HAL
open science

Etude de la précipitation en dynamique d'amas dans les alliages d'aluminium et dans les aciers

Ludovic Laé

To cite this version:

Ludovic Laé. Etude de la précipitation en dynamique d'amas dans les alliages d'aluminium et dans les aciers. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2004. Français. NNT : . tel-00009313

HAL Id: tel-00009313

https://theses.hal.science/tel-00009313v1

Submitted on 26 May 2005

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque
|__/__/__/__/__/__/__/__/__/__/

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : « Sciences et Génie des matériaux »

préparée au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie des Matériaux
dans le cadre de l'**École Doctorale « Matériaux et Génie des Procédés »**

présentée et soutenue publiquement

par

Ludovic LAÉ

Le 14 décembre 2004

Titre :

Étude de la précipitation en dynamique d'amas dans les alliages d'aluminium et dans les aciers

Directeur de Thèse : Pierre GUYOT

JURY

M. Peter FRATZL,	Président et examinateur
M. Gerhard INDEN,	Rapporteur
M. Alain BARBU,	Rapporteur
M. Pierre GUYOT,	Directeur de thèse
M. Joël LÉPINOUX,	Codirecteur de thèse
M. Philippe MAUGIS,	Examinateur
M. Christophe SIGLI,	Examinateur

Résumé

La prédiction des cinétiques de précipitation dans les alliages métalliques est un enjeu industriel majeur. Cette étude, dont le sujet principal est la modélisation de la précipitation homogène en dynamique d'amas, traduit la volonté d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Dans un premier temps, un domaine d'accord a pu être trouvé entre cette technique et les outils basés sur la théorie classique de la germination. L'influence de la précision du calcul de l'énergie libre des amas sur les cinétiques de germination a ensuite été étudiée lors de comparaisons entre la dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique, sur les systèmes binaires fer-cuivre, aluminium-zirconium et aluminium-scandium.

L'accord obtenu a permis le développement d'un modèle de dynamique d'amas prenant en compte l'absence partielle de stoechiométrie des précipités $L1_2$ $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ dans les alliages ternaires AlZrSc dont les résultats de simulation ont été confrontés à des simulations Monte Carlo Cinétique. Ce système a également fait l'objet d'une caractérisation expérimentale en diffusion centrale des rayons X et en microscopie électronique en transmission. Elle a permis de suivre l'évolution, durant les premiers stades de la précipitation, de la fraction précipitée, du rayon moyen des particules ainsi sur les alliages AlZrSc que de leur composition. Les études tant théoriques qu'expérimentales ont mis en évidence la forte compétition entre les chemins thermodynamiques préférentiels et cinétiques ainsi que l'effet de la ségrégation du zirconium à la surface des précipités sur les cinétiques de coalescence.

Abstract

The prediction of precipitation kinetics in alloys is a key issue in metallurgical industry. This study focuses on the modelling of homogeneous precipitation using cluster dynamics in an attempt to improve the understanding of the controlling phenomena.

In the first stage, an agreement has been found between this technique and methods based on classical nucleation theory.

The influence of the precision of the calculation of cluster free energy on the nucleation kinetics has been studied by comparing cluster dynamics and Monte Carlo kinetics simulations on alloy systems iron-copper, aluminium-zirconium and aluminium-scandium. The agreement found between the two models has enabled the development of a cluster dynamics model that accounts for the non-stoichiometry of $L1_2$ $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ precipitates in the ternary system AlZrSc. The results of this simulation compare well to Kinetic Monte Carlo simulations.

The ternary system has also been characterised experimentally using small angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. The evolution of the precipitate volume fraction, average radius and composition, were followed over the initial stages of precipitation.

The experimental and theoretical works on the ternary system both highlight the strong competition between the preferential thermodynamic pathways and kinetics, as well as showing the strong effect of segregation of zirconium to the precipitate surface on the coarsening regime.

Des remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse. Elles sont évidemment nombreuses et, dans le cas où ma mémoire me jouerait, à mon âge avancé, quelques tours, je tiens à m'excuser par avance pour d'éventuels oublis.

Je remercie donc tout d'abord Peter Fratzl pour avoir accepté de présider mon jury de thèse ainsi que mes deux rapporteurs : Gerhard Inden pour sa foultitude de remarques constructives sur mon manuscrit et Alain Barbu. Je remercie vivement Christophe Sigli et Philippe Maugis pour leurs encouragements au cours de ces trois années, leur implication dans mon sujet et, bien sûr, pour avoir accepté de participer à mon jury en tant qu'examinateurs.

Je dois également et je m'en réjouis, remercier Pierre Guyot, mon maître de thèse, qui m'a accompagné tout au long de ces trois années. Pour sa patience et ses encouragements spécialement en début de thèse et pour son enthousiasme passionné. Peu de thésards ont autant été suivis par leur maître.

Je remercie Joël Lépinoux pour ses qualités pas assez reconnues de chercheur et d'encadrant, pour sa franchise et sa rigueur qui m'ont beaucoup aidé. Je le remercie également pour le remarquable travail de correction de ce manuscrit qui aurait été beaucoup lisible sans ses remarques.

Je remercie Jean Noël Barbier pour les calculs de solubilité sur le système aluminium-zirconium-scandium.

Je remercie Jean Marc Chaix pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et avoir suivi avec intérêt mon travail ainsi que Marc de Boissieu qui, en acceptant de financer trois derniers mois supplémentaires, m'a permis de finir ce travail dans d'excellentes conditions. Je remercie, à ce titre, l'ensemble de l'équipe de Physique du métal.

Je remercie Yves Bréchet, qui m'a parlé de cette thèse et m'a encouragé à candidater. Je le remercie également pour ses sages conseils au long de ces trois années et pour avoir peuplé mon bureau d'une multitude d'étudiants de toute nationalité qui ont égayé mes journées de travail.

Je remercie Patricia Donnadieu pour son formidable travail de microscopie et pour ses conseils tout au long de ces deux dernières années. Je loue également sa bonne humeur matinale et son intérêt pour mes petits problèmes existentiels de plantes et de poissons :). Je remercie également Béatrice Doisneau qui a réalisé les premières micrographies sur mes alliages.

Je remercie Alexis Deschamps pour son encadrement sur la partie diffusion centrale de mon travail et ses encouragements. A ce titre, je remercie également Françoise Bley et Frédéric Livet pour leurs contributions actives ainsi que le personnel de l'ESRF.

Je remercie Jean-Louis Chemin, l'ingénieur le plus ingénieux que je connaisse, qui m'a vraiment beaucoup aidé (sauf à arrêter de boire du café) au cours de ces 3 années.

Je remercie vivement Marc Verdier pour ses conseils en C++ et toute sa documentation sur Linux mais pas pour ses taquineries ;).

Je remercie également le personnel administratif et technique qui m'ont beaucoup facilité la vie administrative et informatique au cours de ces trois années. Ça n'est

pas peu dire quand on sait qu'il existe un marché pour les stylos à bille. À ce propos, je ne remercie pas ceux qui ont mis en place un marché pour les stylos à bille.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à l'ensemble des participants au CPR Précipitation pour leur contribution à mon travail. Plus spécialement à l'équipe SRMP du CEA de Saclay qui, par leurs critiques (très nombreuses), ont beaucoup contribué à ce travail. Je pense notamment à Georges Martin et Emmanuel Clouet.

Je remercie également une autre communauté : celle du web car elle m'a épargnée un nombre incalculable d'heures de recherches inutiles : logiciels libres, bogues windowsiens, linux, optimisation et programmation en C et VBA, etc.

Les remerciements se terminent généralement par les personnes qui vous aidé moralement. Comme si ces personnes avaient joué un rôle moins important dans l'accomplissement de ce travail ! Il n'en est rien.

Je remercie Ln. Je la remercie de tout mon cœur car je n'aurais pas pu faire tout cela aussi bien sans elle.

Je remercie également ses parents, Marthe et Alain, qui ont relu très assidûment mon manuscrit et ont corrigé bon nombre de phôtes.

Je remercie également ma famille pour leur soutien depuis 27 ans déjà…

Je remercie mon équipée du midi : Éric, Christophe et Manuel qui m'ont offert, jour après jour, des petits instants de détente et d'oubli (au moins partiel).

Je remercie tous les thésards, stagiaires, post-docs qui m'ont accompagné au cours de ces 3 années ou pendant un bref moment : Cécile, Marc, Fabien, Damien, Chris, Gerrit et plus spécialement encore John. Je rajoute Muriel Véron à la liste, parce que quand même, elle est pas encore si vieille que ça !

Je remercie également tous mes amis (ex-)angevins et (ex-)grenoblois pour leur soutien.

Table des matières

Résumé i

Abstract ii

Des remerciements iii

Table des matières vii

Liste des figures xi

Liste des tableaux xvii

Introduction générale 1

Chapitre I. Matériaux et techniques expérimentales 7

I.1 Le système fer-cuivre 8
I.1.1 Données ... 8
I.1.2 Précipitation du cuivre dans la ferrite ... 10

I.2 Le système aluminium-zirconium-scandium 11
I.2.1 Données sur les systèmes AlZrSc ... 12
I.2.2 Précipitation dans les alliages aluminium-zirconium-scandium ... 19
I.2.3 Alliages étudiés ... 20

I.3 Microscopie électronique en transmission 22
I.3.1 Principe de l'imagerie conventionnelle ... 22
I.3.2 Préparation des échantillons, imagerie et post-traitements. ... 23

I.4 Diffusion centrale des rayons X 25
I.4.1 Théorie générale ... 26
I.4.2 Expériences à l'European Synchrotron Radiation Facility ... 28

I.4.3 Traitement du signal brut 32
I.4.4 Interprétation des résultats 33

Chapitre II. Caractérisation expérimentale des alliages AlZrSc 39

II.1 Caractérisation des échantillons ex-situ 40
II.1.1 Faibles fractions de zirconium des alliages étudiés 41
II.1.2 Alliages binaires AlZr et AlSc 41
II.1.3 Alliages ternaires AlZrSc 44

II.2 Caractérisation du chemin cinétique 50
II.2.1 Influence de la température de recuit 51
II.2.2 Influence de la montée en température 54
II.2.3 Diagramme TTT et interprétations 57

II.3 Conclusions 58

Chapitre III. La dynamique d'amas : fondements et mise en œuvre 59

III.1 Présentation de la dynamique d'amas 60
III.1.1 Bref rappel historique 60
III.1.2 Équations maîtresses 61
III.1.3 Du soluté et des classes 62

III.2 Les coefficients cinétiques 63
III.2.1 Coefficients d'absorption β_n 63
III.2.2 Coefficients d'émission α_n 66
III.2.3 Considérations cinétiques et thermodynamiques 68

III.3 Évaluation de l'énergie libre des amas 71
III.3.1 Dénombrements systématiques 71
III.3.2 Statistique de Monte Carlo (méthode de [Perini *et al.*]) 74
III.3.3 Approximation capillaire 75
III.3.4 Notations 76
III.3.5 La solution solide 77
III.3.6 Similitudes 80

III.4 Simulation en dynamique d'amas 82
III.4.1 Résolution numérique des équations 83
III.4.2 Traitement des résultats 85
III.4.3 Cinétiques de recuits isothermes 87

III.5 Des modèles et des échelles 89
III.5.1 Théorie classique de la germination (TCG) 90
III.5.2 Théorie [LSW] de la coalescence 91
III.5.3 MultiPreci 93
III.5.4 Algorithme de Monte Carlo cinétique sur réseau rigide 96
III.5.5 Des modèles et des échelles 96

Chapitre IV. Simulations sur le système fer-cuivre 99

IV.1 Germination 100

IV.1.1 Paramétrage des simulations 100
IV.1.2 Simulations 101
IV.1.3 Conclusions 106

IV.2 Coalescence 106
IV.2.1 Densité de distribution 106
IV.2.2 Grandeurs moyennes 107
IV.2.3 Définition de la solution solide suivant le critère NMin 108
IV.2.4 Extrapolations 109

IV.3 Comparaisons avec MultiPreci 109

IV.4 Premières comparaisons avec KMC 115
IV.4.1 Paramétrage 115
IV.4.2 Simulations 118

IV.5 Conclusions et développements 123
IV.5.1 Théorie classique de la germination 123
IV.5.2 MultiPreci 124
IV.5.3 Un modèle mixte ? 125

Chapitre V. Simulations sur les systèmes Aluminium-zirconium-scandium 129

V.1 Systèmes binaires 130
V.1.1 Comparaison des méthodes d'évaluation de l'énergie libre F_n des amas 131
V.1.2 Comparaison entre Monte Carlo Cinétique et la dynamique d'amas 134
V.1.3 Discussion 139

V.2 Systèmes ternaires 140
V.2.1 Principe 141
V.2.2 Simulations 147

V.3 Conclusions et perspectives 158
V.3.1 Systèmes binaires 158
V.3.2 Algorithme ternaire 158
V.3.3 Vers une prise en compte des effets de ségrégation 159

Conclusion générale 163

Bibliographie 169

Annexes 177

Liste des figures

Fig. I.1 : diagramme de phases du système fer-cuivre côté riche en fer réalisés par [Salje and Feller-Kniepmeier, 1977]. 9

Fig. I.2 : structure DO23 (à gauche) et L12 (à droite) du composé Al_3X. 12

Fig. I.3 : diagramme de phases partiel du système aluminium-scandium du côté riche en aluminium [Murray, 1998]. 14

Fig. I.4 : diagramme de phases partiel du système aluminium-zirconium du côté riche en aluminium [Clouet et al., 2002]. 14

Fig. I.5 : a) : sections isothermes à 550°C et 600°C du diagramme de phases du système AlZrSc côté riche en aluminium [Toporova et al., 1998]. b) : limites de solubilité de la phase $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ de la structure $L1_2$ pour diverses températures calculées par J. N. Barbier (LTPCM) à l'aide d'un modèle de Bragg-Williams à partir du paramétrage de [Clouet et al., 2004]. 15

Fig. I.6 : évolution des énergies libres d'interface entre la matrice cfc et les précipités de structure L12 en fonction de la température. 17

Fig. I.7 : évolution des coefficients de diffusion du scandium et du zirconium dans l'aluminium en fonction de la température. 18

Fig. I.8 : schéma de la préparation des échantillons. 22

Fig. I.9 : exemples de micrographies obtenues pour un alliage ternaire AlZrSc à faible teneur en silicium recuit 16 heures à 450 °C. 23

Fig. I.10 : de l'image brute à l'image d'analyse. Micrographie en champ sombre d'un échantillon post mortem AlZrSc recuit 8 heures à 450°C. 25

Fig. I.11 : phénomène de périhélie : le halo est dû à la réflexion des rayons du soleil par des cristaux de glace en suspension dans l'air. 25

Fig. I.12 : représentation du vecteur de diffusion 26

Fig. I.13 : présentation de la ligne D2AM. A gauche : le schéma de composition d'une ligne type de l'ESRF. A droite, le montage expérimental. 29

Fig. I.14 : exemple de résultats acquis par la caméra CCD. La croix partant du centre vers les quatre points cardinaux (croix de 'Saint Frédéric') est un artefact des miroirs de collimation. Le cercle noir délimite la zone d'acquisition ayant une bonne statistique après intégration radiale. 30

Fig. I.15 : représentation du four dédié à la caractérisation in situ. 31

Fig. I.16 : signal diffusé par un échantillon AlZrSc recuit 256 heures à 450°C 'post mortem'. Paramètres du signal simulé : distribution lognormale (σ=0,09, <R>=17,5 nm) de précipités sphériques formés d'un cœur de scandium (100% du soluté) et d'une couronne riche à 40%(du soluté) en zirconium et représentant 18% du diamètre des particules. La faible intensité du signal, la diffraction parasite et la perte progressive de statistique pour les valeurs de vecteur de diffusion grandissantes peuvent expliquer le bruit pour q>0,07Å^{-1}. 34

Fig. I.17 : représentation du modèle 'cœur+coquille' utilisé pour décrire les précipités $Al_3Zr_{1-X}Sc_X$. 35

Fig. I.18 : calcul de l'intensité intégrée d'un échantillon AlZrSc recuit 256 heures à 450°C. L'aire correspondant à l'intégrale de Porod n'est pas représentée car le signal simulé oscille encore pour q=1,2 Å^{-1}. 38

Fig. II.1 : montée en température 40

Fig. II.2 : micrographie en champ sombre d'un alliage AlSc à basse teneur en silicium recuit 16 heures à 450°C après homogénéisation ainsi que son cliché de diffraction.....42

Fig. II.3 : évolution du rayon moyen des précipités (méthode de Guinier) au cours de recuits à 400°C et 450°C pour les alliages binaires AlSc et AlZr. 42

Fig. II.4 : micrographie en champ sombre d'un échantillon AlZrSc à basse teneur en silicium recuit 16 heures à 450°C après homogénéisation 45

Fig. II.5 : a) distribution de taille recueillie en MET (échantillon AlZrSc à faible teneur en silicium, recuit 32 heures à 450°C). b) Comparaison du signal diffusé par cette distribution en supposant une répartition homogène du soluté dans les précipités avec le signal de SAXS 45

Fig. II.6 : évolutions du rayon moyen des précipités (a), de la fraction totale précipitée (b) et des pourcentages de zirconium et de scandium au sein des précipités (c) au cours de recuits à 400°C et 450°C pour les alliages AlZrSc.....47

Fig. II.7 : comparaison des rayons moyens de SAXS et de MET (a) à 400°C, (b) à 500°C. 50

Fig. II.8 : montée en température 51

Fig. II.9 : évolutions du rayon moyen des précipités (a), de la fraction totale précipitée (b) et du pourcentage de zirconium et de scandium au sein des précipités (c) au cours de montées en température à 10°C par minute suivies de recuit à diverses températures. 52

Fig. II.10 : évolutions du rayon moyen des précipités (a), de la fraction totale précipitée (b) et du pourcentage de zirconium et de scandium au sein des précipités (c) au cours de montées en température à diverses vitesses suivies d'un recuit à 450°C. Les lignes

en pointillés marquent le temps pour lequel le système a atteint 450 °C suivant la vitesse de chauffe. 55

Fig. III.1 : représentation de la barrière d'énergie libre à franchir lors de l'absorption d'un monomère par un n-mère. 65

Fig. III.2a : profils de concentration des amas dont la croissance ou la dissolution sont contrôlées par la diffusion du soluté. 68

Fig. III.2b : profils de concentration des amas dont la croissance ou la dissolution sont contrôlées par les cinétiques du saut d'interface. 69

Fig. III.3 : exponentielle de Boltzmann des amas $L1_2$ Al_3Zr à 450 °C pour une solution sursaturée (X^0_{Zr}=0,15%) et pour une solution sous-saturée (X^0_{Zr}=0,02%). La fraction d'équilibre est évaluée à 0,03%. 71

Fig. III.4 : structure $L1_2$. Les atomes d'aluminium sont en gras. 72

Fig. III.5 : $|F_n-nF_1|$ pour les amas $L1_2$ Al_3Zr à 450 °C de taille 1 à 80. 74

Fig. III.6 : définition du critère NMin à l'aide d'une simulation de dynamique d'amas réalisée sur le système fer-cuivre (méthode n°2, X^0_{Cu}=1%, T=773K, σ=0,38 J.m^{-2}). 79

Fig. III.7 : schéma de fonctionnement de l'algorithme à deux boîtes 80

Fig. III.8 : solubilités des phases $L1_2$ Al_3Zr et Al_3Sc données par les développement basses températures de [Clouet et al., 2004] et par un modèle régulier. 82

Fig. III.9 : influence de la valeur du zéro numérique sur des simulations réalisées sur le système fer-cuivre (méthode n°2, X^0_{Cu}=1%, T=773K, σ=0,38 J.m^{-2}). Les résultats des simulations obtenues pour des seuils de 10^{-20} et 10^{-28} sont identiques. 84

Fig. III.10 : évolution de la densité de précipités définie à l'aide de la formule III.34 lors d'une simulation sur le système fer-cuivre (méthode n°2, X^0_{Cu}=1%, 773K, σ=0,38 J.m^{-2}) et diverses tailles barrière. 86

Fig. III.11 : évolution au cours du temps (seconde) des diverses grandeurs moyennes permettant de caractériser la distribution d'amas : densité d'amas (n≥6) et courant de germination (n≥6), fraction atomique de monomères de cuivre et fraction précipitée (n≥6), taille critique et taille moyenne des amas (n≥6). 88

Fig. III.12 : positionnement de quelques modèles et outils de simulation sur l'échelle des phénomènes de précipitation. 90

Fig. III.13 : croissance de l'interface d'un amas de taille R limitée par le flux de diffusion du soluté. 93

Fig. IV.1 : évolution de la quantité β_n-α_{n+1} en fonction de n, le nombre d'atomes de cuivre d'un amas 101

Fig. IV.2 : distribution de Boltzmann des amas à l'équilibre thermodynamique à 500 °C. 101

Fig. IV.3 : courants de germination calculés pour diverses tailles barrières en dynamique d'amas pour X^0_{Cu}=1%. La taille critique initiale est de 5 atomes de cuivre 102

Fig. IV.4 : courant de germination calculés pour diverses tailles barrières en dynamique d'amas pour X_1=1%. 103

Fig. IV.5 : flux de germination stationnaire en fonction de la fraction de monomères à 450°C. 103

Fig. IV.6 : distributions d'amas extraites d'une simulation avec une concentration initiale de cuivre de 1% 105

Fig. IV.7 : évolution du courant de germination au cours du temps pour diverses sursaturations.....105

Fig. IV.8 : évolution en dynamique d'amas de la fonction de distribution au cours de la coalescence pour une concentration initiale en cuivre de 1%. Comparaison avec la théorie [LSW]. 107

Fig. IV.9 : évolutions durant la coalescence a) du nombre de précipités, b) du rayon moyen et c) de la sursaturation résiduelle en solution solide pour une concentration initiale de cuivre de 1%. 108

Fig. IV.10 : reconstruction d'une distribution d'amas. 108

Fig. IV.11 : extrapolations des grandeurs à l'aide de la théorie [LSW]. Les pentes ont été ajustées à partir des données entre $t=10^6$s et $t=3x10^7$ secondes.....109

Fig. IV.12a-e : évolutions au cours du temps de la densité de précipités (i), du rayon moyen (ii) et de la solution solide (iii) pour diverses fractions initiales de cuivre 112

Fig. IV.13 : comparaison des fractions X_{SS} de solution solide et X_1 de monomères en dynamique d'amas pour X^0_{Cu}=0,5%. La solution solide est définie comme la quantité de soluté contenue dans les amas de taille inférieure au critère NMin. 114

Fig. IV.14 : comparaison des valeurs de l'énergie libre des amas à 1183,5K suivant la méthode d'évaluation. 118

Fig. IV.15 : cinétiques de précipitation à 1183,5K en dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique 119

Fig. IV.16 : cinétiques de précipitation prédites par la dynamique d'amas, par MultiPreci et par Monte Carlo Cinétique.....121

Fig. IV.17 : évolution au cours du temps des densités de précipités calculées pour diverses tailles barrières pour X^0_{Cu}=1%. 122

Fig. IV.18 : principe de fonctionnement de l'algorithme mixte.....126

Fig. V.1 : pourcentage d'écart relatif par atome par rapport à la méthode de [Perini *et al.*] de l'énergie libre des amas évaluée par les méthodes 2 et 3 pour les amas $L1_2$ Al_3Zr à 450°C. 131

Fig. V.2 : évolution de la quantité β_n-α_{n+1} en fonction de n, le nombre d'atomes de soluté d'un amas pour X^0_{Zr}=1%. La taille critique est évaluée à 3 atomes de zirconium. 132

Fig. V.3 : cinétiques de précipitation prédites par la dynamique d'amas et par Monte Carlo Cinétique pour X^0_{Zr}=0,4% et X^0_{Zr}=1,0%, à T=450°C. 134

Fig. V.4 : évolutions des densités de précipités prédites par la dynamique d'amas et par Monte Carlo Cinétique pour une concentration atomique X^0_{Zr} allant de 0,4% à 1,0%. 135

Fig. V.5 : comparaison des distributions d'amas en dynamique d'amas et en Monte Carlo Cinétique pour le système AlZr(1%), à 450°C. 136

Fig. V.6 : cinétiques de précipitation du système AlZr(1%) pour diverses températures. Les tailles barrières à 450°C, 500°C et 550°C valent respectivement 7, 9 et 14. 137

Fig. V.7 : évolution de la densité de précipités d'un alliage AlZr(3%) à 600°C. 138

Fig. V.8 : cinétiques de précipitation prédites par la dynamique d'amas et par Monte Carlo Cinétique pour X^0_{Sc} allant de 0,3% à 1,25%, à 450°C. 139

Fig. V.9 : schéma du principe de fonctionnement de l'algorithme ternaire 142

Fig. V.10 : énergies libres de formation des amas de stoechiométrie $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ pour 3 des 5 concentrations initiales d'alliages (en Joule). 149

Fig. V.11a-e : cinétiques de précipitation dans des alliages ternaires AlZrSc de diverses compositions, à 450°C. 154

Fig. V.12 : évolutions des fractions de zirconium et de scandium au sein de la solution solide pour une simulation sur le système 'X^0_{Zr}=0,5% et X^0_{Sc}=0,1%' à 450°C en dynamique d'amas 155

Fig. V.13 : photographies de la distribution d'amas au cours d'une simulation de recuit à 450°C pour le système X^0_{Zr}=0,5% et X^0_{Sc}=0,1%. 157

Fig. V.14 : échange de soluté entre classe d'amas adjacente. 161

Fig. A.1 : montée en température. 178

Fig. A.2 : distribution de précipités après un recuit de 64 heures. 179

Fig. A.3 : distribution de précipités après un recuit de 128 heures. 179

Fig. A.4 : distribution de précipités après un recuit de 256 heures. 179

Fig. A.5 : distribution de précipités après un recuit de 8 heures. 180

Fig. A.6 : distribution de précipités après un recuit de 16 heures. 180

Fig. A.7 : distribution de précipités après un recuit de 32 heures. 180

Fig. A.8 : distribution de précipités après un recuit de 64 heures. 180

Fig. A.9 : distribution de précipités après un recuit de 128 heures. 181

Fig. A.10 : distribution de précipités après un recuit de 256 heures 181

Fig. B.1 : schéma explicatif du principe de calcul du contraste dans la théorie de [Ashby and Brown, 1963] 184

Eq. B.1 : équations permettant de décrire l'évolution des intensités transmises et diffractées d'un faisceau d'électrons traversant un champ de déformation $\vec{u}(r)$. 184

Fig. B.2 : exemple d'ajustement d'un profil d'intensité expérimental. Le précipité de la figure a est issu d'un alliage ternaire AlZrSc à basse teneur en silicium recuit à 475°C avec une montée en température de 10°C par minute. La durée totale du traitement est de 4 heures. 185

Fig. B.3 : a) image en champ clair du précipité n°2 et b) comparaison des profils d'intensité. 187

Fig. B.4 : a) image en champ clair du précipité n°3 et b) comparaison des profils d'intensité. 188

Fig. C.1 : représentation graphique de la force motrice de germination dans le cas d'un système binaire. 189

Fig. D.1 : évolution du courant de germination en dynamique d'amas calculé pour diverses tailles barrières au cours du temps lors d'une simulation sur le système AlZr à 450°C à fraction de monomères constante égale à 0,7%. 194

Fig. D.2 : évolution des courants de germination stationnaires avec la sursaturation à diverses températures pour le système AlZr.....195

Fig. D.3 : évolution des courants stationnaires avec la concentration de monomères à 450°C pour le système AlZr. 196

Liste des tableaux

Tab. I.1 : énergies effectives de paires de premiers et seconds voisins non nulles calculées par [Clouet et al., 2004]. 16

Tab. I.2 : composition chimique des principaux éléments dans les six alliages étudiés. 21

Tab. II.1 : limites de solubilité, fractions précipitées théoriques et maximales à 400°C et 450°C pour les divers alliages étudiés. 40

Tab. II.2 : résultats secondaires issus de l'ajustement des résultats de diffusion centrale : écart type moyen des distributions lognormales, épaisseur moyenne de la couronne (définie en pourcentage du rayon des précipités) et pourcentage moyen de zirconium au sein de la couronne. 54

Tab. II.3 : résultats secondaires issus de l'ajustement des résultats de diffusion centrale : écart type moyen des distributions lognormales, épaisseur moyenne de la couronne (définie en pourcentage du rayon des précipités) et pourcentage moyen de zirconium au sein de la couronne. 56

Tab. III.1 : énergie libre d'interface déduite des ajustements par un polynôme d'approximation capillaire des valeurs d'énergie libre des amas $L1_2$ Al_3Zr à 450°C calculées par la méthode de [Perini *et al.*]. 76

Tab. IV.1 : données d'entrée de la dynamique d'amas et de MultiPreci à 500°C. 110

Tab. IV.2 : données d'entrée des simulations de Monte Carlo cinétique, de la dynamique d'amas et de MultiPreci. 116

Tab. V.1 : tailles barrières utilisées à 450°C pour le système AlZr pour la définition des grandeurs moyennes en dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique. 133

Introduction générale

La précipitation

La première observation expérimentale d'une transition de phase est attribuée à [Fahrenheit, 1724] qui caractérisa le retard à la solidification de l'eau portée à une température inférieure à 0 °C ; phénomène qui engendra, bien des années après, le drame du lac Ladoga[1]. [Gibbs] a ensuite formalisé le concept de stabilité thermodynamique de phase qui permet de distinguer deux types de perturbations : les fluctuations délocalisées se produisant dans un système totalement instable et qui conduisent à une diminution spontanée de l'énergie libre du système et les fluctuations localisées n'affectant qu'une partie des particules qui correspondent à un système métastable et conduisent à une augmentation de l'énergie libre du système tant que ces fluctuations n'atteignent pas une certaine criticité au-delà de laquelle l'énergie libre du système diminue à nouveau. Ce second type de fluctuations est à l'origine de la précipitation qui consiste en la formation de petites particules d'hétérophase dans un milieu donné par un mécanisme dit de germination.

---

[1] Malaparte, écrivain italien, raconte la mort dramatique d'un millier de chevaux russes dans les glaces du lac Ladoga, pendant l'hiver 1942. Pour échapper à un feu de forêt provoqué par les bombardements aériens, les chevaux se précipitent dans le lac. Malgré la vague de froid récemment arrivée, l'eau est encore liquide. Pendant que les chevaux, la tête tendue hors de l'eau, nagent vers l'autre rive, il se fait un grand bruit. L'eau gèle subitement, enfermant les bêtes dans une gangue de glace.

La précipitation est un phénomène largement utilisé dans l'industrie car elle contribue au durcissement structural des alliages métalliques et améliore quantité d'autres propriétés telles que le pouvoir anti-recristallisant et la résistance à l'adoucissement mais aussi la formabilité, etc. L'optimisation de ces propriétés passe inévitablement par une connaissance très précise de l'état de précipitation au cours des divers traitements thermiques que subissent les matériaux.

Contexte de l'étude

La prédiction des cinétiques de précipitation est donc un problème qui suscite encore aujourd'hui l'intérêt des industriels et notamment les producteurs d'aciers et d'aluminium car, de la qualité du traitement thermique et des propriétés du matériau, dépend sa valeur ajoutée. Il existe deux grandes classes de modèles prédictifs. Ceux utilisant l'accumulation, au fil des années, de données expérimentales et d'études en tout genre, tels que les algorithmes génétiques, permettent de prédire, avec une précision relativement bonne, le comportement d'un système dans des conditions proches de celles contenues dans les bases de données. Mais cette dernière restriction montre les limites de cette approche, il existe une telle variété de nuances de matériaux et de traitements thermiques possibles que ce type d'outil demande une quantité de données expérimentales non disponible actuellement. La seconde classe est constituée d'outils 'à base physique' s'appuyant sur la compréhension des phénomènes de précipitation ; elles-mêmes résultant d'observations expérimentales ciblées et du développement de modèles physiques et d'outils de simulation numériques.

Un contrat de programme de recherche sur la précipitation (C.P.R. Précipitation) a été mis en place afin de fédérer les compétences existantes en France dans ce domaine. Il regroupe à la fois des laboratoires publics tels que le CEA à Saclay, le GEMPPM à Lyon, le GPM à Rouen, le LEM à Châtillon, le L2MP à Marseille et le LTPCM à Grenoble. Il est financé par le CRV-Alcan à Voreppe, l'IRSID-Arcelor près de Metz, le CEA et le CNRS. L'objectif du CPR est simple : améliorer la connaissance des phénomènes de précipitation dans les aciers et les alliages d'aluminium à

partir de caractérisations expérimentales utilisant les techniques les plus modernes : sonde atomique tomographique, microscopie électronique à haute résolution, nano-analyse, diffusion centrale ; et par le développement d'outils de simulation allant de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique : simulations Monte Carlo, champs de phases, dynamique d'amas et modèles basés sur la théorie classique de la germination.

Ce travail de thèse, principalement axé sur la modélisation en dynamique d'amas, traduit la volonté du 'C.P.R. Précipitation' d'aboutir à un outil final 'multi-échelle' capable de décrire correctement l'ensemble des cinétiques de germination, croissance, coalescence de la précipitation dans des temps raisonnables. La modélisation en dynamique d'amas est, en effet, réalisée à une échelle intermédiaire permettant théoriquement de réaliser la jonction entre les modèles atomistiques comme Monte Carlo et les modèles macroscopiques. Le travail de DEA réalisé par Vincent Gaffard a permis, dans un premier temps, de cibler les problèmes et d'obtenir une vue d'ensemble des possibilités offertes par cette technique.

Structure du manuscrit

Ce manuscrit a été réalisé avec la constante volonté de montrer comment obtenir des domaines d'accord entre les divers outils de modélisation, sans toutefois fermer les yeux sur leurs désaccords. Deux alliages ont été abordés au cours de ce travail. Le premier, riche en fer, présente l'intérêt de la simplicité : il s'agit du système fer-cuivre ayant tendance à la démixtion avec formation d'une phase précipitée de cuivre pur. Le second est un système à base aluminium ayant tendance à la mise en ordre avec précipitation d'un composé défini Al_3X : il s'agit du système aluminium-zirconium-scandium.

Le système fer-cuivre a été caractérisé expérimentalement au sein du 'CPR Précipitation' par [Perrard, 2004] qui a également réalisé une modélisation à l'échelle macroscopique lui permettant de reproduire correctement ses résultats expérimentaux. Ce système n'a donc servi, au cours de ce travail, que de support pour la comparaison de divers outils de modélisation et de simulation.

Le système AlZrSc a, quant à lui, déjà fait l'objet d'une modélisation et de simulations à l'échelle atomique par [Clouet et al., 2004] toujours au sein du CPR. Une partie du travail présenté dans ce manuscrit concerne donc la caractérisation expérimentale de cet alliage qui a permis d'obtenir des informations aussi bien qualitatives que quantitatives sur la précipitation des composés $Al_3Zr_XSc_{1-X}$. Ce système a également fait l'objet d'une comparaison entre les simulations de Monte Carlo et de dynamique d'amas.

Le plan de ce manuscrit est le suivant :

- Le chapitre I consiste en une revue bibliographique sur les alliages FeCu et AlZrSc ; ainsi que des techniques expérimentales de diffusion centrale et de microscopie électronique, telles qu'elles ont été utilisées au cours de ce travail.
- Le chapitre II contient l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur le système AlZrSc en diffusion centrale des rayons X et en microscopie électronique.
- Le chapitre III présente la dynamique d'amas telle qu'elle a été conçue et utilisée au cours de ce travail, les modèles cinétiques et thermodynamiques qui ont permis de définir ses coefficients d'échange. Une présentation des autres outils de simulation auxquels la dynamique d'amas a été comparée est également réalisée.
- Le chapitre IV, s'appuyant sur le système fer-cuivre, débute par une comparaison de la dynamique d'amas avec la théorie classique de la germination et la théorie [LSW] ; puis avec MultiPreci, un modèle macroscopique 'par classes' développé par l'IRSID-Arcelor. Il s'achève par une comparaison entre la dynamique d'amas, MultiPreci et des simulations de Monte Carlo Cinétique.
- Le chapitre V, s'appuyant sur le système aluminium-zirconium-scandium, présente une comparaison de la dynamique d'amas avec les simulations de Monte Carlo réalisées au CEA Saclay sur les systèmes binaires AlZr et AlSc. Une modélisation en dynamique d'amas de la précipitation dans l'alliage ter-

naire AlZrSc des composés non stoechiométriques $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ est ensuite présentée dont les résultats de simulations originaux sont à nouveau comparés à ceux de Monte Carlo Cinétique.

Chapitre I. Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux étudiés et des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse. Le système fer-cuivre a servi de support physique à une comparaison entre la théorie classique de la germination et les techniques de dynamique d'amas et de Monte Carlo cinétique, et fait donc l'objet d'une brève revue bibliographique afin de mieux cerner les mécanismes de précipitation au sein de ce système.

Une revue détaillée des alliages d'aluminium contenant du zirconium et du scandium est ensuite présentée. En effet, ces systèmes ont fait l'objet, au cours de ce travail, d'une caractérisation expérimentale ayant permis de décrire qualitativement la précipitation des composés $L1_2$ $Al_3Zr_XSc_{1-X}$, leur morphologie, etc. mais également de suivre au cours du temps des cinétiques de précipitation grâce à un couplage des techniques de diffusion centrale et de microscopie électronique en transmission et donc de recueillir un nombre important de données quantitatives pouvant servir pour la validation des différents modèles. Ces alliages ont également servi de support à des comparaisons entre la dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique, qui ont abouti à l'ébauche d'un algorithme de dynamique d'amas permettant de simuler la précipitation de composés $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ non stoechiométriques.

Les techniques de caractérisation en microscopie électronique en transmission et de diffusion des rayons X aux petits angles telles qu'elles ont été utilisées lors de l'étude expérimentale sont donc également présentées dans ce chapitre.

I.1 Le système fer-cuivre

Le système fer-cuivre n'a pas fait l'objet d'étude expérimentale durant ce travail, il a simplement servi de 'support physique' à la comparaison entre des simulations de dynamique d'amas, de Monte-Carlo et de MultiPreci, afin de déterminer des domaines d'accord entre les différentes modélisations sous-jacentes de ces outils. Cette partie se limite donc à une étude très brève du système réel dont les caractéristiques physiques (concentration d'équilibre, coefficient de diffusion, énergie libre d'interface) ont servi pour le paramétrage des diverses simulations.

I.1.1 Données

De nombreux travaux ont été publiés sur le système fer-cuivre. Nous pouvons distinguer deux raisons principales à cet intérêt : tout d'abord parce que le cuivre, peu miscible dans la ferrite, forme lors de revenus à basse température, des précipités qui peuvent avoir un effet de durcissement structural et augmenter la résistance à la recristallisation du matériau ; propriété très recherchée dans l'industrie automobile par exemple. En parallèle, le cuivre présent dans les aciers utilisés pour les cuves des réacteurs nucléaires joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de fragilisation sous irradiation. Fonctionnant à des températures proches de 300°C, les cuves sont exposées à de faibles flux de neutrons qui créent des défauts ponctuels au sein des matériaux. Ces défauts participent au transport d'espèces comme le cuivre favorisant ainsi les phénomènes de ségrégation et de précipitation qui fragilisent progressivement les matériaux [Mathon, 1995; Mathon et al., 1997].

Structure et diagramme de phase

Le diagramme de phases du côté riche en fer (Fig. I.1) montre la faible miscibilité du cuivre dont la solubilité maximale est de 2,1%^{pds} au palier eutectoïde (857°C) soit encore 1,8%^{at}. Les différentes mesures expérimentales regroupées par [Salje and Feller-Kniepmeier, 1977] montrent que la solubilité est bien connue au dessus de 690°C mais relativement peu à basse température. En dessous de la température de Curie (T=759°C), l'état ferromagnétique de la ferrite influence visiblement la solubilité

qui ne peut plus être décrite par la même fonction de la température que pour le domaine paramagnétique. [Mathon, 1995] et [Perrard, 2004] affirment que l'extrapolation aux basses températures des données expérimentales du domaine paramagnétique (≈0,032%^{pds} soit 0,028%^{at} à 500°C) sous-estime la valeur réelle de la solubilité dans le domaine ferromagnétique qui serait plus proche de 0,10%^{pds} à 500°C. Le volume atomique associé à la structure cc de la ferrite est de 1,18x10^{-29} m^3, la phase cubique centrée du cuivre est supposée avoir le même volume atomique.

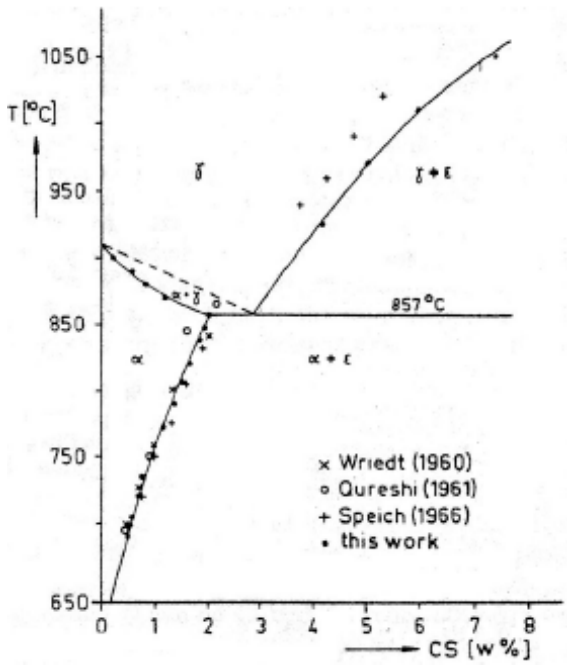


Fig. I.1 : diagramme de phases du système fer-cuivre côté riche en fer réalisés par [Salje and Feller-Kniepmeier, 1977].

759-857°C : ferrite paramagnétique (Eq. I.1a) :

$$[Cu]^{at} = \exp\left(-\frac{7716}{T} + 2{,}827\right) \text{ soit}$$

$$[Cu]^{pds} = \exp\left(-\frac{7716}{T} + 2{,}945\right)$$

690-759°C : ferrite ferromagnétique (Eq. I.1b) :

$$[Cu]^{at} = \exp\left(-\frac{10654}{T} + 5{,}627\right) \text{ soit}$$

$$[Cu]^{pds} = \exp\left(-\frac{10654}{T} + 5{,}745\right)$$

Structure cc de la ferrite :

a=2,86 Å

Diffusion du cuivre dans la ferrite

Le coefficient de diffusion du cuivre dans le fer a été mesuré par [Salje and Feller-Kniepmeier, 1977] dans le domaine de températures 690-1050°C. Dans la ferrite paramagnétique, ces données ont pu être ajustées par une loi d'Arrhenius. (Eq. I.2a).

En dessous du point de Curie, les propriétés magnétiques de la ferrite ralentissent la diffusion du cuivre et l'extrapolation de la loi d'activation déduite du domaine paramagnétique conduit à une surestimation du coefficient de diffusion. Il est cependant possible d'utiliser une formule approchée (Eq. I.2b, [Salje and Feller-Kniepmeier, 1977]).

$$T \geq 690°C, D_{\alpha,p}\left(m^2.s^{-1}\right) = 0{,}3\exp\left(-\frac{34120}{T}\right) \quad \text{(I.2a)}$$

$$T < 690°C, D_{\alpha,f} \approx 0{,}55 D_{\alpha,p} \quad \text{(I.2b)}$$

Énergie d'interface

L'énergie d'interface cuivre/ferrite intervient dans les modèles utilisant l'approximation capillaire pour décrire la germination de la précipitation du cuivre. [Kampmann and Wagner, 1986] trouvent qu'une énergie libre d'interface cohérente de 270 mJ.m^{-2} permet à leurs simulations de reproduire correctement leurs données expérimentales. [Mathon, 1995] et [Perrard, 2004] utilisent des énergies relativement plus élevées, respectivement 380 mJ.m^{-2} et 400 mJ.m^{-2}.

I.1.2 Précipitation du cuivre dans la ferrite

La séquence de précipitation du cuivre est largement documentée dans la littérature. Nous retiendrons qu'elle commence par la formation de 'zones' cubiques centrées cohérentes avec la matrice, riches en cuivre et croissant sous la forme de sphères lors d'une étape de 'pré-précipitation'. Ces amas sont responsables du durcissement structural du matériau [Pizzini et al., 1990]. La véritable cinétique de précipitation du cuivre correspond à la transformation en structure cubique faces centrées de ces zones. Cette transition s'effectue grâce au passage par une phase intermédiaire appelée 9R, de structure proche de la structure cfc finale [Othen et al., 1991].

Les données expérimentales sur la précipitation lors de recuits isothermes 'classiques' (sans irradiation) sont nombreuses : [Goodman et al., 1973a, b; Kampmann and Wagner, 1986; Mathon, 1995; Pareige, 1994] ont, par diverses méthodes, caractérisé la précipitation en mesurant par exemple l'évolution du rayon moyen, de la

fraction précipitée ou de la densité de précipités au cours de cinétiques isothermes. Plus récemment [Perrard, 2004] a caractérisé avec précision plusieurs cinétiques de précipitation in-situ en diffusion centrale des rayons X dans des alliages plus ou moins déformés.

I.2 Le système aluminium-zirconium-scandium

Les éléments de transition comme le chrome, le manganèse, le scandium ou le zirconium sont généralement caractérisés par une très faible solubilité dans l'aluminium et une tendance très marquée à la mise en ordre. Lorsqu'ils sont ajoutés en faible quantité, ils améliorent sensiblement, après recuit, certaines propriétés comme la résistance à la recristallisation et dans une moindre mesure la dureté [Sugamata et al., 2004]. Ces changements de caractéristiques à l'échelle macroscopique sont dus à la précipitation de fines particules de composés intermétalliques. Le scandium par exemple, le plus léger de tous les éléments de transition, forme de petits amas sphériques Al_3Sc de structure $L1_2$, parfaitement cohérents avec la matrice d'aluminium jusqu'à des diamètres de 20 nanomètres [Iwamura and Miura, 2004]. La stabilité de ces précipités peut, par ailleurs, être améliorée par ajout de zirconium ; cet effet ayant été largement caractérisé au cours de ce travail.

Les systèmes binaires AlZr et AlSc ainsi que le système ternaire AlZrSc sont, dans ce travail, au cœur d'une étude comparative entre les cinétiques de précipitation simulées en dynamique d'amas et par Monte Carlo cinétique. Ce paragraphe s'attache tout d'abord à détailler les diverses grandeurs d'entrée de ces outils de simulation. Une étude expérimentale a également été menée sur ces systèmes afin de récolter un maximum de données qualitatives et quantitatives sur la précipitation homogène des phases de structure $L1_2$ Al_3Zr, Al_3Sc et $Al_3Zr_xSc_{1-x}$. Une synthèse des données expérimentales de la littérature sur ces systèmes est présentée ainsi qu'une description des alliages étudiés.

I.2.1 Données sur les systèmes AlZrSc

Cette partie regroupe les informations sur la structure des précipités pouvant se former dans les alliages d'aluminium contenant du zirconium et du scandium, les diagrammes de phases, la modélisation des énergies de paires effectuée par [Clouet et al., 2004], les énergies libres d'interface ainsi que les coefficients de diffusion des espèces.

Structures

Le scandium forme dans l'aluminium des précipités de phase $L1_2$ Al_3Sc (Fig. I.2), structure basée sur la maille cfc de l'aluminium, cubique simple où les atomes de soluté sont placés sur l'un des quatre sous-réseaux cubiques de la structure cfc. Le volume atomique associé à la maille cfc de l'aluminium est de $1{,}64 \times 10^{-29}$ m^3. Dans le cas du scandium, la phase $L1_2$ est la phase stable.

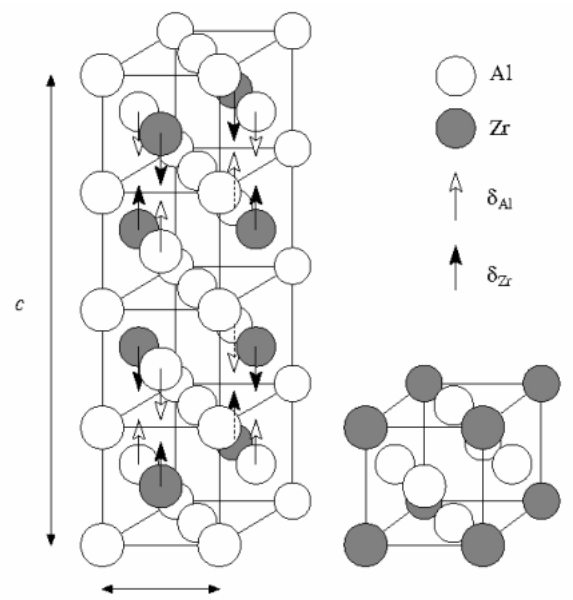


Fig. I.2 : structure DO23 (à gauche) et L12 (à droite) du composé Al_3X.

Structure $L1_2$:

Al_3Zr : a=4,093 Å

Al_3Sc : a=4,105 Å

Structure DO_{23} d'Al_3Zr :

a=4,001 Å

c=17,2443 Å

Matrice cfc de l'aluminium pur :

a=4,032 Å

Le système aluminium-zirconium est parmi l'un des plus complexe avec pas moins d'une dizaine de phases intermédiaires [Alatalo et al., 1998]. Dans la gamme de composition étudiée, le zirconium peut précipiter sous deux formes de même

stœchiométrie Al_3Zr : les structures DO_{23} et $L1_2$ (Fig. I.2). La structure DO_{23}, tétragonale centrée basée sur la maille cfc de l'aluminium avec 8 atomes de zirconium par maille élémentaire est la phase stable. La structure $L1_2$ est la phase métastable responsable des propriétés anti-recristallisantes. L'écart paramétrique entre les structures $L1_2$ Al_3Zr et Al_3Sc et la phase cfc est très faible : $2{,}5 \times 10^{-2}$% d'après [Mondolfo, 1976] pour la phase Al_3Zr et 1,4% d'après [Iwamura and Miura, 2004] pour la phase Al_3Sc. Une partie du travail de microscopie électronique présentée dans ce travail concerne la détermination de l'écart paramétrique des précipités $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ observés dans les échantillons d'alliage ternaire.

[Yelagin et al., 1985] et [Toropova et al., 1990] ont montré que lors de revenus isothermes sur des alliages AlZrSc, des précipités de stœchiométrie $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ et de structure $L1_2$ se formaient. La quantité de zirconium mesurée dans ces précipités ne dépasse pas 50% de la quantité totale de soluté. Ils ont également mis en évidence la présence de précipités mixtes (Zr, Sc) de phase DO_{23} qui se seraient formés par substitution d'une partie des atomes de zirconium de la phase stable par du scandium (au maximum 20% des atomes de zirconium).

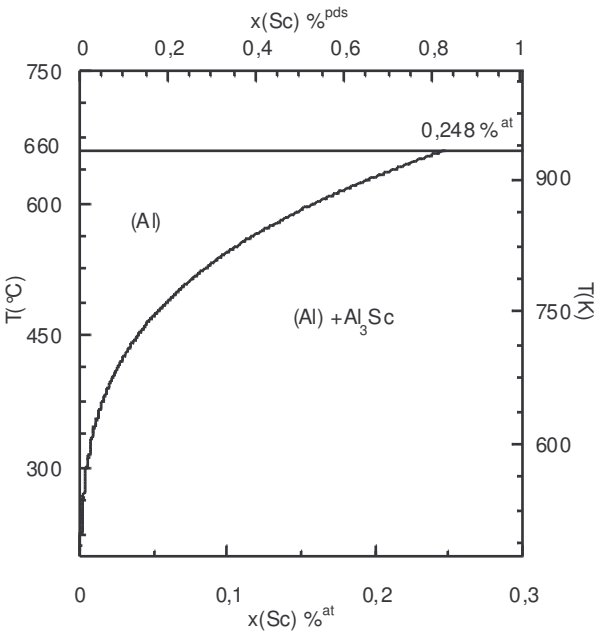
Diagrammes de phases

Système AlSc

La limite de solubilité du scandium dans le système binaire AlSc a été modélisée par [Murray, 1998] (Eq. I.3, Fig. I.3) à partir des mesures expérimentales réalisées par [Willey, 1971] et [Fujikawa et al., 1979; Jo and Fujikawa, 1993]. Celle-ci s'avère relativement basse, ne dépassant pas 0,25% au palier eutectique (T=660°C).

Système AlZr

Si la solubilité de la phase stable DO_{23} du zirconium est connue grâce à [Phillips, 1959] (Eq. I.4a), en revanche la limite de la phase métastable semble sujette à discussion. Elle a été évaluée par [Saunders, 1989; Saunders and Rivlin, 1986] à $0{,}3\%^{at}$ à la température du péritectique (660,8°C), à 0,21% par [Murray et al., 1992] et plus récemment par [Clouet et al., 2004] à 0,275% ; aucune des trois valeurs n'étant vraiment infirmée ou confirmée par les diverses mesures expérimentales.



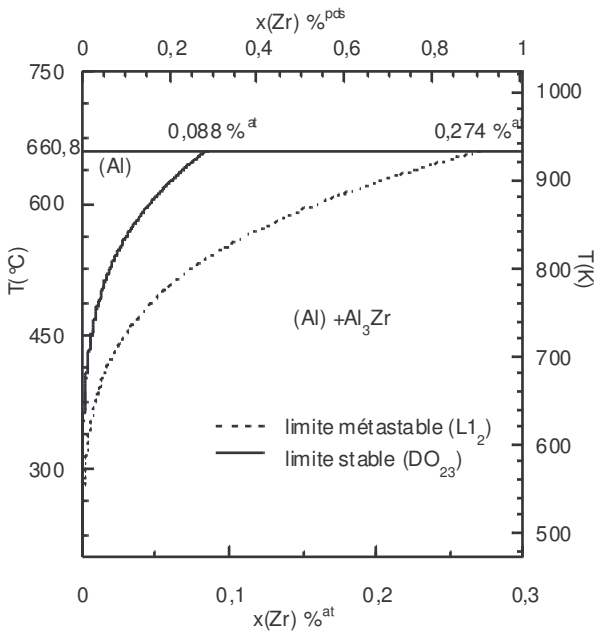
Limite stable $L1_2$ (Eq. I.3) :

$$[Sc]^{\%at} = \exp\left(\frac{-5912{,}9}{T} + 4{,}9378\right)$$

soit

$$[Sc]^{\%pds} = \exp\left(\frac{-5907{,}7}{T} + 5{,}4412\right)$$

Fig. I.3 : diagramme de phases partiel du système aluminium-scandium du côté riche en aluminium [Murray, 1998].



Limite stable DO_{23} (Eq. I.4a) :

$$[Zr]^{\%at} = \exp\left(\frac{-8286{,}8}{T} + 6{,}4139\right)$$

soit

$$[Zr]^{\%pds} = \exp\left(\frac{-8272{,}8}{T} + 7{,}622\right)$$

Limite métastable $L1_2$ (Eq. I.4b) :

$$[Zr]^{at} = \exp\left(\frac{-7200{,}0}{T} + 1{,}8087\right) \text{ soit}$$

$$[Zr]^{\%pds} = \exp\left(\frac{-7177{,}7}{T} + 7{,}602\right)$$

Fig. I.4 : diagramme de phases partiel du système aluminium-zirconium du côté riche en aluminium [Clouet et al., 2002].

Les simulations Monte Carlo auxquelles celles de dynamique d'amas ont été comparées au cours de cette étude ont été réalisées par [Clouet et al., 2004]. Par conséquent, le paramétrage énergétique et cinétique des grandeurs d'entrée pour la dynamique d'amas a été réalisé avec des énergies de liaison en cohérence avec la valeur de solubilité métastable calculée par ce même auteur (Eq. I.4b, Fig. I.4).

Système AlZrSc

Les sections isothermes du diagramme de phases du système ternaire évaluées expérimentalement par [Toporova et al., 1998] à 550 °C et 600 °C (Fig. I.5a) montrent qu'il existe deux domaines diphasés : le premier correspond à l'équilibre entre la phase $L1_2$ riche en scandium et la solution solide ; le second, plus réduit, correspond à l'équilibre entre la phase DO_{23} très riche en zirconium et la solution solide.

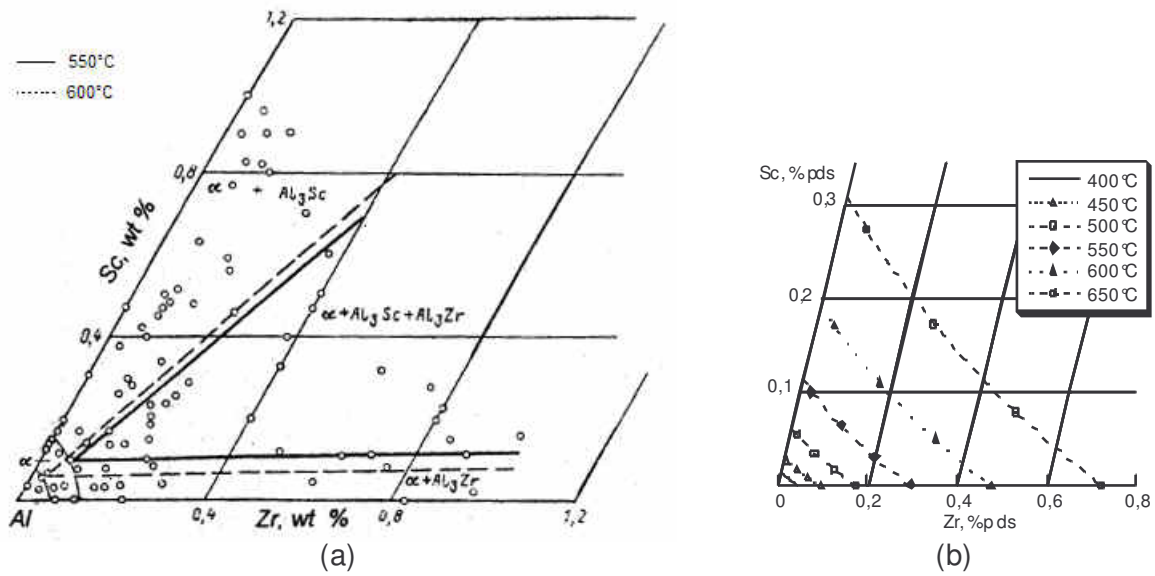


Fig. I.5 : a) : sections isothermes à 550 °C et 600 °C du diagramme de phases du système AlZrSc côté riche en aluminium [Toporova et al., 1998]. b) : limites de solubilité de la phase $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ de la structure $L1_2$ pour diverses températures calculées par J. N. Barbier (LTPCM) à l'aide d'un modèle de Bragg-Williams à partir du paramétrage de [Clouet et al., 2004].

Entre ces deux domaines, les deux phases DO_{23} et $L1_2$ coexistent avec la solution solide. Des calculs de solubilité de la phase $L1_2$ ont également été réalisés par J. N.

Barbier (LTPCM), à l'aide d'un modèle de Bragg-Williams, pour diverses températures comprises entre 400 et 650°C à partir des énergies d'interaction paramétrées par [Clouet et al., 2004] (Fig. I.5b). Cette limite correspond à la phase stable pour la partie riche en scandium et à la phase métastable pour le reste du diagramme. Les solubilités des systèmes binaires AlZr et AlSc ainsi calculées sont en bon accord avec les calculs de [Clouet et al., 2004] mais sont légèrement supérieures, côté scandium, aux solubilités déterminées expérimentalement par [Toporova et al., 1998].

Énergies de liaison

Le tableau I.1 présente les interactions de paire de premiers et seconds voisins calculées par [Clouet et al., 2004] à partir des diagrammes de phases. La dépendance en température des énergies permet de reproduire les diverses limites de solubilité stables et métastables des phases Al_3X. Les énergies de seconds voisins Al-Zr et Al-Sc sont très proches et l'énergie de liaison Zr-Sc est quasi-nulle. Cette particularité s'est avérée très intéressante lors de la modélisation en dynamique d'amas du système ternaire AlZrSc, notamment pour l'évaluation de l'énergie libre des amas $Al_3Zr_XSc_{1-X}$.

Énergies de liaison	*eV*	*Joule*
$\varepsilon^{(1)}$(Al-Al)	-0,560	$-8{,}960\times10^{-20}$
$\varepsilon^{(1)}$(Al-Zr)	$-0{,}979+24{,}4\times10^{-6}T$	$-1{,}566\times10^{-19}+3{,}904\times10^{-24}T$
$\varepsilon^{(1)}$(Al-Sc)	$-0{,}759+21{,}0\times10^{-6}T$	$+1{,}214\times10^{-19}+3{,}360\times10^{-24}T$
$\varepsilon^{(1)}$(Zr-Zr)	-1,045	$-1{,}67\times10^{-19}$
$\varepsilon^{(1)}$(Sc-Sc)	-0,650	$-1{,}04\times10^{-19}$
$\varepsilon^{(2)}$(Al-Zr)	$+0{,}101-22{,}3\times10^{-6}T$	$+1{,}616\times10^{-20}-3{,}568\times10^{-24}T$
$\varepsilon^{(2)}$(Al-Sc)	$+0{,}113-33{,}4\times10^{-6}T$	$+1{,}808\times10^{-20}-5{,}344\times10^{-24}T$
$\varepsilon^{(2)}$(Sc-Zr)	-0,003	$+4{,}800\times10^{-22}$

Tab. I.1 : énergies effectives de paires de premiers et seconds voisins non nulles calculées par [Clouet et al., 2004].

Énergies libres d'interface

La connaissance des énergies libres d'interface entre les précipités $L1_2$ et la solution solide cfc est nécessaire lors de l'utilisation de l'approximation capillaire pour

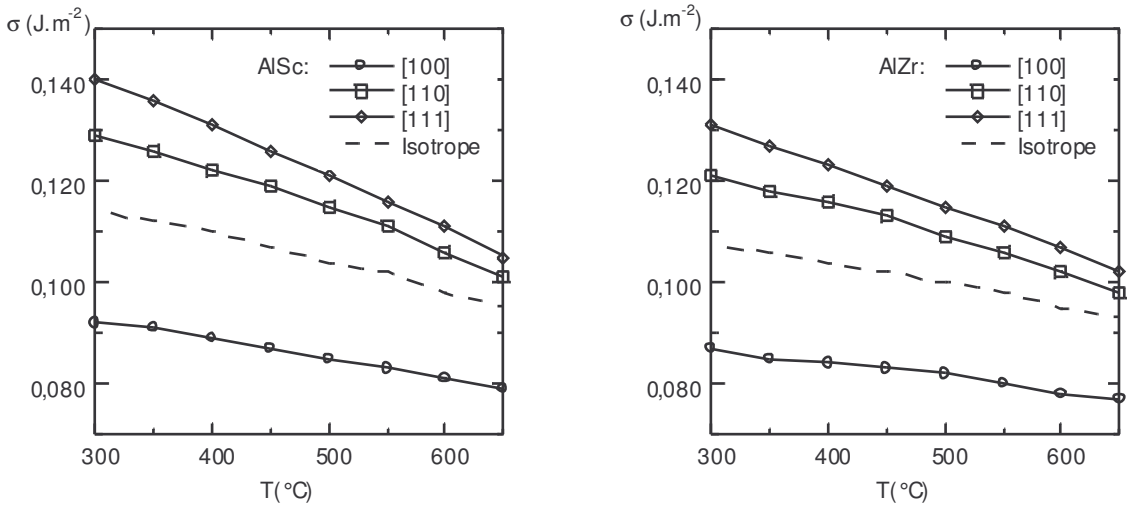
l'évaluation des énergies libres des amas. [Clouet et al., 2004] a calculé à l'aide d'une construction de Wulff [Christian, 1965], les énergies libres d'interface isotrope (Eq. I.5), les énergies d'interface plane des différentes directions ayant été calculées à l'aide d'un modèle de Bragg-Williams (Eq. I.6).

$$\sigma = \left(\frac{1}{4\pi} \left(6\Gamma_{100}\sigma_{100} + 12\Gamma_{110}\sigma_{110} + 8\Gamma_{111}\sigma_{111} \right) \right)^{1/3} \tag{I.5}$$

avec

$$\begin{aligned} \Gamma_{100} &= 4\left(\sigma_{100} - \sqrt{2}\sigma_{110}\right)^2 - 2\left(\sigma_{100} - 2\sqrt{2}\sigma_{110} + \sqrt{3}\sigma_{111}\right)^2 \\ \Gamma_{110} &= 2\sqrt{2}\left(-2\sigma_{100} + 2\sigma_{110}\right)\left(\sqrt{2}\sigma_{110} - \sqrt{3}\sigma_{111}\right) \\ \Gamma_{111} &= \frac{3}{2}\left(\sqrt{3}\left(-\sigma_{100}^2 - 2\sigma_{110}^2 + \sigma_{111}^2\right) + \sigma_{100}\left(4\sqrt{6}\sigma_{110} - 6\sigma_{111}\right)\right) \end{aligned} \tag{I.6}$$

Pour le système aluminium-scandium, les grandeurs évaluées expérimentalement varient entre 53 et 200 mJ.m^{-2} selon les auteurs [Hyland, 1992; Jo and Fujikawa, 1993; Marquis and Seidman, 2001; Novotny and Ardell, 2001], incertitude qui rend la comparaison avec les calculs de [Clouet et al., 2004] délicate (Fig. I.6a).



