



HAL
open science

Modélisation par champ de phase de la cinétique de précipitation dans les alliages Ni-Al, Al-Sc et Al-Zr-Sc

Julien Boisse

► **To cite this version:**

Julien Boisse. Modélisation par champ de phase de la cinétique de précipitation dans les alliages Ni-Al, Al-Sc et Al-Zr-Sc. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen, 2008. Français. NNT: . tel-00649319

HAL Id: tel-00649319

<https://theses.hal.science/tel-00649319>

Submitted on 7 Dec 2011

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.

UNIVERSITÉ DE ROUEN

U.F.R. des Sciences et Techniques

École doctorale « SPMII »

THÈSE

Discipline : *Physique*

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

présentée par

Julien BOISSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE ROUEN

**Modélisation par champ de phase de la cinétique de
précipitation dans les alliages Ni-Al, Al-Sc et Al-Zr-Sc**

soutenue le 29 septembre 2008 devant le jury composé de

P. GALENKO	Rapporteur
A. LEGRIS	Rapporteur
T. EPICIER	Examineur
Y. LE BOUAR	Examineur
D. BLAVETTE	Directeur de thèse
N. LECOQ	Codirecteur de thèse
H. ZAPOLSKY	Codirecteur de thèse

Groupe de Physique des Matériaux, UMR CNRS 6634
Université de Rouen

UNIVERSITÉ DE ROUEN

U.F.R. des Sciences et Techniques

École doctorale « SPMII »

THÈSE

Discipline : *Physique*

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

présentée par

Julien BOISSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE ROUEN

**Modélisation par champ de phase de la cinétique de
précipitation dans les alliages Ni-Al, Al-Sc et Al-Zr-Sc**

soutenue le 29 septembre 2008 devant le jury composé de

P. GALENKO	Rapporteur
A. LEGRIS	Rapporteur
T. EPICIER	Examineur
Y. LE BOUAR	Examineur
D. BLAVETTE	Directeur de thèse
N. LECOQ	Codirecteur de thèse
H. ZAPOLSKY	Codirecteur de thèse

Groupe de Physique des Matériaux, UMR CNRS 6634
Université de Rouen

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES ANNEXES	xi
REMERCIEMENTS	xiii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : RAPPEL SUR LA THÉORIE DE LA CROISSANCE ET DE LA COALESCENCE	5
1.1 Le stade de croissance	5
1.2 La coalescence	7
1.2.1 Coalescence dans les systèmes ternaires	12
1.2.2 Influence de la fraction volumique sur la coalescence	13
1.2.3 Influence des interactions élastiques sur la coalescence	14
CHAPITRE 2 : FORMALISME DU CHAMP DE PHASE	17
2.1 Les équations cinétiques du champ de phase	18
2.2 Énergie libre d'un système hétérogène	20
2.2.1 Énergie libre chimique	20
2.2.2 L'énergie élastique	25
2.3 Le champ de phase appliqué aux transitions $FCC - L1_2$	29
2.3.1 Description des structures FCC et $L1_2$	29
2.3.2 Énergie libre d'un système biphasé $FCC - L1_2$	32
2.3.3 Énergie élastique d'un système biphasé $FCC - L1_2$	38
2.3.4 Les équations cinétiques pour le système biphasé $FCC - L1_2$	39
CHAPITRE 3 : CINÉTIQUE DE COALESCENCE DANS LES ALLIAGES Ni-Al "INVERSES"	43
3.1 Présentation générale des alliages Ni-Al	43

3.1.1	Études expérimentales sur les alliages Ni-Al	43
3.1.2	L'alliage Ni-Al "inverse"	52
3.2	Simulation en champ de phase de l'évolution microstructurale dans les alliages Ni-Al "inverses"	55
3.2.1	Paramétrage des simulations numériques	55
3.2.2	Résultats des simulations	58
3.2.3	Morphologie de la microstructure	59
3.2.4	Étude statistique et comparaison avec les résultats expérimentaux	63
3.2.5	Étude de formes des précipités	67
3.3	Conclusion	71
CHAPITRE 4 : CROISSANCE ET COALESCENCE DANS LES AL-		
LIAGES Al-Sc		75
4.1	Généralités sur les alliages Al-Sc	75
4.1.1	Coalescence dans les alliages Al-Sc	78
4.1.2	Morphologies des précipités Al ₃ Sc	81
4.2	Simulations en champ de phase des alliages Al-Sc	84
4.2.1	Choix des paramètres du modèle de champ de phase pour le système Al-Sc	84
4.2.2	Cinétique de coalescence dans les alliages Al-Sc	87
4.2.3	Utilisation d'une mobilité chimique dépendante de la concentration	102
4.2.4	Étude de la croissance dans les alliages Al-Sc	107
4.3	Conclusion	129
CHAPITRE 5 : COALESCENCE DES PRÉCIPITÉS Al₃(Zr_xSc_{1-x}) DANS		
LES ALLIAGES TERNAIRES Al-Zr-Sc		133
5.1	Présentation des alliages Al-Zr-Sc	133
5.1.1	Thermodynamique du système Al-Zr-Sc	133
5.1.2	Morphologie des précipités Al ₃ (Zr _x Sc _{1-x})	137

5.2	Simulations par champ de phase de la coalescence dans les alliages Al-Zr-Sc	151
5.2.1	Résultats des simulations	154
5.2.2	Prise en compte de mobilités chimiques variables	164
5.3	Conclusion	174
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	179
	BIBLIOGRAPHIE	187

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Résolution des équations de champ de phase par une méthode semi-implicite dans l'espace de Fourier	xv
Annexe II :	Prise en compte d'une mobilité chimique variable dans un algorithme de champ de phase	xxii

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à Héléna Zapolsky, Nicolas Lecoq et Renaud Patte. J'ai vraiment appr eci e et je n'oublierai jamais leur dévouement, leur confiance et leur sympathie qu'ils m'ont t emoign es au cours de ces trois années de thèse. Je remercie Héléna Zapolsky dont l'aide précieuse m'a été indispensable sur le plan scientifique. Son optimisme communicatif me manquera sûrement. Merci   Nicolas Lecoq pour son expérience en analyse numérique, pour son appétit du travail et sa bonne humeur. Merci également à Renaud Patte pour son entrain naturel, son efficacité, et pour son aide technique et informatique qui m'a été indispensable dès le début de cette thèse.

Merci   Didier Blavette, professeur à l'université de Rouen et directeur du Groupe de physique des matériaux, d'avoir accept e de diriger cette thèse. Je le remercie pour m'avoir communiqu e une partie de sa culture en science des matériaux et pour avoir toujours été disponible lorsque j'en avais besoin.

Je tiens à exprimer également mes remerciements aux autres membres du jury qui ont accept e d'évaluer mon travail de thèse. Merci   Messieurs les professeurs Peter Galenko et Alexandre Legris d'avoir accept e d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie aussi Yann Le Bouar de faire partie de mon jury. Merci   Thierry Epicier, professeur à l'Insa de Lyon, de m'avoir fourni les derniers résultats expérimentaux dont j'avais besoin pour finaliser cette thèse, et pour avoir accept e de faire partie du jury.

Je tiens à remercier l'ensemble du laboratoire pour leur accueil et plus particulièrement les membres de l'équipe ER3M dont j'ai fait partie durant ces trois années.

Je remercie aussi l'équipe du CRIHAN qui m'a donn e des ressources informatiques fiables pour toutes les simulations que j'ai voulu effectuer.

Je tiens enfin à remercier les amis thésards ou non qui m'ont aidé au cours de ces trois ans de thèse. Merci à Stéphane pour son attention et de m'avoir supporté depuis le début comme voisin de bureau. Merci à Sophie pour son sourire permanent, à Cuimin pour sa bonne humeur, à Peter pour ses bons petits plats et à Johann pour son côté anti-stress. Je n'oublie pas non plus tous ceux que je n'ai pas cité ici et qui se reconnaîtront.

Finalement, j'adresse un grand merci à toute ma famille en particulier à mon frère, à mon père et ma mère, et merci à Thuy qui a toujours été présente lorsque j'en avais besoin.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans cette étude, nous nous intéressons aux alliages présentant de la mise en ordre chimique ainsi que de la séparation de phase. La cinétique de précipitation de tels alliages présente un intérêt à la fois technologique et fondamental. Citons l'exemple des super-alliages à base nickel largement utilisés dans l'industrie aérospatiale, ou encore, les alliages légers à base d'aluminium et d'éléments de transitions. Ces alliages présentent d'excellentes propriétés mécaniques par la présence de précipités ordonnés distribués au sein du matériau. Il est demandé à de tels matériaux d'être capable de supporter de fortes contraintes mécaniques et des gammes de température très larges sans présenter ni déformation ni rupture, mais aussi de garder ces propriétés le plus longtemps possible. La compréhension des transformations de phases est alors essentielle au plan fondamental pour l'optimisation des propriétés de ces alliages dits à durcissement structural.

Les alliages intermétalliques à durcissement structural sont, en général, des alliages multiphasés qui ont, initialement, une structure homogène désordonnée à haute température et que l'on trempe par la suite pour enfin les faire vieillir à température constante dans le domaine multiphasé. On obtient alors une séparation de phase où des précipités ordonnés vont se former dans la matrice désordonnée. Cette précipitation passe par une étape de germination, ensuite vient la croissance des précipités et enfin la coalescence. Dans ce mémoire nous nous intéresserons plus particulièrement au stade de coalescence des précipités. La coalescence s'observe quand la fraction volumique des précipités de phase ordonnée est la fraction volumique d'équilibre. Le système va alors diminuer son énergie d'interface, ce qui se traduit par une augmentation de taille des plus gros précipités au dépend des plus petits. Les propriétés mécaniques des alliages à durcissement structural sont reliés à la taille des précipités, qui freinent le déplacement des défauts, comme les dislocations qui contribuent à la déformation plastique des matériaux.

L'objectif de cette étude est de caractériser la cinétique de coalescence dans les alliages $Ni - Al$, $Al - Sc$, et $Al - Sc - Zr$ par des simulations numériques. Ces alliages présentent des transformations de phase isostructurales, c'est à dire où les précipités et la matrice ont le même réseau cristallin. Tous trois possèdent un domaine biphasé, où une phase de structure cubique face centrée (FCC) désordonnée coexiste avec une phase ordonnée de type $L1_2$. Pour ces trois alliages, il subsiste un défaut d'ajustement cristallin assez significatif entre les deux phases qui est à l'origine d'une énergie élastique qui, au cours de la cinétique, entre en compétition avec l'énergie interfaciale et l'énergie chimique. L'évolution des précipités dans ces alliages est alors pilotée par la minimisation de la somme de ces trois énergies. Les interactions élastiques présentes dans ces alliages sont anisotropes et à longue portée. Elle induisent une corrélation entre les précipités et une modification de leur forme durant leur grossissement. Pour simuler la coalescence dans ces alliages nous avons utilisé le modèle du champ de phase. Le modèle du champ de phase a émergé récemment comme un outil performant pour étudier les problèmes de précipitation. Son principe est de décrire l'état local de la matière à l'aide d'un ou plusieurs champs de phase, qui peuvent souvent être assimilés à des paramètres d'ordre.

La cinétique de coalescence des particules ordonnées de phase γ' de composition Ni_3Al dans les alliages $Ni - Al$ a été l'objet de plusieurs études expérimentales et par simulation. Il a été remarqué dans certains alliages $Ni - Al$, que nous appellerons par la suite les alliages $Ni - Al$ "inverses", que des précipités désordonnés de phase γ apparaissent dans les plus gros précipités de phase γ' . Peu d'études expérimentales portent sur l'étude de ce type de précipitation. Ma et Ardell [1] furent les premiers à s'intéresser à la cinétique de coalescence des particules désordonnées de phase γ dans une matrice ordonnée de phase γ' dans le système $Ni - Al$. Ils mirent en évidence par des résultats obtenus en MET, que la cinétique et la morphologie de précipités désordonnés durant la coalescence, sont différentes relativement au cas des précipités ordonnés des alliages dits $Ni - Al$ "directs".

En ce qui concerne les alliages à base d'aluminium, il a été montré que l'addition d'éléments de transition, comme le scandium ou le zirconium à l'aluminium conduit à la formation de petits précipités ordonnés de phase $L1_2$. Ces précipités, distribués en grande densité, ont un pouvoir antirecristallisant. Il a été montré que la recristallisation est d'autant plus faible que la densité de précipités est importante. Le cas des alliages $Al - Sc$ cohérents présentant une faible sursaturation en scandium fut souvent étudié pour leur comportement proche des prédictions théoriques lors du stade de coalescence. Lors de leur grossissement, il a été observé que les précipités prennent le plus souvent une forme cubique due à la présence de l'énergie élastique. Cependant, certaines études montrent que les précipités peuvent prendre une morphologie non conventionnelle durant leur grossissement. Marquis *et al.* [2] ont montré certains précipités isolés qui grossissaient en forme de "papillon" durant le stade de croissance.

Les résultats expérimentaux portant sur les alliages $Al - Sc - Zr$ montrent que la présence de zirconium en plus du scandium dans l'aluminium améliore les propriétés mécaniques du matériau par rapport aux alliages $Al - Sc$. La cinétique de coalescence des précipités dans cet alliage ternaire se montre plus lente en comparaison des alliages $Al - Sc$. Les images MET et de sonde atomique tomographique montrent que les précipités ont bien une structure $L1_2$ mais ont une composition $Al_3(Sc, Zr)$ hétérogène. Ils présentent alors un coeur riche en scandium et une coquille riche en zirconium. La cinétique de coalescence plus lente dans ces alliages s'explique en partie par la diffusion beaucoup plus lente du zirconium que le scandium dans l'aluminium.

Le plan de ce mémoire est le suivant :

Dans un premier chapitre nous ferons un bref rappel de la théorie de la coalescence de Lifshitz, Slyosov et Wagner (LSW). Nous donnerons alors un bref résumé de l'influence de la fraction volumique et des effets élastiques reportés de la littérature.

Le second chapitre est consacré au modèle du champ de phase basé sur l'équation

de Cahn-Hilliard et l'équation de Ginzburg-Landau. Nous détaillerons l'énergie libre chimique et la description des interfaces dans un tel modèle et nous donnerons les principaux axes de la théorie de l'énergie élastique de Khatchaturyan [3]. Enfin, nous détaillerons le modèle du champ de phase appliqué aux transitions de type $FCC - L1_2$.

Le troisième chapitre portera sur l'étude de la coalescence dans l'alliage $Ni - Al$ inverse. Nous étudierons l'évolution de la morphologie des précipités et nous comparerons les résultats statistiques avec les résultats obtenus par Ma et Ardell [1] ainsi qu'avec la théorie classique de la coalescence LSW.

Dans le quatrième chapitre nous étudierons, dans un premier temps, la coalescence dans les alliages $Al - Sc$. Nous la comparerons alors aux résultats expérimentaux et à la théorie LSW. Ensuite, nous ferons une étude de la forme d'un précipité isolé au cours du stade de croissance dans l'alliage $Al - Sc$.

Dans le cinquième et dernier chapitre nous étudierons la morphologie et le comportement des précipités $Al_3(Sc, Zr)$ dans les alliages $Al - Sc - Zr$. Notamment nous caractériserons l'évolution de la structure hétérogène des précipités lors de la coalescence.

Enfin, nous finirons par donner les conclusions générales et les perspectives de cette étude.

CHAPITRE 1

RAPPEL SUR LA THÉORIE DE LA CROISSANCE ET DE LA COALESCENCE

A basse température, un alliage homogène présentant une sursaturation en un élément soluté donné se trouve généralement à l'état métastable. Des zones de forte concentration appelées germes vont apparaître au gré des fluctuations thermiques. Au-delà d'une certaine taille critique de ces germes, le système entre dans une phase de croissance. Les particules ou précipités issus du processus de germination vont alors grossir en consommant dans la matrice l'élément soluté en sursaturation. La concentration en élément soluté dans la matrice va alors baisser et les précipités vont grossir jusqu'à ce que la matrice présente la concentration d'équilibre. A partir de ce stade, le système va commencer à diminuer l'énergie d'interface entre les précipités et la matrice. Les plus petits précipités vont se dissoudre dans la matrice au profit des plus gros qui vont croître en taille, il s'agit du stade de coalescence. Dans cette partie nous allons détailler la théorie de la croissance et de la coalescence.

1.1 Le stade de croissance

D'un point de vue microscopique, la croissance d'un précipité correspond à un transfert d'atomes à travers une interface qui sépare deux phases. Le processus de diffusion des atomes à travers cette interface donnant lieu au déplacement de celle-ci contrôle alors la cinétique de précipitation. L'élément soluté en sursaturation dans la matrice se déplace vers l'interface du précipité. La matrice s'en trouve alors appauvrie comme illustré en figure 1.1. La zone d'appauvrissement de concentration C autour des précipités en stade de croissance est appelée zone de déplétion. Il est généralement admis qu'il y a équilibre thermodynamique local dans cette zone de déplétion. Le flux d'atomes sortant du

précipité est alors donné par la première loi de Fick :

$$\vec{J} = -D \cdot \left(\frac{dC(r)}{dr} \right) \cdot \vec{u}_r \quad (1.1)$$

où $C(r)$ est la concentration en fonction de la variable radiale r , \vec{u}_r est le vecteur radial unitaire, et D est le coefficient de diffusion de l'élément en sursaturation dans la matrice, qui est considéré, dans ce paragraphe, comme indépendant de la concentration.

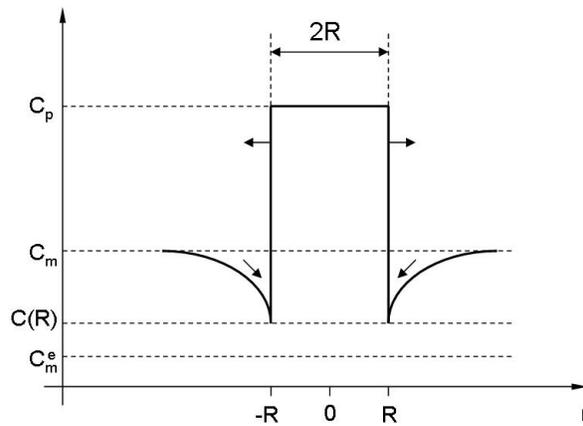


Figure 1.1 – Profil de concentration schématisé d'un précipité de rayon R et de concentration C_p . $C(R)$ est la concentration autour du précipité. La matrice a une concentration C_m qui est égale à C_m^e à l'équilibre.

En effectuant un bilan de matière à travers la surface du précipité, nous obtenons alors la variation infinitésimale de volume suivante :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right) = -\vec{J} \cdot \vec{u}_r \cdot 4\pi R^2 \Leftrightarrow 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = 4\pi R^2 D \left(\frac{dC(r)}{dr} \right) \quad (1.2)$$

Le taux de croissance du précipité s'écrit alors :

$$\frac{dR}{dt} = D \left(\frac{dC(r)}{dr} \right) \quad (1.3)$$

Pour obtenir la variation du rayon R en fonction du temps, il est nécessaire de résoudre la deuxième loi Fick pour le champ de concentration $C(r)$ entre les bornes R et $+\infty$. Pour une sursaturation dans la matrice $C_m - C_m^e$ très faible, où C_m et C_m^e représentent

la concentration en soluté dans la matrice et dans la matrice à l'équilibre respectivement, nous ferons l'approximation que la concentration $C(r)$ est indépendante du temps t . Ainsi, en supposant un état quasi-stationnaire, on montre que le gradient de concentration au voisinage de la surface du précipité est égal à $(C_m - C(R))(C_p - C(R))$ [4]. D'où :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{C_m - C(R)}{C_p - C(R)} \times \frac{D}{R} \quad (1.4)$$

Pour simplifier cette expression, la concentration de la matrice C_m peut être considérée comme égale à la concentration initiale C_0 , et la concentration dans la zone de déplétion égale à sa valeur pour un temps très long, c'est à dire la concentration de la matrice à la fin du stade de croissance des précipités, ce qui correspond à la concentration C_m^e d'une phase à l'équilibre. L'intégration de l'équation (1.4) donne alors :

$$R(t) = \left(2 \cdot \frac{C_0 - C_m^e}{C_p - C_m^e} \right)^{1/2} (Dt)^{1/2} \quad (1.5)$$

En considérant les nombreuses hypothèses simplificatrices utilisées ici, cette loi ne permet pas une description réaliste de la croissance en général. En réalité, les précipités issus de la germination ne sont pas tous de la même taille et ne sont pas obligatoirement de forme sphérique suivant les systèmes considérés. Dans les stades avancés de la croissance, lorsque la concentration de la matrice se rapproche de sa valeur d'équilibre C_m^e , la description du processus d'évolution du système par la loi de croissance parabolique des précipités n'est plus valable. Durant la précipitation, une diminution de la densité de précipités au cours du temps est observée, avec, en parallèle, une augmentation de leur taille moyenne, ce processus étant appelé coalescence.

1.2 La coalescence

Suivant les alliages étudiés, le régime de coalescence est souvent superposé avec le régime de croissance. Cependant, la coalescence devient le processus de diffusion dominant dans les stades avancés de la précipitation. D'une manière générale, pour

une même fraction volumique de précipité, un alliage présentant beaucoup de petites particules possède plus d'interfaces qu'un alliage présentant moins de particules mais de plus grosses tailles. De ce point de vue, la coalescence est un processus qui conduit à la diminution de l'énergie totale d'un système par la diminution des énergies d'interface.

Afin d'étendre la théorie précédente à l'étude de la coalescence, il est nécessaire de prendre en compte la variation de la concentration $C(R)$ autour de la particule de rayon R en fonction du temps. Pour commencer, l'étude de l'équation de Gibbs-Thomson, ci-dessous, montre que la concentration $C(R)$ en élément de sursaturation autour d'une particule dépend de la courbure locale de l'interface considérée :

$$C(R) = C_m^e \times \exp\left(\frac{2\sigma V_p}{R \times k_B T}\right) \quad (1.6)$$

où V_p est le volume atomique à l'intérieur de la particule et σ l'énergie d'interface entre la particule et la matrice à la concentration d'équilibre C_m^e . k_B et T sont la constante de Boltzman et la température (en degrés Kelvin). On remarque que la solubilité C près des petits précipités est supérieure à celle près des grands précipités. L'insertion de l'expression (1.6) de la solubilité $C(R)$ dans la relation (1.4) montre que la vitesse de croissance dR/dt d'une particule dans une matrice de concentration C_m dépend de sa taille. La résolution de l'équation $C = C_m$ nous donne un rayon critique R^* pour lequel la croissance d'une particule est nulle. Les grandes particules de rayon $R > R^*$ pour lesquelles $C < C_m$ grossissent (la croissance est d'autant plus rapide que C est petit), les petites particules de rayon $R < R^*$ pour lesquelles $C > C_m$ se dissolvent. Lors d'un régime de coalescence, lorsque deux particules sont proches, la plus petite particule se dissout pour alimenter la plus grande qui grossit. Ce phénomène est appelé "mûrissement d'Oswald".

1.2.0.1 La théorie LSW (Lifshitz, Slyosov, Wagner)

Le processus de coalescence met en jeu des processus de diffusion complexes suivant le système étudié. Une approche simplifiée a été proposée par Lifshitz, Slyosov [5] et Wagner [6], plus connue sous le nom de théorie classique de coalescence ou

théorie LSW. Pour établir les équations de la théorie LSW, deux hypothèses majeures sont nécessaires :

- les précipités sont considérés comme sphériques. Cette forme présente un rapport surface sur volume minimum.
- la densité de précipité est considérée comme très faible. Ce qui revient à dire que les précipités sont infiniment éloignés les uns des autres. Chaque précipité peut être considéré comme seul et n'interagit qu'avec la matrice.

Ces deux hypothèses impliquent que la théorie LSW n'est valable que pour les faibles fractions volumiques de précipités. D'autre part, cette théorie suppose que l'on est dans un régime de coalescence pure, ce qui implique que la fraction volumique de précipités est constante au cours du temps.

Introduisons la distribution de taille de précipités $f(R,t)$ à l'instant t . Cette distribution doit satisfaire à l'équation de conservation de la matière ainsi qu'à l'équation de continuité sous les formes suivantes :

$$\bar{C} = C_m + (C_p - C_m) \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty R^3 f(R,t) dR \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial f(R,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} [f(R,t) \cdot dR_t] = 0 \quad (1.8)$$

où \bar{C} représente la concentration moyenne en soluté de l'alliage, et $dR_t = dR/dt$ est le taux de croissance des précipités de rayon R . Les précipités sont considérés comme ayant une taille suffisante pour permettre l'utilisation de la forme linéarisée de l'équation de Gibbs-Thomson. Soit, si $\frac{2\sigma V_p}{R \times k_B T} \ll 1$ alors :

$$C(R) \cong C_m^e \left[1 + \frac{2\sigma V_p}{R \times k_B T} \right] \quad (1.9)$$

En substituant $C(R)$ dans l'équation (1.4), et en prenant la différence de solubilité entre les précipités et la matrice égale à $(C_p - C_m^e)$, l'équation de continuité prend alors la forme suivante :

$$\frac{\partial f(R,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left[f(R,t) \left\{ C_m - C_m^e \left(1 + \frac{2\sigma V_p}{Rk_B T} \right) \right\} \times \frac{D}{(C_p - C_m^e)R} \right] = 0 \quad (1.10)$$

La combinaison des équations (1.7) et (1.10) donne une équation intégral-différentielle dont la solution asymptotique a été déterminée par Lifshitz, Slyosov et Wagner. Les résultats sont les suivants :

1. La loi de croissance du rayon moyen (qui est considéré égal au rayon critique R^*) en fonction du temps est donnée par :

$$\langle R(t) \rangle^3 = \langle R_0 \rangle^3 + k.t \quad (1.11)$$

où $\langle R(t) \rangle = \frac{\int_0^\infty R.f(R,t)dR}{\int_0^\infty f(R,t)dR}$, $\langle R_0 \rangle$ est le rayon moyen des précipités au début de la coalescence, et k est le taux de coalescence :

$$k = \frac{8}{9} \frac{D\sigma C_m^e V_p}{(C_p - C_m^e)k_B T} \quad (1.12)$$

Durant la coalescence, l'évolution du rayon moyen suit donc une loi dite en $t^{1/3}$. Le degré de sursaturation $C_m - C_m^e$ de la matrice décroît en $t^{-1/3}$ et la densité de précipités N (nombre de précipités par unité de volume) décroît en t^{-1} :

$$N^{-1} - N_0^{-1} = \frac{4\pi}{3} \times k \times t \quad (1.13)$$

où N_0 est la densité de précipités au début de la coalescence. Le taux de coalescence k dépend d'un certain nombre de paramètres. Il est en particulier proportionnel au coefficient de diffusion et à l'énergie d'interface. Par contre, il est indépendant de la fraction volumique.

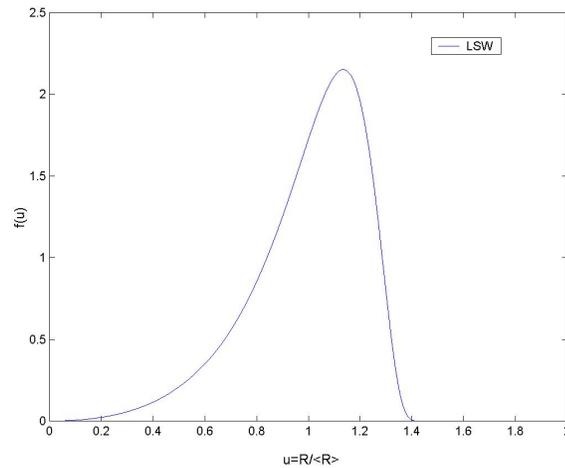


Figure 1.2 – Fonction de distribution en taille normée de la théorie LSW.

2. La distribution en taille des précipités prend la forme suivante :

$$f(R,t) = \begin{cases} \frac{A}{\left(1 + \frac{t}{\tau_{D'}}\right)^{4/3}} u^2 h(u) & \text{si } u = \frac{R}{\langle R \rangle} < \frac{3}{2} \\ 0 & \text{si } u \geq \frac{3}{2} \end{cases} \quad (1.14)$$

où A est une constante et $\tau_{D'}$ est une constante homogène à un temps,

$$\tau_{D'} = \frac{9k_B T \langle R_0 \rangle^3}{8DV_p \sigma C_m^e} \quad (1.15)$$

$h(u)$ est donné par

$$h(u) = \left(\frac{3}{3+u}\right)^{7/3} \left(\frac{3}{3-2u}\right)^{11/3} \exp\left(\frac{-2u}{3-2u}\right) \quad (1.16)$$

Un résultat important de la théorie LSW est que la distribution des rayons normés par le rayon moyen est auto-similaire, ce qui signifie que la distribution en taille (non normée) évolue d'une façon homothétique. La figure 1.2 montre l'allure de la fonction de distribution en taille normée par le rayon moyen. Son écart-type est égal à 0,215 ; les rayons sont globalement bien regroupés autour du rayon moyen $\langle R \rangle$. Elle montre également

un étalement vers les petits rayons.

1.2.1 Coalescence dans les systèmes ternaires

La théorie de la coalescence dans le cas des alliages ternaires a été très peu développée. Kuehmann et Voorhees [7] ont proposé une modification de la théorie LSW pour le cas des alliages ternaires présentant deux espèces solutés avec deux vitesses de diffusions différentes. Ils redémontrent la cinétique de coalescence en considérant la présence d'une espèce soluté supplémentaire dans l'équation de Gibbs-Thomson et en prenant les mêmes hypothèses simplificatrices que pour la théorie LSW : la sursaturation des deux espèces de soluté est très faible et la densité de précipités est considérée comme nulle. La loi d'évolution du rayon des précipités est alors une loi cubique en fonction du temps comme pour la théorie LSW. Cependant la vitesse k de coalescence des particules est différente par rapport au cas d'un alliage binaire. Dans l'étude de Kuehmann et Voorhees [7], des particules de phase β se trouvent en stade de coalescence dans une phase mère α . Il est considéré alors un solvant de concentration C_1 , et deux espèces soluté 2 et 3 de concentrations C_2 et C_3 et de coefficients de diffusion respectifs D_2 et D_3 . Dans ce cas, la vitesse de coalescence des particules de phase β dans une matrice de phase α s'écrit :

$$k = \frac{8\sigma V^\beta}{9k_B T \left(\frac{C_2^\alpha (1-k_2)^2}{D_2} + \frac{C_3^\alpha (1-k_3)^2}{D_3} \right)} \quad (1.17)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, V^β est le volume atomique des solutés dans la phase β , σ est l'énergie interfaciale entre les deux phases, k_i est un coefficient de partition pour la $i^{\text{ème}}$ espèce défini comme C_i^β / C_i^α , et C_i^α et C_i^β sont les concentrations des espèces i à l'équilibre thermodynamique dans chacune des deux phases. Dans cette étude, la concentration en solutés dans les précipités est considérée comme homogène. Cette expression nous montre que la présence d'une deuxième espèce soluté par rapport à un alliage binaire fait que l'expression de la vitesse de coalescence dépend des concentrations à l'équilibre et du rapport des diffusivités des deux solutés. Nous pouvons noter,

également, que la cinétique de coalescence est gouvernée par l'élément soluté le plus lent.

1.2.2 Influence de la fraction volumique sur la coalescence

Comme nous l'avons vu précédemment, la théorie LSW ne s'applique qu'à des fractions volumiques très faibles, proches de zéro. Cependant, de nombreux travaux ont été accomplis pour étendre la théorie LSW au cas plus réaliste d'une fraction volumique de précipités non nulle. La forme de la distribution de taille $f(R,t)$, son auto-similarité, et la vitesse de coalescence k furent décrites en fonction de la fraction volumique des précipités. Ainsi les théories MLSW, BW, LSEM ... [8, 9, 10] furent proposées. Celles-ci prennent en compte la géométrie de diffusion et donc le gradient de concentration autour d'une particule de taille finie, les interactions entre précipités et les phénomènes de coagulation. Les moyennes statistiques employées dans ces méthodes montrent que la loi cinétique en $\langle R \rangle^3 - \langle R \rangle_0^3 = kt$ reste vérifiée mais ces modèles prédisent que la vitesse de coalescence k augmente et que la distribution de taille de précipités s'abaisse et s'élargit avec l'augmentation de la fraction volumique de précipités. Cependant, du fait que ces améliorations soient dérivées de la théorie LSW elle-même, elles ne restent valables qu'à des fractions volumiques relativement faibles ($\approx 10 - 20\%$). En effet, ces derniers modèles considèrent qu'il existe un rayon critique de précipité R^* au dessus duquel les particules grossissent et au dessous duquel les particules se dissolvent avec une vitesse proportionnelle à leur taille (équation 1.4). En réalité, en particulier pour les fractions volumiques de précipité non nulles, la vitesse de croissance d'une particule dépend de son environnement local. Ce fait fut pris en compte dans les multiples modèles dits de mécanique statistique qui firent leur apparition plus récemment tels que les modèles TK, KE, MR ... [11, 12, 13]. La figure 1.3 illustre l'effet de la fraction volumique sur la fonction de distribution de taille des particules pour plusieurs fractions volumiques (d'après Voorhees et Glicksman [14, 15]).

Nous pouvons remarquer que l'effet de la fraction volumique est clairement visible : le maximum du pic décroît avec l'augmentation de la fraction volumique et la partie droite de la distribution s'élargit.

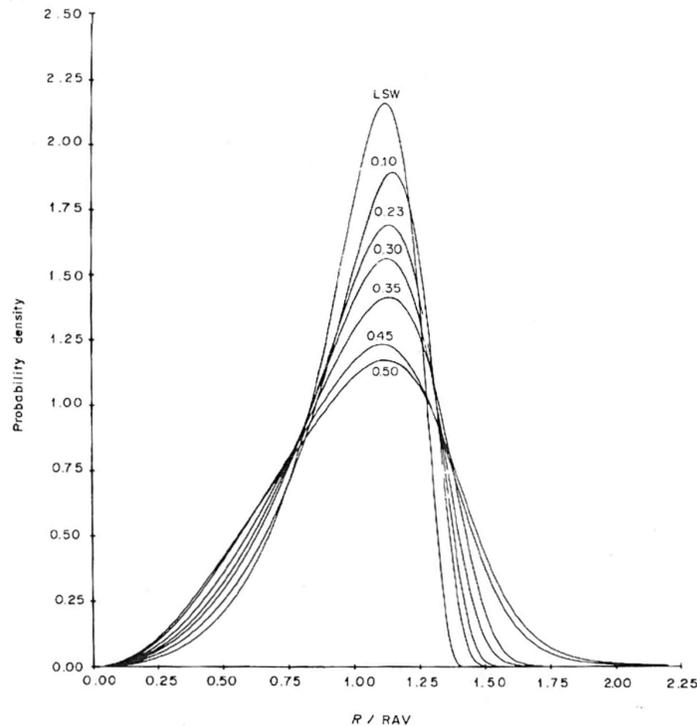


Figure 1.3 – Fonction de distribution de taille des précipités normée pour différentes fractions volumiques d’après Voorhees et Glicksman [14, 15].

1.2.3 Influence des interactions élastiques sur la coalescence

Dans les systèmes cohérents, les précipités et la matrice sont sur un même réseau. Une différence de paramètre cristallin entre précipités et matrice entraîne alors l’apparition d’une énergie élastique. L’énergie d’interface n’est plus alors la seule force motrice du système lors de la coalescence comme il a été exposé dans les théories précédentes. Durant la coalescence, ces systèmes cohérents minimisent à la fois l’énergie interfaciale mais aussi l’énergie élastique. Cette énergie élastique est en générale anisotrope suivant la structure du réseau considéré, ce qui influence l’évolution de la microstructure de manière anisotrope également.

Pour les systèmes à symétrie cubique, Zener et Khachaturyan ont proposé deux différents facteurs caractérisant l’anisotropie, appelés facteurs d’anisotropie, qui s’expriment

de la manière suivante :

$$\text{Zener : } A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (1.18)$$

$$\text{Khachaturyan : } \xi = \frac{c_{11} - c_{12} - 2c_{44}}{c_{44}} \quad (1.19)$$

où c_{11} , c_{12} et c_{44} sont les modules élastiques du système cubique. Ces facteurs d'anisotropie sont tous deux équivalents. Dans un système à plusieurs particules, il existe une énergie d'interaction élastique entre celles-ci, les particules vont s'influencer mutuellement. Elles vont alors croître suivant des directions dites "élastiquement douces", où l'énergie élastique est minimale. Ces directions élastiquement douces dépendent de la valeur du facteur d'anisotropie de l'alliage considéré. Si A est supérieur à 1 ($\xi < 0$), les directions douces sont de type $\langle 100 \rangle$. Si A est inférieur à 1 ($\xi > 0$), les directions douces sont de type $\langle 111 \rangle$. Si A est égal à 1 ($\xi = 0$), le système est élastiquement isotrope, il n'y a pas de directions douces.

Dans un système présentant des précipités cohérents avec la matrice, la forme d'équilibre des précipités résulte de la compétition entre énergie élastique et énergie interfaciale. Thompson *et al.* [16] ont étudié la morphologie d'un précipité d'un système à anisotropie cubique et ont montré que pour chaque taille de précipité il existait une forme d'équilibre résultant d'un compromis entre ces deux énergies. Pour cela Thompson *et al.* [16] introduisirent un paramètre adimensionnel L qui caractérise l'importance relative de l'énergie élastique par rapport à l'énergie d'interface :

$$L = \frac{\delta^2 r c_{44}}{\sigma} \quad (1.20)$$

où r est le rayon équivalent du précipité, δ est l'écart de maille relatif, σ est l'énergie d'interface et c_{44} est un module élastique. L'énergie élastique variant en $c_{44} \cdot \delta \cdot r^3$ et l'énergie d'interface en $\sigma \cdot r^2$, le paramètre L s'obtient en faisant le rapport du premier terme sur le deuxième. La Figure 1.4 montre la transition de brisure de symétrie d'un précipité en fonction du paramètre L .

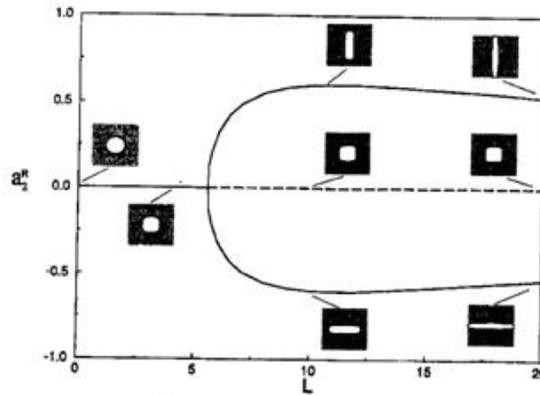


Figure 1.4 – Diagramme de bifurcation montrant la transition de brisure de symétrie d'un précipité en fonction du paramètre L . a_2^R est un paramètre de forme de la particule (à partir du travail de Thompson *et al.* [16]).

Quand le précipité est petit (L petit), la forme du précipité est dominée par l'énergie d'interface, il est alors sphérique ou carré. Si l'on augmente la taille du précipité (L grand), cette forme devient instable au profit d'une forme allongée le long de l'une des directions élastiquement douces. On observe alors une transition de symétrie d'ordre 4 vers une symétrie d'ordre 2. Thompson *et al.* montrent que cette transition se produit pour $L = 5, 6$. Il s'agit d'un résultat général qui peut s'appliquer à un ensemble de systèmes cubiques comme par exemple le système $Ni - Al$ étudié par la suite.

CHAPITRE 2

FORMALISME DU CHAMP DE PHASE

Les simulations en champ de phase s'adaptent à la description de systèmes à l'échelle mésoscopique. Dans cette approche, des boîtes de simulation correspondant à une taille réelle de un micromètre cube peuvent être utilisées. Contrairement aux modèles de type microscopique tels que la dynamique moléculaire, le modèle de Monte-Carlo cinétique, ou encore le modèle du champ moyen, dans lesquels le système est décrit à l'échelle de l'atome, en champ de phase, les systèmes seront décrits uniquement par des variables thermodynamiques macroscopiques telles que les concentrations, la température, ou encore les paramètres d'ordre à longue distance. Les simulations en champ de phase permettent de décrire les stades de croissance et de coalescence dans les alliages et permettent également d'étudier l'influence des interactions élastiques. Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps le formalisme du champ de phase dans son ensemble. Le modèle sera ensuite adapté pour l'étude de la transformation ordre-désordre de type $FCC - L1_2$.

Dans le formalisme du champ de phase, un système peut être décrit par une ou plusieurs variables de champ, que l'on notera η . Ces variables de champ sont fonctions de l'espace \vec{r} et du temps t . Dans la théorie leurs valeurs sont incluses dans un ensemble fermé continu, mais en pratique, le traitement numérique des équations d'évolution du champ impose une discrétisation de l'espace pour décrire un système. Nous appellerons ainsi une cellule de champ de phase une discrétisation de l'espace associée à chacune des variables de champ décrivant le système. Les variables de champ, étant de nature macroscopique, correspondent à une moyenne de configurations microscopiques. Ainsi la taille des cellules doit être suffisamment grande pour décrire de manière correcte un sous-ensemble de configurations microscopiques, mais aussi suffisamment petite pour pouvoir décrire les phénomènes avec précision.

2.1 Les équations cinétiques du champ de phase

En considérant un système isolé, les variables de champ peuvent être, par leur nature, conservées ou non conservées. Les équations d'évolution déterministes seront donc différentes pour les deux types de variables. Pour un champ conservé, on utilisera l'équation de Cahn-Hilliard tandis que pour un champ non conservé on utilisera l'équation de Ginzburg-Landau.

Dans le cas d'un champ conservé, η obéit à la loi de conservation qui s'écrit :

$$\frac{\partial \eta(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\eta \quad (2.1)$$

où \vec{j}_η représente le flux relatif à la variable η qui traduit localement un écart à l'équilibre du système. Ce flux est associé à une variable conservée, on dit alors qu'il est conservatif. En considérant l'énergie totale du système F , le potentiel local relatif à la variable η pourra alors s'écrire : $\frac{\delta F}{\delta \eta}$. On aura alors la relation reliant le flux \vec{j}_η à l'énergie F :

$$\vec{j}_\eta = -M_\eta \cdot \vec{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \eta} \quad (2.2)$$

M_η est un terme de relaxation qui dans le cas général dépend des variables de champ et de la température. Des relations (2.1) et (2.2), nous obtenons alors l'équation de Cahn-Hilliard :

$$\frac{\partial \eta(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \left[M_\eta \cdot \vec{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \eta} \right] \quad (2.3)$$

Dans notre cas, les variables conservatives sont des concentrations, le potentiel $\frac{\delta F}{\delta \eta}$ correspond alors à un potentiel chimique, et le terme de relaxation M_η correspond à une mobilité chimique.

La modélisation en champ de phase nécessite parfois des variables de champ non

conservées décrivant les changements d'état locaux du système au cours du temps. Soit η une variable de champ non conservée. On appellera $\bar{\eta}_i$ les valeurs de η d'équilibre pour lesquelles le potentiel chimique qui lui est associé est minimal :

$$\left. \frac{\delta F}{\delta \eta} \right|_{\bar{\eta}_i} = 0 \quad (2.4)$$

Cet état local du système correspondra alors à un des états i pur du système. Pour un système spatialement homogène à concentration et température fixée, la valeur de η correspond au minimum du potentiel thermodynamique correspondant [17] :

$$\frac{\delta F}{\delta \eta} = 0 \quad (2.5)$$

Dans le cas où cette condition n'est pas réalisée, par relaxation, la variable de champ η doit tendre vers sa valeur d'équilibre $\bar{\eta}_i$. De manière simple, pour un état légèrement déséquilibré, donc pour $\frac{\delta F}{\delta \eta}$ petit, on considérera que la vitesse de relaxation de η est elle aussi petite et inversement. L'équation de Ginzburg-Landau prévoit que la dérivée temporelle de η est simplement proportionnelle au potentiel thermodynamique correspondant :

$$\frac{\delta \eta}{\delta t} = -L_\eta \cdot \frac{\delta F}{\delta \eta} \quad (2.6)$$

Pour les deux types d'équations déterministes (2.3) et (2.6), les coefficients cinétiques M_η et L_η représentent l'échelle de temps de l'évolution du système.

La théorie de la germination classique met en évidence le rôle de la température dans les premiers stades de précipitation d'un alliage. En effet, le passage d'une barrière de nucléation pour la germination par les fluctuations thermiques est nécessaire en premier lieu. La taille des hétérophases dépasse alors une valeur critique, ce qui permet leur croissance par simple diffusion. La reproduction de la germination dans un modèle de type microscopique étant maintenant largement utilisée, en champ de phase le problème est tout autre. L'évolution d'un système à l'état initial considéré comme homogène ne

peut pas être modélisée si l'on considère uniquement les équations déterministes (2.3) et (2.6) décrites précédemment. Pour remédier à ce problème, Cook [18] inclut un terme de bruit aléatoire dans les équations de Cahn-Hilliard et Langevin [19] en introduisit un de la même manière dans l'équation de Ginzburg-Landau. Ces termes de bruit se caractérisent par des amplitudes aléatoires qui suivent une distribution gaussienne et dont leurs corrélations spatiales et temporelles satisfont au théorème de fluctuation-dissipation :

$$\langle \psi(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}', t') \rangle = -2k_B T M \vec{\nabla}^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (2.7)$$

$$\langle \zeta(\vec{r}, t) \zeta(\vec{r}', t') \rangle = -2k_B T L \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (2.8)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. L'origine des termes de bruit est reliée aux vibrations thermiques qui sont supposées être en équilibre à la température T .

Les équations déterministes régissant l'évolution des variables de champ étant fixées, un système à l'état métastable, avec une configuration initiale présentant des fluctuations des variables du champ de phase bien distinctes, peut être alors modélisé à la condition de connaître l'expression de son énergie libre totale.

2.2 Énergie libre d'un système hétérogène

D'une manière générale l'énergie libre totale E_{total} d'un système solide hétérogène peut s'écrire comme la somme d'une énergie chimique F_{chim} et d'une énergie élastique E_{elas} .

$$E_{total} = F_{chim} + E_{elas} \quad (2.9)$$

2.2.1 Énergie libre chimique

Prenons le cas d'un alliage, initialement homogène dans un état métastable, à température constante. La phase homogène initialement désordonnée devient instable. L'évo-

lution du système à température constante vers son état d'équilibre thermodynamique est alors pilotée par la diminution de son énergie libre chimique totale. F_{chim} s'exprime comme une fonction des variables de champ η_i décrivant ce système. Une forme générale de l'énergie libre chimique d'un système hétérogène peut s'exprimer par la somme d'un terme local et d'un terme non local :

$$F_{chim} = \int_V \left\{ \frac{1}{2} \sum_p \kappa_{i,j}(p) \vec{\nabla}_i \eta_p(\vec{r}) \vec{\nabla}_j \eta_p(\vec{r}) + f(\{\eta_p\}) \right\} dV \quad (2.10)$$

où $\vec{\nabla}_i = \partial/\partial x_i$ est la i^{me} composante de l'opérateur vectoriel $\vec{\nabla}$, x_i est la i^{me} composante du vecteur de position \vec{r} , $\kappa_{i,j}(p)$ sont des coefficients qui s'expriment, dans le cas général sous forme de tenseurs. Le terme local $f(\{\eta_p\})$ est l'énergie libre chimique d'une phase homogène par unité de volume. V est le volume total du système considéré. Le premier terme de l'intégrande est appelé terme de gradient ; il décrit la contribution de l'énergie d'interface dans l'énergie chimique du système hétérogène.

