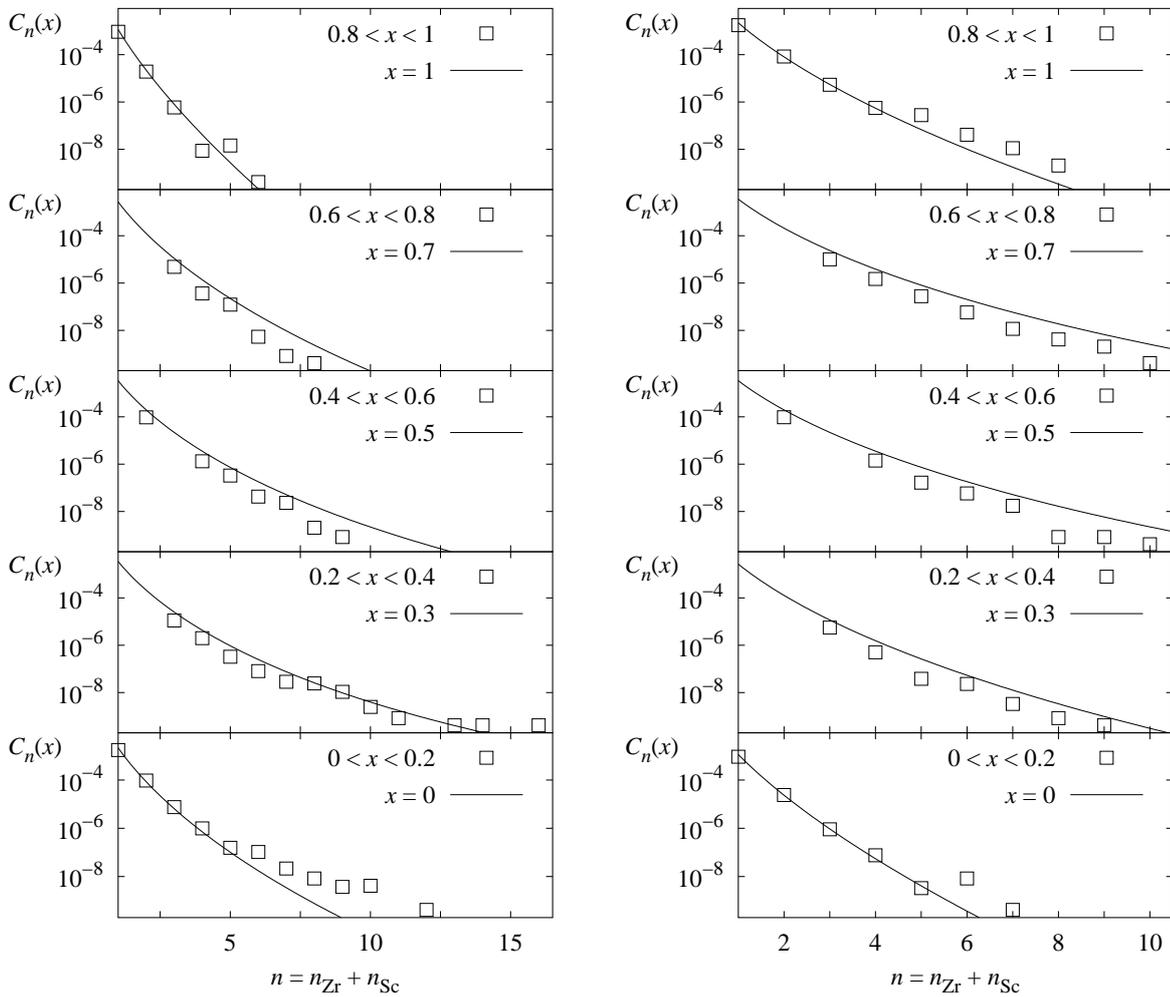
où  $\bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Zr})$  et  $\bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Sc})$  sont les énergies libres d'interface obtenues grâce à la construction de Wulff à partir des énergies libres d'interfaces planes calculées dans l'approximation de Bragg-Williams (§3.3).

### Distribution de taille des amas

Ayant ainsi défini l'énergie libre de formation d'un amas  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ , la probabilité d'avoir un amas de taille  $n$  et de composition en Zr et Sc fixée par le paramètre  $x$  est

$$C_n(x) = \exp(-\Delta G_n(x)/kT), \quad (4.17)$$

où l'énergie libre de formation  $\Delta G_n(x)$  est donnée par l'équation 4.14. Tout comme dans le cas d'un système binaire, cette relation n'est formellement correcte que dans la limite diluée et nécessite donc pour être établie de supposer que la solution solide est stable



(a)  $x_{\text{Zr}}^0 = 0.1$  at.% -  $x_{\text{Sc}}^0 = 0.2$  at.%

(b)  $x_{\text{Zr}}^0 = 0.2$  at.% -  $x_{\text{Sc}}^0 = 0.1$  at.%

**Fig. 4.9 :** Distribution de taille des amas  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  en fonction de leur composition pour deux solutions solides de différentes concentrations nominales à  $T = 550^\circ\text{C}$ . Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo cinétique et les lignes aux prédictions de la théorie classique de germination (Éq. 4.17).

et non pas sursaturée. Cependant, là encore, nous l'étendons au cas des solutions solides sursaturées en supposant que cette relation reste valable jusqu'à la taille critique séparant les amas appartenant à la solution solide stationnaire des amas stables qui peuvent croître. Cependant, il n'est plus possible de définir une taille critique unique comme nous l'avons fait pour le binaire, cette taille critique  $n^*(x)$  dépendant à présent de la composition du précipité. Nous verrons par la suite comment il est possible de calculer cette taille critique dans les deux cas limites où la cinétique est contrôlée par la diffusion du scandium ou du zirconium. Le calcul de cette taille critique dans le cas général s'avère beaucoup plus compliqué. En particulier, il n'est pas possible d'obtenir cette taille critique en considérant pour chaque composition  $x$  du précipité la taille pour laquelle la dérivée  $(\partial\Delta G_n/\partial n)_x$  s'annule car la direction de déstabilisation des germes dans le plan  $(n_{\text{Zr}}, n_{\text{Sc}})$  ne correspond pas forcément à une ligne d'isoconcentration [143].

Les distributions de taille mesurées au cours des simulations Monte Carlo pour des solutions solides stationnaires faiblement sursaturées sont comparées sur la figure 4.9 à celles données par l'équation 4.17 pour différentes compositions  $x$  du composé  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ . On note tout d'abord que les concentrations des amas binaires purs,  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $x = 1$ ) et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  ( $x = 0$ ), sont correctement prédites. Ceci indique donc que les développements basse température utilisés pour calculer les potentiels chimiques dans la solution solide et dans les deux composés binaires donnent une description thermodynamique correcte. Concernant les amas qui peuvent véritablement être considérés comme ternaires ( $0.2 < x < 0.8$ ), l'accord entre les simulations et la théorie classique de germination n'est pas trop mauvais également, bien que cette dernière surestime légèrement les différentes concentrations d'amas. La combinaison des développements basse température avec l'approximation de Bragg Williams pour calculer la force motrice de germination de ces composés partiellement désordonnés semble donc raisonnable ainsi que l'extrapolation linéaire de l'énergie libre d'interface, mais cette approche conduit néanmoins à une stabilisation un peu trop forte des amas  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  par ajout d'un second élément d'alliage.

### 4.3.2 Flux de germination

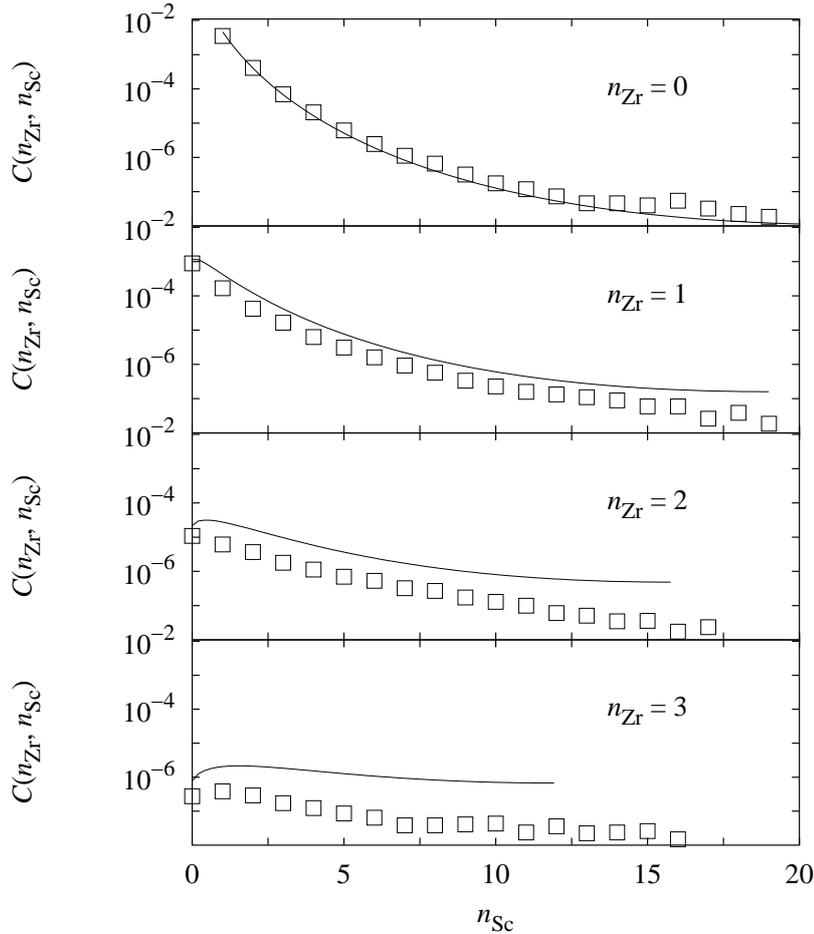
#### Cinétique contrôlée par la diffusion de Sc

Le scandium diffusant beaucoup plus rapidement que le zirconium, il est légitime de penser que la cinétique est principalement contrôlée par le scandium et ce dès le stade de germination. Il est possible de tirer parti de cette caractéristique physique du système ternaire afin de construire un modèle mésoscopique, extension de la théorie classique de germination, conduisant à la prédiction du flux de germination et de la stœchiométrie des germes sur-critiques. Ce modèle doit s'appliquer aux solutions solides faiblement sursaturées en zirconium par rapport à la sursaturation en scandium et doit donc permettre non seulement de retrouver les résultats obtenus dans le cas du système binaire Al-Sc mais également de traiter l'influence sur la germination d'une addition de zirconium.

Il est possible d'exprimer le flux de germination en fonction de la composition  $x$  des germes  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  considérés. Tout comme dans le cas d'un système binaire, ce flux de germination s'exprime sous la forme

$$J^{st}(x) = N_s Z(x) \beta^*(x) \exp(-\Delta G^*(x)/kT). \quad (4.18)$$

Le taux de condensation  $\beta^*(x)$ , le facteur de Zeldovitch  $Z(x)$  et la barrière d'activation  $\Delta G^*(x)$  dépendent à présent de la composition  $x$  du germe considéré. Avant de pouvoir calculer ces différentes quantités, il nous faut définir une taille critique  $n^*(x)$ . Il sera alors possible d'obtenir pour une solution solide sursaturée de composition donnée un unique flux de germination ainsi qu'une composition des germes critiques, le choix le plus naturel étant de considérer le maximum de la fonction  $J^{st}(x)$ .



**Fig. 4.10 :** Distribution de taille stationnaire des amas  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  en fonction des nombres d'atomes  $n_{\text{Zr}}$  et  $n_{\text{Sc}}$  qu'ils contiennent pour une solution solide de composition nominale  $x_{\text{Zr}}^0 = 0.1$  at.‰ et  $x_{\text{Sc}}^0 = 0.5$  at.‰ à  $T = 550^\circ\text{C}$ . Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo cinétique et les lignes aux prédictions de la théorie classique de germination (Éq. 4.17).

La distribution de taille des amas dans la solution solide stationnaire obéit à la loi de probabilité donnée par l'équation 4.17. Cette loi ne s'applique que tant qu'une petite variation du nombre d'atomes définissant l'amas ne conduit pas à la croissance infinie de cet amas, c'est-à-dire tant que les dérivées  $\partial\Delta G_n(x)/\partial n_{\text{Zr}}$  et  $\partial\Delta G_n(x)/\partial n_{\text{Sc}}$  sont positives, ce critère définissant ainsi la limite entre la solution solide stationnaire et les germes sur-critiques. L'hypothèse d'une cinétique de germination contrôlée par la diffusion de Sc

consiste à supposer a priori que le germe critique est déstabilisé par adsorption d'un atome Sc et négliger donc la déstabilisation par adsorption d'atomes Zr. Par conséquent, les distributions de taille dans la solution solide doivent être examinées non pas en fonction du nombre total  $n$  d'atomes et de la composition  $x$  des amas comme nous l'avons fait sur la figure 4.9 mais plutôt en fonction des nombres  $n_{Zr}$  et  $n_{Sc}$  d'atomes Zr et Sc contenus dans l'amas. Les germes critiques se définissent alors en fonction des courbes donnant la variation en fonction de  $n_{Sc}$  de la probabilité d'observer un amas dans la solution solide pour un nombre constant d'atomes Zr contenus dans l'amas. Une distribution examinée sous cet angle est représentée sur la figure 4.10 pour une solution solide stationnaire de composition  $x_{Zr}^0 = 0.1$  at.‰ et  $x_{Sc}^0 = 0.5$  at.‰ à  $T = 550^\circ\text{C}$ . L'accord entre les distributions mesurées au cours des simulation Monte Carlo et celles données par l'équation 4.17 est bon dans le cas des amas ne contenant pas de zirconium ( $n_{Zr} = 0$ ). Par contre, à mesure que le nombre d'atomes Zr contenus dans l'amas augmente, l'accord se dégrade, le modèle thermodynamique surestimant les probabilités de ces amas, et ce d'autant plus que le nombre d'atomes Sc contenus dans l'amas augmente. On retrouve donc sur cette figure les limites du modèle thermodynamique déjà visibles sur les distributions de taille représentées à concentration constante (Fig. 4.9) : le comportement thermodynamique des amas ternaires est moins bien décrit que celui des amas purement binaires,  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$ .

Pour chaque classe d'amas définie par son nombre  $n_{Zr}$  d'atomes Zr, la taille critique correspond au minimum de la distribution  $C(n_{Zr}, n_{Sc})$  ou identiquement au maximum de l'énergie libre de formation  $\Delta G_n(x)$ . La dérivée de cette énergie libre par rapport au nombre d'atomes Sc calculée à nombre d'atomes Zr constant doit s'annuler pour cette taille critique qui est donc déterminée par l'équation

$$\left( \frac{\partial \Delta G_n(x)}{\partial n_{Sc}} \right)_{n_{Zr}} = 0. \quad (4.19)$$

L'énergie libre de formation des amas étant calculée dans l'approximation capillaire (Éq. 4.14), la taille critique est donnée par

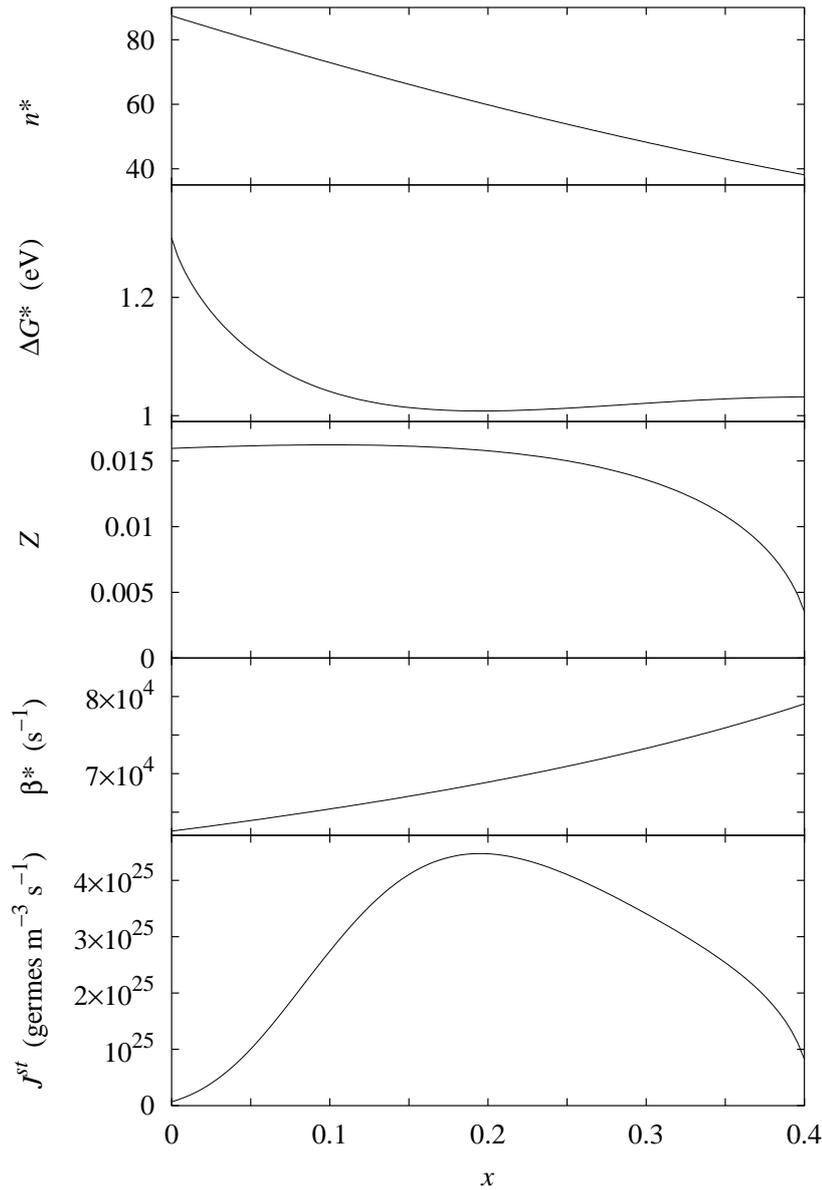
$$n^*(x) = \frac{9\pi}{4} \left( \frac{2/3 a^2 \bar{\sigma} - x a^2 \partial \bar{\sigma} / \partial x}{x \partial \Delta G^{nuc} / \partial x - \Delta G^{nuc}} \right)^3, \quad (4.20)$$

ce qui compte tenu du modèle thermodynamique choisi pour calculer la force motrice de germination  $\Delta G^{nuc}$  et l'énergie libre d'interface  $\bar{\sigma}$  conduit à

$$n^*(x) = \frac{16\pi}{3} \left( \frac{(2+x) a^2 \bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Sc}) - x a^2 \bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Zr})}{\mu_{Sc}^{ss} + 3 \mu_{Al}^{ss} - \mu_{Sc}^p(x) - 3 \mu_{Al}^p(x)} \right)^3. \quad (4.21)$$

Nous obtenons ainsi une taille critique dépendant de la composition du germe  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ . Dans la limite d'un germe  $\text{Al}_3\text{Sc}$  ( $x = 0$ ), on retrouve l'expression de la taille critique obtenue dans le système binaire Al-Sc (Éq. 3.39), l'expression 4.20 décrivant juste l'influence sur  $n^*$  de l'addition d'un second élément d'alliage. Les variations de cette taille critique avec  $x$  sont représentées sur la figure 4.11 pour une solution solide de composition nominale  $x_{Zr}^0 = 0.1$  at.‰ et  $x_{Sc}^0 = 0.5$  at.‰ à  $T = 550^\circ\text{C}$  correspondant aux distributions de

taille de la figure 4.10. La présence de zirconium dans le germe critique abaisse la taille de celui-ci,  $n^*$  diminuant lorsque  $x$  augmente, ce qui a pour effet de diminuer la barrière d'activation  $\Delta G^*$  correspondant à l'énergie libre de formation de ce germe critique. La germination d'un composé ternaire se trouve donc favorisée thermodynamiquement par rapport à la germination de  $\text{Al}_3\text{Sc}$ .



**Fig. 4.11 :** Variation avec la composition  $x$  du précipité  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  de la taille critique  $n^*$ , de la barrière d'activation  $\Delta G^*$ , du facteur de Zeldovitch  $Z$ , du taux d'adsorption  $\beta^*$  et du taux de germination  $J^{st}$  dans l'hypothèse d'une cinétique contrôlée par la diffusion de Sc pour une solution solide de composition nominale  $x_{\text{Zr}}^0 = 0.1$  at.% et  $x_{\text{Sc}}^0 = 0.5$  at.% à  $T = 550^\circ\text{C}$ .

Pour calculer le flux de germination, il faut également tenir compte de la probabilité de retour des germes sur-critiques, cette probabilité étant prise en compte par le facteur de Zeldovitch. Ce facteur doit être défini par rapport à la direction de déstabilisation du germe et, par conséquent, il est obtenu en considérant la dérivée seconde de l'énergie libre de formation  $\Delta G_n$  par rapport au nombre d'atomes Sc à nombre d'atomes Zr constant, cette dérivée étant calculée pour la taille critique. Ceci conduit à la définition

$$\begin{aligned} Z(x) &= \sqrt{-\frac{1}{32\pi kT} \left( \frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n_{\text{Sc}}^2} \right)_{n_{\text{Zr}}}} \\ &= \sqrt{\frac{1}{2\pi kT} \left\{ \left( \frac{9\pi}{4n^{*4}} \right)^{1/3} \left( \frac{2}{9} a^2 \bar{\sigma} - \frac{2}{3} x a^2 \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial x} - x^2 a^2 \frac{\partial^2 \bar{\sigma}}{\partial x^2} \right) - \frac{x^2}{n^*} \frac{\partial^2 \Delta G^{nuc}}{\partial x^2} \right\}}, \end{aligned} \quad (4.22)$$

ce qui avec le modèle thermodynamique adopté donne

$$\begin{aligned} Z(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi kT}} \left\{ \left( \frac{2\pi}{81n^{*4}} \right)^{1/3} [(1+2x) a^2 \bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Sc}) - 2x a^2 \bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Zr})] \right. \\ &\quad \left. + \frac{x^2}{4n^*} \left( 12\omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} - \frac{kT}{x(1-x)} \right) \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Dans la limite  $x = 0$  correspondant au composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , on retrouve la même expression que celle obtenue dans le système binaire Al-Sc (Éq. 3.44). Pour les petites valeurs de  $x$  correspondant aux composés  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  contenant peu de zirconium  $Z(x)$  diffère peu de la valeur obtenue pour  $\text{Al}_3\text{Sc}$  (Fig. 4.11). Mais lorsque la composition en zirconium du précipité augmente plus notablement, le facteur de Zeldovitch chute pour s'annuler. Au-delà de la composition pour laquelle  $Z$  est nul, il n'est plus possible en fait de définir un minimum de l'énergie libre de formation des amas en imposant un nombre d'atomes Zr fixe.

Enfin, il nous faut considérer le taux de condensation  $\beta^*$  correspondant à l'adsorption d'atomes Sc sur le germe critique. Ce phénomène étant supposé limité par la diffusion à longue distance, on obtient

$$\beta^* = 4\pi r^* \frac{D_{\text{Sc}} x_{\text{Sc}}^0}{\Omega x_{\text{Sc}}^p}, \quad (4.24)$$

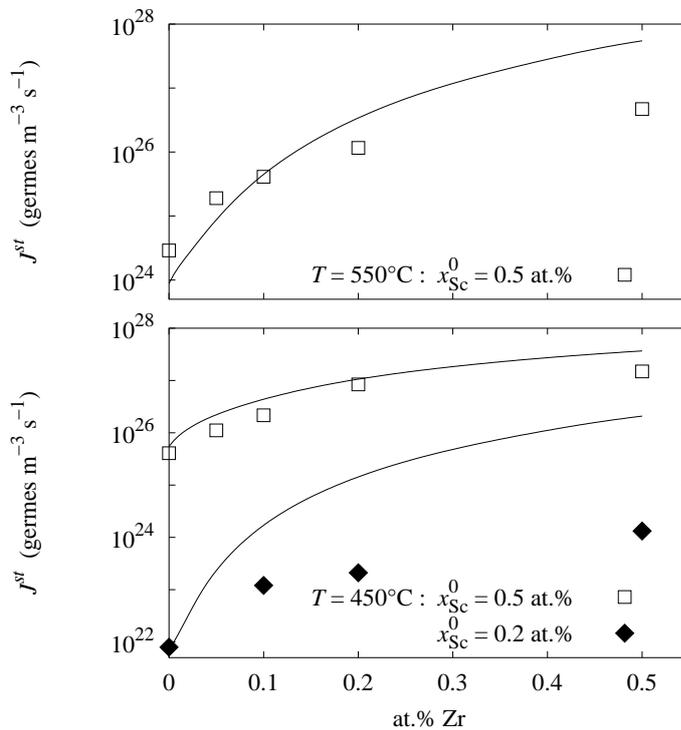
avec  $\Omega = a^3/4$  et  $x_{\text{Sc}}^p = (1-x)/4$ . Finalement, le taux de condensation s'exprime par

$$\beta^*(x) = 32\pi \left( \frac{3n^*}{2\pi} \right)^{1/3} \frac{D_{\text{Sc}} x_{\text{Sc}}^0}{a^2 (1-x)}. \quad (4.25)$$

Ce taux de condensation dépend de  $x$  de façon directe car il tient compte de la concentration en scandium du germe critique, mais également de façon indirecte à travers la taille critique. Cependant, ses variations avec la composition du précipité ne sont pas très importantes (Fig. 4.11).