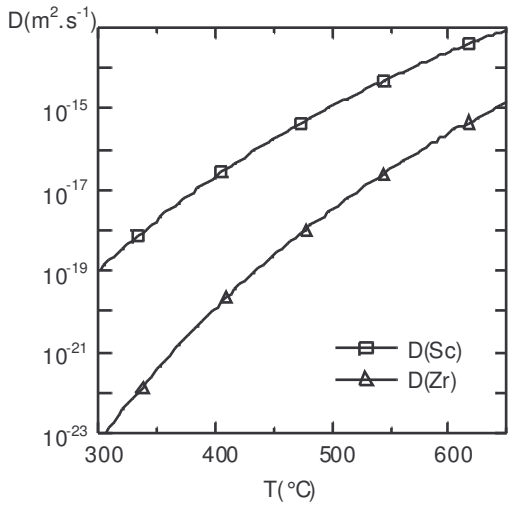
(a) système AlSc (b) système AlZr

Fig. I.6 : évolution des énergies libres d'interface entre la matrice cfc et les précipités de structure L12 en fonction de la température.

[Robson and Prangnell, 2001, 2003] ont déduit de leurs mesures expérimentales, une énergie libre d'interface pour les précipités $L1_2$ Al_3Zr égale à 100 $mJ.m^{-2}$ à 500°C, valeur égale à celle issue des calculs de [Clouet et al., 2004] (Fig. I.6b).

Coefficients de diffusion

Les valeurs des coefficients de diffusion sont issues de données expérimentales : [Bakker et al., 1990; Marumo et al., 1973] pour le zirconium (Eq. I.7a) et [Fujikawa, 1997] pour le scandium (Eq I.7b). Globalement, le scandium diffuse 100 fois plus vite dans l'aluminium que le zirconium (Fig. I.7). Ce rapport très déséquilibré entraîne inévitablement une compétition des chemins thermodynamiques et cinétiques lors des phénomènes de précipitation et rend délicates les prédictions des modèles basés sur des hypothèses de force motrice maximale.



Coefficient de diffusion du zirconium dans l'aluminium (Eq I.7a) :

$$D_{Zr}\left(m^2.s^{-1}\right) = 0{,}0728 \exp\left(-\frac{4{,}016 x 10^{-19}(J)}{k_B T}\right)$$

Coefficient de diffusion du scandium dans l'aluminium (Eq I.7b) :

$$D_{Sc}\left(m^2.s^{-1}\right) = 5{,}31 x 10^{-4} \exp\left(-\frac{2{,}864 x 10^{-19}(J)}{k_B T}\right)$$

Fig. I.7 : évolution des coefficients de diffusion du scandium et du zirconium dans l'aluminium en fonction de la température.

I.2.2 Précipitation dans les alliages aluminium-zirconium-scandium

Aluminium-zirconium

Le zirconium précipite dans l'aluminium sous la forme d'amas sphériques de structure métastable $L1_2$, la phase stable DO_{23} n'étant observée qu'après de longs temps de recuit et pour des alliages suffisamment chargés. Le système AlZr est péritectique : la forte ségrégation du zirconium dans le matériau brut de trempe conduit à une répartition inhomogène des précipités. Dans les zones riches en soluté comme les cœurs de dendrite, [Robson and Prangnell, 2001] et [Liu et al., 2004] ont montré que la germination est principalement homogène. Au bout d'un certain temps, les précipités perdent leur morphologie sphérique, une croissance préférentielle apparaissant dans les directions orthogonales [100] et [011]. Dans les zones plus pauvres en zirconium comme aux abords des joints de grain, la germination est principalement hétérogène : les précipités sphériques sont moins nombreux et organisés en chapelets d'une dizaine de précipités, s'étant probablement formés sur des précipités préexistants ou sur des dislocations. [Nes, 1972] ainsi que [Zedalis and Fine, 1986] affirment que ces chapelets sont préférentiellement orientés suivant la direction [100] de la matrice. Leur étude montre également que les précipités perdent leur cohérence pour des rayons supérieurs à 15 nanomètres.

La transition de la structure métastable $L1_2$ vers la structure stable DO_{23} n'est pas claire. [Zedalis and Fine, 1986] proposent un mécanisme de cisaillement des précipités par une dislocation qui conduirait à la création d'une paroi d'antiphase dont la structure serait proche de DO_{23}. Une modélisation en champ de phases réalisée par [Proville and Finel, 2001] suggère un mécanisme de germination hétérogène de la structure DO_{23} sur les précipités $L1_2$ déjà formés. Aucun de ces modèles n'a pu encore être confirmé ou infirmé expérimentalement.

Aluminium-scandium

Le scandium est l'élément de transition qui donne l'effet durcissant le plus important. Grâce à sa relative facilité de caractérisation expérimentale, ce système a fait l'objet d'un très grand nombre d'études : [Drits et al., 1984a; Drits et al., 1984b; Hyland, 1992; Iwamura and Miura, 2004; Marquis and Seidman, 2001; Robson et al.,

2003]. Elles ont montré que le durcissement par le scandium était dû à une distribution très dense et parfaitement homogène de petits précipités sphériques de structure $L1_2$ ayant pour effet de bloquer les dislocations. Comme pour le zirconium, la germination est homogène pour les systèmes fortement sursaturés ; hétérogène dans le cas contraire. [Marquis and Seidman, 2001] ont montré que les petits précipités présentent un facettage suivant les directions [100], [110] et [111] qui s'atténue pour des tailles plus importantes ; la perte de cohérence se produit pour des précipités dont la taille varie entre 15 et 40 nanomètres de rayon [Iwamura and Miura, 2004].

Ce système se prête également très bien à la modélisation : [Hyland, 1992] affirme que les cinétiques de précipitation peuvent être raisonnablement prédites par la théorie classique de la germination couplée à un modèle de croissance par diffusion et les distributions de tailles observées par [Iwamura and Miura, 2004] sont en bon accord avec la théorie [LSW].

Aluminium-zirconium-scandium

L'alliage ternaire est généralement présenté comme une amélioration de l'alliage binaire aluminium-scandium. En effet, le système conserve toutes les caractéristiques de la précipitation du scandium : une distribution homogène très dense de précipités sphériques de structure $L1_2$ [Sugamata et al., 2004]. Le zirconium a pour effet d'améliorer la stabilité des précipités et de les rendre ainsi moins sensibles à la coalescence. La densité de particules s'en trouve augmentée, ce qui améliore les propriétés durcissantes de l'alliage, son pouvoir anti-recristallisant ainsi que sa résistance à l'adoucissement [Fuller et al., 2003; Røyset and Riddle, 2004].

I.2.3 Alliages étudiés

Trois systèmes ont été étudiés au cours de travail en diffusion centrale et par microscopie électronique en transmission : Al-(0,09%^{pds} Zr), Al-(0,16%^{pds} Sc) et Al-(0,09%^{pds} Zr ; 0,16%^{pds} Sc) ; pour chacun une nuance riche en silicium et une autre pauvre ont été coulées, soient six alliages au total. Les correspondances en pourcentage atomique sont indiquées dans le tableau I.2.

	Si (ppm)	*Fe (ppm)*	*Sc*		*Zr*	
			%pds	*%at*	*%pds*	*%at*
AlZr Bas silicium (**AlZr**)	100	24	-		**0,10**	**0,03**
AlZr Haut silicium (**AlZrSi**)	370	22	-		**0,10**	**0,03**
AlSc Bas silicium (**AlSc**)	100	12	**0,16**	**0,09**	-	
AlSc Haut silicium (**AlScSi**)	380	14	**0,16**	**0.09**	-	
AlZrSc Bas silicium (**AlZrSc**)	109	34	**0,16**	**0,09**	**0,10**	**0,03**
AlZrSc Haut silicium (**AlZrScSi**)	390	36	**0,16**	**0,09**	**0,10**	**0,03**

Tab. I.2 : composition chimique des principaux éléments dans les six alliages étudiés.

Le silicium est connu pour son influence sur la stabilité de la phase stable Al_3Zr qui passe de la structure DO_{23} à une structure DO_{22} grâce à une substitution d'une partie des atomes d'aluminium par du silicium [Nakamura et al., 2004]. En revanche, son influence vis-à-vis de la précipitation de la phase $L1_2$ n'est pas claire. La liaison Zr-Si est connue pour être fortement attractive mais des calculs ab initio [Sigli, 2003] montrent que le silicium tend également à stabiliser la phase $L1_2$. Ces deux effets sont en compétition car la forte attraction Zr-Si stabilise plutôt le zirconium en solution solide. L'influence du silicium sur les cinétiques de précipitation du zirconium et du scandium a donc fait l'objet d'une étude expérimentale au cours de ce travail.

Préparation des échantillons

La figure I.8 résume les principales étapes de la préparation des échantillons. Les alliages ont été préparés par le Centre de Recherche de Voreppe d'Alcan. Des lingots ont été coulés à 695°C, trempés à l'air puis homogénéisés à 630°C durant 360 heures et finalement refroidis à 800°C par minute. Chacun a ensuite subi un traitement de recuit plus ou moins long, à 400 ou 450°C, suivi d'une trempe à l'eau.

Les échantillons ont été prélevés au cœur du lingot afin de limiter les effets de pollution de bord et d'avoir un minimum de dislocations. La montée en température précédent le recuit est réalisée à 600°C par heure avec un ralentissement vers le palier (forme logarithmique) et dure donc environ 30 minutes.

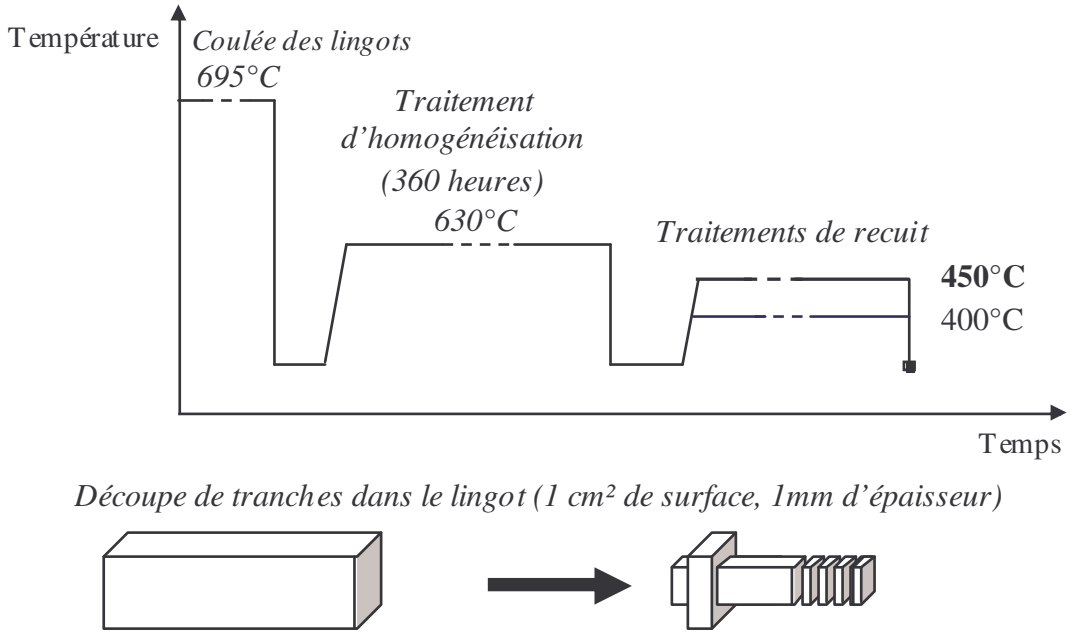


Fig. I.8 : schéma de la préparation des échantillons.

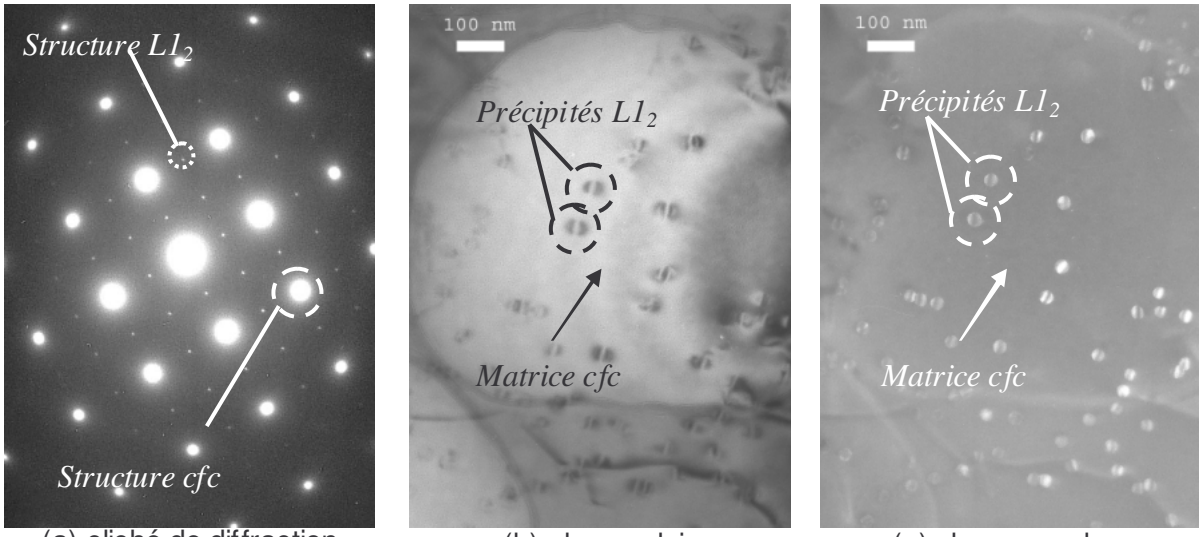
I.3 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est parfaitement adaptée à la caractérisation de la précipitation puisqu'elle permet d'observer des objets de tailles variant de un à quelques centaines de nanomètres. Les toutes premières micrographies ont été réalisées sur un Jeol 200 kV, la majeure partie des observations sur les alliages AlZrSc ayant ensuite été réalisée sur un Jeol 3010 opérant à 300 kV, notamment les clichés ayant permis la détermination de l'écart paramétrique entre la phase $L1_2$ des précipités $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ et la matrice cfc de l'aluminium.

I.3.1 Principe de l'imagerie conventionnelle

Lorsqu'il traverse l'échantillon, une partie du faisceau d'électrons générés par le canon du MET est diffractée. Les caractéristiques de cette diffraction dépendent des conditions locales d'orientation de l'échantillon mais également de sa nature chimi-

que et sa structure cristallographique. Une image contrastée peut être obtenue en ne sélectionnant qu'une partie du signal à l'aide d'un diaphragme. La figure I.9 montre les divers types de micrographies qui peuvent servir à la caractérisation d'un état de précipitation. Le cliché de diffraction (Fig. I.9a) est très utile pour identifier les différentes phases présentes dans l'échantillon. Les fines taches de surstructure sont dues à l'ordre chimique à grande distance des précipités de phase $L1_2$. Les taches intenses proviennent, quant à elles, de la matrice cfc d'aluminium. La sélection du faisceau transmis permet d'obtenir une image dite en 'champ clair' (Fig. I.9b) sur laquelle les parties diffractantes de l'échantillon apparaissent en noir. En champ sombre (Fig. I.9c), avec un seul faisceau diffracté sélectionné, l'image fait apparaître les objets à l'origine de ce faisceau.



(a) cliché de diffraction (b) champ clair (c) champ sombre

Fig. I.9 : exemples de micrographies obtenues pour un alliage ternaire AlZrSc à faible teneur en silicium recuit 16 heures à 450°C.

I.3.2 Préparation des échantillons, imagerie et post-traitements.

La préparation des lames minces a été réalisée en suivant le protocole ci-dessous. Un nettoyage de la surface à l'aide d'un PIPS (Polishing Ion Precision Sys-

tem) juste avant observation permet d'ôter la couche superficielle d'impureté et ainsi d'améliorer la qualité et le contraste des images.

Protocole

Polissage mécanique des échantillons fournis par le CRV-Alcan jusqu'à une épaisseur de 80 à 100 µm. La granulométrie des particules du disque en fin de polissage est de 9 µm.

Polissage électrochimique des échantillons jusqu'à obtenir une surface brillante à l'aide d'un mélange d'acide nitrique (1/3) et de méthanol (2/3). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une température de -25°C et pour une tension de travail de 15V. Cette étape n'est pas obligatoire mais la plupart des échantillons observés ont tout d'abord servi à la caractérisation en diffusion centrale qui nécessite ce polissage.

Poinçonnage de disques de 3 mm de diamètre. Le carottage ne s'est pas révélé adapté aux alliages 'mous' d'aluminium, les échantillons ayant tendance à se déformer durant l'opération et le nettoyage a posteriori de l'adhésif utilisé pour les fixer s'avérant très délicat.

Perçage des lames minces par polissage électrochimique dans les mêmes conditions que précédemment à l'aide d'un appareil de type TENUPOL®.

Imagerie et traitement

Le décompte des précipités est réalisé à partir d'images en champ sombre présentant un meilleur contraste matrice-précipité que les images en champ clair, toutefois encore insuffisant pour permettre un seuillage et un décompte automatique des précipités. Après numérisation des négatifs, commence donc une étape laborieuse consistant à entourer manuellement les précipités sur les micrographies (Fig. I.10). Les particules tronquées en bord d'image ou se superposant n'ont pas été prises en compte. L'utilisation de logiciels comme *ImageTool*[1] permet d'analyser les images : décompte des précipités, calcul du rayon de Feret[2], de l'élongation, etc. Les particules observées étant sphériques, le rayon de Feret permet de les décrire pleinement.

---

[1] ImageTool (http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html) est un gratuiciel.
[2] Rayon de Feret : rayon du disque d'aire égale à celle de la particule projetée considérée.

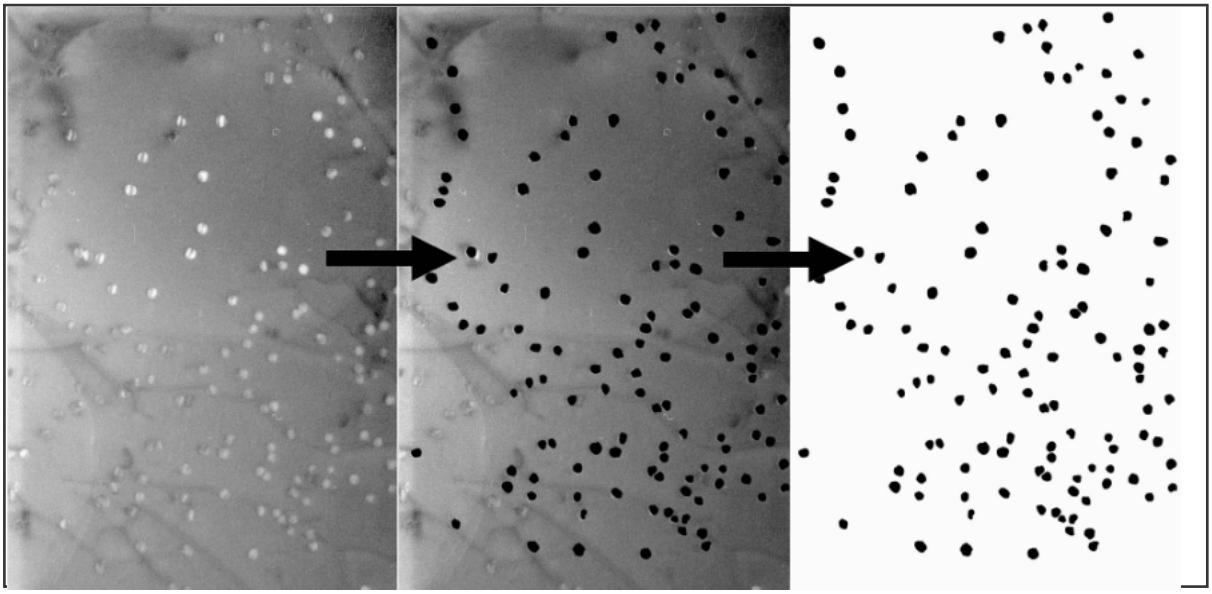


Fig. I.10 : de l'image brute à l'image d'analyse. Micrographie en champ sombre d'un échantillon post mortem AlZrSc recuit 8 heures à 450°C.

I.4 Diffusion centrale des rayons X

La diffusion des rayons X est fonction de la densité électronique du milieu traversé. Lorsqu'ils traversent un milieu de densité électronique hétérogène, les rayons X sont légèrement déviés de leur direction incidente : il s'agit de la diffusion centrale ou aux petits angles. Ce mécanisme est similaire aux phénomènes de périhélie (Fig. I.11) ou de la lumière diffusée par le brouillard.

Fig. I.11 : phénomène de périhélie : le halo est dû à la réflexion des rayons du soleil par des cristaux de glace en suspension dans l'air.

Cette section présente tout d'abord un résumé de la théorie générale dans le cas de la diffusion de sphères dans un matériau puis décrit le cadre dans lequel les expériences ont été réalisées ainsi que la méthodologie de traitement des résultats. La dernière partie introduit le modèle qui a été utilisé pour interpréter les signaux particuliers obtenus pour les précipités $Al_3Zr_XSc_{1-X}$.

I.4.1 Théorie générale

Une présentation générale de la théorie de la diffusion centrale, de ses techniques et applications est disponible dans l'ouvrage '*Small Angle X-Ray Scattering*' par [Glatter and Kratky, 1982]. Une expérience de diffusion centrale consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons X sur un échantillon et à mesurer l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion 2θ. La direction de diffusion est caractérisée par le vecteur de diffusion $\vec{q}$ (Fig. I.12) dont le module est défini par l'équation I.8.

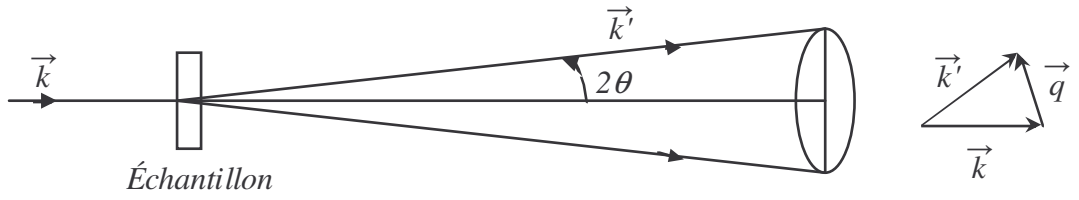


Fig. I.12 : représentation du vecteur de diffusion

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$, λ étant la longueur d'onde des rayons X. (I.8)

Dans le cas d'une diffusion isotrope d'ondes cohérentes, l'amplitude de l'onde radiale diffusée par un électron à une distance r dans une direction $\vec{q}$ est donnée par l'équation I.9.

$$\phi(q) = e^{-iqr}$$ (diffusion élastique) (I.9)

L'amplitude totale est obtenue en sommant les amplitudes diffusées par chaque électron du volume considéré (Eq. I.10).

$$F(q) = \iiint \rho(r)\phi(q)dV$$, ρ étant la fonction de densité électronique. (I.10)

Dans le cas d'une particule sphérique de rayon R_0, de volume $V(R_0)$ et de densité électronique ρ_S homogène incluse dans une matrice de densité ρ_M, l'amplitude diffusée dans la direction $\vec{k}+\vec{q}$ peut se calculer analytiquement (Eq. I.11).

$$F(q, R_0) = (\rho_S - \rho_M)V(R_0)3\frac{\sin(qR_0) - qR_0\cos(qR_0)}{(qR_0)^3} \quad (I.11)$$

L'intensité diffusée est égale au carré du module de l'amplitude :

$$I(q, R_0) = (\rho_S - \rho_M)^2 V(R_0)^2 \left[3\frac{\sin(qR_0) - qR_0\cos(qR_0)}{(qR_0)^3}\right]^2 \quad (I.12)$$

L'expression peut être généralisée à une distribution de particules de tailles différentes. L'intensité totale diffusée est alors égale à la somme des intensités diffusées par chaque sphère, si la densité de particules est suffisamment faible pour que les effets d'interférences entre particules soient négligeables (Eq. I.13).

$$I(q) = \int_0^\infty f(R)I(q,R)dR$$, f(R) étant la fonction de distribution. (I.13)

Intensité intégrée

L'intensité intégrée sur l'ensemble de l'espace réciproque est une constante [Guinier, 1964] représentant le nombre total de sources susceptibles de participer à la diffusion. Dans le cas de la diffusion isotrope d'une distribution de sphères, elle s'écrit suivant l'équation I.14

$$\int_0^\infty I(q)4\pi q^2 dq = 8\pi^3(\rho_S - \rho_M)^2 f_V(1 - f_V), \quad (I.14)$$

f_v étant la fraction volumique précipitée.

Si l'alliage est peu chargé (i.e. f_V<<1), l'aire sous la courbe Iq^2=f(q) est donc une fonction linéaire de la fraction volumique précipitée (Eq. I.15).

$$Q_0 = \int_0^\infty I(q) q^2 dq \approx 2\pi^2 (\rho_S - \rho_M)^2 f_V \quad \text{(I.15)}$$

Loi de Guinier

Pour les faibles valeurs du vecteur de diffusion, un développement en série permet d'aboutir à un comportement asymptotique appelé 'loi de Guinier', valable quelle que soit la forme des particules (Eq. I.16).

$$I(q) = (\rho_S - \rho_M)^2 V^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_G^2}{3}\right) \quad \text{(I.16)}$$

avec R_G, le rayon de Guinier valant $\sqrt{\frac{3}{5}} R_0$ pour une sphère de rayon R_0 (I.17)

R_G, également appelé rayon de giration est défini comme la racine carrée de la moyenne des distances au carré de chaque point de la particule à son centre de gravité, pondérées par sa densité électronique. Il peut, dans le cas d'une distribution de sphère, être relié au rayon moyen des particules (Eq. I.17).

Loi de Porod

Pour les grandes valeurs du vecteur de diffusion, il est possible de montrer que l'intensité suit un comportement asymptotique en q^{-4} appelée loi de Porod (Eq. I.18)

$$I(q) = \frac{K}{q^4} + I_{Laue} \text{ avec } K = \frac{Q_0 S}{\pi V} \quad \text{(I.18)}$$

S et V étant respectivement la surface et le volume des particules, I_{Laue} étant l'intensité diffusée par le soluté restant en solution solide.

I.4.2 Expériences à l'European Synchrotron Radiation Facility

Présentation de la ligne BM2 du Synchrotron de Grenoble

L'ESRF (pour *European Synchrotron Radiation Facility*) dispose d'un flux de rayon X suffisamment important pour qu'un nombre significatif de mesures puisse être réalisé

en un minimum de temps, condition nécessaire à une bonne caractérisation de matériaux évoluant rapidement dans le temps comme lors d'expériences de précipitation in situ. La ligne D2AM (BM02, Fig. I.13), parfaitement rodée à la diffusion aux petits angles, est apparue comme étant la plus adaptée.

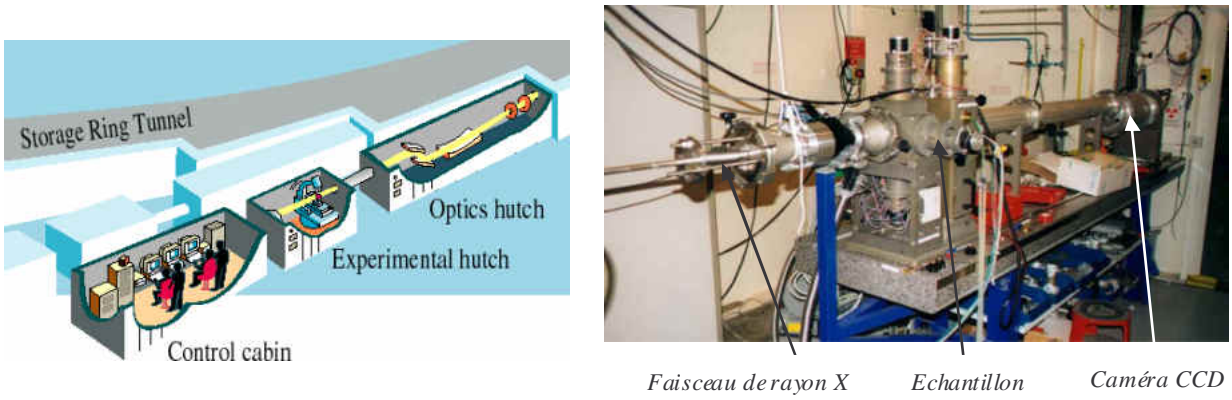


Fig. I.13 : présentation de la ligne D2AM. A gauche : le schéma de composition d'une ligne type de l'ESRF. A droite, le montage expérimental.

Chaque ligne est composée d'une cabine optique contenant l'appareillage permettant de régler le faisceau, d'une cabine expérimentale dans laquelle se trouve le dispositif expérimental (porte échantillon, four, caméra CCD, etc.) et d'une cabine de contrôle et de pilotage à distance des instruments. Le faisceau monochromatique (200x100 µm²) est focalisé au centre de l'échantillon. Deux photomultiplicateurs, placés de part et d'autre de l'échantillon, permettent de calculer sa transmission servant pour la normalisation des intensités lors de la phase de dépouillement des résultats bruts. Une caméra CCD récupère le signal diffusé. Le faisceau transmis, beaucoup trop intense et risquant de 'brûler' les cellules photosensibles, est stoppé par un puits en plomb. La gamme de vecteurs de diffusion est déterminée par la distance échantillon–caméra : plus les particules sont grosses, plus le détecteur doit être éloigné de l'échantillon. Pour les expériences sur le système AlZrSc, la distance est d'un mètre. La gamme de vecteurs de diffusion explorée (de $6{,}8 \times 10^{-3}$ à 0,2 $Å^{-1}$) permet d'observer des précipités d'une dizaine de nanomètres.

La figure I.14 montre le type d'image recueillie par la caméra CCD. La fenêtre de kapton servant à la mesure du flux est retirée lors de l'acquisition du signal car elle crée un signal parasite diffus, qui s'avère désastreux dans le cas des mesures sur les échantillons AlZrSc car il supprime une partie du signal caractéristique des précipités $Al_3Zr_XSc_{1-X}$. La mesure de la transmission de l'échantillon est donc effectuée dans un second temps.

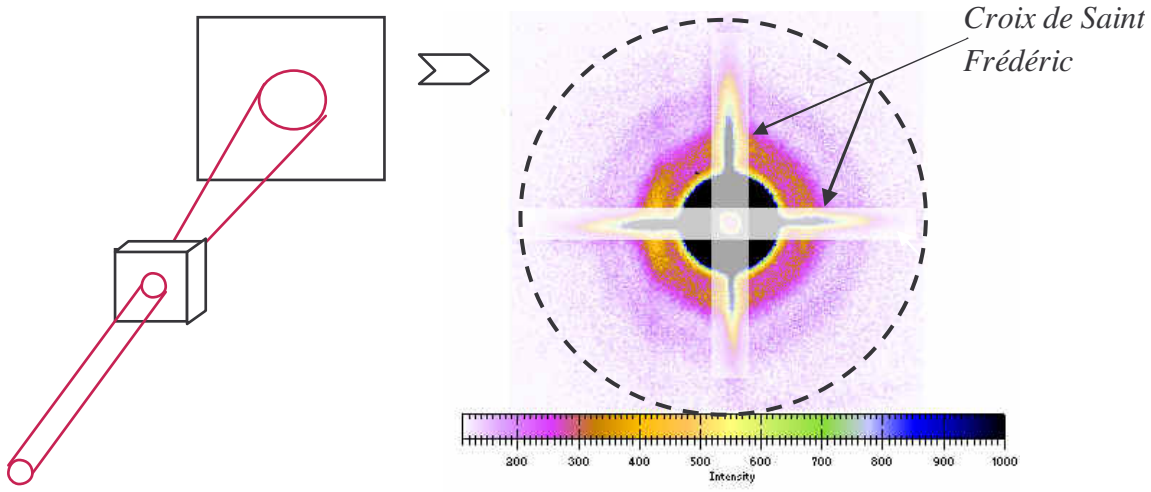


Fig. I.14 : exemple de résultats acquis par la caméra CCD. La croix partant du centre vers les quatre points cardinaux (croix de 'Saint Frédéric') est un artefact des miroirs de collimation. Le cercle noir délimite la zone d'acquisition ayant une bonne statistique après intégration radiale.

Préparation des échantillons

L'épaisseur des échantillons doit être ajustée afin d'obtenir un signal de diffusion intense mais sans que l'absorption soit trop importante. Cet optimum est obtenu pour une transmission de 0,37 ($1/e^1$).

$$tr = \frac{I_{diffusée}}{I_{incidente}} = \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al} \rho_{Al} e\right) \Leftrightarrow e = -\frac{\ln(tr)}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al} \rho_{Al}} \qquad (I.19)$$

En négligeant les éléments d'alliage dans l'aluminium, l'épaisseur correspondante donnée par la relation I.19 vaut environ 80 µm (avec une tolérance de 30 µm). Le coefficient d'absorption massique de l'aluminium vaut μ/ρ= 44 g.cm^{-2} pour la longueur d'onde de travail (λ=1,61 Å). La densité de l'aluminium vaut ρ=2,72 g.cm^{-3}.

La préparation des échantillons est proche de celle utilisée pour la microscopie électronique :

Polissage mécanique des échantillons jusqu'à une épaisseur de 110 µm. La granulométrie des particules du disque en fin de polissage est de 9 µm.

Polissage électrochimique des échantillons jusqu'à obtenir une surface brillante à l'aide d'un mélange d'acide nitrique (1/3) et de méthanol (2/3) (Conditions expérimentales : température= -25°C, tension= 15V).

Recuits in situ

Le LTPCM dispose d'un four spécialement conçu pour les expériences de rayons X, sous vide primaire, pouvant se stabiliser à des températures de travail voisines de 500°C en moins d'une minute (Fig. I.15).

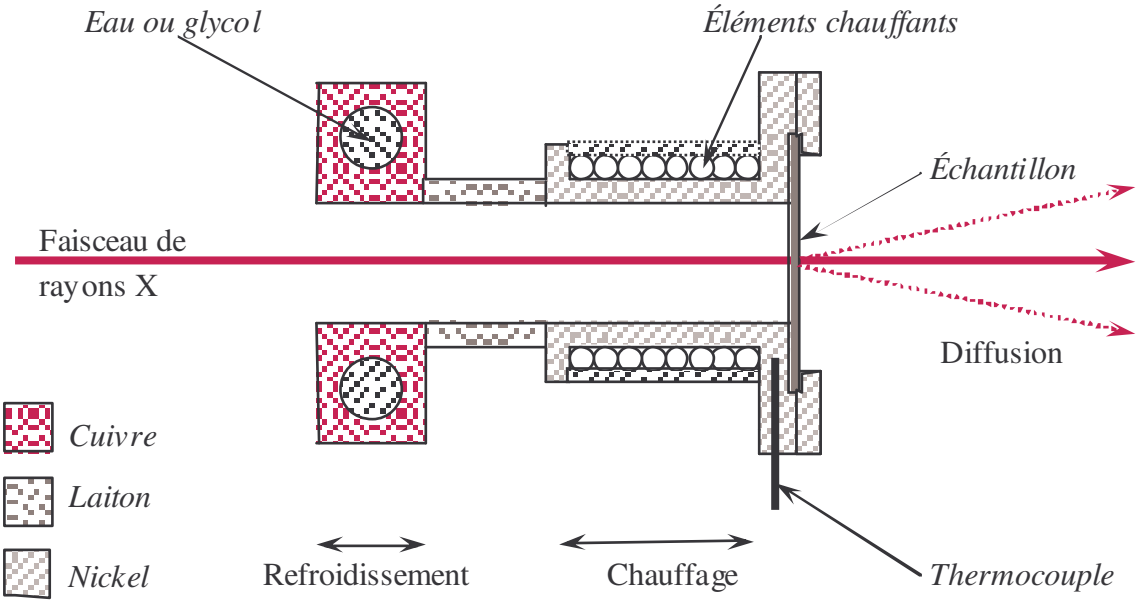


Fig. I.15 : représentation du four dédié à la caractérisation in situ.

Cette dernière caractéristique s'est montrée très intéressante durant notre étude pour réaliser des expériences in-situ. Le four est à géométrie cylindrique : le faisceau de rayons X passe en son centre. Le système de chauffe, assuré par une résistance, peut atteindre 300°C par minute. Le refroidissement se fait par circulation d'eau ou de glycol et peut atteindre -5°C par seconde. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple permettant une régulation à plus ou moins 0,2°C en conditions isothermes. Les expériences nécessitent un vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-4} mbar, assuré par une enceinte spéciale et une pompe turbomoléculaire placée juste au dessus de l'échantillon.

I.4.3 Traitement du signal brut

Les étapes pour aboutir à un fichier I(q) normé à partir d'un spectre comme celui de la figure I.14 sont les suivantes :

Correction de grille : l'acquisition par la caméra CCD n'est pas parfaite, les pixels sont déformés et doivent faire l'objet d'une correction.

Correction de 'dark' : l'intensité mesurée en chaque pixel est la résultante de trois phénomènes : le signal diffusé, le bruit de lecture de la caméra et le bruit thermique de la caméra dépendant de la durée d'exposition. Une acquisition de durée égale à celle de l'expérience mais sans faisceau doit être réalisée, corrigée de la grille et soustraite au fichier expérimental afin de corriger ces effets.

Correction de 'flat' : l'efficacité des détecteurs de la caméra CCD n'est pas la même en tout point. La fluorescence d'un échantillon de fer pur, phénomène isotrope c'est-à-dire théoriquement d'intensité égale en tout point du détecteur (à la décroissance d'angle solide près), est utilisée pour corriger ce défaut.

Intégration radiale : la moyenne radiale doit être effectuée sur les parties 'propres' de l'image. Les artefacts comme la croix de 'Saint Frédéric' ou les 'streaks' de diffraction ne doivent pas être pris en compte. La statistique est bonne au sein du cercle centré de diamètre égal à la largeur de la caméra CCD (en pointillés noirs sur la figure I.14) et se détériore au fur et à mesure que la valeur du module du vecteur de diffusion considéré est grande par rapport au rayon de ce cercle.

Soustraction du bruit de fond : le bruit de fond corrigé de la transmission (mesure sans échantillon) doit être soustrait afin de supprimer d'éventuels phénomènes parasites.

Normalisation de l'intensité : l'intensité doit être normalisée (Eq. I.20) à l'aide d'un facteur de correction f_{corr} obtenu à partir de la mesure de la diffusion d'un échantillon étalon. Lors de la première série d'expériences, nous avons utilisé le lupolen (polyéthylène) dont le maximum d'intensité (6 cm^{-1} pour q=75.4 $Å^{-3}$) est connu [Russell et al., 1998]. Lors de la seconde série d'expériences, nous avons utilisé un échantillon de la première série.

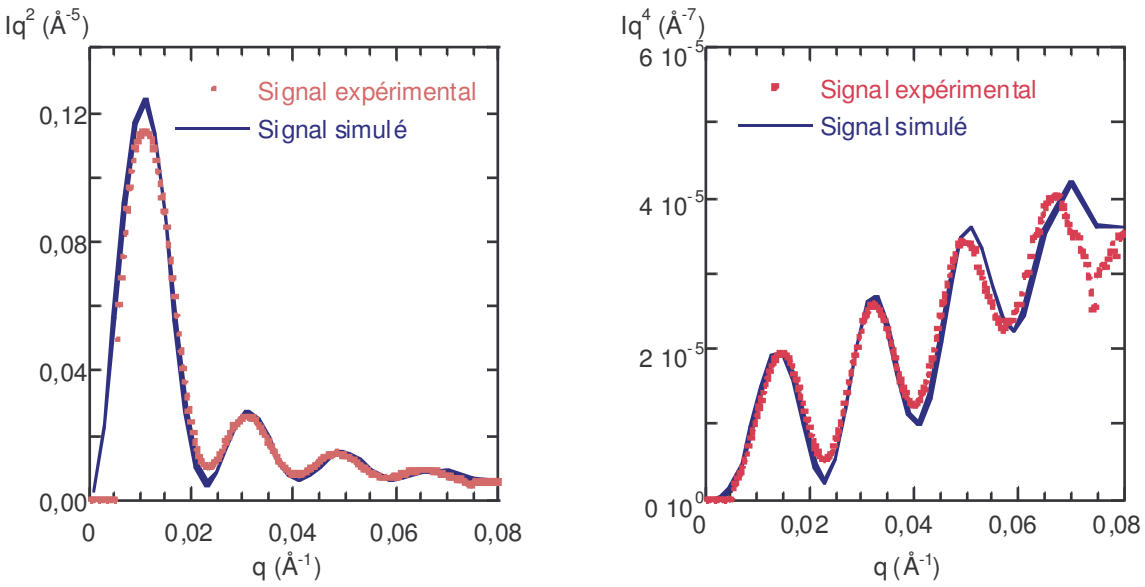
$$I_{norm}(q) = \frac{I(q)}{f_{corr} r_e^2 d\Omega} \frac{1}{e} \frac{1}{tr} \qquad (I.20)$$

avec r_e=2,82x10^{-13} cm, le rayon d'un électron, dΩ l'angle solide de détection, e et tr respectivement l'épaisseur et la transmission de l'échantillon.

Soustraction de l'intensité de Laue : elle correspond à la diffusion de la solution solide qui doit être extraite du signal. Dans le cas d'un signal classique, cette intensité est égale à la pente de la courbe $Iq^4=f(q^4)$. Toutefois, dans le cas des expériences sur le système AlZrSc, cette méthode conduit à une interprétation erronée des résultats comme l'explique la partie suivante. Les alliages étudiés étant très peu chargés, l'intensité de Laue a été supposée négligeable.

I.4.4 Interprétation des résultats

Les spectres de diffusion des échantillons d'alliage ternaire AlZrSc montrent, sans ambiguïté, plusieurs anneaux de diffusion (cf. Fig. I.14). La figure I.16 montre les représentations $Iq^4=f(q)$ et $Iq^2=f(q)$, après traitement suivant la méthode décrite précédemment, d'un de ces spectres. Ces représentations mettent en évidence les oscillations mais également une forte pente linéaire du signal $Iq^4=f(q)$. Cette composante n'est pas le résultat d'une mauvaise évaluation de l'intensité de Laue, qui ne peut, en aucun cas, être aussi importante pour des alliages si peu chargés. Il s'agit bien d'une partie du signal de diffusion des précipités $Al_3Zr_XSc_{1-X}$. Le paragraphe ci-dessous présente un modèle permettant d'expliquer ces résultats particuliers ainsi que la méthode mise en place pour extraire des données qualitatives et quantitatives de ces spectres : rayons moyens, fraction précipitée et composition moyenne des précipités en zirconium et en scandium, dispersion en taille, etc.

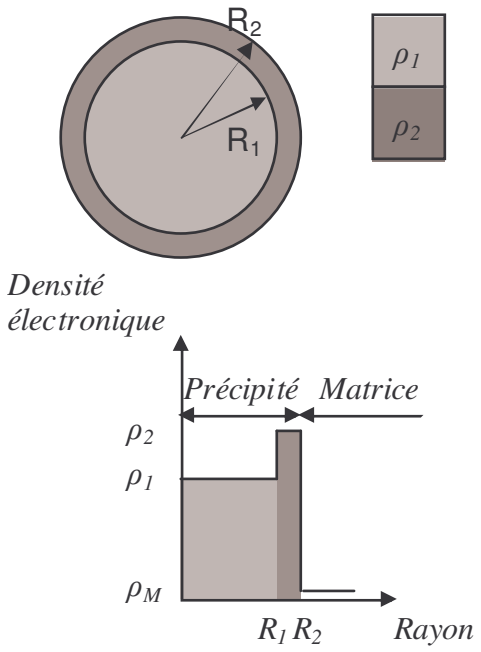


(a) représentation $Iq^2=f(q)$ du signal diffusé. (b) représentation $Iq^4=f(q)$ du signal diffusé.

Fig. I.16 : signal diffusé par un échantillon AlZrSc recuit 256 heures à 450°C 'post mortem'. Paramètres du signal simulé : distribution lognormale (σ=0,09, <R>=17,5 nm) de précipités sphériques formés d'un cœur de scandium (100% du soluté) et d'une couronne riche à 40%(du soluté) en zirconium et représentant 18% du diamètre des particules. La faible intensité du signal, la diffraction parasite et la perte progressive de statistique pour les valeurs de vecteur de diffusion grandissantes peuvent expliquer le bruit pour q>0,07Å^{-1}.

Un modèle pour les précipités $Al_3Zr_XSc_{1-X}$

Les récentes observations réalisées en sonde atomique par [Forbord et al., 2004c] ainsi qu'en microscopie électronique en transmission à haute résolution par [Tolley et al., 2004] ont montré que le zirconium et le scandium n'étaient pas répartis de manière homogène dans les précipités de phase $L1_2$ qui présentaient, au contraire, une ségrégation du zirconium à l'interface des précipités. Les simulations de Monte-Carlo réalisées par [Clouet et al., 2004] sur le système AlZrSc vont également dans ce sens. Ces observations nous ont conduit à envisager des précipités formés d'un cœur de rayon R_1 et d'une coquille de rayon R_2 (Fig. I.17) dont les compositions chimiques différentes engendrent également des densités électroniques ρ_1 et ρ_2 différentes.



La densité électronique moyenne des particules s'écrit alors :

$$\bar{\rho}_S = (\rho_1 - \rho_2)(1-e)^3 + \rho_2 \qquad (I.21)$$

e, l'épaisseur de la coquille, est donnée en pourcentage du rayon R_2 :

$$e = \frac{R_2 - R_1}{R_2} \qquad (I.22)$$

Fig. I.17 : représentation du modèle 'cœur+coquille' utilisé pour décrire les précipités $Al_3Zr_{1-X}Sc_X$.

L'amplitude de l'onde diffusée par ce type de sphère s'écrit comme la somme des amplitudes de deux sphères de rayons et de densités électroniques (R_1, ρ_1-ρ_2) et (R_2, ρ_2) (Eq. I.23).

$$F(q) = \int_0^{R_2} \rho(R)\phi(q)dV = \int_0^{R_1} \rho_1\phi(q)dV + \int_{R_1}^{R_2} \rho_2\phi(q)dV = F(q,R_1,\rho_1-\rho_2) + F(q,R_2,\rho_2) \qquad (I.23)$$

L'intensité diffusée par une telle particule s'écrit alors suivant l'équation I.24.

$$I(q,R_1,R_2) = F(q,R_1,R_2)^2 = [F(q,R_1,\rho_1-\rho_2) + F(q,R_2,\rho_2)]^2 \qquad (I.24)$$

L'intensité diffusée par des distributions de ce type de particules est très particulière : la représentation Iq^4=f(q) (Fig. I.16, page 34) fait apparaître un signal ayant une composante oscillatoire très marquée ainsi qu'une composante linéaire qui ne s'atténuent parfois que pour des valeurs élevées du vecteur de diffusion (>0,6 $Å^{-1}$).

Intensité intégrée

L'équation I.15[1] reliant l'intensité intégrée à la fraction précipitée reste valable dans ce cas particulier car l'intensité intégrée dépend du nombre de sources de diffusion, non de leur agencement dans l'espace. La densité électronique moyenne des précipités ρ_S s'écrit à l'aide de l'équation I.21.

Interprétation des résultats

Le modèle 'cœur+coquille' décrit dans le paragraphe précédent permet de reproduire correctement le signal expérimental et explique la pente du signal Iq^4 (Fig. I.16) Les courbes expérimentales sont ajustées à l'aide d'une distribution lognormale de précipités sphériques formés d'un cœur d'Al_3Sc pur et d'une coquille d'$Al_3Zr_XSc_{1-X}$. Le choix d'un cœur pur en scandium (25%) est expliqué dans le chapitre II.

Le choix d'une épaisseur de couronne donnée en pourcentage du rayon, plutôt que constante quelle que soit la taille des précipités, est discutable. En ne basant la réflexion que sur des critères géométriques, l'épaisseur de la coquille formée doit en effet être la même quelle que soit la taille du précipité. Toutefois, cette hypothèse ne prend pas en compte la préférence du zirconium à se fixer sur les gros précipités plus stables énergétiquement, ni la tendance des petits à se dissoudre et donc celle du scandium à migrer également vers ces gros précipités et participant ainsi à la croissance de la coquille.

Ajustements

Les paramètres ajustables du modèle sont :

e et [%$_{Zr}$] : l'épaisseur relative de la couronne définie dans l'équation I.22 et le pourcentage de zirconium dans la coquille.

σ et <R> : l'écart type et le rayon moyen de la distribution lognormale.

La densité électronique du cœur ρ_1 est donc égale à celle du composé Al_3Sc, celle de la couronne est une moyenne pondérée des densités électroniques des compo-

[1] Eq. I.15 : $Q_0 = \int_0^\infty I(q)q^2dq \approx 2\pi^2(\rho_S - \rho_M)^2 f_V$

sés Al_3Zr et Al_3Sc (Eq. I.25). Les densités électroniques des composés Al_3Zr et Al_3Sc valent respectivement 1,190 $Å^{-3}$ et 0,904 $Å^{-3}$. Celle de l'aluminium vaut 0,783 $Å^{-3}$.

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho_{Al_3Sc} \\ \rho_2 &= [\%_{Zr}]\rho_{Al_3Zr} + (1 - [\%_{Zr}])\rho_{Al_3Sc} \end{aligned} \tag{I.25}$$

Le nombre important de paramètres ajustables alourdit les procédures automatiques d'ajustement. De plus, aucun des critères numériques testés n'a permis de quantifier avec pertinence l'accord entre la courbe expérimentale et la courbe théorique. Au contraire, l'ajustement manuel a généralement permis d'obtenir des jeux de paramètres reproduisant les évolutions, globales et locales, des courbes expérimentales tout en gardant un sens physique.

Grandeurs quantitatives

L'ajustement du signal expérimental sur le signal simulé (Fig. I.18) permet d'évaluer le rayon moyen des particules ainsi que la forme générale de la distribution. Il permet également d'extraire des informations sur la morphologie des précipités : épaisseur relative de la couronne ainsi que sa composition. Ces informations permettent donc de connaître la quantité moyenne de zirconium et de scandium au sein des précipités et donc leur facteur de contraste de diffusion moyen. L'intensité intégrée peut donc être reliée à la fraction précipitée[1]. Toutefois, les limitations expérimentales (puits+taille de la caméra) ne permettent pas d'obtenir le signal expérimental dans son intégralité. Le calcul de l'intensité intégrée est donc séparé en quatre parties suivant une méthode proche de celle de [Russell et al., 1998] (Eq. I.26).

$$Q_0 = \underbrace{\int_0^{q_{puits}} I(q)q^2 dq}_{\text{Simulation}} + \underbrace{\int_{q_{puits}}^{q_{Max}} I(q)q^2 dq}_{\text{Expérience}} + \underbrace{\int_{q_{Max}}^{q'_{Max}} I(q)q^2 dq}_{\text{Simulation}} + \underbrace{\int_{q'_{Max}}^{\infty} I(q)q^2 dq}_{\text{Porod}} \tag{I.26}$$

---

[1] Eq. I.15 : $Q_0 = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq \approx 2\pi^2(\overline{\rho}_S - \rho_M)^2 f_V$ avec $\overline{\rho}_S = (\rho_1 - \rho_2)(1 - \%_e)^3 + \rho_2$ (Eq. I.21)

La première et la troisième intégrales de l'équation I.26 sont évaluées à l'aide de la courbe simulée, la seconde à l'aide de la courbe expérimentale. La quatrième intégrale est calculée à l'aide de l'approximation de Porod (Eq. I.18[1]), la constante K étant évaluée à partir du signal $Iq^4=f(q)$ de la courbe simulée, la courbe expérimentale n'atteignant pas le comportement asymptotique dans la gamme de vecteur de diffusion mesurable. q_{Max} varie entre 0,08 et 0,17 $Å^{-1}$ suivant le bruit du signal expérimental aux grandes valeurs de q. q'_{max} vaut généralement 0,3 $Å^{-1}$ mais peut monter jusqu'à 1,3 $Å^{-1}$. Lorsque l'effet de couronne est très sensible, le comportement asymptotique de Porod n'est suivi que pour les très grands q et la quatrième intégrale est pour ainsi dire toujours négligeable devant les autres (Fig. I.18).

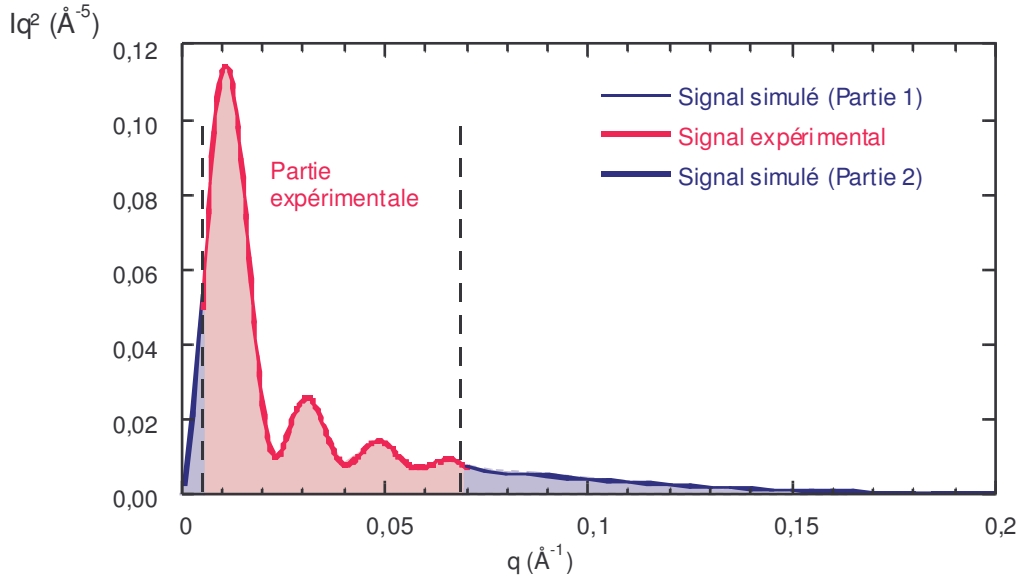


Fig. I.18 : calcul de l'intensité intégrée d'un échantillon AlZrSc recuit 256 heures à 450°C. L'aire correspondant à l'intégrale de Porod n'est pas représentée car le signal simulé oscille encore pour q=1,2 $Å^{-1}$.

[1] Eq. I.18 : $I(q) = K/q^4 + I_{Laué}$

Chapitre II. Caractérisation expérimentale des alliages AlZrSc

Ce chapitre détaille les résultats de la caractérisation expérimentale des divers échantillons d'alliage AlZrSc présentés dans le chapitre précédent. La première partie concerne une série d'expériences sur des échantillons ex-situ qui a permis de caractériser qualitativement la précipitation au sein de ces alliages : morphologie des amas, influence du scandium sur la germination du zirconium et réciproquement, influence du silicium grâce notamment à un couplage des techniques de diffusion centrale aux petits angles et de la microscopie électronique en transmission. Cette dernière technique a également permis de déterminer l'écart paramétrique entre quelques précipités et la matrice cfc de l'aluminium dont les résultats sont regroupés dans l'annexe B.

La seconde partie présente une série d'expériences in-situ qui a mis en évidence le rôle important de la montée en température sur les cinétiques globales de précipitation ainsi que l'influence de la température de recuit. Un nombre important de données quantitatives a pu être recueilli : évolutions au cours du temps de la fraction précipitée, du rayon moyen des amas et des compositions moyennes en zirconium et en scandium des précipités ainsi que des distributions de taille.

II.1 Caractérisation des échantillons ex-situ

Le tableau II.1 présente les limites de solubilité théoriques et les fractions précipitées normalement attendues pour les alliages étudiés suivant le paramétrage de [Clouet et al., 2004] ; ainsi que les fractions maximales observables à 400°C et 450°C correspondant à une précipitation totale du soluté. Les montées en température effectuées au CRV-Alcan sont de la forme 1-exp(-t/t_1) : au bout de 20 minutes, la température vaut à peu près T_{Recuit}-20°C ; le four met encore 10 minutes supplémentaire pour se stabiliser à la température de recuit voulue (Fig. II.1).

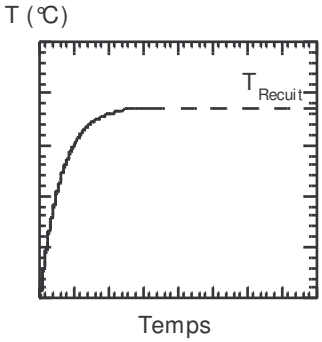


Fig. II.1 : montée en température

	T (°C)	X^{eq} [1, 2]	f_v théorique ($=4(X^{tot}-X^{eq})$)	F_v max ($=4X^{tot}$)
AlZr	400°C	0,014%^{at}	0,062%^{at}	0,118%^{at}
	450°C	0,029%^{at}	≈0	0,118%^{at}
AlSc	400°C	0,009%^{at}	0,325%^{at}	0,361%^{at}
	450°C	0,020%^{at}	0,281%^{at}	0,361%^{at}
AlZrSc	400°C	X^{eq}_{Zr}≈0,002%^{at} X^{eq}_{Sc}≈0,006%^{at}	≈0,448%^{at}	0,479%^{at}
	450°C	X^{eq}_{Zr}≈0,005%^{at} X^{eq}_{Sc}≈0,014%^{at}	≈0,404%^{at}	0,479%^{at}

Tab. II.1 : limites de solubilité, fractions précipitées théoriques et maximales à 400°C et 450°C pour les divers alliages étudiés.

[1] Les valeurs de solubilité pour le système AlSc proviennent de [Murray, 1998], celles pour le système AlZr de [Clouet et al., 2002].
[2] Les valeurs de solubilité pour le système AlZrSc ont été calculées par J.N. Barbier (LTPCM) à partir du paramétrage de [Clouet et al., 2004].

II.1.1 Faibles fractions de zirconium des alliages étudiés

Les alliages AlZr ont fait et font encore actuellement l'objet d'un très grand nombre de publications. Lors des caractérisations expérimentales, les auteurs ont tous été confrontés à un problème majeur : afin d'obtenir des résultats quantitatifs, les concentrations initiales en zirconium doivent être suffisamment élevées, mais le matériau brut de coulée présente alors une forte ségrégation du soluté aux joints de grains. Ils ont eu à faire le choix difficile entre garder ce matériau en l'état et étudier les phénomènes de manière ciblée : précipitation hétérogène au cœur des dentrites ou précipitation homogène le long des joints de grains comme [Robson and Prangnell, 2003] et [Liu et al., 2004] ou, comme [Clouet et al., 2004], procéder à une homogénéisation du matériau avant recuit. Cette étape est délicate car la faible diffusivité du zirconium ne permet pas toujours de dissoudre les éventuels précipités de phase stable DO_{23} ou métastable $L1_2$ dans des temps raisonnables. Par conséquent, avec ou sans homogénéisation, la concentration initiale en soluté est mal connue et devient alors un paramètre ajustable lors du calage de simulations sur les données expérimentales récoltées. Les matériaux qui ont été caractérisés au cours de ce travail contiennent des quantités suffisamment faibles de zirconium et de scandium pour que le traitement d'homogénéisation, très long, puisse aboutir à un matériau réellement homogène. En contrepartie, les sursaturations à 400°C et 450°C pour ces alliages sont très faibles, voir nulles pour les alliages binaires (Tab. II.1). C'est en partie pourquoi l'étude des cinétiques de précipitation en SAXS a été effectuée à l'ESRF qui dispose d'un flux de rayon X suffisamment puissant pour que la caractérisation soit possible. La seconde raison est que le scandium a un facteur de contraste peu éloigné de celui de l'aluminium : il est donc également nécessaire d'avoir une source puissante pour caractériser la présence de fraction précipitée Al_3Sc.

II.1.2 Alliages binaires AlZr et AlSc

Échantillons AlZr

Les échantillons d'alliage AlZr préparés par Alcan contiennent 0,029%^{at} de zirconium, ce qui correspond à la limite de solubilité de cet élément à 450°C (Tab. II.1). A

cette température et pour les alliages faiblement chargés en silicium (AlZr), aucun signal de diffusion n'a été observé pour des recuits allant de 8 à 256 heures. A 400°C, la solubilité chute à 0,014%^{at} mais la sursaturation reste cependant insuffisante pour que la précipitation ait pu être caractérisée en diffusion centrale pour des recuits allant de 64 à 256 heures.

Échantillons AlSc

La teneur en scandium (0,09%^{at}) au sein des alliages étudiés est à comparer aux solubilités de cet élément à 400°C et 450°C. Elles valent respectivement 0,01%^{at} et 0,02%^{at}. Les sursaturations sont donc plus fortes que pour les alliages AlZr.

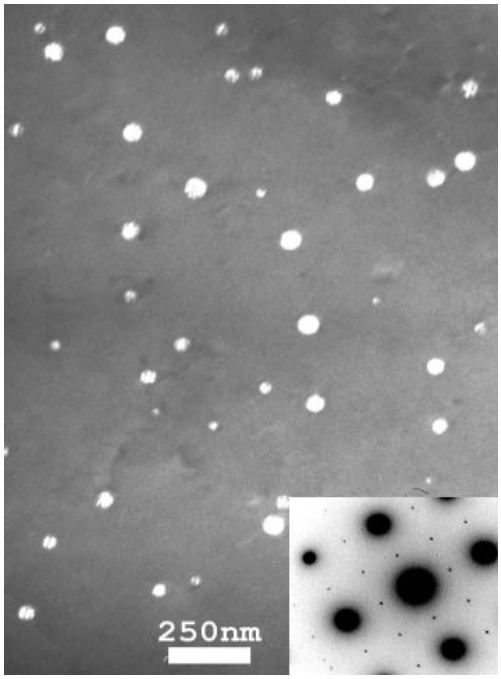


Fig. II.2 : micrographie en champ sombre d'un alliage AlSc à basse teneur en silicium recuit 16 heures à 450°C après homogénéisation ainsi que son cliché de diffraction.

