HAL
open science

Approche mult-échelle de la précipitation

Michel Perez

To cite this version:

Michel Perez. Approche mult-échelle de la précipitation. Mécanique [physics.med-ph]. INSA de Lyon, 2007. tel-00511311

HAL Id: tel-00511311

https://theses.hal.science/tel-00511311v1

Submitted on 24 Aug 2010

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

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

ÉCOLE DOCTORALE MATÉRIAUX DE LYON

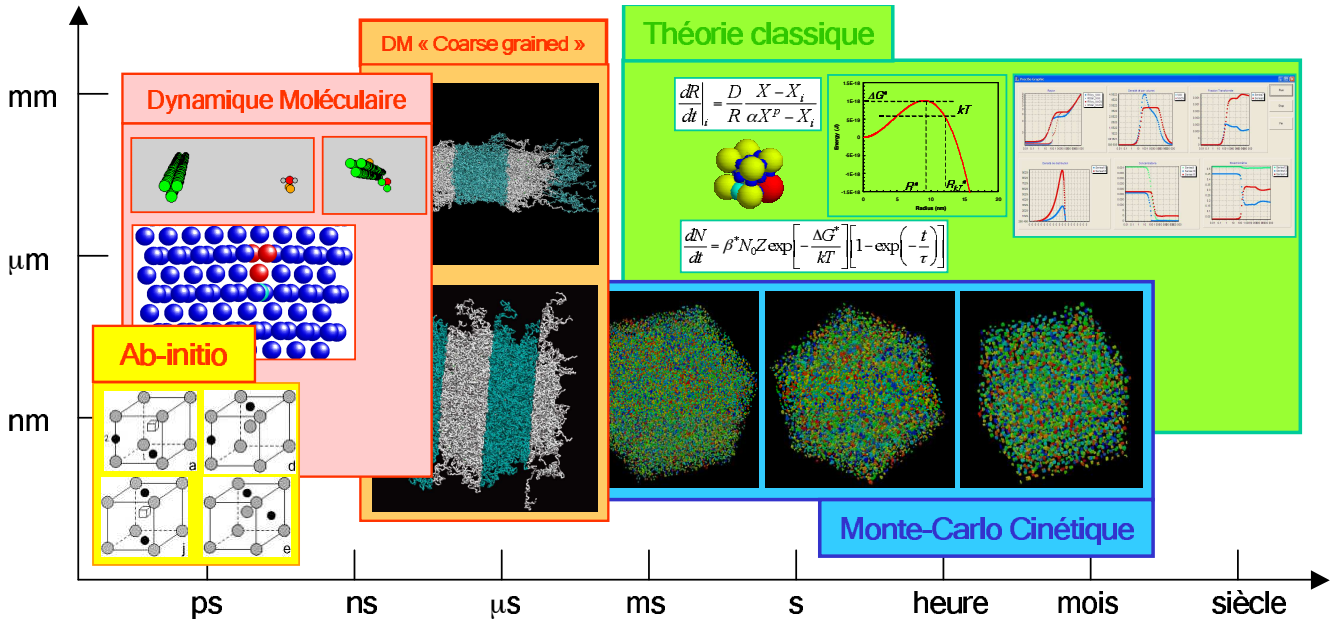
Université de Lyon

MÉMOIRE D'HABILITATION
A DIRIGER DES RECHERCHES

Approche multi-échelle de la précipitation

par

Michel Perez



Soutenance le 15 octobre 2007 devant le jury composé de :

Jean-Louis Barrat
Charlotte Becquart
Didier Blavette
Yves Bréchet
Jean-yves Buffière
Joël Courbon
Thierry Epicier
Elisabeth Gautier
Michel Suéry

Avertissement

Rédiger un mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherche (HDR) n'est pas un exercice classique. En effet, il n'existe pas de mode d'emploi, de norme, ni même de règle, écrite ou non...

J'aurai pu rédiger une deuxième thèse présentant tous les résultats obtenus depuis 10 ans, mais cela ne se fait plus depuis quelques dizaines d'années maintenant.

J'aurai pu, à l'inverse, agrafer quelques publications et rédiger une ou deux pages de liaison avec introduction et conclusion, mais cela aurait manqué de lisibilité, de pédagogie et de fil conducteur.

La principale question que je me suis posée était la suivante :

"Pour qui rédige-t-on un mémoire d'HDR ?"

A cette question trois réponses se sont imposées et ont donc guidé la façon d'organiser et de présenter ce manuscrit :

- **pour les rapporteurs et examinateurs :** *"L'habilitation à diriger des recherches sanctionne la reconnaissance du haut niveau du candidat, du caractère original de sa démarche dans un domaine de la science, de son aptitude à maîtriser une stratégie de recherche dans un domaine scientifique ou technique suffisamment large et de sa capacité à encadrer de jeunes chercheurs."* [1]. L'HDR est donc un diplôme tout à fait officiel pour lequel la loi prévoit : un manuscrit, des rapporteurs, des examinateurs et une soutenance. Le mémoire est donc un moyen, pour les rapporteurs et examinateurs, de juger de la qualité du travail effectué selon les critères définis ci dessus. C'est donc en premier lieu pour eux que ce mémoire est rédigé.
- **pour les jeunes chercheurs qui débutent dans le domaine :** Pour autant, rédiger un document d'une centaine de page qui ne sera lu que par une dizaine de personnes (loin de moi l'idée de mettre en cause la qualité de ces personnes !) ne serait pas excessivement efficace. Il m'a donc semblé tout naturel qu'un tel document puisse servir aussi à de jeunes chercheurs qui débutent dans le domaine. "Quelles sont les techniques expérimentales utilisées pour caractériser un état de précipitation ?", "Sur quelles bases thermodynamiques repose la théorie de la germination ?", "Que sont les méthodes de Monte-Carlo

1. Article 1er, arrêté du 5 juillet 1984

et de dynamique moléculaire ?”. Des réponses à ces questions pourront être trouvées à travers ce manuscrit.

– **pour soi :** S’arrêter aux deux points précédents aurait été totalement hypocrite : la force motrice principale qui a conduit à la rédaction de ce document est le plaisir. Plaisir de mettre noir sur blanc un ensemble de résultats, une stratégie, des perspectives,.. voire, pour certains points, plaisir de comprendre ce qui avait résisté jusque là. Écrire est le meilleur moyen pour avoir les idées claires ; rédiger un mémoire d’HDR permet d’avoir une vue d’ensemble synthétique sur une activité pour laquelle on a facilement tendance à garder “le nez dans le guidon”.

Le lecteur, ne pouvant faire partie des trois catégories cités plus haut (ni même de deux !), pourra parfois se demander si la présence de telle ou telle partie est justifiée, si la taille de ce mémoire n’est pas trop longue, si le ton est approprié,..

Dans la mesure du possible, j’ai essayé de rédiger un document qui puisse se lire à plusieurs niveaux : de la lecture rapide en retenant les titres et les points important en grisé, à la lecture approfondie, pour laquelle de nombreuses notes et figures de marge illustrent le propos.

Merci !

J'aimerais tout d'abord remercier chaleureusement les personnes qui m'ont fait découvrir la recherche, à commencer par Michel Morin, encadrant de Génie de mon Projet de Fin d'Étude, puis Michel Suéry et Yves Bréchet qui m'ont guidé pendant ma thèse dans les méandres de la lévitation et de la solidification.

Merci à Roger Fougères, artisan de mon recrutement au GEMPPM et à Alain Vincent qui m'a accueilli dans l'équipe. Ils ont tous deux grandement contribué au démarrage des mes activités de recherche au sein du groupe "Métaux et alliages". Merci à Jean-Yves Cavaillé pour son écoute et ses conseils.

J'aimerais surtout remercier Jean-Yves Buffière, Joël Courbon, Yves Bréchet, Michel Suéry, Thierry Epicier, Charlotte Becquart, Didier Blavette, Jean-Louis Barrat et Elisabeth Gautier, qui ont accepté d'être dans le jury de cette habilitation. Une mention toute particulière pour Didier Blavette, Jean-Louis Barrat et Elisabeth Gautier qui ont aussi eu la charge supplémentaire d'écrire un rapport sur le présent mémoire.

Merci à toute l'équipe du CPR (devenu GDR) "précipitation" pour les discussions animées sur la précipitation et à Philippe Maugis qui m'a introduit dans ce groupe.

Merci à Alexis Deschamps qui ne confond pas vitesse (à ski) et précipitation (au laboratoire). Un grand merci à Thierry Epicier qui m'a ouvert la porte de la partie expérimentale de la précipitation. Pour un modélisateur, cela n'a pas de prix ! Merci à Charlotte Becquart qui m'a accueilli dans le monde des simulations à l'échelle atomique. Merci à Luc Salvo et Rémy Dendievel : j'ai toujours envie de faire lever le pain ! Merci à Christophe Martin : quand tu veux pour un ski-séminaire...

Merci à tous les étudiants, doctorants et stagiaires post-doctoraux qui ont croisé ma route, et sans qui la science n'aurait pas avancé ! Merci à Christine pour avoir assuré ma formation de base en métallurgie ; à Aurélie qui ne voulait pas faire de thèse ; à Grégory avec qui nous avons (enfin) compris le deuxième principe de la thermodynamique ; à Agnès qui s'est perdue dans le microscope ; à Églantine pour nos discussions théologiques ; à Daniel, génial auteur de PreciSo (mais non ce n'est pas horriiible !) ; à Claire qui fit exploser les ampoules (sans mettre le feu au 502 !) ; à Fabien pour la leçon de yoga à 5 heures du matin ; à Sébastien compagnon de cordée dans l'ascension du pic de Snoek (8848 m).

Merci à tous ceux qui font que venir au travail est un plaisir : Henry, Dieu du LaTeX ; Éric, concurrent de Kiloutou ; Xavier, moniteur de fractionné ; Jean-Yves, notre chef vénéré qui sonne l'heure du café ; Arnaud, seul correcteur orthographique, grammatical ET mathématique au monde ; Damien, encore un peu de pain d'épice ? ; Catherine, ma directrice de conscience pour l'enseignement ; Alain et ses blagues toutes en finesse pour le petit déjeuner ; Jérôme qui m'accueillit au GEMPPM avant même que j'arrive ; Olivier, roi de l'atterrissage dans les ronces ; Nicolas, qui est capable de m'expliquer l'équation de Schrödinger en montant, en courant, les escaliers de la Croix Rousse ; Olivier qui cherche toujours le bug dans TPain...

Merci aux nombreux étudiants de la section Amérinsa, du département GMC et de la filière FAS qui m'ont tant apporté. Merci à Paul pour nos grandes envolées lyriques (!) qui se sont toutes déroulées dans un grand respect mutuel...

Merci à Viviane, grande ordinatrice du groupe métal, la personne la plus importante à bord après ~~Dieu~~ Jean-Yves.

Merci à papa pour les discussions passionnantes autour de ce manuscrit et pour tous les signes "moins" !

Merci à Bastien et "Charly" pour me montrer tous les jours que j'ai bien fait d'aller à Annot !

Enfin, merci à Elisabeth, tu as tout mon amour.

Table des matières

1 Introduction **9**
1.1 Dix ans de recherche et d'enseignement ! . . . 9
1.2 Organisation du mémoire . . . 11

2 Techniques expérimentales de caractérisation de la précipitation **13**
2.1 Le Pouvoir ThermoÉlectrique . . . 14
2.2 Solubilité du cuivre dans le fer : couplage PTE/SAXS . . . 18
2.3 Couplage PTE/MET : vieillissement de la martensite . . . 21
2.4 Précipitation dans les aciers microalliés : couplage MEB/MET/dissolution . . . 24
2.5 Caractérisation de la précipitation : conclusions et quelques perspectives . . . 30

3 Modélisation des cinétiques de précipitation **33**
3.1 Un peu d'histoire... . . . 33
3.2 Retour sur la théorie de la germination . . . 36
3.3 Précipitation simultanée de plusieurs phases. . . . 54
3.4 Modèle par classes de tailles de précipités . . . 56
3.5 PreciSo : un logiciel de simulation de la précipitation . . . 63
3.6 Vers la prédiction de la chimie des précipités ? . . . 67
3.7 Développement du modèle de précipitation . . . 77

4 Vers l'échelle atomique **81**
4.1 Coupler Monte-Carlo Cinétique et Dynamique Moléculaire . . . 82
4.2 Un petit tour du côté des polymères . . . 96
4.3 Modélisation à l'échelle atomique : perspectives . . . 105

5 Perspectives **107**
5.1 Recherche . . . 107
5.2 Enseignement . . . 112
5.3 Organisation de la recherche : avantages et limites de la logique de réseau . . . 115

A Curriculum Vitae **119**

B Liste de Publications **121**

C Glossaire à l'usage du chercheur... **125**

D Sélection de trois articles **127**

Introduction

1.1 Dix ans de recherche et d'enseignement !

J'ai effectué mon stage de Diplôme d'Etudes Approfondies au Groupe de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux en 1996. Sous l'aimable et très enrichissante direction de Michel Morin, j'ai découvert trois aspects de la recherche qui m'ont très vite passionnés : le montage d'une manipulation, l'interprétation/confrontation des résultats, et enfin la compréhention/modélisation des phénomènes observés... Durant ces dix dernières années, j'ai continué à me passionner pour ces trois facettes de la recherche.

J'ai démarré ma thèse au Génie Physique et Mécaniques des Matériaux en 1997 sur un sujet plutôt original : la lévitation des gouttes ! Plus précisément, la mesure de viscosité de divers liquides en lévitation sur film de gaz. Ce travail avait été initié et encadré par le duo Michel Suéry / Yves Bréchet. Il s'est déroulé dans des conditions quasi idéales : aussi bien du côté du laboratoire que de l'Institut National Polytechnique grâce auquel j'ai découvert l'activité d'enseignement. Ces trois années n'ont fait que renforcer ma motivation pour le métier d'enseignant-chercheur.

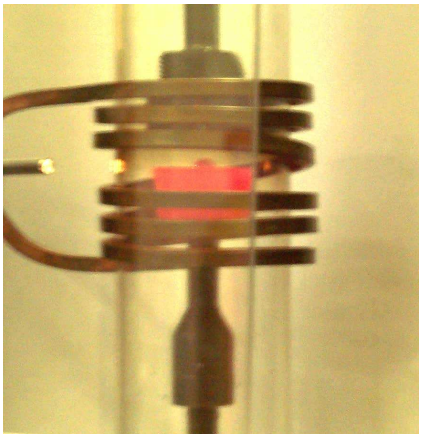


Figure 1.1: Dispositif de sustentation sur film de gaz. Le chauffage par induction permet de mesurer la viscosité de métaux liquides.

J'ai eu l'opportunité de démarrer au GEMPPM [1] en 2000, en temps qu'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche une activité totalement nouvelle pour moi : la modélisation de la précipitation. En effet, bien que de nombreuses études sur la précipitation avaient été réalisées dans ce laboratoire, notamment grâce au développement de techniques expérimentales de pointes (microscopie électronique, pouvoir thermoélectrique...), peu de place était faite à la modélisation des phénomènes observés.

La stratégie envisagée était d'implanter une approche développée au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgique par Alexis Deschamps et Yves Bréchet. Après quelques aller-retours à Grenoble et de passionnantes discussions, la première version de ce qui deviendra bientôt PreciSo, le logiciel de précipitation développé dans le cadre de la thèse de Daniel Acevedo, a permis de modéliser une cinétique de précipitation complexe mettant en jeu plusieurs phases stables et

1. Le GEMPPM s'intitule MATEIS depuis janvier 2007.

métastables.

J'ai ensuite été recruté comme Maître de Conférences en 2001 à l'INSA de Lyon, d'une part, pour développer la modélisation de la précipitation et, d'autre part, pour intégrer l'équipe d'enseignants de physique au Premier Cycle de l'INSA. Assurer 200 heures de cours/TD/TP dans des domaines relativement nouveaux (mécanique du point, physique des ondes, mesures physiques,...) a nécessité un énorme travail et a occupé une bonne partie de mes premières années d'enseignant-chercheur. Cependant — et c'est un avantage de ce métier— l'investissement en enseignement est très rapidement gratifiant : l'énergie dépensée à la préparation des cours est restituée "au centuple" quand le message passe auprès des étudiants !

Dans le même temps, au sein de l'équipe Métaux et Alliages du GEMPPM, j'ai participé, en parallèle, à deux types d'actions :

- à court terme, l'encadrement ou la participation à des travaux de recherches appliqués et expérimentaux en lien avec des problématiques industrielles : thèse de Chistine Sidoroff et DEA d'Aurélie Colin sur la précipitation de carbures dans les aciers à roulements (SNR), DEA d'Agnès Bogner sur la caractérisation de la précipitation de carbures de vanadium et le stage post-doctoral de Grégory Covarel sur la précipitation du cuivre dans un acier haute performances (ASCOMETAL) ;
- à plus long terme, la mise en place d'outils de modélisation de la précipitation grâce au développement d'un réseau de collaborations nationales et internationales, notamment grâce au Contrat de Programme de Recherche (CPR) "précipitation" du CNRS lancé en 2001.

L'idée sous-jacente à cette démarche était que l'aspect fondamental pourrait nourrir les possibilités d'application. Cette méthode a été fructueuse puisque la société ASCOMETAL nous a sollicité en 2003 pour démarrer une thèse dont un des buts était d'implanter un logiciel de modélisation de la précipitation dans leur centre de recherche.

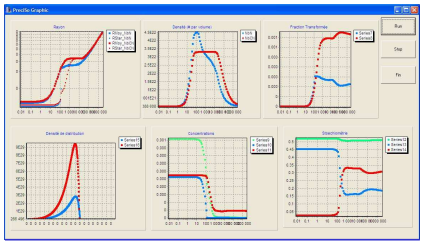


Figure 1.2: Saisie d'écran du logiciel PreciSo développé depuis mon arrivée au GEMPPM : les évolutions des différents paramètres de la simulation sont suivies en direct pendant l'exécution.

Au cours de ces dernières années, conjointement au travail d'encadrement de la thèse de Daniel Acevedo (ASCOMETAL), j'ai profité du cadre du CPR "Précipitation" pour poursuivre une collaboration avec Philippe Maugis et pour participer à la thèse d'Églantine Courtois sur la précipitation de carbo-nitrures dans la ferrite. Ainsi, au terme ce de CPR et de cette première thèse avec ASCOMETAL, j'ai identifié deux problématiques proches qui constituent actuellement des verrous scientifiques importants :

- la prise en compte de la chimie des précipités : par exemple, pourquoi le titane semble-t-il être lié à des structures de précipités de type cœur-coquille ? Comment expliquer les évolutions du rapport C/N dans les carbonitrures ?
- le rôle des contraintes dans les premiers stades de la précipitation : par exemple, comment expliquer la forme de plaquettes monoatomiques de certains précipités ? Les contraintes appliquées par la matrice peuvent-elles expliquer la non stœchiométrie de carbures de va-

nadium (VC_x) ?

La problématique de la chimie des précipités fait l'objet d'une nouvelle thèse avec ASCOMETAL qui démarre début 2007. Son but est de combiner la caractérisation chimique fine des précipités, grâce à la technique de spectroscopie de perte d'énergie, et la modélisation de cette chimie dans le cadre du logiciel de modélisation PreciSo.

En ce qui concerne le rôle des contraintes dans les premiers stades de la précipitation, un projet blanc financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) a démarré début 2007. Ce projet allie les potentialités du MATEIS (microscopie et modélisation mutli-échelle) à celles du LTPCM (diffusion aux petits angles), du Groupe de Physique des Matériaux (sonde atomique) et du Centre Interuniversitaire de Recherche sur les Matériaux (modélisation *ab-initio*).

Ces problématiques ont été amenées *via* des études expérimentales toujours plus fines, notamment grâce au développement des techniques de microscopie électronique dont la résolution spatiale permet actuellement d'atteindre l'échelle atomique. Il apparaît donc aujourd'hui nécessaire de développer des outils de modélisation ou de compréhension de la précipitation à l'échelle atomique.

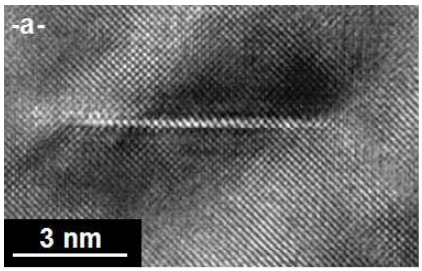


Figure 1.3: Plaquette monoatomique de nitrure de niobium. Les premiers stades de précipitation de ces nitrures sont assez mal compris. [1]

1.2 Organisation du mémoire

L'objectif de ce mémoire est plus de présenter une démarche que de présenter des résultats. Le lecteur pourra trouver le détail des résultats dans les publications qui sont listées à l'annexe B.

Ce mémoire se divise en trois grandes parties :

- Le développement, l'utilisation ou la validation de techniques expérimentales originales, objet du chapitre 2.
- La présentation du logiciel PreciSo et de ses fondements thermodynamiques avec une ouverture sur la modélisation de la chimie des précipités sera détaillée au chapitre 3.
- Le développement de nouvelles techniques de modélisation à l'échelle atomique sera présenté au chapitre 4.

1. Courtois (E.), *Etude de la précipitation des carbures et des carbonitrures de niobium dans la ferrite par microscopie électronique en transmission et techniques associées.* Thèse de doctorat, INSA-Lyon, 2005

Techniques expérimentales de caractérisation de la précipitation

Pour caractériser un état de précipitation, il faut connaître (i) la nature (cristallographie, chimie, morphologie), et, (ii) la distribution de taille et la fraction volumique des précipités. Les précipités peuvent avoir une très large gamme de taille (de l'ordre de la fraction de nanomètre au micromètre) qui rend la caractérisation difficile.

A l'heure actuelle, aucune technique expérimentale ne permet à elle seule de déterminer avec précision ces deux types d'information. En effet, la nature des précipités est une donnée locale, alors que la distribution de taille et la fraction volumique sont plus facilement accessibles par des mesures globales.

D'un point de vue local, la technique la plus couramment utilisée est la microscopie électronique. Outre la Microscopie Électronique en Transmission (MET) "classique" et l'analyse des clichés de diffraction utilisées depuis plus de 70 ans, plusieurs techniques associées ont effectué des progrès récents spectaculaires :

- la Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR) permet d'observer les premiers stades de la précipitation qui sont à l'heure actuelle assez mal connus
- la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) avec pointe à effet de champ (FEG) permet d'atteindre la résolution nanométrique qui manquait à la MEB classique ;
- la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) donne accès à la chimie locale des précipités et permet d'observer par exemple des gradients de concentration à l'intérieur des précipités ;
- les progrès dans les détecteurs "grands angles" ont permis de développer le champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) qui donne un contraste lié au numéro atomique de l'espèce observée ("Z contrasté").

Une autre technique locale en plein essor est la sonde atomique tomographique (TAP) qui donne accès à la nature et à la position des atomes.

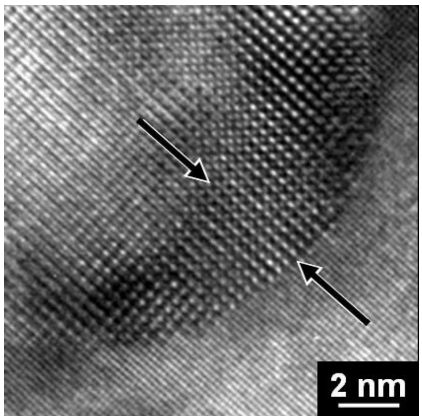


Figure 2.1: Image MET haute résolution d'un précipité de $Al_3Zr_xSc_{1-x}$ qui met en évidence l'enrichissement en Zr de la coquille du précipité (tiré de Cloué *et al*[1].)

1. Clouet (E.), Laé (L.), Epicier (T.) *et al.*, « Complex precipitation pathways in multi-component alloys », *Nature Materials*, vol. 5, 2006, p. 482–488

La zone analysée de quelques dizaines de milliers de nm^3 permet l'analyse d'un ou plusieurs précipités.

L'inconvénient de ces techniques locales est la difficulté à obtenir des informations globales à cause de la très petite taille du volume ou de la surface analysé. Elles nécessitent donc un traitement statistique lourd pour atteindre par exemple la distribution de taille des précipités et ne permettent souvent pas de mesurer une fraction volumique.

C'est pourquoi, en parallèle, il est important de disposer de techniques de caractérisation globales qui donnent une moyenne sur un très grand volume analysé.

Si l'on connaît la chimie des précipités, des approches macroscopiques, comme par exemple, la dissolution électrolytique de la matrice [2] couplée à la spectrométrie à plasma permettent d'obtenir assez précisément la fraction de phase précipitée. D'autres techniques globales comme la résistivité, le bruit Barkhausen ou le pouvoir thermoélectrique (PTE) permettent d'avoir accès à la quantité de soluté dans la solution solide.

Enfin, les progrès récents dans les sources de rayonnement X ou neutron ont permis d'utiliser la diffusion aux petits angle pour caractériser de façon simultanée la fraction volumique et la taille caractéristique d'une population de précipités. Un des points forts de cette technique est qu'elle peut être utilisée *in situ* au cours du traitement.

Pour caractériser du mieux possible un état de précipitation, il est donc nécessaire de confronter plusieurs techniques expérimentales pour en combiner les avantages. Par la suite, trois exemples de couplage de techniques globales et locales seront présentées.

Commençons par une rapide présentation du pouvoir thermoélectrique, technique relativement peu utilisée dans le domaine de la métallurgie qui mériterait d'être mieux connue, ne serait-ce que pour mieux appréhender ses avantages mais aussi ses limites.

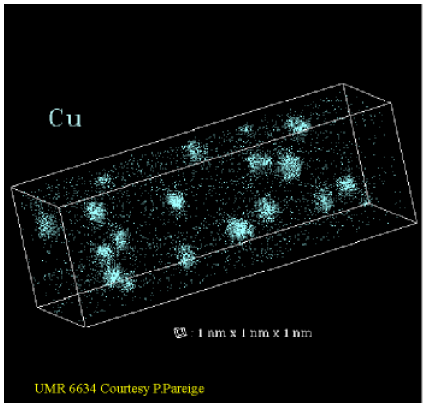


Figure 2.2: Image reconstituée en sonde atomique tomographique montrant des précipités de cuivre dans le fer (image : P. Pareige)

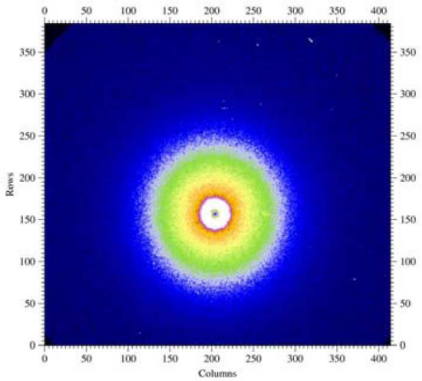


Figure 2.3: Figure de diffusion centrale d'un alliage Fe-Cu vieilli 30h à 500°C (thèse F. Perrard [3])

2.1 Le Pouvoir ThermoÉlectrique

Le Pouvoir ThermoÉlectrique (PTE) est l'une des techniques expérimentales de pointe du laboratoire MATEIS. Elle a été implantée au laboratoire à la fin des années 1970 sous l'impulsion de René Borelly dans le cadre de la thèse d'État de Jean-Marc Pelletier [4] pour des alliages à base de cuivre. Cette technique s'est, par la suite, largement développée et a été utilisée pour étudier la précipitation dans de nombreux types d'alliages.

2. Cette technique n'est exploitable que si l'électrolyte dissout la matrice sans attaquer les précipités.

3. Perrard (F.), *Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone.* Thèse de doctorat, INP Grenoble, 2004

4. Pelletier (J.-M.), *Pouvoir thermoélectrique d'alliages à base de cuivre et d'aluminium: étude des solutions solides et rôle de la précipitation d'une seconde phase.* Thèse de doctorat, INSA Lyon, 1980

2.1.1 Principe

Le principe de la mesure de pouvoir thermoélectrique est très simple : on mesure la différence de potentiel électrostatique ΔV aux bornes d'un circuit ouvert constitué d'un couple de métaux différents (l'échantillon, noté B et les blocs du dispositif, notés A), dont les jonctions sont portées à des températures différentes de ΔT. Le PTE est le rapport entre les différences de potentiel et de température :

$$S_B - S_A = S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{2.1}$$

S_{AB} est le pouvoir thermoélectrique relatif de B par rapport à A. Il est généralement exprimé en nV/K. La variation de PTE, notée ΔS, est souvent définie, lors d'un revenu, comme la différence entre le PTE mesuré à un instant donné et le PTE avant le revenu : $\Delta S = S_{AB|_t} - S_{AB|_0}$.

Le pouvoir thermoélectrique est une grandeur physique sensible à l'état microstructural des métaux et alliages. En particulier, les éléments en solution solide, les défauts cristallins, tels que les dislocations, et la nature des phases en présence influencent fortement le pouvoir thermoélectrique d'un métal. Cette très grande sensibilité est un atout par rapport à d'autres techniques comme la résistivité ou la calorimétrie différentielle, mais complique parfois l'interprétation des résultats quand plusieurs paramètres évoluent simultanément. Il est donc nécessaire de bien identifier les différents paramètres qui peuvent influencer le PTE.

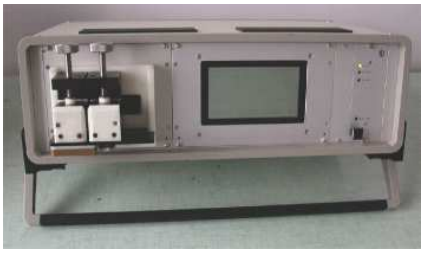


Figure 2.4: Photographie d'un dispositif de mesure de PTE conçu, réalisé à l'INSA et commercialisé par Techlab [5].

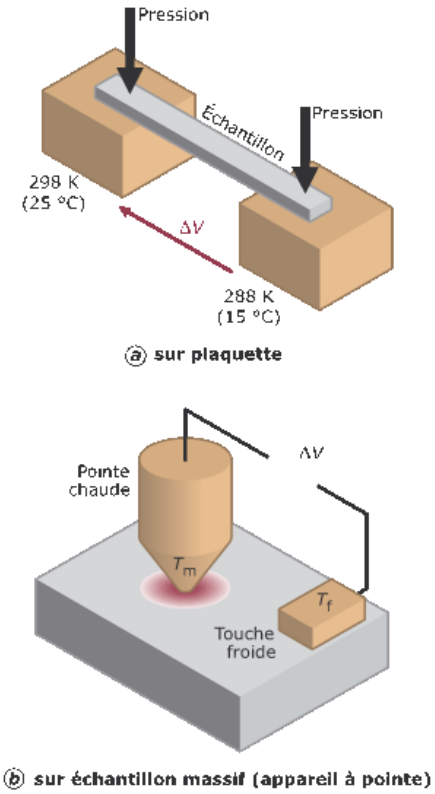


Figure 2.5: Principe de la mesure de pouvoir thermoélectrique (tiré de : Technique de l'Ingénieur [6].)

2.1.2 Paramètres influençant le PTE

Nature du matériau : Le PTE étant lié à la surface de Fermi des matériaux conducteurs, il dépend essentiellement de la nature des atomes constituant le matériau, ainsi que de leur cristallographie.

Phases en présence : Si l'on peut mesurer le PTE d'un matériau A et celui d'un matériau B, qu'en est-il d'un matériau composite formé d'un mélange de A et B ? Cette question a fait l'objet d'une thèse récemment soutenue au laboratoire MATEIS [7] qui a montré qu'un maillage adapté permet par une technique de type "différences finies" de prédire correctement le PTE du composite. Dans le cas de la précipitation, il est souvent possible de négliger l'effet d'une phase sur le PTE : (1) si la fraction volumique de cette phase est négligeable (sauf dans le cas de précipités cohérents, où le champ de contrainte créé par les précipités a un effet important) ; (2) si la résistivité de cette phase est très grande devant celle des autres phases.

5. *http://www.techlab.fr/htm/PTE.htm*

6. Kleber (X.), Merlin (J.) et Massardier (V.), « La mesure du pouvoir thermoélectrique : une technique originale de -contrôle des alliages métalliques », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. RE39, 2005, p. 1–9

7. Simonet (L.), *Effet des hétérogénéités sur le Pouvoir Thermoélectrique de l'acier de cuve.* Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2006

Température : Le pouvoir thermoélectrique total S_B d'un métal pur B résulte de deux contributions [8] :(1) S_d^*, composante diffusionnelle résultant de l'effet de la température sur les électrons de conduction (directement proportionnelle à la température) ; (2)S_g^*, composante de "réseau" du PTE (due aux interactions électrons-phonons). La distribution des électrons est ainsi altérée par le mouvement des phonons. Elle est donc proportionnelle à T^3 à basse température et décroît en $1/T$ à plus haute température.

Défauts cristallins : Les défauts cristallins présents dans une structure modifient la conduction des électrons et la propagation des phonons. Ils ont donc une influence sur le PTE.

Dislocations : Dans les matrices de Fer α, l'augmentation de la densité de dislocations (écrouissage) diminue le PTE, alors que la diminution de la densité de dislocations (restauration et la recristallisation) tend à l'augmenter.

Atomes de soluté : Les éléments en solution solide (interstitiels ou substitutionnels) influencent sensiblement le PTE. Selon leur nature, ils augmentent ou diminuent la composante diffusionnelle. En tout état de cause, cette sensibilité du PTE se révèle très utile pour suivre l'évolution des éléments en solution solide au cours du revenu, et notamment leur précipitation ou ségrégation. Les coefficient d'influence de nombreux atomes de soluté ont été déterminés au cours du travail de thèse de Marc Houzé [9].

Variation du PTE avec la concentration en atomes de soluté : loi de Gorter-Nordheim

A une température de mesure donnée, pour des alliages dilués, la modification de la composante diffusionnelle du PTE, due à plusieurs éléments en solution solide, est donnée par la loi de Gorter-Nordheim :

$$\rho S = \sum_i \rho_i S_i \tag{2.2}$$

$\rho = \rho_0 + \sum \rho_i$ est la résistivité du matériau étudié et ρ_0 la résistivité du matériau libre de tout élément en solution. En utilisant la règle de Matthiessen ($\rho_i = \alpha_i c_i$ où c_i est la concentration de l'élément i), on peut exprimer le PTE par :

$$S = \frac{\sum_i \alpha_i c_i S_i}{\rho_0 + \sum_i \alpha_i c_i} \tag{2.3}$$

Pour les faibles concentrations, le PTE varie linéairement avec la concentration :

$$S = \sum_i \frac{\alpha_i S_i}{\rho_0} c_i \tag{2.4}$$

2.1.3 Le PTE a-t-il un avenir ?

Le pouvoir thermoélectrique, comme moyen de caractérisation microstructural, est un outil extrêmement puissant et facile à utiliser. Il a montré son efficacité dans de nombreux cas (solubilité du carbone dans le fer [10], dosage de l'azote dans des aciers calmés à l'aluminium [11], caractérisation des interactions carbone/substitutionnel [12], vieillissement des aciers ULC [13]...).

Néanmoins, malgré ces développements très encourageants, la communauté scientifique se heurte à l'heure actuelle à la difficulté de compréhension de certains résultats. L'origine de ces difficultés est liée à

8. Blatt (F. J.), Schroeder (P. A.), Foiles (C. L.) et Greig (D.), *Thermoelectric power of metals*. Plenum press, New York and London, 1976

9. Houze (M.), *Influence des traitements thermiques sur le Pouvoir Thermoélectrique des aciers de cuve: Effet des évolutions microstructurales des zones fortement ségrégées.* Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2002

10. Lavaire (N.), Merlin (J.) et Sardoy (V.), « Study of ageing in strained ultra and extra low carbon steels by thermoelectric power measurement », *Scripta Mater.*, vol. 44, 2001, p. 553–559

11. Guetaz (V.), *Caractérisation de l'état d'engagement de l'azote au cours du process de transformation d'aciers calmés à l'aluminium - Conséquences sur les propriétés d'emboutassibilité après recuit continu.* Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2002

12. Massardier (V.), Lepatezour (E.), Soler (L.) et Merlin (J.), « Mn-C interaction in Fe-C-Mn steels: study by thermoelectric power and internal friction », *Met. Trans A*, vol. 36A, 2005, p. 1745–1755

13. Lavaire (N.), *Etude des phénomènes à l'origine du vieillissement des aciers pour emballage à Ultra Bas Carbone (ULC) : Apport du Pouvoir ThermoElectrique à la caractérisation des états microstructuraux.* Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2001

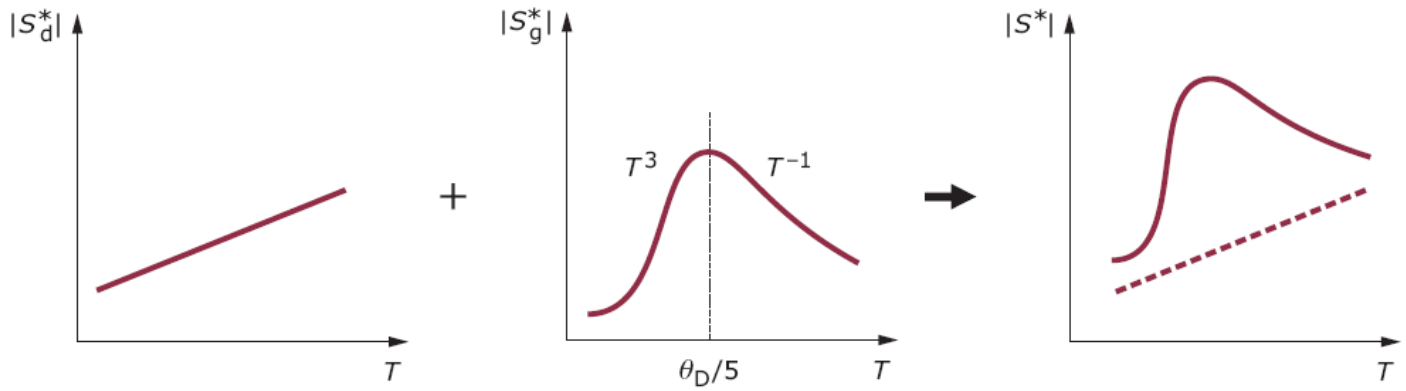


Figure 2.6: Allure schématique de la variation des composantes de diffusion S_d^* et de réseau S_g^* en fonction de la température. Le maximum de la composante de réseau se situe au cinquième de la température de Debye.

l'existence et à la combinaison de différents mécanismes responsable du PTE : composante de diffusion (S_d^*) et de réseau (S_g^*). En général, les mesures de pouvoir thermoélectrique sont effectuées à la température ambiante, où l'effet de la composante de phonon peut être négligée pour certains matériaux. Ceci est particulièrement vrai pour les alliages d'aluminium. Dans le cas des métaux de transitions tel que les alliages de Fer, la situation est plus compliquée et une déconvolution de l'effet des phonons de l'effet des électrons n'est pas aussi aisée. Il apparaît donc judicieux de travailler à différentes températures afin de déconvoluer les différents mécanismes actifs à la température ambiante, et ainsi de mieux comprendre les variations observées.

C'est dans cet esprit que nous avions déposé, avec Xavier Kleber et Patrice Chantrenne du Centre de Thermique de Lyon (UMR CNRS 5008), auprès de l'INSA, un Bonus Qualité Recherche (BQR). Ce projet ayant été accepté, il a débouché (i) sur la mise au point d'un appareillage de mesure couplée de PTE et de conductivité thermique pour des température allant de 10 à 400 K, et (ii) sur le financement d'une thèse (allocation ministérielle) en cours dont le but est d'étudier l'effet des contraintes et de la température sur le PTE de différents alliages.

Rappelons que la théorie à la base du PTE ("physique/électronique du solide") est à construire. Dans un futur proche, il serait très intéressant de développer une modélisation atomique (de type dynamique moléculaire) qui permettrait, au moins pour les basses températures, de mieux comprendre la composante de réseau. Dans un deuxième temps, il faudrait introduire les interactions électrons/phonons (compétences de physicien du solide) pour prendre en compte la composante de diffusion et ainsi mieux comprendre l'influence de différents défauts sur le PTE.

2.2 Solubilité du cuivre dans le fer : couplage PTE/SAXS

Pour plus de détails, le lecteur pourra se rapporter à l'article noté [I] dans l'annexe B et détaillé à l'annexe D.

Au cours du stage post-doctoral de Grégory Covarel, nous avons étudié la précipitation du cuivre dans une nuance industrielle (Contrat ASCOMETAL) et nous avons initié une étude plus fondamentale sur la caractérisation de la précipitation du cuivre dans le fer pur (alliage binaire modèle) par la mesure du pouvoir thermoélectrique. En effet, travailler sur un alliage modèle permet de s'assurer que seule la composition en soluté de la solution solide va varier au cours de la précipitation. C'est donc un cas "idéal" pour mener un suivi de précipitation par PTE. Après avoir mesuré le coefficient d'influence du cuivre sur le PTE du fer pur, nous avons comparé les cinétiques de précipitation suivies en PTE et par la technique de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), réalisées au cours de la thèse de Fabien Perrard[14] au LTPCM. Ces cinétiques ont permis de proposer une valeur de la limite de solubilité du cuivre dans le fer dans un domaine de température où très peu de données existaient. Cette limite de solubilité a même été confirmée par une mesure à la sonde atomique tomographique. Cette étude va être brièvement présentée par la suite.

2.2.1 La précipitation du cuivre

Les alliages binaires fer-cuivre ont été énormément étudiés au cours des 50 dernières années car le cuivre est un excellent candidat pour le durcissement structural de quantité d'alliages industriels : aciers TRIP, HSLA, aciers de cuves de réacteur...

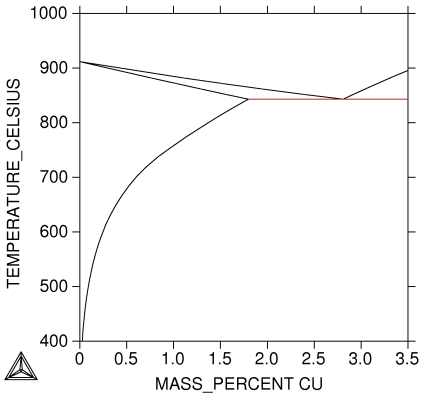


Figure 2.7: Diagramme de phases fer-cuivre. Contrairement à ce que ce diagramme pourrait laisser penser, la limite de solubilité du cuivre dans le fer n'est pas bien connue pour des températures inférieures à 600°C.

Paradoxalement, c'est précisément dans le domaine de température dans lequel on fait habituellement précipiter le cuivre (nez de précipitation entre 550°C et 600°C) que l'on dispose de très peu de données expérimentales sur sa limite de solubilité dans le fer. Celles qui sont disponibles dans la littérature sont des extrapolations (le plus souvent fausses) de mesures effectuées à plus haute température. En effet, les limites de solubilité sont déterminées généralement par des techniques macroscopiques comme la méthode du couple de diffusion dans laquelle on met en contact intime du fer et du cuivre et on attend l'équilibre thermodynamique avant de mesurer la quantité de cuivre dans le fer. Ces méthodes, très pratiques pour des températures supérieures à 700°C sont impossibles à réaliser en dessous de 600°C car l'équilibre macroscopique est trop long à atteindre.

Pour surmonter cette difficulté, nous avons réalisé un revenu à partir d'une solution solide sursaturée d'un alliage Fe-1.4wt%Cu qui conduit à une précipitation très fine du cuivre (quelques nanomètres) et donc des champs de diffusion dont l'échelle caractéristique permet d'atteindre l'équilibre dans des temps raisonnables (quelques mois). A ces tailles, il devient nécessaire de prendre en compte l'effet de Gibbs-Thomson (voir section 3.2.7 du chapitre 3).

14. Perrard (F.), *Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone.* Thèse de doctorat, INP Grenoble, 2004

2.2.2 Calibration du PTE

Avant d'utiliser le PTE pour mesurer la solubilité du cuivre dans le fer, il a été nécessaire de s'assurer de la validité de la loi de Gorter-Nordheim (équation (2.2)) et de mesurer le coefficient d'influence S_{Cu} du cuivre sur le PTE du fer. Pour cela, un deuxième alliage a été utilisé (Fe-0.8wt%Cu). La droite de calibration donnée à la figure 2.8 montre que l'on peut raisonnablement utiliser la loi de Gorter-Nordheim pour estimer la teneur en soluté de la solution solide de cuivre dans le fer. Cette calibration permet d'estimer le coefficient d'influence $S_{\mathrm{Cu}} = 23.4$ nV/K connaissant la résistivité spécifique du cuivre $\alpha_{\mathrm{Cu}} = 3.9\ \mu\Omega.\mathrm{cm/wt\%}$.

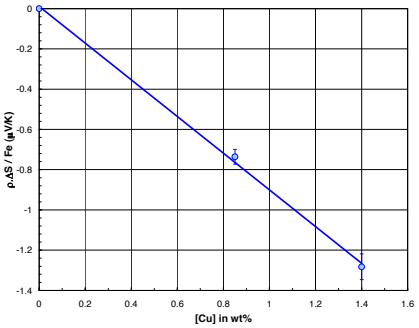


Figure 2.8: La droite de calibration $\rho\Delta S = f([\mathrm{Cu}])$ montre que l'on peut utiliser la loi de Gorter-Nordheim pour estimer la teneur en cuivre de la solution solide.

2.2.3 Résultats

Une série de revenus à des températures allant de 450°C à 700°C a été réalisée et suivie en PTE (figure 2.9). Pour les températures supérieures à 500°C, il a été possible de suivre la cinétique de précipitation jusqu'à la fin (stabilisation du PTE). Trois informations importantes peuvent être tirées de ces cinétiques : (i) l'évolution sigmoïdale des courbes de PTE renseigne sur **la cinétique** à laquelle la précipitation se déroule ; (ii) le niveau final de PTE est directement lié à la teneur en soluté de la solution solide en fin de précipitation et permet donc d'estimer **la limite de solubilité** ; (iii) à partir de l'évolution de la teneur en soluté de la solution solide, on peut facilement estimer **la fraction volumique précipitée**.

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permet également de suivre la cinétique de précipitation et d'accéder à la fraction volumique précipitée. Cette technique donne aussi accès à l'évolution du rayon moyen des précipités au cours du traitement. Pour plus de détails sur la diffusion aux petits angles, on pourra se rapporter à la thèse de Fabien Perrard ou au mémoire d'HDR d'Alexis Deschamps [15]. Sur la figure 2.10 on observe un très bon accord entre les valeurs de fraction transformée (fraction volumique précipitée normalisée à 1) données par le PTE et par la diffusion des rayons X.

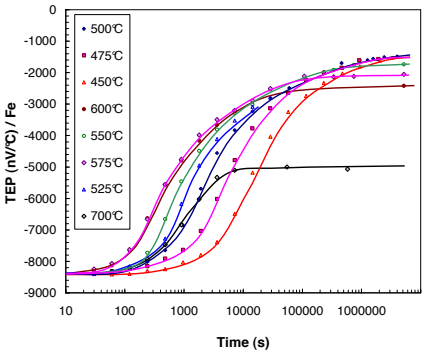


Figure 2.9: Cinétiques de précipitation du cuivre dans le fer suivies par mesure de pouvoir thermoélectrique.

A partir de la valeur de PTE en fin de cinétique de précipitation on peut tracer l'évolution de la limite de solubilité du cuivre dans le fer pour des températures allant de 500°C à 600°C (figure 2.12). Ces valeurs doivent être corrigées de l'effet de Gibbs-Thomson qui modifie la solubilité d'un élément quand le rayon R des précipités en équilibre avec la solution solide est petit :

$$X_{\mathrm{Cu}}(R) = X_{\mathrm{Cu}}(\infty) \exp\left[\frac{2\gamma v_{at}}{R k_B T}\right] \tag{2.5}$$

15. Deschamps (A.), *Précipitation durcissante dans les matériaux de structure.* Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches - INPG, 2003

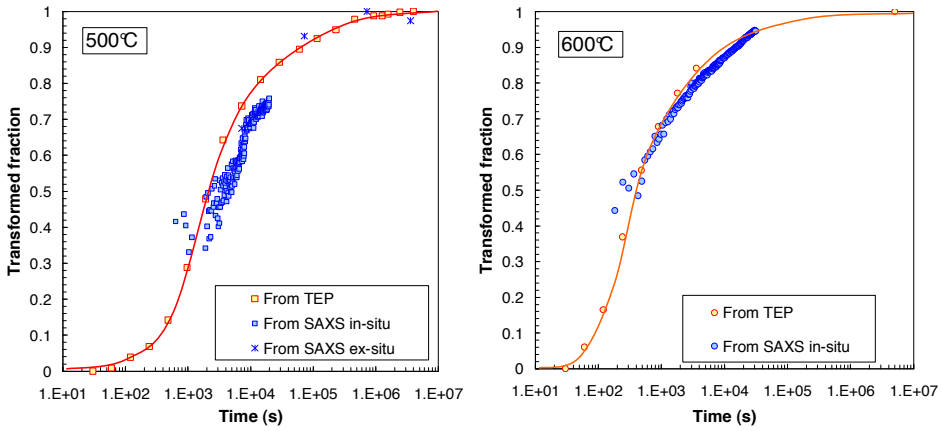


Figure 2.10: Évolution de la fraction transformée (fraction volumique précipitée normalisée à 1) à 500°C (gauche) et 600°C (droite). Le pouvoir thermoélectrique et la diffusion des rayons X (SAXS) *in situ* sont en excellent accord.

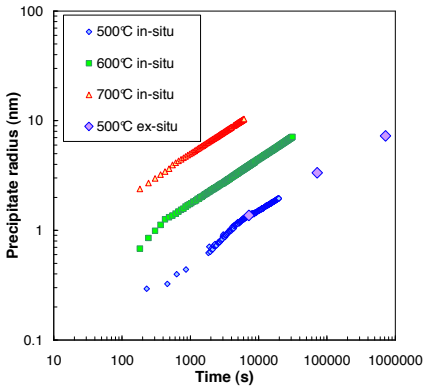


Figure 2.11: Évolution du rayon moyen des précipités mesuré *in situ* par diffusion des rayons X aux petits angles.

Le rayon des précipités a été mesuré par SAXS *in situ* (figure 2.11). On remarque que même pour les temps longs, le rayon moyen des précipités est suffisamment petit pour modifier la valeur de la limite de solubilité : celle ci est augmentée de 6% à 500°C et de 1% à 700°C.

Même après correction des effets de Gibbs-Thomson, le PTE donne des valeurs de limite de solubilité qui sont plus élevées que la plupart des données disponibles dans la littérature. Cette tendance a été confirmée à 500°C par une mesure à la sonde atomique qui donne une valeur en très bon accord avec le PTE. Cette différence n'est pas surprenante car les résultats de la littérature ne sont que des extrapolations de mesures réalisées à des températures supérieures à 700°C. Le comportement complexe de la matrice ferritique dans le domaine 500°C-700°C expliquerait certainement cette différence entre extrapolations et mesures.

2.2.4 Conclusion

Le pouvoir thermoélectrique et la diffusion aux petits angles se sont avérées être deux techniques tout à fait complémentaires : alors que la diffusion donne des résultats sur les précipités (fraction transformée et rayons moyens) le PTE caractérise précisément la teneur en soluté de la solution solide.

Ces grandeurs sont évidemment liées et le très bon accord observé sur la cinétique de précipitation du cuivre dans le fer valide les deux techniques. La mesure de la limite de solubilité du cuivre dans le fer est un bel exemple de couplage de ces deux techniques car la solubilité donnée par le PTE en fin de cinétique de précipitation doit être modifiée pour prendre en compte la courbure des précipités, qui elle, est mesurée par la diffusion aux petits

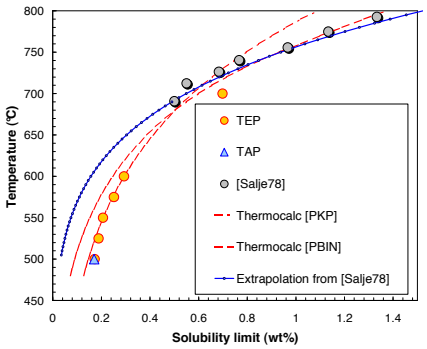


Figure 2.12: Limite de solubilité du cuivre dans le fer mesurée par PTE. Les valeurs trouvées sont en désaccord avec les extrapolation habituellement utilisées dans la littérature [16].

16. Salje (G.) et Feller-Kniepmeier (M.), « The diffusion and solubility of iron in copper », *J. Appl. Phys.*, vol. 49, 1978, p. 229–232

angles.

La manipulation de diffusion aux petits angles est installée et développée au LTPCM à Grenoble. C'est une grande chance que nous avons dans la région Rhône-Alpes de pouvoir s'appuyer sur un réseau de collaborations au sein de la fédération "FédéRAMS" (CNRS FR2145) pour développer la complémentarité des approches expérimentales. L'étude que nous avons menée avec Alexis Deschamps sur la limite de solubilité du cuivre dans le fer en est un bel exemple.

2.3 Couplage PTE/MET : vieillissement de la martensite

Dans le cadre de la thèse de Christine Sidoroff, nous avons utilisé le pouvoir thermoélectrique pour tenter d'obtenir des informations quantitatives sur les évolutions des différents stades de vieillissement d'un acier martensitique 100Cr6. Bien que les différents stades de vieillissement de la martensite soient relativement bien connus, très peu de données (fraction des différentes phases, composition en carbone de la martensite) ou de modèles quantitatifs ont été proposés.

Le but de cette étude était de fournir des données d'entrée à un modèle mécanique de type "homogénéisation" capable de prévoir l'évolution dimensionnelle de l'acier.

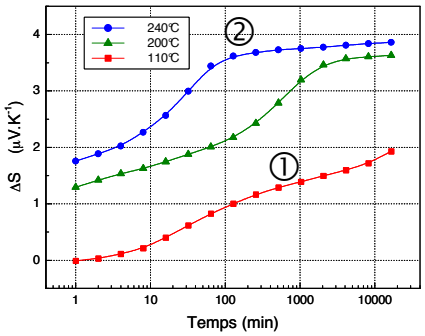


Figure 2.13: Vieillissement d'un acier martensitique 100Cr6 caractérisée par le pouvoir thermoélectrique. On observe deux évolutions sigmoïdales qui semblent convoluées avec une évolution linéaire.

2.3.1 Vieillissement de la martensite

Les aciers martensitiques présentent une dureté très élevée qui est utilisée notamment dans le cas des roulements. Par contre, leur structure fortement métastable aura tendance à évoluer en cours d'utilisation, même après un revenu. Après la trempe, l'acier martensitique a une microstructure fortement perturbée due à la mauvaise accommodation des différentes variantes de martensite. Plusieurs paramètres vont contribuer à l'évolution de la structure martensitique : (i) le carbone va avoir tendance à précipiter ; (ii) la densité de dislocations va diminuer ; (iii) la structure très fine des "grains" va progressivement grossir.

Le chemin cinétique conduisant à l'obtention d'un équilibre stable est assez compliqué et dépend bien évidemment de la température de revenu. Pour simplifier, imaginons un revenu à l'ambiante d'une durée infinie. Différent stades seraient alors observés : (0) le carbone est piégé par les dislocations ; (1) le carbone précipite sous une forme métastable appelée ϵ' ; (2) et (3) l'éventuelle austénite résiduelle se déstabilise simultanément à la précipitation de la cémentite ; (4) les joints de grains de réorganisent pour arriver à une structure plus grossière. Simultanément à ces quatre stades on assiste aussi à la restauration des dislocations.

2.3.2 Étude expérimentale

Pour prendre en compte tous les stades du vieillissement de la martensite, des revenus à différentes températures allant de 110°C à 505°C ont été effectués. Ces revenus ont été interrompus pour faire les mesures de PTE. Ces mesures montrent deux évolutions sigmoïdales qui semblent convoluées avec une évolution linéaire (voir figure 2.13). En parallèle, des observation en MET (champ clair et cliché de diffraction) montrent que : (i) pour un revenu de 5 heures à 140°C qui correspond à la fin de la première évolution sigmoïdale, des précipités de type ϵ sont clairement identifiés (figure 2.14-1) ; (ii) pour un revenu de 2 heures à 240°C qui correspond à la fin de la deuxième évolution sigmoïdale, des précipités de cémentite sont présents (figure 2.14-2).

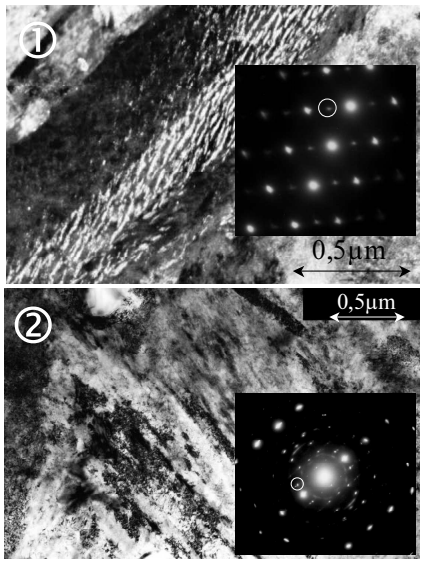


Figure 2.14: Image en champ clair de (1) carbures ϵ et (2) cémentite qui prouvent que les deux évolutions sigmoïdales mesurée en PTE sont liées à la précipitation des carbures.(tiré de la thèse de C. Sidoroff [17].)

Ceci nous amène tout naturellement à faire les hypothèses suivantes :

- La première évolution sigmoïdale de PTE (revenu à basse température) est due à l'appauvrissement de la solution solide en carbone qui précipite sous forme de carbure ϵ ;
- La deuxième évolution sigmoïdale de PTE (revenu à plus haute température) est due à l'appauvrissement de la solution solide en carbone qui précipite sous forme de cémentite **et** à la disparition de l'austénite résiduelle.
- L'évolution linéaire observée clairement en fin de revenu à 240°C et vraisemblablement présente tout au long du revenu est due à la restauration.

2.3.3 Analyse des résultats

La variation de PTE au cours du revenu se décompose donc en trois termes : un terme lié à l'appauvrissement en carbone de la solution solide ΔS_{SS}, un terme lié à la décomposition de l'austénite résiduelle $\Delta S_{\gamma_R} = f_{\gamma_R} K_{\gamma_R}$ et un terme lié à la restauration $\Delta S_D = K_D \log(t)$:

$$\Delta S = \Delta S_{SS} + \Delta S_{\gamma_R} + \Delta S_D \tag{2.6}$$

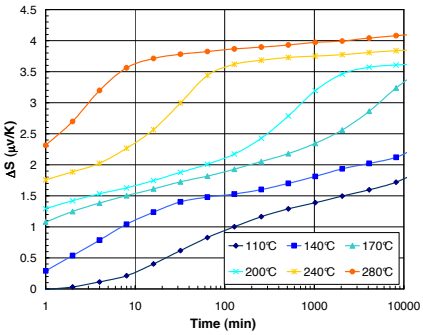


Figure 2.15: Évolution du PTE lors des revenus à différentes températures allant de 110 à 240°C.

Pour évaluer l'effet de la décomposition de l'austénite résiduelle, une autre série de revenus a été effectuée en faisant un passage par le froid entre la trempe et les revenus afin de déstabiliser une partie de l'austénite résiduelle dont la teneur a été mesurée dans les deux cas par analyse de diffractogramme : f_{γ_R} =10.3% sans et 4.7% avec passage par le froid. La mesure de la différence de PTE à la fin du revenu a permis d'estimer le coefficient d'influence de l'austénite (en faisant l'hypothèse d'une loi de mélange simple) à $K_{\gamma_R} = 0.055\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \%\gamma_R^{-1}$.