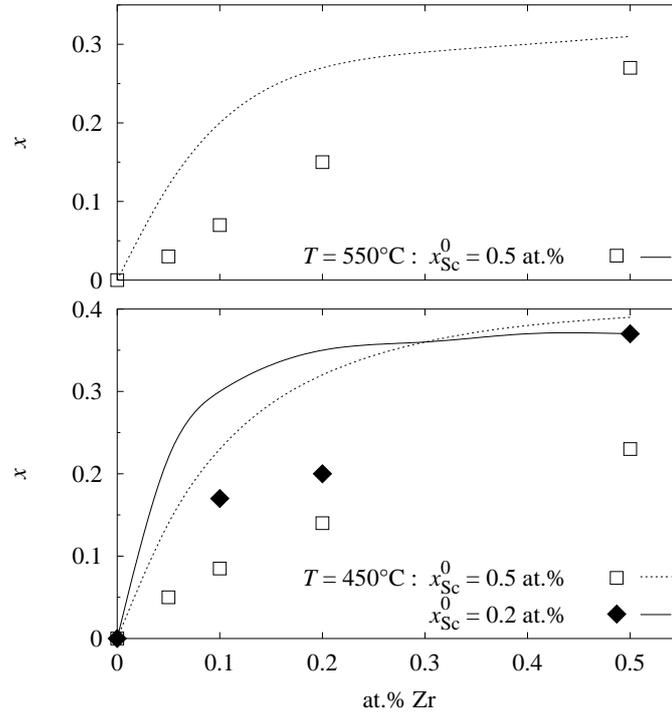
Nous disposons à présent de toutes les grandeurs physiques nécessaires au calcul du flux de germination  $J^{st}(x)$  en fonction de la composition des précipités. Étant données la

compétition dans l'expression 4.18 entre ces différentes quantités et leurs variations avec la composition  $x$  du germe critique, le flux stationnaire de germination présente un maximum pour une composition  $x$  donnée (Fig. 4.11). La valeur pour laquelle ce maximum se réalise est fortement influencée par le comportement de la barrière d'activation  $\Delta G^*$ , celle-ci apparaissant dans l'expression du flux de germination au sein d'une exponentielle. Le comportement cinétique du système Al-Zr-Sc a une forte influence sur l'étape de germination en imposant la direction de déstabilisation des germes critiques mais néanmoins le comportement thermodynamique garde toute son importance à travers cette barrière d'activation conduisant à d'importantes variations du flux de germination avec la composition des germes.



**Fig. 4.12** : Variation du flux stationnaire de germination  $J^{st}$  avec la concentration en zirconium pour différentes concentrations en scandium de la solution solide dans l'hypothèse d'une cinétique de germination contrôlée par la diffusion du scandium.

Afin de comparer les résultats de ce modèle de germination avec les simulations Monte Carlo, nous identifions pour chaque composition de la solution solide le flux stationnaire de germination avec le maximum de la fonction  $J^{st}(x)$  et la composition des germes avec la valeur  $x$  pour laquelle ce maximum se réalise. La taille critique  $n^*$  utilisée pour mesurer le flux de germination dans les simulations Monte Carlo est celle correspondant à ce maximum. Les variations avec la concentration en zirconium de la solution solide du flux de germination ainsi obtenu pour différentes sursaturations en scandium et différentes températures sont représentées sur la figure 4.12. Lorsque la solution solide est fortement sursaturée en scandium,  $x_{Sc}^0 = 0.5$  at.% à  $T = 450$  ou  $550^\circ\text{C}$  par exemple, le modèle méso-



**Fig. 4.13 :** Variation de la composition  $x$  des précipités  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  avec la concentration en zirconium pour différentes concentrations en scandium de la solution solide dans l'hypothèse d'une cinétique de germination contrôlée par la diffusion du scandium.

scopique parvient à reproduire les variations du flux de germination avec la concentration en zirconium de la solution solide tant que celle-ci n'est pas trop importante. L'estimation par le modèle mésoscopique du flux de germination se détériore lorsque la solution solide devient autant sursaturée en scandium et zirconium. Quant aux solutions solides faiblement sursaturées en scandium, le domaine de concentrations en zirconium où le modèle mésoscopique et les simulations Monte Carlo concordent est encore plus restreint. Ainsi, pour une solution solide de concentration nominale  $x_{\text{Sc}}^0 = 0.2$  at.% à  $T = 450^\circ\text{C}$ , le modèle mésoscopique surestime le flux de germination d'un ordre de grandeur dès que la solution solide contient 0.1 at.% de zirconium.

Afin de comprendre pourquoi le modèle mésoscopique semble limité aux fortes sursaturations en scandium, il est intéressant d'effectuer la comparaison avec les simulations Monte Carlo également sur la composition des germes (Fig. 4.13). Il apparaît alors que le modèle surestime toujours la composition en Zr des germes. Ceci peut paraître surprenant car en supposant a priori que la cinétique de germination est contrôlée par la diffusion du scandium, on s'attendait plutôt à ce que le modèle prédise une composition des germes trop importante en scandium par rapport aux simulations Monte Carlo. Là encore, il semble que le modèle thermodynamique utilisé conduise à une trop forte stabilité des amas  $\text{L}_{12}$  par addition d'un second élément d'alliage, en l'occurrence dans ce cas une trop forte stabilisation de  $\text{Al}_3\text{Sc}$  par addition de Zr. Plus que l'approche cinétique développée

pour modéliser le stade de germination, il semble que ce soient les approximations thermodynamiques utilisées pour traiter le système Al-Zr-Sc qui doivent être améliorées pour obtenir un meilleur accord avec les simulations Monte Carlo.

Une autre source d'erreur pourrait provenir de l'expression utilisée pour exprimer le taux de condensation (Éq. 4.24 et 4.25). En effet, nous avons utilisé la même expression que celle obtenue dans le cas d'un alliage binaire, mais pour un ternaire, le problème est peut-être un peu plus compliqué. L'interface peut toujours être considérée à l'équilibre, mais du fait de la composition variable du précipité en zirconium et en scandium, cet équilibre local n'entraîne pas forcément l'égalité des concentrations en soluté à l'interface avec celles d'équilibre mais plutôt une égalité sur les potentiels chimiques. Pour peu que l'effet soit détectable, la résolution correcte du problème de diffusion pourrait donner une valeur plus basse pour le taux de condensation et donc conduire à un flux de germination en meilleur accord avec les simulations Monte Carlo. Néanmoins, ce dernier point reste à vérifier.

### Cinétique contrôlée par la diffusion de Zr

Il est également possible de se placer dans le cas d'une cinétique de germination contrôlée par la diffusion du zirconium. Bien entendu, le zirconium diffusant beaucoup moins vite que le scandium, une telle hypothèse sur la cinétique n'est pas adaptée pour des solutions solides avec des sursaturations équivalentes en zirconium et scandium. Par contre, il est tout de même possible de considérer l'influence d'une faible addition de scandium sur la cinétique de germination d'une solution solide sursaturée en zirconium.

Le développement du modèle est identique au cas précédent, les différentes dérivées de l'énergie libre de formation des amas étant à présent considérées par rapport au nombre d'atomes de zirconium contenus dans l'amas et pour un nombre d'atomes de scandium constant. On obtient ainsi pour la taille critique l'expression suivante

$$n^*(x) = \frac{16\pi}{3} \left( \frac{(3-x) a^2 \bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Zr}) - (1-x) a^2 \bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Sc})}{\mu_{\text{Zr}}^{ss} + 3 \mu_{\text{Al}}^{ss} - \mu_{\text{Zr}}^p(x) - 3 \mu_{\text{Al}}^p(x)} \right)^3, \quad (4.26)$$

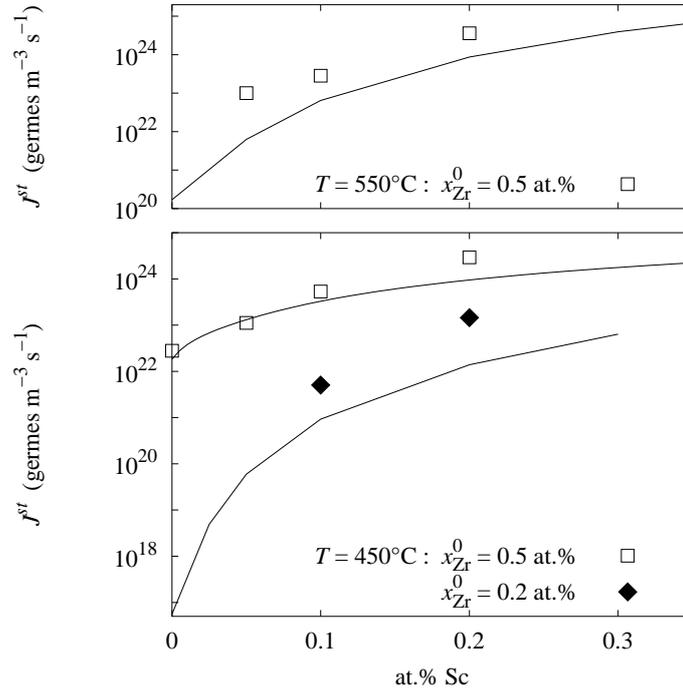
et pour le facteur de Zeldovitch

$$Z(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi kT}} \left\{ \left( \frac{2\pi}{81n^{*4}} \right)^{1/3} [(3-2x) a^2 \bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Zr}) - (2-2x) a^2 \bar{\sigma}(\text{Al}_3\text{Sc})] + \frac{(1-x)^2}{4n^*} \left( 12\omega_{\text{ZrSc}}^{(2)} - \frac{kT}{x(1-x)} \right) \right\}^{1/2}. \quad (4.27)$$

Quant au taux de condensation, il est obtenu en considérant la diffusion à longue distance du zirconium, ce qui donne

$$\beta^*(x) = 32\pi \left( \frac{3n^*}{2\pi} \right)^{1/3} \frac{D_{\text{Zr}} x_{\text{Zr}}^0}{a^2 x}. \quad (4.28)$$

Là encore, le modèle conduit bien à une augmentation du flux de germination lorsqu'on ajoute un peu de scandium à un alliage Al-Zr. La comparaison avec les simulations Monte



**Fig. 4.14 :** Variation du flux stationnaire de germination  $J^{st}$  avec la concentration en scandium pour différentes concentrations en zirconium de la solution solide dans l'hypothèse d'une cinétique de germination contrôlée par la diffusion du zirconium.

Carlo montre qu'il parvient à raisonnablement prédire le flux de germination pour les fortes sursaturations en zirconium ( $x_{Zr}^0 = 0.5$  at.% à  $450^\circ\text{C}$ ) mais qu'il n'est pas adapté quand la sursaturation en zirconium devient plus faible ( $x_{Zr}^0 = 0.2$  at.% à  $450^\circ\text{C}$ ) ou du même ordre de grandeur que celle en scandium.

### Cas général

Il est possible d'étendre la théorie classique de germination aux systèmes à plusieurs composants sans nécessairement se placer dans un des deux cas traités précédemment [143, 144]. Appliquée au cas de la précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$ , la méthode consiste à rechercher sur la surface définie par l'énergie libre de formation des amas,  $\Delta G_n(x)$ , une position de col dans l'espace  $\{n_{Zr}, n_{Sc}\}$ , cette position de col, si elle existe, définissant ainsi un germe critique  $(n_{Zr}^*, n_{Sc}^*)$ . Le flux stationnaire de germination est ensuite obtenu en considérant la probabilité d'observer un tel germe telle que donnée par l'équation 4.17 ainsi qu'un taux de condensation effectif, ce dernier étant calculé à partir des taux de condensation  $\beta_{Zr}$  et  $\beta_{Sc}$  de façon à correspondre à la croissance du germe critique dans la direction de déstabilisation, c'est-à-dire suivant la ligne de plus grande pente traduisant l'existence d'un minimum pour la position de col. Cette procédure devrait permettre de traiter tous les cas et non pas seulement ceux où on peut supposer que la cinétique est pilotée par un des deux éléments, soit parce qu'il diffuse beaucoup plus vite que le second, soit parce que sa concentration nominale dans la solution solide est

prédominante. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné auparavant, les différentes approximations thermodynamiques utilisées conduisent probablement à une trop forte stabilisation des précipités par addition d'élément ternaire. C'est sans doute la principale raison pour laquelle l'approche développée précédemment ne reproduit pas aussi bien qu'elle le devrait les variations du flux de germination et de la composition des germes observées au cours des simulations Monte Carlo. Avant d'améliorer le modèle cinétique utilisé pour la germination, il semblerait donc plus judicieux de travailler sur les différentes approximations thermodynamiques employées.

## 4.4 Conclusions

Les simulations Monte Carlo nous ont permis de montrer qu'une addition de zirconium à un alliage Al-Sc conduit à une densité de précipités plus importante, ces précipités étant plus petits, tandis qu'une addition de scandium à un alliage Al-Zr conduit à des précipités également plus nombreux mais par contre plus gros. L'augmentation dans les deux cas de la densité de précipités s'explique par le fait qu'une addition aussi bien de zirconium que de scandium favorise la germination. Par contre une addition de scandium va également favoriser l'étape de croissance : du fait de la différence de coefficient de diffusion, la croissance des précipités par adsorption de scandium est prépondérante devant celle par adsorption de zirconium, tant que la solution solide contient suffisamment de scandium évidemment. Ceci explique donc pourquoi la taille des précipités obtenus augmente à mesure qu'on ajoute du scandium tandis qu'elle diminue avec une addition de zirconium. Dans ce dernier cas, les atomes de scandium restant en solution à la fin de la germination et donc disponibles pour la croissance des précipités sont moins nombreux du fait de l'augmentation de la densité de précipités.

Si l'influence de Zr et Sc sur la croissance se rationalise aisément en considérant seulement le comportement cinétique différent de ces deux éléments, il est nécessaire pour toute analyse de la germination d'intégrer également le comportement thermodynamique du système Al-Zr-Sc. On montre alors que la composition des précipités qui germent est principalement fixée par la barrière de germination et donc par un facteur thermodynamique. Une fois cette contribution prise en compte, on parvient alors à prédire l'augmentation du flux de germination avec l'addition d'un des deux solutés. Cependant, pour que cette approche mésoscopique soit pleinement quantitative, il serait probablement nécessaire d'utiliser des approximations thermodynamiques plus performantes, notamment pour le précipité où un calcul CVM semble nécessaire.

# Chapitre 5

## Au-delà des interactions de paire

### *Conversations*

*Le porte-monnaie :*

*Je suis d'une incontestable utilité c'est un fait*

*Le porte-parapluie :*

*D'accord mais tout de même il faut bien reconnaître*

*Que si je n'existais pas il faudrait m'inventer*

*Le porte-drapeau :*

*Moi je me passe de commentaires*

*Je suis modeste et je me tais*

*D'ailleurs je n'ai pas le droit de parler*

*Le porte-bonheur :*

*Moi je porte bonheur parce que c'est mon métier*

*Les trois autres (hochant la tête) :*

*Jolie mentalité !*

Jacques Prévert

Les simulations de Monte Carlo cinétiques basées sur un mécanisme cinétique d'échange lacunaire se contentent généralement de décrire les interactions entre atome à l'aide d'interactions de paires [2, 49, 50, 56–59] comme nous l'avons fait dans le modèle atomique développé au chapitre 2. Cependant, afin de pouvoir mieux décrire le comportement thermodynamique d'un système donné, il est parfois nécessaire d'inclure des interactions pour des amas contenant plus de 2 sites [116, 145], ces interactions de multiplet traduisant en fait la dépendance des interactions de paire avec leur environnement local. La prise en compte de telles interactions permet généralement d'expliquer la stabilité relative de différentes phases et également de reproduire la topologie non symétrique de la plupart des diagrammes de phases. En outre, ces interactions peuvent permettre de comprendre les différentes formes observées pour des précipités dans des alliages [146] et également de prédire des énergies d'interface cohérente en très bon accord avec des calculs *ab initio*

réalisés sur des super-cellules [121]. Il est intéressant de remarquer que dans des approches thermodynamiques quantitatives comme Calphad [147], les énergies de formation des solutions solides sont généralement décrites à l'aide de polynômes de Redlich Kister et donc à l'aide de modèles énergétiques allant au-delà du modèle de solution solide régulière, ceci correspondant à l'échelle atomique à des interactions allant au-delà des paires. Il est d'ailleurs possible d'utiliser les coefficients de ces polynômes afin d'en déduire des interactions de multiplet [106, 107].

Ces interactions de multiplet permettent donc d'améliorer la description thermodynamique des alliages. Néanmoins, les études Monte Carlo cinétique réalisées avec un modèle énergétique comportant des interactions pour des amas autres que les paires sont basées sur un mécanisme d'échange direct entre les atomes et ne prennent donc pas en compte le mécanisme lacunaire qui fait évoluer le système [148]. Dans cette partie de la thèse, nous nous intéressons à la façon dont ces interactions de multiplet peuvent être prises en compte dans un algorithme de Monte Carlo cinétique basé sur un mécanisme d'échange lacunaire et aux changements observés alors sur les cinétiques de précipitation par rapport à un simple modèle énergétique de paire. Cette étude est réalisée sur les systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc. Cependant, nous ne nous sommes pas astreints à reproduire fidèlement les propriétés thermodynamiques de ces systèmes et notamment les limites de solubilité comme nous l'avons fait au chapitre 2 mais nous avons plutôt préféré mettre en place une approche *ab initio* permettant de reproduire les traits caractéristiques de ces systèmes sans pour autant conduire à un modèle quantitatif. Une approche *ab initio* peut bien entendu être quantitative, pour preuve le calcul des limites de solubilité de Zr [3] et de Sc [70, 71] dans l'aluminium, mais cela nécessite de considérer les effets de relaxation des atomes ainsi que les contributions énergétiques dues aux vibrations du réseau cristallin. L'effort de calcul afin de paramétrer le modèle est alors très important et comme l'objet de ce chapitre n'est pas d'étudier une nouvelle fois les cinétiques de précipitation des alliages Al-Zr et Al-Sc mais, dans un esprit plus théorique, d'étudier les changements de la cinétique dus à la prise en compte d'interactions de multiplet, nous utilisons principalement les calculs *ab initio* pour dégager les grandes tendances physiques de ces deux systèmes, cette approche ayant pour intérêt de faire apparaître assez naturellement ces interactions de multiplet. Cette étude est menée en parallèle pour les deux systèmes Al-Zr et Al-Sc car ceci nous permet de comparer les effets sur la cinétique de précipitation provenant des interactions de multiplet dans un cas où il y a répulsion entre la lacune et le soluté et un autre cas où il y a attraction.

## 5.1 Multiplets et Monte Carlo cinétique

Les interactions de multiplet s'introduisent naturellement dans les développements en amas (Cluster Expansion) [149] et il est plus aisé de passer par ce formalisme pour inclure correctement de telles interactions dans un modèle cinétique. Ceci provient principalement du fait que les développements en amas permettent alors de hiérarchiser les différentes énergies effectives en contributions principales dues à l'interaction entre deux atomes et corrections énergétiques à apporter pour prendre en compte les effets d'ordre local. En outre, ces développements en amas présentent l'avantage de considérer un jeu minimal

de variables, les interactions étant indépendantes, ce qui facilite grandement la procédure d'ajustement.

Néanmoins, la description des différentes configurations possibles du réseau cristallin diffère alors de celle plus couramment utilisée dans l'algorithme de Monte Carlo cinétique. En effet, les développements en amas sont basés sur le modèle d'Ising et décrivent les différentes configurations grâce à des variables apparentées à des spins, tandis que les modèles atomiques utilisés dans les simulations de Monte Carlo cinétique, comme celui présenté au chapitre 2, reposent sur une description des différentes configurations du système utilisant les nombres d'occupation (modèle de gaz sur réseau). Ces deux descriptions étant équivalentes, il est possible d'utiliser la correspondance existant entre elles pour introduire des interactions de multiplet dans un algorithme de Monte Carlo cinétique.

Nous allons donc montrer comment à partir d'un développement en amas des interactions effectives pour les tétraèdres de premiers voisins peuvent être obtenues en insistant plus particulièrement sur les différentes contributions énergétiques mises en jeu dans ces interactions. Ceci nous permet ensuite d'inclure des lacunes dans la description thermodynamique et de généraliser le modèle cinétique de liaisons coupées au-delà d'un simple modèle d'interactions de paire.

### 5.1.1 Du modèle d'Ising au modèle de gaz sur réseau

#### Modèle d'Ising généralisé

Dans le modèle d'Ising, les différentes configurations d'un réseau de  $N_s$  sites sont décrites grâce au vecteur  $\boldsymbol{\sigma} = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N_s}\}$  où la variable de spin  $\sigma_n$  prend la valeur  $+1$  ou  $-1$  suivant que le site  $n$  est occupé par un atome de type  $A$  ou  $B$ . Toute structure est ensuite définie par sa matrice densité  $\bar{\rho}(\boldsymbol{\sigma})$  qui donne la probabilité thermodynamique d'observer la structure dans la configuration définie par le vecteur  $\boldsymbol{\sigma}$ .

Pour chaque amas de  $N$  sites  $\alpha = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ , il est possible de définir la fonction de corrélation

$$\zeta_\alpha = \text{Tr} \left[ \bar{\rho} \prod_{n \in \alpha} \sigma_n \right] = \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \left[ \bar{\rho}(\boldsymbol{\sigma}) \prod_{n \in \alpha} \sigma_n \right], \quad (5.1)$$

la somme s'effectuant sur les  $2^{N_s}$  configurations possibles du réseau. Les amas équivalents par translation ou opération de symétrie appartenant au groupe de point de la structure considérée ont la même fonction de corrélation. On définit la dégénérescence  $D_\alpha$  comme le nombre d'amas qui sont ainsi équivalents divisé par le nombre de sites  $N_s$ . Il est alors possible de démontrer que l'énergie, comme toute autre fonction dépendant uniquement de la configuration du réseau, peut s'écrire sous la forme [149]

$$E = \sum_{\alpha} D_\alpha J_\alpha \zeta_\alpha, \quad (5.2)$$

la somme s'effectuant sur toutes les classes d'amas non équivalentes. L'interaction  $J_\alpha$  associée à l'amas  $\alpha$  est indépendante de la structure considérée : seuls  $D_\alpha$  et  $\zeta_\alpha$  en dépendent.

Le développement en amas défini par l'équation 5.2 comporte dans la limite thermodynamique une somme infinie puisqu'il y a autant de fonctions de corrélation indépendantes

que de configurations possibles, *i.e.*  $2^{N_s}$  pour un réseau de  $N_s$  sites sans symétrie particulière. On est donc obligé d'utiliser une approximation consistant à tronquer cette somme. La coupure de la série [116] s'effectue par rapport au nombre de sites contenus dans l'amas, en supposant que l'énergie ne dépend des effets d'ordre que sur les amas contenant un petit nombre de sites, et également par rapport à la distance séparant les différents points contenus dans l'amas, négligeant ainsi les interactions à longue distance. Ces dernières sont importantes principalement lorsqu'on veut reproduire des effets élastiques [150] ce qui n'est pas notre cas ici.

Par la suite, nous allons nous limiter à des interactions allant jusqu'aux seconds voisins. En effet, que ce soit pour Al-Zr ou Al-Sc, l'amplitude des interactions au-delà des seconds voisins est nettement moins importante (Fig. 2.2) et il n'est donc pas nécessaire de les considérer pour représenter qualitativement ces systèmes. Le développement de l'énergie que nous utilisons comprend des interactions pour les amas suivants : l'amas vide  $\{0\}$ , le point  $\{1\}$ , les paires de premiers et seconds voisins  $\{2,1\}$  et  $\{2,2\}$ , le triangle de premiers voisins  $\{3,1\}$  et le tétraèdre de premiers voisins  $\{4,1\}$ . Il s'agit en fait du jeu d'interactions minimal permettant de reproduire un système s'ordonnant sur un réseau c.f.c. pour former un composé stœchiométrique de structure  $L1_2$  et également afin de pouvoir traiter correctement les effets d'ordre entre premiers voisins. En considérant ou pas les interactions pour les amas  $\{3,1\}$  et  $\{4,1\}$  nous pourrions donc voir si ces effets d'ordre ont une influence sur la cinétique.

### Modèle de gaz sur réseau

Comme nous l'avons souligné en introduction, l'intérêt de passer à un modèle de gaz sur réseau est de pouvoir facilement insérer ensuite des interactions avec la lacune (V) de façon à généraliser la thermodynamique du système binaire  $A-B$  au ternaire  $A-B-V$ . En outre, le modèle de liaisons coupées utilisé pour décrire la cinétique s'exprime plus aisément dans ce formalisme.

Au lieu de décrire l'état d'un site du réseau par la variable de spin  $\sigma_n$  on définit les nombres d'occupation  $p_n^i$ , cette variable prenant la valeur 1 si un atome de type  $i$  occupe le site  $n$  et 0 sinon. Dans un alliage binaire, ces nombres d'occupation sont reliés aux variables de spin par les relations

$$p_n^A = \frac{1 + \sigma_n}{2} \quad \text{et} \quad p_n^B = \frac{1 - \sigma_n}{2}. \quad (5.3)$$

Nous souhaitons décrire l'énergie à l'aide d'interactions de tétraèdre pour les atomes premiers voisins et de paire pour les seconds voisins. L'énergie du système s'exprime donc en fonction des nombres d'occupation comme

$$E = \frac{1}{4!N_s} \sum_{\substack{n,m,p,q \\ i,j,k,l}} \varepsilon_{ijkl}^{(1)} p_n^i p_m^j p_p^k p_q^l + \frac{1}{2N_s} \sum_{\substack{r,s \\ i,j}} \varepsilon_{ij}^{(2)} p_r^i p_s^j, \quad (5.4)$$

la première somme s'effectuant sur tous les sites  $(n, m, p, q)$  formant un tétraèdre de premiers voisins ainsi que toutes les configurations  $(i, j, k, l)$  possibles pour ce tétraèdre et la seconde somme sur tous les sites  $(r, s)$  composant une paire de seconds voisins et toutes

ses configurations  $(i, j)$ .  $\varepsilon_{ijkl}^{(1)}$  est l'énergie effective d'un tétraèdre de premiers voisins ayant la configuration  $(i, j, k, l)$  et  $\varepsilon_{ij}^{(2)}$  l'énergie effective d'une paire de seconds voisins dans la configuration  $(i, j)$ .