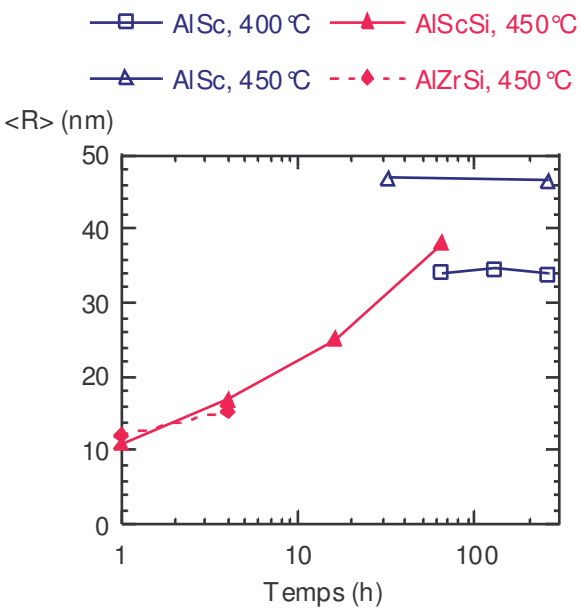


Fig. II.3 : évolution du rayon moyen des précipités (méthode de Guinier) au cours de recuits à 400°C et 450°C pour les alliages binaires AlSc et AlZr.

Les observations en MET (Fig. II.2) et en SAXS (Fig. II.3) réalisées sur les alliages à faible teneur en silicium (AlSc) ont permis d'identifier la présence d'une population

de précipités sphériques de structure $L1_2$ répartis de manière homogène au sein du matériau, avec une forte dispersion en taille.

En SAXS, le comportement asymptotique de Guinier, aux faibles valeurs de vecteur de diffusion, est donc plus ou moins bien suivi et ne permet pas une évaluation sûre des valeurs du rayon moyen. Les valeurs déduites par cette méthode sont à peu près constantes au cours du temps ($<R>\approx 34$ nm à 400°C et $<R>\approx 46$ nm à 450°C). Ces observations quelque peu surprenantes nécessiteraient des caractérisations supplémentaires à l'aide d'autres techniques expérimentales comme la MET qui n'ont pas été réalisées, faute de temps.

L'intensité diffusée par les échantillons est peu élevée du fait de la faible différence entre les facteurs de diffusion des rayons X de l'aluminium et du scandium. Les spectres, bien que très bruités, permettent toutefois de déduire des fractions précipitées valant 0,24%^{at} à 400°C et 0,20%^{at} à 450°C dont les variations, au cours du temps, sont de l'ordre de l'incertitude des mesures. Les valeurs expérimentales sont donc très proches des valeurs théoriques (Tab II.1 : 0,32%^{at} à 400°C et 0,28%^{at} à 450°C). Les temps d'incubation prédits par la théorie classique de la germination, pour cet alliage, sont de l'ordre de la seconde entre 400 et 450°C. L'ensemble de ces informations permet raisonnablement d'affirmer que le système a atteint un stade avancé de la coalescence pour ces deux températures.

Influence du silicium

L'influence du silicium a été étudiée pour des alliages ayant subi des recuits à 450°C. Les spectres de diffusion centrale des alliages AlScSi ne sont pas moins bruités que ceux des alliages AlSc, mais le comportement de Guinier est beaucoup mieux suivi, indiquant que la distribution est moins dispersée en taille, et permet de suivre avec une plus grande précision l'évolution au cours du temps du rayon moyen pour ces échantillons (Fig. II.3). Au bout de 64 heures, le rayon moyen des particules de l'alliage contenant du silicium (38 nm) est pratiquement 10 nm inférieur à celui évalué pour l'alliage n'en contenant que peu (48 nm). Le silicium, ayant un nombre atomique très proche de celui de l'aluminium, ne change pas la valeur du facteur de

contraste des précipités. Les intensités diffusées intégrées par les échantillons AlScSi étant à peu près égales à celle des échantillons AlSc, les fractions précipitées sont donc égales. Le silicium permet donc d'augmenter la densité de précipités et de réduire la dispersion en taille.

Concernant les alliages AlZr à haute teneur en silicium (AlZrSi), les mesures de SAXS mettent en évidence la présence d'une population de précipités mais le bruit très important du signal ne permet toutefois pas de pousser plus avant l'investigation.

II.1.3 Alliages ternaires AlZrSc

Les spectres de diffusion centrale obtenus pour les échantillons d'alliage ternaire sont beaucoup moins bruités que ceux obtenus pour les systèmes binaires. Ils présentent plusieurs anneaux de diffusion très marqués qui, après intégration radiale, donnent un signal $Iq^4=f(q)$ présentant de fortes oscillations ainsi qu'une pente moyenne importante. Ce signal particulier a été interprété comme le résultat de la diffusion d'une population de précipités dont la densité électronique n'est pas constante du centre vers la surface (cf. §I.4.4, p. 34). Cette interprétation n'a toutefois pas été immédiate à la vue des spectres, et les observations en microscopie électronique ont été primordiales pour la compréhension des résultats de SAXS.

Observations en microscopie électronique à transmission

Les observations recueillies en MET mettent en évidence le caractère principalement homogène de la précipitation. (Fig. II.4). Dans la grande majorité des zones observées, les précipités sont également répartis dans l'espace. Certains sont alignés sur des dislocations mais ils ne constituent qu'un faible pourcentage de la totalité des précipités observés. Les tailles moyennes ainsi que les largeurs de distribution sont quasiment identiques d'une zone à une autre, indiquant que les teneurs en zirconium et en scandium étaient globalement homogènes en début de traitement. Les distributions de taille extraites des micrographies des échantillons ternaires AlZrSc sont regroupées dans l'annexe A.

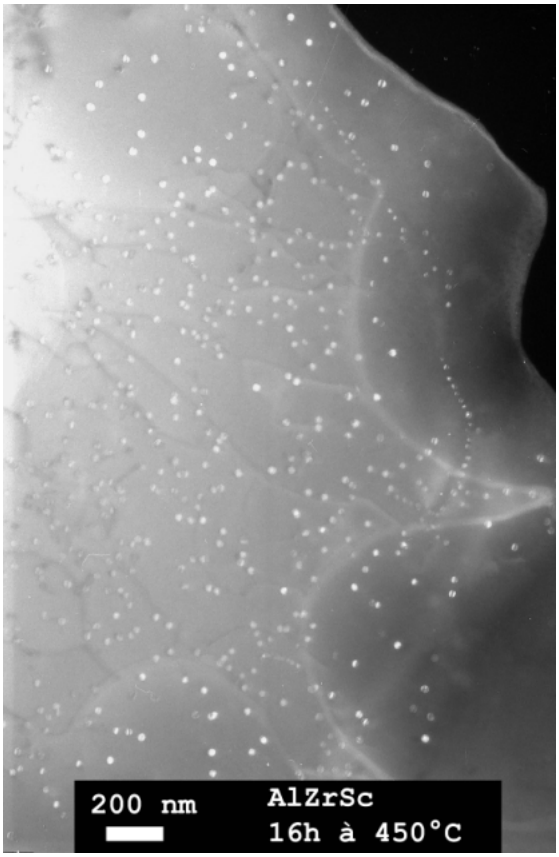


Fig. II.4 : micrographie en champ sombre d'un échantillon AlZrSc à basse teneur en silicium recuit 16 heures à 450°C après homogénéisation

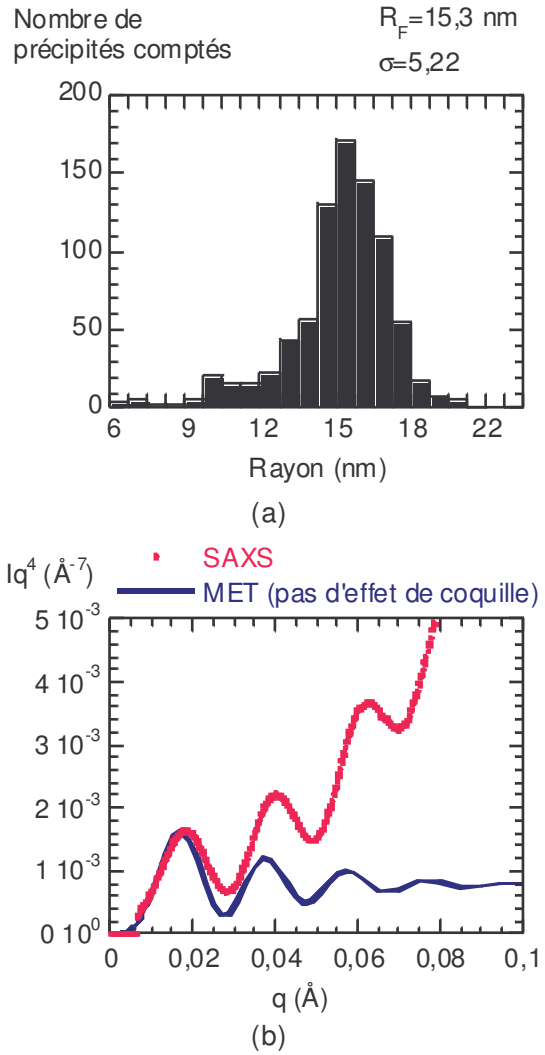


Fig. II.5 : a) distribution de taille recueillie en MET (échantillon AlZrSc à faible teneur en silicium, recuit 32 heures à 450°C). b) Comparaison du signal diffusé par cette distribution en supposant une répartition homogène du soluté dans les précipités avec le signal de SAXS

La figure II.3 montre l'une des ces distributions pour un alliage ternaire sans silicium recuit 32 heures à 450°C ainsi qu'une comparaison du signal théorique diffusé par cette distribution en supposant une répartition homogène du soluté dans les précipités avec le véritable signal diffusé, obtenu en SAXS. Outre la différence évidente

du signal $Iq^4=f(q)$, cette comparaison montre que les oscillations du signal expérimental ont une période plus grande que celle du signal simulé. Ces observations ont pointé du doigt la nécessité d'introduire une hypothèse supplémentaire sur la morphologie des précipités pour expliquer les signaux de SAXS : l'effet de coquille.

Signaux de diffusion centrale

Les ajustements, réalisés à l'aide du signal d'une distribution lognormale de précipités formés d'un cœur et d'une coquille de densité électronique différente, ont permis d'extraire un grand nombre d'informations : le rayon moyen et l'écart type de la distribution, l'épaisseur relative ainsi que la fraction de zirconium de la coquille, les compositions moyennes en zirconium et en scandium au sein des précipités ainsi que fraction volumique précipitée.

Composition du cœur et de la coquille

Le scandium diffusant plus vite et étant en quantité plus importante dans les échantillons, la composition initiale des germes a été supposée riche à 25% en scandium (c'est-à-dire sans zirconium). Les précipités formés grossissent ensuite en absorbant le scandium plus disponible de par sa mobilité. Cette hypothèse sur la composition du cœur s'appuie sur les observations réalisées en sonde atomique de [Forbord et al., 2004c] ainsi que de [Tolley et al., 2004] en microscopie à haute résolution qui observent tous deux des cœurs riches à 100% en Al_3Sc. Les simulations de Monte Carlo réalisée par [Clouet et al., 2004] ainsi qu'en dynamique d'amas ternaire (cf. chapitre V) montrent que la présence de zirconium permet d'augmenter sensiblement le courant de germination mais que cet élément reste néanmoins en quantité négligeable au cœur des précipités. Lorsque la solution solide s'est appauvrie en scandium, le zirconium débute sa précipitation. Une coquille se forme alors progressivement autour du cœur contenant du zirconium mais également du scandium provenant de la dissolution des précipités sous-critiques.

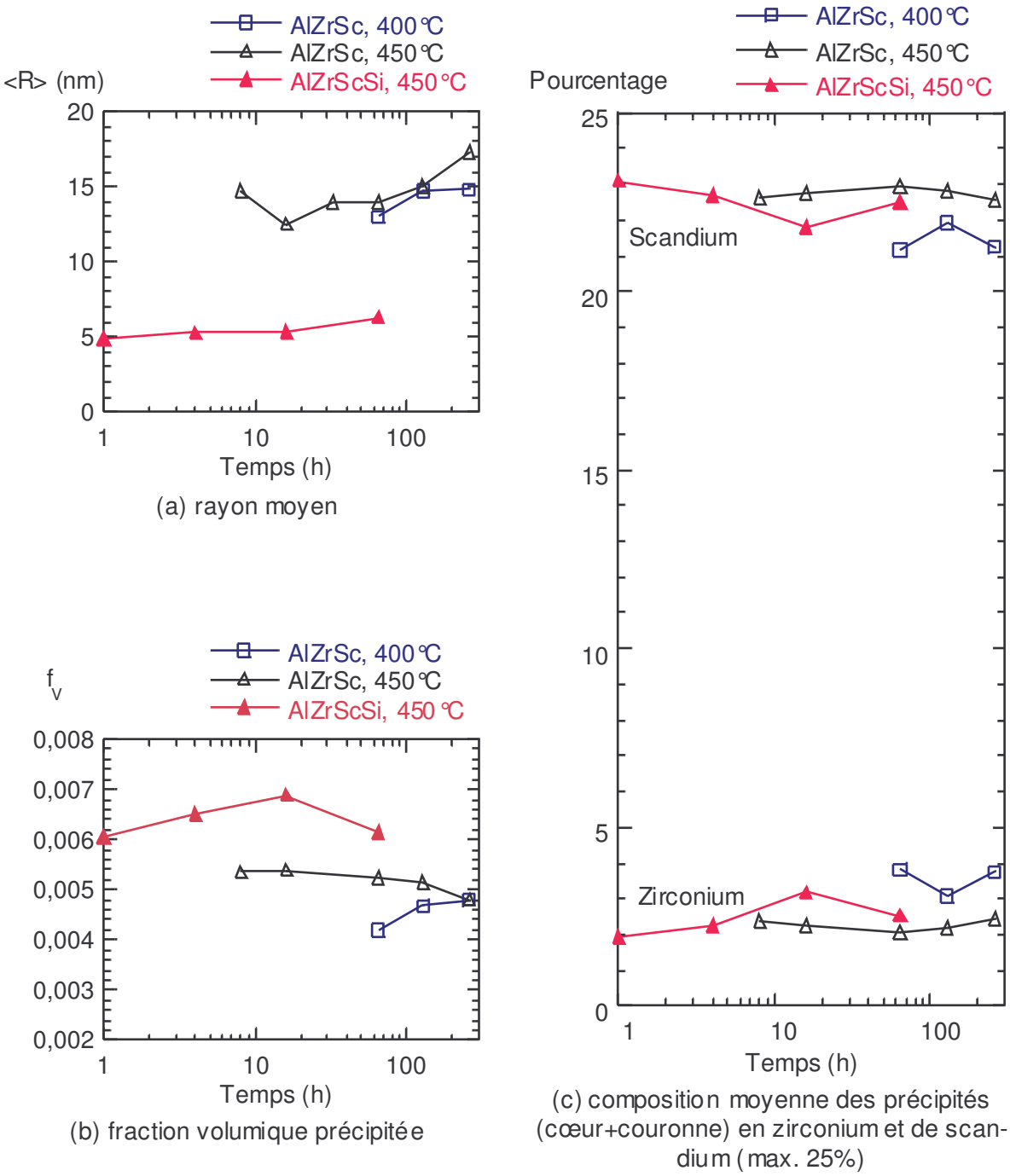


Fig. II.6 : évolutions du rayon moyen des précipités (a), de la fraction totale précipitée (b) et des pourcentages de zirconium et de scandium au sein des précipités (c) au cours de recuits à 400°C et 450°C pour les alliages AlZrSc.

Incertitudes

Parmi les résultats obtenus, les courbes de fraction précipitée contiennent des données quelques peu surprenantes car supérieures aux valeurs théoriques maximales (Fig. II.6b). En supposant des limites de solubilité nulles pour le zirconium et le scandium, la fraction précipitée vaut 0,36%^{at} (Tab II.1) alors que les mesures de SAXS indiquent une fraction de 0,6%^{at} à 450°C. Ce problème peut avoir comme origine une mauvaise calibration des intensités. Dans ce cas, les courbes doivent être multipliées par un facteur correctif et la figure II.6b permet au moins de connaître l'évolution relative des courbes. Cette hypothèse semble toutefois peu probable car les résultats obtenus pour les systèmes binaires sont à peu près cohérents. L'erreur semble, en réalité, plutôt liée à la nature des échantillons ternaires ; plus précisément à un problème d'incertitude sur la concentration de zirconium au sein des précipités, qui est ensuite amplifiée par la différence de densité électronique entre le zirconium et le scandium. Les quantités moyennes de zirconium et de scandium au sein des précipités sont évaluées en ajustant l'épaisseur relative de la coquille ainsi que sa composition de façon à reproduire le signal expérimental. La fraction volumique peut être déduite de l'intensité intégrée en calculant le facteur de diffusion moyen des précipités (Eq. I.21 et I.25[1]). L'incertitude sur les paramètres ajustables n'est toutefois pas nulle. Une légère sous-estimation de la quantité de zirconium au sein des précipités peut entraîner une surestimation relativement importante de la fraction précipitée de scandium. Il faut en effet 10 fois moins de zirconium que de scandium pour obtenir un signal d'égale intensité. Cette différence, qui permet justement d'obtenir l'effet de coquille en diffusion centrale, introduit en même temps une incertitude non négligeable sur la fraction précipitée totale. Cet effet n'influence, en revanche, que peu la détermination des compositions en zirconium et en scandium au sein des précipités (Fig. II.6c).

---

[1] Eq. I.21 : $\overline{\rho}_S = (\rho_1 - \rho_2)(1-e)^3 + \rho_2$ et Eq I.25 : $\rho_1 = \rho_{Al_3Sc}$; $\rho_2 = [\%_{Zr}]\rho_{Al_3Zr} + (1 - [\%_{Zr}])\rho_{Al_3Sc}$

Interprétations

Qu'il s'agisse des recuits à 400°C ou à 450°C, les courbes représentant les alliages à basse teneur en silicium (Fig. II.6) montrent qu'au premier point de mesure, les systèmes sont déjà à un stade avancé de la précipitation. Il existe toutefois des différences très nettes entre les deux températures de recuit.

A 400°C, le système ne semble pas avoir encore atteint le stade de coalescence car la fraction précipitée augmente au cours du temps. La fraction relative de scandium diminue entre 64 et 256 heures mais reste constante en valeur absolue tandis que la fraction de zirconium précipitée augmente progressivement. Le rayon moyen varie peu et ne dépasse pas 15 nanomètres. A titre de comparaison, le rayon moyen des précipités de scandium dans le binaire AlSc vaut 30 nanomètres après 256 heures de recuit à 400°C. L'ajout de zirconium diminue donc par deux la valeur du rayon moyen.

A 450°C, le système a atteint le stade de coalescence et le rayon moyen augmente constamment. La fraction précipitée semble diminuer légèrement mais cette observation est probablement un artefact de la méthode d'évaluation des quantités de zirconium et de scandium au sein des précipités. A cette température, le zirconium se trouve en quantité moins importante dans les précipités qu'à 400°C mais est toutefois présent contrairement au système AlZr à 450°C qui ne montrait aucun signe de précipitation.

Il permet également de réduire fortement la vitesse de coalescence : le rayon moyen vaut 17,5 nanomètres au bout de 256 heures, contre 46 nanomètres en moyenne pour l'alliage binaire AlSc. La coquille de zirconium empêche les atomes de scandium au cœur du précipité de s'extraire des amas et les cinétiques de coalescence sont alors contrôlées par la diffusion du zirconium qui est 100 fois plus lente que celle du scandium.

Effet du silicium

L'effet du silicium sur les cinétiques de précipitation au sein des alliages ternaires est semblable à celui observé pour les systèmes binaires. La fraction précipitée est plus importante et le rayon moyen trois fois moins élevée. La quantité de zirconium

précipitée est également plus élevée comme le montre la figure II.6c et permet d'amplifier l'effet de coquille à 450°C : le rayon moyen des précipités n'a quasiment pas évolué en 64 heures. Une étude récente réalisée par [Forbord et al., 2004a, b] sur l'effet du silicium sur la précipitation dans les alliages ternaires AlZrSc ont mené leurs auteurs à des conclusions identiques.

Comparaison avec la MET

Les rayons moyens extraits de ces distributions sont en bon accord avec les rayons déduits des ajustements en diffusion centrale à l'aide du modèle 'cœur+coquille' (Fig. II.7).

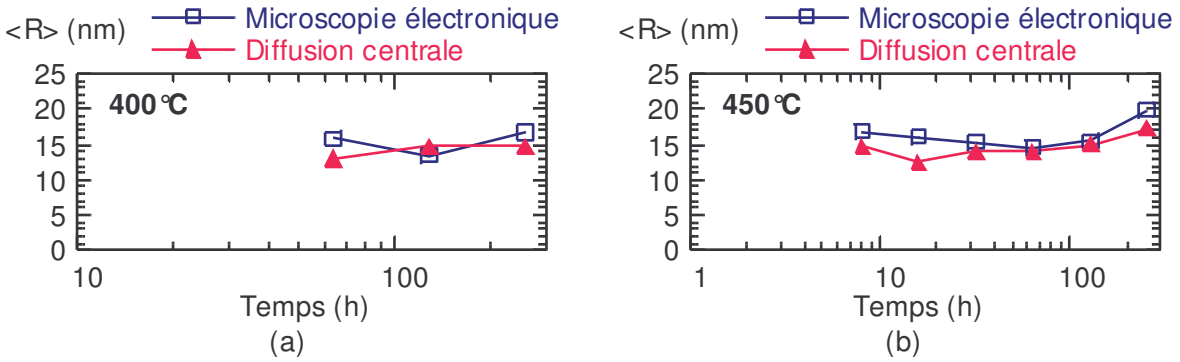


Fig. II.7 : comparaison des rayons moyens de SAXS et de MET (a) à 400°C, (b) à 500°C.

II.2 Caractérisation du chemin cinétique

L'analyse des échantillons ex-situ a permis de caractériser qualitativement les cinétiques de croissance et de coalescence lors de recuits au sein des alliages ternaires AlZrSc : morphologie des précipités, coalescence contrôlée par la diffusion du zirconium, etc. Elle a également montré qu'une part importante des cinétiques se déroulait très tôt, probablement durant la montée en température. Les expériences in-situ ont permis de caractériser partiellement cette étape. Plusieurs températures de recuit ont été étudiées ainsi que des rampes linéaires de montée en température

plus ou moins rapides (Fig. II.8) afin de mettre en évidence ces phénomènes. Le four utilisé a notamment permis d'effectuer une montée en température ultra rapide jusqu'à 450 °C en une minute.

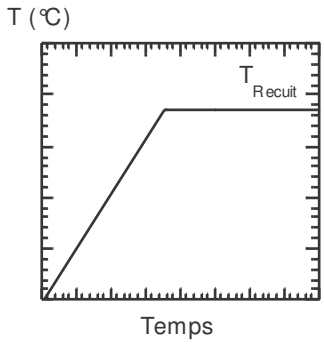


Fig. II.8 : montée en température

II.2.1 Influence de la température de recuit

Incertitudes

La diffusion centrale ne permet généralement pas de connaître la composition des précipités. Dans le cas présent, l'ajustement par un signal théorique des signaux expérimentaux rend possible cette connaissance. La méthode présente toutefois des limites.

Les premiers points de mesures exploitables contiennent tous un rapport zirconium/scandium non négligeable. Il s'agit, en réalité, d'un artefact de la méthode d'évaluation des grandeurs moyennes. La détection de fractions précipitées est difficile lorsque celles-ci contiennent peu de zirconium car le contraste atomique du scandium avec l'aluminium est faible et le bruit du signal peut conduire à une surévaluation de la quantité de zirconium et une sous-estimation de la fraction précipitée.

Ce manque de précision peut en partie expliquer pourquoi il n'est pas possible d'observer de signe de la précipitation lors des montées en température à faible vitesse : les précipités formés essentiellement de scandium ont un signal de diffusion peu intense qui se perd probablement dans le bruit de fond expérimental. Il faut attendre les premiers stades de la précipitation du zirconium pour observer un signal.

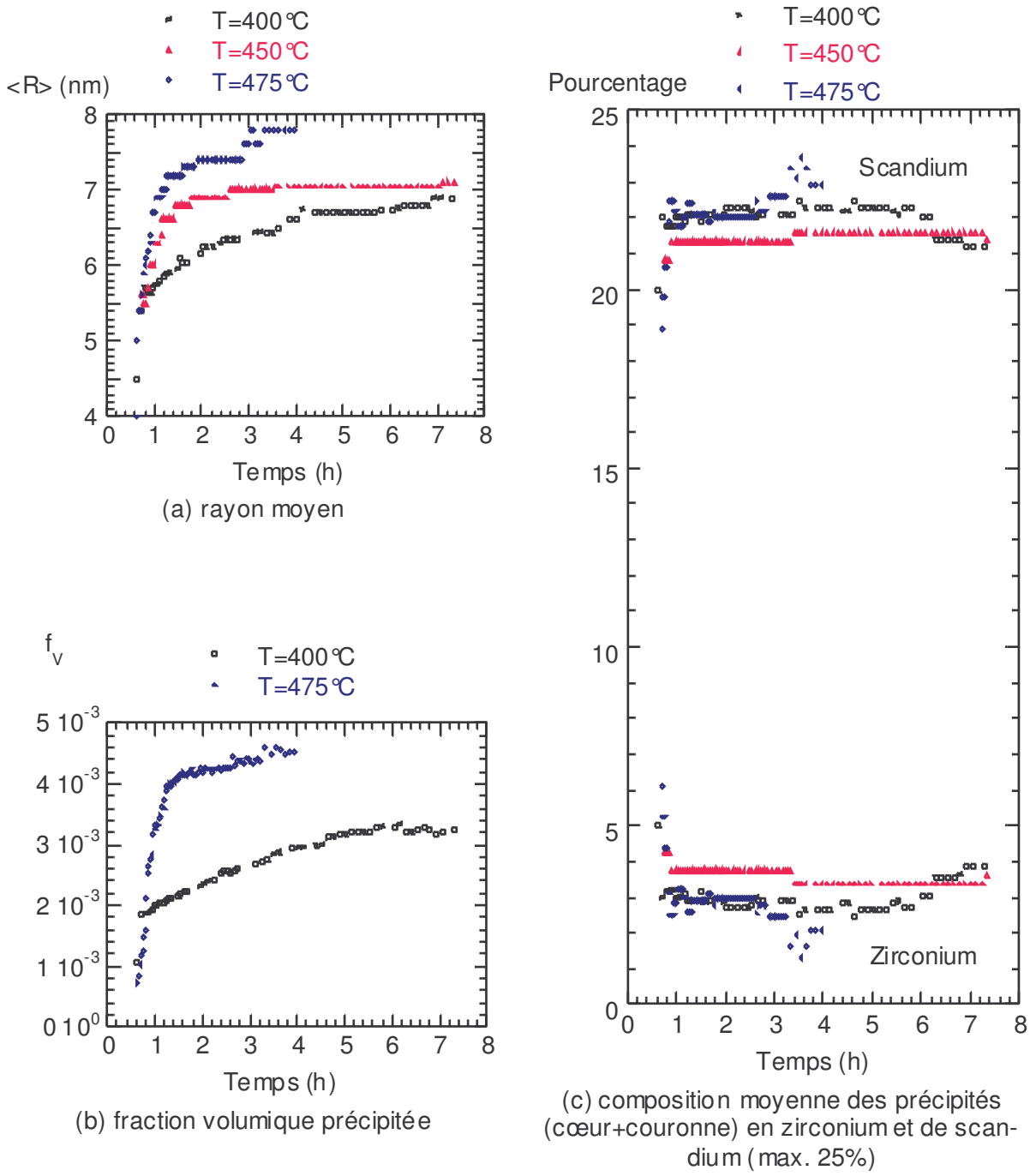


Fig. II.9 : évolutions du rayon moyen des précipités (a), de la fraction totale précipitée (b) et du pourcentage de zirconium et de scandium au sein des précipités (c) au cours de montées en température à 10°C par minute suivies de recuit à diverses températures.

Résultats

L'influence de la température de recuit a été étudiée en chauffant trois échantillons à une vitesse de chauffe linéaire de 10°C par minute jusqu'à des températures différentes : 400°C, 450°C et 475°C. Les figures II.9a-c présentent les principaux résultats déduits des ajustements des signaux de diffusion centrale grâce au modèle 'cœur+coquille' : évolutions de la fraction précipitée, du rayon moyen et de la composition moyenne des précipités, en zirconium et en scandium, au cours du temps. Un problème de calibration des intensités a empêché le calcul précis de la fraction précipitée pour les cinétiques de recuit à 450°C. Seule son évolution au cours du temps sera évoquée par la suite. Les compositions en zirconium et en scandium ainsi que le rayon moyen des précipités, ne dépendant pas de l'intensité intégrée mais uniquement de la forme des courbes, ont toutefois pu être calculés.

Les cinétiques montrent des différences assez nettes d'une température à une autre. A 400°C, le système est relativement lent et, au bout de 8 heures, n'a pas encore atteint l'équilibre de phases. La fraction relative de zirconium au sein des précipités est faible au départ mais augmente de manière constante au cours du temps et dépasse finalement celle de l'échantillon recuit à 450°C. L'évolution du rayon moyen, directement liée à l'effet de couronne est donc rapide en début de cinétique et ralentit ensuite progressivement à mesure que les précipités s'enrichissent en zirconium et que se forme la coquille.

A 450°C, la quantité de zirconium impliquée dans les réactions augmente plus rapidement du fait d'une diffusivité plus élevée qu'à 400°C mais reste à peu près constante par la suite. Le rayon moyen commence d'abord par augmenter rapidement lorsque le zirconium n'est pas présent en grande quantité dans les précipités mais se stabilise ensuite.

A 475°C, le zirconium diffuse rapidement mais précipite peu. La solubilité dans le système binaire AlZr est de 0,04%^{at} à 475°C soit 0,01%^{at} de plus que la quantité totale de zirconium disponible dans l'échantillon. Les calculs de solubilité pour le système n'ont pas été réalisés à 475°C. Toutefois, à 500°C, ils montrent que l'ajout d'une quantité importante de scandium permet de diminuer la solubilité du zirconium

à tel point que la précipitation de cet élément devient possible (Fig. II.9a). La fraction précipitée, plus élevée qu'à 400°C, peut être le résultat d'une mauvaise évaluation de la quantité de zirconium au sein des précipités (cf. §II.1.3, p. 44) car sa valeur (f_v=0,48%^{at}) est égale à la valeur maximale (Tab. II.1) qui correspondrait à la précipitation de l'intégralité du soluté. A cette température, les signaux sont en effet plus bruités donc plus difficiles à ajuster et l'incertitude devient plus importante.

Les données complémentaires reportées dans le tableau II.2 viennent confirmer les tendances déduites de l'analyse des grandeurs moyennes. 450°C marque un changement d'influence. En dessous, la diffusion du zirconium est le paramètre limitant la vitesse des cinétiques ; au dessus, la solubilité est le paramètre limitant. Cette température s'apparente donc fortement au nez de la courbe TTT de l'alliage étudié qui détermine les domaines d'influence des effets cinétiques et thermodynamiques.

	400°C	*450°C*	*475°C*
Écart type de la distribution lognormale	0,12	0,20	0,13
Épaisseur de la couronne (% du rayon)	15,6	15	15,6
Pourcentage de zirconium de la couronne (max 25%)	19,2	24,1	19,8

Tab. II.2 : résultats secondaires issus de l'ajustement des résultats de diffusion centrale : écart type moyen des distributions lognormales, épaisseur moyenne de la couronne (définie en pourcentage du rayon des précipités) et pourcentage moyen de zirconium au sein de la couronne.

II.2.2 Influence de la montée en température

Les figures II.10a-c présentent un résumé des résultats de comparaison entre les diverses vitesses de montée en température suivies d'un recuit à 450°C : évolutions au cours du temps de la fraction précipitée, du rayon moyen ainsi que de la composition en zirconium et en scandium des précipités.

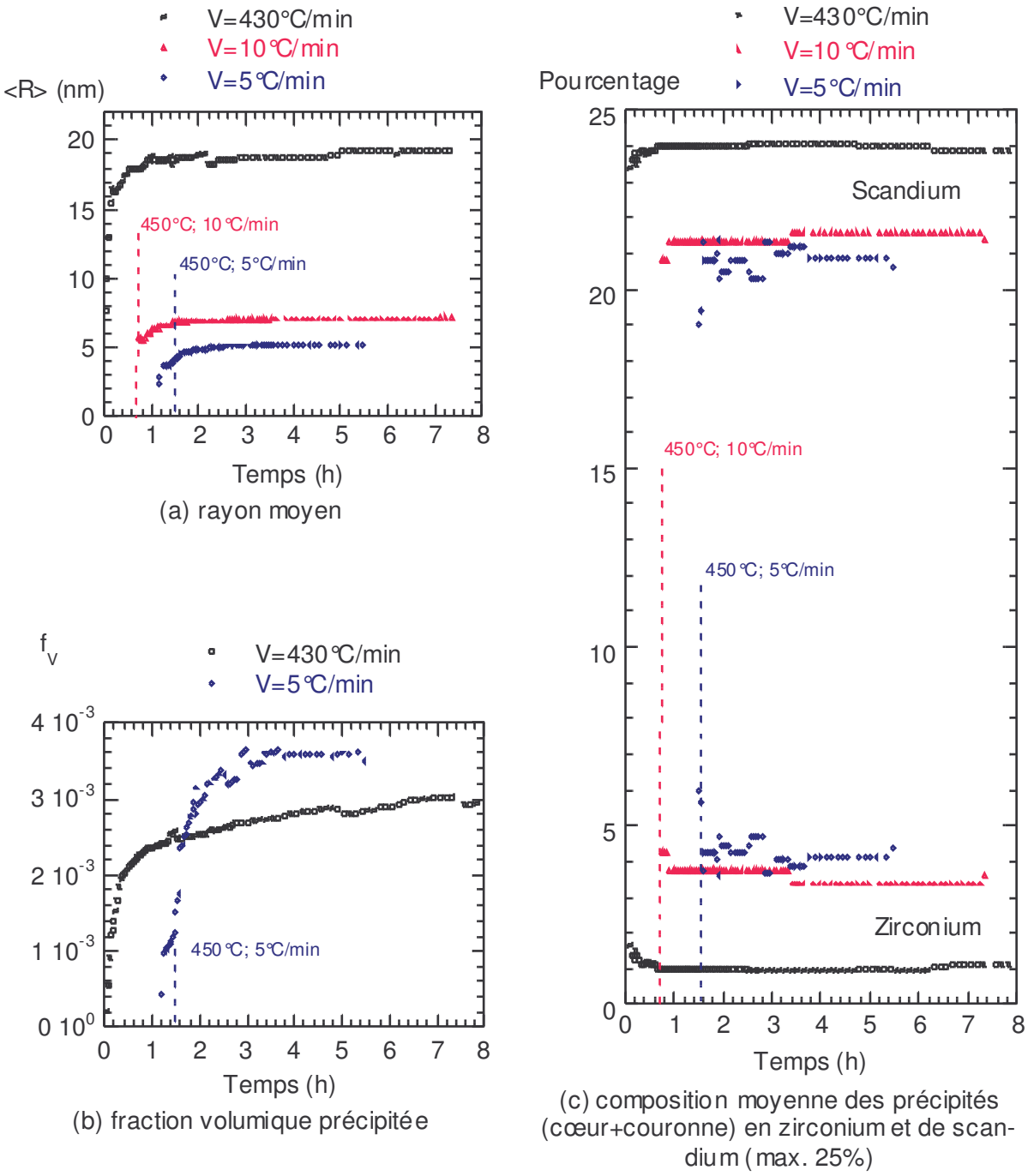


Fig. II.10 : évolutions du rayon moyen des précipités (a), de la fraction totale précipitée (b) et du pourcentage de zirconium et de scandium au sein des précipités (c) au cours de montées en température à diverses vitesses suivies d'un recuit à 450°C. Les lignes en pointillés marquent le temps pour lequel le système a atteint 450°C suivant la vitesse de chauffe.

Les résultats montrent très clairement que plus la vitesse de chauffe est élevée, plus le rayon moyen des précipités est élevé et plus la quantité de zirconium impliquée dans les réactions est faible (Fig. II.10c). Cet effet est d'ailleurs directement visible sur les spectres de diffusion qui ne présentent pas d'anneaux de diffusion intenses pour la vitesse de chauffe de 430°C par minute.

Le rayon moyen des précipités en fin de chauffe valant 19 nanomètres au bout d'une heure de recuit est à comparer à celui des échantillons ex-situ recuits valant 17 nanomètres après 256 heures de recuit mais précédé d'une rampe de température plus lente d'environ 30 minutes. Les valeurs d'épaisseur de la couronne et de sa composition moyenne confirment que l'effet de couronne est beaucoup plus faible à vitesse de chauffe élevée (Tab. II.3).

	5°C par minute	*10°C par minute*	*430°C par minute*
Écart type de la distribution lognormale	0,14	0,20	0,31
Épaisseur moyenne de la couronne (% du rayon)	24	15	9
Pourcentage de zirconium de la couronne (max 25%)	20	24	13

Tab. II.3 : résultats secondaires issus de l'ajustement des résultats de diffusion centrale : écart type moyen des distributions lognormales, épaisseur moyenne de la couronne (définie en pourcentage du rayon des précipités) et pourcentage moyen de zirconium au sein de la couronne.

L'évolution de la fraction précipitée dépend également de la vitesse de chauffe. En comparant les deux courbes de la figure II.10b à durées égales de recuit à 450°C, on remarque que la fraction précipitée est plus élevée à faible vitesse et semble même avoir atteint sa valeur maximale tandis qu'elle augmente encore légèrement après 8 heures pour la vitesse de chauffe rapide. L'intensité intégrée non calibrée correspondant à la vitesse de chauffe de 10°C par minute a également atteint un plateau au bout de 3 heures.

II.2.3 Diagramme TTT et interprétations

A 400 °C et à 475 °C, la montée en température à 10 °C par minute ne permet pas d'atteindre une fraction de phase précipitée constante au bout de 8 heures indiquant que ces températures sont de part et d'autre du nez (Fig. II.11a).

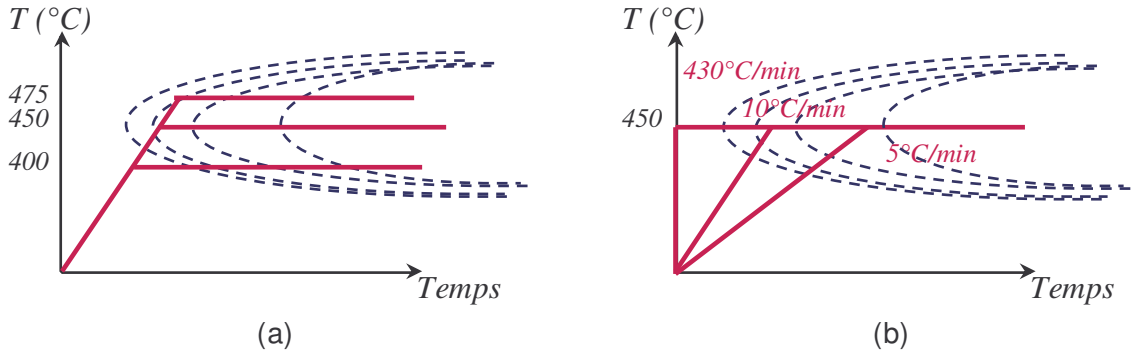


Fig. II.11 : construction qualitative du diagramme TTT à partir des cinétiques de recuit précédées de rampe en température différentes (a) et des cinétiques de recuit à diverses températures (b).

Au contraire, à 450 °C, la fraction précipitée (non représentée car non calibrée) se stabilise au bout de 3 heures. Ces observations permettent de situer grossièrement le nez des courbes TTT à une température très proche sinon égale à 450 °C.

A cette température, la vitesse de montée ultrarapide se situe devant le nez de la plupart des courbes TTT (Fig. II.11b) : lorsque le système commence à germer, le rayon critique des germes est relativement élevé : les courants de germination sont assez faibles et les précipités, peu nombreux, sont aussi beaucoup plus gros. En outre la fraction précipitée n'a toujours pas atteint sa valeur d'équilibre au bout de 8 heures. Pour des vitesses de chauffe moins rapide, le système passe plus lentement par des états favorables à la précipitation : les précipités formés sont plus nombreux, leur rayon moyen plus faible et le système semble atteindre une fraction précipitée proche de sa valeur d'équilibre.

II.3 Conclusions

Le couplage des expériences de diffusion centrale in-situ et ex-situ avec les observations en microscopie électronique sur le système AlZrSc a permis de mettre en évidence le rôle des effets cinétiques sur la morphologie des précipités et de quantifier les cinétiques de précipitation dans diverses conditions expérimentales. Les premiers germes de phase $L1_2$ se forment durant la montée en température et ne sont constitués que de scandium. Lorsque la diffusion du zirconium devient sensible, les précipités de scandium ont déjà atteint une taille relativement importante. Le système favorise alors l'absorption du zirconium par les gros précipités plutôt que la création de nouveaux germes riches en zirconium. Une coquille mixte $Al_3(Zr,Sc)$ se forme alors progressivement autour des précipités dont l'effet va considérablement ralentir la coalescence, les atomes de scandium étant en quelque sorte emprisonnés au centre. L'épaisseur de cette coquille ainsi que la quantité de zirconium qu'elle contient dépendent pour beaucoup des conditions expérimentales : plus la vitesse de montée en température et la température de recuit sont élevées, plus la fraction précipitée de zirconium absolue et relative est faible.

L'ajout de silicium permet d'obtenir une densité de précipités encore plus élevée et diminue sensiblement le rayon moyen des particules sans pour autant atténuer l'effet de coquille. L'incertitude subsiste cependant sur l'origine de cette influence et il n'est pas possible d'affirmer s'il s'agit d'un effet majoritairement thermodynamique, cinétique ou mixte.

Chapitre III. La dynamique d'amas : fondements et mise en œuvre

La dynamique d'amas est l'application au problème de la précipitation dans les matériaux d'une technique que nous pourrions appeler la dynamique de classes. Cette technique très générale permet de gérer l'évolution au cours du temps, de la distribution d'un type d'objets pouvant changer de classe de taille par échange d'objets élémentaires (ou composés dans certains cas). Il peut s'agir de la germination de précipités [Golubov et al., 1995; Mathon, 1995; Mathon et al., 1997] ou de défauts [Hardouin Duparc et al., 2002; Pokor, 2002] dans un matériau sous irradiation, de gouttelettes d'eau dans de la vapeur [Volmer and Weber, 1926], etc. L'adaptation de cette technique au problème de la précipitation nécessite donc, avant tout, un travail de modélisation des coefficients d'échange entre classes ; la résolution numérique n'étant que la dernière étape du processus.

Après un bref recadrage historique, nous présentons les diverses hypothèses qui permettent d'appliquer la dynamique de classes au cas de la précipitation dans les alliages binaires. Nous introduisons également le modèle cinétique de [Waite] ainsi que le modèle thermodynamique du gaz d'amas qui permettent de définir les coefficients régissant les échanges entre classes d'amas au sein d'un matériau.

Le calcul de l'énergie libre des amas F_n est d'une importance capitale car ces énergies déterminent la stabilité relative des amas et vont donc influencer grandement les cinétiques de précipitation. Nous présentons les méthodes qui ont été utilisées au cours de ce travail pour évaluer ces énergies.

Dans une dernière partie, nous replaçons la dynamique d'amas sur l'échelle des outils de modélisation de la précipitation afin de bien comprendre dans quelle mesure elle peut participer à la compréhension et à la prédiction des phénomènes de précipitation. Une description des outils de simulation auxquels la dynamique d'amas a été comparée au cours de ce travail est également effectuée.

III.1 Présentation de la dynamique d'amas

Si la dynamique de classes est une méthode très générale, la dynamique d'amas, en revanche, est indissociable du gaz d'amas. Ce modèle thermodynamique permet de décrire la distribution d'une population de fluctuations d'hétérophases au sein d'une solution solide sous-saturée ou très peu sursaturée.

Dans ce chapitre, le formalisme est adapté à la précipitation dans un alliage binaire d'amas sphériques, à la stoechiométrie figée. Le traitement de l'alliage ternaire AlZrSc fait l'objet d'un paragraphe supplémentaire au chapitre V. Le formalisme présenté reste cependant très général et peut être adapté à d'autres systèmes d'étude : ternaires, précipités non stoechiométriques, etc.

III.1.1 Bref rappel historique

Le modèle de gaz d'amas a été originalement développé pour décrire la formation de gouttelettes de liquide dans de la vapeur à l'équilibre thermodynamique ou sous-saturée. Il consiste à décrire les amas par une ou plusieurs caractéristiques comme leur taille par exemple, et à calculer leur concentration à partir de la connaissance de leur énergie libre de formation.

Le gaz d'amas a ensuite été adapté au problème de la précipitation dans les matériaux. Les auteurs comme [Zeldovich, 1943] ou [Martin, 1978] ont utilisé avec succès ce formalisme pour rétablir les équations du courant de germination stationnaire prédit par la théorie classique de la germination. C'est au milieu des années 1970 avec l'avènement des premiers ordinateurs que des éléments de résolution numérique apparaissent sous l'impulsion de [Binder et Stauffer][1]. L'une des premières véritables utilisations de la dynamique d'amas comme outil de simulation numérique est due à [Kelton et al., 1983] pour traiter des problèmes de solidification.

---

[1] [Binder et Stauffer] : [Binder, 1977; Binder and Stauffer, 1974, 1976; Binder et al., 1975]

La dynamique d'amas a ensuite trouvé un nombre conséquent d'applications dans l'industrie nucléaire, notamment au CEA Saclay sous l'impulsion de G. Martin et d'A. Barbu : [Mathon, 1995], [Christien and Barbu, 2004] utilisent cette technique pour simuler des cinétiques de précipitation dans divers alliages fer-cuivre sous irradiation, [Pokor, 2002] et [Hardouin Duparc et al., 2002] ont, quant à eux, adapté le formalisme de la dynamique de classes pour simuler la croissance de défauts interstitiels et lacunaires sous irradiation.

Les travaux de [Binder et Stauffer] ne sont pas non plus sans reste outre-Rhin. La dynamique d'amas est largement utilisée par [Kampmann, Wagner *et al.*][1], notamment pour l'étude de la précipitation des composés ordonnés Ni_3Al dans le nickel.

III.1.2 Équations maîtresses

Les particules sont supposées sphériques et la seule propriété permettant de les distinguer est le nombre d'atomes de soluté ou de molécules élémentaires qu'elles contiennent. Les échanges de matière sont décrits par un ensemble de réactions élémentaires entre amas (Eq. III.1).

$$\forall (n < n'), [n] + [n' - n] \leftrightarrow [n'] \tag{III.1}$$

Si $W_{(n \to n')}$ est la fréquence d'absorption d'un amas de taille n'-n par un amas de taille n alors la vitesse nette de ces réactions est donnée par l'équation III.2.

$$\forall (n < n'), J_{n \to n'} = W_{(n \to n')} C_n - W_{(n' \to n)} C_{n'} \tag{III.2}$$

La variation de la quantité d'amas de taille n est la résultante de toutes les réactions dans laquelle elle intervient (Eq. III.3).

$$\forall n \geq 1, \frac{\partial C_n}{\partial t} = \sum_{n'=1}^{\infty} \left[W_{(n' \to n)} C_{n'} - W_{(n \to n')} C_n \right] \tag{III.3}$$

---

[1] [Kampmann, Wagner *et al.*] : [Kampmann et al., 1992; Staron et al., 1997; Staron and Kampmann, 2000a, b]

Dans le cas de la précipitation, il n'existe pas de terme supplémentaire de puits ou de sources liés à la création ou la disparition de soluté. Lorsque les amas de taille supérieure à 1 peuvent être considérés comme immobiles, les échanges de soluté ne s'effectuent que par l'intermédiaire des monomères et les équations III.3 se simplifient (Eq. III.4a et III.4b).

$$\forall n \geq 2, \frac{\partial C_n}{\partial t} = \beta_{n-1}C_{n-1} - (\alpha_n + \beta_n)C_n + \alpha_{n+1}C_{n+1} \qquad \text{(III.4a)}$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty}\left[\alpha_{n+1}C_{n+1} - \beta_n C_n\right] + \alpha_2 C_2 - \beta_1 C_1 \qquad \text{(III.4b)}$$

$\beta_n = W_{(n \to n+1)}$ est le coefficient d'absorption d'un atome de soluté par un n-mère et $\alpha_n = W_{(n \to n-1)}$ le coefficient d'émission d'un atome de soluté par un n-mère. La variation de la quantité de monomères est la résultante de l'émission ou l'absorption de soluté par l'ensemble des n-mères (Eq. III.4b). Il existe beaucoup de cas pour lesquels la diffusion des petits n-mères doit être prise en compte : [Soisson and Martin, 2000] ont montré que, pour certains jeux d'interactions entre les atomes de soluté et les lacunes, les dimères pouvaient avoir une mobilité supérieure à celle des monomères.

La résolution numérique du système d'équations différentielles couplées décrivant les échanges de soluté entre classes (Eq. III.3 ou III.4) permet de connaître l'évolution au cours du temps de la distribution d'amas.

III.1.3 Du soluté et des classes

Nous définissons les classes comme des n-mères, c'est-à-dire à l'aide du nombre de molécules élémentaires ou monomères qu'elles contiennent. Le monomère est, quant à lui, défini comme une espèce formelle contenant un atome de soluté et un complément d'atomes de solvant de manière à respecter la stœchiométrie de la phase précipitée macroscopique. Dans le cas de la précipitation du cuivre pur dans le fer, le monomère est l'atome de cuivre. Dans le cas de la précipitation d'une phase $L1_2$ dans l'aluminium, le monomère est la molécule formée d'un atome de soluté et de 3 atomes d'aluminium. Les atomes de soluté complètement solvaté sont repré-

sentés par la classe n°1 qui a donc la particularité d'être la seule à ne pas respecter la stoechiométrie de la phase précipitée. En réalité, les amas n'atteignent une stoechiométrie Al_3X que pour des tailles relativement importantes. Un dimère de phase $L1_2$, par exemple, est entouré de 22 atomes d'aluminium en premiers voisins et 10 atomes d'aluminium en seconds voisins.

Pour l'alliage ternaire AlZrSc étudié dans le chapitre V, les amas sont définis par deux indices : les nombres d'atomes de zirconium et de scandium qu'ils contiennent. L'espace des amas est alors à deux dimensions mais peut, plus généralement, être constitué d'autant de dimensions nécessaires pour décrire entièrement un amas : on peut imaginer des classes de formes d'amas différentes (sphériques, cylindriques, etc.), des classes de structures cristallographiques (cuivre cc, cuivre cfc), etc. Toutefois, chaque dimension supplémentaire implique la connaissance de jeux de coefficients d'échange supplémentaires, donc une théorie plus complexe et bien évidemment des calculs numériques plus lourds.

III.2 Les coefficients cinétiques

Cette partie s'articule autour de la définition des coefficients d'échanges mais elle présente également les modèles cinétiques et thermodynamiques sous-jacents qui définissent la dynamique d'amas telle qu'elle a été utilisée au cours de ce travail. D'un certain point de vue, le modèle cinétique est principalement lié au coefficient d'absorption tandis que le modèle thermodynamique intervient lors de la définition du coefficient d'émission.

III.2.1 Coefficients d'absorption β_n

Le coefficient cinétique β_n est la fréquence d'absorption d'un atome de soluté par un n-mère (Eq. III.5).

$[n]+[1]\xrightarrow[\beta_n]{}[n+1]$, la vitesse de cette réaction étant égale à $v=\beta_n C_n$ (III.5)

Formalisme de [Waite]

Le formalisme de [Waite][1] permet de décrire la réaction élémentaire entre deux espèces A et B (atomes, molécules, amas…) diffusant aléatoirement (Eq. III.6).

$$A + B \rightarrow AB \tag{III.6}$$

Les probabilités pour que les espèces A et B se rencontrent puis réagissent et forment la nouvelle espèce AB sont considérées comme deux mécanismes en série. [Waite] définit un régime transitoire après lequel la vitesse d'une telle réaction peut s'écrire suivant l'équation III.7.

$$v = 4\pi r^{*2}\left(D_A + D_B\right)\frac{1}{r^* + \kappa}C_A C_B \text{ avec } \kappa \approx \Delta r^* \exp\left(-\frac{\Delta E^* - \Delta E_D}{k_B T}\right) \tag{III.7}$$

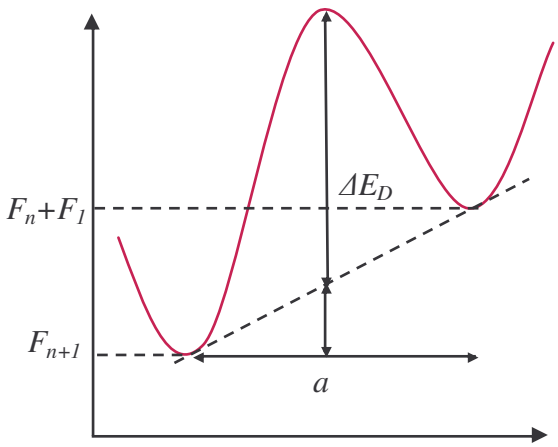
D_A et D_B sont les coefficients de diffusion respectifs des espèces A et B, ΔE^* l'énergie d'activation de la réaction considérée, ΔE_D l'énergie d'activation de la diffusion de l'espèce la plus rapide et r* un rayon de capture : si les deux espèces sont comprises dans une sphère de rayon r*, la réaction peut avoir lieu. Δr^* est la distance qui sépare la ou les particules B les plus proches du rayon de capture de A.

L'utilisation de ce formalisme pour traiter le problème de la précipitation nécessite un certain nombre d'adaptations. Un atome peut être absorbé par un amas s'il se trouve dans sa périphérie immédiate. r* est donc le rayon de l'amas de taille n plus celui de l'atome de soluté, R_n+R_1 ; et Δr^*, la distance interatomique a. L'utilisation de l'équation maîtresse simplifiée (Eq. III.4) implique que les amas sont immobiles pour $n \geq 2$, leur coefficient de diffusion D_n est donc nul. D_1 est le coefficient de diffusion du soluté dans le solvant pur. S_n est la surface de l'amas de taille n.

En supposant la réaction d'absorption thermiquement activée, son énergie d'activation se définit ainsi : au cours de la réaction d'absorption, le système perd une énergie F_n+F_1, somme des énergies libres du monomère et du n-mère et gagne

[1] [Waite] : [Waite, 1957a, b, 1958].

une énergie libre F_{n+1}. En supposant que la barrière d'énergie est égale à l'énergie d'activation de la diffusion du soluté (Fig. III.1), l'équation III.8 permet de calculer ΔE^*.



Barrière d'énergie d'activation de la réaction d'absorption :

$$\Delta E^* = \Delta E_D - \frac{F_{n+1} - F_n - F_1}{2} \qquad \text{(III.8)}$$

où F_n est l'énergie libre de l'amas de taille n.

Fig. III.1 : représentation de la barrière d'énergie libre à franchir lors de l'absorption d'un monomère par un n-mère.

L'équation III.9 décrit le coefficient d'absorption β_n d'un amas de taille n déduit du formalisme de [Waite] adapté au cas de la précipitation dans les matériaux solides.

$$\forall n \geq 1, \beta_n = \left[S_n \frac{D_1}{\Omega} \frac{1}{R_n + a\omega_n} \right] X_1 \text{ avec } \omega_n = \exp\left(\frac{F_{n+1} - F_n - F_1}{2 k_B T} \right). \qquad \text{(III.9)}$$

La littérature présente parfois des expressions du coefficient d'absorption faisant intervenir un rapport $1/X_P$, X_P étant la fraction de soluté au sein de la phase précipitée. Cette expression est juste lorsque la classe n définie un amas contenant n atomes au total et non n atomes de soluté. Dans ce cas, β'_n est la fréquence d'absorption d'un atome formel de composition (X_P, $1-X_P$) en soluté et en solvant par un amas contenant nX_P atomes de soluté et $n(1-X_P)$ atomes de solvant.

III.2.2 Coefficients d'émission α_n

Le coefficient cinétique α_n est la fréquence d'émission d'un monomère par un n-mère (Eq. III.10).

$[n] \underset{\alpha_n}{\rightarrow} [n-1] + [1]$, la vitesse de cette réaction étant égale à $v = \alpha_n C_n$ (III.10)

Les coefficients d'émission sont très souvent décrits comme une propriété intrinsèque de l'amas, indépendants de la concentration en soluté dans la matrice [Katz and Spaepen, 1978; Katz and Wiedersich, 1977; Martin, 1978; Perini et al., 1984b]. Ils peuvent être déduits indifféremment d'une hypothèse d'équilibre contraint ou d'équilibre thermodynamique du gaz d'amas (Eq. III.11), les concentrations d'équilibre $\tilde{C}_n$ étant données par une statistique de Boltzmann.

$$\forall n \geq 1, \frac{\partial \tilde{C}_n}{\partial t} = 0 \Leftrightarrow \tilde{\beta}_n \tilde{C}_n = \alpha_{n+1} \tilde{C}_{n+1}. \quad \text{(III.11)}$$

Le gaz d'amas (statistique de Boltzmann)

Dans une solution solide sous-saturée à l'équilibre thermodynamique, la concentration des amas n'est pas totalement nulle : il existe une population d'amas dont l'énergie croît très rapidement avec la taille, qui s'associent, se dissocient, en un mot : fluctuent. L'expression de la distribution de ces fluctuations a été établie par [Frenkel, 1939] puis [Christian, 1965]. Nous présentons ici la démonstration telle qu'elle a été effectuée par [Martin and Guyot, Notes CPR].

Considérons un cristal de N_S sites dans lequel baigne une distribution N_n de n-mères d'énergie libre F_n. L'énergie libre globale ΔG du système s'écrit dans la référence corps purs suivant la relation III.12a.

$$\Delta G = \sum_{n=1}^{\infty} N_n F_n + k_B T \ln(S) \quad \text{(III.12a)}$$

Le calcul de la fonction d'entropie S peut être effectué en supposant que les amas n'occupent qu'un site quelle que soit leur taille et en négligeant le contact entre amas (Eq. III.12b).

$$S = \frac{N_S!}{\left(N_S - \sum_{n=1}^{\infty} N_n\right)! \prod_{n=1}^{\infty} N_n!} \qquad \text{(III.12b)}$$

Ces approximations ne sont valables que lorsque la quantité totale d'amas est faible et que leur volume total peut être négligé devant celui de la matrice. La prise en compte du volume réel des amas est possible et conduit à une expression légèrement différente de l'équation III.12b mais n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail. Elle implique notamment de considérer l'ensemble des formes possibles pour un amas de taille donnée et non plus une forme sphérique moyenne. Lorsque le nombre de sites est suffisamment élevé, la formule de Stirling permet d'évaluer l'énergie totale du système (Eq. III.13).

$$\Delta G = N_S\left(\sum_{n=1}^{\infty} X_n F_n + k_B T\left[\left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} X_n\right)\ln\left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} X_n\right) + \sum_{n=1}^{\infty} X_n \ln(X_n)\right]\right) \qquad \text{(III.13)}$$

Les concentrations d'équilibre des amas de taille n X_n sont alors déduites à l'aide d'une méthode des multiplicateurs de Lagrange en minimisant la quantité $\Delta G / N_S + \lambda X^0$ par rapport aux n variables X_n (III.14a) qui sont liées par la relation de conservation de la matière : $X^0 = \sum nX_n = cste$. λ, le multiplicateur de Lagrange peut être déduit d'une des équations III.14a.

$$F_n + k_B T \ln\left(\overline{X}_n \Big/ \left(1 - \sum_{i=1}^{\infty} \overline{X}_i\right)\right) + \lambda n = 0 \qquad \text{(III.14a)}$$

soit pour n=1, $\lambda = -F_1 - k_B T \ln\left(\overline{X}_1 \Big/ \left(1 - \sum_{i=1}^{\infty} \overline{X}_i\right)\right) = 0$ (III.14b)

soit $\forall n \geq 1, \dfrac{\overline{X}_n}{\left(1 - \sum_{i=1}^{\infty} \overline{X}_i\right)} = \left(\dfrac{\overline{X}_1}{\left(1 - \sum_{i=1}^{\infty} \overline{X}_i\right)}\right)^n \exp\left(-\dfrac{F_n - nF_1}{k_B T}\right)$ (III.14c)

n=1 semble toutefois un choix judicieux car l'ensemble des cinétiques étudiées est contrôlé par la diffusion des monomères (Eq. III.14b). Les concentrations d'équilibre $\overline{X}_n$ sont alors données par la relation III.14c.

Le nombre d'amas étant, par hypothèse, négligeable devant le nombre de sites, l'équation III.14c peut s'écrire sous une forme simplifiée appelée couramment 'statistique de Bolt-

zmann' décrivant les concentrations d'équilibre des amas sous la forme d'une exponentielle de leur énergie libre de formation $\Delta\overline{G}_n$ à l'équilibre (Eq. III.15).

$$\forall n \geq 1, \overline{X}_n = \left(\overline{X}_1\right)^n \exp\left(-\frac{F_n - nF_1}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta\overline{G}_n}{k_B T}\right) \qquad \text{(III.15)}$$

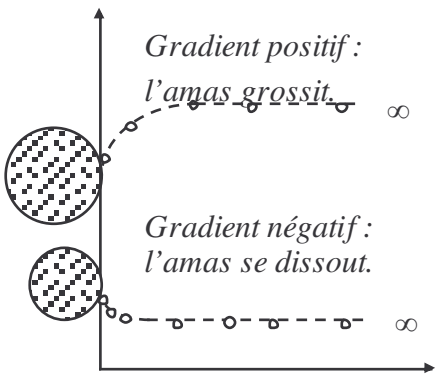
La concentration d'équilibre thermodynamique est définie comme la plus forte concentration totale de soluté pour laquelle la série $\Sigma(n\overline{X}_n)$ converge. Les concentrations d'équilibres thermodynamiques étant connues, les coefficients d'émission prennent alors une forme indépendante de la concentration en soluté (Eq. III.16).

$$\forall n \geq 1, \alpha_{n+1} = \left[S_n \frac{D_1}{\Omega} \frac{1}{R_n + a\omega_n}\right] \exp\left(\frac{F_{n+1} - F_n - F_1}{k_B T}\right) \qquad \text{(III.16)}$$

III.2.3 Considérations cinétiques et thermodynamiques

Régimes limites

Lorsque la diffusion du soluté contrôle la réaction, comme par exemple dans les alliages fer-cuivre [Mathon, 1995], le terme R_n du coefficient d'absorption β_n devient prépondérant devant le terme $a\omega_n$ (Eq III.17).



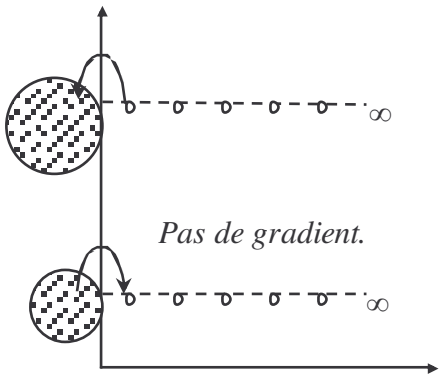
Expression des coefficients cinétiques (Eq. III.17) :

$$\forall n \geq 1, \beta_n^{diff} = \left[4\pi R_n \frac{D_1}{\Omega}\right] X_1 \qquad \text{(a)}$$

$$\forall n \geq 1, \alpha_{n+1}^{diff} = \left[4\pi R_n \frac{D_1}{\Omega}\right] \exp\left(\frac{F_{n+1} - F_n - F_1}{k_B T}\right) \qquad \text{(b)}$$

Fig. III.2a : profils de concentration des amas dont la croissance ou la dissolution sont contrôlées par la diffusion du soluté.

A l'inverse, lorsque l'espèce réactante est toujours disponible à l'interface du précipité comme pour la solidification d'un corps pur [Kelton, 1998], la cinétique d'accrochage est l'étape limitante : R_n devient négligeable devant $a\omega_n$ (Eq. III.18).