17. Sidoroff (C.), *Analyse microstructurale et modélisation des évolutions dimensionnelles de l'acier 100Cr6 : structures martensitique et bainitique.* Thèse de doctorat, INSA, France, 2002. 205p

18. Speich (G. R.) et Taylor (K. A.), *Martensite*, chap. Tempering of ferrous martensites, p. 331p. ASM International, 1992

Pour décrire les évolutions du PTE liées à la précipitation des carbures et à la décomposition de l'austénite résiduelle, on utilise le modèle empirique de Johnson-Mehl [19]-Avrami [20]-Kolmogorov [21] (JMAK) qui évalue la fraction précipitée Y en fonction du temps t et de deux paramètres K et n qui décrivent respectivement le moment où la précipitation a lieu et la vitesse de précipitation :

$$Y = 1 - \exp\left[-(K.t)^n\right] \tag{2.7}$$

Pour prendre en compte la précipitation des phases métastable (ε) et stable (Fe_3C) et la décomposition de l'austénite résiduelle, on utilise une loi JMAK (équation 2.7) pour chacune des transformations. En considérant que l'apparition de la phase stable va déstabiliser la phase métastable, on a :

$$Y_s = 1 - \exp\left[-(K_s.t)^{n_s}\right] \tag{2.8}$$

$$Y_m = 1 - \exp\left[-(K_m.t)^{n_m}\right] - Y_s \tag{2.9}$$

L'indice m indique la phase métastable et s la phase stable. Les quantités de carbone c_m et c_f qui sont parties de la solution solide vers les précipités métastables ou stables sont :

$$c_m = (c_0 - c_{f_m})Y_m \tag{2.10}$$

$$c_s = (c_0 - c_{f_s})Y_s \tag{2.11}$$

On peut donc facilement avoir la quantité de carbone en solution solide : $c_{ss} = c_0 - c_m - c_s$. De là, on tire une estimation du PTE :

$$\Delta S = (c_m + c_s)K_C + Y_S f_{\gamma_R} K_{\gamma_R} + K_D \log(t) \tag{2.12}$$

Les valeurs et l'origine des paramètres utilisés pour évaluer le PTE sont rassemblés dans le tableau 2.1.

L'évolution temporelle du PTE est donnée sur la figure 2.17 ; elle est comparée aux mesures expérimentales ramenées à 110°C grâce à l'équivalence temps/température (loi d'Arrhenius).

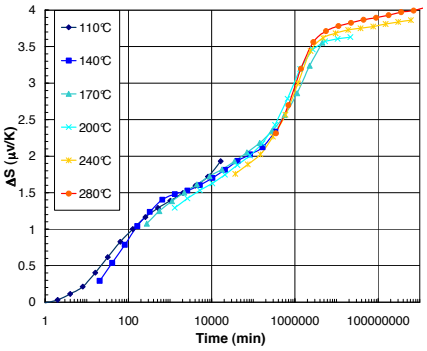


Figure 2.16: Les courbes de la figure 2.15 ont été décalées en utilisant une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 132 kJ/mol en accord avec Speich [18].

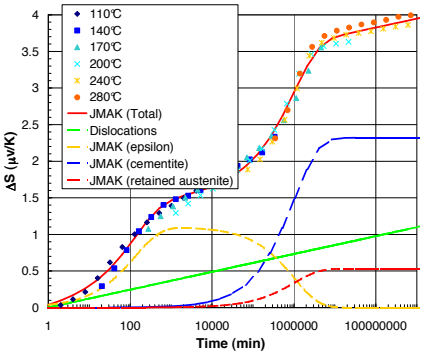


Figure 2.17: Décomposition des différentes contributions au PTE. L'ajustement des paramètres des loi JMA permet un très bon accord avec les valeurs expérimentales de PTE.

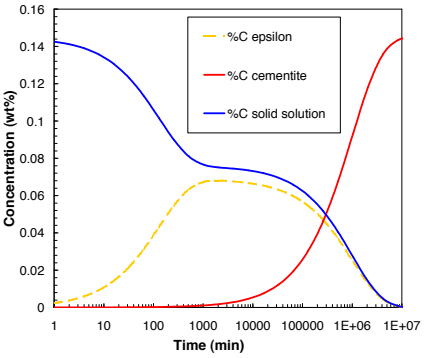


Figure 2.18: Répartition du carbone dans la solution solide, et les différents carbures. Ces résultats servent de données

19. Johnson (W. A.) et Mehl (R. F.), « Reaction kinetics in processes of nucleation and growth », *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, vol. 135, 1939, p. 416–458

20. Avrami (M.), « Kinetics of phase change. iii: Granulation, phase change an microstructures », *J. Chem. Phys.*, vol. 9, 1941, p. 177–184

21. Kolmogorov (A. N.), « Statistical theory of crystallization of metals », *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Mat*, vol. 1, 1937, p. 355–359

22. Brahmi (A.), *Etude de la précipitation des carbures de fer en présence du manganese et du nitrure d'aluminium dans les aciers extra-doux par mesure du pouvoir thermoélectrique.* Thèse de doctorat, INSA, France, 1993. 212p

Paramètre	Valeur	Origine
K_s	1.0×10^{-6}	Ajusté
n_s	0,71	Ajusté
K_m	7.6×10^{-3}	Ajusté
n_m	0.69	Ajusté
c_0	0.15%	Ajusté
c_{f_s}	0	Diagramme de phase
c_{f_m}	0,076%	Ajusté
K_D	0.12	Ajusté
K_C	$16\ \mu\mathrm{V{\cdot}K^{-1}} \cdot (wt\%\mathrm{C})^{-1}$	Thèse de Brami [22]
K_{γ_R}	$0.051\ \mu\mathrm{V{\cdot}K^{-1}} \cdot (vol\%\gamma_R)^{-1}$	Passage par le froid

Tableau 2.1: Valeurs et origine des paramètres utilisés pour évaluer les variations du PTE au cours du revenu de l'acier 100Cr6.

2.3.4 Conclusion

Grâce à cette approche, il a donc été possible de donner une estimation des évolutions de la concentration de la solution solide (c_{ss}), de la quantité de carbone partie dans la phase métastable ε (c_m), et dans la phase stable Fe_3C (c_s) (voir figure 2.18). Ce qui a permis d'alimenter un modèle mécanique de type "homogénéisation" qui a donné des résultats en bon accord avec les évolutions dimensionnelles mesurées en dilatométrie. Cette étude mériterait d'être approfondie en utilisant un modèle plus physique de type nucléation/croissance qui prendrait mieux en compte le carbone lié aux dislocations.

L'utilisation du PTE dans le cas du vieillissement de la martensite nécessite de nombreuses hypothèses à cause du nombre important de paramètres évoluant simultanément. Cet exemple illustre donc parfaitement les potentialités et les faiblesses de cette technique.

Pour peu que l'on réussisse à interpréter ses différentes évolutions, le pouvoir thermoélectrique est un outil très puissant qui peut fournir des données quantitatives sur la microstructure.

2.4 Précipitation dans les aciers microalliés : couplage MEB/MET/dissolution

Pour plus de détails, le lecteur pourra se rapporter à l'article noté [N] dans l'annexe B.

Nous avons démarré l'étude de la précipitation dans les aciers microalliés en 2002 sous l'impulsion d'ASCOMETAL qui souhaitait lancer une collaboration sur le long terme avec des partenaires universitaires pour mieux comprendre les évolutions microstructurales de leurs aciers lors de traitements en phase austénitique. En effet, l'austénitisation est une étape obligatoire du traitement thermomécanique de certains aciers "spéciaux" (aciers à ressort, pignonnerie) : soit pour procéder à la cémentation, soit pour ob-

tenir une structure martensitique après trempe. Il a été constaté qu'une dispersion fine de précipités permettait de "tenir" le grain austénitique. Le but d'ASCOMETAL est de mieux comprendre l'évolution de l'état de précipitation d'aciers microalliés en cours d'austénitisation.

Ce travail a comporté deux volets : une partie modélisation qui sera détaillée dans le chapitre suivant et une partie expérimentale qui visait à caractériser différents états de précipitation de carbonitrures de type (Ti,V,Nb)(C,N) dans l'austénite.

Le but de cette section n'est pas de présenter les techniques de caractérisation que nous avons utilisées dans les cas des aciers micro-alliés (une telle présentation est rédigée dans la thèse de D. Acevedo [23]), mais de faire le point sur ces techniques en terme de potentialités et limites en ce qui concerne la détermination de (i) la fraction volumique ; (ii) la distribution de taille ; (iii) la cristallographie ; (iv) la chimie des précipités.

2.4.1 Fraction volumique précipitée

Pour déterminer la fraction volumique précipitée, on pourrait, sur la lancée de l'étude sur le fer-cuivre (voir section 2.2.1), être tenté d'utiliser la **diffusion des rayons X** et/ou le **pouvoir thermoélectrique**. Malheureusement, le fait d'étudier la précipitation dans l'austénite nous oblige à réaliser une trempe (pour figer la structure) qui a pour conséquence la formation de martensite. Celle-ci (i) masque totalement les effets du vanadium et/ou niobium en solution solide sur le PTE et, (ii) affaiblit considérablement le ratio signal sur bruit d'une expérience de SAXS à cause du phénomène de double diffraction [24] ; ce qui rend impossible l'utilisation de ces deux techniques.

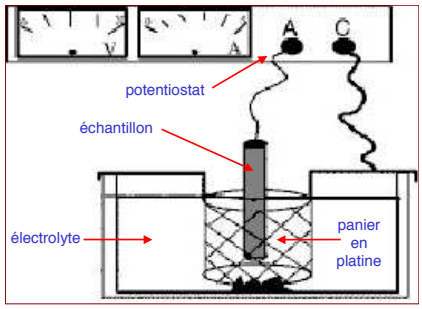


Figure 2.19: Après dissolution de la matrice, les précipités sont récupérés dans un panier puis analysés par spectrométrie à plasma.

Une autre possibilité pourrait être **l'observation MEB** en mode **électrons rétrodiffusés** qui donne un signal fonction de la chimie (numéro atomique) de la zone analysée. Les échantillons sont polis et non attaqués : la fraction surfacique de précipités observés serait directement égale à la fraction volumique recherchée. Cependant, le MEB FEG du laboratoire n'a pas la résolution suffisante pour observer des carbonitrures de quelques nanomètres de rayon dans ce mode-ci.

Une possibilité subsiste avec le MEB, en mode **électrons secondaires** qui donne un signal fonction de la topographie de la surface analysée. Les échantillons massifs sont donc polis et attaquées. Cependant, il est très difficile d'estimer à la fois la profondeur d'attaque et la quantité de précipités qui est partie dans l'acide lors de l'attaque, ce qui empêche toute estimation précise de la fraction volumique précipitée.

La technique utilisée et validée dans le cadre de cette étude est la dissolution électrolytique de la matrice martensitique et l'analyse par spec-

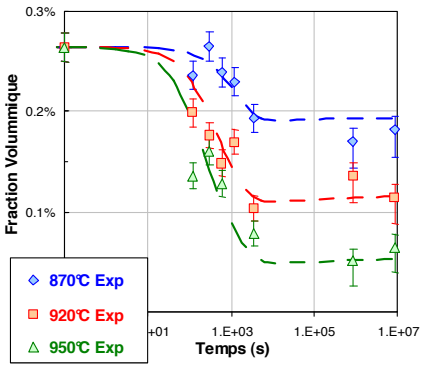


Figure 2.20: Fraction volumique précipitée, mesurée par dissolution, de carbures de vanadium au cours de différents traitements de réversion

23. Acevedo (D.), *Evolution de l'état de précipitation au cours de l'austénitisation d'aciers microalliés au vanadium et au niobium.* Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2007

24. Le phénomène de double diffraction a tendance à diminuer l'intensité diffusée au profit de l'intensité diffractée, et ce, d'autant plus que la taille de grains est petite

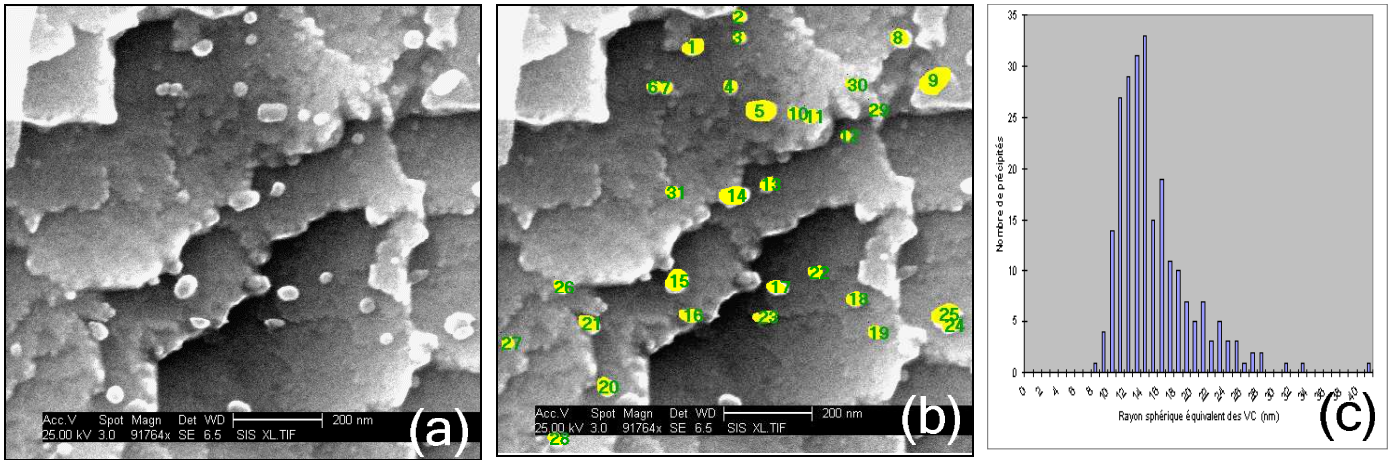


Figure 2.22: Image MEB d'un alliage FeVC traité 8 jours à 700°C puis refroidi lentement : (a) image brut ; (b) image après détourage manuel ; (c) distribution de taille résultante de l'analyse de 236 précipités [26].

trométrie à plasma du résidu (précipités) qui permet d'accéder à la masse des différentes espèces atomique précipités (voir figure 2.19). Dans le cas de la précipitation de carbure de vanadium VC_x, pour passer de la fraction massique de vanadium précipité f_m^V mesurée par spectrométrie à la fraction volumique de carbures de vanadium précipités $f_v^{VC_x}$, on utilise la relation suivante (où M_C et M_V sont les masses molaires du carbone et du vanadium) :

$$f_v^{VC_x} = f_m^V \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{VC_x}} \left(x \frac{M_C}{M_V} + 1 \right) \tag{2.13}$$

On remarque qu'il est nécessaire de connaître la chimie et la cristallographie du carbure pour obtenir la fraction volumique précipitée.

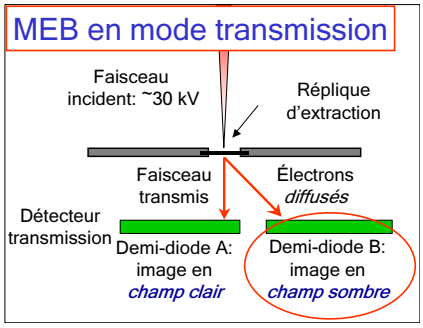


Figure 2.21: Principe du mode transmission dans un microscope à balayage.

Cette technique permet donc d'obtenir, par exemple, les cinétiques de réversion [25] de carbures de vanadium à différentes températures (voir figure 2.20).

2.4.2 Distribution de taille des précipités

C'est au cours du DEA d'Agnès Bogner que nous avons démarré l'étude des potentialités du MEB FEG, récemment acquis au laboratoire, pour une caractérisation quantitative de différents états de précipitation de carbures de vanadium dans l'austénite.

25. On appellera réversion un traitement thermique isotherme qui consiste, à partir d'un état de précipitation à l'équilibre à une température T_1, à porter l'échantillon à une température $T_2 > T_1$.

26. Bogner (A.), « Précipitation dans la ferrite et dissolution dans l'austénite d'un alliage modèle Fe-C-V ». Rapport de DÉA, INSA Lyon, 2003

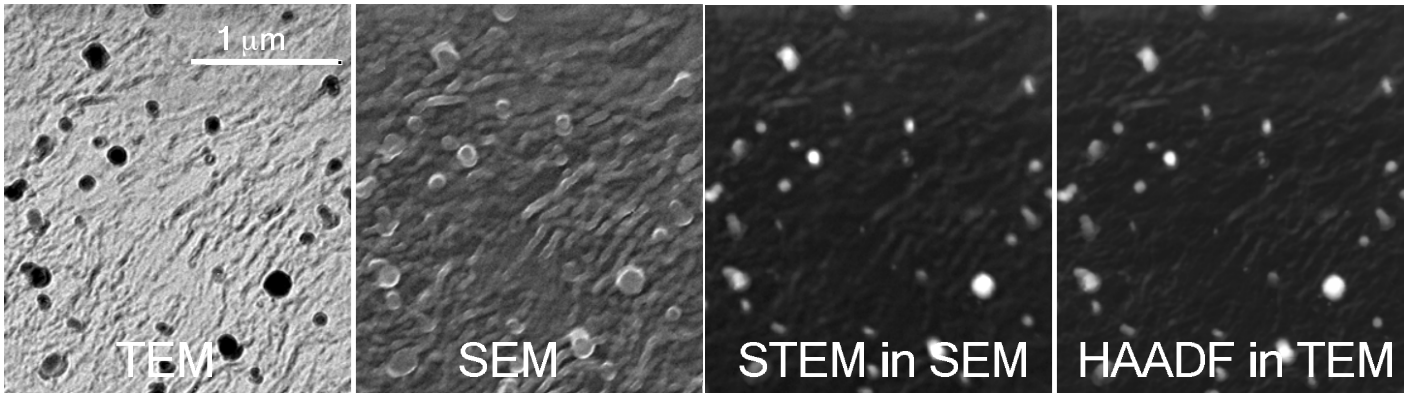


Figure 2.25: Comparaison de la même zone d'un échantillon observé sur réplique : (i) en MET conventionnelle ; (ii) en MEB conventionnelle ; (iii) en MEB mode transmission (détecteur placé sous l'échantillon) ; et (iv) en MET mode HAADF (détecteur annulaire et mode balayage).

L'avantage indéniable d'un tel instrument est sa facilité de prise en main et de préparation des échantillons pour lesquels un polissage miroir suivi éventuellement d'une attaque suffit.

La figure 2.22 montre une dispersion fine de carbures de vanadium dans la ferrite. Les précipités ont été détourés manuellement, ce qui a permis de donner leur distribution. Notons ici que le contraste lié à cette technique est assez mal adapté à une automatisation de l'étape de détourage, ce qui limite ses possibilités pour traiter un grand nombre de précipités. De plus, même à l'œil, il subsiste un doute sur un certains nombre de particules : matrice ou précipités ?

C'est pourquoi, au cours de la thèse de D. Acevedo, nous avons choisi de travailler sur réplique d'extraction pour permettre un traitement quasi automatique sur toutes les particules.

C'est au cours de cette thèse qu'une étude comparative a été faite sur les quatre modes possibles d'analyse d'une réplique d'extraction pour obtenir une distribution de taille : (i) en MET conventionnelle ; (ii) en MEB conventionnelle ; (iii) en MEB mode transmission (détecteur placé sous l'échantillon, voir figure 2.21) ; et (iv) en MET mode HAADF (détecteur annulaire et mode balayage, voir figure 2.23).

La figure 2.25 compare la même zone observée avec les quatre techniques. Le contraste en MEB mode transmission et MET HAADF est excellent ce qui offre de bonne potentialités pour un traitement rapide des images. De plus, les deux images MEB/transmission et MET/HAADF sont quasi-identiques. Pour comparer ces deux techniques, une analyse statistique plus poussée a été menée sur un grand nombre de précipités : la figure 2.24 montre que ces deux techniques donnent des distributions de taille similaires.

Ceci nous a amené à utiliser le MEB en mode transmission qui présente le meilleur compromis qualité d'images/facilité d'utilisation pour caractériser les distributions de taille de précipités dont la chimie est connue par ailleurs.

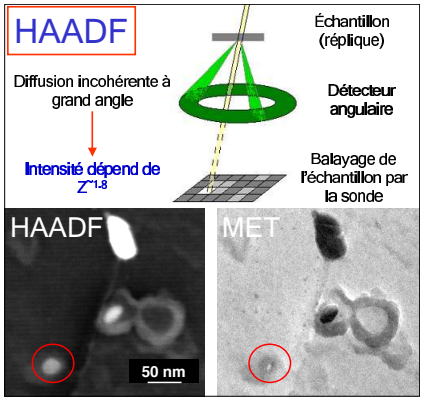


Figure 2.23: Principe du HAADF en mode balayage dans un microscope à transmission.

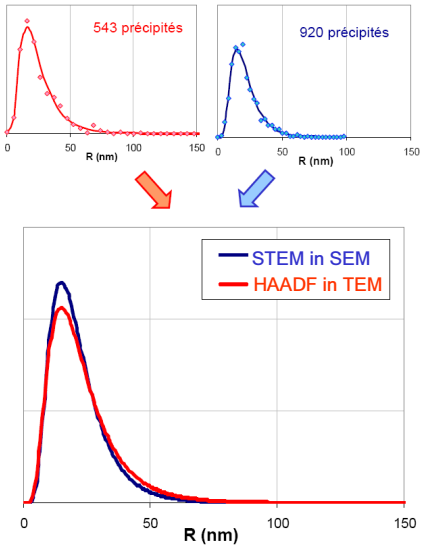


Figure 2.24: Comparaison des distributions de taille obtenues avec le MEB en mode transmission (voir figure 2.21) et le MET en mode HAADF (voir figure 2.23).

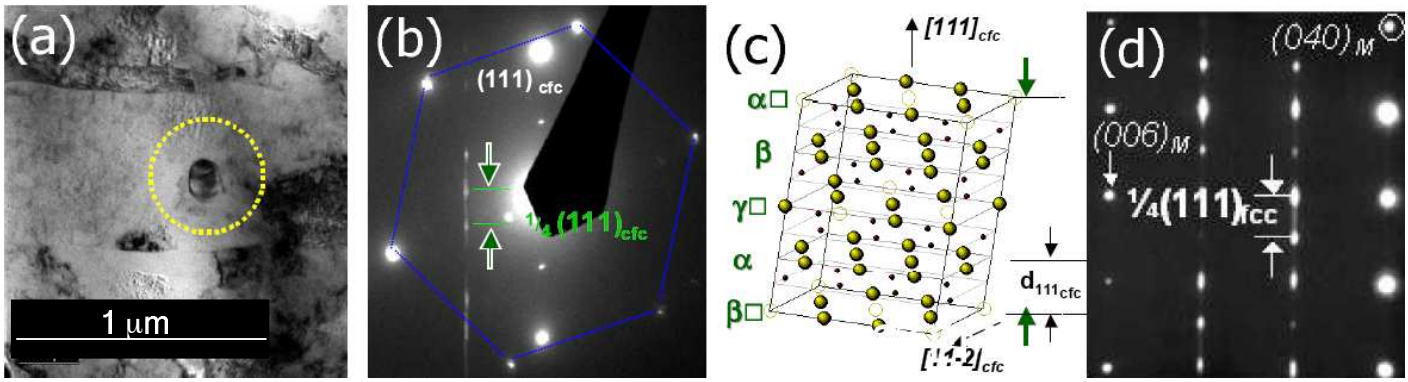


Figure 2.26: Cristallographie des carbures de vanadium après un traitement de 10 heures à 700°C, puis 10 jours à 800°C : (a) image MET d'un carbure ; (b) cliché de diffraction du carbure ; (c) maille monoclinique V_6C_5 ordonnée ; (d) cliché de diffraction d'un composé massif de composition V_6C_5 (tiré de la thèse d'État de T. Epicier [27]). La comparaison des clichés de diffraction permet d'identifier sans ambiguïté la structure V_6C_5 ordonnée des précipités observés.

2.4.3 Cristallographie des précipités

Bien que la cristallographie de la phase précipitée ne soit pas un paramètre capital pour caractériser un état de précipitation, elle nous renseigne souvent sur la chimie et permet de mieux identifier cette phase.

Pour plus de détails, le lecteur pourra se rapporter à l'article noté [M] dans l'annexe B.

La technique reine pour identifier une structure cristallographique est l'analyse des clichés de diffraction obtenus en MET. L'indexation de différentes taches de diffraction permet, en se reportant à des tables (fiches JCPDS), de se référer à des structures connues. Nous allons voir à travers un exemple à priori simple comment l'étude d'un cliché de diffraction a permis de trouver la cristallographie et la chimie de carbures de vanadium.

On pourrait croire que la précipitation de carbures de vanadium dans la ferrite soit presque un cas d'école : le carbure VC étant un composé stœchiométrique composé de deux réseaux CFC imbriqués type NaCl. Malheureusement il n'en est rien ! En effet, plusieurs structures sont reportées dans la littérature : de V_4C_3 à VC en passant par V_6C_5 ou VC_{1-x}. Toutes ces structures comportent des lacunes dans le sous-réseau interstitiel du carbone qui peuvent être ordonnées ou non.

Tous les précipités que nous avons observés après un traitement de 10 heures à 700°C, puis 10 jours à 800°C (germination homogène des carbures dans la ferrite et mûrissement dans l'austénite) ont été positivement identifiés comme ayant la forme monoclinique du composé V_6C_5 ordonné (voir figure 2.26).

Il est intéressant de constater qu'un grand nombre de travaux, dont certain assez récents, identifient les carbures comme étant de type V_4C_3 en se basant sur l'article "historique" de Baker et Nutting [28] qui mentionne plu-

27. Epicier (T.), *Contribution à l'étude des phénomènes d'ordre et des mécanismes de plasticité dans les carbures métalliques*. Thèse d'Etat, 1988

28. Baker (R. G.) et Nutting (J.), *Precipitation processes in steels*, chap. The tempering of a Cr-Mo-V-W and a Mo-V steel, p. 1–22. Iron and steel institute, 1959

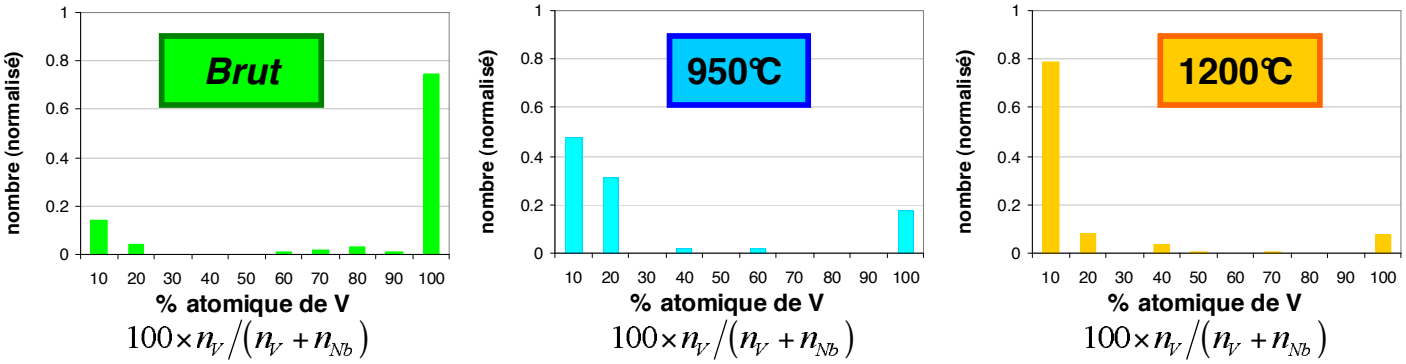


Figure 2.27: Résultats obtenus par analyse EDX de la chimie des particules observées dans l'État Brut (traitement de 10 heures à 700°C, puis 10 jours à 800°C) et deux états de réversion : État brut plus 6 jours à 950° ou 4 jours à 1200°C. Plus le traitement de réversion est effectué à haute température, plus les précipités s'appauvrissent en vanadium.

sieurs fois la structure V_4C_3 malgré la présence de tâches de sur-structure compatibles avec la structure V_6C_5, inconnue à l'époque.

En fait, depuis les années 1970, on sait que la *composition* M_4C_3 correspond a une *structure* M_4C_3, identifiée dans les carbures de métaux de transition du groupe V (VC, NbC et TaC) à la limite entre le monocarbure cubique MC_{1-x} et l'hémicarbure hexagonal M_2C [29]. Cependant, une ancienne fiche JCPDS, qui a maintenant été supprimée, (♯01-1159) décrivait V_4C_3 comme une simple structure CFC de type B1 (groupe spatial Fm3m) avec le paramètre $a = 0.416$ nm. Cette fiche peut être la cause d'erreurs d'indexation dans la littérature (V_4C_3 au lieu du monocarbure type NaCl VC_{1-x}). Il convient de remarquer que dans un travail précédent sur les carbures dans les fontes [30], les auteurs constatent aussi qu'il n'y a aucune évidence de la structure M_4C_3 dans les carbures indexés comme $VC_{0.75}$ ou V_4C_3 dans la littérature.

On peut alors se demander si nombre d'études qui mentionnent la structure V_4C_3 n'ont pas en réalité observé la structure V_6C_5...

2.4.4 Chimie de précipités (Nb,V)C

La chimie des précipités est un paramètre clé pour comprendre et modéliser les différentes phases susceptibles de se former. La technique la plus adaptée pour la caractériser dans une première approche est la spectroscopie "Energy Dispersive X-Ray" (EDX) en mode nanosonde dans un MET. Nous avons travaillé sur un alliage quaternaire FeVNbC pour lequel la chimie des précipités n'était pas connue par avance : aurait-on

29. Yvon (K.) et Parté (E.), « On the crystal structure of the close packed transition metal carbides. I. The crystal structure of the ζ-V, Nb and Ta carbides, », *Acta Cryst.*, vol. B26, 1970, p. 149–153

30. Kesri (R.) et Hamar-Thibault (S.), « Structures ordonnées à longue distance dans les carbures MC dans les fontes », *Acta Metall.*, vol. 36, 1988, p. 149–166

des précipités mixtes comme le prévoient les bases de donnée thermodynamiques ou deux familles de précipités : l'une riche en vanadium et l'autre riche en niobium ?

Après un traitement de précipitation (10 heures à 700°C, puis 10 jours à 800°C), on observe clairement la présence de deux familles de précipités : l'une riche en vanadium et l'autre riche en niobium (figure 2.27). Après un traitement de réversion (i) à 950°C : la proportion de VC diminue par rapport à celle de NbC ; (ii) à 1200°C, on observe la quasi-disparition des carbures de vanadium.

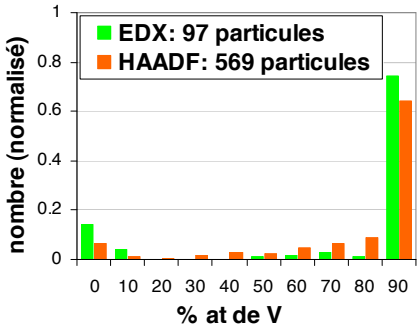


Figure 2.28: Chimie de précipités de type (V,Nb)C mesurée soit par nanosonde EDX soit par analyse du niveau de gris d'une image HAADF. La similarité des résultats valide la technique HAADF.

Bien que la sonde EDX couplée à un MET soit une technique extrêmement puissante, son utilisation est relativement lourde puisqu'il faut faire une analyse sur chaque précipité observé. C'est pourquoi, dans le cadre de la thèse de D. Acevedo, nous avons été amenés à développer, sous l'impulsion de T. Epicier, les potentialités de l'imagerie HAADF (voir figure 2.23) en matière d'analyse chimique. En effet l'intensité d'une image HAADF (le niveau de gris) est liée (i) à l'épaisseur traversée par le faisceau d'électrons et (ii) au numéro atomique Z moyen dans la particule. Après une étape de calibrage effectuée avec la sonde EDX, le traitement des images HAADF a permis de donner une estimation de la chimie des précipités avec une incertitude de 20%, liée notamment à l'écart à la sphéricité des précipités (figure 2.28).

Grâce à sa relative facilité d'utilisation et de traitement automatique, l'analyse d'images HAADF a été utilisée pour caractériser la chimie moyenne de plusieurs états de précipitation au cours d'un traitement de réversion à 950°C. La comparaison avec la chimie moyenne donnée par la dissolution électrolytique (figure 2.29) montre un excellent accord entre les deux techniques.

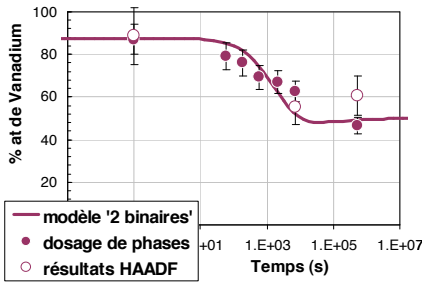


Figure 2.29: Évolution de la chimie des précipités de type (V,Nb)C pendant un traitement de réversion à 950°C, mesurée par analyse du niveau de gris d'une image HAADF et par la technique de dissolution électrolytique couplé à la spectrométrie à plasma.

Le mode HAADF permet dévaluer rapidement la chimie d'un très grand nombre de précipités de type C(Nb,V) avec une précision de 20%, liée à la non sphéricité des particules observées.

2.5 Caractérisation de la précipitation : conclusions et quelques perspectives

2.5.1 Conclusions

A travers les trois exemples présentés dans ce chapitre, nous avons vu l'intérêt que présente le couplage de techniques de caractérisation globales (pour savoir "rien sur tout") et locales (pour savoir "tout sur rien").

Pour évaluer la fraction volumique précipitée, le PTE est une technique qui mériterait d'être plus fréquemment utilisée car elle est simple d'utilisation et donne une valeur moyenne sur un très large volume. Sa très grande sensibilité à la teneur en solutés mais aussi à nombre de paramètres microstructuraux est un avantage, mais aussi son principal inconvénient : il faut soit (i) avoir une idée très claire des paramètres qui évoluent et de ceux qui

n'évoluent pas, (ii) travailler sur des systèmes simples pour lesquels seule la teneur en soluté évolue. La dissolution électrolytique de la matrice, si elle est applicable, couplée à la spectroscopie plasma peut représenter une bonne alternative si on connaît la chimie des précipités.

En ce qui concerne la taille des précipités, la diffusion aux petits angles permet d'estimer une très bonne statistique dans le cas où le contraste avec la matrice est suffisant. Dans le cas contraire, la microscopie électronique permet, après un traitement plus fastidieux, d'obtenir de bonnes distributions de tailles. Les répliques d'extraction sont à privilégier car elles offrent un meilleur contraste. Dans le cas de précipités dont on connaît la chimie par ailleurs, le MEB en mode transmission est une technique très efficace et relativement facile d'utilisation. Dans les cas de précipités plus complexes, on ne peut pas échapper à l'analyse en MET et nanosonde EDX.

Il faut noter que le champ sombre annulaire en MET (HAADF) est une technique très prometteuse qui permet d'accéder à la fois à la chimie, mais aussi à la distribution de taille. Cependant, il faut faire une hypothèse sur la forme des précipités pour décorréler intensité et chimie.

Une modélisation du type Monte-Carlo traitant des interactions rayonnement/matière a été entreprise au laboratoire pour mieux interpréter les résultats de ce type de techniques en MEB.

2.5.2 Perspectives

Structures cœur-coquille des (Ti,V,Nb)(C,N)

Pour aller encore plus loin dans la caractérisation fine de précipités dans les aciers microalliés, il serait nécessaire de prendre en compte deux éléments supplémentaires présents dans ces aciers en très faible quantité, mais dont les conséquences sont importantes : le titane et l'azote. En effet, les nitrures de titane, extrêmement stables, sont susceptibles de servir de site de germination aux carbo-nitrures et donner ainsi lieu à des structures cœur-coquille, non observés dans les alliages sans titane. De plus, la présence d'azote va modifier complètement la séquence de précipitation car les nitrures sont beaucoup plus stables que les carbures.

Dans le cas de précipités de type (Ti,V,Nb)(C,N), le dosage des éléments interstitiels n'est pas possible en EDX, il faut alors utiliser une autre technique disponible au laboratoire : la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) qui est sensible aux liaisons chimiques à l'intérieur des précipités. Si l'on veut doser le rapport C/N de carbo-nitrures, les répliques "carbone" usuelles ne suffisent plus car le signal de carbone intrinsèque des précipités est évidemment masqué : il est alors nécessaire de pouvoir réaliser des répliques "alumine" pour lesquelles un évaporateur spécifique (déposant un film d'alumine au lieu du film de carbone) est nécessaire. Un tel évaporateur est en cours d'acquisition dans le cadre de la thèse de C. Leguen (thèse CIFRE ASCOMETAL ; co-encadrement avec T. Epicier) dont le but est, entre autres, de préciser le rôle du titane et de l'azote dans les aciers microalliés.

Rôle des contraintes dans la précipitation - ANR "CONTRAPRECI"

La prise en compte des contraintes en cours de précipitation reste rarement abordée et constitue un verrou scientifique important. En effet, les premiers stades de la précipitation font souvent apparaître des nano-objets dont la forme (plaquette, ou sphère), et la chimie sont très mal comprises : la taille de ces objets implique que la matrice joue un grand rôle dans leur chimie et sur le plan mécanique (contrainte imposée par un désaccord cristallographique matrice/précipité, un défaut type dislocation).

Pour mieux comprendre l'interaction entre précipitation et contrainte et pour expliquer la forme et la chimie des nano-précipités observés, un projet blanc "CONTRAPRECI" a été déposé et accepté fin 2006 par l'Agence Nationale de la Recherche. Ce projet implique des acteurs du CPR 'Précipitation' CNRS-ARCELOR-ALCAN-CEA (2001-2005). La réussite de ce CPR, dont découle la création GDR 'TransDiff', a été rendue possible grâce à (i) la confrontation de nombreuses techniques expérimentales et de modélisation (ii) la multitude et la richesse des collaborations qui ont eu lieu ; (iii) un programme cohérent qui associait plusieurs laboratoires complémentaires sur des aspects scientifiques et des matériaux étudiés identiques. L'idée est ici de prolonger cette même démarche sur la problématique particulière de l'interaction entre contrainte et précipitation. Les deux techniques expérimentales de pointe qui seront principalement utilisées dans le cadre de ce projet sont la microscopie électronique en transmission haute résolution à correcteur de c_S [31] récemment acquise au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) de Toulouse(voir figure 2.30) et la sonde atomique tomographique développée au Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de Rouen(voir figure 2.2).

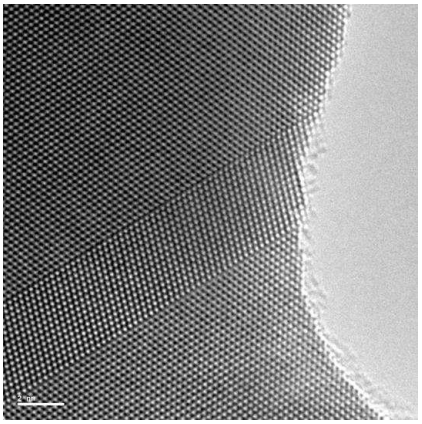


Figure 2.30: Faute d'empilement dans de l'or observé en METHR avec correcteur de Cs (cliché : Felix Van Uden, CEMES).

Au laboratoire MATEIS et/ou ailleurs ?

Grâce aux techniques expérimentales de pointe dont il dispose (microscopie électroniques, PTE) et aussi à la compétence de nombreux expérimentateurs, on peut considérer que le laboratoire MATEIS est un cadre excellent pour développer la caractérisation de la précipitation dans bon nombre de systèmes.

Cependant, il est parfois nécessaire, voire indispensable de faire jouer la complémentarité entre laboratoires, c'est d'ailleurs ce qui a été une des clés de la réussite du CPR "précipitation" lancé en 2001, et ce qui fait l'intérêt de l'ANR "CONTRAPRECI".

31. Le correcteur de c_S (aberration de sphéricité) permet d'augmenter la résolution spatiale du microscope, et donc la netteté des images en haute résolution notamment

Modélisation des cinétiques de précipitation

3.1 Un peu d'histoire...

L'histoire de la métallurgie remonte à plusieurs milliers d'années. Le premier métal travaillé fut le cuivre ("cuivre" signifie étymologiquement "bronze de Chypre" d'après l'endroit où furent créées les premières carrières de cuivre dans l'antiquité et la fin de la préhistoire). Les hommes commencèrent probablement par travailler le cuivre par martelage, et ils s'aperçurent sans doute qu'il était plus facile de le travailler lorsqu'il était chauffé (restauration et/ou recristallisation). Puis, en chauffant de plus en plus, ils s'aperçurent qu'il fondait et que l'on pouvait donc le mouler. Ceci constitua l'Âge du cuivre, vers -4000.

Le premier alliage utilisé par l'homme fut le bronze (alliage de cuivre et d'étain). L'Âge du bronze s'étendit d'environ -2500 à -1000. Puis, à mesure que les fours se perfectionnèrent, vers -1000 commença l'Âge du fer dont les alliages fondent généralement à plus haute température que le cuivre. L'une des premières civilisation à utiliser le fer furent les Hittites, les historiens expliquant nombre de leurs victoires militaires par la maîtrise de ce métal très résistant.

L'utilisation de moulins à eau pour assurer le soufflage permit d'atteindre de plus hautes températures. C'est ainsi que vers 1450 en Europe on réalisa la première coulée de fonte avec un haut-fourneau. Mais la sidérurgie connaît son plus fort développement à la fin du XVIIIe siècle, ce qui permit la révolution industrielle.

Si on met en regard l'histoire de la *métallurgie physique* (compréhension/modélisation des phénomènes physiques mis en jeu dans la métallurgie) à celle de la *métallurgie*, on est frappé par la jeunesse de cette discipline : à peine 150 ans contre 6000 ans pour la métallurgie !

En effet, on peut associer la naissance de la métallurgie physique à la découverte par Matthiessen en 1867 des solutions solides en étudiant la résistivité des métaux (la règle de Matthiessen est d'ailleurs rappelée et utilisée au chapitre 2, section 2.1). Grâce aux progrès de la métallographie, développée notamment par Martens, les différentes phases des alliages ont

Figure 3.1: Travail du métal en 1568, Allemagne

été progressivement observées. Ainsi, quelques années plus tard, en 1876, Gibbs publia un article historique sur les équilibres entre phases : “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” [1]. L’aspect cinétique des transformation était encore très mal compris quand Arrhenius proposa, en 1889, le concept d’énergie d’activation. La même année, Roberts-Austen, publie le premier diagramme de phase Fe-C (voir figure 3.3).

L’arrivée des rayons X, découverts par Röntgen en 1895, va révolutionner la métallurgie physique avec Laue en 1912 et Braggs en 1914, en permettant de caractériser finement les différentes phases.

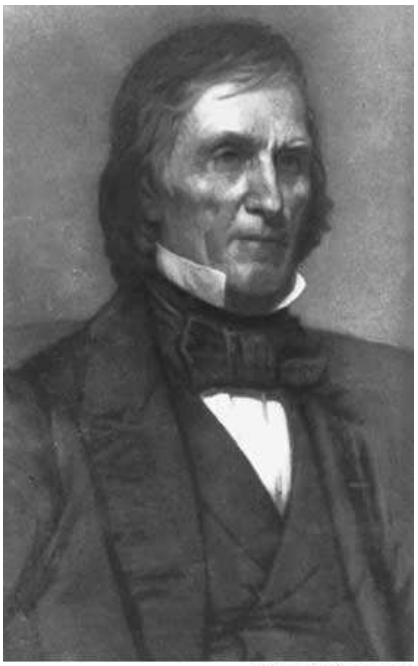


Figure 3.2: Josiah Willard Gibbs (1839-1903).

Parallèlement, entre 1922 et 1927, les principes fondamentaux de la *mécanique quantique* furent établit par Bohr, Dirac, De Broglie, Heisenberg, Jordan, Pauli et Schrödinger. C’est une conception radicalement nouvelle de la physique qui est en train de naître mais qui devra attendre plusieurs dizaines d’années avant de pouvoir être appliquée à des problèmes de métallurgie physique qui impliquent un grand nombre d’atomes.

En 1926, Volmer reprend les concepts de capillarité et d’équilibre thermodynamique de Gibbs pour donner naissance à ce que nous appelons maintenant la *théorie de la nucléation* . Ses travaux seront repris par Backer et Döring en 1935 qui donneront à cette théorie sa forme actuelle.

Les premiers stades de la précipitation (plaquettes monoatomiques) sont observés en 1937-38 par Guinier et Preston en étudiant les diagrammes de diffraction X.

En 1934, Polanyi, Orowan et Taylor, constatant que la limite élastique des métaux est beaucoup plus faible que celle prévue par les théories de la déformation de l’époque, introduisent alors le concept de *dislocation*. Il faudra attendre 15 ans pour les observer grâce au microscope électronique ! Ainsi, les dislocations constituent un des plus bel exemple de modélisation visionnaire qui firent définitivement passer la métallurgie d’une science empirique à une science prédictive !

En 1939, Snoek mesure le frottement intérieur d’un acier et met en évidence une relaxation liée au saut des atomes de carbones en solution solide dans le fer. Il mesure une énergie d’activation correspondant à la diffusion du carbone. Dix ans plus tard, Zener propose une expression analytique du coefficient de diffusion.

Une nouvelle façon de voir les choses est introduite en 1953 grâce à l’algorithme de Metropolis : les mouvements aléatoires des atomes sont alors implicitement pris en compte, donnant naissance aux méthodes de *Monte-Carlo*.

En 1962, Wagner rajoute une pierre à l’édifice de la théorie de la nucléation en décrivant la croissance de précipités sphériques.

Cahn et Hilliard proposent en 1971 une description de la décomposition spinodale basée sur l’étude de fonctions thermodynamiques. Cette approche constitue la base de ce qui deviendra plus tard les méthodes de *champ de phase*.

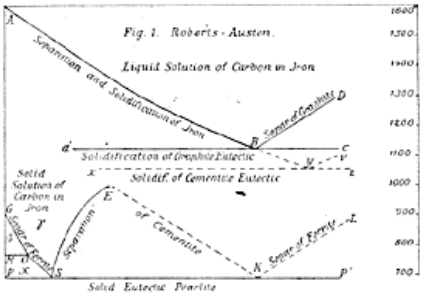


Figure 3.3: Premier diagramme de phase Fe-C publié par Roberts-Austen en 1899.

1. Gibbs (J.), *Collected Works*, chap. On the equilibrium of heterogeneous substances (1876). Green and Co., 1928

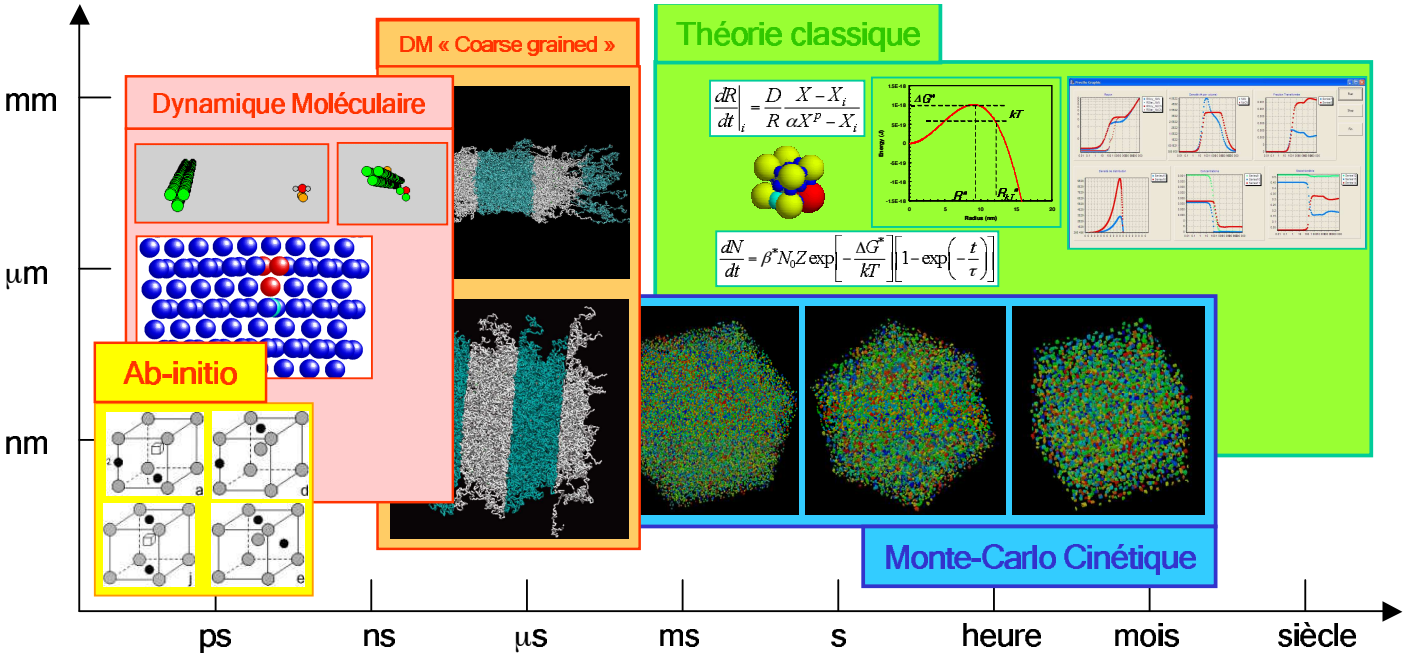


Figure 3.4: Les différentes échelles de modélisation de la structure des matériaux : *Ab-initio* : Calcul des énergies de configuration carbone-lacune dans une matrice de fer ; *Dynamique moléculaire* : interaction carbone dislocation vis et coin ; *DM "coarse grained"* : structure lamellaire d'un copolymère-bloc ; *Monte-Carlo cinétique* : séquence de précipitation à partir d'une solution solide sursaturée ; *Champ Moyen* : équations de nucléation/croissance à la base de la théorie classique de la germination et logiciel PreciSo.

En 1957, Alder and Wainwright reviennent à la mécanique de Newton, mais appliqué à chaque atome : c'est la naissance de la *dynamique moléculaire*.

En 1985, l'explosion de la puissance des ordinateurs permet à Car et Parrinello de calculer la dynamique de particules grâce à la dynamique moléculaire quantique.

A la fin du XXe siècle, le développement des méthodes de simulations de l'échelle de l'électron à l'échelle macroscopique permet des *approches multi-échelles* (voir figure 3.4) dans lesquelles les données de sortie d'une échelle servent de données d'entrée d'une modélisation à l'échelle supérieure. C'est dans ce cadre que nous nous situons aujourd'hui.

Dans la suite de ce chapitre seront présentées les bases et les verrous scientifiques actuels liés à la théorie classique de la germination (échelle du champ moyen). Elle sera appliquée à la précipitation simultanée de plusieurs phases. Puis, le logiciel PreciSo sera présenté et utilisé dans le cas de la dissolution de carbures de vanadium dans l'austénite. Enfin, nous aborderons la problématique de la prédiction de la chimie des précipités dans les aciers micro-alliés.

C'est dans le chapitre suivant que l'approche multi-échelle trouvera tout son sens puisque seront présentées et développées les techniques de simulation à l'échelle atomique.

3.2 Retour sur la théorie de la germination

Cette section a pour but de présenter de façon aussi pédagogique que possible les bases de la théorie de la germination. Bien que comportant peu de résultats originaux, sa présence dans ce manuscrit me parait justifiée car : (i) se situant à la frontière entre ouvrage généraliste et article spécialisé, une telle présentation est assez difficile à trouver dans son intégralité (citons cependant quelques précieux ouvrages de référence dans ce domaine [a b c d]) ; (ii) la conséquence du point précédent est qu'un certain nombre d'auteurs qui utilisent cette théorie n'en maîtrisent pas tous les aspects, ce qui conduit parfois à des erreurs (voir en particulier le paragraphe 3.2.7) ; (iii) mais surtout, c'est avec un grand plaisir que l'on voit rassemblés les idées et calculs, dont la compréhension a nécessité parfois tant d'efforts !

a. Porter (D. A.) et Easterling (K. E.), *Phase transformation in metals and alloys*. London: Chapman and Hall, 1992. 514p

b. Doherty (R. D.), *Physical Metallurgy*, chap. Diffusive phase transformations in the solid state, p. 1363–1505. North-Holland, 1996

c. Wagner (R.) et Kampmann (R.), *Materials science and technology: a comprehensive treatment*, vol. 5, chap. Homogeneous second phase precipitation, p. 213–302. John Wiley & Sons Inc, 1991. 213p

d. Russell (K. C.), *Phase transformations*, chap. Nucleation in solids, p. 219–268. American society for metals, 1968

Pour modéliser la précipitation d'une phase à partir d'une solution solide sursaturée, il faut prédire (i) le taux de nucléation dN/dt, (ii) la vitesse de croissance dR/dt, et (iii) la chimie des précipités. Une fois leur nombre, leur taille et leur chimie connus, un simple bilan de matière permet de calculer combien il reste de soluté dans la solution solide. On se place dans le cadre d'un modèle de champ moyen dans le sens où l'on ne prend pas en compte les évolutions spatiales de la concentration en soluté $C(x, y, z, t)$, mais on considère que chaque précipité est baigné dans une matrice de concentration unique $C(t)$.

Dans un premier temps, nous allons nous attarder sur l'estimation du taux de germination. Pour cela, un bref retour sur la thermodynamique est nécessaire.

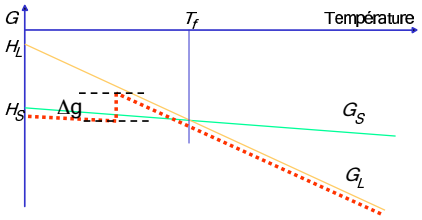


Figure 3.5: Variation des enthalpies libres G_S et G_L de deux phases, solide et liquide.

3.2.1 A la base : la thermodynamique !

L'équation fondamentale qui régie l'équilibre d'un système sous une pression et à une température imposées est l'expression de l'enthalpie libre, ou énergie de Gibbs, G :

$$G = H - TS \tag{3.1}$$

où H est l'enthalpie, S l'entropie et T la température. On associe à H l'énergie potentielle, à T, l'énergie cinétique et à S la manière d'arranger les

différentes particules du système. Ainsi, à température et pression imposée, tout système tend à minimiser son enthalpie libre G.

Lorsqu'un précipité de volume V_P et de surface S_P germe dans une matrice α, l'enthalpie libre d'un système varie de :

$$\Delta G = V_P \Delta g + S_P \gamma \tag{3.2}$$

où γ est l'énergie d'interface entre la matrice et le précipité et Δg, la force motrice volumique de précipitation (voir figure 3.5) [2]. Dans le cas de précipités sphériques, on a les expressions de V_P et de S_P. La figure 3.6 représente la variation d'enthalpie libre lors de la création d'un germe sphérique. A partir de là, deux informations sont nécessaires : (1) la force motrice volumique de germination qui va dépendre des enthalpies libres du précipité et de la matrice ; (2) le flux de précipités qui atteignent la taille critique R^*.

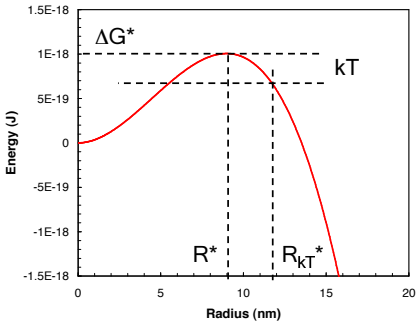


Figure 3.6: Variation de l'enthalpie libre en fonction du rayon du précipité sphérique. R^* est le rayon critique est $R^*_{k_BT}$ le rayon de germination.

3.2.2 Équilibre

Imaginons un système contenant deux phases : une solution solide α d'enthalpie libre G^α et un précipité β d'enthalpie libre G^β.

Si les deux phases sont en équilibre, le transfert d'une toute petite quantité de matière d'une phase à l'autre ne change pas l'enthalpie libre globale du système. Ainsi, si dn atomes i sont transférés de la phase α vers le précipité, l'énergie de Gibbs globale du système ne varie pas :

$$-dn_i \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} + dn_i \frac{\partial G^\beta}{\partial n_i^\beta} = 0 \tag{3.3}$$

En définissant le potentiel chimique d'un élément i dans une phase φ :

$$\mu_i^\varphi = \frac{\partial G^\varphi}{\partial n_i^\varphi} \tag{3.4}$$

On trouve la célèbre règle énoncée dans tous les "bons" ouvrages de thermodynamique : *A l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique de tous les éléments est le même dans chacune des phases* :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \tag{3.5}$$

Mais que se passe-t-il quand la phase β est une phase stœchiométrique [3] A_xB_y par exemple ?

La condition d'équilibre s'écrit alors différemment : si xdn atomes de A et ydn atomes de B sont transférés de la solution solide vers le précipité

Détermination des compositions et fractions des différentes phases : exemple de deux phases

Soit α (contenant i éléments chimiques) et β (contenant $j \leq i$ éléments chimiques).

Dans le cas d'un précipité non-stœchiométrique, on a $i + j - 1$ inconnues (composition de α : $i - 1$ inconnues, composition de β : $j - 1$ inconnues, fraction de β : 1 inconnue) et $i+j-1$ équations (équilibre des potentiels chimiques : j équations, bilan de matière sur les i éléments présents : $i - 1$ équations).

Dans le cas d'un précipité stœchiométrique, on a i inconnues (composition de α : $i - 1$ inconnues, fraction de β : 1 inconnue) et i équations (équilibre : 1 équation, bilan de matière sur les i éléments présents : $i - 1$ équations).

2. Le terme de "force motrice" pour Δg est en fait un abus de langage car Δg est une différence d'enthalpie libre volumique qui a la dimension d'une énergie par unité de volume et pas celle d'une force.

3. Une phase A_xB_y est dite "stœchiométrique" si sa composition chimique est fixée. Dans ce cas, x et y sont des nombres entiers.

pour former dn molécules de A_xB_y, l'énergie de Gibbs globale du système ne varie pas :

$$-xdn\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha} - ydn\frac{\partial G^\beta}{\partial n_B^\alpha} + dn\frac{\partial G^\beta}{\partial n^\beta} = 0 \tag{3.6}$$

Contrairement au cas non stœchiométrique (où la chimie du précipité est "libre"), on n'a cette fois qu'une seule équation, et non pas autant que le nombre d'espèces chimiques de la phase β. Paradoxalement, lorsque l'on traite des problèmes de changement de phases, on est souvent confronté au cas stœchiométrique, mais c'est souvent la fameuse règle cité plus haut (équation 3.5) qui est énoncée dans la littérature, alors qu'elle n'est pas valable dans ce cas !

La règle qui stipule qu'à l'équilibre thermodynamique, on égale les potentiels chimiques de chacune des espèces atomiques n'est pas valable dans le cas de phases stœchiométriques.

3.2.3 Force motrice de germination

En reprenant l'exemple du système contenant des atomes A et B, on considère maintenant que l'on a une solution solide sursaturée de composition $X = (X_A, X_B)$. La force motrice de précipitation δg est la quantité d'enthalpie libre que gagne le système en transférant dn molécules de A_xB_y de la solution solide sursaturée vers le précipité qui est lui-même en équilibre avec la solution solide de composition $X^e = (X_A^e, X_B^e)$. Elle est donnée par :

$$\delta g = dnx\left(\left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A}\right|_{X^e} - \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A}\right|_{X}\right) + dny\left(\left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B}\right|_{X^e} - \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B}\right|_{X}\right) \tag{3.7}$$

Pour calculer la variation d'enthalpie libre du système lors de l'apparition d'un précipité (équation 3.2), on a besoin de la *force motrice volumique de précipitation* $\Delta g = \delta g/(v^\beta dn)$:

$$\Delta g = \frac{1}{v^\beta}\left[x\left(\left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A}\right|_{X^e} - \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A}\right|_{X}\right) + y\left(\left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B}\right|_{X^e} - \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B}\right|_{X}\right)\right] \tag{3.8}$$

où v^β est le volume d'une molécule de A_xB_y.

On peut facilement généraliser cette expression si on a un système comprenant N éléments chimiques et plusieurs phases φ de stœchiométrie ${s_1}^\varphi$, ${s_2}^\varphi$... Si n_i est le nombre d'atomes de l'espèce i dans la solution solide, la force motrice volumique de germination de chaque phase φ est :

$$\Delta g^\varphi = \frac{1}{v^\varphi}\sum_{i=1}^{N} s_i^\varphi\left(\left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha}\right|_{X^e} - \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha}\right|_{X}\right) \tag{3.9}$$

Toute la difficulté consiste donc à estimer l'expression de l'enthalpie libre de la solution solide α pour en extraire les dérivées partielles par

rapport aux différents éléments chimiques. Dans la section suivante, nous allons faire le tour des différentes solutions habituellement utilisées.

3.2.4 Calcul de l'enthalpie libre de la solution solide

Solution régulière diluée

On reprend l'exemple de la section précédente dans lequel on a une solution solide de n_B atomes de B dans n_A atomes de A. La solution solide comprend au total $n_s = n_A + n_B$ sites ou atomes. Pour évaluer son enthalpie libre, on va procéder en deux temps. Dans un premier temps, on met ensemble les n_A atomes de A avec les n_B atomes de B :

$$G_0^\alpha = n_A G_A^0 + n_B G_B^0 \tag{3.10}$$

G_A^0 et G_B^0 sont les enthalpies libres atomiques des corps purs A et B.