Étudions, à présent, le lien entre ce terme et l'énergie d'interface. Considérons un alliage biphasé dans lequel les hétérogénéités de phases sont liées aux hétérogénéités du champ de concentration $C(\vec{r}, t)$. Les deux phases à l'équilibre α et β ont respectivement les concentrations C_α et C_β . La forme la plus simple de la fonctionnelle d'énergie libre $f(C)$ est alors un double puits de potentiel comme représenté sur la figure 2.1. L'énergie σ d'une interface mono-dimensionnelle s'exprime alors sous la forme suivante [20] :

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\Delta f(C) + \frac{1}{2} \kappa \left(\frac{dC}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (2.11)$$

$\Delta f(C) = f(C) - \mu_C C$ est la différence entre l'énergie de l'alliage homogène et l'énergie donnée par la tangente commune aux deux phases à l'équilibre de même potentiel chimique μ_C comme illustré sur la figure 2.1. Dans l'intégrande, le terme suivant fait intervenir le coefficient κ , qui, dans le cas d'un système décrit uniquement par la concentration C et dans le cas mono-dimensionnel, est une constante. L'énergie d'interface, basée sur cette expression, représente alors l'excès d'énergie due à la présence des hétérogénéités

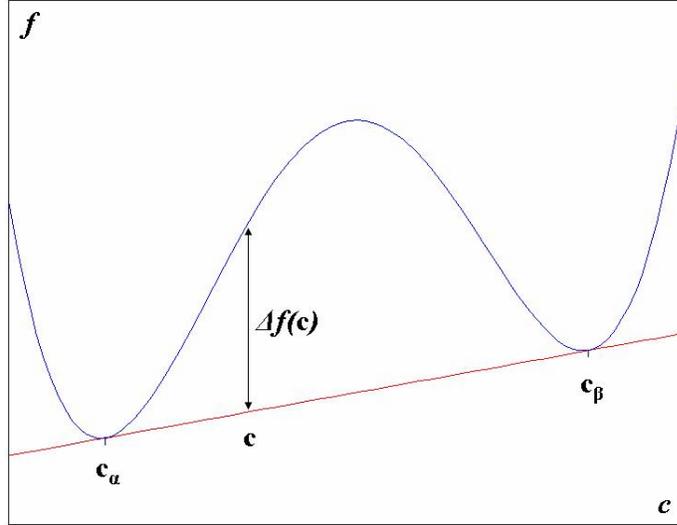


Figure 2.1 – Forme de la fonctionnelle d'énergie libre d'un système décrit uniquement par la concentration C présentant deux phases à l'équilibre caractérisées par les concentrations C_α et C_β . $\Delta f(C)$ représente la force motrice de transformation de la phase α au système biphasé $\alpha + \beta$ en fonction de la concentration C .

tés dans le système. Cette énergie interfaciale provient de deux contributions : le gradient de concentration et l'énergie libre locale dans l'interface. Cette interface étant à l'équilibre thermodynamique, la variation de composition est telle que l'intégrale (2.11) est minimale (ce qui correspond à un potentiel chimique μ_C constant). Si I représente l'intégrande $\Delta f(C) + \frac{1}{2}\kappa \left(\frac{dC}{dx}\right)^2$. La forme de l'équation d'Euler correspondante est alors :

$$I - \left(\frac{dC}{dx}\right) \left[\frac{\partial I}{\partial \frac{dC}{dx}} \right] = 0 \quad (2.12)$$

Après calcul nous obtenons :

$$\Delta f(C) = \frac{1}{2}\kappa \left(\frac{dC}{dx}\right)^2 \quad (2.13)$$

L'énergie interfaciale minimale est alors :

$$\sigma = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta f(C) dx = \sqrt{2} \int_{C_\alpha}^{C_\beta} [\kappa \Delta f(C)]^{1/2} dC \quad (2.14)$$

D'autre part le profil de concentration peut être obtenu à partir de l'équation (2.13) sous la forme :

$$\frac{dC}{dx} = \left(\frac{2\Delta f(C)}{\kappa} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

En faisant l'approximation que l'interface a un profil linéaire comme illustré sur la figure 2.2, on obtient alors l'expression simplifiée de la largeur de l'interface l suivante :

$$l \cong \frac{C_\beta - C_\alpha}{\left(\frac{dC}{dx}\right)_{C_{int}}} = \sqrt{2} \Delta C_{1/2} \left(\frac{\kappa}{\Delta f} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

où $\Delta C_{1/2}$ est la différence entre la composition dans l'interface et les compositions d'équilibre. La composition dans l'interface C_{int} est choisie comme la composition à mi-chemin entre les deux compositions d'équilibre : $C_i = (C_\beta - C_\alpha)/2$, et $\Delta f = \Delta f_{max}$ en C_{int} . On remarque, que plus la force motrice est grande, plus l'interface est étroite.

Les systèmes ne peuvent pas toujours être décrits par une unique concentration C . Cahn [20] a étendu cette étude aux systèmes présentant de la mise en ordre en même temps que de la décomposition. Si l'énergie libre du système est décrite par la composition C et un jeu de paramètre d'ordre η_i , l'énergie d'interface peut être exprimée de la manière suivante :

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\Delta f(C, \eta_i) + \frac{1}{2} \kappa_C \left(\frac{dC}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_i \kappa_{\eta_i} \left(\frac{d\eta_i}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (2.17)$$

où κ_C et κ_{η_i} représentent les coefficients de gradient d'énergie et de paramètres d'ordre respectivement. Le calcul de la minimisation de l'énergie d'interface, comme dans le cas

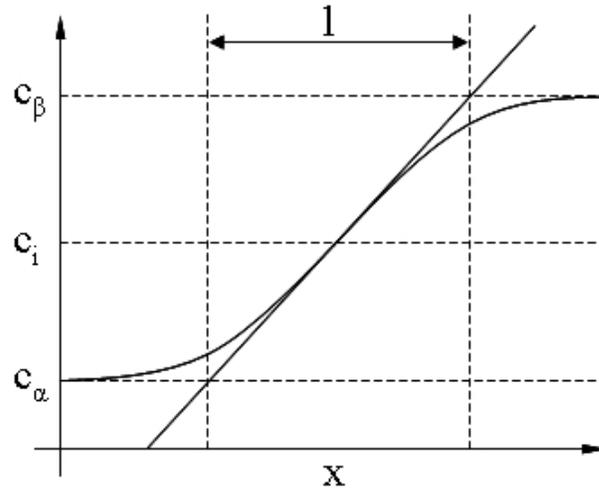


Figure 2.2 – Profil de concentration schématique de l’interface entre la phase α et la phase β en fonction de l’espace x . La droite représente l’approximation linéaire de cette interface, l est la largeur de l’interface.

précédent amène à l’expression simplifiée suivante :

$$\sigma = \sqrt{2} \int_{C_\alpha}^{C_\beta} [\Delta f(C)]^{1/2} \left[\kappa_C + \sum_i \kappa_{\eta_i} \left(\frac{d\eta_i}{dC} \right)^2 \right]^{1/2} dC \quad (2.18)$$

Il n’y a pas d’expression analytique pour les profils de concentration et de paramètres d’ordre ainsi que pour la largeur d’interface comme nous l’avons fait pour le cas précédent d’une décomposition isostructurale. Cependant, tous deux peuvent être estimés numériquement. Nous pouvons noter, à ce stade, que, dans un tel système multi-phasé décrit par un modèle de champ de phase, une interface sera toujours représentée par un gradient de concentration et de paramètre d’ordre. Il est alors impossible de décrire une interface très fine ou pouvant être considérée comme abrupte. Or, il existe beaucoup de systèmes multi-phasés présentant des interfaces de ce type entre les différentes phases. Pour de tels systèmes, une interface décrite par un modèle de champ de phase aura alors une largeur plus grande que sa valeur réelle. Une telle interface est appelée interface diffuse.

2.2.2 L'énergie élastique

L'écart de maille paramétrique entre deux phases séparées par une interface cohérente est la cause des contributions élastiques dans l'énergie libre totale d'un alliage biphasé. Le calcul de l'énergie élastique d'une microstructure quelconque fut proposée pour la première fois par Khatchaturyan [3]. Nous allons exposer ci-après la procédure menant à une expression de l'énergie élastique utilisée pour des calculs en champ de phase.

Considérons une phase homogène α . Supposons que cette phase subit une transformation de phases, où n différentes phases apparaissent (numérotées de 1 à n). Le système devient hétérogène avec une coexistence de $n + 1$ phases. La transformation de phase menant au calcul de l'énergie élastique peut se décomposer en 6 étapes :

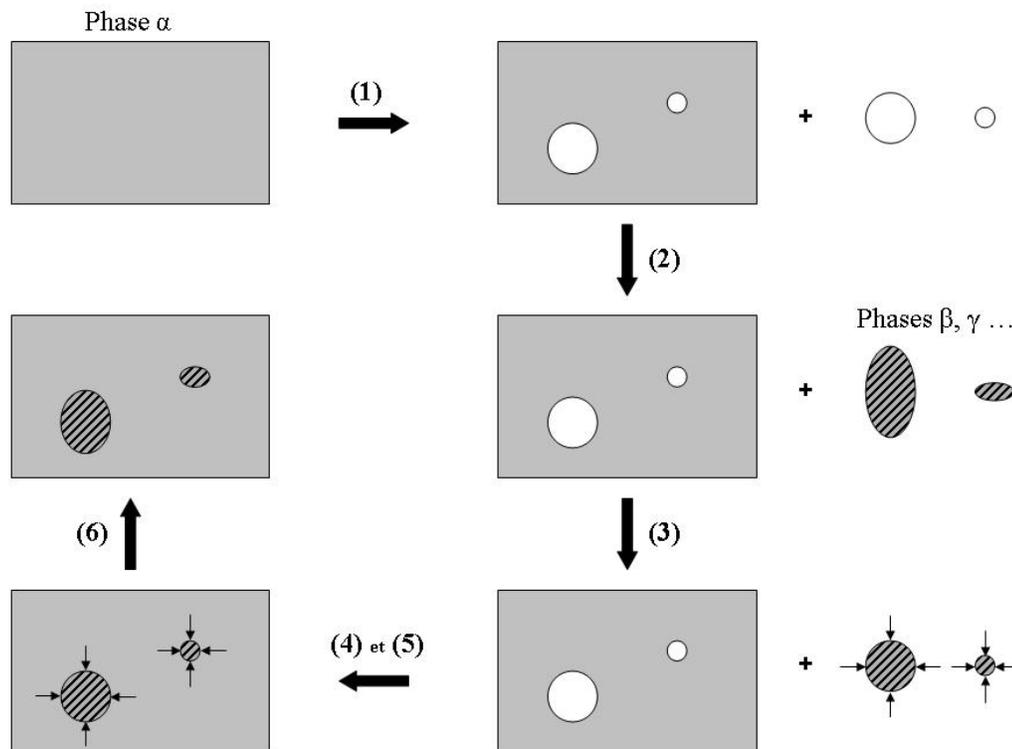


Figure 2.3 – Les 6 étapes du calcul de l'énergie élastique de Khachaturyan [3].

- **Étape 1** : Sélection et extraction de petits clusters de la phase mère.

- **Étape 2** : Transformation de phase de chaque cluster. Le réseau cristallin subit alors une déformation $\varepsilon_{ij}^0(p)$ dite à contraintes nulles. p est un indice permettant d'identifier les différentes phases. Ces déformations sont dues au réarrangement du réseau cristallin, elles correspondent en fait au défaut d'ajustement cristallin ("misfit") entre les nouvelles phases et la phase mère α . On nommera par la suite le tenseur des déformations $\varepsilon_{ij}^0(p)$ tenseur des misfits de la phase p . Cette étape s'effectue à contrainte nulle, elle n'entraîne aucune énergie élastique.

- **Étape 3** : Les clusters retournent à leur forme initiale par application de contraintes externes. Il s'agit d'une déformation homogène, d'où apparition du 1^{er} terme élastique E_0 .

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_p V_p \lambda_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{kl}^0(p) \quad (2.19)$$

les λ_{ijkl} sont des constantes de rigidité élastique de l'alliage, supposées homogènes. V_p correspond au volume de chaque type p d'inclusion. Nous appliquerons à partir de maintenant la convention d'Einstein, à savoir tout indice répété est automatiquement sommé.

- **Étape 4** : Réinsertion des clusters dans la phase mère α .

- **Étape 5** : Soudure des inclusions avec la phase mère, les réseaux des clusters et de la phase mère sont mis en correspondance. On a alors apparition d'une énergie d'interface due aux interactions de paires.

- **Étape 6** : Relâchement des contraintes externes, d'où relaxation des clusters avec la matrice et apparition d'un 2^{ème} terme élastique E_{relax} . Ce terme de relaxation est calculé à l'équilibre mécanique, c'est à dire quand les déformations se sont propagées dans tout

le solide jusqu'à l'équilibre. Il se compose lui aussi de deux composantes. D'une part la relaxation des clusters entraîne une déformation homogène qui se caractérise par un changement de volume du solide. L'énergie correspondante est notée E_{relax}^{hom} :

$$E_{relax}^{hom} = \frac{V}{2} \sum_{p,q} \lambda_{ijkl} \epsilon_{ij}^0(p) \epsilon_{kl}^0(q) w_p w_q \quad (2.20)$$

où $w_p = V_p/V$ est la fraction volumique de chaque sorte p d'inclusion. D'autre part, les interactions internes entre inclusions de différentes sortes et la matrice entraînent une énergie de relaxation dite hétérogène. Cette énergie dépend de la taille, de la forme et de l'agencement des précipités. Elle est donnée par :

$$E_{relax}^{heter} = -\frac{1}{2} \sum_{p,q} \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} (\vec{n} \hat{\sigma}^0(p) \hat{\Omega}(\vec{n}) \hat{\sigma}^0(q) \vec{n}) \Delta\theta_p(\vec{k}) \Delta\theta_q^*(\vec{k}) \quad (2.21)$$

où \vec{n} est un vecteur unitaire suivant \vec{k} . $\theta_p(\vec{k})$ est la transformée de Fourier de la fonction de forme $\theta_p(\vec{r})$, où \vec{r} est l'indice continu de la position.

$$\theta_p(\vec{k}) = \int_V \theta_p(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} dV \quad (2.22)$$

$\theta_p(\vec{r})$ est la fonction de forme des particules de la phase p . $\theta_p(\vec{r})$ est égale à 1 si le vecteur \vec{r} pointe l'intérieur d'une particule p , 0 sinon. $\Delta\theta_p(\vec{k})$ est la transformée de Fourier de $\theta_p(\vec{r}) - w_p$. σ_p^0 est par définition un tenseur de contraintes déduit du tenseur des misfits, via la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij}^0(p) = \lambda_{ijkl} \epsilon_{kl}^0(p) \quad (2.23)$$

le tenseur $\hat{\Omega}(\vec{n})$ est défini par :

$$(\hat{\Omega}^{-1}(\vec{n}))_{ij} = \lambda_{ijkl} n_k n_l \quad (2.24)$$

On peut montrer que la somme de l'énergie E_0 due au retour des inclusions à leurs

formes initiales et de l'énergie de relaxation homogène E_{relax}^{hom} peut s'écrire :

$$E_0 + E_{relax}^{hom} = \frac{1}{2} \sum_{p,q} \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \lambda_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{kl}^0(q) \Delta\theta_p(\vec{k}) \Delta\theta_q^*(\vec{k}) \quad (2.25)$$

Finalement, en sommant tous les termes des équations (2.25) et (2.21), l'énergie élastique totale est donnée par :

$$E_{elas} = \frac{1}{2} \sum_{p,q} \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} B_{pq}(\vec{n}) \Delta\theta_p(\vec{k}) \Delta\theta_q^*(\vec{k}) \quad (2.26)$$

$$B_{pq}(\vec{n}) = \lambda_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{kl}^0(q) - (\vec{n} \hat{\sigma}^0(p) \hat{\Omega}(\vec{n}) \hat{\sigma}^0(q) \vec{n}) \quad (2.27)$$

Toutes les propriétés élastiques du milieu (constantes élastiques, déformations à l'état libre) sont comprises dans les fonctions $B_{pq}(\vec{n})$. Les informations concernant la morphologie des précipités sont données par les fonctions de forme $\theta_p(\vec{r})$.

En résumé, le terme constant dans $B_{pq}(\vec{n})$ correspond à l'énergie de retour des inclusions à leurs formes initiales soustrait par l'énergie relaxée de façon homogène quand on libère les contraintes. Le terme dépendant de la direction \vec{n} correspond à l'énergie de relaxation hétérogène, il est dû aux interactions entre inclusions de différentes sortes. Cette énergie dépend de la microstructure, c'est à dire de la taille, la forme et de la répartition spatiale des précipités. Dans le calcul ci-dessus, la microstructure de l'alliage est décrite à l'aide des fonctions de forme. Il est cependant plus utile d'introduire une unique fonction dépendant de la position, regroupant à la fois les fonctions de forme de chaque phase (microstructure) et les déformations correspondantes. Soit $\delta_{ij}(\vec{r})$ cette fonction que l'on va appeler fonction déformation à contraintes nulles. Elle est définie par :

$$\delta_{ij}(\vec{n}) = \sum_p \varepsilon_{ij}^0 \theta_p(\vec{r}) \quad (2.28)$$

On peut écrire de façon équivalente :

$$\delta_{ij}(\vec{r}) = \begin{cases} \varepsilon_{ij}(1) & \text{si } \vec{r} \text{ pointe l'intérieur d'un précipité de type 1} \\ \varepsilon_{ij}(2) & \text{si } \vec{r} \text{ pointe l'intérieur d'un précipité de type 2} \\ \dots & \dots \\ \varepsilon_{ij}(n) & \text{si } \vec{r} \text{ pointe l'intérieur d'un précipité de type n} \end{cases}$$

La fonction déformation renvoie tout simplement le tenseur des déformations de la phase située à la position \vec{r} . En utilisant cette notation, l'énergie élastique (2.26) devient :

$$E_{elas} = \frac{1}{2} \int' \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \left[\lambda_{ijkl} \delta_{ij}(\vec{k}) \delta_{kl}^*(\vec{k}) - n_i \lambda_{ijab} \delta_{ab}(\vec{k}) \hat{\Omega}_{jk} \lambda_{klcd}^* \delta_{cd}^*(\vec{k}) n_l \right] \quad (2.29)$$

où $\delta_{ij}(\vec{k})$ est la transformée de Fourier continue de $\delta_{ij}(\vec{r})$. Le "prime" au-dessus de l'intégrale signifie qu'un volume $(2\pi)^3/V$ autour de $\vec{k} = \vec{0}$ est à exclure de l'intégration. Quand le volume V est grand, cette exclusion définit la "valeur principale" de l'intégrale (voir [3]).

2.3 Le champ de phase appliqué aux transitions $FCC - L1_2$

2.3.1 Description des structures FCC et $L1_2$

Les transformations de phase dans les alliages Ni-Al, Al-Sc et Al-Zr-Sc que nous étudierons par la suite sont les transformations de type $FCC - L1_2$. La figure 2.4 illustre la structure $L1_2$ pour un alliage binaire $A - B$ de stoechiométrie A_3B . Cette structure $L1_2$ est équivalente à quatre sous-réseaux cubiques simples 1,2,3 et 4, trois pour les atomes A et un seul pour les atomes B . Cependant, pour une structure désordonnée FCC ces quatre sous-réseaux sont équivalents, chaque site peut être occupé soit par un atome A soit par un atome B . Ainsi, chaque sous-réseau cubique simple peut servir d'origine pour la structure $L1_2$. Le sous réseau d'atome B peut se placer en position 1, 2, 3, ou 4. On dit que la structure $L1_2$ donne lieu à quatre variants de translation possibles.

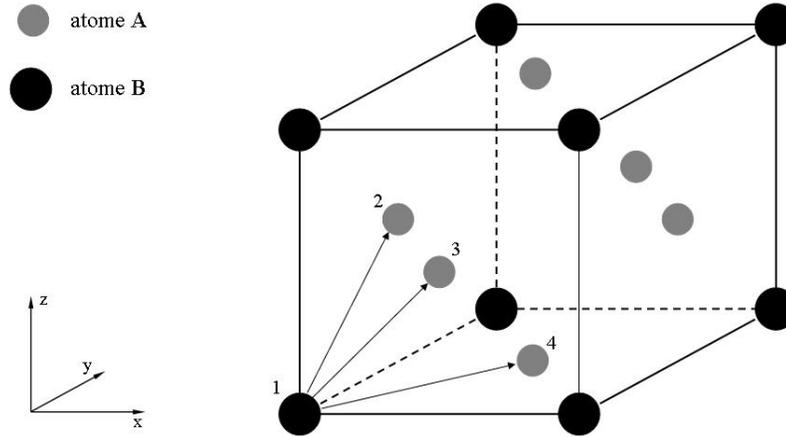


Figure 2.4 – La structure $L1_2$ pour une phase de stoechiométrie A_3B .

Pour décrire les transitions de phase ordre-désordre, Khachatryan [21] a proposé un formalisme permettant de caractériser une structure ordonnée par une fonction de probabilité d'occupation $P_x(\vec{r})$, qui se traduit par la probabilité de trouver un atome d'espèce x à la position \vec{r} . Dans la phase désordonnée $P_x(\vec{r}) = C_x$, où C_x représente la concentration moyenne en élément x . Dans le cas d'une phase ordonnée, $P_x(\vec{r})$ s'écrit :

$$P_x(\vec{r}) = C_x + \delta C_x \quad (2.30)$$

où δC_x représente les fluctuations autour de la concentration moyenne C_x . Ces fluctuations sont périodiques pour une structure ordonnée et peuvent donc être décomposées en série de Fourier :

$$\delta C_x = \sum_p Q_p \exp(i\vec{k}_p \vec{r}) \quad (2.31)$$

où les coefficients Q_p représentent l'amplitude des ondes statiques de concentration de vecteur d'onde k_p associées à l'élément x . Généralement les Q_p s'expriment comme :

$Q_p = \gamma_p \cdot \eta_p$ où les γ_p sont les constantes de symétrie dépendantes de la structure, et η_p est appelé paramètre d'ordre à longue distance de l'élément x associé à l'onde k_p . Pour une structure ordonnée particulière, seuls quelques vecteurs d'ordre k_p sont à considérer, on dit que ces vecteurs particuliers génèrent la structure ordonnée. Les constantes de symétrie γ_p correspondantes sont alors calculées de telle façon que les paramètres d'ordre η_p associés soient égaux à 1 pour une structure parfaitement ordonnée. Ainsi, les paramètres d'ordre η_p varient entre 0 et une valeur maximale η_0 , où 0 correspond à une structure désordonnée et 1 à une structure parfaitement ordonnée. Les états d'ordre intermédiaires sont représentés par toutes les valeurs comprises entre 0 et 1.

Une structure ordonnée de type $L1_2$ est générée par trois vecteurs d'onde \vec{k}_1 , \vec{k}_2 , et \vec{k}_3 décrits de la manière suivante :

$$\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{a}(100), \quad \vec{k}_2 = \frac{2\pi}{a}(010), \quad \vec{k}_3 = \frac{2\pi}{a}(001) \quad (2.32)$$

où a est le paramètre de maille du sous-réseau cubique simple. Pour une phase de type $L1_2$ de composition A_3B dans un alliage binaire $A - B$, la probabilité de trouver l'élément B dans la position \vec{r} prend la forme :

$$P_B(\vec{r}) = C_B + \sum_{p=1}^3 \gamma_p \eta_p \exp\left(\frac{2i\pi}{a} r_p\right) \quad (2.33)$$

où $\vec{r} = (r_1, r_2, r_3) = (x, y, z)$ et $\gamma_p = 1/4$. Ainsi en valeur absolue, les paramètres d'ordre η_p varient entre $\eta = 0$ et $\eta = 1$. Pour une concentration C_B donnée, les paramètres d'ordre en valeur absolue prendront une valeur correspondant à une valeur maximale η_0 comprise entre 0 et 1. Si la concentration C_B est égale à $1/4$ alors la probabilité de trouver un atome B dans les coins de la structure $L1_2$ représentée en figure 2.4 sera égale à $P_{B,max} = C_B + 3\eta = 1$, et, à l'inverse, la probabilité de trouver un atome B au centre des faces de la structure $L1_2$ représentée en figure 2.4 sera égale à $P_{B,min} = C_B - \eta_0 = 0$, la valeur de η maximale correspondant à une concentration $C_B = 1/4$ est alors égale à $\eta_0 = 1$. Les quatre variants de translation de la structure $L1_2$ issus des sous-réseaux

1,2,3 et 4 présentés en figure 2.4 sont décrits par quatre jeux de paramètres d'ordre, respectivement :

$$(\eta_1, \eta_2, \eta_3) = (\eta_0, \eta_0, \eta_0), (\eta_0, -\eta_0, -\eta_0), (-\eta_0, \eta_0, -\eta_0), (-\eta_0, -\eta_0, \eta_0) \quad (2.34)$$

Les variables de champ que nous utiliserons par la suite pour décrire les transitions $FCC - L1_2$ seront donc : la concentration C_x en espèce soluté x et les trois paramètres d'ordre à longue distance η_1, η_2 et η_3 correspondants. Nous rappelons que la concentration est une variable conservative ce qui n'est pas le cas des paramètres d'ordre.

2.3.2 Énergie libre d'un système biphasé $FCC - L1_2$

Pour un alliage biphasé $FCC - L1_2$ composé d'une espèce soluté de concentration C , la formule de l'énergie libre chimique totale (2.10) prend la forme :

$$F_{chim} = \int_V \left\{ f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3) + \frac{1}{2} \alpha \left[\vec{\nabla} C(\vec{r}) \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^3 \beta_{i,j}(p) \vec{\nabla}_i \eta_p(\vec{r}) \vec{\nabla}_j \eta_p(\vec{r}) \right\} dV \quad (2.35)$$

où α_x et $\beta_{i,j}(p)$ sont les coefficients de gradient d'énergie et $f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3)$ est la densité d'énergie libre par unité de volume d'une phase homogène hors équilibre. Dans notre modèle, nous considérerons un tenseur $\beta_{i,j}(p)$ isotrope égal à $\beta \delta_{ij}$ où β est une constante, ce qui correspond à une énergie d'interface ordre-désordre isotrope. L'énergie d'une interface en une dimension peut alors être exprimée sous la forme suivante :

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\Delta f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3) + \frac{1}{2} \alpha \left(\frac{dC}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} \beta \sum_{p=1}^3 \left(\frac{d\eta_p}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (2.36)$$

où $\Delta f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3) = f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3) - \mu_C C$ (comme dans l'expression (2.11)).

Le calcul de la minimisation de l'énergie d'interface donne alors :

$$\sigma = \sqrt{2} \int_{C_\gamma}^{C'_\gamma} [\Delta f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3)]^{1/2} \left[\alpha + \sum_{p=1}^3 3\beta \left(\frac{d\eta_p}{dC} \right)^2 \right]^{1/2} dC \quad (2.37)$$

où C_γ et C'_γ sont les concentrations d'équilibre de la phase désordonnée et de la phase ordonnée $L1_2$ respectivement. L'expression analytique du profil de concentration et du paramètre d'ordre ne peuvent pas s'obtenir aussi simplement que dans le cas d'un système décrit uniquement par sa concentration en soluté. Néanmoins ils peuvent être obtenus numériquement.

La fonction de densité d'énergie libre décrivant les transitions ordre-désordre de type $FCC - L1_2$, ne peut pas être décrite uniquement par une fonction de la concentration continue comme représenté sur la figure 2.1. Pour un alliage binaire A-B présentant des transitions $FCC - L1_2$, la densité d'énergie libre doit dépendre alors, en plus de la concentration C en soluté B , des trois paramètres d'ordre η_1 , η_2 et η_3 pour décrire la mise en ordre. En considérant les symétries de la structure $L1_2$, il est possible d'établir les propriétés générales de la densité d'énergie libre $f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3)$. L'énergie libre $f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3)$ du système homogène ordonné dans un réseau FCC doit être invariante par rotation et réflexion de ce réseau FCC . Certaines de ces rotations (comme par exemple une rotation de 90° autour des axes de type $\langle 100 \rangle$) conduisent à une permutation des vecteurs \vec{k}_1 , \vec{k}_2 et \vec{k}_3 quand elles sont appliquées à la fonction $P_B(\vec{r})$ (voir éq. 2.33). Le même résultat peut être obtenu en faisant les permutations correspondantes des paramètres d'ordre η_1 , η_2 et η_3 dans l'équation (2.33). Ainsi l'énergie libre $f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3)$ d'une structure FCC ordonnée doit être invariante par permutation des paramètres d'ordre η_1 , η_2 et η_3 :

$$f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3) = f(C, \eta_2, \eta_1, \eta_3) = f(C, \eta_1, \eta_3, \eta_2) = f(C, \eta_3, \eta_2, \eta_1) \quad (2.38)$$

L'énergie libre $f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3)$ doit aussi être invariante par rapport à une translation d'un vecteur \vec{T} du réseau FCC ordonné. Ainsi, la translation $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{T}$ transforme l'équa-

tion (2.33) de la manière suivante :

$$P(\vec{r}) \rightarrow P_{\vec{T}}(\vec{r}) = C + \sum_{p=1}^3 \gamma_p \eta_p \exp(i\vec{k}_p \vec{r}) \exp(i\vec{k}_p \vec{T}) \quad (2.39)$$

La translation peut alors se réduire à une transformation des paramètres d'ordre :

$$\eta_p \rightarrow \eta_p \exp(i\vec{k}_p \vec{T}) \quad p = 1, 2, 3 \quad (2.40)$$

L'invariance de la densité d'énergie libre par rapport à une translation de vecteur \vec{T} donne :

$$f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3) = f(C, \eta_1 \exp(i\vec{k}_1 \vec{T}), \eta_2 \exp(i\vec{k}_2 \vec{T}), \eta_3 \exp(i\vec{k}_3 \vec{T})) \quad (2.41)$$

Dans le cas général, la forme de la densité d'énergie libre peut s'écrire sous la forme d'un développement en série de Taylor :

$$\begin{aligned} f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3) = f(C, 0, 0, 0) &+ \sum_{p=1}^3 A_1(\vec{k}_p) \eta_p \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{p=1}^3 \sum_{s=1}^3 A_2(\vec{k}_p, \vec{k}_s) \eta_p \eta_s \\ &+ \frac{1}{3} \sum_{p=1}^3 \sum_{s=1}^3 \sum_{r=1}^3 A_3(\vec{k}_p, \vec{k}_s, \vec{k}_r) \eta_p \eta_s \eta_r \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{p=1}^3 \sum_{s=1}^3 \sum_{r=1}^3 \sum_{u=1}^3 A_4(\vec{k}_p, \vec{k}_s, \vec{k}_r, \vec{k}_u) \eta_p \eta_s \eta_r \eta_u \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.42)$$

En appliquant la translation de vecteur \vec{T} sur la densité d'énergie libre, l'équation (2.42)

devient :

$$\begin{aligned}
& f(C, \eta_1 \exp(i\vec{k}_1 \vec{T}), \eta_2 \exp(i\vec{k}_2 \vec{T}), \eta_3 \exp(i\vec{k}_3 \vec{T})) = \\
& f(C, 0, 0, 0) + \sum_{p=1}^3 A_1(\vec{k}_p) \exp(i\vec{k}_p \vec{T}) \eta_p \\
& + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^3 \sum_{s=1}^3 A_2(\vec{k}_p, \vec{k}_s) \exp(i(\vec{k}_p + \vec{k}_s) \vec{T}) \eta_p \eta_s \\
& + \frac{1}{3} \sum_{p=1}^3 \sum_{s=1}^3 \sum_{r=1}^3 A_2(\vec{k}_p, \vec{k}_s, \vec{k}_r) \exp(i(\vec{k}_p + \vec{k}_s + \vec{k}_r) \vec{T}) \eta_p \eta_s \eta_r \\
& + \frac{1}{4} \sum_{p=1}^3 \sum_{s=1}^3 \sum_{r=1}^3 \sum_{u=1}^3 A(\vec{k}_p, \vec{k}_s, \vec{k}_r, \vec{k}_u) \exp(i(\vec{k}_p + \vec{k}_s + \vec{k}_r + \vec{k}_u) \vec{T}) \eta_p \eta_s \eta_r \eta_u \\
& + \dots
\end{aligned} \tag{2.43}$$

En utilisant l'invariance de la densité d'énergie libre par rapport à la translation, l'équation (2.42) doit être identique à l'équation (2.43). Cette condition est satisfaite si $\exp(i\vec{G}\vec{T}) \equiv 1$ où \vec{G} représente un vecteur du réseau réciproque d'une phase désordonnée de structure *FCC* (en incluant $\vec{G} = \vec{0}$). Ce qui impose les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
\vec{k}_p &= \vec{G}, \\
\vec{k}_p + \vec{k}_s &= \vec{G}, \\
\vec{k}_p + \vec{k}_s + \vec{k}_r &= \vec{G}, \\
\vec{k}_p + \vec{k}_s + \vec{k}_r + \vec{k}_u &= \vec{G}, \\
\vec{k}_p + \vec{k}_s + \vec{k}_r + \vec{k}_u + \vec{k}_w &= \vec{G}, \dots
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Avec $p, q, r, s, u, \dots = 1, 2, 3$. La condition $\vec{k}_p = \vec{G}$ ne peut jamais être satisfaite. Les autres conditions dans les relations (2.44) sont satisfaites pour :

$$\begin{aligned}
\vec{k}_p + \vec{k}_p &= \vec{G}_{200}, \\
\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 &= \vec{G}_{111}, \\
\vec{k}_p + \vec{k}_p + \vec{k}_r + \vec{k}_r &= \vec{G}_{220}, \\
4\vec{k}_p &= \vec{G}_{400}, \\
\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 + \vec{k}_p + \vec{k}_p &= \vec{G}_{311},
\end{aligned} \tag{2.45}$$

avec $p, q = 1, 2, 3$. Ainsi, l'équation polynomiale (2.42) doit contenir uniquement les termes vérifiant les conditions données par l'équation (2.45). Les conditions (2.38) et (2.45) réduisent ainsi l'équation de l'énergie libre polynomiale (2.42) à la forme suivante :

$$\begin{aligned}
f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3) = f(C, 0, 0, 0) &+ \frac{1}{2} A_2(C, T) (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) \\
&+ \frac{1}{3} A_3(C, T) \eta_1 \eta_2 \eta_3 \\
&+ \frac{1}{4} A_4(C, T) (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) \\
&+ \frac{1}{4} A_4'(C, T) (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2)^2 \\
&+ \frac{1}{5} A_5(C, T) (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_3^2 \eta_1^2) \\
&+ \frac{1}{6} A_6(C, T) \eta_1 \eta_2 \eta_3 (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \dots
\end{aligned} \tag{2.46}$$

où le terme $f(C, 0, 0, 0)$ est la densité d'énergie libre pour une phase désordonnée. Les coefficients A_i doivent en règle générale dépendre de la concentration C et de la température T . Nous pouvons noter que les termes de degrés 3 en η_p sont autorisés car ils sont invariants par les opérations de symétrie décrites précédemment. Pour une transition $FCC - L1_2$ isotherme, la fonctionnelle la plus souvent utilisée fait intervenir une dépendance en fonction de la concentration de la densité d'énergie libre de la phase désordonnée et du coefficient A_2 uniquement. Les coefficients d'ordre supérieur sont choisis comme de simples constantes. La densité d'énergie libre prend alors la forme suivante :

$$\begin{aligned}
f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3) = \frac{A_1}{2} \times (C - C_1)^2 &+ \frac{A_2}{6} \times (C_2 - C) (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) \\
&+ \frac{A_3}{3} \times \eta_1 \eta_2 \eta_3 \\
&+ \frac{A_4}{24} \times (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) \\
&+ \frac{A_5}{24} \times (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_3^2 \eta_1^2)
\end{aligned} \tag{2.47}$$

Les quatre variants de translation possibles de la structure $L1_2$ sont décrits par les quatre

combinaisons des paramètres d'ordre suivantes :

$$(\eta_0, \eta_0, \eta_0), (\eta_0, -\eta_0, -\eta_0), (-\eta_0, \eta_0, -\eta_0), (-\eta_0, -\eta_0, \eta_0) \quad (2.48)$$

où η_0 est le paramètre d'ordre pour la concentration d'équilibre de la phase $L1_2$. Le terme de degré 3 doit contribuer à la diminution de la densité d'énergie pour la mise en ordre. Le produit $\eta_1\eta_2\eta_3$ étant toujours positif, le coefficient A_3 doit alors avoir une valeur négative.

En réalité les paramètres d'ordre sont intimement liés à la concentration en soluté. Pour une phase parfaitement ordonnée de structure $L1_2$ et de stoechiométrie A_3B on a $|\eta_p| = 1$ et $C_B = 0.25$ tandis que pour une phase désordonnée $|\eta_p| = 0$. Usuellement les paramètres d'ordre sont considérés comme étant localement à l'équilibre thermodynamique pour une concentration en soluté donnée. Nous pouvons alors exprimer les paramètres d'ordre en fonction de la concentration en soluté de la manière suivante. En considérant que l'amplitude des trois paramètres d'ordre évolue de la même manière durant la transition ordre-désordre ($\eta = |\eta_1| = |\eta_2| = |\eta_3|$), la formule de la densité d'énergie libre (2.47) devient :

$$f(C, \eta) = \frac{A_1}{2} \times (C - C_1)^2 + \frac{A_2}{2} \times (C_2 - C)\eta^2 + \frac{A_3}{3}\eta^3 + \frac{A_4}{4}\eta^4 \quad (2.49)$$

en prenant $A_4 = A_5$. Le paramètre d'ordre à l'équilibre thermodynamique s'obtient par la minimisation de la densité d'énergie libre :

$$\frac{\partial f}{\partial \eta} = A_2(C_2 - C)\eta + A_3\eta^2 + A_4\eta^3 = 0 \quad (2.50)$$

ce qui donne la solution $\eta = 0$ et :

$$\eta(C) = \frac{-A_3 \pm \sqrt{A_3^2 - 4A_2A_4(C_2 - C)}}{2A_4} \quad (2.51)$$

Une seule de ces deux solutions non nulles peut donner une variation physique du

paramètre d'ordre $\eta(C)$ en fonction de la concentration en soluté. L'expression de $\eta(C)$ peut ensuite être substituée dans l'équation (2.49). En conclusion, la densité d'énergie libre prend la forme d'une fonction de la concentration C uniquement : $f(C, 0)$ pour une phase désordonnée et $f(C, \eta(C))$ pour une phase ordonnée. A partir de cette expression de la fonctionnelle d'énergie libre, les coefficients A_i , C_1 et C_2 sont calculés de manière à respecter les conditions d'équilibre thermodynamique suivant l'alliage considéré.

2.3.3 Énergie élastique d'un système biphasé $FCC - L1_2$

Les phases ordonnées γ' de structure $L1_2$ et désordonnées γ de structure FCC se distinguent par la concentration de l'élément soluté. Dans le cas des alliages binaires Ni-Al et Al-Sc les phases ordonnées de structure $L1_2$ ont des stoechiométries proches de Ni_3Al et Al_3Sc , les éléments soluté sont donc l'aluminium et le scandium respectivement. Une structure FCC désordonnée est plus pauvre en élément soluté. Pour ces deux structures la maille conventionnelle est cubique. L'énergie élastique est créée par la différence de paramètres de maille entre ces deux réseaux. Notons a_{fcc} et a_{L1_2} les paramètres de mailles respectifs de ces deux phases. On définit alors l'écart de maille relatif δ_{FCC-L1_2} entre les deux phases de la manière suivante :

$$\delta_{FCC-L1_2} = \frac{a_{L1_2} - a_{fcc}}{a_{fcc}} \quad (2.52)$$

en choisissant la phase désordonnée comme référence. Par ailleurs, pour un cristal de symétrie cubique, les composantes non nulles du tenseur de rigidité élastique sont :

$$\begin{aligned} \lambda_{1111} &= \lambda_{2222} = \lambda_{3333} = c_{11} \\ \lambda_{1122} &= \lambda_{1133} = \lambda_{2233} = c_{12} \\ \lambda_{1212} &= \lambda_{1313} = \lambda_{2323} = c_{44} \end{aligned}$$

On supposera que le paramètre de maille ne dépend que de la concentration en soluté. La loi de Vegard stipule alors que le paramètre de maille varie linéairement avec la

concentration en soluté C :

$$a(C) = a_{fcc}(1 + \varepsilon_0 C) \quad (2.53)$$

où ε_0 est appelé coefficient de Vegard, ou plus communément la "déformation". La déformation est calculée à partir de l'écart de maille relatif δ_{FCC-L1_2} et des concentrations c_γ et $c_{\gamma'}$ des deux phases γ et γ' à l'équilibre thermodynamique. Elle a alors la forme suivante :

$$\varepsilon_0 = \frac{\delta_{FCC-L1_2}}{C_\gamma - C_{\gamma'}} \quad (2.54)$$

Aussi pour un système présentant une anisotropie élastique cubique, et avec des conditions de volume fixées, l'expression 2.29 pour l'énergie de déformation cohérente est donnée par :

$$E_{coh}^{cub} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} B(\vec{n}) \left| \tilde{C}(\vec{k}) \right|^2 \quad (2.55)$$

où \vec{k} est le vecteur position dans l'espace de Fourier, \vec{n} est le vecteur unitaire de même direction et de même sens que \vec{k} , et

$$B(\vec{n}) = 3(c_{11} + 2c_{12})\varepsilon_0^2 - \frac{(c_{11} + 2c_{12})^2}{c_{11}}\varepsilon_0^2 \times \left[\frac{1 + 2\xi(n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) + 3\xi^2 n_1^2 n_2^2 n_3^2}{1 + \xi(1 + \frac{c_{12}}{c_{11}})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_1^2 n_3^2) + \xi^2(1 + 2\frac{c_{12}}{c_{11}} + \frac{c_{44}}{c_{11}})n_1^2 n_2^2 n_3^2} \right] \quad (2.56)$$

où $\xi = (c_{11} - c_{12} - 2c_{44})/c_{44}$ est le facteur d'anisotropie élastique.

2.3.4 Les équations cinétiques pour le système biphasé $FCC - L1_2$

Nous pouvons maintenant écrire les équations cinétiques régissant l'évolution de la concentration en soluté C et des paramètres d'ordre η_1 , η_2 et η_3 à partir de l'équation de Cahn-Hilliard (2.3) et de l'équation de Ginzburg-Landau (2.6). L'évolution des concen-

trations en soluté i s'écrit :

$$\frac{\partial C_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \left\{ M_i^s(\{C\}) \cdot \vec{\nabla} \frac{\delta F}{\delta C_i} \right\} + \psi_i(\vec{r}, t) \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \left\{ M_i^s \vec{\nabla} \left(-\alpha \Delta C_i(\vec{r}, t) + \frac{\partial f}{\partial C_i(\vec{r}, t)} \right. \right. \\ \left. \left. + \int B \left(\frac{\vec{k}}{k} \right) C_i(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \right) \right\} + \psi_i(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Et l'évolution des paramètres d'ordre s'écrit :

$$\frac{\delta \eta_p(\vec{r}, t)}{dt} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta_p(\vec{r}, t)} + \zeta_p(\vec{r}, t) \quad p = 1, 2, 3 \quad (2.59)$$

$$\frac{\delta \eta_p(\vec{r}, t)}{dt} = -L \left(-\beta \Delta \eta_p(\vec{r}, t) + \frac{\partial f}{\partial \eta_p(\vec{r}, t)} \right) + \zeta_p(\vec{r}, t) \quad p = 1, 2, 3 \quad (2.60)$$

$\psi_i(\vec{r}, t)$ et $\zeta_p(\vec{r}, t)$ sont des termes de bruit de Langevin, ils ont une amplitude de distribution gaussienne. $M_i^s(C)$ représente la mobilité chimique de l'espèce i dans un solvant "s" et L est le coefficient cinétique relatif aux paramètres d'ordre.

Equations adimensionnelles

Pour résoudre les équations 2.58 et 2.60 il est souvent plus facile de les exprimer sous leur forme adimensionnelle. Pour ce faire, on divise les deux membres de chaque équation par $L|\Delta f|$ qui est homogène à l'inverse d'un temps. $|\Delta f|$ est la force motrice de transition de phase.

Les équations adimensionnelles usuellement résolues en champ de phase sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i(\vec{r}^*, t^*)}{\partial t^*} = & \vec{\nabla}_{\vec{r}^*} \left\{ M_i^* \vec{\nabla}_{\vec{r}^*} \left(-\alpha^* \Delta_{\vec{r}^*} C_i + \frac{\partial f^*}{\partial C_i} \right. \right. \\ & \left. \left. + \int \mu^* V_{el}^* \left(\frac{\vec{k}^*}{k^*} \right) C_i e^{i\vec{k}^* \cdot \vec{r}^*} \frac{d^3 \vec{k}^*}{(2\pi)^3} \right) \right\} + \psi_i^*(\vec{r}^*, t^*) \end{aligned} \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial \eta_p(\vec{r}^*, t^*)}{\partial t^*} = - \left(-\beta^* \Delta \eta_p(\vec{r}^*, t^*) + \frac{\partial f^*}{\partial \eta_p(\vec{r}^*, t^*)} \right) + \zeta_p^*(\vec{r}^*, t^*) \quad p = 1, 2, 3 \quad (2.62)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \vec{r}^* = \frac{\vec{r}}{l}, \quad \vec{k}^* = \vec{k} * l, \quad t^* = L|\Delta f|t, \quad f^* = \frac{f}{|\Delta f|}, \quad M^* = \frac{M}{Ll^2}, \\ \Delta_{\vec{r}^*} = l^2 \Delta_{\vec{r}}, \end{aligned}$$

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{|\Delta f|l^2}, \quad \beta^* = \frac{\beta}{|\Delta f|l^2},$$

$$V_{el}^* \left(\frac{\vec{k}^*}{k^*} \right) = B \left(\frac{\vec{k}}{k} \right) \frac{c_{11}}{(c_{11} + 2c_{12})^2 \epsilon_0^2}, \quad \mu^* = \frac{(c_{11} + 2c_{12})^2 \epsilon_0^2}{|\Delta f|c_{11}},$$

$$\psi_i^*(\vec{r}^*, t^*) = \frac{\psi_i(\vec{r}, t)}{\sqrt{L|\Delta f|}} \quad \zeta_p^*(\vec{r}^*, t^*) = \frac{\zeta_p(\vec{r}, t)}{\sqrt{L|\Delta f|}}$$

Sous cette forme adimensionnelle, les longueurs sont mesurées en coordonnées réduites \vec{r}^* et le temps réduit en t^* . En connaissant l'énergie d'interface σ et la force motrice de la transformation de phase $|\Delta f|$, la formule de l'énergie d'interface (2.37) nous permet d'estimer les valeurs réelles des coefficients de gradient d'énergie α et β . Les expressions des coefficients de gradient d'énergie réduits nous permettent alors de remonter vers la dimension l et donc vers la taille réelle de la boîte de simulation. Cependant, ces deux valeurs $|\Delta f|$ et σ sont difficilement accessibles et ne sont pas bien connues en général. Par ailleurs elles donnent certaines difficultés pour une description

quantitative de la microstructure.

Pour résoudre numériquement les équations (2.61) et (2.62) par un algorithme de calcul nous les avons discrétisées et résolues par une méthode semi-implicite spectrale de Fourier. La discrétisation et la méthode de résolution sont détaillées dans les Annexes I et II.

CHAPITRE 3

CINÉTIQUE DE COALESCENCE DANS LES ALLIAGES Ni-Al "INVERSES"

3.1 Présentation générale des alliages Ni-Al

3.1.1 Études expérimentales sur les alliages Ni-Al

La précipitation des particules ordonnées γ' issues d'une solution solide désordonnée γ a suscité un considérable intérêt durant les dernières années pour leurs applications dans les milieux aéronautiques et industriels. Le diagramme de phase *Ni – Al* représenté sur la figure 3.1 montre que, dans le domaine riche en nickel, la phase désordonnée de structure FCC coexiste avec la phase ordonnée de structure $L1_2$. Nous appellerons par la suite alliage *Ni – Al* "direct" un alliage *Ni – Al* biphasé dans lequel les précipités sont de phase γ' ordonnée de structure $L1_2$ et la matrice est de phase γ désordonnée de structure FCC.