Expression des coefficients cinétiques (Eq. III.18) :

$$\forall n \geq 1, \quad \beta_n^{int} = \left[\frac{S_n}{a}\frac{D_1}{\Omega}\right]\exp\left(-\frac{F_{n+1}-F_n-F_1}{2k_BT}\right)X_1 \quad \text{(a)}$$

$$\forall n \geq 1, \alpha_{n+1}^{int} = \left[\frac{S_n}{a}\frac{D_1}{\Omega}\right]\exp\left(+\frac{F_{n+1}-F_n-F_1}{2k_BT}\right) \quad \text{(b)}$$

Fig. III.2b : profils de concentration des amas dont la croissance ou la dissolution sont contrôlées par les cinétiques du saut d'interface.

Dans l'intégralité des systèmes étudiés, les cinétiques d'absorption sont limitées par la diffusion du soluté, quelle que soit la taille d'amas considérée. Seule la classe n=1 présente une légère différence mais qui n'a aucune conséquence sur le reste des cinétiques.

Équilibre quasi-stationnaire et énergies libres de formation

Les énergies libres de formation n'interviennent pas directement dans les coefficients d'émission et d'absorption et il n'est nullement nécessaire d'évaluer une force motrice de germination contrairement aux outils comme le modèle MLS de [Kampmann and Wagner, 1984, 1991] ou MultiPreci [Gendt et al., 2000]. Elles sont néanmoins sous jacentes à la théorie du gaz d'amas et, dans le cas des systèmes sursaturés, sont les moteurs de l'évolution de la distribution au cours du temps.

La statistique de Boltzmann des petits amas est donnée par l'équation III.15. Cette expression n'est strictement valable qu'à l'équilibre thermodynamique mais, lors de la germination, lorsque les fluctuations d'amas sous-critiques sont à l'équilibre quasi-

stationnaire, la condition du flux nul impose que la concentration de ces classes soit donnée par la relation III.19, identique à l'équation III.15.

$$J_n \approx 0 \Rightarrow \alpha_{n+1}\tilde{X}_{n+1} = \beta_n \tilde{X}_n \Rightarrow \tilde{X}_n = \tilde{X}_1^n \exp\left(-\frac{F_n - nF_1}{k_B T}\right) \qquad \text{(III.19)}$$

Bien que la grandeur énergétique donnée par l'équation III.20 ne soit pas, à proprement parlé, une énergie libre de formation, elle y ressemble donc fortement.

$$\Delta G_n^{gaz} = F_n - nF_1 - nk_B T \ln(X_1) \qquad \text{(III.20)}$$

Cette grandeur énergétique permet notamment de déterminer la taille critique de germination n* selon un formalisme proche de celui de la théorie classique (Eq. III.21). Celle-ci est définie par la plus petite taille vérifiant $\beta_{n^*} \geq \alpha_{n^*+1}$, c'est-à-dire lorsque la probabilité d'émission de l'amas juste surcritique est à peu près égale à la probabilité d'absorption de l'amas juste sous-critique. Cette définition revient à chercher le point d'inflexion de la courbe d'énergie libre donnée par l'équation III.20.

$$\alpha_{n^*+1} = \beta_{n^*} \Leftrightarrow \Delta G_{n^*+1}^{gaz} - \Delta G_{n^*}^{gaz} = 0 \Leftrightarrow \frac{\Delta G_{n^*+1}^{gaz} - \Delta G_{n^*}^{gaz}}{n^*+1-n^*} \approx \left.\frac{\partial \Delta G_n^{gaz}}{\partial n}\right|_{n=n^*} = 0 \qquad \text{(III.21)}$$

L'équilibre contraint consiste à étendre l'équation III.20 aux classes d'amas proches et supérieures à la taille critique. Cette opération pose un problème conceptuel car les concentrations, définies par la statistique de Boltzmann utilisant l'expression III.15, divergent lorsque n tend vers l'infini (Fig. III.3). Ces grandeurs peuvent être perçues comme des indicateurs de la stabilité relative des amas ou les concentrations vers lesquelles le système tendrait, s'il disposait d'un réservoir de matière infinie, que la concentration de monomères restait fixe, et en négligeant le volume des amas. Ce cas particulier a d'ailleurs été étudié lors de la comparaison entre les prédictions de la théorie classique de la germination et la dynamique d'amas.

Dans la suite de ce travail, nous appelons 'énergie libre de formation de l'amas de taille n' suivant le formalisme de gaz d'amas, la grandeur énergétique donnée par la relation III.20.

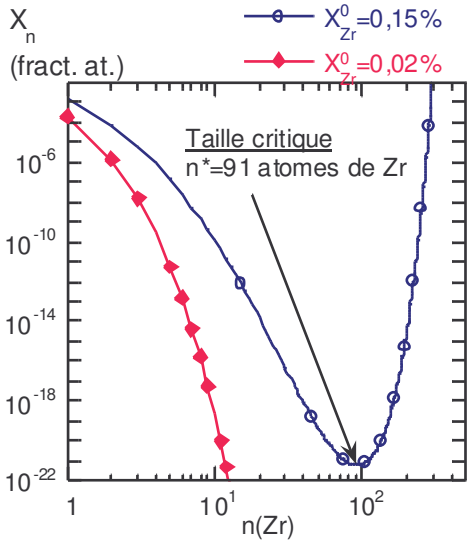


Fig. III.3 : exponentielle de Boltzmann des amas $L1_2$ Al_3Zr à 450°C pour une solution sursaturée (X^0_{Zr}=0,15%) et pour une solution sous-saturée (X^0_{Zr} =0,02%). La fraction d'équilibre est évaluée à 0,03%.

III.3 Évaluation de l'énergie libre des amas

L'énergie libre des amas F_n est définie, dans ce travail, par rapport aux corps purs. Le choix de la référence n'a aucune conséquence puisque les grandeurs intervenant dans les coefficients cinétiques sont toujours des différences d'énergies. Il s'agit d'une propriété intrinsèque de l'amas, indépendante du modèle de gaz d'amas et de son environnement, à ne pas confondre avec l'énergie libre de formation des amas ΔG_n précédemment définie, qui elle, dépend de la concentration en solution solide. Le calcul de ces énergies est d'une importance primordiale car il détermine la stabilité relative des amas et donc la force motrice des cinétiques de précipitation. Le terme 'force motrice' est employé ici dans un sens très large englobant les phénomènes de germination mais également de croissance et de coalescence.

III.3.1 Dénombrements systématiques

La méthode utilisée la plus précise consiste à dénombrer systématiquement, pour un amas de taille n donnée, l'ensemble de ses configurations spatiales possibles et ainsi calculer sa fonction de partition propre Q_n, son énergie libre F_n étant donnée par la relation III.22.

$$F_n = -k_B T \ln Q_n \text{ avec } Q_n = \sum_i \exp\left(-\frac{U_{i,n}}{k_B T}\right) = \sum_j \rho_{j,n} \exp\left(-\frac{U_{j,n}}{k_B T}\right) \quad \text{(III.22)}$$

$\rho_{j,n}$ est le nombre de configurations de même énergie $U_{j,n}$.

Le calcul des fonctions de partition a été réalisé par [Lépinoux, A paraître] pour des amas purs en soluté de structure cubique centrée jusqu'à n=7 (Eq. III.23) et cubique simple (Eq. III.24) jusqu'à n=9 en ne considérant que les énergies de paires de premiers voisins.

Amas de cuivre

Les fonctions de partitions de l'équation III.23 ont pu être utilisées telles quelles pour calculer les énergies libres des amas de cuivre de structure cc lors de la comparaison de la dynamique d'amas avec Monte Carlo sur le système fer-cuivre dans le chapitre IV ; ω_1 étant alors le paramètre d'interaction de la liaison fer-cuivre limité aux premiers voisins.

Amas de phase $L1_2$

La structure $L1_2$ est représentée sur la figure III.4 : un atome de zirconium appartient à un amas de cette phase s'il est lié à au moins un autre atome de soluté en second voisin et si ses premiers voisins sont tous des atomes d'aluminium. Dans la solution solide d'aluminium, la forte répulsion entre atomes de zirconium rend négligeable la probabilité de les trouver en position de premiers voisins ; un atome de zirconium est donc considéré comme solvaté s'il est entouré de 12 atomes d'aluminium en premiers voisins et 6 atomes d'aluminium en seconds voisins, son énergie correspondante valant $F_1=12\omega_1+6\omega_2$. Par conséquent, qu'il soit en phase $L1_2$ ou en solution solide, l'atome de soluté ne voit pas changer son environnement de premiers voisins. Un n-mère Al_3X de structure $L1_2$ (4n atomes) a donc une entropie de configuration identique à celle d'un n-mère pur en soluté X (n atomes) de structure cubique simple.

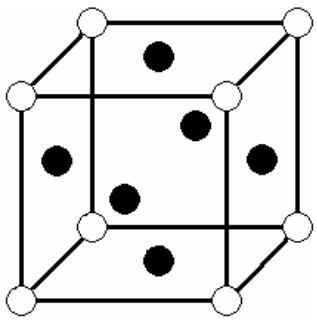


Fig. III.4 : structure $L1_2$. Les atomes d'aluminium sont en gras.

$$Q_1 = e^{-\frac{8\omega_1}{k_B T}}$$

$$Q_2 = 4e^{-\frac{14\omega_1}{k_B T}}$$

$$Q_3 = 28e^{-\frac{20\omega_1}{k_B T}}$$

$$Q_4 = 204e^{-\frac{26\omega_1}{k_B T}} + 12e^{-\frac{24\omega_1}{k_B T}}$$

$$Q_5 = 1562e^{-\frac{32\omega_1}{k_B T}} + 216e^{-\frac{30\omega_1}{k_B T}} + 12e^{-\frac{28\omega_1}{k_B T}}$$

$$Q_6 = 12544e^{-\frac{38\omega_1}{k_B T}} + 2704e^{-\frac{36\omega_1}{k_B T}} + 312e^{-\frac{34\omega_1}{k_B T}} + 27e^{-\frac{32\omega_1}{k_B T}}$$

$$Q_7 = 104756e^{-\frac{44\omega_1}{k_B T}} + 29952e^{-\frac{42\omega_1}{k_B T}} + 5262e^{-\frac{40\omega_1}{k_B T}} + 704e^{-\frac{38\omega_1}{k_B T}} + 72e^{-\frac{36\omega_1}{k_B T}}$$

Eq. III.23 : fonctions de partition des amas purs en soluté de taille 1 à 7 de structure cubique centrée.

$$Q_1 = e^{-\frac{6\omega}{k_B T}}$$

$$Q_2 = 3e^{-\frac{10\omega}{k_B T}}$$

$$Q_3 = 15e^{-\frac{14\omega}{k_B T}}$$

$$Q_4 = 83e^{-\frac{18\omega}{k_B T}} + 3e^{-\frac{16\omega}{k_B T}}$$

$$Q_5 = 486e^{-\frac{22\omega}{k_B T}} + 48e^{-\frac{20\omega}{k_B T}}$$

$$Q_6 = 2967e^{-\frac{26\omega}{k_B T}} + 496e^{-\frac{24\omega}{k_B T}} + 18e^{-\frac{22\omega}{k_B T}}$$

$$Q_7 = 18748e^{-\frac{30\omega}{k_B T}} + 4368e^{-\frac{28\omega}{k_B T}} + 378e^{-\frac{26\omega}{k_B T}} + 8e^{-\frac{24\omega}{k_B T}}$$

$$Q_8 = 121725e^{-\frac{34\omega}{k_B T}} + 36027e^{-\frac{32\omega}{k_B T}} + 4854e^{-\frac{30\omega}{k_B T}} + 306e^{-\frac{28\omega}{k_B T}} + e^{-\frac{24\omega}{k_B T}}$$

$$Q_9 = 807381e^{-\frac{38\omega}{k_B T}} + 288732e^{-\frac{36\omega}{k_B T}} + 51030e^{-\frac{34\omega}{k_B T}} + 5544e^{-\frac{32\omega}{k_B T}} + 159e^{-\frac{30\omega}{k_B T}} + 24e^{-\frac{28\omega}{k_B T}}$$

Eq. III.24 : fonctions de partition des amas purs en soluté de taille 1 à 9 de structure cubique simple utilisée pour définir les énergies libres des amas $L1_2$.

Les énergies des amas $L1_2$ peuvent être calculées en séparant les contributions des atomes de paires de premiers et de seconds voisins. Le terme de premiers voisins varie linéairement avec n, le nombre d'atomes de zirconium et n'intervient donc pas dans la différence F_n-nF_1. Le terme de seconds voisins est donné par les équations III.24 en remplaçant ω dans ces équations par le paramètre d'interaction de seconds voisins de la liaison Al-X ω_2 (Eq. III.25).

$$\begin{aligned} F_n &= F_n^{(1)} + F_n^{(2)} = 12n\omega_1 + F_n^{(2)} \\ F_n - nF_1 &= F_n^{(2)} - nF_1^{(2)} = F_n^{(2)} - 6n\omega_2 \end{aligned} \qquad \text{(III.25)}$$

III.3.2 Statistique de Monte Carlo (méthode de [Perini *et al.*])

[Perini *et al.*][1] ont été les premiers à mettre en œuvre une méthode de Monte-Carlo introduite par [Bennett, 1976] pour évaluer numériquement les énergies libres des amas F_n des amas en ne considérant qu'un échantillonnage représentatif de l'ensemble des configurations.

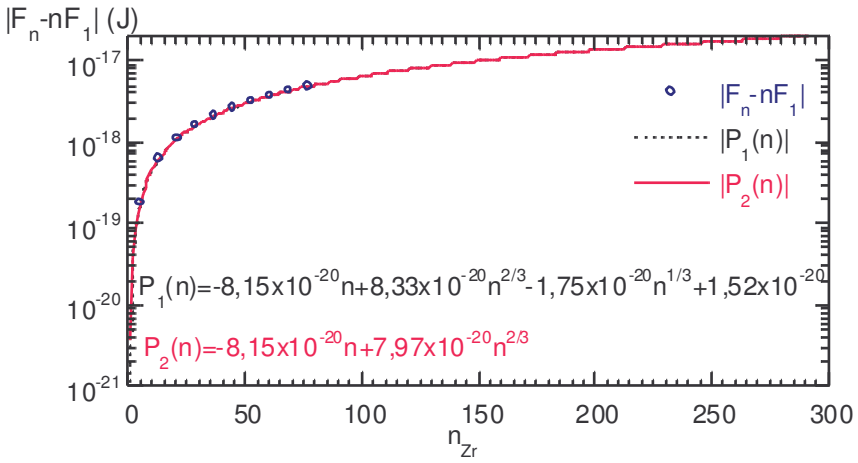


Fig. III.5 : $|F_n\text{-}nF_1|$ pour les amas $L1_2$ Al_3Zr à 450°C de taille 1 à 80.

[1] [Perini *et al.*] : [Jacucci et al., 1984; Martin et al., 1982; Perini et al., 1984a, b]

Bien que d'autres méthodes aient été développées depuis, elle reste un excellent choix pour des situations simples comme le calcul de l'énergie des amas. En revanche, les calculs se font pour une température donnée et ne sont donc valables qu'à cette température. Cette méthode a été utilisée pour calculer les énergies libres des amas $L1_2$ Al_3Zr à 450°C (Fig. III.5 où est représentée la grandeur $|F_n-nF_1|$ vs n_{Zr}).

III.3.3 Approximation capillaire

La méthode de [Perini *et al.*] permet d'évaluer l'énergie libre des amas contenant au maximum 80 atomes de soluté. Cette connaissance limitée permet au mieux de simuler l'étape de germination mais est loin d'être satisfaisante pour une description à l'échelle mésoscopique comme la dynamique d'amas. Il est nécessaire d'évaluer les énergies libres pour les amas de taille plus importante et l'approximation capillaire, basée sur des considérations géométriques, semble bien adaptée. Dans sa forme la plus simple, l'énergie libre peut être représentée à l'aide d'un terme en n correspondant à l'énergie des atomes de cœur et d'un terme en $n^{2/3}$ correspondant aux atomes de surface (Eq. III.26a).

$$F_n = An + Bn^{2/3} \qquad \text{(III.26a)}$$

L'approximation capillaire généralisée permet de prendre en compte la structure discrète des matériaux, qui entraîne des discontinuités de la surface entre la matrice et l'amas, en ajoutant des termes d'arrêtes et de coins (Eq. III.26b, [Perini *et al.*]).

$$F_n = An + Bn^{2/3} + Cn^{1/3} + D \qquad \text{(III.26b)}$$

Toutefois, comme le montre les calculs effectués sur les amas $L1_2$ Al_3Zr à 450°C (Fig. III.5), les termes de volume et de surface deviennent rapidement prépondérants : le polynôme P_1 n'apporte aucune précision supplémentaire par rapport au polynôme P_2 au-delà de n=80.

Le tableau III.1 montre également que la valeur ajustée du terme d'interface à l'aide d'un polynôme (n, $n^{2/3}$) pour le système AlZr à 450°C ne varie pratiquement pas, que l'ajustement soit effectué sur l'intégralité des énergies libres des amas cal-

culées ou seulement sur une partie d'entre elles. La valeur semble converger lentement vers l'asymptote aux grandes tailles déterminée par [Clouet et al., 2004]. Cette observation s'avère intéressante car le terme de volume des amas, lié à la stœchiométrie de la phase précipitée, est généralement connu. Si l'énergie d'interface macroscopique peut être calculée de manière indépendante, par une construction de Wulff par exemple, alors l'énergie libre F_n des amas de taille relativement importante peut être connue de manière raisonnablement approchée.

Ajustement de n=	*1 à 80*	*20 à 80*	*40 à 80*	*60 à 80*	*70 à 80*	*[Clouet et al., 2004]*
σ *(J.m^{-2})*	0,1013	0,1014	0,1015	0,1016	0,1017	0,1020

Tab. III.1 : énergie libre d'interface déduite des ajustements par un polynôme d'approximation capillaire des valeurs d'énergie libre des amas $L1_2$ Al_3Zr à 450°C calculées par la méthode de [Perini *et al.*].

Remarque importante

Le véritable terme de volume de l'énergie libre des amas F_n est souvent nul ou sans influence dans les systèmes étudiés. Ce qui est couramment appelé 'terme de volume' dans les définitions macroscopiques de l'énergie libre de formation ΔG_n des amas est en réalité associé au terme $-nF_1$[1] de la différence F_n-nF_1 de l'équation III.20[2] qui lui n'est pas nul, c'est-à-dire l'énergie libre de l'atome de soluté solvaté[1].

III.3.4 Notations

Trois méthodes ont été utilisées au cours de ce travail pour évaluer l'énergie libre des amas.

La méthode n°1 utilise l'évaluation de l'énergie libre des amas suivant la méthode de [Perini *et al.*]. Pour les tailles d'amas importantes, non calculées par cette méthode, les

[1] Dans le cas de la structure $L1_2$, il s'agit en réalité de la contribution des seconds voisins à F_1, c'est-à-dire $6\omega_2$. La contribution de premiers voisins s'annule avec celle de F_n.

[2] Eq. III.20 : $\Delta G_n = F_n - nF_1 - nk_B T \ln(X_1)$

énergies libres sont évaluées à l'aide d'un polynôme d'approximation capillaire en (n, $n^{2/3}$). Cette méthode a été utilisée pour le système AlZr à 450°C.

La méthode n°2 s'appuie sur une description 'classique' des énergies à l'aide de l'approximation capillaire en (n, $n^{2/3}$). Seule l'énergie des monomères est évaluée avec précision. Ce formalisme a été utilisé lors de la comparaison entre la dynamique d'amas et MultiPreci dans le chapitre IV.

La méthode n°3 est une méthode 'hybride' consistant à utiliser le calcul précis des fonctions de partition pour les petits amas (jusqu'à n=7 pour le système cc et jusqu'à n=9 pour la structure $L1_2$) puis à ajuster un polynôme d'approximation capillaire généralisée sur ces énergies pour les amas de taille plus importante. En réalité, seuls les termes en n^0 et $n^{1/3}$ de ce polynôme sont ajustés. Le terme de volume est souvent connu grâce à des considérations physiques et celui de surface peut être également déduit grâce à une construction de Wulff et un modèle de liaisons coupées de Bragg-Williams. Ce polynôme permet un passage continu entre les valeurs discrètes des petits amas et le comportement asymptotique en $n^{2/3}$ des très gros amas.

La plus précise est la première qui utilise le calcul statistique de Monte Carlo. La seconde méthode utilise l'approximation capillaire dès n=2. Elle est donc moins précise que la méthode n°3. Cette dernière ne nécessite pas la lourdeur des calculs de la première méthode et s'impose donc comme une méthode intermédiaire très prometteuse.

III.3.5 La solution solide

Les modèles thermodynamiques classiques font intervenir les fractions $X_i^{()}$ (cf. annexe C, Eq. C.1) des divers constituants de la phase mère et la phase précipitée. Dans la plupart des cas étudiés, la concentration des constituants de la phase précipitée est connue grâce à une hypothèse de stœchiométrie de phase précipitée fixe. En revanche, la concentration des constituants en solution solide est une notion beaucoup plus délicate à traiter. Dans une solution sous-saturée ou faiblement sursaturée, il existe une population statistique d'amas fluctuant, dont les concentrations sont données par une loi de Boltzmann. Les outils de simulations basés sur la théorie classique de la germination comme MultiPreci, utilisent une force motrice de germination déduite des modèles thermodynamiques classiques présentés dans

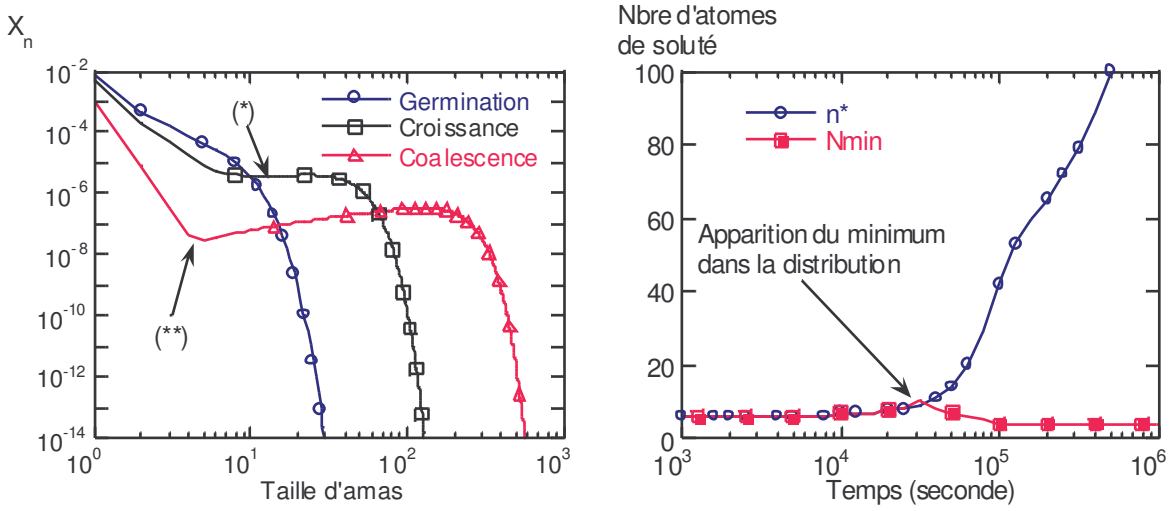
l'annexe C ainsi qu'une définition de la solution solide autocohérente englobant une partie de ces fluctuations. Dans un but de comparaison des résultats de ces outils avec la dynamique d'amas, il a donc été nécessaire de définir des critères permettant de calculer la solution solide en dynamique d'amas de manière similaire à celle de MultiPreci.

Au-delà de la résolution de ce simple problème technique, ce paragraphe soulève une question qui a orientée en grande partie ce travail : qu'est-ce que la solution solide ? Comment la définit-on ?

Définition 'autocohérente' de la solution solide

La définition autocohérente, qui est appelée '**critère NMin**' dans la suite de ce travail s'appuie sur une propriété des énergies libres de formation : l'existence d'une taille critique qui tend vers l'infini lorsque la solution solide tend vers sa concentration d'équilibre thermodynamique. Cette définition consiste à utiliser la taille critique pour séparer les amas appartenant à la solution solide et ceux de la phase précipitée tant que la distribution d'amas ne présente pas de minimum local (Fig. III.6a, courbes 'Germination' et 'Croissance'). Lors de simulations de recuit isotherme, ce minimum apparaît en début de coalescence pour une taille égale sinon très proche de la taille critique, puis décroît légèrement (Fig. III.6a, courbe 'Coalescence'). Il est alors utilisé pour définir la solution solide. Le critère NMin est très proche de la définition par MultiPreci de la solution solide. Son utilisation en dynamique pour définir les grandeurs moyennes de la distribution des amas permet donc une comparaison directe des résultats avec MultiPreci.

La solution solide peut également être définie à l'aide de la taille critique initiale n*(t=0) (c'est-à-dire pour la concentration initiale de monomères), la figure III.6b montre que le critère NMin ne s'éloigne pas beaucoup de cette valeur d'origine n*(t=0) lors de cinétiques isothermes et les deux méthodes donnent pour le système fer-cuivre des évaluations numériques de la solution solide très proches. Elle perd cependant tout sens lors de simulations au cours desquelles la température varie.



(*) : apparition du minimum en toute fin de croissance.
(**) : minimum beaucoup plus marqué durant la coalescence.

(a) distributions de taille d'amas.

(b) évolution du critère NMin et de la taille critique au cours du temps.

Fig. III.6 : définition du critère NMin à l'aide d'une simulation de dynamique d'amas réalisée sur le système fer-cuivre (méthode n°2, X^0_{Cu}=1%, T=773K, σ=0,38 J.m^{-2}).

Algorithme de dynamique d'amas à deux boîtes

Une définition alternative mais très proche du critère NMin est utilisée par l'algorithme de dynamique d'amas à deux boîtes (Fig. III.7). Cet outil gère séparément les amas de la solution solide et ceux de la phase précipitée dans deux boîtes [Sigli, Note CPR]. A l'instant t=0, les distributions des deux boîtes doivent être connues en supposant, par exemple, que le soluté est intégralement sous la forme de monomères. La solution solide est alors définie comme l'ensemble du soluté présent dans la première boîte. Lors de la simulation, les amas surcritiques de cette boîte, formés par le biais des coefficients d'absorption et d'émission, sont 'transférés' dans la boîte 'phase précipitée' au fur et à mesure qu'ils apparaissent. La seconde boîte perd son caractère stochastique car seules les différences α_n-β_n pour les amas sous-critiques et β_n-α_n pour les amas surcritiques interviennent dans les équations

d'évolution. Cette définition a très vite été abandonnée car elle influe sur les résultats de la dynamique d'amas eux-mêmes.

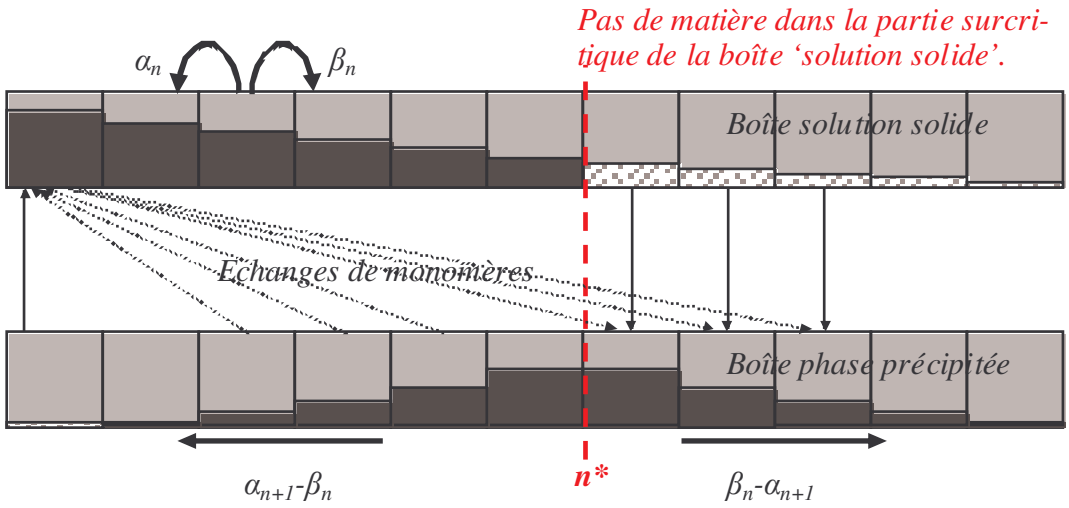


Fig. III.7 : schéma de fonctionnement de l'algorithme à deux boîtes

III.3.6 Similitudes

L'évaluation des énergies libres de formation intervenant dans la théorie classique de la germination est souvent réalisée à l'aide d'un modèle thermodynamique quasi-idéal couplé à l'approximation capillaire en (n, $n^{2/3}$). Ce paragraphe montre la similitude qui existe d'un point de vue formel entre cette approche et celle utilisée en dynamique d'amas utilisant la méthode n°2.

Système <u>fer</u>-cuivre

Lorsque la solubilité du cuivre dans la ferrite est donnée par un modèle régulier (Eq. III.27) ; il existe une correspondance directe entre X_{SS}^{eq} et l'énergie libre de l'atome de soluté F_1 égale à $8\omega_1$ pour une structure cubique centrée en ne prenant en compte que les énergies de paire de premiers voisins.

$$X_{SS}^{eq} \approx e^{-\frac{8\omega_1}{k_B T}} \Leftrightarrow F_1 = 8\omega_1 \approx -k_B T \ln\left(X_{SS}^{eq}\right) \qquad \text{(III.27)}$$

Le remplacement de F_1 dans l'équation III.20[1] donnant l'énergie libre de formation des amas dans le modèle de gaz d'amas, par son expression dans l'équation III.27 (Eq. III.28a), permet de montrer la similitude avec le modèle quasi-idéal couplé à l'approximation capillaire (Eq. III.28b). Les deux expressions deviennent équivalentes lorsque la solution solide peut être approximée aux seuls monomères, c'est-à-dire lorsque la quantité de soluté contenu dans les amas de taille inférieure au critère NMin est négligeable.

$$\Delta G_n^{gaz} = F_n - nF_1 - nk_B T \ln(X_1) \approx S_n \sigma - nk_B T \ln\left(\frac{X_1}{X_{SS}^{eq}}\right) \quad \text{(III.28a)}$$

$$\Delta G_n^{id} = S_n \sigma - nk_B T \ln\left(\frac{X_{SS}}{X_{SS}^{eq}}\right) \quad \text{(III.28b)}$$

Systèmes aluminium zirconium et aluminium scandium

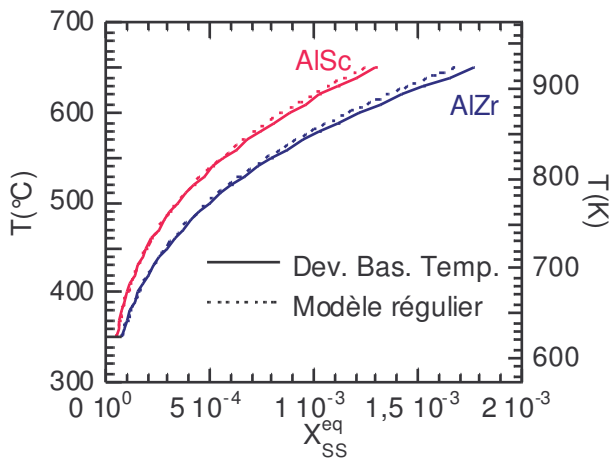
Lorsqu'elle est donnée par un modèle régulier, la concentration d'équilibre thermodynamique de la phase $L1_2$ (Eq. III.29a) fait intervenir la contribution des seconds voisins de l'énergie libre des monomères ($F_1^{(2)}=6\omega_2$).

$$\text{Mod.Reg.} : X_{SS}^{eq} = e^{-\frac{6\omega_2}{k_B T}} \Leftrightarrow F_1^{(2)} = 6\omega_2 = -k_B T \ln(X_{SS}^{eq}) \quad \text{(III.29a)}$$

Ces valeurs de solubilité sont, par ailleurs, très proches de celles données par les développements basses températures de [Clouet et al., 2004] (Eq. III.29b) dans le domaine étudié de températures (Fig. III.8).

---

[1] Eq. III.20: $\Delta G_n^{gaz} = F_n - nF_1 - nk_B T \ln(X_1)$



$$\text{D.B.T.}: X_{SS}^{eq} = \begin{bmatrix} e^{-\frac{6\omega_2}{k_B T}} + 6e^{-\frac{10\omega_2}{k_B T}} \\ -16e^{-\frac{12\omega_2}{k_B T}} \end{bmatrix} \quad \text{(III.29b)}$$

Fig. III.8 : solubilités des phases $L1_2$ Al_3Zr et Al_3Sc données par les développement basses températures de [Clouet et al., 2004] et par un modèle régulier.

Les termes de premiers voisins de F_n et nF_1 s'annulent et en remplaçant $F_1^{(2)}$ dans l'équation III.20 par son expression dans l'équation III.29a, la similitude entre la méthode n°2 (Eq. III.30a, p. 82) et le modèle régulier dilué couplé à l'approximation capillaire en $(n, n^{2/3})$ (Eq. III.30b) est à nouveau mise en évidence.

$$\Delta G_n^{gaz} = F_n - nF_1 - nk_B T \ln(X_1) = S_n \sigma - 4nk_B T \ln\left(\frac{X_1}{X_{SS}^{eq}}\right)^{1/4} \quad \text{(III.30a)}$$

$$\Delta G_n^{id} = S_n \sigma - 4k_B T \ln\left(\left(\frac{X_{SS}}{X_{SS}^{eq}}\right)^{1/4}\left(\frac{1-X_{SS}}{1-X_{SS}^{eq}}\right)^{3/4}\right) \quad \text{(III.30b)}$$

Lorsque la solution solide est diluée et la concentration à l'équilibre thermodynamique faible, les termes en $1\text{-}X_{SS}$ et $1\text{-}X_{SS}^{eq}$ sont globalement constants et égaux à 1. par définition du modèle régulier dilué.

III.4 Simulation en dynamique d'amas

Les modèles de [Waite] et de gaz d'amas ont permis de définir les coefficients d'échange. Les énergies libres intervenant dans leurs expressions peuvent être déduites par diverses méthodes décrites dans le paragraphe précédent. Cette partie traite des aspects numériques des simulations en dynamique d'amas qui sont la dernière étape du processus de modélisation.

III.4.1 Résolution numérique des équations

Les équations maîtresses décrivant les cinétiques d'échange de soluté (Eq. III.4) peuvent s'écrire sous la forme de différences finies, explicites ou implicites :

Explicite : $\forall n \geq 2, C_n^{t+dt} - C_n^t = \beta_{n-1} C_{n-1}^t dt - (\beta_n + \alpha_n) C_n^t dt + \alpha_{n+1} C_{n+1}^t dt$ (III.31a)

Implicite : $\forall n \geq 2, C_n^{t+dt} - C_n^t = \beta_{n-1} C_{n-1}^{t+dt} dt - (\beta_n + \alpha_n) C_n^{t+dt} dt + \alpha_{n+1} C_{n+1}^{t+dt} dt$ (III.31b)

L'équation décrivant l'évolution de la concentration du soluté est un peu plus compliquée (Eq. III.32a) mais C_1 peut être déduite, sans erreur supplémentaire, d'un simple bilan de matière en remarquant que la dérivée de la quantité totale de soluté contenu dans le système est nulle (III.32b).

$$C_1^{t+dt} - C_1^t = \sum_{n=1}^{\infty} [\alpha_{n+1} C_{n+1} - \beta_n C_n] dt + \alpha_2 C_2 dt - \beta_1 C_1 dt \quad \text{(III.32a)}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial n C_n}{\partial t} = 0 \Rightarrow C_1^{t+dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n C_n^t - \sum_{n=2}^{\infty} n C_n^{t+dt} = C^0 - \sum_{n=2}^{\infty} n C_n^{t+dt} \quad \text{(III.32b)}$$

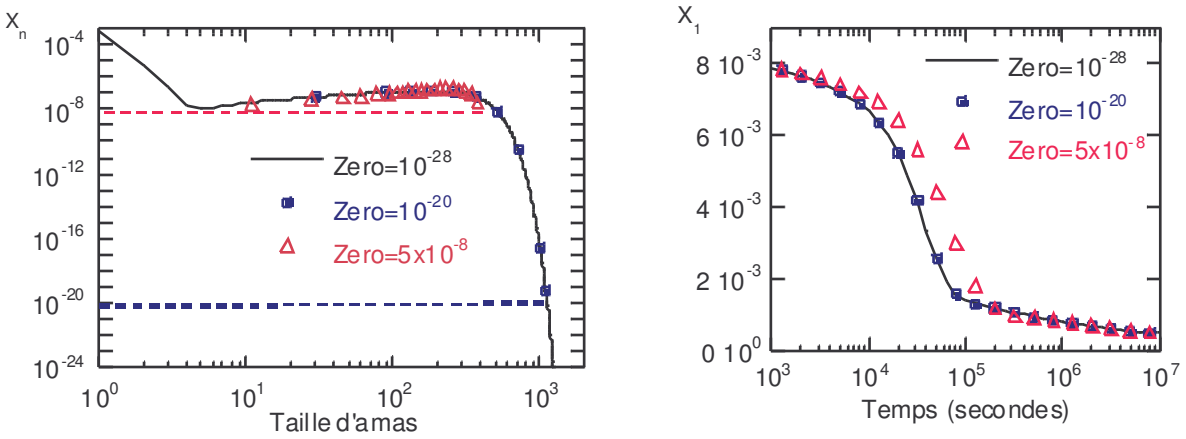
La forme vectorielle de l'équation III.31b laisse apparaître une matrice trigonale (Eq. III.33). La résolution implicite, plus stable numériquement et plus rapide pour les systèmes "stiff" [Witkin and Baraff, 2001], a été utilisée pour les simulations présentées dans ce manuscrit. Le code pour l'inversion de la matrice trigonale a été adapté en C++ des [N. R. f. FORTRAN, 1999].

$$\begin{bmatrix} a_2 & b_2 & c_2 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & a_3 & b_3 & c_3 & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \bullet & \bullet & \bullet & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \bullet & \bullet & \bullet & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \bullet & \bullet & \bullet & 0 \\ \vdots & & & & \ddots & a_{n-1} & b_{n-1} & c_{n-1} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_2^{t+dt} \\ C_3^{t+dt} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{n-1}^{t+dt} \\ C_n^{t+dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_2^t \\ C_3^t \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{n-1}^t \\ C_n^t \end{bmatrix} \quad \text{(III.33)}$$

avec $\forall n \geq 2, \begin{cases} a_n = -\beta_{n-1} dt \\ b_n = 1 + (\beta_n + \alpha_n) dt \\ c_n = -\alpha_{n+1} dt \end{cases}$

Précision des calculs

L'algorithme utilisé fonctionne en réalité avec les fractions atomiques des classes plutôt que les concentrations[1]. Lorsque la quantité de matière contenue dans une classe est inférieure à 10^{-20}, celle-ci est considérée comme vide. Un seuil trop bas engendre un grand nombre de classes aux concentrations infimes, n'influençant pas les grandeurs moyennes et allongeant inutilement les temps de calculs. A l'opposé, un seuil trop élevé peut influencer la forme des distributions et biaiser la simulation (Fig. III.9).



(a) distributions de tailles d'amas.

(b) évolution de la fraction de monomères au cours du temps.

Fig. III.9 : influence de la valeur du zéro numérique sur des simulations réalisées sur le système fer-cuivre (méthode n°2, X^0_{Cu}=1%, T=773K, σ=0,38 J.m^{-2}). Les résultats des simulations obtenues pour des seuils de 10^{-20} et 10^{-28} sont identiques.

Critères de stabilité de l'algorithme

Divers critères peuvent être choisis pour assurer la stabilité de l'algorithme. La condition utilisée est basée sur la quantité de soluté échangé au sein du système : lorsqu'elle dépasse 0,0001% de la quantité totale, le pas de temps d'intégration est

[1] Rappel : $X_n = C_n \Omega$

multiplié par un facteur 0,8 ; dans le cas contraire il est multiplié par un facteur 1,1. Ce critère confère simultanément à l'algorithme une bonne stabilité et une bonne adaptabilité lors de simulations isothermes ou anisothermes.

III.4.2 Traitement des résultats

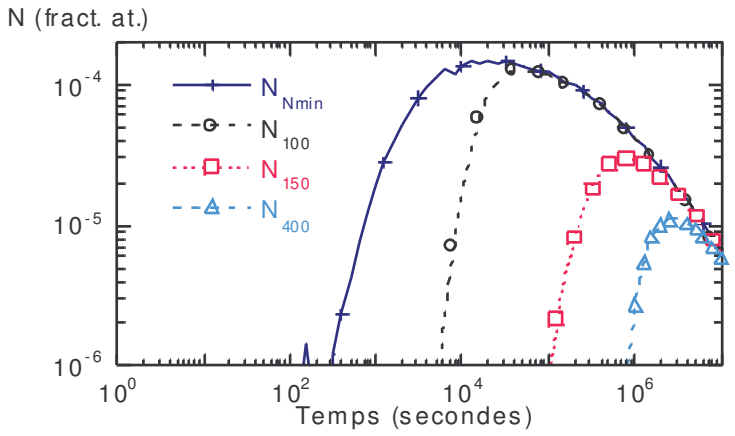
La dynamique d'amas gère une distribution et permet de prédire son évolution dans le temps. A notre connaissance, les simulations de Monte-Carlo sont le seul autre outil numérique permettant, après traitement, de connaître l'intégralité de la distribution. Quant aux techniques expérimentales, elles ne donnent qu'une information partielle. La confrontation de la dynamique d'amas avec d'autres sources de résultats nécessite donc des adaptations spécifiques à chaque type de données. Les grandeurs comme le rayon moyen, la fraction précipitée ou la densité d'amas sont définies, en dynamique d'amas, à l'aide d'une **taille barrière** dont le choix est arbitraire. Le choix de ces tailles barrières est particulièrement important car il peut influencer, voir biaiser l'interprétation des résultats.

Densité de précipités

En microscopie électronique, la technique de diffraction en faisceau convergeant permet de déterminer avec précision l'épaisseur d'une lame. Si celle-ci est suffisamment mince pour éviter le chevauchement de particules lors de la projection, il est alors possible de mesurer la densité de particules [Donnadieu et al., 1999]. Cependant, la limite de résolution spatiale de cette technique de caractérisation ne descend généralement pas en dessous d'un nanomètre (plutôt deux), ce qui correspond pour le système fer-cuivre à des amas de plus de 400 atomes de cuivre au minimum. La figure III.10 montre l'évolution de la densité de précipités au cours du temps lors d'une simulation sur le système fer-cuivre.

Suivant la taille barrière choisie, l'intensité du flux de germination (grandeur dérivée de la densité de précipités) et le temps d'incubation apparent (temps avant établissement de la dérivée maximale de la densité de précipités) diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs. Le critère NMin permet de calculer les grandeurs suivant un formalisme très proche de celui de MultiPreci. Un traitement des résultats de dyna-

mique d'amas à l'aide de ce critère permet de prédire un pic de la densité d'environ $10^{-2}\%^{at}$ après 10^5 secondes. La même simulation, traitée avec une taille barrière de 400 atomes, donne un temps de 3×10^6 secondes ; soit un facteur 30 dans les échelles de temps et un facteur 10 pour le nombre total de précipités. Une bonne connaissance des conditions de caractérisation expérimentale d'une série de données s'avère donc absolument nécessaire pour effectuer des comparaisons avec les prédictions de la dynamique d'amas ou lors d'un paramétrage des grandeurs d'entrée (coefficient de diffusion, énergie de surface et concentration d'équilibre). Cette réflexion a d'ailleurs une valeur très générale et ne se limite pas au seul traitement des données en dynamique d'amas.



$$N_{NB\,arrière} = \sum_{n=NB\,arrière}^{\infty} X_n \qquad \text{(III.34)}$$

Fig. III.10 : évolution de la densité de précipités définie à l'aide de la formule III.34 lors d'une simulation sur le système fer-cuivre (méthode n°2, X^0_{Cu}=1%, 773K, σ=0,38 $J.m^{-2}$) et diverses tailles barrière.

Rayon moyen

Le rayon moyen calculé en dynamique d'amas (Eq. III.35) est légèrement moins sensible au choix de la taille barrière. De même, sa valeur n'est généralement que peu biaisée par les diverses techniques expérimentales. En outre, les recoupements entre techniques sont souvent possibles, permettant d'affiner sa valeur et de détecter d'éventuels résultats aberrants.

$$< R >_{NB\,arrière} = \sum_{n=NB\,arrière}^{\infty} R_n X_n \Big/ \sum_{n=NB\,arrière}^{\infty} X_n \qquad \text{(III.35)}$$

Le rayon d'un précipité supposé sphérique et contenant n atomes de soluté est donnée par l'équation III.36.

$$N_{at} n\Omega = \frac{4}{3}\pi R_n^3 \Leftrightarrow R_n = \sqrt[3]{\frac{3N_{at} n\Omega}{4\pi}} \qquad \text{(III.36)}$$

III.4.3 Cinétiques de recuits isothermes

Un grand nombre de simulations est présenté dans ce manuscrit. Lors des comparaisons avec les autres outils de simulation (Monte Carlo, MultiPreci, etc.), l'accent a été mis principalement sur les différences et les similitudes entre les modèles mais très peu sur le déroulement même des cinétiques. Il s'agit, pour la grande majorité, de simulations de recuit isotherme similaires à celle présentée sur la figure III.11 réalisée sur un alliage FeCu(1%) à 500°C dont une description des cinétiques de précipitation se trouve ci-dessous.

A l'instant t=0, l'intégralité du soluté se trouve sous forme de monomères ou une distribution complètement désordonnée est calculée (cf. annexe C, p. 190). Cette distribution n'a un sens physique que lorsque l'alliage 'réel' trempé ne contient pas de précipité, que le soluté est réparti de manière homogène dans le matériau et que la rampe de montée en température ne perturbe pas cet état. Les expériences réalisées sur le système AlZrSc ont montré qu'en réalité, même pour des vitesses de chauffe de 430°C par minute, le système avait le temps de former des germes, de croître et de coalescer. De même, lors de certaines de ses expériences de recuit sur le système fer-cuivre, [Perrard, 2004] a observé un début des cinétiques de précipitation lors de la montée en température.

La période d'incubation (Fig. III.11, partie 1) est le temps nécessaire au système pour établir une distribution relativement stable de fluctuations (qui, elles, sont instables).

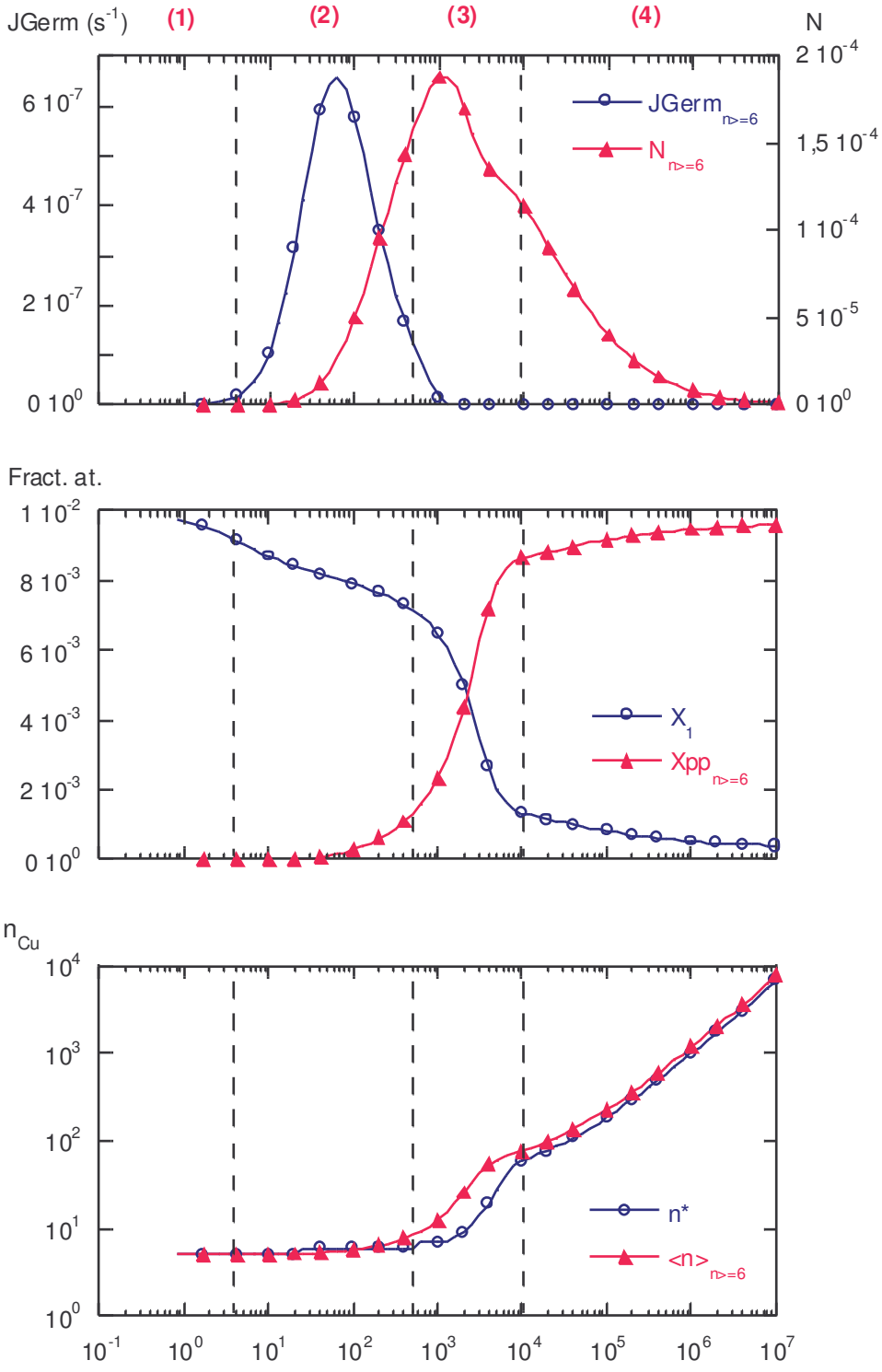


Fig. III.11 : évolution au cours du temps (seconde) des diverses grandeurs moyennes permettant de caractériser la distribution d'amas : densité d'amas (n≥6) et courant de germination (n≥6), fraction atomique de monomères de cuivre et fraction précipitée (n≥6), taille critique et taille moyenne des amas (n≥6).

La période de germination (Fig. III.11, partie 2) débute lorsque la quantité de fluctuations dépassant la taille critique devient relativement importante et que le courant de germination tend vers sa valeur maximale.

L'étape de croissance (Fig. III.11, partie 3) est la période débutant lorsque le courant de germination faiblit suite à une légère baisse de la sursaturation mais durant laquelle la solution solide reste suffisamment riche pour permettre aux amas de croître.

La coalescence (Fig. III.11, partie 4) démarre lorsque la solution solide a quasiment atteint sa valeur d'équilibre thermodynamique et se signale par une élévation rapide de la taille critique qui finit par rejoindre le rayon moyen. Les précipités sous-critiques commencent alors leur lente dissolution au profit des précipités surcritiques.

Le découpage en étape est réalisé artificiellement dans certains modèles comme celui de [Deschamps and Brechet, 1998]. Il n'est ici qu'un moyen simple de décrire les résultats ; les trois principaux outils de simulations comparés au cours de ce travail (Monte Carlo, MultiPreci et la dynamique d'amas) assurant, par leur construction, une transition continue entre les phénomènes.

III.5 Des modèles et des échelles

La dynamique d'amas est une technique de champ moyen et se classe parmi les outils de simulation à une échelle intermédiaire ou encore mésoscopique. Au cours de ce travail, elle a fait l'objet de comparaisons avec des résultats provenant de quatre grandes sources :

Les simulations de Monte Carlo cinétique.

La théorie classique de la germination (TCG) et la théorie de la coalescence de [Lifshitz and Slyosov, 1961] et [Wagner, 1961] (Théorie [LSW]).

MultiPreci : un outil de simulation couplant la théorie classique de la germination et un formalisme de croissance des précipités contrôlée par la diffusion du soluté.

Des données expérimentales de microscopie électronique et de diffusion centrale.

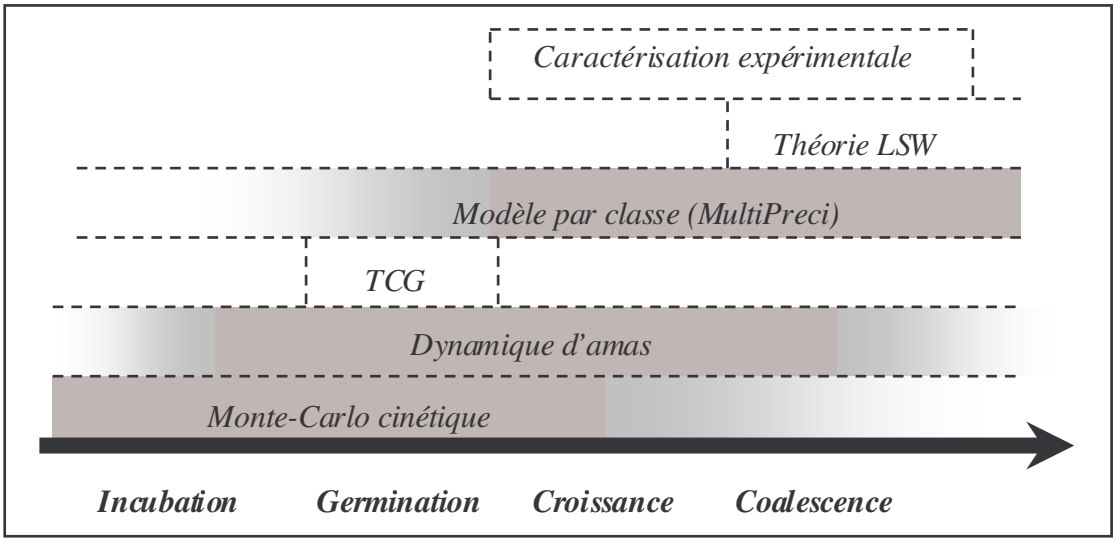


Fig. III.12 : positionnement de quelques modèles et outils de simulation sur l'échelle des phénomènes de précipitation.

III.5.1 Théorie classique de la germination (TCG)

La théorie classique de la germination permet de calculer le courant de germination stationnaire de particules surcritiques d'hétérophase au sein d'un système ayant tendance à précipiter. [Martin, 1978, Note CPR] a montré qu'il était possible de retrouver cette expression à partir d'un formalisme du gaz d'amas mais qu'il subsistait cependant des différences conceptuelles entre les deux théories. La première expression du courant de germination s'applique aux phénomènes de condensation dans de la vapeur sursaturée et est l'œuvre de [Volmer and Weber, 1926] (Eq. III.37a).

$$J_{VW} = \beta_{n*} \exp\left(-\frac{\Delta G_{n*}}{k_B T}\right) \qquad \text{(III.37a)}$$

Cette expression s'est ensuite progressivement transformée grâce notamment aux travaux de [Becker and Doring, 1935], [Frenkel, 1939] et [Zeldovich, 1943], qui en ont fait une théorie cinétique. [Turnbull and Fisher, 1949] ont ensuite transposé cette théorie aux milieux condensés ainsi qu'aux transitions liquide-solide. [Christian, 1965] propose une expression du courant de germination, dépendante du temps, basée sur une synthèse de tous ces travaux (Eq. III.37c).

$$J(t) = J_{stat}\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] = \left[\beta_{n*} Z \exp\left(-\frac{\Delta G_{n*}}{k_B T}\right)\right]\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \quad \text{(III.37b)}$$

n* étant le nombre d'atomes de soluté dans un amas critique, Z le facteur de Zeldovich : $Z = \sqrt{-\frac{1}{2\pi k_B T}\frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2}\bigg|_{n*}}$, (III.37c)

J_{Stat} étant le flux de germination stationnaire et τ le temps nécessaire avant son établissement (dit d'incubation, Eq. III.37d)

$$\tau = \frac{1}{2Z^2 \beta_{n*}} \quad \text{(III.37d)}$$

Lorsque la fonction d'énergie libre de formation est décrite par l'approximation capillaire en $(n,n^{2/3})$, la taille critique et son énergie libre de formation associée ainsi que le facteur de Zeldovich peuvent être calculés analytiquement (Eq. III.38a-c)

$$n* = -\frac{32}{3}\pi\frac{\Omega^2}{N_{at}}\left(\frac{\sigma}{\Delta G_V}\right)^3 \quad \text{(III.38a)}$$

$$\Delta G_{n*} = \frac{16}{3}\pi\Omega^2 \frac{\sigma^3}{\Delta G_V{}^2} \quad \text{(III.38b)}$$

$$Z = \frac{1}{n*}\sqrt{\frac{\Delta G_{n*}}{3\pi k_B T}} \quad \text{(III.38c)}$$

N_{at} étant le nombre d'atomes contenu dans un monomère, ΔG_V étant le gain d'énergie libre par atome et σ l'énergie libre d'interface amas-matrice.

III.5.2 Théorie [LSW] de la coalescence

Développée simultanément par [Lifshitz and Slyosov, 1961] et par [Wagner, 1961], la théorie [LSW] s'appuie sur les équations de dynamique d'amas et permet de prédire l'évolution de la distribution de précipités durant la coalescence : la forme, la densité de précipité N, le rayon moyen <R> ainsi que la sursaturation résiduelle en solution solide X_{SS}-X_{SS}^{eq}. Les auteurs montrent que la densité d'amas f(R,t) peut

s'écrire sous la forme d'une fonction du rapport N(t)/<R>(t) et d'une fonction g de R/<R> indépendante du temps (Eq. III.39)

$$f(R,t) = \frac{N(t)}{<R>(t)} g\left(\frac{R}{<R>}\right) \qquad \text{(III.39)}$$

Lorsque la diffusion du soluté contrôle les cinétiques de précipitation, les grandeurs suivent les lois d'évolution III.40a-c.

$$<R>(t) = \left[\frac{8}{9}\frac{\sigma\Omega D_{SS} X_{SS}^{eq}}{k_B T}\right]^{1/3} t^{1/3} \qquad \text{(III.40a)}$$

$$X_{SS}(t) - X_{SS}^{eq} = \left[9\left(\frac{\sigma\Omega}{k_B T}\right)^2 \frac{X_{SS}^{eq}}{D_{SS}}\right]^{1/3} \frac{1}{t^{1/3}} \qquad \text{(III.40b)}$$

$$\frac{N(t)}{N(t=0)} = \frac{1}{4}\frac{k_B T}{D_{SS}\sigma X_{SS}^{eq}}\frac{1}{t} \qquad \text{(III.40c)}$$

X_{SS}^{eq} est la fraction de soluté en solution solide à l'équilibre thermodynamique et D_{SS}, son coefficient de diffusion. La fonction g est donnée par l'équation III.41.

$$g(\rho) = \rho^2 \left(\frac{3}{3+\rho}\right)^{7/3} \left(\frac{3/2}{3/2-\rho}\right)^{11/3} \exp\left(-\frac{\rho}{3/2-\rho}\right) \qquad \text{(III.41)}$$

La théorie [LSW] prévoit des évolutions, lors du régime de coalescence, de la sursaturation résiduelle en $t^{-1/3}$, de la densité de précipités en t^{-1} et du rayon moyen en $t^{1/3}$.

Normalisation de g, la fonction de distribution :

f(R,t) est la quantité d'amas dont le rayon est compris entre R et R+dR. Par conséquent, l'intégrale de cette fonction de 0 à l'infini par rapport à R tend vers N(t), la densité de précipités (Eq. III.42).

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty g(\rho)d\rho = \frac{1}{N(t)}\int_0^\infty f(R,t)dR \\ &\int_0^\infty f(R,t)dR = N(t) \Leftrightarrow \int_0^\infty g(\rho)d\rho = 1 \end{aligned} \qquad \text{(III.42)}$$

III.5.3 MultiPreci

MultiPreci est un outil de simulation développé à l'IRSID, fortement inspiré des travaux de [Langer and Schwartz, 1980] et du modèle MLS (pour Modified Langer and Schwartz) développé par [Kampmann and Wagner, 1984]. Il permet de traiter 'd'un seul bloc' la germination, la croissance et la coalescence. Une description complète de cet outil peut être trouvée dans [Gendt et al., 2000]. Beaucoup de logiciels ont été développés à partir du modèle MLS, on peut notamment citer l'équivalent de MultiPreci pour les alliages d'aluminium [Sigli, 2000].

Fonctionnement

Un taux de germination donné par la théorie classique (Eq. III.37b) permet de connaître le nombre de germes surcritiques formés pour une durée Δt donnée. Ces précipités supposés sphériques constituent alors une nouvelle classe de rayon dont l'évolution est ensuite gérée par une loi de croissance déterministe donnée par l'équation III.43c issue des équations III.43a et III.43b.

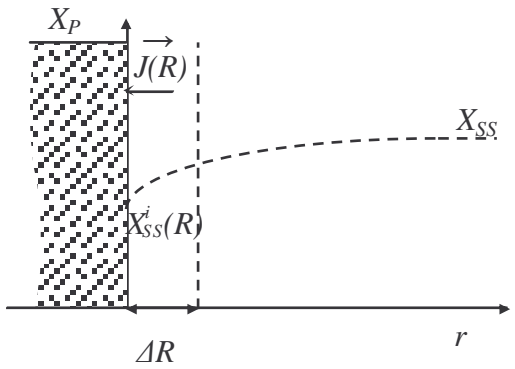


Fig. III.13 : croissance de l'interface d'un amas de taille R limitée par le flux de diffusion du soluté.

Nombre d'atomes de soluté absorbés durant un temps Δt pour une avancée de l'interface de ΔR :

$$\begin{aligned}\Delta n &= 4\pi R^2 \Delta R\left(X_P - X^i_{SS}(R)\right)/\Omega \\ &= 4\pi R^2 J(R)\Delta t\end{aligned} \qquad \text{(III.43a)}$$

Flux de diffusion en symétrie sphérique :

$$J(R) = \frac{D_{SS}}{R}\left(X_{SS} - X^i_{SS}\right)/\Omega \qquad \text{(III.43b)}$$

Contrairement à la dynamique d'amas qui gère les échanges entre des classes d'amas de taille donnée (fixe) au cours du temps, MultiPreci gère l'évolution de classes de rayons de précipité, formées à des temps différents, au cours de la germina-

tion. Le terme de classe n'a donc pas du tout la même signification suivant les formalismes de la dynamique d'amas ou de MultiPreci.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{SS}}{R} \frac{X_{SS} - X_{SS}^{i}(R)}{X_P - X_{SS}^{i}(R)} \tag{III.43c}$$

A mesure que se forment des précipités, la solution solide s'appauvrit, la taille critique augmente et le courant de germination diminue. Les classes de rayon n'ayant pas suffisamment absorbé de soluté redeviennent sous-critiques et se dissolvent au profit des plus grosses. Ce formalisme a notamment été utilisé par [Gendt, 2001] qui l'a adapté au cas de la précipitation de carbure de niobium stœchiométrique NbC dans la ferrite ou pour simuler les cinétiques de pré-précipitation du cuivre dans la ferrite. $X_{SS}^{i}(R)$ est la fraction de solution solide à l'interface du précipité de rayon R supposée égale à la solubilité du soluté à l'équilibre thermodynamique modifiée de l'effet de courbure de Gibbs-Thompson. Son expression pour un modèle quasi-idéal est donnée par l'équation III.44.

$$X_{SS}^{i}(R) = X_{SS}^{eq} \exp\left(\frac{2\Omega\sigma}{Rk_B T}\right) \tag{III.44}$$

D_{SS} est le coefficient de diffusion du soluté en solution solide, grandeur au sens physique assez flou sensée, entre autres, prendre en compte éventuellement la diffusion des petits n-mères. Toutefois, dans le cadre des comparaisons effectuées entre Monte Carlo, la dynamique d'amas et MultiPreci, D_{SS} a été pris égal à D_1, le coefficient de diffusion des monomères.