Dans un deuxième temps, on va permettre aux différents atomes de se mélanger pour former une solution solide α d'enthalpie libre :

$$G^\alpha = G_0^\alpha + \Delta G_{mix}^\alpha \tag{3.11}$$

$\Delta G_{mix}^\alpha = \Delta H_{mix}^\alpha - T\Delta S_{mix}^\alpha$ représente l'enthalpie libre de mélange (voir figure 3.7).

Pour évaluer ΔH_{mix}^α, on peut faire l'hypothèse que l'enthalpie du système n'est due qu'aux interactions de premiers voisins. Trois types de liaisons atomiques sont considérées $A-A$, $B-B$ et $A-B$ avec leur enthalpie correspondante : H_{AA}, H_{BB} et H_{AB}. En supposant que le nombre de coordination est Z, l'enthalpie du système avant mélange est donnée par :

$$H_0^\alpha = n_A \frac{Z}{2} H_{AA} + n_B \frac{Z}{2} H_{BB} \tag{3.12}$$

L'enthalpie du système après mélange est :

$$H^\alpha = n_B \frac{Z}{2}(X_A H_{AB} + X_B H_{BB}) + n_A \frac{Z}{2}(X_A H_{AA} + X_B H_{AB}) \tag{3.13}$$

Ce qui donne l'enthalpie de mélange :

$$\Delta H_{mix}^\alpha = \Omega \frac{n_A n_B}{n_s} \tag{3.14}$$

avec $\Omega = Z(H_{AA}/2 + H_{BB}/2 - H_{AB})$. Le cas particulier où Ω=0 est appelé solution idéale.

L'entropie est donnée par définition en fonction du nombre de configuration du mélange :

$$\Delta S_{mix}^\alpha = k_B \ln \mathrm{C}_{n_s}^{n_B} = k_B \ln \left[\frac{n_s!}{(n_s - n_B)! n_B!} \right] \tag{3.15}$$

En utilisant l'approximation de Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$), on peut mettre l'entropie de mélange sous la forme :

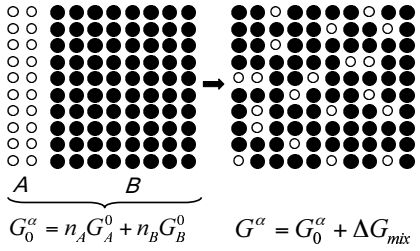


Figure 3.7: Enthalpie libre de mélange de la solution solide α.

$$\Delta S^{\alpha}_{mix} = -n_s k_B \left[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B\right] \tag{3.16}$$

L'enthalpie libre G^{α} de la solution solide est alors :

$$G^{\alpha} = n_A[G^0_A + kT \ln X_A] + n_B[G^0_B + kT \ln X_B] + \Omega \frac{n_A n_B}{n_s} \tag{3.17}$$

Cette expression se généralise relativement facilement pour un système contenant N éléments chimiques de concentration X_i dans la solution solide :

$$G^{\alpha} = n_s \left[\sum_{i=1}^{N} X_i G^0_i + kT \sum_{i=1}^{N} X_i \ln X_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{n} \Omega_{i:j} X_i X_j\right] \tag{3.18}$$

Modèle de sous réseau

Pour calculer l'enthalpie libre de phases contenant à la fois des atomes substitutionnels et interstitiels (comme une solution solide de V, C, et N dans le Fe par exemple), il faut travailler avec les fractions atomiques par type de site : y^s_k pour l'atome substitutionnel k et y^i_l pour l'atome interstitiel l. Ces fractions sont obtenues facilement à partir des fractions molaires X_k et X_l :

$$y^s_k = \frac{n^s_k}{\sum_k n^s_k} = \frac{X^s_k}{\sum_k X^s_k} \qquad y^i_l = \frac{n^i_l}{\sum_l n^i_l} = \frac{X^i_l}{\sum_l X^i_l} \tag{3.19}$$

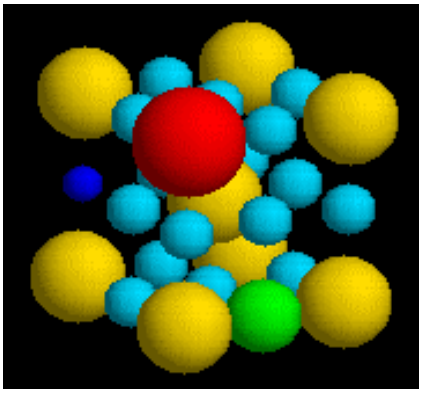


Figure 3.8: Modèle de sous-réseau. Le réseau substitutionnel CC contient des atomes S_1 (orange) et S_2 (rouge). Le sous-réseau interstitiel contient des lacunes (bleu clair) et des atomes I_1 (bleu foncé) ou I_2 (vert).

On définit ensuite l'enthalpie des liaisons chimiques entre deux atomes voisins d'un même réseau. Celle-ci dépend aussi du type d'atome qui se trouve à proximité dans l'autre réseau :

- $H_{kl:m}$ est l'enthalpie de liaison entre deux atomes k et l du réseau substitutionnel dans un environnement d'atomes m dans le réseau interstitiel
- $H_{k:lm}$ est l'enthalpie de liaison entre deux atomes l et m du réseau interstitiel dans un environnement d'atomes k dans le réseau substitutionnel
- $H_{k:l}$ est l'enthalpie de liaison entre un atome k du réseau substitutionnel et un atome l du réseau interstitiel

On appelle Z^s, le nombre de coordination dans le réseau substitutionnel, Z^i, le nombre de coordination dans le réseau interstitiel, et Z^{si} le nombre de coordination inter-réseau (nombre de liaisons substitutionnel/interstitiel par site substitutionnel). L'enthalpie libre d'une phase α contenant n_s sites substitutionnels et $n_i = \xi n_s$ sites interstitiels est donnée par :

$$
\begin{aligned}
G^\alpha &= \frac{Z^s}{2} n_s \left[\sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_s} y_k^s y_l^s \sum_{m=1}^{N_i} y_l^i H_{kl:m} \right] + \frac{Z^i}{2} n_i \left[\sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_i} y_k^i y_l^i \sum_{m=1}^{N_s} y_l^s H_{m:kl} \right] \\
&\quad + n_s Z^{si} \left[\sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_i} y_k^s y_l^i H_{k:l} \right] \\
&\quad + n_s k_B T \sum_{k=1}^{N_s} y_k^s \ln y_k^s + n_i k_B T \sum_{k=1}^{N_i} y_k^i \ln y_k^i
\end{aligned} \tag{3.20}
$$

Comme dans le cas du réseau simple, on exprime l'enthalpie libre de la phase α en fonction des enthalpies libres de phases de référence. Ainsi, G_{kl}^0 représente l'enthalpie libre atomique d'une phase dans laquelle tous les sites substitutionnels sont occupé par l'atome substitutionnel k tous les sites interstitiels sont occupés par l'atome interstitiel l :

$$
G_{kl}^0 = \frac{Z^s}{2} H_{kk:l} + \frac{Z^i}{2} H_{k:ll} + Z^{si} H_{kl} \tag{3.21}
$$

Comme précédemment, on fait alors apparaître des termes croisés :

$$
\begin{aligned}
\Omega_{kl:m} &= \frac{Z^s}{2} \left(2H_{kl:m} - H_{kk:m} - H_{ll:m} \right) \\
\Omega_{k:lm} &= \frac{Z^i}{2} \left(2H_{k:lm} - H_{k:mm} - H_{k:ll} \right)
\end{aligned} \tag{3.22}
$$

Ce qui donne finalement pour l'enthalpie libre de la phase α :

$$
\begin{aligned}
G^\alpha &= n_s \left[\sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_i} y_k^s y_l^i G_{kl}^0 \right. \\
&\quad + \sum_{k=1}^{N_s-1} \sum_{l=k+1}^{N_s} \sum_{m=1}^{N_i} y_k^s y_l^s y_m^i \Omega_{kl:m} + \xi \sum_{k=1}^{N_s} \sum_{l=1}^{N_i-1} \sum_{m=l+1}^{N_i} y_k^s y_l^i y_m^i \Omega_{k:lm} \\
&\quad \left. + k_B T \sum_{k=1}^{N_s} y_k^s \ln y_k^s + k_B T \xi \sum_{k=1}^{N_i} y_k^i \ln y_k^i \right]
\end{aligned} \tag{3.23}
$$

Rappelons que cette expression est basée sur le calcul des énergies d'interaction de paires entre atomes premiers voisins, ce qui est très restrictif et simplificateur. De plus, les enthalpies des phases de références (équation 3.21) ne dépendent ici pas de la température.

Généralisation : banques de données thermodynamiques

L'élaboration de bases de données thermodynamiques toujours plus précises et plus complètes est une demande forte des

élaborateurs/transformateurs d'alliages métalliques. Ainsi, la communauté scientifique CALPHAD[4] (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry) s'est fixée pour but d'élaborer ces bases de données à partir de nombreuses données expérimentales.

Dans cette optique, l'approche présentée plus haut ne permet pas de bien estimer les énergies d'un grand nombre de phases. En effet, la prise en compte des énergies d'interaction entre premiers voisins, même dans le cadre du modèle de sous-réseau, est trop simple et trop "rigide" pour être valide dans un large domaine de température et de composition.

Ainsi, une première possibilité consiste à établir une dépendance plus complexe en composition des termes croisés $\Omega_{kl:m}$. On peut utiliser par exemple les développements en série de Redlich-Kister :

$$\Omega_{kl:m}(T) = \sum_{\nu} (y_k^s - y_l^s)^{\nu} \Omega_{kl:m}^0(T) \tag{3.24}$$

De tels développements permettent d'obtenir n'importe quelle forme d'interaction croisée. Si nécessaire, on peut même rajouter un terme d'interaction croisé du type $\Omega_{klm:n}$ qui représente les interactions des atomes substitutionnels k, l et m en présence de l'atome n du réseau substitutionnel.

On introduit aussi une dépendance en température de toutes les enthalpies libres de référence :

$$G_{kl}^0(T) = a + bT + cT\ln(T) + \sum_n d_n T^n \tag{3.25}$$

De la même façon, les termes croisés dépendent de la température :

$$\Omega_{kl:m}^0(T) = a + bT + cT\ln(T) + \sum_n d_n T^n \tag{3.26}$$

Finalement, grâce à de puissants algorithmes d'optimisation numérique, il devient possible d'ajuster tous les paramètres (qui se retrouvent en nombre très important !) pour donner des enthalpies libres en accord avec la totalité des données expérimentales disponibles. Le grand avantage des ces approches est qu'elles permettent de fournir des bases de données qui rassemblent une énorme quantité de résultats expérimentaux.

Par contre cette approche présente trois gros inconvénients :

– les bases de données thermodynamiques sont la propriété de sociétés à but lucratif (*e. g.* Thermo-Calc Software). Elles sont relativement chères (environ 5000 euros pour la base TCFE des alliages base fer) et surtout, livrées cryptées, ce qui empêche toute contribution de la communauté scientifique qui ne passerait pas par le vendeur de la base de données.

4. Kattner (U. R.), « The themodynamic model of multicomponent phase equilibria », *JOM*, vol. 49, n° 12, 1997, p. 14–19

– Étant donné la forme arbitraire des équations 3.24 à 3.26, ainsi que le nombre important de paramètres ajustables, on peut se demander si l'on est plus proche d'une réelle approche thermodynamique basée sur le formalisme de Gibbs ou d'un simple ajustement empirique de résultats expérimentaux.
– Compiler un grand nombre de résultats expérimentaux est précieux, mais ni les références expérimentales, ni les limites de validité n'apparaissent dans les bases de données : jusqu'où faut-il faire confiance aux résultats ? [5]

Malgré leurs défauts (aspect commercial, non ouvert et non référencé), les bases de données (thermodynamiques ?) constituent un outil intéressant car elles rassemblent un grand nombre de résultats expérimentaux.

3.2.5 Taux de germination

Si l'on connaît les enthalpies libres des différentes phases, on peut calculer la force motrice de germination Δg (équation 3.9), et donc la variation d'enthalpie libre du système ΔG lorsque l'on forme un précipité de volume V_P et de surface S_P (équation 3.2).

Pour estimer le taux de germination, on part d'une solution solide en équilibre thermodynamique à haute température qui est subitement trempée. A $t = 0$, la solution solide sursaturée est constituée uniquement d'atomes de soluté isolés, appelés monomères. Au fil du temps, ces monomères vont se rencontrer pour former des di-mères, puis des tri-mères,... On suppose que seuls les monomères diffusent. On appelle J_n, le flux de n-mères qui captent un atome pour se transformer en n+1-mères :

$$J_n = \beta_n N_n - \alpha_n N_{n+1} \tag{3.27}$$

N_n est le nombre de n-mères. β_n et α_n sont respectivement les taux de condensation d'un monomère sur les n-mères et d'évaporation d'un monomère sur les n+1-mères.

Équilibre

A l'équilibre thermodynamique, les flux nets J_n sont nuls entre les différents n-mères, ce qui donne :

$$\alpha_n = \beta_n \frac{\widetilde{N_n}}{\widetilde{N_{n+1}}} \tag{3.28}$$

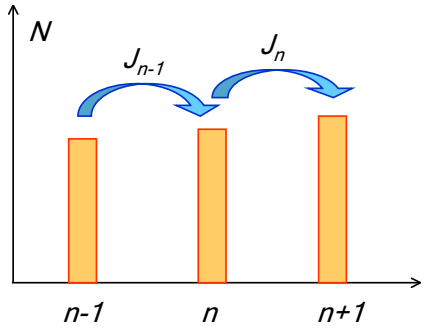


Figure 3.9: Nombre de précipités en fonction de leur taille. J_n est le flux de n-mères qui captent un atome pour se transformer en n+1-mères.

5. Par exemple dans le cas de la solubilité du cuivre dans le fer, nous avons vu au chapitre précédent que la base de donnée PBIN fournit des résultats en dessous de 600° qui ne reposent sur aucune expérience et qui sont en fait des extrapolations fausses de données obtenues à plus haute température.

$\widetilde{N_n}$ est le nombre de n-mères à l'équilibre. Il est donné par la statistique de Boltzmann :

$$\widetilde{N_n} = N_0 \exp\left[-\frac{\Delta G(n)}{k_B T}\right] \tag{3.29}$$

Le flux J_n devient alors :

$$J_n = -\beta_n \widetilde{N_n} \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{N_n}{\widetilde{N_n}}\right) \tag{3.30}$$

Bilan de matière

Un bilan de matière sur les n-mères donne :

$$\frac{\partial N_n}{\partial n} = J_{n-1} - J_n = \frac{\partial}{\partial n}\left[\beta_n \widetilde{N_n} \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{N_n}{\widetilde{N_n}}\right)\right] \tag{3.31}$$

État stationnaire

A l'état stationnaire (qui n'est pas l'équilibre), les populations de chaque n-mère restent constantes, ce qui implique :

$$\beta_n \widetilde{N_n} \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{N_n}{\widetilde{N_n}}\right) = \text{Cste} = -J^s \tag{3.32}$$

J_s est le flux stationnaire, indépendant de n, de n-mères qui se transforment en n+1-mères. L'équation précédente peut être réarrangée de la façon suivante :

$$\int_1^\infty \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{N_n}{\widetilde{N_n}}\right) dn = \int_0^\infty \frac{-J^s}{\beta_n \widetilde{N_n}} dn \tag{3.33}$$

On fait alors les constatations suivantes : (i) la concentration en soluté (monomère) est constante (vérifié en début de précipitation : $N_1/\widetilde{N_1} \approx 1$) ; (ii) le rapport $N_n/\widetilde{N_n}$ tend vers 0 quand n tend vers l'infini ; (iii) le taux de condensation β_n dépend faiblement de n et peut être sorti de l'intégrale et remplacé par β^*. Ce qui donne finalement :

$$1 = \frac{J^s}{\beta^*} \int_0^\infty \frac{1}{N_0 \exp\left[-\frac{\Delta G(n)}{k_B T}\right]} dn \tag{3.34}$$

L'intégrale de l'équation ci-dessus prend la majeure partie de ses valeurs autour du maximum de la fonction $\Delta G(n)$ qui se trouve en n^* (voir figure 3.10). On peut alors remplacer la fonction $\Delta G(n)$ par son développement limité autour de n^* :

$$\Delta G(n) = \Delta G^* + \frac{n - n^*}{2} \left.\frac{\partial^2 G}{\partial n^2}\right|_{n=n^*} \tag{3.35}$$

En utilisant $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2)dx = \sqrt{\pi/a}$, on trouve pour le flux de germination stationnaire J^s :

$$J^s = \beta^* N_0 Z \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] \tag{3.36}$$

Z est le facteur de Zeldovich [6] :

$$Z = \sqrt{\frac{-1}{2\pi k_B T} \left.\frac{\partial^2 G}{\partial n^2}\right|_{n=n^*}} \tag{3.37}$$

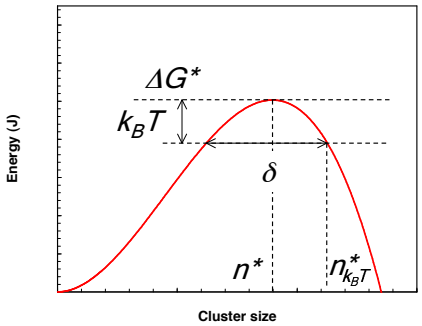


Figure 3.10: Variation d'enthalpie libre du système lorqu'on forme un n-mère. A une température T un précipité est stable si il contient plus de $n^*_{k_B T}$ atomes.

Temps d'incubation

En réalité, le flux stationnaire J^s ne s'établit pas immédiatement et il est nécessaire d'attendre un "certain temps", appelé temps d'incubation et noté τ, pour passer de monomères à des précipités stables. On utilise alors la relation suivante qui donne le flux de germination instantané :

$$J(t) = J^s \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \tag{3.38}$$

On peut aussi utiliser la relation suivante qui donne des temps d'incubation en meilleur accord avec ceux prédits par un modèle Monte-Carlo [7] :

$$J(t) = J^s \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \tag{3.39}$$

Compte tenu des fluctuations thermiques, un précipité est considéré comme stable si il contient plus de $n^*_{k_B T}$ atomes (voir figure 3.10). On considère que le passage d'une taille de 1 atome (monomère) à $n^* - \delta/2$ atomes prend moins de temps que le passage de $n^* - \delta/2$ à $n^* + \delta/2$ car ce dernier s'effectue comme une marche au hasard compte tenu de l'agitation thermique.

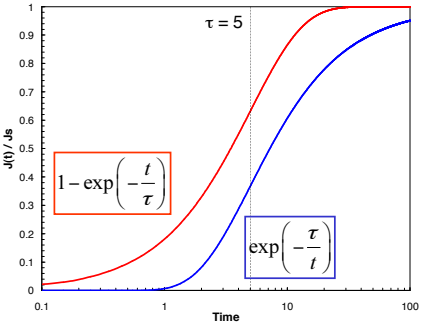


Figure 3.11: Comparaison des deux expressions (équations 3.38 et 3.39) qui prennent en compte de temps d'incubation.

La physique statistique nous enseigne que le temps mis pour effectuer une marche au hasard de distance δ à une fréquence de saut β^* est :

$$\tau = \frac{\delta^2}{2\beta^*} \tag{3.40}$$

Pour évaluer la largeur δ, on reprend le développement limité de ΔG autour de n^* (équation 3.35) :

6. Zeldovich (Y. B.), « On the theory of new phase formation: Cavitation », *Acta Physicochim USSR*, vol. 18, 1943, p. 1–22

7. Maugis (P.), Soisson (F.) et Lae (L.), « Kinetics of precipitation: comparison between Monte Carlo simulations, cluster dynamics and the classical theories », *Defect and Diffusion Forum*, vol. 237-240, 2005, p. 671–676

$$\delta = \left(\frac{-1}{8k_BT} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial n^2} \right|_{n=n^*} \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{3.41}$$

On trouve alors pour le temps d'incubation :

$$\tau = \frac{4}{\pi} \frac{1}{2\beta^* Z^2} \tag{3.42}$$

Taux de condensation β^*

Le taux de condensation β^* est la fréquence à laquelle un atome de soluté se condense sur un précipité lors de sa marche au hasard dans la solution solide. Pour l'estimer, on peut faire le calcul simplifié suivant.

Les atomes de soluté sont en concentration $C = X/v_{at} = X/a^3$ dans la matrice de paramètre de maille a. Leur coefficient de diffusion est D. Ils parcourent, lors de leur marche au hasard, une distance a en un temps t tel que : $a^2 = Dt$. Ainsi, la fréquence de saut est le produit du nombre d'atomes de soluté contenus dans la coquille d'épaisseur a autour du précipité ($C4\pi R^{*2}$) par t^{-1} :

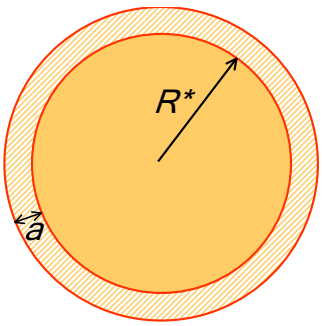


Figure 3.12: Estimation de la fréquence de saut β^*.

$$\beta^* = C4\pi R^{*2} a \frac{D}{a^2} = \frac{4\pi R^{*2} DX}{a^4} \tag{3.43}$$

Taux de nucléation

Le taux de nucléation est donc finalement donné par :

$$\frac{dN}{dt} = J(t) = N_0 \beta^* Z \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_BT}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \tag{3.44}$$

Rayon des nucleii

Les précipités nouvellement formés ont un rayon $R^*_{k_BT}$ qui est légèrement supérieur à R^* pour assurer leur stabilité (voir figures 3.10 ou 3.6). Ce rayon de germination est donné par :

$$R^*_{k_BT} = R^* + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k_BT}{\pi\gamma}} \tag{3.45}$$

3.2.6 Taux de croissance

Pour déterminer la vitesse de croissance des précipités, on part de la loi de Fick en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \tag{3.46}$$

On fait l'hypothèse d'un profil de concentration stationnaire autour des précipités ($\partial C/\partial t = 0$). Ce qui implique que la concentration a la forme $C(r) = -A/r + B$. Les constantes A et B sont déterminées à partir des conditions aux limites : $C(R) = C^i$ et $C(\infty) = C^0$:

$$C(r) = -\frac{R}{r}(C^i - C^0) + C^0 \tag{3.47}$$

Le flux d'atomes de soluté qui arrivent sur le précipité vaut donc :

$$J(R) = -D\left.\frac{\partial C}{\partial r}\right|_{r=R} = \frac{R}{r^2}(C^i - C^0) \tag{3.48}$$

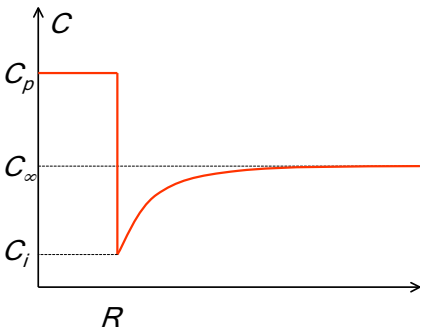


Figure 3.13: Évolution de la concentration en soluté autour du précipité. Dans un modèle de champ moyen, on considère que chaque précipité est en interaction avec une matrice infinie.

Dans une coquille d'épaisseur dR à la surface du précipité, il y a $4\pi R^2 dRC_i$ atomes de soluté. Le flux calculé précédemment en amène $4\pi R^2|J(R)|dt$ pour donner une coquille de précipité d'épaisseur dR contenant $4\pi R^2 dRC_p$ atomes de soluté. Ce bilan de matière donne la vitesse de croissance :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R}\frac{C^0 - C^i}{C^p - C^i} = \frac{D}{R}\frac{X^0 - X^i}{\alpha X^p - X^i} \tag{3.49}$$

où X^0, X^i et X^p sont les fraction molaires de soluté dans la solution solide, à l'interface précipité/matrice et dans le précipités ; α est le rapport des volumes atomiques de la matrice et des précipités : $\alpha = v_{at}^M/v_{at}^P$.

3.2.7 Effet Gibbs-Thomson

Nous avons vu qu'il est primordial de bien connaître l'enthalpie libre des différentes phases d'un système pour calculer les compositions et fractions d'équilibre, ainsi qu'une éventuelle force motrice de changement de phase. Cependant, dans l'estimation de cette enthalpie libre (présentée au paragraphe 3.2.4) un effet, n'a pas été pris en compte : l'influence de l'interface (ou plutôt de sa courbure), ou *effet Gibbs-Thomson*. Il serait cependant plus exact d'écrire "*effet Gibbs*[8]*-Thomson*[9 10]*-Thomson*[11]*- Thomson*[12]" (voir ci-contre).

Pour plus de détails, le lecteur pourra se rapporter à l'article noté [H] dans l'annexe B.

Une des conséquences de l'effet Gibbs-Thomson est de modifier la limite de solubilité d'une espèce atomique dans une phase α en équilibre avec des précipités β. On estime généralement la limite de solubilité d'un élément dans α, ou concentration d'équilibre à l'interface précipité/matrice,

Josiah Willard Gibbs, James Thomson, William Thomson (futur Lord Kelvin, frère cadet de James Thomson), et Joseph John Thomson développèrent un formalisme thermodynamique, basé sur l'expérience, pour comprendre l'influence de nombreux paramètres, notamment la géométrie de la substance considérée, sur des propriétés physiques comme la pression de vapeur ou la température de fusion.

8. Gibbs (J.), *Collected Works*, chap. On the equilibrium of heterogeneous substances (1876). Green and Co., 1928

9. Thomson (J.), « On crystallization and liquefaction, as influenced by stresses tending to changes of form of crystals », *Proc. R. Soc.*, vol. 11, 1862, p. 473–481

10. Thomson (J.), « Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing point of water », *Trans. R. Soc. Edin.*, vol. 16, 1849, p. 575–580

11. Thomson (W.), « On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid », *Phil. Mag.*, vol. 42, 1871, p. 448–452

12. Thomson (J. J.), *Application of Dynamics to Physics and Chemistry*. Macmillan, London, 1888

$X^i(R)$ en fonction de sa valeur $X^i(\infty)$ pour une interface plane (rapport surface/volume nul), du rayon des précipités R (considérés sphériques), du volume molaire des précipités V_m, de la température T et de la constante des gas parfaits $\overline{R}$:

$$X^i(R) = X^i(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{\overline{R}T}\frac{1}{R}\right) \tag{3.50}$$

Bien que l'équation précédente soit presque toujours utilisée dans la littérature, elle n'est pas correcte dans le cas d'un précipité stœchiométrique (A_xB_y).

Reprenons le cas d'une solution solide α en équilibre avec un précipité β de composition A_xB_y. La condition d'équilibre lorsque les interfaces ont un rôle négligeable (interface plane ou rayon de courbure infini des précipités) est donnée par l'équation 3.6 rappelée ci-après :

$$x \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha}\right|_{X_A^i(\infty)} + y \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha}\right|_{X_B^i(\infty)} = \frac{\partial G_\infty^\beta}{\partial n^\beta} \tag{3.51}$$

Si on prend en compte l'énergie qu'implique l'interface α/β de surface S et d'énergie d'interface γ. L'enthalpie libre de la phase β est modifiée :

$$G_R^\beta = G_\infty^\beta + \gamma S \tag{3.52}$$

Si les précipités sont sphériques, la dérivée de G_R^β s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{\partial G_R^\beta}{\partial n^\beta} = \frac{\partial G_\infty^\beta}{\partial n^\beta} + \gamma \frac{\partial S}{\partial R}\frac{\partial R}{\partial n^\beta} = \frac{\partial G_\infty^\beta}{\partial n^\beta} + \gamma 8\pi R \frac{(x+y)v_{at}^\beta}{4\pi R^2} \tag{3.53}$$

Le volume v_{at}^β est le volume atomique moyen de la phase β. Il s'exprime en fonction du volume v^β de la molécule A_xB_y dans la phase β :

$$(x+y)v_{at}^\beta = v^\beta \tag{3.54}$$

La condition d'équilibre entre les précipités β de rayon R et la phase α de composition $X_A^i(R)$ et $X_B^i(R)$ est donc :

$$x \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha}\right|_{X_A^i(R)} + y \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha}\right|_{X_B^i(R)} = \frac{\partial G_\infty^\beta}{\partial n^\beta} + (x+y)\frac{2\gamma v_{at}^\beta}{R} \tag{3.55}$$

La différence entre les équations avec interface plane (3.51) et interface de courbure R (3.55) donne l'équation de Gibbs-Thomson :

$$\begin{aligned} x \left[\left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha}\right|_{X_A^i(R)} - \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha}\right|_{X_A^i(\infty)}\right] + y \left[\left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha}\right|_{X_B^i(R)} - \left.\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha}\right|_{X_B^i(\infty)}\right] \\ = (x+y)\frac{2\gamma v_{at}^\beta}{R} \end{aligned} \tag{3.56}$$

Dans le cas d'une solution régulière diluée, on trouve :

$$X_A^i(R)^x X_B^i(R)^y = X_A^i(\infty)^x X_B^i(\infty)^y \exp\left(\frac{2\gamma(x+y)v_{at}^\beta}{RkT}\right) \tag{3.57}$$

Toujours d'un alliage binaire composé d'atomes A et B, on a $X_B^i(R) \ll 1$ et $X_B^i(R) \ll 1$, ce qui implique :

$$X_B^i(R) = X_B^i(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma(x+y)v_{at}^\beta}{yRkT}\right) \tag{3.58}$$

En comparant les équations 3.50 et 3.58, on s'aperçoit qu'elles ne sont équivalentes que si le volume molaire V_m (dont la définition est généralement ambiguë : volume d'une mole d'un élément ou d'une mole de molécule A_xB_y ?) est égal au volume d'une molécule A_xB_y ET si $y = 1$. Il est assez courant de trouver dans la littérature une utilisation erronée de l'équation de Gibbs-Thomson.

Quand la solution solide est en équilibre avec un composé stœchiométrique, l'application de l'égalité des potentiels chimiques (voir section 3.2.2) conduit à une expression erronée de l'équation de Gibbs-Thomson souvent rencontrée dans la littérature.

Effet de Gibbs-Thomson et mûrissement d'Ostwald

Il est primordial de prendre en compte la courbure de l'interface dans le calcul des concentrations d'équilibre précipité/matrice. L'équation de croissance de précipités sphériques est donc modifiée ainsi :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R}\frac{X^0 - X^i(R)}{\alpha X^p - X^i(R)} \tag{3.59}$$

On remarque que les petits précipités sont moins stables que les gros. En fin de précipitation, quand la fraction précipitée est constante, les petits précipités vont se dissoudre et les gros vont croître : c'est le mûrissement d'Ostwald, appelé souvent à tort coalescence, probablement à cause de la ressemblance avec le terme anglais *coarsening*.

Bien que n'impliquant pas de transformation de phase à proprement parler (se produisant à fraction précipitée quasi-constante), le mûrissement d'Ostwald a une importance capitale pour les propriétés du matériau : les précipités grossissant et leur nombre diminuant, ils vont constituer des obstacles à la déformation plastique ou au grossissement du grain de moins en moins important. C'est donc une étape très importante de la modélisation de la précipitation.

En intégrant l'équation de Gibbs-Thomson appliquée aux solutions diluées (équation 3.58) dans l'équation de croissance 3.59, Lifshitz et Slyozov [13] simultanément à Wagner [14] (LSW) ont établi qu'à partir de n'importe quelle distribution de taille (de rayon moyen $\overline{R}$) :

- La distribution de taille normalisée tend vers une distribution stationnaire
- Le rayon moyen varie comme : $\overline{R}^3(t) - \overline{R_0}^3(t) \propto t$:

$$\left.\frac{d\overline{R}}{dt}\right|_{coars} = \frac{4}{27}\frac{X^i}{\alpha X^p - X^i}\frac{R_0 D}{\overline{R}^2} \tag{3.60}$$

- Le nombre de précipités diminue selon :

$$\left.\frac{dN}{dt}\right|_{coars} = \frac{4}{27}\frac{X^i}{\alpha X^p - X^i}\frac{R_0 D}{\overline{R}^3}\left[\frac{R_0 X^i}{\overline{R}(X^p - X^i)}\left(\frac{3}{4\pi\overline{R}^3} - N\right) - 3N\right] \tag{3.61}$$

où $R_0 = 2\gamma v_{at}/(k_B T)$

Nous verrons dans le paragraphe suivant que la résolution numérique de l'équation de croissance 3.59 permet de retrouver sans effort les deux résultats démontrés par LSW. Cela n'enlève en rien à la grande valeur de leur travaux, mais nous dispense d'un développement analytique fastidieux de la théorie LSW.

Le mûrissement d'Ostwald n'est que la conséquence de l'effet de Gibbs-Thomson. Il est donc implicitement pris en compte dans l'équation de croissance des précipités (équation 3.59).

3.2.8 Autres modèles pour décrire la précipitation

Après avoir passé un certain nombre de pages à détailler la théorie de la germination, il est tout à fait légitime de se poser la question de sa pertinence par rapport à deux autres approches à la même échelle : la dynamique d'amas et le champ de phase.

Dynamique d'amas

Contrairement à la théorie de la germination, la dynamique d'amas ne fait pas la distinction entre solution solide et précipités : il existe tout simplement des amas d'atomes de soluté allant d'une taille de 1 atome (monomères) à une taille infinie.

13. Lifchitz (I. M.) et Slyosov (V. V.), « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solution », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, n° 1/2, 1961, p. 35–50

14. Wagner (C.), « Theorie der alterung von niedershlägen durch umlösen (ostwaldreifung) », *Z. Electrochem*, vol. 65, 1961, p. 581

15. Lae (L.), *Étude de la précipitation en dynamique d'amas dans les alliages d'aluminium et dans les aciers*. Thèse de doctorat, INPG, 2005

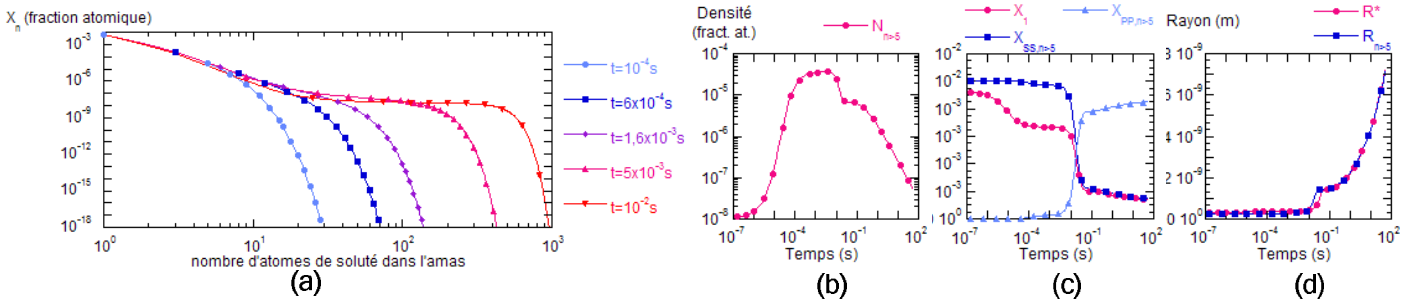


Figure 3.14: Cinétique de précipitation en dynamique d'amas : (a) Distribution de taille des amas ; (b) Densité ; (c) Concentration en soluté et fraction précipitée ; (d) Rayon moyen (thèse de L. Lae [15]).

Il est souvent considéré que seuls les monomères diffusent. Une seule équation maîtresse gère donc la cinétique de condensation/évaporation des différents amas :

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = \beta_{n-1}C_{n-1} - (\alpha_n + \beta_n)C_n + \alpha_{n+1}C_{n+1} \tag{3.62}$$

Comme pour la théorie de la germination, α_n et β_n sont les fréquences d'évaporation et d'absorbtion d'un amas de taille n. Dans le cas où la diffusion des monomères est le phénomène limitant, ils sont donnés par :

$$\alpha_n = \beta_n \frac{\tilde{C}_n}{\tilde{C}_{n+1}} \qquad \tilde{C}_n = \tilde{C}_1 \exp\left(-\frac{F_n - nF_1}{k_B T}\right) \tag{3.63}$$

$$\beta_n = \frac{S_n D C_1}{R_n} \tag{3.64}$$

où $\tilde{C}_n$ est la concentration à l'équilibre, F_n l'énergie libre, S_n la surface, R_n le rayon d'un amas de taille n. D est le coefficient de diffusion des atomes de soluté. Toute la difficulté de la dynamique d'amas consiste à évaluer F_n. En effet, on ne peut en donner une valeur exacte qu'en dénombrant toutes les configurations spatiales possibles que peut prendre un amas de taille n [16], ce qui n'est possible que pour des n petits (typiquement $n < 8$). Un algorithme de Monte-Carlo permet d'en donner une estimation pour les n plus grands [17].

L'approximation capillaire (dont la forme est très similaire à l'énergie de formation d'un précipité de la théorie de la germination) est aussi très souvent utilisée :

$$F_n = An + Bn^{2/3} \tag{3.65}$$

Ainsi, dans le cadre de l'approximation capillaire et en supposant les précipité sphériques, la cinétique de précipitation peut être modélise avec

16. Lépinoux (J.), « Contribution of matrix frustration to the free energy of cluster distributions in binary alloys », *Phil. Mag.*, vol. 86, 2006, p. 5053–5082

17. Perini (A.), Jacucci (G.) et Martin (G.), « Cluster free energy in the simple-cubic ising model », *Phys. Rev. B*, vol. 29, 1984, p. 2689–2697

seulement deux paramètres : le coefficient de diffusion D et l'énergie d'interface ! En fait, une telle approche ne résiste à la confrontation expérimentale que pour des cas simples (par exemple, alliage Al-Sc [18]), mais le rapport simplicité/potentialité de l'approche est ici remarquable.

La dynamique d'amas permet de gérer toute la distribution des amas : de l'atome de soluté seul au plus gros précipité à travers le même formalisme. Elle présente l'inconvénient de consacrer un important temps de calcul à des petits amas instables, contrairement à la théorie de la germination qui ne s'intéresse qu'aux précipités stables. Elle peut cependant s'avérer très utile pour prédire les temps d'incubation, notamment lors de traitements non-isothermes.

Champ de phase

La méthode de champ de phase est une extension des modèles continus de physique statistique hors d'équilibre : elle permet de décrire les évolutions spatio-temporelles de champs : concentration en soluté, paramètre d'ordre,...

Les travaux de Cahn et Hilliard [20] ont permis d'estimer l'énergie de la solution solide. Dans le cas d'un système pour lequel on étudie seulement le champ de concentration $c(\mathbf{r}, t)$ d'une espèce atomique (soluté) :

$$F(t) = \int_V \left[f(c(\mathbf{r}, t)) + E_{el} + K(\nabla c(\mathbf{r}, t))^2 \right] dV \tag{3.66}$$

E_{el} est l'énergie élastique de distorsion de réseau liée à la présence de précipités. La cinétique d'évolution du système vers un état d'énergie minimal est donnée par l'équation de Cahn-Hilliard :

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta c(\mathbf{r}, t)} + \xi(\mathbf{r}, t) \tag{3.67}$$

M est la mobilité des atomes de soluté et $\xi(\mathbf{r}, t)$ est un paramètre stochastique qui représente les fluctuations thermodynamiques (bruit de Langevin). La résolution numérique des deux équations précédentes permet de donner une description spatio-temporelle de la microstructure.

La méthode de champ de phase est particulièrement adapté pour traiter des problèmes déterministes de type décomposition spinodale pour lesquels le système minimise son énergie à partir d'une petite fluctuation.

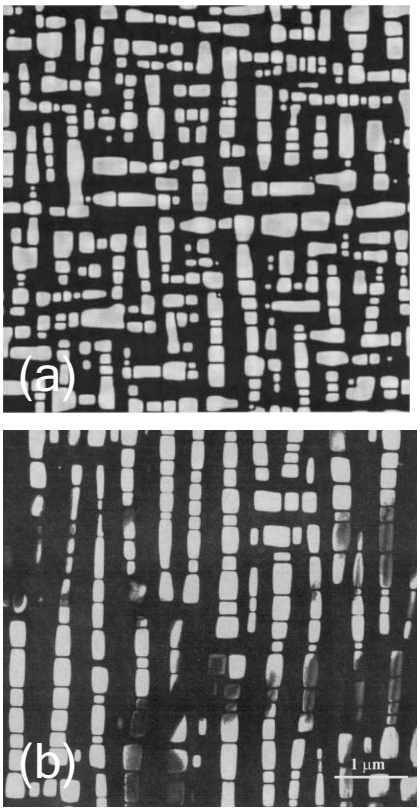


Figure 3.15: Microstructure simulée (a) et réelle (b) d'un alliage Ni-Al présentant des domaines ordonnés $L1_2$ de phase γ' [19].

18. Clouet (E.), Nastar (M.), Barbu (A.) *et al.*, « Precipitation in Al-Zr-Sc alloys: A comparison between kinetic monte carlo, cluster dynamics and classical nucleation theory », dans Howe (J.), Laughlin (D.), Lee (J.) *et al.*, éditeurs, *Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005*, 2005

19. Wang (Y.), Banerjee (D.), Su (C. C.) et Khachaturyan (A. G.), « Field kinetic model and computer simulation of precipitation of $l1_2$ ordered intermetallics from f. c. c. solid solution », *Acta Mater.*, vol. 46, n° 9, 1998, p. 2983–3001

20. Cahn (J. W.) et Hilliard. (J. E.), « Free energy of a nonuniform system I. Interfacial free energy. », *J. Chem. Phys.*, vol. 28, 1958, p. 258–267

Cependant, les processus stochastiques de type germination sont plus difficilement pris en compte : il est alors nécessaire de rajouter une dépendance des termes de mobilité et de bruit en fonction des valeurs locales des champs [21].

La méthode de champ de phase donne une description spatio-temporelle de la microstructure. La prise en compte de phénomènes stochatiques type germination est délicate, mais l'incompatibilité élastique matrice précipité et tous les effets des contraintes sont bien gérés par une telle approche.

3.2.9 Conclusion : peut-on encore contribuer à la théorie de la germination ?

La théorie de la germination a été largement éprouvée et l'on peut se demander si il est encore possible d'y apporter une contribution. En regard des progrès effectués dans les techniques de caractérisation fine (microscopie électronique, sonde atomique), certains points particuliers mériteraient d'être mieux traités pour une meilleure compréhension/prédictions des évolutions microstructurales.

Germination hétérogène - rôle des contraintes

La germination hétérogène est généralement prise en compte par l'intermédiaire d'un angle de mouillage, ce qui revient à multiplier la la barrière de germination ΔG^* par un coefficient compris entre 0 et 1. Une telle approche n'est pas totalement satisfaisante car : (i) ce coefficient est ajusté et son estimation *a priori* est impossible ; (ii) l'aspect hétérogène de la germination peut être lié à une variation de la force motrice de germination (qui peut dépendre de l'état de contrainte locale : cas de la germination sur les dislocations), et non pas à un effet d'interface comme habituellement présenté. Ce dernier point, et notamment le rôle des contraintes sur la germination mériterait d'être amplement développé.

Chimie des précipités

La théorie de la germination suppose que la chimie des précipité soit fixée, notamment pendant les phases de croissance et de mûrissement. Deux exemples de prédiction de la chimie de carbonitrures dans le fer seront détaillés à la section 3.6.

Cinétiques anisothermes - temps d'incubation

Le temps d'incubation est un paramètre délicat pour lequel plusieurs expressions sont proposées pour des cinétiques de précipitation isothermes.

21. Bronchart (Q.), *Développement de méthodes de champs de phases quantitatives et application à la précipitation homogène dans les alliages binaires.* Thèse de doctorat, Univ. Cergy-Pontoise, 2006

Dans le cas anisotherme, son estimation devient impossible sans faire appel à d'autres modélisations : dynamique d'amas ou Monte-Carlo cinétique.

Morphologie

La morphologie des précipités est habituellement considérée comme sphérique. D'autres morphologies (notamment les plaquettes) et leur champ de diffusion associé devraient pouvoir être mieux prises en compte.

Couplage d'échelle

Certains paramètres de la théorie de la germination sont difficiles à estimer : énergie d'interface, enthalpie libre des phases, temps d'incubation, fréquence de condensation... La confrontation à des modèles à l'échelle atomique est extrêmement fructueuse [22] [23]. Cette échelle de modélisation fera d'ailleurs l'objet du chapitre 4.

3.3 Précipitation simultanée de plusieurs phases.

Pour plus de détails, le lecteur pourra se rapporter à l'article noté [F] dans l'annexe B.

Dès mon arrivée au laboratoire GEMPPM, j'ai démarré une étude en collaboration avec A. Deschamps, sur la précipitation simultanée de plusieurs phases. Le but de cette étude était d'implanter au laboratoire une activité de modélisation de la précipitation.

Dans de nombreux cas, l'apparition d'une phase stable à partir d'une solution solide sursaturée ne s'effectue pas en une seule étape. On parle alors de séquence de précipitation qui implique une ou plusieurs phases métastables : SSS $\rightarrow \epsilon \rightarrow Fe_3C$ dans les aciers, SSS $\rightarrow$ zones GP $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ (Mg_2Si) dans les alliages Al-Mg-Si par exemple.

Le but de cette étude était donc de présenter le formalisme nécessaire pour traiter de la précipitation de plusieurs phases (stable et métastable) en compétition. Il a été décidé de traiter le cas relativement simple de la précipitation de carbures métastable (ϵ) et stable (Fe_3C) dans un alliage Fe-C. Notons que les deux carbures précipitent indépendamment les uns des autres et ne se "voient" que par l'intermédiaire de la solution solide.

Modèle : théorie de la germination et rayon unique

Pour chaque phase φ, on utilise l'équation de germination présentée dans le paragraphe précédent :

$$\frac{dN^{\varphi}}{dt} = N_0 Z \beta^{*\varphi} \exp\left(-\frac{\Delta G^{*\varphi}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau^{\varphi}}{t}\right) \tag{3.68}$$

22. Soisson (F.) et Martin (G.), « Monte carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: transient and steady-state nucleation kinetics », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 1, 2000, p. 203–214

23. Clouet (E.), Nastar (M.) et Sigli (C.), « Nucleation of Al_3Zr and Al_3Sc in aluminum alloys: from kinetic Monte-Carlo simulations fo classical theory », *Phys. Rev. B*, vol. 69, 2004, p. 064109

Pour la croissance, il a été décidé de prédire l'évolution du rayon moyen. L'équation de croissance est alors légèrement modifiée pour prendre en compte l'arrivée des nouveaux précipités de taille ζR^*. Le paramètre ζ est légèrement supérieur à 1 pour faire germer des précipités numériquement stables (et non pas en équilibre instable) :

$$\frac{dR^\varphi}{dt} = \frac{D}{R^\varphi} \cdot \frac{X_C - X_{eq}^\varphi \exp(R_0^\varphi/(\alpha X_p^\varphi R^\varphi))}{X_p^\varphi - X_{eq}^\varphi \exp(R_0^\varphi/(X_p^\varphi R^\varphi))} + \frac{1}{N^\varphi} \cdot \frac{dN^\varphi}{dt} \left(\zeta R^{*\varphi} - R^\varphi\right) \quad (3.69)$$

Le bilan de masse donne ensuite le taux de carbone qui reste en solution solide en fonction de la densité et du rayon moyen des phases métastable (m) et stables (s) :

$$X_C = \frac{X_{C_0} - (4/3)\pi \left(X_p^{(m)} N^{(m)} {R^{(m)}}^3 + X_p^{(s)} N^{(s)} {R^{(s)}}^3\right)}{1 - (4/3)\pi \left(N^{(m)} {R^{(m)}}^3 + N^{(s)} {R^{(s)}}^3\right)} \quad (3.70)$$

Paramètres

Le modèle utilisé présente un grand nombre de paramètres. Cependant, la majeur partie d'entre eux peuvent être trouvés dans la littérature ou mesurées : le coefficient de diffusion du carbone est assez bien connu, les limites de solubilité des différentes phases sont déterminés par frottement intérieur ou pouvoir thermoélectrique. Seuls deux paramètres n'ont pas pu être déterminés : les énergies d'interface $\gamma^{(m)}$ et $\gamma^{(s)}$. Elles ont donc été ajustées à une température donnée et gardées identiques pour toutes les autres températures.

Les résultats ont été comparés à des expériences de suivi de précipitation par mesure de résistivité [24] qui ont permis de caractériser la séquence de précipitation d'un alliage binaire Fe-0.07at%C à différentes températures (diagramme TTT).

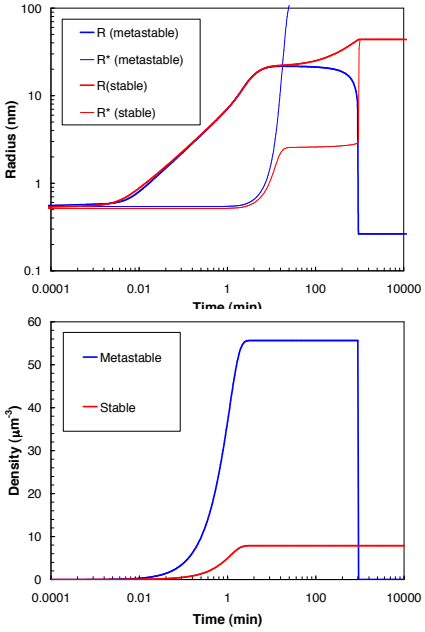


Figure 3.16: Évolution du rayon moyen et de la densité des deux phases précipitées à 200°C. Elles croissent simultanément avec une plus grande densité pour ϵ, qui est déstabilisée par la phase stable.

Résultats

La figure 3.16 montre l'évolution du rayon moyen et de la densité des deux phases précipités à 200°C. Les deux phases croissent simultanément en suivant une même cinétique de croissance (limitée par la diffusion du carbone dans les deux cas). Par contre, comme le taux de germination de la phase métastable est beaucoup plus grand, les carbures ϵ se retrouvent en plus grand nombre. Dans un deuxième temps, la phase métastable, déstabilisée par la phase stable, se dissout, permettant à la phase stable de poursuivre sa croissance jusqu'à épuisement total du carbone en solution solide.

24. Abe (H.), « Carbide precipitation during ageing treatments », *Scandinavian J. of Met.*, vol. 13, 1984, p. 226–239

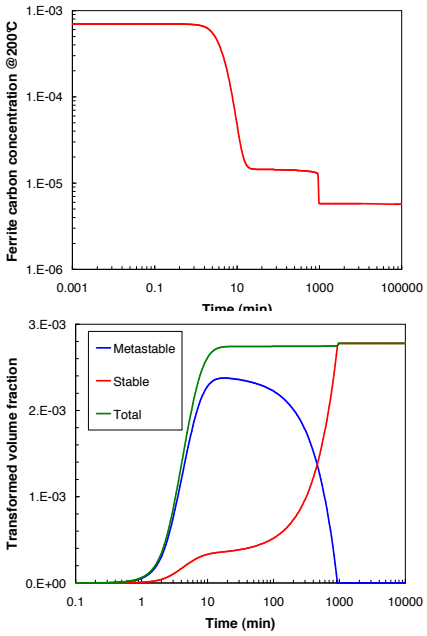


Figure 3.17: Concentration de la solution solide et fraction précipitée. la phase métastable apparaît en premier, puis disparaît au profit de la phase stable.

Sur la figure 3.17, on voit apparaître les deux étapes caractéristiques d'une séquence de précipitation : l'apparition de la phase métastable en premier, puis sa disparition au profit de la phase stable qui est en équilibre avec une solution solide plus pauvre en carbone.

Les cinétiques de précipitation ont été simulées pour des températures allant de 100°C à 350°C et les résultats sont comparés aux travaux de Abe [25] et présentés à la figure 3.18. Un très bon accord est observé entre modèle et expérience.

Notons que l'apparition de la phase métastable a tendance à ralentir la précipitation de la phase stable car la solution solide étant appauvrie par la phase métastable, la force motrice de germination de la phase stable s'en retrouve ralentie.

La théorie de la germination peut être facilement adaptée au cas de la précipitation simultanée de plusieurs phases à condition que les différentes phases germent de façon indépendante.

3.4 Modèle par classes de tailles de précipités

3.4.1 Euler ou lagrange ?

Pour décrire l'évolution d'une distribution de taille de précipités, il est nécessaire de disposer d'un modèle qui prend en compte plusieurs classes de tailles de précipités. Une classe de taille est définit par sa taille (ou son rayon R) et le nombre de précipités dont la taille est comprise entre R et $R + \Delta R$. A partir de là, deux visions s'opposent :

- ou bien l'on suit l'évolution du rayon des différentes classes de précipités dont la population reste constante (vision lagrangienne)
- ou bien l'on suit l'évolution de la population de classes dont les bornes sont fixes (vision eulérienne) [26]

Par la suite, nous allons présenter ces deux approches et les comparer à l'approche à rayon unique présentée à la section 3.3.

Pour plus de détails, le lecteur pourra se rapporter à l'article noté [P] dans l'annexe B.

3.4.2 Approche eulérienne

Dans le cadre de sa thèse, M. Nicolas [27] a développé et validé cette approche pour modéliser l'évolution d'une population de précipités $MgZn_2$ lors de traitements de réversion dans un alliage Al-Zn-Mg. Par la suite, l'étape de germination a été incorporée dans ce modèle grâce à une collaboration avec Alexis Deschamps.

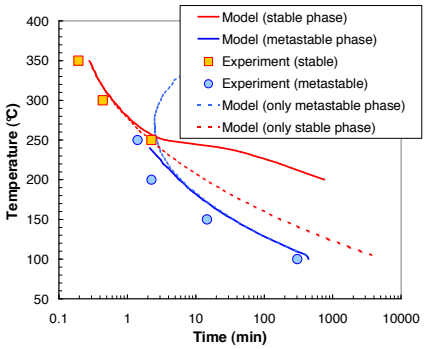


Figure 3.18: Diagramme TTT de l'alliage Fe–0.07at%C. Un très bon accord est observé entre modèle et expérience.

25. Abe (H.), « Carbide precipitation during ageing treatments », *Scandinavian J. of Met.*, vol. 13, 1984, p. 226–239

26. Les appellations "euler" et "lagrange" proviennent de l'analogie que l'on peut effectuer avec la mécanique des fluides pour laquelle on peut utiliser les représentations eulérienne (on gère les flux) ou lagrangienne (on suit une particule).

27. Nicolas (M.), *Evolution de l'état de précipitation dans un alliage AlZnMg lors de traitements thermiques anisothermes et dans la zone affectée thermiquement de joints soudés.* Thèse de doctorat, INPG - France, 2002

On part d'un système de classes dont les bornes (et donc la largeur) sont fixes. Ces classes peuvent être vides (pas de précipités) ou représenter une distribution de taille (expérimentale par exemple) dont on veut suivre l'évolution à une certaine température.

Germination et croissance

L'étape de germination est réalisée en utilisant les équations donnant le flux de germination dN/dt (équation 3.44) et le rayon des germes $R^*_{k_BT}$ (équation 3.45). Ainsi, à chaque pas de temps (de taille Δt), on ajoute δN précipités dans la classe qui encadre $R^*_{k_BT}$:

$$\Delta N = \frac{dN}{dt}\Delta t \tag{3.71}$$

Pour ce qui est de la croissance, on calcule les flux qui circulent aux bornes de chaque classe i. Ces flux sont fonction des taux de croissance $\upsilon = dR/dt$ donné par l'équation 3.59. On calcule les flux qui circulent aux bornes de chaque classe i pour donner la nouvelle population de la classe i :

$$\begin{aligned} N_{i,t+\Delta t} &= N_{i,t} + \frac{\Delta t}{\Delta R}\upsilon_{i-1,t}\left[\mathrm{SIGN}\left(\upsilon_{i-1,t}\right)N_{i-1,t} + \mathrm{SIGN}\left(-\upsilon_{i-1,t}\right)N_{i,t}\right] \\ &\quad -\frac{\Delta t}{\Delta R}\upsilon_{i,t}\left[\mathrm{SIGN}\left(\upsilon_{i,t}\right)N_{i,t} + \mathrm{SIGN}\left(-\upsilon_{i,t}\right)N_{i+1,t}\right] \end{aligned} \tag{3.72}$$

où la fonction $\mathrm{SIGN}(x)$ vaut 1 si $x > 0$ et 0 sinon.

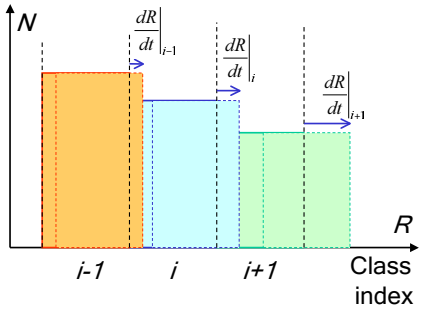


Figure 3.19: Principe de la croissance des précipités dans une approche eulérienne. A chaque pas de temps, on calcule les flux qui circulent aux bornes de chaque classe i pour donner la nouvelle population de la classe i.

Pas de temps adaptatif

Le pas de temps Δt est auto-adaptatif : il est calculé de façon à ce qu'une classe de taille se déplace au maximum de $\Delta R/2$:

$$\Delta t = \frac{\Delta R}{2}\frac{1}{\mathrm{MAX}\left(dR/dt|_i\right)} \tag{3.73}$$

Gestion du nombre de classes

Lors de l'étape de croissance ou de mûrissement, si la classe la plus grande a un taux de croissance positif, une nouvelle classe est créée. Pour éviter la dérive du nombre de classes vers des valeurs trop élevées, un critère de création de classe doit être proposé : par exemple une population minimum dans cette nouvelle classe.

3.4.3 Approche lagrangienne

A l'inverse de l'approche précédente, on peut choisir de suivre l'évolution du rayon d'une classe de précipités dont la population est fixe. Une telle

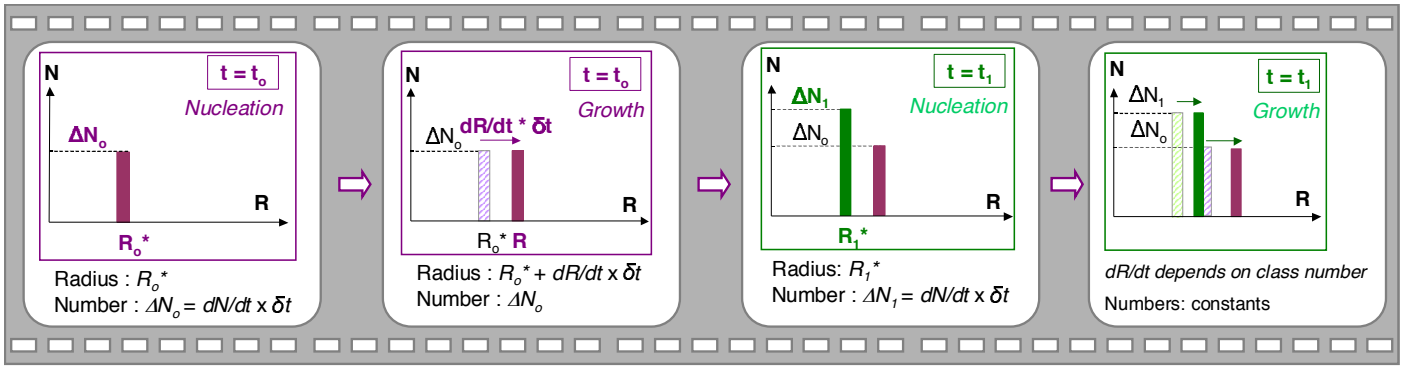


Figure 3.20: Séquence de germination/croissance dans une approche lagrangienne (PreciSo). A chaque pas de temps, une nouvelle classe de précipités est créée (germination) et toutes les classes existantes croissent.

approche s'inspire du modèle Multi-Préci développé par Philippe Maugis [28].

C'est cette approche que nous avons choisi de développer dans le cadre de la thèse de Daniel Acevedo. Les raisons de ce choix seront discutées plus loin.

A chaque pas de temps :

- une nouvelle classe est créée, elle a pour taille $R^*_{k_BT}$ (équation 3.45)et pour population $\Delta N = dN/dt\Delta t$. Le taux de germination est donné par l'équation 3.44. Si ΔN est trop faible, la classe n'est pas créée.
- la nouvelle taille de toutes les classes existantes est calculée : $R(t + \Delta t) = R(t) + dR/dt\Delta t$. Le taux de croissance est donné par l'équation 3.59.