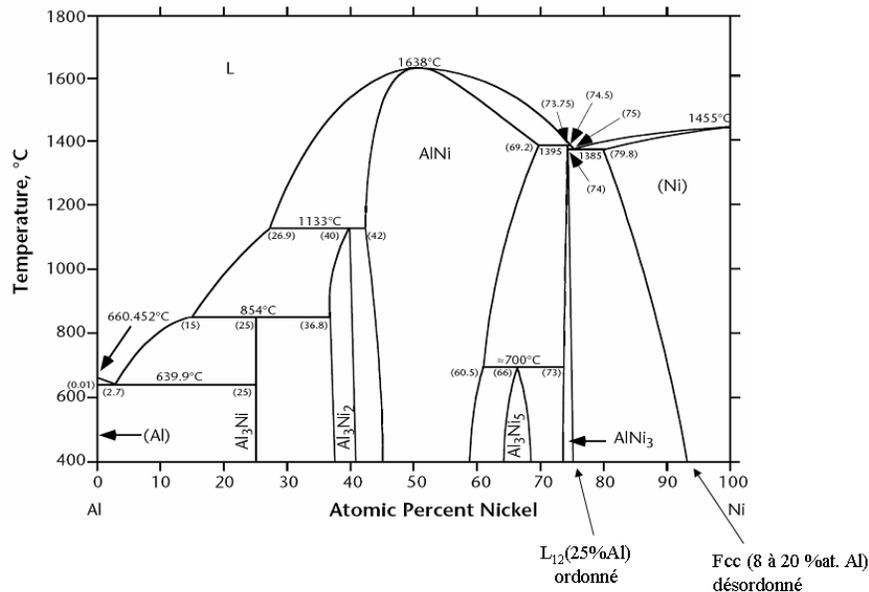


Figure 3.1 – Diagramme de phase *Ni – Al* [22]. Les phases ordonnées et désordonnées sont indiquées par des flèches.

Les phénomènes de coalescence dans les alliages $Ni - Al$ "directs" ont souvent été étudiés aussi bien expérimentalement que par simulation [21, 23, 24, 25, 26]. Il a été montré plusieurs points importants concernant l'évolution de la microstructure dans ces alliages. L'évolution de la microstructure des précipités γ' est, en fait, pilotée par la compétition entre les interactions élastiques et la force motrice chimique. La phase ordonnée γ' a un paramètre de maille supérieur à celui de la matrice de phase γ . Cette différence de paramètre de maille donne lieu à l'existence d'une énergie élastique dans les alliages $Ni - Al$. D'une part, l'énergie élastique engendre une évolution de la morphologie des précipités γ' d'une forme sphérique à une forme cuboïdale durant leur grossissement. D'autre part l'énergie élastique est à l'origine d'interactions à longue distance entre ces précipités.

Dans les alliages $Ni - Al$ "directs" les interactions élastiques entre les précipités induisent une forte corrélation entre précipités durant leur évolution. Il est observé généralement un alignement des précipités le long des trois directions élastiquement douces [100], [001] et [010] du réseau cubique. La figure 3.2 montre une image MET d'un alliage $Ni - Al - Mo$ [21] présentant ce type de microstructure. Nous pouvons y observer l'alignement des précipités qui apparaissent ici en blanc le long des directions [10] et [01]. Les précipités étant séparés par la matrice qui apparaît en noir. Il a été montré dans le cas d'un système $Ni - Al$ que l'énergie d'une paroi d'antiphase entre deux précipités issus de variants de translation différents de la structure $L1_2$ était supérieure à deux fois l'énergie d'interface entre les précipités et la matrice. Sur la figure 3.2, la matrice sépare deux précipités issus de deux variants de translation différents de la structure $L1_2$. La disposition des précipités dite "rafting" dans les alliages $Ni - Al$ "directs" est caractérisée par des alignements de précipités de forme cuboïdale selon les directions élastiquement douces.

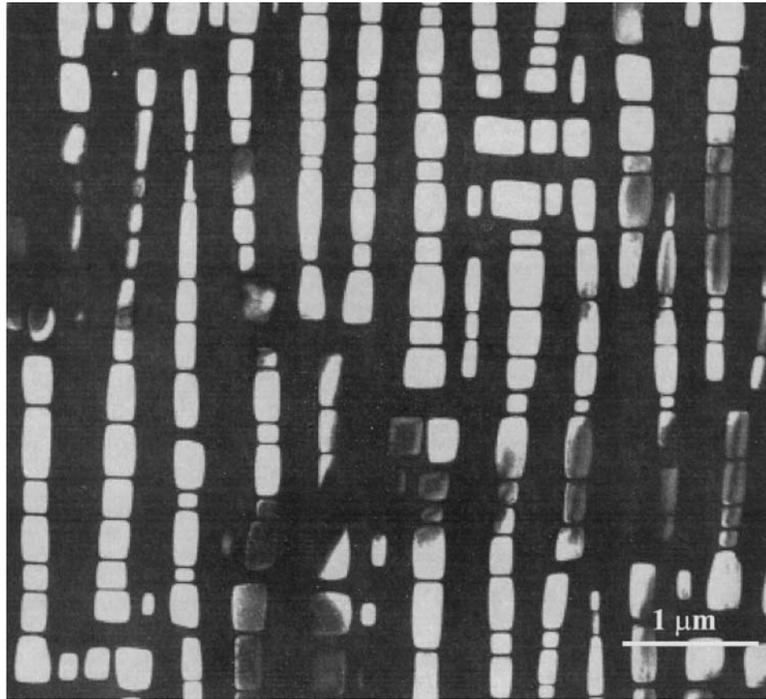


Figure 3.2 – Image MET de la microstructure dite "rafting" dans un alliage $Ni-Al-Mo$ vieilli pendant 2330 h à $775^{\circ}C$. Les précipités ordonnés sont en blanc et la matrice désordonnée est en noir (Image issue de l'article de Wang, Banerjee, Su et Khachaturyan [21]).

La présence des quatre types de domaines d'antiphase ordonnés de structure $L1_2$ issus de la matrice désordonnée dans les alliages $Ni-Al$ "directs" complique le processus de coalescence par rapport à un processus de coalescence classique comme décrit par la théorie LSW. Un grand nombre d'études décrivent le processus de coalescence dans les alliages $Ni-Al$ "directs". L'évolution de la microstructure a été étudiée pour toutes les fractions volumiques de précipitation à différentes températures.

Ardell *et al.* [23] ont effectué des analyses statistiques à partir de données issues de simulations par champ de phase en parallèle avec des expériences en MET pour un alliage $Ni - 13.8at.\%Al$ vieilli à 1023 K. La figure 3.3 montre les microstructures des précipités obtenus en champ de phase et expérimentalement pour les premiers stades de la coalescence.

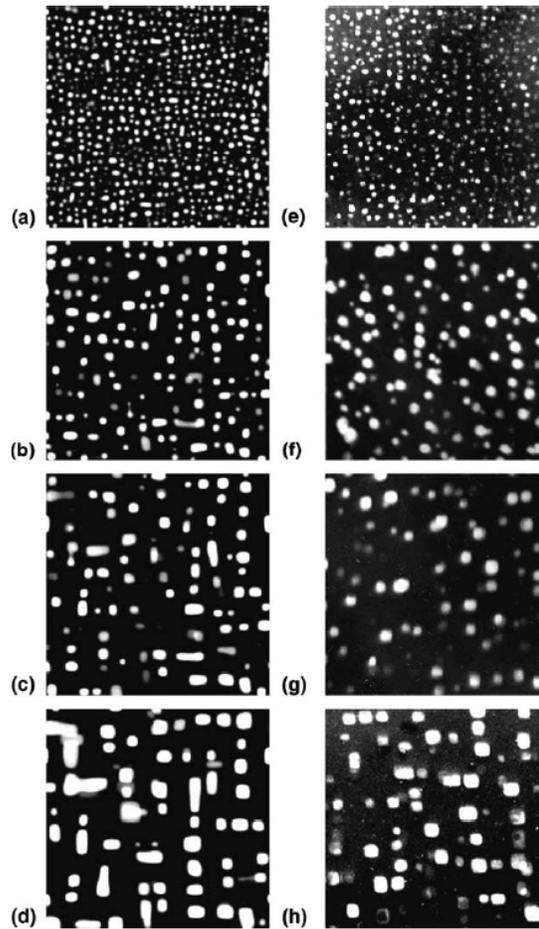


Figure 3.3 – Comparaison de la morphologie des précipités de phase γ' Ni_3Al projetés en 2D ($640 \times 640 \text{ nm}$), obtenus par simulations en champ de phase (colonne de gauche) et par images MET (colonne de droite) dans un alliage $Ni - 13.8at.\%Al$ vieillis à 1023 K : (a),(e) $t = 15 \text{ min}$; (b),(f) $t = 2 \text{ h}$; (c),(g) $t = 4 \text{ h}$; (d),(h) $t = 8 \text{ h}$. Les échantillons expérimentaux ont une épaisseur de 20 à 120 nm et les épaisseurs dans les simulations sont : (a) 20 nm ; (b) 40 nm ; (c) 50 nm ; et (d) 80 nm. Images issues des travaux de Ardell *et al.* [23].

D'après ces travaux, il a été montré aussi bien par les expériences que par les simulations que la taille moyenne des précipités $\langle R(t) \rangle$ en fonction du temps vérifie une loi en puissance d'exposant proche de 3, telle que le prédit la théorie LSW (voir la formule (1.11) au chapitre 1). La figure 3.4 représente la variation de la taille moyenne des précipités issus de simulation par champ de phase et d'images MET dans le cas d'un alliage $Ni_{13.8at.\%Al}$ vieilli à 1023 K [23]. Cette taille moyenne de précipités est définie comme \bar{a}^3 où a représente la taille des arêtes des précipités projetés en 2D qui sont considérés comme ayant une forme cuboïdale.

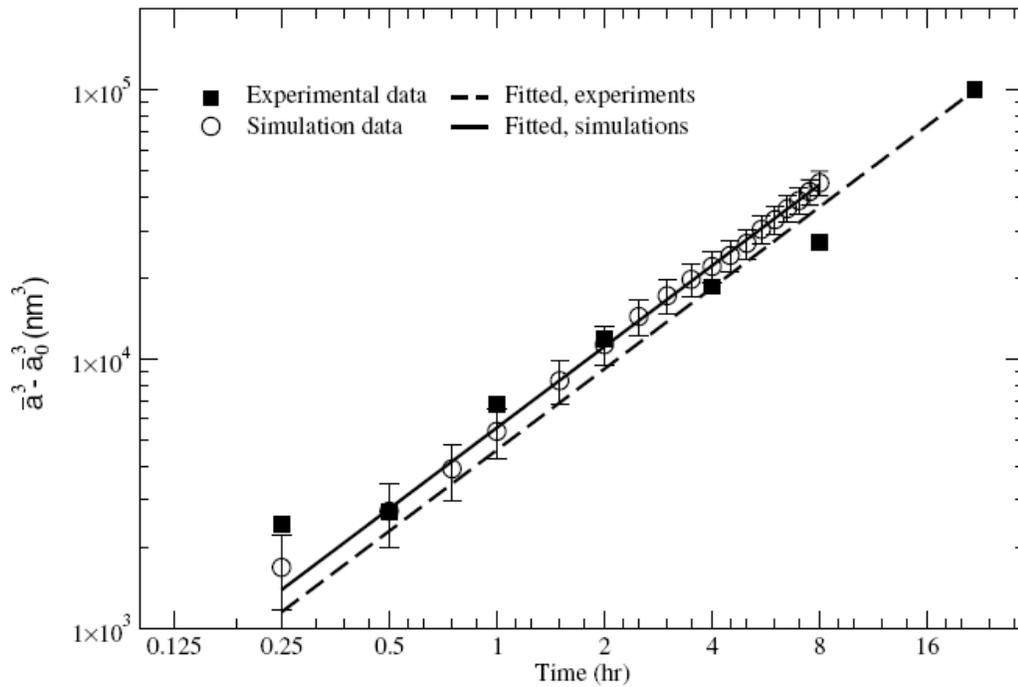


Figure 3.4 – Taille moyenn des précipités de phase $\gamma' Ni_3Al$ projetés en 2D, représentée comme $\bar{a}^3 - \bar{a}_0^3$, en fonction du temps pour un alliage $Ni - 13.8at.\%Al$ vieillis à 1023 K. Images issues des travaux de Ardell *et al.* [23].

Les distributions de taille des précipités γ' obtenues par simulation en champ de phase et par expérience MET d'après les travaux de Ardell *et al.* [23] sont présentées en figure 3.5. A ces distributions est superposée la courbe de la théorie LSW.

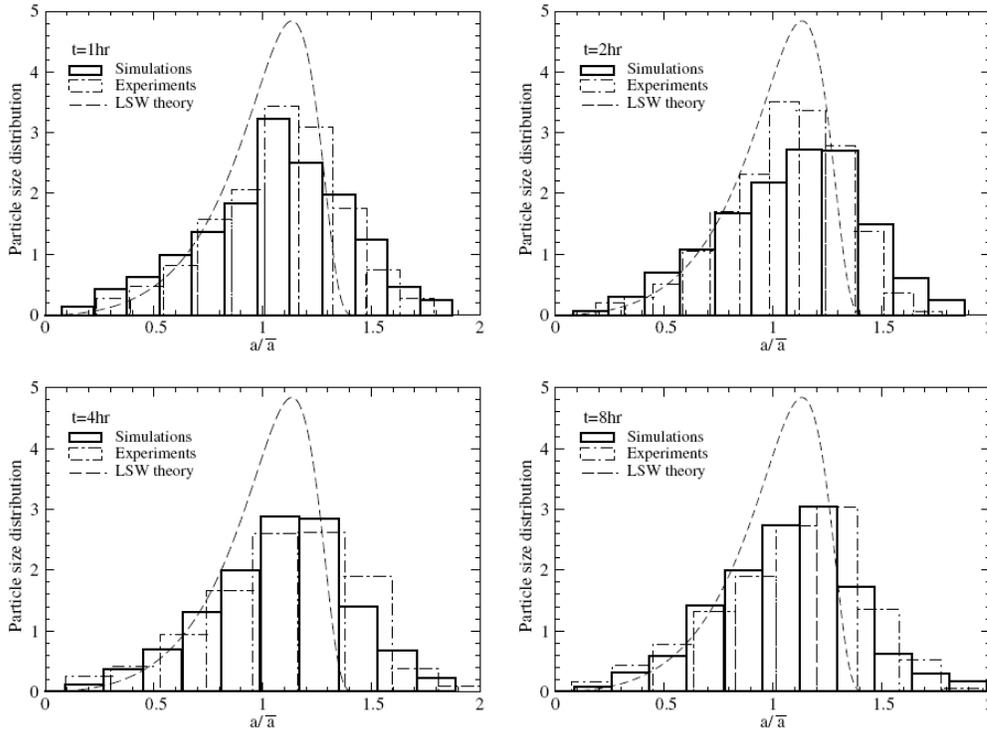


Figure 3.5 – Comparaison des distributions de taille de particules obtenues par simulation champ de phase, résultats expérimentaux et théorie LSW pour un alliage $Ni_{13.8}at.\%Al$ vieillis à 1023 K. Images issues des travaux de Ardell *et al.* [23].

Nous pouvons remarquer que, pour les différents temps des premiers stades de la coalescence, les distributions sont autosimilaires, comme dans le cas de la théorie LSW, mais sont plus larges que cette dernière et les maxima de ces distributions sont translétés vers les plus grandes valeurs du rapport a/\bar{a} .

Des alliages $Ni - Al$ "directs" à plus grandes fractions volumiques de précipités de phase γ' ont été étudiés par Vaithyanathan [24, 25] en simulation par champ de phase. Les images de simulation pour les temps très avancés de la coalescence sont présentées en figure 3.6

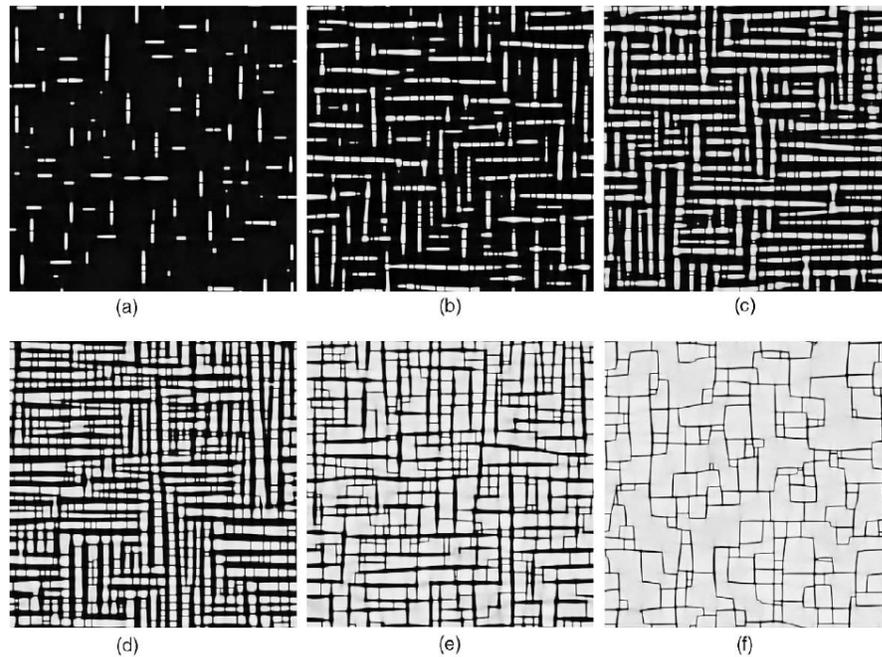


Figure 3.6 – Microstructure de la phase γ' dans les stades avancés de la coalescence pour six fractions volumiques de précipités (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.35, (d) 0.5, (e) 0.7 et (f) 0.9. Images de simulations par champ de phase issues des résultats de Vaithyanathan [24, 25].

Nous pouvons clairement reconnaître la structure "rafting" sur les figures (a) à (d) où de nombreux précipités à la forme allongée peuvent être observés. Pour les fractions volumiques égales à 0.7 et 0.9 correspondant aux figures (e) et (f) la microstructure semble différente d'une structure "rafting" comme observée pour les fractions volumiques inférieures. Nous pouvons voir un grand nombre de précipités ayant une forme très peu régulière. Les vitesses de coalescence correspondantes sont présentées en figure 3.7 et les distributions de taille associées en figure 3.8.

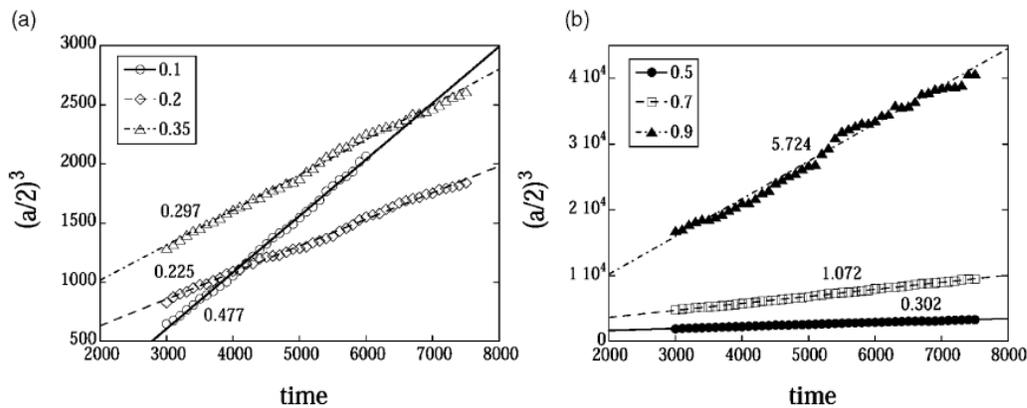


Figure 3.7 – Longueur moyenne des précipités au cube (half-edge length) $[(a/2)^3]$ en fonction du temps pour six fractions volumiques de précipités avec les approximations linéaires correspondantes. Résultats issus de la thèse de Vaithyanathan [24, 25].

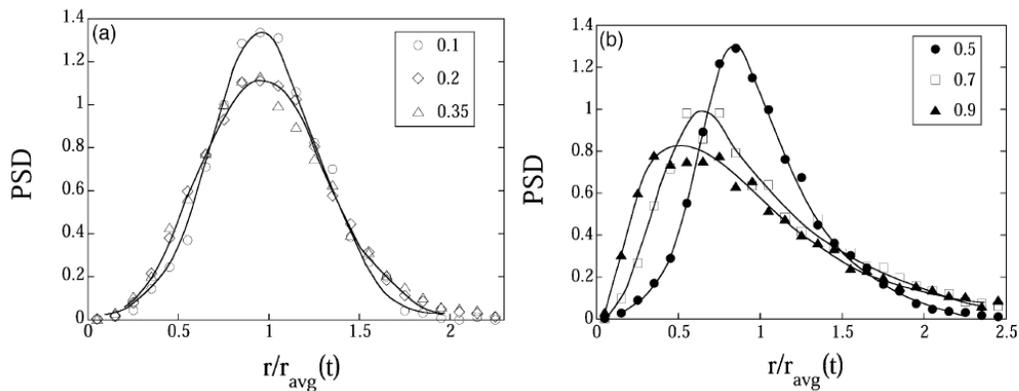


Figure 3.8 – Comparaison des distributions de taille de précipités issus des stades avancés de la coalescence pour six fractions volumiques de précipités. Résultats issus de la thèse de Vaithyanathan [24, 25].

La loi cubique de variation de taille des précipités est vérifiée pour toutes les fractions volumiques de précipités. Cependant, la vitesse de coalescence suit une loi anormale pour les fractions volumiques de précipités supérieures à 0.1 et inférieure à 0.5. Nous pouvons observer que la vitesse de coalescence pour les fractions volumiques égales à 0.2, 0.35, et 0.5 est inférieure à la vitesse de coalescence pour une fraction volumique de 0.1. La vitesse de coalescence augmente en fonction de la fraction volumique de précipités à partir de 0.5. Vaithyanathan [24, 25] remarque, dans son étude, pour les

fractions volumiques de 0.2, 0.35, et 0.5, des zones dans lesquelles des rangées entières de précipités disparaissent par un mécanisme analogue à une montée de dislocation ("dislocation climb"). Il s'ensuit alors un grossissement des précipités restant dans ces zones. Vaithyanathan [24, 25] explique la variation anormale de la vitesse de coalescence par ce phénomène. Les distributions de taille des précipités correspondantes sont montrées en figure 3.8. Avec l'augmentation de la fraction volumique, les distributions de taille s'élargissent et leur maxima sont translatés vers les petites valeurs de r/r_{avg} , où r est le rayon équivalent d'un précipité de forme cuboïdale.

Au vu de ces deux études il en ressort que, à tous les stades de la coalescence, la taille des particules de phase γ' dans les alliages $Ni - Al$ "directs" suit une loi cubique en fonction du temps comme le prévoit la théorie LSW, malgré que la forme des précipités soit très éloignée d'une sphère. Cependant les distributions de taille de particules sont différentes de la théorie LSW. Celles-ci diffèrent suivant la fraction volumique de précipitation et le temps de vieillissement lors du stade de coalescence. Les distributions obtenues par Ardell *et al.* [23] sont obtenues à partir de précipités ayant une forme de cube dans les premiers stades de la coalescence, tandis que dans l'étude de Vaithyanathan [24, 25] les images de la microstructure dans les derniers stades de la coalescence montrent beaucoup de précipités de forme allongée, ces précipités contribuent au calcul des distributions de taille. L'élargissement des distributions de taille de particules et la diminution de leurs maxima sont prévus par les théories LSW améliorées vues en chapitre 1 pour les grandes fractions volumiques de précipités. La translation des maxima des distributions, soit vers les petites valeurs du rayon normalisé soit vers les grandes valeurs du rayon normalisé en comparaison de la théorie LSW, semble être liée à la forme des précipités plus ou moins allongée suivant les deux directions élastiquement douces et à la présence des quatre variants de translation issus de la structure $L1_2$. Nous remarquons alors que les maxima des distributions sont translatés vers les grandes valeurs du rayon normalisé pour des précipités de forme cubique comme observés dans l'étude de Ardell *et al.* [23] tandis que les maxima des distributions de taille correspondant à des particules plus allongées comme observées dans l'étude de Vaithyanathan [24, 25] sont

translatés vers les petites valeurs du rayon normalisé.

3.1.2 L'alliage Ni-Al "inverse"

Des précipités cohérents de la phase γ furent pour la première fois observés à l'intérieur de très gros précipités ordonnés de la phase γ' par Ham *et al.* [27] dans les alliages ternaires $Ni - Al - Ti$ "as-solidified". Merrick [28] a identifié définitivement la présence de très petites particules de phase γ à l'intérieur de très grosses particules de la phase γ' dans les alliages à bases Nickel Udimet 700. Depuis, la précipitation de particules γ fut souvent observée à partir de phase supersaturée γ' dans les solutions solides ordonnées à base nickel sous-saturées [1, 29, 30]. Nous appellerons par la suite alliages $Ni - Al$ "inverses" les alliages $Ni - Al$ pour lesquels la matrice est une phase de structure $L1_2 Ni_3Al$ à la base sous-saturée en aluminium dans laquelle germent des particules de phase $Ni - Al$ désordonnée de structure FCC . Récemment Ma et Ardell [1] ont étudié, par microscopie électronique à transmission, les alliages $Ni - Al$ "inverse" contenant 22.25at.%Al, 22.33at.%Al, 22.40at.%Al, 22.60at.%Al, et 22.80at.%Al vieilliss à 650°C. Ces concentrations correspondent à des fractions volumiques de précipités de 5.5%, 4.8%, 4.2%, 2.5%, et 0.7% respectivement. Les résultats des analyses MET en champ sombre effectuées par Ma et Ardell [1] sont présentés sur la figure 3.9, les précipités de phase γ apparaissent en noir et la matrice de phase γ' en blanc. Pour les stades avancés de vieillissement, les précipités de phase γ ont une forme allongée suivant deux directions perpendiculaires, mais la structure dite "rafting" (comme le cas des alliages $Ni - Al$ "directs") n'est pas observée. Les analyses statistiques effectuées à partir de ces images MET sont présentées sur les figures 3.10 et 3.11.

La figure 3.10 représente le rayon moyen $\langle r \rangle$ des précipités au cube en fonction du temps pour les cinq fractions volumiques étudiées. Pour le calcul du rayon moyen, les précipités sont considérés comme des polygones à quatre côtés. Le rayon d'un précipité $\langle r \rangle$ est alors calculé comme la somme des longueurs de chacun des quatre côtés divisée par 8. Nous remarquons que le rayon moyen des précipités en fonction du temps suit une loi en puissance 1/3 et que la vitesse de coalescence k augmente avec la fraction

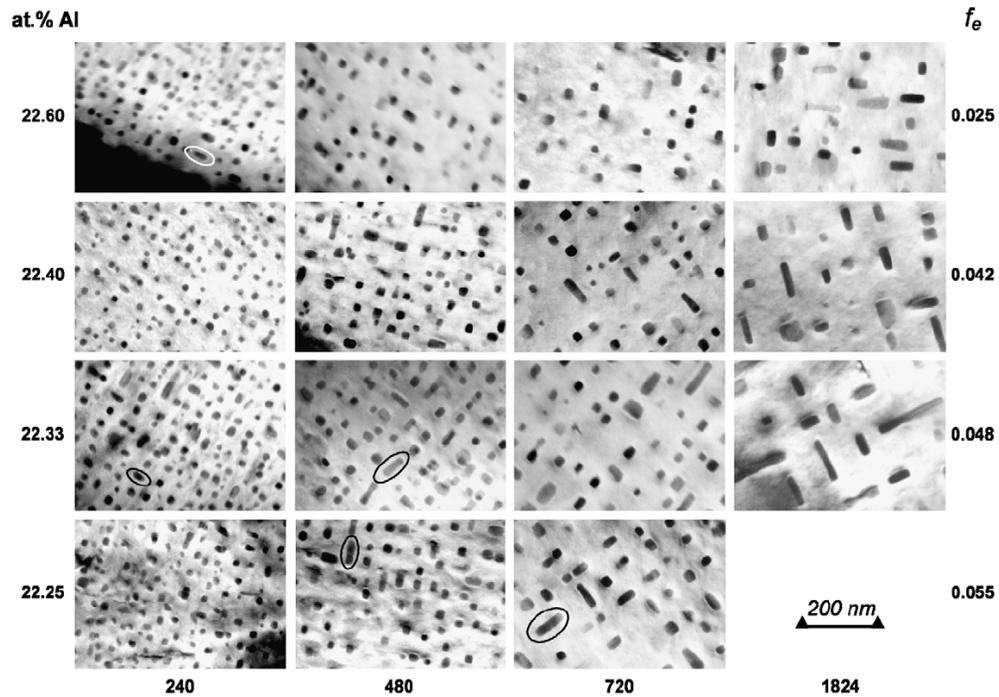


Figure 3.9 – Images MET en champ sombre de la microstructure de quatre alliages $Ni - Al$ "inverses" en fonction du temps de vieillissement à 650° . Le temps de vieillissement, exprimé en heure, est indiqué en bas de chaque colonne, la concentration en aluminium en at.% est indiquée sur la gauche de chaque ligne, et la fraction volumique à l'équilibre correspondante, f_e , est indiquée sur la droite de chaque ligne. Certains précipités de forme allongée sont entourés par une ellipse (Ma et Ardell [1]).

volumique de précipités à l'équilibre.

La figure 3.11 représente les distributions de taille de précipités comparées avec la théorie LSW. Pour calculer ces distributions, Ma et Ardell [1] n'ont pris que les précipités présentant un rapport d'aspect $a > 0.5$ ou $a < 2$, où a est calculé comme étant le rapport des longueurs du précipité selon les directions [01] et [10].

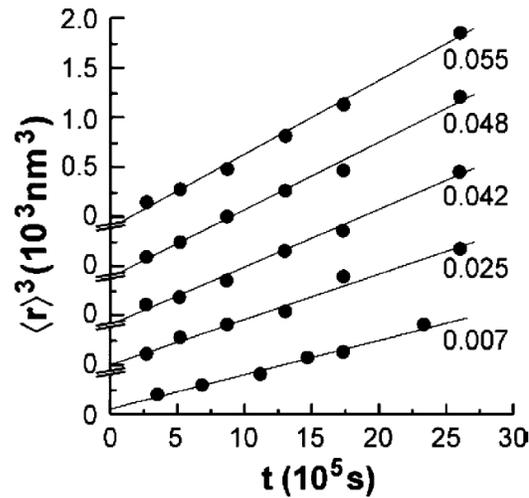


Figure 3.10 – Représentation graphique du rayon moyen au cube des précipités en fonction du temps de vieillissement, t , pour les cinq alliages. Les valeurs de la fraction volumique f_e correspondante sont indiquées à droite (figure issue de l'article de Ma et Ardell [1]).

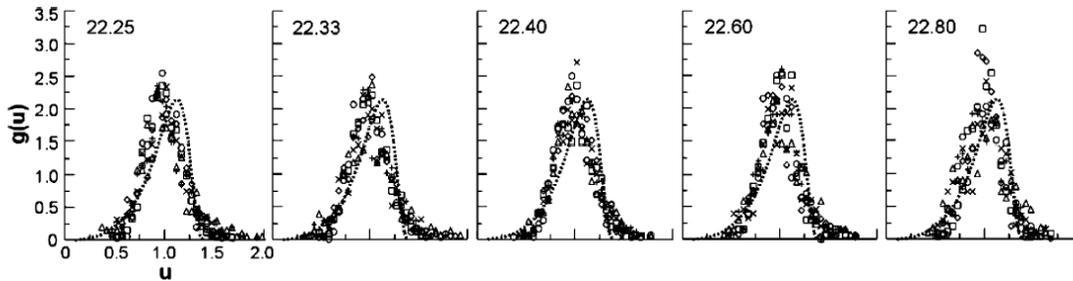


Figure 3.11 – Distributions de taille de particules pour les cinq alliages ($u = R / \langle R \rangle$). La distribution LSW est en trait pointillé, les concentrations en at.% sont indiquées en haut de chaque figure. Les symboles +, x, \square , \circ , \triangle correspondent aux différents temps de vieillissement (figure issue de l'Article de Ma et Ardell [1]).

A partir de cette étude expérimentale, Ma et Ardell [1] ont conclu que les distributions de taille de particules sont plus étroites que la théorie LSW et les maxima des ces distributions sont translatés vers les grandes valeurs de $r / \langle r \rangle$. Par ailleurs, les petites particules $r / \langle r \rangle < 0.4$ sont absentes de ces distributions de taille de particules. Les distributions restent néanmoins autosimilaires comme dans le cas des alliages $Ni - Al$ "directs".

3.2 Simulation en champ de phase de l'évolution microstructurale dans les alliages Ni-Al "inverses"

Dans ce chapitre nous allons étudier la cinétique de coalescence des particules désordonnées γ dans une matrice γ' dans les alliages $Ni - Al$ inverses en utilisant des simulations numériques en deux dimensions basées sur un modèle de champ de phase. L'objet de ce travail est de comprendre séparément l'influence des interactions élastiques et de la présence des quatre types de domaines d'antiphase ordonnés de structure $L1_2$ dans l'alliage $Ni - Al$ "direct" en étudiant l'alliage $Ni - Al$ "inverse". Dans ce dernier cas, il n'y a pas de relation d'antiphase possible entre les précipités γ et la déformation entre les deux phases est la même que celle des alliages $Ni - Al$ "directs". Nous comparerons alors nos simulations avec les résultats expérimentaux obtenus par Ma et Ardell [1]. Enfin, nous établirons une étude détaillée de la forme des précipités et sur les processus de diffusion intervenant lors de la coalescence.

3.2.1 Paramétrage des simulations numériques

Le modèle de champ de phase développé au chapitre 2 est utilisé pour étudier la coalescence dans les alliages $Ni - Al$ "inverses". Les équations (2.61) et (2.62) sont résolues numériquement en utilisant une méthode semi-implicite spectrale de Fourier (Annexe I). En utilisant le polynôme de Landau (2.47) vu en chapitre 2, la fonctionnelle d'énergie libre pour un système binaire s'écrit :

$$\begin{aligned}
 f(C, \eta_1, \eta_2, \eta_3) = & \frac{A_1}{2} \times (C - C_1)^2 + \frac{A_2}{6} \times (C_2 - C)(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) \\
 & \frac{A_3}{3} + \times \eta_1 \eta_2 \eta_3 \\
 & + \frac{A_4}{24} \times (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) \\
 & + \frac{A_5}{24} \times (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_3^2 \eta_1^2)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Les coefficients C_1 et C_2 ainsi que les constantes A_i sont choisis de façon à reproduire la lacune de miscibilité sur le diagramme de phase $Ni - Al$ à $T = 1000$ K. La courbe d'énergie libre présentée en figure 3.12 est obtenue en minimisant l'équation 3.1 par

rapport au paramètre d'ordre η en ayant imposé $\eta = \eta_1 = \eta_2 = \eta_3$. Dans nos simulations, nous avons utilisé les valeurs suivantes : $A_1 = 277.78$, $A_2 = 66.67$, $A_3 = -21.21$, $A_4 = A_5 = 22.14$, $C_1 = 0.1123$ et $C_2 = 0.2211$. Les concentrations des deux phases à l'équilibre sont $c_\gamma = 0.115$ et $c_{\gamma'} = 0.235$.

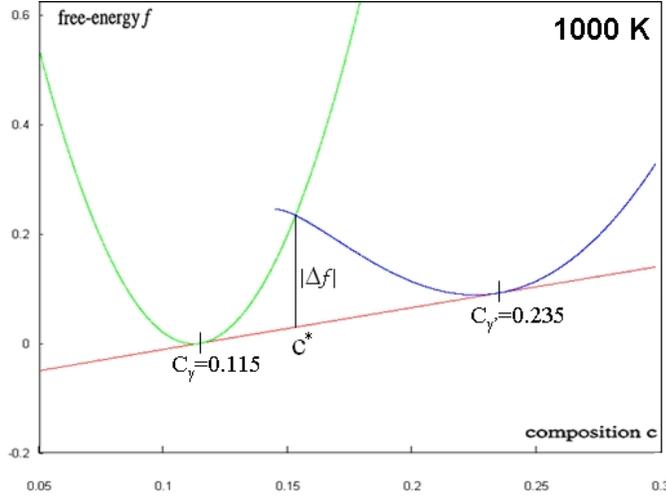


Figure 3.12 – Courbe d'énergie libre de la phase désordonnée γ (vert) et de la phase ordonnée γ' (bleu) à $T = 1073$ K, exprimée en unité de 3.35×10^7 J/m³.

Pour les coefficients de gradient d'énergie α et β , étant donné que l'évolution des paramètres d'ordre et celle de la concentration sont liées, il est souvent plus facile de fixer l'un des deux coefficients de gradient d'énergie α ou β à une valeur nulle pour ensuite choisir la valeur de l'autre. Nous avons fait le choix de fixer α à zéro et β à 4×10^{-11} J/m. Cette valeur de β est calculée à partir de la formule de l'énergie d'interface (2.37) vue au chapitre 2 en prenant une énergie interfaciale de $\cong 25$ mJ/m². Les constantes élastiques d'une solution solide de Nickel ont été choisies à partir des données de Prikhodko *et al.* [31] : $c_{11} = 209$, $c_{12} = 149$ et $c_{44} = 96$ GPa à 1000 K. En considérant un écart de maille relatif entre les deux phases égal à $\delta_{FCC-L1_2} = 0.0058$ (eq. (2.52)) à $T = 1000$ K, et les concentrations d'équilibre c_γ et $c_{\gamma'}$, la loi de Vegard (2.53) énoncée dans le chapitre 1 nous donne une déformation (eq. (2.54)) $\varepsilon_0 = 0.049$. Le coefficient B_{el} est alors estimé à 120×10^{10} J/m³. Toutes les simulations ont été effectuées dans une boîte de simulation en deux dimensions contenant 1024^2 mailles avec des conditions aux limites périodiques. Un pas de temps uniforme Δt^* égal à 0.1 et

un maillage régulier $\Delta x = \Delta y$ égal à 1.0 ont été choisis. Le temps réduit de simulation t^* est calculé en multipliant le nombre de pas de temps par Δt^* .

Pour chaque simulation, la configuration initiale du système a été choisie comme une solution homogène avec de faibles fluctuations de concentration et de paramètres d'ordre autour de la valeur moyenne. Des germes sphériques de même rayon sont répartis aléatoirement dans chaque boîte de simulation. Notre étude étant exclusivement orientée sur la coalescence, une telle configuration initiale, choisie de manière artificielle, n'affecte pas les résultats présentés par la suite. Ainsi, le nombre de germes introduits au départ a été choisi de manière à obtenir un nombre important de précipités désordonnés durant l'étape de croissance. De plus, pour un alliage donné, les valeurs estimées à différents temps de simulation ont été calculées et moyennées sur cinq boîtes de simulation. Chaque boîte de simulation correspond à une configuration initiale de germes répartis d'une manière différente, mais avec un même nombre de germes.

Pour comparer nos résultats à ceux obtenus par Ma et Ardell [1], nous aurions dû effectuer des calculs avec 1% de fraction volumique de précipités. Cette sous-saturation correspond à une force motrice très faible. Cela implique une faible densité de précipités et un temps de calcul extrêmement élevé compte tenu de la taille des boîtes de simulation. Les sous-saturations en aluminium ont donc été choisies de façon à obtenir une force motrice et une densité de précipités acceptables pour des calculs statistiques. Ainsi, afin de déterminer l'influence de la fraction volumique sur la cinétique de coalescence et sur la microstructure, deux alliages $Ni - 21.1at.\%Al$ et $Ni - 19.9at.\%Al$ correspondant à deux différentes fractions volumiques de phase γ égales à 20% et 30% ont été étudiés. Nous les appellerons respectivement *alliages 1* et *2* par la suite.

3.2.2 Résultats des simulations

Afin d'étudier la microstructure pour chacun des deux alliages, nous avons effectué 2×10^6 pas de simulation ; au delà, le nombre de précipités n'étant plus significatif pour effectuer des calculs statistiques. Sur la figure 3.13 les champs de concentration en aluminium pour chacun des deux alliages à différents temps de simulation pendant la coalescence sont représentés.

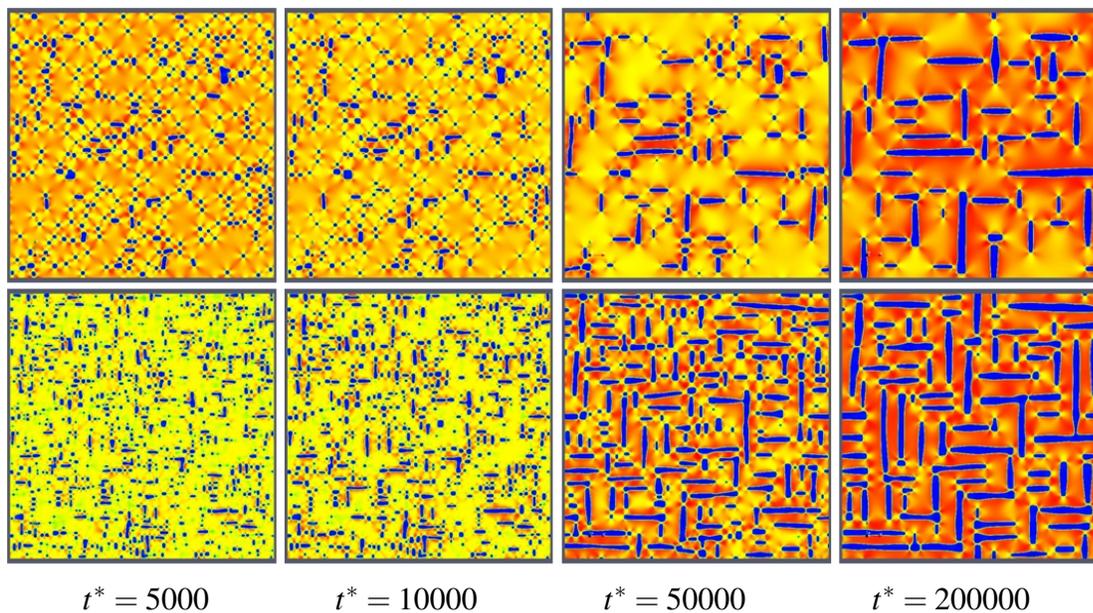


Figure 3.13 – Évolution de la microstructure en 2D, pour deux alliages avec 20% (haut) et 30% (bas) de fraction volumique de la phase désordonnée γ (bleu). La matrice γ' est représentée en jaune-orange, ce qui correspond à une graduation des concentrations en aluminium allant de faible à élevée. Les temps réduits de simulation correspondants sont indiqués en bas de chaque colonne.

Les précipités cohérents désordonnés de la phase γ sont représentés en bleu tandis que les dégradés du jaune au orange représentent les variations de concentration en aluminium dans la matrice ordonnée de la phase γ' . Une augmentation de la valeur de la concentration d'aluminium correspond à une couleur se rapprochant du rouge.

3.2.3 Morphologie de la microstructure

Pour chacune des deux fractions volumiques, on observe une forte anisotropie de forme des précipités γ due aux interactions élastiques, même pour les plus petites tailles et dès les premiers temps de la coalescence. Les précipités prennent une forme rectangulaire et s'allongent suivant les directions élastiquement douces [10] et [01]. Étant donné que les précipités de la phase γ sont monovariants, on peut alors supposer que les phénomènes de coagulation de particules très proches l'une de l'autre sont très présents au cours de la coalescence. Cependant, au vu de nos simulations, nous pouvons remarquer que ce phénomène dépend fortement de la conformation locale entre les particules. En observant les images du champ de concentration en figure 3.13, plusieurs situations de coagulation peuvent être observées.

La figure 3.14 donne les formes de précipités et les conformations entre les précipités les plus fréquemment rencontrées dans les simulations. Les schémas d'évolution de forme illustrés sur cette figure ne représentent pas tous les types d'évolution observés sur les champs de concentration de la figure 3.13. On remarque que les précipités en forme de "L" ou de "T", qui correspondent aux *formes 2* et *3* sur la figure 3.14, sont beaucoup plus présents dans les premiers temps de la coalescence. Nous pouvons remarquer aussi que ces types de précipités sont plus nombreux dans le cas de l'*alliage 2* que dans le cas de l'*alliage 1*. En effet, dans l'*alliage 1*, la densité de particules est plus faible que pour l'*alliage 2*. La distance entre les précipités est plus grande que pour l'*alliage 2* et donc les phénomènes de coagulation sont moins présents. Nous pouvons maintenant nous poser la question de savoir quelles sont les conformations favorables entre plusieurs précipités pour qu'il y ait une coagulation.

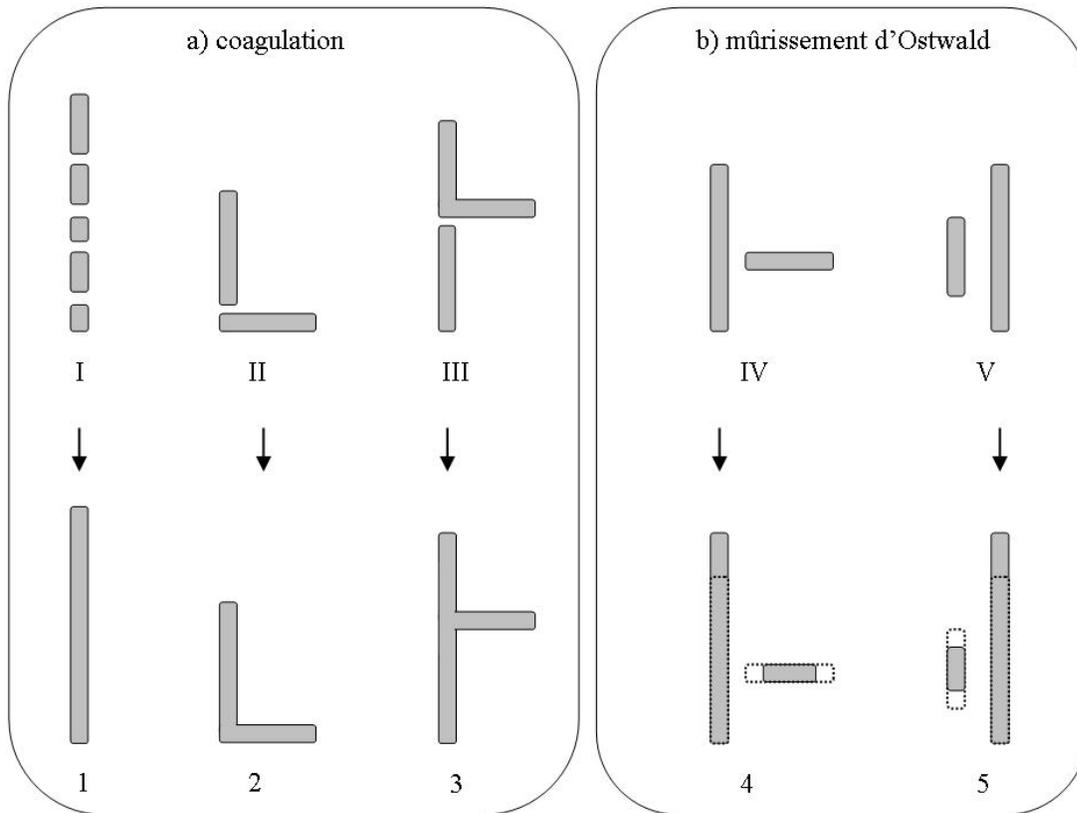


Figure 3.14 – Types de conformations fréquemment rencontrées et leurs évolutions.

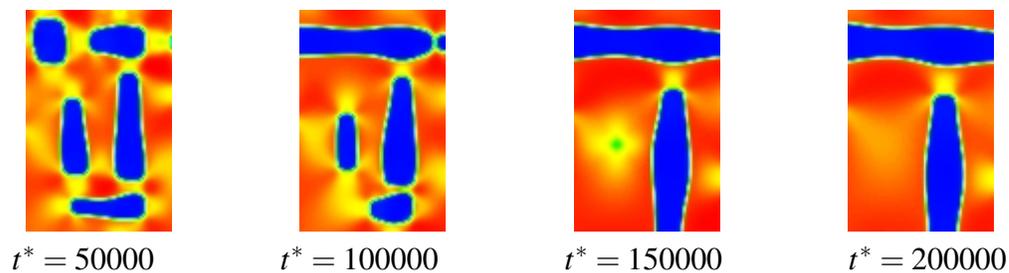


Figure 3.15 – Agrandissement de champs de concentration en aluminium, pour l'alliage 2, pour quatre temps réduits de simulation et correspondant à une même zone de la boîte de simulation. La taille de cette zone est de 43×67 cellules. La phase désordonnée γ apparaît en bleu et la matrice γ' est représentée en jaune-orange, ce qui correspond à une graduation des concentrations en aluminium allant de faible à élevée.