En résumé, les données d'entrée de MultiPreci sont le coefficient de diffusion D_{SS} et la fraction d'équilibre $X_{SS}^{eq}(T)$ du cuivre ainsi que l'énergie d'interface σ entre la ferrite cubique centrée et les précipités de cuivre et T, la température. Les énergies li-

bres de formation sont calculées à l'aide de l'approximation capillaire et la force motrice ΔG_V est déduite d'un modèle quasi-idéal (Eq. III.28b[1]).

Grandeurs moyennes

La solution solide est définie de manière autocohérente à l'aide du rayon critique. La phase précipitée est définie par défaut comme le soluté contenu dans les classes de rayon formées et les grandeurs comme le rayon moyen ou le nombre de précipités sont calculées sur l'ensemble de ces classes. Au cours de la coalescence, certaines classes redeviennent sous-critiques mais appartiennent toujours à la phase précipitée.

Intérêts

MultiPreci présente deux intérêts majeurs par rapport à la dynamique d'amas. Le premier réside dans le traitement rapide de la croissance et de la coalescence effectué, grâce à un nombre limité de classes de rayon à gérer, contrairement à la dynamique d'amas qui doit parfois gérer des centaines de milliers de classes. L'approximation de Fokker-Planck aux grandes tailles permet certes d'en diminuer le nombre mais le formalisme reste toutefois lourd.

Le second avantage de MultiPreci est lié à la construction même de l'algorithme qui permet de conserver un historique de construction de chacune des classes de rayon et de prendre en compte d'éventuels changements de composition, des effets de ségrégation de soluté, etc. [Maugis and Goune, 2002, A paraître; Maugis et al., 2003]. Cette possibilité existe également en dynamique d'amas. Elle est discutée dans le chapitre V mais n'a pas été testée au cours de ce travail. Dans le chapitre IV, l'étude porte sur la précipitation du cuivre pur, l'historique de construction des amas n'a donc aucun intérêt.

---

[1] Eq. III.28b : $\Delta G_n^{id} = S_n \sigma - n k_B T \ln\left(X_{SS} / X_{SS}^{eq}\right)$

III.5.4 Algorithme de Monte Carlo cinétique sur réseau rigide

Des outils ont été développés afin d'évaluer rapidement la fonction de partition d'un système de plusieurs millions d'éléments. La méthode est dite de Monte Carlo lorsque l'évaluation est faite à l'aide d'un algorithme d'échantillonnage d'importance [Viot, 2003]. Lors d'une simulation de Monte Carlo statique, le chemin cinétique n'a pas d'importance, des configurations sont testées au hasard et si elles respectent une certaine réalité thermodynamique, elles sont acceptées. Cette méthode permet de calculer des diagrammes de phases par exemple ou encore de déduire l'énergie libre des amas (cf. [Perini *et al.*]).

Lors d'une simulation de Monte Carlo Cinétique (KMC pour Kinetic Monte Carlo), le système passe d'une configuration à une autre à l'aide d'un algorithme de Metropolis ou de 'temps de résidence' par exemple mais de façon à respecter une certaine réalité physique : dans le cas des systèmes AlZrSc étudiés, les atomes ne se déplacent que par un mécanisme de diffusion lacunaire. La connaissance des interactions lacune-atome et des fréquences d'échanges implique donc tout un travail de modélisation supplémentaire. Les possibilités de cet outil sont limitées par la nature des systèmes étudiés plus que par la taille de la boîte de simulation, bien que les deux soient intimement liés. Malgré de nombreux développements visant à accélérer les cinétiques simulées, les très faibles concentrations de soluté ne permettent guère d'aller plus loin que le stade de la germination. Au contraire, les fortes concentrations permettent de simuler les cinétiques de précipitation jusqu'à un stade avancé de la coalescence dans des temps raisonnables.

III.5.5 Des modèles et des échelles

Les modèles présentés se situent à des échelles de modélisation différentes. Les simulations de Monte Carlo permettent une modélisation à l'échelle atomique et sont donc l'outil étudié le plus précis. Elles ont servi de référence lors des comparaisons avec la dynamique d'amas et MultiPreci. En contrepartie, Monte Carlo ne permet généralement pas de simuler l'intégralité des étapes de précipitation : quelques cas de coalescence sont présentés dans ce travail mais ils ne constituent qu'une minorité.

A l'opposé, MultiPreci est un outil de simulation macroscopique extrêmement rapide, qui permet d'obtenir une vue d'ensemble des cinétiques de germination, croissance et de coalescence en quelques secondes. Étant basé sur la théorie classique de la germination et une résolution déterministe des cinétiques de croissance des précipités, ses domaines de validité sont, par construction, plus restreints que ceux de la dynamique d'amas. Une hypothèse parmi les plus fortes de la théorie classique est de supposer que les cinétiques de précipitation suivent le chemin correspondant à la force motrice de germination maximale. Cette hypothèse n'a pas de conséquence lors de la comparaison sur les systèmes binaires car l'hypothèse d'une stœchiométrie fixée correspondant à cette force motrice maximale est également effectuée en dynamique d'amas. En revanche, dans le cas des systèmes ternaires AlZrSc étudiés dans le chapitre V, les simulations de dynamique d'amas pour lesquelles la stoechiométrie n'a été que partiellement fixée ont clairement montré qu'il existait une compétition très forte entre les chemins thermodynamiques et cinétiques que la théorie classique est incapable de prendre en compte pour le moment.

La dynamique d'amas se situe à une échelle intermédiaire ou encore mésoscopique. Elle consiste en une résolution numérique des équations différentielles décrivant les échanges au sein de l'espace des amas. Elle nécessite certaines données d'entrée que seules les expériences ou les simulations de Monte Carlo peuvent apporter : la forme des gros précipités, leur composition, la structure de la phase formée, etc. La modélisation des coefficients d'absorption et d'émission permet ensuite de simuler rapidement des cinétiques de germination–croissance, sans les hypothèses de la théorie classique de la germination et d'atteindre finalement le stade de coalescence.

Si un domaine d'accord avec Monte Carlo est trouvé alors la dynamique d'amas, beaucoup plus rapide, celle-ci pourrait être utilisée pour simuler rapidement l'évolution de la distribution des amas durant les premiers stades d'incubation, de germination et de croissance. La distribution pourrait ensuite éventuellement être injectée dans des outils plus macroscopiques comme MultiPreci.

Chapitre IV. Simulations sur le système fer-cuivre

Les simulations réalisées dans ce chapitre concernent l'étape de pré-précipitation du cuivre dans la ferrite : germination, croissance et coalescence des amas de la phase de cuivre pur de structure cubique centrée. La transition cubique centré – cubique face centrée des précipités n'est pas abordée.

Ce chapitre présente tout d'abord une comparaison entre la dynamique d'amas et la théorie classique de la germination et montre comment les deux formalismes, très proches théoriquement, peuvent également s'accorder numériquement. Une comparaison avec la théorie [LSW] permet également de montrer comment celle-ci peut être utilisée comme une alternative au recours à l'approximation de Fokker-Planck, aux temps longs.

Une comparaison avec MultiPreci, un modèle intégré de germination-croissance-coalescence, est ensuite réalisée. Elle peut se scinder en deux parties : une première étude paramétrique, s'appuyant sur l'accord de la dynamique d'amas avec la théorie classique de la germination, définit grossièrement le domaine d'accord de MultiPreci avec la dynamique d'amas. Dans un second temps, une comparaison entre des simulations de Monte Carlo, de dynamique d'amas et de MultiPreci permet d'approfondir cette étude et d'indiquer, dans une certaine mesure, comment améliorer les outils comme MultiPreci. Cette dernière partie a été réalisée sur un alliage binaire de structure cubique centrée avec précipitation d'une phase de soluté pur de structure cubique centrée également. L'excellent accord entre les simulations de Monte Carlo et de dynamique d'amas sur ce système introduit la comparaison directe de ces deux techniques dans le chapitre V.

IV.1 Germination

La théorie classique de la germination repose sur un formalisme apparemment très proche de celui de la dynamique d'amas mais présentant cependant des différences [Martin, 1978; Martin and Guyot, Notes CPR]. Le modèle du gaz d'amas se place dans l'espace des amas, ne se soucie pas de savoir si un amas de taille donné appartient à la phase précipitée ou s'il se comporte comme une fluctuation de solution solide : un amas appartient à sa classe d'amas et échange de la matière en fonction de sa stabilité énergétique par rapport au reste de la distribution. La théorie classique, au contraire, définit la force motrice de germination grâce à une évaluation de la quantité de fluctuations sous-critiques et considère tout germe surcritique comme faisant partie de la phase précipitée. Ce paragraphe montre dans quelle mesure les deux théories convergent lors de simulations numériques de recuit isotherme.

IV.1.1 Paramétrage des simulations

Le paramétrage est basé sur le système fer-cuivre réel (§ I.1.1, p. 8). La température des simulations de recuit isotherme est fixée à 500 °C[1] et l'énergie d'interface est prise égale à 0,380 $J.m^{-2}$. C. La diffusion est le phénomène limitant l'absorption des atomes de cuivre dans les amas. La partie saut d'interface dans les coefficients d'absorption et d'émission n'est sensible que pour les touts petits amas (Fig. IV.1) et n'influence pas les cinétiques. A l'instant t=0, le soluté est intégralement sous la forme de monomères.

Énergie libre des amas

L'énergie libre des amas est évaluée à l'aide de la méthode n°2 utilisant l'approximation capillaire en $(n, n^{2/3})$ à partir de n=2 (Eq. IV.1). Ce formalisme énergétique est proche de celui de la théorie classique lorsque les énergies libres de for-

[1] A 500 °C : $D_{Cu}=1,12\times10^{-20}$ $m^2.s^{-1}$, $X_{SS}^{eq}=2,88\times10^{-4}$.

mation sont calculées à l'aide de l'approximation capillaire et d'un modèle régulier dilué[1]. La forte valeur d'énergie d'interface permet de se placer dans le domaine de validité du gaz d'amas car les concentrations d'amas sont très faibles en comparaison avec la quantité de monomères (Fig. IV.2).

$$\begin{aligned} &F_1 = 8\omega_1 \approx -k_B T \ln\left(X_{SS}^{eq}\right) \\ &\forall n \geq 2, F_n = S_n \sigma \end{aligned} \tag{IV.1}$$

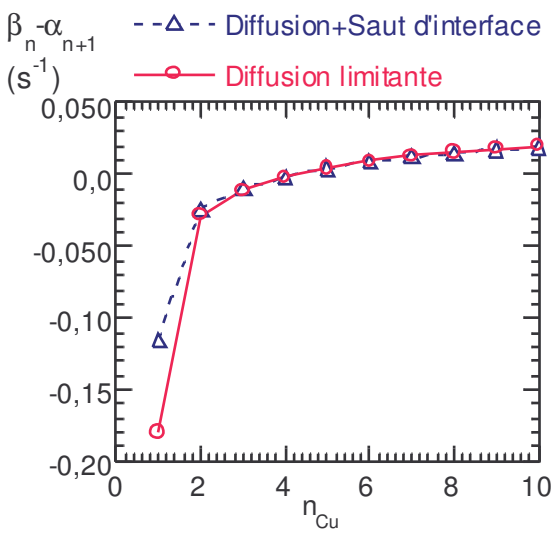


Fig. IV.1 : évolution de la quantité β_n-α_{n+1} en fonction de n, le nombre d'atomes de cuivre d'un amas.

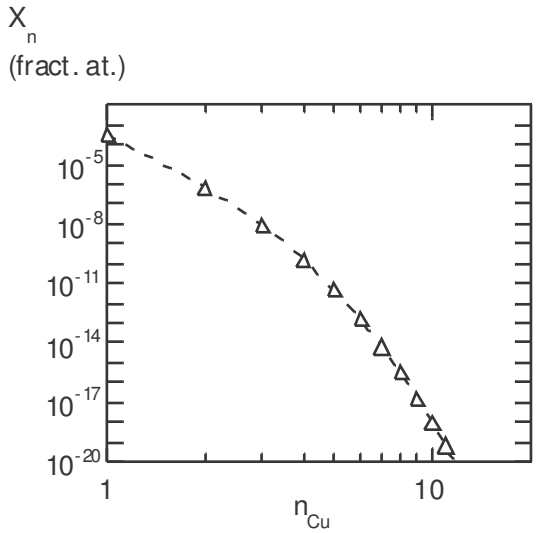


Fig. IV.2 : distribution de Boltzmann des amas à l'équilibre thermodynamique à 500°C.

IV.1.2 Simulations

Dans le cadre de la comparaison avec la théorie classique de la germination, la grandeur moyenne intéressante est le courant de germination défini comme la dérivée par rapport au temps de la densité de précipités de taille supérieure ou égale à

---

[1] $\Delta G_n^{gaz} = S_n \sigma - nk_B T \ln\left(X_1 / X_{SS}^{eq}\right)$ et $\Delta G_n^{id} = S_n \sigma - nk_B T \ln\left(X_{SS} / X_{SS}^{eq}\right)$

la taille critique de germination prédite par la théorie classique[1]. La courbe '$J_{n>=5}$' de la figure IV.3 montre l'évolution du courant de germination en dynamique d'amas, calculé pour la taille critique initiale au cours d'une simulation classique de recuit isotherme, pour X_{Cu}^{0}=1%. Celui-ci n'atteint jamais le régime stationnaire prédit par la théorie classique car, à mesure que des germes se forment, la solution solide s'appauvrit et le courant de germination diminue. Cet effet est accentué par la croissance des amas surcritiques qui prélèvent également une part non négligeable du soluté en solution solide. Même si la valeur maximale du courant de germination est du même ordre de grandeur, elle reste cependant très en dessous de la valeur stationnaire prédite par la théorie classique de la germination (Eq. III.37b[2]). La figure IV.3 montre également que les courants de germination mesurés pour deux classes différentes peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur et avoir leurs maximums d'intensité décalés de plusieurs décades de temps.

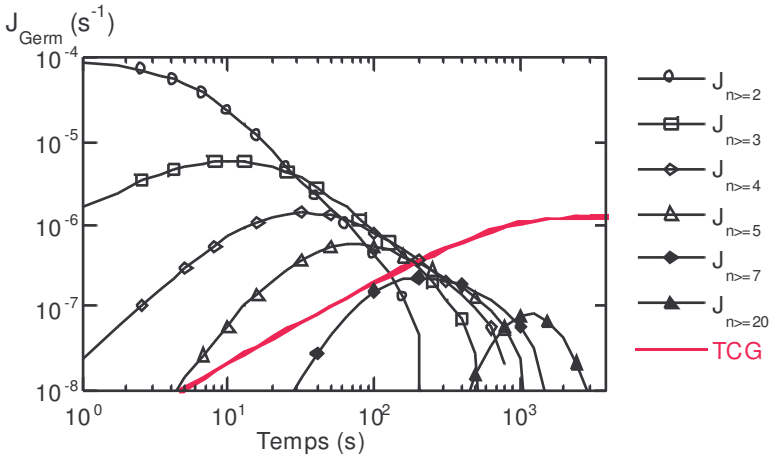


Fig. IV.3 : courants de germination calculés pour diverses tailles barrières en dynamique d'amas pour X_{Cu}^{0}=1%. La taille critique initiale est de 5 atomes de cuivre.

---

[1] $N_{n*}(t) = \sum_{n \geq n*(t)} X_n \Rightarrow J_{n*}(t) = \sum_{n \geq n*(t)} dX_n(t)/dt$, la taille critique étant donnée par la théorie classique.

[2] Eq. III.37b : $J(t) = \beta * Z \exp(-\Delta G*/k_B T)[1 - \exp(-t/\tau)]$

Régime stationnaire

La stationnarité n'étant jamais atteinte lors d'une simulation de recuit isotherme classique, une série de simulations a été réalisée en dynamique d'amas, pour lesquelles nous avons imposé au système de parvenir à cette stationnarité. L'astuce consiste à conserver constante la quantité de monomères en ne gérant pas numériquement l'équation donnant l'évolution de la classe C_1 (Fig. IV.4). Ce type de simulation n'a strictement aucun sens physique dans le cas de la précipitation puisque la conservation du soluté n'est plus respectée ; la quantité totale de soluté augmentant infiniment à mesure que des amas se forment. Il ne permet qu'une comparaison directe avec la théorie classique.

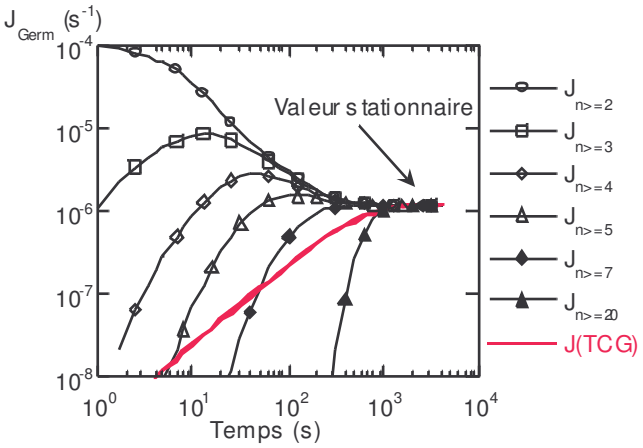


Fig. IV.4 : courant de germination calculés pour diverses tailles barrières en dynamique d'amas pour X_1=1%.

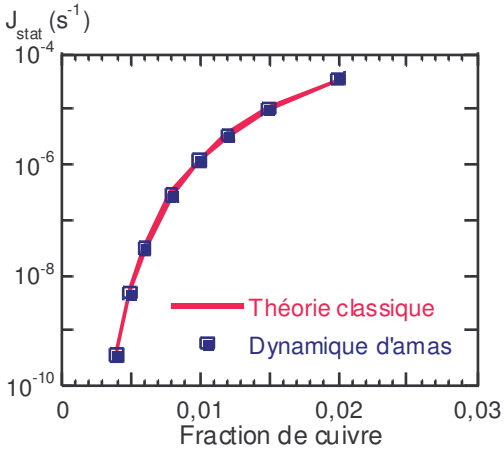


Fig. IV.5 : flux de germination stationnaire en fonction de la fraction de monomères à 450°C.

Ces simulations de dynamique d'amas montrent que les courants de germination calculés pour toute taille barrière finissent par atteindre une valeur stationnaire effectivement égale à celle prédite par la théorie classique de la germination (Fig. IV.4 et IV.5). Le temps nécessaire à l'établissement de ce régime stationnaire pour des tailles barrières proches de la taille critique est également identique au temps d'incubation donné par la théorie classique de la germination. En revanche, les che-

mins cinétiques sont très différents : les courants de germination calculés pour les petites classes d'amas passent par un régime transitoire au cours duquel l'intensité est supérieure à la valeur stationnaire. Aucun des courants de germination, pas même celui calculé pour la taille critique, ne suit la loi d'évolution en 1-exp(-t/τ).

A l'instant t=0, le soluté est intégralement sous la forme de monomères. Les classes sont donc vides et ce déséquilibre entraîne des vitesses de dissolution $\alpha_n X_n$ très faibles par rapport aux vitesses de production $\beta_{n-1} X_{n-1}$. La classe C_1 des monomères étant, par construction, à l'équilibre dès l'instant initial, le déséquilibre et, par conséquent, la différence relative des courants maximum et stationnaires sont maximum pour la classe C_2 des dimères.

Une classe atteint sa valeur stationnaire lorsque sa concentration est égale à celle donnée par l'équilibre contraint[1] et sa variation au cours du temps dX_n/dt devient alors nulle. Le courant de germination stationnaire peut donc être calculé à partir de n'importe quelle classe ayant atteint sa valeur stationnaire (Eq. IV.2).

$$\forall n > n_1, J_n = \frac{\partial}{\partial t}\sum_{i\geq n} X_i = \sum_{i\geq n}\frac{\partial X_i}{\partial t} = \sum_{i\geq n}^{n_1-1} 0 + \sum_{i=n_1}^{\infty}\frac{\partial X_i}{\partial t} = J_{Stat} \qquad \text{(IV.2)}$$

n_1 étant la classe la plus petite n'ayant pas encore atteint sa concentration stationnaire.

Régime dynamique

Lors d'une simulation classique de dynamique d'amas, la concentration de monomères diminue au cours du temps et le courant de germination n'atteint jamais la valeur stationnaire prédite par la théorie classique pour la sursaturation initiale. Toutefois, comme le montre la figure IV.6, les petites classes d'amas relativement éloignées de la taille critique ont des concentrations pouvant être prédites par une expression de type 'équilibre contraint' et peuvent, par conséquent, être considérées

---

[1] $\tilde{X}_n = X_1^n \exp\left(-\Delta G_n / k_B T\right)$

comme étant à l'équilibre quasi-stationnaire. La figure IV.7 montre une comparaison des courants de germination donnés par la dynamique d'amas, pour diverses concentrations initiales de cuivre, aux courants de germination stationnaires prédits par la théorie classique, mais calculés pour la concentration courante de monomères, extraite de la simulation de dynamique d'amas correspondante. Cette opération revient à approximer la solution solide intervenant dans la théorie classique à la seule concentration de monomères.

La théorie classique permettant de calculer le courant de germination pour la taille critique, les courants de germination en dynamique d'amas ont été calculés, a posteriori, à l'aide du critère NMin comme taille barrière.

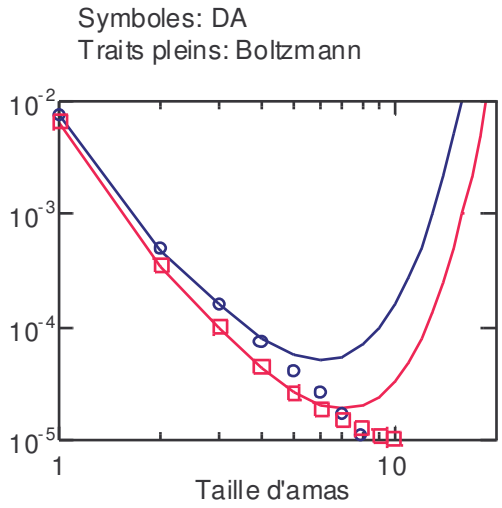


Fig. IV.6 : distributions d'amas extraites d'une simulation avec une concentration initiale de cuivre de 1%

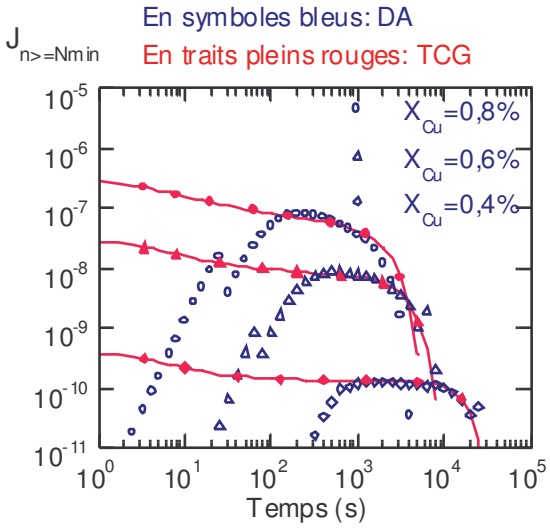


Fig. IV.7 : évolution du courant de germination au cours du temps pour diverses sursaturations.

Après le temps d'incubation correspondant à la mise en place de la distribution quasi-stationnaire des fluctuations sous-critiques (Fig. IV.6), le courant de germination calculé par la dynamique d'amas atteint un régime quasi-stationnaire dont la valeur est à peu près égale à celle prédite par la théorie classique. L'accord entre la

théorie classique de la germination et la dynamique d'amas peut donc être étendu au cas dynamique.

IV.1.3 Conclusions

Un complément d'étude entre la théorie classique de la germination et la dynamique d'amas est présenté dans l'annexe D. Les comparaisons réalisées sur le système aluminium-zirconium confirment les conclusions de ce paragraphe.

L'accord entre la dynamique d'amas et la théorie classique de la germination peut être obtenu de deux manières. En imposant un potentiel constant en dynamique d'amas, les simulations montrent que l'accord avec la théorie classique sur les valeurs du temps d'incubation et du courant stationnaire de germination est excellent. En revanche, les régimes transitoires sont très différents.

La mise en place rapide d'une distribution quasi-stationnaire des fluctuations en dynamique d'amas, lors d'une simulation classique de recuit, permet également d'obtenir un bon accord avec la théorie classique de la germination. Le courant de germination qu'elle permet de prédire doit toutefois être calculé, à chaque instant, pour la concentration courante donnée par la dynamique d'amas.

IV.2 Coalescence

La coalescence est une étape coûteuse en temps de calcul pour la dynamique lorsque les approximations de type Fokker-Planck ne sont pas utilisées. Cette partie montre comment tirer profit du comportement asymptotique parfaitement bien décrit par la théorie [LSW], lors de recuits isothermes.

IV.2.1 Densité de distribution

Lors du régime de coalescence, la distribution des précipités tend progressivement vers une forme asymptotique relativement bien décrite par la théorie [LSW]. Le passage d'une distribution de taille de dynamique d'amas à la fonction de distribution correspondante est donné par la relation IV.3. La fonction de distribution 'g' de la

théorie [LSW] présentée sur la figure IV.8 a été normée de sorte que son intégrale soit égale à 1.

$$\forall n \geq 1, X_n dn = f(R_n, t) dR_n = \frac{N_{N\min}}{< R >_{N\min}} g(R_n) dR_n \text{ avec } \frac{dR_n}{dn} = \frac{\Omega}{4\pi R_n^2} \qquad \text{(IV.3)}$$

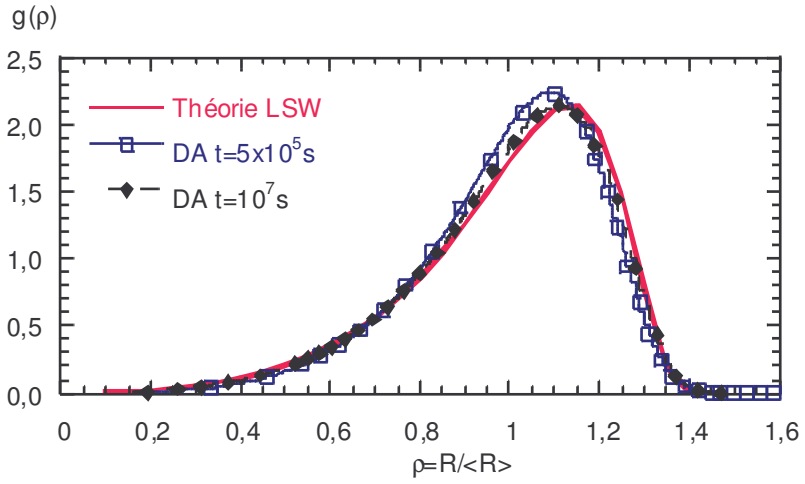


Fig. IV.8 : évolution en dynamique d'amas de la fonction de distribution au cours de la coalescence pour une concentration initiale en cuivre de 1%. Comparaison avec la théorie [LSW].

IV.2.2 Grandeurs moyennes

La figure IV.9 montre les évolutions en dynamique d'amas, au cours de la coalescence, du rayon moyen, de la densité d'amas et de la sursaturation. Les grandeurs moyennes de la dynamique d'amas sont définies à l'aide du critère NMin.

La théorie [LSW] décrit parfaitement les lois d'évolutions en temps des trois grandeurs et les valeurs ajustées en dynamique d'amas, des pentes sont très proches de celles données par les équations III.40a et b[1].

---

[1] Eq. III.40a : $< R > (t) = \left[\frac{8}{9} \frac{\sigma \Omega D_{SS} X_{SS}^{eq}}{k_B T} \right]^{1/3} t^{1/3}$ et Eq. III.40b : $X_{SS}(t) - X_{SS}^{eq} = \left[9 \left(\frac{\sigma \Omega}{k_B T} \right)^2 \frac{X_{SS}^{eq}}{D_{SS}} \right]^{1/3} \frac{1}{t^{1/3}}$.

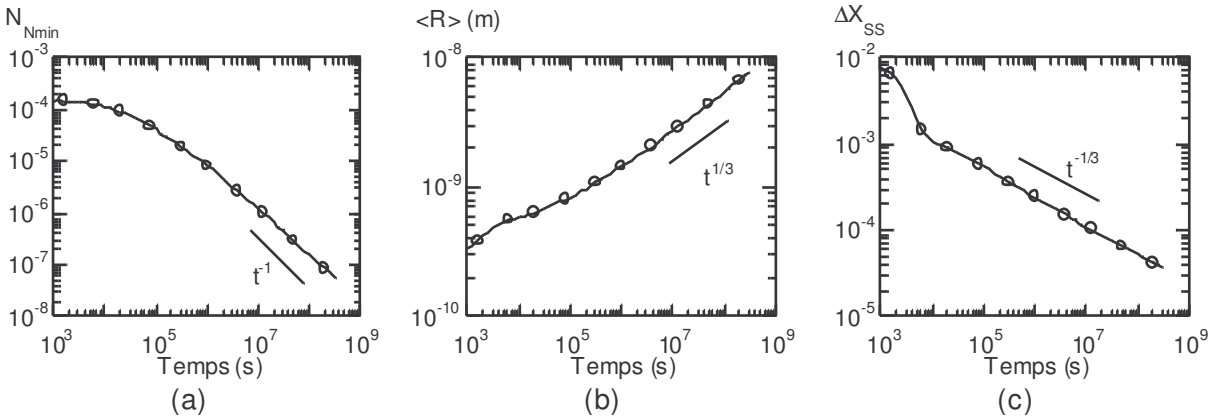


Fig. IV.9 : évolutions durant la coalescence a) du nombre de précipités, b) du rayon moyen et c) de la sursaturation résiduelle en solution solide pour une concentration initiale de cuivre de 1%.

IV.2.3 Définition de la solution solide suivant le critère NMin

Il est possible d'effectuer une reconstruction de la courbe simulée en utilisant conjointement la théorie [LSW] et la loi de Boltzmann. Cette opération nécessite la connaissance du rayon moyen, de la densité de précipités et de la concentration en monomères et peut donc être déduite des lois de comportement de la théorie [LSW] après ajustement des pentes.

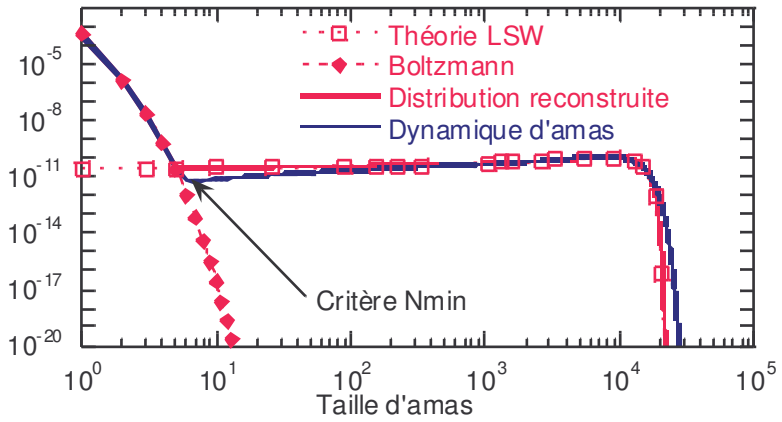


Fig. IV.10 : reconstruction d'une distribution d'amas.

La figure IV.10 montre que cette reconstruction donne un résultat très proche de la courbe simulée. Lors de la coalescence, le critère NMin définit donc la solution solide comme la quantité de soluté présent dans les amas, dont la taille est inférieure au point d'intersection de l'exponentielle de Boltzmann des fluctuations et de la distribution des précipités donné par la théorie [LSW].

IV.2.4 Extrapolations

La théorie [LSW] permet de prévoir l'évolution des grandeurs moyennes et de reconstruire la distribution de taille des amas. Elle peut donc être utilisée pour extrapoler les résultats de la dynamique d'amas pour des temps plus longs, sans une très grande perte de précision.

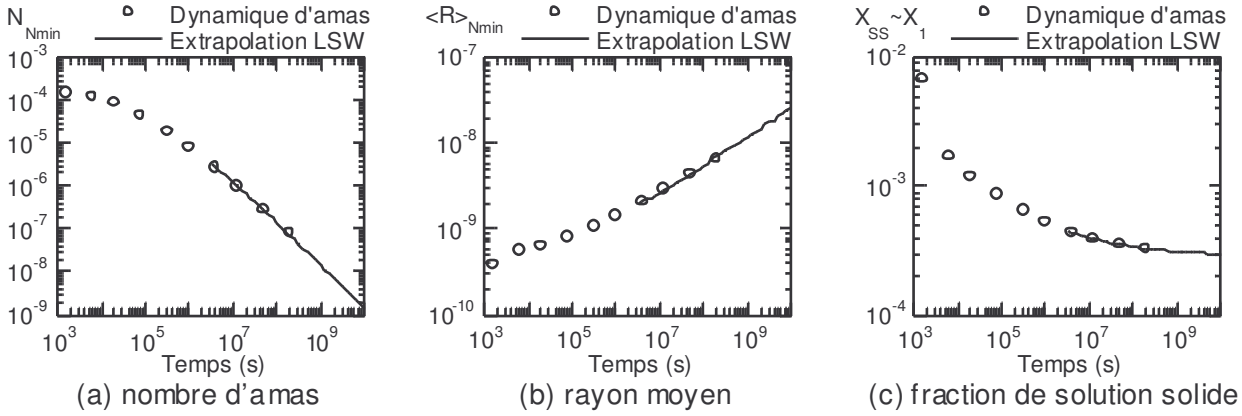


Fig. IV.11 : extrapolations des grandeurs à l'aide de la théorie [LSW]. Les pentes ont été ajustées à partir des données entre $t=10^6$s et $t=3x10^7$ secondes.

IV.3 Comparaisons avec MultiPreci

MultiPreci est un modèle 'tout en un' permettant de simuler des cinétiques de recuit depuis la période d'incubation jusqu'à des états avancés de la coalescence dont le formalisme décrit dans le paragraphe III.5.3 (p. 93) est, à priori, très proche de ce-

lui de la dynamique d'amas. Le tableau IV.1 résume les données d'entrée des deux modèles.

	Dynamique d'amas	*MultiPreci*
Énergies	$F_1 = 8\omega_1$ $\forall n \geq 2, F_n = S_n \sigma$	$\forall R_n, \Delta G_{R_n} = S_n \sigma - nk_B T \ln\left(\frac{X_{SS}}{X_{SS}^{eq}}\right)$
	$\Delta G_n = S_n \sigma - n\left(8\omega_1 + k_B T \ln(X_1)\right)$	$X_{SS}^{eq}(Reg) = \exp\left(-8\omega_1 / k_B T\right)$
Diffusion	D_1	D_{SS}

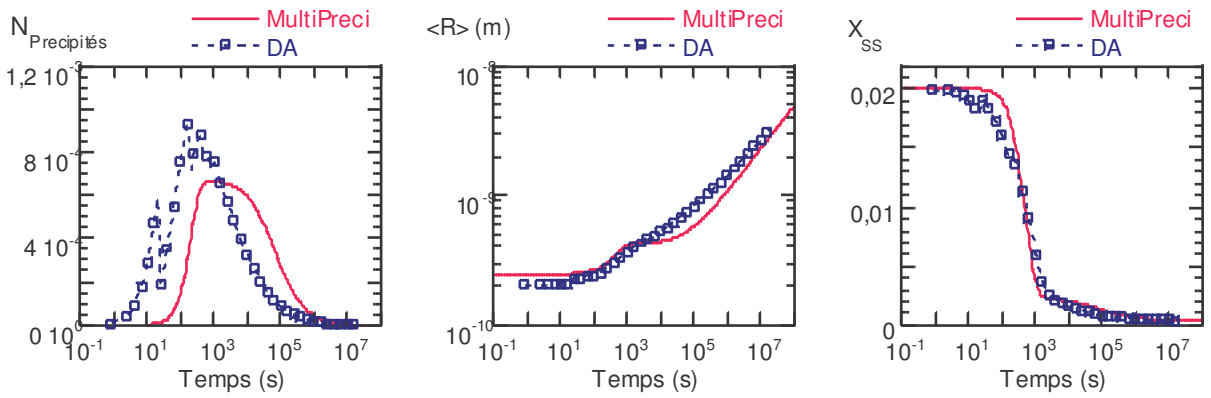
Tab. IV.1 : données d'entrée de la dynamique d'amas et de MultiPreci à 500 °C.

L'évolution du courant de germination au cours du temps, prédite par la théorie classique et utilisée par MultiPreci, n'est pas tout à fait identique à celle obtenue lors des simulations de dynamique d'amas mais les valeurs de flux de germination ainsi que les temps d'incubation sont du même ordre de grandeur. Le formalisme de croissance utilisé par MultiPreci prend en compte l'effet Gibbs-Thompson et peut également se déduire des équations du modèle de [Waite], sous réserve que certaines hypothèses sont vérifiées (cf. annexe E). La véritable différence entre les deux outils réside dans l'évaluation de la force motrice permettant au système d'évoluer. Cette partie montre dans quelle mesure il est possible d'obtenir un bon accord numérique entre les deux techniques.

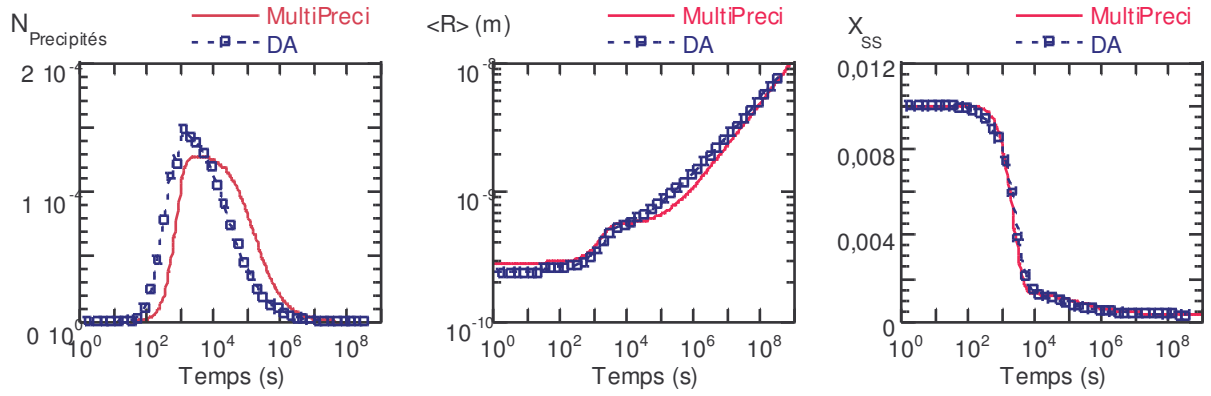
Simulations

Les figures IV.12a-e montrent une comparaison des cinétiques de précipitation lors d'un recuit isotherme, pour diverses concentrations nominales de soluté, données par MultiPreci et la dynamique d'amas. Les grandeurs de la dynamique d'amas ont toutes été calculées à l'aide du critère NMin afin que les résultats puissent être comparés directement à ceux de MultiPreci. Cces courbes montrent que l'accord entre les deux techniques est optimal lorsque la sursaturation est moyenne.

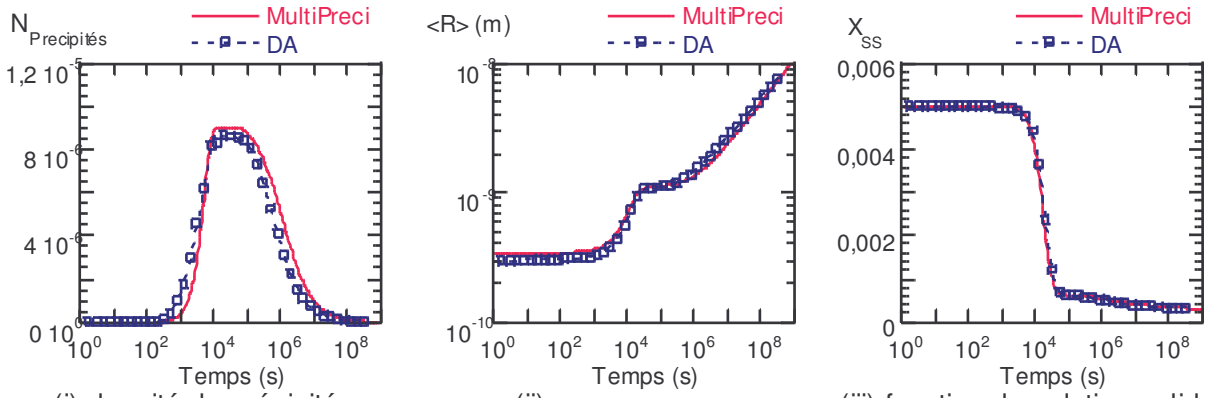
a) X^0_{Cu}=2,0% soit X^0_{Cu}/X^{eq}_{SS}≈70 et n*=3



b) X^0_{Cu}=1,0% soit X^0_{Cu}/X^{eq}_{SS}≈35 et n*=5



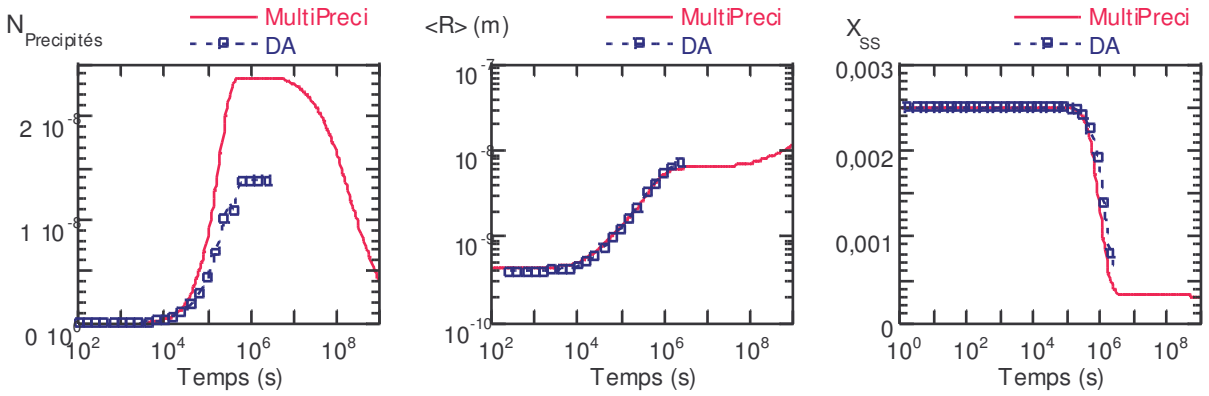
c) X^0_{Cu}=0,5% soit X^0_{Cu}/X^{eq}_{SS}≈17,5 et n*=9



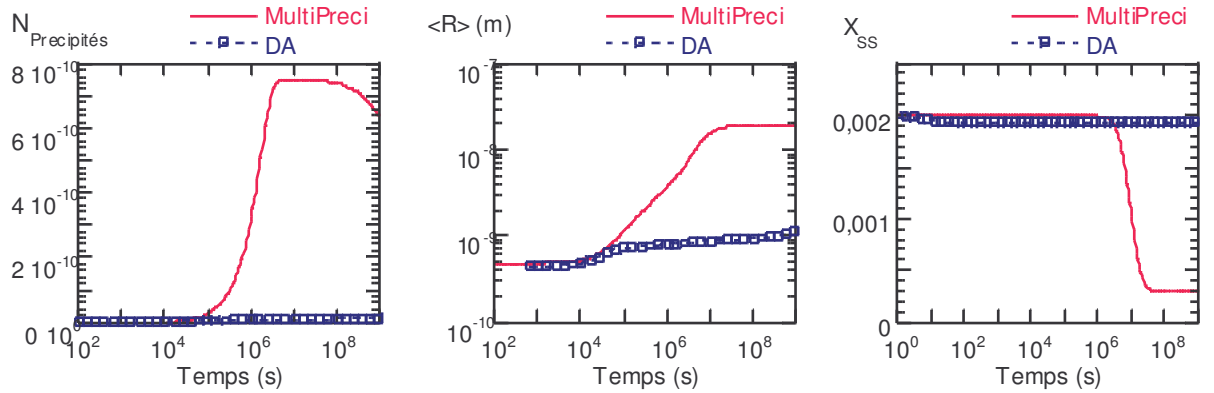
(i) densité de précipités (ii) rayon moyen (iii) fraction de solution solide

(légende page suivante)

d) X^0_{Cu}=0,25% soit X^0_{Cu}/X^{eq}_{SS}≈8,7 et n*=21



e) X^0_{Cu}=0,20% soit X^0_{Cu}/X^{eq}_{SS}≈7,0 et n*=29



(i) densité d'amas (ii) rayon moyen (iii) fraction de solution solide

Fig. IV.12a-e : évolutions au cours du temps de la densité de précipités (i), du rayon moyen (ii) et de la solution solide (iii) pour diverses fractions initiales de cuivre

Systèmes fortement sursaturés

Les densités de précipités calculées en dynamique d'amas présentent quelques discontinuités, lorsque la sursaturation initiale est forte (cas a et b), qui sont le résultat de la définition du critère NMin. Au cours de la germination, celui-ci évolue très légèrement puisqu'il est égal à la taille critique courante. Or, contrairement à MultiPreci qui travaille dans un espace de rayon continu, la dynamique d'amas travaille dans un espace de taille discret. Le passage de la taille critique d'une valeur n à la

valeur n+1 engendre ces discontinuités, qui ne concernent que la présentation des résultats.

[Zeldovich, 1943] puis [Martin, 1978] ont montré que pour passer du formalisme de la dynamique d'amas à celui de la théorie classique de la germination, il était nécessaire de pouvoir considérer l'espace des amas comme un milieu continu autour de la taille critique. Cette condition se trouve vérifiée pour $1/n^* \ll 1$, ce qui explique la légère différence entre les deux outils lorsque la taille critique est faible et le système fortement sursaturé.

La différence de forme du courant de germination transitoire, observée lors de la comparaison directe entre la dynamique d'amas et la théorie classique de la germination, s'avère n'avoir aucune influence sur les cinétiques de précipitation car elle n'intervient que durant le temps d'incubation, très court par rapport à la période de germination, et ne concerne que des quantités infinitésimales de soluté.

Systèmes faiblement sursaturés

Aux faibles sursaturations, la différence observée entre les deux techniques provient des modèles énergétiques utilisés pour définir la force motrice du système[1]. MultiPreci utilise une définition de la solution solide autocohérente équivalente au critère NMin, englobant tout le soluté inclus dans les petits n-mères sous-critiques durant la germination. Pour le gaz d'amas, il est possible d'écrire l'énergie libre de formation des amas sous une forme proche de celle de la théorie classique de la germination mais ne faisant intervenir que les monomères. MultiPreci garde donc une force motrice relativement constante tant que des germes surcritiques ne se sont pas formés tandis qu'en dynamique d'amas, la force motrice diminue à mesure que des amas, même sous-critiques, apparaissent à tel point que la distribution formée peu parfois devenir parfaitement stable (cas e). Elle ne permet pas, en tout cas, d'obtenir un courant de germination comparable à celui de MultiPreci (cas d).

---

[1] La force motrice est utilisée dans un sens très large pour décrire la force qui permet au système d'évoluer au cours du temps et pas simplement de germer.

Systèmes moyennement sursaturés

Aux sursaturations moyennes, la forte énergie libre d'interface du système (0,38 $J.m^{-2}$) permet d'expliquer le bon accord entre les deux techniques. La solution solide définie par le critère autocohérent NMin est peu éloignée de la concentration de monomères (Fig. IV.13) car les petits n-mères sous-critiques, qui respectent à peu près la distribution de Boltzmann, ne représentent que peu de soluté. Dans ce cas particulier, le modèle thermodynamique de gaz d'amas, servant à définir les énergies utilisées en dynamique d'amas, est très proche du modèle énergétique utilisé par MultiPreci, basé sur l'approximation capillaire et le modèle quasi-idéal.

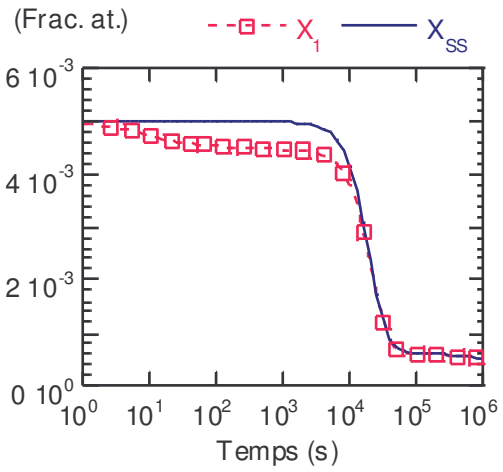


Fig. IV.13 : comparaison des fractions X_{SS} de solution solide et X_1 de monomères en dynamique d'amas pour X^0_{Cu}=0,5%. La solution solide est définie comme la quantité de soluté contenue dans les amas de taille inférieure au critère NMin.

Conclusions

La première partie de ce chapitre a déjà permis de montrer qu'il était possible d'obtenir un bon accord numérique entre la théorie classique de la germination et la dynamique d'amas. L'accord avec MultiPreci n'est donc pas totalement surprenant. De plus, ces simulations montrent la validité du formalisme déterministe de croissance d'interface par diffusion, le traitement stochastique par la dynamique d'amas n'apportant aucune différence notable dans le cas d'un recuit isotherme.

Les fortes sursaturations mettent à mal certaines des hypothèses permettant de passer du formalisme du gaz d'amas à celui de la théorie classique de la germination : l'accord entre MultiPreci et la dynamique d'amas s'en trouve légèrement dimi-

nué mais reste néanmoins bon. Les faibles sursaturations mettent, en revanche, en évidence les différences fondamentales entre les deux modèles énergétiques et posent à nouveau la question du choix de la définition de la solution solide pour les outils macroscopiques tel que MultiPreci. Il manque toutefois à cette étude une référence permettant de déterminer lequel des deux modèles donne les meilleurs résultats. La partie suivante permet de répondre en partie à cette question, à l'aide de comparaisons des deux outils à des résultats de simulations de Monte Carlo Cinétique.

IV.4 Premières comparaisons avec KMC

Une comparaison a été effectuée entre Monte Carlo cinétique, la dynamique d'amas et MultiPreci sur un système modèle 'fer-cuivre' avec précipitation de cuivre pur à l'aide de simulations[1] de recuit isotherme à 1183,5K pour des fractions nominales de soluté de 1% et 3%. Cette étude sur les trois techniques de simulation présente un double intérêt : elle est tout d'abord un complément de la partie précédente et permet notamment de répondre aux questions laissées en suspens. Il s'agit également d'une introduction à la comparaison entre la dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique, à l'aide d'un exemple pour lequel l'accord entre les deux techniques est exceptionnellement bon et a permis de mettre en évidence le rôle important du calcul précis de l'énergie libre des petits n-mères.

IV.4.1 Paramétrage

Le tableau IV.2 contient les grandeurs énergétiques et cinétiques paramétrées par [Soisson and Martin, 2000] pour les trois outils de simulation. La fraction de soluté à l'équilibre thermodynamique est calculée à l'aide d'un modèle de Bragg-Williams.

---

[1] Le paramétrage des énergies ainsi que les simulations de KMC ont été réalisés par F. Soisson (CEA Saclay), les simulations à l'aide de MultiPreci ont été réalisées par P. Maugis (Irsid, Arcelor).

	KMC	*DA*	*MultiPreci*
Énergies	$\varepsilon^{(1)}_{Fe\text{-}Fe}$= -1,07 eV $\varepsilon^{(1)}_{Cu\text{-}Cu}$= -1,24 eV $\varepsilon^{(1)}_{Fe\text{-}Cu}$= -1,07 eV	$\omega^{(1)}$= 1,33x10^{-20} J	X^{eq}_{SS}(1183,5K)= 1,27×10^{-3}
		σ(1183,5K)= 0,458 J.m^{-2}	
Diffusion	$\varepsilon^{(1)}_{Fe\text{-}V}$= -6,5 eV $\varepsilon^{(1)}_{Cu\text{-}V}$= -6,5 eV υ_{Fe}= 1,02x10^{16} s^{-1} υ_{Cu}= 1,02x10^{16} s^{-1}	D_{Cu}(1183,5K)= 1,77x10^{-14} m^2.s^{-1}	

Tab. IV.2 : données d'entrée des simulations de Monte Carlo cinétique, de la dynamique d'amas et de MultiPreci.

Les simulations de Monte Carlo montrent que les précipités de taille suffisamment élevée ont une forme sphérique ; l'énergie d'interface isotrope correspondante est déduite d'un modèle de liaisons coupées (Eq. IV.4 [Russel, 1980]).

$$\sigma_{<hkl>} = \frac{\varepsilon_{hkl}\lambda}{a^2}\left(X^{eq}_{SS} - X_P\right)^2 \qquad \text{(IV.4)}$$

avec a la distance interatomique, λ le paramètre d'interaction ($8\omega_1$) et ε_{hkl} une constante géométrique dépendant de l'orientation cristallographique <hkl> de l'interface considérée.

La diffusion s'effectue grâce à un mécanisme lacunaire dont la valeur du coefficient de diffusion macroscopique du cuivre peut être déduite de l'expression IV.5[1], valable uniquement dans le cas des systèmes dilués [Philibert, 1991]. Les interactions entre la lacune et les atomes ont été choisies de manière à ce que seuls les atomes de cuivre solvatés puissent diffuser.

$$D_{Cu} = a^2 X_V \frac{\Gamma_4}{\Gamma_3} f_2 \Gamma_2 \qquad \text{(IV.5)}$$

[1] X_V est la fraction atomique de lacunes, f_2 un facteur de corrélation associé aux échanges cuivre-lacune, Γ_2 la fréquence d'échange cuivre-lacune, Γ_3 la fréquence d'échange fer-lacune lorsque cet échange permet également de former une paire cuivre-lacune et Γ_4 la fréquence d'échange fer-lacune lorsque cet échange détruit une paire cuivre-lacune. La quantité $X_V\Gamma_4/\Gamma_3$ peut être perçue comme la densité locale de lacunes près d'un atome de cuivre.

Énergie libre des amas

Les énergies libres F_n pour la dynamique d'amas ont été calculées à l'aide des fonctions de partition pour les amas contenant 1 à 7 atomes de cuivre (Eq. III.23, p. 73). Un polynôme d'approximation capillaire généralisée a été ajusté sur ces énergies afin d'évaluer l'énergie libre des amas de taille plus importante (Eq. IV.6). Le terme de surface correspond à l'énergie libre d'interface macroscopique calculée par [Soisson and Martin, 2000].

$$\forall n \geq 7, P_{F_n}(1183{,}5K) = 1{,}148x10^{-19} n^{2/3} - 3{,}598x10^{-20} n^{1/3} + 3{,}034x10^{-20} \quad \text{(IV.6)}$$

Le polynôme P_{F_n} ne contient pas de terme en $n^{3/3}$, les atomes de cœur d'un précipité pur ayant une énergie nulle dans la référence corps purs. Le terme de volume n'apparaît que dans la différence d'énergie F_n-$\underline{n}F_1$ intervenant dans les énergies libres de formation des amas.

Ce degré de précision n'est pas possible en l'état actuel avec MultiPreci qui utilise une expression plus classique de l'énergie libre de formation des amas. Afin d'étudier l'influence de la méthode d'évaluation des énergies sur l'accord entre la dynamique d'amas et les simulations de Monte Carlo cinétique mais également pour une comparaison plus juste avec MultiPreci, des simulations de dynamique d'amas utilisant des énergies libres similaires à celles utilisées par MultiPreci ont aussi été réalisées. Pour permettre une distinction claire entre les deux types de simulation de dynamique d'amas, celles utilisant la description précise ont été appelées 'DA méthode n°3' et celles utilisant un formalisme plus proche de MultiPreci 'DA méthode n°2', puisqu'elles correspondent effectivement aux méthodes 2[1] et 3 décrites dans le paragraphe III.3.4 (p. 76).

La figure IV.14 montre une comparaison des énergies libres des amas à 1183,5K évaluées par les méthodes 2 et 3. Aux petites tailles d'amas, la différence entre les

---

[1] Méthode 2 : $\forall n \geq 2, \Delta G_n^{gaz} = S_n\sigma - nk_B T \ln\left(X_1 / X_{SS}^{eq}\right)$, formalisme proche de MultiPreci.

deux méthodes est relativement importante mais s'amenuise ensuite à mesure qu'augmente la taille des amas considérés.

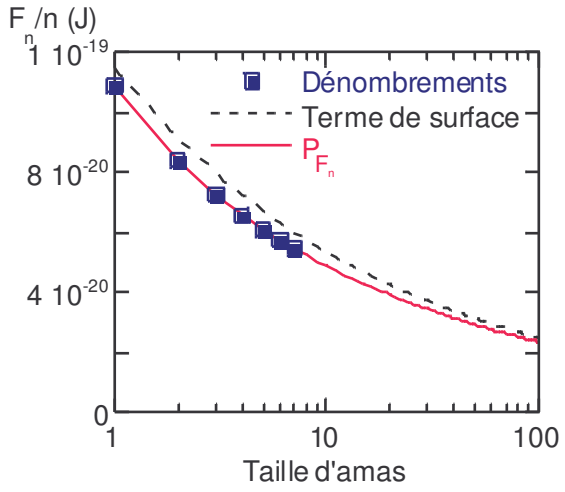


Fig. IV.14 : comparaison des valeurs de l'énergie libre des amas à 1183,5K suivant la méthode d'évaluation.

IV.4.2 Simulations

Les grandeurs moyennes extraites des simulations de Monte Carlo et de dynamique d'amas ont été calculées à l'aide d'une taille barrière arbitraire définie comme le premier entier supérieur à la taille critique initiale, donnée par un modèle quasi-idéal. Elles valent donc 13 pour la simulation 'X^0_{Cu}=1%' et 4 pour 'X^0_{Cu}=3%'. MultiPreci n'a pas été construit pour pouvoir définir ses grandeurs moyennes à l'aide d'un critère fixe. Il utilise un critère autocohérent pouvant être assimilé à la taille critique courante durant la germination. Il est vrai que, durant cette période, la taille critique ne s'éloigne guère de sa valeur initiale mais cette manière de procéder peut néanmoins engendrer un biais lors des comparaisons.

Les grandeurs de la dynamique d'amas peuvent, en revanche, être traitées à l'aide du critère NMin dont la définition est proche de celle de MultiPreci. La dynamique d'amas, dont le formalisme est suffisamment souple pour utiliser des évaluations de l'énergie libre des amas, a donc été utilisée au cours de ce travail comme outil intermédiaire pour comparer MultiPreci et Monte Carlo Cinétique et expliquer l'origine des éventuelles différences.

Comparaisons entre la dynamique d'amas et KMC

Les atomes de soluté ayant été disposés complètement au hasard dans la boite de simulation de Monte Carlo, la distribution initiale utilisée en dynamique d'amas est issue d'un modèle régulier (cf. annexe C, Eq. C.3). Ce choix, plutôt que celui consistant à supposer l'intégralité du soluté sous forme de monomères, permet d'obtenir un meilleur accord sur la densité de précipités au cours de la période d'incubation et en tout début de germination, mais n'a strictement aucune influence sur la suite des cinétiques.

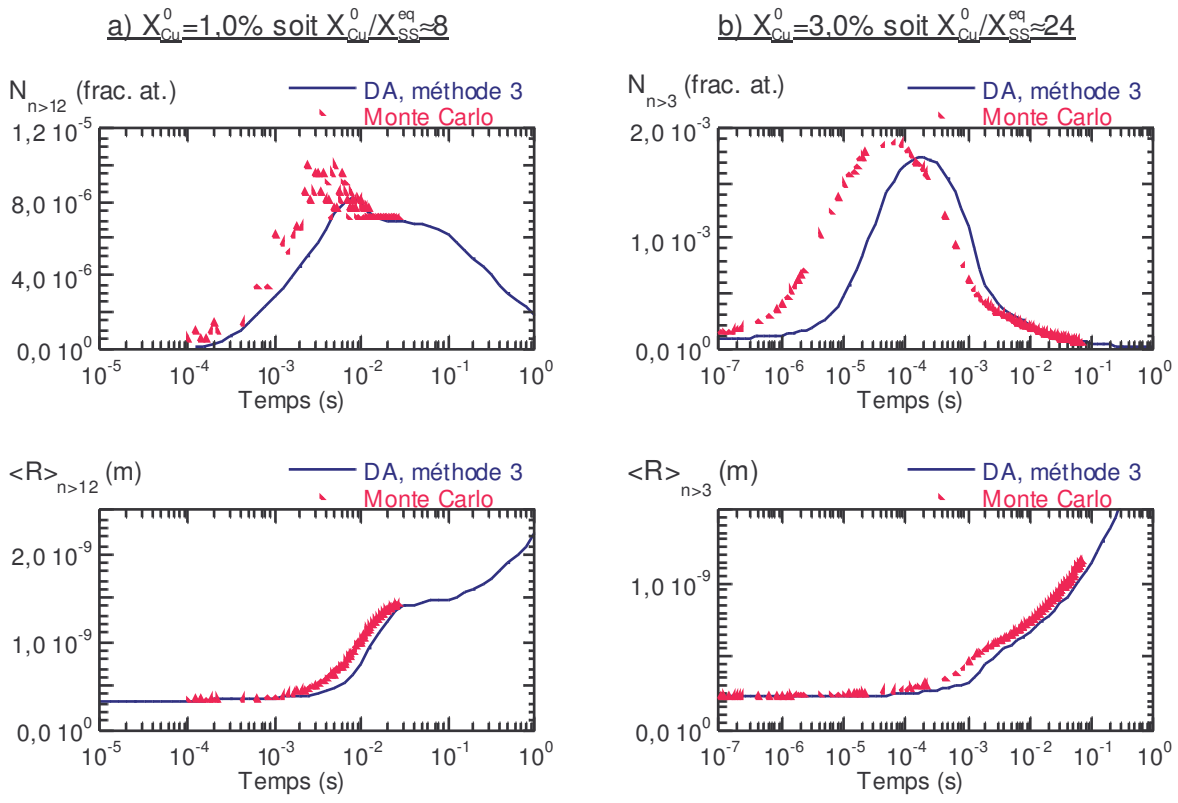


Fig. IV.15 : cinétiques de précipitation à 1183,5K en dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique

La figure IV.15 présente une comparaison des cinétiques de précipitation lors de recuit isothermes à 1183,5K données par la dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique pour deux concentrations différentes : 1% et 3%. Les courbes de dynamique

d'amas présentent un décalage en temps par rapport à Monte Carlo Cinétique, dont l'origine reste inexpliquée. Sa valeur varie légèrement d'une simulation à une autre et suivant la taille barrière utilisée pour définir les grandeurs. Il a également été observé lors des simulations sur les systèmes AlZrSc. Pour X^0_{Cu}=1%, les évolutions des deux grandeurs moyennes sont identiques. La dynamique d'amas reproduit parfaitement le léger pic de précipités suivi d'un palier ainsi que l'évolution du rayon moyen durant l'étape de croissance. Pour X^0_{Cu}=3%, la dynamique d'amas reproduit correctement la forme de la densité de précipités, notamment durant l'étape de coalescence ainsi que son maximum. Notons toutefois que la largeur du pic est plus étroite en dynamique d'amas ; indiquant que le système consomme trop rapidement du soluté par rapport à Monte Carlo Cinétique et entre donc plus vite dans le régime de coalescence (au décalage près). Cette légère différence ne semble pas affecter outre mesure le rayon moyen, qui reproduit parfaitement, lors de la croissance et de la coalescence, l'évolution donnée par Monte Carlo. Ces observations permettent d'affirmer que le modèle de [Waite] de diffusion à longue distance permet de reproduire correctement la réalité 'Monte Carlo'.