Pas de temps adaptatif

Dans cette approche, la taille du pas de temps Δt détermine la précision avec laquelle les équations différentielles donnant les évolutions du nombre de germes et du rayon des précipités sont résolues. Un pas de temps trop court est coûteux en temps de calcul et multiplie inutilement le nombre de classes (rappelons que dans le régime de germination, une nouvelle classe est créée à chaque pas de temps). Inversement, un pas de temps trop long risque d'aboutir à des instabilités (oscillations d'amplitude croissante autour de la solution), voire même à des aberrations (concentrations négatives).

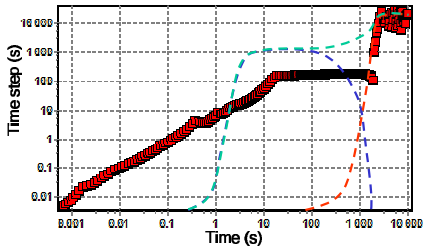


Figure 3.21: Évolution du pas de temps dans le cas de la précipitation d'une phase stable et d'une phase métastable (cas de la section 3.3). En pointillé, les fractions transformées des différentes phases. Le pas de temps diminue pour bien gérer la disparition de la phase métastable.

Pour optimiser le pas de temps, on part sur la base d'un incrément logarithmique du pas de temps ($\Delta t \leftarrow 1.1\Delta t$). Pour qu'un incrément de temps soit validé, il faut respecter les deux conditions suivantes :

- toutes les concentrations en soluté doivent être comprises entre 0 et 1 ;
- le rayon d'équilibre R^* (qui est la variable la plus sensible lorsque le système atteint l'équilibre) ne doit pas varier de plus de 1% entre chaque pas de temps (valeur déterminée empiriquement).

28. Maugis (P.) et Gouné (M.), « Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model », *Acta Mater.*, vol. 53, 2005, p. 3359–3367

Dans le cas où l'une des conditions n'est pas respectée, on reprend le système tel qu'il était avant l'incrément (ce qui nécessite de garder en mémoire l'état du système à $t - \Delta t$) et on refait un essai avec un pas de temps deux fois plus petit ($\Delta t \leftarrow \Delta t/2$), cette dernière étape pouvant être répétée autant de fois que nécessaire.

Gestion du nombre de classes

Dans cette approche, à l'inverse de l'approche eulérienne, le nombre de classes diminue forcément pendant l'étape de mûrissement car les classes de précipités instables disparaissent. Pour éviter d'avoir à gérer des distributions contenant trop peu de classes (typiquement moins de $N_{min} = 500$), un critère "d'éloignement" en rayon a été utilisé. Si $R_i - R_{i-1} > 2(R_{max} - R_{min})/N_{min}$, on ajoute une classe entre la classe $i-1$ et i.

Lors de l'ajout d'une nouvelle classe, il serait souhaitable de conserver à la fois le rayon moyen et la fraction transformée, or ceci est impossible (système d'équations incompatibles). La véritable question qu'il convient alors de se poser est : "Que se serait-il passé si le pas de temps avait été deux fois plus petit au cours de la germination" ? On aurait eu une classe de plus située au milieu des classes d'indice $i-1$ et i (en supposant que dR/dt ne varie pas trop). En, fait, c'est la densité de distribution $D_i = N_i/(R_{i+1} - R_i)$ et non pas la distribution qu'il convient de conserver.

Si l'on ajoute une classe entre les classe $i-1$ et i, on décale de 1 tous les indices supérieurs ou égaux à i. La nouvelle classe a donc un indice de i et l'ancienne classe i devient $i+1$. Par la suite, tous les indices mentionnés sont les nouveaux indices.

Il faut alors déterminer les nouveaux rayons R'_{i-1}, R'_i, R'_{i+1} et populations N'_{i-1}, N'_i, N'_{i+1} des classes $i-1$, i et $i+1$, ce qui fait 6 inconnues. On suppose alors que :

– les rayons des anciennes classes sont conservés :

$$R'_{i-1} = R_{i-1} \qquad \text{et} \qquad R'_{i+1} = R_{i+1} \tag{3.74}$$

– les densités des anciennes classes sont conservées :

$$D'_{i-1} = D_{i-1} \qquad \text{et} \qquad D'_{i+1} = D_{i+1} \tag{3.75}$$

– la nouvelle classe est située au milieu des deux anciennes :

$$R'_i = 0.5(R_{i-1} + R_{i+1}) \tag{3.76}$$

– on conserve la continuité de la densité de distribution

$$\frac{D'_i - D'_{i-1}}{R'_i - R'_{i-1}} = \frac{D'_{i+1} - D'_{i-1}}{R'_{i+1} - R'_{i-1}} \tag{3.77}$$

Les conditions présentés ci-dessus permettent de déterminer les nombres de précipités dans chacune des classes :

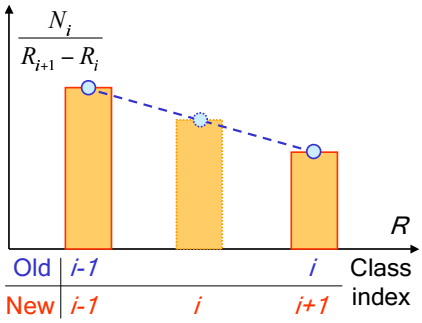


Figure 3.22: Ajout d'une nouvelle classe dans la description lagrangienne. La nouvelle classe doit être ajoutée de façon à conserver la densité de distribution $N_i/(R_{i+1} - R_i)$.

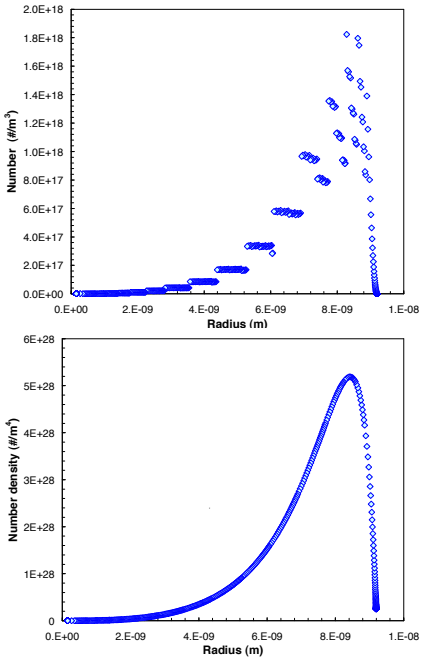


Figure 3.23: Comparaison des distribution ($N_i = f(R)$) et des densités de distribution ($D_i = N_i/(R_{i+1} - R_i)$) de taille d'une population de précipités après de nombreuses créations de nouvelles classes.

$$N'_{i-1} = 0.5N_{i-1} \qquad N'_i = \frac{N_{i+1}}{4}\frac{R_{i+1}-R_{i-1}}{R_{i+2}-R_{i+1}} + \frac{N_{i-1}}{4} \qquad N'_{i+1} = N_{i+1} \quad (3.78)$$

La figure 3.23 montre un exemple de distribution et densité de distribution après de nombreuses créations de classes. Un choix délibéré a été fait de conserver la densité de distribution lors de l'ajout de nouvelle classe car elle seule a un sens physique.

Nous avons vu qu'une telle démarche ne permettait pas de conserver la fraction volumique précipitée. Pourtant, il est indispensable de ne pas la changer pour ne pas violer le bilan de masse. Pour surmonter une telle difficulté, après la transformation $[R_i, N_i] \rightarrow [R'_i, N'_i]$, imaginons une nouvelle transformation $[R'_i, N'_i] \rightarrow [R''_i, N''_i]$ telle que la fraction volumique finale FV'' soit rigoureusement égale à la fraction volumique initiale FV.

$$FV'' = \sum_i N''_i {R''_i}^3 = \sum_i N_i R_i^3 \quad (3.79)$$

Cette transformation consiste en un re-dimensionnement général des nombres de précipités de chaque classe sans en changer le rayon :

$$R''_i = R'_i \qquad \text{et} \qquad N''_i = \alpha N'_i \quad (3.80)$$

Ce qui conduit naturellement à :

$$\alpha = \frac{FV}{FV'} \quad (3.81)$$

Pour ajouter artificiellement une classe dans une distribution de taille de précipité (lors du mûrissement par exemple), il convient de conserver la densité de distribution $D_i = N_i/(R_{i+1} - R_i)$ ET de redimensionner toutes les populations de chaque classe pour conserver la fraction précipitée.

3.4.4 Comparaison avec un modèle à rayon unique (mont-classe)

Une fois les deux types de modèles par classes élaborés, il nous a paru intéressant de les comparer entre eux, mais aussi avec le modèle à une classe (modèle à rayon unique) présenté dans la section 3.3.

Le principal avantage d'une description par classes de taille par rapport à une description à rayon unique est la possibilité de prendre implicitement en compte l'étape de mûrissement. L'effet Gibbs-Thomson modifie légèrement les concentrations d'équilibre à l'interface matrice/précipité en fonction du rayon des précipités (équation 3.58) : les plus petits sont instables et décroissent et les plus gros sont stables et croissent.

Ce phénomène ne peut pas avoir lieu dans un modèle à classe unique. Il est alors nécessaire de rajouter implicitement une loi de mûrissement pour les évolution des rayons et des densités de précipités. Cette loi est directement tirée de la théorie LSW (équations 3.60 pour les rayons et 3.61 pour les nombres).

A. Deschamps et Y. Bréchet [29] ont proposé un critère pour passer du stade de la croissance pure ($dR/dt|_{growth}$ équation 3.59) au stade de mûrissement pur ($dR/dt|_{coars}$ équation 3.60) :

$$\frac{dR}{dt} = f_{coars} \left.\frac{dR}{dt}\right|_{coars} + (1 - f_{coars}) \left.\frac{dR}{dt}\right|_{growth} \tag{3.82}$$

f_{coars} est la fraction de mûrissement. Elle est donnée par :

$$f_{coars} = 1 - \mathrm{erf}\left[4\left(\frac{R}{R^*} - 1\right)\right] \tag{3.83}$$

Le problème d'une telle définition de la fraction du mûrissement est qu'elle n'est pas définie dans le cas de la dissolution ($R < R^*$). Pour avoir une expression plus générale, nous avons choisi :

$$f_{coars} = 1 - 1000\left(\frac{R}{R^*} - 1\right)^2 \qquad 0.99R^* < R < 1.01R^* \tag{3.84}$$

Les paramètres choisis pour comparer quantitativement les trois types d'approches (multi-classe eulerienne, lagrangienne et mono-classe) sont rappelés dans le tableau suivant :

X_0^0	X^i	D (m^2/s)	γ (J/m^2)	v_{at} (m^3)	a (m)	T (°C)
0.06	0.01	5×10^{-20}	0.13	1.6×10^{-29}	4.04×10^{-10}	160

La figure 3.24 compare les évolutions des rayons et densités de précipités. Dans le cas présent d'une séquence de précipitation simple, la correspondance est excellente. Il est même presque surprenant qu'un modèle à rayon unique représente aussi bien la transition d'un régime de croissance pure à un régime de mûrissement pur.

Si l'on regarde les évolutions comparées de la concentration et de la fraction transformée (figure 3.25), on constate encore un parfait accord entre les trois types d'approche. Il est alors légitime de se poser la question de la pertinence d'une approche par classe de taille qui est forcément plus complexe à mettre en oeuvre et plus coûteuse en temps de calcul. Cette question fait l'objet du paragraphe suivant.

29. Deschamps (A.) et Bréchet (Y.), « Influence of predeformation on an ageing in an Al-Zn-Mg alloy - II Modeling of precipitation kinetics and yield stress », *Acta Mater.*, vol. 47, n° 1, 1999, p. 293–305

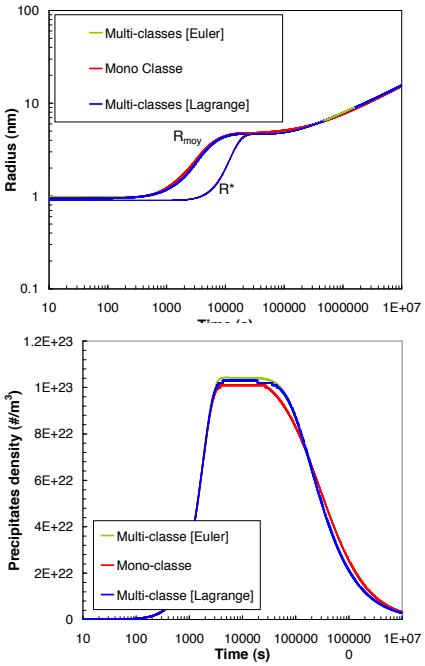


Figure 3.24: Comparaison des évolutions temporelles des rayons moyens et densités de précipités pour les approches mutli-classes eulériennes et lagrangiennes, et pour l'approche à rayon unique. Dans le cas présent d'une séquence de précipitation simple, la correspondance est excellente.

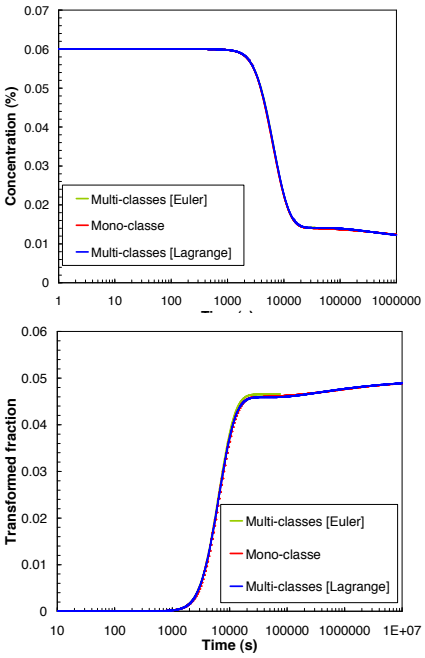


Figure 3.25: Évolutions temporelles de la concentration en soluté et de la fraction transformée pour les approches mutli-

3.4.5 Intérêt de la description par classes de tailles

Un modèle par classes présente une plus grande richesse d'information, mais est-il indispensable pour décrire correctement l'évolution du rayon moyen lors d'un traitement de réversion ?

Pour répondre à cette question, nous avons comparé les évolutions, au cours d'un traitement de réversion à 920°, de deux distributions de taille initiales d'allures différentes, mais qui présentent à la fois le même rayon moyen et la même fraction volumique.

La figure 3.26 montre les deux distributions initiales : la première résulte de la simulation d'un traitement de précipitation à 800°C pendant 10 jours et la deuxième d'un ajustement par une loi log-normale d'une distribution expérimentale après ce même traitement.

Il est tout à fait intéressant de noter ici que la distribution expérimentale a une allure de type log normale alors que la distribution modélisée a une allure de type LSW (log normale "inversée"). Cette différence de forme, reportée de nombreuses fois dans la littérature n'a, à ma connaissance, jamais été expliquée.

A partir de telles distributions, si l'on effectue une simulation d'un traitement de réversion à 920°C, on peut prédire l'évolution de la fraction transformée et du rayon moyen dans les deux cas. La figure 3.26 compare les évolutions des rayons moyens pendant ce traitement. On observe une grande différence, notamment pour les temps intermédiaires. Ce qui justifie pleinement l'utilisation d'un modèle par classes.

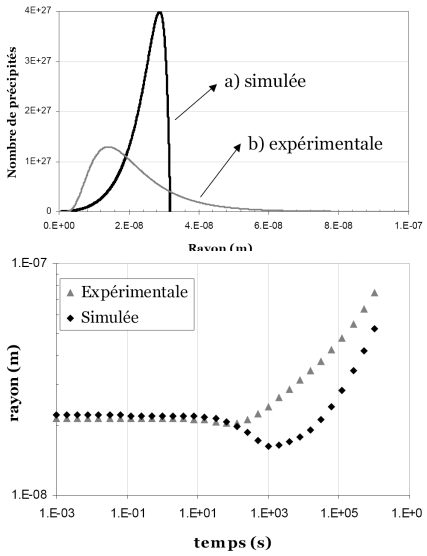


Figure 3.26: Haut : distributions de taille résultantes d'un traitement de 10 jours à 800° : (a) Distribution simulée et (b) Distribution expérimentale ajustée par une loi log normale. Ces deux distributions ont les mêmes (i) rayon moyen et (ii) fraction précipitée. Bas : prédiction de l'évolution du rayon moyen après un traitement à 920°C pour chacune des deux distributions : l'évolution du rayon moyen dépend de la distribution initiale. .

Un modèle de description par classes de taille est indispensable pour prendre en compte la forme de la distribution initiale. En effet, deux distribution initiales de forme différentes mais de même rayon moyen et de même fraction volumique conduisent à des évolutions très différentes du rayon moyen lors de la simulation d'un traitement de réversion.

3.4.6 Conclusion

L'utilisation d'un modèle par classes de taille peut s'avérer très utile quand on part d'une distribution de taille initiale complexe et/ou lorsque l'on effectue un traitement thermique anisotherme.

La description eulérienne a l'avantage de ne pas nécessiter de réajustement du nombre de classes mais présente l'inconvénient d'avoir un pas de temps limité par la dissolution des petites classes dans la phase de mûrissement (équation 3.73) qui permet difficilement d'atteindre des temps de simulation longs.

Malgré un ajustement du nombre de classes délicat, la description lagrangienne basée sur un pas de temps logarithmique est beaucoup plus rapide, mais moins stable numériquement. De plus, elle propose des potentialités supérieures en terme de modélisation de la chimie de précipités : la vitesse de croissance dépendant de la chimie des précipités, il est nécessaire

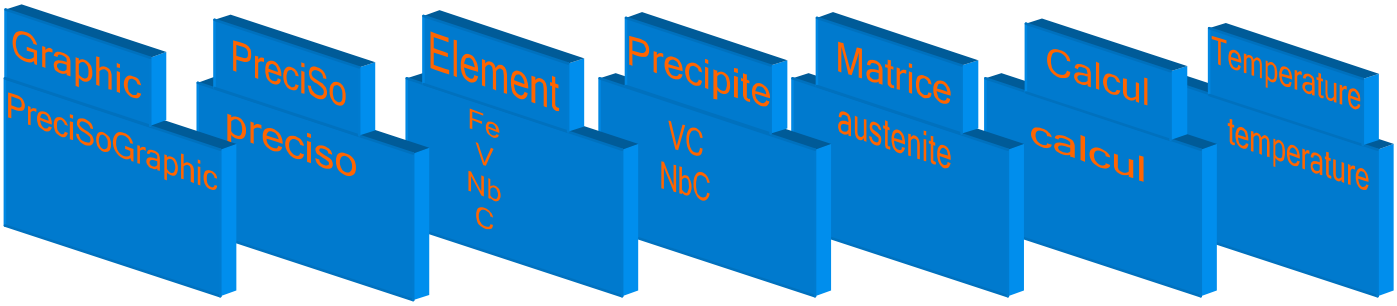


Figure 3.27: Récapitulatif des classes et de leurs instances (objets) du logiciel PreciSo dans le cas de l'étude du système FeNbVC. Dans ce cas 'NbC' est un objet, instance de la classe "Precipite".

d'utiliser la description lagrangienne quand chaque classe de précipités peut avoir une chimie différente.

C'est surtout pour cette dernière raison que nous avons donc choisi de développer l'approche lagrangienne pour l'implémenter dans un logiciel de précipitation 'PreciSo' qui va être développé dans la section suivante.

3.5 PreciSo : un logiciel de simulation de la précipitation

Lors de la thèse de D. Acevedo, ASCOMETAL a souhaité voir développer un programme qui permette de prédire l'évolution de la distribution de taille de différentes familles de précipités pendant le traitement thermique d'austénitisation.

Ce programme était appelé à être intégré par la suite dans une approche globale de type Métallurgie Assistée par Ordinateur (MAO) dont le but est de prédire la taille du grain austénitique et les propriétés mécaniques de l'alliage pour des compositions et des traitements variables.

Le cahier des charges était d'implémenter un modèle de précipitation :

1. basé sur la théorie de la germination
2. permettant de prédire l'évolution de la distribution de taille des précipités (modèle par classes de tailles)
3. programmé "orienté objet" pour une insertion plus facile dans un code global.

Dans un premier temps, le formalisme de la théorie de la germination a été adapté pour réaliser un modèle par classe de tailles. Dans un deuxième temps, le logiciel a été conçu et implémenté en langage objet. Il a enfin été validé sur un cas simple : la dissolution de carbures de vanadium dans l'austénite.

PreciSo et programmation objet

L'approche traditionnelle du développement, dite fonctionnelle, est efficace quand le développeur sait "où il va". Dans ce cas, on peut décomposer

les programmes en “fonctions” : un processus global et des sous processus ou fonctions qui créent un arbre décomposant le problème en une série d’actions (c’est une décomposition “algorithmique”).

Or, les logiciels vivent, de nombreuses évolutions peuvent être apportées, différentes personnes peuvent y contribuer... Avec une approche fonctionnelle, tout changement est susceptible d’avoir de lourdes conséquences. Tant et si bien qu’il est même parfois plus rapide de tout refaire, plutôt que de modifier un programme...

Exemple de la partie du fichier d’entrée contenant les données sur les éléments chimiques.

```
[V]
TeneurPourcentMassique=0.2
MasseMolaire=50.9415
Diffusion0=0.08e-4
EnergieActivationDiffusion=240000
[C]
TeneurPourcentMassique=0.5
MasseMolaire=12
Diffusion0=1e-5
EnergieActivationDiffusion=137500
[Nb]
TeneurPourcentMassique=0.05
MasseMolaire=92.90638
Diffusion0=5.60E-05
EnergieActivationDiffusion=286000
```

Pour résoudre ces problèmes, il faut considérer trois stratégies :

- modéliser différemment : ne plus séparer le programme en actions (procédures), mais en modules (objets) concrets (*e.g.* VC) qui ont une identité, un comportement (*e.g.* VC peut germer ou croître) et des données (*e.g.* VC a une densité, un rayon moyen, une distribution de taille...).
- modulariser : développer des modules séparés (objets) qui sont à la fois indépendants et imbriquables les uns avec les autres (*e.g.* VC_x est un objet qui a toutes les propriétés de VC, plus quelques spécificités).
- encapsuler : pour éviter les bogues, il est nécessaire de cloisonner au maximum les données à l’intérieur des objets (*e.g.* les données nécessaires au calcul du rayon moyen des précipités VC ne doivent pas interférer avec celles des précipités NbC).

La programmation objet répond clairement à ces trois objectifs. Il existe plusieurs langages de programmation qui implémentent la programmation orientée objet. Dans le cadre de la thèse de D. Acevedo, nous avons choisi de développer conjointement le logiciel PreciSo en C++ et Delphi.

La figure 3.27 montre les différentes classes et leurs instances (objets) du logiciel PreciSo dans le cas de l’étude du système FeNbVC. Dans ce cas ’NbC’ et ’VC’ sont des objets, instances de la classe ’Precipite’.

La figure 3.28 récapitule les données et fonctions membres des différentes classes du logiciel PreciSo. La classe PreciSo contient des actions (simulation d’un profil thermique, tracé des résultats...), mais aussi des données qui peuvent être elles-même des classes (Element, Precipite...).

La programmation orientée objet permet d’écrire des logiciels plus clairs, plus portables et plus robustes.

3.5.1 Application à la dissolution de VC dans l’austénite

Pour valider l’approche présentée dans ce chapitre (croissance - modèle par classe - PreciSo), nous avons choisi, dans le cadre de la thèse de D. Acevedo d’étudier un cas simple : la dissolution de carbures de vanadium dans l’austénite d’un acier Fe-0.5wt%C-0.2wt%V.

En partant d’un état initial résultant d’un traitement bi-palier (10 heures à 700°C, puis 10 jours à 800°) contenant une forte fraction volumique de carbures de vanadium, des traitements de réversion à différentes températures ont été effectués : 850°C, 920°C et 950°C.

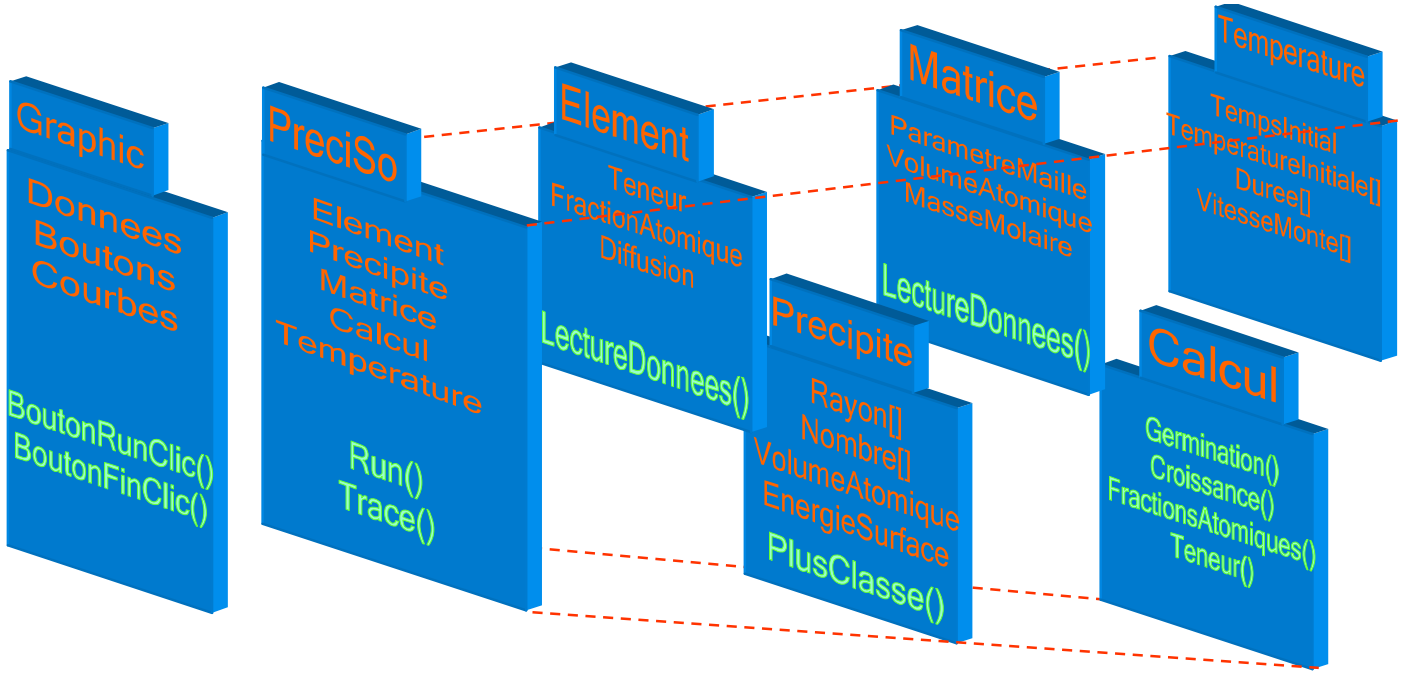


Figure 3.28: Données et fonctions membres des différentes classes du logiciel PreciSo. Notons que les classes 'Element', 'Precipite', 'Matrice', 'Temperature' et 'Calcul' sont elles-même membre de la classe 'PreciSo'..

Pour décrire l'évolution de la distribution des carbures de vanadium, on part de la distribution initiale caractérisée expérimentalement et on décrit l'évolution de chaque classe de taille de précipités grâce à l'équation 3.59 donnant la vitesse de croissance du précipité.

Il existe une équation de type 3.59 par élément chimique constituant le précipité :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{\mathrm{C}}}{R}\frac{X_{\mathrm{C}}^{0} - X_{\mathrm{C}}^{i}(R)}{\alpha X_{\mathrm{C}}^{p} - X_{\mathrm{C}}^{i}(R)} \tag{3.85}$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{\mathrm{V}}}{R}\frac{X_{\mathrm{V}}^{0} - X_{\mathrm{V}}^{i}(R)}{\alpha X_{\mathrm{V}}^{p} - X_{\mathrm{V}}^{i}(R)} \tag{3.86}$$

Une étude préalable (présentée au chapitre précédent, section 2.4.3) a permis d'identifier la structure des carbures de vanadium dans tous les états caractérisés : forme monoclinique du composé V_6C_5 ordonné. La chimie du carbure est donc VC_x avec $x = X_{\mathrm{C}}^{p} = 1 - X_{\mathrm{V}}^{p} = 0.83$.

En prenant un modèle de solution régulière diluée pour l'austénite, la condition d'équilibre s'écrit :

$$xG_{\mathrm{C}}^{0} + k_B T \ln {X_{\mathrm{C}}^{i}}^{x} + G_{\mathrm{V}}^{0} + k_B T \ln X_{\mathrm{V}}^{i} = G_{VC_x}^{0} + \frac{2\gamma v_{at}^{VC_x}}{R} \tag{3.87}$$

On définit $\Delta G_{VC_X} = G_{VC_x}^{0} - xG_{\mathrm{C}}^{0} - G_{\mathrm{V}}^{0}$ comme l'enthalpie libre de formation du carbure, la condition d'équilibre s'écrit alors :

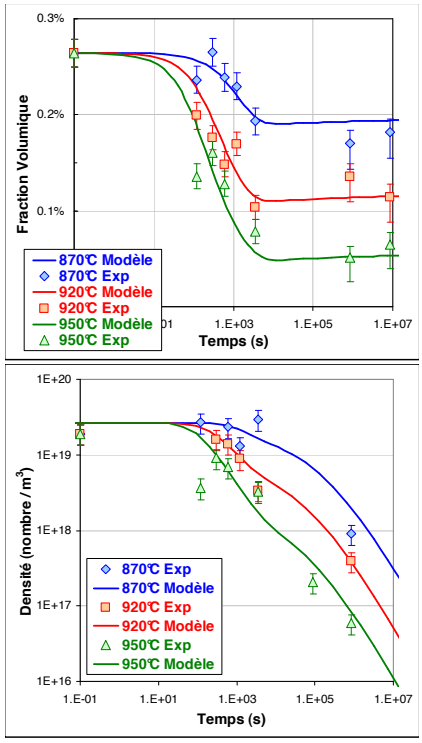


Figure 3.29: Évolution des fractions précipités et des densités de précipités pour différents traitements de réversion. Les simulations sont en bon accord avec les données expérimentales tirées de la dissolution électrolytique et de l'analyse

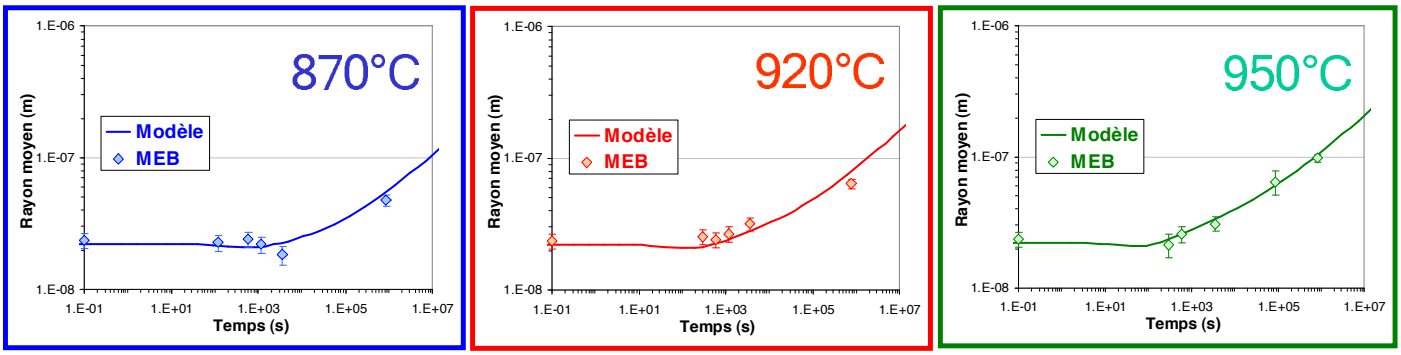


Figure 3.30: Évolution du rayon moyen des carbures de vanadium lors de différents traitements de réversion. Le modèle reproduit très bien les évolutions caractérisée en MEB.

$$X_{\mathrm{V}}^{i} X_{\mathrm{C}}^{i\ x} = \exp\left[\frac{\Delta G_{VC_X}}{k_B T}\right] \exp\left[\frac{2\gamma v_{at}^{VC_x}}{R k_B T}\right] = K_{VC_x} \exp\left[\frac{2\gamma v_{at}^{VC_x}}{R k_B T}\right] \quad (3.88)$$

Le produit de solubilité du carbure K_{VC_x} est déterminé à partir des mesures de dissolution électrolytique. Pour trouver la vitesse de croissance, il faut résoudre à chaque pas de temps le système formé par les trois équations 3.85, 3.86 et 3.88.

Les figures 3.30 et 3.29 montrent montrent un très bon accord entre le modèle et les mesures concernant les évolutions du rayon moyen, de la fraction transformée et de la densité de précipités pour différents traitement de réversion.

A partir de différentes données thermodynamiques recueillies dans la littérature (coefficients de diffusion, énergie d'interface,...) et du produit de solubilité mesuré par dissolution électrolytique, le logiciel PreciSo permet de prévoir l'évolution d'une population de carbures de vanadium dans l'austénite pour différents traitements de réversion.

3.5.2 Conclusion : sur l'intérêt de développer un logiciel de précipitation

Compte tenu de la quantité de logiciels de prédiction de cinétique de précipitation, on peut se demander s'il est nécessaire d'en développer "un de plus". D'autant plus que certain de ces logiciels sont commerciaux (DICTRA [30], MATCALC [31, 32, 33]), très puissants et surtout extrêmement bien finis (gestion des erreurs, interface utilisateur,..).

30. `http ://www.thermocalc.com/Products/Dictra.html`
31. `http ://matcalc.tugraz.at/index.htm`
32. Svoboda (J.), Fisher (F. D.), Fratzl (P.) et Kozeschnik (E.), « Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates I: Theory », *Mat. Sc. Eng. A*, vol. A385, 2004, p. 166–174
33. Kozeschnik (E.), Svoboda (J.), Fratzl (P.) et Fisher (F. D.), « Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates II: Numerical solution and application », *Mat. Sc. Eng. A*, vol. A385, 2004, p. 157–165

Pourtant, plusieurs arguments forts militent en faveur du développement d'un logiciel "maison" :

- la conception d'un logiciel incorpore une **dimension pédagogique** importante : de même que c'est en l'enseignant que l'on se rend vraiment compte de la maîtrise d'un concept, la programmation est un test sans appel sur la compréhension d'un problème.
- **la souplesse** d'un logiciel maison est infiniment plus grande que celle d'un logiciel du commerce fermé (*e.g.* impossible à modifier) ou d'un logiciel ouvert, mais très difficile d'accès.
- la maîtrise de toutes les étapes de la modélisation (développement du formalisme, intégration dans un code et résolution numérique) permet de mieux **appréhender un problème nouveau dans sa globalité**.
- cette maîtrise permet aussi de **mieux utiliser les logiciels du commerce** parfois plus puissants ou indispensables : l'utilisation d'un logiciel comme une "boîte noire" me paraît dangereuse (extrapolation douteuse, confiance dans les résultats,..).
- le logiciel est **un média** supplémentaire qui permet notamment de dialoguer entre modélisateurs. Ainsi, PreciSo est né du mélange du programme qu'A. Deschamps avait rédigé durant sa thèse et du logiciel MultiPreci [34] développé par P. Maugis.
- enfin, pour terminer sur un argument plus personnel, **la rigueur** nécessaire au développement d'un logiciel, est très complémentaire, et donc très enrichissante, avec l'ouverture d'esprit du chercheur.

3.6 Vers la prédiction de la chimie des précipités ?

Contrairement au cas de la précipitation de carbures de vanadium dans un alliage Fe-V-C (section précédente) où la chimie des précipités est connue, ou constante, il est de nombreux cas où la chimie des précipités peut varier au cours de la cinétique. On se retrouve alors dans une situation très complexe dans laquelle la chimie peut influencer la cinétique de précipitation, qui, elle-même a des conséquences sur la chimie.

Dans un premier temps, nous aborderons le cas relativement simple d'un alliage quaternaire Fe-V-Nb-C dans lequel deux familles distinctes de carbures précipitent, puis nous évoquerons la situation plus complexe de la précipitation d'un alliage Fe-Nb-C-N dans lequel plusieurs types de précipités dont la chimie évolue, sont observés.

3.6.1 Dissolution de (Nb,V)C dans l'austénite

Dans le cadre de la thèse de D. Acevedo, nous avons étudié la dissolution de carbures de niobium et de vanadium d'un acier Fe-0.5wt%C-0.2wt%V-0.05wt%Nb en cours d'austénitisation.

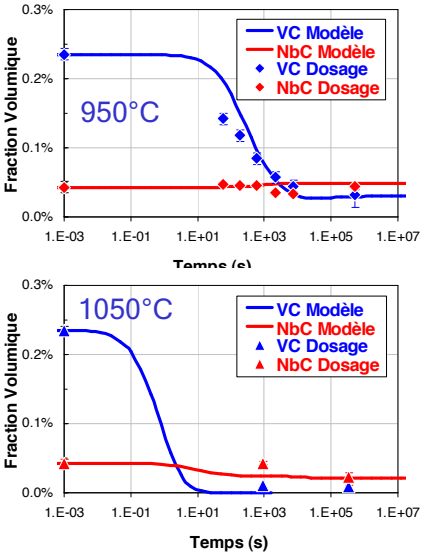


Figure 3.31: Fractions volumiques de VC et NbC au cours de traitements de réversion à différentes températures : comparaison entre le dosage par dissolution électrolytique et le modèle contenant deux familles de précipités distinctes

34. Maugis (P.) et Gouné (M.), « Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model », *Acta Mater.*, vol. 53, 2005, p. 3359–3367

En partant du même état initial que dans le cas de l'alliage ternaire (section 3.5.1), résultant d'un traitement bi-palier (10 heures à 700°C, puis 10 jours à 800°) contenant une forte fraction volumique de carbures, des traitements de réversion à 950°C et 1200°C ont été effectués.

Précipités mixtes homogènes, cœur-coquille ou deux familles distinctes ?

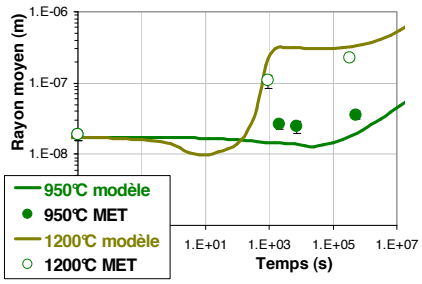


Figure 3.32: Évolution du rayon moyen au cours de traitements de réversion à différentes températures : comparaison entre la caractérisation MET et le modèle contenant deux familles de précipités distinctes : VC et NbC.

La majeure partie des études réalisées sur des alliages contenant du vanadium et du niobium mentionnent la présence de précipités mixtes (V,Nb)(C,N), dont la composition est corrélée à la taille : gros précipités "primaires" riches en niobium et petits précipités riches en vanadium.

Aucune étude ne mentionne des structures cœur-coquille sauf dans le cas des alliages au titane.

Très récemment, Inoue [35] a caractérisé une lacune de miscibilité dans le système (Nb,V)C dont la température critique se situe autour de 1800 K et pour lequel on a coexistence de deux familles quasi-binaires pour des températures inférieures à 1200 K.

Deux stratégies de modélisation ont donc été envisagées : (i) considérer deux familles distinctes de précipités purs NbC et VC ; (ii) à partir des données expérimentales d'Inoue, construire un modèle capable de prédire la chimie du carbure complexe (V,Nb)C.

Deux familles distinctes

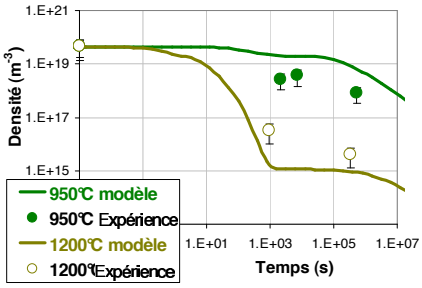


Figure 3.33: Évolution de la densité de précipités au cours de traitements de réversion à différentes températures : comparaison entre le dosage par dissolution électrolytique couplé à la caractérisation MET et le modèle contenant deux familles de précipités distinctes : VC et NbC.

La stratégie la plus simple pour modéliser la réversion d'un tel alliage consiste donc à considérer deux familles VC et NbC totalement indépendantes, (sauf par le biais de la solution solide) dont les paramètres thermodynamiques sont tirés de la littérature.

Nous avons utilisé le logiciel PreciSo : modèle par classes (approche lagrangienne, voir section 3.4.3) et bilan de matière prenant en compte toutes les phases (voir section 3.3).

Les figures 3.32 et 3.33 montrent les évolutions des rayons moyens et densités des précipités (considérés indépendamment de leur chimie) pour deux températures de réversion : 950° et 1200°. On observe un bon accord entres les densités et rayons moyens mesurés et prédits par le modèle.

L'évolution de la chimie moyenne des précipités (exprimée par le pourcentage de vanadium dans les précipités) a été caractérisée par deux méthodes expérimentales indépendantes : la dissolution électrolytique et le mode HAADF en MET (voir chapitre 2), et comparée à celle donnée par le modèle. L'accord entre le modèle et ces deux techniques expérimentales est ici tout à fait remarquable.

35. Inoue (K.), Ishikawa (N.), Ohnuma (I.) *et al.*, « Calculation fo phase equilibria between austenite and (Nb,Ti,V)(C,N) in microalloyed steels », *ISIJ Int.*, vol. 41, 2001, p. 175–182

La modélisation de la réversion d'un alliage Fe-C-V-Nb basée sur la coexistence de deux familles de carbures distinctes et indépendantes VC et NbC permet de prédire quantitativement (i) la densité ; (ii) le rayon moyen ; (iii) la composition chimique moyenne des précipités.

Précipités mixtes

Pour décrire plus finement la chimie des précipités, et surtout, pour disposer d'un modèle capable de prédire leur composition, nous avons développé une approche dans laquelle l'enthalpie libre des précipités dépend de leur composition à travers un paramètre χ qui donne la fraction molaire de vanadium dans le carbure.

Ainsi, on considère que les carbures forment une solution régulière de carbures stœchiométriques VC et NbC :

$$\chi \mathrm{VC} + (1-\chi)\mathrm{NbC} \leftrightarrows (\mathrm{V}_\chi, \mathrm{Nb}_{1-\chi})\mathrm{C} \tag{3.89}$$

L'idée d'une telle approche est d'utiliser les produits de solubité K_{VC} et K_{NbC}, disponibles dans la littérature, comme données d'entrée de la simulation.

En utilisant le modèle de solution régulière développé à la section 3.2.4, l'enthalpie libre des carbures, supposés sphériques de surface S est alors donnée par :

$$\begin{aligned} G^P &= n_s^P \left[\chi G^0_{\mathrm{V:C}} + (1-\chi)G^0_{\mathrm{Nb:C}} + \chi(1-\chi)\Omega_{\mathrm{VNb:C}} \right. \\ &\quad \left. + k_B T \left[\chi \ln \chi + (1-\chi)\ln(1-\chi)\right]\right] + \gamma S \end{aligned} \tag{3.90}$$

L'enthalpie libre de la matrice est elle aussi calculée en considérant une solution régulière et un modèle de sous réseau. L'équilibre thermodynamique entre la matrice et les précipités implique alors :

$$\begin{aligned} &\chi \Delta G_{\mathrm{VC}} + (1-\chi)\Delta G_{\mathrm{NbC}} + \chi(1-\chi)\Omega_{\mathrm{VNb:C}} \\ &+ \chi k_B T \ln\left[\frac{\chi}{X_{\mathrm{V}} X_{\mathrm{C}}}\right] + (1-\chi) k_B T \ln\left[\frac{1-\chi}{X_{\mathrm{Nb}} X_{\mathrm{C}}}\right] \\ &\qquad + \frac{2\gamma v^{V_\chi Nb_{1-\chi} C}}{R k_B T} = 0 \end{aligned} \tag{3.91}$$

ΔG_{VC} et ΔG_{NbC} sont les enthalpies libres de formation des carbures.

L'enthalpie libre globale du système doit rester constante pour de faibles variations de la valeur de χ, ce qui entraîne que la dérivée de l'équation précédente par rapport à χ doit être nulle. Cette dernière condition donne les valeurs des concentration molaires $X^i_{\mathrm{V}}(R)$, $X^i_{\mathrm{C}}(R)$ et $X^i_{\mathrm{Nb}}(R)$ à l'interface matrice/précipité de rayon R :

$$X^i_{\mathrm{V}}(R) X^i_{\mathrm{C}}(R) = \chi K_{\mathrm{VC}} \exp\left[\frac{(1-\chi)^2 \Omega_{\mathrm{VNb:C}}}{k_B T}\right] \exp\left[\frac{2\gamma v^{V_\chi Nb_{1-\chi} C}}{R k_B T}\right] \tag{3.92}$$

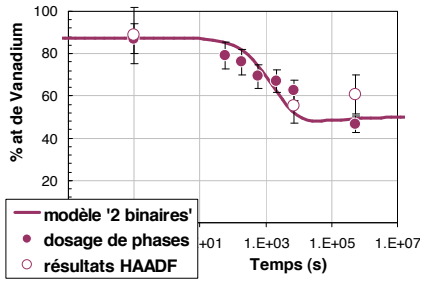


Figure 3.34: Évolution de la chimie moyenne des précipités au cours d'un traitement de réversion à 950° : comparaison entre le dosage par dissolution électrolytique, la caractérisation de la chimie par HAADF et le modèle contenant deux familles de précipités distinctes : VC et NbC.

$$X^i_{\mathrm{Nb}}(R)X^i_{\mathrm{C}}(R) = (1-\chi)K_{\mathrm{NbC}} \exp\left[\frac{\chi^2\Omega_{\mathrm{VNb:C}}}{k_BT}\right] \exp\left[\frac{2\gamma v^{V_\chi Nb_{1-\chi}C}}{Rk_BT}\right] \quad (3.93)$$

A ces deux équations, s'ajoutent les équations de croissance pour les trois éléments V, Nb et C :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{\mathrm{Nb}}}{R}\frac{X^0_{\mathrm{C}} - X^i_{\mathrm{C}}(R)}{(1-\chi)\alpha/2 - X^i_{\mathrm{C}}(R)} \quad (3.94)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{\mathrm{V}}}{R}\frac{X^0_{\mathrm{V}} - X^i_{\mathrm{V}}(R)}{\chi\alpha/2 - X^i_{\mathrm{V}}(R)} \quad (3.95)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{\mathrm{C}}}{R}\frac{X^0_{\mathrm{C}} - X^i_{\mathrm{C}}(R)}{\alpha/2 - X^i_{\mathrm{C}}(R)} \quad (3.96)$$

Le système formé par les 5 équations 3.92, 3.93, 3.94, 3.95 et 3.96 permet de déterminer les concentrations $X^i_{\mathrm{V}}(R)$, $X^i_{\mathrm{C}}(R)$, $X^i_{\mathrm{Nb}}(R)$, la composition χ et l'épaisseur de la couronne $dR/dt\Delta t$ à rajouter (si $dR/dt > 0$) ou à retirer (si $dR/dt < 0$) aux précipités.

A chaque pas de temps, après avoir procédé à la croissance (ou à la décroissance) de chaque classe de précipités, **on homogénéise la composition chimique des précipités** avant de faire le bilan de matière. Ainsi, chaque classe i de précipités est définie par un nombre N_i, un rayon R_i et une chimie moyenne χ_i.

Pour modéliser des traitements de réversion après le traitement bi-palier de précipitation initial, il faut déterminer la distribution initiale de taille et de chimie. Ceci a été réalisé grâce à une analyse MET qui a permis de tirer une corrélation chimie/taille (voir figure 3.35).

La figure 3.36 rassemble les résultats obtenus lors de la modélisation de la réversion à 950 et 1200°C. On observe un accord relativement satisfaisant avec les mesures de rayon (MET) et de fraction précipitée (dissolution électrolytique).

Cependant, certains problèmes restent à l'heure actuelle non résolus et conduisent aux résultats saccadés de la figure 3.36 :

- la résolution numérique du système non linéaire de 5 équations à 5 inconnues est loin d'être triviale : actuellement un ensemble de 5 valeurs initiales est déterminé par Monte-Carlo puis la méthode de Newton est appliquée. Ce couplage Monte-Carlo/Newton est puissant, mais pas suffisamment stable
- l'ajout ou la suppression d'une classe de précipités (voir section 3.4.3) pose problème car il faut conserver la fraction précipitée ET la quantité d'atomes précipités. Nous avons vu qu'un simple re-dimensionnement permettait de conserver la fraction précipitée (section 3.4.3), mais pour ce qui est de la chimie, ce re-dimensionnement peut conduire à des valeurs de χ inférieures à 0 ou supérieur à 1, ce qui est aberrant.

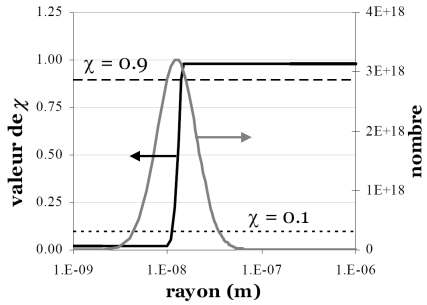


Figure 3.35: Correlation entre la chimie et la taille des particules de l'état brut obtenue en couplant le mode HAADF a l'analyse EDX au MET.

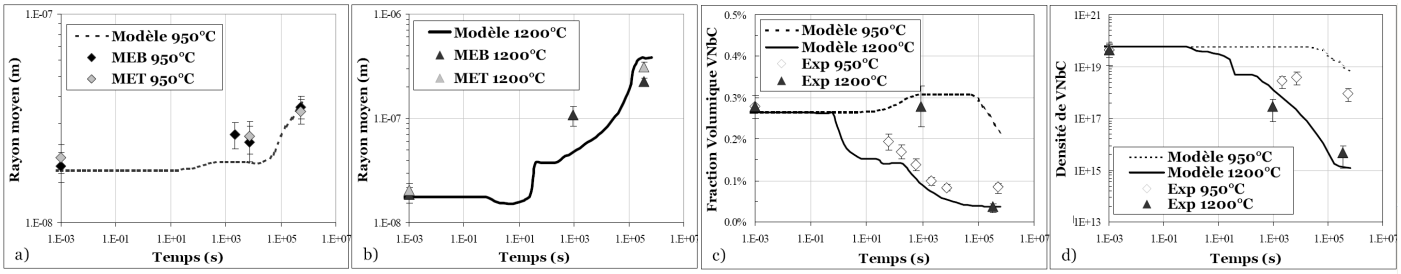


Figure 3.36: Simulation de l'évolution de l'état de précipitation de l'alliage FeCVNb, obtenues en considérant une seule famille de précipités mixtes, lors d'une réversion isotherme à deux températures :950 et 1200°C. a) Rayon moyen des précipités à 950°C ; b) Rayon moyen des précipités à 1200°C : l'accord entre les prédictions et les résultats expérimentaux est satisfaisant pour les deux températures ; c) Fraction volumique précipitée : seule la valeur obtenue après un traitement long à 1200°C est bien reproduite par les simulations ; d) Densité de précipités.

– lors de la décroissance de certaines classes de précipités, il se peut que la composition de la couronne à retirer soit telle que le précipité ne peut fournir tous les atomes nécessaires.

La modélisation de la réversion d'un acier micro-allié contenant deux populations de précipités (l'une riche en niobium et l'autre riche en vanadium) peut se faire de deux façons : (i) en considérant que l'on a deux familles distinctes NbC et VC ; (ii) en considérant que l'on a une famille de précipités mixtes $V_{\chi}Nb_{1-\chi}C$. La première approche donne un très bon accord avec les expériences. La deuxième approche est plus complexe, mais présente un fort potentiel. Elle donne des résultats satisfaisants malgré quelques problèmes qui restent à l'heure actuelle non résolus.

3.6.2 Précipitation de Nb(C,N,La) dans la ferrite

Dans le cadre de la thèse d'E. Courtois[36], sous la responsabilité de T. Epicier, et financée par le Contrat de Programme de Recherche (CPR) "Précipitation", nous avons proposé et validé un scénario de précipitation relativement complexe sur la base d'observations en microscopie fine (haute résolution et perte d'énergie).

Pour plus de détails, le lecteur pourra se rapporter à l'article noté [L] dans l'annexe B.

Le but de cette thèse était d'étudier les premiers stades de la précipitation de carbonitrures de niobium dans la ferrite, en validant la technique de spectroscopie de perte d'énergie (EELS) pour doser le carbone et l'azote contenus dans les précipités.

Caractérisation en MET

L'alliage étudié était une coulée modèle fournie par ARCELOR contenant un rapport Nb/(C+N) proche de l'unité pour permettre la

36. Courtois (E.), *Etude de la précipitation des carbures et des carbonitrures de niobium dans la ferrite par microscopie électronique en transmission et techniques associées.* Thèse de doctorat, INSA-Lyon, 2005

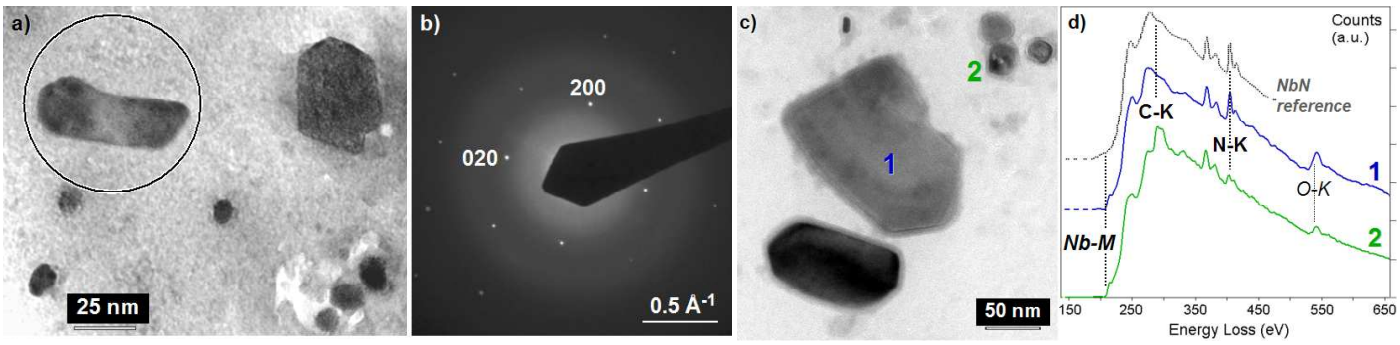


Figure 3.37: Précipités observés à partir de répliques d'extraction après un traitement à 650°. (a) champ clair MET après 30 minutes, montrant des précipités de tailles variés ; (b) cliché de diffraction du précipité cerclé en (a) ; (c) idem (a) mais pour 126 heures montrant des grosses et des petites particule (labellisées 1 et 2 respectivement) ; (d) spectre EELS des particules 1 et 2 montrant que les grosses particules sont des nitrures de niobium et que les petites sont des carbonitrures de niobium. Pour comparaison, le spectre d'une poudre commerciale de NbN pur est ajouté.

précipitation de la quasi-totalité du niobium, du carbone et de l'azote contenus dans l'alliage. Sa composition en ppm était la suivante :

Nb	C	N	S	Mn	Al	O	C/N	Nb/(C+N)
507	274	255	40	13	41	154	1.1	1.0

Après une remise en solution solide à 1250°C pendant 20 minutes, l'acier a été trempé et un traitement de précipitation à 650°C a été effectué.

Au temps courts (5 minutes), deux types de précipités ont été observés : (i) des plaquettes monoatomiques enrichies en niobium et azote ; (ii) des carbonitrures CFC dont la chimie, difficile à déterminer en MET, a été caractérisée en sonde atomique tomographique (thèse de E. Bemont [37] - CPR "Précipitation").

Pour des temps plus long (30 minutes et 126 heures), deux familles de précipités ont été identifiées et caractérisées : (i) des nitrures de niobium purs ; (ii) des carbonitrures complexes de taille plus petite dont la chimie a été mesurée par EELS :

Durée à 650°	(C+N)/Nb	C/Nb	C/(C+N)
30 min	0.85	0.58	0.68
126 heures	0.87	0.52	0.59

D'après le tableau précédent, les carbonitrures sont sous-stœchiométriques en éléments interstitiels et sont plus riches en carbone qu'en azote, résultat qui peut paraître surprenant, compte tenu de la très grande stabilité des nitrures comparée aux carbures.

37. Bemont (E.), *La germination du carbure de niobium NbC dans la ferrite vue par tomographie atomique.* Thèse de doctorat, Univ. Rouen, 2003

Scénario de précipitation

De ces observations, on peut dérouler un scénario (illustré par la figure 3.38) : pendant les premiers stades de la précipitation, des plaquettes monoatomiques de nitrure de niobium précipitent de façon homogène simultanément à des carbonitrures CFC, qui, eux, semblent s'aligner sur les dislocations (voir figure 3.39). Ces plaquettes monoatomiques sont les précurseurs des futurs nitrures purs observés pour les temps plus long. Pour les temps long, les nitrures coexistent avec les carbonitrures.

Pour tester ce scénario, nous avons développé un modèle dans lequel précipitent simultanément des nitrures purs et des carbonitrures sous-stœchiométriques en éléments interstitiels. Le but de ce modèle est (i) de décrire la cinétique de précipitation des deux types de précipités ; (ii) de prédire la chimie des carbonitrures, notamment le rapport C/N (qui semblait en contradiction avec la thermodynamique).

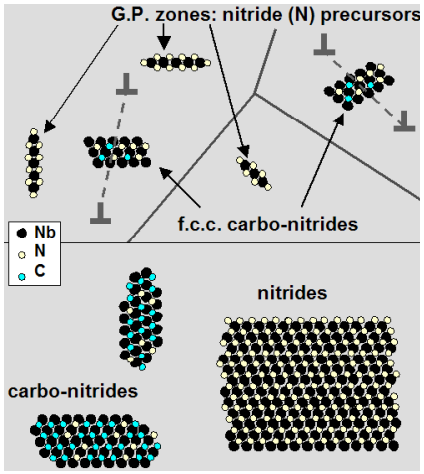


Figure 3.38: Scénario de précipitation déduit des analyses MET et EELS. (a) microstructure schématique des premiers instants de la précipitation ; (b) même chose pour des temps plus longs.

Précipitation des carbonitrures NbC_xN_y

Nous avons utilisé un modèle de sous-réseau (solution régulière diluée) pour la matrice. Pour les nitrures, nous avons utilisé exactement la même approche que celle développée dans le cas de la précipitation de carbures de vanadium (voir section 3.5.1). Enfin, nous avons considéré que les carbonitrures étaient une solution idéale de NbC et de NbN_Z :

$$\mathrm{NbC}_x\mathrm{N}_y \leftrightarrows \chi\mathrm{NbC} + (1-\chi)\mathrm{NbN}_Z \text{ avec } x = \chi \text{ et } y = (1-\chi)Z \quad (3.97)$$

De la même manière que dans la section précédente, le paramètre χ représente la fraction molaire de NbC dans le carbonitrure.

Équilibre : L'enthalpie libre du précipité est donnée par :

$$\begin{aligned} G^P &= n_s^P\left[\chi G_{\mathrm{NbC}} + (1-\chi)G_{\mathrm{NbN}_Z}\right. \\ &\quad \left. + k_BT\left[\chi\ln\chi + (1-\chi)\ln(1-\chi)\right]\right] + \gamma S \end{aligned} \quad (3.98)$$

L'équilibre entre la matrice et les carbonitrures implique :

$$\begin{aligned} \chi\ \Delta G_{\mathrm{NbC}} &+ (1-\chi)\Delta G_{\mathrm{NbN_Z}} + \chi kT\ln\left[\frac{3\chi}{X_{\mathrm{Nb}}X_{\mathrm{C}}}\right] \\ &+ (1-\chi)kT\ln\left[\frac{3^Z(1-\chi)}{X_{\mathrm{Nb}}{X_{\mathrm{N}}}^Z}\right] + \frac{2\gamma v^P}{Rk_BT} = 0 \end{aligned} \quad (3.99)$$

ΔG_{NbC} et $\Delta G_{\mathrm{NbN}_Z}$ sont les enthalpies libres de formation des carbures et des nitrures et $v^{\mathbf{P}}$ est le volume d'une molécule de $\mathrm{NbC}_x\mathrm{N}_y$.