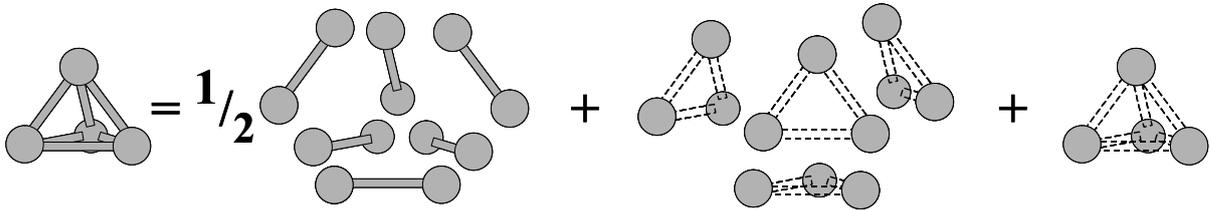
Les interactions effectives de tétraèdre de premiers voisins sont au nombre de 5 et celles de paires de seconds voisins au nombre de 3. Par rapport au développement en amas correspondant à l'équation 5.2 tronquée il y a donc deux paramètres énergétiques redondants. Par conséquent, plusieurs choix pour définir ces énergies effectives correspondent au même développement en amas. L'hypothèse la plus naturelle est de considérer que les interactions aux seconds voisins ne contribuent pas à l'énergie de cohésion des éléments purs, c'est-à-dire  $\varepsilon_{AA}^{(2)} = \varepsilon_{BB}^{(2)} = 0$ . Cette hypothèse est sans conséquence sur le comportement thermodynamique du binaire  $A-B$  car celui-ci ne dépend que des énergies d'ordre. Elle aura juste pour conséquence d'intégrer toutes les interactions avec la lacune sur les premiers voisins, ce qui semble raisonnable étant donné le peu d'information dont nous disposons sur ces interactions. Grâce à cette hypothèse, on obtient autant d'interactions effectives que de coefficients énergétiques dans le développement en amas. En identifiant l'expression de l'énergie donnée par le développement en amas (Éq. 5.2) avec l'expression 5.4, on parvient à relier ces énergies effectives aux coefficients du développement en amas, soit pour les premiers voisins,

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{AAAA}^{(1)} \\ \varepsilon_{AAAB}^{(1)} \\ \varepsilon_{AABB}^{(1)} \\ \varepsilon_{ABBB}^{(1)} \\ \varepsilon_{BBBB}^{(1)} \end{pmatrix} = \frac{1}{12} \begin{pmatrix} 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 6 & 3 & 0 & -3 & -6 \\ 6 & 0 & -2 & 0 & 6 \\ 6 & -3 & 0 & 3 & -6 \\ 6 & -6 & 6 & -6 & 6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_0 J_0 + D_{2,2} J_{2,2} \\ D_1 J_1 \\ D_{2,1} J_{2,1} \\ D_{3,1} J_{3,1} \\ D_{4,1} J_{4,1} \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

et pour les seconds voisins

$$\varepsilon_{AA}^{(2)} = 0, \quad \varepsilon_{AB}^{(2)} = -\frac{2}{3} D_{2,2} J_{2,2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{BB}^{(2)} = 0. \quad (5.6)$$

### Décomposition des interactions effectives



**Fig. 5.1** : Décomposition de l'énergie effective d'un tétraèdre de premiers voisins en une somme d'énergie de paire et de corrections énergétiques dues aux effets d'ordre sur les triangles et le tétraèdre.

Avant de décrire le modèle cinétique et plus particulièrement la façon dont ces interactions de multiplet doivent être traitées avec un modèle de liaisons coupées, il nous faut

comprendre le sens de cette interaction affectée au tétraèdre de premiers voisins et plus particulièrement les différentes contributions énergétiques entrant en jeu. Un tétraèdre de premiers voisins comporte six paires différentes, chacune de ces paires étant partagées par deux tétraèdres, et également quatre triangles, chaque triangle n'appartenant qu'à un seul tétraèdre. Par conséquent, il semble naturel de décomposer l'interaction du tétraèdre en une somme de contributions provenant des paires, des triangles et du tétraèdre lui-même (Fig. 5.1) :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ijkl}^{(1)} = & \frac{1}{2} \left( \varepsilon_{ij}^{(1)} + \varepsilon_{ik}^{(1)} + \varepsilon_{il}^{(1)} + \varepsilon_{jk}^{(1)} + \varepsilon_{jl}^{(1)} + \varepsilon_{kl}^{(1)} \right) \\ & + \left( \tilde{\varepsilon}_{ijk}^{(1)} + \tilde{\varepsilon}_{ijl}^{(1)} + \tilde{\varepsilon}_{ikl}^{(1)} + \tilde{\varepsilon}_{jkl}^{(1)} \right) + \tilde{\varepsilon}_{ijkl}^{(1)}, \end{aligned} \quad (5.7)$$

où nous avons défini l'énergie effective  $\varepsilon_{ij}^{(1)}$  d'une paire de premiers voisins dans la configuration  $(i, j)$  ainsi que les corrections énergétiques  $\tilde{\varepsilon}_{ijk}^{(1)}$  et  $\tilde{\varepsilon}_{ijkl}^{(1)}$  à apporter pour tenir compte des effets d'ordre sur les triangles et le tétraèdre de premiers voisins. Avec cette décomposition de l'énergie effective du tétraèdre, l'équation 5.4 définissant l'énergie du système pour une configuration donnée devient donc

$$\begin{aligned} E = & \frac{1}{2N_s} \sum_{\substack{n,m \\ i,j}} \varepsilon_{ij}^{(1)} p_n^i p_m^j + \frac{1}{3!N_s} \sum_{\substack{n,m,p \\ i,j,k}} \tilde{\varepsilon}_{ijk}^{(1)} p_n^i p_m^j p_p^k \\ & + \frac{1}{4!N_s} \sum_{\substack{n,m,p,q \\ i,j,k,l}} \tilde{\varepsilon}_{ijkl}^{(1)} p_n^i p_m^j p_p^k p_q^l + \frac{1}{2N_s} \sum_{\substack{r,s \\ i,j}} \varepsilon_{ij}^{(2)} p_r^i p_s^j. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Comme il ne s'agit que d'une nouvelle expression mathématique permettant de réécrire le développement en amas de l'énergie, il nous faut avoir égalité entre les deux expressions 5.2 et 5.8 quelle que soit la configuration du réseau considérée, ce qui implique les égalités suivantes :

$$\begin{aligned} D_0 J_0 + D_{2,2} J_{2,2} = & \frac{3}{2} \left( \varepsilon_{AA}^{(1)} + 2\varepsilon_{AB}^{(1)} + \varepsilon_{BB}^{(1)} \right) \\ & + \tilde{\varepsilon}_{AAA}^{(1)} + 3\tilde{\varepsilon}_{AAB}^{(1)} + 3\tilde{\varepsilon}_{ABB}^{(1)} + \tilde{\varepsilon}_{BBB}^{(1)} \\ & + \frac{1}{8} \left( \tilde{\varepsilon}_{AAAA}^{(1)} + 4\tilde{\varepsilon}_{AAAB}^{(1)} + 6\tilde{\varepsilon}_{AABB}^{(1)} + 4\tilde{\varepsilon}_{ABBB}^{(1)} + \tilde{\varepsilon}_{BBBB}^{(1)} \right), \end{aligned} \quad (5.9a)$$

$$\begin{aligned} D_1 J_1 = & 3 \left( \varepsilon_{AA}^{(1)} - \varepsilon_{BB}^{(1)} \right) \\ & + 3 \left( \tilde{\varepsilon}_{AAA}^{(1)} + \tilde{\varepsilon}_{AAB}^{(1)} - \tilde{\varepsilon}_{ABB}^{(1)} - \tilde{\varepsilon}_{BBB}^{(1)} \right) \\ & + \frac{1}{2} \left( \tilde{\varepsilon}_{AAAA}^{(1)} + 2\tilde{\varepsilon}_{AAAB}^{(1)} - 2\tilde{\varepsilon}_{AABB}^{(1)} - \tilde{\varepsilon}_{BBBB}^{(1)} \right), \end{aligned} \quad (5.9b)$$

$$\begin{aligned} D_{2,1} J_{2,1} = & \frac{3}{2} \left( \varepsilon_{AA}^{(1)} - 2\varepsilon_{AB}^{(1)} + \varepsilon_{BB}^{(1)} \right) \\ & + 3 \left( \tilde{\varepsilon}_{AAA}^{(1)} - \tilde{\varepsilon}_{AAB}^{(1)} - \tilde{\varepsilon}_{ABB}^{(1)} + \tilde{\varepsilon}_{BBB}^{(1)} \right) \\ & + \frac{3}{4} \left( \tilde{\varepsilon}_{AAAA}^{(1)} - 2\tilde{\varepsilon}_{AABB}^{(1)} + \tilde{\varepsilon}_{BBBB}^{(1)} \right), \end{aligned} \quad (5.9c)$$

$$D_{3,1} J_{3,1} = \tilde{\varepsilon}_{AAA}^{(1)} - 3\tilde{\varepsilon}_{AAB}^{(1)} + 3\tilde{\varepsilon}_{ABB}^{(1)} - \tilde{\varepsilon}_{BBB}^{(1)} \quad (5.9d)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \left( \tilde{\varepsilon}_{AAAA}^{(1)} - 2\tilde{\varepsilon}_{AAAB}^{(1)} + 2\tilde{\varepsilon}_{ABBB}^{(1)} - \tilde{\varepsilon}_{BBBB}^{(1)} \right), \\
D_{4,1}J_{4,1} &= \frac{1}{8} \left( \tilde{\varepsilon}_{AAAA}^{(1)} - 4\tilde{\varepsilon}_{AAAB}^{(1)} + 6\tilde{\varepsilon}_{AABB}^{(1)} - 4\tilde{\varepsilon}_{ABBB}^{(1)} + \tilde{\varepsilon}_{BBBB}^{(1)} \right). \quad (5.9e)
\end{aligned}$$

Nous souhaitons que la grandeur  $\tilde{\varepsilon}_{ijk}^{(1)}$  soit la correction énergétique due à l'ordre sur les triangles de premiers voisins. Il faut donc que la contribution de  $\tilde{\varepsilon}_{AAA}^{(1)}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{AAB}^{(1)}$ , ... à  $J_{2,1}$  soit nulle (second terme du membre de droite de l'équation 5.9c). De cette façon, la différence d'énergie entre deux structures ayant les mêmes fonctions de corrélation pour la paire de premiers voisins mais une fonction de corrélation différente pour le triangle de premiers voisins sera uniquement due à  $\tilde{\varepsilon}_{AAA}^{(1)}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{AAB}^{(1)}$ , ... Pour la même raison, les contributions à  $J_{2,1}$  et  $J_{3,1}$  des interactions  $\tilde{\varepsilon}_{AAAA}^{(1)}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{AAAB}^{(1)}$ , ... doivent être nulles (derniers termes des membres de droite des équations 5.9c et 5.9d). Nous imposons en outre que les corrections d'ordre sur les triangles et tétraèdres de premiers voisins ne contribuent pas à l'énergie de cohésion des éléments purs et par conséquent nous ajoutons les contraintes suivantes

$$\tilde{\varepsilon}_{AAA}^{(1)} = \tilde{\varepsilon}_{BBB}^{(1)} = 0, \quad (5.10a)$$

$$\tilde{\varepsilon}_{AAAA}^{(1)} = \tilde{\varepsilon}_{BBBB}^{(1)} = 0. \quad (5.10b)$$

Avec ces restrictions, les différentes contributions entrant dans l'énergie effective du tétraèdre de premiers voisins sont pleinement définies par rapport aux coefficients du développement en amas. Les énergies effectives de la paire de premiers voisins sont données par

$$\varepsilon_{AA}^{(1)} = \frac{1}{6} (D_0J_0 + D_1J_1 + D_{2,1}J_{2,1} + D_{2,2}J_{2,2} + D_{3,1}J_{3,1} + D_{4,1}J_{4,1}) \quad (5.11a)$$

$$\varepsilon_{AB}^{(1)} = \frac{1}{6} (D_0J_0 - D_{2,1}J_{2,1} + D_{2,2}J_{2,2} + D_{4,1}J_{4,1}) \quad (5.11b)$$

$$\varepsilon_{BB}^{(1)} = \frac{1}{6} (D_0J_0 - D_1J_1 + D_{2,1}J_{2,1} + D_{2,2}J_{2,2} - D_{3,1}J_{3,1} + D_{4,1}J_{4,1}), \quad (5.11c)$$

les corrections énergétiques dues à l'ordre sur les triangles de premiers voisins par

$$\tilde{\varepsilon}_{AAB}^{(1)} = -\tilde{\varepsilon}_{ABB}^{(1)} = -\frac{1}{6}D_{3,1}J_{3,1}, \quad (5.12)$$

et enfin les corrections énergétiques correspondant à l'ordre sur le tétraèdre de premiers voisins par

$$\tilde{\varepsilon}_{AAAB}^{(1)} = \tilde{\varepsilon}_{ABBB}^{(1)} = -D_{4,1}J_{4,1} \quad (5.13a)$$

$$\tilde{\varepsilon}_{AABB}^{(1)} = 0. \quad (5.13b)$$

Bien entendu, toutes ces contributions peuvent être exprimées à partir des interactions effectives  $\varepsilon_{ijkl}$  du tétraèdre de premiers voisins en inversant le système 5.5 afin d'obtenir les expressions des coefficients du développement en amas en fonction de ces interactions effectives et de réinjecter ensuite le tout dans les équations 5.11, 5.12 et 5.13.

### 5.1.2 Modèle cinétique de liaisons coupées

Maintenant que nous avons traduit les interactions effectives de tétraèdre en interactions effectives de paires corrigées des contributions énergétiques dues aux effets d'ordre entre premiers voisins, il devient possible de construire un modèle cinétique de la même façon que nous l'avons fait pour un simple modèle énergétique de paires, *i.e.* en incorporant tout d'abord des lacunes dans la description thermodynamique puis en utilisant un modèle de liaisons coupées pour obtenir les fréquences d'échange des lacunes.

#### Interactions avec la lacune

Des interactions lacune-atome peuvent facilement être insérées dans le formalisme du gaz sur réseau, ces interactions ayant pour but d'obtenir une meilleure description des relaxations électroniques des atomes autour des lacunes. Généralement, très peu d'informations physiques sont disponibles pour ajuster ces interactions, celles-ci se limitant dans la plupart des cas aux énergies de formation de la lacune dans les différents corps purs ou/et aux énergies de liaison lacune-impureté dans le solvant. Par conséquent, avant d'exprimer dans notre modèle atomique les différentes grandeurs expérimentales relatives aux lacunes, il nous faut faire un certain nombre d'hypothèses sur les interactions mettant en jeu des lacunes afin de limiter le nombre de paramètres qui doivent être déduits des grandeurs expérimentales. La première hypothèse que nous faisons concernant les lacunes consiste à supposer que les interactions avec la lacune sont nulles au-delà des premiers voisins. Il ne reste donc plus qu'à déduire des énergies de formation et de liaison de la lacune les énergies effectives de tétraèdres de premiers voisins pour les configurations contenant au moins une lacune.

Le calcul de l'énergie de formation de la lacune dans  $A$  pur fait intervenir les énergies effectives des tétraèdres de premiers voisins en configuration  $AAAV$ . Il faut tenir compte du fait qu'une partie de ces énergies correspond aux interactions entre la lacune et les atomes  $A$  mais qu'il y a également une contribution uniquement due aux interactions  $A-A$ . Ceci apparaît clairement lorsque l'énergie de formation de la lacune est exprimée en fonction des énergies effectives de paire et des différentes corrections sur les triangles et tétraèdres de premiers voisins. La lacune appartenant à 12 paires, 24 triangles et 8 tétraèdres différents, on obtient

$$\begin{aligned} E_V^{for}(A) &= 12\varepsilon_{AV}^{(1)} - 6\varepsilon_{AA}^{(1)} + 24\tilde{\varepsilon}_{AAV}^{(1)} - 16\tilde{\varepsilon}_{AAA}^{(1)} + 8\tilde{\varepsilon}_{AAAV}^{(1)} - 6\tilde{\varepsilon}_{AAAA}^{(1)} \\ &= 8\varepsilon_{AAAV}^{(1)} - 6\varepsilon_{AAAA}^{(1)}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Quant aux énergies de liaison lacune-impureté  $B$  ainsi que lacune-lacune dans le solvant  $A$ , celles-ci s'expriment simplement par

$$E_{BV}^{bin}(A) = 2 \left( \varepsilon_{AAAV}^{(1)} + \varepsilon_{AAAB}^{(1)} - \varepsilon_{AAAA}^{(1)} - \varepsilon_{AABV}^{(1)} \right), \quad (5.15a)$$

$$E_{VV}^{bin}(A) = 2 \left( 2\varepsilon_{AAAV}^{(1)} - \varepsilon_{AAAA}^{(1)} - \varepsilon_{AAVV}^{(1)} \right). \quad (5.15b)$$

Malgré l'hypothèse consistant à limiter les interactions avec la lacune aux premiers voisins, nous ne disposons toujours pas de suffisamment d'information pour pouvoir ajuster toutes les interactions faisant intervenir les lacunes. En effet, pour un système  $A-B-V$ ,

on trouve dix configurations différentes du tétraèdre de premiers voisins faisant intervenir la lacune, ce qui fait autant de paramètres énergétiques à ajuster. Afin de réduire le nombre de ces paramètres, nous allons supposer que toutes les corrections énergétiques correspondant aux effets d'ordre sur les triangles et tétraèdres sont nulles pour les configurations faisant intervenir au moins une lacune, *i.e.*  $\tilde{\varepsilon}_{ijV}^{(1)} = 0$  et  $\tilde{\varepsilon}_{ijkV}^{(1)} = 0$ . Les énergies de formation de la lacune et de liaison de deux lacunes ont alors la même expression que dans un simple modèle énergétique de paire, ce qui n'est pas vrai par contre pour l'énergie de liaison lacune-impureté. Celle-ci fait apparaître une contribution des effets d'ordre sur les triangles et tétraèdres de premiers voisins,

$$E_{BV}^{bin}(A) = \varepsilon_{AV}^{(1)} + \varepsilon_{AB}^{(1)} - \varepsilon_{AA}^{(1)} - \varepsilon_{BV}^{(1)} + 4\tilde{\varepsilon}_{AAB}^{(1)} + 2\tilde{\varepsilon}_{AAAB}^{(1)}. \quad (5.16)$$

Dès lors, il est possible de déduire des valeurs connues de  $E_V^{for}(A)$ ,  $E_V^{for}(B)$  ou  $E_{BV}^{bin}(A)$  ainsi que  $E_{VV}^{bin}(A)$  les énergies effectives de paire  $\varepsilon_{AV}^{(1)}$ ,  $\varepsilon_{BV}^{(1)}$  et  $\varepsilon_{VV}^{(1)}$ , puis de remonter aux énergies effectives de tétraèdre grâce à la relation 5.7 où toutes les corrections énergétiques sur les triangles et tétraèdres faisant intervenir les lacunes sont prises nulles.

### Barrières de migration

Tout comme dans le cadre du modèle d'interactions de paires présenté dans les chapitres précédents, le comportement cinétique de l'alliage est décrit grâce aux sauts thermiquement activés des lacunes avec leurs premiers voisins, la fréquence d'échange d'une lacune avec un atome de type  $A$  étant donnée par

$$W_{A-V} = \nu_A \exp\left(\frac{-E_A^{act}}{kT}\right). \quad (5.17)$$

Nous supposons encore que la fréquence d'attaque  $\nu_A$  dépend uniquement du type de l'atome s'échangeant avec la lacune et est donc indépendante du voisinage de cet atome. Quant à l'énergie d'activation, celle-ci est toujours égale à la différence entre la contribution  $e_A^{sp}$  de l'atome  $A$  à l'énergie en position de col et la somme des liaisons à couper pour réaliser l'échange. Il faut faire attention dans le dénombrement de ces liaisons coupées à ne pas considérer l'ensemble de l'énergie effective des tétraèdres auxquels l'atome et la lacune qui s'échangent appartiennent, une partie de cette énergie correspondant à des interactions non affectées par le saut. Afin de se limiter aux liaisons réellement coupées au cours de l'échange, il ne faut pas considérer les interactions effectives de tétraèdre mais plutôt les interactions effectives de paire corrigées des effets d'ordre. L'énergie d'activation de l'échange s'écrit alors

$$E_A^{act} = e_A^{sp} - \sum_j \varepsilon_{Vj}^{(1)} - \sum_{j \neq V} \varepsilon_{Aj}^{(1)} - \frac{1}{2} \sum_{jk} \tilde{\varepsilon}_{Ajk}^{(1)} - \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \tilde{\varepsilon}_{Ajkl}^{(1)} - \sum_j \varepsilon_{Aj}^{(2)}, \quad (5.18)$$

les différentes sommes s'effectuant respectivement sur tous les atomes formant une paire de premiers voisins avec la lacune et l'atome qui s'échangent, ainsi qu'un triangle et un tétraèdre de premiers voisins avec ce même atome et enfin une paire de seconds voisins.

## Coefficients de diffusion

Le modèle atomique ainsi construit peut être utilisé dans le modèle à « 5 fréquences de saut » afin de calculer le coefficient de diffusion de traceur  $B^*$  dans le solvant  $A$ . Ceci est nécessaire afin d'ajuster les paramètres cinétiques du modèle atomique sur les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion. En outre, c'est l'occasion de voir quels sont les effets sur ces coefficients des corrections énergétiques traduisant les effets d'ordre sur les triangles et tétraèdres de premiers voisins. Rappelons que le coefficient de diffusion du traceur  $B^*$  dans le solvant  $A$  peut s'écrire sous la forme (cf. §2.2.2),

$$D_{B^*} = f_{B^*} a^2 \nu_B \exp(-Q_B^{act}/kT). \quad (5.19)$$

L'énergie d'activation est obtenue à partir de l'énergie de formation de la lacune, l'énergie de liaison entre la lacune et le soluté  $B$  et l'énergie d'activation correspondant à l'échange entre la lacune et le soluté, toutes ces énergies étant calculées dans un solvant  $A$  pur. Au final, l'énergie d'activation est donnée par

$$Q_B^{act} = e_B^{sp} - 5\varepsilon_{AA}^{(1)} - 12\varepsilon_{AB}^{(1)} - 6\varepsilon_{AB}^{(2)} - 24\tilde{\varepsilon}_{AAB}^{(1)} - 8\tilde{\varepsilon}_{AAAB}^{(1)}. \quad (5.20)$$

La prise en compte d'interactions de multiplet modifie donc l'énergie d'activation de l'hétéro-diffusion par rapport à un simple modèle de paires, une contribution caractéristique des effets d'ordre au niveau des premiers voisins apparaissant. Quant au coefficient d'auto-diffusion, ce dernier demeure inchangé par ces interactions de multiplet.

## 5.2 Paramètres du modèle pour Al-Zr et Al-Sc

Nous avons utilisé le modèle atomique présenté précédemment pour décrire des systèmes modèles représentatifs de Al-Zr et Al-Sc. Au contraire du modèle de paire construit au chapitre 2, nous ne nous sommes pas astreints à reproduire exactement le comportement thermodynamique de ces deux systèmes binaires mais seulement les grands traits caractéristiques, c'est-à-dire principalement l'amplitude et le signe de leurs énergies d'ordre pour les premiers et seconds voisins conduisant à la précipitation d'un composé  $L1_2$ . Pour ce faire, nous utilisons des calculs ab initio qui permettent aisément d'obtenir les énergies effectives des tétraèdres de premiers voisins et des paires de seconds voisins pour les deux systèmes étudiés. Les paramètres nécessaires à la description cinétique sont ensuite incorporés au modèle atomique en exploitant les données expérimentales disponibles.

### 5.2.1 Paramètres thermodynamiques

Tous les paramètres énergétiques définissant le comportement thermodynamique des systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc sont déduits de calculs ab initio grâce à la technique des développements en amas. Cette méthode consiste à ajuster les paramètres énergétiques d'un modèle d'Ising généralisé afin de reproduire au mieux les énergies de formation d'un nombre fini de composés ordonnés, ces énergies étant calculées ab initio.

**Tab. 5.1 :** Énergies de formation  $\Delta E^{form}$  obtenues par calcul ab initio (FP-LMTO) et données par le développement en amas (CE) pour différents composés du système Al-Zr reposant sur un réseau c.f.c. parfait de paramètre de maille  $a = a_{Al} = 4.044 \text{ \AA}$ . Ces énergies de formation sont définies par rapport aux structures c.f.c. des éléments purs Al et Zr.

	Symbole de Pearson	Structure type	$\Delta E^{form}$ (eV/at.)	
			FP-LMTO	CE
Al (fcc)	cF4	Cu	0.	0.
Al <sub>4</sub> Zr (D1 <sub>a</sub> )	tI10	MoNi <sub>4</sub>	-0.421	-0.491
Al <sub>3</sub> Zr (L1 <sub>2</sub> )	cP4	Cu <sub>3</sub> Au	-0.728	-0.671
Al <sub>3</sub> Zr (DO <sub>22</sub> )	tI8	Al <sub>3</sub> Ti	-0.617	-0.643
Al <sub>3</sub> Zr (DO <sub>23</sub> )	tI16	Al <sub>3</sub> Zr	-0.690	-0.657
Al <sub>2</sub> Zr ( $\beta$ )	tI6	MoSi <sub>2</sub>	-0.513	-0.482
AlZr (L1 <sub>0</sub> )	tP4	AuCu	-0.803	-0.780
AlZr (L1 <sub>1</sub> )	hR32	CuPt	-0.448	-0.466
AlZr (CH40)	tI8	NbP	-0.643	-0.723
AlZr (D4)	cF32	? <sup>a</sup>	-0.489	-0.414
AlZr (Z2)	tP8	? <sup>a</sup>	-0.345	-0.333
Zr <sub>2</sub> Al ( $\beta$ )	tI6	MoSi <sub>2</sub>	-0.443	-0.482
Zr <sub>3</sub> Al (L1 <sub>2</sub> )	cP4	Cu <sub>3</sub> Au	-0.640	-0.603
Zr <sub>3</sub> Al (DO <sub>22</sub> )	tI8	Al <sub>3</sub> Ti	-0.570	-0.574
Zr <sub>3</sub> Al (DO <sub>23</sub> )	tI16	Al <sub>3</sub> Zr	-0.603	-0.589
Zr <sub>4</sub> Al (D1 <sub>a</sub> )	tI10	MoNi <sub>4</sub>	-0.390	-0.437
Zr (fcc)	cF4	Cu	0.	0.

<sup>a</sup>La description des structures D4 et Z2 peut être trouvée dans la référence 151.

**Tab. 5.2 :** Coefficients du développement en amas de l'énergie de formation pour le système binaire Al-Zr sur un réseau c.f.c. de paramètre de maille  $a = a_{Al} = 4.044 \text{ \AA}$ .

Amas	$D_\alpha$	$J_\alpha$ (eV/at.)
{0}	1	-4.853
{1}	1	0.933
{2,1}	6	$97.5 \times 10^{-3}$
{2,2}	3	$-28.4 \times 10^{-3}$
{3,1}	8	$4.2 \times 10^{-3}$
{4,1}	2	$13.1 \times 10^{-3}$

**Tab. 5.3 :** Énergies de formation  $\Delta E^{form}$  obtenues par calcul ab initio (FP-LMTO) et données par le développement en amas (CE) pour différents composés du système Al-Sc reposant sur un réseau c.f.c. parfait de paramètre de maille  $a = a_{Al} = 4.044 \text{ \AA}$ . Ces énergies de formation sont définies par rapport aux structures c.f.c. des éléments purs Al et Sc.