Comparaisons entre MultiPreci et KMC

La comparaison directe entre MultiPreci et Monte Carlo Cinétique n'est pas pertinente pour X^0_{Cu}=3% car la taille critique et, par conséquent, la définition par MultiPreci de ses grandeurs moyennes varie sensiblement au cours de la germination. La dynamique d'amas utilisant la méthode n°2 dont le formalisme est proche de celui de MultiPreci a servi d'intermédiaire afin de comparer des grandeurs identiques. Les courbes de dynamique d'amas présentées sur la figure IV.16 sont issues de la même simulation : seule change la taille barrière utilisée pour traiter les résultats. Le critère NMin permet d'obtenir des résultats comparables avec ceux de MultiPreci, tandis que la taille barrière fixe permet une comparaison directe avec Monte Carlo.

<u>Simulation X^0_{Cu}=3% (Fig. IV.16b)</u>

L'accord entre la dynamique d'amas (courbe DA, méthode 2, NBar=NMin) et MultiPreci est relativement correct sur l'intégralité de la courbe de densité de précipités car les faibles tailles critiques mises en jeu permettent d'assimiler la solution à la

seule concentration de monomères. En revanche, l'accord entre la dynamique d'amas (DA, méthode 2, NBar=3) et Monte Carlo cinétique est beaucoup moins bon que celui présenté dans le paragraphe précédent. L'évaluation précise des énergies, utilisée dans le paragraphe précédent et non dans celui-ci, permet donc d'améliorer sensiblement l'accord sur les densités de précipités, lorsque les grandeurs sont évaluées à l'aide d'une faible taille barrière.

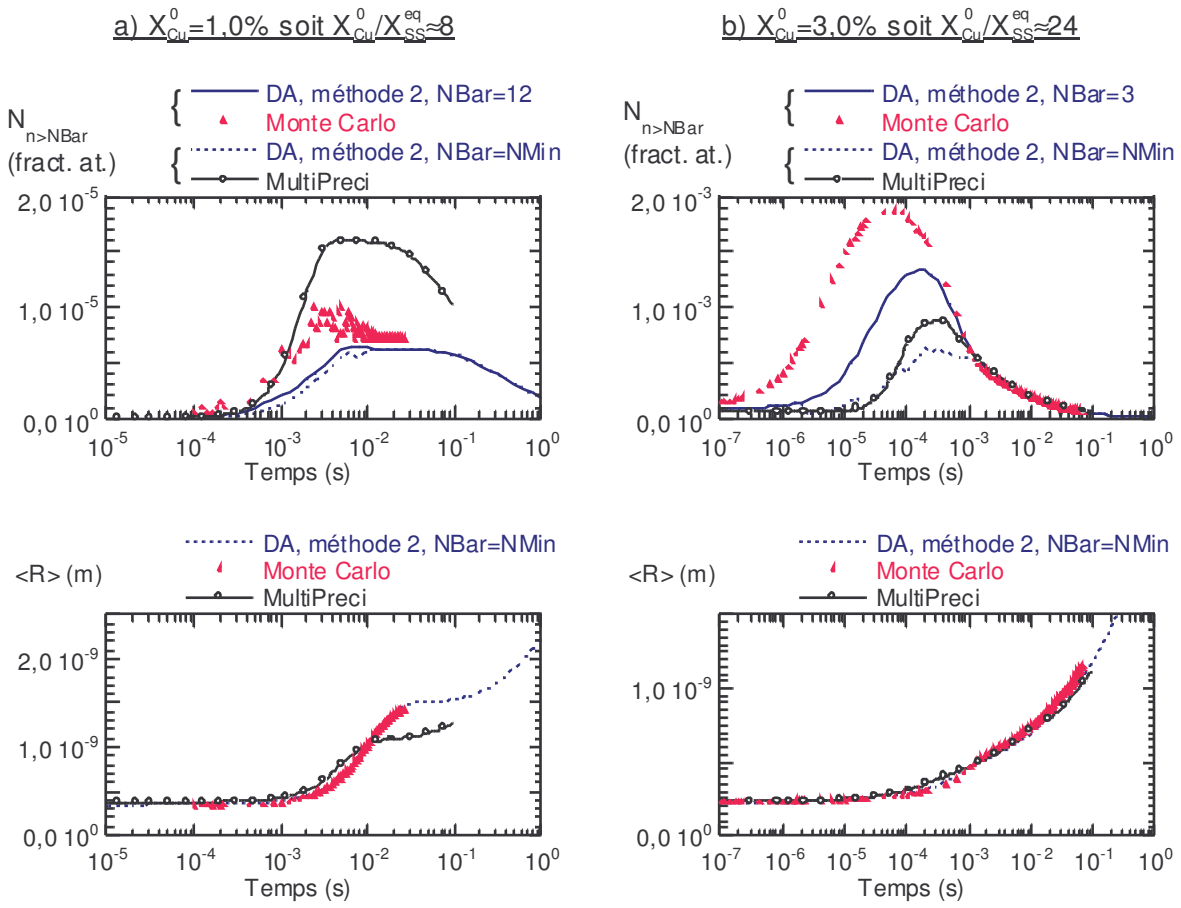


Fig. IV.16 : cinétiques de précipitation prédites par la dynamique d'amas, par MultiPreci et par Monte Carlo Cinétique

La différence entre les deux méthodes d'évaluations des énergies n'a cependant pas des conséquences dramatiques au-delà de la période de germination comme le montre la comparaison des rayons moyens.

Simulation X^0_{Cu}=1% (Fig. IV.16a)

La simulation X^0_{Cu}=1% montre plusieurs résultats intéressants. Il s'agit d'un cas de sursaturation faible pour lequel le désaccord entre la dynamique d'amas et MultiPreci a été mis en évidence dans la partie précédente, plus spécialement consacrée à la comparaison de ces deux modèles. L'origine de cette différence de comportement est liée à l'évaluation de la force motrice de germination par MultiPreci qui prend en compte l'ensemble du soluté contenu dans les n-mères sous-critiques, tandis que le formalisme du gaz d'amas permet d'écrire les énergies libres de formation sous une forme analogue à celle de MultiPreci mais ne faisant intervenir que les monomères. La comparaison avec les simulations de Monte Carlo permet maintenant de montrer que la méthode d'évaluation autocohérente de la solution solide surestime la force motrice de germination.

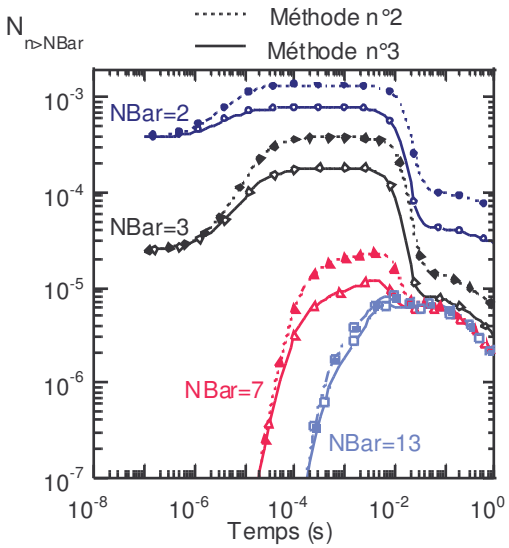


Fig. IV.17 : évolution au cours du temps des densités de précipités calculées pour diverses tailles barrières pour X^0_{Cu}=1%.

L'utilisation de la méthode n°2 en dynamique d'amas, relativement rudimentaire, permet, malgré tout, de reproduire correctement les évolutions, obtenues avec Monte Carlo Cinétique, de la densité de précipités ainsi que du rayon moyen. L'utilisation de l'expression exacte de l'énergie libre exacte des monomères, par cette méthode, ex-

plique en grande partie cet accord. Ce terme est, en effet, prépondérant dans les énergies libres de formation ΔG_n des amas, puisqu'il varie linéairement avec la taille[1]. En outre, les deux méthodes convergent rapidement vers des valeurs d'énergie très proches pour les amas de taille moyenne.

IV.5 Conclusions et développements

Le système fer-cuivre est le cas d'étude idéal pour la dynamique d'amas. Le cuivre forme des précipités purs. Les interactions de paires peuvent être négligées au-delà des premiers voisins. Les cas étudiés ont permis de ne prendre en compte que le mouvement du soluté complètement solvaté et de considérer dimères et autres petits n-mères comme immobiles. Sa forte énergie d'interface et sa faible solubilité permettent de se placer dans le cadre de fonctionnement optimal de la théorie du gaz d'amas puisque la quantité de n-mères est pratiquement toujours négligeable devant la quantité de monomères.

IV.5.1 Théorie classique de la germination

Ce chapitre analyse tout d'abord les similitudes entre la théorie classique de la germination et la dynamique d'amas bien que les modèles thermodynamiques à l'origine de chacune des théories soient conceptuellement différents. [Martin, 1978] a déjà montré comment établir l'expression du courant de germination stationnaire de la théorie classique à partir des équations maîtresses de la dynamique d'amas : les simulations à quantité constante de monomères viennent confirmer numériquement cette démonstration. Elles montrent cependant que la forme du courant de germination transitoire en [1-exp(-t/τ)], prédite par la théorie classique, n'est pas vérifiée en dynamique d'amas. L'accord a également pu être étendu à des cas de recuit classi-

---

[1] Eq. III.20 : $\Delta G_n^{gaz} = F_n - \underline{n}F_1 - nk_B T \ln(X_1)$

que à quantité de soluté constante car la distribution des fluctuations, en dynamique d'amas, atteint rapidement un régime quasi-stationnaire.

IV.5.2 MultiPreci

L'accord avec MultiPreci découle naturellement de l'accord entre la dynamique d'amas et la théorie classique. La légère différence des formes de courant de germination transitoire n'a aucune influence sur les cinétiques de recuit isotherme comme en témoigne l'accord entre les deux outils de simulation car les quantités de soluté mises en jeu durant cette brève période sont infimes. L'étude réalisée sur ces deux outils a permis de montrer que le formalisme de croissance déterministe utilisé par MultiPreci, compatible formellement avec la définition des coefficients d'échange en dynamique d'amas (cf. annexe E), permet de reproduire parfaitement les évolutions du rayon moyen, en croissance et en coalescence, données par la dynamique d'amas.

La comparaison avec Monte Carlo a également permis d'apporter des éléments de réponse concernant l'évaluation de la solution solide. Il semble que le critère autocohérent utilisé par MultiPreci surestime la force motrice de germination calculée à l'aide d'un modèle régulier dilué. En revanche, une définition parfaitement pragmatique de la solution solide, limitée aux seuls monomères, liée aux similitudes entre les équations donnant les énergies libres des amas[1], permet d'obtenir un accord total entre les deux méthodes d'évaluation de l'énergie libre de formation. Les simulations réalisées sur le système aluminium-zirconium présentées dans l'annexe D confirment ce résultat. Cette observation ne résout pas, pour autant, les problèmes de définition de la force motrice pour MultiPreci car sa construction ne lui permet pas de connaître la quantité de monomères, à un instant donné.

---

[1] Dynamique d'amas: Eq. III.28a : $\Delta G_n^{gaz} = F_n - nF_1 - nk_B T \ln(X_1) \approx S_n\sigma - nk_B T \ln\left(X_1 / X_{SS}^{eq}\right)$
MultiPreci: Eq. III.28b : $\Delta G_n^{id} = S_n\sigma - nk_B T \ln\left(X_{SS} / X_{SS}^{eq}\right)$

IV.5.3 Un modèle mixte ?

L'intérêt de la dynamique d'amas réside principalement dans sa capacité à décrire correctement l'évolution de la distribution quasi-stationnaire des fluctuations sous-critiques, au cours du temps, grâce à la description du gaz d'amas et à la possibilité d'utiliser des valeurs exactes d'énergie libre pour les amas de petites tailles. Elle évalue ainsi correctement le courant de germination. L'intérêt de MultiPreci réside notamment dans sa rapidité de la gestion des cinétiques de croissance et de coalescence. Un couplage des deux outils semble donc une solution prometteuse.

La méthode la plus simple consiste à simuler l'étape de germination en dynamique d'amas, stopper la simulation lorsque le stade de croissance est atteint et utiliser la distribution d'amas obtenue comme grandeur d'entrée pour MultiPreci. Cette opération est intéressante lorsque l'étape de germination est suffisamment courte pour ne pas laisser le temps aux amas surcritiques d'évoluer. Lors de la simulation de traitements thermiques plus complexes comme les montées en température ou les trempes, l'étape de germination peut devenir relativement lente et le traitement en dynamique d'amas beaucoup plus lourd.

Une alternative permettant alors de résoudre ce problème consisterait à utiliser un couplage en temps réel des deux algorithmes : la dynamique d'amas serait utilisée pour gérer les classes sous-critiques et MultiPreci pour les classes de rayon surcritique formées. Le principe d'un tel outil ressemble beaucoup à l'algorithme à deux boîtes développé par [Sigli, Note CPR] et présenté dans le paragraphe III.3.5 (p. 77) ou du modèle de [Kampmann et al., 1992; Staron et al., 1997] à ceci près que le nombre d'objets gérés est beaucoup plus faible et que la boîte 'dynamique d'amas' n'est pas utilisée pour définir la solution solide.

Les fluctuations sont gérées par la dynamique d'amas jusqu'à une taille maximale arbitraire devant toutefois être relativement grande afin de s'affranchir de plusieurs problèmes. Les quelques études réalisées sur l'algorithme à deux boîtes au cours de ce travail ont, en effet, montré que ce type d'outil conduisait à une surestimation du courant de germination pour la taille critique, lorsque celle-ci était utilisée comme taille maximale. Une taille élevée permet également de s'assurer de la validité du

traitement déterministe de la croissance : 100 atomes de soluté semble un bon compromis. Lorsque le système évolue suffisamment pour que la concentration de la classe d'amas 101 ne soit plus négligeable, le soluté contenu dans les 50 dernières classes est 'vidé' pour former une nouvelle classe de rayon, dont la valeur est calculée à l'aide d'une moyenne pondérée (Eq. IV.7).

$$R_{t_1} = \left[\sum_{n=50}^{101} R_n X_n(t_1)\right] \Big/ \left[\sum_{n=50}^{101} X_n(t_1)\right] \qquad \text{(IV.7)}$$

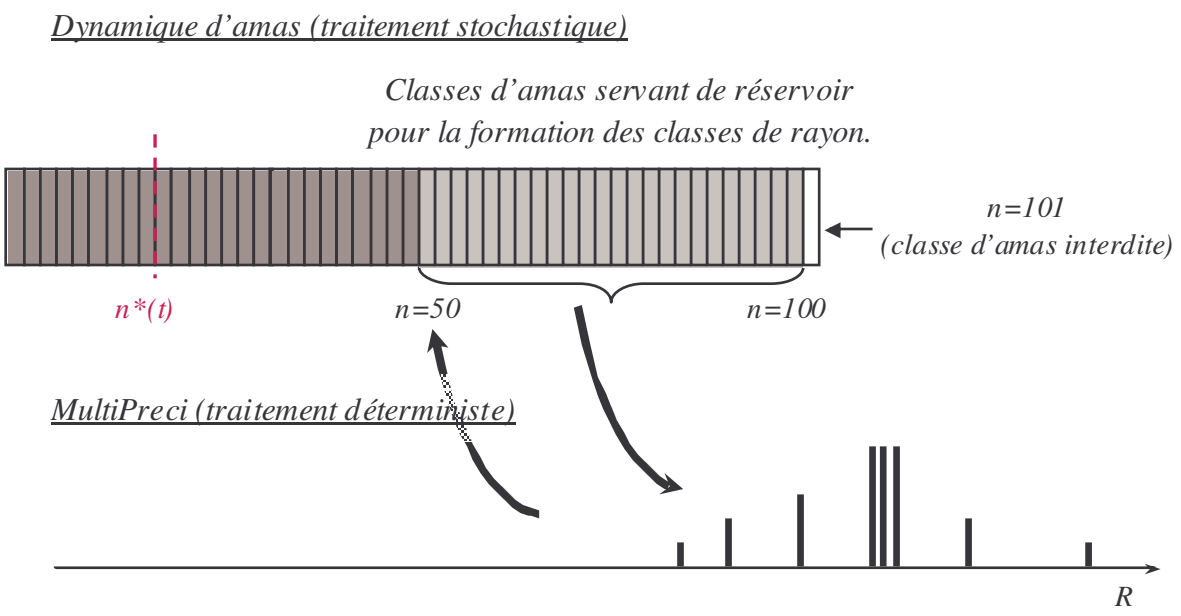


Fig. IV.18 : principe de fonctionnement de l'algorithme mixte

La figure IV.18 présente le principe général de l'outil mixte. L'évolution de la nouvelle classe de rayon est ensuite gérée à l'aide du formalisme de croissance utilisé par MultiPreci, à ceci près que l'équation de croissance ne fait plus intervenir la concentration de solution solide mais celles des monomères (Eq. E.7a de l'annexe

E[1]), qui est en complet accord avec les coefficients d'échange de la dynamique d'amas. Lors de la coalescence, si une classe de rayon se dissolvant atteint une taille inférieure ou égale à 50, la matière contenue dans cette classe est redistribuée dans la boîte gérée par la dynamique d'amas.

Un tel algorithme n'utilise plus la théorie classique de la germination pour évaluer le courant de germination et ne fait plus intervenir le concept relativement flou de solution solide. Il permet d'utiliser les valeurs exactes des énergies libres F_n des amas pour les amas de petite taille. Il conserve également la rapidité d'exécution qui caractérise MultiPreci.

---

[1] Eq. E.7a : $\frac{dR}{dt}^{DA} = \frac{D_1}{R}\frac{X_1 - X_{SS}^{i}(R)}{X_P - X_{SS}^{i}(R)}$

Chapitre V. Simulations sur les systèmes Aluminium-zirconium-scandium

Les systèmes binaires AlZr et AlSc ainsi que le système ternaire AlZrSc ont servi de support à une étude comparative entre la dynamique d'amas et des simulations de Monte Carlo Cinétique réalisées au CEA Saclay.

Le calcul statistique suivant la méthode de [Perini *et al.*] de l'énergie libre des amas pour des tailles allant jusqu'à 80 atomes de zirconium à 450°C pour le système AlZr a permis d'évaluer l'influence sur les cinétiques de précipitation des divers degrés de précision des méthodes permettant de calculer l'énergie libre des amas.

L'étude des systèmes binaires AlZr et AlSc a ensuite été étendue aux systèmes ternaires AlZrSc. Les amas formés sont supposés avoir la structure $L1_2$ et la stoechiométrie $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ mais aucune hypothèse supplémentaire n'est effectuée sur le rapport Zr/Sc des précipités. Un modèle cinétique et un modèle thermodynamique permettant de décrire les échanges de matière au sein de l'espace des classes ont été construits, dont les résultats de simulations ont ensuite été confrontés avec ceux des simulations de Monte Carlo Cinétique.

V.1 Systèmes binaires

Les simulations sur un système binaire ayant tendance à la démixtion, présentées dans le chapitre précédent, montrent qu'un calcul exact de l'énergie libre des d'amas de petites tailles suffit pour obtenir un excellent accord entre les simulations réalisées en Monte Carlo et en dynamique d'amas au cours de l'étape de germination. Le modèle de diffusion à grande distance permet, par ailleurs, de reproduire très correctement les vitesses de croissance et de coalescence observée en Monte Carlo. Le traitement de la mise en ordre en dynamique d'amas, utilisé au cours de ce travail, n'est pas fondamentalement différent de celui de la démixtion. Seuls changent le nombre d'atomes associé à chaque classe qui est multiplié par quatre afin de respecter la stoechiométrie de la phase $L1_2$ Al_3X. Même si elles n'ont pas été calculées de manière identique, les grandeurs d'entrées restent les mêmes : coefficient de diffusion du soluté, énergies libres des amas et distribution initiale.

Pour les systèmes AlZr et AlSc, un grand nombre de simulations de Monte Carlo et de dynamique d'amas a été réalisé, à diverses températures et pour diverses concentrations nominales de soluté, afin d'évaluer l'accord entre les deux techniques. Les résultats les plus intéressants restent, toutefois, ceux obtenus pour le système AlZr à 450°C car, à cette température, un calcul statistique de l'énergie libre des amas contenant jusqu'à 80 atomes de zirconium a été réalisé suivant la méthode de [Perini *et al.*]. L'influence de l'évaluation des énergies libres suivant les méthodes 1, 2 et 3 présentées dans le paragraphe III.3.4[1] (p. 76) a donc pu être étudiée avec précision.

---

[1] Méthode 1 : évaluation suivant la méthode de [Perini *et al.*] jusqu'à n=80 puis approximation capillaire en (n^0, $n^{1/3}$, $n^{2/3}$).

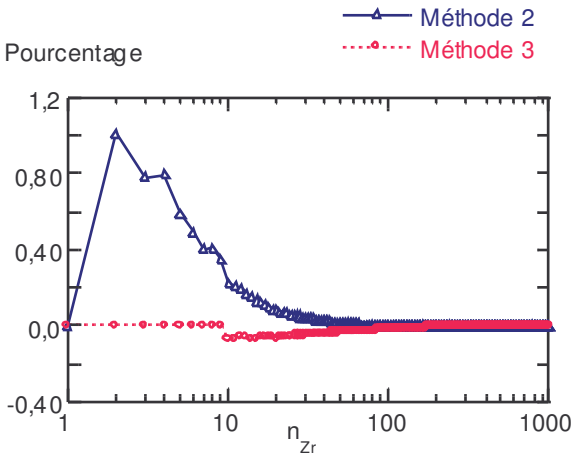
Méthode 2 : $F_1=12\omega_1+6\omega_2$ puis approximation capillaire simple en $n^{2/3}$ pour les amas de tailles supérieure ou égale à 2.

Méthode 3 : dénombrements jusqu'à n=9 puis approximation capillaire en (n^0, $n^{1/3}$, $n^{2/3}$) pour les amas de taille plus importantes.

V.1.1 Comparaison des méthodes d'évaluation de l'énergie libre F_n des amas

Valeurs

Dans le cas de la structure $L1_2$, seule la contribution des énergies de seconds voisins intervient réellement au cours des cinétiques (§III.3.6, p. 81). En effet, qu'il soit dans la matrice cfc de l'aluminium ou en phase $L1_2$, l'atome de soluté reste toujours entouré de 12 premiers voisins aluminiums. Dans la suite de ce chapitre, l'énergie libre des amas $L1_2$ est donc assimilée à sa seule contribution de seconds voisins.



Al_3Zr à 450 °C

Méthode 2 :

$$F_1^{(2)} = 6\omega_2 = 8{,}148\text{x}10^{-20}\ \text{J}$$

$$\forall n \geq 2, F_n^{(2)} = S_n \sigma = 8{,}023\text{x}10^{-20} n^{2/3}\ \text{J}$$

Méthode 3 :

$$F_1^{(2)} = 6\omega_2 = 8{,}148\text{x}10^{-20}\ \text{J},$$

$$F_2^{(2)} = 10\omega_2 - k_B T \ln(3), \text{ etc.}$$

$$\forall n \geq 10, F_n^{(2)} = \begin{matrix} 8{,}023\text{x}10^{-20} n^{2/3} - 1{,}010\text{x}10^{-20} n^{1/3} \\ + 1{,}078\text{x}10^{-20} \end{matrix}\ \text{J}$$

Fig. V.1 : pourcentage d'écart relatif par atome par rapport à la méthode de [Perini *et al.*] de l'énergie libre des amas évaluée par les méthodes 2 et 3 pour les amas $L1_2$ Al_3Zr à 450 °C.

Pour les méthodes 2 ou 3, le terme en $n^{2/3}$ du polynôme capillaire est l'énergie d'interface asymptotique calculée par [Clouet et al., 2004] à l'aide d'un modèle régulier et d'une construction de Wulff. La figure V.1 montre que la méthode n°2 consistant à utiliser l'approximation capillaire à partir de n=2 s'écarte logiquement aux petites tailles d'amas de la méthode de [Perini *et al.*] mais converge ensuite rapidement à mesure que la taille d'amas augmente. Cette méthode permet donc une évaluation

relativement bonne des énergies libres. La méthode 3, déjà utilisée dans le chapitre précédent, présente un écart extrêmement faible à partir de n=9, c'est-à-dire lorsque les énergies libres F_n des amas ne sont plus évaluées à l'aide des fonctions de partition. Elle s'impose donc comme une méthode peu coûteuse en temps de calcul et très précise.

Simulations

Les simulations ont été réalisées en utilisant l'expression générale des coefficients de [Waite]. Toutefois, pour le paramétrage utilisé, l'ensemble des simulations effectuées montre que la diffusion est le phénomène limitant l'ensemble des échanges entre amas (Fig. V.2). La légère différence observée pour n=1 n'a strictement aucune influence sur les cinétiques. Les distributions initiales sont calculées en supposant la solution solide totalement désordonnée (cf. annexe C, Eq. C.4) afin de s'approcher au mieux des conditions initiales des simulations de Monte Carlo. Ce raffinement permet d'améliorer l'accord entre les deux techniques sur la densité d'amas durant la période d'incubation mais n'a strictement aucune influence sur la période de germination et au-delà.

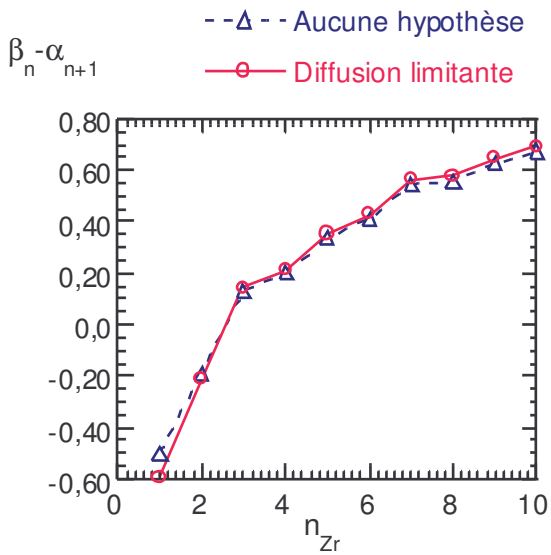


Fig. V.2 : évolution de la quantité β_n-α_{n+1} en fonction de n, le nombre d'atomes de soluté d'un amas pour X^0_{Zr} =1%. La taille critique est évaluée à 3 atomes de zirconium.

Les grandeurs moyennes sont définies à l'aide d'une taille barrière arbitraire égale à la taille critique initiale donnée par la théorie classique de la germination (Eq.

III.38a[1]) utilisant la CVM pour calculer la force motrice de germination (Tab. V.1). Ce choix décidé par [Clouet et al., 2004] avait pour but une comparaison des simulations de Monte Carlo avec les prédictions de la théorie classique couplée à la CVM. L'inconvénient majeur de ce choix est qu'il rend délicate la comparaison directe des simulations de Monte Carlo entre elles.

X^0_{Zr}	0,4%	0,5%	0,6%	0,7%	0,8%	1,0%
n(CVM)*	12	10	9	8	8	7

Tab. V.1 : tailles barrières utilisées à 450°C pour le système AlZr pour la définition des grandeurs moyennes en dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique.

La figure V.3 montre les cinétiques de précipitation obtenues en Monte Carlo et en dynamique utilisant les trois méthodes d'évaluation de l'énergie libre des amas, pour deux concentrations limites. 'X^0_{Zr}=0,4%' correspond à un système faiblement sursaturé et 'X^0_{Zr}=1%' à un système fortement sursaturé. Pour ces deux cas limites, les trois méthodes donnent des densités maximales de germination relativement proches et en bon accord avec Monte Carlo Cinétique. Les cinétiques de croissance et de coalescence sont également globalement similaires et reproduisent correctement l'évolution de la taille moyenne prédite par Monte Carlo Cinétique.

Le choix de la méthode d'évaluation de l'énergie libre des petits amas (méthode 1, 2 ou 3) n'a pas une influence décisive sur les cinétiques de précipitation car les trois méthodes évaluent correctement l'énergie libre des monomères F_1. La distribution des fluctuations atteignant rapidement un équilibre quasi-stationnaire, ce terme joue un rôle prépondérant car les énergies libres de formation, dans lesquelles il intervient linéairement, déterminent les concentrations de ces fluctuations.

---

[1] Eq. III.38a : $n^* = -32\pi\Omega^2 / (3x4)(\sigma/\Delta G_V)^3$, n* est le nombre d'atomes de soluté de l'amas critique contenant également 3n* atomes d'aluminium.

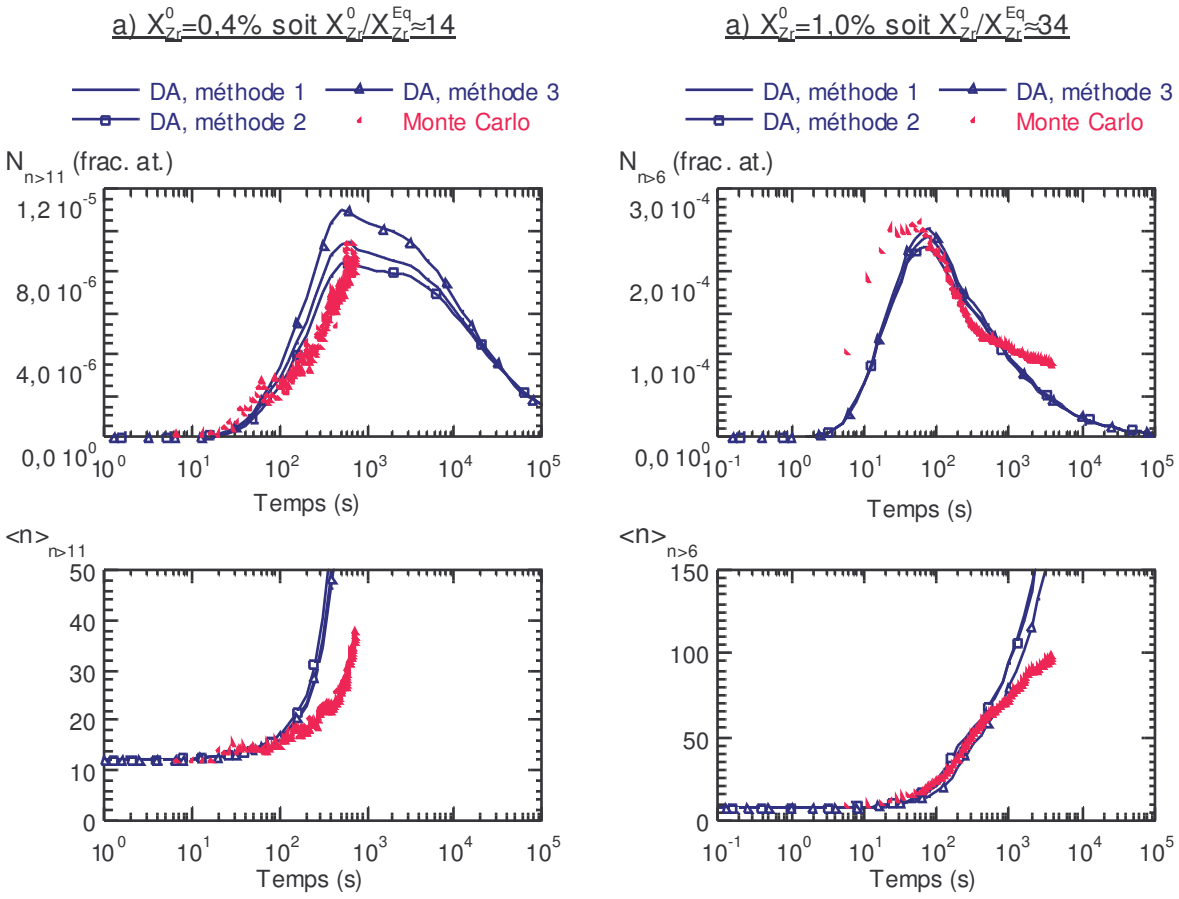


Fig. V.3 : cinétiques de précipitation prédites par la dynamique d'amas et par Monte Carlo Cinétique pour X^0_{Zr}=0,4% et X^0_{Zr}=1,0%, à T=450°C.

V.1.2 Comparaison entre Monte Carlo Cinétique et la dynamique d'amas.

Le système AlZr à 450°C constitue le cas d'étude le plus intéressant ; l'énergie libre ayant été évaluée par la méthode de [Perini *et al.*] jusqu'à des tailles d'amas contenant 80 atomes de zirconium. Les simulations à d'autres températures ainsi que celles réalisées sur le système AlSc constituent aussi un complément d'étude non négligeable.

Système AlZr, 450°C

La comparaison entre Monte Carlo et la dynamique d'amas des tailles moyennes est délicate car la plupart des simulations de Monte Carlo ont été stoppées avant que

cette grandeur ait pu évoluer significativement. Les cinétiques présentées sur la figure V.3, dans le paragraphe précédent, sont quasiment les deux seules pour lesquelles le rayon moyen a évolué au cours du temps. La figure V.4 présente une comparaison de l'évolution des densités de précipités en dynamique d'amas et en Monte Carlo pour diverses concentrations nominales de zirconium. La méthode n°1 a été utilisée pour évaluer les énergies libres des amas.

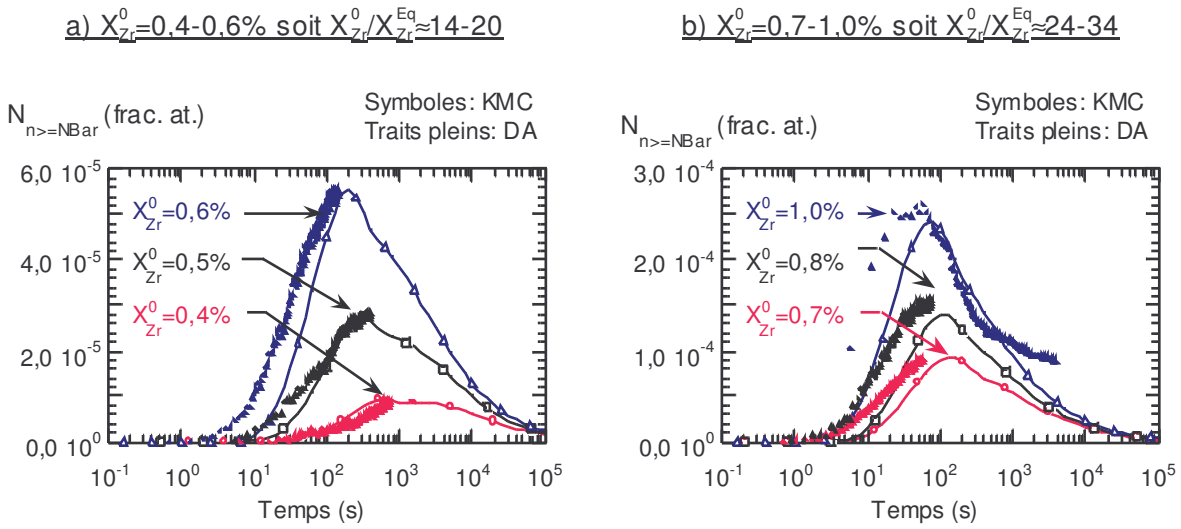


Fig. V.4 : évolutions des densités de précipités prédites par la dynamique d'amas et par Monte Carlo Cinétique pour une concentration atomique X^0_{Zr} allant de 0,4% à 1,0%.

Densité de précipités

La dynamique d'amas présente généralement un décalage en temps qui semble s'accentuer avec la sursaturation mais reproduit globalement bien les densités maximales de précipités observées en Monte Carlo. 'X^0_{Zr}=1%' est la seule simulation pour laquelle Monte Carlo a pu atteindre le stade de coalescence. Pour cette concentration, la courbe de densité de précipités démarre plus tard son évolution en dynamique d'amas mais la pente (en échelle logarithmique), qui correspond au courant de germination, est rigoureusement identique. En revanche, la largeur du pic est plus petite et, à t≈500s, un décrochement apparaît en Monte Carlo que la dynamique d'amas ne reproduit pas. Cette dernière consomme trop de soluté par rapport à

Monte Carlo et anticipe également trop le passage du système vers le régime de coalescence.

Distributions de taille

Une comparaison des distributions de taille données par les deux outils pour la simulation 'X^0_{Zr}=1%' est présentée sur la figure V.5.

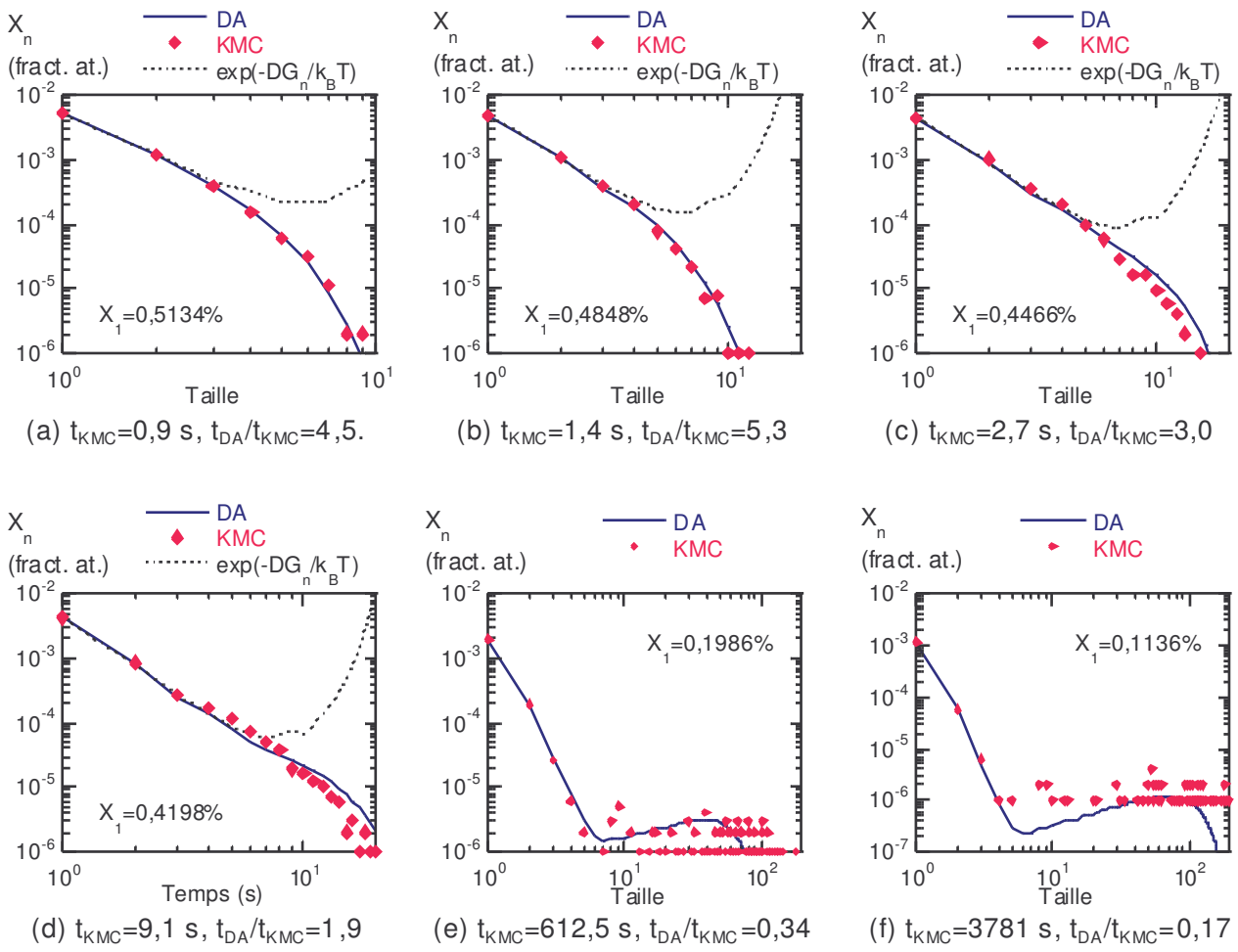


Fig. V.5 : comparaison des distributions d'amas en dynamique d'amas et en Monte Carlo Cinétique pour le système AlZr(1%), à 450°C.

Les simulations de dynamique d'amas et de Monte Carlo étant décalées dans le temps pour cette sursaturation (Fig. V.4), nous avons opté pour une comparaison des distributions non pas à temps égaux mais à fractions atomiques de monomères

égales. Ce choix permet de comparer les distributions 'à forces motrices égales', dans un certain sens. Les temps de Monte Carlo ainsi que la rapport t_{DA}/t_{KMC} sont également indiqués car ils constituent des données intéressantes pour la compréhension des divergences observées entre les deux outils.

Durant la germination (Fig. V.5.a-d), la distribution des fluctuations sous-critiques, en dynamique d'amas, est pratiquement confondue avec l'exponentielle de leur énergie libre de formation. Les distributions de taille sont parfaitement en accord avec celles prévues par Monte Carlo et le rapport des temps reste à peu près constant.

Les deux dernières courbes se situent dans le domaine de désaccord entre les deux techniques (cf. Fig. V.4). La figure V.5d correspond à un régime de croissance en dynamique d'amas et la figure V.5e à un régime de coalescence. Pour les deux outils, les fluctuations sous-critiques tendent progressivement vers leur valeur d'équilibre thermodynamique. En revanche, le rapport des temps DA/KMC s'est inversé : la dynamique d'amas est maintenant plus rapide que Monte Carlo Cinétique et épuise trop rapidement sa force motrice. La densité d'amas de la courbe (f) est bien supérieure en Monte Carlo Cinétique.

Influence de la température

La figure V.6 présente des résultats de comparaison pour d'autres températures.

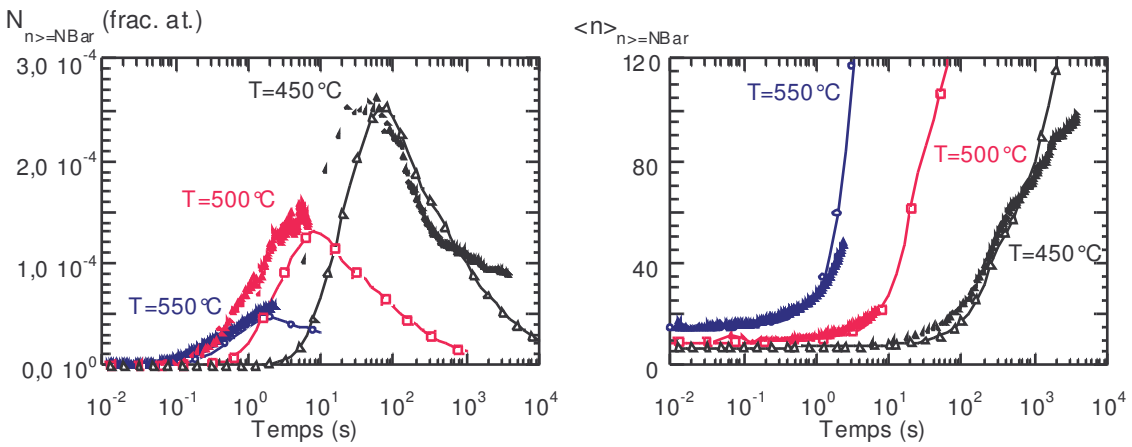


Fig. V.6 : cinétiques de précipitation du système AlZr(1%) pour diverses températures. Les tailles barrières à 450°C, 500°C et 550°C valent respectivement 7, 9 et 14.

L'énergie libre des amas a été évaluée à l'aide de la méthode n°3. Ces résultats montrent que l'accord entre les deux techniques peut être étendu à d'autres températures, les densités maximales de précipités ainsi que les évolutions de taille moyenne obtenues en dynamique d'amas et en Monte Carlo pour le système AlZr(1%) étant très voisines. L'accord n'est toutefois pas toujours aussi bon : dans certains cas 'extrêmes', pour des températures relativement élevées et de fortes concentrations, le décalage en temps augmente sensiblement pour atteindre plus d'une décade à 600°C (Fig. V.7).

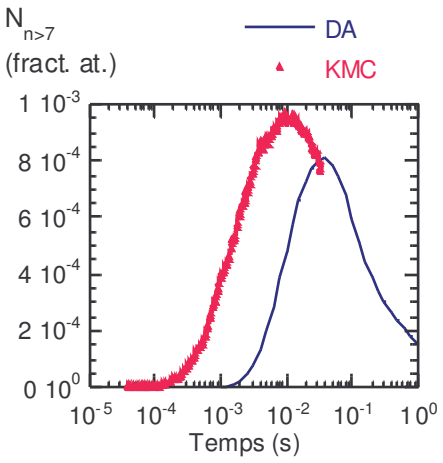


Fig. V.7 : évolution de la densité de précipités d'un alliage AlZr(3%) à 600°C.

Système AlSc à 450°C

Cette partie a pour but de montrer que l'accord entre Monte Carlo et la dynamique d'amas pour le système AlZr à 450°C est valable pour le système AlSc à cette même température avant d'aborder le sous-chapitre suivant dont l'objet est la modélisation de la précipitation dans le système ternaire AlZrSc. L'énergie libre des amas est évaluée à l'aide de la méthode n°3, les calculs suivant la méthode de [Perini *et al.*] n'ayant pas été effectués pour le système AlSc.

L'accord entre les deux outils est particulièrement bon aux faibles sursaturations, voir meilleur que pour le système AlZr. Les grandeurs moyennes de la dynamique d'amas ne sont pas décalées en temps. Les densités maximales et les évolutions de tailles moyennes sont parfaitement reproduites. A plus fortes sursaturations, l'évolution des tailles moyennes n'est pas suffisamment significative en Monte Carlo

pour une comparaison avec la dynamique d'amas. On retrouve, pour la densité d'amas, le décalage en temps déjà observé pour le système AlZr. L'accord entre les deux techniques reste qualitativement bon.

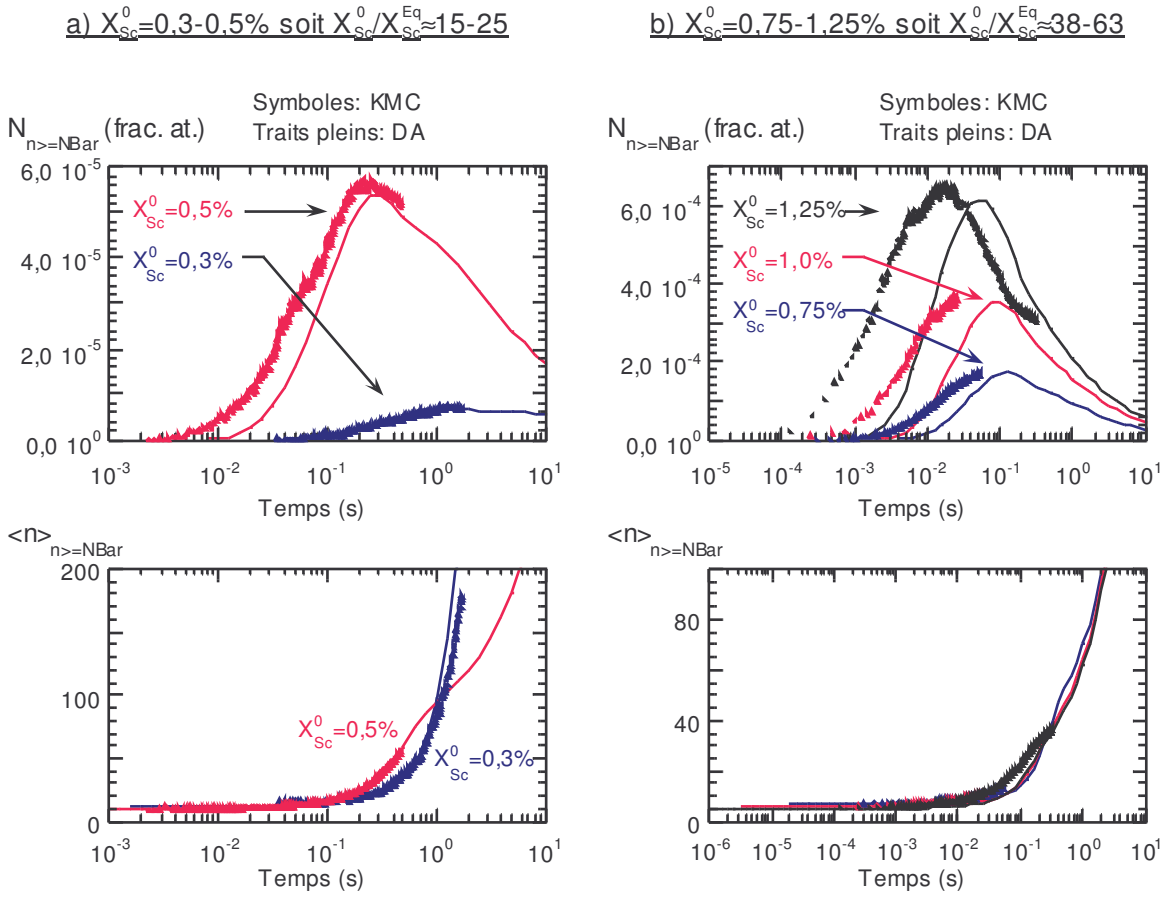


Fig. V.8 : cinétiques de précipitation prédites par la dynamique d'amas et par Monte Carlo Cinétique pour X^0_{Sc} allant de 0,3% à 1,25%, à 450 °C.

V.1.3 Discussion

L'accord entre la dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique sur les systèmes AlZr et AlSc est globalement satisfaisant. Il n'est toutefois pas aussi bon que pour le système modèle fer-cuivre étudié dans le chapitre précédent. Le décalage en temps, dont la valeur varie avec la sursaturation et la température, reste également inexpliqué.

Pour le système AlZr, des différences apparaissent aux temps longs car la dynamique d'amas appauvrit trop rapidement sa solution solide et anticipe le régime de coalescence.

La différence de largeur des courbes de densités d'amas entre la dynamique d'amas et Monte Carlo est liée, entre autre, à l'hypothèse de forme d'amas moyenne sphérique. [Lépinoux, A paraître] a adapté la méthode mise au point par [Perini *et al.*] pour calculer les coefficients d'échange pour chaque forme possible d'un amas d'une classe de taille donnée. Il a montré, grâce à ses simulations, qu'il était possible d'améliorer sensiblement l'accord avec Monte Carlo, en prenant une moyenne pondérée de ces coefficients d'échange par la probabilité de trouver ces formes.

Le formalisme classique de dynamique d'amas à deux coefficients d'échange par classe est également à remettre en cause car il oblige à considérer les problèmes de diffusion du soluté jusqu'à l'interface de l'amas et la capture effective de ce soluté par l'amas dans un même formalisme. [Kelton, 2000] et [Lépinoux, A paraître] utilisent, quant à eux, un modèle de dynamique d'amas en plusieurs coquilles qui leur permet de distinguer les processus et éventuellement d'effectuer des modélisations indépendantes pour chacun d'eux.

Le modèle de [Waite] associé au gaz d'amas n'en reste pas moins un formalisme simple et très robuste qui permet de décrire correctement les phénomènes de précipitation pour des faibles concentrations de soluté. A 450 °C, l'accord entre la dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique, notamment à faible sursaturation, est suffisamment satisfaisant pour les systèmes binaires AlZr et AlSc pour que la modélisation du système ternaire AlZrSc soit envisageable.

V.2 Systèmes ternaires

L'hypothèse d'une stoechiométrie de phase précipitée fixe est très largement utilisée pour le traitement de la précipitation dans les alliages ternaires. [Gendt, 2001], par exemple, suppose une stoechiométrie Nb_1C_1 pour simuler des cinétiques de précipitation des carbures de niobium dans la ferrite à l'aide d'un outil numérique dont le

formalisme est proche de celui de MultiPreci. [Nicolas, 2001] a modélisé avec succès la précipitation dans les alliages 7xxx en supposant que les précipités formés avaient la composition d'équilibre de la phase η : $MgZn_2$. Lors de la modélisation de la précipitation dans les alliages fer-cuivre, aluminium-zirconium et aluminium-scandium au cours de ce travail, nous avons également effectué une hypothèse de stoechiométrie de phase précipitée figée. Lorsque plusieurs solutés forment le précipité, cette hypothèse implique notamment un couplage de leur flux de diffusion à l'interface du précipité.

Dans le cas des alliages ternaires AlZrSc, les travaux expérimentaux de [Forbord et al., 2004c] en sonde atomique, de [Tolley et al., 2004] en microscopie à haute résolution ainsi que ceux présentés dans le chapitre II en diffusion centrale, s'accordent tous pour affirmer que la composition moyenne des précipités varie durant les recuits et qu'elle n'est pas nécessairement proche de sa valeur à l'équilibre thermodynamique. Les simulations de Monte Carlo réalisées par [Clouet et al., 2004] vont également dans ce sens.

L'objectif principal de la modélisation de la précipitation au sein du système ternaire AlZrSc en dynamique d'amas a donc été de prendre en compte cette absence partielle de stoechiométrie figée.

V.2.1 Principe

L'absence de stoechiométrie se limite aux quantités respectives de zirconium et de scandium au sein des précipités : les amas, quelles que soient leurs compositions en soluté et leurs tailles, respectent la stoechiométrie de la phase $L1_2$ et contiennent donc 3 atomes d'aluminium pour un atome de soluté. L'algorithme ternaire de dynamique d'amas peut se définir comme un algorithme binaire à la puissance 2. Au lieu de considérer un espace des amas à une dimension, dont les éléments se différencient par leur nombre d'atomes de solutés, l'algorithme ternaire gère un espace à deux dimensions dont les éléments se différencient par leurs nombres d'atomes de zirconium et de scandium. Les amas sont supposés ne pouvoir émettre ou absorber qu'un atome de soluté à la fois : un élément (i_{Sc}, j_{Zr}) de cet espace ne peut donc

échanger de matière qu'avec ses quatre plus proches voisins : (i-1,j), (i+1,j), (i,j-1) et (i,j+1) (Fig. V.9). Les simulations de [Clouet et al., 2004] ont, par ailleurs, montré que cet hypothèse était justifiée ; aucune diffusion des petits n-mères n'ayant été observée.

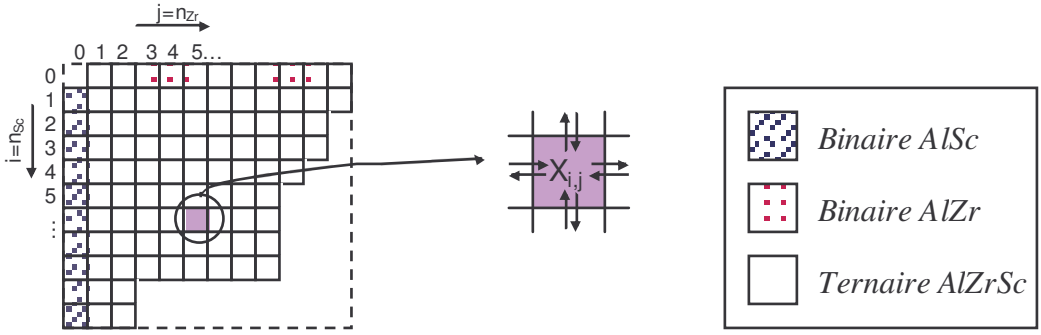


Fig. V.9 : schéma du principe de fonctionnement de l'algorithme ternaire

Équations maîtresses

La mise en place des équations maîtresses d'évolution s'effectue d'une manière identique à celle permettant de décrire les échanges au sein d'un système binaire. La dimension double de l'espace entraîne cependant un nombre plus important de classes dont l'équation maîtresse diffère de celle de la sous matrice principale. n et m sont les nombres maximums de lignes et de colonnes de la matrice numérique. Les symboles des coefficients d'absorption (β) et d'émission (α) restent inchangés mais, pour plus de lisibilité, les nombres d'atomes de scandium (i) et de zirconium (j) avant et après absorption ou émission sont indiqués en indice.

<u>Équations pour la sous matrice principale : $C_{[1..n][1..m]}$ à l'exception de $C_{1,1}$</u>

La variation de concentration de la classe (i,j) est due aux échanges avec les 4 classes adjacentes (i-1,j), (i+1,j), (i,j-1) et (i,j+1).

$$\forall(i,j),\ \frac{\partial C_{i,j}}{\partial t} = \begin{array}{l}\beta_{i-1,j\to i,j}C_{i-1,j} + \beta_{i,j-1\to i,j}C_{i,j-1} + \alpha_{i+1,j\to i,j}C_{i+1,j} + \alpha_{i,j+1\to i,j}C_{i,j+1} \\ -\left(\beta_{i,j\to i+1,j} + \beta_{i,j\to i,j+1} + \alpha_{i,j\to i-1,j} + \alpha_{i,j\to i,j-1}\right)C_{i,j}\end{array} \qquad \text{(V.1a)}$$

Équation pour $C_{1,1}$: le dimère mixte ZrSc

$\beta_{0,1\to1,1}C_{0,1} = \beta_{1,0\to1,1}C_{1,0}$: la vitesse d'absorption d'un scandium par un zirconium est égale à la vitesse d'absorption d'un zirconium par un scandium. De même $\alpha_{1,1\to0,1} = \alpha_{1,1\to1,0}$: les fréquences d'émission d'un scandium ou d'un zirconium pour un dimère mixte ZrSc sont égales.

$$\frac{\partial C_{1,1}}{\partial t} = \beta_{0,1\to1,1}C_{0,1} + \alpha_{2,1\to1,1}C_{2,1} + \alpha_{1,2\to1,1}C_{1,2} - \left(\beta_{1,1\to2,1} + \beta_{1,1\to1,2} + \alpha_{1,1\to0,1}\right)C_{11} \qquad \text{(V.1b)}$$

Équations pour la colonne $C_{[i],0}$: les précipités Al_3Sc

Les amas (i,0) échangent du soluté avec leurs voisins (i-1,0), (i+1,0) et (i,1).

$$\forall i > 2, \frac{\partial C_{i,0}}{\partial t} = \begin{array}{l} \beta_{i-1,0\to i,0}C_{i-1,0} + \alpha_{i+1,0\to i,0}C_{i+1,0} + \alpha_{i,1\to i,0}C_{i,1} \\ -\left(\beta_{i,0\to i+1,0} + \alpha_{i,0\to i-1,0} + \alpha_{i,0\to i,1}\right)C_{i,0} \end{array} \qquad \text{(V.1c)}$$

Équations pour la ligne $C_{0,[j]}$: les précipités Al_3Zr

Les (0,j)-mères échangent du soluté avec les classes (0,j-1), (0,j+1) et (1,j).

$$\forall j > 2, \frac{\partial C_{0,j}}{\partial t} = \begin{array}{l} \beta_{0,j-1\to0,j}C_{0,j-1} + \alpha_{0,j+1\to0,j}C_{0,j+1} + \alpha_{1,j\to0,j}C_{1,j} \\ -\left(\beta_{0,j\to0,j+1} + \alpha_{0,j\to0,j-1} + \alpha_{0,j\to1,j}\right)C_{0,j} \end{array} \qquad \text{(V.1d)}$$

Équation pour $C_{1,0}$: les monomères de scandium

La variation de la quantité de monomère de scandium est le résultat de l'ensemble des absorptions et émission par les (i,j)-mères ainsi que de la formation ou de la dissolution de dimères purs de scandium.

$$\frac{\partial C_{1,0}}{\partial t} = \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=0}^{m}\left(\alpha_{i,j\to i-1,j} - \beta_{i,j\to i+1,j}\right)C_{i,j} - \sum_{j=0}^{m}\beta_{1,j\to2,j}C_{1,j} \\ + \alpha_{2,0\to1,0}C_{1,0} - \beta_{1,0\to2,0}C_{1,0} \end{array} \qquad \text{(V.1e)}$$

Équation pour $C_{0,1}$: les monomères de zirconium

De même, la variation de la quantité de monomère de zirconium est le résultat de l'ensemble des absorptions et émissions des (i,j)-mères ainsi que de la formation ou de la dissolution de dimères purs de zirconium.

$$\frac{\partial C_{0,1}}{\partial t} = \sum_{i=0}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left(\alpha_{i,j\to i,j-1} - \beta_{i,j\to i,j+1}\right)C_{i,j} - \sum_{i=0}^{n}\beta_{i,1\to i,2}C_{i,1} \qquad \text{(V.1f)}$$
$$\alpha_{0,2\to 0,1}C_{0,1} - \beta_{0,1\to 0,2}C_{0,1}$$

Coefficients cinétiques

Coefficients d'absorption

Le modèle de [Waite] a été utilisé pour définir les coefficients d'absorption des atomes de zirconium et de scandium. Leur mise en place est identique à celle présentée dans le paragraphe III.2.1 (p. 63). Les précipités sont supposés sphériques, hypothèse vérifiée en microscopie électronique au cours de ce travail. Soit un (i,j)-mère formé de i atome de scandium et de j atomes de zirconium, sa surface S_{i+j}, sa distance de capture égale à son rayon R_{i+j} et son énergie libre $F_{i,j}$.

$$\forall\left((i,j)\middle|i+j\geq 2\right), \beta_{i,j\to i+1,j} = \left[S_{i+j}\frac{D_{Sc}}{\Omega}\frac{1}{R_{i+j}+a\omega_{i,j\to i+1,j}}\right]X_{Sc} \qquad \text{(V.2a)}$$

$$\forall\left((i,j)\middle|i+j\geq 2\right), \beta_{i,j\to i,j+1} = \left[S_{i+j}\frac{D_{Zr}}{\Omega}\frac{1}{R_{i+j}+a\omega_{i,j\to i,j+1}}\right]X_{Zr} \qquad \text{(V.2b)}$$

avec $\omega_{i,j\to i+1,j} = \exp\left(\frac{F_{i+1,j}-F_{i,j}-F_{1,0}}{2k_BT}\right)$ et $\omega_{i,j\to i,j+1} = \exp\left(\frac{F_{i,j+1}-F_{i,j}-F_{0,1}}{2k_BT}\right)$

Les termes $\omega_{i,j}$ sont pratiquement toujours négligeables devant les termes R_{i+j} ; l'absorption est donc globalement un phénomène limité par la diffusion des solutés et ne dépend aucunement de la chimie des précipités : un (i,0)-mère absorbe avec la même fréquence qu'un (0,i)-mère ou un (i/2,i/2)-mère les atomes de soluté.