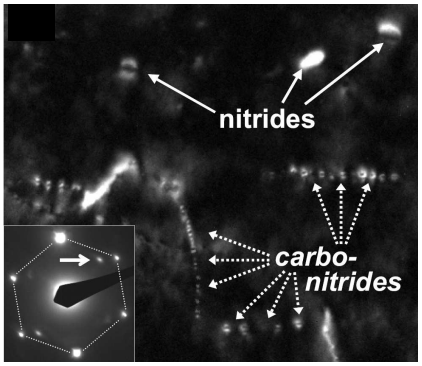


Figure 3.39: Champ sombre au MET conventionnel des précipités de nitrures de niobium et de carbonitrues de niobium sur l'alliage étudiés dans le cadre de la thèse d'E. Courtois (voir section 3.6.2) L'alignement des carbonitures suggère une germination hétérogène sur les dislocations (tiré de[38]).

38. Epicier (T.), « Transmission electron microscopy and nanoprecipitation », *Adv. Eng. Mat.*, vol. 8, 2006, p. 1–5

Comme dans la section précédente, l'enthalpie libre globale du système doit rester constante pour de faibles variations de la valeur de χ, ce qui entraîne que la dérivée de l'équation précédente par rapport à χ doit être nulle. Cette dernière condition donne les valeurs des concentration molaires $X^i_{\mathrm{Nb}}(R)$, $X^i_{\mathrm{C}}(R)$ et $X^i_{\mathrm{N}}(R)$ à l'interface matrice/précipité de rayon R :

$$X^i_{\mathrm{Nb}}(R)X^i_{\mathrm{C}}(R) = \chi K_{\mathrm{NbC}} \exp\left[\frac{2\gamma v^P}{Rk_BT}\right] \tag{3.100}$$

$$X^i_{\mathrm{Nb}}(R)X^i_{\mathrm{N}}(R)^Z = 3^{Z-1}(1-\chi)K_{\mathrm{NbN}_Z} \exp\left[\frac{2\gamma v^P}{Rk_BT}\right] \tag{3.101}$$

Force motrice de germination : La force motrice de germination des carbonitrures δg est obtenue en transférant dn molécules de $\mathrm{NbC}_x\mathrm{N}_y$ de la solution solide de concentration X=(X_{Nb}, X_{C}, X_{N}) dans le précipité (qui est lui-même en équilibre avec la solution solide de concentration X^e=(X^e_{Nb}, X^e_{C}, X^e_{N})). En utilisant le formalisme développé à la section 3.2.3, on obtient alors :

$$-\Delta g = \frac{kT}{v^P}S \qquad S = \ln\left[\frac{(X_{\mathrm{Nb}}X_{\mathrm{C}})^{\chi}\left(X_{\mathrm{Nb}}{X_{\mathrm{N}}}^Z\right)^{(1-\chi)}}{[\chi K_{\mathrm{NbC}}]^{\chi}\left[3^{Z-1}(1-\chi)K_{\mathrm{NbN}_Z}\right]^{(1-\chi)}}\right] \tag{3.102}$$

Composition du germe : On suppose que la composition chimique du germe (χ) est celle qui maximise le flux de germination. Or, dans notre cas, seule la force motrice de germination dépend de la chimie du germe : le terme cinétique β^* (taux de condensation) est lié à la diffusion du niobium car celui-ci diffuse beaucoup moins vite que le carbone et l'azote. Maximiser la force motrice revient à résoudre $\partial\Delta g/\partial\chi = 0$, ce qui donne :

$$\chi = \left[1 + \left[\frac{X_{\mathrm{Nb}}X_{\mathrm{C}}}{3K_{\mathrm{NbC}}}\right]^{-1}\left[\frac{{X_{\mathrm{Nb}}}^Z X_{\mathrm{N}}}{3^Z K_{\mathrm{NbN}_Z}}\right]\right]^{-1} \tag{3.103}$$

Germination : Le taux de germination est calculé en utilisant la théorie classique de la germination (section 3.2) :

$$\frac{dN}{dt} = N_0 Z\beta^* \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{kT}\right]\left(1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]\right) \tag{3.104}$$

Mentionnons ici que le taux de condensation est limité par la diffusion de l'espèce la plus lente : le niobium. Ce qui donne :

$$\beta^* = \frac{4\pi R^{*2} D_{\mathrm{Nb}}X_{\mathrm{Nb}}}{a^4} \quad \text{avec} \quad R^* = \frac{R_0}{S} \quad \text{et} \quad R_0 = \frac{2\gamma v^P}{kT} \tag{3.105}$$

$$\Delta G^* = \frac{16}{3}\pi\frac{\gamma^3}{\delta g^2} = -\frac{\Delta G_0}{S^2} \quad \text{avec} \quad \Delta G_0 = \frac{4}{3}\pi {R_0}^2\gamma \tag{3.106}$$

$$\tau = \frac{1}{2\beta^* Z^2} \quad \text{avec} \quad Z = \frac{v_{at}}{2\pi R^{*2}}\sqrt{\frac{R_0}{2v_{at}}} \tag{3.107}$$

Croissance : Aux deux équations d'équilibre (3.100 et 3.101), s'ajoutent les équations de croissance pour les trois éléments V, Nb et C :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{\mathrm{Nb}}}{R}\frac{X^0_{\mathrm{Nb}} - X^i_{\mathrm{Nb}}(R)}{\alpha X^P_{\mathrm{Nb}} - X^i_{\mathrm{Nb}}(R)} \tag{3.108}$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{\mathrm{C}}}{R}\frac{X^0_{\mathrm{C}} - X^i_{\mathrm{C}}(R)}{\alpha X^P_{\mathrm{C}} - X^i_{\mathrm{C}}(R)} \tag{3.109}$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{\mathrm{N}}}{R}\frac{X^0_{\mathrm{N}} - X^i_{\mathrm{N}}(R)}{\alpha X^P_{\mathrm{N}} - X^i_{\mathrm{N}}(R)} \tag{3.110}$$

où $X^P_{\mathrm{Nb}} = 1/(1+x+y)$, $X^P_{\mathrm{C}} = x/(1+x+y)$ et $X^P_{\mathrm{N}} = y/(1+x+y)$ sont les compositions de la couronne de précipité d'épaisseur dR formée pendant le temps dt. Le système non-linéaire formé par les deux équations d'équilibre (3.100 et 3.101) et les trois équations de croissance (3.108, 3.109 et 3.110) permet de déterminer la vitesse de croissance et la composition chimique χ de la couronne.

Nous avons vu dans la section précédente que la résolution de ce système non linéaire est problématique. Or, nous avons la chance dans ce cas précis, de pouvoir faire l'approximation D_{N}, $D_{\mathrm{C}} \gg D_{\mathrm{Nb}}$, ce qui implique :

$$\chi = \left[1 + \left[\frac{X_{\mathrm{Nb}}X_{\mathrm{C}}}{3K_{\mathrm{NbC}}}\right]^{-1}\left[\frac{{X_{\mathrm{Nb}}}^Z X_{\mathrm{N}}}{3^Z K_{\mathrm{NbN}_Z}}\right]\right]^{-1} \tag{3.111}$$

On retrouve ici exactement la même composition chimique que celle du germe ! Ceci n'est nullement surprenant car c'est cette même composition chimique qui maximise l'enthalpie libre de transformation de la matrice au précipité (germe ou couronne pendant la croissance).

Nitrures pures NbN

La précipitation des nitrures purs est beaucoup plus simple. Les équations de germination et de croissance ne sont qu'un cas particulier de celles dérivées dans le cas des carbonitrures.

Implémentation

Les équations de germination et croissance ont été implémentées dans le logiciel PreciSo en utilisant un modèle par classes de type lagrangien (voir section 3.4), seule solution qui permettre de gérer une chimie différentes des précipités selon leur date de nucléation.

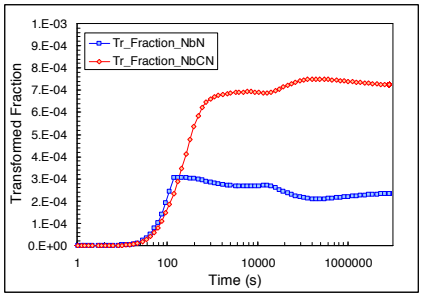


Figure 3.40: Évolution des fractions transformées de nitrures et carbonitrures qui précipitent simultanément.

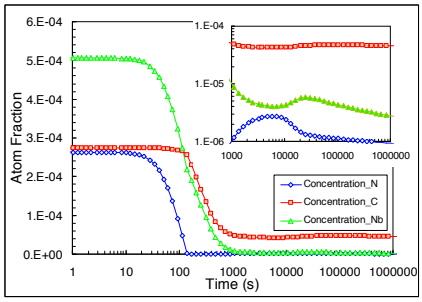


Figure 3.41: Évolution de la concentration en soluté. L'azote est le premier élément à disparaître de la solution solide.

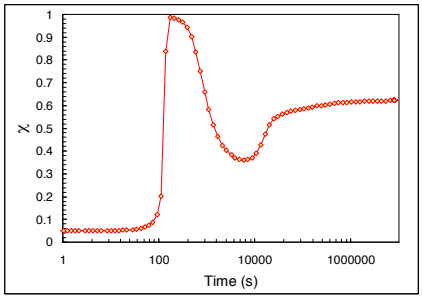


Figure 3.42: Évolution du paramètre χ donnant la composition du germe ou de la couronne en croissance. Les carbonitrures formés sont d'abord riches en azote jusqu'à ce qu'il n'en reste plus en solution solide. Puis, ils s'enrichissent en carbone.

Paramètres

La plupart des paramètres thermodynamiques ont été tirés de la littérature (coefficient de diffusion, volumes atomiques, produits de solubilité K_{NbN} et K_{NbC}.

Les énergies d'interface γ_{NbN} et γ_{NbC} ont été ajustées à $\pm 10\%$ de la valeur 0.8 $\mathrm{J/m^2}$ fréquemment trouvée dans la littérature. La valeur Z de la sous-stœchiométrie en azote de NbN_Z a aussi été ajustée pour retrouver la sous stœchiométrie globale du carbonitrure mesurée en MET [39].

Résultats

La figure 3.40 montre que les carbonitrures et les nitrures précipitent simultanément et coexistent jusqu'à 10^7 s. Ce qui semble prouver que les deux phases sont stables.

Sur la figure 3.41, les fractions de soluté sont représentées en fonction du temps. On observe que, comme prévu par la thermodynamique, l'azote disparaît en premier car le produit de solubilité des nitrures est beaucoup plus faible que celui des carbures. Dès lors qu'il n'y a plus d'azote disponible en solution solide, c'est le carbone qui est absorbé par les précipités.

L'évolution du paramètre χ donnant la composition du germe ou de la couronne en croissance (figure 3.42) permet de mieux comprendre la séquence de précipitation complexe du carbonitrure. Les carbonitrures formés sont d'abord riches en azote jusqu'à ce qu'il n'en reste plus en solution solide. Puis, ils s'enrichissent en carbone. La décroissance de la teneur en carbone des carbonitrures observée à 200 s est due au mûrissement des nitrures : dissolution des petits précipités qui remet ainsi de l'azote en solution solide. Un équilibre semble finalement atteint où l'azote et le carbone se redistribuent dans les différents précipités pour équilibrer leur potentiel chimique.

La figure 3.43 montre l'évolution de la chimie moyenne des carbonitrures. Un très bon accord est observé avec les mesures effectuées en MET (EELS) et en sonde atomique.

On peut interpréter maintenant clairement l'apparente contradiction entre le rapport C/N des carbonitrures et le rapport des produits de solubilité des carbures et des nitrures. Alors que les carbonitrures riches en azote sont plus stables que s'ils étaient riche en carbone, les nitrures purs ayant absorbé une grande partie de l'azote disponible, les carbonitrures contiennent donc plus de carbone que d'azote

39. Courtois (E.), Epicier (T.) et Scott (C.), « EELS study of niobium carbonitride nano-precipitates in ferrite », *Micron*, vol. 37, 2006, p. 492–502

3.6.3 Conclusion : la chimie mais pas les rayons ni la morphologie !

Tels qu'il est actuellement, bien que donnant de bons résultats sur la chimie des carbonitrures, le modèle de précipitation ne décrit pas correctement l'aspect *hétérogène* de la germination des carbonitrures qui sont clairement alignés sur les dislocations. Ce qui a pour conséquence une mauvaise description des tailles et densités de précipités relatives des nitrures purs et des carbonitrures : le modèle prédit des tailles et densités équivalentes alors que l'expérience montre de plus petits et plus nombreux carbonitrures.

De plus la précipitation des plaquettes monoatomiques (précurseurs des nitrures purs) n'est pas prise en compte. Pour cela, il faudrait être capable de comprendre la *morphologie* des précipités, vraisemblablement due à des aspects chimique et mécaniques.

3.7 Développement du modèle de précipitation

Parmi les différents points en suspend mentionnés dans ce chapitre, plusieurs d'entre eux mériteraient d'être traités à court ou moyen terme.

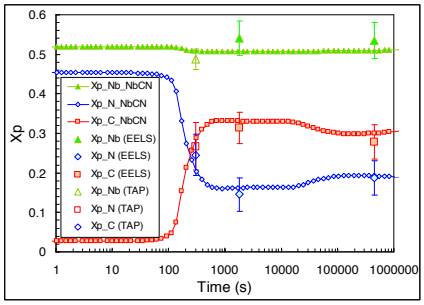


Figure 3.43: Composition chimique des carbonitrures : comparaison avec les mesures EELS et TAP [40].

Forme des distributions : log normale ou LSW ?

Toutes les distributions caractérisées expérimentalement sont très bien décrites par une loi log-normale, alors que toutes les distributions issues de modèles divers sont décrites par une loi LSW (forme inverse de la loi log-normale). Paradoxalement, ce désaccord, n'a pas suscité un grand nombre d'études expérimentales ou théoriques pour en comprendre les causes : les petites particules sont-elles tout simplement "manquées" par le microscope du fait de leur taille ou serait-ce plutôt les grosses qui sont très mal décrites par un modèle pour lequel seule la diffusion en volume est prise en compte ? Une approche PTE/SAXS/MET en réversion sur un alliage modèle (type Fe-Cu) combinée à une modélisation prenant en compte les différents chemins de diffusion (en volume, sur es dislocations, au joint de grain...) permettrait sûrement de mieux comprendre la forme des distributions.

Prise en compte d'une structure cœur-coquille

Dans les aciers microalliés, de nombreuses études expérimentales montrent des structures de précipités cœur-coquille relativement complexes (*e. g.* cœur en titane, couronne interne riche en niobium et périphérie riche en vanadium), alors que les observations que nous avons menées sur des alliages modèles FeVNbC ont systématiquement montré des structures homogènes. Le titane serait-il à l'origine de cette structure ?

Pour étayer cette hypothèse, il serait nécessaire de développer une version du logiciel PreciSo capable de garder en mémoire la chimie des

40. Danoix (F.), Bemont (E.), Maugis (P.) et Blavette (D.), « Atom probe tomography I. Early stages of precipitation of NbCN and NbN in ferritic steels », *Adv. Eng. Mat.*, vol. 8, 2006, p. 1202–1205

différentes couronnes qui se sont agglomérées sur le précipité lors de sa croissance, voire de gérer la diffusion des différentes espèces chimiques à l'intérieur du précipité ! Cette modification est loin d'être triviale car il est impossible de conserver physiquement en mémoire la chimie de toutes les couronnes pour toutes les classes de précipités.

Cette possibilité permettrait aussi de mieux comprendre les structures cœur-coquille observées quand les espèces chimiques formant le précipité ne diffusent pas à la même vitesse. L'alliage AlZrSc, pour lequel on dispose de nombreuses données expérimentales (Sonde atomique, SAXS,..) grâce au CPR "Précipitation", serait un excellent candidat pour cette étude.

Effet des contraintes - germination hétérogène

Comme mentionné dans la conclusion du chapitre précédent, la prise en compte des contraintes en cours de précipitation reste rarement abordée et constitue un verrou scientifique important.

Le projet "CONTRAPRECI" (financement ANR) que nous avons initiée avec T. Epicier en 2006 comporte un volet "modélisation" très important : (i) à l'échelle microscopique (théorie de la germination), il est envisagé d'inclure un terme de désaccord cristallographique (énergie supplémentaire lié au désaccord paramétrique entre matrice et précipité) ; (ii) à l'échelle atomique, il est envisagé de faire un lien entre Dynamique Moléculaire et Monte-Carlo Cinétique. Ce dernier aspect sera amplement développé dans le chapitre suivant.

La prise en compte des contraintes dans la théorie de la germination est assez complexe car un grand nombre de paramètres sont liés : énergie d'interface-chimie-énergie des phases-taille des précipités... Si l'on reprend l'exemple des carbonitrures de niobium qui germent vraisemblablement sur les dislocations (voir figure 3.39), on peut se demander si leur plus petite taille et leur plus grand nombre, par rapport aux nitrures purs est lié à la nature hétérogène de leur nucléation : en d'autres termes, le champ de contrainte situé autour de la dislocation (i) faciliterait la nucléation des carbonitrures (dont le paramètre de maille est trop grand par rapport à celui de la ferrite) au cœur de la dislocation ; (ii) mais limiterait leur croissance car le champ de contrainte s'atténue quand on s'éloigne de la dislocation. Pour valider cette hypothèse, il faudrait introduire une énergie élastique $E_{el}(\sigma, R)$, dépendante de la contrainte extérieure et de la taille du précipité, dans l'expression de l'enthalpie libre du précipité.

Ainsi, il serait nécessaire de revisiter le concept de germination hétérogène comme n'étant pas seulement un effet d'interface, mais un effet mécano-chimique.

Vers l'échelle atomique

Les principaux avantages de l'approche développée tout au long de ce chapitre sont sa relative simplicité, sa facilité de mise en œuvre, et surtout, son adaptabilité à des cas toujours plus spécifiques.

Cependant, certains paramètres comme l'énergie d'interface ou la barrière de germination hétérogène qui jouent tous deux un rôle primordial dans la théorie de la germination, restent des paramètres ajustables, difficilement mesurables par ailleurs.

De plus, la théorie de la germination telle qu'elle a été développée dans ce chapitre s'appuie sur des hypothèses fortes : pas de désaccord cristallographique entre matrice et précipités, interface parfaite, précipités et champs de diffusion sphériques,..

Nous avons vu que la chimie pouvait être prédite dans un cas simple, mais qu'en est-il de la cristallographie et de la morphologie des précipités ?

C'est justement pour tenter d'apporter un autre éclairage sur toutes ces questions que la *modélisation de la précipitation à l'échelle atomique* prend tout son sens. Le chapitre suivant lui sera donc consacré.

Vers l'échelle atomique

Des simulations à la portée de tous...

Au cours des 70 dernières années qui on vu un développement extraordinaire des outils de calcul, la puissance des calculateurs a été multipliée par 10^{15}. Depuis la naissance de ce que l'on peut appeler le premier ordinateur : le Zuse 1 en 1938, le nombre d'opérations décimales par seconde (Flops) a été multiplié par 1000 tous les 15 ans !

Actuellement cette progression est encore tellement rapide qu'un simple PC du commerce est équivalent, en terme de puissance de calcul, aux supercalculateurs d'il y a une quinzaine d'années !

Réaliser des simulations à l'échelle atomique, qui nécessitent un grand nombre d'opérations par seconde, est donc maintenant à la portée des chercheurs.

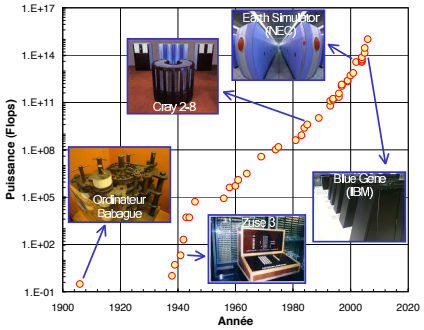


Figure 4.1: Évolution de la puissance des caclulateurs en Flops (Floating operations per second) au cours du dernier sciècle.

Revisiter la science des matériaux ?

Pour autant, ce sont peut-être plus les progrès dans les techniques de *caractérisation à l'échelle atomique* (microscopies), qui vont contribuer à revisiter dans les prochaines années, un grand nombre de concepts laissés en suspend dans le domaine de la métallurgie (transformation de phase, plasticité...), mais aussi, plus largement, en science des matériaux.

En effet, il est beaucoup plus facile de comprendre ou modéliser un phénomène déjà observé, qu'un phénomène dont on n'observe que les conséquences à l'échelle macroscopique. Par exemple, à moyens de calculs égaux, la compréhension de la plasticité des cristaux est bien plus avancée que celle des matériaux désordonnés pour lesquels les modélisateurs avancent "dans l'obscurité".

Dans le domaine des transformations de phases, nous avons la chance extraordinaire de pouvoir bénéficier à la fois : (i) de résultats expérimentaux nouveaux grâce aux récents développements des techniques de caractérisation à l'échelle atomique ; (ii) d'énormes puissances de calcul en augmentation continue.

Dans d'autres domaines, où les techniques de caractérisation se prêtent moins à l'échelle atomique, la modélisation à cette échelle est tout aussi utile, mais doit être plus considérée, dans un premier temps, comme une

"boîte à idées" que comme un véritable outil prédictif.

Contenu du chapitre

Dans ce chapitre, sera d'abord présentée la démarche utilisée pour s'attaquer à quelques verrous scientifiques identifiés au chapitre précédent et liés au premiers instants de la précipitation : forme et chimie des germes, rôle des contraintes...

Ensuite, une méthode originale qui permet de combiner les avantages des techniques de Monte-Carlo cinétique et de dynamique moléculaire sera présentée et validée dans un cas simple : l'étude du frottement intérieur du carbone dans le fer.

Enfin, une large place sera faite aux projets et perspectives de développement de la modélisation à l'échelle atomique appliquée à la précipitation.

Ouverture...

Dans le domaine de la science des matériaux, et au laboratoire MATEIS tout particulièrement, nous avons la chance de pouvoir (de devoir ?) travailler sur différentes classes de matériaux : ce qui est enrichissant à la fois du point de vue personnel et collectif. Ainsi, un petit détour sera fait du côté des matériaux polymères où l'approche développée dans le cadre de mes travaux en métallurgie a été utilisée pour tenter de mieux comprendre la structure et les propriétés mécaniques spécifiques des copolymères nanostructurés.

4.1 Coupler Monte-Carlo Cinétique et Dynamique Moléculaire

4.1.1 Présentation

Les méthodes de *Monte-Carlo Cinétique* (MCC) atomique traitent des sauts de différentes espèces atomiques dans un réseau généralement rigide. La connaissance des énergies de col associées à chaque transition permet d'évaluer les probabilités de saut et les temps de résidence. Ces méthodes permettent de donner une description spatio-temporelle de différents phénomènes de transport (*e. g.* la précipitation) pour des systèmes allant jusqu'à plusieurs millions d'atomes et pour des durées de plusieurs milliers d'heures, mais elles ne prennent pas en compte implicitement tous les phénomènes qui vont perturber la régularité du réseau : dislocations, réseaux cristallins différents,.. ainsi que toutes les contraintes mécaniques qu'ils impliquent.

La *Dynamique Moléculaire* (DM) classique est basée sur la mécanique newtonienne. Les forces appliquées sont calculées à partir de la connaissance des potentiels d'interaction entre les atomes voisins. Cette technique

a été utilisée avec succès pour modéliser la dynamique de dislocations ou certaines transformations de phases simples. Cependant, elle demeure très limitée à cause du faible nombre d'atomes (de l'ordre de quelques millions) et surtout du temps simulé extrêmement court (environ 1 ns, c'est à dire quelques sauts d'un atome de carbone à 1000°C).

Les deux techniques précédentes ont été utilisées séparément avec beaucoup de succès au cours des dernières années (citons trois ouvrages de références [1 2 3]). Pour traiter des problèmes de diffusion et de mobilité de dislocations, ces deux techniques paraissent tout à fait complémentaires : les phénomènes cinétiques liés à la diffusion des atomes peuvent être modélisés par la méthode de MCC, alors que la structure cristallographique des différentes phases, et surtout les champs de contraintes associés à la présence d'interfaces, de défauts ponctuels, ou de dislocations pourraient être évalués par la DM.

La principale difficulté réside dans la mise en place d'un dialogue entre ces deux techniques :

- comment prendre en compte les phénomènes caractérisés par la DM (champ de contrainte, cristallographie des phases,..) dans la modélisation des phénomènes de transport par MCC ?
- comment intégrer l'évolution microsctructurale modélisée par MCC dans la DM ?

Après une brève présentation de ces deux techniques, la stratégie adoptée (procéder en différentes étapes de complexité croissante) sera détaillée. Les résultats de nos premiers pas dans cette approche seront présentés et les perspectives à court et plus long terme seront évoquées.

4.1.2 La Dynamique Moléculaire

Le principe de la dynamique moléculaire est tellement simple qu'elle pourrait être enseignée dès le lycée ! En effet, la deuxième loi de Newton, ou relation fondamentale de la dynamique, qui est abordée assez tôt dans la scolarité, relie les forces $\mathbf{F}_{ij}$ appliquées à un système i, à l'accélération (ou variation de vitesse $\mathbf{v}$) de ce système :

$$\sum_j \mathbf{F}_{ij} = m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \tag{4.1}$$

Si l'obsession du calcul littéral n'était pas aussi poussée en France, on pourrait apprendre aux élèves que cette équation s'intègre numériquement de façon extrêmement simple pour donner l'évolution de la vitesse $\mathbf{v}_i$:

1. Binder (K.) et Heermann (D. W.), *Monte-Carlo simulation in statistical physics: an introduction*. Springer, 2002
2. Allen (M. P.) et Tildesley (D. J.), *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 2002
3. Frenkel (D.) et Smit (B.), *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i}\left[\sum_j \mathbf{F}_{ij}\right] \tag{4.2}$$

Puis l'évolution de la position $\mathbf{r}_i$ du système i :

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t+\Delta t) \tag{4.3}$$

Pour ne pas effrayer ces élèves, on pourrait omettre de leur préciser que cette méthode s'appelle la méthode de Verlet et qu'elle est utilisée par de nombreux chercheurs sur les calculateurs les plus puissants du monde !

Deux grosses difficultés (car il y en a !) limitent l'utilisation de la DM à l'échelle atomique :

1. Le pas d'intégration Δt nécessaire pour bien rendre compte de la dynamique des atomes est de l'ordre de 10^{-15} s. Les intervalles des temps modélisés par DM sont de l'ordre de la nanoseconde.
2. Il est nécessaire de connaître la résultante des forces qu'exercent tous les atomes j sur un atome i considéré : $\sum_j \mathbf{F}_{ij}$. Cette résultante dérive de *potentiels d'interaction atomique* entre les différentes espèces chimiques qui constituent le système étudié. La construction de ces potentiels est assez délicate et nécessite une validation à la fois sur les propriétés expérimentales macroscopiques (enthalpie de sublimation, modules élastiques,..), mais aussi sur de nombreuses propriétés microscopiques calculées par des méthodes *ab-initio* (mécanique quantique). Un exemple de validation d'un potentiel d'interaction fer-carbone sera présenté à la section 4.1.6.

On dispose actuellement de potentiels relativement bons pour les métaux purs, voir les alliages binaires, mais très peu de potentiels décrivent correctement les interactions entre plus de deux espèces atomiques (*e. g.* fer+interstitiel+subtitutionel). Cependant, de nombreux potentiels de plus en plus complexes devraient voir le jour dans les prochaines années car leur développement est en pleine expansion.

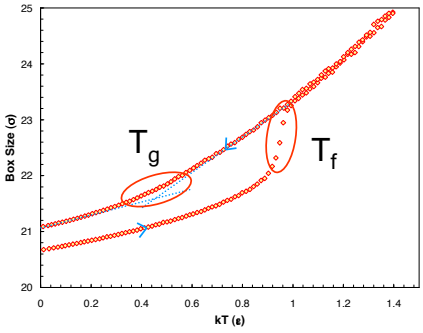


Figure 4.2: Changement de phase en dynamique moléculaire (logiciel SOMM). Évolution de la taille de la boîte de simulation contenant 40000 atomes en interaction de type Lennard-Jones ($E = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$) lors d'une montée/descente en température à pression imposée (ensemble NPT). On voit apparaître la température de fusion et la zone de température correspondant à la transition vitreuse.

Le principe de la dynamique moléculaire est extrêmement simple, mais (i) tous les résultats reposent sur la qualité (voir l'existence !) des potentiels inter-atomiques nécessaires à la modélisation du système étudié ; (ii) l'échelle de temps décrite est au maximum de l'ordre de la nanoseconde.

4.1.3 Le Monte-Carlo Cinétique

Les méthodes de Monte-Carlo tiennent leur nom de la ville renommée pour ses jeux de hasard. L'idée générale est d'utiliser des nombres aléatoires pour explorer au hasard différentes configurations d'un système. Un critère d'acceptation ou de refus de la transition entre deux configurations permet d'atteindre un certain état du système, tout en passant par des états

métastables. Cette méthode est tout particulièrement adaptée à l'étude des transformations de phases, et notamment de la germination et de la croissance.

Le Monte-Carlo Cinétique (MCC) permet en plus de prendre en compte le temps de résidence associé à chaque état du système. Il permet d'accéder aux cinétiques des transformations.

Imaginons un système à l'état i d'énergie E_i. Ce système a Z transitions possibles pour aller de cet état i à un état voisin j. Chaque transition j implique le passage par un col (*saddlepoint*) : état intermédiaire d'énergie E_j^{sp}. La barrière d'énergie pour effectuer la transition j est donc $\Delta E_{ij} = E_j^{sp} - E_i$ et sa probabilité associée est :

$$p_{ij} = \exp\left(\frac{-\Delta E_{ij}}{kT}\right) \tag{4.4}$$

La probabilité que cette transition se déroule pendant un intervalle de temps dt est alors :

$$w_0 p_{ij} dt = w_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{ij}}{kT}\right) dt = w_j dt \tag{4.5}$$

où w_j est la fréquence de $j$ème transition et w_0 est la fréquence d'attaque (fréquence de vibration des atomes).

La probabilité pour qu'aucun événement ne se déroule pendant un intervalle de temps $\delta t = ndt$ est :

$$\left(1 - \sum_j^Z w_j dt\right)^n \approx \exp(-\Omega \delta t) \tag{4.6}$$

où $\Omega = \sum_j^Z w_j$. Le temps de résidence τ_R lié à la configuration i est alors évalué par le tirage d'un nombre aléatoire r_1 entre 0 et 1 :

$$\tau_R = -\frac{\ln r_1}{\Omega} \tag{4.7}$$

Pour sélectionner la transition qui sera effectuée après le temps τ_R, un deuxième nombre aléatoire r_2 est tiré entre 0 et 1. La transition choisie est celle qui intercepte le bout du segment de longueur $\Omega \cdot r_2$ (voir figure 4.3).

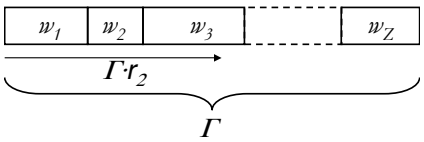


Figure 4.3: Parmi les Z transitions possibles de probabilité w_i dont la somme vaut Ω, la transition choisie est celle qui correspond à $r_2 \cdot \Omega$, où r_2 est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1.

Ainsi, pour décrire une cinétique de précipitation, on peut introduire une lacune L (ou un interstitiel) qui peut diffuser sur les sites voisins. En supposant connues, l'énergie de col de diffusion de la lacune et les énergies de liaison des différentes espèces atomiques (*i.e.* E_{LA}, E_{LB}, E_{AA}, E_{AB} et E_{BB}), on peut acceder relativement facilement à la cinétique de précipitation (voir figure 4.4).

La technique de MCC est extrêmement puissante puisqu'à partir des potentiels de liaison des différentes espèces atomiques, on peut modéliser

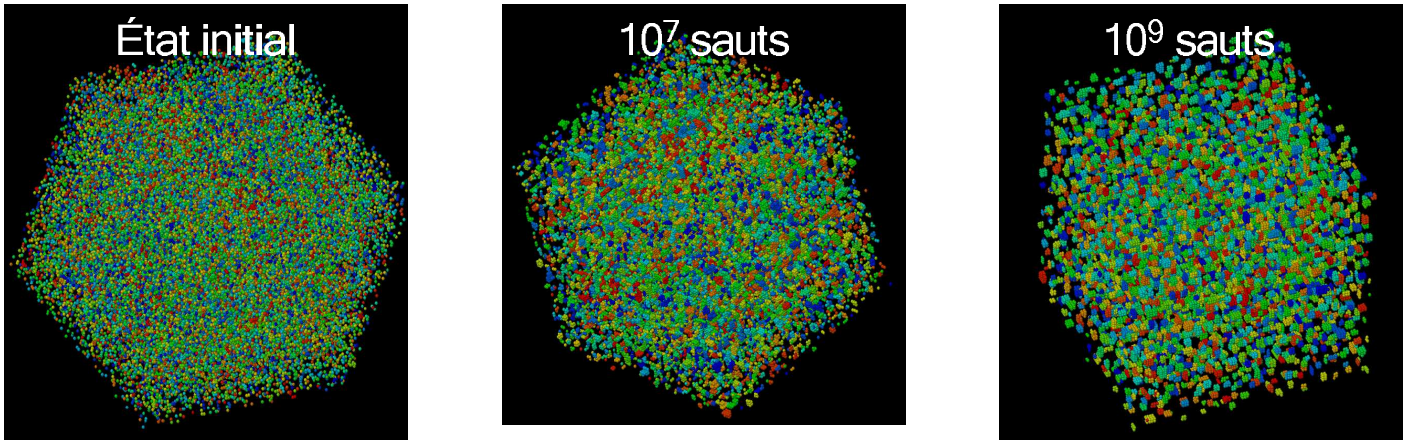


Figure 4.4: Exemple de séquence de précipitation obtenue par Monte-Carlo Cinétique dans un alliage binaire de l'état initial à 10^9 sauts de la lacune.

une cinétique de précipitation qui peut faire intervenir des phases stables et métastables [4] ou des précipités dont la chimie varie de façon complexe [5].

Par contre, le MCC doit forcément gérer un nombre de transition fini ; ce qui a pour conséquence que toutes les espèces atomiques doivent se trouver sur un réseau rigide dont la cristallographie est figée. De plus les contraintes liées au désaccord de paramètre entre matrice et précipités, ou à d'éventuels défauts dans le réseau cristallin ne sont pas prises en compte. L'influence de la contrainte sur la chimie du précipité ou la germination hétérogène sur une dislocation ne peut donc pas être traitée efficacement par cette technique.

La technique de Monte-Carlo Cinétique permet de modéliser des cinétiques de précipitation complexes, mais elle est limitée par le réseau rigide qui empêche de prendre en compte l'interaction élastique entre matrice et précipité.

4.1.4 Principe du couplage

L'idée du couplage MCC/DM consiste à faire dialoguer le MCC avec la DM selon la démarche suivante :

1. A partir des énergies de col associées à toutes les transitions possibles ΔE_{ij}, on effectue n pas de MCC sur réseau rigide en utilisant un algorithme à temps de résidence
2. Le réseau est relaxé par dynamique moléculaire

4. Gent (D.), *Cinétiques de précipitation du carbure de niobium dans la ferrite*. Thèse de doctorat, Univ. Paris XI, 2001

5. Clouet (E.), Laé (L.), Epicier (T.) *et al.*, « Complex precipitation pathways in multi-component alloys », *Nature Materials*, vol. 5, 2006, p. 482–488

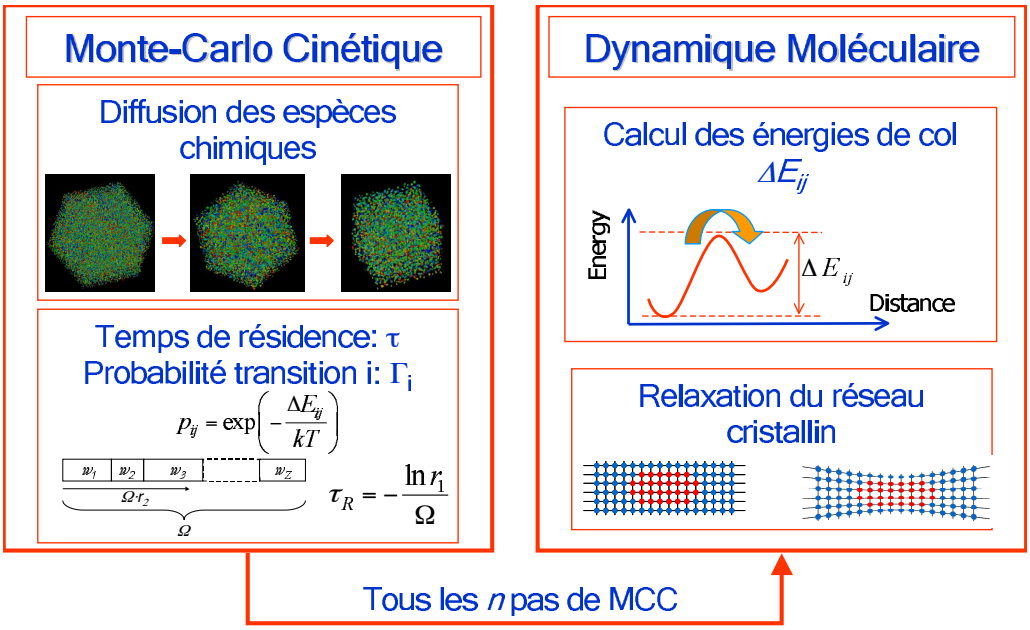


Figure 4.5: Principe du couplage entre Monte-Carlo Cinétique de Dynamique Moléculaire.

3. Les énergies de col ΔE_{ij} sont réévaluées par statique moléculaire [6] en fonction de la contrainte locale due à la présence de précipités, défauts,..
4. on retourne en 1.

L'étape la plus délicate est l'étape 3. En effet, il n'est pas raisonnable de mesurer l'énergie de col de toutes les transitions possibles. Deux solutions s'offrent alors à nous :

– sachant que la contrainte modifie les énergies de col (pour un environnement chimique identique), on peut, dans un premier temps, valider une loi de type $\Delta E_{ij} = f(\sigma)$ et, en cours de simulation (étape 3) mesurer la contrainte $\sigma(x_P, y_P, z_P)$ en différents points P par dynamique moléculaire. Les énergies de cols seront alors calculées en interpolant la contrainte $\sigma(x_i, y_i, z_i)$ à la position de la transition i considérée dans le MCC (étape 1), avec celles mesurées précédemment et en utilisant la relation $\Delta E_{ij} = f(\sigma_i)$
– on peut, lors de cette étape 3, tester différentes énergies de cols en différents points donnés $\Delta E(x_P, y_P, z_P)$, et interpoler l'énergie de col $\Delta E(x_i, y_i, z_i)$ en fonction des énergies de col mesurées précédemment pendant l'étape de MCC (étape 1).

4.1.5 Stratégie envisagée

Compte tenu du contexte scientifique (problématique de la précipitation dans les aciers micro-alliés, demande industrielle dans le domaine des aciers,..), il nous a paru judicieux de démarrer cette étude sur le système

6. La statique moléculaire vise à trouver la position d'équilibre stable de tous les atomes lorsqu'ils sont immobiles.

Fe-C. L'objectif ambitieux à long terme de ce projet nous a obligé à le décomposer en plusieurs étapes distinctes de complexité croissante :

- **Validation d'un potentiel inter-atomique Fe-C.** *La première étape consiste donc à valider un potentiel d'interaction Fe-C.* Cette première étape sera présentée à la section 4.1.6.
- **Validation de l'approche dans un cas simple : la modélisation du pic de Snoek.** Le pic de Snoek est lié au déplacement des atomes de carbone d'un site octaédrique à l'autre lors d'une sollicitation mécanique cyclique. Dans ce cas, le nombre de transitions possibles est extrêmement limité, ce qui facilite la mise à jour par DM, des énergies de col en fonction de la contrainte appliquée. La modélisation du pic de Snoek sera détaillée à la section 4.1.7.
- **Modélisation de la formation des atmosphères de Cottrell.** Le problème est ici plus complexe qu'à l'étape précédente puisque le champ de contrainte n'est plus uniforme, mais varie autour de la dislocation. L'idée est donc de prendre en compte les interactions carbone/dislocation dans les énergies de col utilisées dans le MCC en fonction de la position des atomes de carbone autour de la dislocation.
- **Vers la prédiction des premiers instants de la précipitation.** C'est l'étape ultime de la démarche. Comme dans l'étape précédente, le champ de contrainte varie en fonction de la position par rapport au précipité. La difficulté supplémentaire est de mettre à jour le réseau cristallin du précipité au cours de sa croissance.

La globalité de ce projet est réalisée en collaboration avec C. Becquart du LMPGM de Lille. Les deux premières étapes ont été réalisées dans le cadre du stage post-doctoral de S. Garruchet (financement ANR "CONTRAPRECI"). Elles seront détaillées par la suite. Les deux derniers points sont en cours de réalisation.

4.1.6 Un potentiel Fe-C...

Pour plus de détails, le lecteur pourra se rapporter à l'article noté [J] dans l'annexe B.

Le carbone est l'un des éléments en solution solide les plus fréquemment rencontré dans le fer. En effet, l'ajout de quelques dizaines de ppm de carbone peut changer notablement les propriétés finales de l'acier car celui-ci interagit fortement avec les défauts présents dans la ferrite (dislocations, atomes substitutionnels,..). La modélisation de ces interactions à l'échelle atomique (Dynamique Moléculaire) suppose de disposer d'un bon potentiel d'interaction Fe-C. A l'heure actuelle, les potentiels Fe-C disponibles ne sont pas satisfaisants car ils conduisent à de mauvaises propriétés (site tétraédrique favorable, mauvaise prédiction de la structure de cœur d'une dislocation pour la partie Fe-Fe,..).

Dans le cadre d'une étude menée en collaboration avec C. Becquart du LMPGM et C. Domain d'EDF, nous avons, avec S. Garruchet, participé à la validation d'un nouveau potentiel FeC. Notre contribution à consisté à réaliser différentes "expériences" numériques en DM pour vérifier certaines grandeurs connues par ailleurs : énergie de col du site tétraédrique, varia-

tion du paramètre de maille en fonction du taux de carbone, coefficient de diffusion,..

Potentiel EAM : ajustement

Pour décrire correctement les interactions atomiques au sein d'un métal, les potentiels de paires qui décrivent l'énergie potentielle entre un atome i et son voisin j, $\Phi_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ ne sont pas satisfaisants. On rajoute généralement un terme lié à la densité électronique $\rho_i = \sum_j \rho(\mathbf{r}_{ij})$ autour de l'atome i $F_i(\rho_i)$. La somme de ces deux contribution constitue ce que l'on appelle un potentiel EAM (*Embedded Atom Method*) :

$$E_{tot} = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \Phi_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_i F_i\left(\sum_{j\neq i} \rho(\mathbf{r}_{ij})\right) \tag{4.8}$$

Dans le cas du système Fe-C, où le carbone est dilué, nous avons 6 fonctions à déterminer : $\Phi_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{r})$, $\Phi_{\mathrm{FeC}}(\mathbf{r})$, $\rho_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{r})$, $\rho_{\mathrm{C}}(\mathbf{r})$, $F_{\mathrm{Fe}}(\rho)$ et $F_{\mathrm{C}}(\rho)$.

Il a été décidé de partir sur la base du potentiel eam du fer proposé par Ackland [7] qui est admis comme étant une référence. Ceci a permis de fixer $\Phi_{\mathrm{FeFe}}(\mathbf{r})$, $F_{\mathrm{Fe}}(\rho)$ et $\rho_{\mathrm{Fe}}(\mathbf{r})$.

Les autres fonctions ont été ajustées pour avoir un bon accord avec les calculs *ab-initio* réalisés avec VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) sur deux configurations : C en site octaédrique et C en site tétraédrique.

Validation

Test sur d'autres configurations *ab-initio* Divers configurations ont été testées et les énergies d'interaction entre atomes de carbones, lacunes et *dumbells* (deux atomes de fer dans un site) en différentes positions ont été comparées aux valeurs calculées par *ab-initio* sur des systèmes contenant une centaine d'atomes de fer.

L'énergie d'interaction de deux éléments A_1 et A_2 est définie comme la différence entre l'énergie du système quand A_1 et A_2 sont voisins et interagissent et quand ils sont très éloignés. Or, comme les boîtes de simulation *ab-initio* ne comportent que 128 atomes, on ne peut pas calculer directement l'énergie d'interaction. Elle est alors définit par :

$$E_b(A_1, A_2) = [E(A_1) + E(A_2)] - [E(A_1 + A_2) + E_{ref}] \tag{4.9}$$

où $E(A_i)$ représentent l'énergie du système ne contenant que A_i, $E(A_1 + A_2)$ l'énergie du système contenant A_1 et A_2 en interaction et E_{ref} l'énergie du système ne contenant que la matrice. La figure 4.6 montre un bon accord entre les énergies d'interaction données par le potentiel développé et les calculs quantiques.

Configuration	DFT–GGA: this work	EAM: this work	Exp.
One vacancy–one carbon atom			
a	+0.47(1) −0.01(2)	+0.83(1) −0.04(2)	0.41–1.1 (see text)
Two vacancies–one carbon atom			
b	+0.34(1) +0.47(2) +0.68(3)	+1.06(1) +0.31(2) +0.90(3)	a
c	+0.58(1) +0.12 (2)	+0.99(1) +0.77(2)	a
Two carbon atoms			
d	−0.09	−0.16	
e	−0.65	−0.50	
f	−1.67	−0.96	
g	−0.09	−0.11	
h	+0.13	−0.05	
i	+0.16	+0.05	

Figure 4.6: Énergies d'interaction en eV calculées par *ab-initio* et grâce au potentiel Fe-C développé ici.

7. Ackland (G. J.), Mendelev (M. I.), Srolovitz (D. J.) *et al.*, « Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α-iron », *J. Phys.: Condens. Mat.*, vol. 16, 2004, p. S2629–s2642

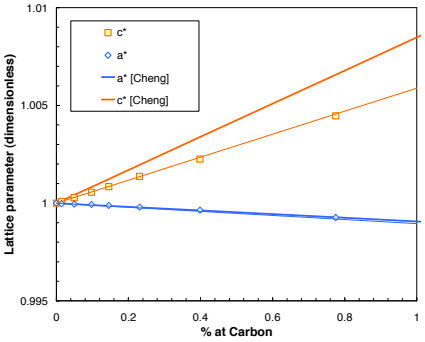


Figure 4.7: Évolution du paramètre de maille en fonction du taux de carbone dans la ferrite à 300K : comparaison entres les simulations en DM (points) et un recueil de données de la littérature (lignes) [8].

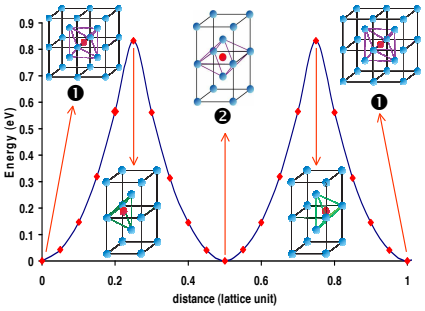


Figure 4.8: Chemin d'énergie minimum pour la diffusion du carbone à 0K. Avec les structures de l'atome de carbone (atomes rouges) dans la matrice de fer (atomes bleus) au états initiaux, intermédiaire (sites octaédriques 1 et 2) et aux états de transition (site tétraédrique).

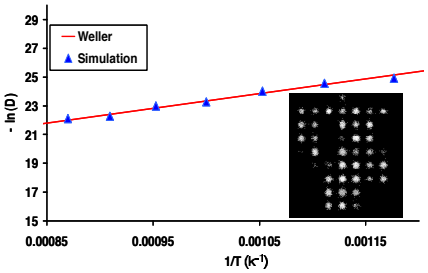


Figure 4.9: Logarithme du coefficient de diffusion du carbone expérimental [10] et mesuré par dynamique moléculaire en fonction de l'inverse de la température. En insert, sont représentés les différents sauts du carbone à travers les sites

Paramètre de maille de la structure tétragonale Mesurer la distorsion de la maille tétragonale martensitique en fonction du taux de carbone est un bon moyen de tester notre potentiel. En effet, le site octaédrique dans lequel vient se placer le carbone est fortement asymétrique : la présence du carbone cause donc un allongement de la maille dans la direction des deux proches voisins (distants de $a/2$) et une contraction dans le plan perpendiculaire contenant les quatre autres voisins (distants de $a\sqrt{2}/2$).

Dans le cadre du travail post-doctoral de S. Garruchet, nous avons réalisé des simulations en DM avec le code LAMMPS [9] en gardant le nombre d'atomes, la pression et la température constantes (NPT, ensemble canonique). La variation des paramètres de la maille tétragonale (dilatation pour c et contraction pour a) en fonction du taux de carbone est bien reproduite par notre potentiel et se compare avec succès à des données de la littérature (voir figure 4.7). Notre potentiel sous-estime cependant la dilatation de la maille tétragonale d'une vingtaine de pourcents.

Énergie de col du site tétraédrique Pour calculer la barrière de diffusion liée au saut d'un site interstitiel à l'autre, il faut connaître le chemin d'énergie minimum pour passer d'un site octaédrique S_1 à un autre site octaédrique S_2. Celui-ci est déterminé en plaçant l'atome de carbone sur le segment S_1S_2 et en relaxant grâce à un algorithme de gradient conjugué dans lequel on autorise le déplacement de l'atome de carbone dans le plan perpendiculaire à S_1S_2.

La figure 4.8 montre le chemin d'énergie minimum pour aller d'un site octaédrique à son voisin. On remarque que la position de col correspond exactement au site tétraédrique. La barrière de diffusion est de 0.85 eV, en accord avec les calculs quantiques et la valeur expérimentale.

Diffusion du carbone Pour comparer le coefficient de diffusion du carbone à des valeurs expérimentales de la littérature, nous avons réalisés des simulations à différentes températures (de 850 à 1150K) dans l'ensemble NPT avec 2000 atomes de fer et un atome de carbone sur 2×10^7 pas de simulation. Le coefficient de diffusion D est obtenu en mesurant le déplacement quadratique moyen (équation d'Einstein) :

$$6Dt = \left\langle |r(t) - r(0)|^2 \right\rangle \tag{4.10}$$

où $r(t)$ est la position du carbone à l'instant t. Connaissant les positions successives de l'atome de carbone $r(t_n) = r(n\Delta t)$, le déplacement quadratique moyen est donné par une moyenne glissante sur l'ensemble des positions de l'atome de carbone :

8. Cheng (L.), Böttger (A.), Keijser (T. H. D.) et Mittemeijer (E. J.), « Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites », *Scripta. Mater.*, vol. 24, 1990, p. 509–514

9. LAMMPS, *http://lammps.sandia.gov/*, 2006

10. Weller (M.), « The snoek relaxation in bcc metals: from steel wire to meteorites », *Mat. Sc. Eng. A*, vol. 442, n° 1-2, 2006, p. 21–30

$$\left\langle |r(t) - r(0)|^2 \right\rangle = \frac{\sum_{j=0}^{n_{max}-n} |r((n+j)\Delta t) - r(j\Delta t)|^2}{n_{max} - n + 1} \tag{4.11}$$

La mesure du coefficient de diffusion à plusieurs températures nous a permis de déterminer l'énergie d'activation $\Delta Q = 0.85$ eV, en parfait accord avec l'énergie de col du site tétraédrique à 0K. La figure 4.9 compare les simulations du coefficient de diffusion avec un recueil de données de la littérature (en insert, on voit la projection des différentes positions de l'atome de carbone à 850K). L'accord observé permet de valider le potentiel Fe-C développé.

Interaction dislocation/carbone La structure de cœur de la dislocation vis de vecteur $\mathbf{b} = a/2 < 111 >$ a été examinée. La figure 4.10 montre une configuration relaxée dans laquelle les déplacements des atomes dus à la dislocation sont représentés par des flèches (méthode de Vitek). Notons que la configuration observée contient un cœur compact (champ de déplacement des atomes proche du cœur) , en accord avec les calculs *ab-initio*. La configuration dans laquelle le cœur est dégénéré (champ de déplacement des atomes plus étalé), prédite par de nombreux potentiels empiriques, n'est pas stable avec notre potentiel.

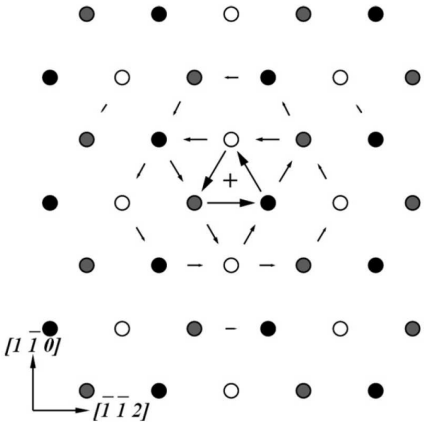


Figure 4.10: Configuration relaxée d'une dislocation vis représentée selon la méthode de Vitek : les flèches représentent l'amplitude du déplacement des atomes dans la direction [111] lié à la présence de la dislocation.

Effet d'un champ extérieur sur la barrière de diffusion

La contrainte a un effet important sur la barrière de diffusion du carbone avec pour conséquences le frottement intérieur lié au pic de Snoek, ou la formation d'atmosphères autour des dislocations.

Dans la maille CC de la ferrite, il existe trois types de sites octaédriques (voir figure 4.11). Sous contrainte nulle, ils sont tous équivalents. Par contre l'application d'une contrainte uniaxiale va dissocier les sites dont la direction des deux plus proches voisin (distorsion) est parallèle (sites 1) ou perpendiculaire (site 2) à l'axe de traction.

Nous avons donc appliqué un état de traction uniaxial (positif ou négatif) à une boîte contenant 2000 atomes de fer et un atome de carbone. A partir ce cet état, nous avons mesuré le chemin d'énergie minimum pour passer d'un site de type 1 à un site de type 2 et inversement.

La figure 4.12 représente les énergies de col ΔE_{12} pour passer d'un site 1 à un site 2 (et ΔE_{21} pour passer d'un site 2 à un site 1) en fonction de la contrainte uniaxiale appliquée.

On remarque que l'application de la contrainte va favoriser certains sites au détriment des autres : les sites 1 voient leur énergie baisser en traction et augmenter en compression, alors que les sites 2 ont un comportement inverse. Ceci est tout à fait logique compte tenu de la dissymétrie des sites. De ces résultats, on peut donner les expressions des énergies de col en fonction de la contrainte :

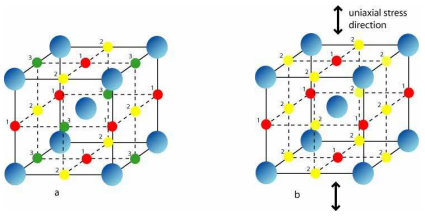


Figure 4.11: Trois différents types de sites octaédriques dans la maille CC du fer. (a) En l'absence de contrainte, ils sont tous équivalents. (b) L'application d'une contrainte dissocie les sites dont la distorsion est parallèle (1) ou perpendiculaire (2) à l'axe de traction.

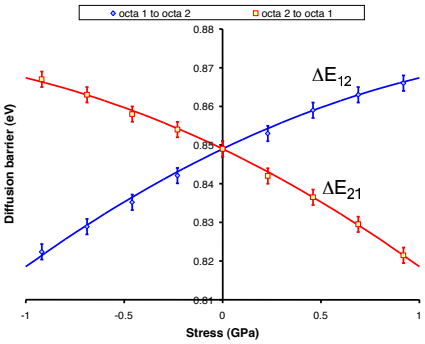


Figure 4.12: Barrière de diffusion nécessaire à franchir pour passer d'un site 1 à un site 2 (et *vice versa*).

$$\begin{cases} \Delta E_{12} &= -\beta\frac{\sigma^2}{2} + \alpha\sigma + \Delta E_0 \\ \Delta E_{21} &= -\beta\frac{\sigma^2}{2} - \alpha\sigma + \Delta E_0 \end{cases} \tag{4.12}$$

où $\alpha = 0.024$ eV/GPa, $\beta = 0.012$ eV/GPa^2 et $\Delta E_0 = 0.85$ eV.

Ces données seront très précieuses pour modéliser par exemple le frottement intérieur lié aux sauts du carbone d'un site 1 à un site 2 lors de l'application d'une contrainte cyclique. cet aspect sera détaillé à la section 4.1.7.

Conclusion

Nous avons donc validé le potentiel Fe-C développé par C. Becquart, J. M. Raulot, G. Bencteux et C. Domain sur la base du potentiel du Fe d'Ackland. Ce potentiel constitue un outil précieux pour étudier les interactions carbone/défauts (lacunes, dislocations,..). Cependant, il n'a pas été validé dans le cas de carbures de fer : en effet, dans cette phase, la nature covalente et directionnelle des liaisons n'est pas prise en compte par un potentiel de type eam...

4.1.7 Un cas simple de couplage : le pic de Snoek

Pour plus de détails, le lecteur pourra se rapporter à l'article noté [K] dans l'annexe B.

Le frottement intérieur lié aux mouvements des atomes de carbone est un cas idéal pour tester le couplage MCC/DM : en effet, l'influence de la contrainte sur les énergies de col peut être caractérisée par DM alors que la cinétique de répartition du carbone dans les différents sites est très bien gérée par MCC.

Frottement intérieur : Si l'on applique une contrainte cyclique $\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t)$ à un échantillon dont on mesure la déformation $\epsilon = \epsilon_0 \cos(\omega t + \phi)$, on définit le frottement intérieur par le rapport de l'énergie dissipée ΔW sur l'énergie élastique mise en jeu W_{el} :

$$\delta = \frac{\Delta W}{W_{el}} = \frac{\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma d\epsilon}{\frac{1}{2}\sigma_0 \epsilon_0^{el}} = 2\pi \tan\phi \tag{4.13}$$

Par analogie avec le facteur de qualité introduit en électricité, le frottement intérieur est souvent définit comme $Q^{-1} = \delta/(2\pi) = \tan\phi$.

Qu'est-ce que le pic de Snoek ?

Nous avons vu dans la section précédente que : (i) l'application d'une contrainte favorise la présence des atomes de carbone dans certains types de sites octaédriques au détriment d'autres ; (ii) la présence des atomes de carbone cause une déformation anélastique de la maille cubique du fer.

L'application d'une contrainte *cyclique* va conduire à un phénomène de relaxation : (i) à basse fréquence (ou haute température), les atomes de carbone ont le temps de se répartir dans les sites favorables, conduisant à une déformation anélastique en phase avec la contrainte ; (ii) à haute fréquence (ou basse température), les atomes de carbone n'ont plus le temps de se déplacer, ce qui anule la déformation anélastique ; (iii) pour une fréquence intermédiaire, cette déformation anélastique est élevée ET déphasée de $\pi/2$ par rapport à la contrainte, ce qui conduit à un maximum de frottement intérieur : c'est le fameux pic de Snoek.

Théorie linéaire des défauts ponctuels

La théorie linéaire des défauts ponctuels (*linear point defect theory*) développée originellement par Nowick and Berry [11] suppose l'existence d'un tenseur λ_{ij} qui relie linéairement la déformation anélastique ϵ_{ij}^{an} à la concentration C^p de défauts ponctuels de type p :

$$\lambda_{ij}^{p} = \frac{\partial \epsilon_{ij}^{an}}{\partial C^p} \tag{4.14}$$

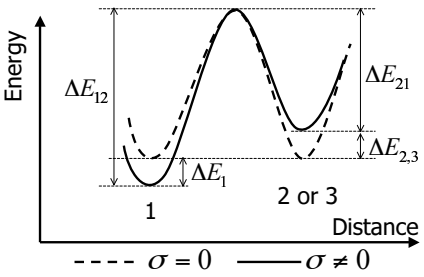


Figure 4.13: Diagramme énergétique pour les différents sites octaédriques. Au repos les sites 1, 2 et 3 sont équivalent, alors que l'application d'une contrainte dissocie les sites dont la distorsion est parallèle (1) ou perpendiculaire (2 et 3) à l'axe de traction.

Pour de faibles niveaux de contrainte appliquée, la fréquence de saut ν des atomes de carbone ne dépend ni de la contrainte, ni du type de site considéré, mais suit une loi d'Arrhenius $\nu = \nu_0 \exp[-\Delta E_0/(kT)]$ avec pour temps de relaxation $\tau = (3\nu)^{-1}$ [12].