	Symbole de Pearson	Structure type	$\Delta E^{form}$ (eV/at.)	
			FP-LMTO	CE
Al (fcc)	cF4	Cu	0.	0.
Al <sub>4</sub> Sc (D1 <sub>a</sub> )	tI10	MoNi <sub>4</sub>	-0.346	-0.410
Al <sub>3</sub> Sc (L1 <sub>2</sub> )	cP4	Cu <sub>3</sub> Au	-0.651	-0.577
Al <sub>3</sub> Sc (DO <sub>22</sub> )	tI8	Al <sub>3</sub> Ti	-0.507	-0.545
Al <sub>3</sub> Sc (DO <sub>23</sub> )	tI16	Al <sub>3</sub> Zr	-0.566	-0.561
Al <sub>2</sub> Sc ( $\beta$ )	tI6	MoSi <sub>2</sub>	-0.422	-0.405
AlSc (L1 <sub>0</sub> )	tP4	AuCu	-0.702	-0.671
AlSc (L1 <sub>1</sub> )	hR32	CuPt	-0.356	-0.337
AlSc (CH40)	tI8	NbP	-0.513	-0.607
AlSc (D4)	cF32	? <sup>a</sup>	-0.324	-0.311
AlSc (Z2)	tP8	? <sup>a</sup>	-0.316	-0.272
Sc <sub>2</sub> Al ( $\beta$ )	tI6	MoSi <sub>2</sub>	-0.435	-0.405
Sc <sub>3</sub> Al (L1 <sub>2</sub> )	cP4	Cu <sub>3</sub> Au	-0.481	-0.481
Sc <sub>3</sub> Al (DO <sub>22</sub> )	tI8	Al <sub>3</sub> Ti	-0.437	-0.449
Sc <sub>3</sub> Al (DO <sub>23</sub> )	tI16	Al <sub>3</sub> Zr	-0.473	-0.465
Sc <sub>4</sub> Al (D1 <sub>a</sub> )	tI10	MoNi <sub>4</sub>	-0.328	-0.334
Sc (fcc)	cF4	Cu	0.	0.

<sup>a</sup>La description des structures D4 et Z2 peut être trouvée dans la référence 151.

**Tab. 5.4 :** Coefficients du développement en amas de l'énergie de formation pour le système binaire Al-Sc sur un réseau c.f.c. de paramètre de maille  $a = a_{Al} = 4.044 \text{ \AA}$ .

Amas	$D_\alpha$	$J_\alpha$ (eV/at.)
{0}	1	-3.656
{1}	1	0.171
{2,1}	6	$83.9 \times 10^{-3}$
{2,2}	3	$-32.1 \times 10^{-3}$
{3,1}	8	$6.0 \times 10^{-3}$
{4,1}	2	$6.4 \times 10^{-3}$

### Calculs ab initio et développement en amas

Nous avons utilisé la méthode FP-LMTO (Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbital) [76–78] dans la version développée par Methfessel et Van Schilfgaarde [79] pour calculer les énergies de formation de plusieurs composés ordonnés dans les systèmes Al-Zr et Al-Sc, tous ces composés étant basés sur un réseau c.f.c.. Ces calculs ont été effectués dans l’approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) [152, 153] en utilisant la paramétrisation de Perdew *et al.* [80]. Les énergies des composés ordonnés ont été calculées sans autoriser la relaxation, ni de la forme des cellules primitives, ni des positions atomiques à l’intérieur de ces cellules, et pour un paramètre de maille du réseau c.f.c. égal à celui d’équilibre de l’aluminium pur. En effet, nous souhaitons principalement décrire le comportement thermodynamique de la solution solide du côté riche en aluminium ainsi que des précipités  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  de structure  $\text{L}_{12}$ . Ces précipités ont un paramètre de maille proche de celui de l’aluminium et, en outre, durant les premiers instants de la cinétique de précipitation, ils sont cohérents avec la matrice. C’est pourquoi nous avons fait le choix d’utiliser le paramètre de maille d’équilibre de l’aluminium pour calculer les énergies des structures servant ensuite à ajuster le modèle énergétique. L’ensemble des énergies ainsi calculées est présenté dans les tableaux 5.1 pour Al-Zr et 5.3 pour Al-Sc. Le fait de contraindre les composés à adopter un réseau c.f.c. parfait et un paramètre de maille égal à celui de l’aluminium favorise la structure  $\text{L}_{12}$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , cette structure ayant alors une énergie de formation nettement plus basse que les autres structures des mêmes composés. En particulier, dans ces conditions, la structure  $\text{DO}_{23}$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  n’est pas stable alors qu’elle l’est lorsque les énergies de formation sont calculées pour des structures complètement relaxées. Cette façon de procéder permet donc d’étudier la cinétique de précipitation de la structure  $\text{L}_{12}$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  sans être gêné par la structure  $\text{DO}_{23}$ .

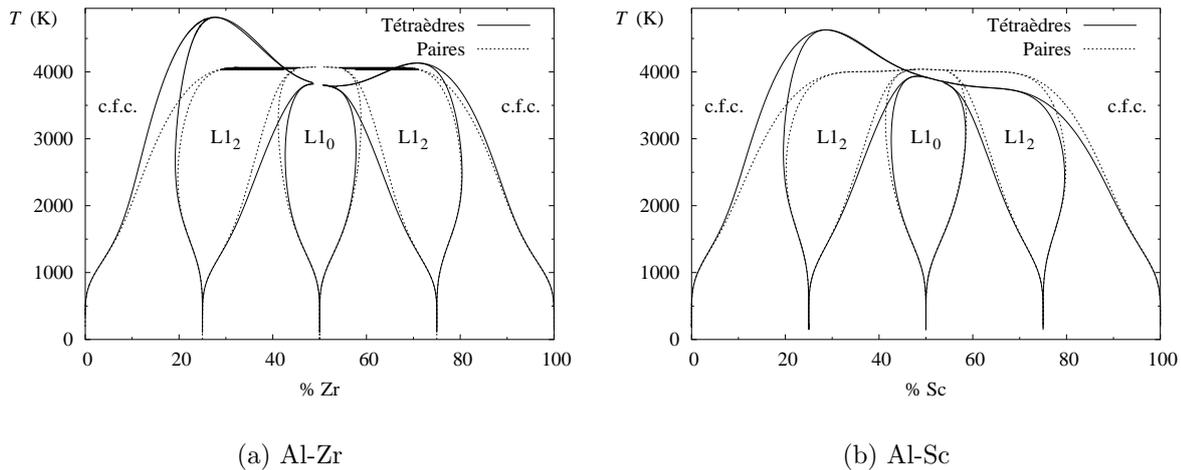
La base de données ainsi construite grâce aux calculs ab initio permet de réaliser un développement en amas de l’énergie des composés binaires pour les systèmes Al-Zr et Al-Sc. Les coefficients de ce développement sont obtenus en utilisant la méthode inverse de Connolly-Williams [154], c’est-à-dire tout simplement en faisant un ajustement moindres carrés pour que le développement défini par l’équation 5.2 reproduise au mieux les énergies calculées ab initio. Outre les interactions des amas  $\{0\}$  et  $\{1\}$  qui se déduisent directement des énergies de cohésion des corps purs, il y a donc 4 interactions différentes à ajuster pour chaque système correspondant aux paire, triangle et tétraèdre de premiers voisins ainsi qu’à la paire de seconds voisins, cet ajustement se faisant par rapport aux énergies de formation de 15 structures différentes.

Les coefficients énergétiques ainsi obtenus sont présentés dans les tableaux 5.2 et 5.4. Au vu des valeurs obtenues, il est clair que les systèmes Al-Zr et Al-Sc sont très proches. Hormis les interactions associées aux amas  $\{0\}$  et  $\{1\}$  qui sont sans influence sur la thermodynamique des systèmes binaires, les coefficients énergétiques sont du même ordre de grandeur et de même signe pour les deux systèmes. On retrouve le fait qu’il y a attraction entre les atomes Al et X ( $X \equiv \text{Zr}$  ou  $\text{Sc}$ ) en position de premiers voisins et répulsion en seconds voisins. Quant aux interactions correspondant aux triangle et tétraèdre de premiers voisins, elles sont plus petites que l’interaction de paire et tendent à renforcer celle-ci du côté riche en Al des binaires.

Comparant les énergies de formation calculées ab initio avec celles données par le dé-

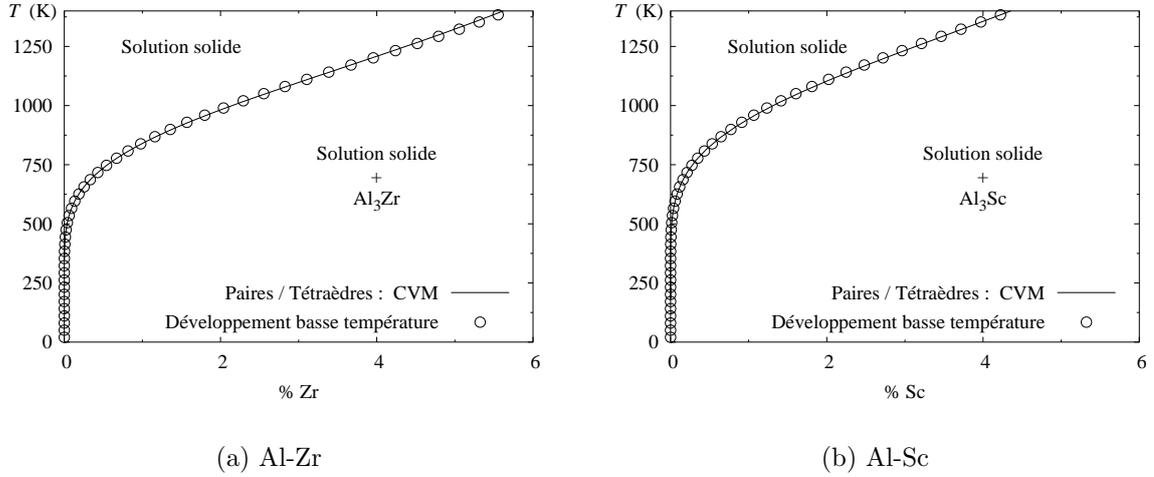
veloppement en amas (Tab. 5.1 et 5.3), on voit que l'erreur faite par le développement en amas peut être assez importante : pour Al-Zr, l'erreur maximale est 79 meV/at. et l'erreur moyenne 41 meV/at., tandis que pour Al-Sc, l'erreur maximale est 94 meV/at. et l'erreur moyenne 38 meV/at. . Le développement de l'énergie aurait pu bien entendu être amélioré en considérant plus d'amas ou également en utilisant un développement à la fois dans l'espace réel et l'espace réciproque [150]. Néanmoins, ceci n'aurait pas changé les principales caractéristiques physiques des systèmes Al-Zr et Al-Sc, *i.e.* les effets d'ordre à courte distance correspondant aux interactions de paire ni la dépendance avec l'environnement local des énergies de paire donnée par les interactions associées aux triangle et tétraèdre de premiers voisins. C'est pourquoi nous préférons garder le modèle thermodynamique aussi simple que possible, ceci étant par ailleurs nécessaire afin d'avoir un temps de calcul raisonnable pour les simulations Monte Carlo cinétique.

### Diagrammes d'équilibre



**Fig. 5.2 :** Influence des effets d'ordre associés au tétraèdre de premiers voisins sur les diagrammes de phases calculés en CVM (tétraèdre-octaèdre) pour les interactions retenues pour Al-Zr et Al-Sc.

Nous avons utilisé la CVM [72] dans l'approximation tétraèdre-octaèdre [73] afin de calculer les diagrammes de phases correspondant aux paramètres énergétiques ainsi obtenus et résumés dans les tableaux 5.2 et 5.4, le but principal étant de voir quel effet ont les interactions  $J_{3,1}$  et  $J_{4,1}$  associées au triangle et au tétraèdre de premiers voisins. Sans ces interactions ( $J_{3,1} = J_{4,1} = 0$ ), les diagrammes d'équilibre obtenus sont symétriques (Fig. 5.2), la principale conséquence de ces interactions étant de renforcer la stabilité des composés  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$ . Cependant, ces interactions n'ont d'influence que pour des températures  $T \gtrsim 2000$  K : pour les températures inférieures, les diagrammes de phases sont inchangés si on considère seulement les interactions de paire ou si on inclut également des interactions pour le triangle et le tétraèdre de premiers voisins. Au moins pour les



**Fig. 5.3** : Limites de solubilité de Zr et Sc dans Al calculées en CVM (tétraèdre-octaèdre) et avec un développement basse température (ordre 3).

équilibres entre la solution solide c.f.c. et les structures  $L1_2$ , les développements basse température nous permettent de comprendre pourquoi les interactions de multiplet n'ont pas d'influence. En effet, si on compare les limites de solubilité obtenues en CVM avec celles données par les développements basse température en allant jusqu'au troisième niveau d'états excités, on obtient un accord parfait dans le domaine des basses températures (Fig. 5.3). La limite de solubilité obtenue grâce à ces développements basse température fait uniquement intervenir l'interaction de paire entre seconds voisins (Éq. 3.24). Cette limite de solubilité ne dépendant pas des interactions concernant les premiers voisins, il est donc normal que l'interaction correspondant au triangle et au tétraèdre de premiers voisins soit sans influence sur elle.

Les limites de solubilité obtenues avec ces interactions sont beaucoup plus élevées que les limites expérimentales que nous avons modélisées au chapitre 2. Ceci provient principalement du fait que le développement en amas a été effectué pour reproduire les énergies des différents composés avec un paramètre de maille égal à celui de l'aluminium et non à leur volume d'équilibre. Ceci tend à déstabiliser tous ces composés ordonnés, en particulier les structures  $L1_2$  de  $Al_3Zr$  et  $Al_3Sc$ , au profit de la solution solide. En outre, que ce soit pour  $Al_3Zr$  ou  $Al_3Sc$ , l'erreur faite par le développement en amas sur l'énergie de la structure  $L1_2$  conduit également à une déstabilisation de celle-ci. Rappelons de nouveau que pour être vraiment quantitative une telle approche ab initio devrait s'appuyer sur un développement en amas incorporant plus d'interactions, prendre en compte les relaxations atomiques et considérer la contribution de l'énergie libre de vibration [3, 70, 71].

### 5.2.2 Interactions avec la lacune

Afin d'obtenir une description énergétique complète, il nous reste à présent à ajouter des interactions avec la lacune dans le modèle atomique. Pour paramétrer ces interac-

tions, nous avons utilisé les mêmes grandeurs que pour le modèle de paire utilisé dans les chapitres précédents (§2), à savoir :

- L'énergie de formation de la lacune dans l'aluminium [82],  $E_V^{for}(\text{Al}) = 0.69$  eV.
- L'énergie de formation de la lacune dans le zirconium pour la structure hexagonale compacte [83],  $E_V^{for}(\text{Zr}) = 2.07$  eV. Nous avons en outre tenu compte du fait que cette valeur est calculée au volume d'équilibre de Zr et qu'il est donc plus correct de déduire l'interaction  $\varepsilon_{\text{ZrV}}^{(1)}$  de l'enthalpie de formation  $H_V^{for} = E_V^{for} + P\delta\Omega_V^{for}$ ,  $\delta\Omega_V^{for} = -1.164 \text{ \AA}^3$  étant le volume de formation de la lacune dans l'aluminium pur [82] et  $P$  la pression à imposer au zirconium pour qu'il adopte le volume d'équilibre de l'aluminium. Cette pression est calculée à partir du module d'incompressibilité  $B = 91$  GPa de Zr c.f.c. et des volumes d'équilibre de Al et Zr,  $\Omega_{\text{Al}}^0 = 16.53 \text{ \AA}^3$  et  $\Omega_{\text{Zr}}^0 = 23.36 \text{ \AA}^3$ , ces trois quantités étant obtenues par le biais des calculs FP-LMTO. En définitive, l'enthalpie de formation obtenue est  $H_V^{for}(\text{Zr}) = 1.88$  eV. La correction élastique prenant en compte la différence des paramètres de maille entre Al et Zr est donc de l'ordre de 10%.
- L'énergie de liaison lacune-impureté Sc dans l'aluminium [84],  $E_{\text{ScV}}^{bin}(\text{Al}) = 0.35$  eV.

En combinant ces données avec les expressions 5.14 et 5.16 des énergies de formation de la lacune et de liaison lacune-impureté, on obtient les interactions effectives de paires

**Tab. 5.5 :** Énergies effectives  $\varepsilon_{ijkl}^{(1)}$  du tétraèdre de premiers voisins et  $\varepsilon_{ij}^{(2)}$  de la paire de seconds voisins pour le système Al-Zr-V. Le jeu de paramètres avec les effets d'ordre est celui pour lequel les coefficients  $J_{3,1}$  et  $J_{4,1}$  du développement en amas sont donnés par le tableau 5.2 et le jeu sans effets d'ordre correspond à  $J_{3,1} = J_{4,1} = 0$ .

Configuration $ijkl$	Énergies effectives $\varepsilon_{ijkl}^{(1)}$ (eV)	
	avec effets d'ordre	sans effets d'ordre
Al Al Al Al	-1.680	-1.680
Al Al Al Zr	-2.257	-2.214
Al Al Zr Zr	-2.554	-2.554
Al Zr Zr Zr	-2.707	-2.698
Zr Zr Zr Zr	-2.647	-2.647
Al Al Al V	-1.174	-1.174
Al Al Zr V	-1.567	-1.561
Al Zr Zr V	-1.748	-1.754
Zr Zr Zr V	-1.751	-1.751
Al Al V V	-0.725	-0.725
Al Zr V V	-0.965	-0.965
Zr Zr V V	-1.011	-1.011
Al V V V	-0.334	-0.334
Zr V V V	-0.427	-0.427
V V V V	0.	0.

$\varepsilon_{\text{AlAl}}^2 = 0$
$\varepsilon_{\text{AlZr}}^2 = 0.057 \text{ meV}$
$\varepsilon_{\text{ZrZr}}^2 = 0$
$\varepsilon_{\text{AlV}}^2 = 0$
$\varepsilon_{\text{ZrV}}^2 = 0$
$\varepsilon_{\text{VV}}^2 = 0$

**Tab. 5.6 :** Énergies effectives  $\varepsilon_{ijkl}^{(1)}$  du tétraèdre de premiers voisins et  $\varepsilon_{ij}^{(2)}$  de la paire de seconds voisins pour le système Al-Sc-V. Le jeu de paramètres avec les effets d'ordre est celui pour lequel les coefficients  $J_{3,1}$  et  $J_{4,1}$  du développement en amas sont donnés par le tableau 5.4 et le jeu sans effets d'ordre correspond à  $J_{3,1} = J_{4,1} = 0$ .

Configuration $ijkl$	Énergies effectives $\varepsilon_{ijkl}^{(1)}$ (eV)		
	avec effets d'ordre	sans effets d'ordre	
Al Al Al Al	-1.680	-1.680	
Al Al Al Sc	-1.937	-1.901	
Al Al Sc Sc	-1.954	-1.954	
Al Sc Sc Sc	-1.828	-1.839	$\varepsilon_{AlAl}^2 = 0$
Sc Sc Sc Sc	-1.556	-1.556	$\varepsilon_{AlSc}^2 = 0.064 \text{ meV}$
Al Al Al V	-1.174	-1.174	$\varepsilon_{ScSc}^2 = 0$
Al Al Sc V	-1.606	-1.598	$\varepsilon_{AlV}^2 = 0$
Al Sc Sc V	-1.873	-1.854	$\varepsilon_{ScV}^2 = 0$
Sc Sc Sc V	-1.943	-1.943	$\varepsilon_{VV}^2 = 0$
Al Al V V	-0.725	-0.725	
Al Sc V V	-1.353	-1.353	
Sc Sc V V	-1.813	-1.813	
Al V V V	-0.334	-0.334	
Sc V V V	-1.165	-1.165	
V V V V	0.	0.	

suivantes

$$\varepsilon_{AlV}^{(1)} = -0.222 \text{ eV}, \varepsilon_{ZrV}^{(1)} = -0.285 \text{ eV} \text{ et } \varepsilon_{ScV}^{(1)} = -0.777 \text{ eV}.$$

Il est possible également d'utiliser l'énergie de liaison de deux lacunes dans l'aluminium afin d'ajuster l'interaction  $\varepsilon_{VV}^{(1)}$ , néanmoins, comme toutes les simulations Monte Carlo sont effectuées avec une seule lacune et étant donné le doute qui plane sur la valeur expérimentale de cette énergie de liaison (§2.2.2), nous préférons considérer cette interaction comme nulle :  $\varepsilon_{VV}^{(1)} = 0$ .

Nous disposons à présent de toutes les données nécessaires pour construire les interactions effectives pour les tétraèdres de premiers voisins en utilisant la correspondance 5.5 entre les coefficients du développement en amas et ces interactions ainsi que la décomposition 5.7 de ces interactions. Rappelons que tous les effets d'ordre mettant en jeu une ou plusieurs lacunes ont une contribution énergétique nulle. Les interactions ainsi obtenues sont présentées dans les tableaux 5.5 pour le système Al-Zr et 5.6 pour Al-Sc. Pour chaque système, deux jeux d'interactions sont construits suivant que les effets d'ordre sur les triangles et tétraèdres sont considérés ou non ( $J_{3,1} = J_{4,1} = 0$ ).

**Tab. 5.7 :** Paramètres cinétiques correspondant à une description thermodynamique des systèmes binaires Al-Zr et Al-Sc avec ou sans les corrections énergétiques tenant compte des effets d'ordre sur les triangles et tétraèdres de premiers voisins.

	avec effets d'ordre	sans effets d'ordre
$e_{\text{Al}}^{sp}$	-8.219 eV	-8.219 eV
$e_{\text{Zr}}^{sp}$	-11.286 eV	-10.942 eV
$e_{\text{Sc}}^{sp}$	-9.402 eV	-9.109 eV
$a^2\nu_{\text{Al}}$	$2.22 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	$2.22 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
$a^2\nu_{\text{Zr}}$	$7.28 \times 10^{-2} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	$7.28 \times 10^{-2} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
$a^2\nu_{\text{Sc}}$	$5.31 \times 10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	$5.31 \times 10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

### 5.2.3 Paramètres cinétiques

Enfin, les paramètres purement cinétiques, *i.e.* les contributions aux énergies en position de col  $e_A^{sp}$  et les fréquences d'attaque  $\nu_A$ , sont ajustés de façon à reproduire les coefficients de diffusion expérimentaux [90–92],

$$\begin{aligned} D_{\text{Al}^*} &= 0.173 \times 10^{-4} \exp(-1.30 \text{ eV}/kT) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}, \\ D_{\text{Zr}^*} &= 728 \times 10^{-4} \exp(-2.51 \text{ eV}/kT) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}, \\ D_{\text{Sc}^*} &= 5.31 \times 10^{-4} \exp(-1.79 \text{ eV}/kT) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Afin d'obtenir les mêmes coefficients de traceur  $D_{\text{Zr}^*}$  et  $D_{\text{Sc}^*}$  suivant que les effets d'ordre sur les triangles et tétraèdres sont considérés ou non, il nous faut avoir des contributions aux énergies en position de col  $e_{\text{Zr}}^{sp}$  et  $e_{\text{Sc}}^{sp}$  différentes suivant le jeu de paramètres considéré de façon à compenser le terme dû à ces effets d'ordre apparaissant dans l'énergie d'activation de la diffusion de l'impureté (Éq. 5.20). Les différentes valeurs des paramètres cinétiques ainsi obtenus sont données dans le tableau 5.7.

Nous disposons donc à présent pour chaque système Al-Zr et Al-Sc de deux modèles atomiques, tenant compte ou non des effets d'ordre sur les triangles et tétraèdres de premiers voisins. Pour des températures  $T \lesssim 2000$  K, ces deux modèles semblent équivalents : ils conduisent aux mêmes limites de solubilité et également aux mêmes coefficients de diffusion.

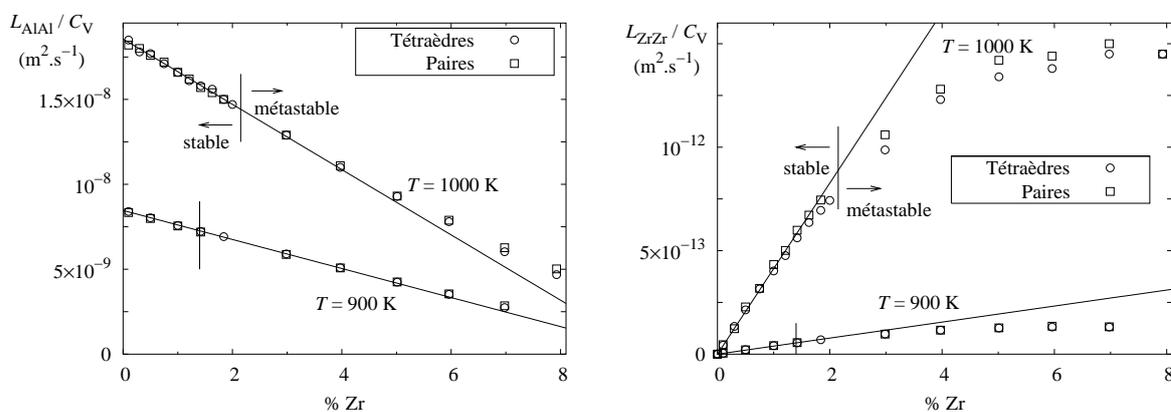
## 5.3 Grandeurs mésoscopiques

Avant de regarder quels effets sur les cinétiques de précipitation ont ces énergies effectives de tétraèdres qui étendent donc le modèle atomique au-delà d'un simple modèle d'interactions de paires, nous calculons les différentes grandeurs mésoscopiques servant de paramètres d'entrée à la théorie classique de germination, à savoir les coefficients de diffusion dans la solution solide, la force motrice de germination et les énergies libres

d'interface. Le but est de voir si déjà pour ces grandeurs, il est possible de détecter une influence de ces contributions énergétiques traduisant les effets d'ordre au niveau des premiers voisins. Ceci nous permettra en outre d'examiner ensuite les simulations Monte Carlo cinétique sous l'angle de la théorie classique de germination, cette dernière étant, comme nous l'avons vu au chapitre 3, un bon outil pour rationaliser ces simulations.

### 5.3.1 Diffusion

Afin de voir quelle influence sur la diffusion dans la solution solide ont ces interactions de multiplets, nous avons mesuré au cours de simulations Monte Carlo les coefficients phénoménologiques d'Onsager, ces coefficients permettant de caractériser la diffusion en reliant les flux de diffusion des différentes espèces aux gradients de potentiel chimique (§2.4.2).



**Fig. 5.4 :** Variation avec la concentration de la solution solide des coefficients d'Onsager  $L_{AlAl}$  et  $L_{ZrZr}$  avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins à  $T = 1000$  et  $900$  K.