La formation du dimère mixte ZrSc peut être traitée comme l'absorption d'un zirconium par un scandium ou réciproquement. L'expression des fréquences d'échange relatives à la formation de ce dimère diffère légèrement des équations V.2a et b car elle fait intervenir la somme des deux coefficients de diffusion.

$$\frac{\beta_{0,1\to1,1}}{X_{Sc}} = \frac{\beta_{1,0\to1,1}}{X_{Zr}} = \left[S_1 \frac{(D_{Zr} + D_{Sc})}{\Omega} \frac{1}{R_1 + a\exp\left(\frac{F_{1,1} - F_{0,1} - F_{1,0}}{2k_B T}\right)} \right] \tag{V.2c}$$

<u>Coefficients d'émission</u>

Les coefficients d'émission des amas ont été supposés être ceux d'un amas parfaitement homogène. Cette hypothèse est fausse pour les amas de taille importante à la vue des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre II. Il s'agit toujours d'une propriété intrinsèque de l'amas, indépendante de la sursaturation, qui est déduite de la condition des flux nuls à l'équilibre thermodynamique (Eq. V.3).

$$\forall(i,j), \frac{\partial C_{i,j}}{\partial t} = 0 \Leftrightarrow \begin{array}{l} \beta_{i,j\to i+1,j}\overline{C}_{i,j} = \alpha_{i+1,j\to i,j}\overline{C}_{i+1,j} \\ \text{et} \\ \beta_{i,j\to i,j+1}\overline{C}_{i,j} = \alpha_{i,j+1\to i,j}\overline{C}_{i,j+1} \end{array} \tag{V.3}$$

Les concentrations d'équilibre sont données par la théorie du gaz d'amas et peuvent s'écrire sous une forme faisant intervenir les concentrations de monomères de scandium et de zirconium. La démonstration de l'équation V.4 est similaire à celle présentée dans le paragraphe III.2.2 (p. 66) pour les systèmes binaires et fait intervenir deux multiplicateurs de Lagrange, car la distribution d'équilibre doit respecter la conservation du soluté scandium et du soluté zirconium.

$$\overline{X}_{i,j} = (\overline{X}_{Sc})^i (\overline{X}_{Zr})^j \exp\left(-\frac{F_{i,j} - iF_{1,0} - jF_{0,1}}{k_B T}\right) \tag{V.4}$$

Dans la suite de ce chapitre, nous appelons 'énergie libre de formation du (i,j)-mère' dans la théorie du gaz d'amas, la grandeur énergétique donnée par l'équation V.5, ce qui n'est véritablement valable qu'à l'équilibre thermodynamique.

$$\Delta G_{i,j}^{gaz} = F_{i,j} - iF_{1,0} - jF_{0,1} - ik_B T \ln(X_{Sc}) - jk_B T \ln(X_{Zr}) \tag{V.5}$$

Les coefficients d'émission sont donc finalement donnés par les expressions V.6a et V.6b.

$$\forall\left((i,j)\middle|i+j\geq 2\right),\alpha_{i+1,j\to i,j}=\left[S_{i+j}\frac{D_{Sc}}{\Omega}\frac{1}{R_{i+j}+a\omega_{i,j\to i+1,j}}\right]\exp\left(\frac{F_{i+1,j}-F_{i,j}-F_{1,0}}{k_BT}\right) \quad \text{(V.6a)}$$

$$\forall\left((i,j)\middle|i+j\geq 2\right),\alpha_{i,j+1\to i,j}=\left[S_{i+j}\frac{D_{Zr}}{\Omega}\frac{1}{R_{i+j}+a\omega_{i,j\to i,j+1}}\right]\exp\left(\frac{F_{i,j+1}-F_{i,j}-F_{0,1}}{k_BT}\right) \quad \text{(V.6b)}$$

Énergies libres

L'évaluation des énergies libres $F_{i,j}$ des amas (i,j) est une partie délicate du traitement de la précipitation dans les alliages ternaires, tout au moins dans le cas général. Le calcul de la fonction de partition suivant une méthode proche de type [Perini *et al.*] serait envisageable mais demanderait des temps CPU très importants. Cependant, les systèmes AlZr et AlSc ont une propriété intéressante : ils ont, en effet, des comportements thermodynamiques très proches. Les énergies de liaison Al-Zr$^{(2)}$ et Al-Sc$^{(2)}$ de seconds voisins sont quasiment égales sur une large gamme de températures et l'énergie de liaison Zr-Sc$^{(2)}$ de seconds voisins, très légèrement répulsive, est négligeable devant les deux premières[1]. Il est, par conséquent, possible de considérer que le scandium et le zirconium se comportent comme deux isotopes d'une seule et même espèce ayant des propriétés énergétiques identiques, le premier diffusant 100 fois plus vite que le second. Cette propriété permet de simplifier grandement le calcul des énergies libres $F_{i,j}$. En effet, quelle que soit la nature des atomes de soluté, les amas d'une taille (i+j) donnée ont des énergies internes quasi-égales. Le calcul de l'énergie libre peut être effectué en supposant que la seule différence entre les fonctions de partition d'un (i,j)-mère de phase $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ et un (i+j)-mère de phase Al_3Zr ou Al_3Sc est due au nombre de combinaisons supplémentaires C^i_{i+j} que rajoute la présence des hétéroatomes (Eq V.7).

$$Q_{i,j}=C_i^{i+j}Q_{i+j}^{(Al_3X)}\Leftrightarrow F_{i,j}=-k_BT\ln\left(C^i_{i+j}\right)+F_{i+j}^{(Al_3X)} \text{ avec } C^i_{i+j}=\frac{(i+j)!}{i!\,j!} \quad \text{(V.7)}$$

---

[1] A 450°C : ω_2(Al-Zr)=8,487x10^{-2} eV soit 1,358x10^{-20}J, ω_2(Al-Sc)=8,885x10^{-2} eV soit 1,422x10^{-20}J et ω_2(Zr-Sc)=-2,77x10^{-3} eV soit -4,432x10^{-22}J.

Le calcul de l'énergie $F_{i+j}^{(Al_3X)}$ peut se diviser en deux parties. La première ne concerne que les petits amas à 450°C et s'appuie sur les calculs des énergies libres effectués, à cette température, pour le système AlZr par la méthode de [Perini *et al.*] et sur les dénombrements pour le système AlSc. $F_{i+j}^{(Al_3X)}$ n'est autre qu'une moyenne pondérée des énergies libres des amas de taille (i+j) de phase Al_3Zr et Al_3Sc, qui sont, en réalité, très légèrement différentes (Eq. V.8a).

$$F_{i,j} \approx -k_B T \ln \frac{(i+j)!}{i!\,j!} + \frac{iF_{i+j}^{(Al_3Sc)} + jF_{i+j}^{(Al_3Zr)}}{i+j} \tag{V.8a}$$

La méthode de [Perini *et al.*] n'ayant permis d'accéder qu'aux 80 premières valeurs d'énergie libre pour Al_3Zr à 450°C et les dénombrements effectués par [Lépinoux, A paraître] ne permettant d'accéder qu'aux 9 premières fonctions de partition, la nécessité d'évaluer l'énergie libre des amas de taille plus élevée, déjà évoquée lors de la modélisation des systèmes binaires devient critique dans le cas des systèmes ternaires. Une approximation de type capillaire a donc été utilisée pour évaluer les énergies des amas de tailles plus importantes en gardant le maximum de précision : elle consiste à utiliser les ajustements polynomiaux utilisés pour les énergies libres des phases Al_3Zr et Al_3Sc et à en prendre la moyenne pondérée comme précédemment (Eq. V.8b).

$$F_{i,j} \approx -k_B T \ln \frac{(i+j)!}{i!\,j!} + \frac{iP_{i+j}^{(Al_3Sc)} + jP_{i+j}^{(Al_3Zr)}}{i+j} \tag{V.8b}$$

où $P^{(Al_3X)}$ est le polynôme d'ajustement permettant de décrire l'énergie libre des amas de phase Al_3X.

V.2.2 Simulations

Éléments de résolution numérique

La résolution numérique du système d'équations maîtresses V.1 pose plusieurs problèmes d'ordre technique. Les temps CPU nécessaires sont beaucoup plus grands pour simuler les cinétiques de précipitation car le scandium, diffusant 100 fois

plus vite que le zirconium, bloque le pas de temps d'intégration à des valeurs très faibles pour le zirconium. Le nombre de classes nécessaires est également plus élevé et nécessite donc des quantités de mémoire vive beaucoup plus importantes. Quelques tests réalisés ont montré que l'utilisation de "float" et non de "long double" pour la matrice X_{ij} permettait de gagner beaucoup de mémoire sans réelle perte de précision. L'inversion de tenseurs trigonaux n'est pas référencée dans la bibliographie et une inversion brute est tout à fait impossible car beaucoup trop gourmande en temps de calcul. Toutefois les comparaisons réalisées entre les résolutions implicites et explicites pour les systèmes binaires ont montré que, pour des recuits isothermes et des critères suffisamment stricts, basés sur la quantité de matière échangée, il était possible d'obtenir pour l'explicite une bonne stabilité ainsi qu'une bonne vitesse d'avancement. La discrétisation de l'équation maîtresse principale (Eq. V.1a) dans sa forme explicite s'écrit suivant l'équation V.9. La ligne des amas pur en scandium et la colonne des amas purs en zirconium sont légèrement différentes mais peuvent être écrites sous des formes similaires.

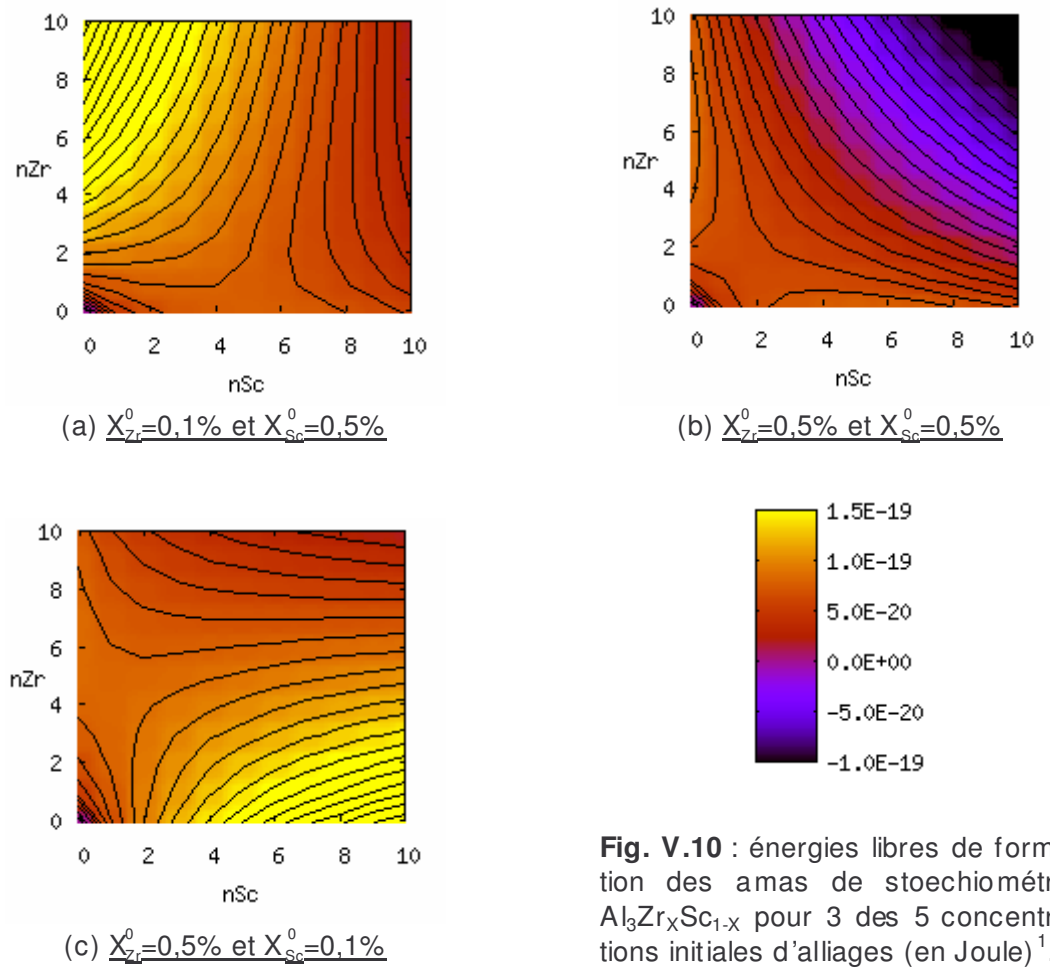
$$\forall(i \geq 1, j \geq 1), X_{i,j}(t) = \begin{bmatrix} 0 & d_{ij} & 0 \\ b_{ij} & a_{ij} & c_{ij} \\ 0 & e_{ij} & 0 \end{bmatrix} X_{i,j}(t+dt) \text{ avec} \tag{V.9}$$

$$a_{i,j} = 1 + (\beta_{i,j\to i+1,j} + \beta_{i,j\to i,j+1} + \alpha_{i,j\to i-1,j} + \alpha_{i,j\to i,j-1})dt$$
$$b_{i,j} = -\beta_{i,j\to i,j-1}dt$$
$$c_{i,j} = -\alpha_{i,j\to i,j+1}dt$$
$$d_{i,j} = -\beta_{i,j\to i-1,j}dt$$
$$e_{i,j} = -\beta_{i,j\to i+1,j}dt$$

La fraction minimale en dessous de laquelle une classe est supposée vide est de 10^{-20}. Le critère de stabilité est légèrement différent de celui des algorithmes binaires : si la quantité de soluté totale échangée durant 10 intégrations dépasse 0,001%, le pas de temps est divisé par 10, multiplié par 1,1 dans le cas contraire. Ce critère, moins rigoureux que le précédent permet de n'effectuer qu'une fois toutes les 10 intégrations, une copie de la matrice des amas ; cette étape pourtant réalisée d'un seul bloc, est de loin la plus lente.

Chemins thermodynamiques préférentiels

Le système ternaire AlZrSc présente toutes les caractéristiques nécessaires pour qu'une compétition ait lieu entre le chemin thermodynamique dicté par la stabilité relative des amas et le chemin cinétique qui, dans ce cas, privilégie le scandium diffusant 100 fois plus rapidement que le zirconium.



(a) X^0_{Zr}=0,1% et X^0_{Sc}=0,5%

(b) X^0_{Zr}=0,5% et X^0_{Sc}=0,5%

(c) X^0_{Zr}=0,5% et X^0_{Sc}=0,1%

Fig. V.10 : énergies libres de formation des amas de stoechiométrie $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ pour 3 des 5 concentrations initiales d'alliages (en Joule)[1].

La figure V.10 montre les cartes d'isoénergie libre de formation d'amas $L1_2$ $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ définie par l'équation V.5 pour 3 des 5 concentrations d'alliages de notre étude. Pour les systèmes riches en scandium et pauvres en zirconium (cas a), le

[1] Images réalisées avec gnuplot (gratuiciel, http://www.gnuplot.info/ et http://sourceforge.net/)

chemin thermodynamique préférentiel se situe le long de l'axe des ordonnées : les amas riches en scandium sont logiquement plus stables tandis que l'énergie libre de formation des amas riches en zirconium croit très rapidement avec la taille. Inversement, pour les alliages riches en zirconium, le chemin préférentiel se situe le long de l'axe des abscisses (cas c). Pour l'alliage mixte contenant 0,5% de zirconium et de scandium (cas b), le système passe par un col se situant pour la classe (1,1), c'est-à-dire pour le dimère mixte puis l'énergie décroît à nouveau très rapidement avec la taille suivant la médiatrice 1:1.

La stabilité du dimère mixte est tout à fait remarquable. Du fait de son énergie libre $F_{1,1}$ plus basse que celle des dimères purs Zr-Zr et Sc-Sc, grâce à une fonction de partition deux fois plus élevée ($F_{1,1} \approx F_2 - k_B T Ln(2)$), ce dimère a une énergie de formation $\Delta G_{1,1}$ peu élevée, quelle que soit la composition du système. Lorsque la solution solide est 'déséquilibrée' (cas a et c), sa valeur est proche de celle du dimère pur en éléments solutés majoritaires et lorsque la solution solide contient du zirconium et du scandium en proportions à peu près égales, son énergie de formation est beaucoup plus basse que celle des dimères purs (cas b). Cette propriété du système AlZrSc joue un rôle important lors des cinétiques de précipitation et explique en grande partie l'effet catalytique du zirconium sur la germination des amas riche en scandium.

Comparaisons avec Monte Carlo Cinétique

Le calcul des coefficients d'émission est basé sur une hypothèse d'homogénéité des amas qui est fausse lorsque la taille de l'amas considéré est importante car sa configuration dépend alors essentiellement du chemin cinétique emprunté par le système. Dans le modèle développé, un (i, j)-mère émet, à certaines fréquences fixes, ses atomes de soluté. Leur positionnement au sein de l'amas n'est pas pris en compte. Or, l'une des conclusions du chapitre II est, que le zirconium se trouve généralement en périphérie des précipités et bloque donc l'émission d'atomes de scandium. Le modèle développé est donc imprécis pour les amas de taille importante.

En revanche, les petits amas sont suffisamment nombreux et 'fluctuants' pour explorer l'intégralité de l'espace des configurations accessibles. La définition de

l'énergie libre telle qu'elle est effectuée prend alors tout son sens et permet d'obtenir des coefficients d'émission corrects pour les petites tailles d'amas. De plus, en dessous de n=6+1, les amas, n'ayant aucun atome de volume pouvant se trouver 'bloqué', sont, au contraire, tous des atomes de surface. Les sursaturations initiales des simulations réalisées à 450°C sur les systèmes ternaires sont relativement élevées. Les tailles critiques les caractérisant varient bien sûr avec la composition de l'amas considéré, mais restent faibles et ne dépassent généralement pas 10 atomes de soluté (zirconium+scandium). La méthode permet donc une évaluation correcte des énergies des amas intervenant directement lors de la germination.

Grandeurs moyennes

La comparaison avec Monte Carlo a été réalisée à l'aide de trois grandeurs moyennes permettant une caractérisation relativement bonne de l'évolution des distributions au cours des diverses cinétiques (Eq. V.10) : la densité des précipités (a), leur taille moyenne (b) ainsi que les compositions des amas en zirconium et en scandium (c). Les grandeurs sont définies de manière identique aux systèmes binaires, à l'aide d'une taille barrière qui, dans le cas des simulations sur les systèmes ternaires, a toujours été prise égale à 6 atomes de soluté. Ce choix permet donc également une comparaison directe entre les simulations.

$$N_{n\geq 6} = \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0 \mid i+j\geq 6}^{m} X_{i,j} \tag{V.10a}$$

$$< n >_{n\geq 6} = \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0 \mid i+j\geq 6}^{m} (i+j) X_{i,j} \Big/ \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0 \mid i+j\geq 6}^{m} X_{i,j} \tag{V.10b}$$

$$X^{P}_{Sc,n\geq 6} = \frac{1}{4} \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0 \mid i+j\geq 6}^{m} i X_{i,j} \Big/ \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0 \mid i+j\geq 6}^{m} (i+j) X_{i,j} \text{ et } X^{P}_{Zr,n\geq 6} = \frac{1}{4} - X^{P}_{Sc,n\geq 6} \tag{V.10c}$$

Systèmes riches en scandium et pauvres en zirconium

Les simulations réalisées sur les systèmes riches en scandium et pauvres en zirconium (Fig. V.11a et b) se caractérisent par des temps d'incubation très faibles puis par des cinétiques relativement classiques pouvant se décomposer suivant les trois étapes de germination, croissance et coalescence. Les précipités sont quasiment

purs à 25% en scandium ; le zirconium joue un rôle de catalyseur de la germination, la densité maximale d'amas augmentant à mesure que la concentration en zirconium augmente. Cet effet s'explique par la vitesse de formation du dimère mixte Zr-Sc qui est du même ordre de grandeur que celle du dimère pur de scandium de part la construction du coefficient d'absorption qui fait intervenir le coefficient de diffusion des deux espèces (Eq. V.2[1]) et par sa stabilité thermodynamique. Le scandium utilise le zirconium comme site de germination préférentiel, ce qui conduit à un plus grand nombre de germes par rapport au système binaire AlSc. Pour ces deux simulations, l'accord avec Monte Carlo est bon : les courbes ne présentent aucun décalage en temps, les densités maximales d'amas sont globalement proches et les évolutions des 3 grandeurs, semblables. La dynamique d'amas est notamment capable de reproduire la légère baisse de concentration moyenne en scandium observée entre $t=10^{-2}$ seconde et 1 seconde pour les deux simulations.

Systèmes pauvres en scandium et riches en zirconium

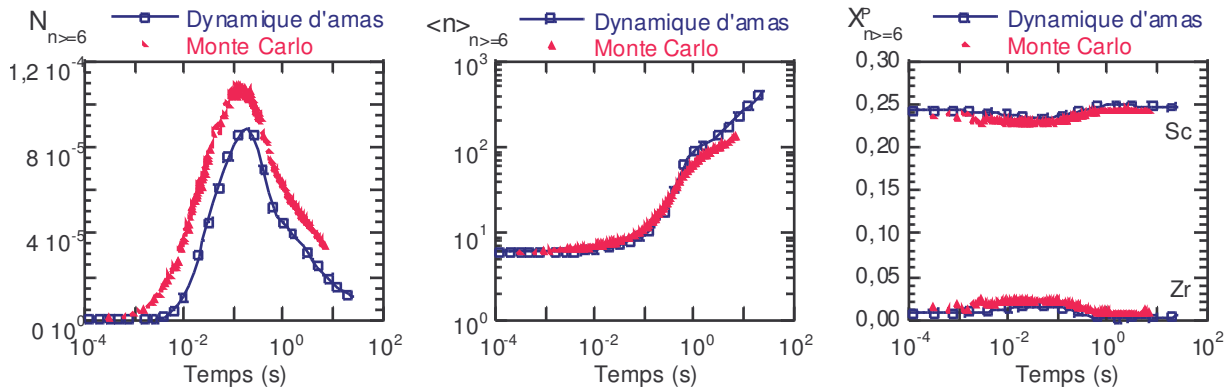
Ces systèmes présentent pour la dynamique d'amas une difficulté technique particulière qui ne permet pas d'atteindre le régime de coalescence à l'aide de la quantité de mémoire vive disponible sur les PCs utilisés. Ce stade nécessite en effet une taille de matrice beaucoup plus importante que pour les systèmes pauvres en zirconium. Les résultats obtenus permettent toutefois d'effectuer la comparaison avec Monte Carlo.

Les simulations réalisées (Fig. V.11d et e) se caractérisent par des temps d'incubation beaucoup plus proches de ceux du binaire AlZr. Les cinétiques décrites par la dynamique d'amas et Monte Carlo sont semblables : le système commence par la germination d'amas riches en scandium ou mixtes Zr-Sc alors que le chemin thermodynamique privilégie les amas riches en zirconium.

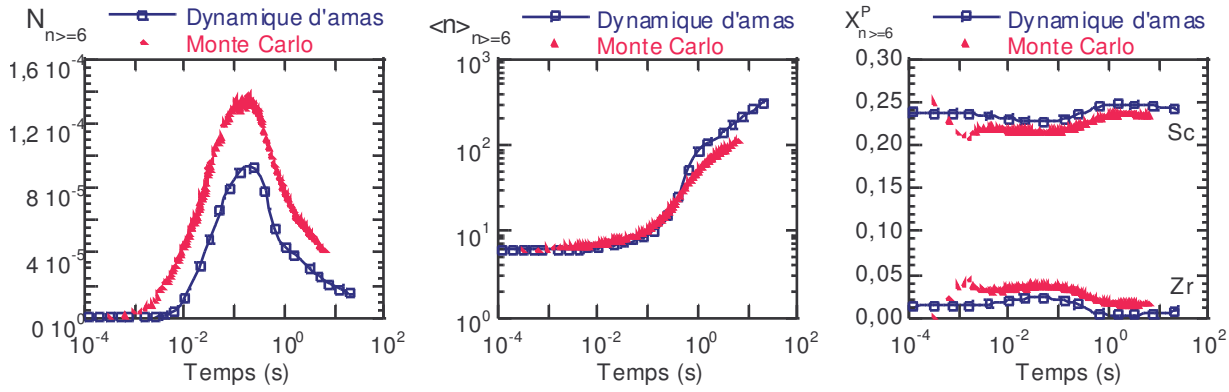
---

[1] Eq. V.2c : $\beta_{0,1\to1,1} \propto (D_{Zr} + D_{Sc}), \beta_{1,0\to1,1} \propto (D_{Zr} + D_{Sc})$

a) X^0_{Zr}=0,1% et X^0_{Sc}=0,5%

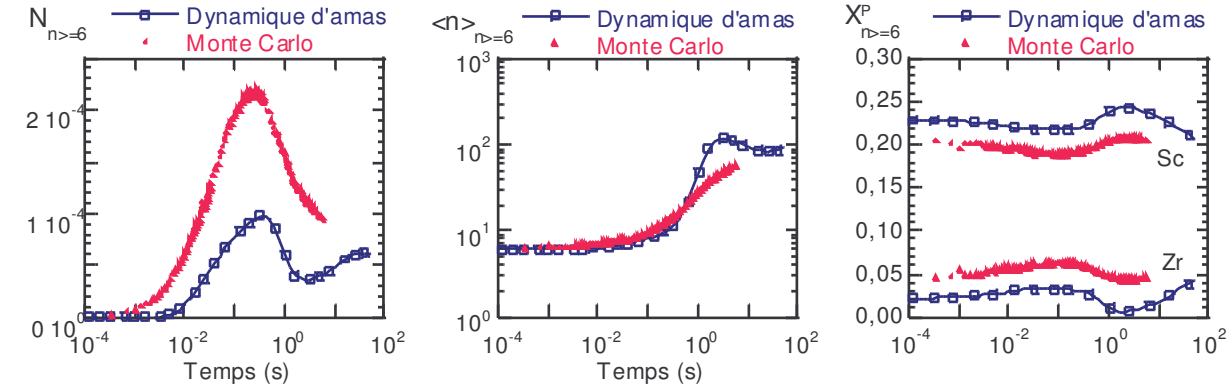


b) X^0_{Zr}=0,2% et X^0_{Sc}=0,5%



(i) densité de précipités (ii) taille moyenne (iii) composition des précipités en Zr et Sc (max 25%)

c) X^0_{Zr}=0,5% et X^0_{Sc}=0,5%



(légende page suivante)

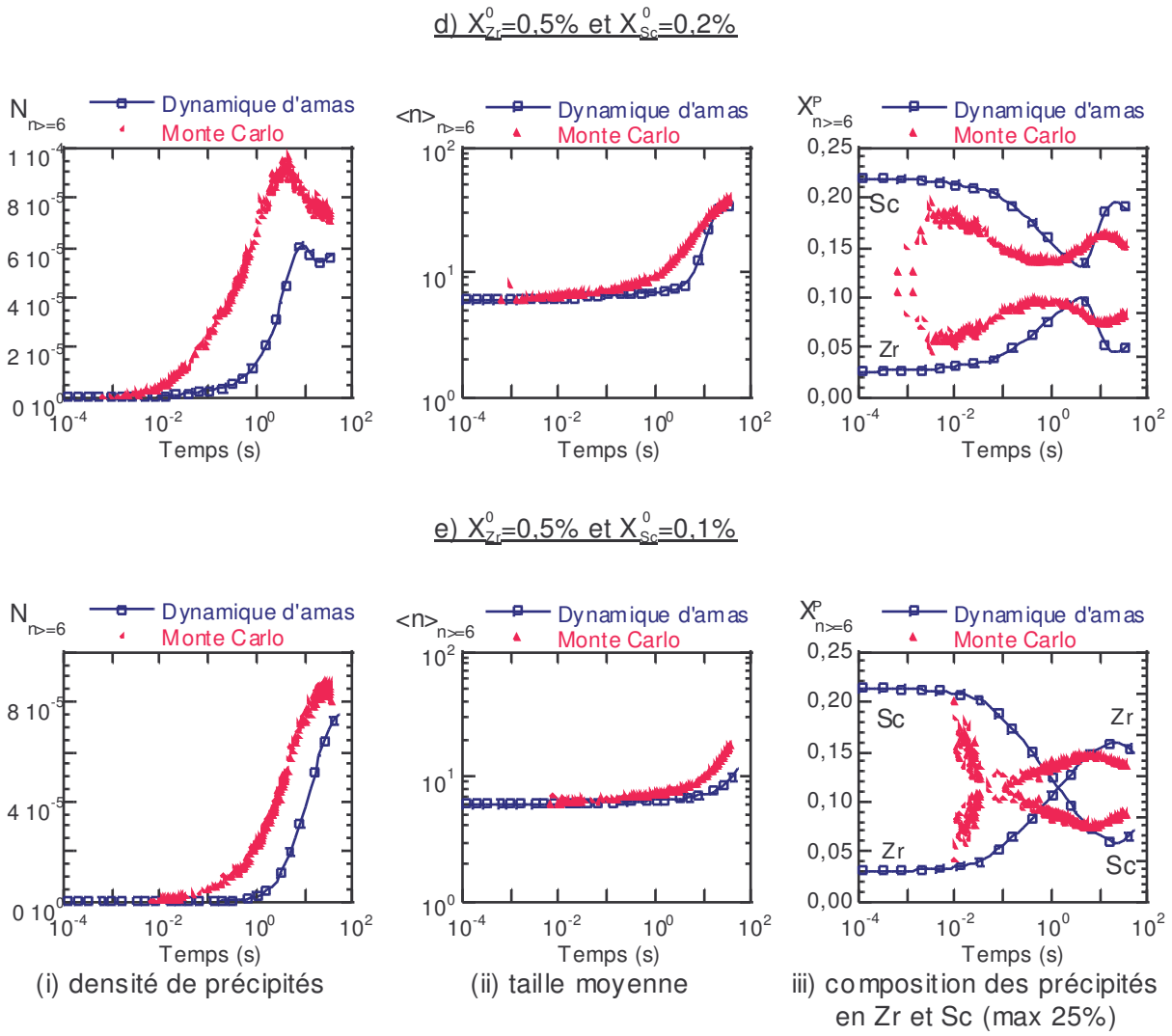


Fig. V.11a-e : cinétiques de précipitation dans des alliages ternaires AlZrSc de diverses compositions, à 450°C.

La germination du scandium s'essouffle toutefois rapidement et la densité de précipité n'augmente réellement que lorsque le zirconium se met à germer. La densité de précipités augmente alors rapidement ainsi que la fraction de zirconium au sein des précipités. En fin de simulation, la composition en zirconium des précipités diminue, à nouveau, légèrement et il s'avère effectivement, que la quantité de monomères de zirconium augmente de nouveau tandis que celle de scandium continue à diminuer comme le montre la figure V.12.

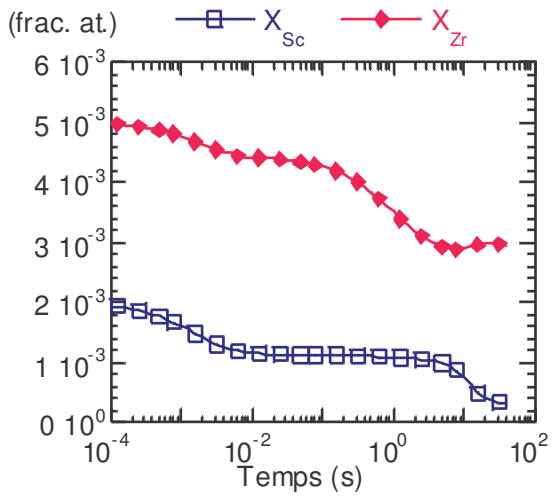


Fig. V.12 : évolutions des fractions de zirconium et de scandium au sein de la solution solide pour une simulation sur le système 'X^0_{Zr}=0,5% et X^0_{Sc}=0,1%' à 450°C en dynamique d'amas

Cette légère dissolution indiquerait que le système choisit un chemin cinétique privilégiant trop la germination du zirconium et pas assez celle du scandium par rapport à l'état d'équilibre thermodynamique. Des résultats de coalescence sont toutefois nécessaires pour étayer cette hypothèse. En ce qui concerne la comparaison entre les deux techniques, les densités maximales de précipités sont plus faibles en dynamique d'amas et les variations des compositions moyennes plus marquées qu'en Monte Carlo. Les courbes présentent également un décalage en temps qui, comme pour les systèmes binaires, semble augmenter à mesure que la concentration de zirconium augmente. Malgré ces divergences, l'accord entre les deux techniques reste satisfaisant car les évolutions au cours du temps sont semblables.

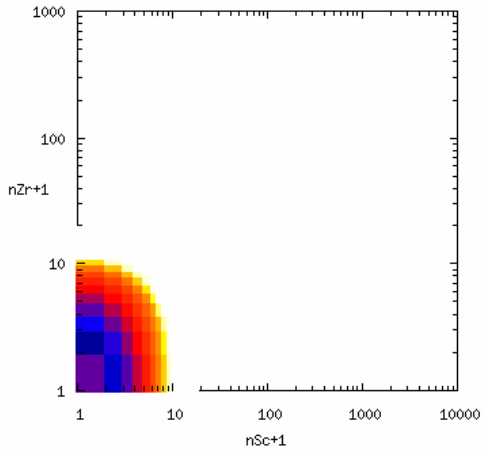
Systèmes 'symétriques' AlZr(0,5%^{at})Sc(0,5%^{at}).

La simulation 'X^0_{Zr}=0,5% et X^0_{Sc}=0,5%' (Fig. V.11e) constitue un cas particulier car la divergence entre les deux modèles est plus importante. L'évolution de la composition moyenne des précipités est assez bien respectée mais la dynamique d'amas sous-estime visiblement la quantité de zirconium au sein des précipités par rapport à Monte Carlo. L'effet synergétique bien qu'existant est, en conséquence, beaucoup moins important comme le montre la comparaison des densités maximales de précipités. En dynamique d'amas, l'étape de germination s'effectue en deux temps : le scandium commence par germer, les précipités croissent, le rayon moyen augmente et l'on assiste pratiquement à un début de coalescence. La vitesse d'évolution du

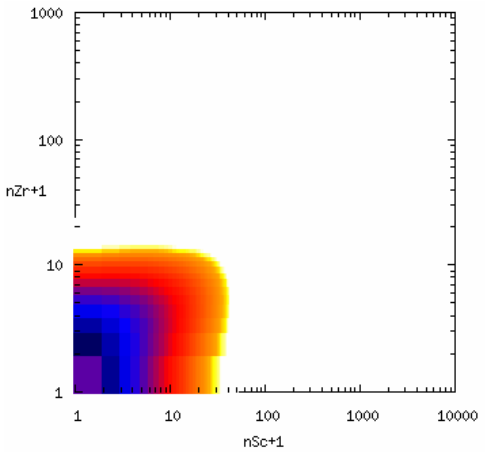
système ralentit alors suffisamment pour que les mouvements du zirconium deviennent sensibles. Son action est double : un léger courant de germination homogène se met en place et la quantité de précipités augmente à nouveau légèrement, mais le zirconium préfère avant tout se fixer sur les précipités déjà formés de scandium.

Ségrégation du zirconium : effet 'coquille'

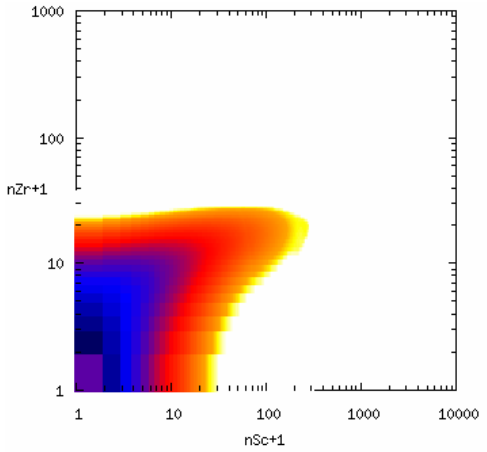
Les figures V.13a-f montre des photographies de la distribution des amas au cours d'une simulation de recuit isotherme à 450°C pour un système contenant 0,5% de zirconium et 0,1% de scandium.



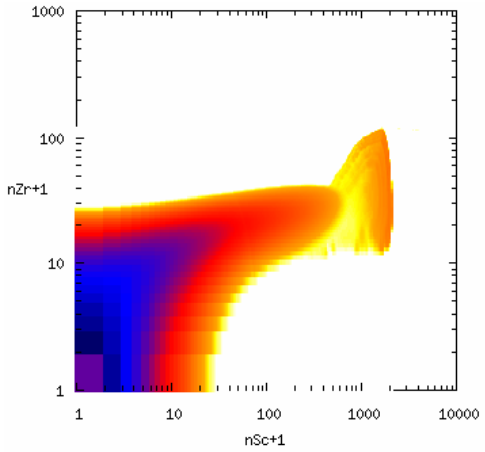
(a) t≈0s (solution solide désordonnée)



(b) t=0,7 seconde



(c) t=10,0 secondes



(d) t=21,0 secondes

(légende et échelle page suivante)

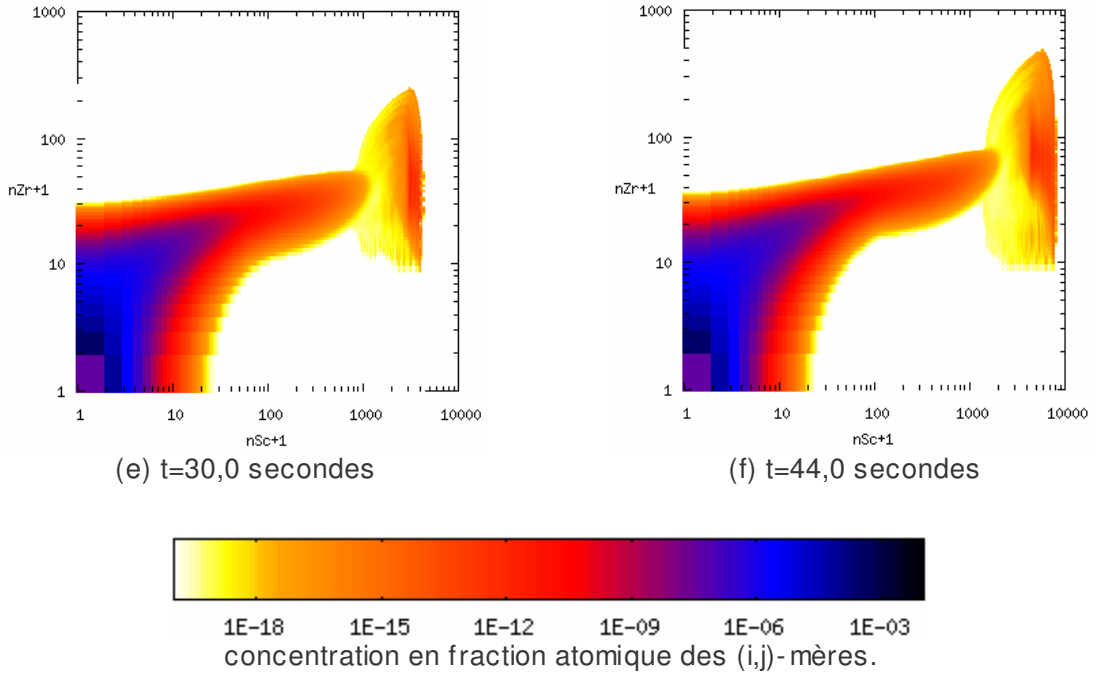


Fig. V.13 : photographies de la distribution d'amas au cours d'une simulation de recuit à 450°C pour le système X^0_{Zr}=0,5% et X^0_{Sc}=0,1% [1].

L'analyse des grandeurs moyennes pour cette simulation (cf. Fig. V.11e) a montré que les précipités formés avaient quasiment la stoechiométrie Al_3Sc pur puis s'enrichissaient progressivement en zirconium. Les figures V.13b et V.13c montrent en effet, qu'aux temps cours, le système privélégie le diffuseur rapide et la formation de n-mères riches en scandium bien que cet élément soit très minoritaire dans la solution solide. Les amas formés s'enrichissent ensuite progressivement en zirconium en même temps qu'ils continuent à absorber du scandium (Fig. V.13d-f).

Il n'existe pas de gros précipités riches à 100% en scandium, pas plus que de précipités riches à 100% en zirconium. Quelques petits amas très riches en zirconium (proche de l'axe des ordonnées) se forment mais les précipités contenant le plus grand nombre d'atomes de zirconium sont ceux contenant également

[1] Images en échelle log-log-log (réalisées avec gnuplot). Les valeurs de i et j nulles n'étant pas affichables en échelle logarithmique, les graphiques représentent $X_{i+1,j+1}$.

beaucoup de scandium. En effet, la taille plus importante de ceux-ci leur confère à la fois une stabilité thermodynamique plus grande ainsi qu'une surface de capture plus importante et leur permet d'absorber plus de zirconium. Ces figures mettent en évidence qualitativement l'effet coquille observé en diffusion centrale ainsi qu'en microscopie électronique et en sonde atomique tomographique [Forbord et al., 2004c; Tolley et al., 2004]. Elles montrent également la limite de l'algorithme de dynamique d'amas, incapable de prendre en compte l'agencement des atomes de soluté au sein des précipités. Les divergences avec les résultats de Monte-Carlo peuvent avoir comme origine les imprécisions dans le calcul des énergies libres F_n. mais cette absence de prise en compte des effets de ségrégation semble en être la principale cause. Le rayon moyen des simulations de Monte Carlo évolue peu en comparaison avec celui de la dynamique d'amas, indiquant que les précipités riches de scandium ne coalescent pas aussi vite, tout simplement parce que la couronne de zirconium les en empêche.

V.3 Conclusions et perspectives

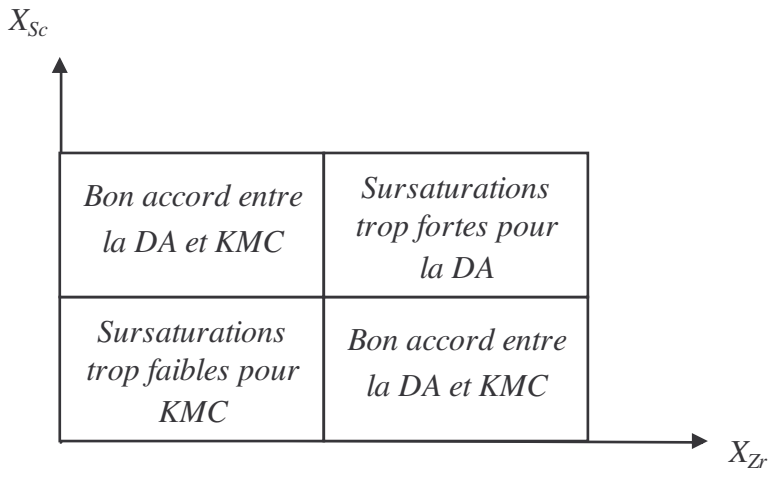
V.3.1 Systèmes binaires

La comparaison entre la dynamique d'amas et Monte Carlo montre que l'accord observé entre les deux techniques, sur le système fer-cuivre, peut raisonnablement être étendu à des systèmes binaires à tendance à la mise en ordre. Des différences apparaissent néanmoins, liées très certainement à la nature ordonnée des précipités. Cette partie montre également qu'un calcul précis de l'énergie d'interface macroscopique suffit à obtenir un bon accord entre la dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique. Une évaluation plus poussée des fonctions de partition des amas à l'aide de la méthode de [Perini *et al.*], par exemple, permet d'affiner encore cet accord.

V.3.2 Algorithme ternaire

Les bons résultats obtenus pour les systèmes binaires ont permis d'envisager le développement d'un algorithme de dynamique d'amas pour les systèmes ternaires,

basé sur des principes proches de ceux utilisés pour les systèmes binaires. La faible différence entre les énergies de liaisons Al-Zr et Al-Sc a permis de simplifier grandement le calcul de l'énergie libre des amas. La comparaison des résultats de simulation montre qu'un très bon accord est obtenu pour les alliages riches en scandium et pauvre en zirconium. L'accord pour les alliages riches en zirconium et pauvres en scandium est également bon, bien que les cinétiques de dynamique d'amas présentent un décalage en temps non négligeable. L'alliage contenant autant de zirconium que de scandium montre toutefois la limite du modèle de dynamique d'amas basé sur une hypothèse de précipité parfaitement homogène.



V.3.3 Vers une prise en compte des effets de ségrégation

L'utilisation des cartes d'espace des amas à deux dimensions a permis de mettre en évidence un phénomène remarquable de la dynamique d'amas ternaire. En effet, alors que la notion d'historique de formation des amas est, par construction de l'algorithme, absolument inexistante, il est possible d'extraire de ces courbes et de leur évolution dans le temps des informations sur la morphologie des amas. L'exemple présenté sur la figure V.13b illustre à ce sujet bien le modèle 'cœur+coquille' utilisé lors de l'interprétation des résultats de diffusion centrale sur les alliages AlZrSc : les amas sont constitués d'un cœur très riche en scandium se formant dans une première étape très courte durant laquelle seul le scandium diffuse

suffisamment rapidement. Ces amas sont ensuite, petit à petit, recouverts d'une coquille mixte de zirconium et de scandium.

Cette observation montre également une des limites du modèle bâti : l'absence de prise en compte d'éventuelles ségrégations de soluté au sein des amas qui ont pourtant un double effet sur les coefficients d'échange :

- Un effet énergétique car, dans le modèle développé, l'énergie libre des amas est celle des amas parfaitement homogènes (pas de cœur de scandium et de coquille de zirconium).
- Un effet cinétique : il est évident qu'un (i,j)-mère formé d'une coquille ne contenant que du zirconium n'a pas la possibilité d'émettre ses atomes de scandium contrairement au (i,j)-mère parfaitement homogène supposé par le modèle.

La prise en compte des effets de ségrégation en dynamique d'amas n'est pas évidente mais les idées présentées ci-dessous sont autant de pistes pour les développements futurs de cet outil. Un autre problème inhérent à l'algorithme développé est la lourdeur du calcul. Le passage d'une dimension à deux entraîne quasiment une augmentation en n^2 du nombre de calculs et de la mémoire nécessaire. La figure V.12 illustre un type d'algorithme qui pourrait éventuellement être une alternative à l'outil développé au cours de ce travail car il permettrait de connaître une partie de l'historique de construction de l'amas et de diminuer également le nombre de variables à gérer.

Les amas se distinguent par leur nombre total d'atomes de soluté et sont divisés formellement en coquilles, chacune étant définie par les nombres d'atomes de zirconium et de scandium qu'elle contient. Lorsque un n-mère échange de la matière avec le (n+1)-mère, sa concentration C_n varie, mais également la composition de chacune de ses coquilles.

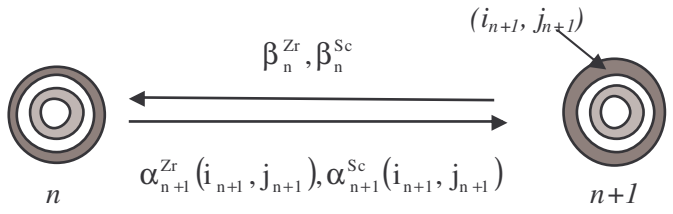


Fig. V.14 : échange de soluté entre classe d'amas adjacente.

Lorsque la diffusion du soluté est l'étape limitant l'absorption, la nature chimique de l'amas n'intervient pas et seule compte la taille du n-mère considéré. L'émission va, en revanche, dépendre de la taille de l'amas considérée à cause de l'effet Gibbs-Thompson mais également de la composition (i_n, j_n) de la couche externe du n-mère considéré. L'émission reste une propriété intrinsèque de l'amas mais, pour une classe n donnée dont la composition chimique change au cours du temps, le coefficient d'émission varie également.

La notion de coquille n'a pas de sens pour les petites classes d'amas. En effet, le premier amas $L1_2$ à posséder un atome de cœur est l'amas formé de 7 atomes de soluté et seulement pour sa configuration spatiale la plus compacte (un au centre et ses 6 seconds voisins). Le formalisme devra donc être affiné aux petites tailles. Une gestion de l'ensemble des classes telles qu'elle est réalisée actuellement est tout à fait envisageable.

Un avantage supplémentaire de cet algorithme réside dans la possibilité d'utiliser, pour les classes d'amas de tailles supérieures, un couplage avec un algorithme par classe de type MultiPreci, comme celui présenté dans le paragraphe IV.5.3. Les travaux réalisés par [Maugis and Goune, 2002, A paraître; Maugis et al., 2003] et de [Robson, 2004] ont montré qu'il est en effet possible de conserver, pour chaque classe de rayon, un historique de sa construction.

Conclusion générale

Le sujet principal de cette thèse est l'étude de la précipitation en dynamique d'amas dans des alliages d'aluminium et des aciers avec, en arrière plan scientifique et industriel, plusieurs grandes idées maîtresses :

- aboutir à un modèle 'multi-échelle' et donc trouver des domaines d'accord entre les simulations atomistiques Monte Carlo, celles de dynamique d'amas et des modèles macroscopiques.
- améliorer le niveau de compréhension des mécanismes de précipitation grâce à la modélisation et à la simulation numérique d'une part couplées à la caractérisation expérimentale de la microstructure.

Plusieurs techniques ont servi au cours de ce travail dans le but d'aboutir à un résultat satisfaisant l'ensemble de ces exigences.

Techniques mises en jeu

La microscopie électronique en transmission classique a permis de caractériser, en partie, la précipitation dans les alliages AlZrSc : taches de surstructure caractéristiques des précipités de phase $L1_2$, absence de précipitation hétérogène et répartition homogène dans la matrice de précipités à géométrie sphérique dont les distributions ont été extraites des micrographies en champ sombre. Ces informations ont permis de justifier un grand nombre des hypothèses utilisées lors de la modélisa-

tion en dynamique d'amas de ce système mais également pour le traitement des signaux en diffusion centrale.

La diffusion centrale des rayons X a permis une caractérisation qualitative et quantitative de la précipitation dans les alliages AlZrSc dont les signaux de diffusion très particuliers ont permis de mettre en évidence la structure des précipités formés d'un cœur riche en scandium et d'une coquille mixte de zirconium et de scandium. Outre la détermination classique du rayon moyen et de la fraction précipitée, cette ségrégation des solutés a permis de remonter à la composition des précipités. Plusieurs caractérisations in-situ de cinétiques de précipitations à diverses températures et pour diverses vitesses de chauffe ont été réalisées à l'ESRF.

La dynamique d'amas est une technique de modélisation qui permet de simuler, à l'échelle mésoscopique, l'évolution dans le temps de la distribution de taille des précipités lors de recuits isothermes ou de traitements thermiques plus complexes. L'évolution des grandeurs moyennes telles que la densité d'amas ou le rayon moyen peuvent faire l'objet de comparaison avec d'autres techniques : Monte Carlo Cinétique, théorie classique de la germination et autres modèles macroscopiques, ainsi qu'avec les études expérimentales de la cinétique de précipitation. Le formalisme très souple de la dynamique d'amas permet une modélisation plus ou moins complexe des grandeurs cinétiques et thermodynamiques : du modèle de [Waite] au modèle à plusieurs coquilles de [Kelton, 2000], de l'approximation capillaire en $(n, n^{2/3})$ à la méthode de [Perini et al.], etc.

Principaux résultats

Régime quasi-stationnaire

L'observation, lors des simulations de recuits isothermes en Monte Carlo et en dynamique d'amas, de la mise en place plus ou moins rapide d'une distribution quasi-stationnaire d'amas sous-critiques permet d'expliquer l'accord entre la dynamique d'amas et la théorie classique d'une part, la dynamique d'amas et Monte Carlo d'autre part.

Courants de germination

La distribution des fluctuations ou d'amas sous-critiques étant à l'équilibre quasi-stationnaire, le courant de germination dépend essentiellement des concentrations de ces classes d'amas et est donc très sensible à leur énergie libre de formation. L'utilisation de la méthode développée par [Perini *et al.*] pour calculer l'énergie libre des amas permet d'obtenir un excellent accord entre les simulations de dynamique d'amas et de Monte Carlo Cinétique au cours de la germination. L'approximation capillaire classique au-delà de n=2 s'avère être également très robuste et permet d'obtenir un bon accord qualitatif entre les deux méthodes. Elle nécessite toutefois une évaluation précise de l'énergie libre d'interface macroscopique.

L'existence de cette distribution quasi-stationnaire est une hypothèse pour la théorie classique de la germination et un résultat pour la dynamique d'amas. Lorsque les deux théories utilisent des évaluations similaires des énergies libres de formation des amas, l'accord entre les deux techniques est donc naturel.

Croissance

Le formalisme de croissance déterministe utilisé par les modèles macroscopiques tels que MultiPreci est compatible avec l'approche stochastique de la dynamique d'amas utilisant le modèle de [Waite], lorsque les tailles d'amas sont suffisamment élevées et que la solution solide peut être approximée aux seuls monomères de soluté. Cet accord pourrait d'ailleurs donner lieu à un algorithme mixte de dynamique d'amas/MultiPreci.

Les simulations sur le système fer-cuivre ont montré que le formalisme de diffusion à grande distance permettait à la dynamique d'amas de reproduire correctement les évolutions du rayon moyen obtenues en Monte Carlo Cinétique. Pour les systèmes aluminium-zirconium et aluminium-scandium, il permet également mais dans une moindre mesure, de reproduire les évolutions obtenues avec Monte Carlo.

Précipitation dans les alliages ternaires aluminium-zirconium-scandium

Les résultats de diffusion centrale pour les alliages AlZrSc couplés à de récentes observations en sonde atomique tomographique permettent d'expliquer comment le zirconium ralentit la coalescence des précipités Al_3Sc. Le scandium, diffusant approximativement 100 fois plus rapidement que le zirconium, constitue le cœur des précipités en tout début de recuit. Le zirconium s'agglomère ensuite progressivement sur ces précipités et forme une coquille, diminuant ainsi la quantité de sites en surface accessible au scandium pour son évaporation. La coalescence est donc ralentie grâce à cette coquille et à la faible diffusivité du zirconium. Les expériences in-situ ont également montré l'importance des conditions de montée en température et de la température de recuit sur les cinétiques de précipitation du scandium ainsi que sur l'épaisseur de la coquille de zirconium formée. Une vitesse de chauffe ou une température de recuit trop élevée font augmenter la taille moyenne des précipités, diminuent leur densité ainsi que la quantité de zirconium dans la coquille.

Le modèle de dynamique d'amas construit pour simuler les cinétiques de précipitation des composés $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ permet de reproduire correctement les évolutions obtenues en Monte Carlo lorsque les compositions d'alliages sont déséquilibrées. Il permet d'expliquer pourquoi la germination du scandium est plus intense en présence de zirconium et montre également comment se produit la ségrégation du zirconium à la périphérie des précipités.

Perspectives

Ce travail pointe deux directions principales pour les développements futurs. La première concerne la comparaison entre la dynamique d'amas et Monte Carlo Cinétique. La seconde mène à une prise en compte d'éventuels gradients de composition au sein des précipités dans le cas de la dynamique d'amas ternaire et à l'extension de ce modèle à des systèmes thermodynamiques plus complexes.

Vers une modélisation toujours plus proche de l'échelle atomique

Les simulations réalisées sur les systèmes fer-cuivre et aluminium-zirconium-scandium montrent qu'une évaluation précise de l'énergie libre de formation permet d'obtenir un bon accord sur les courants de germination obtenus en dynamique d'amas et en Monte Carlo Cinétique. Des différences subsistent toutefois entre les deux techniques qui affectent notamment les régimes de croissance et de coalescence. Les travaux réalisés par [Lépinoux, A paraître] en parallèle avec ce travail montrent que ces différences sont principalement liées à une mauvaise prise en compte des phénomènes de capture mais surtout d'évaporation des atomes de soluté à la surface des amas. L'utilisation d'un modèle en coquille permet de distinguer la progression du soluté jusqu'à l'amas, qui s'apparente à un problème de diffusion classique, des cinétiques proprement dites de capture et d'évaporation, qui dépendent de la forme des amas et de leur énergie. Une adaptation de la méthode de [Perini *et al.*] permet également de calculer ces grandeurs moyennes.

Vers une prise en compte des effets de ségrégation du zirconium sur les cinétiques de précipitation

Les résultats expérimentaux ont montré la forte influence de la coquille de zirconium sur les cinétiques de coalescence des précipités $Al_3Zr_XSc_{1-X}$. La morphologie des précipités n'est pas prise en compte dans le modèle de dynamique d'amas élaboré. Cette imprécision conduit à une mauvaise estimation de l'évolution du rayon moyen des précipités au cours de la croissance et de la coalescence.

La thermodynamique relativement simple du système ternaire AlZrSc permet d'envisager le développement d'un modèle cinétique prenant en compte une partie de l'historique de construction de chaque classe, en considérant l'amas comme une sorte de poupée russe formée de plusieurs coquilles successives de composition différente. Le coefficient d'émission d'une classe donnée serait alors calculé en fonction de la composition de la coquille externe.

Vers des systèmes thermodynamiques plus complexes

La modélisation de l'énergie libre des amas $L1_2$ $Al_3Zr_XSc_{1-X}$ est relativement simple car le scandium et le zirconium ont des énergies de liaison avec l'aluminium proches. L'étape suivante consistera donc à trouver une méthode de calcul plus générale de l'énergie libre des amas non stoechiométriques. Cette perspective de recherche est d'ailleurs dépendante de la précédente.

Le découplage de l'absorption et de l'émission, dans les équations maîtresses décrivant l'évolution de la distribution de taille en dynamique d'amas, permet de contourner, pour les systèmes multi-constitués, certaines hypothèses de base de la théorie classique, comme notamment la germination de la phase ayant la plus forte force motrice. Une comparaison plus approfondie de la dynamique d'amas avec les outils classiques [Maugis et al., 2003; Purdy et al., à paraître], sur des systèmes pour lesquels existent une forte compétition entre le chemin thermodynamique et de diffusion serait particulièrement intéressante.

Contact et informations : ludovic.lae@laposte.net

Bibliographie

[Alatalo, M., Weinert, M. and Watson, R. E., 1998]: *Stability of Zr-Al alloys*, Physical Review B, vol. **57**, p. R2009-R2012, (1998).

[Ashby, M. F. and Brown, L. M., 1963]: *Diffraction contrast for inclusions*, Philosophical Magazine (1798-1977), vol. **8**, p. 1649-76, (1963).

[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. and Stolwijk, N. A., 1990]: *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Springer-Verlag, (1990).

[Becker, R. and Doring, W., 1935]: *The kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors*, Annalen der Physik (Berlin, Germany), vol. **24**, p. 719-52, (1935).

[Bennett, C. H., 1976]: *Efficient estimation of free energy differences from Monte Carlo data*, Journal of Computational Physics, vol. **22**, p. 245-68, (1976).

[Binder, K., 1977]: *Theory for the dynamics of \"clusters.\" II. Critical diffusion in binary systems and the kinetics of phase separation*, Physical Review B: Solid State, vol. **15**, p. 4425-47, (1977).

[Binder, K. and Stauffer, D., 1974]: *Theory for the Slowing Down of the Relaxation and Spinodal Decomposition of Binary Mixtures*, Phys. Rev. Let., vol. **33**, p. 1006, (1974).

[Binder, K. and Stauffer, D., 1976]: *Statistical theory of nucleation, condensation and coagulation*, Advances in Physics, vol. **25**, p. 343-96, (1976).

[Binder, K., Stauffer, D. and Müller Krumbhaar, H., 1975]: *Theory for the dynamics of clusters near the critical point. I. Relaxation of the Glauber Kinetic Ising Model*, Physical Review B, vol. **12**, (1975).

[Christian, J. W., 1965]: *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, (1965).

[Christien, F. and Barbu, A., 2004]: *Modeling of copper precipitation in iron during thermal aging and irradiation*, Journal of Nuclear Materials, vol. **324**, p. 90-96, (2004).

[Clouet, E., Nastar, M. and Sigli, C., 2004]: *Nucleation of Al3Zr and Al3Sc in aluminum alloys: From kinetic Monte Carlo simulations to classical theory*, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, vol. **69**, p. 064109/1-064109/14, (2004).

[Clouet, E., Sanchez, J. M. and Sigli, C., 2002]: *First-principles study of the solubility of Zr in Al*, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, vol. **65**, p. 094105/1-094105/13, (2002).

[Deschamps, A. and Brechet, Y., 1998]: *Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy - II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress*, Acta Materialia, vol. **47**, p. 293-305, (1998).

[Donnadieu, P., Roux-Michollet, M. and Chastagnier, V., 1999]: *A quantitative study by transmission electron microscopy of nanoscale precipitates in Al-Mg-Si alloys*, Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter: Structure, Defects and Mechanical Properties, vol. **79**, p. 1347-1366, (1999).

[Drits, M. E., Ber, L. B., Bykov, Y. G., Toropova, L. S. and Anastas'eva, G. K., 1984a]: *Aging of an aluminum-0.3 at. % scandium alloy*, Fizika Metallov i Metallovedenie, vol. **57**, p. 1172-9, (1984a).

[Drits, M. E., Dutkiewicz, J., Toropova, L. S. and Salawa, J., 1984b]: *The effect of solution treatment on the aging processes of aluminum-scandium alloys*, Crystal Research and Technology, vol. **19**, p. 1325-30, (1984b).

[Fahrenheit, D. B., 1724]: *Experimenta and Observationes de Congelatione Aquae in Vacuo Factae*, Philosophical Transactions of The Royal Society of London, vol. **39**, p. 78, (1724).

[Finel, A., 1994]: *The Cluster Variation Method and Some Applications*, Plenum Press, p. 495-540, (1994).

[Finel, A. and Tetot, R., 1996]: *The Gaussian Cluster Variation Method and its application to the thermodynamics of transition metals*, NATO ASI Series, Series B: Physics, vol. **355**, p. 197-203, (1996).

[Forbord, B., Hallem, H. and Marthinsen, H., 2004a]: *The Effect of Alloying Elements on Precipitation and Recrystallisation in Al-Zr Alloys* dans *9th International Conference on Aluminium Alloys*, eds. Nie, J. F., Morton, A. J. and Muddle, B. C., p. 1179-1185, (Brisbane, 2004a).

[Forbord, B., Hallem, H. and Marthinsen, H., 2004b]: *The Influence of Precipitation Annealing Procedure on the Recrystallisation Resistance of Al-Mn-Zr Alloys with and Without Sc* dans *9th International Conference on Aluminium Alloys*, eds. Nie, J. F., Morton, A. J. and Muddle, B. C., p. 1263-1269, (Brisbane, 2004b).

[Forbord, B., Lefebvre, W., Danoix, F., Hallem, H. and Marthinsen, K., 2004c]: *Three dimensional atom probe investigation on the formation of Al3(Sc,Zr)-dispersoids in aluminium alloys*, Scripta Materialia, vol. **51**, p. 333-337, (2004c).

[Frenkel, J., 1939]: *A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena*, Journal of Chemical Physics, vol. **7**, p. 538-547, (1939).

[Fujikawa, S. I., 1997]: *Inpurity Diffusion of Scandium in Aluminium* dans *Defect and Diffusion Forum*, vol. **143-147**, p. 115, (1997).

[Fujikawa, S. I., Sugaya, M., Takei, H. and I., H. K., 1979]: *Solid Solubility and Residual Resistivity of Scandium in Aluminium*, Journal of the Less Common Metals, vol. **63**, p. 87, (1979).

[Fuller, C. B., Seidman, D. N. and Dunan, D. C., 2003]: *Mechanical Properties of Al(Sc,Zr) Alloys at Ambient and Elevated Temperatures*, Acta Materialia, vol. **51**, p. 4803, (2003).

[Gendt, D., 2001]: *Cinétiques de précipitation du carbure de niobium dans la ferrite*, Thèse, Université de Paris XI Orsay, (2001).

[Gendt, D., Maugis, P., Ouaziz, O., Lanteri, S. and Barges, P., 2000]: *Modeling of niobium carbide precipitation in steel*, Mathematical Modeling in Metal Processing and Manufacturing, [Conference of Metallurgists], Ottawa, ON, Canada, Aug. 20-23, 2000, p. 592-607, (2000).

[Gibbs, J. W., 1932]: *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Longman-Green, p. 55, (1932).

[Glatter, O. and Kratky, O., 1982]: *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, p. 515 pp, (1982).

[Golubov, S. I., Osetsky, Y. N., Serra, A. and Barashev, A. V., 1995]: *The evolution of copper precipitates in binary Fe---Cu alloys during ageing and irradiation*, Journal of Nuclear Materials, vol. **226**, p. p. 252-5, (1995).

[Goodman, S. R., Brenner, S. S. and Low, J. R., 1973a]: *FIM [field-ion microscope] atom probe study of the precipitation of copper from iron-1.4 at. pct. copper. I. Field-ion microscopy*, Metallurgical Transactions, vol. **4**, p. 2363-9, (1973a).

[Goodman, S. R., Brenner, S. S. and Low, J. R., 1973b]: *FIM [field-ion microscope] atom probe study of the precipitation of copper from iron-1.4 at. pct. copper. II. Atom probe analyses*, Metallurgical Transactions, vol. **4**, p. 2371-8, (1973b).

[Guinier, A., 1964]: *Théorie et Technique de la Radiocristallographie. 3ème ed.*, Dunod, (1964).

[Hardouin Duparc, A., Moingeon, C., Smetniansky-de-Grande, N. and Barbu, A., 2002]: *Microstructure modelling of ferritic alloys under high flux 1 MeV electron irradiations.*, J. Nuclear Materials, vol. **302**, p. 143-155, (2002).

[Howie, A. and Whelan, M. J., 1962]: *Diffraction contrast of electron microscope images of crystal lattice defects. III. Results and experimental confirmation of the dynamical theory of dislocation image contrast*, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, vol. **267**, p. 206-30, (1962).