Dans le cadre de cette théorie et pour le cas de défauts tétragonaux dans une matrice cubique, le frottement intérieur est alors donné par :

$$Q^{-1} = \frac{\Delta_{E,G}\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \tag{4.15}$$

où $\Delta_{E,G} = 2Q_{max}^{-1}$ est donné en fonction du type de sollicitation : (traction Δ_E et cisaillement Δ_G) :

$$\Delta_G = \frac{4}{3}\frac{C_0 v_0}{k_B T}\left(\lambda_{11} - \lambda_{22}\right)^2 G(\Gamma)\Gamma \tag{4.16}$$

$$\Delta_E = \frac{2}{9}\frac{C_0 v_0}{k_B T}\left(\lambda_{11} - \lambda_{22}\right)^2 E(\Gamma)(1 - 3\Gamma) \tag{4.17}$$

où C_0 est la concentration de défauts ponctuels, v_0 le volume atomique, G le module de cisaillement, E le module d'Young et Γ le paramètre d'orientation qui exprime la désorientation entre la sollicitation mécanique et les axes du système cubique.

La variation des paramètres de la maille tétragonale du fer avec le taux de carbone (voir figure 4.7) donne pour notre potentiel $\lambda_2 - \lambda_1 = 0.67$, légèrement inférieure aux valeurs caractérisées expérimentalement : $\lambda_2 - \lambda_1 = 0.83$. On retrouve l'écart lié à la sous-estimation de la dilatation de la maille tétragonale (voir section précédente).

La modélisation du frottement intérieur lié au pic de Snoek représente donc un cadre idéal pour valider notre approche couplant MCC et DM puisqu'elle est très bien documentée aussi bien du point du vue expérimental que théorique.

11. Nowick (A.) et Berry (B.), *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, 1972

12. Weller (M.), *Point defect relaxations*. in: Mechanical spectroscopy Q^{-1} 2001, Trans tech Pub., 2001. 683p

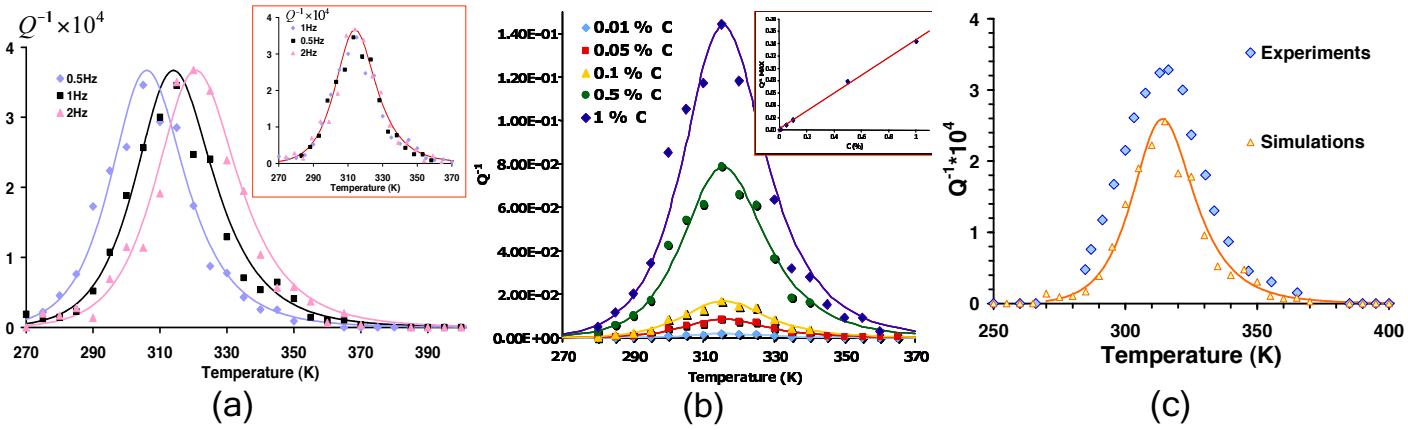


Figure 4.14: Résultats de l'approche MCC/DM. (a) Évolution du frottement intérieur en fonction de la température pour différentes fréquences d'oscillation : on observe un très bon accord avec la théorie linéaire des défauts ponctuels (trait plein) ; sur l'insert, toutes les courbes ont été ramenée à 1 Hz. (b) Pic de Snoek en fonction du taux de carbone : comme observé expérimentalement, l'amplitude du pic est proportionnelle au taux de carbone. (c) Comparaison avec les données expérimentales : une fois le type de sollicitation pris en compte (traction ou torsion) le frottement intérieur prédit par nos simulations se compare avec succès aux données expérimentales.

Principe du couplage MCC/DM

La modélisation du frottement intérieur lié aux sauts du carbone se fait en plusieurs étapes :

- évaluation de la contrainte $\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t)$
- calcul des énergies de col $\Delta E_{12}(\sigma)$ et $\Delta E_{21}(\sigma)$ (statique moléculaire : équations 4.12)
- Réalisation d'un pas de MCC qui donne la nouvelle répartition des atomes de carbone dans les différents types de sites (C_1, C_2, C_3) et le temps de résidence τ_R
- calcul de la déformation anélastique par DM en fonction de (C_1, C_2, C_3) [13]
- calcul de la déformation totale et du frottement intérieur (équation 4.13)
- mise à jour du temps : $t \leftarrow t + \Delta t$

Résultats

Pour valider la méthode présentée plus haut, nous avons réalisé des simulations couplant MCC et DM dans le cas des faibles contraintes (domaine linéaire) pour les comparer à la théorie linéaire des défauts ponctuels (équation 4.15).

La figure 4.14 montre une compilation des résultats obtenus :

(a) Si l'on mesure le frottement intérieur en fonction de la température, on observe bien un pic (pic de Snoek) qui se décale suivant la fréquence d'excitation, en très bon accord avec la théorie linéaire des défauts ponctuels (représentée en trait plein).

13. L'étape de calcul de la déformation anélastique par DM n'est pas réalisée à chaque pas de MCC : elle doit être réalisée assez souvent pour bien décrire les oscillations de la déformation, mais pas trop pour ne pas perdre du temps de calcul.

(b) En faisant varier le taux de carbone, seule l'amplitude du pic de Snoek est affectée, et, ce de façon linéaire avec le taux de carbone, comme observé expérimentalement.

(c) En utilisant la correspondance entre traction uniaxiale sur monocristal dans l'axe [100] (cas de nos simulations) et torsion sur polycristaux (équations 4.16 et 4.17), on peut comparer quantitativement notre approche à des expériences de frottement intérieur. L'accord observé est très bon (25%) compte tenu du potentiel utilisé qui a tendance à sous-estimer la distorsion anélastique lié à la présence d'un atome de carbone (sous-estimation de la dilatation de la maille tétragonale en présence de carbone, voir section 4.1.6)

Les résultats obtenus nous ont donc permis de valider notre approche de couplage MCC/DM dans un cas simple et linéaire : la modélisation du frottement intérieur lié aux sauts des atomes de carbone lors d'une sollicitation cyclique.

Vers le non-linéaire...

Le principal intérêt de cette approche couplant MCC et DM est de pouvoir l'appliquer dans des cas ou le carbone interagit de façon non linéaire avec un défaut (champ de contrainte extérieur, atome interstitiel, dislocation, précipité,..). Pour illustrer l'importance de la non linéarité, nous avons représenté le pic de Snoek dans le cas d'une sollicitation à forte contrainte ($\sigma_0 = 4.5$ GPa) et nous l'avons comparé à la théorie linéaire des défauts ponctuels (figure 4.15) : le pic de Snoek est fortement décalé, son amplitude diminuée et sa forme est élargie.

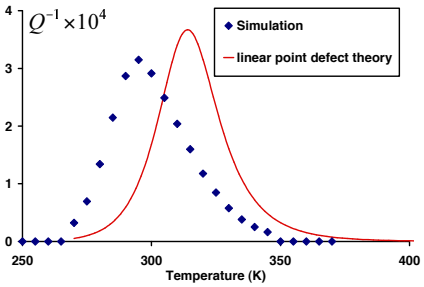


Figure 4.15: Comparaison entre la théorie linéaire et la modélisation issue du couplage MCC/DM.

4.1.8 Couplage MCC/DM : quelques perspectives...

Interaction interstitiels/subtitutionels

Les interactions entre atomes interstitiels et substitutionnels dans les aciers bas carbone est une problématique industrielle (vieillissement des aciers) et scientifique majeure. Par exemple, l'ajout de manganèse diminue l'amplitude du pic de Snoek du carbone et fait apparaître, dans le cas de l'azote, un nouveau pic. Ces différences ne sont à l'heure actuelle pas expliquées. S'agit-il d'interactions chimiques, mécaniques, ou plus vraisemblablement couplées ? Le développement de nouveaux potentiels de type Fe-Mn-C(-N) intégrés dans l'approche présentée ci-dessus permettrait certainement de mieux comprendre ces interactions...

Interaction dislocation/carbone

L'étude des interactions dislocation/carbone présente un double intérêt : d'une part, le champ de contrainte de la dislocation va perturber le champ de diffusion du carbone, et, d'autre part, la présence de carbone au cœur de la dislocation va changer l'énergie de migration de la dislocation. Ces

deux mécanismes sont d'ailleurs à l'origine du vieillissement statique et/ou dynamique observé dans les aciers.

Dans un premier temps, on pourra étudier la cinétique de formation d'une atmosphère de Cottrell autour de la dislocation. Pour cela, il faudra être capable de tenir compte de la contrainte dans les énergies de col entre les sites du voisinage de la dislocation. Il faudra ensuite "mettre à jour" ces énergies de col en fonction du champ de contrainte réel de l'ensemble carbone/dislocation.

Dans un deuxième temps, on pourrait étudier les forces de désancrage de la dislocation en fonction de la quantité d'atomes de carbone qu'elle contient.

Cette perspective s'inscrit pleinement dans la démarche de collaboration avec C. Becquart du LMPGM de Lille. Une thèse co-encadré entre Lille et Lyon et financée par EDF qui s'intéresse à la compréhension des mécanismes à la base du vieillissement dynamique dans les aciers, devrait démarrer en 2008.

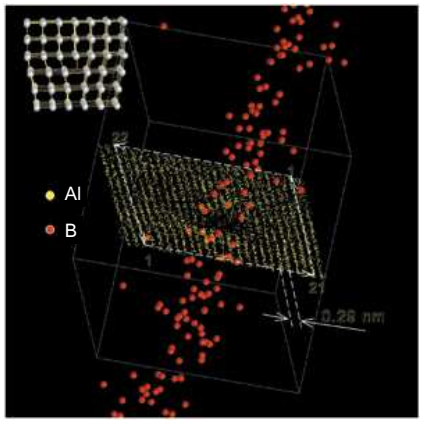


Figure 4.16: Atmosphère de Cottrell dans le système Al-B observée grâce à la sonde atomique du GPM à Rouen. Deux point intéressants sont à noter : (i) les atomes de bore ne se situent à priori pas seulement dans les zones en traction mais tout autour de la dislocation ; (ii) l'atmosphère n'a pas encore été observé en sonde atomique dans le système Fe-C.

Vers la modélisation de la précipitation

C'est l'étape ultime de la démarche proposée. En plus des interactions chimiques et mécaniques entre atomes de soluté et précipités, il faut relaxer le réseau autour du précipité pour lui permettre de cristalliser avec la bonne structure. De nombreux problèmes apparaissent alors : (i) quelle est la relation d'orientation entre matrice et précipité ? (ii) quelle va être la morphologie du précipité ? (iii) quel va être le champ de contrainte autour du précipité ?..

Cette perspective de long terme s'inscrit tout à fait dans la problématique abordée à la fin du chapitre précédent sur l'influence des contraintes sur la précipitation. Elle devrait constituer un outil précieux pour mieux comprendre la chimie et la morphologie des précipités au cours des premiers instants de leur formation.

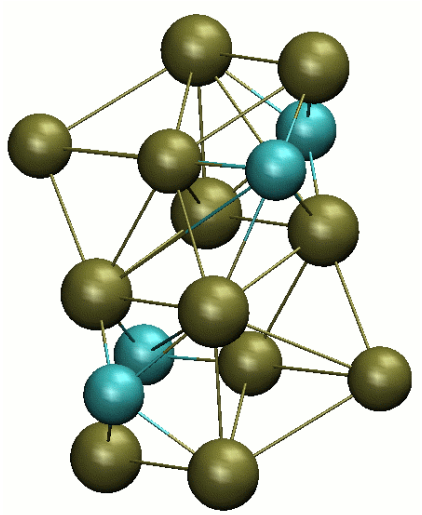


Figure 4.17: Maille orthorhombique de cémentite stabilisée par notre potentiel Fe-C dans l'ensemble NPT à 300K. Même si les paramètres de maille ne sont pas exactement ceux observés expérimentalement, il est tout à fait remarquable de pouvoir stabiliser une telle structure avec un potentiel validé pour de

4.2 Un petit tour du côté des polymères

4.2.1 Contexte : ANR "NANOMECA"

Bien que les matériaux à base polymère soient utilisés massivement dans des domaines aussi divers que l'emballage, la distribution des fluides, l'automobile, l'aéronautique,.. la compréhension et la modélisation de leur propriétés mécaniques reste essentiellement phénoménologique avec l'utilisation de lois qui s'avèrent peu performantes dès que l'on s'éloigne de la gamme de conditions sur laquelle elles ont été ajustées.

Le besoin d'outils (micro)mécaniques est particulièrement criant pour les polymères hétérogènes, forme sous laquelle les polymères sont majoritairement utilisés industriellement (polymères semi-cristallins, élastomères chargés, (nano)composites,..). Cependant, la complexité de la microstruc-

ture des polymères multiphasés et des couplages entre phases rend la modélisation mécanique basée sur les micro-mécanismes de déformation très délicate. En effet, les mécanismes de déformation se situent à l'échelle nanométrique et les couplages entre phase sont complexes.

Dans ce contexte, une ANR "NANOMECA" pilotée par le duo O. Lame/J. Y. Cavaillé (MATEIS) a démarré en 2006. Elle regroupe différents laboratoires autour de la synthèse (Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques : LCPO - Univ. Bordeaux), de la caractérisation (Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide : LSPES - Univ. Lille) et de la modélisation mécanique (Laboratoire de Mécanique des Solides : LMS - École Polytechnique) de polymères nanostructurés : les copolymères à bloc et les semi-cristallins.

Les polymères semi-cristallins constituent la grande majorité du contingent des polymères thermoplastiques pour applications structurales du fait de leur grande versatilité aussi bien en terme de procédés de mise en forme qu'en terme d'applications (tube de distribution de gaz, sac d'emballage,..). Or, de récents progrès dans le domaine de la synthèse ont permis l'émergence de matériaux semi-cristallins présentant de nouvelles architectures moléculaires et une durée de vie en service considérablement accrue via une maîtrise des structures à l'échelle nanométrique.

Un autre marché émergent concerne les copolymères à blocs. Ces matériaux présentent des structures très régulières à l'échelle nanométrique (voir figure 4.18) et sont envisagés pour remplacer les élastomères vulcanisés dans bon nombre d'applications en raison de leur aptitude au recyclage. Pour ces deux types de systèmes, il s'agit de mieux comprendre et de décrire finement les mécanismes de déformation menant aux propriétés mécaniques.

Dans le cadre de ce projet ANR, il a été envisagé d'utiliser la dynamique moléculaire à l'échelle "*coarse grained*" (chaque nœud ne représente pas un atome mais un ensemble d'unités structurales) comme une boîte à idées pour mieux comprendre les phénomènes de couplage entre phases à l'échelle nanométrique, et plus particulièrement l'effet des molécules liantes qui appartiennent à plusieurs phases (voir figure 4.19).

Avec F. Léonforte, chercheur post-doctoral recruté grâce au projet "NANOMECA" (financé par l'ANR), et O. Lame, nous avons d'abord travaillé sur un algorithme spécifique d'élaboration numérique de chaînes macromoléculaires. Un fois validée, cette approche a pu être utilisée pour élaborer des polymères di et tri-bloc en vu de tester leur propriétés mécaniques.

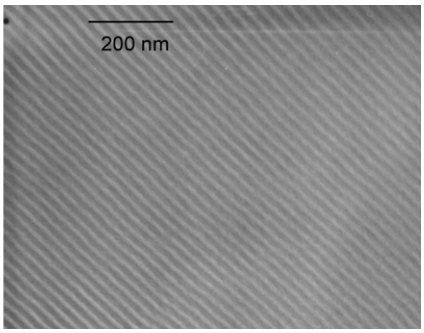


Figure 4.18: Microstructure observée en TEM du Polystyrène-bloc-polybutadiène-bloc-polystyrène (SBS) (tiré de la thèse de Rafael Garcia [14]).

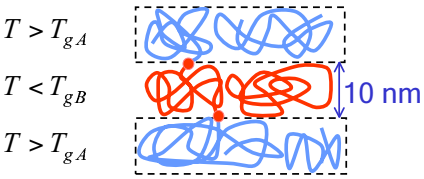


Figure 4.19: Schématisation d'un copolymère bloc nanostructuré composé d'une superposition de lamelles vitreuses et caoutchoutiques. Certaines molécules, appelées molécules liantes, assurent une cohésion forte entre les lamelles de polymères.

4.2.2 Génération numérique de chaînes macromoléculaires

Générer un ensemble de chaînes macromoléculaires proches de l'équilibre à haute température (fondu) est loin d'être trivial. Contrairement à un liquide de monomères, où quelques milliers de pas de DM suf-

Pour plus de détails, le lecteur pourra se rapporter à l'article noté [O] dans l'annexe B.

14. Garcia (R.), *Etude du comportement sous déformation de copolymères à blocs SBS et SBM à morphologie lamellaire*. Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2005

fisent à explorer toutes les configurations spatiales possibles, l'équilibration d'un ensemble de chaînes nécessite un temps de calcul rédhibitoire, et ce, d'autant plus que les chaînes sont longues.

Pour pallier cette difficulté, on essaie de générer les chaînes avec une structure assez proche de l'équilibre. L'algorithme habituellement utilisé, appelé FPO [15] (*Fast Push-Off*) est basé sur le principe suivant :

- on part de N "germes" disposés aléatoirement dans une boîte de simulation (conditions aux limites périodiques)
- à partir de chaque "germe", on choisit une position voisine aléatoire avec des longueurs et angles de liaison déterminés par une distribution de Boltzmann
- on fait croître les chaînes jusqu'à la longueur désirée et on ajuste la taille de la boîte pour obtenir la densité voulue

L'avantage d'une telle technique est qu'elle permet de générer des chaînes dites "gaussiennes" puisqu'elles respectent une statistique de marche aléatoire (modèle de la pelote statistique). Cependant, son principal inconvénient est que rien n'empêche le recouvrement des particules. Il est donc nécessaire d'utiliser un potentiel de répulsion mou ("*soft potential*") pour permettre aux particules éventuellement superposées de s'éloigner progressivement les unes des autres.

De plus, il est ensuite indispensable de bien équilibrer le système par un nombre important de pas de DM avec des potentiels attractif-répulsif appropriés de type Lennard-Jones (typiquement 10^7 pas de DM).

Enfin, si cette méthode respecte bien l'idée que l'on peut se faire de la chaîne gaussienne, son élaboration est purement numérique et donc très éloignée de la polymérisation telle qu'elle s'effectue dans les systèmes réels.

Nous avons donc décidé de créer une autre façon de générer des chaînes macromoléculaires, basée sur la polymérisation "radicalaire". Nous verrons que cette technique est particulièrement bien adaptée au cas de la génération des polymères nanostructurés...

Polymérisation de type "radicalaire"

Le principe de la polymérisation radicalaire est basé sur trois étapes :

- *l'amorçage :* un radical (molécule active qui réagit avec les monomères) est créé à partir d'une molécule active A : $A \rightarrow P^*$, puis réagit avec un premier monomère :

$$P^* + M \rightarrow PM^*$$

- *la propagation :* le radical capte un nouveau monomère et se positionne en bout de chaîne :

$$PM^* + M \rightarrow PMM^*$$

15. Kremer (K.) et Grest (G. S.), « Dynamics of entagled linear polymer melts: a molecular-dynamics simulation », *J. Chem. Phys.*, vol. 92, 1990, p. 5057–5086

Paramètre	Signification
n_{at}	Nombre total d'atomes dans la boîte
N_{ch}	Nombre de chaînes macromoléculaires
p	Probabilité pour chaque particule d'être radical
N_{relax}	Nombre de pas de DM entre chaque pas de croissance
N_G	Nombre de pas de croissance
L_{ch}	Taille maximale des chaînes (paramètre optionnel)
N_{MD}	Nombre de pas de DM d'équilibration

Tableau 4.1: Paramètres utilisés dans la génération des chaînes.

– *la terminaison :* quand il ne reste que très peu de monomères, deux radicaux sont susceptible de s'annihiler :

$$PM..M^* + PM..M^* \rightarrow PM..M + PM..M$$

La polymérisation radicalaire se déroule généralement au sein d'un solvant contenant les monomères. Dans notre cas, le liquide de monomères constitue lui-même le solvant pour permettre aux chaînes de se "voir" pendant la croissance.

L'idée n'est pas ici de modéliser la polymérisation radicalaire, mais de s'inspirer de son principe pour générer les chaînes de polymère.

Ainsi, on part d'une boîte de simulation contenant un bain liquide de n_{at} monomères :

– *amorçage :* on choisit les radicaux parmi les n_{at} monomères avec une probabilité p (le nombre de radicaux, et donc, de chaînes vaut $N_{ch} = n_{at}p$)
– *propagation :* on choisit au hasard un monomère, s'il y en a un, parmi les voisins du radical (voir figure 4.20) ET on effectue N_{relax} pas de DM pour relaxer le système entre chaque pas de croissance
– *terminaison :* plusieurs critères peuvent être utilisés : (i) si l'on veut une distribution monodisperse, on arrête arbitrairement la croissance des chaînes à partir d'une certaine taille L_{ch} ; (ii) si l'on veut une distribution polydisperse, on arrête la croissance à partir d'un certain taux de conversion (rapport du nombre de particules appartenant à une chaîne sur le nombre de particules total)
– *élimination du solvant et équilibration* en fin de polymérisation, les monomères restants sont retirés et on effectue N_{MD} pas de DM pour équilibrer le système.

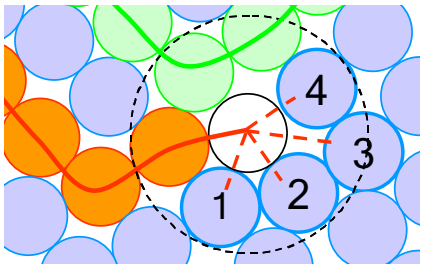


Figure 4.20: Polymérisation de type "radicalaire". Le radical (blanc) choisit l'un de ses voisins monomères (bleus, numéroté de 1 à 4) au hasard pour créer une liaison covalente et augmenter ainsi la taille de la chaîne.

Potentiels utilisés

Pour modéliser de la façon la plus simple possible un ensemble de chaînes de polymères, on utilise deux types de potentiels :

– pour les liaisons entres particules non voisines d'une même chaîne ou de deux chaînes différentes, ou entre particules d'une chaîne et monomères, on utilise un potentiel Lennard-Jones (LJ) :

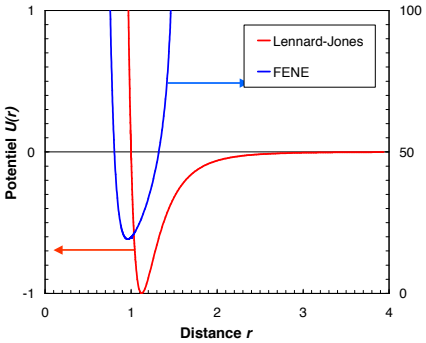


Figure 4.21: Potentiels utilisés dans le cadre de la génération de chaînes de polymères : les liaisons faibles sont modélisées avec un potentiel de LJ(1,1) alors que les liaisons covalentes sont modélisées par un potentiel de type

$$U_{LJ(\varepsilon,\sigma)}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{4.18}$$

– pour les liaisons entre deux particules voisines d'une même chaîne (liaison covalente), on utilise un potentiel FENE (*Finitely Extensible Nonlinear Elastic*) :

$$U_{FENE(\varepsilon,\sigma,k,r_0)}(r) = U_{LJ(\varepsilon,\sigma)}(r) - \frac{kr_0^2}{2}\ln\left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] \tag{4.19}$$

L'intérêt principal du FENE est qu'il représente un puits infini (liaison incassable), tout en ayant une rigidité du même ordre que le potentiel LJ. Il ne sera cependant pas adapté lorsque l'on voudra modéliser des propriétés dynamiques ou la rupture des chaînes. Dans notre cas, pour la génération des chaînes macromoléculaires, nous avons utilisé des potentiel LJ(1,1) et FENE(1,1,30,1.5).

Résultats

Effet de la probabilité p. La probabilité p de former un germe va directement donner le nombre de chaînes $N_{ch} = pn_{at}$. Pour une probabilité p trop faible, on aura peu de chaînes qui vont croître "sans se voir" (polymérisation dans un solvant), et, après retrait des monomères, le système sera loin de l'équilibre car les chaînes seront peu interpénétrées les unes dans les autres. A l'inverse pour une probabilité p trop grande, la croissance va très vite ralentir, faute de monomères disponibles. Nous avons déterminé de façon empirique un taux de conversion optimal $\tau = N_{ch}L_{ch}/n_{at} = pL_{ch}$ autour de 85%.

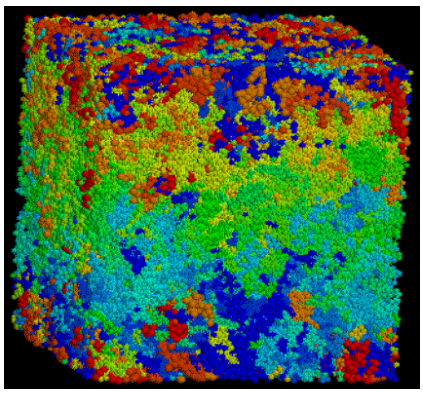


Figure 4.22: Exemple de boîte de simulation après polymérisation. Les couleurs représentent les différentes chaînes (attention : il y a plus de chaînes que de couleurs).

Effet du nombre N_{relax} de pas de DM entre chaque pas de croissance. Si l'on n'effectue aucun pas de DM entre chaque pas de croissance, toutes les particules sont immobiles (polymérisation à 0K) et nombre de radicaux vont se trouver "bloqués" dans des zones où plus aucun monomère n'est disponible ; ceci donnera forcément lieu à une distribution polydisperse de chaînes qui seront assez loin de l'équilibre.

On voit sur la figure 4.23 que plus le nombre de pas de DM entre chaque pas de croissance est grand, plus la réaction de polymérisation est ralentie au début. Mais comme la réaction est de toute façon ralentie à la fin par manque de solvant, la réalisation d'un mélange monodisperse nécessite le même nombre de pas de MD pour des nombres N_{relax} allant de 1 à 300. Un nombre N_{relax} de 300 semble donc correspondre à un optimum.

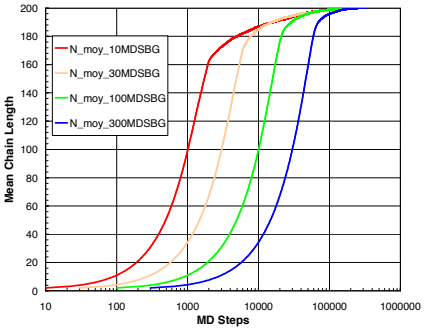


Figure 4.23: Évolution de la longueur moyenne des chaînes au cours de la polymérisation pour différents nombres

Effet du nombre N_{MD} de pas d'équilibration. Pour caractériser la qualité de l'équilibration d'un ensemble de chaînes, on utilise une fonction appelé MSID (*Mean Square Internal Distance*) et notée $< r^2 > /n$ qui

donne le rapport de la distance moyenne séparant deux particules n^e voisines d'une même chaîne sur la distance n. Pour une chaîne rectiligne, cette fonction vaut $< r^2 > /n = n$. Dans le cadre de la théorie de la pelote statistique, pour les grands n, la distance $< r^2 >$ est proportionnelle à n, ce qui implique que la fonction MSID tend vers une valeur constante pour les grands n. Auhl[16] a montré que l'équilibre est atteint quand cette fonction a une certaine forme, appelée "fonction cible".

La figure 4.24 compare les fonctions MSID résultant : (i) d'une génération "à 0K" non équilibrée ($N_{relax} = 0$, $N_{MD} = 0$) ; (ii) d'une génération sans limitation de taille ($N_{relax} = 10$, $N_G = 10000$ et $N_{MD} = 10^6$) ; (iii) d'une génération monodisperse avec limitation de taille ($N_{relax} = 300$, $L_{ch} = 200$ et $N_{MD} = 10^7$) ; (iv) de la méthode classique FPO équilibrée pendant 10^7 pas de DM ; (v) la fonction cible de Auhl. On voit que la génération monodisperse permet d'obtenir une configuration équilibrée au moins aussi rapidement que la méthode classique.

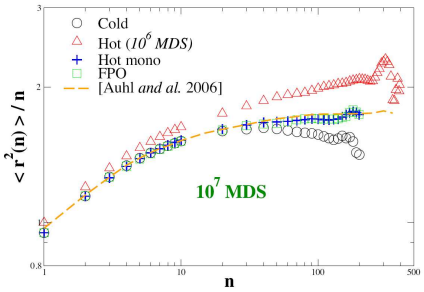


Figure 4.24: MISD (*Mean Square Internal Distance*) : comparaison entre la méthode classique de génération (FPO) et la génération de type "radicalaire". La fonction cible de Auhl est également rappelée.

L'algorithme original de génération de chaînes polymères permet d'obtenir une configuration équilibrée pour un nombre de pas d'équilibration du même ordre que celui de la méthode habituellement utilisée.

4.2.3 Copolymères nanostructurés

Dans le cadre de l'ANR "NANOMECA" il est envisagé d'étudier les propriétés mécaniques de copolymères nanostructurés sous forme de lamelles (voir figure 4.18). L'obtention d'une morphologie lamellaire dans un mélange A-B est conditionnée par la fraction des différentes phases, la longueur des chaînes N et le paramètre d'interaction de Flory :

$$\chi = \frac{\varepsilon_{AB} - 0.5(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})}{k_B T} \tag{4.20}$$

C'est en réalité le produit χN[17] qui détermine le degré de ségrégation du système : quand $\chi N < 10$, ce sont les forces entropiques qui dominent donnant lieu à une structure homogène. Pour $\chi N > 10$, le système tend à la démixtion en plusieurs phases dont la morphologie est ordonnée. La morphologie lamellaire est habituellement observée lorsque la fraction des différentes phases est à peu près identique.

Élaboration

L'élaboration numérique de copolymères à morphologie lamellaire n'est pas aisée. La "force brute" consiste à réaliser un mélange de chaînes de type $A - A - ... - A - B - B - ... - B$ par la méthode classique (FPO),

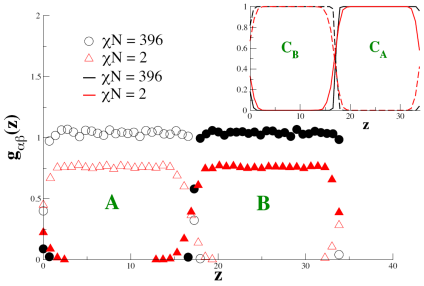


Figure 4.25: Évolution du profil de densité $g_{\alpha\beta}(z)$ en fonction de la distance z pour les espèces A et B. Insert : concentrations associées $C_{A/B}(z)$.

16. Auhl (R.), Everaers (R.), Grest (G. S.) *et al.*, « Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations », *J. Chem. Phys.*, vol. 119, 2003, p. 12718–12728

17. Murat (M.), Grest (G. S.) et Kremer (K.), « Statics and dynamics of symmetric diblock copolymers: a molecular dynamic study », *Macromolecules*, vol. 32, 1999, p. 595–609

et à effectuer un certain nombre de pas de DM qui devraient conduire à la démixtion du système pour $\chi N < 10$. Le problème est que cette démixtion demande un temps de calcul rédhibitoire.

La deuxième solution consiste à simuler cette démixtion par Monte-Carlo. Un algorithme puissant, mais relativement complexe ("*single chain in mean field*") a été proposé par Daoulas *et al* [18]. Il permet d'observer la transition odre/désordre en fonction du paramètre χN et de simuler la transition de type spinodale qui conduit à une structure lamellaire.

Pour obtenir plus simplement une structure lamellaire, Grest *et al* [19] ont proposé une méthode basée sur la génération classique des homopolymères (voir plus haut). Cette méthode est adaptée en bloquant une extrémité des chaînes sur un plan et en réalisant une symétrie par rapport à ce même plan pour obtenir les deux types de polymères.

Enfin, une dernière solution consiste à utiliser l'approche présentée dans le paragraphe précédent : la polymérisation de type "radicalaire". Imaginons que l'on veuille réaliser un copolymère di-bloc A-B de longueur de chaîne 100-100. Il suffit de délimiter deux zones dans la boîte de simulation : chaque radical qui apparaît (nucléation) est le début d'une chaîne A (ou B) selon la zone dans laquelle il se trouve. Après avoir absorbé 100 monomères de la zone A (ou B), le radical est "attiré" dans l'autre zone, par un potentiel adéquat pour poursuivre sa polymérisation de l'autre espèce. On obtient alors relativement facilement des structures di ou tri-blocs.

Il est ensuite indispensable de réaliser un certain nombre de pas de DM pour équilibrer l'interface A-B :

- épaisseur de l'interface : un χN fort va donner lieu à une interface abrupte alors qu'un χN faible aboutira à une interface diffuse (voir figure 4.25) ;
- surface de l'interface ou épaisseur des lamelles : pour conduire à une structure libre de contraintes, il est nécessaire d'équilibrer la boîte de simulation dans l'ensemble NPT anisotrope : en effet, un fort χN va donner lieu à une énergie d'interface importante, et donc à des lamelles épaisses : ceci est effectué en déformant la boîte de simulation pour avoir une contrainte nulle dans les trois directions (voir figure 4.26).

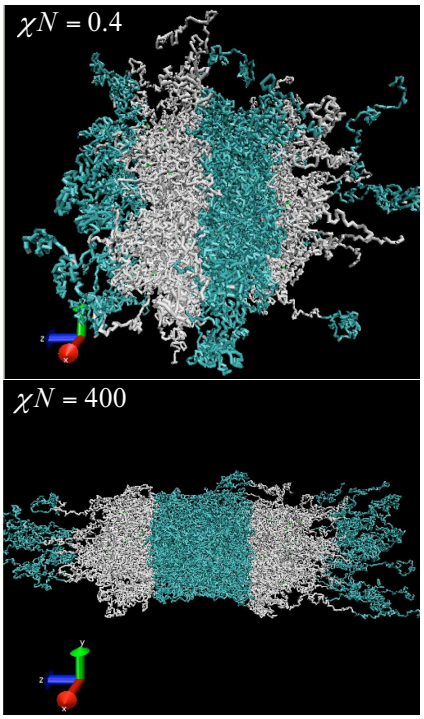


Figure 4.26: Exemple de copolymères simulés par dynamique moléculaire. Haut : en cours de démixtion. Bas : forme d'équilibre pour $\chi N = 400$.

L'élaboration numérique de chaînes polymères de type "polymérisation radicalaire" est un outil particulièrement adapté pour élaborer simplement des copolymères à blocs nanostructurés.

18. Daoulas (K. C.), Müller (M.), de Pablo (J. J.) *et al.*, « Morphology of multicomponent polymer systems: single chain in mean field simulation studies », *Soft Matter*, vol. 2, 2006, p. 573–583

19. Grest (G. S.), Lacasse (M. D.), Kremer (K.) et Gupta (A. M.), « Efficient continuum model for simulating polymer blends and copolymers », *J. Chem. Phys.*, vol. 105, 1996, p. 10583–10594

Vers les propriétés mécaniques...

Une fois les copolymères à blocs élaborés, ils seront sollicités mécaniquement. Le but n'est pas seulement de tracer une courbe contrainte-déformation, mais (i) de développer des outils de mesure de contrainte et de déformation locale pour tenter de mieux comprendre le développement de la plasticité et l'amorce de la rupture ; (ii) d'étudier l'influence des molécules liens dans les propriétés mécaniques globales des copolymères.

Réaliser un essai de traction en dynamique moléculaire n'est pas trivial : on pourrait se contenter de déformer uniformément et progressivement la boîte de simulation et mesurer la contrainte résultante ; mais cette technique risque de provoquer des événements irréversibles irréalistes : un nœud chimique ou physique extrêmement rigide peut rompre si on impose une déformation uniforme.

Par contre, si on impose une force sur les extrémités de l'éprouvette, on risque de manquer l'instabilité liée au seuil d'écoulement plastique. La solution la plus réaliste, mais aussi la plus complexe, consiste à imposer un déplacement aux extrémités de l'éprouvette.

4.2.4 Propriétés mécaniques de polymères nanostructurés : perspectives

A la suite du travail préliminaire réalisé dans le cadre du stage post-doctoral de F. Léonforte, nous avons proposé, avec O. Lame et J. L. Barrat un sujet de thèse au Master "Matériaux" de Lyon : "Propriétés mécaniques de polymères nano-structurés : approche par dynamique moléculaire". Ce projet a été accepté et une thèse devrait démarrer en octobre 2007. Les pistes qui vont être explorées sont détaillées par la suite.

Potentiels "*coarse-grained*"

Les potentiels Lennard-Jones utilisés représentent qualitativement la structure des polymères. Ils présentent de nombreux avantages : simplicité, rapidité de calcul, ajustement aisé de la température de transition vitreuse ($T_g \approx 0.4\varepsilon$),.. mais ne donneront jamais qu'un accord qualitatif avec les expériences.

Il serait tout d'abord nécessaire de valider précisément les échelles de temps et d'espace liées à ces potentiels : combien d'unité structurales sont représentées par une particule en DM *coarse-grained* ? quelle est la vitesse de déformation lors d'un essai mécanique "numérique" ?

De plus, une validation des potentiels *coarse-grained* sur des potentiels "tout-atome" (où chaque particule représente réellement un atome) serait intéressante pour avoir des résultats plus quantitatifs.

Étude des morphologies

Au sein de l'ANR "NANOMECA", nous avons la chance de travailler avec des chimistes qui maîtrisent le procédé d'élaboration à un point tel

qu'il leur est possible de réaliser différentes morphologies (lamellaires, hexagonales, cubiques,..). Il serait tout à fait enrichissant de profiter de cette expérience pour tenter de modéliser, à l'échelle atomique, la démixtion qui conduit à de telles morphologies. Des approches de type "*Single Chain in Mean Field*" pourraient être utilisées (voir figure 4.27).

Déformation non-élastique : quels indicateurs ?

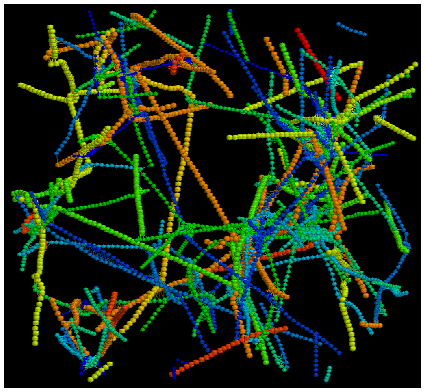


Figure 4.27: Analyse des chemins primitifs : pour mettre en évidence les enchevêtrements, on remplace le potentiel FENE des liaisons covalentes par un potentiel purement attractif en fixant les deux extrémités de chaque chaînes.

Tout l'intérêt de la dynamique moléculaire est de pouvoir faire le lien entre des indicateurs globaux (déformation et contrainte moyenne, énergie du système,..) et locaux (volume, contrainte, énergie, associés à chaque particule ou groupe de particules, ainsi que les enchevêtrements, voir figure 4.27). Ce lien pourrait être étudié au cours de la transition linéaire/non linéaire et réversible/irréversible, notamment autour du seuil de contrainte (yield stress) observé lors d'essais en déformation imposée. La principale question à laquelle nous essaierons de répondre sera :

> Quels sont les prémisses, à l'échelle locale, de l'irréversibilité observée à l'échelle globale (problématique des micro-domaines cisaillés) ?

Lien avec l'expérience et les autres échelles

Le but d'une étude des copolymères nanostructurés par DM n'est pas à l'heure actuelle de prédire leurs propriétés mécaniques, mais bien d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'échelle atomique ou nanométrique qui régissent ce comportement. Pour cela, il sera indispensable de se baser sur les questions que se posent les expérimentateurs. Par exemple, comment expliquer la rupture en chevrons de la phase dure des copolymères lamellaires ?

Pour cela, nous nous appuierons sur l'expérience du groupe PVMH (polymères verres et matériaux hétérogènes) au niveau expérimental (diffusion aux petits angles, spectroscopie mécanique, essais mécaniques) et théorique. L'un des buts affichés de l'ANR "NANOMECA" est aussi de faire le lien avec la modélisation mécanique (type homogénéisation) réalisée au LMS à Palaiseau.

> L'étude proposée se situe à l'interface entre chimistes/élaborateurs, expérimentateurs et modélisateurs à différentes échelles.

LAMMPS ou SOMM ?

De la même façon que pour le logiciel PreciSo développé dans le cadre de la thèse de D. Acevedo pour prédire l'état de précipitation dans un alliage métallique, on peut se demander s'il est judicieux de développer un logiciel "maison" de dynamique moléculaire.

Sans revenir sur les arguments développés à la section 3.5.2, la maîtrise d'un code au niveau local présente le double avantage de mieux comprendre

et utiliser les codes (plus puissants) disponibles, et de pouvoir réaliser rapidement des applications spécifiques.

Nous avons donc, avec O. Lame, élaboré et développé un code de DM : SOMM (*Software of Open Molecular Modeling*) en langage C++ orienté objet. Ceci nous a permis (i) de mieux utiliser, par ailleurs (et sans complexe !), un code extrêmement performant et largement répandu : LAMMPS [20], tout en (ii) développant certaines routines sous SOMM, notamment toute la partie "polymérisation radicalaire".

L'optimum consiste à jongler entre le code "maison" SOMM pour le développement, et le code LAMMPS pour les opérations plus standards (équilibration, essais mécaniques).

4.3 Modélisation à l'échelle atomique : perspectives

Les progrès récents dans les techniques de caractérisation et la démocratisation des moyens de calcul puissants vont nous permettre au cours des prochaines décennies de revisiter un certain nombre de problèmes encore mal compris à l'heure actuelle. Pour preuve, il est remarquable de constater le nombre très important d'articles traitant de modélisation à l'échelle atomique dans une grande revue "généraliste" comme *Acta Materialia*.

Sans revenir sur toutes les perspectives énoncées au cours de ce chapitre, deux domaines pourraient être développés avec profit dans les prochaines années :

La modélisation des premiers instants de la précipitation. Le développement de techniques de caractérisation à l'échelle atomique a permis d'apporter des idées nouvelles sur la précipitation. Pour tester, valider, ou tout simplement mieux comprendre les premiers instant de la germination, le couplage entre deux techniques numériques complémentaires : la dynamique moléculaire et le Monte-Carlo cinétique paraît très prometteur. Le développement très rapide de potentiels d'interaction atomiques toujours plus complets auquel nous assistons actuellement devrait pouvoir nous aider à faire le lien à l'échelle atomique entre expérimentation et simulation.

Les propriétés mécaniques des copolymères nanostructurés. Dans le cas des polymères nanostructurés, ce sont les chimistes qui ont réussi à élaborer des matériaux aux propriétés de plus en plus spécifiques. Stabiliser des structures lamellaires à l'échelle nanométrique sur de larges distances ouvre la voie à de nombreuses applications, notamment dans le domaine du recyclage. Par contre, il demeure à l'heure actuelle un déficit de compréhension des mécanismes d'endommagement de ces matériaux. A

20. LAMMPS, *http://lammps.sandia.gov/*, 2006

l'interface entre la chimie, la physique et la mécanique, la simulation de ces matériaux à l'échelle atomique devrait pouvoir servir de boîte à idées pour alimenter des modèles mécaniques.

Pluridisciplinarité Pour finir sur l'un des charmes du développement de techniques de modélisation à l'échelle atomique (!), rappelons que c'est un excellent moyen (sans être le seul !) de rester ouvert à une large gamme d'applications en science des matériaux tout en étant en contact avec différentes communautés scientifiques. Loin de nous enfermer dans un domaine restreint, cette approche nous ouvre l'esprit et nous évite de tomber dans le piège du "savoir tout sur rien" !

Cette invitation à la pluridisciplinarité aide le chercheur à être toujours enthousiaste, à garder un regard neuf dans des domaines allant de la métallurgie, à la physique des polymères, en passant par la mécanique des milieux enchevêtrés...

Perspectives

Tout au long de ce mémoire, de nombreuses perspectives ont été proposées et détaillées. Sans en refaire une liste exhaustive, je débuterai ce chapitre par une synthèse des perspectives de recherche liées à l'étude de la précipitation dans les matériaux de structure.

Travailler pendant plusieurs années dans le domaine de la métallurgie physique, en utilisant la physique des matériaux, la thermodynamique, les méthodes numériques, la programmation,.. m'a aussi fortement motivé pour transmettre aux autres ce que j'ai appris. Je développerai donc aussi quelques perspectives d'enseignement liées à mon activité de recherche.

Enfin, comment terminer sans parler du contexte national et international dans lequel nous sommes plongés ? Nous assistons actuellement à une réorganisation de la recherche : d'une structure pyramidale vers une structure en réseau beaucoup plus complexe dont on peut se poser la question des avantages et des limites.

5.1 Recherche

Trois domaines (qui correspondent aux trois chapitres de ce document) me paraissent avoir un fort potentiel de développement : (i) les techniques de caractérisation de la précipitation ; (ii) la modélisation thermodynamique ; (iii) la modélisation à l'échelle atomique.

5.1.1 Caractérisation de la précipitation

Le développement des techniques de caractérisation de la précipitation est le premier maillon de la chaîne de compréhention/modélisation/optimisation des microstructures. C'est ce développement qui a permis, ou va permettre, de revisiter un certains nombre de concepts (qu'est ce que l'**énergie d'interface** dans le cas de plaquettes monoatomiques ? Qu'est-ce que la **germination hétérogène** ? Comment expliquer la **morphologie** et la **chimie** des précipités ? Parmi la multitude de techniques en développement actuellement, j'aimerais revenir sur deux d'entre elles.

Le pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique, technique phare du laboratoire MATEIS développée actuellement par X. Kleber et V. Massardier et M. Morin, souffre à ce jour de deux principales lacunes : (i) d'un point de vue expérimental, son extrême sensibilité, très appréciable dans le cas des microstructures relativement simples, rend l'interprétation des résultats délicate car il est très difficile de décorréler les causes multiples d'une variation de PTE ; (ii) d'un point de vue théorique, cette technique voit son développement et sa reconnaissance handicapés par un manque de compréhension des mécanismes responsables du PTE, notamment les composantes de diffusion (électrons) et de réseau (phonons).

Deux pistes permettraient peut-être de progresser dans l'interprétation des résultats de PTE :

PTE en fonction de la température. La réalisation d'un appareil de mesure de PTE en température (de 10 à 400K) en collaboration avec Air Liquide et le CETHIL est sur le point de s'achever. Celui-ci ouvre la voie à de nombreuses études, notamment à très basse température pour décorréler les composantes de diffusion et de réseau. Des mesures de PTE à basse température permettraient, par exemple, de comprendre des données expérimentales qui sont pour le moment inexpliquées, tel que l'effet important des dislocations sur le Fer à température ambiante qui n'est pas observé dans le cas de l'Aluminium.

Couplage phonons/électrons. En parallèle, sur le plan théorique, une collaboration avec P. Chantrenne du CETHIL, permettrait de mettre au point les bases d'une meilleure compréhension du PTE : l'idée est de coupler à l'échelle atomique, la modélisation de la conductivité phonique par dynamique moléculaire et celle de la conductivité électronique par différences finis. En introduisant un coefficient de couplage entre les énergie phoniques et électroniques d'un atome, il serait peut-être possible de prédire la conductivité thermique et le PTE de métaux simples. Dans un deuxième temps, l'effet d'éléments d'alliages ou de défauts pourrait être étudié. L'effet de ces défauts sur la composante phonique pourrait être tiré de la dynamique moléculaire. Pour ce qui est de la composante électronique, il faudrait s'appuyer sur des calculs de structure de bande (collaboration avec X. Blase du LPMCN à Lyon).

Les microscopies

Étudier les transformations de phases, et notamment la précipitation, sans faire de microscopie, revient à faire du vélo en fermant les yeux ! En complément des techniques globales comme le PTE, la résistivité, le bruit Barkhausen, la diffusion aux petits angles,.. , la microscopie électronique (ou plutôt faut-il parler *des* microscopies électroniques) permet d'apporter

une information locale indispensable sur la morphologie, la cristallographie, la chimie, et la taille des précipités.

Parmi les développements récents en lien avec la caractérisation de la précipitation qui pourraient être approfondis au laboratoire, citons le champ sombre annulaire et la spectroscopie de perte d'énergie.

Champ sombre annulaire aux grands angles (HAADF). Cette technique permet d'avoir une information sur la chimie des précipités ("*Z-contrast*"). En effet, la sonde EDX permet d'avoir une bonne description de la chimie des précipités, mais elle comporte deux limitations : (i) les éléments légers (interstitiels C ou N) ne sont pas détectables ; (ii) son utilisation systématique pour un grand nombre de précipités est très longue et fastidieuse et rend donc le travail d'analyse statistique très difficile. Si elle reste impuissante pour le point (i), la technique du champ sombre annulaire permet, après corrélation, d'analyser rapidement un grand nombre de précipités par un travail sur l'intensité du signal reçu.

Spectroscopie de perte d'énergie (EELS). La caractérisation fine de la chimie des précipités, notamment pour les éléments légers comme le carbone ou l'azote, n'est pas possible par sonde EDX. Pourtant, c'est une information capitale pour mieux connaître la structure et la stabilité des précipités. Pour doser le rapport C/N des précipités, il est nécessaire de travailler sur répliques d'alumines, ce qui n'est pas courant. Pour cela, MATEIS vient d'acquérir un évaporateur qui devrait permettre de faire des dépôts de films minces d'alumine. L'analyse des spectres EELS est, quand à elle, assez compliquée, et les meilleurs résultats semblent devoir être obtenus à partir de spectres de références (par élément chimique) qu'il faut "caler" sur le spectre expérimental en utilisant de nombreux paramètres. L'analyse systématique du rapport C/N d'une population de précipités passe donc par une phase d'optimisation des paramètres qui donnerait les fractions des différents éléments chimiques, comme cela a été démarré dans la thèse d'E. Courtois [1].

Et bien d'autres...

En plus de celles citées plus hauts, de nombreuses autres techniques pourraient être développées ou utilisées avec profit en collaboration avec les nombreux partenaires du laboratoire MATEIS. Citons :

- la diffusion au petits angles (SAXS, A. Deschamps, SIMAP) qui donne une information globale sur la distribution de taille, la fraction volumique, mais aussi la morphologie moyenne.
- la microscopie ionique (F. Danoix, GPM) et la sonde atomique tomographique (TAP, D. Blavette, GPM) qui donnent la position et la nature des atomes à l'échelle d'une zone nanométrique.

1. Courtois (E.), Epicier (T.) et Scott (C.), « EELS study of niobium carbonitride nano-precipitates in ferrite », *Micron*, vol. 37, 2006, p. 492–502

Les traitements thermiques subis par les alliages métalliques lors de l'élaboration sont de plus en plus complexes, c'est pourquoi le laboratoire MATEIS va acquérir dans l'année qui vient un simulateur de traitement thermomécanique (Gleeble). Ce dispositif, piloté par D. Fabregue, va permettre de revisiter un large domaine de la métallurgie et ouvre la voie à une quantité d'applications (simulation de trempes, de recuits, de soudage (HAZ), ductilité à chaud...).

5.1.2 Modélisation thermodynamique

L'approche thermodynamique de la modélisation de la précipitation que nous avons développée et qui est présentée au chapitre 3 n'est, somme toute, qu'un début. Elle mériterait d'être approfondie pour être appliquée à des cas plus complexes, pour lesquelles on ne connaît pas à priori la chimie des précipités. De plus, en liaison avec les modélisations à l'échelle atomique et les expériences, l'influence des contraintes locales ou globales devra être prise en compte.

Systèmes complexes : chimie des précipités

L'approche que nous avons développée dans le cadre de la thèse de D. Acevedo a été validée dans des cas relativement simples (alliages ternaires ou quaternaires). Il est envisagé maintenant de développer le logiciel PreciSo pour traiter le cas des alliages plus complexes de type (Ti,V,Nb)(C,N).

D'un point de vue théorique, il sera nécessaire de remettre à plat le formalisme décrivant l'équilibre d'un tel précipité avec la solution solide pour obtenir à la fois la force motrice de germination et la composition de la coquille lors de la croissance.

D'un point de vue numérique, il faudra optimiser la résolution du système d'équations non-linéaires donnant la composition de la coquille lors de la croissance.

Quant à la programmation, il faudra que PreciSo puisse garder en mémoire les compositions des différentes coquilles créées lors de la croissance. En effet, les études préliminaires menées en MET ont montré une structure cœur-coquille dans les précipités contenant du titane.

Effet des contraintes : germination hétérogène

La prise en compte de la contrainte dans la précipitation est le sujet de du projet "CONTRAPRECI" que nous avons monté avec T. Epicier en 2006. L'idée est de comprendre à la fois la chimie et la morphologie de certains précipités pour lesquels on soupçonne que la contrainte liée au précipité lui-même, ou à une dislocation environnante joue un grand rôle.

Le cas d'un précipité germant sur une dislocation est un exemple de germination hétérogène. Par contre, il semblerait que ce phénomène ne soit pas dû à une diminution de l'énergie d'interface précipité/matrice, mais bien une interaction mécanique entre précipité et matrice. Ainsi, il sera

nécessaire de comprendre pourquoi les nitrures de niobium germent de façon homogène alors que les carbures de niobium germent sur les dislocations. Introduire l'énergie élastique dans le bilan énergétique de formation du précipité (germination et croissance) par une approche de type "inclusion d'Eshelby" permettrait peut-être d'interpréter ce type de résultat.

5.1.3 Échelle atomique

L'ensemble du chapitre 4 présente plus une méthode et des perspectives que de réels aboutissements. Par contre, les premiers résultats sont très encourageants et la poursuite d'une activité de modélisation à l'échelle atomique pour mieux comprendre les premiers stades de la précipitation pourrait se faire selon deux axes : (i) le développement et la validation de potentiels inter-atomiques ; (ii) le couplage entre Monte-Carlo cinétique et dynamique moléculaire pour décrire les phénomènes de transport sous contrainte.

Développement et validation de potentiels

Les utilisateurs de la dynamique moléculaire sont tributaires de l'existence de bons potentiels inter-atomiques qui reproduisent un maximum de propriétés physiques ou mécaniques. Le développement de nouveaux potentiels nécessite donc un dialogue avec de nombreux aller-retours entre le physicien du solide, qui cherche les fonctions à intégrer dans le potentiel à partir de configurations de références, et le physicien des matériaux qui va tester le potentiel avec plusieurs types de sollicitations.

Dans le cas de potentiels de métaux purs, ces deux physiciens n'en sont souvent qu'un seul, mais si l'on veut rajouter un ou plusieurs éléments (par exemple carbone dans le fer) et, qu'en plus, on veut décrire la solution solide (ferrite) et le précipité (cémentite), le problème devient si complexe qu'une collaboration entre plusieurs équipes permet une synergie. C'est dans cet esprit que nous avons travaillé avec C. Becquart du LMPGM et C. Domain d'EDF pour développer et valider le nouveau potentiel Fe-C.

Dans l'avenir, il serait nécessaire d'ajouter à ce potentiel un terme d'interaction C-C pour mieux représenter les interactions entre atomes de carbone dans la cémentite, et ainsi mieux décrire la maille orthorhombique de cette structure.

Couplage Monte-Carlo cinétique et dynamique moléculaire

Le couplage de ces deux techniques très complémentaires pour décrire, à l'échelle atomique, les premiers instants de la précipitation est un projet à long terme. Le chemin pour y arriver ne manque pas d'embûches, c'est pourquoi, la stratégie envisagée repose sur plusieurs étapes successives :

Formation des atmosphères de Cottrell. Le champ de contrainte de la dislocation influence la diffusion du carbone autour de celle-ci. Dans un

premier temps, la dynamique moléculaire devrait permettre de prédire les énergies de col liées à la diffusion d'un atome de carbone en fonction de sa position. La question de savoir s'il faudra (i) construire un catalogue avec un maximum de positions et d'énergies de col associées ; ou plutôt, (ii) trouver une relation entre la contrainte tri-axiale et l'énergie de col, n'est pas tranchée.

Dans un deuxième temps, il faudra prendre en compte la présence de l'atmosphère qui va modifier elle-même le champ de contrainte autour de la dislocation. Ce qui pourrait rendre obligatoire la solution (ii) présentée ci-dessus.

Interactions dislocation/carbone sous sollicitation mécanique. Les interactions carbone/dislocation sont à la base des phénomènes de vieillissement dynamique au cours desquels la dislocation est plongée dans un champ de contrainte extérieur qui tend à la faire bouger, mais subit aussi une interaction avec les atomes de carbones qui tendent à l'immobiliser.

La dynamique moléculaire est un outil tout à fait adapté pour modéliser l'ancrage/désancrage de la dislocation par une atmosphère de Cottrell. Ce travail initié par C. Becquart du LMPGM se situerait dans la continuité de la modélisation de la cinétique de formation des atmosphères.

Précipitation La modélisation de cinétiques de précipitation par couplage Monte-Carlo cinétique et dynamique moléculaire constitue une sorte de "Graal" personnel. C'est l'aboutissement de la démarche présentée au cours du dernier chapitre.

En plus de la prise en compte des contraintes liées au précipité dans la diffusion des espèces chimiques, il faut relaxer le précipité pour qu'il adopte sa propre cristallographie en incorporant éventuellement des lacunes (comme cela a été observé dans le cas de carbures de niobium et de vanadium).

La gestion du mouvement de l'interface precipité/matrice promet d'être extrêmement délicate : le réseau imposé par le Monte-Carlo cinétique ne peut pas être relaxé à chaque pas de temps de simulations, mais comment faire bouger l'interface (croissance) sans faire relaxer la position des atomes dans son entourage ?

5.2 Enseignement

Le métier d'enseignant/chercheur repose sur une relation étroite entre ces deux activités. Pour autant, l'idée n'est pas de calquer mécaniquement l'enseignement sur les activités de recherche. En ce qui me concerne, l'enseignement de premier cycle que j'effectue à l'INSA est tout à fait enrichissant, notamment pour ce qui concerne le calcul formel.

Cependant, acquérir une expérience dans un domaine de la recherche motive fortement pour transmettre ses connaissances aux plus jeunes. Ceci

se fait naturellement par l'intermédiaires de thèses ou de projets de master/fin d'études, mais pourrait aussi donner lieu à des enseignements plus classiques (en Licence, Master ou école d'ingénieur).

Voici quelques idées, motivées par la compréhension, l'acquisition de concepts, méthodes ou techniques que j'aurais beaucoup de plaisir à mettre en œuvre au cours des prochaines années. Elles pourraient servir aussi bien aux étudiants qu'aux chercheurs.

Thermodynamique

L'enseignement de la thermodynamique de premier cycle en France est basé sur des expériences du XIXe siècle (machines thermiques), et un formalisme mathématique assez lourd, qui tend parfois à pousser les étudiants au bachotage plus qu'à la réflexion.

Combien d'étudiants manient avec dextérité le cycle de Carnot (pas trop longtemps après l'examen tout de même), mais n'ont pas intégré les concepts de température, de pression ou d'entropie ?

Pourtant ces concepts ne se comprendraient-ils pas plus facilement si l'on faisait appel à un grand nombre de particules (physique statistique) ? C'est en programmant le code SOMM de dynamique moléculaire que j'ai réalisé que nombre de phénomènes qui sont sensés être modélisés par la thermodynamique ne sont en fait que la conséquence de la relation fondamentale de la dynamique appliquée à un grand nombre d'objets.

D'où vient la loi des gaz parfaits ? Pourquoi les matériaux semiconducteurs conduisent-ils mieux l'électricité quand on les chauffe ? Pourquoi un aimant perd-il ses propriétés magnétiques à haute température ? Pourquoi un caoutchouc est-il élastique ?..

Toutes ces questions pourraient trouver leur réponse dans un enseignement de thermodynamique fondé sur des expériences statistiques réalisées sur un grand nombre de particules. Cet enseignement serait d'autant plus bénéfique que les étudiants seraient actifs (enseignement par projets), tout en les formant à l'utilisation des méthodes numériques simples (résolution d'équations différentielles, moyennes,..).

Cette discipline aurait l'immense avantage de dé-compartimenter la science enseignée en premier cycle, en faisant le lien entre mécanique, thermique, chimie et physique.