Pour le système Al-Zr, les variations avec la concentration  $x_{Zr}^0$  des coefficients  $L_{AlAl}$  et  $L_{ZrZr}$  sont représentées sur la figure 5.4 pour deux températures différentes,  $T = 900$  et  $1000$  K. Le terme non diagonal  $L_{AlZr}$  n'est pas représenté car à ces températures la dispersion des mesures Monte Carlo est trop importante pour obtenir une valeur précise de sa moyenne thermodynamique : dans le domaine de concentrations étudiées, on peut simplement déduire des simulations que  $L_{AlZr}/C_V = 0 \pm 10^{-12} m^2.s^{-1}$  à  $T = 1000$  K et  $L_{AlZr}/C_V = 0 \pm 10^{-13} m^2.s^{-1}$  à  $T = 900$  K. Ce coefficient est donc nettement plus petit que les deux éléments diagonaux de la matrice d'Onsager.

Les coefficients d'Onsager ont été calculés pour des concentrations en zirconium correspondant au domaine de stabilité de la solution solide mais également au domaine où la solution solide est métastable, la limite entre les deux régions étant donnée par le calcul CVM de la limite de solubilité (§5.2.1). Pour les mesures effectuées dans le domaine métastable, les moyennes thermodynamiques ont été échantillonnées durant le stade d'incubation, c'est-à-dire tant qu'il n'y a pas de précipité stable présent dans la boîte de

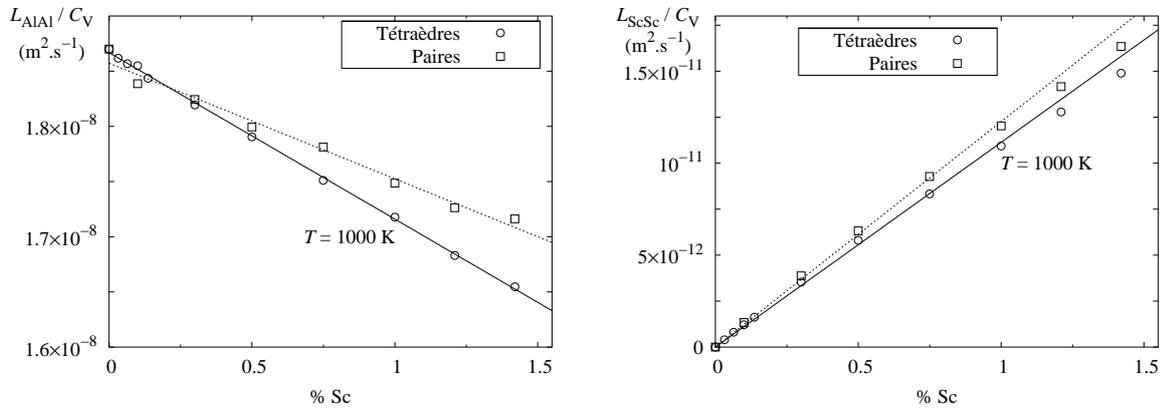
simulation. Ceci conduit à une définition ambiguë des moyennes thermodynamiques puisqu'elles sont calculées sur un système non pas dans un état véritablement stationnaire mais évoluant d'un état métastable à un état stable. Cependant, le but premier de cette partie étant de voir quelle est l'influence sur la diffusion des effets d'ordre correspondant à des interactions effectives de tétraèdres, il est tout de même possible de comparer les coefficients d'Onsager ainsi mesurés avec les différents jeux de paramètres tant que les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions et en particulier sur les mêmes intervalles de temps.

Il apparaît clairement sur les figures 5.4 que les deux jeux de paramètres, avec ou sans prise en compte des effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins, reproduisent les mêmes coefficients de diffusion à dilution infinie, ceux-ci étant donnés par les limites

$$D_{Al^*} = f_0 \lim_{x_{Zr} \rightarrow 0} L_{AlAl}, \quad (5.21a)$$

$$D_{Zr^*} = \lim_{x_{Zr} \rightarrow 0} L_{ZrZr}/x_{Zr}. \quad (5.21b)$$

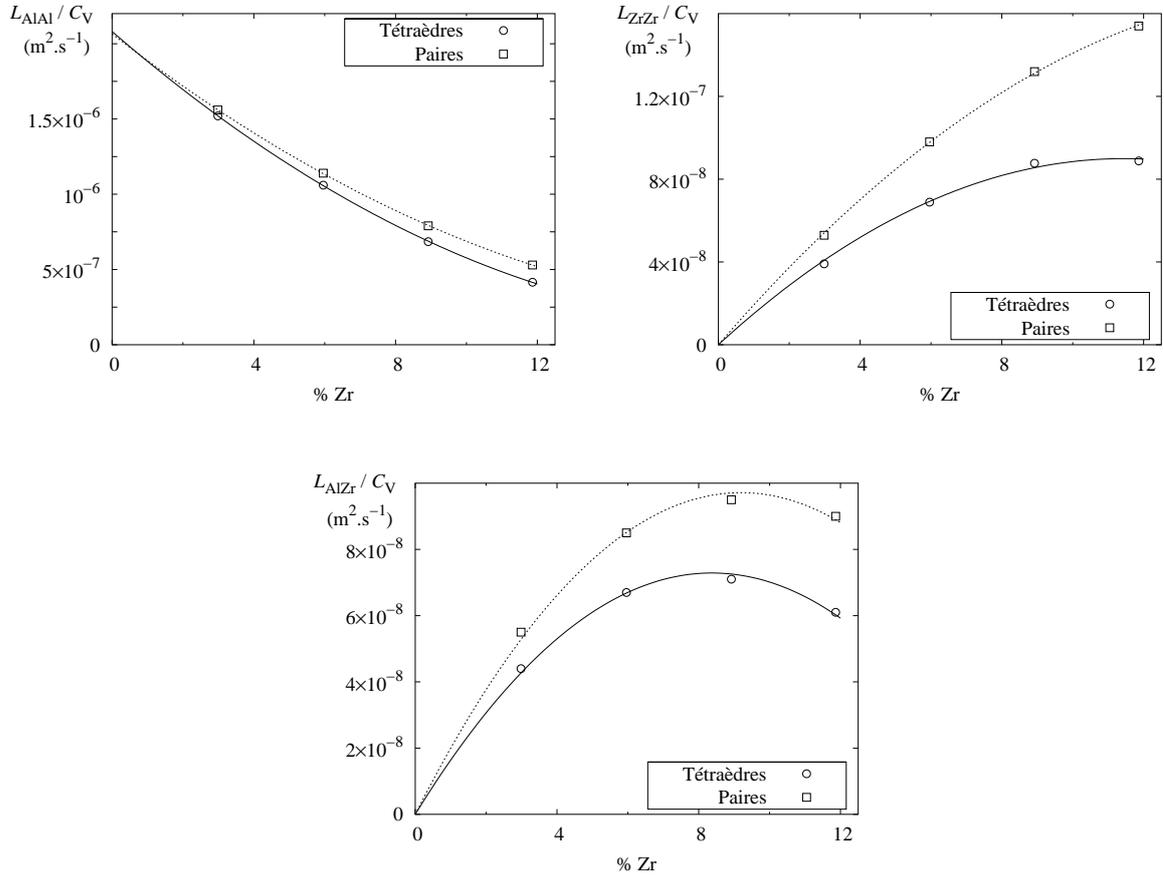
En outre, pour les concentrations non nulles en soluté, on n'observe presque pas de différence sur les valeurs de  $L_{AlAl}$  et  $L_{ZrZr}$  suivant que ces effets d'ordre sont considérés ou non. À  $T = 1000$  K, le coefficient  $L_{ZrZr}$  est légèrement plus faible dans le domaine métastable de la solution solide avec des interactions de tétraèdre mais la différence est vraiment minime.



**Fig. 5.5 :** Variation avec la concentration de la solution solide des coefficients d'Onsager  $L_{AlAl}$  et  $L_{ScSc}$  avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins à  $T = 1000$  K.

Quant au système Al-Sc (Fig. 5.5), là encore le terme non diagonal  $L_{AlSc}$  de la matrice d'Onsager peut être considéré comme négligeable devant les deux autres coefficients. On observe une légère différence sur les coefficients  $L_{AlAl}$  et  $L_{ScSc}$  suivant que les effets d'ordre sur les tétraèdres sont considérés ou non. À dilution infinie, cette différence conduit à des valeurs distinctes de la pente de  $L_{ScSc}$  et donc du coefficient de diffusion  $D_{Sc^*}$ . Cependant, il s'agit d'un écart très faible puisqu'avec les énergies effectives de tétraèdres on obtient

$D_{Sc^*} = 3.7 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et avec les énergies effectives de paires  $D_{Sc^*} = 4.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette différence provient du facteur de corrélation  $f_{Sc^*}$  que nous avons supposé égal à 1 dans la procédure d'ajustement alors qu'avec les énergies effectives de tétraèdres on obtient  $f_{Sc^*} = 0.845$  et avec les énergies effectives de paires  $f_{Sc^*} = 0.910$ .



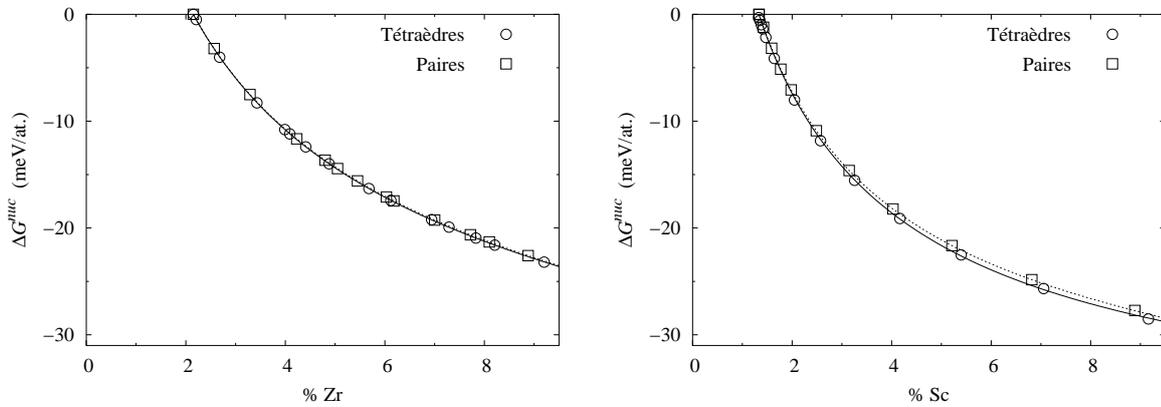
**Fig. 5.6 :** Variation avec la concentration de la solution solide des coefficients d'Onsager  $L_{AlAl}$ ,  $L_{AlZr}$  et  $L_{ZrZr}$  avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins à  $T = 3000 \text{ K}$ .

Dans le domaine de températures où les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins sont sans influence sur le diagramme de phases, on n'observe donc pas de différence flagrante sur le comportement cinétique de la solution solide suivant que ces effets d'ordre sont considérés ou non. Bien entendu les deux jeux de paramètres reproduisent les mêmes coefficients de diffusion, en particulier  $D_{Zr^*}$  et  $D_{Sc^*}$ . Cependant la répartition de l'énergie d'activation du coefficient de diffusion entre énergie de liaison lacune-soluté et énergie de saut du soluté est différente suivant le jeu de paramètres utilisé (§5.2.3), ce qui aurait pu conduire à une différence sur les grandeurs cinétiques caractéristiques de la diffusion, mais ce n'est pas le cas ici.

Afin d'obtenir une différence de comportement cinétique, il faut considérer des températures beaucoup plus hautes, là où les effets d'ordre modifient le comportement thermo-

dynamique de la solution solide. Ainsi, à  $T = 3000$  K, l'ensemble des coefficients d'Onsager pour le système Al-Zr est plus faible lorsque les effets d'ordre sont considérés que sans (Fig. 5.6). À cette température, ces effets d'ordre ont pour conséquence thermodynamique de conduire à une stabilisation de la structure ordonnée  $L1_2$ , ce qui semble correspondre du point de vue cinétique à un ralentissement de la diffusion des différentes espèces chimiques dans la solution solide. Notons au passage qu'à présent le terme non diagonal  $L_{AlZr}$  ne peut plus être considéré comme négligeable devant les autres coefficients.

### 5.3.2 Force motrice de germination



**Fig. 5.7 :** Force motrice de germination de Al<sub>3</sub>Zr (à gauche) et Al<sub>3</sub>Sc (à droite) pour différentes sursaturations de la solution solide à  $T = 1000$  K calculée avec la CVM (tétraèdre-octaèdre) avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins.

Nous avons utilisé la CVM dans l'approximation tétraèdre-octaèdre afin de calculer la force motrice de germination  $\Delta G^{muc}$ . Aux températures considérées, il n'est pas possible d'utiliser les développements basse température pour calculer cette force motrice de germination comme nous l'avons fait avec le modèle atomique développé au chapitre 2.2 car pour des concentrations de la solution solide s'éloignant de la limite de solubilité le potentiel d'alliage  $\mu$  devient très vite du même ordre de grandeur que l'énergie d'ordre  $\omega^{(2)}$  si bien que le développement limité de la fonction de partition en fonction de ces énergies d'ordre n'est plus correct.

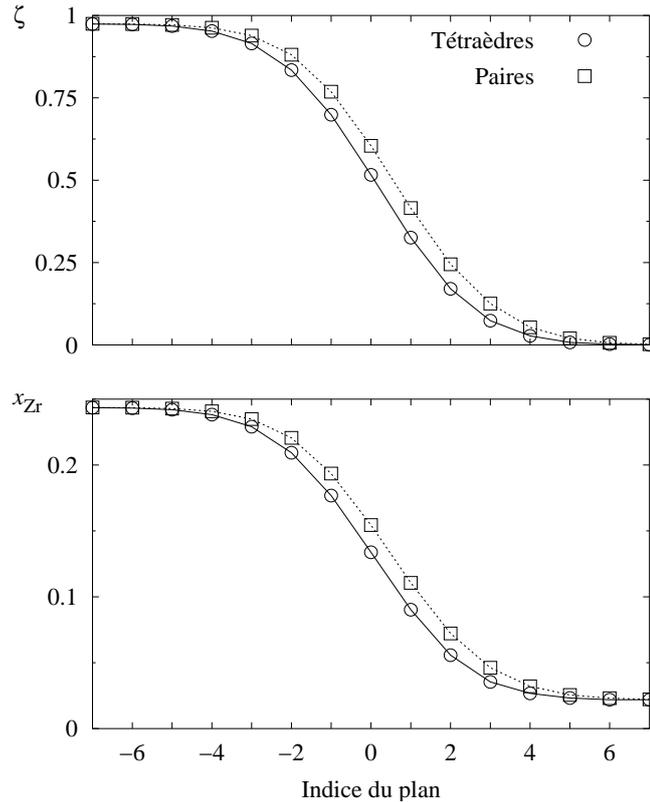
À  $T = 1000$  K ainsi que pour des températures inférieures, on ne note pas de différence pour le système Al-Zr sur les variations de  $\Delta G^{muc}$  avec la sursaturation de la solution solide suivant que les effets d'ordre sont inclus ou non dans la description énergétique (Fig. 5.7a). Par contre, à  $T = 1000$  K, la force motrice de germination calculée pour Al-Sc est légèrement plus importante pour les plus fortes concentrations quand ces effets d'ordre sont inclus (Fig. 5.7b), la différence étant de l'ordre de 1 meV. Là encore, pour que les effets d'ordre engendrent de véritables changements sur la force motrice de germination, il faut considérer des températures plus élevées.

### 5.3.3 Énergies libres d'interface

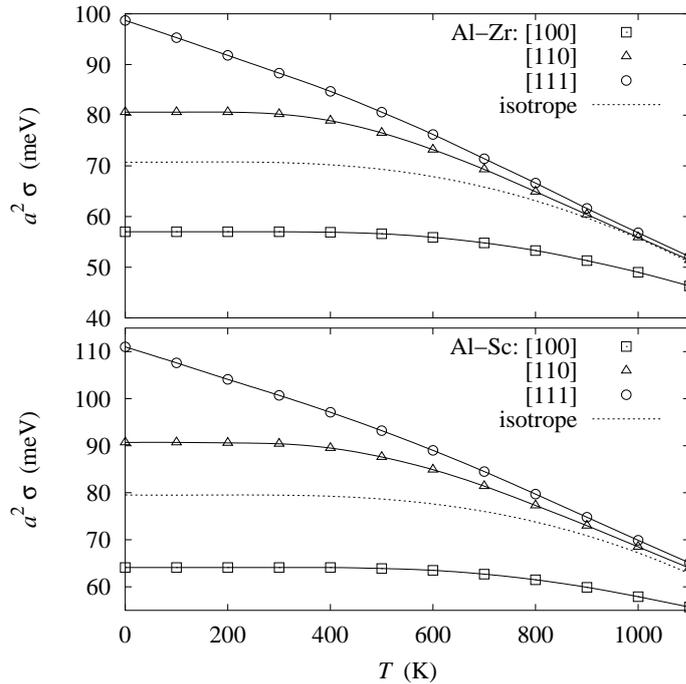
Nous nous sommes ensuite intéressés à détecter une possible influence des effets d'ordre associés aux tétraèdres de premiers voisins sur les énergies libres d'interface entre la solution solide et les précipités  $\text{Al}_3\text{X}$  en structure  $\text{L1}_2$ . Rappelons qu'à 0 K, pour des interfaces planes, ces énergies ne dépendent pas des interactions aux premiers voisins et sont simplement reliées à l'énergie d'ordre aux seconds voisins par la relation

$$\sigma_{100} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_{110} = \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_{111} = \frac{\omega^{(2)}}{a^2}. \quad (5.22)$$

À température nulle, il ne peut donc pas y avoir d'influence des contributions énergétiques traduisant les effets d'ordre sur les premiers voisins. Pour voir si cela reste vrai à température non nulle, nous avons effectué des simulations Monte Carlo afin de relaxer les profils de concentration perpendiculairement à des interfaces d'orientation [100], [110] et [111]. Ces simulations sont effectuées avec un mécanisme d'échange direct entre premiers et seconds voisins et non avec un algorithme cinétique utilisant un mécanisme d'échange



**Fig. 5.8 :** Profils d'équilibre obtenus par simulation Monte Carlo pour la concentration  $x_{\text{Zr}}$  et le paramètre d'ordre  $\zeta_{\text{Zr}} = x_{\text{Zr}}^1 - x_{\text{Zr}}^2$  perpendiculairement à une interface [111] entre  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et une solution solide à  $T = 1000$  K avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins.



**Fig. 5.9 :** Dépendance avec la température de l'énergie libre d'interface entre la solution solide et  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ainsi qu'entre la solution solide et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  obtenue dans l'approximation de Bragg-Williams pour les interfaces d'orientation [100], [110] et [111] et pour l'interface isotrope associée par construction de Wulff.

lacunaire. Il n'y a donc pas de prise en compte d'une éventuelle influence des lacunes sur les profils d'équilibre à l'interface.

Pour Al-Zr, à  $T = 1000$  K, les profils de concentration ainsi obtenus sont similaires que les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins soient considérés ou non (Fig. 5.8), ceci étant vrai pour les trois orientations d'interface considérées, [100], [110] et [111]. À ces températures, les énergies associées aux effets d'ordre sur les premiers voisins ne semblent donc pas influencer les interfaces et par conséquent les énergies libres d'interface associées ne devraient pas en dépendre. Notons que les interfaces obtenues sont beaucoup plus diffuses que celles observées précédemment avec le modèle énergétique du chapitre 2 (§3.3.1). Ceci provient du fait que les énergies d'ordre sont moins grandes et les températures considérées plus élevées si bien que la contribution de l'entropie de configuration est plus grande.

Nous avons également utilisé l'approximation de Bragg-Williams afin de calculer l'énergie libre d'interface  $\sigma_{100}$  avec ou sans les corrections énergétiques correspondant aux effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins. L'énergie libre obtenue est la même dans les deux cas pour des températures  $T \leq 1500$  K. En accord avec les conclusions tirées des profils de concentration obtenus par simulations Monte Carlo, l'approximation de Bragg-Williams montre que ces effets d'ordre sont sans influence sur l'énergie libre d'interface, au moins pour l'orientation [100]. Pour les deux autres orientations, [110] et [111], nous nous

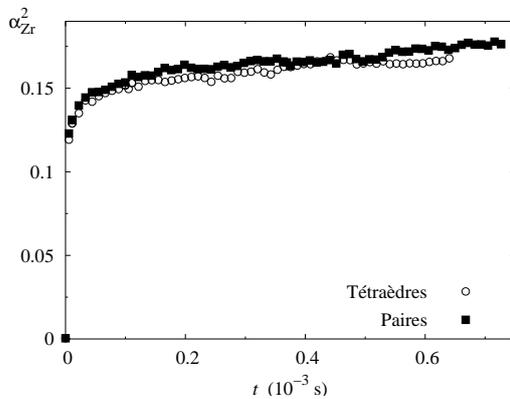
sommes contentés de calculer les énergies libres d'interface avec le modèle énergétique de paires, *i.e.* sans ces effets d'ordre. Les énergies ainsi obtenues sont présentées sur la figure 5.9 pour les systèmes Al-Zr et Al-Sc. Nous utilisons ensuite à nouveau la construction de Wulff (§3.3.2) afin de déduire de ces énergies libres d'interfaces planes une énergie libre isotrope  $\bar{\sigma}$  correspondant à une interface sphérique, énergie qui sera utilisée par la suite dans la théorie classique de germination.

## 5.4 Précipitation de $\text{Al}_3\text{Zr}$ et $\text{Al}_3\text{Sc}$

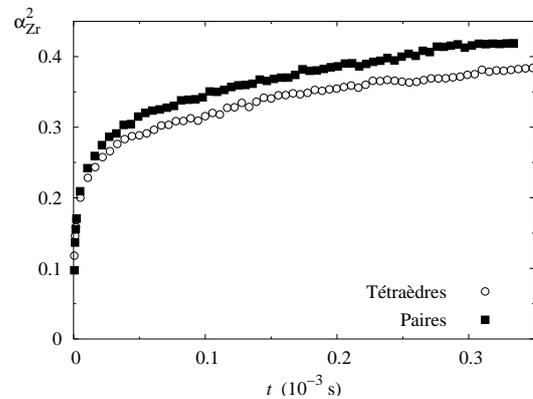
Pour des températures suffisamment basses, la prise en compte d'interactions effectives de tétraèdres ne modifie donc pas les paramètres servant à modéliser la précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  à une échelle mésoscopique, à savoir les coefficients de diffusion dans la solution solide, la force motrice de germination et l'énergie libre d'interface. Nous allons à présent vérifier à l'échelle atomique si les cinétiques de précipitation sont modifiées ou non par ces effets d'ordre en considérant des simulations Monte Carlo de la cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  pour différentes sursaturations de la solution solide aux températures  $T = 1000$  et  $900$  K.

### 5.4.1 Cinétiques de précipitation

#### Système Al-Zr



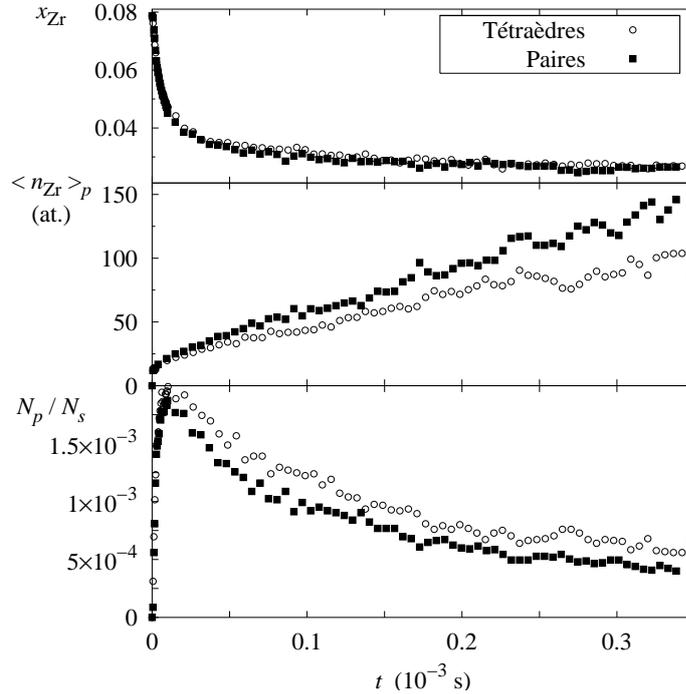
(a)  $x_{\text{Zr}}^0 = 4.5$  at.% -  $T = 1000$  K.



(b)  $x_{\text{Zr}}^0 = 8$  at.% -  $T = 1000$  K.

**Fig. 5.10 :** Évolution en fonction du temps du paramètre d'ordre à courte distance  $\alpha_{\text{Zr}}^2$  pour les seconds voisins pour différentes solutions solides Al-Zr à  $T = 1000$  K avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins.

Le paramètre d'ordre à courte distance pour les seconds voisins,  $\alpha_{\text{X}}^2$ , défini au §2.3.1, est la grandeur permettant de caractériser le plus simplement possible la cinétique de précipitation au cours des simulations atomiques. Ce paramètre évolue tout au long de la



**Fig. 5.11** : Cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  à  $T = 1000$  K pour une solution solide de composition nominale  $x_{\text{Zr}}^0 = 8$  at.% avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins. De bas en haut : évolution en fonction du temps du nombre  $N_p$  de précipités présents dans la boîte (normalisé par la taille  $N_s$  de la boîte), de la taille moyenne  $\langle n_{\text{Zr}} \rangle_p$  de ces précipités et de la concentration  $x_{\text{Zr}}$  de la solution solide. La taille critique utilisée pour différencier les précipités des amas sous-critiques est  $n_{\text{Zr}}^* = 10$ .

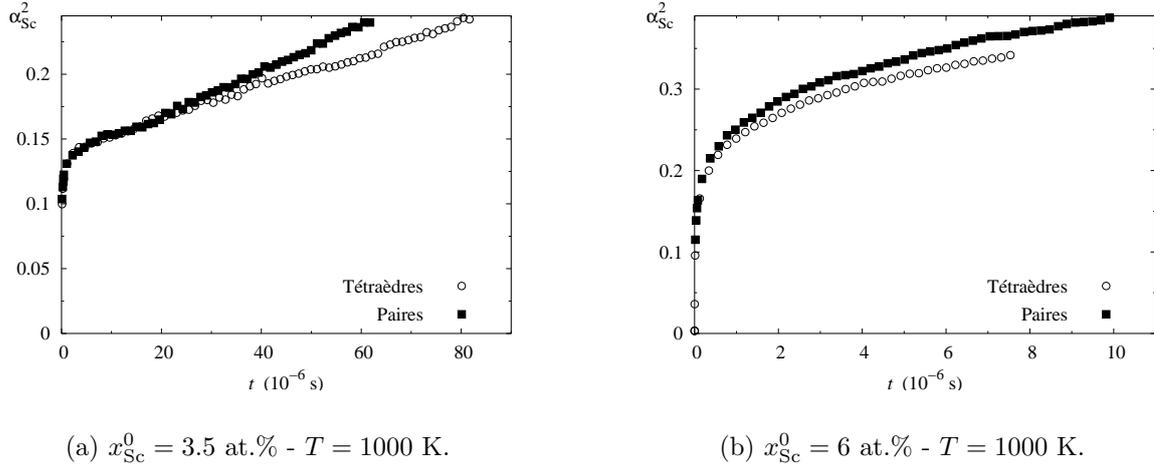
cinétique entre ses deux valeurs extrêmes,  $\alpha_{\text{X}}^2 = 0$  pour la solution solide aléatoire choisie comme état initial et  $\alpha_{\text{X}}^2 = 1$  pour la structure  $\text{L1}_2$ . Il est donc intéressant de comparer son évolution pour les deux jeux de paramètres, avec ou sans effet d'ordre.