Les champs de concentration, pour les temps $t^* = 5000$ et $t^* = 10000$ représentés en figure 3.13, montrent certains alignements de précipités de type *I* suivant les deux directions élastiquement douces. On constate que des précipités disposés avec une conformation de type *I* vont rapidement coaguler pour former un précipité de *forme I* allongée selon cette même direction élastiquement douce. Nous pouvons dire que les phénomènes de coagulation dus à un alignement de précipités de type *I*, qui sont très présents dans les premiers stades de la coalescence, sont responsables de la morphologie allongée des précipités observés par la suite (*forme I*). Dans les stades plus avancés de la coalescence, les figures 3.13 montrent que les alignements de type *I* deviennent beaucoup plus rares.

La disposition des précipités pour les grands temps de la coalescence, montrent, à ce stade, que les phénomènes de coagulation s'observent aussi à partir des conformations de type *II* et *III*, pour former alors des précipités de *forme 2* ou *3* respectivement. Nous constatons, toutefois, que le processus menant à la coagulation issue de deux précipités dans une conformation de type *II* ou *III* est beaucoup plus lent que le processus menant à la coagulation issue de conformation de type *I* comme constaté pour les temps de simulation. Les types de conformation *IV* et *V*, quant à eux, ne donnent pas de coagulation par la suite mais donnent lieu à un processus de mûrissement d'Oswald comme illustré sur la figure 3.15. Sur cette figure, un agrandissement des champs de concentration pour l'*alliage 2* a été effectué pour les quatre temps réduits consécutifs de simulation $t^* = 50000$, $t^* = 100000$, $t^* = 150000$ et $t^* = 200000$ (de la gauche vers la droite) sur une même zone de la boîte de simulation. En haut de cette zone, les temps $t^* = 50000$, $t^* = 100000$ et $t^* = 150000$ montrent trois précipités qui coagulent. En bas, et, au milieu à gauche de la zone, les temps $t^* = 50000$ et $t^* = 100000$ montrent deux précipités en train de se dissoudre dans la matrice par un processus de mûrissement d'Oswald. Les temps $t^* = 150000$ et $t^* = 200000$ montrent que le précipité auparavant situé au milieu à gauche de la zone s'est complètement dissout par un processus de mûrissement d'Oswald. Le précipité en bas de la zone, quant à lui, a coagulé avec le précipité situé au milieu à droite de la zone. Les trois temps $t^* = 50000$, $t^* = 100000$

et $t^* = 150000$ montrent que ce dernier précipité s'est dans un premier temps dissout en partie dans la matrice en s'alignant avec le précipité situé au milieu à droite de la zone avant de coaguler avec celui-ci. Ce phénomène est fréquemment observé dans les derniers temps de la coalescence.

L'absence de coagulation à partir d'une conformation de type *IV* s'explique par le fait que les interactions élastiques entre précipités sont anisotropes. Dans une conformation de type *II* et *III*, les directions d'allongement des deux précipités se croisent. L'un des deux précipités va dominer les processus de diffusion et va attirer l'autre précipité par son extrémité pour former alors un précipité de *forme 2* ou *3*. Nous pouvons observer, suivant les cas, sur la figure 3.13, plusieurs types d'évolution possible avant le coagulation des précipités à partir d'une conformation *II* ou *III*. Un des deux précipités peut se déformer ou diminuer en taille, il se peut même que la coagulation ne soit pas observée et qu'un des deux précipités se dissolve. Par contre aucune coagulation ne peut être observée à partir d'une conformation de type *IV*. Dans ce cas bien que la direction d'allongement d'un des deux précipités croise l'autre précipité les précipités ne s'attirent pas l'un vers l'autre par leur extrémité, l'énergie nécessaire pour observer une coagulation est trop grande par rapport à celle mise en jeu pour le processus de mûrissement d'Oswald. En règle générale la coagulation ne peut s'observer qu'à partir de précipités présentant des extrémités rapprochées.

Nous pouvons rappeler, à ce stade, que, dans les alliages *Ni - Al* "directs" les précipités s'alignent suivant les directions de type $\langle 10 \rangle$ et présentent une structure dite "rafting". L'étude de Vaithyanathan *et al.* [24, 25] met en évidence un processus de coalescence non conventionnel. Pour les fractions volumiques de précipités inférieures à 50% et supérieures à 10%, il observe en plus du processus de mûrissement d'Oswald, des zones dans lesquelles des rangées entières de précipités disparaissent par un mécanisme analogue à à une montée de dislocation ("dislocation climb"). Il s'ensuit alors un grossissement des précipités restant dans ces zones. Dans le cas des alliages *Ni - Al* "inverses" étudiés ici nous pouvons observer, dans le cas de la conformation *V*, que les plus

petits précipités disparaissent de manière analogue à la disparition des rangées de précipités ordonnés observées par Vaithyanathan *et al.* [24, 25]. Nous observons également, par la suite, un grossissement en largeur des précipités restant.

3.2.4 Étude statistique et comparaison avec les résultats expérimentaux

Comme nous l'avons déjà remarqué, les concentrations en aluminium utilisées pour nos simulations correspondent à des fractions volumiques beaucoup plus élevées que celles utilisées par Ma et Ardell [1] dans leurs expériences. On ne pourra donc comparer ces résultats avec nos simulations que qualitativement. Bien qu'il ne s'agisse que d'une comparaison qualitative, nous allons voir que nos simulations reproduisent néanmoins les phénomènes observés par Ma et Ardell [1].

La théorie sur la coalescence détaillée au chapitre 1 donne une loi d'évolution cubique en fonction du temps du rayon moyen des particules. Au vu des champs de concentration présentés en figure 3.13, un grand nombre de particules très allongées peut être observé. Néanmoins, pour notre étude, un rayon moyen équivalent de précipité est évalué en utilisant la formule suivante :

$$\langle R^* \rangle = \frac{\sum_p \sqrt{\frac{S_p}{\pi}}}{N} \quad (3.2)$$

où S_p est l'aire totale d'une particule dans une boîte en deux dimensions et N est le nombre total de particules sur les cinq simulations effectuées par alliage. Nous considérons qu'une maille de simulation appartient à une particule lorsque la concentration en aluminium y est inférieure à 0.15at.%. Sur la figure 3.16, le rayon moyen au cube $\langle R^* \rangle^3$ en fonction du temps de simulation a été représenté en pointillés et les approximations linéaires correspondantes en traits pleins. On remarque que la loi LSW est respectée et que le coefficient directeur de la droite, c'est à dire la vitesse de coalescence k , augmente avec la fraction volumique ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux ainsi qu'avec la théorie. Par ailleurs, la figure 3.17 montre que le nombre de précipités décroît bien comme $1/N$ en fonction du temps pour les deux alliages comme prédit par la

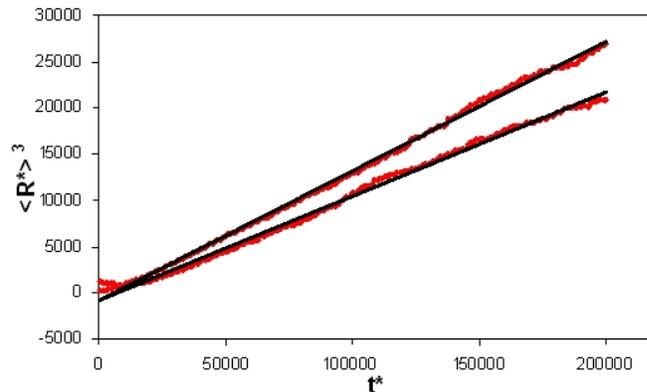


Figure 3.16 – Rayon moyen au cube en fonction du temps de simulation pour l’alliage 1 (courbe du bas) et l’alliage 2 (courbe du haut). Les lignes en traits pleins correspondent aux approximations linéaires des résultats issus de simulations représentées en rouge.

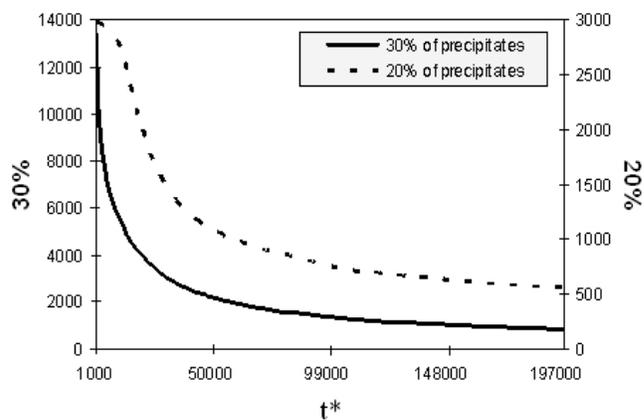


Figure 3.17 – Nombre total de particules en fonction du temps de simulation pour l’alliage 1 (courbe en pointillés, échelle de droite) et l’alliage 2 (courbe en traits plein, échelle de gauche).

théorie LSW.

Pour comparer les microstructures obtenues par simulation avec les résultats expérimentaux obtenus par Ma et Ardell [1] pour l’alliage $Ni - 22.5at.\%Al$, la distribution de taille de particules $g(u)$ avec $u = R^* / \langle R^* \rangle$ a été représentée en figure 3.18. u est le rayon réduit équivalent et $\langle R^* \rangle$ est le rayon moyen des précipités pour une distribution donnée. Les distributions de taille calculées à partir de nos résultats de simulations sont obtenues

de la manière suivante :

$$g(u) = \frac{N(u) \times u}{\Delta u \times N} \quad (3.3)$$

où $N(u)$ est le nombre de particules dans l'intervalle $u \pm \frac{\Delta u}{2}$ avec Δu pris égal à 0.1, et N est le nombre total de particules. Les histogrammes obtenus sont normalisés de façon à ce que l'intégrale des distributions, c'est à dire l'aire totale sous les histogrammes, soit égale à celle de la théorie LSW, i.e. 9/4. Les distributions de taille de particules sont obtenues en figure 3.18 pour deux pas de temps de simulation et pour chacun des deux alliages (histogrammes). Les résultats expérimentaux y ont été superposés (+, ×, □, ○, △) ainsi que la courbe théorique LSW (trait pointillé). Pour comparer nos résultats avec ceux de Ma et Ardell [1], les précipités présentant un rapport d'aspect $a < 0.5$ ou $a > 2$ ont été exclus. Le rapport d'aspect a ici est calculé comme étant le rapport des tailles suivant les directions [01] et [10]. Les distributions de taille de particules pour les derniers temps de simulation n'ont pas été représentées à cause d'un trop faible nombre de précipités.

On peut remarquer que les distributions de taille de particules issues de nos simulations s'éloignent de la théorie classique LSW, et ce pour les deux alliages et pour tous les temps de simulation. On peut noter par ailleurs que les maxima de nos distributions sont plus bas que pour les distributions expérimentales et la distribution théorique LSW. Au delà de cette observation, nos distributions se comportent qualitativement comme celles issues des résultats expérimentaux obtenus par Ma et Ardell [1]. En effet, le maximum des distributions expérimentales et simulées est translaté vers les petites tailles de particules en comparaison avec la courbe théorique LSW. Ce phénomène s'explique par le fait que les précipités de phase désordonnée coagulent rapidement à partir de conformations de type I pour donner des précipités plus grands de *forme I*, ce qui expliquerait l'absence de plus petites particules. Les distributions ont tendance alors à s'étaler vers les grandes valeurs de u , ce qui a pour effet de translater le maximum des distributions vers des valeurs de u inférieures au cas de la théorie LSW.

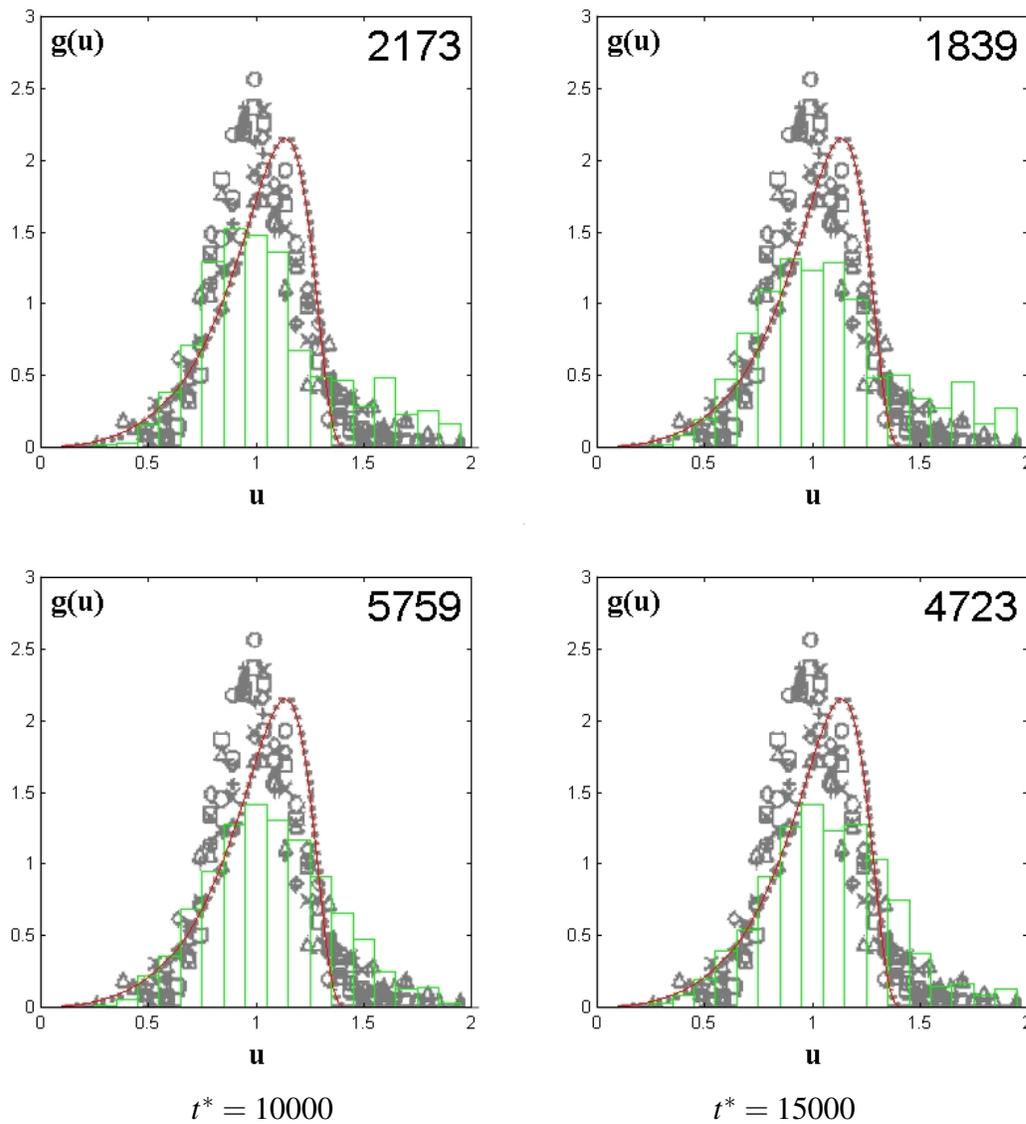


Figure 3.18 – Comparaison entre les distributions de taille de particules obtenues par simulation (histogrammes), les résultats expérimentaux de Ardell [1] (+, ×, □, ○, △) et la théorie LSW (ligne pointillée) pour l'*alliage 1* (haut) et l'*alliage 2* (bas) pour $T = 1023$ K. Pour chaque figure, le nombre de précipités utilisés pour calculer les distributions issues des simulations a été indiqué en haut à droite. Les temps réduits de simulation sont indiqués en bas de chaque colonne.

Les valeurs plus basses du maximum des distributions issues des simulations s'expliquent du fait des grandes fractions volumiques utilisées comparativement aux expériences et au cas de la théorie LSW. La densité de précipités est plus grande et donc les phénomènes d'encombrement entre précipités sont plus présents. Cela a pour conséquence une plus grande différence de taille entre les précipités [14, 15]. Un autre aspect important de la théorie LSW vue en chapitre 1 est la loi d'échelle. Nous pouvons observer sur la figure 3.18 que les distributions expérimentales et simulées ne montrent pas de changement de forme au cours du temps, nous pouvons en conclure qu'elles sont autosimilaires.

3.2.5 Étude de formes des précipités

Comme nous l'avons remarqué dans les paragraphes précédents, dans les alliages $Ni - Al$, la cinétique de coalescence est aussi gouvernée par la compétition entre les énergies élastiques et interfaciales (chapitre 2). Pour évaluer l'influence de ces deux effets sur la cinétique de coalescence, Thornton *et al.* [32, 33] ont proposé un paramètre adimensionné qui mesure le rapport entre les effets élastiques et l'énergie interfaciale. Ce paramètre est défini comme :

$$\langle L \rangle = \frac{\delta^2 \langle r \rangle c_{44}}{\sigma} \quad (3.4)$$

Où $\langle r \rangle$ est assimilé au rayon moyen des particules dans le système étudié et σ l'énergie d'interface.

Il a été montré par Thornton *et al.* [32, 33] que, dans le cas des alliages $Ni - Al$ "directs", il existe un point de bifurcation $\langle L \rangle = 5.6$ au delà duquel les précipités passent d'une forme de symétrie 4 à une forme allongée de symétrie 2 dans l'une des deux directions élastiquement douces [10] ou [01]. Dans le cas d'un système à plusieurs particules, les interactions élastiques inter-précipités modifient la forme des particules. Ainsi, les particules de forme cubique ou sphérique sont observées pour $\langle L \rangle < 5.6$ et les particules de forme allongée rectangulaire suivant l'une des deux directions douces sont

observées pour $\langle L \rangle > 5.6$.

Pour comprendre l'influence des interactions élastiques entre les particules $Ni - Al$ de l'alliage inverse, le rapport d'aspect A de chaque particule a été calculé à partir de l'expression suivante :

$$A = (x - y)/(x + y) \quad (3.5)$$

où x et y représentent la taille du précipité selon les directions $[10]$ et $[01]$ respectivement. Une valeur positive de A correspond alors à une particule allongée selon la direction $[10]$, tandis qu'une valeur négative de A correspond à une particule allongée selon la direction $[01]$. Dans la figure 3.19, le rapport d'aspect de chaque précipité en fonction de son rayon équivalent R^* a été représenté pour les deux alliages. Pour chacune des deux figures, quatre temps de simulation ont été superposés.

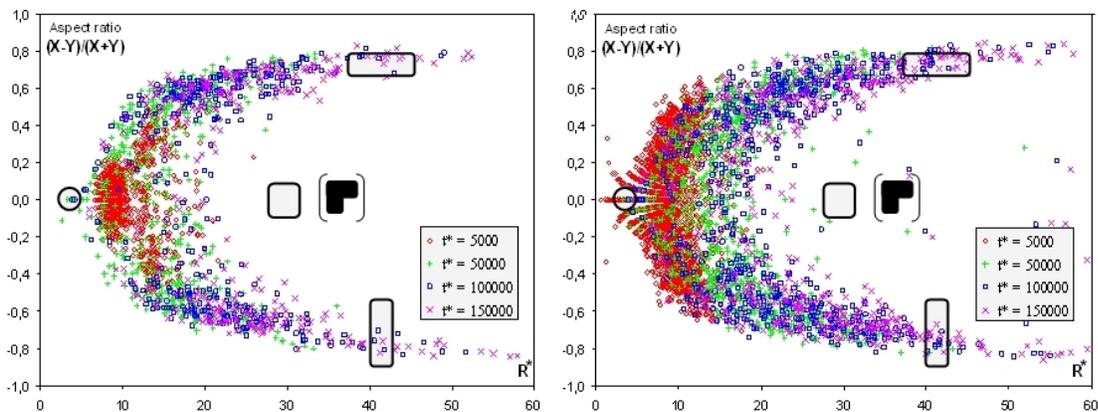


Figure 3.19 – Évolution de la morphologie montrant la valeur du rapport d'aspect de chaque précipité en fonction de son rayon équivalent pour quatre temps de simulation différents pour les deux alliages. L'alliage 1 est représenté à gauche et l'alliage 2 à droite.

Nos résultats montrent clairement que, bien que les valeurs du rapport d'aspect en fonction du rayon soient très dispersées, elles tendent à former deux branches distinctes pour les grandes valeurs de R^* . On peut remarquer que pour les petites valeurs de R^* (entre 0 et 10), un grand nombre de branches peut être observé. Il s'agit en fait d'un

artefact uniquement dû à la nature discrète de la grille de simulation. En comparant les résultats obtenus pour un alliage $Ni - Al$ "direct" et pour un alliage $Ni - Al$ "inverse", on peut conclure que le fait que les précipités soient de phase désordonnée ne change pas le comportement général du rapport d'aspect en fonction du rayon équivalent. Nous pouvons alors observer pour les petites valeurs de R^* que les précipités ont une forme ronde ou carrée. Avec l'augmentation de R^* nous pouvons remarquer que les précipités s'allongent selon les directions élastiquement douces, ce qui se traduit dans la figure 3.19 par les deux branches, négative et positive, des valeurs prises par A au delà de $R^* = 20$ environ. Nous pouvons constater aussi une grande dispersion des valeurs de A pour les valeurs de $R^* > 8$. Ce comportement peut être expliqué pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le fait de calculer le rapport d'aspect selon l'expression (3.5) suppose que les précipités aient soit une forme sphérique ou cubique, soit une forme allongée dans l'une des deux directions douces. Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie 3.2.3, des particules de *forme 2* ou *3* peuvent être observées durant la coalescence. Pour ce type de précipité, une valeur de A calculée à partir de l'expression 3.5 donne une information erronée sur sa forme. Bien que les particules de *forme 2* ou *3* ne soient pas fréquentes, elles contribuent à une dispersion des valeurs de A autour d'une valeur moyenne. De la même façon, d'après Thornton *et al.* [32, 33], dans un système à plusieurs particules, l'entourage d'une particule affecte sa morphologie au cours du temps. Avec l'augmentation de la fraction volumique, la distance entre les particules diminue et les influences entre particules deviennent plus significatives. Cependant, en ce qui concerne nos simulations, le point de bifurcation peut être choisi à une valeur de R^* pour laquelle une grande majorité de particules passe d'une forme cubique ou sphérique à une forme allongée ; et ce, en considérant que cette valeur du rayon critique est indépendante de la fraction volumique et du temps. Comparativement aux travaux effectués par Thornton *et al.* [32, 33], cette valeur du rayon critique ne doit pas dépendre du temps.

Pour faire correspondre la valeur du rayon critique de nos simulations avec le point de bifurcation du paramètre de Voorhees $\langle L \rangle$ égal à 5.6, il est impératif de connaître certaines dimensions réelles utilisées dans les simulations. La dimension spatiale de

notre grille de simulation peut être évaluée en utilisant la valeur du paramètre réduit β^* (égale à 0.75), et en utilisant sa valeur dimensionnée correspondante β (qui est égale à $1.10^{-11} \text{ Jm}^{-1}$). La valeur du paramètre d'échelle l , qui correspond à une incrémentation spatiale dans la grille de simulation, peut être alors évaluée avec $|\Delta f| = 0.2 \times 10^{-9} \text{ Jm}^{-3}$, de la manière suivante :

$$l = \sqrt{\frac{\beta}{|\Delta f| \times \beta^*}} = 2.82 \times 10^{-9} \text{ m} \quad (3.6)$$

La valeur réelle de l'incrémentatation spatiale de notre grille de simulation calculée correspond donc à 2.9 nm. La figure 3.20 montre la microstructure obtenue par simulation pour l'alliage 1 de Ni – 21at.%Al pour $t^* = 10000$ et une image MET en champ sombre pour un alliage Ni – 22.33at.%Al [1]. Afin de juxtaposer ces deux résultats, seulement 25% de la boîte de simulation y est représenté. Nous remarquons que la taille des précipités γ obtenus par simulation est deux fois plus grande que celle des précipités observés sur les images expérimentales. Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans nos simulations les fractions volumiques de précipités sont beaucoup plus grandes que dans les alliages Ni – Al inverses étudiés par Ma et Ardell [1]. Par ailleurs, il est difficile de comparer ces deux résultats étant donné que nous ne connaissons pas l'échelle temps réelle de nos simulations.

En substituant la valeur de $\langle r \rangle$ dans l'équation 3.4, l'expression du rayon critique de bifurcation prend la forme :

$$R_c^* = \frac{\sigma \times L}{c_{44} \times \varepsilon^2 \times l} \quad (3.7)$$

En utilisant les valeurs suivantes : $\sigma = 25 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$, $L = 5.6$, $\varepsilon = 0.0056$ et $c_{44} = 96 \times 10^9 \text{ Jm}^{-3}$, le rayon critique de bifurcation calculé se situe à $R_c^* \cong 16.5$. Au vu des diagrammes tracés en figure 3.19, le nuage de points autour de la valeur $A = 0$ donne un large domaine d'estimation du rayon critique de bifurcation, soit $9 < R_c^* < 18$. Nous avons émis l'hypothèse que cette large dispersion du rapport d'aspect était

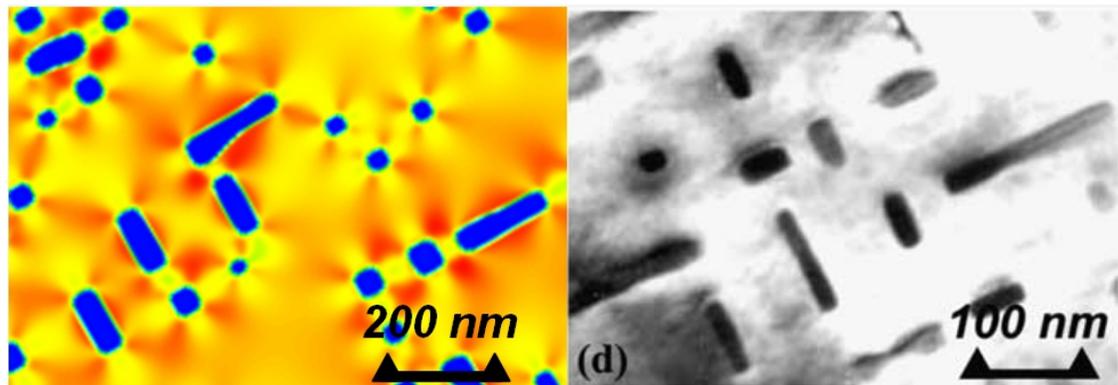


Figure 3.20 – A gauche : simulation d'un alliage $Ni - 21.1at.\%Al$ pour $t^* = 10000$; à droite : Image MET en champ sombre d'un alliage $Ni - 22.33at.\%Al$. Seulement 25% de la boîte de simulation est représenté.

dû au calcul de celui-ci appliqué à des particules ayant une forme de type 2 ou 3. En effet, en regardant les champs de concentration en figure 3.13, on peut observer que la coagulation des précipités proches perpendiculaires est très présente dans les premiers stades de la coalescence et relativement inexistante dans les derniers stades au delà du fait que la densité de particules soit beaucoup plus faible. Dans les premiers temps de la coalescence, beaucoup de petites particules coagulent et forment des particules de *forme* 2 ou 3 avec un rayon équivalent proche du rayon critique R^* . Il s'en suit alors un décalage de la courbe de bifurcation réelle vers la gauche. Néanmoins, comme nous l'avons vu précédemment, la valeur du rayon critique obtenue égale à 16.5 est bien incluse dans notre domaine d'estimation du rayon entre 9 et 18.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique de coalescence dans les alliages $Ni - Al$ "inverses", dans lesquels des précipités désordonnés de phase γ se forment dans une matrice ordonnée $\gamma' L1_2$. Nous avons appliqué le modèle du champ de phase en deux dimensions pour simuler l'évolution morphologique de la microstructure de deux alliages comportant 20% et 30% de particules en fraction volumique en régime de coalescence.

De par le fait que les précipités soient de phase désordonnée, des phénomènes de coagulation sont fréquemment observés dans les premiers temps de la coalescence et deviennent plus rares pour les plus grands temps. Le nombre d'évènements de coagulation augmente avec la fraction volumique de précipités. Par ailleurs, il a été montré que de nombreux alignements de précipités selon les directions élastiquement douces étaient observés dans les débuts du régime de coalescence. Ceux-ci donnent lieu à des phénomènes de coagulation qui sont à l'origine de la forme des précipités allongés dans les deux directions élastiquement douces observés en majorité lors de la coalescence dans les alliages $Ni - Al$ "inverses". Le même type d'alignement de précipités est généralement observé, en grandes quantités, dans le cas des alliages $Ni - Al$ "directs", durant tous les temps de la coalescence. Dans ces derniers alliages les précipités de structure $L1_2$ de variants de translation différents sont séparés par la matrice [26]. Le phénomène de coagulation, qui ne peut être issu que de précipités ordonnés de même variant de translation de structure $L1_2$, se présente beaucoup plus rarement que dans le cas de précipitation désordonnée. De ce fait, la structure "rafting" observée dans les alliages $Ni - Al$ "directs" n'est pas observée dans les alliages $Ni - Al$ "inverses". Les différences microstructurales de l'alliage inverse par rapport à l'alliage direct sont clairement mises en évidence.

Par la suite, nous avons extrait la loi de croissance des particules, la vitesse k de coalescence ainsi que la distribution de taille des particules. Il a été montré que, pour les alliages $Ni - Al$ "inverses", le rayon moyen des précipités au cube augmentait linéairement avec le temps de vieillissement. La vitesse de coalescence croît avec la fraction volumique de précipités et les distributions de taille de précipités issues de nos simulations sont plus étroites et présentent un maximum translaté sur les petites valeurs de $R / \langle R \rangle$ que la distribution prédite par la théorie LSW. Les résultats de simulation sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues par Ma et Ardell [1]. Dans le cas des alliages $Ni - Al$ "directs", il a été observé au contraire [23, 34, 35] que les distributions de taille de précipités sont plus larges et présentent une maximum

translaté sur les plus grandes valeurs de $R / \langle R \rangle$ en comparaison de la théorie LSW. Ces différences s'expliquent par les phénomènes de coagulation observés dans les premiers temps de la coalescence qui mène à la formation de précipités plus gros ayant une symétrie biaxiale.

Enfin, un accord quantitatif, par l'étude approfondie des formes de précipités, a pu être obtenu entre nos simulations et les résultats de simulation de Voorhees [14, 15] dans le cadre d'une étude sur la morphologie des particules pendant la coalescence. Le paramètre $\langle L \rangle$ mesurant le rapport entre les énergies élastiques et interfaciales reste le même que dans le cas de l'alliage direct, le passage de la symétrie d'ordre 4 vers une symétrie d'ordre 2 lors du grossissement des précipités correspond à $L = 5.6$.

Il en résulte que le mûrissement d'Oswald reste le processus de diffusion majoritaire lors de la coalescence dans les alliages $Ni - Al$ "inverses" comme dans le cas des alliages $Ni - Al$ "directs". Bien que le phénomène de coagulation soit présent et induise des différences microstructurales avec l'alliage $Ni - Al$ "direct", le fait que les particules soient ordonnées ou désordonnées n'implique pas de changement des lois qui gouvernent la cinétique de coalescence.

CHAPITRE 4

CROISSANCE ET COALESCENCE DANS LES ALLIAGES Al-Sc

Généralement une faible sursaturation en scandium dans une matrice d'aluminium conduit à la formation d'une grande densité de petits précipités cohérents de structure ordonnée et de stoechiométrie Al_3Sc . Les précipités en grande densité et répartis de manière homogène ont la propriété de bloquer le mouvement des dislocations ce qui conduit au durcissement du matériau et lui confère d'excellentes propriétés mécaniques [36]. Ils ont également un effet antirecristallisant. Pour ces deux raisons, les alliages $Al - Sc$ ont souvent été utilisés aussi bien en industrie qu'en aéronautique. Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps rappeler quelques résultats expérimentaux sur les alliages $Al - Sc$. Dans un deuxième temps, le stade de coalescence des précipités Al_3Sc et l'évolution de leur forme durant le stade de croissance seront étudiés par le modèle de champ de phase.

4.1 Généralités sur les alliages Al-Sc

Le diagramme de phase présenté en figure 4.1 montre que la limite de solubilité du scandium dans l'aluminium est très faible pour des températures situées en dessous de l'eutectique à $660^\circ C$. Lorsque l'on effectue un traitement thermique comme indiqué par la flèche sur la figure 4.1, on observe la précipitation d'une phase ordonnée de structure $L1_2$ et de stoechiométrie Al_3Sc dans une matrice d'aluminium sursaturée en scandium de phase désordonnée et de structure cubique face centrée (FCC). La figure 4.2 montre une image MET en champ sombre d'un alliage $Al - 0.18at.\%Sc$ vieilli à $350^\circ C$ pendant 27 h [37]. Les précipités ordonnés apparaissent en blanc et la matrice désordonnée en noir. Nous constatons sur ces images que les précipités ont une forme sphérique.

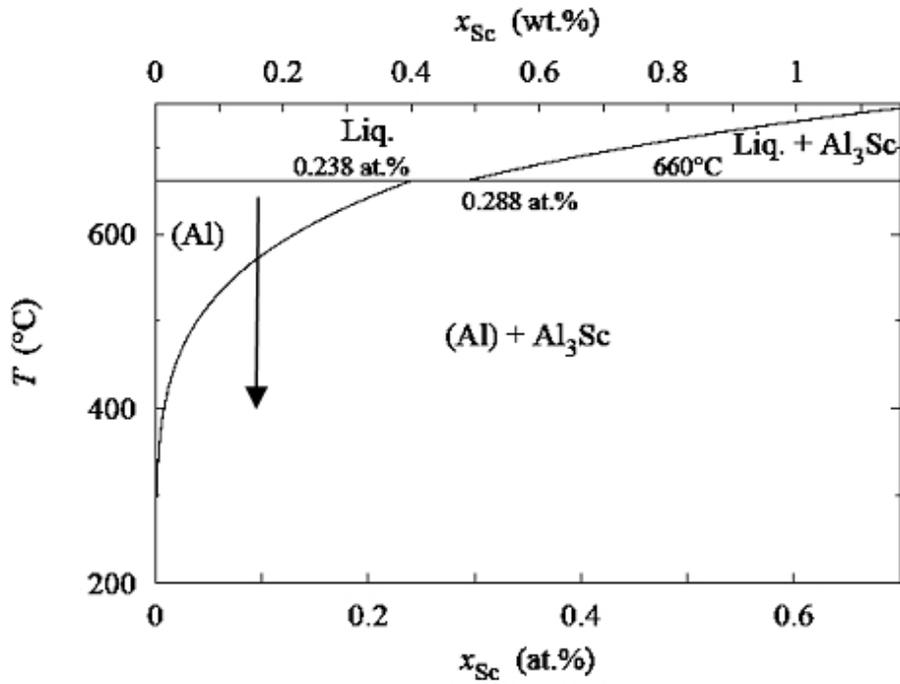


Figure 4.1 – Diagramme de phase du système $Al - Sc$ dans la zone riche en aluminium [38]. La flèche schématise un exemple de trempe de l'alliage.

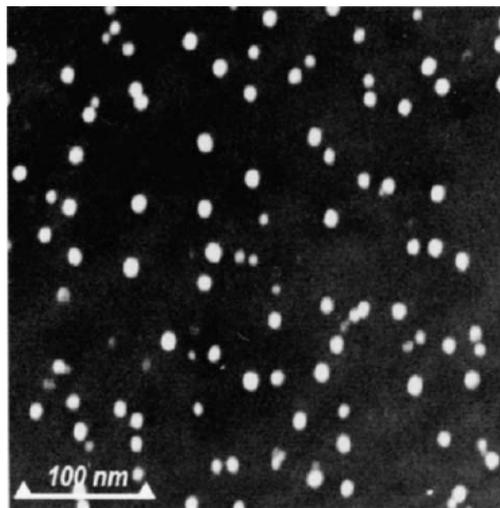


Figure 4.2 – Image MET en champ sombre d'un alliage $Al - 0.18at.\%Sc$ vieilli à $350^{\circ}C$ pendant 27 h [37].

Les différents stades de précipitation des particules Al_3Sc dans le système $Al - Sc$ furent étudiés expérimentalement par différents groupes de recherche [2, 37]. Il a alors été remarqué que pour les premiers temps de vieillissement, les particules Al_3Sc précipitent de manière homogène avec une forme très proche de la sphère. De plus, les fractions volumiques de précipités sont souvent très faibles, de l'ordre de 1%, ce qui conduit à une distance entre particules très grande relativement à leur taille. Pour ces raisons, la précipitation des particules Al_3Sc dans les alliages $Al - Sc$ a suscité de l'intérêt pour le comportement de leurs distributions en taille proche de la théorie classique LSW. Les études expérimentales sur la cinétique coalescence de l'alliage $Al - Sc$ établies par Marquis *et al.* [2] et Novotny *et al.* [37] montrent que la loi $r^3 = kt$ est vérifiée telle que le prévoit la théorie LSW et que les distributions de taille de particules sont très proches de la distribution LSW.

La forme des précipités Al_3Sc pour les premiers stades de vieillissement est très proche de la sphère. Lors de la croissance et de la coalescence, il a été observé que les précipités prennent une forme cuboïdale [2, 37]. Cette forme cuboïdale témoigne de l'existence d'une énergie élastique due à la différence de paramètre de maille entre les précipités et la matrice. Par exemple, à $300^\circ C$, le paramètre de maille de la structure FCC désordonnée est égal à 4.032 \AA tandis que celui de la structure $L1_2$ des précipités est de 4.105 \AA .

Néanmoins, il a souvent été observé que l'interface des particules Al_3Sc avec la matrice passe d'un état cohérent à semi-cohérent avec l'augmentation de la taille des particules. Un grand nombre d'observations en MET de l'alliage $Al - Sc$ montre la coexistence de particules cohérentes et semi-cohérentes [39, 40]. En général, une perte de cohérence des précipités Al_3Sc est observée pour un rayon critique de précipité aux alentours de 20 nm lors du stade de croissance [40]. Cette perte de cohérence conduit à l'apparition de dislocations interfaciales susceptibles de se propager dans le matériau. Par la suite nous nous intéresserons uniquement à la précipitation cohérente de particules Al_3Sc durant les stades de croissance et de coalescence.

4.1.1 Coalescence dans les alliages Al-Sc

Dans l'étude expérimentale de Novotny *et al.* [37], la cinétique de coalescence de particules Al_3Sc cohérentes pour trois alliages contenant 0.06%, 0.12% et 0.18% de scandium à 350°C a été étudiée. Nous les appellerons par la suite *alliage 1*, *alliage 2* et *alliage 3* respectivement. Dans les *alliages 1* et *2*, une précipitation hétérogène importante est très vite observée. Les précipités ont perdu leur cohérence avec la matrice. L'*alliage 3* quant à lui présente uniquement des précipités cohérents avec la matrice d'aluminium. Nous nous intéresserons uniquement à cet alliage par la suite. La figure 4.3 montre les images MET en champ sombre de l'*alliage 3* pour différents temps de vieillissement.

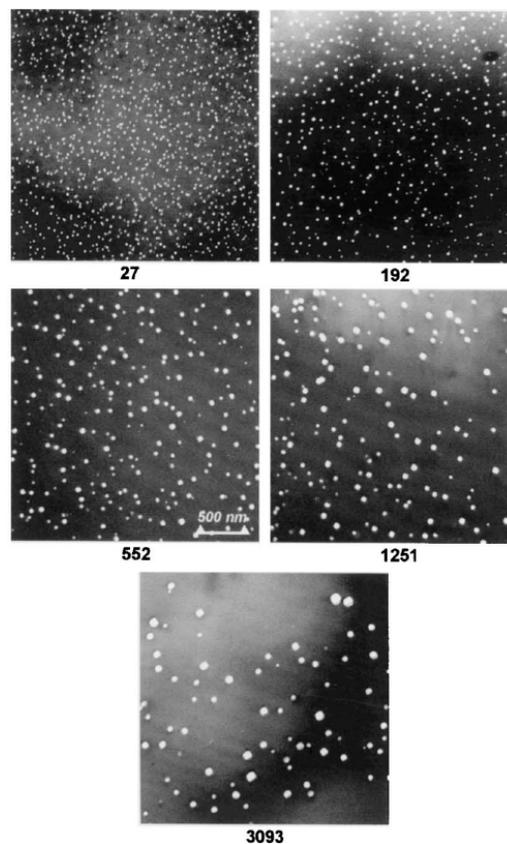


Figure 4.3 – Évolution de la microstructure d'un alliage $Al - 0.18at.\%Sc$ à 350°C. Les nombres en dessous de chaque figure correspondent au temps de vieillissement en heures [37].

Les précipités apparaissent en blanc et la matrice en noir. Une diminution de la densité de précipités est observée au cours du vieillissement. Durant ce stade de coalescence les précipités passent d'une forme sphérique à une forme cuboïdale.

Les études statistiques sur l'*alliage 3* effectuées par Novotny *et al.* [37] sont présentées sur les figures 4.4 et 4.5. La figure 4.4 (gauche) présente le rayon moyen des précipités en fonction du temps à une échelle logarithmique et la figure 4.4 (droite) le rayon moyen au cube des précipités en fonction du temps. Ces deux figures montrent que la loi $\langle r \rangle^3 = kt$ prévue par la théorie LSW est très bien respectée pour cet alliage.

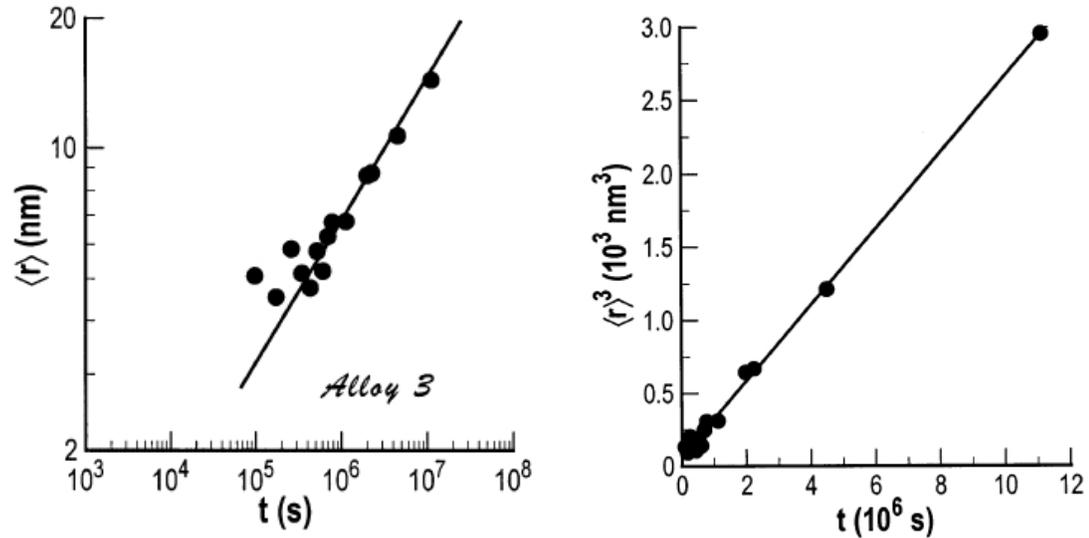


Figure 4.4 – A gauche : Rayon moyen des précipités $\langle r \rangle$ en fonction du temps t à une échelle logarithmique pour l'*alliage 3*. Une ligne de pente 1/3 en trait plein a été superposée aux points expérimentaux. A droite : rayon moyen des particules au cube $\langle r \rangle^3$ en fonction du temps de vieillissement t pour ce même *alliage 3*. L'approximation linéaire correspondante est tracée en trait plein.

Les distributions de taille de particules pour l'*alliage 3* et la distribution théorique LSW sont représentées sur la figure 4.5 et ce pour différents temps de vieillissement. Nous remarquons que seule la distribution correspondant à 27 h de vieillissement correspond parfaitement à la distribution prédite par la théorie LSW. Pour les temps de vieillissement supérieurs, la distribution est plus large (des précipités de grands rayons sont observés) avec un maximum de la distribution de taille de particules plus bas et translaté vers les plus petites valeurs de u (où u représente ici le rayon r d'un précipité rapporté au rayon moyen $\langle r \rangle$ pour un temps donné). Novotny *et al.* [37] n'explique pas cette différence avec la théorie LSW pour les temps de vieillissement plus longs.

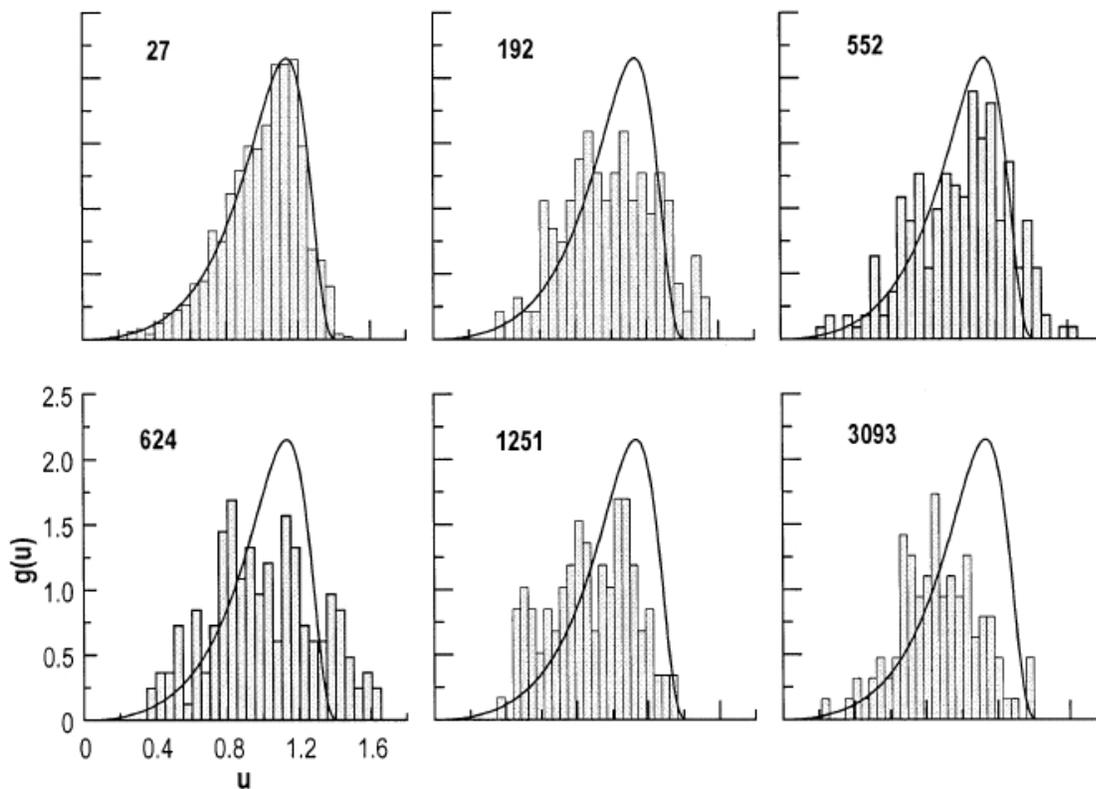


Figure 4.5 – Evolution des distributions de taille de particules en fonction du temps de vieillissement pour l'*alliage 3*. Le nombre en haut à gauche de chaque figure représente le temps de vieillissement en heures. Sur chaque figure, la distribution LSW a été superposée en trait plein.

4.1.2 Morphologies des précipités Al_3Sc

La morphologie des précipités Al_3Sc cohérents fut l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques [2, 41, 42]. La forme d'équilibre des précipités Al_3Sc cohérents dépend de leur taille, du temps et de la température de vieillissement du système $Al - Sc$ considéré. D'une manière générale, celle-ci est déterminée par la minimisation de la somme de l'énergie d'interface et de l'énergie élastique à volume constant. L'énergie d'interface est dominante dans le cas des petits précipités tandis que l'énergie élastique domine dans le cas des plus grands précipités. Il a été montré que les précipités Al_3Sc sous leur plus petite taille (de l'ordre de 5 nm de rayon) présentaient une structure facettée de type *grand rhombicuboctahedron* [41]. Sur ce type de microstructure, le facettage s'observe sur les directions de type $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, et $\langle 111 \rangle$. Il a été montré que la taille des faces selon les directions de type $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, et $\langle 111 \rangle$ dépend fortement de la température. Les énergies d'interface correspondant à chacune de ces faces ont été alors calculées expérimentalement à plusieurs températures [2, 41, 42]. La figure 4.6 représente la construction de Wulff de la morphologie d'un tel précipité Al_3Sc à 0K basée sur les principales valeurs des énergies d'interface correspondantes aux faces $\{100\}$, $\{110\}$, et $\{111\}$.