Science des matériaux

Il est tout à fait remarquable de constater que les évolutions des propriétés des matériaux sont en grande partie due à une maîtrise toujours plus grande de leur élaboration (chimie, traitement thermomécanique,..). D'une approche empirique (qui a pourtant fait ses preuves depuis plusieurs milliers d'années !), la volonté de mieux comprendre les mécanismes responsables des propriétés finales des matériaux a permis des progrès spectaculaires Citons par exemple :

- les aciers multi-phasés "*dual phase*" ou TRIP résultant d'un traitement thermomécanique particulier.
- les polymères semi-cristallins : les chimistes arrivent à mieux contrôler la densité de chaînes liantes entre phases amorphe et cristalline, ce qui améliore grandement les propriétés finales.
- les céramiques nanostructurées : la technique du SPS (*Spark Plasma Sintering*) permet d'atteindre des vitesses de chauffe tellement élevées que les grains n'ont pas le temps de grossir, conférant une structure nanométrique très avantageuse.
- les matériaux enchevêtrés ou les mousses : une bonne maîtrise du procédé d'élaboration, notamment une bonne homogénéisation des propriétés, a permis de trouver nombre d'applications pour ces matériaux.
- ...

Sans diminuer l'importance des relations microstructure/propriétés d'usage, il me semble que l'élaboration pourrait prendre plus de poids dans l'enseignement de la science des matériaux. L'idée ne serait pas de faire un catalogue (indigeste !) des procédés d'élaboration, mais de présenter quelques innovations spectaculaires dans l'élaboration de matériaux en allant jusqu'aux propriétés d'usage.

Approche des phénomènes complexes et méthodes numériques

L'enseignement des sciences en France repose essentiellement sur un formalisme mathématique important : il suffit d'ouvrir un ouvrage de physique anglo-saxon pour constater que nos voisins utilisent beaucoup plus de raisonnements qualitatifs que de modèles quantitatifs.

Pourtant, au terme d'une espèce d'imposture, on fait croire aux étudiants français que la science décrit bien tout ce qui nous entoure avec des lois qui sont en générales linéaires. Pour preuve : n'enseigne-t-on pas que des théories simples qui marchent ? ! ?

Le discours consistant à dire que la nature est compliquée et que l'on n'en comprend qu'une infime partie me paraît plus honnête. Plutôt que de cacher "sous le tapis" tout ce qui ne se modélise pas par une loi linéaire, on pourrait présenter aux étudiants une approche des phénomènes complexes, à commencer par les phénomènes non linéaires. Par exemple, que va-t-il se passer si l'on écarte un pendule *loin* de sa position d'équilibre ?

Pour répondre à cette question, et à tant d'autres, il sera alors nécessaire de fournir et d'expliquer aux étudiants quelques méthodes numériques : intégration, différences finies, Monte-Carlo,..

Un des grands avantages de cette approche est que les méthodes numériques utilisées sont forcément fausses, résultants d'approximations intrinsèques. Elles n'enferment donc pas l'esprit dans des lois (que la nature est censée suivre) bridant l'imagination qui manque un peu aux ingénieurs français.

L'enseignement des méthodes numériques se situe pleinement dans une

démarche de recherche (au sens de chercher la solution d'un problème) dont l'apprentissage serait tout aussi utile à l'ingénieur qu'au futur chercheur.

Cet enseignement pourrait aussi se décliner pour un public de futur chercheurs (Master) pour lequel un tour d'horizon des méthodes numériques utilisées pour résoudre un problème physique est indispensable, ne serait-ce que pour décomplexer les étudiants vis à vis de l'outil informatique...

Programmation orientée objet

L'enseignement de la programmation peut se révéler indispensable pour certains et complètement inutile pour d'autres. C'est donc plutôt dans le cadre d'une formation continue destinée à des personnes qui désirent se lancer dans la programmation que pourrait s'adresser cet enseignement.

La logique de la Programmation Orientée Objet (POO) objet nécessite de repenser dans son ensemble la construction d'un logiciel ou d'une application. Chacun pourrait donc venir avec son propre projet. Le but de cette formation serait de donner à tous les bases de la POO puis de réaliser un "tutorial" de quelques séances pour permettre à chacun d'être autonome dans le développement de son projet.

5.3 Organisation de la recherche : avantages et limites de la logique de réseau

Il y a quelques dizaines d'années la recherche française était organisée de manière relativement simple et pyramidale : au sommet, le ou les ministère(s) de l'éducation nationale et de la recherche, puis l'université ou école de rattachement et le CNRS, et enfin, le laboratoire.

Depuis quelques années, nous avons assisté à une multiplication vertigineuse des structures à la fois sur une échelle verticale (groupe, laboratoire, fédération, cluster, région, CNRS, ministère de l'éducation, Europe,..) mais aussi sur une échelle plus transversale avec les multiples appels d'offres (ANR, PCRD,..) générant ainsi **une organisation en réseau** extrêmement complexe. Le chercheur moyen, s'il n'est pas complètement perdu au milieu des toutes ces structures et de leurs sigles (on trouvera un glossaire quelques pages plus loin), passe donc aujourd'hui une grande partie de son temps à rédiger des projets au moins autant administratifs que scientifiques !

Avantages

On peut tout de même trouver plusieurs avantages à une telle organisation de la recherche.

Épanouissement. La multiplicité des échelons dans lesquels s'investir devrait mécaniquement multiplier les chances d'épanouissement de chacun : certain préféreront l'échelle locale, d'autres l'échelle d'une fédération de

laboratoires, et d'autres encore, l'échelle internationale et/ou européenne. Elle permet aussi de débloquer des situations pour lesquels une hiérarchie verticale aurait tendance à enfermer le chercheur. La complémentarité des caractères et des compétences des chercheurs aboutit à ce que tous les échelons soient relativement bien occupés.

Efficacité. Ceci conduit naturellement au problème de l'efficacité globale du système. On donne à chacun sa chance de s'épanouir à l'échelon qui lui convient, en libérant ainsi les énergies créatives dans un environnement de compétition entre chercheurs, laboratoires, universités,.. : que le plus fort gagne !

Dynamisme. Cette organisation a le mérite de favoriser le dynamisme des individus, donc celui de toute la structure. Dans l'ancien système, le "retour sur investissement" lié au dynamisme du chercheur était relativement long et passait par la reconnaissance d'une équipe (le laboratoire) dans son ensemble par la communauté scientifique. Dorénavant, chaque chercheur pourra trouver une reconnaissance plus rapide par le biais de projets ou d'appels d'offre, au sein de l'échelon et/ou de l'équipe de son choix pour laquelle les frontières sont à géométrie variable.

Limites

Cependant, cette logique de réseau montre aussi ses limites dans ses conséquences sur cette (dés)organisation de la recherche.

Perplexité du chercheur. Devant le nombre impressionnant de structures dont l'articulation peut paraître obscure, les chercheurs se retrouvent extrêmement perplexes, voire déroutés, ce qui en conduit un certain nombre à baisser les bras.

Ségrégation. Le développement d'un système dans lequel la concurrence entre chercheurs et institutions est clairement affichée et organisée va nécessairement conduire à une ségrégation. D'un côté les chercheurs brillants et mobiles formeront les équipes les plus dynamiques dans quelques universités prestigieuses, et, d'un autre côté, la plupart des universités (qui auront toujours besoin d'enseignants) risqueront de rester à un niveau bien modeste pour la recherche. C'est d'ailleurs déjà ce qui est observé au niveau mondial, où la concurrence prime sur la logique des états comme le note J. Attali dans son dernier ouvrage [2], ce qui conduit à une société dans laquelle les "hypernomades", créatifs et mobiles, dirigent l'organisation du monde où le concept de justice n'existe plus.

2. Attali (J.), *Une brève histoire de l'avenir*. Fayard, 2006

Démotivation. La logique de réseau organisée autour de la concurrence permet aux meilleurs d'avoir une reconnaissance rapide, mais laisse un certain nombre de chercheurs sur le bord de la route. En effet, l'environnement concurrentiel n'est pas celui qui permet à tous de donner le meilleur de lui-même. Et pourtant, n'est-ce pas là le but ultime d'une organisation ?

Conclusion : les racines, une nécessité !

Dans un environnement de plus en plus concurrentiel entre les chercheurs, la logique de réseau permet, certes, d'encourager le dynamisme des individus, mais promet d'en décourager un grand nombre, ce qui pose la question de l'efficacité globale du système.

Sans remettre en cause cette logique de réseau, il est nécessaire de trouver un compromis entre dynamisme et efficacité globale. Actuellement, en France, il faut bien admettre que ce compromis autour duquel la *concurrence* entre les chercheurs est contrebalancée par le *statut* de fonctionnaire, est à peu près équilibré pour les permanents. Par contre, ce sont les non-permanents qui supportent l'intégralité du risque lié à cette organisation. Paradoxalement, ces jeunes sont les moins bien armés pour s'investir dans cette logique de réseau. Ce qui pose un gros problème vis à vis de l'avenir, voir, de justice dans le présent.

Pour équilibrer cette organisation concurrentielle nécessaire de la recherche de façon plus juste, il est indispensable de définir ou de renforcer un échelon protecteur, qui permette à la fois de stabiliser les personnes dynamiques (hypernomades) et de stimuler (manager) ceux qui le sont moins, pour que chacun puisse donner le meilleurs de lui-même.

Cet échelon, nécessairement proche, articulé autour de relations conviviales entre les chercheurs, se nomme *laboratoire* ou *équipe de recherche*.

Curriculum Vitae

Formation

1991 : Baccalauréat (mention TB)

1996 : Ingénieur INSA et DEA “Génie des Matériaux” (mention TB)

1997-2000 : Thèse au GPM2 à Grenoble. *Mesure de viscosité sans contact par lévitation de gouttes sur film de gaz.* Dir. : Y. Bréchet et M. Suéry (mention THFJ)

Enseignement

1997-2000 : **Mesures Physiques** - Mise en place Cours et TD - IUP
L'objectif de ce cours était de sensibiliser des étudiant de 1ère année d'IUP (bac+2) à la mesure physique autour du calcul différentiel et de l'analyse statistique.

1999-2001 : **Science des Matériaux** TD - ENSEEG
Nous avons monté avec M. Verron et A. Deschamps une série d'une dizaine de TD pour les étudiants de 2ème année de l'ENSEEG.

2001-2003 : **Ondes** - Mise en place cours et des TD et polycopié - INSA 2ème année
J'ai pris en main l'enseignement des ondes pour la première promotion AMERINSA de l'INSA de Lyon ! Il a fallu mettre en place le cours et les TD dans un système cours/TD intégrés. J'ai rédigé un polycopié d'une centaine de page en gardant ce schéma ou les exercices sont intégrés dans le cours.

2003-2005 : **Mécanique du Point** Mise en place cours, TD et TP et polycopié - INSA 1ère année
Dès mon arrivé à l'INSA, je me suis impliqué dans la section FAS (formation active en science) pour laquelle les étudiants issus du bac STI reçoivent une pédagogie tout à fait particulière basée sur l'apprentissage par projet et sur la situation-problème. J'ai monté un système de Cours/TD/TP d'une cinquantaine d'heure fortement imbriqué qui se base sur 4 situations-problèmes : (i) découverte des champs ; (ii) chute libre ; (iii) mouvement de rotation ; (iv) mesure physique.

2005-2007 : **Sciences des Matériaux** - TD - INSA-GMC
En 2005, nous nous sommes lancés avec A. Fazekas et J. Y. Buffière dans une refonte totale de tous les TD, ainsi que dans la rédaction d'un polycopié d'une quinzaine de séance (un thème par séance).

Recherche

Mesure de viscosité par lévitation (1997-2000) - Thèse : Hydrodynamique et milieux bi-phasés.
Dans le cadre de ma thèse j'ai monté une manipulation et contribué à valider une technique de mesure de tension de surface et de viscosité par lévitation d'une goutte sur film de gaz.

Vieillissement de la martensite (2000-2002) : Dosage des phases et éléments chimiques du 100Cr6.
A partir de mesures de pouvoir thermoélectrique, j'ai proposé une approche pour quantifier les proportions des différentes phases en cours de vieillissement (*thèse de C. Sidoroff* - *MATEIS / SNR*).

Précipitation du cuivre dans les aciers (2002-2005) : Caractérisation et modélisation.
Dans le cadre d'une collaboration avec le LTPCM (Grenoble) et le GPM (Rouen), nous avons combiné modélisation, techniques de caractérisation locales et globale (*Thèse de F. Perrard* - *LTPCM / ARCELOR*). Nous avons ainsi mesuré, par la technique du pouvoir thermoélectrique, la limite de solubilité du cuivre dans le fer à basse température, dans un domaine pour lequel il l'existait pas de donnée dans la littérature (*stage post-doctoral de G. Covarel* - *MATEIS*).

Précipitation dans les aciers micro-alliés (2003-...) : Caractérisation et de modélisation.
J'ai développé une approche thermodynamique et numérique de la précipitation, ce qui a permis de revisiter l'effet Gibbs-Thomson, et de modéliser la précipitation simultanée de plusieurs phases.
Sur ces bases thermodynamiques, nous avons développé et validé un logiciel de prédiction de la précipitation (PreciSo). Une technique originale de caractérisation de la précipitation par microscopie à balayage en mode "transmission" (*STEM in SEM*) a aussi été validée (*thèse de D. Acevedo - co-dirigée avec T. Epicier* - *MATEIS / ASCOMETAL*).
J'ai modifié l'approche thermodynamique pour permettre de prédire la chimie de carbonitrures complexes (*thèse de E. Courtois* - *MATEIS / ARCELOR*).
Fin 2006, nous avons démarré une deuxième thèse avec ASCOMETAL pour caractériser et modéliser la dissolution de précipités de type (Ti,V,Nb)(C,N) dans l'austénite ainsi que leur effet sur la taille de grains (*thèse de C. Leguen co-dirigée avec T. Epicier* - *MATEIS / ASCOMETAL*).

Couplage dynamique moléculaire / Monte-Carlo cinétique (2006-...) : Développement de techniques de modélisation de la précipitation à l'échelle atomique.
Un projet blanc de l'ANR ("CONTRAPRECI", piloté avec T. Epicier) sur le rôle des contraintes dans les premiers stades de la précipitation a débuté en 2006. Ce projet comporte un large volet dont le but est d'utiliser des outils de simulation à l'échelle atomique. Nous avons ainsi validé une approche originale couplant Monte-Carlo cinétique et dynamique moléculaire sur un cas simple : la modélisation du pic de Snoek (stage post-doctoral S. Garruchet).
Ce projet va se poursuivre dans le cadre d'une collaboration avec le LMPGM (*Thèse co-dirigée avec C. Becquart* - *MATEIS / LMPGM / EDF, 2008-2011*).

Propriétés mécaniques de copolymères blocs (2006-...) : J'ai été impliqué dans un projet blanc de l'ANR ("NANOMECA", piloté par O. Lame et J. Y. Cavaillé) sur les propriétés mécaniques de polymères nanostructurés. Ma contribution a consisté dans la mise en place d'outils en dynamique moléculaire (logiciel SOMM) pour générer et tester les propriétés mécaniques de polymères nanostructurés (*Thèse de A. Makke co-dirigée avec J. L. Barrat* - *MATEIS / LPMCN, 2007-2010*).

Liste de Publications

Journaux internationaux

[A] Perez (M.), Bréchet (Y.), Papoular (M.) *et al.*, « Oscillation of liquid drops under gravity : influence of shape on resonance frequency », *Euro. Phys. Lett.*, vol. 47, n° 2, 1999, p. 189–195

[B] Perez (M.), Salvo (L.), Suéry (M.) *et al.*, « Contactless viscosity measurement by oscillation of gaz-levitated droplet », *Phys. Rev. E*, vol. 61, n° 3, 2000, p. 2669–2675

[C] Barbé (J. C.), Perez (M.) et Papoular (M.), « Microstructure and viscosity of semi-solid mixtures », *J. Phys. : Cond. Matter*, vol. 12, 2000, p. 2567–2577

[D] Perez (M.), Barbé (J. C.), Neda (Z.) *et al.*, « Computer simulation of the microstructure and rheology of semi-solid alloys under shear », *Acta Mater.*, vol. 48, n° 14, 2000, p. 3773–3782

[E] Haumesser (P. H.), Brancillon (J.), Daniel (M.) *et al.*, « Hight-temperature contact-less viscosity measurement by the gas-film levitation technique : application to oxide and metallic glasses », *Rev. Sc. Instr.*, vol. 73, n° 9, 2002, p. 3275–3285

[F] Perez (M.) et Deschamps (A.), « Microscopic modelling of simultaneous two-phase precipitation : application to carbide precipitation in low-carbon steels », *Mat. Sc. Eng A*, vol. A360, 2003, p. 214–219

[G] Deschamps (A.), Nicolas (M.), Perrard (F.) et Perez (M.), « Quantitative characterization and precipitation kinetics : towards the non-isothermal precipitation and the coupled phenomena », *Rev. Met.*, vol. 5, 2004, p. 361–379

[H] Perez (M.), « Gibbs-Thomson effect in phase transformations », *Scripta Mater.*, vol. 52, 2005, p. 709–712

[I] Perez (M.), Perrard (F.), Massardier (V.) *et al.*, « Low temperature solubility of copper in iron : expertimental study using ThermoElectric Power, Small AngleX-ray Scattering and Tomographic Atom Probe », *Phil. Mag.*, vol. 85, n° 20, 2005, p. 2197–2210

[J] Becquart (C. S.), Raulot (J. M.), Benecteux (G.) *et al.*, « Atomistic modeling of Fe

system with small C concentration », *Comp. Mat. Sc.*, vol. 40, 2007, p. 119–129

[K] Garruchet (S.) et Perez (M.), « Modeling the snoek peak by coupling molecular dynamics and kinetic monte-carlo methods », *Comp. Mat. Sc.*, vol. 43, 2008, p. 286–292

[L] Perez (M.), Courtois (E.), Acevedo (D.) *et al.*, « Precipitation of niobium carbonitrides in ferrite : chemical composition measurements and thermodynamical modelling », *Phil. Mag. Lett.*, vol. 87, 2007, p. 645–656

[M] Epicier (T.), Acevedo (D.) et Perez (M.), « Crystallographic structure of vanadium carbide precipitates in a model Fe-C-V steel », *Phil. Mag.*, vol. 88, 2008, p. 31–45

[N] Acevedo-Reyes (D.), Perez (M.), Epicier (T.) *et al.*, « Characterisation of precipitates size distribution : validation of low voltage SEM. », *J. of Microscpy*, vol. 232, 2008, p. 112–122

[O] Perez (M.), Lame (O.), Léonforte (F.) et Barrat (J. L.), « Polymer chain generation for coarse grained models using radical-like polymerization », *J. Chem. Phys.*, vol. 128, 2008, p. 234904

[P] Perez (M.), Dumont (M.) et Acevedo (D.), « Implementation of the classical nucleation theory for precipitation », *Acta Mater.*, vol. 56, 2008, p. 2119–2132

Chapitres d'ouvrages

[A] Bréchet (Y.), Perez (M.), Neda (Z.) *et al.*, « Rheology of concentrated suspensions : a lattice model », *in : Continuum scale simulation of engineering materials, Wiley*, 2004, p. 639–644

Journaux liés à colloque

[A] Perez (M.) et M. Morin, « Internal friction measurement during stress induced martensitic transformation of cu zn al shape memory single crystal », *J. Phys. IV*, vol. 6, 1996, p. 433–436

[B] Perez (M.), Barbé (J. C.), Patroix (C.) *et al.*, « Contactless viscosity measurement by a gas film levitated technique », *Matériaux et Techniques*, vol. 9-10, 2000, p. 19–24

[C] M. Perez, Barbé (J. C.), Neda (Z.) *et al.*, « Investigation of the microstructure and the rheology of semi-solid alloys by computer simulation », *J. Phys. IV France*, vol. 11, 2001, p. 93–100

[D] M. Perez*, Perrard (F.), Massardier (V.) *et al.*, « Low temperature solubility limit of copper in iron », *Mat. Sc. Forum*, vol. 500-501, 2005, p. 08 :00

[E] Acevedo-Reyes (D.), Perez (M.), Pecoraro (S.) *et al.*, « Vanadium carbide dissolution during austenitisation of a model microalloyed fecv steel », *Mat. Sc. Forum*, vol. 500-501, 2005, p. 695–702

[F] M. Perez*, Courtois (E.), Acevedo-Reyes (D.) *et al.*, « Precipitation of niobium carbonitrides : Chemical composition measurements and modeling », *Mat. Sc. Forum*, vol. 539-543, 2007, p. 4196–4201

Actes de colloques

[A] J. C. Barbé, Garandet (J. P.), Delannoy (Y.) et Perez (M.), « Viscosity measurement by gas-film levitation : rheology of metallic semi-solid alloys », dans *Proc. Of fourteenth symposium on Thermophysical properties*. Boulder, 2000

[B] M. Perez, Barbé (J. C.), Neda (Z.) *et al.*, « Simulation of microstructure and rheology of semi-solid alloys », dans Chiarmetta (G. L.) et Rosso (M.), éditeurs, *Proc. of the 6th Intl. Conf. on Semi-solid Processing of Alloys and Composites*, p. 181–186. Brescia : Edimet, 2000

[C] Perez* (M.), Bréchet (Y.), Salvo (L.) *et al.*, « Mesures de viscosité sans contact par lévitation de gouttes sur film de gaz », dans *Proc. Of Ecole de Mécanique des Matériaux*. Aussois : Mecamat, 2002

[D] F. Léonforte, Perez (M.) et Lame (O.), « Molecular dynamics simulation study on nanostructured polymers », dans *Proc. of European Polymer Congress*, 2007

[E] Acevedo (D.), Perez (M.), Epicier (T.) *et al.*, « Kinetics of precipitation and dissolution in model FeCV and FeCVNb alloy, and a microalloyed ultra high strength spring steel. », dans *New Developments on Metallurgy and Applications on High Strengh Steels*. TMS, 2008

Rapports

[A] Colin (A.), Perez (M.) et Vincent (A.). « Apport du pte dans la caractérisation des traitements thermiques de l'acier 100cr6. ». Rapport SNR, 2002

[B] Covarel (G.), Perez (M.), Kleber (X.) *et al.* « Suivi de la précipitation du cuivre dans un acier par mesure du pouvoir thermo-éléctrique. ». Rapport ASCOMETAL, 2002

Ouvrages liés à l'enseignement

[A] Perez (M.), *Mécanique du point*. http ://cipcinsa.insa-lyon.fr/∼mperez/champs.pdf, 2006. 42p

[B] Perez (M.), *Ondes*. http ://cipcinsa.insa-lyon.fr/∼mperez/ondes.pdf, 2006. 114p

[C] Perez (M.), *Unités et Incertitudes*. http ://cipcinsa.insa-lyon.fr/∼mperez/tsi.pdf, 2006. 33p

Glossaire à l'usage du chercheur...

...perdu dans les structures administratives.

ACI (Actions Concertées Incitatives) : Perdu ! Rendez-vous à la case ANR...

ANR (Agence Nationale de la Recherche) : Organisme qui rapporte beaucoup mais qui ne fait aucun effet dans les conversation mondaines (voir CNRS).

ANRT (Association Nationale pour la Recherche Technique) : Décharge des charges.

ATER (Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche) : Attaché détachable

BQR (Bonus Qualité Recherche) : Pour mettre du beurre dans les épinards.

CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche) : La Rolls des thèses

MACODEV (cluster MAtériaux et COnception pour un DEVeloppement durable) : Fédération plus d'autres laboratoires du coin pour faire politiquement correct.

CNU (Conseil National des Universités) : Pour être calife...

CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) : Organisme qui rapporte peu mais qui fait un certain effet dans les conversation mondaines (voir ANR).

CPER (Contrat de Plan État-Région) : Héritage de l'économie planifiée ?

FEDERAMS (FEDEration Rhône-Alpes Matériaux de Structure et propriétés d'usage) : Ensemble de copains qui officialisent le fait de travailler ensemble.

Équipe : Ensemble de personnes qui boivent le café ensemble.

INSA (Institut National des Sciences Appliquées) : Sorte d'attracteur étrange

Laboratoire : Héritage du passé à préserver pour l'avenir

MENRT (Ministère de l'Éducation Nationale, la Recherche et la Technologie) : voir MEN, non ça a changé, plutôt MENRS. Non, ça a encore changé, MENJS, MENC, MENESRIP, MENESR,..

PCRD (Programme-Cadre de Recherche et de Développement de la com. européenne) : Le septième est identique au sixième. C'est clair, non ?

RTRA (Réseau Thématique de Recherche Avancée) : Ligne direct haut débit avec le ministère. Ceux qui ne l'ont pas devront rester avec leur vieux modem 56K.

RNMP (Réseau National Matériaux et Procédés) : Encore perdu ! Rendez-vous toujours à la case ANR...

PRES (Pôle de Recherche et d'Enseignement Supérieur) : Et maintenant, comble du comble, il faut que nous nous mélangions avec de vulgaires universités.

UMR (Unité Mixte de Recherche) : Mixte entre quoi et quoi déjà ? ? ?

Sélection de trois articles

[A] Perez (M.), Perrard (F.), Massardier (V.) *et al.*, « Low temperature solubility of copper in iron : expertimental study using ThermoElectric Power, Small AngleX-ray Scattering and Tomographic Atom Probe », *Phil. Mag.*, vol. 85, n° 20, 2005, p. 2197–2210

[B] Perez (M.), « Gibbs-Thomson effect in phase transformations », *Scripta Mater.*, vol. 52, 2005, p. 709–712

[C] Garruchet (S.) et Perez (M.), « Modeling the snoek peak by coupling molecular dynamics and kinetic monte-carlo methods », *Comp. Mat. Sc.*, vol. 43, 2008, p. 286–292

Philosophical Magazine,
Vol. 85, No. 20, 11 July 2005, 2197–2210

Low-temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-ray scattering and tomographic atom probe

M. PEREZ*†, F. PERRARD‡[1], V. MASSARDIER†, X. KLEBER†, A. DESCHAMPS‡, H. DE MONESTROL§, P. PAREIGE§ and G. COVAREL†

†GEMPPM, UMR CNRS 5512, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 69621 Villeurbanne Cedex, France
‡LTPCM, CNRS UMR 5614, Institut National Polytechnique de Grenoble, Domaine Universitaire, BP 75, 38 402 St Martin d'Hères Cedex, France
§GPM, CNRS UMR 6634 Université de Rouen, Avenue de l'université, BP 12, 76801 Saint Etienne du Rouvray, France

(*Received 1 December 2004; in final form 4 February 2005*)

Measuring the solubility limit of copper in iron at temperature lower than 700°C is problematic because copper diffusion is too slow in this temperature range. To overcome this difficulty, fine precipitation of copper is studied. The solubility limit of copper is measured after complete precipitation using two complementary techniques: thermoelectric power and small angle X-ray scattering. Values obtained are confirmed by tomographic atom probe and give results much higher than what is usually extrapolated from high-temperature experiments.

1. Introduction

Binary iron–copper alloys have been extensively studied in the last fifty years because copper is a very good candidate for structural hardening of many industrial iron-based alloys like transformation-induced plasticity (TRIP) steels [1], high-strength low alloy (HSLA) steels [2], reactor pressure vessel steels [3, 4] and many other high-performance steels (see the review of Llewellyn on the adverse and the beneficial effects of copper in a wide range of commercial steels [5]). This is due to the fact that copper induces: (i) grain refinement by lowering the $\alpha \leftrightarrow \gamma$ transformation temperature and (ii) precipitation hardening after rapid cooling and tempering. See the paper by Charleux *et al*. [6] for the description of precipitation hardening mechanism. In particular, the presence of 1.5% of copper in steel can lead to an increase in yield strength of 230 MPa. In order to identify the precipitates responsible for this hardening, the precipitation sequence of the binary iron–copper system has been extensively characterized, mostly using transmission electron microscopy

*Corresponding author. Email: michel.perez@insa-lyon.fr
[1]Present address: Arcelor Research, Maizières lès Metz, France.

Philosophical Magazine
ISSN 1478–6435 print/ISSN 1478–6443 online © 2005 Taylor & Francis Group Ltd
http://www.tandf.co.uk/journals
DOI: 10.1080/14786430500079645

(TEM) [7] and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) [8]. It has been shown that precipitation begins with the formation of spherical clusters having a metastable bcc structure coherent with the iron matrix. When these clusters reach a critical size (characterized by a diameter of the order of 4 to 6 nm), they transform to the equilibrium fcc structure and become incoherent. According to Othen *et al.* [7], an intermediate 9R precipitate exists, leading to the overall precipitation sequence:

$$\text{solid solution} \rightarrow \text{bcc} \rightarrow \text{9R} \rightarrow \text{fcc}.$$

Despite this relative complexity of the precipitation sequence, the binary iron–copper system is quite often used as a model alloy to validate precipitation models [9–14], due to the spherical nature of precipitates, and to the fact that copper precipitates are reported to be pure copper even in the earlier stages of formation.

In all cases, the knowledge of the thermodynamics of this system, namely the solubility limit and diffusion coefficient, is essential. Such properties have been precisely measured by macroscopic techniques like diffusion couples [15]. These techniques involve long-range diffusion and are therefore limited to temperatures higher than 700°C. Unfortunately, copper precipitation in steels is technologically relevant at temperatures ranging from 550 to 600°C. For this temperature range, the copper solubility is generally extrapolated from high-temperature results, which may lead to important discrepancies. Moreover such extrapolation has been proven wrong [16], which is not surprising due to the complex nature of iron in this temperature range (para-ferromagnetic transition).

In this paper, we employ an experimental approach combining different techniques, namely thermoelectric power (TEP), tomographic atom probe (TAP) and small angle X-ray scattering (SAXS) to determine the solubility limit of copper in pure iron at temperatures ranging from 500 to 700°C. These techniques are used to follow the precipitation kinetics of copper in iron from the supersaturated solid solution. In the investigated temperature range, diffusion is limited to a very small scale. At this scale, attention has to be focused on surface phenomena like the Gibbs–Thomson effect [17]: the interfacial energy of the precipitates is no longer negligible compared to their Gibbs energy, leading to an increase of the solute solubility. Among all the techniques used in the present work, TEP and TAP give access to the copper content in solid solution in iron (TEP giving a mean value and TAP a local measurement), whereas SAXS is expected to evaluate precipitates radii and to give therefore an estimation of the amplitude of the Gibbs–Thomson effect.

In the next section, TEP, TAP, SAXS and the model alloy used for the study will be presented. Then, results from the three techniques will be compared leading to the validation of the approach. Lastly, a discussion relative to the precipitation kinetics and the solubility limit of copper in iron will be held.

2. Materials and experimental techniques

2.1. *Materials*

The model alloy used in this study is a pure binary iron–copper alloy with 1.4 wt% copper, for which all other elements are present at a content lower than 5 ppm. It has

Table 1. Chemical composition of the model alloys used in this work.

Alloy	Cu (wt%)	C (ppm)	S (ppm)	O (ppm)	N (ppm)
Fe–1.4% Cu	1.40	4	1	6	1
Fe–0.8% Cu	0.79	100	50	–	180
Fe	–	2	1	4	2

been processed by the PECM laboratory of the Ecole des Mines de Saint-Etienne (lecoze@emse.fr). Copper and iron were melted together, rolled down to a 1 mm thickness, homogenized in a vacuum furnace and quenched in cold water. The chemical composition of the alloy was determined (see table 1). A full solid solution of copper was obtained by a solution treatment of 30 min at 850°C followed by a water quench, leading to a fully equiaxed ferritic structure with a grain size of approximately 10 μm. Ageing treatments were conducted from 450 to 700°C in salt baths for all *ex situ* experiments. In order to calibrate the TEP measurements, another binary (Fe–0.8wt% Cu) model alloy and a pure iron sample have also been studied. Their compositions are given in table 1.

2.2. *Thermoelectric power*

Characterization of the evolution of the solute content during precipitation in the Fe–1.4 wt% Cu alloy was achieved using thermoelectric power measurements (TEP). The principle of TEP measurements [18] is to establish a temperature gradient (ΔT) at the junctions of the studied alloy with two blocks of pure metal (here, pure iron) and to measure the voltage (ΔV) arising from the Seebeck effect between the two junctions. For the apparatus used in this work, the temperature of the blocks is T and $T+\Delta T$ with $T=15$°C and $\Delta T=10$°C and the relative TEP (denoted S) of the alloy with respect to the TEP of pure iron is given at room temperature in μV/K. This relative TEP is defined as follows:

$$S = S^* - S_0^* = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \tag{1}$$

where S^* is the TEP of the alloy and S_0^* is that of pure iron.

The value of S is affected by the defects present in the lattice of the iron matrix and can be considered as being the sum of various contributions: $S=\Delta S_{ss}+\Delta S_d+\Delta S_{pre}$, where ΔS_{SS}, ΔS_d and ΔS_{pre} are due to the elements in Solid Solution (SS), to the dislocations (d) and to the precipitates (pre).

The contribution of the elements in solid solution on the TEP of pure iron is given by the Gorter–Nordheim law [19]. When copper is the only element in solution with a copper content [Cu] expressed in wt%, this law can be written as follows:

$$\Delta S_{SS} = \frac{\alpha_{Cu} S_{Cu} [Cu]_{wt\%}}{\rho_{alloy}} = \frac{\alpha_{Cu} S_{Cu} [Cu]_{wt\%}}{\rho_0 + \alpha_{Cu} [Cu]_{wt\%}}, \tag{2}$$

or equivalently, as follows:

$$\frac{1}{\Delta S_{SS}} = \frac{A}{[\mathrm{Cu}]_{\mathrm{wt\%}}} + B \quad \text{with} \quad A = \frac{\rho_0}{\alpha_{\mathrm{Cu}} S_{\mathrm{Cu}}} \quad \text{and} \quad B = \frac{1}{S_{\mathrm{Cu}}}. \tag{3}$$

In relation (2), α_{Cu} and S_{Cu} are the specific resistivity and the specific thermoelectric power of copper in solution in pure iron; ρ_0 is the resistivity of pure iron (i.e. 9.9 μΩ cm) and ρ_{alloy} is that of the studied alloy (which is given by the Matthiessen's rule). Relation (3) shows that the experimental plot of $1/\Delta S_{SS}$ as a function of $[\mathrm{Cu}]^{-1}$ is assumed to be linear if the Gorter–Nordheim law is satisfied and can lead to the evaluation of the constants A and B of relation (3). As far as the dislocations are concerned, they tend to decrease the TEP of pure iron and lead to a TEP variation which is related to the dislocation density.

Lastly, the precipitates have an effect on the TEP if they are small and coherent. This effect, though well established experimentally, is not completely understood. Different studies [20, 21] have shown that this effect depends on the type, size, morphology and volume fraction of the precipitates. According to [21], the sign and amplitude of the effect can be reasonably well rationalized in terms of Bragg scattering by coherent precipitates. In the case where the precipitates are coarse and incoherent, it has always been observed that they have no effect on the TEP. As a consequence, during the formation of such precipitates, the measured TEP variations are essentially linked to the decrease in the solute content in solid solution.

Referring to the preceding considerations, it seems possible to follow the copper precipitation in the studied alloy during isothermal treatments through TEP measurements. In the present work, in order to follow the copper precipitation, the relative TEP of the alloy, noted S_t, was measured after different treatment times at the considered ageing temperature and the precipitation kinetics were characterized by the change of S_t as a function of time. The evolution of S_t during the precipitation is assumed to be the result of two main effects: one due to the decrease in the copper content in solution (ΔS_{SS}) and one due to the precipitates themselves if they are small and coherent (ΔS_{pre}). At the end of the precipitation, the precipitates are coarse and incoherent and are thus such that $\Delta S_{\mathrm{pre}} = 0$. As a consequence, the TEP value of the alloy obtained at the end of the precipitation, $S_{t\to\infty}$, depends only on the copper content in solution and is thus equal to ΔS_{SS}. This value of $S_{t\to\infty}$ ($=\Delta S_{SS}$) obtained at each temperature can then be converted into the solubility limit of copper in iron using relation (3). However, this determination necessitates a preliminary work aimed at determining the constants A and B of relation (3).

2.3. *Small-angle X-ray scattering*

Small-angle X-ray scattering (SAXS) is a powerful technique for the study of precipitation kinetics in metals. The characterization of the Fe–Cu system is somewhat difficult because of the poor contrast between Fe and Cu atoms. However, this problem can be overcome with synchrotron X-ray sources using the anomalous effect [10]: the accurate selection of an energy close to the Fe edge maximizes the contrast between precipitates and matrix while limiting the fluorescence of Fe.

These experiments were performed on the D2AM beam line at European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble. A wavelength λ of 1.7449 Å ($E = 7.106$ KeV) was chosen, leading to a contrast eight times greater compared to a non-anomalous scattering situation.

The optimal sample thickness was obtained after mechanical grinding down to 50 μm and then electropolishing down to 20–30 μm with a 5% perchloric acid–95% acetic acid solution at 15°C and a polishing voltage of 25 V.

The scattering signal was recorded using a two-dimensional CCD camera located at a controlled distance from the sample in order to access to a selected scattering vector (q) range. For a distribution of spherical precipitates, volume fraction (f_v) can be deduced from the relation between the invariant Q_0 (area under the curve in the $Iq^2 = f(q)$ plot), the scattered intensity I and the contrast $\Delta\rho$ [22]:

$$Q_0 = \int_0^\infty I(q)q^2 \, \mathrm{d}r = 2\pi^2(\Delta\rho)^2 f_v(1 - f_v). \tag{4}$$

The absolute volume fraction could then be obtained using a calibrated polyethylene (Lupolen [23]) sample, which would lead to uncertainties of about ±15%. In order to remove this discrepancy and for comparative purposes with TEP kinetics, volume fractions obtained by SAXS have been changed to relative transformed fractions [12]: all SAXS volume fractions have been divided by the final value obtained at the studied temperature.

The precipitate radius can also be deduced from these experiments, using the Guinier approximation:

$$I(q) \propto \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right), \tag{5}$$

where R_g is the Guinier radius. This radius can be converted into an absolute value using a simulation of the scattering behaviour by a distribution of copper precipitates in the matrix [24].

Most of the experiments were carried out *in situ* under the X-ray beam with a resistance furnace (up to 10°C/s heating rate). Longer ageing times at 500°C have been carried out *ex situ* in order to limit the length of experiments. Counting rates enabled a measuring time below 10 s.

2.4. *Tomographic atom probe*

Tomographic atom probe (TAP) characterization of the Fe–1.4wt% Cu alloy annealed at 500°C was performed with the GPM TAP [25]. TAP is the only analytical technique that has sufficient spatial resolution to distinguish between copper in solid solution and copper in clusters or precipitates [26]. TAP specimens were electropolished using standard procedures [27] from blanks that were cut from aged materials described in Section 2.1.

The experimental conditions required to obtain accurate TAP data are well known for these ferritic steels. In particular, it is necessary to cool the specimen to a temperature of 50 K to avoid a systematic error on the copper level measurement. A pulse fraction of 19% and a pulse repetition rate of 1700 Hz were used. Most of the analysed volumes contained contributions of copper-enriched clusters or

precipitates. In order to have an accurate measurement of the copper level in solid solution ([Cu]) and in order to avoid the possibility of solute tails or depleted zone from biasing the data, the matrix region surrounding the precipitates has been excluded from the data files. Concentration uncertainties (2σ) due to counting statistics are given by the standard deviation $2\sigma = 2\sqrt{([\mathrm{Cu}]_{\mathrm{at.\%}}(1-[\mathrm{Cu}]_{\mathrm{at.\%}})/\mathrm{N})}$ where $[\mathrm{Cu}]_{\mathrm{at.\%}}$ is the atomic copper concentration in the matrix.

3. Results and discussion

3.1. *Precipitation kinetics followed by TEP*

3.1.1. Validation of the Gorter–Nordheim law and calibration of the TEP measurements. Before using TEP to assess the solubility limit of copper in iron, it was necessary to check the validity of the Gorter–Nordheim law in the case of the iron–copper system and to determine the coefficients A and B of relation (3). To this end, the relative TEP (S) of the Fe–0.8 wt% Cu alloy and that of the Fe–1.4 wt% Cu alloy were measured after complete solubilization of copper at high temperature and water-quench. Moreover, the resistivity of the alloys was assessed, knowing that it can be calculated from the empirical relation of Meyzaud *et al.* [28] giving the resistivity of a steel at room temperature as a function of the content of its alloying elements in solution expressed in wt%. In the case of the studied alloys, this relation can be written as follows:

$$\rho_{\mathrm{alloy}}(\mu\mathrm{Ucm}) = 9.9 + \alpha_{\mathrm{Cu}}[\mathrm{Cu}]_{\mathrm{wt\%}} \quad \text{with} \quad \alpha_{\mathrm{Cu}} = 3.9\left(\frac{\mu\mathrm{U\,cm}}{\mathrm{wt\%}}\right). \tag{6}$$

In this approach, the effects of other alloying elements such as C, S, O, N on the TEP and on the resistivity were considered to be negligible. This is all the more reasonable as the concentration of these elements is very low compared to that of copper.

The evolution of the product between the resistivity and the relative TEP ($\rho_{\mathrm{alloy}}\,S$) could then be plotted as a function of the copper content in solution (figure 1). As can be seen in figure 1, this evolution is linear. This result is in good agreement with the Gorter–Nordheim law expressed in the form of relation (2) which predicts that the slope of the evolution is equal to the product between α_{Cu} and S_{Cu}. As a consequence, from the slope of the straight line of and from the knowledge of the value of α_{Cu}, the specific TEP of copper in iron, S_{Cu}, could be assessed: $S_{\mathrm{Cu}} = -(23.4 \pm 0.5)$ μV/K. This specific TEP is negative. This indicates that: (i) copper atoms in solution in iron decrease the TEP of iron and (ii) a decrease in the copper content in solution (due to a precipitation phenomenon) is expected to lead to a TEP increase.

From the evaluation of S_{Cu}, the constants A and B of relation (3) were calculated and relation (3) was written in the following manner:

$$\frac{1}{\Delta S_{\mathrm{SS}}}\,(\mu\mathrm{V/K})^{-1} = -\frac{0.1086}{[\mathrm{Cu}]_{\mathrm{wt\%}}} - 0.04276. \tag{7}$$

It has to be pointed out that this relation is in good agreement with the values of S measured on the two Fe–Cu alloys after complete solubilization of copper and

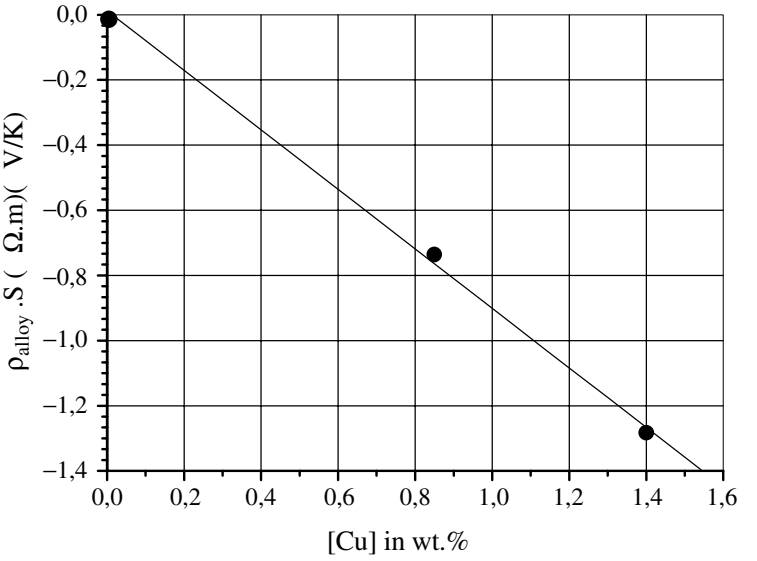


Figure 1. Product of the TEP by the resistivity as a function of the copper content for pure iron and two binary Fe–Cu alloys. These measurements are in good agreement with the Gorter–Nordheim relation.

water-quench. Furthermore, relation (7) makes possible the evaluation of the solubility limit of copper in iron, from the TEP values ($S_{t\to\infty}$) obtained at the end of the precipitation at each temperature, as explained in Section 2.2.

3.1.2. Analysis of the TEP kinetics obtained on the Fe–1.4 wt% Cu alloy. In figure 2, TEP evolution during ageing at 500°C is compared with Vickers hardness measurements. After an initial increase of hardness (associated with the nucleation and growth of the precipitates), the hardness passes through a maximum and then decreases due to the growth and coarsening of the precipitates. At the same time, the TEP gradually increases according to a sigmoidal evolution before stabilizing. This TEP evolution can thus be attributed to precipitation of copper.

Figure 3 shows the evolution of the TEP for different ageing temperatures ranging from 450 to 700°C. Experimental data exhibit very low scattering giving confidence into the technique and its accuracy. For ageing temperatures higher than 500°C, kinetics have been followed until the end of precipitation characterized by a stabilization of TEP at a final value which depends on the ageing temperature. For lower ageing temperatures, the end of the precipitation kinetics has not been reached because the corresponding ageing time was too long.

Three important points can be deduced from these evolutions: (i) the sigmoidal evolution of the TEP curves tells us how fast precipitation occurs: it can be seen that increasing the temperature accelerates the precipitation until 575°C (above this temperature, the precipitation is slowed down by increasing the temperature (typical 'C' curve)); (ii) the final TEP level is directly linked to the solubility limit of copper in iron; (iii) precipitate volume fractions can be directly calculated using relation (7),

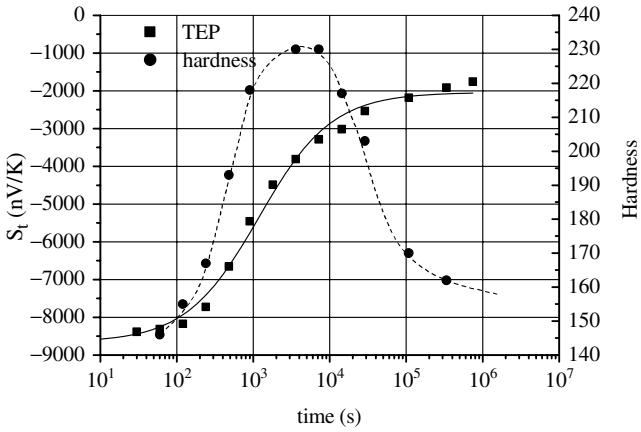


Figure 2. Evolution of the TEP and of the Vickers hardness during an isothermal ageing performed at 500°C. The sigmoidal evolution of the TEP kinetic can be attributed to the copper precipitation.

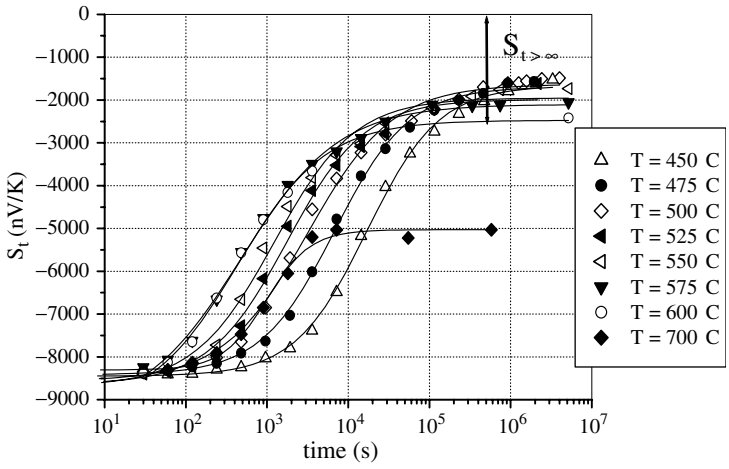


Figure 3. Evolution of the TEP as a function of time after solubilization, water-quench and ageing of the Fe−1.4 wt%Cu alloy at different temperatures. These measurements allow the precipitation kinetics to be characterized and the solubility limit of copper in iron to be assessed.

subtracting the amount of copper in solid solution at a given time, from its initial value (1.4 wt%), and introducing the density of copper precipitates.

3.2. *Precipitate radii and transformed fraction (SAXS and TEP)*

The evolution of precipitate mean radii versus time for three temperatures is presented in figure 4. This plot demonstrates the coarsening behaviour of this system

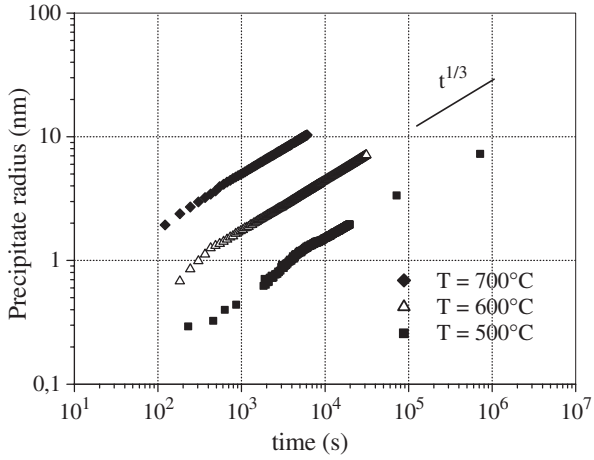


Figure 4. *In situ* evolution of radii during ageing at three different temperatures. The coarsening stage ($R \propto t^{1/3}$) is well defined for long ageing times.

for long ageing times. Indeed, according to the LSW theory, coarsening (or Ostwald ripening) takes place when precipitation reaction is complete and is characterized by growth of precipitates bigger than the mean radius and dissolution of smaller ones, the precipitated volume fraction being almost constant. The growth law of the mean radius in the coarsening regime is of the form: $R \propto t^{1/3}$ [29, 30]. We can see that our results are in very good agreement with this theory, as reported before by Monzen *et al.* [31]. They could therefore be reasonably extrapolated for longer ageing times.

The relatively large radii (greater than 6 nm) measured or extrapolated from SAXS measurements at longer ageing times (10^6 s), give us good confidence in the measurement of the solubility limit that will be performed at these times. Indeed, precipitates larger than 6 nm are considered to be in their equilibrium fcc and incoherent structure. As a consequence, they will have no influence on TEP measurements (see Section 2.2).

Transformed fraction is defined by the ratio of precipitate volume fraction at a given time over precipitate volume fraction at infinite time: it ranges from 0 (no precipitation) to 1 (fully precipitated state). Transformed fraction deduced from TEP is compared with normalized *in situ* and *ex situ* SAXS measurements at 500 and 600°C in figure 5. This comparison shows that at both temperatures, the agreement between the two techniques is remarkably good. Both techniques give access to the kinetics of precipitation at any temperature. However, TEP measurements, which are easier to implement, should be performed preferentially to follow the evolution of transformed fraction as well as the copper content in the solid solution during copper precipitation in ferrite.

TEP results, in terms of transformed volume fraction should be considered with caution in the very first stages of precipitation. Indeed, when precipitates are small, i.e. when they are coherent, and thus mechanically perturbing the surrounding matrix, TEP is affected by the precipitates themselves, which is contradictory with our assumption that only the copper content affect the TEP measurement.

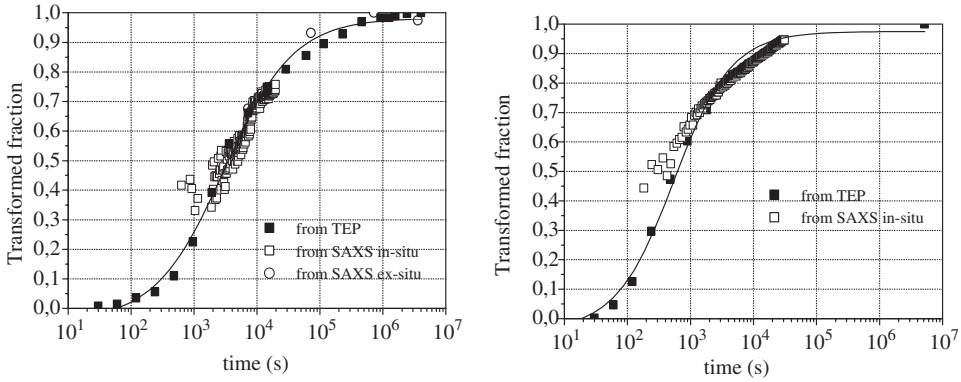


Figure 5. Transformed fraction evolution during ageing at 500°C (left) and 600°C (right). TEP and SAXS measurements are in remarkably good agreement.

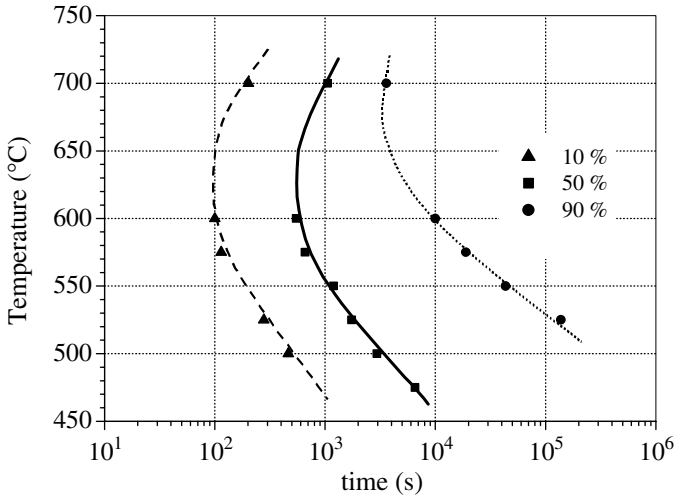


Figure 6. Time–Temperature-Transformation (TTT) diagram deduced from TEP measurements. The temperature where precipitation of copper in iron is fastest is around 650°C.

3.3. *TTT diagram*

The wide temperature range of TEP measurements presented in figure 3 and validated in the previous paragraph allows us to estimate the Time–temperature-transformation (TTT) diagram for the studied Fe–Cu model alloy. Figure 6 shows the temperature dependence of the time needed to achieve 10%, 50% and 90% of the precipitation reaction. This representation exhibits typical C-curves with a nose situated between 600 and 650°C. At these temperatures, reaction is almost complete in 10^4 s (3 h). This representation should be useful for optimization of precipitation hardening heat treatments involving copper precipitation and the general approach could be generalized to any kind of industrial alloy containing copper.

3.4. *Solubility limit: results and discussion*

In this section, solubility limits measured using the TAP and TEP are presented and compared. Apparent copper solubility limit can be deduced from TEP measurements: it is given by the solute content for the longest ageing time at each temperature using equation (7). Results are summarized in table 2 and presented in figure 7. Furthermore, TAP measurement of the copper solubility in the Fe–1.4 wt% Cu alloy annealed at 500°C has been found to be 0.17 ± 0.06 wt%.

The temperature range (500–700°C) of the present investigation is too wide to describe the solubility limit with the classical $\log_{10}[\mathrm{Cu}] = -A/T + B$, where T is expressed in Kelvin. Thus, a third term in T^2 has been added leading to $\log_{10}[\mathrm{Cu}]_{\mathrm{wt\%}} = -A/T^2 + B/T + C$. This expression has no simple physical meaning, but can be fitted to experimental data and describe all experimental points, including TAP measurements. It gives the following evolution of the apparent copper solubility limit:

$$\log_{10}[\mathrm{Cu}]_{\mathrm{wt\%}} = \frac{6111850}{T^2} - \frac{16478.2}{T} + 10.3242. \tag{8}$$

Table 2. Solubility limits of copper in iron corrected by the Gibbs–Thomson factor.

Temperature (°C)	450	475	500	525	550	575	600	700
Longest ageing time (s)			4×10^6	2.2×10^6	7.4×10^5	7.4×10^5	5×10^6	5.8×10^5
$S_{t\to\infty}$ (μV/K)			−1.486	−1.616	−1.759	−2.109	−2.419	−5.046
[Cu] (wt%)			0.172	0.188	0.206	0.252	0.293	0.698
R (nm)	–	–	15	–	–	–	55	70
[Cu] GT (wt%)	–	–	0.162	–	–	–	0.289	0.691

The Gibbs–Thomson effect decreases the solubility limit by 5%.

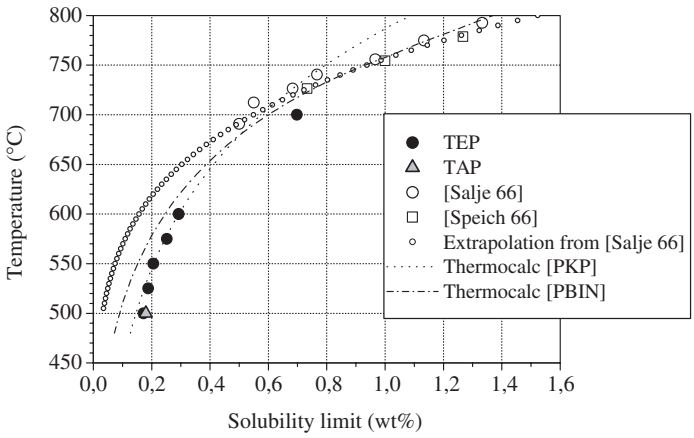


Figure 7. Solubility limit of copper in iron deduced from TEP measurement and corrected from the Gibbs–Thomson effect using the results of the SAXS measurements. The TAP gives a value in good agreement with the two other techniques, but much higher than extrapolation of the literature.

The second part of table 2 quantifies the effect of precipitate radius on copper solubility (i.e. the Gibbs–Thomson effect), for three temperatures. The precipitate size has been extrapolated at longest TEP measurement times using the LSW behaviour presented in figure 4, and then used to correct solubility measurements using the Gibbs–Thomson equation:

$$[\mathrm{Cu}]^{\mathrm{GT}}_{\mathrm{wt\%}} = [\mathrm{Cu}]_{\mathrm{wt\%}} \exp\left[-\frac{R_0}{R}\right] \text{ with } R_0 = \frac{2\gamma v_{\mathrm{at}}}{kT}, \tag{9}$$

where $\gamma = 0.4 \pm 0.1\,\mathrm{J/m^2}$ is the assumed interfacial energy of the precipitates [9] and $v_{\mathrm{at}} = 1.18 \times 10^{-29}\,\mathrm{m^3}$ is their atomic volume . This corrected solubility can be fitted by another set of parameters which gives the true equilibrium copper solubility limit in iron in the range 500–700°C:

$$\log_{10}[\mathrm{Cu}]^{\mathrm{GT}}_{\mathrm{wt\%}} = \frac{5771323}{T^2} - \frac{15763.84}{T} + 9.944961. \tag{10}$$

This second expression takes into account the fact that TEP measurements are made on a precipitate population with finite radius, and thus need to be corrected to give the solubility in equilibrium with precipitates of infinite size.

Figure 7 shows the experimental solubility limit evaluated from TEP measurements and compares it with the extrapolated solubility taken from literature [15] and solubility given by Thermocalc© software (thermodynamics calculation software: www.thermocalc.com) with two different databases. The TAP measurement performed at 500°C is also reported on this figure. TEP and TAP results are in very good agreement.

TEP measurements detect a higher solubility limit than the one expected by some results of the literature. This discrepancy has already been observed [32] but, to our knowledge, it has never been clearly explained. Actually, most of the solubility limits found in the literature come from extrapolation to low temperature of the measurements of Salje *et al.* [15] or Speich *et al.* [33] that were performed at temperatures higher than 700°C. The complex behaviour of the iron matrix in the temperature range (500–700°C) could certainly explain this discrepancy between extrapolated and measured values of solubility limit.

Measurement by SAXS of precipitate sizes allows a correction in the solubility limit (relative difference of 6% at 500°C and 1% at 700°C). Table 2 shows that the Gibbs–Thomson effect has an influence on the measurement of copper solubility, especially at low temperatures. This correction will be useful to make accurate model calibration because solubility limit has a very strong effect on modelled precipitation kinetics.

4. Conclusions

The solubility limit of copper has been investigated by studying copper precipitation kinetics in a wide temperature range. Three experimental devices have been used: (1) TEP to evaluate the copper content of the solid solution at the end of copper precipitation; (2) SAXS to measure precipitate sizes and thus take into account

the Gibbs–Thomson effect on copper solubility limit; (3) TAP to check locally the copper content of the solid solution. These three experimental techniques are in very good agreement, giving access to a precise and quantitative knowledge of copper precipitation kinetics and copper solubility limit in the range 500–700°C.

To study precipitates particles, SAXS has to be preferred (it gives access directly to the mean radius evolution), whereas copper solubility can be described more directly by TEP and TAP measurements.

The measured solubility limit of copper is significantly higher than the usual values found in the literature. However, the present measurements are the first direct measurements in a pure Fe–Cu alloy in this temperature range. In addition, a TTT diagram in the temperature range 475–700°C has been obtained.