Pour le système Al-Zr, les effets d'ordre n'ont pas d'influence sur l'évolution du paramètre d'ordre  $\alpha_{\text{Zr}}^2$  pour les faibles sursaturations (Fig. 5.10a) : avec ou sans correction énergétique sur les tétraèdres, la cinétique de précipitation est la même. Ceci n'est plus vrai lorsque des sursaturations plus élevées sont considérées, passant par exemple de  $x_{\text{Zr}}^0 = 4.5$  à 8 at.% à  $T = 1000$  K. La prise en compte de ces effets d'ordre conduit alors à une cinétique de précipitation légèrement plus lente (Fig. 5.10b).

Cette cinétique de précipitation sensiblement plus lente avec la prise en compte des effets d'ordre pour les fortes sursaturations s'observe également sur l'évolution du nombre de précipités et de leur taille moyenne (Fig. 5.11). Dans le stade de coalescence en particulier, à un instant donné, la densité de précipités est plus importante avec ces effets d'ordre et la taille de ces précipités plus petite. La coalescence des précipités est donc ralentie. Les simulations avec ou sans ces effets d'ordre semblent ne différer que d'un facteur multiplicatif sur l'échelle de temps, les interactions de tétraèdres ralentissant la cinétique de

précipitation sans véritablement la modifier. Bien que ceci soit cohérent avec les mesures des coefficients d'Onsager effectuées dans la solution solide (§5.3.1), la différence observée sur la valeur de  $L_{ZrZr}$  n'est pas suffisante pour expliquer un tel ralentissement de la cinétique de précipitation.

### Système Al-Sc



**Fig. 5.12 :** Évolution en fonction du temps du paramètre d'ordre à courte distance  $\alpha_{Sc}^2$  pour les seconds voisins pour différentes solutions solides Al-Sc à  $T = 1000 \text{ K}$  avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins.

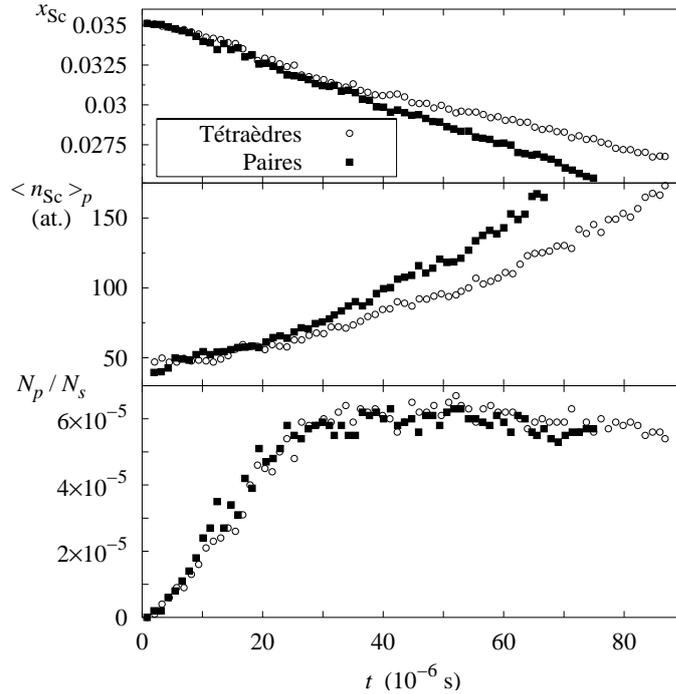
La même influence des effets d'ordre est obtenue sur le système Al-Sc. Leur effet se fait principalement ressentir aux plus fortes sursaturations : la prise en compte de ces effets d'ordre entraîne alors une cinétique de précipitation sensiblement plus lente ce qui peut se voir sur l'évolution du paramètre d'ordre  $\alpha_{Sc}^2$  (Fig. 5.12).

Cette cinétique de précipitation sensiblement plus lente avec la prise en compte des effets d'ordre se caractérise par une croissance ralentie des précipités. En effet, que ces effets d'ordre soient considérés ou non, la densité de précipités reste identique. Par contre, à un instant donné, la taille moyenne de ces précipités est légèrement plus petite avec la prise en compte de ces effets d'ordre (Fig. 5.13).

### Récapitulatif

Les interactions de tétraèdre conduisent donc au même effet pour les deux systèmes considérés, Al-Zr et Al-Sc. La prise en compte de ces interactions ralentit sensiblement les cinétiques de précipitation pour les plus fortes sursaturations, le changement se manifestant au cours du stade de croissance-coalescence.

Les paramètres énergétiques  $J_{3,1}$  et  $J_{4,1}$  traduisant ces effets d'ordre sont similaires pour les deux binaires Al-Zr et Al-Sc. Par contre, l'interaction entre le soluté et la lacune



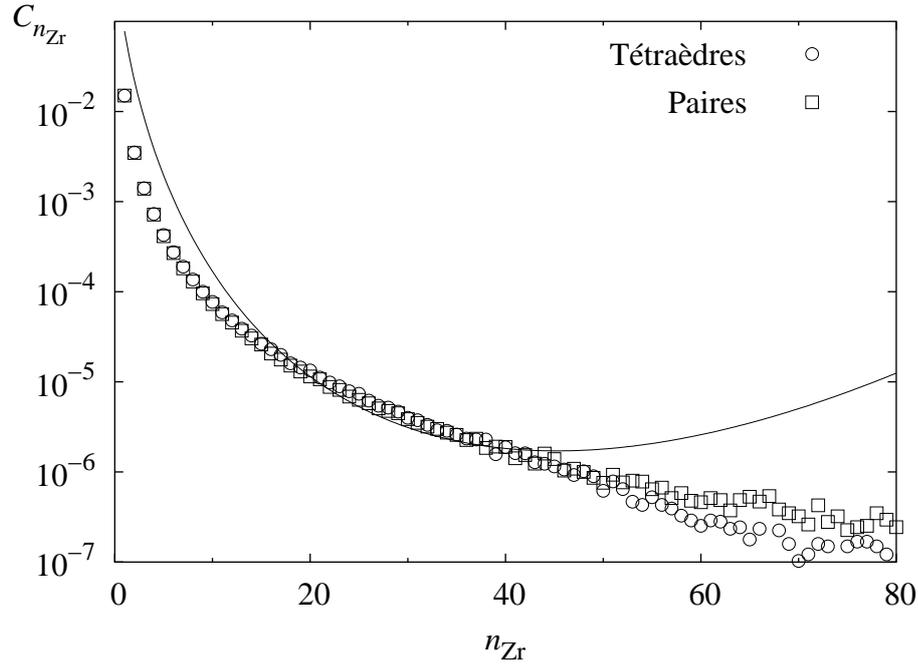
**Fig. 5.13** : Cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Sc}$  à  $T = 1000$  K pour une solution solide de composition nominale  $x_{\text{Sc}}^0 = 3.5$  at.% avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins. De bas en haut : évolution en fonction du temps du nombre  $N_p$  de précipités présents dans la boîte (normalisé par la taille  $N_s$  de la boîte), de la taille moyenne  $\langle n_{\text{Sc}} \rangle_p$  de ces précipités et de la concentration  $x_{\text{Sc}}$  de la solution solide. La taille critique utilisée pour différencier les précipités des amas sous-critiques est  $n_{\text{Sc}}^* = 38$ .

différencie ces deux systèmes : cette interaction est répulsive pour Zr et attractive pour Sc. Cette interaction différente avec la lacune ne semble donc pas modifier l'influence des effets d'ordre sur la cinétique de précipitation.

### 5.4.2 Distribution de taille des amas

Afin d'aller plus en avant dans la compréhension de l'influence des effets d'ordre sur la cinétique de précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , nous avons comparé les distributions stationnaires de taille des amas dans des solutions solides faiblement sursaturées obtenues avec ou sans les effets d'ordre. Ces distributions observées au cours des simulations Monte Carlo sont également comparées à celles utilisées dans la théorie classique de germination. Pour estimer l'énergie libre de formation des amas, nous avons employé l'approximation capillaire en utilisant la CVM pour calculer la force motrice de germination (§5.3.2) et l'approximation de Bragg-Williams couplée à la construction de Wulff pour l'énergie libre d'interface (§5.3.3).

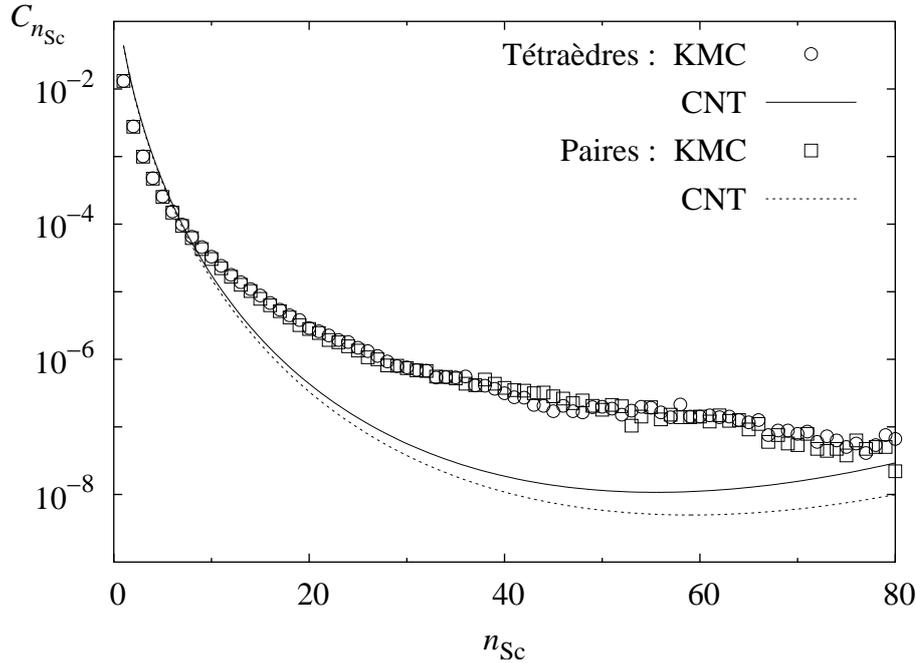
Pour Al-Zr, les distributions de taille stationnaires observées au cours des simulations



**Fig. 5.14 :** Distribution de taille des amas dans une solution solide de concentration nominale  $x_{\text{Zr}}^0 = 4.5$  at.% à  $T = 1000$  K avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins. Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo cinétique et la ligne continue aux prédictions de la théorie classique de germination (les courbes avec ou sans les effets d'ordre sont confondues.). La taille critique correspondante est  $n_{\text{Zr}}^* = 46$ .

Monte Carlo sont identiques, que les contributions énergétiques des effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins soient considérées ou non (Fig. 5.14). Ceci tendrait donc à montrer que ces effets d'ordre ne modifient nullement le comportement thermodynamique des amas  $\text{L}_{12}$  et donc que le ralentissement des cinétiques de précipitation observé quand ces effets d'ordre sont considérés aurait une explication purement cinétique. Les distributions de taille mesurées au cours des simulations Monte Carlo diffèrent sensiblement de celles prédites par la théorie classique de germination, en particulier dans le domaine des petites tailles. Ceci pourrait provenir du fait que l'approximation capillaire telle que nous l'utilisons, *i.e.* avec seulement une contribution volumique et un terme d'interface, n'est plus aussi bien adaptée à notre modèle énergétique. Pour obtenir un meilleur accord, il faudrait probablement aller au-delà en considérant les termes suivants dans le développement de l'énergie de formation des amas, traduisant les contributions des *arêtes* et des *coins* [135]. Néanmoins, pour les grandes tailles, l'accord avec les simulations Monte Carlo est nettement meilleur si bien que la taille critique  $n_{\text{Zr}}^*$  ainsi que la probabilité associée  $C_{n_{\text{Zr}}^*}$  sont correctement prédites par l'approximation capillaire.

Pour le système Al-Sc, aucune différence sur les distributions de taille stationnaires n'est observée non plus suivant que les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins sont pris en compte ou non dans le modèle atomique (Fig. 5.15). Pour ce système égale-



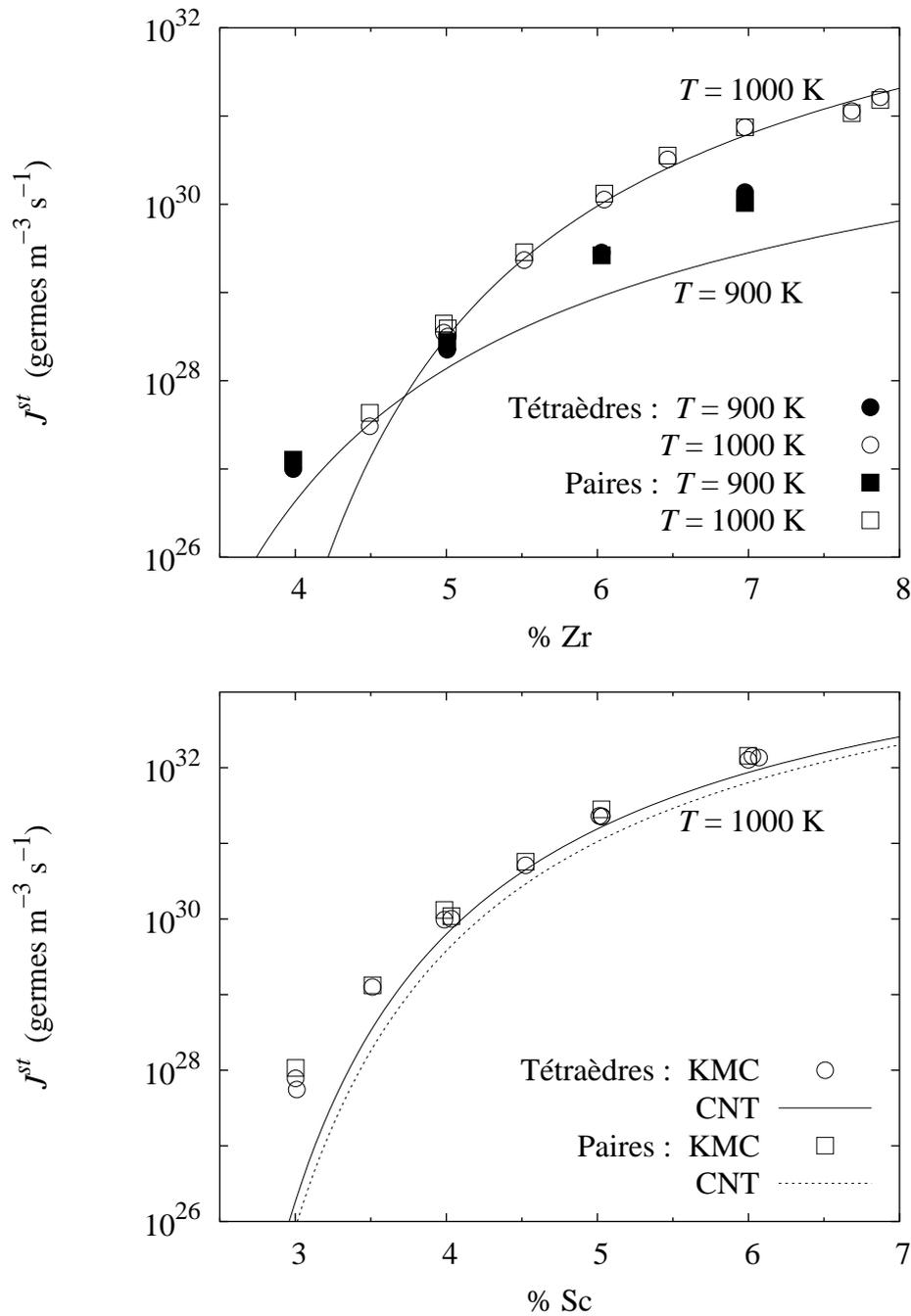
**Fig. 5.15 :** Distribution de taille des amas dans une solution solide de concentration nominale  $x_{Sc}^0 = 3$  at.% à  $T = 1000$  K avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins. Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo cinétique et les lignes aux prédictions de la théorie classique de germination. La taille critique correspondante est  $n_{Sc}^* = 56$  pour les interactions de tétraèdres et 59 pour les paires.

ment, ces effets d'ordre ne modifient donc nullement le comportement thermodynamique de l'assemblée d'amas. En particulier, la différence obtenue sur la force motrice de germination suivant que ces effets d'ordre sont considérés ou non (§5.3.2) ne se retrouve pas sur les distributions de taille observées au cours des simulations de Monte Carlo cinétique.

Les distributions de taille prédites par la théorie classique de germination diffèrent à présent plus de celles mesurées au cours des simulations Monte Carlo, en particulier pour les tailles voisines de la taille critique ( $n_{Sc}^* \lesssim 60$  sur la figure 5.15). L'approximation capillaire semble clairement ne plus fonctionner aussi bien que dans le cas de Al-Zr pour prédire le comportement thermodynamique de l'assemblée d'amas. Ceci pourrait provenir de la forte attraction entre le scandium et la lacune qui viendrait perturber le comportement thermodynamique des amas.

### 5.4.3 Flux stationnaire de germination

Nous avons enfin comparé le flux stationnaire de germination mesuré avec les deux jeux de paramètres et également celui donné par la théorie classique de germination (Fig. 5.16). Que ce soit pour Al-Zr ou Al-Sc, le léger ralentissement de la cinétique de précipitation notée précédemment pour les plus fortes sursaturations n'est pas observable sur le flux stationnaire de germination, les interactions de tétraèdres et de paires conduisant à peu



**Fig. 5.16 :** Variation avec la concentration de la solution solide du flux stationnaire de germination  $J^{st}$  de  $Al_3Zr$  (en haut) et  $Al_3Sc$  (en bas) avec ou sans les effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins. Les symboles correspondent aux simulations Monte Carlo cinétique et les lignes aux prédictions de la théorie classique de germination.

près au même flux. Ceci confirme donc nos observations précédentes, à savoir que pour ces deux systèmes la prise en compte des effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins

conduit à une cinétique de précipitation plus lente dans le stade de croissance-coalescence, le stade de germination quant à lui n'étant pas modifié.

L'accord entre le flux mesuré au cours de simulations Monte Carlo et celui prédit par la théorie classique de germination est raisonnable. Cependant, pour Al-Sc, la prédiction par la théorie classique de ce flux de germination est moins bonne aux plus faibles sursaturations. Ceci est directement relié au fait que, dans le cas de Al-Sc, cette même théorie prédit des distributions trop faibles pour les plus grandes tailles d'amas : à ces faibles sursaturations, la taille critique est grande et la théorie classique de germination sous-estime la probabilité associée et par conséquent le flux de germination. Nous avons vérifié qu'il n'y a pas de mobilité des petits amas en mesurant le facteur de corrélation  $f_{ScSc}$  de la diffusion intrinsèque du scandium ainsi que le facteur de corrélation  $f_{Sc^*}$  de la diffusion du traceur Sc\*. Dans les deux cas, que les effets d'ordre soient considérés ou non, on obtient  $f_{ScSc} = f_{Sc^*}$  ce qui indique donc qu'il n'y a pas de migration des petits amas (§2.4.5) et donc que la différence observée sur le flux de germination aux plus faibles sursaturations entre les résultats des simulations Monte Carlo et les prédictions de la théorie classique de germination ne provient pas de là mais est directement reliée à la prédiction de la distribution de taille des amas dans la solution solide.

## 5.5 Conclusions

Le modèle atomique basé sur un mécanisme d'échange lacunaire et utilisé dans les simulations Monte Carlo cinétiques a pu être généralisé afin d'aller au-delà d'un modèle d'interactions de paires et incorporer des interactions de multiplets, ces interactions traduisant la dépendance des énergies effectives de paire avec leur environnement local et donc les contributions énergétiques des effets d'ordre. Nous avons montré qu'avec de telles interactions un soin particulier doit être apporté pour inclure correctement des lacunes dans la description énergétique du système et également dans le modèle cinétique de liaisons coupées. Ce modèle atomique a été appliqué au cas d'un réseau c.f.c. avec des interactions effectives pour les tétraèdres de premiers voisins et les paires de seconds voisins afin d'étudier la cinétique de précipitation dans deux systèmes binaires représentatifs de Al-Zr et Al-Sc. Les paramètres purement thermodynamiques ont été obtenus à partir de calculs *ab initio* et les paramètres cinétiques à partir des grandeurs expérimentales disponibles.

Pour des températures suffisamment basses, ces interactions de multiplets ne modifient nullement le comportement thermodynamique des systèmes binaires considérés, les diagrammes de phases par exemple étant inchangés ainsi que la force motrice de germination associée aux solutions solides sursaturées. À ces températures, le comportement cinétique de la solution solide ne semble pas non plus être influencé par la prise en compte de ces effets d'ordre puisqu'aucun changement important sur la matrice d'Onsager n'est observé. Pour obtenir un comportement cinétique différent suivant que ces effets d'ordre sont considérés ou non il faut aller à des températures beaucoup plus élevées, là où une modification du comportement thermodynamique est également observée.

Aux plus basses températures, les cinétiques de précipitation ne sont que faiblement influencées par ces interactions de multiplet. Que ce soit pour la précipitation de Al<sub>3</sub>Zr,

cas où il y a répulsion entre la lacune et le soluté, ou la précipitation de  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , cas où il y a attraction, la cinétique de précipitation se trouve simplement légèrement ralentie par la prise en compte de ces effets d'ordre pour les plus fortes sursaturations, ralentissement qui se manifeste dans le stade de croissance-coalescence. Le stade de germination quant à lui n'est pas affecté par ces interactions : les distributions de taille stationnaires des amas dans la solution solide ne sont pas modifiées par ces effets d'ordre ni le flux stationnaire de germination.

La comparaison entre les résultats des simulations Monte Carlo cinétique et les prédictions de la théorie classique de germination ne présente pas un aussi bon accord qu'au chapitre 3 : les distributions de taille ne sont pas aussi bien prédites, en particulier pour le système Al-Sc où cette erreur se reporte aux plus faibles sursaturations sur le flux de germination prédit. Ceci provient en grande partie du fait que l'écart entre les énergies mises en jeu et les températures étudiées est moins grand, l'entropie de configuration des amas ayant donc une contribution plus importante. Ceci se manifeste au niveau des interfaces qui sont relativement diffuses puisque nous avons vu que les interfaces planes s'étalent sur  $\sim 10$  plans atomiques. En outre, dans le cas du système Al-Sc, l'interaction attractive entre le soluté et la lacune pourrait modifier le comportement thermodynamique des amas puisqu'il doit y avoir un enrichissement de lacunes à l'interface précipité / matrice.



# Conclusion

Le but principal de cette étude était de modéliser la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Zr-Sc, une étude à l'échelle atomique apparaissant nécessaire pour mieux comprendre cette cinétique, notamment dans le cas de l'alliage ternaire à cause de la grande variété des chemins cinétiques envisageables, sans perdre de vue qu'une modélisation à une échelle mésoscopique est également souhaitable afin de couvrir un plus large domaine de sursaturations et de temps de recuit. Nous avons donc adopté une approche confrontant simulations à l'échelle atomique et modèles mésoscopiques de la cinétique de précipitation. Pour ce faire, plusieurs techniques complémentaires ont été mises en œuvre.

**Les calculs ab initio :** Grâce à ces calculs, il nous a été possible de compléter les données expérimentales utilisées pour paramétrer le modèle atomique et obtenir ainsi une description des alliages Al-Zr-Sc la plus correcte possible. Ces calculs ont été particulièrement précieux pour obtenir les interactions spécifiques à l'alliage ternaire. Les paramètres énergétiques obtenus conduisent à la précipitation d'une structure  $\text{Al}_3\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x}$  partiellement ordonnée suivant la structure  $L1_2$ , en accord avec les diverses observations expérimentales.

**Les simulations de Monte Carlo cinétique :** Ces simulations reproduisent la précipitation de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et  $\text{Al}_3\text{Sc}$  en respectant les différents stades classiques que sont la germination, la croissance et la coalescence. Quant à la cinétique de précipitation dans l'alliage ternaire, ces simulations nous ont permis de montrer que la germination est contrôlée par les deux solutés alors que seul le scandium pilote le stade de croissance. Ce constat permet de rationaliser les cinétiques expérimentales de précipitation des alliages Al-Sc auxquels du zirconium est ajouté : en favorisant le stade de germination, cette addition de zirconium conduit à une distribution plus dense de précipités qui va de pair avec un appauvrissement en scandium de la solution solide plus important au cours du stade de germination ; au final, il reste moins de scandium disponible pour la croissance des précipités, si bien que ceux-ci sont plus petits.

**La théorie classique de germination :** En constituant le modèle mésoscopique de précipitation le plus simple qui puisse être confronté aux simulations Monte Carlo, la théorie classique de germination nous a permis de vérifier les différentes hypothèses employées par ces différents modèles ainsi que la validité des paramètres d'entrée généralement utilisés. En outre, la théorie classique de germination nous a fourni un angle d'étude permettant de rationaliser plus aisément les résultats des simulations Monte Carlo.

**La physique statistique :** Différentes techniques de physique statistique ont été employées pour déduire du modèle atomique les paramètres mésoscopiques nécessaires à la théorie classique de germination. Parmi ces approximations, le modèle de solution solide idéale et l'approximation de Bragg-Williams sont couramment utilisés dans les modèles mésoscopiques de précipitation. Par contre, ce n'est pas le cas des autres approximations thermodynamiques que nous avons mises en œuvre : la méthode de variation des amas ou CVM et les développements basse température. Ces deux approximations se distinguent des précédentes par le fait qu'elles prennent en compte la tendance à l'ordre existant même dans un système homogène et reposent donc sur des bases physiques plus solides.