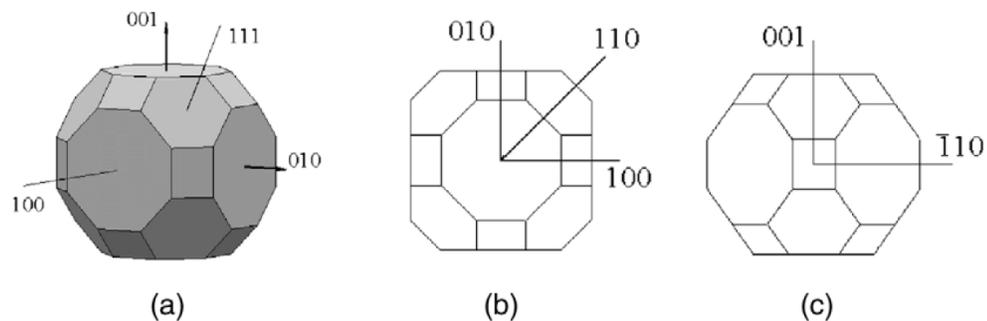


Figure 4.6 – Construction de Wulff de la morphologie d'un précipité Al_3Sc à 0K basée sur les principales valeurs des énergies d'interface correspondantes aux faces $\{100\}$, $\{110\}$, et $\{111\}$: (a) précipité en trois dimensions, (b) projection [100], (c) projection [110].

Marquis *et al.* [2] ont étudié la forme des précipités Al_3Sc dans deux alliages $Al - 0.3wt\%Sc$ vieillis à $300^\circ C$ et à $400^\circ C$ et dans deux alliages $Al - 0.1wt\%Sc$ vieillis à $300^\circ C$ et à $350^\circ C$. La figure 4.7 présente deux images MET de deux précipités de Al_3Sc pour des températures et temps de vieillissement différents pour l'alliage $Al - 0.3wt\%Sc$.

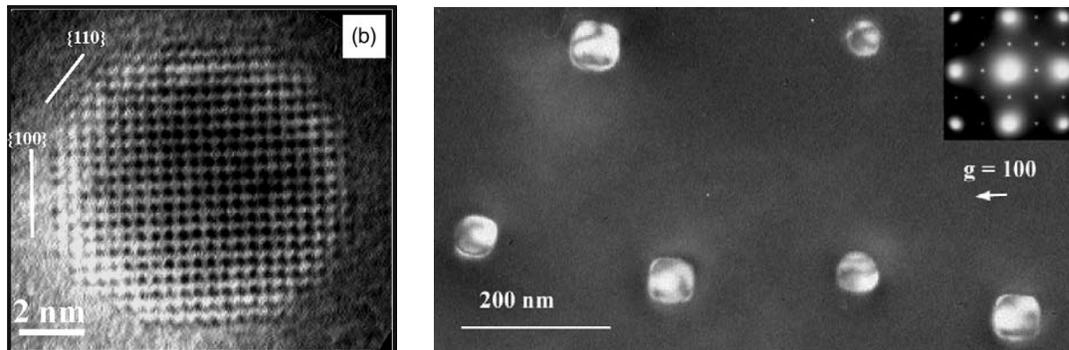


Figure 4.7 – A gauche : image MET haute résolution d'un précipité le long de la direction $[100]$ dans un alliage $Al - 0.3wt\%Sc$ vieilli à $300^\circ C$ pendant 350 h ; A droite : image MET en champ sombre de précipités Al_3Sc prise suivant la direction $[100]$ dans un alliage $Al - 0.3wt\%Sc$ vieilli à $400^\circ C$ pendant 120 h.

L'image MET haute résolution (image de gauche) montre clairement la forme *grand rhombicuboctaedron* d'un précipité Al_3Sc de petite taille dans l'alliage $Al - 0.3wt\%Sc$ vieilli à $300^\circ C$ pendant 350 h. L'image de droite montre une image MET simple résolution d'un alliage $Al - 0.3wt\%Sc$ vieilli à $400^\circ C$ pendant 120 h . Nous pouvons y voir des précipités de forme cubique ayant un rayon de l'ordre de 25 nm.

La figure 4.8 présente les images MET de trois précipités dans l'alliage $Al - 0.1wt\%Sc$ vieilli à $350^{\circ}C$ pour 24 h, 72 h et 250 h.

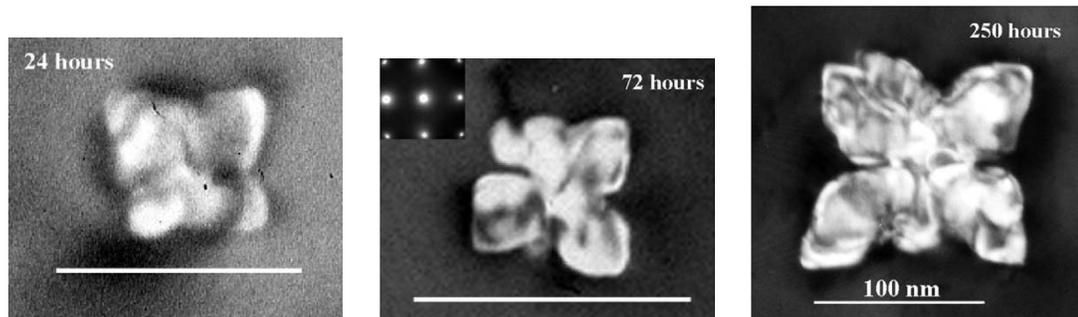


Figure 4.8 – Images MET de trois précipités Al_3Sc dans un alliage $Al - 0.1wt\%Sc$ vieilli à $350^{\circ}C$ pendant 24, 72, et 250 h. Les images MET ont été prises selon la direction $[100]$. Les barres blanches correspondent à une longueur de 100 nm.

Les formes de ces trois précipités ne correspondent pas à des formes d'équilibre. Cependant la forme de ces précipités est régulière ; au vu de ces images, les instabilités se sont développées sur les directions de type $\langle 110 \rangle$. Dans leur étude, Marquis *et al.* [2] notent que la densité de précipités dans le cas de l'alliage $Al - 0.1wt\%Sc$ est de deux ordres de grandeur plus petite que pour l'alliage $Al - 0.3wt\%Sc$ après 72 h de vieillissement à $300^{\circ}C$ tandis que le rayon moyen des précipités est de l'ordre de quatre fois plus grand pour l'alliage $Al - 0.1wt\%Sc$ que pour l'alliage $Al - 0.3wt\%Sc$. Marquis *et al.* [2] explique que dans le cas de l'alliage $Al - 0.1wt\%Sc$ les précipités en faible densité peuvent grossir longtemps durant le stade de croissance dans une matrice sursaturée en scandium, avant que leurs champs de diffusion ne se superposent. Cependant ce type d'évolution en forme de "papillon" des précipités Al_3Sc reste à expliquer. Marquis *et al.* [2] mettent en avant le fait que les constantes élastiques d'un précipité Al_3Sc donnent un coefficient d'anisotropie ξ calculé selon la formule de Khachaturyan (1.19) positif, ce qui correspond à un minimum d'énergie élastique dans les directions $\langle 111 \rangle$. Dans la matrice, les constantes élastiques impliquent un minimum d'énergie élastique selon les directions de type $\langle 100 \rangle$. Selon Marquis *et al.* [2], cette différence pourrait conduire aux différentes évolutions morphologiques des précipités Al_3Sc comme observé sur les images MET des figures 4.7 et 4.8.

4.2 Simulations en champ de phase des alliages Al-Sc

L'objet de l'étude présentée dans ce chapitre est de comprendre l'influence de l'énergie élastique sur la morphologie des particules Al_3Sc au cours des stades de croissance et de coalescence dans le système binaire $Al - Sc$. Dans un premier temps, nous allons simuler la coalescence dans les alliages $Al - Sc$ pour différentes fractions volumiques de précipités. Dans un deuxième temps, nous allons étudier la croissance en forme de "papillon" observée sur les précipités Al_3Sc lors du stade de croissance. Pour cela, la morphologie d'un précipité isolé en stade de croissance sera étudiée.

4.2.1 Choix des paramètres du modèle de champ de phase pour le système Al-Sc

Le modèle du champ de phase appliqué aux transitions ordre-désordre de type $FCC - L1_2$ a été utilisé pour simuler la précipitation des particules Al_3Sc dans les alliages Al-Sc. Les équations (2.61) et (2.62) sont résolues numériquement en utilisant une méthode semi-implicite spectrale de Fourier (Annexe I). La densité d'énergie libre utilisée pour ce système est un polynôme de Landau au quatrième ordre en η (2.47) comme nous l'avons exprimé au chapitre 2. Les coefficients phénoménologiques C_1 et C_2 et les A_i sont estimés de façon à reproduire la lacune de miscibilité sur le diagramme de phase $Al - Sc$ à une température de $T = 350^\circ C$. Les limites de solubilité relatives au scandium sont alors de $C_\gamma = 0.0001$ pour la phase désordonnée et $C_\gamma = 0.25$ pour la phase ordonnée de structure $L1_2$. Pour déterminer la valeur des coefficients C_1 et C_2 et A_i il est nécessaire de connaître les valeurs de la force motrice de la transformation $FCC - L1_2$ pour différentes concentrations en scandium. Malheureusement les études expérimentales portant sur la précipitation dans les alliages $Al - Sc$ ne donnent que très peu d'informations sur cette force motrice. D'après les travaux de Robson *et al.* [39], la force motrice chimique de transformation d'une phase désordonnée $Al - Sc$ à une phase ordonnée Al_3Sc a pu être calculée par un modèle numérique pour différentes températures. A $T = 350^\circ C$ la force motrice $|\Delta f|$ peut être estimée à $500 MJ.m^{-3}$ environ. La

fonctionnelle d'énergie libre est alors obtenue en minimisant l'équation 4.2.1 par rapport au paramètre d'ordre η en ayant imposé $\eta = \eta_1 = \eta_2 = \eta_3$. Les paramètres C_1 et C_2 et les A_i ont été choisis pour obtenir une forme de fonctionnelle d'énergie libre faisant apparaître les deux limites de solubilité C_γ et $C_{\gamma'}$ par le tracé de la tangente commune aux deux courbes en ayant choisi une valeur de la force motrice $|\Delta f|$ égale à 1.0 en dimensions réduites. Les valeurs suivantes ont été obtenues $A_1 = 512.41$, $A_2 = 256.10$, $A_3 = -96.00$, $A_4 = A_5 = 128.00$, $C_1 = 0.01$ et $C_2 = 0.125$, où les A_i sont donnés en terme de $|\Delta f|$. La fonctionnelle correspondante est représentée sur la figure 4.9.

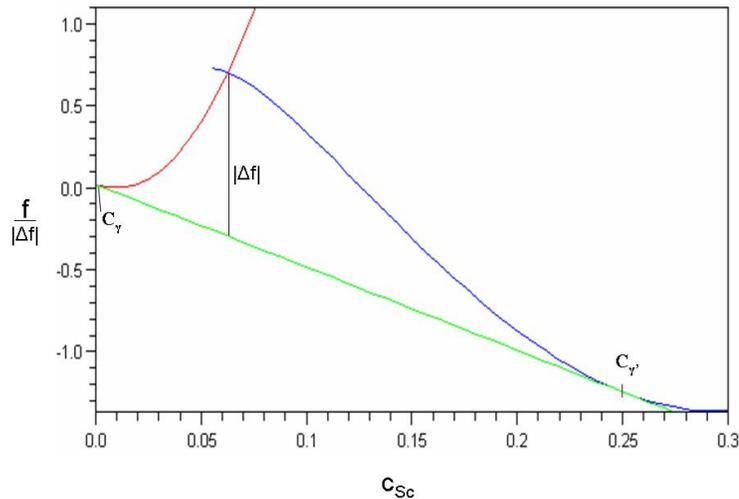


Figure 4.9 – Courbe d'énergie libre de la phase désordonnée γ (rouge) et de la phase ordonnée γ' (bleu) à $T = 375^\circ C$, exprimée en unités de $|\Delta f|$. La tangente commune aux deux courbes est tracée en vert.

Les constantes élastiques d'une solution solide d'aluminium sont celles publiées par Hyland *et al.* [43] : $c_{11} = 108$, $c_{12} = 61.3$ et $c_{44} = 28.5$ GPa. En considérant un écart de maille relatif entre les deux phases égal à $\delta = 0.0105$ à $T = 350^\circ C$, et les concentrations d'équilibre C_γ et $C_{\gamma'}$, la loi de Vegard (2.53) énoncée dans le chapitre 2 nous donne une déformation $\varepsilon_0 = 0.042$. En ce qui concerne l'énergie d'interface cohérente entre la phase ordonnée et la phase désordonnée, la littérature donne un large panel de valeurs calculées pour les différentes orientations ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) allant

de $\sigma = 0.041$ à $\sigma = 0.226 \text{ J.m}^{-2}$ [2, 36, 37, 39, 40, 42, 44, 45]. Les valeurs les plus élevées sont calculées pour une température de 0 K. Les valeurs de l'énergie d'interface obtenues expérimentalement à $T = 350^\circ\text{C}$ sont de l'ordre de $\sigma = 0.1 \text{ J.m}^{-2}$. Dans nos simulations les coefficients de gradient d'énergie α et β ont été choisis comme des constantes de manière à obtenir une énergie d'interface isotrope. Leurs valeurs ont alors été fixées à $\alpha = 0$ et $\beta = 0.8$ en terme de $l^2|\Delta f|$ où l est l'échelle de longueur utilisée dans nos simulations. Dans le modèle du champ de phase, il est présumé que les interfaces sont diffuses, ainsi les valeurs de α , β et la taille des cellules de simulations sont choisies de façon à obtenir des interfaces entre précipités et matrice définies par au moins quatre cases de simulation. Le fait de fixer α à une valeur nulle n'influence pas l'évolution des gradients de concentration et de paramètre d'ordre car leurs évolutions sont liées par la forme de la fonctionnelle d'énergie libre. Les simulations effectuées en l'absence d'énergie élastique donnent des précipités de forme sphérique ce qui témoigne de l'isotropie de l'énergie d'interface. L'échelle de longueur l correspond à la taille d'une cellule de simulation si celle-ci est fixée à une valeur égale à 1.0 en échelle réduite. La dimension réelle de l peut être estimée en calculant la dimension réelle du terme β par la formule donnant l'énergie d'interface σ (2.37) vue au chapitre 2. Compte tenu de la force motrice $|\Delta f|$ estimée à 500 MJ.m^{-3} et une énergie d'interface comprise entre $\sigma = 0.041 \text{ J.m}^{-2}$ et $\sigma = 0.226 \text{ J.m}^{-2}$, le terme β prend des valeurs comprises entre $3.10^{-11} \text{ J.m}^{-1}$ et $8.10^{-10} \text{ J.m}^{-1}$. La taille l est alors calculée par l'expression suivante :

$$l = \sqrt{\frac{\beta}{|\Delta f| \times \beta^*}} \quad (4.1)$$

En prenant $|\Delta f| = 500 \text{ MJ.m}^{-3}$, $\beta^* = 0.8$ et l'intervalle de valeur de β calculé précédemment, nous obtenons $0.3 < l < 1.4 \text{ nm}$. En utilisant une énergie d'interface de 0.162 Jm^{-2} la longueur l calculée est de 1 nm environ. Dans nos simulations, les interfaces diffuses auront alors une largeur de 4 nm environ. Nous utilisons ici une valeur de l'énergie d'interface plus élevée que la valeur moyenne des données de la littérature pour nous assurer que les échelles de longueur dans nos simulations sont physiquement raisonnables.

4.2.2 Cinétique de coalescence dans les alliages Al-Sc

Dans ce paragraphe nous allons étudier l'évolution de la microstructure pendant le stade de coalescence dans le système $Al - Sc$. Toutes les simulations ont été effectuées dans des boîtes de simulation en trois dimensions contenant 128^3 mailles avec des conditions aux limites périodiques. Un pas de temps uniforme Δt^* a été fixé à 0.1, le temps réduit de simulation t^* s'obtient en multipliant le nombre de pas de simulation par Δt^* . Un maillage régulier $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ égal à 1.0 a été choisi. Si nous estimons la dimension d'une cellule à 1 nm d'arrête, la dimension réelle des boîtes de simulation est de 128^3 nm^3 . Les alliages $Al - Sc$ usuellement étudiés expérimentalement ont des concentrations en scandium de l'ordre de 1%. Introduire une aussi faible sursaturation moyenne en soluté dans des simulations en champ de phase donne une force motrice de transformation de phase très faible et ne permet pas généralement de faire germer des précipités, le système reste dans un état homogène. C'est pourquoi nous avons étudié la coalescence des systèmes $Al - Sc$ avec des concentrations plus élevées comme nous l'avons fait pour le cas de l'alliage $Ni - Al$ "inverse" présenté au chapitre 3. Dans le cadre de ce travail, des alliages avec huit concentrations en scandium différentes ont été étudiés : 3.20%, 3.85%, 4.18%, 4.51%, 5.15%, 6.78%, 8.38% et 11.68%. Cela correspond à 12.8%, 15.4 %, 16.7% 18.0%, 20.6%, 27.1%, 33.5% et 46.3% de fraction volumique théorique de précipités Al_3Sc , nous numérotions ces alliages *alliages 1* à 8 respectivement.

Pour chacune des concentrations en scandium étudiées, 3000 germes sphériques de rayon 3 et de composition Al_3Sc ont été disposés de manière aléatoire dans la boîte de simulation. Notre étude portant sur le stade de coalescence, les calculs statistiques ont été effectués sur cinq boîtes de simulations pour chacune des concentrations en scandium. Les germes sont répartis de manière différente pour chacune des cinq boîtes. Le nombre de germes introduits dans les boîtes de simulation ne reflète pas les valeurs de densités calculées à partir des données expérimentales. Pour les plus faibles sursaturations en scandium il est souvent difficile de faire germer des précipités dans le système

du fait que la force motrice correspondante est très faible ; l'introduction d'un grand nombre de précipités se révèle être efficace pour initialiser les simulations, même pour les plus petites concentrations en scandium. Il est observé dans les premiers temps de la simulation une forte diminution du nombre de précipités dès le départ jusqu'à ce que le système entre dans un processus de croissance puis de coalescence. Cette diminution du nombre de précipités est artificielle et ne correspond pas à un processus physique, elle est d'autant plus rapide que la concentration moyenne en scandium est grande.

4.2.2.1 Résultats des simulations

Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 présentent les surfaces d'isoconcentrations en scandium obtenues pour les huit alliages pour trois temps de simulation différents. Les précipités apparaissent en gris, la matrice est transparente.

Nous pouvons remarquer en premier lieu que pour tous les alliages, la densité de précipités diminue au cours du temps. Dans le cas de l'*alliage 1* le nombre de précipités est de l'ordre de 1 ou 2 pour une boîte de simulation pour les derniers temps. Par ailleurs, nous pouvons observer une évolution de la morphologie des précipités d'une forme sphérique à une forme cuboïdale avec leur grossissement pour les *alliages 1* à *6*. Sur le stade intermédiaire il peut être observé un facettage sur les directions de type $\langle 100 \rangle$.

Les *alliages 7* à *8*, quant à eux, présentent une très grande densité de précipités dès les premiers temps de la coalescence. Nous remarquons, par ailleurs, pour ces mêmes alliages quelque formes de précipités très irrégulières. Ces particules proviennent de la coagulation de deux précipités. Les phénomènes de coagulation ne peuvent s'observer qu'entre précipités issus du même variant de translation de la structure $L1_2$. Or, dans ces simulations, les quatre variants de translation de la structure $L1_2$ sont présents. Nous pouvons dire que les processus de coagulation entre deux particules ne sont pas dominant par rapport aux processus de coalescence des précipités. Dans les derniers temps de la coalescence, les particules les plus grosses sont celles ayant une forme irrégulière. Les particules sphériques ou en forme de cube sont les particules les plus petites et se

dissolvent rapidement. Dans le cas de ces alliages, un plus faible nombre de précipités de forme cuboïdale peut être observé sur les derniers temps de la coalescence en comparaison avec les autres alliages.

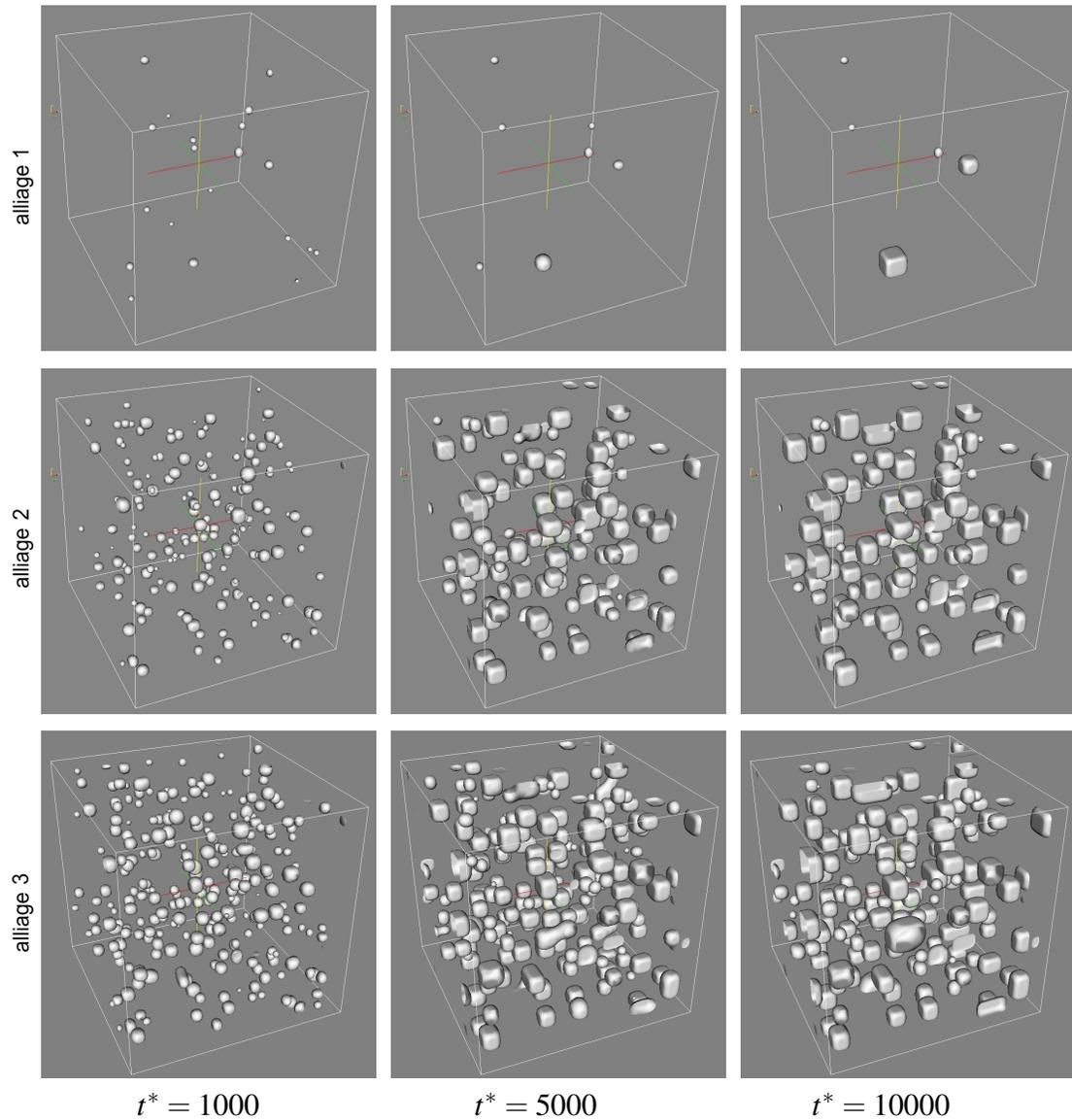


Figure 4.10 – Surfaces d’isoconcentration en scandium. Les temps réduits de simulation sont indiqués en bas de chaque colonne. Les lignes de haut en bas correspondent aux *alliages 1, 2, et 3* respectivement.

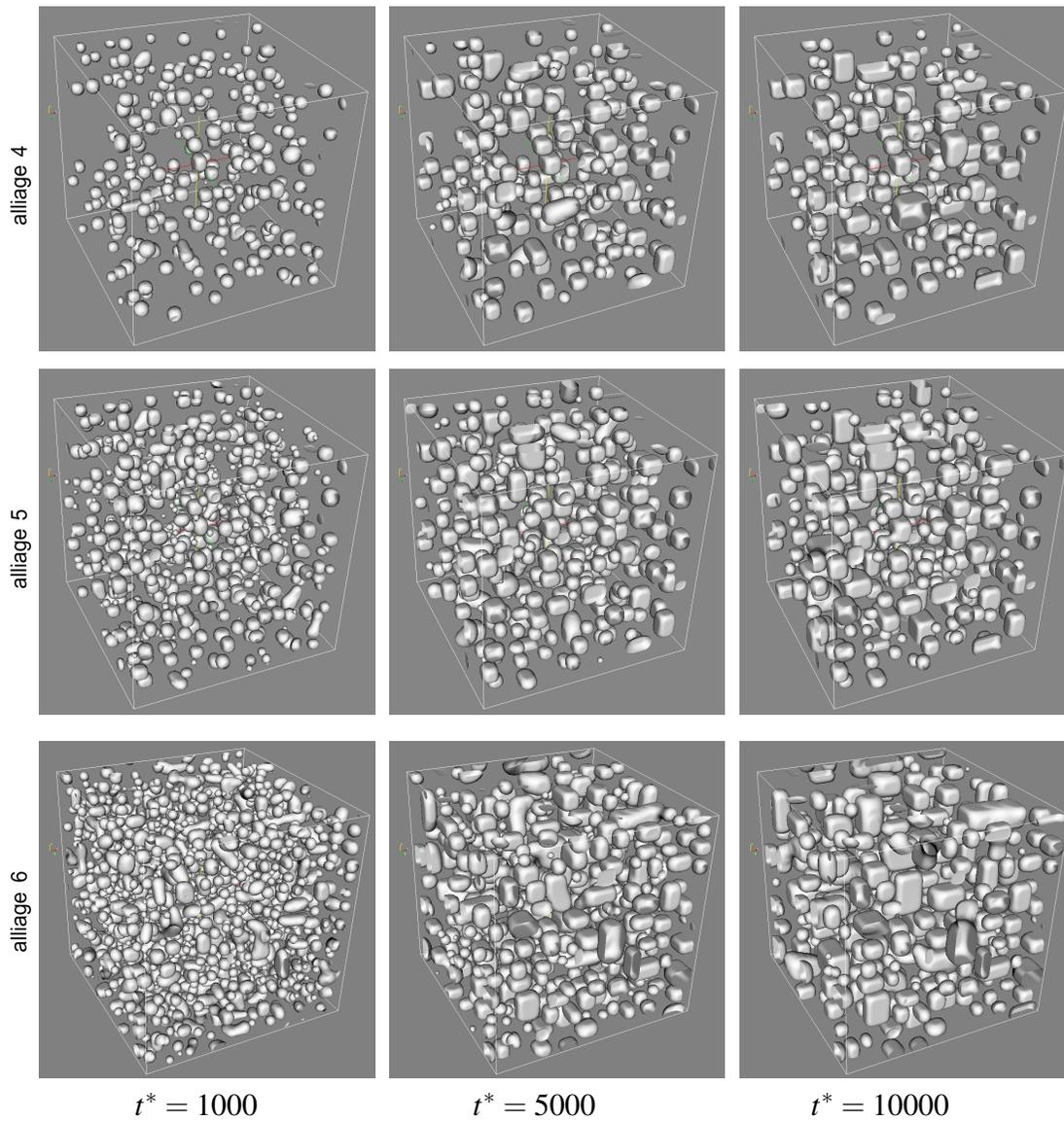


Figure 4.11 – Surfaces d'isoconcentration en scandium. Les temps réduits de simulation sont indiqués en bas de chaque colonne. Les lignes de haut en bas correspondent aux *alliages 4, 5, et 6* respectivement.

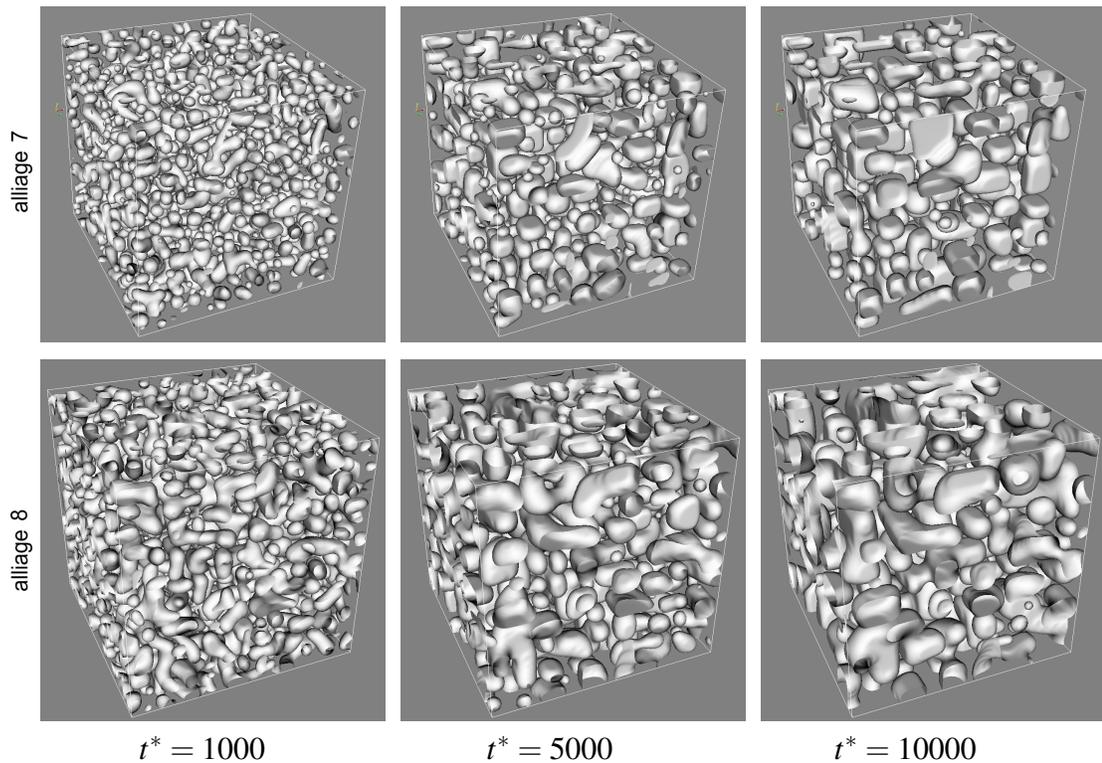


Figure 4.12 – Surfaces d’isoconcentrations en scandium. Les temps réduits de simulation sont indiqués en bas de chaque colonne. Les lignes de haut en bas correspondent aux *alliages* 7 et 8 respectivement.

En dernier lieu, en considérant uniquement les particules ayant une forme régulière sphérique ou cubique, nous pouvons remarquer que la taille de ces particules est plus grande dans le cas des plus petites concentrations en scandium que pour les concentrations plus élevées pour un même temps de simulation. Cette différence est évidente quand on regarde les *alliages* 2 et 4. Nous pouvons observer une majorité de précipités cubiques dans le cas de l’*alliage* 2 tandis que l’*alliage* 4 présente encore beaucoup de précipités de forme sphérique plus petits. Nous pouvons expliquer cette différence par le fait que la densité de précipités est d’autant plus petite que la concentration en scandium est faible. La distance entre les précipités est donc plus grande, les précipités peuvent alors grossir d’avantage lors du processus de croissance.

4.2.2.2 Étude statistique de la coalescence

Dans le cadre de notre étude statistique nous considérerons la forme des précipités comme sphérique. Un rayon moyen équivalent de précipité est alors évalué en utilisant la formule suivante :

$$\langle R^* \rangle = \frac{\sum_p \sqrt[3]{\frac{3V_p}{4\pi}}}{N} \quad (4.2)$$

où V_p est le volume total d'une particule dans une boîte en trois dimensions et N est le nombre total de particules sur les cinq simulations effectuées par alliage. Nous considérons qu'une maille de simulation appartient à une particule lorsque la concentration en scandium y est supérieure à 0.2at.%. La théorie sur la coalescence détaillée au chapitre 1 prédit une loi d'évolution cubique en fonction du temps du rayon moyen des particules. Sur la figure 4.13, le rayon moyen au cube $\langle R^* \rangle^3$ en fonction du temps de simulation a été représenté pour les *alliages* 2 à 8. Dans le cas de l'*alliage* 1 le nombre de précipités N est très faible et ne nous permet pas d'établir une étude statistique satisfaisante. A partir d'un certain temps de simulation, l'augmentation du rayon au cube peut être approximée par une évolution linéaire en fonction du temps, comme le prévoit la théorie LSW. Cette approximation linéaire à été représentée pour chacun des 7 alliages, la pente de l'approximation linéaire représente alors la vitesse de coalescence k .

Le rayon au cube n'a pas été représenté pour les premiers temps de simulations. En effet, au début des simulations il est observé une diminution ou une stagnation du rayon moyen au cube des précipités en fonction du temps. Comme nous l'avons dit précédemment, il s'agit d'un artefact dû au fait qu'un trop grand nombre de précipités est introduit au démarrage des simulations. Cette étape est d'autant plus longue que la concentration en scandium est faible. Nous pouvons alors remarquer pour chacun de ces 7 alliages que l'évolution du rayon moyen au cube des précipités peut être divisée en plusieurs stades.

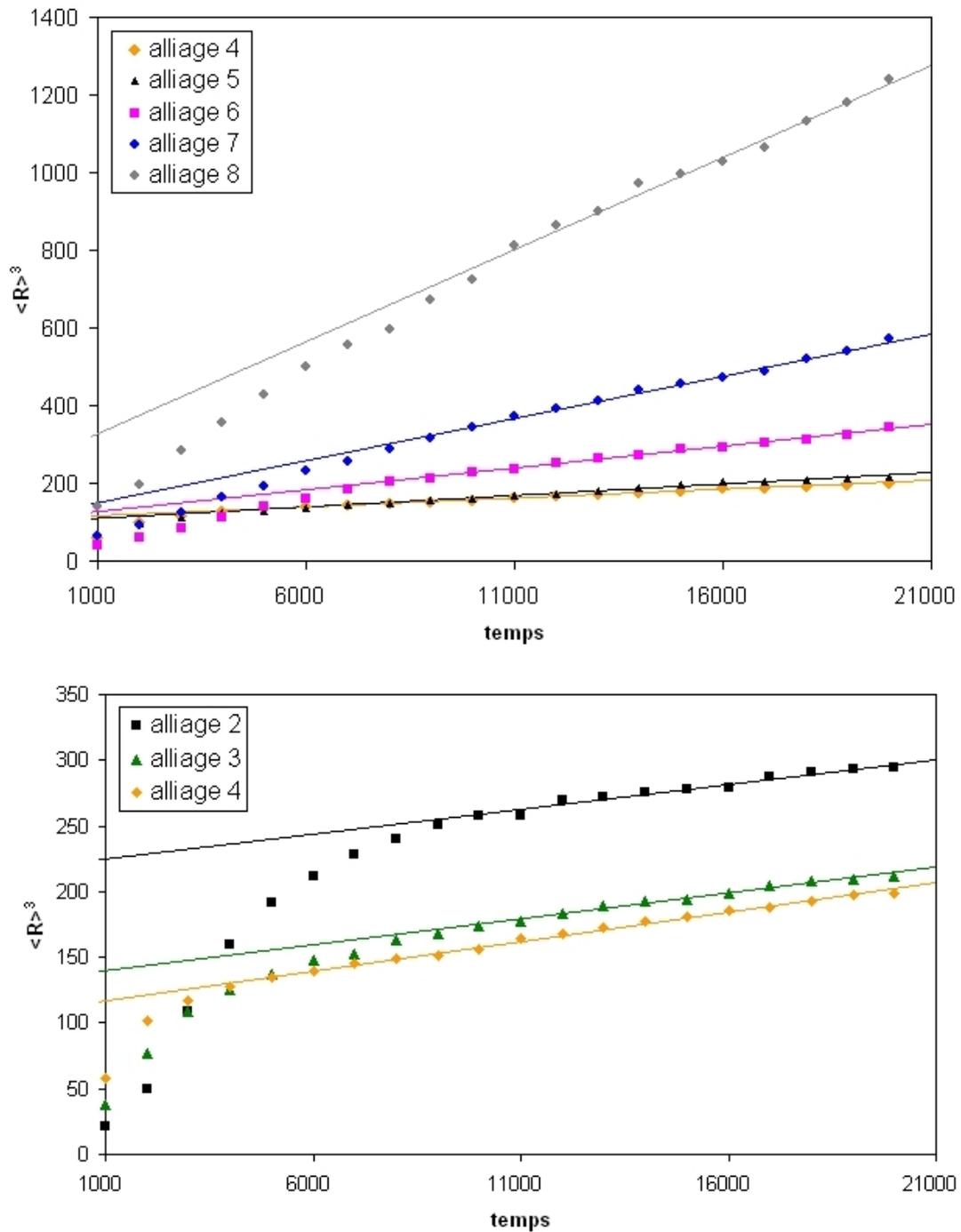


Figure 4.13 – Rayon moyen au cube des précipités en fonction du temps réduit de simulation pour les *alliages* 2 à 8.

Nous observons alors, dans le cas des *alliages 2 à 5*, une forte augmentation du rayon moyen au cube des précipités suivie d'une évolution plus douce. Cette forte augmentation du rayon moyen au cube observée sur les premiers temps de simulation correspond au stade de croissance des précipités. Pour les temps plus longs, l'augmentation plus douce correspond au stade de coalescence. D'une manière générale, la coalescence est observée d'autant plus tôt que la concentration moyenne en scandium est grande. Pour les *alliages 2 à 5*, la transition entre les stades de croissance et de coalescence est progressive. Dans le cas des *alliages 6 à 8* le stade de croissance est beaucoup plus rapide et se déroule lors des 10000 premiers pas de simulation. Pour ces alliages, seul le stade de coalescence est représenté sur la figure 4.13.

Pour les *alliages 2 à 5*, le stade de coalescence débute avec une valeur du rayon moyen au cube d'autant plus élevée que la concentration en scandium est faible. Cela s'explique par le fait que la densité de précipités étant plus faible pour les petites sursaturations en scandium, la distance entre les précipités est plus grande. Durant le stade de croissance, les précipités peuvent grossir plus longtemps, ils sont alors plus gros au début de la coalescence que pour les plus grandes sursaturations en scandium.

Dans le cas des *alliages 6 à 8*, nous pouvons remarquer une diminution de la vitesse de coalescence aux alentours des temps $t^* = 5000$, $t^* = 8000$ et $t^* = 10000$ respectivement. Nous avons noté, au vu de nos images de simulations, qu'à ce stade les plus gros précipités ont une forme souvent irrégulière. Le processus de coalescence est alors dominé par le grossissement de ce type de précipité et la dissolution des plus petits ayant une forme sphérique ou cubique. Lorsque les derniers précipités de forme sphérique ou cubique se dissolvent, seuls restent alors ceux ayant une forme irrégulière qui grossissent et prennent la place des précipités dissous. La diminution de la vitesse de coalescence pour ces alliages peut s'expliquer par les encombrements occasionnés par ces précipités.

Nous remarquons, maintenant, pour les alliages 4 à 8, que la vitesse de coalescence augmente avec la concentration en scandium de l'alliage comme le prédisent les théories LSW modifiées vues en chapitre 1. Pour les *alliages* 2 à 4, la différence de vitesse de coalescence est moins nette. La vitesse de coalescence a été alors reportée en fonction de la fraction volumique de précipités à l'équilibre sur la figure 4.14 pour chacun des 7 alliages. Sur cette même figure, sont représentés plusieurs résultats obtenus par différentes approches.

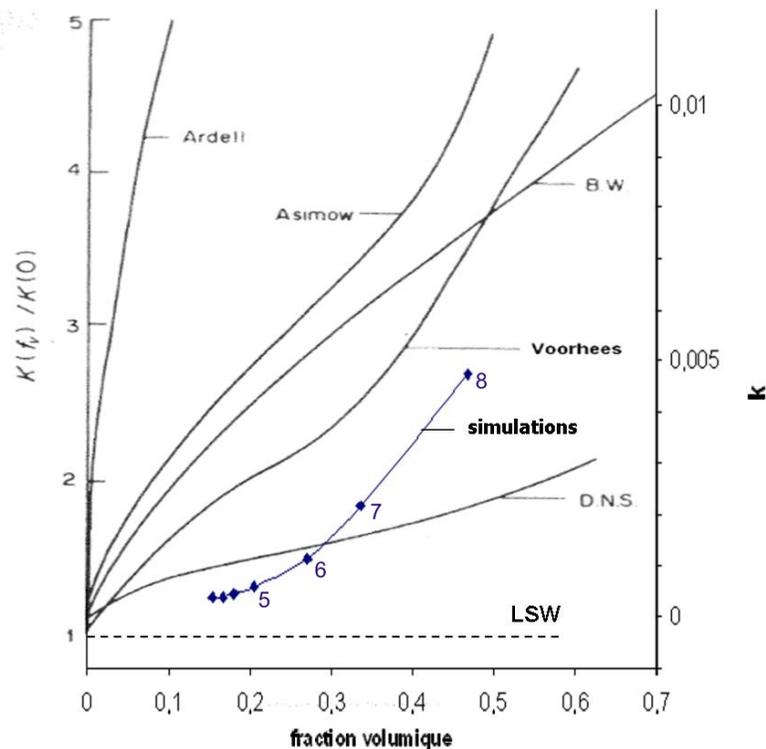


Figure 4.14 – Vitesse de coalescence k (échelle de gauche) rapportée à la vitesse de coalescence obtenue dans la théorie LSW ($k(0) = 9/4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) en fonction de la fraction volumique de particules à l'équilibre obtenues par Davies, Nash, et Steven (D.N.S), Brailsford and Wynblatt (B.W.), Ardell et Voorhees [14, 15] et vitesse de coalescence k issue de nos simulations (échelle de droite) en fonction de la fraction volumique de particules à l'équilibre. Les points sur la courbe correspondent, de gauche à droite, aux *alliages* 2 à 8.

Sur cette figure, la vitesse de coalescence k issue de nos résultats de simulation est exprimée en unité de $l|\Delta f|L$ où l est la taille d'une cellule de simulation, $|\Delta f|$ est la force motrice maximale de la transformation $FCC - L1_2$ et L est le coefficient cinétique relatif à la variation des paramètres d'ordre en fonction du temps. Nous pouvons remarquer que la variation de la vitesse de coalescence ne suit pas une loi de croissance linéaire. La valeur de k varie très faiblement de l'*alliage 2* à *4*, et très fortement pour les plus grandes fractions volumiques. La valeur de k obtenue pour les *alliages 2* à *4*, c'est à dire pour les fractions volumiques les plus faibles, est quasi constante comme dans le cas idéal de la théorie LSW. Nous pouvons remarquer que la courbe d'évolution de la vitesse de coalescence obtenue par les modèles de Voorhees [14, 15], d'Asimov et DNS présente un point d'inflexion entre les fractions volumiques de précipités 0.1 et 0.3. L'évolution de la vitesse de coalescence obtenue à partir de nos résultats de simulation présente des similitudes avec celles obtenues par ces trois derniers modèles. Les deux autres modèles (Ardell et BW) donnent des valeurs de k d'évolution beaucoup plus régulière et continue.

Les distributions de taille de particules pour chacun de ces 7 alliages ont été calculées de la même manière que dans le chapitre 3. Celles-ci ont été représentées sur les figures 4.15, 4.16 et 4.17 pour les temps $t^* = 5000$, $t^* = 10000$ et $t^* = 20000$ sous forme d'histogrammes. Sur chacune de ces distributions, la courbe théorique LSW a été représentée en trait plein de couleur bleue.

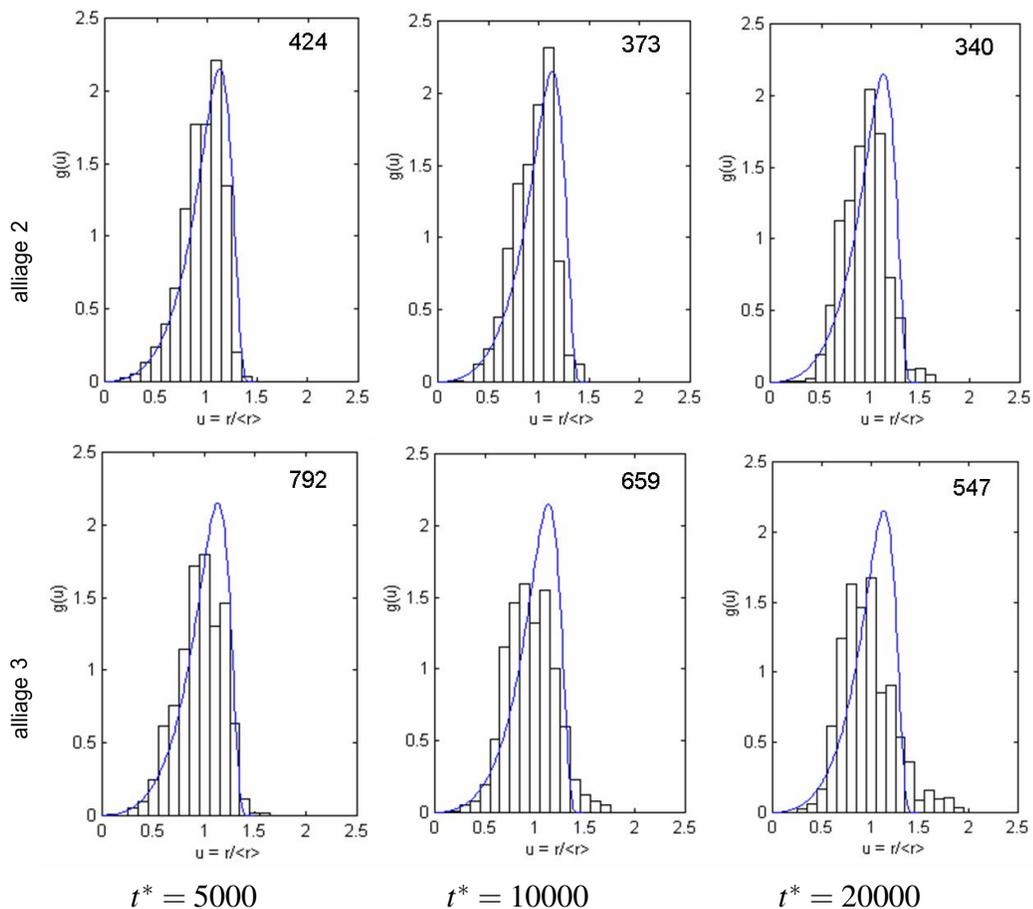


Figure 4.15 – Histogrammes des distributions de taille de particules $g(u)$ en fonction du rayon normalisé $u = r / \langle r \rangle$. Pour chaque histogramme, la théorie LSW est représentée en trait plein de couleur bleue. Les temps réduits de simulation sont indiqués en bas de chaque colonne. Les lignes de haut en bas correspondent aux *alliages 2* et *3* respectivement. Le nombre de précipités utilisés pour calculer les distributions est indiqué en haut à droite de celles-ci.