These results can serve as the basis for modelling copper precipitation in iron at any scale: from the atomic scale where solubility is needed to validate inter atomic potentials, to classical thermodynamic modelling where the solubility limit is a key parameter driving the kinetics of precipitation. This last point will be detailed in a forthcoming paper.

Acknowledgements

Some of the authors are involved in a French scientific program called 'CPR Precipitation', in collaboration with Arcelor, Pechiney, CNRS, CEA, INPG, INSA Lyon, Université de Rouen, Université Aix-Marseille 3. Arcelor Research and Lucchini are acknowledged for financial support. F. Bley as well as the whole D2AM-ESRF team are gratefully acknowledged for their help with the SAXS experiments and data interpretation. V. Schmitt, A. Vincent and J. Merlin are acknowledged for helpful discussions.

References

[1] S.-J. Kim, C.G. Lee, T.H. Lee, *et al.*, ISIJ Int. **42** 1452 (2002).
[2] S.S.G. Banadkouki, D.Y. Yu and D.P. Dunne, ISIJ Int. **36** 61 (1996).
[3] S.I. Golubov, Y.N. Osetsky, A. Serrz, *et al.*, J. Nucl. Mater. **226** 252 (1995).
[4] S. Miloudi, S. Jumel, P. Pareige, *et al.*, in *Effects of Radiation on Materials: 19th Symposium* (ASTM, 1999), p. 1366.
[5] D.T. Llewellyn, Ironmaking Steelmaking **22** 25 (1995).
[6] M. Charleux, F. Liret, F. Bley, *et al.*, Phil. Mag. A **73** 883 (1996).
[7] P.J. Othen, H.L. Jenkins, G.D.W. Smith, *et al.*, Phil. Mag. Lett. **64** 383 (1991).
[8] S. Pizzini, K.J. Roberts and W.J. Phythian, Phil. Mag. Lett. **61** 223 (1990).
[9] M. Gouné, P. Mangis, E. Pinto de Costa, *et al.*, Rev. Métall. **1** 71 (2004).
[10] A. Deschamps, M. Militzer and W. Poole, ISIJ Int. **41** 196 (2001).
[11] A. Deschamps, M. Militzer and W.J. Poole, ISIJ Int. **43** 1826 (2003).
[12] F. Perrard, Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble (2004).
[13] Y. Le Bouar and F. Soisson, Phys. Rev. B **65** 094103–15 (2002).
[14] S. Schaumader and P. Binkele, Comput. Mater. Sci. **24** 42 (2002).
[15] G. Salje and M. Feller-Kniepmeier, J. Appl. Phys. **48** 1833 (1977).
[16] M.-H. Mathon, F. Maurry, A. Barbu, *et al.*, J. Phys. (Paris) **4** 193 (1994).
[17] M. Perez, Scripta Mater. **52** 709 (2005).

[18] F.J. Blatt, P.A. Shroeder, C.L. Fsiles, *et al.*, *Thermoelectric Power of Metals* (Plenum Press, New York and London, 1976).
[19] L. Nordheim and C.J. Gorter, Physica **2** 383 (1935).
[20] J.M. Pelletier, G. Vigier, J. Merlin, *et al.*, Acta Metall. **32** 1069 (1984).
[21] G.M. Raynaud and P. Guyot, Acta Metall. **36** 143 (1988).
[22] O. Glatter and O. Kratky (Editors), *Small Angle X-ray scattering* (Academic Press, London, 1982).
[23] T.P. Russell, J.S. Lin, S. Spooner, *et al.*, J. Appl. Cryst. **21** 629 (1988).
[24] A. Deschamps, M. Nicolas, F. Perrard, *et al.*, Rev. Métall. **5** 361 (2004).
[25] D. Blavette, A. Bostel, J.M. Sarrau, *et al.*, Nature **363** 432 (1993).
[26] P. Pareige, P. Auger, P. Bas, *et al.*, Scripta Metall. Mater. **33** 1033 (1995).
[27] M.K. Miller, A. Cerez, H.G. Hetherington, *et al.*, *Atom Probe Field Ion Microscopy* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
[28] Y. Meyzaud and P. Parnière, Mém. Sci. Rev. Met. **71** 415 (1974).
[29] C. Wagner, Z. Elektrochem. **65** 581 (1961).
[30] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19** 35 (1961).
[31] R. Monzen, K. Takada and C. Watanabe, ISIJ Int. **44** 442 (2004).
[32] M.-H. Mathon, Etude de la precipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués. Thesis, Paris XI (1995).
[33] G.R. Speich, J.A. Gula and R.M. Fisher, in *Electron Microprobe*, edited by T.D. McKinley, K.J. Heinrich and D.B. Witty (Wiley, New York, 1966), p. 525.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Scripta Materialia 52 (2005) 709–712
Scripta MATERIALIA
www.actamat-journals.com

Gibbs–Thomson effects in phase transformations

Michel Perez *

GEMPPM, INSA Lyon, UMR CNRS 5510, 25, avenue Capelle, 69621 Villeurbanne, France

Received 28 June 2004; received in revised form 6 December 2004; accepted 18 December 2004

Abstract

During phase transformations, like precipitation or solidification, processes such as nucleation, growth and coarsening depend strongly on interfacial effects, named Gibbs–Thomson effects. Based, on simple thermodynamics considerations, a formulation of the Gibbs–Thomson equation is proposed and different approximation solutions of this equation found in the literature are discussed.
© 2004 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Phase transformation; Precipitation; Gibbs–Thomson effects

1. Introduction

In order to predict and model phase transformations, like solidification, precipitation or massive transformation, it is necessary to evaluate with accuracy the Gibbs free energy of the multiphased system. The influence of interfaces on equilibrium (i.e. the interface curvature) has to be taken into account. This is the so called Gibbs–Thomson effect that modifies the solubility limits given by equilibrium thermodynamics (phase diagram). Most of the time such effects are very small, but in some particular cases, like nucleation or coarsening, the Gibbs–Thomson effect has to be incorporated in the solubility limits.

Indeed, the corrected solubility limit X_{eq_r} of B atoms in α matrix in equilibrium with β phase occurring as spherical particles of radius r is often given as a function of r [1–5]:

$$X^{\alpha}_{\mathrm{eq}_r} = X^{\alpha}_{\mathrm{eq}_\infty} \exp\left(\frac{2\gamma V_{\mathrm{m}}}{rRT}\right), \tag{1}$$

where T is the temperature, γ the surface energy, R the molar gas constant and V_{m} is the molar volume.

Although Eq. (1) is almost always used in the literature as the Gibbs–Thomson correction, it does not apply to a compound β phase, like A_xB_y. In this paper, a more general expression for the Gibbs–Thomson correction is proposed. After having evaluated the Gibbs free energy of a binary solution, the equilibrium between the solid solution α and the β phase will lead to the general form of the Gibbs–Thomson correction. Finally, different approximations of the literature are compared with the numerical evaluation of the GT correction.

2. Equilibrium between two phases

We first evaluate the Gibbs free energy of a binary solution of n_{A}, A atoms and n_{B}, B atoms. This solution is called α phase. If we assume that the free energy is due to the bond energies between adjacent atoms (regular solution hypothesis) its Gibbs free energy is written as follows:

$$G^{\alpha} = n_{\mathrm{A}}\left[G_{\mathrm{A}} + kT\ln\frac{n_{\mathrm{A}}}{n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}}}\right] + n_{\mathrm{B}}\left[G_{\mathrm{B}} + kT\ln\frac{n_{\mathrm{B}}}{n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}}}\right] + \Omega\frac{n_{\mathrm{A}}n_{\mathrm{B}}}{n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}}}, \tag{2}$$

* Tel.: +33 4 7243 8063; fax: +33 4 7243 8539.
E-mail address: michel.perez@insa-lyon.fr

1359-6462/$ - see front matter © 2004 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.scriptamat.2004.12.026

where G_A, G_B are the molar free energies of pure A and pure B phase respectively, and $\Omega = z(H_{AA}/2 + H_{BB}/2 - H_{AB})$. H_{AA}, H_{BB}, H_{AB} are the A–A, B–B and A–B bond energies and z is the coordination number. The exceptional case where $\Omega = 0$ is called an ideal solution.

Now, we introduce another phase (called β) of composition A_xB_y. We note X_p, the molar concentration of B in the β phase: $X_p = y/(x + y)$. For the sake of simplicity, the β phase is considered as perfectly ordered (no configurational entropy). Its free Gibbs energy is given by:

$$G^\beta = n^\beta G_n^\beta, \tag{3}$$

where G_n^β is the free energy per atom of β phase (i.e. chemical potential) and n^β is the number of atom in β phase.

If the α phase is in equilibrium with the β phase, transferring a small amount of A and B atoms from the α phase of composition X_{eq_∞} to the β phase (composition X_p) will not change the global energy of the system. If dn atoms of β phase are transferred:

$$dn(1 - X_p)\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A^\alpha}\bigg|_{X_{eq_\infty}} + dn X_p \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha}\bigg|_{X_{eq_\infty}} = dn\frac{\partial G^\beta}{\partial n}. \tag{4}$$

For a dilute regular solid solution, this is equivalent to:

$$G_n^\beta = (1 - X_p)\left[G_A^\alpha + kT\ln(1 - X_{eq_\infty})\right] + X_p\left[G_B^\alpha + \Omega + kT\ln X_{eq_\infty}\right]. \tag{5}$$

3. Gibbs–Thomson equation

If we take into account the increase in free energy due to the presence of the interface (of surface S^β), the Gibbs energy of a β phase particle of n^β atoms is then:

$$G^\beta = n^\beta G_n^\beta + \gamma S^\beta. \tag{6}$$

If we assume that β phase is spherical of radius r, the average atomic volume v_{at}^β is linked with the radius through:

$$\tfrac{4}{3}\pi r^3 = n^\beta v_{at}^\beta. \tag{7}$$

The partial derivative of the β phase Gibbs free energy is then given by:

$$\frac{\partial G^\beta}{\partial n^\beta} = G_n^\beta + \frac{8\pi r\gamma}{4\pi r^2/v_{at}^\beta} = G_n^\beta + \frac{2\gamma v_{at}^\beta}{r}. \tag{8}$$

The equilibrium condition between the α phase (new composition X_{eq_r}) and the β precipitate (composition X_p) is then:

$$G_n^\beta + \frac{2\gamma v_{at}^\beta}{r} = (1 - X_p)\left[G_A^\alpha + kT\ln(1 - X_{eq_r})\right] + X_p\left[G_B^\alpha + \Omega + kT\ln X_{eq_r}\right]. \tag{9}$$

We now substract the two equilibrium relations with (Eq. (9)) and without (Eq. (5)) the interfacial effect, leading to the general form of the Gibbs–Thomson equation:

$$\frac{2\gamma v_{at}^\beta}{rkT} = (1 - X_p)\ln\left(\frac{1 - X_{eq_r}}{1 - X_{eq_\infty}}\right) + X_p\ln\left(\frac{X_{eq_r}}{X_{eq_\infty}}\right). \tag{10}$$

This equation can be easily generalized in the case of a multicomponent alloy ABC... at equilibrium with a β phase of composition $A_xB_yC_z$... If $X_A, X_B, X_C, \ldots$ are the matrix mole fraction surrounding the β phase, the generalized form of the Gibbs–Thomson is then:

$$\frac{2\gamma v_{at}^\beta}{rkT}(x + y + z + \cdots) = x\ln\left(\frac{X_{A_r}}{X_{A_\infty}}\right) + y\ln\left(\frac{X_{B_r}}{X_{B_\infty}}\right) + z\ln\left(\frac{X_{C_r}}{X_{C_\infty}}\right) + \cdots \tag{11}$$

It is very interesting to note that if the radius is equal to the nucleation radius $r = R^*$, resulting from the classical nucleation theory [1], a direct comparison between the Gibbs–Thomson equation and the equation giving the driving force for nucleation gives $X_{eq_r} = X_0$ (X_0 is the matrix mole fraction of solute atoms). In that case, the driving force exactly compensate the surface force. The evaluation of the Gibbs–Thomson equation and the classical nucleation theory are fully consistent because they come out of the same thermodynamical approach and formalism.

Even for binary alloys, the Gibbs–Thomson equation does not have trivial solutions. However, three simple approximations can be made: (1) $X_p = 1$; (2) $X_{eq_r} \approx X_{eq_\infty}$; (3) $X_{eq_r} \ll 1$ and $X_{eq_\infty} \ll 1$.

(1) The simpler approximation $X_p = 1$ leads to the famous Gibbs–Thomson factor:

$$X_{eq_r} = X_{eq_\infty}\exp\left(\frac{2\gamma v_{at}^\beta}{rkT}\right). \tag{12}$$

Eq. (12) is equivalent to Eq. (1): the molar volume being replaced by the atomic volume. This approximation is the most frequently encountered in the literature. Indeed, some authors [5,6] use it erroneously because it applies only to pure precipitates or phase ($X_p = 1$) and leads to non-negligible errors in the case of compounds precipitate or phases (see Section 4).

(2) Another approximation leads to an analytical formulation of the Gibbs–Thomson term: $X_{eq_r} \approx X_{eq_\infty}$. Indeed, the Gibbs–Thomson equation can be put in the following form:

$$\frac{2\gamma v_{at}^\beta}{rkT} = (1 - X_p)\ln\left(1 + \frac{X_{eq_\infty} - X_{eq_r}}{1 - X_{eq_\infty}}\right) + X_p\ln\left(1 + \frac{X_{eq_r} - X_{eq_\infty}}{X_{eq_\infty}}\right). \tag{13}$$

In that case, series expansion of logarithmic terms gives:

$$\frac{2\gamma v_{\mathrm{at}}^{\beta}}{rkT} = (1 - X_{\mathrm{p}})\frac{X_{\mathrm{eq}_\infty} - X_{\mathrm{eq}_r}}{1 - X_{\mathrm{eq}_\infty}} + X_{\mathrm{p}} \times \frac{X_{\mathrm{eq}_r} - X_{\mathrm{eq}_\infty}}{X_{\mathrm{eq}_\infty}}. \quad (14)$$

Leading to the following form, called the 'general case' by Doherty in Ref. [7], also used by Fujita and Bhadeshia [8] and very similar to the expression given by Hillert [9] and Morral and Purdy [10]:

$$X_{\mathrm{eq}_r} = X_{\mathrm{eq}_\infty}\left(1 + \frac{2\gamma v_{\mathrm{at}}^{\beta}}{rkT}\frac{1 - X_{\mathrm{eq}_\infty}}{X_{\mathrm{p}} - X_{\mathrm{eq}_\infty}}\right). \quad (15)$$

(3) Another approximation is the case of diluted solid solutions: $X_{\mathrm{eq}_r} \ll 1$ and $X_{\mathrm{eq}_\infty} \ll 1$. In that case, the first term of the Gibbs–Thomson equation is negligible compared to the second one, except when $X_{\mathrm{eq}_r} \approx X_{\mathrm{eq}_\infty}$ (non-trivial). We can then put: $\varepsilon = X_{\mathrm{eq}_r} - X_{\mathrm{eq}_\infty}$, leading to:

$$\frac{2\gamma v_{\mathrm{at}}^{\beta}}{rkT} = (1 - X_{\mathrm{p}})(-\varepsilon) + X_{\mathrm{p}}\frac{\varepsilon}{X_{\mathrm{eq}_\infty}}. \quad (16)$$

In that form, the first term of the Gibbs–Thomson equation is still negligible compared to the second one. The equilibrium concentration is then:

$$X_{\mathrm{eq}_r} = X_{\mathrm{eq}_\infty}\exp\left(\frac{2\gamma v_{\mathrm{at}}^{\beta}}{X_{\mathrm{p}} rkT}\right). \quad (17)$$

To the knowledge of the present author, Gibbs–Thomson effects are very rarely described using Eq. (17), despite its simplicity.

In the next section, these three approximations will be compared with numerical resolution of the Gibbs–Thomson equation (Eq. (10)) in two cases: Cu_4Ti precipitates in a binary CuTi alloy and cementite precipitation in a low carbon steel.

4. Applications

4.1. Cu_4Ti precipitation in a binary CuTi alloy

Comparison of the numerical solution of the Gibbs–Thomson equation and the three mentioned approximations for the case of Cu_4Ti precipitation in a CuTi alloy is shown in Fig. 1. Table 1 gives the parameters used to evaluate X_{eq_r}. Experimental measurements performed by Miyazaki et al. [5] are also shown in Fig. 1. Note that the very good fit between the Gibbs–Thomson equation and experimental data is due to the fact that surface tension γ and solubility limit X_{eq_∞} proposed by Qian et al. [11] were fitted with the measurements of Miyazaki et al. [5].

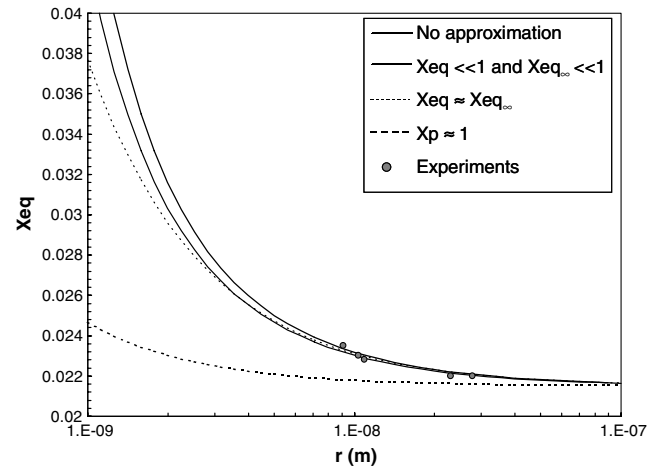


Fig. 1. The exact solution of Eq. (10) is compared with the three different approximations for the case of Cu_4Ti precipitation in Cu–Ti alloy. Eq. (17) gives the best approximate values.

Table 1
Parameters for Cu_4Ti precipitation at 600 °C

X_{p}	Carbon mole fraction of Cu_4Ti	0.2
X_{eq_∞}	Solubility limit (flat interface)	0.0214 [11]
v_{at}^{β}	Mean atomic volume of Cu_4Ti	1.31×10^{-29} m^3 [11]
γ	Surface tension	0.063 J/m^2 [11]

However, we clearly observe that the first approximation ($X_{\mathrm{p}} = 1$, Eq. (17)) is clearly unsuitable for radii smaller than 10 nm. For lower radii, the approximation ($X_{\mathrm{eq}_r} \ll 1$ and $X_{\mathrm{eq}_\infty} \ll 1$, Eq. (17)) seems to be better than the other one ($X_{\mathrm{eq}_r} \approx X_{\mathrm{eq}_\infty}$, Eq. (15)). Note that for small radii, the Gibbs–Thomson equation has no solution: the β phase is unstable due to the high amount of interfacial energy stored in the precipitates.

4.2. Cementite precipitation in a low carbon steel

Fig. 2 shows the evolution of X_{eq_r} as a function of the precipitate radius for the case of cementite precipitation in a low carbon steel that has been studied in a previous work [12]. Table 2 gives the parameters used to evaluate X_{eq_r}. In this case the first approximation ($X_{\mathrm{p}} = 1$, Eq. (17)) is clearly untrue for radii smaller than 100 nm. The second one ($X_{\mathrm{eq}_r} \approx X_{\mathrm{eq}_\infty}$, Eq. (15)) is still valid for radii larger than 10 nm, whereas the third one ($X_{\mathrm{eq}_r} \ll 1$ and $X_{\mathrm{eq}_\infty} \ll 1$, Eq. (17)) remains valid in the whole range of radii.

4.3. Discussion

To extend the validity of Eq. (12), many authors express the Gibbs–Thomson equation as formulated in Eq. (1) with the ambiguous term V_{m}, which is given to be the 'molar volume' of β phase. If it means the volume of one mole of β atoms, Eqs. (12) and (1) are strictly

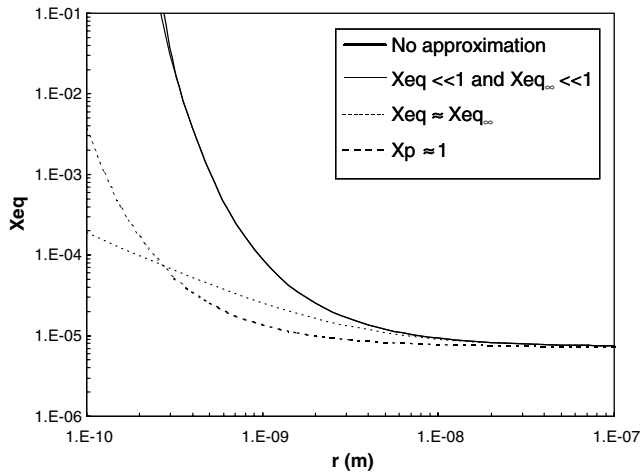


Fig. 2. The exact solution of the Gibbs–Thomson equation (10) is compared with the three different approximations for the case of Fe_3C precipitation in Fe-C alloy: the approximation $X_{eq_r} \ll 1$ and $X_{eq_\infty} \ll 1$, Eq. (17) is remarkably good in the whole domain.

Table 2
Parameters for low carbon steel at 200 °C

X_p	Carbon mole fraction of Fe_3C	0.25
X_{eq_∞}	Solubility limit (flat interface)	7.3×10^{-6} [13,12]
v_{at}^{β}	Mean atomic volume of Fe_3C	1.17×10^{-29} m^3 [1,12]
γ	Surface tension	0.174 J/m^2 [12]

equivalents, and as seen previously, not a very accurate approximation. If it means the volume of one mole of A_xB_y, the frequently encountered approximation (Eq. (1)) is then equivalent to the proposed approximation (Eq. (17)) only in a particular case where $y = 1$.

5. Conclusion

In order to take into account the presence of interfaces during phase transformation, it is necessary to add the capillarity term $(2\gamma\, v_{at}/r)$in the Gibbs free energy of the multiphased system. This leads to the general formulation of the Gibbs–Thomson effect giving a relation between the matrix composition at the interface with (i) a precipitate of radius r and (ii) a precipitate of infinite radius (flat interface).

For practical reasons, approximations of this formulation are often used in the literature. However, it has been showed that for compound precipitates, some of these approximations are not valid in the considered precipitates radii range. A very simple approximation has been proposed, giving values of composition very close to the exact solution of the Gibbs–Thomson equation in a wide range of radii. In any case, the chosen approximation has to be compared with the numerical solution of the Gibbs–Thomson equation in order to check its domain of validity.

Acknowledgments

C. Sigli from Pechiney-Alcan and G. Purdy are gratefully acknowledged for stimulating discussions and helpful comments.

References

[1] Porter DA, Easterling KE. Phase transformation in metals and alloys. London: Chapman and Hall; 1992. 514 p.
[2] Philibert J, Vignes A, Bréchet Y, Combrade P. Métallurgie: du minerai au matériau. Paris: Masson; 1998. 1107 p.
[3] Madras G, McCoy B. Temperature effects for crystal growth: a distribution kinetics approach. Acta Mater 2003;51:2031–40.
[4] Myhr OR, Grong O, Anderson SG. Modelling of the age hardening behaviour of Al–Mg–Si alloys. Acta Mater 2001;49: 65–75.
[5] Miyazaki T, Koyama T, Kobayashi S. A new characterization method of the microstructure using the macroscopic composition gradient in alloys. Met Trans A 1996;27:945–9.
[6] Kim HK, Tu KN. Kinetic analysis of the soldering reaction between autectic SnPb alloy and Cu accompanied by ripening. Phys Rev B 1996;53(23):16027–33.
[7] Cahn RW, Haasen P. Physical metallurgy. Amsterdam: North Holland; 1996. 1830 p.
[8] Fujita N, Bhadeshia HKDH. Modelling simultaneous alloy carbide sequence in power plant steel. ISIJ Int 2002;42:760–9.
[9] Hillert M. Phase equilibria, phase diagrams and phase transformation. Cambridge: Cambridge University Press; 1998. 538 p.
[10] Morral JE, Purdy GR. Thermodynamic of particle coarsening. J Alloys Compd 1995;220:132–5.
[11] Quian M, Lim LC. Re-evaluation of the experimental results reported by Miyzaki et al. on the Gibbs–Thomson effect. Scripta Mater 1998;39(10):1451–5.
[12] Perez M, Deschamps A. Microscopic modelling of simultaneous two-phase precipitation: application to carbide precipitation in low-carbon steels. Mater Sci Eng A 2003;A360:214–9.
[13] Zhu A, Neife SI, Pink E. Characterization of medium and low temperature carbides in a low carbon steel by internal friction. Steel Res 1996;67(11):507–12.

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Computational Materials Science 43 (2008) 286–292
COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE
www.elsevier.com/locate/commatsci

Modelling the carbon Snoek peak in ferrite: Coupling molecular dynamics and kinetic Monte-Carlo simulations

Sébastien Garruchet, Michel Perez *

MATEIS (ex-GEMPPM) – UMR CNRS 5510, Université de Lyon, INSA-Lyon, F69621, France

Received 31 May 2007; received in revised form 18 July 2007; accepted 8 November 2007
Available online 4 January 2008

Abstract

Molecular statics, molecular dynamics and kinetic Monte-Carlo are used to model the carbon Snoek peak in ferrite. Using an interatomic EAM potential for the Fe–C system, saddle point energies for the diffusion of carbon have been evaluated under uniaxial stress by molecular statics. These energies have been reintroduced in a kinetic Monte-Carlo scheme to predict the repartition of carbon atoms in different octahedral sites. This repartition leads to an anelastic deformation calculated by molecular dynamics, which causes internal friction (the Snoek peak) for cyclic stress. This approach leads to quantitative predictions of the internal friction, which are in good agreement with experiments.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 62.40.+i; 61.43.Bn

Keywords: Internal friction; Fe–C alloys; Molecular dynamics; Kinetic Monte-Carlo; Snoek peak; Iron alloys

1. Introduction

In body-centred cubic (bcc) metals, like α-Fe, interstitial solute atoms are found in octahedral sites, which have the characteristic to be strongly non-symmetrical, leading to local strain distortions (cubic to tetragonal symmetry). These distortions can produce anelastic relaxation observable by dynamical mechanical measurements. Snoek [1] first discovered this relaxation by measuring the internal friction of an Fe–C sample as a function of temperature. He found that the relaxation amplitude was proportional to the carbon concentration.

This proportionality has been proved for a great amount of interstitial atoms (see the insightful review of Weller [2]) and therefore is very useful to quantify precisely the amount of interstitial atoms. The position of the peak is another important information that can be deduced from internal friction analysis. It is related to interactions between interstitial atoms and the iron matrix. As these interactions contain an elastic and a chemical part, their prediction, or modelling, is far from trivial.

The linear point defect theory [2,3] has been extensively used to describe the Snoek relaxation. However, non-linear effects, such as interaction of C with interstitial solute atoms or dislocations cannot be treated properly with this theory. Some previous studies tackled this problem either analytically [4] with fitting parameters or numerically [5] with empirical pairwise interatomic potentials.

In this paper, a general scheme at the atomic scale, able to account for non-linear effects, will be presented and validated on a simple Fe–C system. A molecular statics (MS) framework based on a recently published Fe–C embedded atom method (EAM) potential [6] is used to evaluate saddle point energies as a function of external applied stress. These saddle point energies serve as entry parameters of a kinetic Monte-Carlo (KMC) simulation that describes the kinetics of carbon jumps in interstitial sites. Then molecular dynamics (MD) is used to get the anelastic

* Corresponding author. Tel.: +33 4 72 43 80 63; fax: +33 4 72 43 85 39.
E-mail address: Michel.Perez@insa-lyon.fr (M. Perez).

0927-0256/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.commatsci.2007.11.004

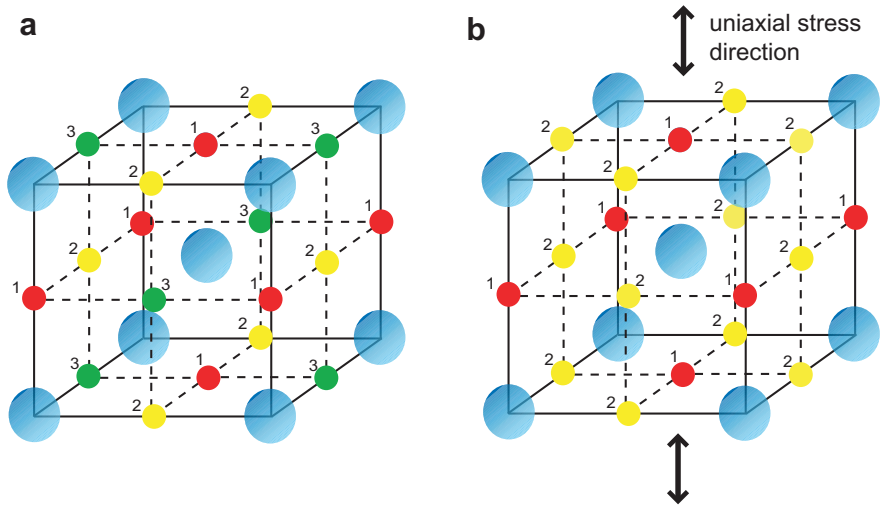


Fig. 1. (a) Three energetically equivalent octahedral sites in a stress free ferritic matrix. (b) Applying uniaxial stress leads to the formation of two energetically different octahedral sites: sites 1 (respectively 2) have their tetragonal distortion axis parallel (respectively perpendicular) to uniaxial stress direction.

distortion from the carbon population distribution (that comes out of KMC). Finally, form the applied stress and the resulting global strain, internal friction is calculated.

Some alternative approaches combined KMC with MD (*e.g.* radiation damages). In most of these works, MD results served as entry parameters for KMC [7,8]. Recent studies have tried to improve the coupling between the two methods, either by performing an "on the fly" combination of KMC and MD [9], or by extracting constitutive laws from MD calculations and incorporating them in KMC [10]. Our original scheme could be considered as a mixture of the two above mentioned techniques.

2. Snoek relaxation

Mechanical spectroscopy is a powerful experimental tool for characterising the Snoek relaxation. A cyclic stress $\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t)$ is applied to a sample and the deformation $\epsilon = \epsilon_0 \cos(\omega t + \phi)$ is measured. The deformation can be decomposed as follows:

$$\epsilon = \epsilon_0' \cos(\omega t) + \epsilon_0'' \sin(\omega t) \tag{1}$$

with $\epsilon_0' = \epsilon_0 \cos(\phi)$ being the strain component in phase with stress (elastic deformation: $\sigma = \epsilon' E, E$: Young's modulus) and $\epsilon_0'' = \epsilon_0 \sin(\phi)$ the stain component in quadrature with stress.

The internal friction δ is defined as the ratio of the dissipated energy during one cycle (ΔW) over the maximum elastic energy (W_{el})

$$\delta = \frac{\Delta W}{W_{\mathrm{el}}} = \frac{\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma \, \mathrm{d}\epsilon''}{\frac{1}{2}\sigma_0 \epsilon_0'} = 2\pi \frac{\epsilon_0''}{\epsilon_0'} = 2\pi \tan \phi \tag{2}$$

Internal friction is often referred to as $Q^{-1} = \delta/(2\pi) = \tan \phi$.

In the case of carbon in bcc iron, there are three types of octahedral sites (1, 2 and 3), which are energetically equivalent in a stress free state (Fig. 1a). Application of a uniaxial stress σ, splits the energy levels such that one site, called "site 1"[1], is different from the two others, called "site 2"[2] in the following (see Fig. 1b).

At low applied stresses (linear point defect theory), carbon jump frequency ν does not depend on stress or site types and follows an Arrhenius equation: $\nu = \nu_0 \exp[-\Delta G_0/(kT)]$, where ΔG_0 is the diffusion barrier of carbon and ν_0 the jump attempt frequency. Within the linear point defect theory [2], the system undergoes a relaxation with inverse time $\tau^{-1} = 3\nu$. Internal friction is then given by a Debye equation

$$Q^{-1} = \frac{\Delta \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \tag{3}$$

where Δ is the relaxation strength and $Q^{-1}_{\mathrm{Max}} = \Delta/2$ is the internal friction maximum value.

To avoid the former assumption of linearity and propose a more general framework for modelling the Snoek relaxation, we need to evaluate: (i) the stress dependence of saddle point energies; (ii) the carbon distribution in each site type versus time; (iii) the anelastic deformation for a given carbon distribution. Each of these steps will be detailed in the following section.

3. Modelling internal friction: the method

3.1. Saddle point energies versus stress

To analyse the evolution of the diffusion barrier with external stress, a conjugate gradient procedure has been applied to a system of 2000 iron atoms and 1 carbon atom.

[1] With tetragonal distortion axis parallel to uniaxial stress direction.

[2] Formerly sites 2 and 3 of Fig. 1a, with tetragonal distortion axis perpendicular to uniaxial stress direction.

To apply an uniaxial stress state to the system, the box dimension in the traction axis has been adjusted, leaving the two other dimensions stress free. The energy barrier for C atom migration was estimated by displacing the C atom and allowing it to relax in the plane perpendicular to the jump direction, whilst the Fe atoms relaxed fully.

Fig. 2 shows the variation of the diffusion barrier when a carbon atom jumps from an octahedral site of type 1 to an octahedral site of type 2 (or 3): ΔG_{12} (and respectively from an octahedral site of type 2 (or 3) to an octahedral site of type 1: ΔG_{21}) as a function of the applied stress. As expected, there is an energetically favoured site depending on the applied stress (traction or compression): site 1 is favoured under traction and site 2 (or 3) is favoured under compression. Indeed, the two first neighbours of site 1 are moved aside under traction, leaving more space for the carbon atom.

From these results, two equations can be fitted

$$\begin{cases} \Delta G_{12} = -\beta\frac{\sigma^2}{2} + \alpha\sigma + \Delta G_0 \\ \Delta G_{21} = -\beta\frac{\sigma^2}{2} - \alpha\sigma + \Delta G_0 \end{cases} \tag{4}$$

where $\alpha = (24.4 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ eV/GPa and $\beta = (12 \pm 1) \times 10^{-3}$ eV/GPa^2. $\Delta G_0 = 0.849 \pm 0.002$ eV is the diffusion barrier of a carbon in a stress free ferrite matrix for the present iron–carbon potential [6]. This non-linearity is not surprising considering (i) the non-symmetrical geometry of octahedral sites; (ii) the anharmonicity of the Fe–C potential.

The justification of this simple form could be understood as follows. The energy barriers from site i to site j is given by

$$\Delta G_{ij}(\sigma) = G_{sp}(\sigma) - G_i(\sigma) \tag{5}$$

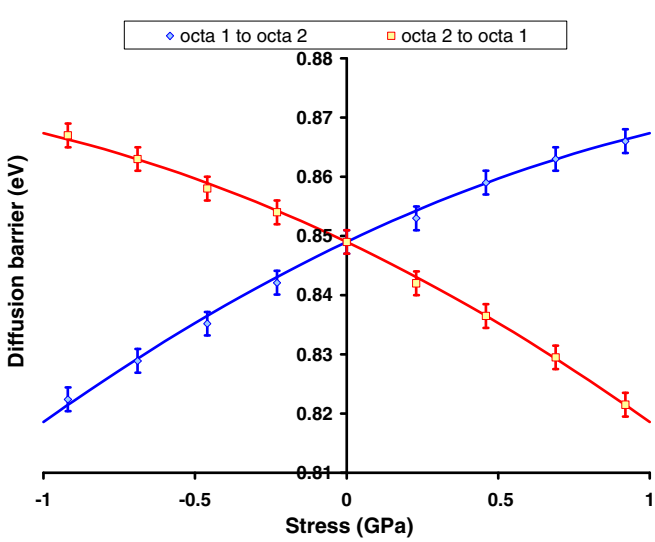


Fig. 2. Variation of the carbon diffusion barrier to jump from an octahedral site 1 to an octahedral site 2 (or 3), respectively from an octahedral site 2 (or 3) to octahedral site 1 as function of the applied stress to the system during a uniaxial stress test.

The saddle point energy, G_{sp}, which corresponds to the tetragonal site energy, is relatively insensitive to uniaxial traction (no volume change of tetragonal site at first order), leading to

$$G_{sp}(\sigma) \approx G^0_{sp} \tag{6}$$

However, due to our Fe–C potential, energies of sites 1 and 2 depend non-linearly on the uniaxial stress state

$$G_1(\sigma) \approx G^0_1 + \left.\frac{\partial G_1}{\partial\sigma}\right|_{\sigma=0}\sigma + \left.\frac{\partial^2 G_1}{\partial\sigma^2}\right|_{\sigma=0}\frac{\sigma^2}{2} \tag{7}$$

$$G_2(\sigma) \approx G^0_2 + \left.\frac{\partial G_2}{\partial\sigma}\right|_{\sigma=0}\sigma + \left.\frac{\partial^2 G_2}{\partial\sigma^2}\right|_{\sigma=0}\frac{\sigma^2}{2} \tag{8}$$

Due to the symmetry of our system, uniaxial traction has the same effect on site 1 energy as uniaxial compression on site 2 energy, leading to

$$\alpha = \left.\frac{\partial G_2}{\partial\sigma}\right|_{\sigma=0} = -\left.\frac{\partial G_1}{\partial\sigma}\right|_{\sigma=0} \tag{9}$$

$$\beta = \left.\frac{\partial^2 G_1}{\partial\sigma^2}\right|_{\sigma=0} = \left.\frac{\partial^2 G_2}{\partial\sigma^2}\right|_{\sigma=0} \tag{10}$$

with $\alpha > 0$ (geometric effect) and $\beta > 0$ (non-linearity of the Fe–C potential) justifying then both the form of Eq. (4) and the sign of α and β coefficients.

3.2. Kinetics of defects distribution and anelastic deformation

KMC is used to evaluate the kinetics of defects distribution. KMC is based on the evaluation of the probabilities of any possible event that can occur at a given time [11]. The sum of these probabilities is related to the residence time τ_R of a given state of the system.

Let us start with a system with a given configuration i and an associated energy E_i. This system has Z possible transitions from this configuration i to a neighbouring configuration j. Each transition j involve the crossing of a saddle point (intermediate state of higher energy E^j_{sp}). The energy barrier corresponding to the jth transition is $\Delta G_{ij} = E^j_{sp} - E_i$ with associated probability

$$p_{i\to j} = \exp\left(\frac{\Delta G_{ij}}{kT}\right) \tag{11}$$

The probability that this transition occurs during time interval dt is then

$$w_0 p_{i\to j}\,dt = w_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{ij}}{kT}\right)dt = w_k\,dt \tag{12}$$

where w_k is the probability per unit time that the kth transition occurs and w_0 is the attempt frequency.

The probability that no event occurs during time interval $\delta t = n\,dt$ is

$$\left(1 - \sum_k^Z w_k\,dt\right)^n \approx \exp(-\Omega\delta t) \tag{13}$$

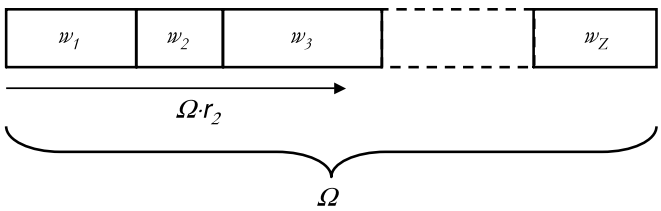


Fig. 3. The selected transition is the one that intercepts the end of the segment of length $\Omega \cdot r_2$. In this example, it would be the third one.

where $\Omega = \sum_k^Z w_k$. The residence time τ_R of the configuration i is then evaluated by picking a random number r_1 between 0 and 1 and applying

$$\tau_R = -\frac{\ln r_1}{\Omega} \tag{14}$$

To select the actual transition that will be performed after a time τ_R, a second random number r_2 between 0 and 1 is used. The selected transition is the one that intercepts the end of the segment of length $\Omega \cdot r_2$ (see Fig. 3).

In the case of carbon in iron, each carbon atom has four neighbouring octahedral sites. If n_C is the number of carbon atoms in the MD simulation box, the number of possible transition is $Z = 4n_C$. Each atom of type 1 can jump in four sites of type 2 and each atom of type 2 and can jump in two sites of type 1 and two sites of 2 (see Fig. 1b), leading to the transition probabilities

$$p_{1\to 2} = 4\exp\left(\frac{\Delta G_{12}}{kT}\right) \tag{15}$$

$$p_{2\to 1} = 2\exp\left(\frac{\Delta G_{21}}{kT}\right) \tag{16}$$

$$p_{2\to 2} = 2\exp\left(\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \tag{17}$$

Note that the jump attempt frequency ν_0 of linear point defect theory (see Section 2) is twice the attempt frequency w_0 used in KMC. This is due to the existence of two transition paths from site i to site j (see Fig. 1b).

At each KMC step: (i) *stress* is calculated for time t: $\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t)$; (ii) *energy barriers* $\Delta G_{ij}(\sigma)$ given in the preceding section (Eq. (4)) are updated; (iii) one of the $4n_C$ possible transitions is chosen, giving a new *carbon distribution* (C_1 and C_2) in sites 1 or 2; (iv) *residence time* τ_R is calculated and time is updated ($t \leftarrow t + \tau_R$); (v) *anelastic deformation* ϵ^{an} is evaluated from MD simulations on preceding carbon distribution (C_1 and C_2). The five preceding steps are repeated until a stationary state is reached (usually after a few periods)[3]. Finally, *internal friction* is calculated using Eq. (2).

MD simulations, performed on stage (v) when C_1 and C_2 oscillations reach a stationary state, have been run with LAMPPS [12] keeping number of atoms, pressure and temperature constant (NPT) within periodic boundary conditions. MD simulations have been performed with a few tenths of carbon atoms, on different simulation box sizes, inversely proportional to the carbon concentration, until the system reaches an equilibrium (around 200 000 time-steps). The MD simulation box deformation along direction 1 (ϵ_{11}) has then been averaged during the following 200 000 time-steps, giving thus the anelastic deformation. Note that MD simulation time (a few hundreds of ps) is not taken into account because it is negligible compared to KMC carbon diffusion time ($\approx$1s) in the range of temperature concerned by this study.

4. Results

In this section, calculated internal friction will be presented as a function of temperature, frequency and carbon content. It will be compared with experimental data. In the following, the value of the attempt frequency will be chosen to remain in the range of those found in the literature ($\nu_0 = 9 \times 10^{13}$ Hz) and $\sigma_0 = 0.131$ GPa($\epsilon_0 = 0.1\%$) will be used to be as consistent as possible with experimental conditions. In the last part, we point out the effect of the diffusion barrier non-linearity on the Snoek peak.

4.1. Temperature and frequency

Fig. 4 represents the variation of internal friction[4] versus temperature for frequencies of 0.5, 1 and 2 Hz. As expected, internal friction exhibits a peak at room temperature (*i.e.* the so called Snoek peak). Moreover, it can be noticed that low frequencies shift the peak to lower temperatures (respectively high frequencies shift the peak to higher temperatures), as observed experimentally. However, frequency has no influence on internal friction maximum value. This can be easily established, if we superimpose the three curves on each other by a horizontal shift on the temperature scale, as shown in the inset of the Fig. 4. In the following, the frequency of 1 Hz was used as in many internal friction experiments on Fe–C system. In Fig. 4, simulated internal friction is compared with linear point defect theory (Eq. (3) with Δ fitted[5]): both approaches fit remarkably well, thus validating the coupled MD/KMC approach.

4.2. Carbon content

Fig. 5 shows the Snoek peak for the five different carbon concentrations (0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.5% and 1% atomic).

[3] Stage (v) is not necessarily performed at each KMC step. Indeed ϵ^{an} should be computed rather often to accurately describe anelastic deformation oscillations. However if performed at each KMC step ϵ^{an} calculation would lead to intractable computing times.

[4] Uncertainties inerrant to our approach have been estimated to be $\Delta Q^{-1} = 1.5$ [C(% at.)]. For the sake of clarity, corresponding error bars were reported only on Fig. 4.

[5] Comparison between experimental and modelled peak amplitude is detailed in Section 4.3.1.

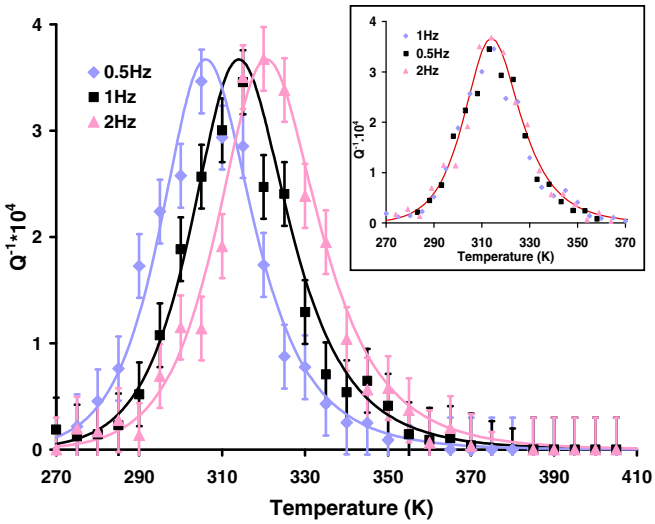


Fig. 4. Modelled Snoek peak for different frequency. Coupled MD/KMC simulated internal friction (points) is compared with linear point defect theory (lines-Eq. (3)): both approach fit remarkably well. The inset shows the three curves superimposed on each other after an horizontal shift of temperature.

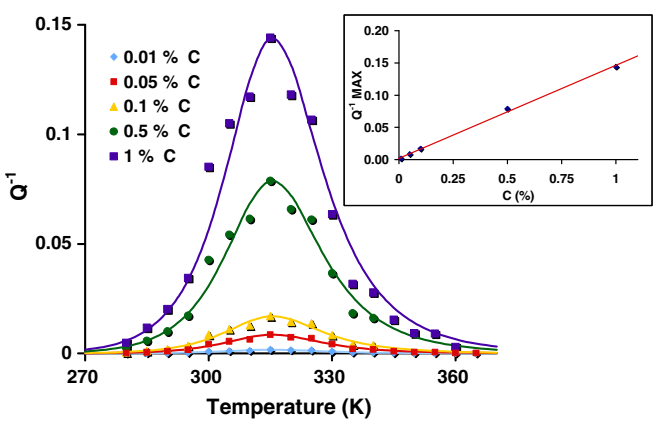


Fig. 5. Modelled Snoek peak in Fe–C for different carbon concentration. The inset show the evolution of the carbon concentration versus internal friction maximum value Q^{-1}_{Max}: internal friction depends linearly on carbon content.

The internal friction peak is localised at a temperature of 314 K for all carbon concentrations.

It can be noticed that internal friction values seem to be proportional to the carbon content, as observed experimentally. Indeed, the internal friction maximum Q^{-1}_{Max} is assumed to be directly proportional to the carbon content in solid solution [13], and follows the relation:

$$Q^{-1}_{\mathrm{Max}} = K \cdot [\mathrm{C}(\%\mathrm{at.})] \tag{18}$$

where K is a constant. The inset on Fig. 5 depicts the dependence of the maximum value of the internal friction with the carbon concentration. As experimentally, the internal friction maximum Q^{-1}_{Max} is proportional to the carbon content with a value of the constant $K = 0.15$ (% at.)$^{-1}$.

4.3. Experimental versus simulated Snoek peak

Internal friction experiments are generally performed on polycrystalline samples (torsion test), whereas our approach considers a tensile test on a monocrystalline sample (traction axis [100]). A relationship between $\Delta_{E_{100}}$ (relaxation strength for traction on monocrystal) and Δ_G (relaxation strength for torsion on polycrystal) is then needed.

4.3.1. From simulation (traction on monocrystal) to experiment (torsion on polycrystal)

In the frame of linear point defect theory, relaxation strength is given, depending on solicitation type [2]

$$\Delta_E = \frac{2}{9}\frac{C_0 v_0}{k_B T}(\lambda_1 - \lambda_2)^2 E(\Gamma)(1 - 3\Gamma) \tag{19}$$

$$\Delta_G = \frac{4}{3}\frac{C_0 v_0}{k_B T}(\lambda_1 - \lambda_2)^2 G(\Gamma)\Gamma \tag{20}$$

where C_0 is the concentration of carbon, v_0 the atomic volume, $(\lambda_1 - \lambda_2)$ the carbon induced tetragonal distortion, G the shear modulus, E the Young modulus and Γ the orientation parameter describing the misorientation between mechanical solicitation and basis axis of the cubic lattice.

In our work, the orientation parameter $\Gamma = 0$ because the traction axis is parallel to the [100] direction. Young's modulus in the [100] direction corresponding to our potential is $E_{100} = 131$ GPa, in agreement with experimental data [14]. For a polycrystal, the mean value of the orientation parameter is considered to be $\langle\Gamma\rangle = 0.2$ [15].

Correspondence between relaxations strength $\Delta_{E_{100}}$ (traction on monocrystal) and Δ_G (torsion on polycrystal) is then given by the ratio of Eqs. (19) and (20)

$$\frac{\Delta_G}{\Delta_{E_{100}}} = \frac{6G\langle\Gamma\rangle}{E_{100}} \approx 0.74 \tag{21}$$

To be compared to experimental values resulting from torsion on polycrystals, our results should then be multiplied by 0.74.

4.3.2. Results

Coupled MD/KMC simulation of a ferrite matrix with 20 at. ppm (particles per million) carbon in solid solution was performed to compare to Weller's experimental results [15].

It can be observed in Fig. 6 that both experiment and modelling have the peak position at the same temperature: 314 K. After subtraction of the experimental background (defects of the ferrite matrix, grain boundary, ...), the agreement is quite satisfactory in terms of shape and peak amplitude.

Moreover, the same agreement is observed for the constant K linking the carbon concentration to the internal friction maximum value Q^{-1}_{Max}. Our modified value $K = 0.15 \times 0.74 = 0.11$ is relatively close to the experimental value of Saitoh et al. [16] $K = 0.14$ (% at.)$^{-1}$.

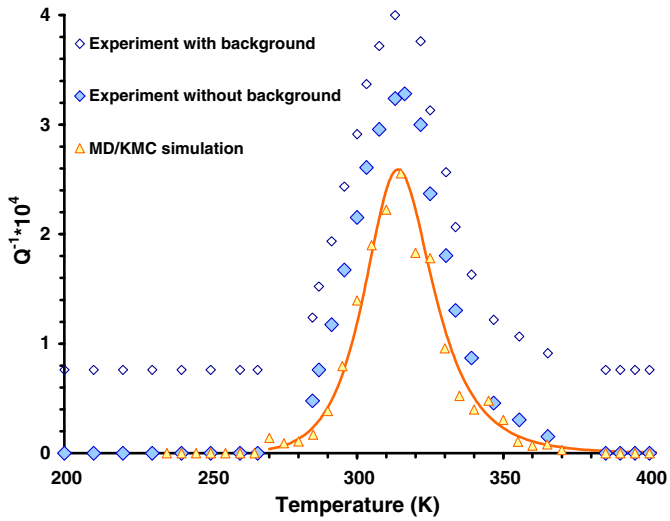


Fig. 6. Comparison between simulated and experimental (from [15]) Snoek peaks in Fe–C system with 20 at. ppm. Without any adjustable parameter, coupling KMC with MD gives a good description of the Snoek peak.

It is clear that our results underestimate internal friction by $\approx 25\%$. Nevertheless, this difference is not due to our coupled MD/KMC approach, but is certainly the consequence of our Fe–C potential, which underestimates the local elastic distortion $(\lambda_1 - \lambda_2)$. Indeed in a previous paper [6], we showed that this potential underestimates the expansion of the carbon induced tetragonal lattice distortion.

4.4. Non-linearity of diffusion barrier

To underline the influence of non-linearity on the Snoek peak shape, a coupled MD/KMC simulation with a high value of σ_0 (2.6 GPa, $\epsilon_0 \approx 2\%$) using non-linear stress dependence on diffusion barrier from Eq. (4), has been compared with linear point defect theory (Eq. (3)).

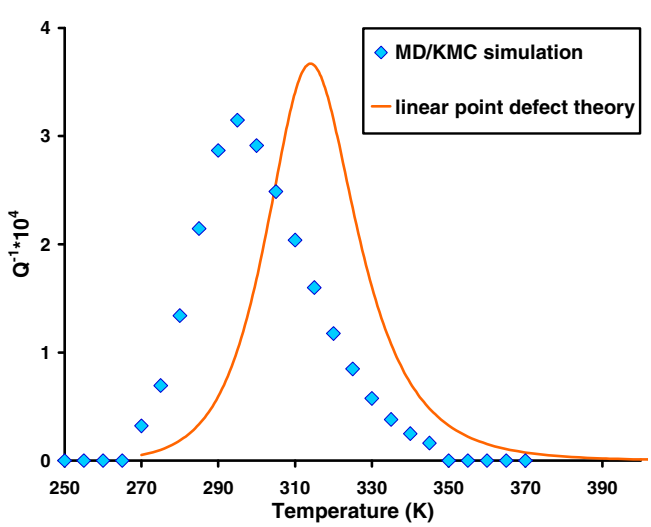


Fig. 7. Modelled Snoek peak with non-linear stress dependence on diffusion barrier (diamonds) for a value of $\sigma_0 = 2.6$ GPa ($\epsilon_0 \approx 2\%$) and linear point defect theory from Eq. (3) (line).

It could be noticed on Fig. 7 that the non-linearity of the diffusion barrier have a strong influence on the peak shape and amplitude for large stresses. Moreover, in the prospective case of carbon ↔ substitutional atom interactions, or carbon ↔ dislocation interactions (purpose of a forthcoming paper), where local stresses (or stains) are important, the influence of non-linearity is far from being negligible. The use of our coupled MD/KMC approach, validated in the linear case, is then fully justified.

5. Conclusion

This work proves that coupling molecular statics, molecular dynamics and kinetic Monte-Carlo is a useful method to model the Snoek peak. MS was used to predict the stress dependence of energy barriers. KMC was used to predict the evolution of carbon distribution in sites 1 or 2 for a cyclic applied stress. Then, MD was performed to evaluate the anelastic deformation for a given carbon distribution in sites 1 or 2.

Results obtained in terms of Snoek peak: (i) shape; (ii) position versus temperature and frequency; (iii) amplitude versus carbon content, are in good agreement with various data taken from the literature.

Once successfully compared with existing models and experiments in the linear domain, this technique could be straightforwardly applied to non-linear problems, such as interactions between substitutional elements (Mn, Cr, V,...) or dislocations and interstitial atoms (C, N). These interactions are indeed at the base of: (i) interstitial free (IF) steels specific properties; (ii) the understanding of precipitation first stages in steels. Although such interactions are well documented experimentally [16,13,17,18], they are not clearly understood. Coupling MD and KMC will be all the more powerful as a large effort is currently made to develop new interatomic potentials for metals and alloys [19–23].

References

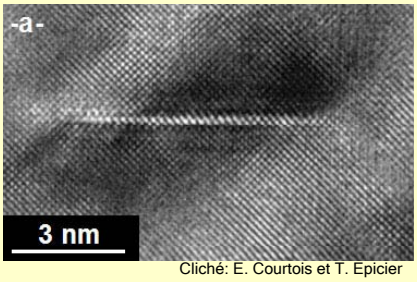
[1] J.L. Snoek, Physica 8 (7) (1941) 711–733.
[2] M. Weller, in: Mechanical spectroscopy Q^{-1}, Trans. Tech. Pub., 2001, p. 683.
[3] P. Debye, Polar Molecules, Chemical Catalog Co, New York, 1929, p. 172.
[4] Y. Wang, M. Gu, L. Sun, K.L. Ngai, Phys. Rev. B 50 (6) (1994) 3525–3531.
[5] H. Numakura, G. Yotsui, M. Koiwa, Acta Metall. Mater. 43 (2) (1995) 705–714.
[6] C.S. Becquart, J.M. Raulot, G. Benecteux, C. Domain, M. Perez, S. Garruchet, H. Nguyen, Comput. Mater. Sci. 40 (2007) 119–129.
[7] Q. Xu, H.L. Heinich, T. Yoshiie, J. Comp-Aided Mater. Des. 6 (1999) 215–223.
[8] M.J. Caturla, N. Soneda, E. Alonso, B.D. Wirth, T.D. Delarubia, J.M. Perlado, J. Nucl. Mater. 276 (2000) 13–21.
[9] G. Betz, W. Husinsky, Nucl. Instrum. Meth. B 193 (2002) 352–358.
[10] D. Kulikov, L. Malerba, M. Hou, Nucl. Instrum. Meth. B 228 (2005) 245–249.

[11] T.A. Abinandanan, F. Haider, G. Martin, Acta Mater. 46 (12) (1998) 4243–4255.
[12] LAMMPS, <http://lammps.sandia.gov/>.
[13] V. Massardier, E. Lepatezour, L. Soler, J. Merlin, Metall. Trans. A 36A (2005) 1745–1755.
[14] J. Adams, D.S. Agosta, R.G. Leisure, H. Ledbetter, J. Appl. Phys. 100 (2006) 113530.
[15] M. Weller, Mater. Sci. Eng. A 442 (1–2) (2006) 21–30.
[16] H. Saitoh, N. Yoshinaga, K. Ushioda, Acta Mater. 52 (2004) 1255–1261.
[17] Y. Saito, Mater. Sci. Eng. A A223 (1997) 134–145.
[18] H. Numakura, M. Koiwa, J. Phys. IV 6 (C8) (1996) 97–106.
[19] V. Sorkin, E. Polturak, J. Adler, Phys. Rev. B 68 (2003) 174102.
[20] G.J. Ackland, M.I. Mendelev, D.J. Srolovitz, S. Han, A.V. Barashev, J. Phys.: Condens. Mat. 16 (2004) S2629–s2642.
[21] C. Domain, C.S. Becquart, J. Foct, Phys. Rev. B 69 (2004) 144112.
[22] A. Caro, D.A. Crowson, M. Caro, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 075702.
[23] R.F. Zhang, Y. Kong, B.X. Liu, Phys. Rev. B 71 (2005) 214102.

Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches
Université de Lyon - INSA de Lyon - MATEIS

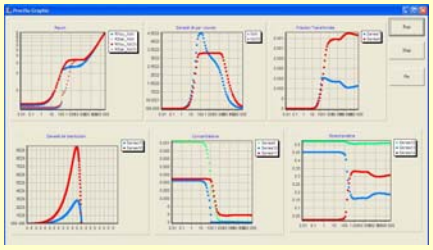
Approche Multi-Échelle de la Précipitation

Michel Perez

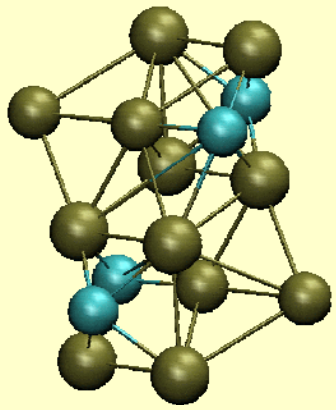


Cliché: E. Courtois et T. Epicier

Plaquette monoatomique de carbure de niobium (microscopie électronique haute résolution)



PreciSo: logiciel de simulation de la précipitation



Maille cristallographique de cémentite stabilisée avec un potentiel d'interaction FeC (dynamique moléculaire)

Résumé:

La précipitation de phases durcissantes dans les alliages métalliques est une préoccupation industrielle et scientifique majeure. En effet, l'ajout de quelques éléments d'alliages, même en faible quantité, peut changer radicalement les propriétés d'usage de bon nombre de matériaux métalliques.

Or, les premiers instants de la précipitation sont, à l'heure actuelle, mal connus. Quels sont les paramètres qui régissent la morphologie des précipités ? Pourquoi certains précipités germent-ils sur les dislocations ? Pourquoi la chimie des précipités est-elle parfois différente de celle du même matériau massif ?

L'ambition de ce mémoire n'est pas de trouver des réponses à toutes ces questions, mais de proposer une approche qui combine les outils expérimentaux locaux (microscopies) et globaux (pouvoir thermo-électrique, diffusion des rayons X,..) à des techniques de modélisation allant de l'échelle atomique (dynamique moléculaire, Monte-Carlo cinétique) à l'échelle mésoscopique (théorie « classique » de la germination, thermodynamique).

Dans ce mémoire, un point est fait sur les travaux que j'ai réalisés dans ce domaine au laboratoire MATEIS et sur les collaborations qu'ils ont impliquées.

Une large place est faite aux perspectives dégagées par ces quelques années de recherche et d'enseignement effectuées à l'INSA de Lyon.

Mots clés: Précipitation - Microscopie - Modélisation - Dynamique Moléculaire - Thermodynamique - Monte-Carlo cinétique