[Hyland, R. W., 1992]: *Homogeneous Nucleation Kinetics of Al_3Sc in a Dilute Al-Sc Alloy*, Metallurgical Transactions A, vol. **23**, p. 1947, (1992).

[Iwamura, S. and Miura, Y., 2004]: *Loss in coherency and coarsening behavior of Al3Sc precipitates*, Acta Materialia, vol. **52**, p. 591-600, (2004).

[Jacucci, G., Martin, G. and Perini, A., 1984]: *Cluster free energy in the Ising model and the kinetics of nucleation within the classical theory*, Decompos. Alloys, Proc. Acta-Scr. Metall. Conf., 2nd, p. 77-82, (1984).

[Jo, H. H. and Fujikawa, S. I., 1993]: *Kinetics of Precipitation in Al-Sc Alloys and Low Temperature Solid Solubility of Scandium in Aluminium Studied by Electrical Resistivity Measurements.*, Materials Science and Engineering, vol. **A171**, p. 151, (1993).

[Kampmann, R., Ebel, T., Haese, M. and Wagner, R., 1992]: *A combined cluster-dynamic and deterministic description of decomposition kinetics in binary alloys with a tendency for clustering*, Physica Status Solidi B: Basic Research, vol. **172**, p. 295-308, (1992).

[Kampmann, R. and Wagner, R., 1984]: *Kinetics of precipitation in metastable binary alloys - theory and application to copper-1.9 at. % titanium and nickel-14 at. % aluminum*, Decompos. Alloys, Proc. Acta-Scr. Metall. Conf., 2nd, p. 91-103, (1984).

[Kampmann, R. and Wagner, R., 1986]: *Phase transformations in iron-copper alloys: SANS-experiments and theory*, Springer Proceedings in Physics, vol. **10**, p. 73-7, (1986).

[Kampmann, R. and Wagner, R., 1991]: *Homogeneous Second Phase Precipitation*, vol. **5**, (1991).

[Katz, J. L. and Spaepen, F., 1978]: *A Kinetic Approach to Nucleation in Condensed Systems*, Philosophical Magazine B, vol. **37**, p. 137-148, (1978).

[Katz, J. L. and Wiedersich, H., 1977]: *Nucleation theory without Maxwell demons*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. **61**, p. 351-5, (1977).

[Kelton, K. F., 1998]: *A new model for nucleation in bulk metallic glasses*, Philosophical Magazine Letters, vol. **77**, p. 337-343, (1998).

[Kelton, K. F., 2000]: *Time-dependent nucleation in partitioning transformations*, Acta Materialia, vol. **48**, p. 1967-1980, (2000).

[Kelton, K. F., Greer, A. L. and Thompson, C. V., 1983]: *Transient nucleation in condensed systems*, Journal of Chemical Physics, vol. **79**, p. 6261-76, (1983).

[Langer, J. S. and Schwartz, A. J., 1980]: *Kinetics of nucleation in near-critical fluids*, Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics, vol. **21**, p. 948-58, (1980).

[Lépinoux, J., A paraître]: *Free Energy and Interface Reaction Rates for Cluster Dynamics: Analytical expressions for Small Cluster in cubic, bcc and fcc lattices*, (A paraître).

[Lifshitz, I. M. and Slyosov, V. V., 1961]: *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. **19**, p. 35-50, (1961).

[Liu, C., Bi, Y. and Benedictus, R., 2004]: *Modelling Al3Zr Precipitation in An AA7050 Alloy* dans *9th International Conference on Aluminium Alloys*, eds. Nie, J. F., Morton, A. J. and Muddle, B. C., p. 907-912, (Brisbane, 2004).

[Marquis, E. A. and Seidman, D. N., 2001]: *Nanoscale structural evolution of Al3Sc precipitates in Al(Sc) alloys*, Acta Materialia, vol. **49**, p. 1909-1919, (2001).

[Martin, G., 1978]: *The Theories of Unmixing Kinetics Of Solid Solutions* dans *Ecole d'Eté d'Aussois*, Les éditions de Physique, p. 338-406, (Aussois, 1978).

[Martin, G., Note CPR]: *Comparaison des formalismes de la dynamique d'amas et de la théorie classique de la germination*, (Note CPR).

[Martin, G. and Guyot, P., Notes CPR]: *Mise en place de l'exponentielle de Boltzmann*, Communication personnelle.

[Martin, G., Perini, A. and Jacucci, G., 1982]: *Free energy calculation of small clusters*, Point Defects Defect Interact. Met., [Proc. Yamada Conf.], 5th, p. 718-21, (1982).

[Marumo, T., Fujikawa, S. I. and Hirano, K., 1973]: *Diffusion of Zirconium in Aluminium*, Keikinzoku (J. Jpn. Inst. Light Met.), vol. **23**, p. 17, (1973).

[Mathon, M. H., 1995]: *Etude de la Précipitation et des Mécanismes Microscopiques de Durcissement sous Irradiation dans des Alliages Ferritiques Dilués*, Thèse, Université de Paris XI Orsay, (1995).

[Mathon, M. H., Barbu, A., Dunstetter, F., Maury, F., Lorenzelli, N. and de Novion, C. H., 1997]: *Experimental study and modeling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys*, Journal of Nuclear Materials, vol. **245**, p. 224-237, (1997).

[Maugis, P. and Goune, M., 2002, A paraître]: *Kinetics of Vanadium Carbonitride Precipitation in Steel: a Computer Model* dans *IAC3 Conference*, (Estoril-Portugal, 2002, A paraître).

[Maugis, P., Goune, M., Barges, P., Dougnac, D., Ravaine, D., Lamberigts, M., Siwecki, T. and Bi, Y., 2003]: *A model for niobium carbonitride precipitation in ferrite*, Materials Science Forum, vol. **426-432**, p. 1313-1318, (2003).

[Mondolfo, L. F., 1976]: *Alminium Alloys: Structure and Properties*, ButterWorth and Co, (1976).

[Murray, J., Peruzzi, A. and Abriata, J. P., 1992]: *The Al-Zr (aluminum-zirconium) system*, Journal of Phase Equilibria, vol. **13**, p. 277-91, (1992).

[Murray, J. L., 1998]: *The Al-Sc (aluminum-scandium) system*, Journal of Phase Equilibria, vol. **19**, p. 380-384, (1998).

[N. R. f. FORTRAN, 1999]: *Tridiagonal Systems of Equations*, (1999).

[Nakamura, F., Hirosawa, S. and Sato, T., 2004]: *Effects of Si and Ge Addition on the Al3Zr Precipitates in an Al-0. 6mass%Zr Alloy* dans *9th International Conference on Aluminium Alloys*, eds. Nie, J. F., Morton, A. J. and Muddle, B. C., p. 582-587, (Brisbane, 2004).

[Nes, E., 1972]: *Precipitation of the metastable cubic Al3Zr-phase in subperitectic aluminum-zirconium alloys*, Acta Metallurgica, vol. **20**, p. 499-506, (1972).

[Nicolas, M., 2001]: *Évolution de la précipitation dans un alliage Al-Zn-Mg lors de traitements thermiques anisothermes et dans la zone affectée thermiquement de joints soudés.*, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2001).

[Novotny, G. M. and Ardell, A. J., 2001]: *Precipitation of Al3Sc in binary Al-Sc alloys*, Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, vol. **A318**, p. 144-154, (2001).

[Othen, P. J., Jenkins, M. L., Smith, G. D. W. and Phythian, W. J., 1991]: *Transmission Electron Microscope Investigations the Structure of Copper Precipitates in Thermally-Aged Fe-Cu and Fe-Cu-Ni*, Philosophical Magazine Letters, vol. **64**, p. 383, (1991).

[Pareige, P., 1994]: *Etude à la Sonde Atomique de l'Evolution Microstructurale sous Irradiation d'Alliages Ferritiques FeCu et d'Aciers de Cuve de Réacteurs Nucléaires*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Rouen, (1994).

[Perini, A., Jacucci, G. and Martin, G., 1984a]: *Cluster free energy in the simple-cubic Ising model*, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, vol. **29**, p. 2689-97, (1984a).

[Perini, A., Jacucci, G. and Martin, G., 1984b]: *Interfacial contribution to cluster free energy*, Surface Science, vol. **144**, p. 53-66, (1984b).

[Perrard, F., 2004]: *Caractérisation et Modélisation de la Précipitation du Carbure de Niobium et du Cuivre dans les Aciers Bas Carbone*, Thèse CPR Précipitation, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2004).

[Philibert, J., 1991]: *Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids*, (1991).

[Phillips, H. W. L., 1959]: *Annotated Equilibrium Diagrams of Some Aluminium Alloy Systems*, Institute of Metals, (1959).

[Pizzini, S., Roberts, K. J., Phythian, W. J., English, C. A. and Greaves, G. N., 1990]: *A fluorescence EXAFS study of the structure of copper-rich precipitates in iron-copper and iron-copper-nickel alloys*, Philosophical Magazine Letters, vol. **61**, p. 223-9, (1990).

[Pokor, C., 2002]: *Caractérisation Microstructurale et Modélisation du Durcissement des Aciers Austénitiques Irradiés des Structures Internes des Réacteurs a Eau Préssurisée*, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2002).

[Proville, L. and Finel, A., 2001]: *Kinetics of the coherent order-disorder transition in Al3Zr*, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, vol. **64**, p. 054104/1-054104/7, (2001).

[Purdy, G. R., Malakhov, D. V. and Zurob, H. S., à paraître]: *Driving forces for the onset of precipitation in the course of multi-component alloy solidification*, Proceedings of the 6th international school-conference on phase diagrams in materials science, (à paraître).

[Robson, J. D., 2004]: *A new model for prediction of dispersoid precipitation in aluminum alloys containing zirconium and scandium*, Acta Materialia, vol. **52**, p. 1409-1421, (2004).

[Robson, J. D., Jones, M. J. and Prangnell, P. B., 2003]: *Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys*, Acta Materialia, vol. **51**, p. 1453-1468, (2003).

[Robson, J. D. and Prangnell, P. B., 2001]: *Dispersoid precipitation and process modeling in zirconium containing commercial aluminum alloys*, Acta Materialia, vol. **49**, p. 599-613, (2001).

[Robson, J. D. and Prangnell, P. B., 2003]: *Modeling Al3Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminum alloys*, Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, vol. **A352**, p. 240-250, (2003).

[Røyset, J. and Riddle, Y. W., 2004]: *The Effect of Sc on the Recrystallisation Resistance and Hardness of an Extruded and Subsequently Cold Rolled Al-Mn-Mg-Zr Alloy* dans *9th International Conference on Aluminium Alloys*, eds. Nie, J. F., Morton, A. J. and Muddle, B. C., p. 1210-1215, (Brisbane, 2004).

[Russel, K. C., 1980]: *Nucleation in Solids: the Induction and Steady State Effects*, Adv. Col. Int. Sci., vol. **13**, p. 205-318, (1980).

[Russell, T. P., Lin, J. S., Spooner, S. and Wignall, G. D., 1998]: *Intercalibration of small-angle x-ray and neutron scattering data*, Journal of Applied Crystallography, vol. **21**, p. 629-38, (1998).

[Salje, G. and Feller-Kniepmeier, M., 1977]: *The diffusion and solubility of copper in iron*, Journal of Applied Physics, vol. **48**, p. 1833-9, (1977).

[Saunders, N., 1989]: *Calculated Stable and Metastable Phase Equilibria in Al-Li-Zr Alloys*, Zeitschrift für Mettalkunde, vol. **80**, p. 894, (1989).

[Saunders, N. and Rivlin, V. G., 1986]: *Thermodynamic characterization of aluminum-chromium, aluminum-zirconium, and aluminum-chromium-zirconium alloy systems*, Materials Science and Technology, vol. **2**, p. 521-7, (1986).

[Sigli, C., 2000]: *Nucleation, growth and coarsening of spherical precipitates in aluminum alloys*, Materials Science Forum, vol. **331-337**, p. 513-518, (2000).

[Sigli, C., 2003]: *Zirconium Solubility in Aluminium Alloys*, Pechiney CRV, (2003).

[Sigli, C., Note CPR]: *L'algorithme de dynamique d'amas à deux boîtes*, Communication personnelle.

[Soisson, F. and Martin, G., 2000]: *Monte Carlo Simulations of the Decomposition of Metastable Solid Solutions: Transient and Steady-state Nucleation Kinetics*, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, vol. **62**, p. 203-214, (2000).

[Staron, P., Haese-Seiller, M., Kampmann, R. and Wagner, R., 1997]: *Nucleation in a Ni-13 at% Al alloy - polarized neutron scattering studies and cluster dynamics modeling*, Physica B: Condensed Matter (Amsterdam), vol. **234-236**, p. 989-991, (1997).

[Staron, P. and Kampmann, R., 2000a]: *Early-stage decomposition kinetics in Ni-Al Alloys-I. Small and wide-angle neutron scattering investigation on Ni-13 at.% Al and clusterdynamic modelling*, Acta Materialia, vol. **48**, p. 701-712, (2000a).

[Staron, P. and Kampmann, R., 2000b]: *Early-stage decomposition kinetics in Ni-Al alloys-II. Clusterdynamic modelling of former experimental results*, Acta Materialia, vol. **48**, p. 713-720, (2000b).

[Sugamata, M., Fujii, H., Kaneto, J. and Kubota, M., 2004]: *Effect of Sc+Zr Addition on Structures and Mechanical Properties of Rapidly Solidified 7090 Based Alloys* dans *9th International Conference on Aluminium Alloys*, eds. Nie, J. F., Morton, A. J. and Muddle, B. C., p. 513-519, (Brisbane, 2004).

[Tolley, A., Radmilovic, V. and Dahmen, U., 2004]: *Solute segregation in Al3(Sc,Zr) intermetallic Phase in Al-rich Alloys*, (2004).

[Toporova, L. S., Eskin, D. G., Kharaterova, M. L. and Bobatkina, T. V., 1998]: *Advanced Aluminium Alloys Containing Scandium - Structure and Properties*, (1998).

[Toropova, L. S., Kamardinkin, A. N., Kandzhibalo, V. V. and Tyvanchuk, A. T., 1990]: *Alloys of the aluminum-scandium-zirconium system in the aluminum-rich region*, Fizika Metallov i Metallovedenie, p. 108-11, (1990).

[Turnbull, D. and Fisher, J. C., 1949]: *Rate of nucleation in condensed systems*, Journal of Chemical Physics, vol. **17**, p. 71-3, (1949).

[Viot, P., 2003]: *Simulation numérique en physique statistique*, http://cel.ccsd.cnrs.fr/cours/cel-17/viot.pdf, (2003).

[Volmer, M. and Weber, A., 1926]: *Nucleus formation in supersaturated systems*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. **119**, p. 227-301, (1926).

[Wagner, C., 1961]: *Theory of precipitate change by redissolution*, Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, vol. **65**, p. 581-91, (1961).

[Waite, T. R., 1957a]: *Diffusion-Limited Annealing of Radiation Damage in Germanium*, Phys. Rev., vol. **107**, p. 471-478, (1957a).

[Waite, T. R., 1957b]: *Theoretical treatment of the kinetics of diffusion-limited reactions*, Physical Review, vol. **107**, p. 463-70, (1957b).

[Waite, T. R., 1958]: *General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids*, J. Chem. Phys., vol. **28**, p. 103-106, (1958).

[Willey, L. A., 1971]: *Aluminium Scandium Alloys*, Brevet U.S.

[Witkin, A. and Baraff, D., 2001]: *Physically based model*, http://www.pixar.com/companyinfo/research/pbm2001/index.html, (2001).

[Yelagin, V. I., Zakharov, V. V., Pavlenko, S. G. and Rostova, T. D., 1985]: *Influence of Zirconium Additions on Ageing on Al-Sc Alloys*, Physics of Metals and Metallography, vol. **60**, p. 88, (1985).

[Zedalis, M. S. and Fine, M. E., 1986]: *Precipitation and Ostwald ripening in dilute aluminum base-zirconium-vanadium alloys*, Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, vol. **17A**, p. 2187-98, (1986).

[Zeldovich, J. B., 1943]: *Theory of new phase formation: cavitation*, Acta Physica U.R.S.S., vol. **18**, p. 1-22, (1943).

Annexes

annexe A . Distributions de taille. 178

annexe B . Écart paramétrique. 183

annexe C . Modèles thermodynamiques macroscopiques 189

annexe D . Théorie classique de la germination sur le système aluminium-zirconium. 193

annexe E . Du modèle de [Waite] au formalisme de croissance de MultiPreci. 199

annexe A. Distributions de taille.

Cette annexe contient l'ensemble des distributions de précipités qui ont été extraites des micrographies en champ sombre réalisées sur les alliages ternaires AlZrSc à basse teneur en silicium dont les recuits ont été réalisés au CRV d'Alcan à Voreppe. La montée en température de ces échantillons a une durée non négligeable de 30 minutes (Fig. A.1) qui a permis au zirconium de former très tôt une coquille autour des précipités riches en scandium. La composition des alliages est de 0,1%^{pds} (0,03%^{at}) en zirconium et de 0,16%^{pds} (0,09%^{at}) en scandium. Le rayon de Feret ainsi l'écart type de la distribution[1] sont indiqués pour chaque distribution. Les temps indiqués prennent en compte la durée de la montée en température.

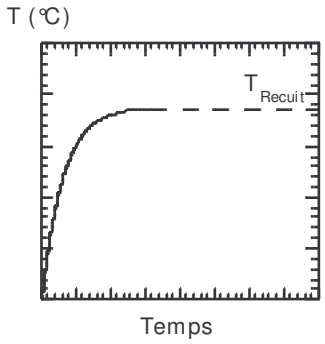


Fig. A.1 : montée en température.

[1] Rayon de Feret : rayon du disque d'aire égale à celle de la particule projetée considérée.

$$\sigma = \sqrt{\sum_{0}^{i}(x_i - \bar{x})^2 \Big/ n-1}$$

A.1 400 °C

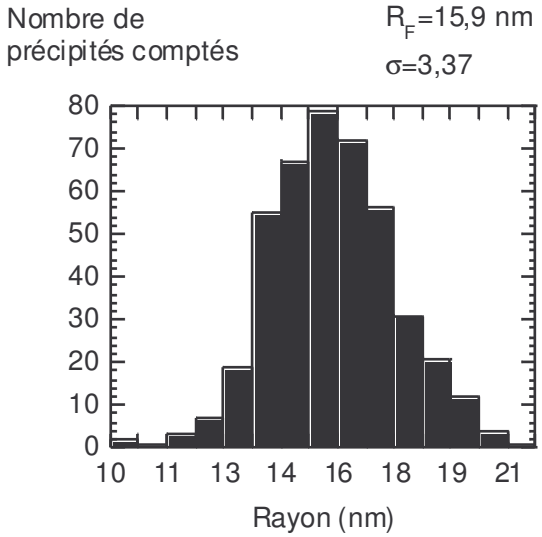


Fig. A.2 : distribution de précipités après un recuit de 64 heures.

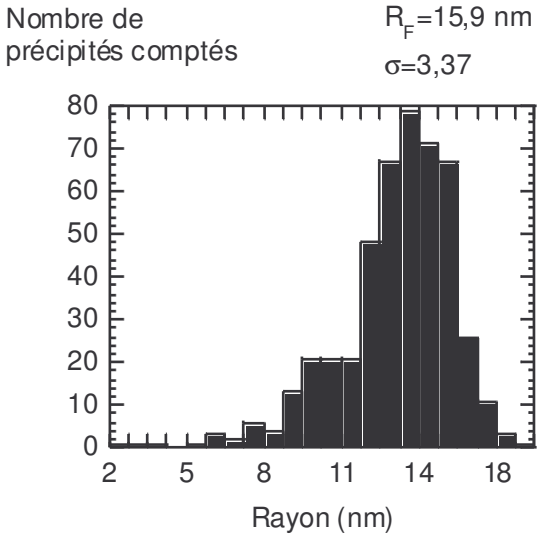


Fig. A.3 : distribution de précipités après un recuit de 128 heures.

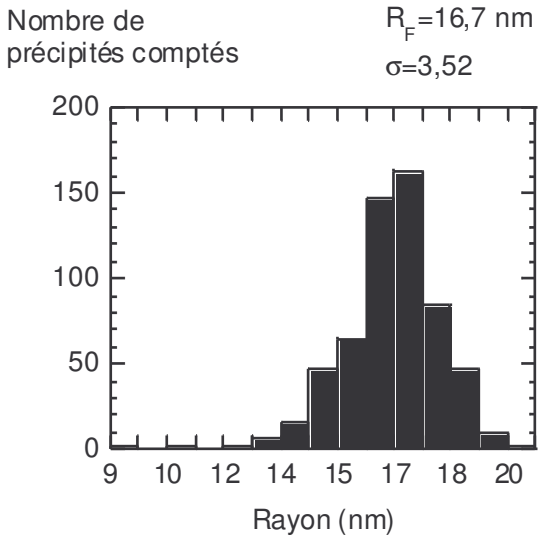


Fig. A.4 : distribution de précipités après un recuit de 256 heures.

A.2 450 °C

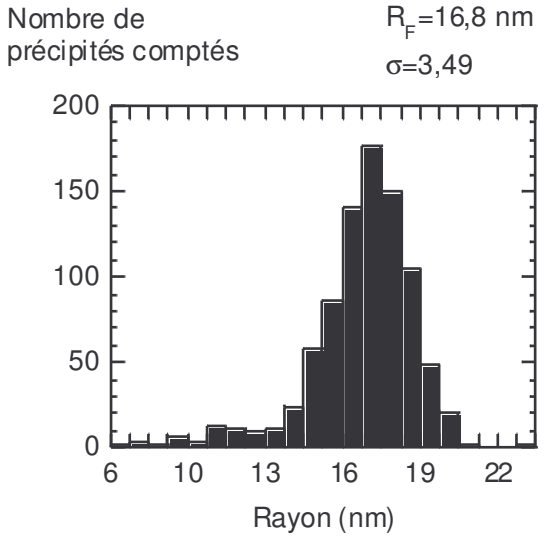


Fig. A.5 : distribution de précipités après un recuit de 8 heures.

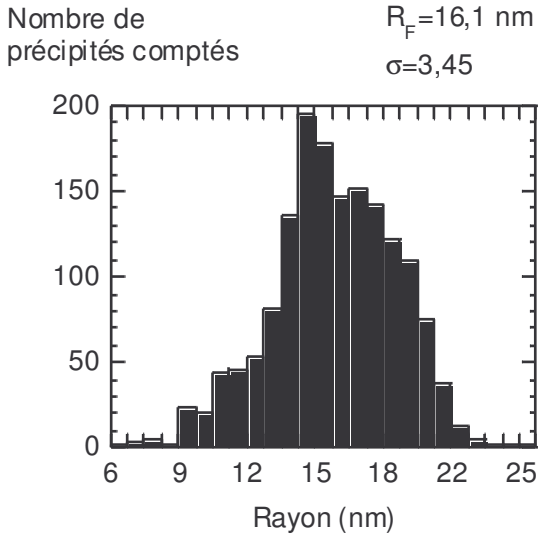


Fig. A.6 : distribution de précipités après un recuit de 16 heures.

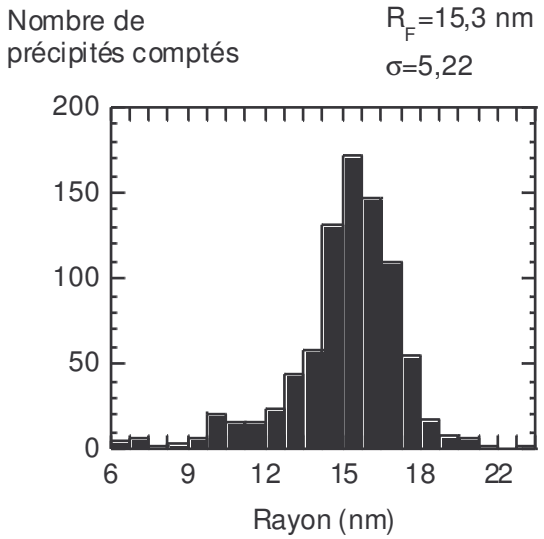


Fig. A.7 : distribution de précipités après un recuit de 32 heures.

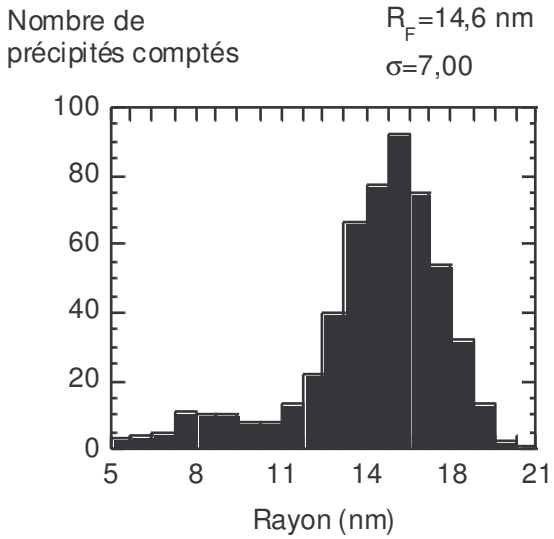


Fig. A.8 : distribution de précipités après un recuit de 64 heures.

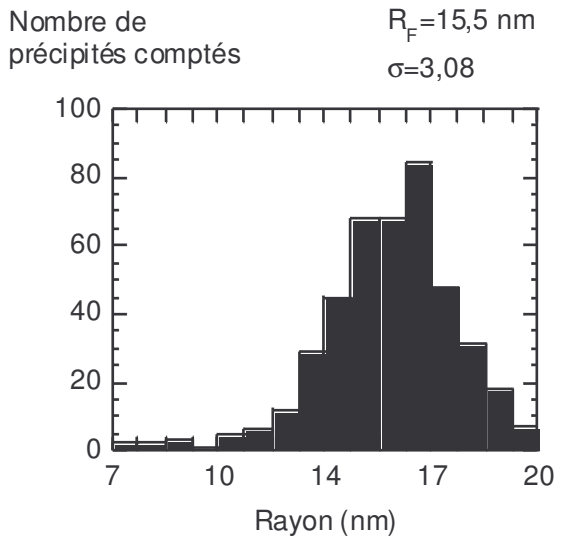


Fig. A.9 : distribution de précipités après un recuit de 128 heures.

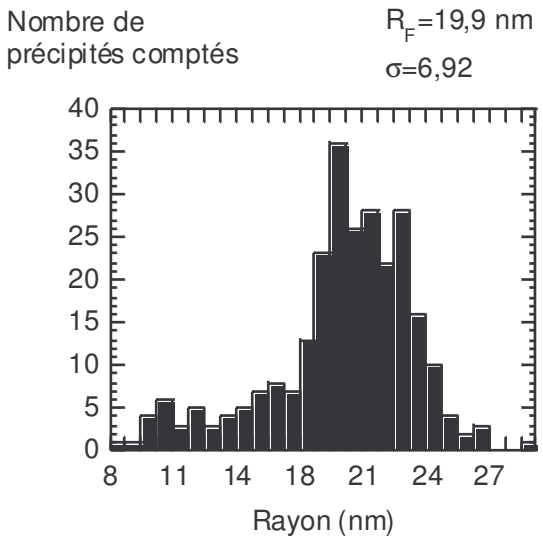


Fig. A.10 : distribution de précipités après un recuit de 256 heures.

annexe B. Écart paramétrique.

Cette partie s'écarte légèrement du fil conducteur de ce travail. L'idée originale était d'incorporer les effets élastiques dans le calcul de l'énergie libre des amas. Ce raffinement nécessitait donc de déterminer l'écart paramétrique des précipités de phase $L1_2$ avec la matrice cfc, dans le cas des alliages étudiés et de déterminer d'éventuels effets de taille. L'utilisation de la méthode de [Ashby and Brown, 1963] alliée aux nouvelles possibilités de numérisation des images (caméra CCD) a été appliquée sur quelques précipités, afin de tester la faisabilité de la technique.

B.1 Principe

B.1.1 Méthode de [Ashby and Brown, 1963]

Une méthode a été mise au point par [Ashby and Brown, 1963] permettant de mesurer l'écart paramétrique δ ou ε (Eq. B.1c) entre deux phases cohérentes de même structure à partir du profil d'intensité des précipités en champ clair. Les calculs sont basés sur la théorie dynamique à deux ondes développée par [Howie and Whelan, 1962]. Dans le cas particulier où le précipité se trouve à peu près au centre de la lame, l'équation B.1a donne les amplitudes complexes des faisceaux transmis A_0 et diffractés A_g en fonction de la profondeur z dans le cristal en négligeant l'absorption anomale. ξ_g est la distance d'extinction et $\vec{g}$ est le vecteur de diffraction. $\vec{u}(r)$ est le vecteur de déplacement radial introduit par le précipité de rayon r_0 à une distance r de son centre (Eq B.1b), dont le module est directement proportionnel à l'écart paramétrique δ entre les deux phases (Eq. B.1c). K est le module de compressibilité de la phase $L1_2$. E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson de la matrice d'aluminium. Les relaxations dues aux surfaces sont prises en compte en introduisant deux précipités virtuels placés symétriquement par rapport à la particule de part et d'autre de l'échantillon.

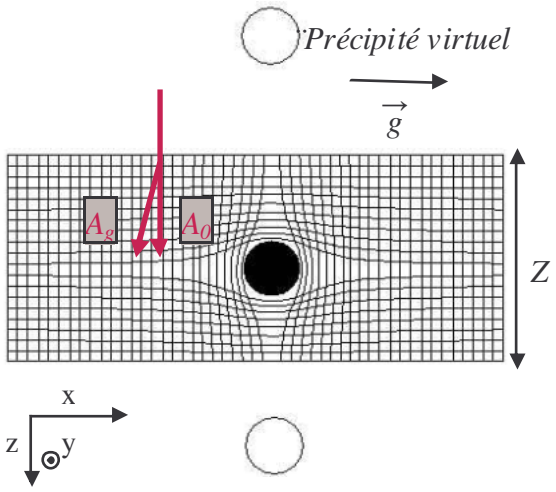


Fig. B.1 : schéma explicatif du principe de calcul du contraste dans la théorie de [Ashby and Brown, 1963].

$$\begin{cases} \dfrac{dA_0}{dz} = \dfrac{i\pi}{\xi_g} A_g \\ \dfrac{dA_g}{dz} = \dfrac{i\pi}{\xi_g} A_0 + 2i\pi \dfrac{d}{dz}(\vec{g}.\vec{u}) A_g \end{cases} \quad \text{(B.1a)}$$

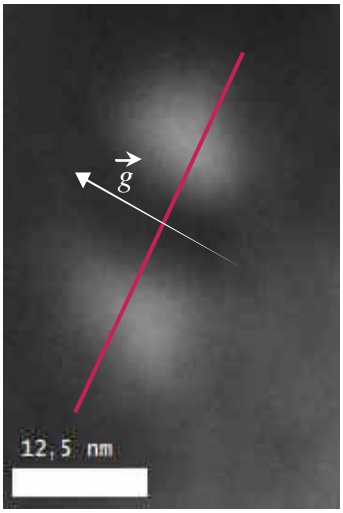
$$\begin{cases} \vec{u} = \dfrac{\varepsilon r_0^{\,3}}{r^2}, r \geq r_0 \\ \vec{u} = \varepsilon r, r \leq r_0 \end{cases} \quad \text{(B.1b)}$$

$$\varepsilon = \frac{3K\delta}{3K + \dfrac{2E}{1+\upsilon}} \approx \frac{2}{3}\delta = \frac{2}{3}\frac{a_{L1_2} - a_{Al}}{a_{al}} \quad \text{(B.1c)}$$

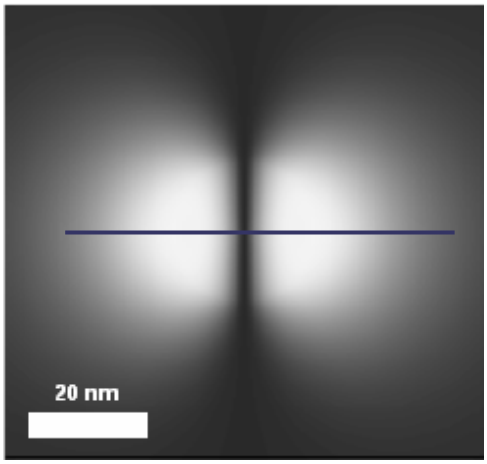
Eq. B.1 : équations permettant de décrire l'évolution des intensités transmises et diffractées d'un faisceau d'électrons traversant un champ de déformation $\vec{u}(r)$.

B.1.2 Application

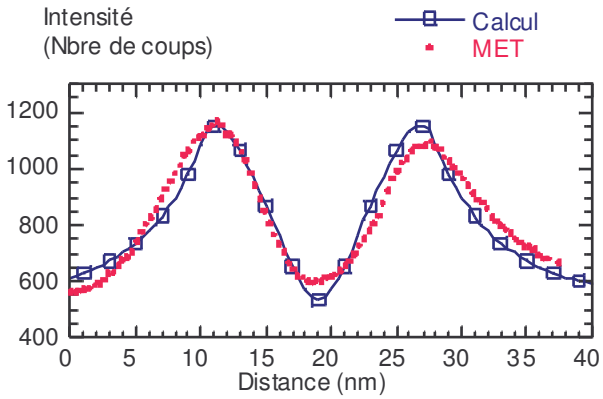
Les conditions exactes de la théorie dynamique à deux ondes imposent de se placer au voisinage des conditions exactes de Bragg. En analysant des précipités situés dans une frange de courbure, cette condition est réalisée. La ligne de non-contraste est alors perpendiculaire au vecteur de diffraction $\vec{g}$. Les images sont prises à l'aide d'une caméra CCD (Fig. B.2a), ce qui permet d'extraire rapidement des profils d'intensité et évite les éventuels problèmes liés à la saturation du négatif. La matrice, en conditions de Bragg, diffracte donc en champ clair et les précipités apparaissent au contraire en clair sur la micrographie. Le profil présenté sur la figure a été obtenu en moyennant les intensités sur une bande de 5 pixels de large (en rouge sur la figure B.2c) passant par le milieu de la ligne de non-contraste et perpendiculaire au vecteur de diffraction $\vec{g}$.



(a) image de MET en champ clair



(b) image calculée.



(c) comparaison des profils d'intensité

Fig. B.2 : exemple d'ajustement d'un profil d'intensité expérimental. Le précipité de la figure a est issu d'un alliage ternaire AlZrSc à basse teneur en silicium recuit à 475°C avec une montée en température de 10°C par minute. La durée totale du traitement est de 4 heures.

L'image calculée (Fig. B.2b) est obtenue par intégration numérique des équations B.1a suivant l'axe z en tout point (x,y) de la surface de l'échantillon. Le profil

d'intensité (Fig. B.2c) en est extrait de manière identique aux images expérimentales. L'épaisseur de l'échantillon peut être mesurée expérimentalement et le rayon de la particule peut être évalué suivant la ligne de non-contraste. Le seul paramètre ajustable du modèle est donc l'écart paramétrique entre le précipité et la matrice ainsi qu'un coefficient arbitraire permettant d'ajuster les intensités (Fig. B.2c).

B.2 Résultats

B.2.1 Précipités issus d'un échantillon in-situ

Deux des trois précipités étudiés proviennent d'un échantillon d'alliage ternaire à basse teneur en silicium ayant subi une montée en température de 10°C par minute, suivie d'un recuit à 475°C, la durée globale du traitement étant de 4 heures.

La taille de ces deux précipités, évaluée à partir de la ligne de non-contraste, est identique et vaut 9 nanomètres de rayon ; valeur très proche du rayon moyen (8 nm) déduit des spectres de diffusion centrale (Fig. II.9a, p. 52). L'épaisseur de la lame a été évaluée à une centaine de nanomètres dans les deux cas et la symétrie des profils d'intensité en champ clair indique que les précipités observés sont très proches du centre de la lame.

Le profil d'intensité a été ajusté pour le précipité n°1 (Fig. B.2) à l'aide d'une valeur d'écart paramétrique δ=0,3% qui a également permis de reproduire correctement le profil d'intensité du précipité n°2 (Fig. B.3). D'après [Mondolfo, 1976], l'écart paramétrique pour la phase massive $L1_2$ Al_3Zr est très faible et vaut $2{,}5 \times 10^{-2}$%, tandis que celui de la phase $L1_2$ Al_3Sc vaut 1,4%. Selon les résultats de SAXS, les précipités ne contiennent en moyenne pas plus de 2% (max 25%) de zirconium après 4 heures à 475°C. Par conséquent, la valeur de l'écart paramétrique devrait être très proche de celle du composé $L1_2$ Al_3Sc or elle est à peu près 5 fois inférieure. Cette différence est probablement due aux tailles relativement petites des précipités observés et à un effet de déformation du précipité par la matrice.

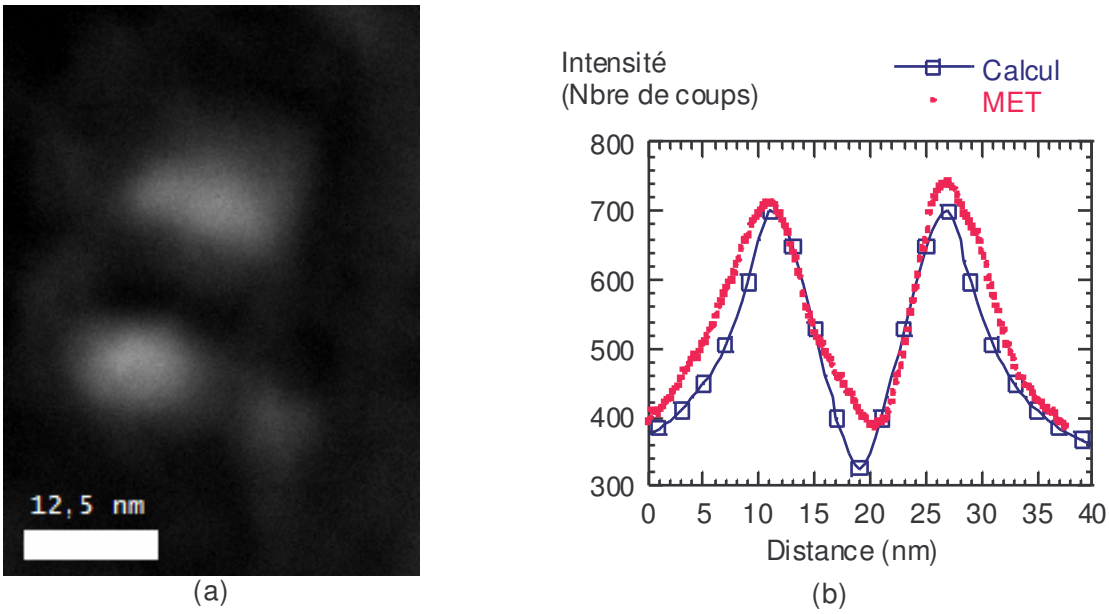
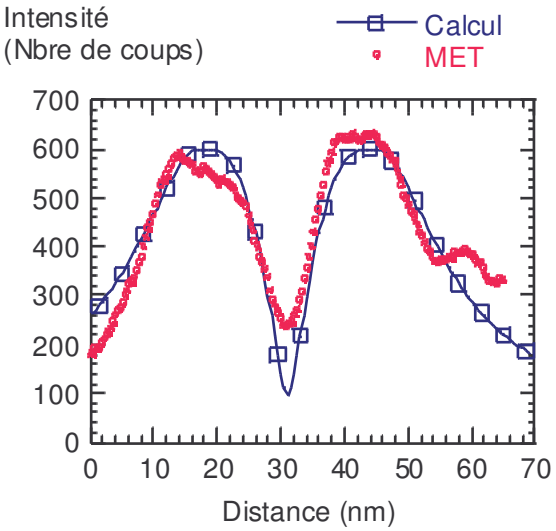


Fig. B.3 : a) image en champ clair du précipité n°2 et b) comparaison des profils d'intensité.

B.2.2 3ème précipité

Le troisième précipité (Fig. **B.4**) a été observé dans un alliage ternaire, à basse teneur en silicium, ayant subi une montée en température de type $[1-\exp(-t/t_1)]$ durant 30 minutes, suivie d'un recuit à 450°C durant 32 heures (traitement réalisé par le CRV-Alcan). Les caractérisations en SAXS indiquent que la quantité de zirconium au sein des précipités est très faible : 1-3% (max 25%). L'écart paramétrique trouvé devrait, comme précédemment, être proche de celui de la phase $L1_2$ Al_3Sc. Le rayon du précipité observé est de 17 nm (<R>=14 nm). Les conditions de caractérisation en MET sont identiques à celles des précipités précédemment étudiés : le précipité se trouve à peu près au milieu d'une lame estimée à environ 100 nanomètres d'épaisseur. Le profil d'intensité diffracté a pu être ajusté pour une valeur d'écart paramétrique δ=0,8%. Cette valeur, effectivement plus proche de celle du composé Al_3Sc, semble confirmer l'hypothèse que l'écart paramétrique tend vers sa valeur d'équilibre à mesure que la taille des précipités augmente.

(a)



(b)

Fig. B.4 : a) image en champ clair du précipité n°3 et b) comparaison des profils d'intensité.

Ces premières mesures ont permis de montrer la faisabilité de la méthode de détermination de l'écart paramétrique. Les quelques mesures effectuées ont montré que l'écart paramétrique n'était pas constant. Il reste maintenant à recueillir un grand nombre de profils, afin de déterminer s'il s'agit d'une dispersion des mesures ou d'un éventuel effet de taille et de composition. Ces données pourront servir à la modélisation des effets élastiques dans un but ultérieur de les incorporer lors du calcul de l'énergie libre des amas.

annexe C. Modèles thermodynamiques macroscopiques

La dynamique d'amas s'appuie sur une thermodynamique permettant de décrire la distribution d'équilibre d'amas appelée gaz d'amas. D'autres modèles thermodynamiques classiques de solution solide existent, auxquels la dynamique d'amas peut être comparée permettant généralement de calculer la différence de potentiel chimique des éléments entre deux phases macroscopiques. Ces modèles sont notamment utilisés par la théorie classique de la germination qui a fait l'objet de nombreuses comparaisons avec la dynamique d'amas au cours de ce travail.

ΔG_V, la force motrice de germination est alors définie comme le gain d'énergie lié à la formation d'un germe d'une nouvelle phase (ici l'amas) à partir de la phase préexistante (solution solide mère). Lorsque la phase précipitée stabilise le système, ΔG_V est négative, positive dans le cas contraire. La figure C.1 en est une représentation graphique dans le cas de la précipitation dans un système binaire.

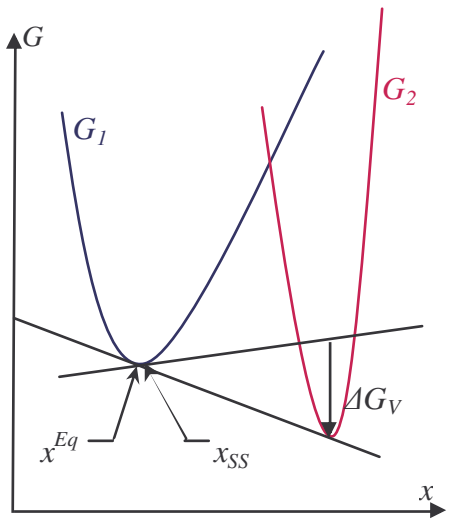


Fig. C.1 : représentation graphique de la force motrice de germination dans le cas d'un système binaire.

Soit un système à n constituants définis par leurs fractions atomiques respectives X_i. Si G_1 est la fonction d'énergie libre de la phase mère et G_2 celle de la phase précipitée, alors ΔG_V est donnée par la relation C.1. La force motrice ainsi définie né-

cessite la connaissance des fonctions d'énergie libre de chaque phase ou de composés définis, et donc l'introduction de modèles thermodynamiques de solution solide. Nous décrivons dans ce paragraphe les trois modèles qui ont été comparés au gaz d'amas au cours de cette thèse : les modèles réguliers et quasi-idéaux et la méthode de variation des amas.

$$\Delta G_v\left(\left\{X_i^{(1)}\right\}_{1..n},\left\{X_i^{(2)}\right\}_{1..n}\right)=G_2\left(\left\{X_i^{(2)}\right\}_{1..n}\right)-Tg_{\left\{X_i^{(1)}\right\}_{1..n}}\left(\left\{X_i^{(2)}\right\}_{1..n}\right), \quad (C.1)$$

$Tg_{\{...\}}$ étant le plan tangent à la fonction d'énergie G_1 de la phase mère.

C.1 Modèle régulier de solution solide désordonnée (Bragg-Williams)

Le modèle régulier considère une solution solide d'atomes complètement désordonnée. La probabilité qu'un site quelconque du réseau soit occupé par un atome A est égale à la concentration atomique de cette espèce. Pour un système dilué à n constituants, l'expression de l'énergie libre est donnée par l'équation C.2.

$$\Delta G\left(\left\{X_i\right\}_{1..n}\right)=\sum_{i=1}^{n}X_i\ \ln\left(X_i\right)+\sum_{i,j\neq i}^{n}\lambda_{ij}X_iX_j\ , \quad (C.2)$$

λ_{ij} étant le paramètre d'interaction entre les constituants i et j et X_i la fraction atomique de l'élément i au sein de la solution solide.

<u>Concentrations implicites d'amas</u>

La notion d'amas n'est pas explicite dans le modèle régulier mais sous-jacente. En effet, des atomes de même nature peuvent statistiquement se trouver en situation de premiers voisins (ou de seconds voisins) pour former dimères, trimères et autres petits amas ; leur probabilité d'existence décroissant avec leur taille.

La concentration d'un amas de taille n peut être calculée en additionnant les probabilités de trouver n atomes de soluté en position de former un n-mère sans pondération d'énergie libre (Eq. C.3 pour une structure cubique centrée et Eq. C.4 pour la phase $L1_2$).

Ces concentrations ont été utilisées pour calculer les distributions initiales d'amas lors de la comparaison des simulations de recuit isotherme en dynamique d'amas avec Monte Carlo cinétique.

$$\begin{aligned}
X_2 &= 4X_1^2 \\
X_3 &= 28X_1^3 \\
X_4 &= (204+12)X_1^4 \\
X_5 &= (1562+216+12)X_1^5 \\
X_6 &= (12544+2704+312+27)X_1^6 \\
X_7 &= (104756+29952+5262+704+72)X_1^7
\end{aligned} \tag{C.3}$$

$$\begin{aligned}
X_2 &= 3X_1^2 \\
X_3 &= 15X_1^3 \\
X_4 &= (83+3)X_1^4 \\
X_5 &= (486+48)X_1^5 \\
X_6 &= (2967+496+18)X_1^6 \\
X_7 &= (18748+4368+378+8)X_1^7 \\
X_8 &= (121725+36027+4854+306+1)X_1^8 \\
X_9 &= (807381+288732+51030+5544+159+24)X_1^9
\end{aligned} \tag{C.4}$$

<u>Force motrice dans le cas d'un système binaire</u>

Si X_P est la fraction de soluté au sein de la phase précipitée et X_{SS}^{eq} la solubilité à l'équilibre thermodynamique qui annule la force motrice, celle-ci peut s'écrire suivant l'équation C.5.

$$\Delta G_V^{reg}(X_{SS}) = -k_B T \ln\left(\frac{X_{SS}}{X_{SS}^{eq}}\right)^{X_P}\left(\frac{1-X_{SS}}{1-X_{SS}^{eq}}\right)^{1-X_P} - \lambda\left(X_{SS}-X_{SS}^{eq}\right)\left(X_{SS}-2X_P+X_{SS}^{eq}\right) \tag{C.5}$$

C.2 Modèle quasi-idéal (régulier dilué)

Dans un modèle parfaitement idéal, les énergies d'interactions interatomiques sont nulles, toutes les configurations ont la même énergie, le système n'a pas de rai-

son particulière de précipiter et la force motrice est, par conséquent, nulle. Le modèle quasi-idéal est une simplification du modèle régulier consistant à négliger les termes polynomiaux de l'équation C.5. Cette simplification se justifie pour les systèmes très dilués en soluté. Dans le cas d'un système binaire, le gain d'énergie s'écrit suivant l'équation C.6. Contrairement à ce que laisse penser les termes logarithmiques, cette expression n'est pas purement entropique, X_{SS}^{eq} faisant intervenir des termes d'énergie dans son calcul.

$$\Delta G_V^{id}(X_{SS}) = -k_B T \ln\left(\frac{X_{SS}}{X_{SS}^{eq}}\right)^{X_P}\left(\frac{1-X_{SS}}{1-X_{SS}^{eq}}\right)^{1-X_P} \tag{C.6}$$

C.3 Méthode de variation des amas

La CVM ('*Cluster Variation Method*') est une correction du modèle régulier qui prend en compte l'ordre local au sein d'un ou de plusieurs amas maximaux et le néglige au-delà, supposant la solution d'amas maximaux parfaitement désordonnée. Dans le cas du système AlZr, ce raffinement du modèle se traduit par une énergie de la solution solide plus basse, les attractions et les répulsions entre les hétéroatomes et les homoatomes étant prises en compte. Le lecteur trouvera une description plus complète de cette technique et de ses applications dans [Finel, 1994; Finel and Tetot, 1996].

annexe D. Théorie classique de la germination sur le système aluminium-zirconium.

Cette annexe est un complément à l'étude entre la dynamique d'amas et la théorie classique de la germination sur le système fer-cuivre présentée dans le chapitre IV. Le système d'étude est l'alliage binaire AlZr. La température des recuits isothermes est, par défaut, de 450 °C. Cette annexe débute par une comparaison similaire à celle réalisée dans le chapitre IV puisque les énergies libres des amas F_n sont évaluées par la méthode n°2 (Eq. D.1) dont la similitude avec le modèle quasi-idéal (régulier dilué) a déjà été évoquée (Eq. D.3 à comparer avec Eq. D.2).

$$\begin{aligned} &F_1^{(2)} = 6\omega_2 \approx -k_B T \ln\left(X_{SS}^{eq}\right)^{1} \\ &\forall n \geq 2, F_n^{(2)} = S_n \sigma \end{aligned} \tag{D.1}$$

$$\Delta G_n^{id} = S_n\sigma + 4n\Delta G_V^{id} = S_n\sigma - 4nk_B T \ln\left(\left(\frac{X_{SS}}{X_{SS}^{eq}}\right)^{1/4}\left(\frac{1-X_{SS}}{1-X_{SS}^{eq}}\right)^{3/4}\right) \tag{D.2}$$

$$\Delta G_n^{gaz} = F_n - nF_1 - nk_B T \ln\left(X_1\right) \approx S_n\sigma - nk_B T \ln\left(\frac{X_1}{X_{SS}^{eq}}\right) \tag{D.3}$$

Une seconde partie étend la comparaison à un cas pour lequel il n'existe pas d'expression analytique des énergies libres. Elle montre qu'une évaluation numérique des grandeurs de la théorie classique donne également de bons résultats de comparaison.

---

[1] rappel : $\forall n, F_n = F_n^{(1)} + F_n^{(2)} = 12n\omega_1 + F_n^{(2)}$

D.1 Calcul de la force motrice à l'aide d'un modèle régulier dilué

Des simulations de dynamique d'amas à quantité de monomères constantes ont été réalisées sur le système AlZr afin de comparer les valeurs de courants stationnaires obtenues, à celles prédites par la théorie classique de la germination (Fig. D.1).

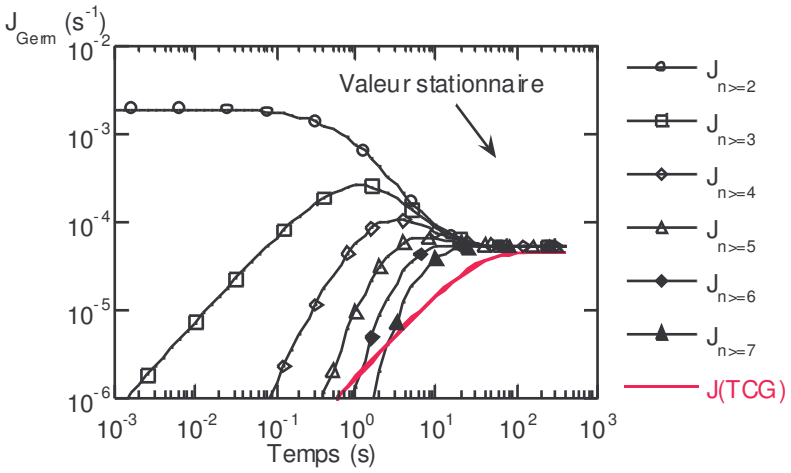


Fig. D.1 : évolution du courant de germination en dynamique d'amas calculé pour diverses tailles barrières[1] au cours du temps lors d'une simulation sur le système AlZr à 450°C à fraction de monomères constante égale à 0,7%.

Dans la théorie classique, le courant de germination est calculé pour la taille critique. Toutefois le choix de la taille barrière, utilisée pour définir le courant de germination en dynamique d'amas, n'a pas d'influence puisque le courant stationnaire est, par définition, identique quelle que soit la classe considérée, à partir du moment où celle-ci a atteint sa concentration d'équilibre stationnaire.

La figure D.2 montre que l'accord entre les deux modèles est de nouveau très bon quelques soient les températures ou les sursaturations considérées. Les temps d'incubation nécessaires à l'établissement de ce courant stationnaire en dynamique d'amas sont également très proches de ceux prédits par la théorie classique (Fig.

[1] Les courants de germination sont définis comme la dérivée par rapport au temps de la densité d'amas dont la taille est supérieure ou égale à une certaine taille barrière arbitraire.

D.1). En revanche, le chemin cinétique est très différent de celui prédit par la théorie classique. Les courants de germination, calculés pour les faibles tailles barrières, ont tendance à passer par un maximum avant d'atteindre leur valeur stationnaire. Ce phénomène, déjà observé pour le système fer-cuivre, s'explique par l'absence de réaction retour lorsque les classes commencent à se remplir. Le déséquilibre entre les classes vides et les classes remplies est suffisant pour que la vitesse de dissolution, liée au coefficient d'émission α_n d'une classe n donnée, soit négligeable devant sa vitesse de production, liée au coefficient d'absorption β_{n-1}.

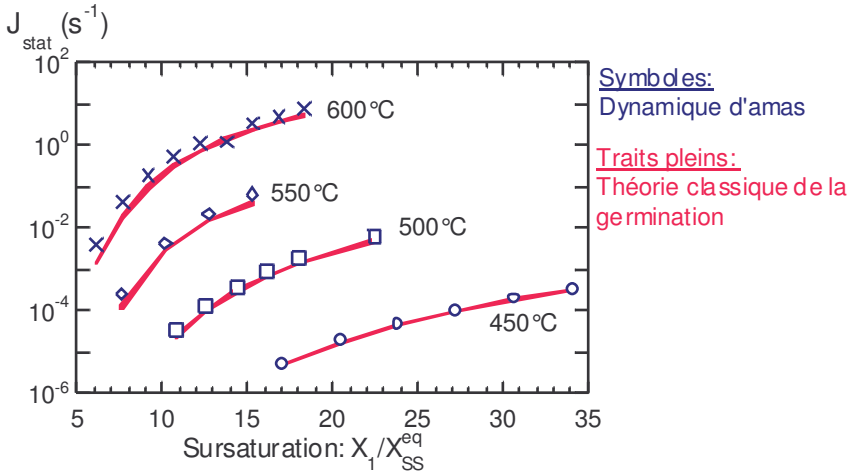


Fig. D.2 : évolution des courants de germination stationnaires avec la sursaturation à diverses températures pour le système AlZr.

L'accord sur les valeurs stationnaires est donc globalement bon mais des différences existent durant le régime transitoire. Comme il a été montré lors de la comparaison sur le système fer-cuivre dans le chapitre IV, cette différence de comportement engendre un désaccord entre MultiPreci, utilisant la théorie classique de la germination et les simulations de Monte Carlo ; désaccord qui n'est pas observé avec la dynamique d'amas.

D.2 Calcul de l'énergie libre des amas suivant la méthode n°1

La méthode n°1 de calcul des énergies libres des amas F_n évalue la fonction de partition des amas grâce à un algorithme de Monte Carlo. Il est possible d'ajuster un polynôme, dit d'approximation capillaire généralisée, sur ces énergies mais ces valeurs peuvent être utilisées telles quelles dans la théorie classique de la germination et la dynamique d'amas. Les formules analytiques de la théorie classique donnant la taille critique par exemple, basées sur une description macroscopique des énergies libres de formation ΔG_n des amas, ne sont plus valables. Il est cependant possible de calculer numériquement ces grandeurs nécessaires à l'établissement du flux stationnaire de germination : le coefficient d'émission pour la taille critique, le facteur de Zeldovich[1] et l'énergie libre de formation de l'amas critique.

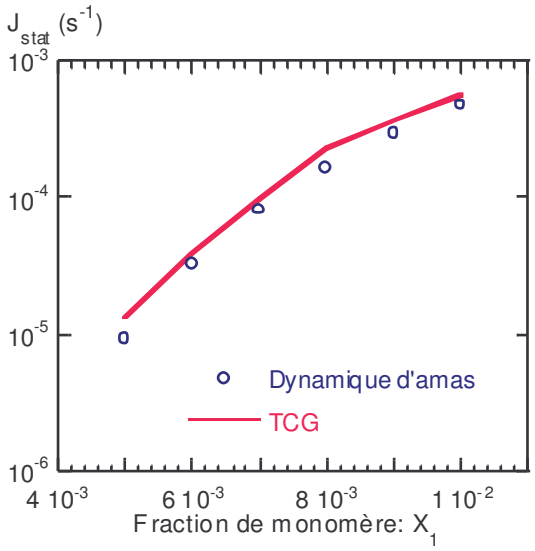


Fig. D.3 : évolution des courants stationnaires avec la concentration de monomères à 450°C pour le système AlZr.

Les valeurs de courants stationnaires obtenues en dynamique d'amas restent très proches des prédictions de la théorie classique (Fig. D.3) malgré une précision numérique relativement faible liée aux tailles critiques considérées variant entre 3 et 12 atomes de zirconium suivant la sursaturation considérée.

---

[1] Eq. III.37c : $Z = \sqrt{-\partial \Delta G_n / \partial n^2 \big|_{n*} / (2\pi k_B T)}$, le facteur de Zeldovich.

D.3 Conclusions

[Martin, 1978] a établi l'expression du courant de germination stationnaire à partir des équations de la dynamique d'amas. Les simulations réalisées viennent confirmer l'accord entre les deux techniques. Les simulations à quantité constante de monomères permettent d'atteindre les courants de germination stationnaire prédits par la théorie classique utilisant un modèle quasi-idéal couplé à l'approximation capillaire en $(n,n^{2/3})$.

Cette étude montre également qu'au cours de simulations classiques de recuit isotherme de dynamique d'amas, les distributions des fluctuations sont dans une sorte d'équilibre 'quasi-stationnaire' dont les concentrations suivent la loi de Boltzmann. Ce résultat montre l'intérêt des modèles intégrés dit macroscopiques dont la gestion de la germination repose essentiellement sur cette hypothèse de quasi-stationnarité et qui s'avère ici parfaitement justifiée.

annexe E. Du modèle de [Waite] au formalisme de croissance de MultiPreci.

Lorsque la diffusion du soluté devient l'étape limitante, les coefficients d'absorption et d'émission de la dynamique d'amas se simplifient (cf. §III.2 Les coefficients cinétiques et Eq. E.1a et b).

$$\forall n \geq 1, \beta_n^{diff} = \left[\frac{4\pi R_n D_1}{\Omega}\right] X_1 \tag{E.1a}$$

$$\forall n \geq 1, \alpha_{n+1}^{diff} = \left[\frac{4\pi R_n D_1}{\Omega}\right] \exp\left(\frac{F_{n+1} - F_n - F_1}{k_B T}\right) \tag{E.1b}$$

La différence β_n-α_n représente la fréquence nette d'atomes de soluté absorbés par un amas de taille n. En considérant des tailles suffisamment grandes, il est possible de l'identifier à β_n-α_{n+1} donnée par l'équation E.2.

$$\beta_n - \alpha_{n+1} = \left[4\pi R_n \frac{D_1}{\Omega}\right]\left(X_1 - \exp\left(\frac{F_{n+1} - F_n - F_1}{k_B T}\right)\right) \tag{E.2}$$

Lorsque la méthode n°2 est utilisée pour décrire les énergies libres F_n des amas de cuivre pur, alors celles-ci sont données par l'équation E.3.

$$\begin{aligned} &F_1 = 8\omega_1 \approx -k_B T \ln\left(X_{SS}^{Eq}\right) \\ &\forall n \geq 2, F_n = S_n \sigma \end{aligned} \tag{E.3}$$

L'équation E.2 peut alors se réécrire sous la forme E.4.

$$\begin{aligned} \beta_n - \alpha_{n+1} &= \left[4\pi R_n \frac{D_1}{\Omega}\right]\left(X_1 - X_{SS}^{Eq} \exp\left(\frac{(S_{n+1} - S_n)\sigma}{k_B T}\right)\right) \\ &\approx \left[4\pi R_n \frac{D_1}{\Omega}\right]\left(X_1 - X_{SS}^{Eq} \exp\left(\frac{2\Omega\sigma}{R_n k_B T}\right)\right) = \left[4\pi R_n \frac{D_1}{\Omega}\right]\left(X_1 - X_{SS}^{i}(R_n)\right) \end{aligned} \tag{E.4}$$

la forme approchée étant obtenue à l'aide d'un développement limité en n valable pour les tailles suffisamment grandes.

$X_{SS}^{i}(R)$ est la concentration d'équilibre à l'interface d'un précipité de taille R modifiée de l'effet de courbure de Gibbs-Thompson (Eq. E.5).

$$X_{SS}^{i}(R) = X_{SS}^{eq} \exp\left(\frac{2\Omega\sigma}{Rk_B T}\right) \tag{E.5}$$

L'équation E.6 donne le nombre d'atomes absorbés par un amas dont le rayon R augmente de dR durant un temps dt suivant le formalisme de croissance utilisé par MultiPreci. Cette quantité est donc égale à $(\beta_R-\alpha_R)dt$.

$$\begin{aligned}\Delta n &= 4\pi R^2 dR\left(X_P - X_{SS}^{i}(R)\right)/\Omega \\ &= (\beta_R - \alpha_R)dt\end{aligned} \tag{E.6}$$

En remplaçant la différence $(\beta_R-\alpha_R)$ par son expression dans l'équation E.4, nous déduisons une expression de l'évolution du rayon moyen (Eq. E.7a) quasiment identique à celle utilisée par MultiPreci (Eq. E.7b).

$$\frac{dR}{dt}^{DA} = \frac{D_1}{R}\frac{X_1 - X_{SS}^{i}(R)}{X_P - X_{SS}^{i}(R)} \tag{E.7a}$$

$$\frac{dR}{dt}^{Multi} = \frac{D_{SS}}{R}\frac{X_{SS} - X_{SS}^{i}(R)}{X_P - X_{SS}^{i}(R)} \tag{E.7b}$$

Lors des simulations réalisées au cours de ce travail, il n'a pas été fait de différence entre D_{SS}, le coefficient de diffusion du soluté en solution solide et D_1, le coefficient de diffusion du soluté solvaté dans un système à dilution infinie. Ces deux expressions sont donc parfaitement identiques lorsque la concentration de solution solide X_{SS} définie à l'aide d'un critère autocohérent par MultiPreci peut être assimilée aux seuls monomères.

A l'inverse, nous pouvons également écrire l'équation de croissance d'un précipité de rayon R sous une forme faisant intervenir les grandeurs utilisées en dynamique

d'amas (Eq. E.8). Cette forme peut être utilisée pour un algorithme mixte de dynamique d'amas et de MultiPreci.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\beta_R - \alpha_R}{4\pi R^2} \tag{E.8}$$