## Principaux résultats

### Modèles mésoscopiques

Grâce à la comparaison entre les résultats des simulations atomiques et les prédictions de la théorie classique de germination, nous avons pu montrer la validité des différentes hypothèses employées par les modèles mésoscopiques de la précipitation. Ainsi, l'approximation capillaire utilisée pour décrire le comportement thermodynamique des amas sous-critiques présents dans la solution solide se révèle entièrement justifiée. Quant à la description cinétique, la pertinence du flux de germination prédit par la théorie classique de germination nous permet de conclure que l'hypothèse d'une croissance des amas contrôlée par la diffusion à longue distance du soluté et reposant uniquement sur la migration des monomères est parfaitement adaptée au système étudié.

### Alliage à tendance à l'ordre

Une conclusion importante apportée par cette confrontation entre les différentes échelles de modélisation est que, pour des alliages à tendance à l'ordre comme Al-Zr ou Al-Sc, il est nécessaire de tenir compte de cette spécificité des interactions atomiques dans le calcul des grandeurs d'entrée des modèles mésoscopiques. C'est la raison pour laquelle l'emploi de l'approximation de Bragg-Williams pour calculer la force motrice de germination se révèle incorrect. Une façon simple de tenir compte de cette tendance à l'ordre est d'utiliser les développements basse température. Il est alors possible de généraliser l'approche développée dans cette étude à d'autres alliages à tendance à l'ordre en utilisant au maximum les informations qui peuvent être déduites de l'échelle atomique : les développements basse température permettent d'obtenir aisément à partir de la limite de solubilité une énergie d'ordre aux seconds voisins, seule grandeur énergétique véritablement pertinente pour ce type d'alliage, à partir de laquelle une force motrice de germination peut être calculée toujours grâce à cette même technique. L'approche ainsi proposée possède toute la simplicité requise à une démarche générale, puisqu'elle est analytique, et permet d'aller au-delà du modèle de solution solide idéale, valable uniquement aux plus faibles sursaturations, sans reproduire les erreurs de l'approximation de Bragg-Williams.

### Couplage entre interface et niveau de sursaturation

Un autre résultat intéressant est que l'approximation capillaire et son emploi pour décrire le comportement thermodynamique des amas sous-critiques demeurent justifiés

même aux plus fortes sursaturations lorsque les effets de frustration entre amas apparaissent. La forme globale de cette approximation reste inchangée mais par contre l'énergie libre d'interface associée dépend désormais de la concentration nominale de la solution solide. Ceci souligne à nouveau la robustesse des hypothèses sur lesquelles sont fondés les modèles mésoscopiques de précipitation mais également le soin qui doit être apporté dans le calcul de leurs paramètres d'entrée.

### Alliage ternaire

Les simulations Monte Carlo nous ont conduits à proposer un schéma de modélisation pour l'échelle mésoscopique permettant d'étudier la germination dans les alliages ternaires Al-Zr-Sc. Ainsi, une généralisation de la théorie classique de germination a été construite afin de prendre en compte la composition variable des précipités qui germent. Cette démarche parvient à reproduire l'accroissement de la germination par addition respective de zirconium et de scandium à un alliage binaire Al-Sc ou Al-Zr. Cependant, pour qu'elle devienne réellement quantitative, il faudrait probablement améliorer les approximations thermodynamiques utilisées afin d'atteindre le même niveau de précision que pour les systèmes binaires.

Dans un second temps, un traitement non approché des équations gouvernant l'évolution des différentes classes d'amas est envisageable afin d'obtenir le flux de germination et la composition des germes dans le cas général et non pas uniquement dans le cas où la proportion d'un des deux solutés est petite devant l'autre.

### Interactions de multiplets

Le modèle atomique a pu être enrichi afin de prendre en compte des interactions de multiplets tout en conservant un mécanisme cinétique d'échange lacunaire. Le but de ces interactions est de traduire la dépendance de simples interactions de paires avec leur environnement local et par là même d'améliorer la description thermodynamique. Ces interactions sont généralement introduites dans les études *ab initio* ou, sous une forme dégoussée, dans des approches de type Calphad afin de reproduire au mieux diverses grandeurs thermodynamiques, en particulier les diagrammes de phases. D'un point de vue théorique, notre étude montre que le même niveau de description des interactions atomiques peut être conservé dans une étude cinétique sans que ce soit au détriment de la description du mécanisme cinétique.

Nous avons étudié les changements associés à de telles interactions de multiplets sur deux systèmes modèles se différenciant principalement par leur comportement cinétique. Que ce soit pour un système s'apparentant à Al-Zr, cas où il y a répulsion entre le soluté et la lacune, ou pour un système s'apparentant à Al-Sc, cas où il y a attraction entre le soluté et la lacune, la prise en compte de ces interactions a très peu d'effet, la cinétique de précipitation obtenue étant légèrement plus lente aux plus fortes sursaturations. Pour que cette prise en compte des effets d'ordre sur les tétraèdres de premiers voisins modifient la cinétique de précipitation, il faudrait probablement étudier un système où le domaine de stabilité de la solution solide autorise des concentrations en soluté plus élevées.

## Perspectives à plus long terme

Afin d'aller plus en avant dans la modélisation de la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Zr-Sc, deux traits caractéristiques de cette cinétique révélés par les différentes études expérimentales, y compris par l'étude que nous avons initiée, nécessitent d'être considérés.

### Contributions élastiques

Ces études montrent une grande diversité des formes existant pour les précipités  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , ceux-ci pouvant être soit sphériques, soit en forme de bâtonnet, sans oublier qu'une transition de la structure métastable  $\text{L1}_2$  vers la structure stable  $\text{DO}_{23}$  a lieu à partir d'une certaine taille. Pour étudier à l'échelle atomique ces différentes manifestations des contributions élastiques, il est nécessaire de relâcher la contrainte de réseau rigide. Ceci nécessite de développer un potentiel empirique représentatif de l'alliage considéré. Nous avons tenté de générer un tel potentiel de type EAM (Embedded Atom Method) pour l'alliage Al-Zr dans le but principal de pouvoir étudier la compétition entre les structures  $\text{DO}_{23}$  et  $\text{L1}_2$  de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Néanmoins, aucun potentiel empirique satisfaisant n'a pu être généré : il semble qu'en l'état actuel la description des interactions atomiques conduisant à la stabilisation de la structure  $\text{DO}_{23}$  par rapport à la structure  $\text{L1}_2$  soit hors de portée des potentiels empiriques. Tout un travail théorique de développement de ces potentiels pour les alliages apparaît nécessaire avant de pouvoir aborder une telle problématique. En outre, il ne faut pas perdre de vue que l'emploi de tels potentiels dans un algorithme de Monte Carlo cinétique ne permet pas, vu la lourdeur des calculs, d'envisager la simulation d'une cinétique complète de précipitation.

Une voie alternative permettant de modéliser de tels effets élastiques à une échelle atomique sans passer par la construction d'un potentiel empirique consisterait à s'inspirer de la façon dont les contributions élastique sont traitées dans la méthode de champ de phase afin d'inclure ces mêmes contributions sur un modèle de réseau rigide. Une telle approche, principalement qualitative dans un premier temps, pourrait permettre ainsi d'étudier la compétition entre la précipitation des structures stable et métastable de  $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

### Compétition entre germination homogène et hétérogène

Un autre aspect révélé par les différentes études expérimentales et confirmé par notre travail est la compétition entre germination homogène et hétérogène. En particulier, la germination homogène de  $\text{Al}_3\text{Zr}$  est rarement observée, ce que confirment les observations MET que nous avons réalisées. Il est envisageable d'étendre le modèle atomique afin d'étudier cette compétition entre précipitation homogène et hétérogène. Dans un premier temps, ceci ne peut être effectué que d'une façon assez théorique, la représentation d'un joint de grains ou d'une dislocation sur lesquels les précipités vont pouvoir se former étant très schématique avec un modèle sur réseau rigide. Néanmoins, cette approche à l'échelle atomique peut se révéler intéressante afin de valider les différentes hypothèses utilisées par les modèles mésoscopiques rendant compte de cette compétition entre précipitation homogène et hétérogène et également afin d'enrichir la description de la cinétique de précipitation par ces modèles tout comme nous l'avons fait dans cette étude pour la précipitation homogène. Une fois consolidées les bases physiques sur lesquelles ces mo-

dès échelles mésoscopiques reposent, il deviendrait alors envisageable d'avoir une approche plus quantitative.



# Annexe A

## Interactions entre Al et Sc

Afin d'estimer la portée des interactions entre les atomes Al et Sc et de vérifier ainsi que nous avons le droit de considérer que les atomes n'interagissent pas au-delà des seconds voisins, nous calculons *ab initio* les énergies de formation d'un ensemble de composés ordonnés dans le système Al-Sc, les structures de ces composés étant toutes basées sur un réseau c.f.c. . Un développement en amas de ces énergies est ensuite effectué pour en déduire un jeu d'interactions dans un modèle d'Ising généralisé. La méthode est donc similaire à celle appliquée précédemment au système Al-Zr dans la référence 3.

### A.1 Calculs *ab initio*

Les calculs *ab initio* sont réalisés à l'aide de la méthode FP-LMTO (Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbital) [76–78] avec le programme développé par Methfessel et Van Schilfgaarde [79]. Ces calculs sont effectués dans l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) [152, 153] en utilisant la paramétrisation de Perdew *et al.* [80] pour la fonction d'échange et corrélation. Hormis l'approximation choisie pour calculer ce terme d'échange et corrélation, les détails des calculs sont similaires à ceux réalisés sur le système Al-Zr [3].

Pour obtenir l'énergie de formation des différents composés ordonnés, seuls les volumes sont relaxés : aucune relaxation des mailles élémentaires par rapport au réseau c.f.c. sous-jacent ni des positions atomiques n'est autorisée. L'ensemble des résultats de ces calculs est présenté dans le tableau A.1, les énergies de formation étant exprimées par rapport aux éléments purs Al et Sc sur un réseau c.f.c. .

Pour les différentes structures du composé  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , nous effectuons également un calcul d'énergie de formation en autorisant la relaxation de tous les degrés de liberté (forme de la cellule primitive et positions atomiques) dans le but de vérifier que les structures  $\text{DO}_{22}$  et  $\text{DO}_{23}$  ne se stabilisent pas par un effet de relaxation comme c'est le cas pour  $\text{Al}_3\text{Zr}$  [3–5]. On obtient bien alors que la structure  $\text{L}_{12}$  est la plus stable, les énergies de formation des structures  $\text{DO}_{22}$  et  $\text{DO}_{23}$  complètement relaxées étant plus élevées (Tab. A.2). Pour la structure  $\text{L}_{12}$ , l'accord avec l'énergie de formation mesurée par calorimétrie par Cacciamani *et al.* [24] est excellent. Celui-ci n'était pas aussi bon pour les énergies calculées par Asta et Ozolins [70] en utilisant la méthode des pseudopotentiels. C'est pourquoi nous

**Tab. A.1 :** Volume d'équilibre  $V_0$ , module d'incompressibilité  $B$  et énergie de formation  $\Delta E^{form}$  obtenus par calcul ab initio (FP-LMTO) et énergie de formation donnée par le développement en amas (CE) pour différents composés du système Al-Sc. Ces énergies de formation sont définies par rapport aux structures c.f.c. des éléments purs Al et Sc.

	Symbole de Pearson	Structure type	$V_0$ ( $\text{\AA}^3/\text{at.}$ )	$B$ (GPa)	$\Delta E^{form}$ (eV/at.)	
					FP-LMTO	CE
Al (c.f.c.)	cF4	Cu	16.53	73	0.	0.
Al <sub>4</sub> Sc (D1 <sub>a</sub> )	tI10	MoNi <sub>4</sub>	17.76	74	-0.211	-0.238
Al <sub>3</sub> Sc (L1 <sub>2</sub> )	cP4	Cu <sub>3</sub> Au	17.28	81	-0.463	-0.433
Al <sub>3</sub> Sc (DO <sub>22</sub> )	tI8	Al <sub>3</sub> Ti	17.85	78	-0.337	-0.350
Al <sub>3</sub> Sc (DO <sub>23</sub> )	tI16	Al <sub>3</sub> Zr	17.63	79	-0.388	-0.385
Al <sub>2</sub> Sc ( $\beta$ )	tI6	MoSi <sub>2</sub>	18.67	72	-0.227	-0.248
AlSc (L1 <sub>0</sub> )	tP4	AuCu	19.52	76	-0.451	-0.451
AlSc (L1 <sub>1</sub> )	hR32	CuPt	20.59	64	-0.190	-0.186
AlSc (CH40)	tI8	NbP	19.91	69	-0.287	-0.284
AlSc (D4)	cF32	? <sup>a</sup>	20.56	63	-0.149	-0.153
AlSc (Z2)	tP8	? <sup>a</sup>	20.42	65	-0.133	-0.133
Sc <sub>2</sub> Al ( $\beta$ )	tI6	MoSi <sub>2</sub>	21.52	65	-0.269	-0.248
Sc <sub>3</sub> Al (L1 <sub>2</sub> )	cP4	Cu <sub>3</sub> Au	21.76	64	-0.280	-0.308
Sc <sub>3</sub> Al (DO <sub>22</sub> )	tI8	Al <sub>3</sub> Ti	21.82	62	-0.232	-0.225
Sc <sub>3</sub> Al (DO <sub>23</sub> )	tI16	Al <sub>3</sub> Zr	21.78	62	-0.259	-0.261
Sc <sub>4</sub> Al (D1 <sub>a</sub> )	tI10	MoNi <sub>4</sub>	22.44	59	-0.165	-0.138
Sc (c.f.c.)	cF4	Cu	24.60	52	0.	0.

<sup>a</sup>La description des structures D4 et Z2 se trouve dans la référence 151.

**Tab. A.2 :** Propriétés des différentes structures de  $\text{Al}_3\text{Sc}$  complètement relaxées obtenues par calcul ab initio ou expérimentalement : volume d'équilibre  $V_0$ , module d'incompressibilité  $B$ , rapport de tétragonalité  $c/a$  de la maille et énergie de formation  $\Delta E^{form}$ . L'état de référence utilisé pour le scandium est la structure stable hexagonale compacte.

		$V_0$ ( $\text{\AA}^3/\text{at.}$ )	$B$ (GPa)	$c/a$	$\Delta E^{form}$ (eV/at.)
L1 <sub>2</sub>	FP-LMTO	17.28	81		-0.453
	Pseudopotentiel <sup>a</sup> (norme conservée)	16.1	96		-0.523
	Pseudo potentiel <sup>a</sup> (ultra-doux)	16.5	94		-0.497
	Exp.	17.29 <sup>b</sup>	91 <sup>c</sup>		$-0.451 \pm 0.02^d$
DO <sub>22</sub>	FP-LMTO	17.87	80	1.097	-0.363
DO <sub>23</sub>	FP-LMTO	17.64	80	1.067	-0.405

<sup>a</sup>Ref. 70, <sup>b</sup>Ref. 155, <sup>c</sup>Ref. 156, <sup>d</sup>Ref. 24

avons préféré retenir notre valeur dans la procédure d'ajustement du modèle atomique (§2.2.1). Quant au volume d'équilibre de cette même structure, là encore, la valeur que nous obtenons est en nettement meilleur accord avec la valeur expérimentale. Ceci provient simplement du fait que nous avons utilisé l'approximation GGA pour le terme d'échange et corrélation tandis que Asta et Ozolins utilisent l'approximation LDA (Local Density Approximation), cette dernière étant connue pour sous-estimer les volumes d'équilibre.

## A.2 Développement en amas

À partir de cet ensemble d'énergies calculées ab initio pour différents composés ordonnés, nous réalisons un développement en amas <sup>1</sup> [149]. Les amas retenus pour effectuer ce développement de l'énergie sont les paires allant des premiers jusqu'aux huitièmes voisins,  $\{2,1\} \cdots \{2,8\}$ , ainsi que le triangle et le tétraèdre de premiers voisins,  $\{3,1\}$  et  $\{4,1\}$ , soit en tout 10 amas différents. Les coefficients énergétiques associés sont obtenus grâce à la méthode de Connolly-Williams [154], c'est-à-dire par un ajustement moindre carré de l'énergie de formation donnée par le développement sur les énergies calculées ab initio pour les 15 composés ordonnés du tableau A.1. Les valeurs des coefficients énergétiques ainsi obtenus sont présentées dans le tableau A.3 : il apparaît clairement que l'amplitude des interactions entre atomes premiers et seconds voisins est prédominante par rapport aux interactions à plus longue portée. Les énergies prédites par ce développement pour les différents composés du binaire Al-Sc ne sont évidemment pas identiques à celles directement calculées ab initio (Tab. A.1), le développement en amas étant tronqué et donc approximé. Néanmoins, celui-ci parvient à rendre compte qualitativement des variations

<sup>1</sup>Un résumé du formalisme des développements en amas est donné au §5.1.1.

**Tab. A.3 :** Coefficients du développement en amas de l'énergie de formation pour le système binaire Al-Sc.

Amas	$D_\alpha$	$J_\alpha$ (meV/at)
{2,1}	6	46.66
{2,2}	3	-27.22
{2,3}	12	7.82
{2,4}	6	-6.71
{2,5}	12	0.16
{2,6}	4	-2.69
{2,7}	24	-1.56
{2,8}	3	-5.49
{3,1}	8	7.80
{4,1}	2	8.14

d'énergie d'une structure à l'autre. Les coefficients associés à ce développement de l'énergie semblent donc bien représentatifs des interactions entre atomes Al et Sc.

# Annexe B

## D'un ensemble à l'autre

Suivant les cas, il est plus facile de calculer les différentes grandeurs thermodynamiques à concentrations imposées ou à potentiels chimiques imposés, c'est-à-dire dans l'ensemble canonique ou l'ensemble semi-grand canonique, le nombre de sites cristallins considérés étant quant à lui toujours constant. Cette annexe se propose de faire le point entre les relations existant pour passer d'un ensemble à l'autre. Pour ce faire, nous considérons un système binaire homogène de même symétrie que le réseau cristallin sous-jacent, la généralisation à une symétrie autre,  $L1_2$  par exemple, ou à un système ternaire étant immédiate.

### Ensemble canonique

L'énergie libre d'une assemblée de  $N_A$  atomes  $A$  et  $N_B$  atomes  $B$  peut s'écrire sous la forme  $\mathbf{F}(N_A, N_B) = N_s F(x)$  où  $N_s = N_A + N_B$  est le nombre de sites considérés et  $x = N_B/(N_A + N_B)$  la fraction d'atomes  $B$ . Les potentiels chimiques des espèces  $A$  et  $B$  sont alors définis par

$$\mu_A = \left( \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial N_A} \right)_{N_B} \quad \text{et} \quad \mu_B = \left( \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial N_B} \right)_{N_A}. \quad (\text{B.1})$$

En considérant les dérivées de l'énergie libre par rapport au nombre de sites  $N_s$  et la fraction atomique  $x_B$ , ces définitions conduisent aux relations

$$\mu_A(x) = F(x) - x \frac{dF(x)}{dx}, \quad (\text{B.2a})$$

$$\mu_B(x) = F(x) + (1-x) \frac{dF(x)}{dx}. \quad (\text{B.2b})$$

### Ensemble semi-grand canonique

À partir des potentiels chimiques  $\mu_A$  et  $\mu_B$ , il est possible de définir l'énergie libre grand canonique  $\mathcal{A}$  et le potentiel d'alliage  $\mu$  par

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2} (\mu_A + \mu_B) \quad \text{et} \quad \mu = \frac{1}{2} (\mu_B - \mu_A). \quad (\text{B.3})$$

En tenant compte des relations B.2, ces grandeurs s'expriment en fonction de l'énergie libre  $F(x)$  et de sa dérivée par rapport à la fraction atomique  $x$  :

$$\mathcal{A} = F(x) + (1 - 2x) \frac{1}{2} \frac{dF(x)}{dx} = F(x) + (1 - 2x)\mu, \quad (\text{B.4a})$$

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{dF(x)}{dx}. \quad (\text{B.4b})$$

Grâce à l'équation B.4a, il est possible d'exprimer la fraction atomique  $x$  à partir de l'énergie libre grand canonique  $\mathcal{A}$  et du potentiel d'alliage  $\mu$ . On obtient

$$x(\mu) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{d\mathcal{A}(\mu)}{d\mu} \right). \quad (\text{B.5})$$

# Annexe C

## Distribution de taille des amas

La loi de probabilité donnant la distribution de taille des amas sous-critiques dans la solution solide peut être établie facilement dans le cas d'une solution solide diluée [131, 157]. Considérant une assemblée d'amas comportant  $N_n$  amas de taille  $n$  et d'énergie libre<sup>1</sup>  $G_n$ , l'énergie libre totale peut s'écrire sous la forme

$$G = \sum_{n=1}^{\infty} N_n G_n + kT \log(\Omega), \quad (\text{C.1})$$

où  $\Omega$  est le nombre de configurations possibles pour l'assemblée d'amas. Ce nombre peut être estimé aisément si on suppose que chaque amas occupe un seul site et si on néglige les sites exclus autour de chaque amas. On obtient alors

$$\Omega = \frac{N_s!}{N_1! (N_s - N_1)!} \frac{(N_s - N_1)!}{N_2! (N_s - N_1 - N_2)!} \cdots, \quad (\text{C.2})$$

le premier facteur correspondant aux nombres de façons de disposer les  $N_1$  monomères sur les  $N_s$  sites du réseau, le second facteur aux dimères, et ainsi de suite. Ce nombre de configurations possibles s'écrit sous la forme plus compacte

$$\Omega = \frac{N_s!}{(N_s - \sum_{n=1}^{\infty} N_n) \prod_{n=1}^{\infty} N_n!}. \quad (\text{C.3})$$

La concentration de chaque classe de taille étant définie par  $C_n = N_n/N_s$ , la formule de Stirling conduit alors à l'estimation suivante de l'énergie libre du système

$$G = N_s \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} C_n G_n + kT \left[ \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} C_n \right) \log \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} C_n \right) + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \log(C_n) \right] \right\}. \quad (\text{C.4})$$

Les concentrations  $C_n$  sont obtenues en minimisant l'énergie libre  $G = G/N_s$  tout en respectant la contrainte que la concentration de soluté doit être égale à une valeur fixée

---

<sup>1</sup>Cette énergie libre est celle définie par l'équation 3.47 et que nous avons pu calculer exactement dans le cas d'amas de structure L1<sub>2</sub> contenant au plus 9 atomes (§3.5.1), à ne pas confondre avec l'énergie libre de formation des amas donnée par l'équation 3.48 et qui peut être estimée grâce à l'approximation capillaire.

$x$ , c'est-à-dire

$$\sum_{n=1}^{\infty} nC_n = x. \quad (\text{C.5})$$

Cette minimisation sous contrainte s'effectue plus aisément en considérant l'énergie libre grand canonique

$$\mathcal{A} = G + (1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} nC_n)\mu, \quad (\text{C.6})$$

où nous avons introduit un multiplicateur de Lagrange  $\mu$ . Celui-ci est directement relié à la différence de potentiels chimiques entre le solvant  $A$  et le soluté  $B$ ,  $\mu = (\mu_B - \mu_A)/2$  (*cf.* annexe B). Il nous faut donc résoudre le système d'équations

$$\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial C_n} = 0, \quad (\text{C.7})$$

dont la solution vérifie

$$\frac{C_n}{1 - \sum_{j=1}^{\infty} C_j} = \exp\left(-\frac{G_n - 2n\mu}{kT}\right). \quad (\text{C.8})$$

$\Delta G_n = G_n - 2n\mu$  est l'énergie libre de formation des amas à partir d'une solution solide portée au potentiel d'alliage  $\mu$ . Il s'agit de la grandeur directement estimée par l'approximation capillaire. Ce raisonnement étant valable dans la limite diluée, la somme apparaissant dans le membre de gauche de l'équation C.8 est négligeable devant 1, si bien qu'au final on obtient

$$C_n = \exp(-\Delta G_n/kT). \quad (\text{C.9})$$

# Bibliographie

- [1] **Clouet E. et Nastar M.** *Monte Carlo study of the precipitation kinetics of  $Al_3Zr$  in Al-Zr.* Dans *Third International Alloy Conference* (édité par **Gonis A., Turchi P.E.A., Meike A. et Rajan K.**) (Lisbon, 2002, sous presse) .
- [2] **Clouet E., Nastar M. et Sigli C.** *Nucleation of  $Al_3Zr$  and  $Al_3Sc$  in aluminum alloys : from kinetic Monte Carlo simulations to classical theory.* Phys. Rev. B **69** (2004), p. 064109.
- [3] **Clouet E., Sanchez J.M. et Sigli C.** *First-principles study of the solubility of Zr in Al.* Phys. Rev. B **65** (2002), p. 094105.
- [4] **Amador C., Hoyt J.J., Chakoumakos B.C. et de Fontaine D.** *Theoretical and experimental study of relaxation in  $Al_3Ti$  and  $Al_3Zr$  ordered phases.* Phys. Rev. Lett. **74** (1995), p. 4955.
- [5] **Colinet C. et Pasturel A.** *Phase stability and electronic structure in  $ZrAl_3$  compound.* J. Alloys Compd. **319** (2001), p. 154.
- [6] **Desch P.B., Schwarz R.B. et Nash P.** *Formation of metastable  $L1_2$  phases in  $Al_3Zr$  and Al-12.5%X-25%Zr ( $X \equiv Li, Cr, Fe, Ni, Cu$ ).* J. Less-Common Met. **168** (1991), p. 69.
- [7] **Murray J., Peruzzi A. et Abriata J.P.** *The Al-Zr system.* J. Phase Equilib. **13** (1992), p. 277.
- [8] **Ceresara S., Conserva M. et Fiorini P.** *Recovery and recrystallization of an Al-0.18 wt.% Zr alloy cold worked at  $-196^\circ C$ .* Mater. Sci. Eng. **9** (1972), p. 19.
- [9] **Zedalis M.S. et Fine M.E.** *Precipitation and Ostwald ripening in dilute Al-based-Zr-V alloys.* Metall. Trans. A **17** (1986), p. 2187.
- [10] **Fink W.L. et Willey L.A.** *Equilibrium relation in Al-Zr alloys.* Trans. AIME **133** (1939), p. 69.
- [11] **Glazov V.M., Lazarev G. et Korolkov G.** *Metallovedenie i Termicheskaja Obrabotka Metallov.* **10** (1959), p. 48.
- [12] **Drits M.E., Kadaner Y.S. et Kuz'mina V.I.** *Solubility of Si and Zr in aluminium.* Izv. Akad. Nauk SSSR Met. **1** (1968), p. 102.
- [13] **Kuznetsov G.M., Barsukov A.V. et Abas M.I.** *Solubility of Mn, Cr, Ti and Zr in Al in the solid state.* Sov. Non-Ferrous Met. Res. **11** (1983), p. 47.
- [14] **Saunders N. et Rivlin V.** *Thermodynamic characterization of Al-Cr, Al-Zr and Al-Cr-Zr alloy systems.* Mater. Sci. Technol. **2** (1986), p. 521.