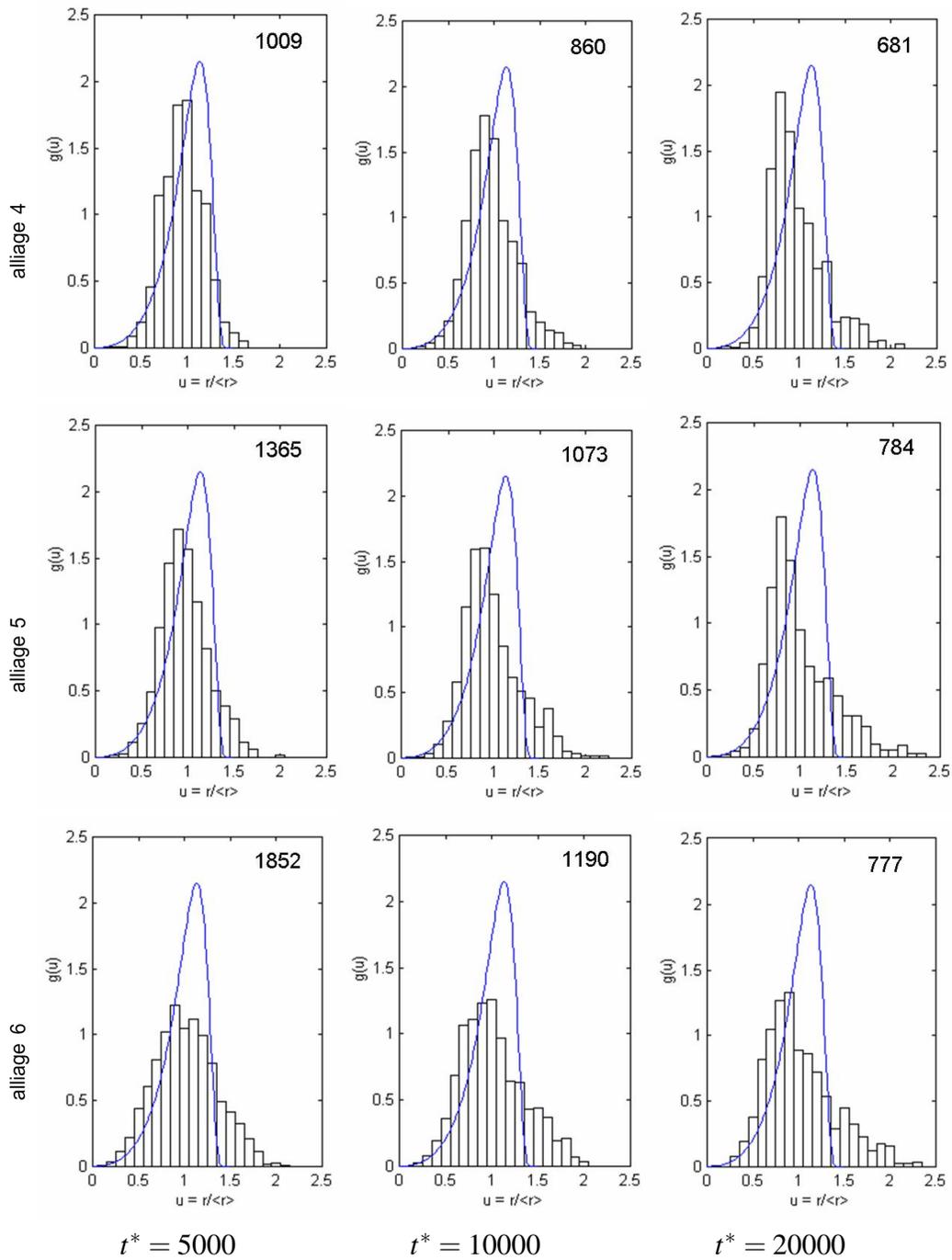


Figure 4.16 – Histogrammes des distributions de taille de particules $g(u)$ en fonction du rayon normalisé $u = r / \langle r \rangle$. Les temps réduits de simulation sont indiqués en bas de chaque colonne. Les lignes de haut en bas correspondent aux *alliages* 4, 5 et 6 respectivement.

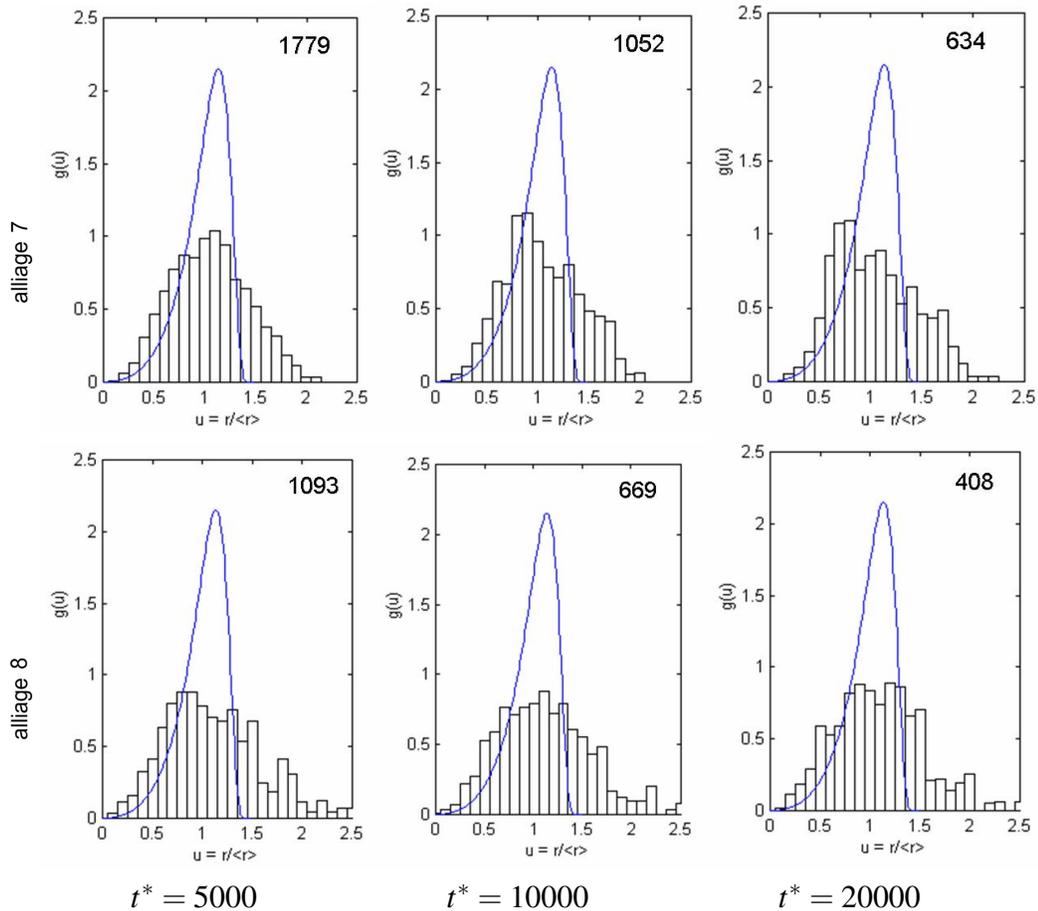


Figure 4.17 – Histogrammes des distributions de taille de particules $g(u)$ en fonction du rayon normalisé $u = r / \langle r \rangle$. Les temps réduits de simulation sont indiqués en bas de chaque colonne. Les lignes de haut en bas correspondent aux *alliages* 7 et 8 respectivement.

Nous pouvons remarquer que la forme des distributions de taille de particules pour l'*alliage* 2 est très proche de la forme de la distribution LSW. Pour ce dernier *alliage* l'allure des distributions de taille de particules ne montre pas de changement évident au cours du temps. Nous pouvons considérer qu'elles sont autosimilaires comme dans le cas de la distribution LSW.

Pour les *alliages* 3 à 7, nous remarquons que les distributions s'affaissent et s'élargissent avec l'augmentation de la concentration moyenne en scandium, donc avec l'augmentation de la fraction volumique. Ce résultat est prévu par les théories LSW modifiées vues en chapitre 1. De plus, le maximum de ces distributions est translaté vers les

petites valeurs de u en comparaison à la distribution LSW. Les distributions aux temps $t^* = 5000$ peuvent être considérées comme symétriques pour ces cinq alliages.

Dans le cas des *alliages 3 à 6*, pour les temps $t^* = 10000$ et $t^* = 20000$, les distributions s'étalent vers les grandes valeurs de u . Ce phénomène s'explique par la présence de grosses particules ayant une forme cubique à ce stade de la coalescence.

Dans le cas des *alliages 7 et 8*, la présence des particules correspondant aux grandes valeurs de u peut être expliquée par leur forme irrégulière observée à ce stade de la coalescence. Cependant, les distributions de taille de particules gardent une même allure pour les temps $t^* = 10000$ et $t^* = 20000$, elles peuvent être considérées comme autosimilaires pour ces deux alliages.

En conclusion, l'*alliage 2*, qui présente une faible densité de précipités et une faible fraction volumique de précipités comparativement aux *alliages 3 à 7*, présente une cinétique de coalescence proche de la théorie LSW, malgré la forme cubique des précipités observés. Dans le cas de cet alliage, comme dans le cas des *alliages 7 et 8*, les distributions de taille de particules présentent une auto-similarité. Cependant, moins de précipités de forme cuboïdale peuvent être observés dans le cas des *alliages 7 et 8*. Les *alliages 3 à 6* présentent une évolution linéaire du rayon moyen au cube en fonction du temps de simulation, les distributions de taille correspondante sont, quant à elles, très différentes de la distribution LSW et ne présentent pas d'auto-similarité.

Contrairement à nos distributions de taille de précipités, celles obtenues par Ardell *et al.* [23], pour un alliage *Ni – 13.8at.%Al* vieilli à 1023 K, lors des premiers stades de la coalescence, présentent un maximum translaté sur les grandes valeurs du rayon normalisé et un grand nombre de précipités pour les plus petites valeurs par rapport à la distribution LSW. Dans les deux cas, les précipités peuvent être considérés comme sphériques ou cubiques. Cette différence peut s'expliquer, en partie, par le fait que l'énergie d'interface précipité/matrice est plus importante dans les alliages *Al – Sc* que dans les alliages *Ni – Al*. Ainsi, le plus faible nombre de précipités constaté pour les petites valeurs du rayon normalisé, sur les distributions de tailles issues de

nos simulations, s'expliquerait par la disparition plus rapide des plus petits précipités dans les alliages $Al - Sc$ que dans les alliages $Ni - Al$ "directs", lors de la coalescence.

Nous avons vu, sur les images de simulations, que la morphologie des précipités dépend fortement de leur densité et ce, dès le stade de croissance. Nous allons, dans la partie [4.2.4](#) caractériser l'évolution de la morphologie des précipités Al_3Sc durant le stade de croissance.

4.2.3 Utilisation d'une mobilité chimique dépendante de la concentration

Jusqu'à présent le coefficient cinétique M intervenant dans l'équation de Cahn-Hilliard dans nos simulations a été choisi comme une constante égale à l'unité. Rigoureusement la mobilité chimique relative à un soluté en concentration C et un solvant de concentration $(1 - C)$ dans un alliage binaire peut s'exprimer par une loi de Darken [46]. La mobilité chimique du scandium dans l'aluminium calculée à partir de la relation polynomiale de Darken [46] développée au deuxième ordre en concentration C s'exprime de la manière suivante :

$$M_{Sc} = \frac{D_{Sc}}{k_B T} C_{Sc} (1 - C_{Sc}) \quad (4.3)$$

le terme D_{Sc} représente la mobilité atomique du scandium dans une solution l'aluminium de structure FCC, k_B est la constante de Boltzman et T la température. Dans cette partie, nous allons étudier la coalescence des particules Al_3Sc avec un modèle de champ de phase faisant intervenir une mobilité chimique dépendante de la concentration. Nous comparerons les résultats obtenus avec le cas d'une mobilité constante. Deux types de simulations seront alors effectuées avec une concentration en scandium de 33.5%. Dans le premier cas nous prendrons un terme de mobilité réduite constant égal à 1 dans le deuxième cas nous prendrons une mobilité réduite dépendante de la concentration suivant la relation (4.3) :

$$M_{Sc}^* = \frac{C_{Sc}(1 - C_{Sc})}{\bar{C}_{Sc}(1 - \bar{C}_{Sc})} \quad (4.4)$$

où \bar{C}_{Sc} est la concentration moyenne de scandium dans le système. Les autres paramètres du champ de phase restent inchangés par rapport aux simulations précédentes. Les simulations seront effectuées dans une boîte en 3 dimensions contenant 128^3 cellules. La méthode utilisée pour introduire une mobilité chimique dépendante de la concentration dans le modèle du champ de phase est détaillée dans l'Annexe II. La configuration initiale est une solution homogène dans un état métastable. Un terme de bruit gaussien est alors employé pour faire germer des précipités Al_3Sc pendant les premiers

500 pas de simulations. Pour chacun des deux cas, la microstructure et la cinétique de coalescence sont extraites des résultats de simulations et moyennées sur un nombre de 5 simulations, avec des conditions initiales différentes mais statistiquement similaires.

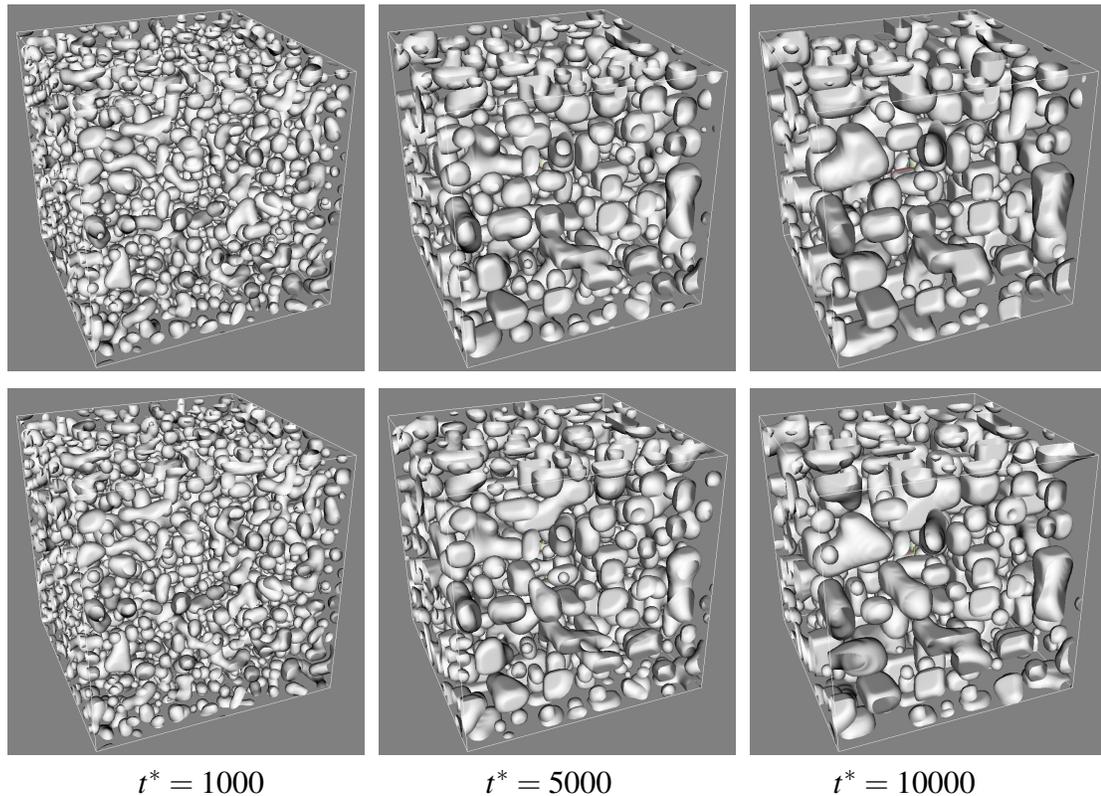


Figure 4.18 – Surfaces d’isoconcentrations en scandium. Les temps réduits de simulation sont indiqués en bas de chaque colonne. La première ligne correspond à une simulation effectuée avec une mobilité chimique constante, et la seconde correspond à une simulation effectuée avec une mobilité dépendante de la concentration effectué avec un bruit gaussien identique au départ.

La figure 4.18 représente les surfaces d’isoconcentration en scandium pour différents temps de simulation pour le cas d’une mobilité constante (en haut) et pour le cas d’une mobilité dépendante de la concentration (en bas). Les simulations présentées sur cette figure ont commencé avec le même bruit gaussien. Nous remarquons que les microstructures, pour un même temps de simulation, sont très proches. Par ailleurs, nous pouvons observer, pour le temps $t^* = 1000$ que les précipités ont une forme sphérique en majorité. Les temps $t^* = 5000$ et $t^* = 10000$ montrent, quant à eux, beaucoup de précipi-

tés ayant une forme irrégulière, comme dans le cas de l'*alliage 7* dans l'étude précédente.

Comme nous l'avons fait précédemment, le rayon moyen des particules à été calculé par la formule (4.2), en considérant que celles-ci ont une forme sphérique. La figure 4.19 montre la variation du rayon moyen en fonction du nombre de pas de simulation dans le cas d'une mobilité constante et dans le cas d'une mobilité dépendante de la concentration.

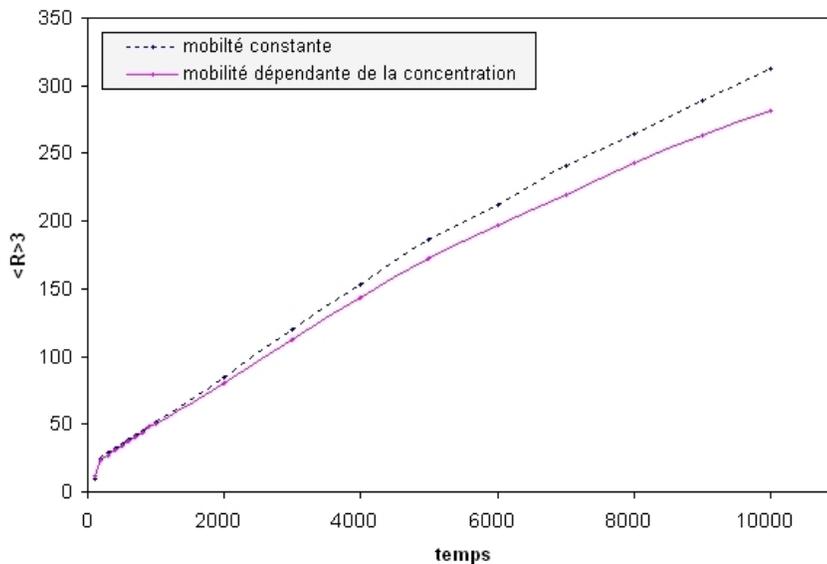


Figure 4.19 – Rayon moyen au cube en fonction du temps réduit de simulation dans le cas d'une mobilité chimique constante (courbe du haut) et dans le cas d'une mobilité dépendante de la concentration (courbe du bas).

Sur cette figure, nous pouvons remarquer que les deux courbes ont la même allure. Jusqu'au temps $t^* = 1000$ les deux courbes se superposent. A delà de $t^* = 1000$, le rayon moyen au cube suit une évolution plus lente dans le cas d'une mobilité chimique dépendante de la concentration. Nous remarquons une forte augmentation du rayon moyen au cube des temps $t^* = 100$ à $t^* = 200$. Après le temps $t^* = 200$, l'évolution du rayon moyen au cube suit une évolution linéaire en fonction du temps, comme le prévoit la théorie LSW. Le système se trouve donc en stade de coalescence dans les deux cas. Cette évolution est parfaitement linéaire jusqu'au temps $t^* = 5000$ environ. Au delà il

est observé une diminution de la vitesse de coalescence. Celle-ci peut être expliquée par le grand nombre de précipités ayant une forme très irrégulière à ce stade.

La figure 4.20 montre les distributions de taille de précipités pour les temps de simulation $t^* = 1000$, $t^* = 5000$ et $t^* = 10000$ dans le cas d'une mobilité constante (en haut) et dans le cas d'une mobilité dépendante de la concentration (en bas).

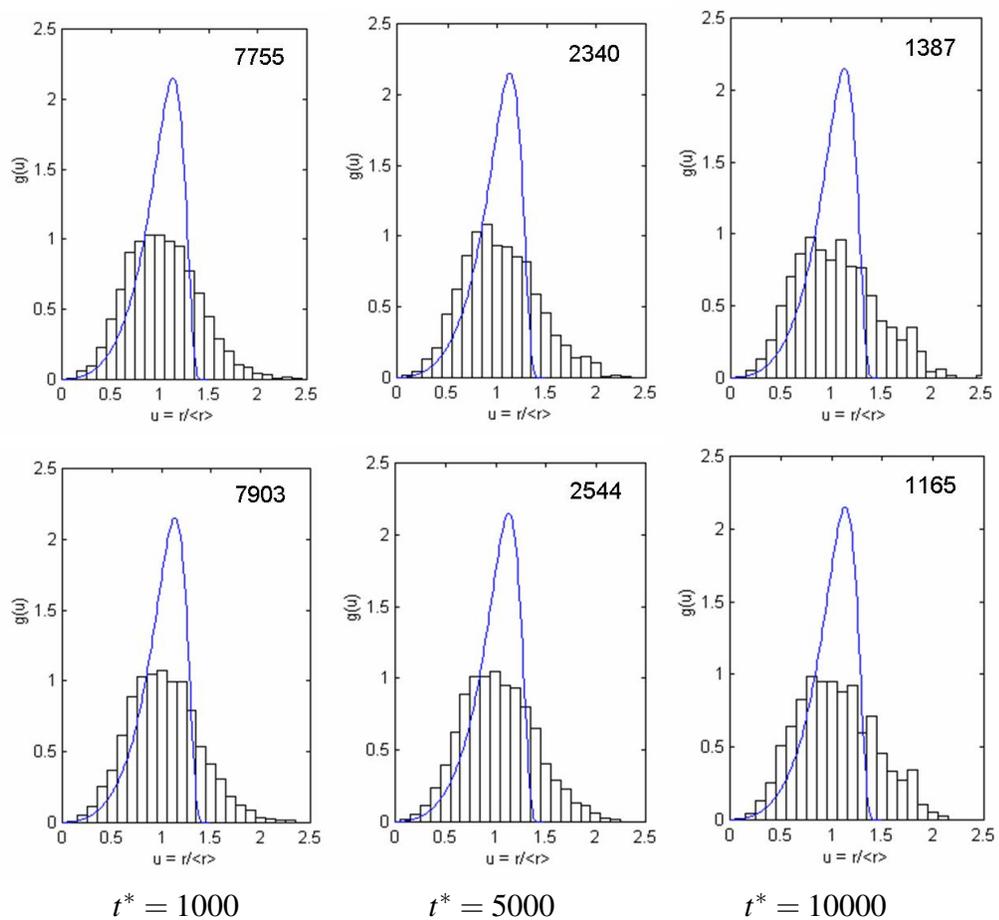


Figure 4.20 – Histogrammes des distributions de taille de particules $g(u)$ en fonction du rayon normalisé $u = r / \langle r \rangle$. Pour chaque histogramme la théorie LSW est représentée en trait plein de couleur bleue. Les temps réduits de simulation sont indiqués en bas de chaque colonne. La première ligne correspond aux simulations effectuées avec une mobilité chimique constante, et la seconde correspond aux simulations effectuées avec une mobilité dépendante de la concentration. Le nombre de précipités utilisé pour calculer les distributions est indiqué en haut à droite de celles-ci.

Les distributions provenant des simulations sont montrées sous forme d'histogrammes. Celles-ci ont été calculées de la même manière que dans l'étude précédente. Sur chaque figure, la distribution LSW est superposée en trait plein de couleur bleue. Nous remarquons que les distributions de taille sont autosimilaires et qu'aucune différence visible n'apparaît entre les deux cas. Les distributions sont plus larges et leurs maxima sont plus bas que la distribution LSW comme dans le cas de l'*alliage 7* dans l'étude précédente.

Nous pouvons conclure que le fait de choisir une mobilité chimique dépendante de la concentration dans le modèle du champ de phase au lieu d'une mobilité constante ne change pas significativement le comportement du système lors du stade de coalescence. La seule différence observée est que la vitesse de coalescence est plus faible dans le cas d'une mobilité chimique dépendante de la concentration. Ceci peut s'expliquer par le fait que la mobilité chimique exprimée par la formule (4.4) prend des valeurs plus petites que la mobilité constante qui est égale à 1 lors du stade de coalescence. En effet, dans la formule (4.4), la mobilité chimique est égale à 1 dans le cas où la concentration en scandium est égale à la concentration moyenne. Lors de la coalescence la concentration en scandium dans la matrice est plus faible que sa valeur moyenne dans le système, la mobilité chimique exprimée par la relation (4.4) prend, alors, des valeurs plus faibles que 1.

4.2.4 Étude de la croissance dans les alliages Al-Sc

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les précipités Al_3Sc peuvent présenter plusieurs morphologies suivant la température, la concentration moyenne en scandium et le temps de vieillissement de l'alliage considéré. Dans les parties précédentes, les simulations en champ de phase ont montré des précipités de forme sphérique pour les plus petites tailles et des précipités de forme cubique pour les plus grandes tailles. Dans cette partie nous allons traiter le cas d'un précipité Al_3Sc considéré comme isolé afin de reproduire la croissance en forme de "papillon" observée expérimentalement sur certains alliages $Al - Sc$ (figure 4.8).

Jusqu'à présent, dans nos simulations les constantes élastiques c_{11} , c_{12} et c_{44} utilisées sont celles de la matrice d'aluminium. Rigoureusement, dans notre modèle de champ de phase, il faudrait introduire des constantes élastiques hétérogènes : les constantes élastiques de la matrice d'aluminium dans la phase désordonnée et les constantes élastiques du précipité Al_3Sc de structure $L1_2$ dans la phase ordonnée. Dans nos simulations, nous avons pris des constantes élastiques homogènes. Nous étudierons alors la croissance d'un précipité Al_3Sc isolé pour plusieurs jeux de constantes élastiques différents. Le facteur d'anisotropie $\xi = (c_{11} - c_{12} - 2c_{44})/c_{44}$ a été calculé pour chacun des jeux de constantes élastiques suivants :

- *Jeu 1* (constantes élastiques de la matrice d'aluminium [2]) : $c_{11} = 108$, $c_{12} = 61.3$ et $c_{44} = 28.5 \text{ GPa}$, $\xi = -0.36$

- *Jeu 2* (constantes élastiques du précipité Al_3Sc [2]) : $c_{11} = 189$, $c_{12} = 43$ et $c_{44} = 66 \text{ GPa}$, $\xi = 0.21$

- *Jeu 3* (constantes élastiques moyennes) les constantes sont calculées selon la formule proposée par Khachaturyan *et al* [47] :

$$C_{ij} = f.C_{ij}^p + (1 - f).C_{ij}^m \quad (4.5)$$

où C_{ij}^p sont les constantes élastiques à l'intérieur d'un précipité, C_{ij}^m sont les constantes élastiques dans la matrice, et f représente la fraction volumique de précipités à l'équilibre. Dans nos simulations, la fraction volumique de précipités à l'équilibre est environ de 0.33, ce qui nous donne : $c_{11} = 132.3$, $c_{12} = 55.81$ et $c_{44} = 39.75 \text{ GPa}$, $\xi = -0.076$. Dans tous les cas, la déformation reste égale à $\varepsilon_0 = 0.042$.

En dernier lieu, nous comparerons les simulations effectuées avec ces différents jeux de paramètres élastiques avec le cas de la croissance d'un précipité Ni_3Al isolé dans une matrice $Ni - Al$ désordonnée à 1000 K. Les constantes élastiques sont prises égales à celle d'une matrice de Ni , les paramètres élastiques utilisés sont alors les suivants : $c_{11} = 209$, $c_{12} = 149$ et $c_{44} = 96 \text{ GPa}$. La déformation est égale à $\varepsilon_0 = 0.049$.

Nous avons vu au premier chapitre que l'énergie élastique d'un système présentant des transitions de type $FCC - L1_2$ cohérentes pouvait s'écrire de la manière suivante :

$$E_{elas} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} B(\vec{n}) |\tilde{c}(\vec{k})|^2 \quad (4.6)$$

où \tilde{c} est la transformée de Fourier de la concentration en soluté de l'alliage considéré, \vec{k} est le vecteur position dans l'espace de Fourier, \vec{n} est le vecteur unitaire colinéaire à \vec{k} . Le terme de microstructure $B(\vec{n})$ contient les constantes élastiques c_{11} , c_{12} et c_{44} de la structure FCC du système considéré et la déformation ε_0 entre les deux phases en présence. La figure 4.21 présente les valeurs des variations de $B(\vec{n})$ en fonction de l'angle du vecteur \vec{n} avec la direction $[10]$ (\vec{n} décrit le cercle trigonométrique en deux dimensions), pour les alliages $Al - Sc$ et $Ni - Al$ et pour l'ensemble des jeux de paramètres.

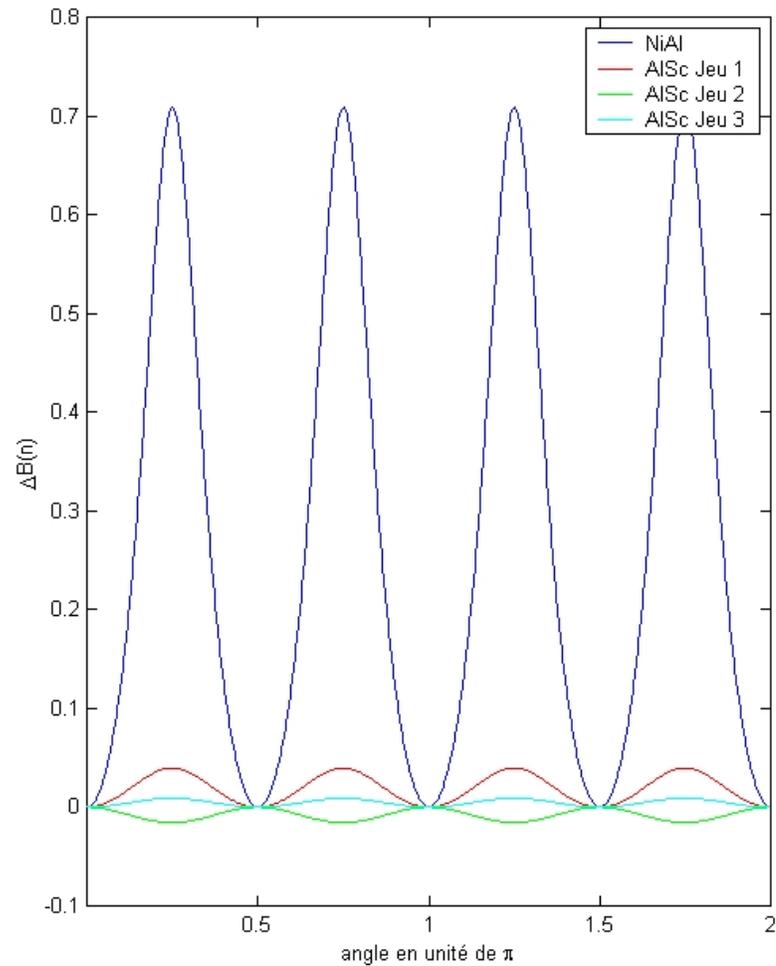


Figure 4.21 – Variations du terme $B(\vec{n})$ en fonction de l'angle du vecteur \vec{n} avec la direction $[10]$ en unité de π lorsque \vec{n} décrit le cercle trigonométrique en deux dimensions, pour les alliages $Al - Sc$ et $Ni - Al$ et pour l'ensemble des jeux de paramètres.

Nous remarquons que, dans le cas des *Jeux 1* et *3* et dans le cas $Ni - Al$ les minima de valeurs de ΔB s'obtiennent pour des valeurs d'angle égales à $\pi/2$ modulo $\pi/2$. Ce qui correspond aux directions de type $\langle 10 \rangle$ dans l'espace direct. Les maxima de valeurs de ΔB correspondent aux valeurs d'angle égales à $\pi/4$ modulo $\pi/2$, c'est à dire pour les directions de type $\langle 11 \rangle$ dans l'espace direct. Dans le cas du *jeu 2*, les minima de valeurs de ΔB s'observent pour des valeurs d'angle égales à $\pi/4$ modulo $\pi/2$, ce qui correspond aux directions de type $\langle 11 \rangle$ dans l'espace direct et les maxima pour des valeurs d'angle égales à $\pi/2$ modulo $\pi/2$ ce qui correspond aux directions $\langle 10 \rangle$. Par ailleurs, l'ampli-

tude de ΔB pour l'alliage $Ni-Al$ est beaucoup plus importante que pour l'alliage $Al-Sc$. Nous pouvons dire que les précipités Ni_3Al dans une matrice $Ni-Al$ donnent lieu à une énergie élastique beaucoup plus grande que les précipités Al_3Sc dans une matrice $Al-Sc$. L'amplitude de ΔB pour le *Jeu 3* est la plus faible par rapport aux 3 autres cas, les précipités Al_3Sc dans ce dernier cas donneront lieu à l'énergie élastique la plus faible.

Nous allons à présent nous intéresser au cas dans lequel les constantes élastiques utilisées sont celles de la matrice d'aluminium (*Jeu 1*). Un germe unique de forme sphérique de rayon 5 a été introduit au centre d'une boîte de simulation en trois dimensions contenant 128^3 cellules. La concentration moyenne en scandium utilisée est de 8.38%. Les autres paramètres du modèle de champ de phase restent inchangés par rapport à l'étude précédente.

Les résultats obtenus à partir de ces conditions initiales sont représentés sur la figure 4.22. Les surfaces d'isoconcentration en scandium pour les temps $t^* = 100$, $t^* = 1000$, $t^* = 2000$ et $t^* = 10000$ de simulation sont représentées. Sur la figure 4.23, la surface d'isoconcentration en scandium pour le temps $t^* = 10000$ est représentée selon la direction $[100]$ pour le temps $t^* = 10000$ ainsi que l'image MET d'un précipité Al_3Sc en forme de "papillon" obtenue par Marquis *et al.* [2]. Nous remarquons que l'image du précipité issue de notre simulation présente de nombreuses similitudes avec l'image obtenue en MET par Marquis *et al.* [2]. Nous pouvons voir que la taille estimée du précipité obtenu par simulation est équivalente à celle du précipité observé en MET. La méthode de champ de phase permet donc de reproduire la croissance en forme de "papillon" d'un précipité isolé. La forme du précipité passe par plusieurs étapes avant de présenter cette forme finale. Figure 4.22, les temps $t^* = 100$ et $t^* = 1000$ montrent que le précipité évolue d'une forme sphérique à une forme cubique et au temps $t^* = 2000$, les faces de type $\{100\}$ du précipité prennent une courbure concave. Le précipité croît préférentiellement dans les directions de type $\langle 111 \rangle$.

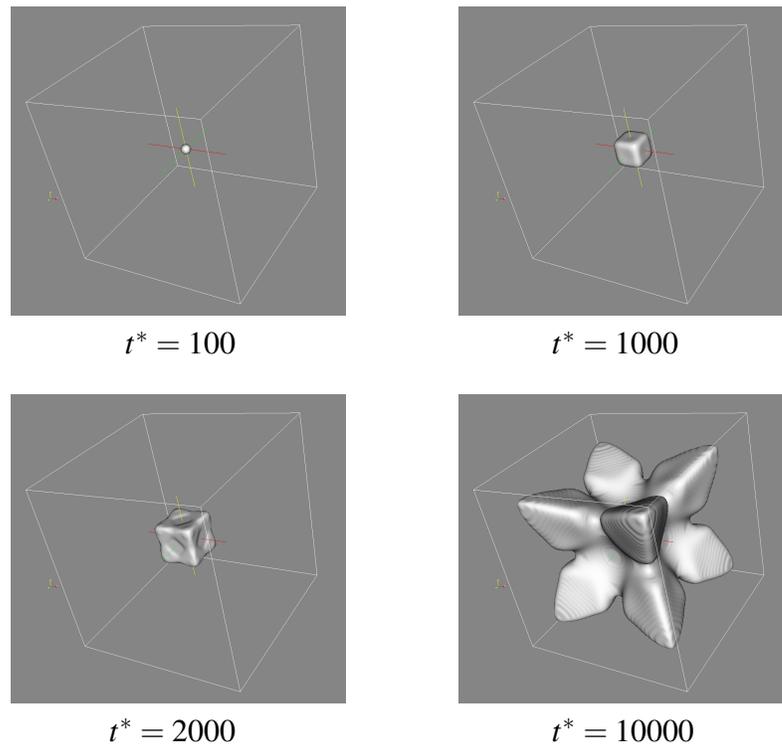


Figure 4.22 – Surfaces d'isoconcentration en scandium pour plusieurs temps réduits de simulation.

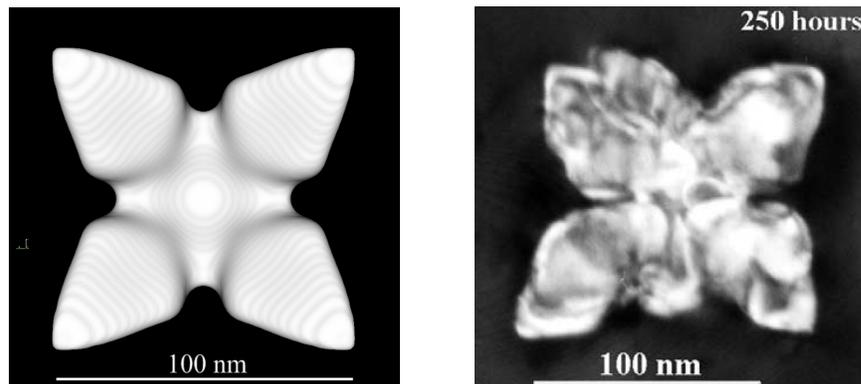


Figure 4.23 – A gauche : surface d'isoconcentration en scandium pour le temps $t^* = 10000$ représentée suivant une direction de type $\langle 100 \rangle$, une barre de 100 nm a été représentée en bas de l'image. A droite : image d'un précipité Al_3Sc en forme "papillon" observé en MET par Marquis *et al.* [2] pour un alliage $\text{Al} - 0.1\text{wt}\%\text{Sc}$ vieilli à 350°C pendant 250 h.

Lorsque le précipité présente une forme de "papillon" comme observé au temps $t^* = 10000$, sa taille est de l'ordre de la taille de la boîte de simulation. Nous considérons, à ce stade, que la croissance du précipité est limitée par les dimensions de la boîte. Afin d'éviter les effets de bords et d'observer une cinétique de croissance dans des temps de simulation raisonnables, pour chacun des différents jeux de constantes élastiques, nous avons choisi de reproduire la croissance d'un précipité isolé dans une boîte en deux dimensions contenant 1024^2 cellules. Un pas de temps uniforme Δt^* égal à 0.1 et un maillage régulier $\Delta x = \Delta y$ égal à 0.5 ont été choisis. Si nous estimons la dimension d'une cellule à 0.5 nm d'arrête, la dimension réelle de la boîte de simulation est alors de $512 \times 512 \text{ nm}^2$ environ. Dans cette boîte, nous avons introduit, initialement, un germe unique circulaire de rayon 5. Les autres paramètres du modèle de champ de phase restent inchangés.

La figure 4.24 représente le champ de concentration en scandium à l'intérieur de la boîte de simulation obtenu pour différents temps dans le cas où les constantes élastiques sont celles de la matrice d'aluminium (*Jeu 1*). A chaque image du champ de concentration est associé le champ d'énergie élastique. Comme dans le cas de la simulation en trois dimensions, la méthode de champ de phase en deux dimensions permet également de reproduire la croissance en forme de "papillon" d'un précipité isolé. Nous confirmons que cette évolution morphologique du précipité a lieu pendant la phase de croissance, au vu de la taille finie de la zone de déplétion en scandium qui apparaît en bleu foncé sur les images. Nous remarquons alors, que les excroissances se développent suivant les directions de type $\langle 11 \rangle$. Au vu des images du champ d'énergie élastique, il apparaît que celle-ci est plus importante dans les directions de type $\langle 11 \rangle$ que dans les directions de type $\langle 10 \rangle$. La croissance a lieu selon les directions élastiquement défavorables.

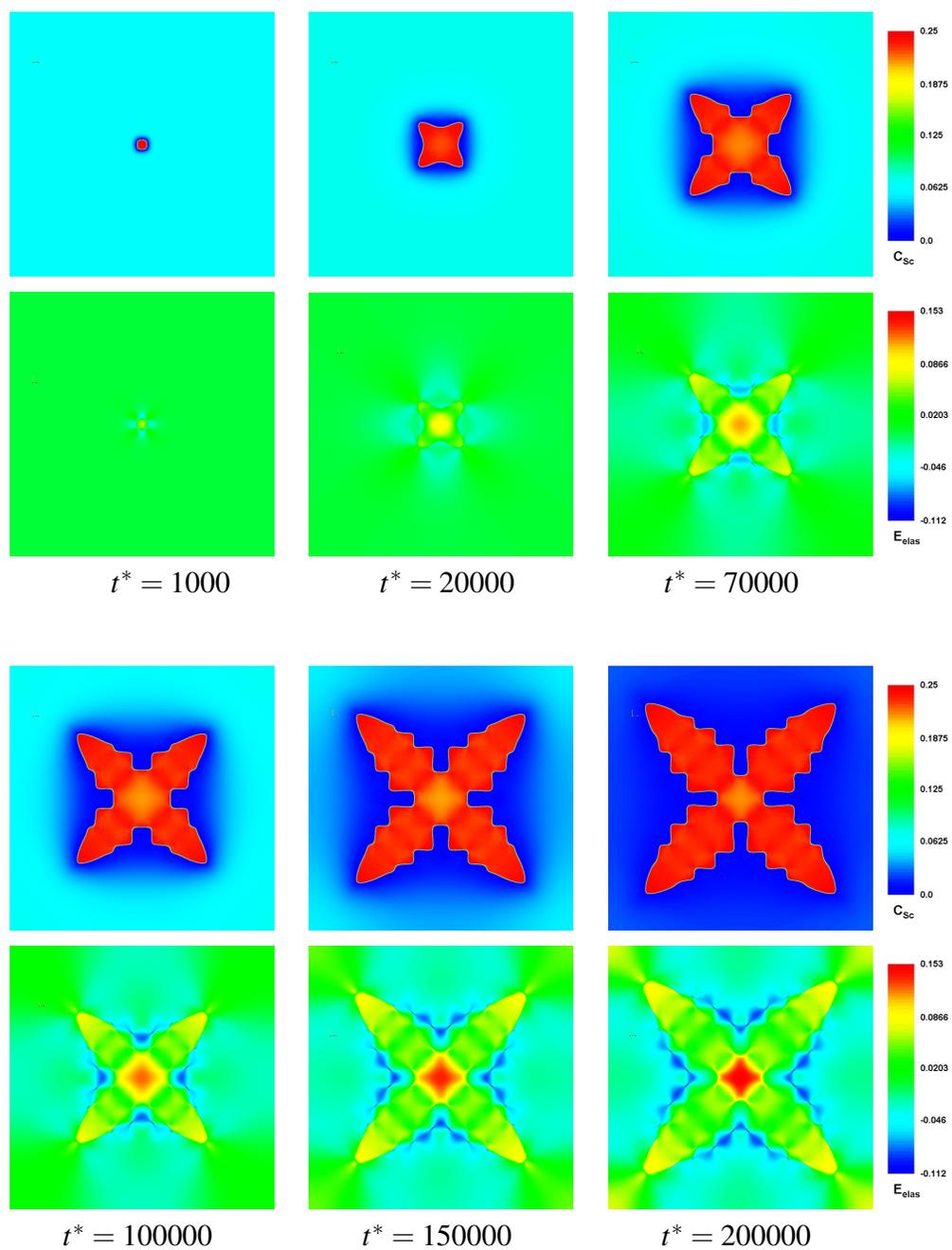


Figure 4.24 – Champs de concentration en scandium (première et troisième ligne) et champs d'énergie élastique correspondants (deuxième et quatrième ligne) pour six temps de simulation.

Pour mieux comprendre le processus menant à la croissance en forme de "papillon" d'un précipité isolé, il convient de diviser le stade de croissance en trois étapes. Les différentes étapes sont représentées sur la figure 4.25.

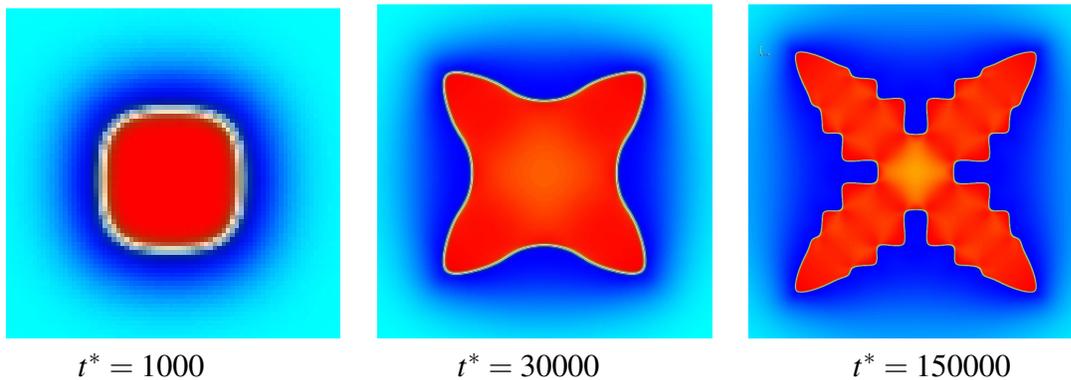


Figure 4.25 – Agrandissement des images des champs de concentrations en scandium pour les temps $t^* = 1000$, $t^* = 30000$ et $t^* = 150000$. Les agrandissements correspondent respectivement à 88^2 , 369^2 et 907^2 cellules de la boîte de simulation de 1024^2 cellules.

Étape I - le précipité passe d'une forme circulaire à une forme carrée. Ce qui s'explique par l'énergie élastique anisotrope présente dans le système Al-Sc.

Étape II - le précipité croît selon les directions $\langle 11 \rangle$. Lorsque le précipité est carré, celui-ci étant exposé à un flux de diffusion du scandium, il présente à volume égal une plus grande surface au niveau des coins qu'au niveau des faces. Le flux de scandium est donc le plus important au niveau des coins. Une croissance en forme de "papillon" a lieu à partir des coins du carré.

Étape III - Une fois les excroissances formées, il est observé l'apparition de marches le long de ces excroissances. Au vu des champs d'énergie élastique présentés en figure 4.24, de petites zones bleu foncé, correspondant aux plus faibles valeurs de l'énergie élastique, sont observées sur les bords des excroissances à partir du temps $t^* = 70000$. Les marches observées sur les excroissances par la suite témoignent de l'influence de l'énergie élastique, qui tend à rendre sa forme carrée au précipité. Ces marches sont orientées selon les directions élastiquement douces de type $\langle 10 \rangle$.

Afin de mieux caractériser les étapes I et II, les profils de concentration en scandium en fonction de la distance r au centre du précipité selon les directions [10] et [11] ont été représentés sur la figure 4.26 pour plusieurs temps de simulation différents.

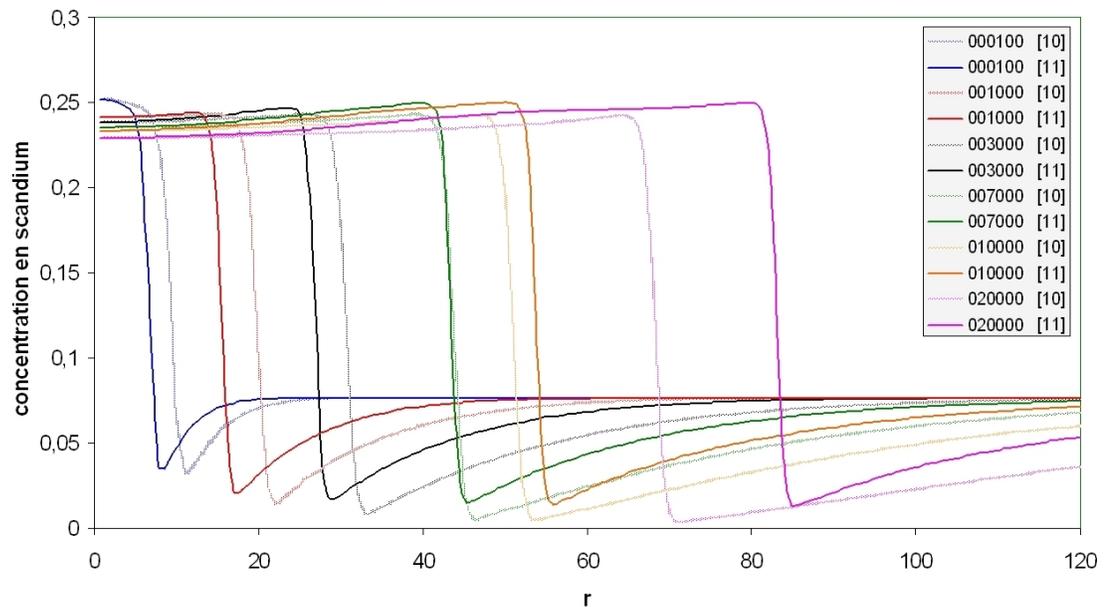


Figure 4.26 – Profils de concentration en scandium en fonction de la distance r au centre du précipité selon les directions [10] et [11] pour les temps de simulation 100, 1000, 3000, 7000, 10000 et 20000. La distance r selon la direction [10] est exprimée en unité de a_0 , où a_0 représente la taille d'une cellule de simulation. La distance r selon la direction [11] est exprimée en unité de $a_0\sqrt{2}$.

L'interface est diffuse, aussi, arbitrairement, le seuil de concentration distinguant le précipité de la matrice est fixé à 0.2. L'interface entre le précipité et la matrice est alors caractérisée par une forte diminution de la concentration en scandium. Les zones de déplétion en scandium autour du précipité sont caractérisées par une augmentation de la concentration en scandium en fonction de r à droite de l'interface. La distance r selon la direction [10] est exprimée en unité de a_0 , où a_0 représente la taille d'une cellule de simulation. La distance r selon la direction [11] est, quant à elle, exprimée en unité de $a_0\sqrt{2}$. Ainsi pour une particule ayant une forme parfaitement carrée les profils de concentration en scandium selon les directions [10] et [11] coïncident parfaitement.

Pour une particule sphérique ou ayant des coins arrondis, le profil de concentration en scandium selon la direction [11] est situé à gauche du profil selon la direction [10]. Et enfin pour une particule ayant une forme concave selon les directions de type [10], le profil de concentration selon la direction [11] est situé à droite du profil selon la direction [10].

Nous remarquons alors sur cette figure 4.26 que les deux profils de concentration en scandium selon les deux directions coïncident pour le temps $t^* = 7000$. Pour les temps $t^* = 100$, $t^* = 1000$ et $t^* = 3000$, le profil de concentration en scandium selon la direction [11] est situé à gauche du profil de celui selon la direction [10]. Au delà du temps $t^* = 7000$, pour les temps $t^* = 10000$ et $t^* = 20000$ le profil de concentration en scandium selon la direction [11] est situé à droite de celui selon la direction [10]. Nous pouvons en déduire que jusqu'au temps $t^* = 7000$ de simulation, le précipité passe d'une forme circulaire à une forme carrée. A partir du temps de simulation $t^* = 7000$ le précipité passe d'une forme carrée à une forme concave selon les directions de type $\langle 10 \rangle$, comme présenté pour le temps $t^* = 10000$ en figure 4.24. Enfin le précipité passe d'une forme concave à une forme de "papillon", comme observé pour le temps $t^* = 30000$ en figure 4.24. La concentration au centre du précipité diminue avec le temps et atteint une valeur inférieure à celle aux limites du précipité. Ce phénomène est d'autant plus marqué dans le cas de la croissance d'un précipité Ni_3Al dans une matrice d'aluminium. Nous en discuterons dans la partie 4.2.4.1 traitant du cas des alliages $Ni - Al$. En dernier lieu, nous remarquons que la sursaturation en scandium selon la direction [11] est toujours supérieure à la sursaturation en scandium selon la direction [10], ce qui explique que le précipité croît préférentiellement selon la direction [11]. La position de l'interface précipité/matrice est représentée sur la figure 4.27 pour les directions [10] et [11].

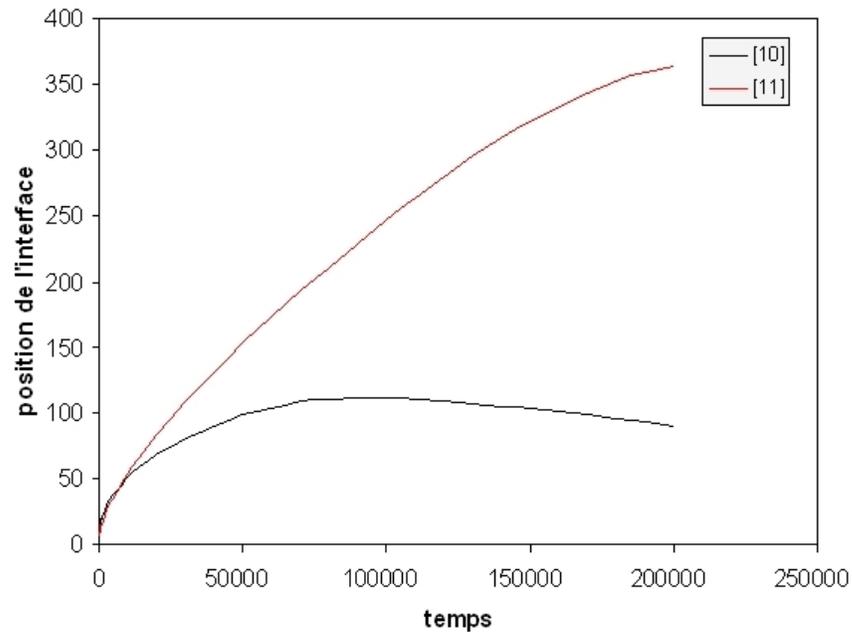


Figure 4.27 – Position de l'interface précipité/matrice en temps de simulation suivant les directions [10](courbe noire) et [11](courbe rouge).

Le point d'intersection des deux courbes correspond au temps $t^* = 7000$ de simulation. Au delà de ce temps, les deux courbes s'écartent. Selon la direction [11], on observe une augmentation continue de la position de l'interface. Selon la direction [10], la position de l'interface croît, passe par un maximum aux environs du temps $t^* = 100000$ de simulation, puis décroît. Cela signifie que le précipité se "creuse" selon les directions de type $\langle 10 \rangle$.

D'après Khachaturyan *et al.* [3, 48, 49], la taille typique D_0 pour laquelle la compétition entre l'énergie élastique et l'énergie d'interface donne un précipité facetté selon les directions de type $\langle 100 \rangle$ est donnée par la relation :

$$D_0 = \Lambda_0 r_0 \quad (4.7)$$

avec

$$\Lambda_0 = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})}{2c_{11}c_{44}} \left[0.3584 + 0.2312 \frac{c_{44}\xi}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \right]^{-1} \quad (4.8)$$

et

$$r_0 = \frac{c_{11}^2}{(c_{11} + 2c_{12})^2} \frac{1}{|\xi|} \frac{\sigma}{(c_{11} - c_{12})\delta^2} \quad (4.9)$$

où r_0 est une longueur caractéristique, σ est l'énergie d'interface, δ est l'écart de maille relatif entre la matrice et les précipités et ξ le facteur d'anisotropie. La fraction volumique totale de précipités au moment où les précipités deviennent facettés peut être approximée par $w = ND_0/V$ où V est le volume total du système et N le nombre de particules. A ce stade, la condition nécessaire pour pouvoir encore observer la croissance du précipité est le fait que la sursaturation en soluté dans la matrice soit encore suffisamment élevée. Ce qui correspond à une fraction volumique de précipités w encore faible devant la fraction volumique de précipités à l'équilibre w_0 i.e. $w/w_0 \ll 1$. Cette inégalité peut être réécrite de la manière suivante :

$$\frac{w}{w_0} = \frac{ND_0^3}{V} \frac{1}{w_0} \ll 1 \quad (4.10)$$

En prenant en compte la relation (4.7), l'inégalité (4.10) devient :

$$r_0^3 \sqrt{\frac{N}{Vw_0}} \ll 0.1 \quad (4.11)$$

L'évolution du précipité d'une forme cubique vers une forme concave sur les faces, avant de prendre une forme de "papillon", ne peut être observée que si cette relation est vérifiée. C'est à dire pour les faibles densités N/V de précipités, avec une sursaturation en soluté suffisante et une faible valeur de r_0 . En utilisant une valeur d'énergie d'interface comprise entre 0.041 et 0.226 Jm^{-2} , $\xi = -0.36$, et $\delta = 0.0105$, le calcul de Λ_0 donne une valeur de 4.88 environ et des valeurs de r_0 comprises entre 0.48 et 2.7 nm. Nous obtenons des valeurs de D_0 comprises entre 2 et 13 nm.

Dans le cadre de nos simulations, les figures 4.26 et 4.27 montrent que le précipité a une forme carrée pour le temps $t^* = 7000$ avec un rayon de 50 cellules, ce qui correspond à un rayon estimé à 25 nm (soit un diamètre de 50 nm). Les résultats de simulation montrent que le précipité prend une forme cuboïdale avant ce temps, et pour des tailles plus petites. Les images MET obtenues par Marquis *et al.* [2] laissent à penser que les précipités peuvent prendre une forme cuboïdale pour des tailles bien inférieures aux valeurs de D_0 calculées, étant donné que des formes de "papillon" peuvent être observées pour des tailles de 50 nm environ.

En considérant une boîte de simulation de $512 \times 512 \text{ nm}$ et la fraction volumique de précipités à l'équilibre de 0.33, le calcul de w/w_0 donne des valeurs comprises entre 1.5^{-5} et 6.5^{-4} ce qui est fortement inférieur à 1. La condition de Khachaturyan (4.10) est bien vérifiée.

Les résultats de simulation, dans le cas où les constantes élastiques sont celles d'un précipité Al_3Sc (*Jeu 2*) de structure $L1_2$, avec les mêmes conditions initiales que précédemment, sont représentés sur la figure 4.28. Sur cette figure, le champ de concentration en scandium a été représenté pour trois temps de simulation différents.

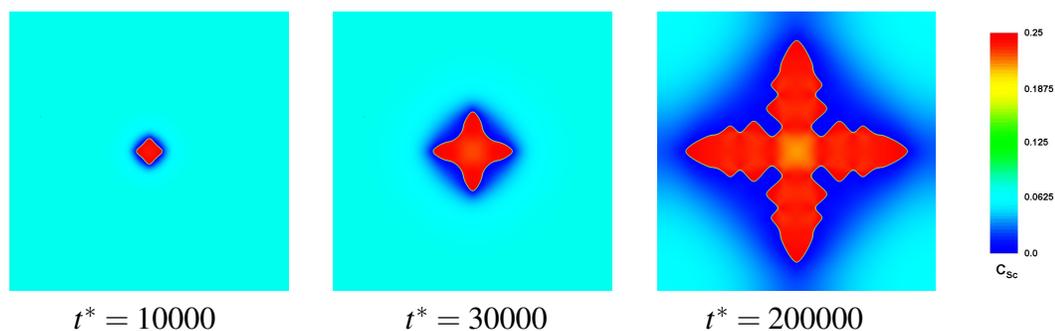


Figure 4.28 – Champs de concentration en scandium pour trois temps de simulation dans le cas du *Jeu 2* de paramètres élastiques.

Nous pouvons remarquer que, comme dans le cas précédent, le précipité passe par une forme carrée avant de présenter une croissance en forme de "papillon". Seulement,

nous observons pour le temps $t^* = 10000$ que les faces du précipité sont orientées, non plus selon les directions de type $\langle 10 \rangle$, mais selon les directions de type $\langle 11 \rangle$. Cela peut être expliqué par le fait que le facteur d'anisotropie calculé à partir des constantes élastiques est positif, les directions élastiquement défavorables sont alors les directions de type $\langle 10 \rangle$. De la même manière, la croissance en forme de "papillon" s'observe selon les directions de type $\langle 10 \rangle$. Les phénomènes mis en jeu, pour la croissance de ce précipité sont les mêmes que dans le cas du premier jeu de constantes élastiques.

La figure 4.29 représente le champ de concentration en scandium pour trois temps de simulation différents dans le cas où les constantes élastiques sont les constantes élastiques moyennes des deux jeux précédents en fonction de la fraction volumique de précipités à l'équilibre (*Jeu 3*), et avec les mêmes conditions initiales que précédemment.

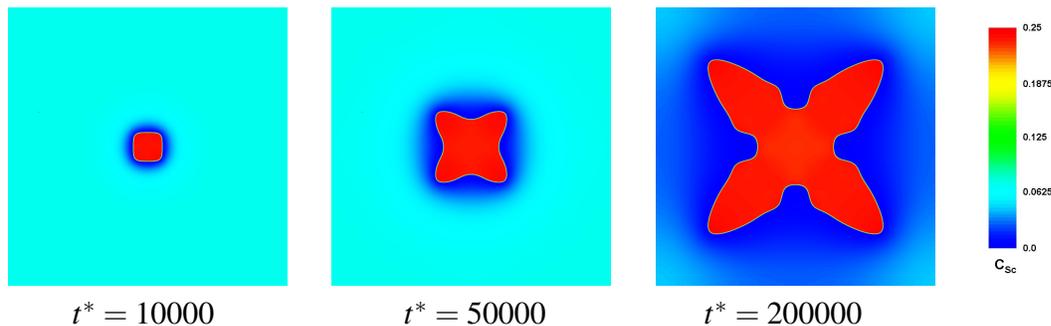


Figure 4.29 – Champs de concentration en scandium pour trois temps de simulation dans le cas du (*Jeu 3*) de paramètres élastiques.

Nous pouvons remarquer, comme dans le cas du *Jeu 1*, que la croissance en forme de "papillon" s'observe selon les directions de type $\langle 11 \rangle$. Ce résultat était prévisible étant donné que le facteur d'anisotropie calculé à partir des constantes élastiques était négatif. Cependant, nous pouvons remarquer, que comparativement au cas du *Jeu 1*, la forme carrée du précipité arrive plus tardivement. La croissance en forme de "papillon" est observée également plus tard que pour le cas du *Jeu 1*. En effet, au temps $t^* = 10000$ (figure 4.29) le précipité a encore une forme carrée tandis que dans le cas du *Jeu 1*, la croissance en forme de "papillon" s'observe à partir du temps $t^* = 7000$. L'énergie

élastique engendrée par le précipité est beaucoup plus faible que dans le cas du *Jeu 1*, comme nous avons pu le constater sur la figure 4.21.

D'autre part en considérant la valeur du facteur d'anisotropie $\xi = -0.076$, le calcul de D_0 donne des valeurs comprises entre 10 et 60 nm et des valeurs de w/w_0 comprises entre $4 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-2}$. Ces valeurs sont fortement inférieures à l'unité. La condition de Khatchaturyan (4.10) est vérifiée. Nous pouvons remarquer que les valeurs de D_0 et w/w_0 sont supérieures à celles obtenues pour le *jeu 1* de constantes élastiques, ce qui confirme les résultats obtenus par simulation.

Nous pouvons noter que, dans le cas des études expérimentales citées plus haut, les concentrations en scandium utilisées sont très faibles et donnent lieu à des fractions volumiques de précipités très faibles. Les constantes élastiques moyennes calculées alors à partir de la formule de Khatchaturyan (équation 4.5) sont très proches de celles de la matrice d'aluminium (*Jeu 1*) et donnent un facteur d'anisotropie négatif. Pour mieux étudier le phénomène de croissance en forme de "papillon" des précipités dans les alliages *Al - Sc* il est nécessaire de prendre en compte, dans le modèle de champ de phase, des constantes élastiques hétérogènes différentes dans les précipités et dans la matrice. Cependant, les résultats obtenus par nos simulations pour le *Jeu 1*, sont très proches des observations expérimentales [2] et permettent de bien comprendre le processus de croissance du précipité.

Nous pouvons déduire de ces résultats que l'énergie élastique joue un grand rôle dans la croissance en forme de "papillon" des précipités. En effet, pour pouvoir l'observer il faut que l'énergie élastique associée au précipité ne soit pas nulle. Ce qui permet aux précipités de prendre une forme cubique dans les premiers temps de la croissance et de prendre une forme de "papillon" par la suite.

4.2.4.1 Comparaison avec l'alliage Ni-Al

Dans les alliages présentant une énergie élastique plus forte que pour le système $Al - Sc$ les précipités prennent une forme cubique également mais la croissance en forme de "papillon" ne peut plus être observée. Nous allons traiter par exemple le cas de l'alliage $Ni - Al$.

De la même manière que pour l'alliage $Al - Sc$, nous avons étudié la croissance d'un précipité Ni_3Al isolé dans un alliage $Ni - Al$ par une simulation en champ de phase. La concentration en aluminium utilisée est de 4.2% et les autres paramètres du modèle du champ de phase sont les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre 3 pour décrire les alliages $Ni - Al$ à une température de 1000 K. Les constantes élastiques utilisées sont celles de la matrice de nickel. Un germe unique Ni_3Al de forme circulaire de rayon 5 a alors été introduit dans une boîte en deux dimensions de 1024^2 mailles.

La figure 4.30 représente le champ de concentration en aluminium à l'intérieur de la boîte de simulation obtenu pour différents temps. Nous pouvons observer les zones de déplétion en aluminium de couleur bleu foncé autour du précipité. Le précipité est donc en stade de croissance. Au temps $t^* = 1000$ le précipité passe par une forme carrée. Les images du champ de concentration pour les temps ultérieurs montrent que le précipité prend une forme concave, selon les directions de type $\langle 10 \rangle$, très pointue au niveau des coins dans les directions de type $\langle 11 \rangle$. Les processus de diffusion menant à la transformation du précipité d'une forme carrée à une forme concave sont les mêmes que dans le cas de la formation des excroissances observées pour un précipité Al_3Sc selon les directions de type $\langle 11 \rangle$. Cependant, aucune croissance en forme de "papillon" ne peut être observée durant la croissance du précipité Ni_3Al . Les champs d'énergie élastique présentent des zones de couleur bleu foncé qui correspondent aux valeurs les plus basses, situées dans les directions de type $\langle 10 \rangle$ au cours de la croissance du précipité. Dans le cas de l'alliage $Al - Sc$, ces zones de plus basse énergie élastique peuvent être observées uniquement lorsque le précipité Al_3Sc passe d'une forme circulaire à une forme carrée.

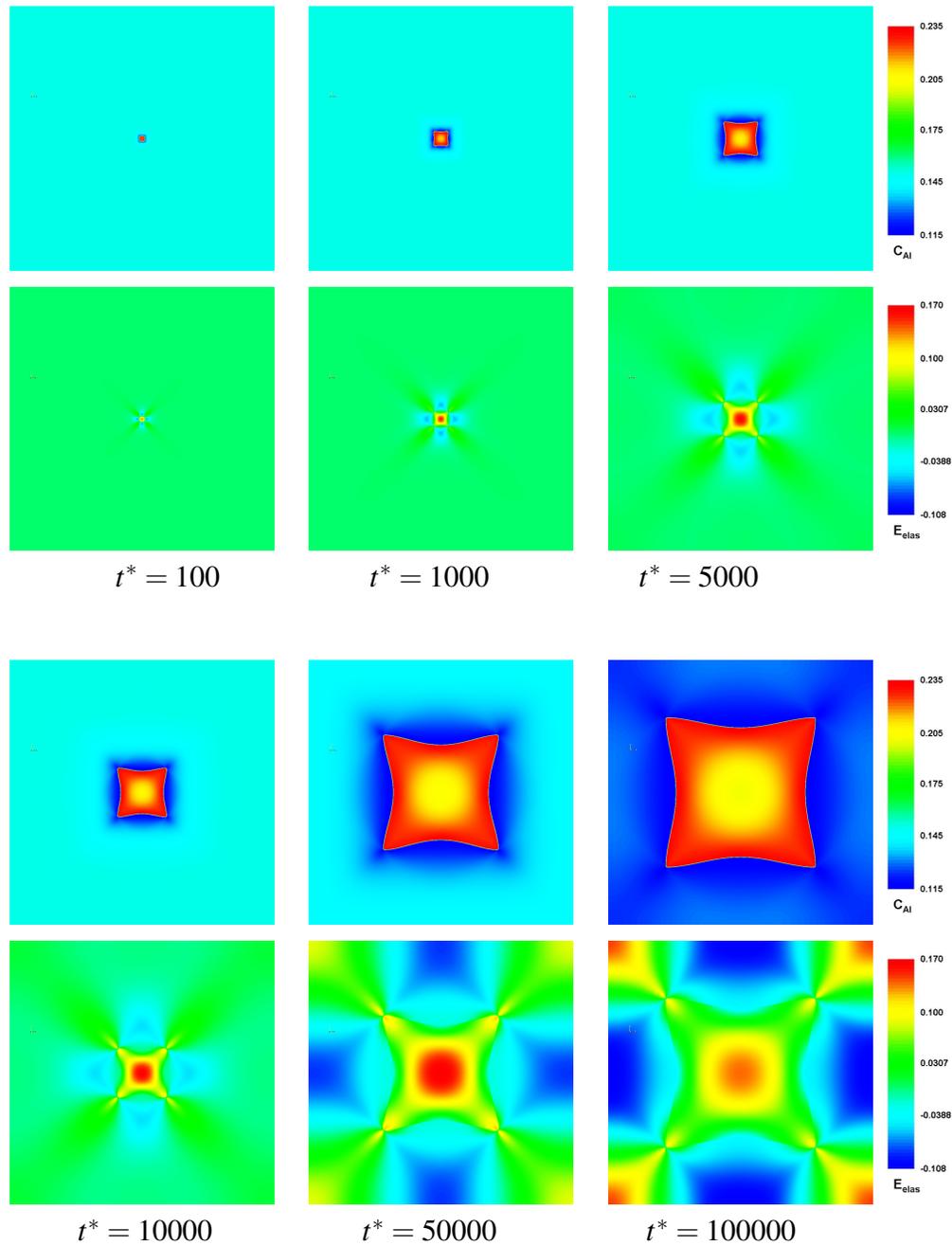


Figure 4.30 – Champs de concentration en aluminium (première et troisième ligne) et champs d'énergie élastique correspondants (deuxième et quatrième ligne) pour six temps de simulation.

Dans le cas de l'alliage $Ni - Al$, nous pouvons dire que la force motrice élastique est dominante par rapport à la force motrice chimique pendant la croissance, ce qui ne permet pas de croissance en forme de "papillon" selon les directions de type $\langle 11 \rangle$ à partir des coins du précipité cubique.

Comme précédemment, les profils de concentration en aluminium en fonction de la distance r au centre du précipité sont représentés sur la figure 4.31, pour plusieurs temps de simulation et pour les deux directions $[10]$ et $[11]$. Identiquement, la distance r selon la direction $[10]$ est exprimée en unité de a_0 , où a_0 représente la taille d'une cellule de simulation. La distance r selon la direction $[11]$ est, quant à elle, exprimée en unité de $a_0\sqrt{2}$.

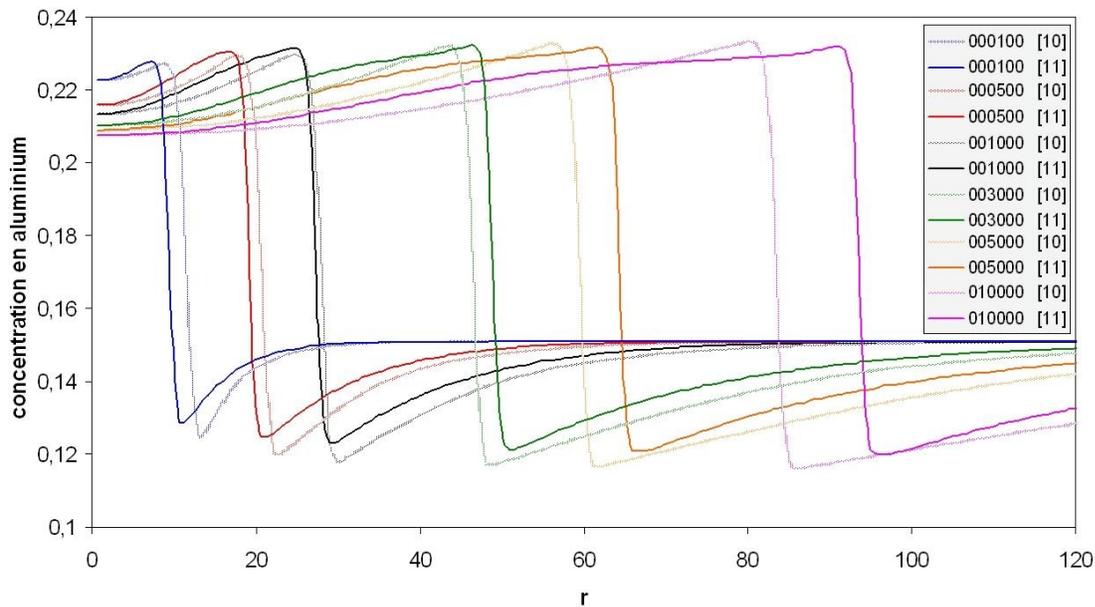


Figure 4.31 – Profils de concentration en aluminium en fonction de la distance r au centre du précipité selon les direction $[10]$ et $[11]$ pour les temps de simulation $t^* = 100$, $t^* = 500$, $t^* = 1000$, $t^* = 3000$, $t^* = 5000$ et $t^* = 10000$. La distance r selon la direction $[10]$ est exprimée en unité de a_0 , où a_0 représente la taille d'une cellule de simulation. La distance r selon la direction $[11]$ est exprimée en unité de $a_0\sqrt{2}$.

Nous remarquons alors que les profils de concentration en aluminium se superposent pour le temps $t^* = 1000$, pour les temps $t^* = 100$ et $t^* = 500$ l'interface précipité-

matrice selon la direction [11] et située à gauche de l'interface précipité/matrice selon la direction [10], et pour les temps $t^* = 3000$, $t^* = 5000$ et $t^* = 10000$ l'interface précipité/matrice selon la direction [11] est située à droite de l'interface précipité/matrice selon la direction [10]. Nous pouvons en déduire que le précipité passe d'une forme circulaire à une forme carrée jusqu'au temps $t^* = 1000$. A partir de ce temps, le précipité prend une forme concave selon les directions de type $\langle 10 \rangle$ comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.30 pour les temps $t^* = 5000$ à $t^* = 100000$ de la simulation.

Nous pouvons remarquer que la concentration au centre du précipité diminue avec le temps et a une valeur inférieure à celle au bord du précipité comme nous l'avons observé pour l'alliage $Al - Sc$. La non-uniformité de la concentration à l'intérieur des précipités cohérents présentant un écart de maille avec la matrice fut l'objet d'études expérimentales et théoriques [2, 21, 48, 50, 51]. Ce phénomène est observé durant le stade de croissance des particules. La diminution de la concentration en soluté au centre d'un précipité de phase γ' avec le temps est d'autant plus forte que l'énergie élastique est importante. Pour les systèmes ne présentant pas d'énergie élastique, la concentration en soluté à l'intérieur des précipités est uniforme. Le cas des précipités Ni_3Al de phase γ' dans une matrice de nickel de phase γ a été le plus souvent étudié. Comme nous le constatons pour nos simulations, les études portant sur les alliages $Ni - Al$ montrent que la concentration en aluminium au centre des précipités ordonnés diminue fortement lors du stade de croissance. A partir d'une certaine taille, il a été observé que la concentration en aluminium au centre du précipité atteignait la concentration d'équilibre dans la matrice et une cassure du précipité dans les directions de type $\langle 10 \rangle$ en deux, trois ou quatre précipités de plus petites tailles. Dans le cadre de notre étude la cassure du précipité ordonné dans l'alliage $Al - Sc$ comme pour l'alliage $Ni - Al$ n'est pas observée.

Nous remarquons, enfin, que la sursaturation en aluminium selon la direction [11] est toujours supérieure à la sursaturation en aluminium selon la direction [10], ce qui explique que le précipité croît plus rapidement selon la direction [11]. La position de

l'interface entre le précipité et la matrice a été représentée sur la figure 4.32 pour les directions [10] et [11].

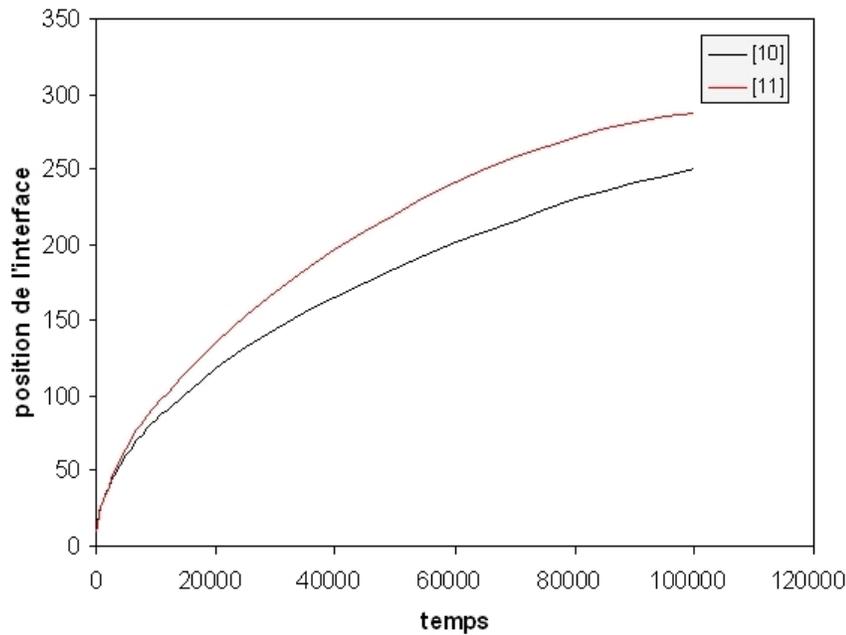


Figure 4.32 – position de l'interface précipité/matrice en fonction du temps de simulation suivant les directions [10] et [11].

Cette fois ci, nous constatons que, comparativement au cas de l'alliage $Al - Sc$ pour le *Jeu 1* de constantes élastiques, la position de l'interface précipité/matrice selon la direction [10] croît continûment pour les deux directions. Néanmoins, l'interface est plus éloignée du centre du précipité dans la direction [11] que dans la direction [10]. Elle évolue de la même manière pour les deux directions car le précipité prend une forme concave sur les directions de type $\langle 10 \rangle$ et ne présente pas cette fois ci de croissance en forme de "papillon".

4.2.4.2 Influence de la densité de précipités sur la morphologie des particules Al_3Sc en stade de croissance

Nous avons vu au début de ce chapitre que la croissance en forme de "papillon" était observée expérimentalement dans les alliages présentant une très faible densité de précipités [2]. Pour caractériser l'influence de la densité de précipités sur leur forme lors du stade de croissance, nous avons effectué deux simulations différentes en deux dimensions. Pour chacune de ces simulations, les constantes élastiques sont celles de la matrice d'aluminium (*Jeu 1*). Pour la première simulation, 3 germes sphériques Al_3Sc ont été introduits au départ, dans la deuxième simulation la configuration initiale contient 20 germes. Le rayon de ces germes a été choisi égal à 5. La taille des germes au départ n'influence pas l'évolution de la forme des précipités par la suite. La taille des boîtes de simulation est de 1024^2 mailles. Tous les autres paramètres sont les mêmes que ceux utilisés pour la croissance d'un précipité Al_3Sc unique étudié précédemment.

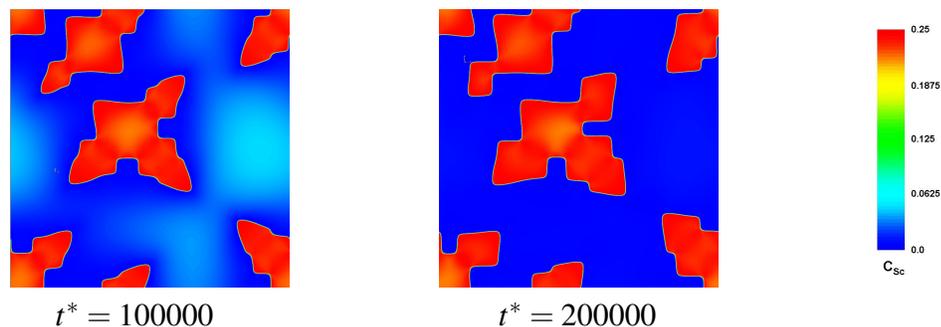


Figure 4.33 – Champs de concentration en scandium pour les temps $t^* = 100000$ et $t^* = 200000$ de simulation avec 3 germes introduits au départ. Les conditions limites de la boîte sont périodiques et un même précipité peut apparaître en chaque coin ou arrête de la boîte.

Sur la figure 4.33 nous remarquons que la croissance en forme de "papillon" peut être observée dans les zones vides de précipités. Par contre, nous pouvons voir en certains endroits que la présence d'autres précipités bloque la croissance. Les zones de déplétion en scandium, qui apparaissent en bleu foncé, associées aux différents précipités se recouvrent et la diffusion en ces endroits en est perturbée. Ce phénomène est encore plus visible dans le cas d'une plus grande densité de précipités comme présenté sur la figure

4.34. Sur cette figure aucune croissance en forme de "papillon" ne peut être observée. Le recouvrement des zones de déplétion associées à chaque précipité s'observe plus rapidement. Le champ de concentration en scandium pour le temps $t^* = 100000$ montre que les précipités prennent une forme incurvée sur les faces dans les directions $\langle 10 \rangle$.

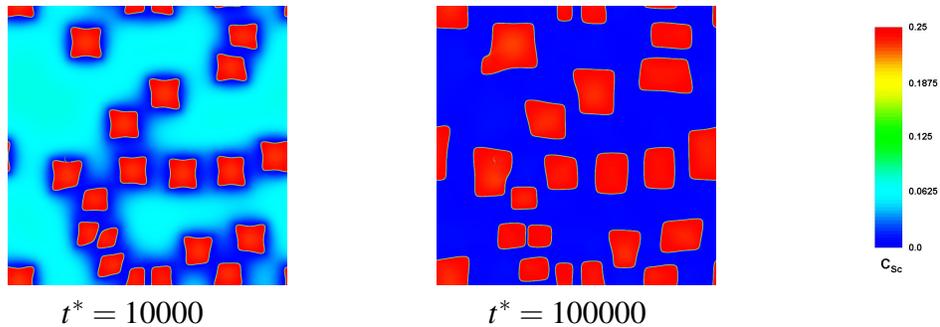


Figure 4.34 – Champs de concentration en scandium pour les temps $t^* = 10000$ et $t^* = 100000$ de simulation dans le cas où la configuration initiale contient 20 germes.

Les champs de concentration en scandium pour le temps $t^* = 200000$ sur la figure 4.33 et pour le temps $t^* = 100000$ sur la figure 4.34 ne montrent plus de gradients de concentration entre les précipités, il s'agit de la phase de coalescence. La figure 4.34 montre que les précipités ont repris une forme carrée qui témoigne de la prédominance de l'énergie élastique lors du processus de coalescence. Par ailleurs, la coalescence est plus rapidement observée pour la plus grande densité de précipités.

4.3 Conclusion

Une étude des stades de croissance et de coalescence, par des simulations utilisant un modèle de champ de phase, a été établie dans le cas de la précipitation des particules Al_3Sc évoluant dans une matrice d'aluminium sursaturée en scandium.

Au vu des images de simulations effectuées pour huit alliages présentant huit concentrations en scandium différentes, la densité de précipités est d'autant plus faible que la concentration en scandium est petite. Il apparaît que dans le cas d'un alliage présentant une faible densité de précipités cohérents, la cinétique de coalescence est très proche de celle prédite par la théorie LSW, de la même manière que l'ont constaté Novotny *et al.* [37] pour l'alliage $Al - 0.18at.\%Sc$ vieilli à $350^\circ C$. Nous avons remarqué cependant, que la forme des précipités pouvait être considérée comme sphérique uniquement dans les premiers temps des simulations. Le facettage des précipités selon les directions $\langle 100 \rangle$ est observé par la suite avec leur grossissement. Nous avons également vu que la vitesse de croissance et de coalescence était d'autant plus rapide que la sursaturation en scandium est grande. Cependant, la taille et la forme des précipités dépendent fortement de leur densité. Il a été observé que le stade de croissance était d'autant plus long que la densité de précipité est faible. Pour les faibles densités, les précipités peuvent grossir davantage, une plus grande proportion de précipités de forme cubique peut être constatée avec la diminution de la sursaturation en scandium.

Nous avons étudié alors le cas extrême de la croissance d'un précipité Al_3Sc pouvant être considéré comme isolé dans une matrice d'aluminium sursaturée en scandium. Le modèle de champ de phase utilisé fait intervenir un jeu de constantes élastiques c_{11} , c_{12} et c_{44} homogènes, qui ne dépendent pas de la microstructure. Nous avons alors effectué plusieurs simulations en champ de phase. Deux simulations ont été effectuées avec les constantes élastiques de la matrice d'aluminium comme celles utilisées dans notre étude de la coalescence. Une simulation a été effectuée dans une boîte en trois dimensions et une autre dans une boîte en deux dimensions. Une simulation en deux

dimensions a été effectuée en prenant les constantes élastiques d'un précipité Al_3Sc de structure $L1_2$ et une autre simulation en deux dimensions a été effectuée avec des constantes élastiques moyennes entre celles des précipités Al_3Sc et celles de la matrice d'aluminium, calculées en fonction de la fraction volumique de précipités à l'équilibre.

La simulation de l'évolution d'un précipité seul en trois dimensions, en utilisant les constantes élastiques d'une matrice d'aluminium, montre que celui-ci présente une croissance en forme de "papillon" sur les directions de type $\langle 111 \rangle$ comme il a été observé sur les images MET obtenues par Marquis *et al.* [2] dans un alliage Al-0.1wt%Sc vieilli à 350° pendant 250 heures.

Les simulations effectuées en deux dimensions avec les constantes élastiques de la matrice d'aluminium et les constantes élastiques moyennes montrent que le précipité croît en forme de "papillon" dans les directions de type $\langle 11 \rangle$. La simulation effectuée avec les constantes élastiques d'une phase $L1_2$ et de composition Al_3Sc montre que le précipité croît en forme de "papillon" selon les directions de type $\langle 10 \rangle$. Cela s'explique par le fait qu'avec ce jeu de constantes élastiques le calcul du facteur d'anisotropie selon la formule de Khachaturyan donne une valeur positive contrairement à tous les autres cas. Les constantes élastiques moyennes calculées en fonction de la fraction volumique de précipités donnent une énergie élastique très faible par rapport aux autres jeux de constantes élastiques. La simulation effectuée avec ce jeu de constantes élastiques montre que le précipité reste de forme carrée beaucoup plus longtemps que pour les autres cas. Il en ressort que la simulation effectuée avec les constantes élastiques d'une matrice d'aluminium est celle qui donne les résultats les plus proches des résultats expérimentaux.

Une même simulation de la croissance d'un précipité Ni_3Al a été effectuée pour un alliage $Ni - Al$. Les simulations ne montrent pas, alors, de croissance en forme de "papillon" comme observé pour l'alliage $Al - Sc$. Enfin, dans le cas d'une plus grande densité de précipités la croissance en forme de "papillon" ne s'observe que dans les

directions de type $\langle 11 \rangle$ selon lesquelles les précipités sont éloignés les uns des autres. Dans le cas d'une forte densité de précipités aucune croissance en forme de "papillon" ne peut être observée.

Nous avons déduit de ces résultats que la croissance en forme de "papillon" ne peut s'observer que pour certaines conditions :

- Le système doit se trouver en stade de croissance et les précipités doivent être suffisamment éloignés les uns des autres pour être considérés comme isolés durant ce stade de croissance. A ce stade un précipité prend alors une forme cubique par la présence de l'énergie élastique.

- A partir de cette forme cubique, le flux de scandium pendant la croissance du précipité fait croître celui-ci selon les directions de type $\langle 111 \rangle$. La croissance en forme de "papillon" selon ces directions n'est alors observée que si à ce stade, l'énergie élastique ne domine pas les processus de diffusion. Dans le cas de plus fortes énergies élastiques, comme dans les alliages $Ni - Al$, celles-ci s'opposent aux flux de diffusion dans les directions élastiquement défavorables et aucune croissance en forme de "papillon" ne peut être observée.

Une fois que le précipité a une forme de "papillon", avec des excroissances formées selon les directions de type $\langle 111 \rangle$, la présence de l'énergie élastique fait apparaître des marches, se développant sur ces excroissances dans les directions élastiquement douces de type $\langle 100 \rangle$. Enfin, lors de la coalescence la présence de l'énergie élastique tend à rendre sa forme cubique au précipité.

CHAPITRE 5

COALESCENCE DES PRÉCIPITÉS $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ DANS LES ALLIAGES TERNAIRES Al-Zr-Sc

Une sursaturation en scandium dans une matrice d'aluminium améliore la dureté de l'alliage ainsi que son pouvoir anti-recristallisant, par la formation d'une grande densité de petits précipités ordonnés qui restent cohérents avec la matrice. Néanmoins, le scandium diffuse rapidement, aussi, lors de la coalescence, la taille des précipités dans l'alliage augmente, la densité de précipités diminue ainsi que les propriétés mécaniques. Lors de l'ajout de zirconium au scandium dans une matrice d'aluminium, il est observé [52, 53, 54] une formation d'une plus grande densité de précipités de plus petites tailles et résistant mieux à la coalescence [52, 53, 54] que dans l'alliage binaire $Al - Sc$.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps donner les principaux résultats expérimentaux obtenus pour les alliages $Al - Zr - Sc$. Puis, dans un deuxième temps nous proposerons un modèle de champ de phase pour cet alliage ternaire. En dernier lieu, nous caractériserons le processus de coalescence pour un alliage $Al - Zr - Sc$ par des simulations en champ de phase.

5.1 Présentation des alliages Al-Zr-Sc

5.1.1 Thermodynamique du système Al-Zr-Sc

La figure 5.1 présente deux sections isothermes du diagramme de phase de l'alliage $Al - Zr - Sc$ à $550^\circ C$ et à $600^\circ C$ dans la partie riche en aluminium. Le diagramme de phase peut se décomposer en trois domaines :

- lorsque la concentration en scandium est plus grande que celle en zirconium et supérieure à sa limite de solubilité dans l'aluminium, le système à l'équilibre est biphasé. Une phase désordonnée de structure cubique face centrée (FCC - notée α sur le diagramme de phase) coexiste avec une phase ordonnée de $L1_2$ et de stoechiométrie Al_3Sc ;

- dans le cas où la concentration en zirconium est plus grande que celle du scandium et supérieure à sa limite de solubilité dans la matrice d'aluminium, les deux phases à l'équilibre sont la phase désordonnée α et la phase ordonnée de structure DO_{23} et de stoechiométrie Al_3Zr comme représentée sur la figure 5.2 ;
- enfin, lorsque la concentration en scandium est de l'ordre de celle en zirconium et que toutes deux sont supérieures aux limites de solubilité de ces éléments dans la matrice, les trois phases à l'équilibre sont la phase désordonnée α , les phases ordonnées de structure $L1_2$ de stoechiométrie Al_3Sc et de structure DO_{23} de stoechiométrie Al_3Zr .

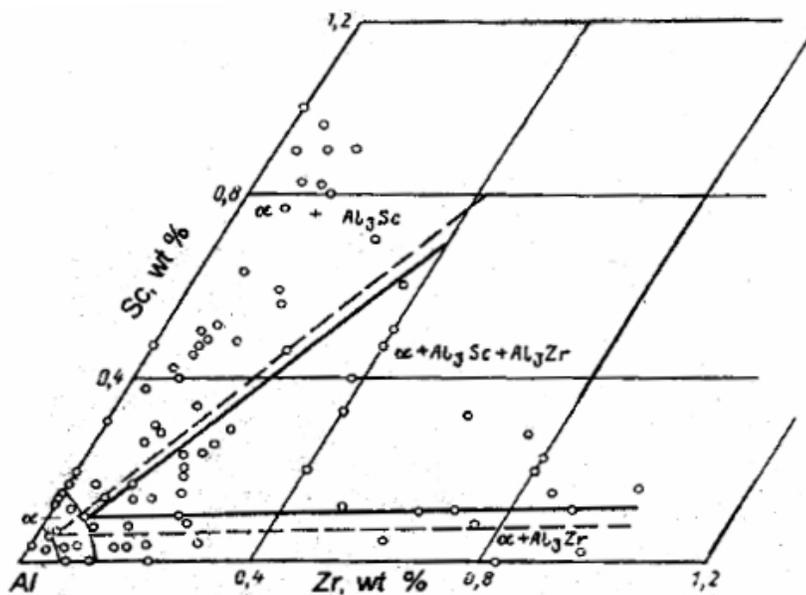


Figure 5.1 – Sections isothermes du diagramme de phase du système $Al - Zr - Sc$ à $550^{\circ}C$ (ligne en pointillés) et $600^{\circ}C$ (ligne continue) [55].

Les calculs ab-initio montrent que la structure la plus stable d'un composé Al_3Zr est la structure DO_{23} [56]. Cependant, l'énergie de formation de la structure DO_{23} est très proche de celle de la structure $L1_2$ de même stoechiométrie : $\Delta H_{L1_2} = -490.35 \text{ kJ/atome}$ et $\Delta H_{DO_{23}} = -518.35 \text{ kJ/atome}$ [56].

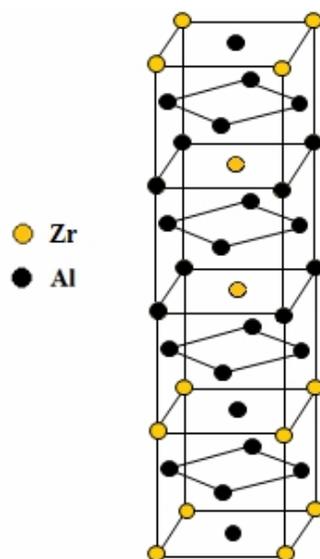


Figure 5.2 – Structure DO_{23} du composé Al_3Zr .

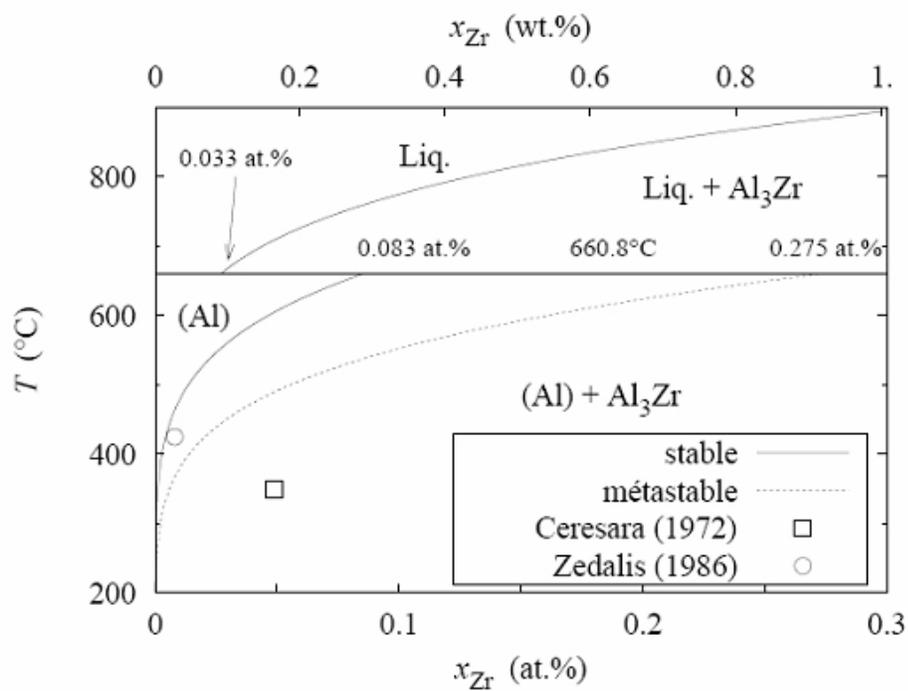


Figure 5.3 – Diagramme de phase du système $Al - Zr$ dans la partie riche en aluminium [57].

Le diagramme de phase binaire $Al - Zr$ dans la partie riche en aluminium est représenté en figure 5.3. En-dessous de la température eutectique de $660^{\circ}C$, celui-ci présente une limite de solubilité stable (ligne continue) et une limite de solubilité métastable (ligne en pointillé). La limite de solubilité stable correspond à la concentration en zirconium dans la matrice dans le cas où la phase ordonnée a une structure DO_{23} tandis que la limite de solubilité métastable correspond à la concentration en zirconium dans la matrice dans le cas où la phase ordonnée a une structure $L1_2$. Les observations expérimentales sur les alliages $Al - Zr$ pour des températures inférieures à l'eutectique montrent que les deux phases de structure $L1_2$ et DO_{23} peuvent coexister [58].