- [15] **Saunders N.** *Calculated stable and metastable phase equilibria in Al-Li-Zr alloys.* Z. Metallkd. **80** (1989), p. 894.
- [16] **Robson J.D. et Prangnell P.B.** *Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys.* Acta Mater. **49** (2001), p. 599.
- [17] **Robson J.D. et Prangnell P.B.** *Modelling  $Al_3Zr$  dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys.* Mater. Sci. Eng. **A352** (2003), p. 240.
- [18] **Ryum N.** *Precipitation and recrystallization in an Al-0.5 wt.% Zr alloy.* Acta Metall. **17** (1969), p. 269.
- [19] **Nes E.** *Precipitation of the metastable cubic  $Al_3Zr$ -phase in subperitectic Al-Zr alloys.* Acta Metall. **20** (1972), p. 499.
- [20] **Vecchio K.S. et Williams D.B.** *Convergent beam electron diffraction study of  $Al_3Zr$  in Al-Zr and Al-Li-Zr alloys.* Acta Metall. **35** (1987), p. 2959.
- [21] **Murray J.** *The Al-Sc system.* J. Phase Equilib. **19** (1998), p. 380.
- [22] **Fujikawa S.I., Sugaya M., Takei H. et Hirano K.I.** *Solid solubility and residual resistivity of scandium in aluminium.* J. Less-Common Met. **63** (1979), p. 87.
- [23] **Jo H.H. et Fujikawa S.I.** *Kinetics of precipitation in Al-Sc alloys and low temperature solid solubility of scandium in aluminium studied by electrical resistivity measurements.* Mater. Sci. Eng. **A171** (1993), p. 151.
- [24] **Cacciamani G., Riani P., Borzone G., Parodi N., Saccone A., Ferro R., Pisch A. et Schmid-Fetzer R.** *Thermodynamic measurements and assessment of the Al-Sc system.* Intermetallics **7** (1999), p. 101.
- [25] **Yelagin V.I., Zakharov V.V., Pavlenko S.G. et Rostova T.D.** *Influence of zirconium additions on ageing of Al-Sc alloys.* Phys. Met. Metall. **60** (1985), p. 88.
- [26] **Toropova L.S., Kamardinkin A.N., Kindzhibalo V.V. et Tyvanchuk A.T.** *Investigation of alloys of the Al-Sc-Zr system in the aluminium-rich range.* Phys. Met. Metall. **70** (1990), p. 106.
- [27] **Harada Y. et Dunand D.C.** *Microstructure of  $Al_3Sc$  with ternary transition-metal additions.* Mater. Sci. Eng. **A329–331** (2002), p. 686.
- [28] **Toropova L.S., Eskin D.G., Kharaterova M.L. et Bobatkina T.V.** *Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium - Structure and Properties* (Gordon and Breach Sciences, Amsterdam, 1998).
- [29] **Davydov V.G., Yelagin V.I., Zakharov V.V. et Rostova T.D.** *Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives.* Metal Science and Heat Treatment **38** (1996), p. 347.
- [30] **Hyland R.W.** *Homogeneous nucleation kinetics of  $Al_3Sc$  in a dilute Al-Sc alloy.* Metall. Trans. A **23** (1992), p. 1947.
- [31] **Novotny G.M. et Ardell A.J.** *Precipitation of  $Al_3Sc$  in binary Al-Sc alloys.* Mater. Sci. Eng. **A318** (2001), p. 144.
- [32] **Marquis E.A. et Seidman D.N.** *Nanoscale structural evolution of  $Al_3Sc$  precipitates in Al-Sc alloys.* Acta Mater. **49** (2001), p. 1909.

- [33] **Robson J.D., Jones M.J. et Prangnell P.B.** *Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys.* Acta Mater. **51** (2003), p. 1453.
- [34] **Izumi O. et Oelschlägel D.** *On the decomposition of a highly supersaturated Al-Zr solid solution.* Scripta Metall. **3** (1969), p. 619.
- [35] **Izumi O. et Oelschlägel D.** *Structural investigation of precipitation in an aluminium alloy containing 1.1 weight per cent zirconium.* Z. Metalkd. **60** (1969), p. 845.
- [36] **Proville L. et Finel A.** *Kinetics of the coherent order-disorder transition in  $Al_3Zr$ .* Phys. Rev. B **64** (2001), p. 054104.
- [37] **Wagner R. et Kampmann R.** *Homogeneous second phase precipitation.* Dans *Materials Science and Technology, a Comprehensive Treatment* (édité par **Cahn R.W., Haasen P. et Kramer E.J.**) (VCH, Weinheim, 1991), vol. 5 p. 213–303.
- [38] **Drits M.E., Dutkiewicz J., Toropova L.S. et Salawa J.** *The effect of solution treatment on the ageing processes of Al-Sc alloys.* Crystal Res. Technol. **19** (1984), p. 1325.
- [39] **Seidman D.N., Marquis E.A. et Dunand D.C.** *Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys.* Acta Mater. **50** (2002), p. 4021.
- [40] **Sano N., Hasegawa Y., Hono K., Jo H., Hirano K., Pickering H.W. et Sakurai T.** *Precipitation process of Al-Sc alloys.* J. Phys. (Paris) **C6** (1987), p. 337.
- [41] **Davydov V.G., Rostova T.D., Zakharov V.V., Filatov Y.A. et Yelagin V.I.** *Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys.* Mater. Sci. Eng. **A280** (2000), p. 30.
- [42] **Fuller C.B., Krause A.R., Dunan D.C. et Seidman D.N.** *Microstructure and mechanical properties of a 5754 aluminum alloy modified by Sc and Zr additions.* Mater. Sci. Eng. **A338** (2002), p. 8.
- [43] **Fuller C.B., Seidman D.N. et Dunan D.C.** *Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures.* Acta Mater. **51** (2003), p. 4803.
- [44] **Rostova T.D., Davydov V.G., Yelagin V.I. et Zakharov V.V.** *Effect of scandium on recrystallisation of aluminum and its alloys.* Mater. Sci. Forum **331–337** (2000), p. 793.
- [45] **Sundberg M., Sundberg R. et Jacobson B.** *Recrystallization of f.c.c. metals containing precipitates. Influence of Si and Zr on recrystallization of Al.* Jernkont. Annlr **155** (1971), p. 1.
- [46] **Sato T., Kamio A. et Lorimer G.W.** *Effects of Si and Ti additions on the nucleation and phase stability of the  $L_{12}$ -type  $Al_3Zr$  phase in Al-Zr alloys.* Mater. Sci. Forum **217–222** (1996), p. 895.
- [47] **Hansen M.** *Constitution of Binary Alloys* (Mc Graw-Hill, New York, 1958).
- [48] **Kubaschewski O.** *Iron - Binary Phase Diagrams* (Springer-Verlag, Berlin, 1982).

- [49] **Bellon P.** *Kinetic Monte Carlo simulations in crystalline alloys : Principles and selected applications.* Dans Finel et al. [158] .
- [50] **Soisson F.** *Applications of Monte Carlo simulations to the kinetics of phase transformations.* Dans Finel et al. [158] .
- [51] **Soisson F., Barbu A. et Martin G.** *Monte Carlo simulations of copper precipitation in dilute iron-copper alloys during thermal ageing and under electron irradiation.* Acta Mater. **44** (1996), p. 3789.
- [52] **Athènes M.** *Diffusion dans les alliages par mécanisme lacunaire et cinétiques de décomposition : Effets d'asymétrie des interactions atomiques.* Thèse de doctorat, Université Paris VI (1997).
- [53] **Gendt D.** *Cinétiques de précipitation du carbure de niobium dans la ferrite.* Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (2001).
- [54] **Gendt D.** *Monte Carlo simulation of NbC precipitation kinetics in  $\alpha$ -Fe.* Defect and Diffusion Forum **194–199** (2001), p. 1779.
- [55] **Soisson F.** *Monte Carlo simulations of segregation and precipitation in alloys under irradiation.* Phil. Mag. (2003, soumis).
- [56] **Soisson F. et Martin G.** *Monte-Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions : Transient and steady-state nucleation kinetics.* Phys. Rev. B **62** (2000), p. 203.
- [57] **Le Bouar Y. et Soisson F.** *Kinetics pathway from embedded-atom-method potential : Influence of the activation barriers.* Phys. Rev. B **65** (2002), p. 0914103.
- [58] **Roussel J.M. et Bellon P.** *Vacancy-assisted phase separation with asymmetric atomic mobility : Coarsening rates, precipitate composition, and morphology.* Phys. Rev. B **63** (2001), p. 184114.
- [59] **Athènes M., Bellon P. et Martin G.** *Effects of atomic mobilities on phase separation kinetics : a Monte-Carlo study.* Acta Mater. **48** (2000), p. 2675.
- [60] **Hin C.** *Précipitation hétérogène du carbure de niobium dans le fer par simulations Monte Carlo.* Rapport annuel, SRMP - CEA (2003).
- [61] **Bocquet J.L.** *On-the-fly evaluation of diffusional parameters during a Monte Carlo simulation of diffusion in alloys : a challenge.* Defect and Diffusion Forum **203–205** (2002), p. 81.
- [62] **Vineyard G.H.** *Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes.* Phys. Chem. Solids **3** (1957), p. 121.
- [63] **Flynn C.P.** *Point Defects and Diffusion* (Clarendon Press, Oxford, 1972).
- [64] **Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N. et Teller A.H.** *Equation of state calculations by fast computing machines.* J. Chem. Phys. **21** (1953), p. 1087.
- [65] **Bortz A.B., Kalos M.H. et Lebowitz J.L.** *A new algorithm for Monte Carlo simulations of Ising spin system.* J. Comput. Phys. **17** (1975), p. 10.
- [66] **Adam E., Billard L. et Lançon F.** *Class of Monte Carlo algorithms for dynamic problems leads to an adaptive method.* Phys. Rev. E **59** (1999), p. 1212.

- [67] **Soisson F.** *Composés ordonnés sous irradiation : Diagramme d'équilibre dynamique et évolutions microstructurales.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1993).
- [68] **Athènes M.** *Parallel Monte Carlo simulations using a residence weight algorithm.* Phys. Rev. E **66** (2002), p. 016701.
- [69] **Ducastelle F.** *Order and Phase Stability in Alloys* (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [70] **Asta M. et Ozolins V.** *Structural, vibrational, and thermodynamic properties of Al-Sc alloys and intermetallic compounds.* Phys. Rev. B **64** (2001), p. 094104.
- [71] **Ozolins V. et Asta M.** *Large vibrational effects upon calculated phase boundaries in Al-Sc.* Phys. Rev. Lett. **86** (2001), p. 448.
- [72] **Kikuchi R.** *A theory of cooperative phenomena.* Phys. Rev. **81** (1951), p. 988.
- [73] **Sanchez J.M. et de Fontaine D.** *The fcc Ising model in the cluster variation approximation.* Phys. Rev. B **17** (1978), p. 2926.
- [74] **Hoshino T., Zeller R. et Dederichs P.H.** *Local-density-functional calculations for defect interactions in Al.* Phys. Rev. B **53** (1996), p. 8971.
- [75] **Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. et Wagman D.D.** *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements* (Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1973).
- [76] **Andersen O.K.** *Linear methods in band theory.* Phys. Rev. B **12** (1975), p. 3060.
- [77] **Methfessel M.** *Elastic constants and phonon frequencies of Si calculated by a fast full-potential LMTO method.* Phys. Rev. B **38** (1988), p. 1537.
- [78] **Methfessel M., Rodriguez C.O. et Andersen O.K.** *Fast full-potential calculations with a converged basis of atom-centered linear muffin-tin orbitals : Structural and dynamic properties of silicon.* Phys. Rev. B **40** (1989), p. 2009.
- [79] **Methfessel M. et van Schilfgaarde M.** *Derivation of force theorem in density-functional theory : Application to the full-potential LMTO method.* Phys. Rev. B **48** (1993), p. 4937.
- [80] **Perdew J.P., Burke K. et Ernzerhof M.** *Generalized gradient approximation made simple.* Phys. Rev. Lett. **77** (1996), p. 3865.
- [81] **Xu J.H. et Freeman A.J.** *Phase stability and electronic structures of  $ScAl_3$  and  $ZrAl_3$  and of Sc-stabilized cubic  $ZrAl_3$  precipitates.* Phys. Rev. B **41** (1990), p. 12553.
- [82] **Ehrhart P., Jung P., Schultz H. et Ullmaier H.** *Atomic defects in metals.* Dans *Landolt-Börnstein, New Series, Group III* (édité par **Ullmaier H.**) (Springer-Verlag, Berlin, 1991), vol. 25 .
- [83] **Le Bacq O., Willaime F. et Pasturel A.** *Unrelaxed vacancy formation energies in group-IV elements calculated by the full-potential linear muffin-tin orbital method : Invariance with crystal structure.* Phys. Rev. B **59** (1999), p. 8508.

- [84] **Miura Y., Joh C.H. et Katsube T.** *Determination of vacancy-Sc interaction energy by electrical resistivity measurements.* Mater. Sci. Forum **331–337** (2000), p. 1031.
- [85] **Özbilen S. et Flower H.M.** *Zirconium-vacancy binding and its influence on S'-precipitation in an Al-Cu-Mg alloy.* Acta Metall. **37** (1989), p. 2993.
- [86] **Simon J.P.** *Étude par trempe des interactions lacunes-impuretés dans les alliages dilués Al-Zr et Al-Cr.* Phys. Stat. Sol. (a) **41** (1977), p. K107.
- [87] **Carling K.M., Wahnström G., Mattson T.R., Mattson A.E., Sandberg N. et Grimvall G.** *Vacancies in metals : From first-principles to experimental data.* Phys. Rev. Lett. **85** (2000), p. 3862.
- [88] **Carling K.M., Wahnström G., Mattson T.R., Sandberg N. et Grimvall G.** *Vacancy concentration in Al from combined first-principles and model potential calculations.* Phys. Rev. B **67** (2003), p. 054101.
- [89] **Martin G.** *Atomic mobility in Cahn's diffusion model.* Phys. Rev. B **41** (1990), p. 2279.
- [90] **Bakker H., Bonzel H.P., Bruff C.M., Dayananda M.A., Gust W., Horvth J., Kaur I., Kidson G., LeClaire A.D., Mehrer H., Murch G., Neumann G., Stolica N. et Stolwijk N.A.** *Diffusion in solid metals and alloys.* Dans *Landolt-Börnstein, New Series, Group III* (édité par Mehrer H.) (Springer-Verlag, Berlin, 1990), vol. 26 .
- [91] **Marumo T., Fujikawa S. et Hirano K.** *Diffusion of zirconium in aluminum.* Keikinzoku - J. Jpn. Inst. Light Met. **23** (1973), p. 17.
- [92] **Fujikawa S.I.** *Impurity diffusion of scandium in aluminum.* Defect and Diffusion Forum **143–147** (1997), p. 115.
- [93] **Allnatt A.R. et Lidiard A.B.** *Atomic Transport in Solids* (Cambridge University Press, 1993).
- [94] **Howard R.E. et Lidiard A.B.** *Matter transport in solids.* Rep. Prog. Phys. **27** (1964), p. 161.
- [95] **Bocquet J.L., Brebec G. et Limoge Y.** *Diffusion in metals and alloys.* Dans *Physical Metallurgy* (édité par Cahn R.W. et Haasen P.) (North-Holland, Amsterdam, 1996) p. 536–668.
- [96] **Okamura Y. et Allnatt A.R.** *Calculations of phenomenological coefficients for matter transport by the matrix method of random walk theory.* J. Phys. C **16** (1983), p. 1841.
- [97] **Dalla Torre J.** (2002). Communication privée.
- [98] **Howard R.E. et Manning J.R.** *Kinetics of solute-enhanced diffusion in dilute face-centered-cubic alloys.* Phys. Rev. **154** (1967), p. 561.
- [99] **Ishioka S. et Koiwa M.** *Solute-enhanced self-diffusion - II. an improved calculation of enhancement factors.* Phil. Mag. A **50** (1984), p. 505.
- [100] **Le Claire A.D.** *Some aspects of diffusion in dilute alloys.* Defect and Diffusion Forum **95–98** (1993), p. 19.

- [101] **Bocquet J.L.** *Contribution à l'étude de la diffusion par lacunes dans les alliages binaires.* Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1973).
- [102] **Philibert J.** *Atom Movements - Diffusion and Mass Transport in Solids* (Les éditions de physique, Les Ulis, France, 1991).
- [103] **Borgenstam A., Engström A., Höglund L. et Ågren J.** *DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys.* *J. Phase Equil.* **21** (2000), p. 269.
- [104] **Allnatt A.R.** *Einstein and linear response formulae for the phenomenological coefficients for isothermal matter transport in solids.* *J. Phys. C : Solid State Phys.* **15** (1982), p. 5605.
- [105] **Andersson J.O. et Ågren J.** *Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases.* *J. Appl. Phys.* **72** (1992), p. 1350.
- [106] **Desgranges C., Defoort F., Poissonnet S. et Martin G.** *Interdiffusion in concentrated quaternary Ag-In-Cd-Sn alloys : Modelling and measurements.* *Defect and Diffusion Forum* **143–147** (1997), p. 603.
- [107] **Desgranges C.** *Compréhension et prédiction du comportement sous irradiation neutronique d'alliages absorbants à base d'argent.* Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1998).
- [108] **Nastar M., Dobretsov V.Y. et Martin G.** *Self-consistent formulation of configurational kinetics close to equilibrium : the phenomenological coefficients for diffusion in crystalline solids.* *Phil. Mag. A* **80** (2000), p. 155.
- [109] **Nastar M.** *La diffusion dans les alliages concentrés c.f.c. : au-delà du modèle à 5 fréquences de saut.* Rapport annuel, SRMP - CEA (2002).
- [110] **Darken L.S.** *Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems.* *Trans. AIME* **175** (1948), p. 184.
- [111] **Porter D.A. et Easterling K.E.** *Phase Transformations in Metals and Alloys* (Chapman & Hall, London, 1992).
- [112] **Aaron H.B., Fainstein D. et Kotler G.R.** *Diffusion-limited phase transformations : A comparison and critical evaluation of the mathematical approximations.* *J. Appl. Phys.* **41** (1970), p. 4044.
- [113] **Manning J.R.** *Correlation factors for diffusion in nondilute alloys.* *Phys. Rev. B* **4** (1971), p. 1111.
- [114] **Christian J.W.** *The Theory of Transformations in Metals and Alloys - Part I : Equilibrium and General Kinetic Theory* (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [115] **Martin G.** *The theories of unmixing kinetics of solid solutions.* Dans *Solid State Phase Transformation in Metals and Alloys* (Les Éditions de Physique, Orsay, France, 1978) p. 337–406.
- [116] **de Fontaine D.** *Cluster approach to order-disorder transformations in alloys.* *Solid State Phys.* **47** (1994), p. 33.
- [117] **Finel A.** *The cluster variation method and some applications.* Dans *Statics and Dynamics of Phase Transformations* (édité par **Turchi P.E.A. et Gonis A.**) (Plenum Press, New York, 1994) p. 495–540.

- [118] **Finel A.** *Contribution à l'étude des effets d'ordre dans le cadre du modèle d'Ising : états de base et diagrammes de phase.* Thèse de doctorat d'état, Université Paris VI (1987).
- [119] **Kikuchi R.** *Superposition approximation and natural iteration calculation in cluster-variation method.* J. Chem. Phys. **60** (1974), p. 1071.
- [120] **Mohri T., Sanchez J.M. et de Fontaine D.** *Binary ordering prototype phase diagrams in the cluster variation approximation.* Acta Metall. **33** (1985), p. 1171.
- [121] **Asta M., Foiles S.M. et Quong A.A.** *First-principles calculations of bulk and interfacial thermodynamic properties for fcc-based Al-Sc alloys.* Phys. Rev. B **57** (1998), p. 11265.
- [122] **Sluiter M. et Kawazoe Y.** *Prediction of matrix-precipitate interfacial free energies : Application to Al-Al<sub>3</sub>Li.* Phys. Rev. B **54** (1996), p. 10381.
- [123] **Hyland R.W., Asta M., Foiles S.M. et Rohrer C.L.** *Al(f.c.c.) : Al<sub>3</sub>Sc(L1<sub>2</sub>) interphase boundary energy calculations.* Acta Mater. **46** (1998), p. 3667.
- [124] **Le Bouar Y., Loiseau A. et Finel A.** *Origin of the complex wetting behavior in Co-Pt alloys.* Phys. Rev. B **68** (2003), p. 224203.
- [125] **Guyot P., Lae L. et Sigli C.** *Cluster dynamics.* Dans Finel et al. [158] .
- [126] **Ramos R.A., Rikvold P.A. et Novotny M.A.** *Test of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami picture of metastable decay in a model with microscopic dynamics.* Phys. Rev. B **59** (1999), p. 9053.
- [127] **Shneidman V.A., Jackson K.A. et Beatty K.M.** *Nucleation and growth of a stable phase in an Ising-type system.* Phys. Rev. B **59** (1999), p. 3579.
- [128] **Novotny M.A., Rikvold P.A., Kolesik M., Townsley D.M. et Ramos R.A.** *Simulations of metastable decay in two- and three-dimensional models with microscopic dynamics.* J. Non-Cryst. Solids **274** (2000), p. 356.
- [129] **Berthier F., Legrand B., Creuze J. et Tétot R.** *Atomistic investigation of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami law in electrodeposition process.* J. Electroanal. Chem. **561** (2004), p. 37.
- [130] **Berthier F., Legrand B., Creuze J. et Tétot R.** *Ag/Cu (001) electrodeposition : Beyond the classical nucleation theory.* J. Electroanal. Chem. **562** (2004), p. 127.
- [131] **Frenkel J.** *Kinetic Theory of Liquids* (Dover Publications, New York, 1955).
- [132] **Stowell M.J.** *Precipitation nucleation : Does capillarity theory work ?.* Mater. Sci. Eng. **18** (2002), p. 139.
- [133] **Stowell M.J.** *Induction time in nucleation kinetics.* Mater. Sci. Eng. **19** (2003), p. 679.
- [134] **Jacucci G., Perini A. et Martin G.** *Monte Carlo computation of cluster free energies in the Ising model : a test of the validity of the capillarity approximation.* J. Phys. A : Math. Gen. **16** (1983), p. 369.
- [135] **Perini A., Jacucci G. et Martin G.** *Cluster free energy in the simple-cubic Ising model.* Phys. Rev. B **29** (1984), p. 2689.

- [136] **Perini A., Jacucci G. et Martin G.** *Interfacial contribution to cluster free energy.* Surface Science **144** (1984), p. 53.
- [137] **Binder K. et Stauffer D.** *Statistical theory of nucleation, condensation and coagulation.* Adv. Phys. **25** (1976), p. 343.
- [138] **Mirolid P. et Binder K.** *Theory for the initial stages of grain growth and unmixing kinetics of binary alloys.* Acta Metall. **25** (1977), p. 1435.
- [139] **Schmuck-Pareige C.** *Etude par sonde atomique tomographique et simulation Monte Carlo de la mise en ordre et de la séparation de phases dans des superalliages modèles Ni-Cr-Al.* Thèse de doctorat, Université de Rouen (1997).
- [140] **Pareige-Schmuck C., Soisson F. et Blavette D.** *Ordering and phase separation in low supersaturated Ni-Cr-Al alloys : 3D atom probe and Monte Carlo simulation.* Mater. Sci. Eng. **A250** (1998), p. 99.
- [141] **Pareige C., Soisson F., Martin G. et Blavette D.** *Ordering and phase separation in Ni-Cr-Al : Monte Carlo simulations vs atom probe.* Acta Mater. **47** (1999), p. 1889.
- [142] **Ceder G., Garbulsky G.D., Avis D. et Fukuda K.** *Ground states of a ternary fcc lattice model with nearest- and next-nearest-neighbor interactions.* Phys. Rev. B **49** (1994), p. 1.
- [143] **Hirschfelder J.O.** *Kinetics of homogeneous nucleation on many-component systems.* J. Chem. Phys. **61** (1974), p. 2690.
- [144] **Reiss H.** *The kinetics of phase transitions in binary systems.* J. Chem. Phys. **18** (1950), p. 840.
- [145] **Zunger A.** *First-principles statistical mechanics of semiconductor alloys and intermetallic compounds.* Dans *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations* (édité par **Turchi P.E.A. et Gonis A.**) (Plenum Press, New York, 1994) p. 361–419.
- [146] **Müller S., Wolverton C., Wang L.W. et Zunger A.** *Prediction of alloy precipitate shapes from first principles.* Europhysics Letters **55** (2001), p. 33.
- [147] **Saunders N. et Miodownik A.P.** *CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams – A Comprehensive Guide* (Pergamon, Oxford, 1998).
- [148] **Müller S., Wang L.W. et Zunger A.** *First-principles kinetic theory of precipitate evolution in Al-Zn.* Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **10** (2002), p. 131.
- [149] **Sanchez J.M., Ducastelle F. et Gratias D.** *Generalized cluster description of multicomponent systems.* Physica A **128** (1984), p. 334.
- [150] **Laks D.B., Ferreira L.G., Froyen S. et Zunger A.** *Efficient cluster expansion for substitutional systems.* Phys. Rev. B **46** (1992), p. 12587.
- [151] **Lu Z.W., Wei S.H., Zunger A., Frota-Pessoa S. et Ferreira L.G.** *First-principles statistical mechanics of structural stability of intermetallic compounds.* Phys. Rev. B **44** (1991), p. 512.
- [152] **Hohenberg P. et Kohn W.** *Inhomogeneous electron gas.* Phys. Rev. **136** (1964), p. B864.

- [153] **Kohn W. et Sham L.J.** *Self-consistent equations including exchange and correlations effects*. Phys. Rev. **140** (1965), p. A1133.
- [154] **Connolly J.W. et Williams A.R.** *Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys*. Phys. Rev. B **27** (1983), p. 5169.
- [155] **Villars P. et Calvert L.D.** *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (American Society for Metals, Oh, 1985).
- [156] **Hyland R.W. et Stiffler R.C.** *Determination of the elastic constants of polycrystalline  $Al_3Sc$* . Scripta Metall. Mater. **25** (1991), p. 473.
- [157] **Kashchiev D.** *Nucleation : basic theory with applications* (Butterworth Heine-  
mann, Oxford, 2000).
- [158] **Finel A., Mazière D. et Veron M.** (éds.). *Thermodynamics, Microstructures,  
and Plasticity*, vol. 108 de *NATO Science Series II : Mathematics, Physics and  
Chemistry* (Kluwer Academic, Dordrecht, 2002).