Il en est de même dans le cas des alliages ternaires $Al - Zr - Sc$ présentant très peu de scandium par rapport au zirconium. Il est observé que, dans les phases $L1_2$ ou DO_{23} les atomes de scandium peuvent se substituer aux atomes de zirconium. La solubilité maximale du scandium observée dans le composé Al_3Zr est alors de $x = 0.13 - 0.20$ [44]. Lorsque la concentration en scandium est plus grande que celle du zirconium et supérieure à sa limite de solubilité dans la matrice d'aluminium, les atomes de zirconium peuvent se substituer aux atomes de scandium dans la phase $L1_2$ la fraction d'atomes de zirconium par rapport au nombre d'atomes de scandium dans les précipités de composition $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ peut atteindre $x = 0.5$ [44]. Lorsque la concentration en scandium est de l'ordre de celle en zirconium et que toutes deux sont supérieures aux limites de solubilité du scandium et du zirconium dans la matrice les observations expérimentales montrent une structure biphasée où des précipités de stoechiométrie $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ de structures $L1_2$ coexistent avec la matrice désordonnée [53, 54, 59, 60]. Les composés Al_3Zr , dans ces alliages, n'ont jamais été observés [54].

5.1.2 Morphologie des précipités $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$

Nous allons maintenant présenter plusieurs études expérimentales portant sur les alliages conduisant à la formation des précipités $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$. Il a été constaté que ce type d'alliage possédait des propriétés mécaniques remarquables [52]. Celles-ci s'expliquent par une cinétique de coalescence lente de petits précipités présents en grande densité. Cette cinétique de coalescence plus lente par rapport aux alliages binaires $Al - Sc$ s'explique par la composition chimique hétérogène des précipités dans l'alliage ternaire. En effet, les observations expérimentales montrent [53, 54, 59, 60] que les précipités $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ ont une structure $L1_2$ et sont formés d'un coeur riche en scandium et d'une coquille riche en zirconium [53, 54, 59, 60].

Les différentes observations en microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR) [54, 60] montrent que ces précipités $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ possèdent la structure $L1_2$. La figure 5.4 présente l'image d'un précipité $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ obtenue par METHR dans un alliage $Al - 0.09at.\%Sc - 0.03at.\%Zr$ [60] vieilli à $450^\circ C$ pendant 32 h. Les colonnes atomiques apparaissent clairement au microscope et sur la totalité du précipité. La structure hétérogène du précipité est mise en évidence par une différence de contraste entre le coeur et la coquille. La zone la plus sombre représentant la coquille est délimitée par deux flèches sur cette image et possède elle aussi une structure $L1_2$. Les analyses par sonde atomique tomographique effectuées sur le même échantillon et sur un précipité isolé confirment que celui-ci a une structure coeur-coquille. Les profils de concentration indiquent que le zirconium est présent en quantité équivalente au scandium dans la coquille alors que sa concentration au coeur du précipité est proche de zéro sans toute fois être nulle.

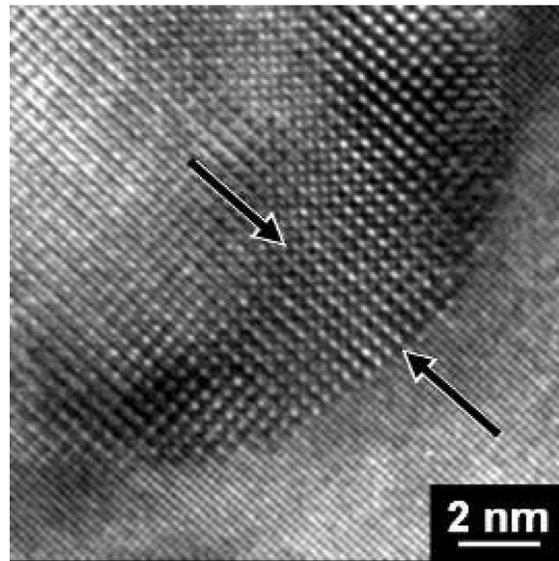


Figure 5.4 – Image d’un précipité $Al_3(Zr_{1-x}Sc_x)$ obtenue au MET Haute Résolution dans un alliage $Al - 0.09at.\%Sc - 0.03at.\%Zr$ vieilli à $450^\circ C$ pendant 32 h [60].

D’autres travaux effectués sur le même type d’alliage par sonde atomique tomographique confirment également la structure coeur-coquille des précipités [54, 59]. La figure 5.5 présente, la reconstruction d’un précipité $Al_3(Zr_{1-x}Sc_x)$ issu de mesures de sonde atomique tomographique [59] sur un alliage $Al - 0.08wt\%Zr - 0.15\%Sc$ vieilli à $475^\circ C$ pendant 15 h. Les atomes de scandium sont représentés en rouge et les atomes de zirconium en bleu. Sur cette même figure, le profil de concentration correspondant a été tracé en dessous de l’image de sonde atomique tomographique. Ces deux images montrent que le coeur du précipité est composé principalement de scandium, la concentration en zirconium y est quasiment nulle. Par ailleurs, il apparaît clairement que la coquille possède une composition mixte de type $Al_3(Zr_{1-x}Sc_x)$ avec une proportion en zirconium équivalente à celle du scandium.

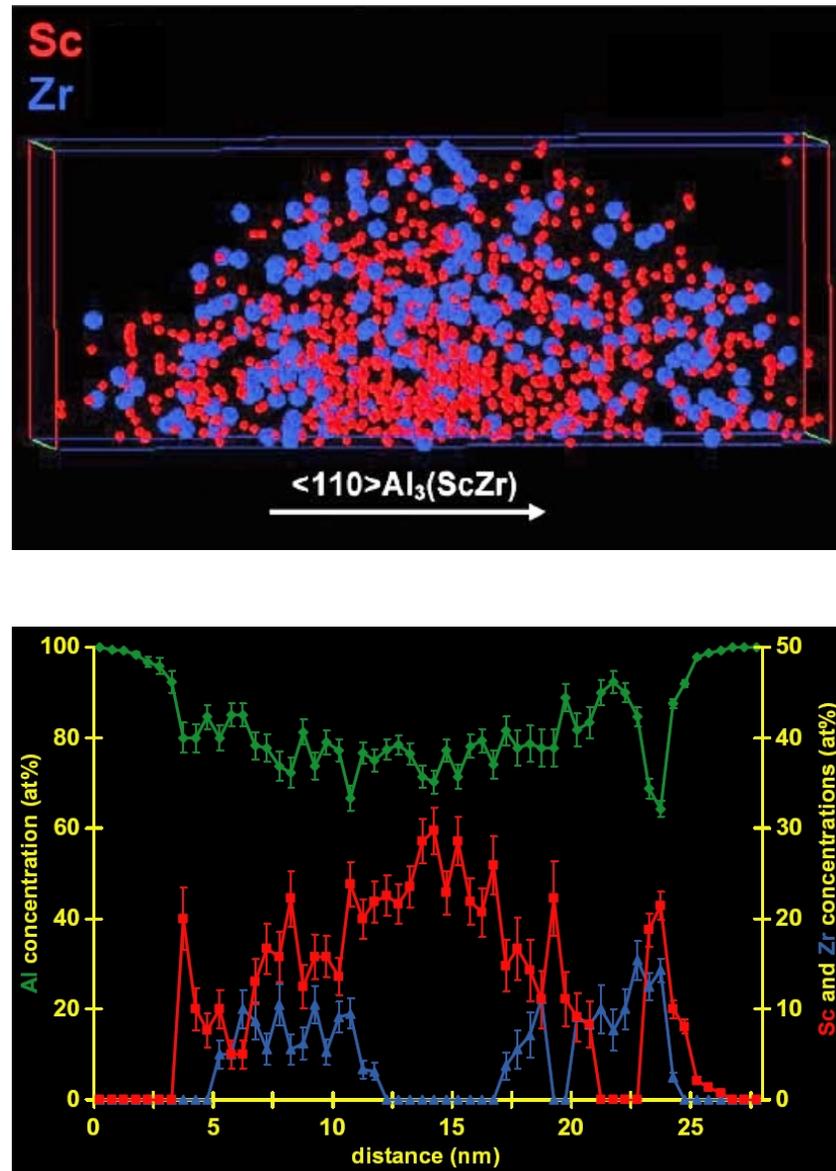


Figure 5.5 – Haut : distribution d’atomes de zirconium et de scandium dans un dispersoïde issu d’une analyse en sonde atomique tomographique d’un alliage $\text{Al} - 0.08\text{wt}\% \text{Zr} - 0.15\% \text{Sc}$ vieilli à 475°C pendant 15 h. Les atomes de scandium sont représentés par des points rouges et les atomes de zirconium sont représentés par des points bleus. La matrice d’aluminium est transparente sur cette figure. La taille du volume représenté est de $6.6 \times 6.6 \times 17 \text{ nm}^3$. Bas : profil de concentration du scandium (en rouge) du zirconium (en bleu) et de l’aluminium (en vert) à travers le précipité $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ représenté ci-dessus [59].

La formation d'une structure coeur-coquille dans les alliages $Al - Sc - Zr$ peut s'expliquer par la forte différence des coefficients de diffusion du scandium et du zirconium dans l'aluminium. Sur la figure 5.6 sont représentés les coefficients de diffusion du scandium et du zirconium dans l'aluminium en fonction de la température. Nous pouvons voir, que pour des températures de l'ordre de $350^{\circ}C$ (température de vieillissement des alliages $Al - Zr - Sc$ étudiés expérimentalement), le coefficient de diffusion du scandium est de l'ordre de dix mille fois celui du zirconium.

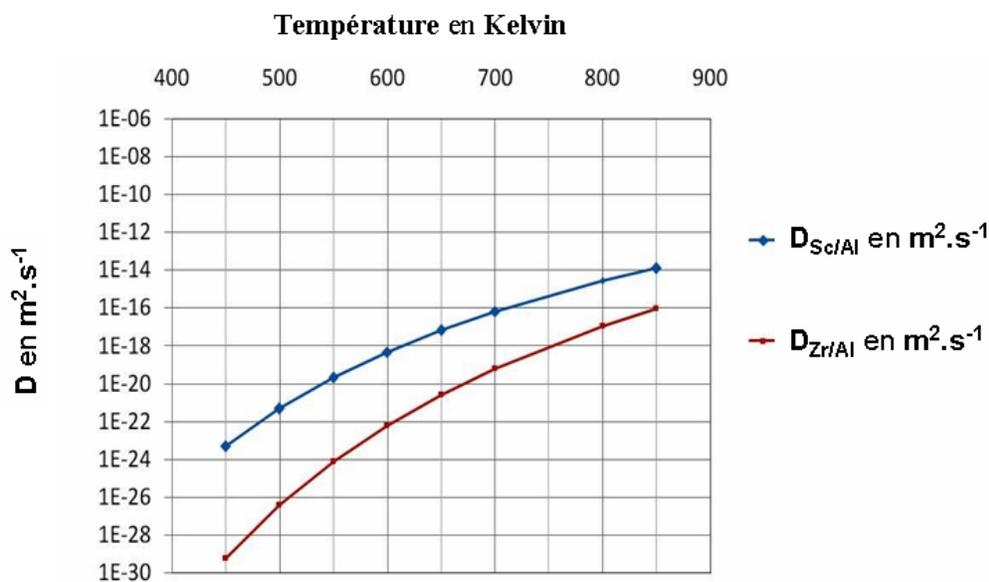


Figure 5.6 – Valeurs des coefficients de diffusion du scandium et du zirconium dans une solution solide d'aluminium [61].

Une explication sur la formation de la structure coeur-coquille lors d'une rampe de chauffage a été proposée par Deschamp *et al.* [53] :

- dans un premier temps, lors de la germination et de la croissance, une formation de précipités Al_3Sc a lieu. Cette précipitation rapide est supposée se produire pendant la rampe de chauffage nécessaire pour atteindre la température de vieillissement souhaitée [53]. Les études expérimentales portent sur des alliages $Al - Zr - Sc$ vieillis à des températures allant de $400^{\circ}C$ à 500° . Au début de la rampe de chauffage, à température ambiante (300K), le coefficient

de diffusion du zirconium ($D_{Zr/Al}(T = 300K) \approx 10^{-44} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) a une valeur négligeable comparée à celle du scandium ($D_{Sc/Al}(T = 300K) \approx 5.10^{-34} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$).

- Dans un deuxième temps, vers la fin de la rampe de chauffage, proche de la température de vieillissement souhaitée, la diffusion du zirconium n'est plus négligeable comparée à celle du scandium. De ce fait, il y a formation de la coquille, de manière plus lente que pour le coeur, par diffusion du zirconium autour du coeur riche en scandium. A ce stade la sursaturation en scandium dans la solution solide est beaucoup plus faible qu'initialement, la force motrice de précipitation du scandium l'est alors également. Cependant celle-ci est encore suffisante pour permettre au scandium de diffuser en même temps que le zirconium pour la formation de la coquille.

Fuller *et al.* [54] ont également étudié l'évolution de la morphologie des précipités $Al_3(Sc_{1-x}, Zr_x)$ pour un alliage Al-0.09at.%Sc-0.047at.%Zr vieilli à 300°C pendant 2412 h par analyses en METHR et sonde atomique tomographique. Les mesures de sonde atomique effectuées sur certains précipités de cet alliage à différents temps de vieillissement montrent que la structure coeur-coquille peut être observée pour 2412 h de vieillissement. La figure 5.7 montre quatre précipités observés en METHR selon la direction [100] de la structure FCC dans l'alliage Al – 0.09at.%Sc – 0.047at.%Zr pour quatre temps de vieillissement différents.

Sur cette figure, Fuller *et al.* [54] observent que les précipités $Al_3(Zr, Sc)$, à partir de 288 h de vieillissement, peuvent présenter une structure facettée selon les directions de type [100] et [110] comme il a été observé dans le cas des précipités Al_3Sc dans les alliages Al – Sc. Cependant, cette structure facettée n'est pas observée sur la totalité du précipité.

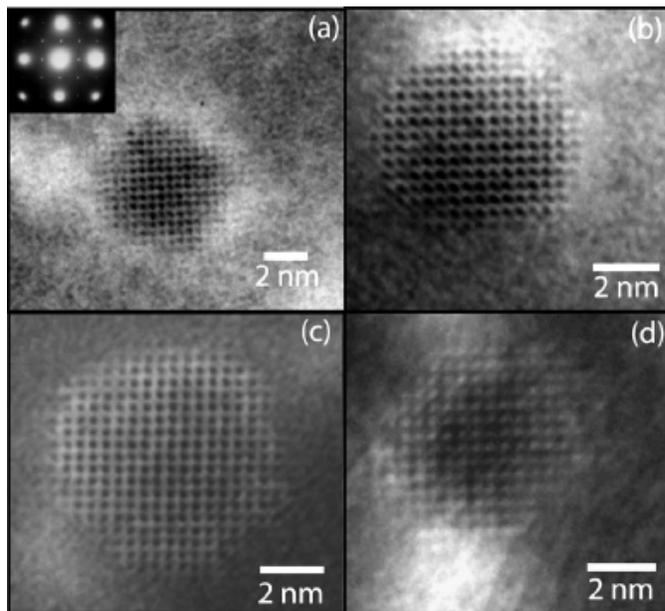


Figure 5.7 – Images en METHR de quatre précipités $Al_3(Sc_{1-x},Zr_x)$ suivant la direction [100] de la structure FCC dans l’alliage $Al - 0.09at.\%Sc - 0.047at.\%Zr$ vieilli à $300^\circ C$ pendant : (a) 72, (b) 288, (c) 576, (d) 2412 h [54].

Les observations effectuées sur cet alliage montrent que les précipités peuvent atteindre une taille de 2.5 nm de rayon au maximum. Les observations en METHR sur le même alliage mais vieilli à $350^\circ C$ pendant 2328 h montrent des précipités possédant une taille plus élevée qu’à $300^\circ C$. La figure 5.8 présente un précipité $Al_3(Zr,Sc)$ observé en METHR selon la direction [100] dans l’alliage $Al - 0.09at.\%Sc - 0.047at.\%Zr$ vieilli à $350^\circ C$ pendant 2328 h.

Nous pouvons remarquer que ce précipité possède une forme sphérique, qui ne présente pas de facettage. Fuller *et al.* [54] l’explique par le fait que l’augmentation de température de vieillissement à $350^\circ C$ induit une augmentation de la mobilité du zirconium et donc de la ségrégation du zirconium à l’interface entre la phase ordonnée et désordonnée. Il en résulte une diminution de l’énergie interfaciale selon les directions [111] et [110] à des valeurs proches de l’énergie interfaciale selon la direction [100]. Fuller *et al.* [54] explique donc cette forme sphérique par la plus grande vitesse de diffusion du zirconium à $350^\circ C$ qu’à $300^\circ C$.

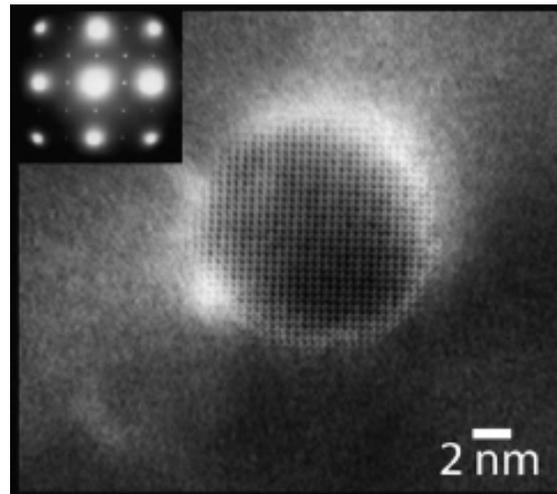


Figure 5.8 – Images en METHR d’un précipité $Al_3(Sc_{1-x},Zr_x)$ suivant la direction $[100]$ de la structure FCC dans l’alliage $Al - 0.09at.\%Sc - 0.047at.\%Zr$ vieilli à $350^\circ C$ pendant 2428 h [54].

Les valeurs des énergies d’interface précipité/matrice, que l’on peut trouver dans la littérature, pour le système $Al - Zr$, sont comprises entre 10 mJ.m^{-2} et 120 mJ.m^{-2} [58]. Dans le cas du système $Al - Sc$, les énergies d’interface données par la littérature sont, en moyenne, plus élevées (voir chapitre 4). Par la présence du zirconium, l’énergie d’interface entre la matrice d’aluminium et la phase $Al_3(Zr,Sc)$ est alors plus faible que l’énergie d’interface précipité/matrice dans le système binaire $Al - Sc$.

Il existe, cependant, un autre élément pouvant jouer un rôle dans la formation de la structure coeur-coquille des précipités $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ et pouvant expliquer leur forme sphéroïde. Nous avons vu au chapitre précédent que le paramètre de maille associé à la structure $L1_2$ d’un précipité Al_3Sc cohérent avec la matrice d’aluminium (4.105 \AA) était supérieur à celui associé à la solution solide d’aluminium de structure FCC (1.040 \AA) à $300^\circ C$. Par conséquent, il existe une énergie élastique engendrée par la présence des précipités Al_3Sc . Nous avons vu dans le chapitre 2 que celle-ci était proportionnelle au carré de la différence de paramètre de maille entre la structure des précipités et la structure de la matrice. Le paramètre de maille associé à la structure $L1_2$ d’un précipité

Al_3Zr , est, quand à lui, égal à 4.093\AA . Cette dernière valeur est intermédiaire à celle d'un précipité Al_3Sc et à celle de la matrice d'aluminium. La présence de zirconium dans la coquille $Al_3(Zr_{1-x}Sc_x)$ diminue la valeur du paramètre de maille de la structure $L1_2$ par rapport à celle de la structure Al_3Sc . Il en résulte une diminution de l'énergie élastique provenant des précipités $Al_3(Zr_{1-x}Sc_x)$ par rapport à l'énergie élastique provenant des précipités Al_3Sc . Nous pouvons en déduire que la coquille stabilise la structure de tels précipités du point de vue de l'énergie élastique.

Les différentes études expérimentales et par simulation sur les particules $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ dans les alliages $Al - Zr - Sc$ permettent, en partie, d'expliquer leur formation durant le stade de croissance. Les études portant sur la coalescence de ce type de particules restent néanmoins peu nombreuses. L'étude de Deschamp *et al.* [53] montre que la vitesse de coalescence pour des temps de vieillissement de 8 h peut être considérée comme nulle.

Fuller *et al.* [62] ont montré, quant à eux, pour des alliages $Al - Zr - Sc$ vieillis à des températures allant de $300^\circ C$ à $375^\circ C$, que la vitesse de coalescence des précipités $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ est plus faible que celle des particules Al_3Sc dans les alliages $Al - Sc$ mais non nulle. Dans leur étude, Fuller *et al.* [62] ont étudié la coalescence par MET pour quatre alliages différents $Al - 0.07at.\%Sc - 0.019at.\%Zr$, $Al - 0.07at.\%Sc - 0.019at.\%Zr$, $Al - 0.07at.\%Sc - 0.019at.\%Zr$ et $Al - 0.07at.\%Sc - 0.019at.\%Zr$ vieillis à $300^\circ C$, $350^\circ C$ et $375^\circ C$ pendant des durées pouvant aller jusqu'à 2412 h. Plusieurs résultats ont ainsi été obtenus. En premier lieu, les observations au MET montrent que pour les plus petites fractions volumiques de précipités obtenues (<0.004), les particules passent d'une forme sphérique vers une forme cubique puis enfin prennent une forme lobée, comme il a été observé pour les particules Al_3Sc dans les alliages $Al-Sc$ au cours du temps. Pour les plus grandes fractions volumiques (≥ 0.007), les précipités ne présentent plus de telles formes lobées. Les rayons moyens et la densité de précipités en fonction du temps ont été calculés pour chacun des alliages. Il en ressort que la variation du rayon moyen

en fonction du temps n'obéit pas à une loi en $t^{1/3}$ comme le prévoit la théorie LSW. Les exposants en temps calculés à partir des courbes en échelle logarithmique prennent des valeurs inférieures à $1/3$ comprises entre 0.02 et 0.21. De la même manière, la densité de précipités diminue plus lentement que pour la loi en t^{-1} prévue par la théorie LSW. Les exposants en temps prennent des valeurs inférieures à 0.39 en valeur absolue. En dernier lieu, il est constaté que l'ajout de zirconium dans l'alliage diminue la vitesse de coalescence des particules $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ comparativement aux alliages Al-Sc contenant la même fraction volumique de précipités Al_3Sc . Fuller *et al.* [62] expliquent que la vitesse de coalescence dans les alliages $Al - Zr - Sc$ est contrôlée par la vitesse de diffusion du zirconium contenu dans les précipités et donc de sa proportion relative à celle du scandium. Comme le montre la théorie de la coalescence dans les alliages ternaires développée par Kuehmann et Voorhees [7] (voir chapitre 1), Fuller *et al.* [62] concluent que la cinétique de coalescence est gouvernée par l'élément soluté le plus lent qui est le zirconium.

Il n'existe aucun travail à ce jour portant sur l'évolution de la composition des précipités $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ lors de la coalescence. La question de savoir comment se comportait la structure coeur-coquille durant la coalescence des précipités $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ n'a jamais été l'objet d'aucune étude. Cependant, il a été montré numériquement [58, 60] que les énergies d'activation pour la diffusion du zirconium dans le composé Al_3Sc de structure $L1_2$, ainsi que celle du scandium dans le composé Al_3Zr de structure $L1_2$ prennent des valeurs très élevées comparativement à leurs valeurs dans la matrice d'aluminium désordonnée. On peut alors supposer que la diffusion des espèces soluté à l'intérieur du précipité entre le coeur et la coquille est impossible. Ainsi, la structure coeur-coquille des précipités serait maintenue au cours du temps. Cette hypothèse implique que la disparition d'un petit précipité au profit d'un plus gros, lors de la coalescence, ne peut avoir lieu que si le zirconium quitte le précipité en premier, laissant ainsi le scandium contenu dans le coeur diffuser à son tour et se dissoudre dans la matrice [53].

En réalité, la composition chimique du coeur des précipités n'est pas exactement

la composition stoechiométrique Al_3Sc ainsi que celle de la coquille Al_3Zr . On peut donc supposer que la diffusion est possible dans le précipité. Dans ce cas, le maintien de la structure coeur-coquille, si il a lieu, au cours du vieillissement, s'explique par la minimisation de l'énergie élastique du système. La disparition d'un petit précipité ne nécessite alors pas obligatoirement le départ, en premier, du zirconium. On peut en effet imaginer que le scandium traverse la coquille de zirconium et quitte ainsi le précipité en premier.

Récemment, des analyses par MET sur un alliage $Al - 0.09at.\%Sc - 0.03at.\%Zr$ vieilli à $375^\circ C$ sur des temps très longs ont été menées par T. Epicier [63]. Les résultats présentés figures 5.9 à 5.12 montrent que les précipités $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ ont une morphologie différente de la structure coeur-coquille observée jusqu'à maintenant dans ce type d'alliage. La figure 5.9 montre, à gauche, une image MET en champ sombre observée pour 3 mois de vieillissement. Les précipités plus denses que la matrice apparaissent en blanc et sont homogènes en intensité. Sur cette même figure, à droite, est présentée, à la même échelle, une image MET en champ sombre de précipités provenant du même alliage recuit 32 h à $450^\circ C$ [60]. Nous pouvons observer que la ségrégation du zirconium, plus lourd que le scandium, conduit à un anneau externe plus "brillant" imageant la coquille qui n'est pas observée sur l'image de gauche.

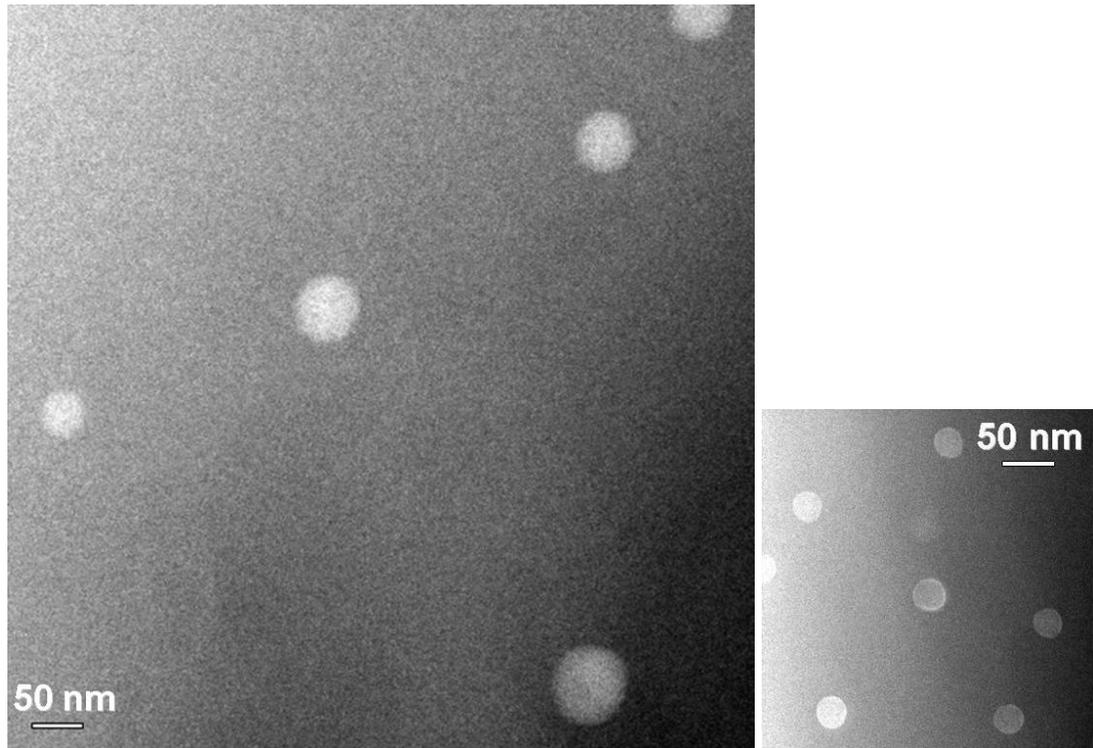


Figure 5.9 – Images MET en champ sombre d’un alliage $Al - 0.09\%Sc - 0.03\%Zr$ vieilli à $375^{\circ}C$ pendant 3 mois (à gauche) [63] et d’un alliage $Al - 0.09at.\%Sc - 0.03at.\%Zr$ vieilli à $450^{\circ}C$ pendant 32 h (à droite) [60].

La figure 5.10 montre aussi une image MET en champ sombre du même échantillon mais sur une plus grande zone. On observe également que les particules ont un contraste homogène. La flèche indique la zone observée en METHR sur la figure 5.11 (à gauche). Sur cette dernière figure (à gauche), on observe les rangées atomiques caractéristiques de la structure ordonnée du précipité en comparaison de la matrice. L’image de droite sur cette même figure présente, à la même échelle, la structure coeur-coquille observée sur le même alliage vieilli 32 h à $450^{\circ}C$ [60] comme nous l’avons présenté figure 5.4. Le contraste des colonnes atomiques est plus marqué sur la périphérie du précipité en raison de la ségrégation du zirconium à l’extérieur, phénomène qui n’est pas observé sur l’image de gauche.

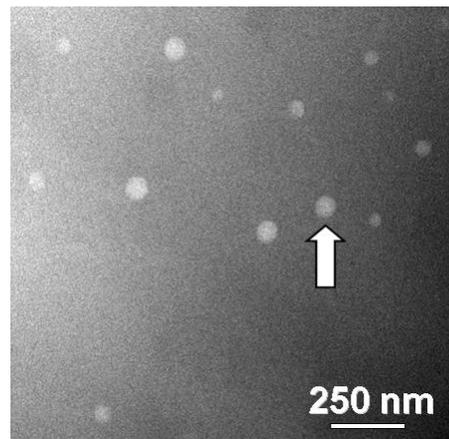


Figure 5.10 – Images MET en champ sombre d'un alliage $Al - 0.09\%Sc - 0.03\%Zr$ vieilli à $375^{\circ}C$ pendant 3 mois [63]. La flèche indique le précipité observé en MET Haute Résolution présenté sur la figure suivante.

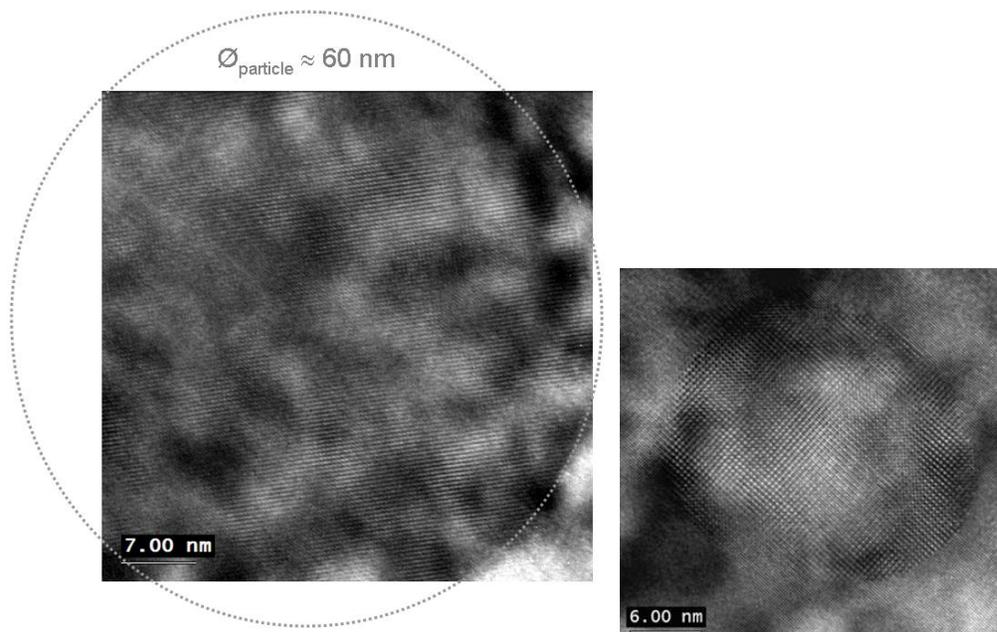


Figure 5.11 – A gauche : image MET haute résolution d'un précipité observé dans un alliage $Al - 0.09\%Sc - 0.03\%Zr$ vieilli à $375^{\circ}C$ pendant 3 mois, le cercle tracé en pointillés schématise la particule [63]. A droite : image MET Haute Résolution d'un précipité observé sur un alliage $Al - 0.09at.\%Sc - 0.03at.\%Zr$ vieilli à $450^{\circ}C$ pendant 32 h [60].

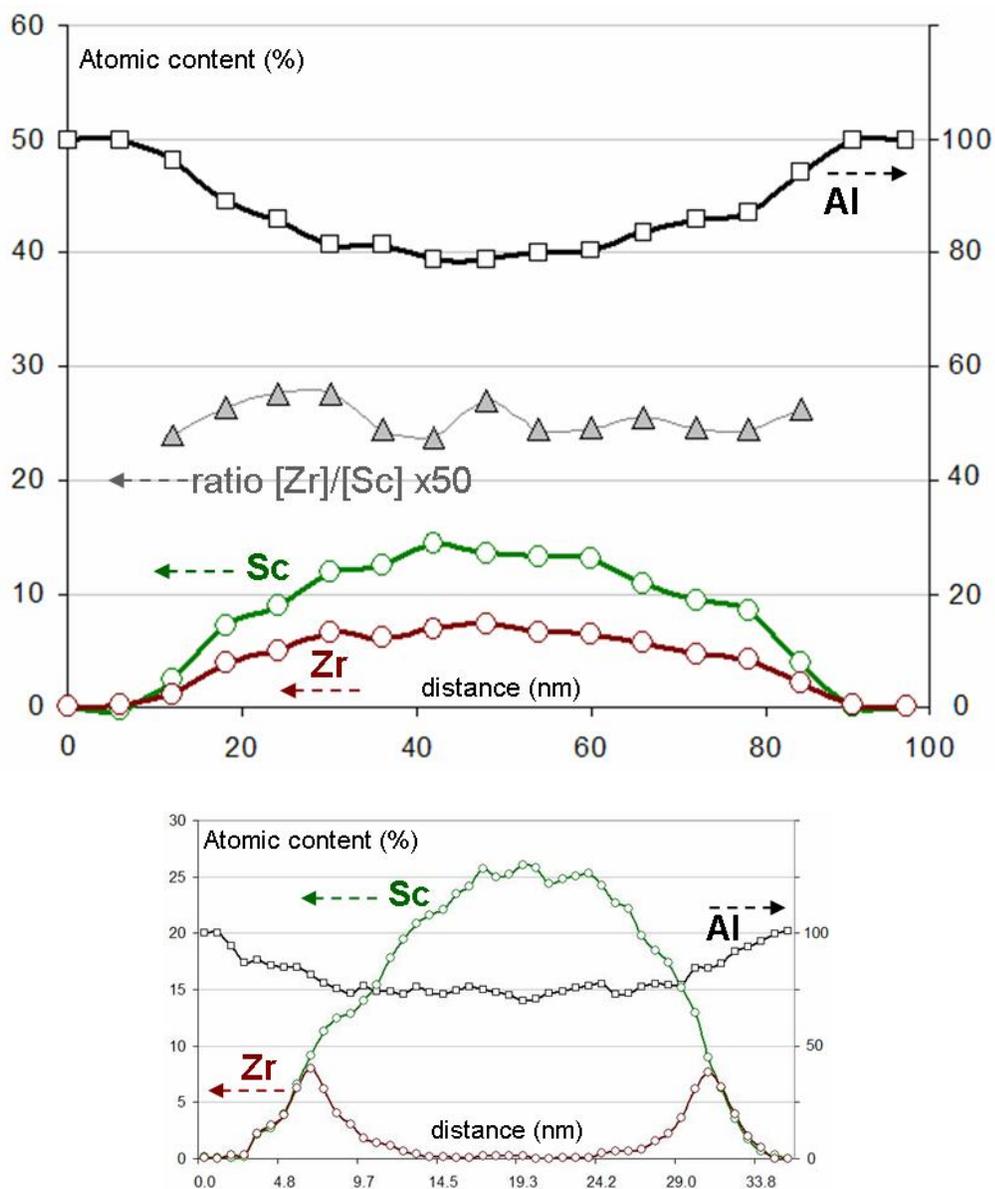


Figure 5.12 – Haut : analyse chimique EDX à travers la particule imagée précédemment en METHR sur la figure 5.11 [63] (gauche). Bas : analyse chimique EDX à travers une particule provenant d'un alliage $Al - 0.09at.\%Sc - 0.03at.\%Zr$ vieilli 32 h à $450^{\circ}C$ [60].

La figure 5.12 donne (en haut) les profils de concentration en aluminium en scandium et en zirconium mesurés à travers la particule imagée en METHR sur la figure 5.11 (gauche) [63]. Sur la même figure, l'image du bas représente les profils de concentration en aluminium, scandium et zirconium à travers une particule provenant du même alliage vieilli 32 h à 450°C [60]. Le profil du haut confirme les résultats précédents selon lesquels les particules semblent homogènes en composition chimique. Le rapport de la concentration en zirconium sur celle en scandium a été mesuré entre 0.48 et 0.51 sur plusieurs particules, indiquant une composition chimique moyenne $Al_3(Zr_{1/3}Sc_{2/3})$. Le graphique du bas montre la structure coeur-coquille dans les précipités issus du même alliage vieilli 32 h à 450°C [60]. Nous pouvons y observer la ségrégation du zirconium à l'interface précipité/matrice, phénomène qui n'est pas mis en évidence sur l'image du haut.

En conclusion, il apparaît que lors de la croissance, pour des temps de vieillissement courts, les précipités prennent une structure coeur-coquille. Lors du stade de coalescence, les précipités présentent une structure coeur-coquille aux temps de vieillissement courts et que des temps longs, les précipités présentent une composition homogène. Nous pouvons alors supposer que, durant le stade de coalescence, les précipités passent d'une structure coeur-coquille à une composition homogène. Dans ce cas, la composition homogène des précipités pour des temps très longs s'expliquerait par le fait que le zirconium présent dans la coquille ait pu diffuser vers le coeur du précipité et prendre la place du scandium qui lui a diffusé vers l'extérieur du précipité.

Nous allons à présent proposer un modèle de champ de phase pour l'alliage ternaire $Al - Zr - Sc$ prenant en compte l'énergie élastique avec l'hypothèse selon laquelle la diffusion est possible à l'intérieur des précipités. Par ces simulations, nous espérons prédire la morphologie des précipités lors du vieillissement et les scénarios possibles lors de la dissolution des précipités $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ au cours de la coalescence.

5.2 Simulations par champ de phase de la coalescence dans les alliages Al-Zr-Sc

Dans cette partie, le modèle du champ de phase appliqué aux transitions ordre-désordre de type FCC- $L1_2$ a été utilisé pour simuler la coalescence des particules $Al_3(Sc, Zr)$ dans les alliages $Al - Zr - Sc$. Comparativement aux études présentées dans les deux précédents chapitres, cet alliage présente une espèce soluté supplémentaire. Pour caractériser l'évolution des concentrations des espèces chimiques présentes, il convient d'ajouter une équation de type Cahn-Hilliard (2.61) pour caractériser l'évolution de la concentration en zirconium en supplément de celle utilisée pour l'évolution de la concentration en scandium. La concentration en aluminium se retrouve, à tout instant, par la relation $C_{Al} = 1 - C_{Sc} - C_{Zr}$.

Les données thermodynamiques sur les alliages $Al - Zr - Sc$ sont peu nombreuses et ne nous permettent pas d'établir la forme exacte de la densité d'énergie libre en fonction de la concentration. La force motrice de cette transformation est inconnue à ce jour. Dans nos simulations, la densité d'énergie libre est un polynôme de Landau au quatrième ordre en η et prend la même forme que la fonctionnelle utilisée pour les alliages binaires (2.47). La concentration en espèce soluté C est alors définie comme $C = C_{Sc} + C_{Zr}$, où C_{Sc} et C_{Zr} sont respectivement les concentrations en scandium et en zirconium. Cette forme de la fonctionnelle d'énergie libre impose que la force motrice chimique de transformation de phase ne soit pas pilotée séparément par les concentrations en scandium et en zirconium mais par la somme C des deux concentrations. De la même manière, les paramètres d'ordre sont liés à la somme des deux concentrations en scandium et en zirconium. Les coefficients phénoménologiques C_1 et C_2 ainsi les A_i sont estimés de manière à reproduire au mieux les limites de solubilité des espèces soluté dans la matrice d'aluminium pour une température de $T = 350^\circ C$ sur le diagramme de phase $Al - Sc - Zr$ ainsi qu'une phase $L1_2$ à $C = 0.25$. Les paramètres C_1 et C_2 et les A_i sont évalués pour obtenir une fonctionnelle d'énergie libre faisant apparaître ces deux limites de solubilité par le tracé de la tangente commune aux deux courbes représentant les deux phases en présence. Les valeurs suivantes ont alors été obtenues $A_1 = 91.3541$, $A_2 = 23.99$,

$A_3 = -32.58$, $A_4 = A_5 = 9.30$, $C_1 = 0.044$ et $C_2 = 0.12$, où les A_i sont donnés en terme de $|\Delta f|$. La fonctionnelle d'énergie libre correspondante est représentée sur la figure 5.13.

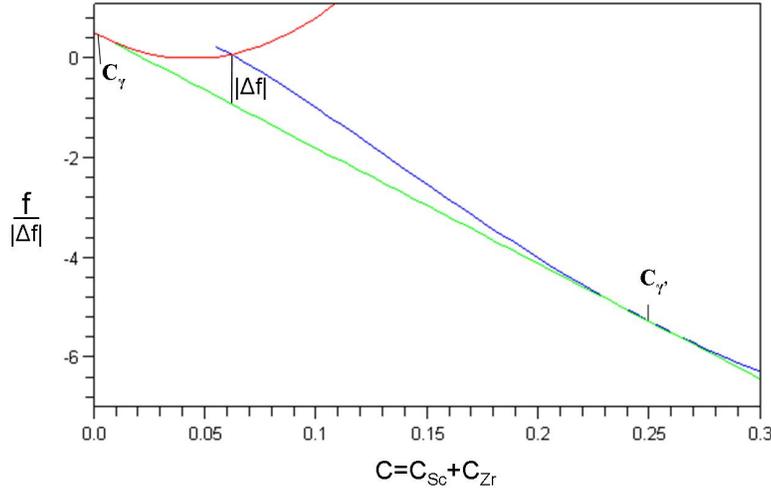


Figure 5.13 – Courbe d'énergie libre de la phase désordonnée γ (rouge) et de la phase ordonnée γ' (bleu) à $T = 350^\circ\text{C}$, exprimée en unités de $|\Delta f|$, la tangente commune aux deux courbes est tracée en vert.

Dans notre modèle, les deux équations de Cahn-Hilliard associées aux variations des concentrations en scandium et en zirconium en fonction du temps sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \left\{ M_i \vec{\nabla} \left(-\alpha \Delta C_i(\vec{r}, t) + \frac{\partial f}{\partial C_i(\vec{r}, t)} \right) \right. \\ \left. + \mu_i \int V_{el} \left(\frac{\vec{k}}{k} \right) C_i(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \right\} + \psi_i(\vec{r}, t) \quad i = Sc, Zr \end{aligned} \quad (5.1)$$

où $\mu_i = \frac{(c_{11} + 2c_{12})^2 \varepsilon_{0,i}^2}{c_{11}}$ avec $i = Sc, Zr$ et $V_{el} \left(\frac{\vec{k}}{k} \right) = B \left(\frac{\vec{k}}{k} \right) / \mu_i$. Les équations (5.1) et (2.60) sont alors résolues numériquement en utilisant la méthode semi-implicite spectrale de Fourier (Annexe I).

Pour caractériser la diffusion des espèces soluté Sc et Zr dans la matrice d'aluminium, les termes de mobilité chimique peuvent s'exprimer à l'aide des lois de Darken

[46]. Dans une première approche, les mobilités chimiques M_i du scandium et du zirconium peuvent être calculées à partir de la relation polynomiale de Darken [46] développée au deuxième ordre en concentration C_i et en considérant que chacune des espèces soluté i est seule dans la matrice d'aluminium :

$$M_i = \frac{D_i}{k_B T} C_i (1 - C_i) \quad (5.2)$$

le terme D_i représente la mobilité atomique de l'espèce soluté i dans une solution l'aluminium de structure FCC, k_B est la constante de Boltzman et T la température. Pour une température de 350°C la mobilité atomique du scandium dans l'aluminium est égale à $D_{Sc}(350^\circ) = 1.38 \cdot 10^{-18} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ et celle du zirconium est égale à $D_{Zr}(350^\circ) = 3.77 \cdot 10^{-22} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ [54].

Il est d'usage, dans les simulations en champ de phase, d'utiliser des mobilités chimiques constantes dans l'équation de Cahn-Hilliard (2.61). Les concentrations C_i sont alors prises égales aux concentrations moyennes de l'alliage étudié. L'alliage $Al - Zr - Sc$ (étudié expérimentalement par Fuller *et al.* [62]) vu en première partie de ce chapitre contient 0.09% de scandium et 0.047% de zirconium en fraction atomique moyenne. Les mobilités chimiques du zirconium et du scandium calculées à partir de ces valeurs par l'expression (5.2) à 350°C donnent un rapport M_{Zr}/M_{Sc} de l'ordre de 10^{-4} . Pour pouvoir observer la cinétique de précipitation avec un temps de simulation raisonnable, nous avons fixé ce rapport à 10^{-2} dans nos simulations.

Les constantes élastiques pour le système $Al - Zr - Sc$, sont les mêmes que pour le système $Al - Sc$ vu en chapitre 4. Elles correspondent à celles d'une solution solide d'aluminium : $c_{11} = 108$, $c_{12} = 61.3$ et $c_{44} = 28.5$ GPa [43]. A partir des mesures du paramètre de maille de la matrice riche en aluminium et des phases ordonnées Al_3Zr et Al_3Sc [64] nous obtenons une déformation entre la matrice et la phase ordonnée Al_3Sc $\epsilon_{0,Sc} = 0.042$ et, entre la matrice et la phase ordonnée Al_3Zr $\epsilon_{0,Zr} = 0.038$. Cela donne un rapport $\epsilon_{0,Zr}/\epsilon_{0,Sc} = 0.905$.

Les observations expérimentales montrent que les précipités $Al_3(Sc, Zr)$ présentant une structure coeur-coquille avec une forme sphérique non facettée selon les directions [100], [110] et [111]. Cette morphologie témoigne que les énergies d'interface suivant chacune de ces trois directions sont très proches. Les coefficients de gradient d'énergie α et β ont été choisis comme des constantes de manière à obtenir une énergie d'interface isotrope. Leurs valeurs ont alors été fixées à $\alpha = 0$ et $\beta = 0.8$ en terme de $l^2|\Delta f|$ où l est l'échelle de longueur utilisée dans nos simulations. α , β et la taille des cellules de simulation sont choisis de façon à obtenir des interfaces entre précipités et matrice définies par au moins quatre cellules de simulation. La taille l d'une cellule de simulation est fixée à une valeur égale à 1.0 en échelle réduite. Étant donné que nous ne connaissons pas exactement la force motrice de la transformation de phase, la dimension réelle de l ne peut pas être calculée, les résultats présentés seront donc purement qualitatifs.

Nous avons choisi une boîte de simulation en trois dimensions de 128^3 cellules. Les concentrations des alliages $Al - Zr - Sc$ étudiés expérimentalement [53, 54, 59, 60] sont inférieures à 1%. Une simulation en champ de phase avec de telles concentrations de sursaturation donnent une force motrice de transformation trop faible et ne permet pas d'obtenir de précipités. Nous avons donc choisi, dans nos simulations, une concentration moyenne en scandium de 4.54% et une concentration moyenne en zirconium de 4.44%. Pour démarrer nos simulations, un bruit de Langevin sur les concentrations et les paramètres d'ordre a été ajouté aux premiers 500 pas de simulation. Au delà, les fluctuations hétérogènes dans le système sont suffisantes pour permettre la précipitation-croissance-coalescence. Enfin nous avons fixé le pas de temps à $dt = 0.1$ en échelle réduite.

5.2.1 Résultats des simulations

Dans cette partie nous présentons les résultats de simulations de l'alliage $Al - 4.44at.\%Zr - 4.54at.\%Sc$ pour une température de $350^\circ C$.

La figure 5.14 présente les surfaces d'isoconcentration obtenues pour les temps de simulations $t^* = 100$, $t^* = 500$, et $t^* = 5000$. Nous observons clairement, pour le temps $t^* = 100$ à $t^* = 500$, que le système est en stade de croissance. Nous remarquons par ailleurs que les précipités passent d'une forme sphérique à une forme cuboïdale durant leur croissance. La figure 5.15 présente les surfaces d'isoconcentration en scandium et en zirconium obtenues au bout du temps $t^* = 5000$.

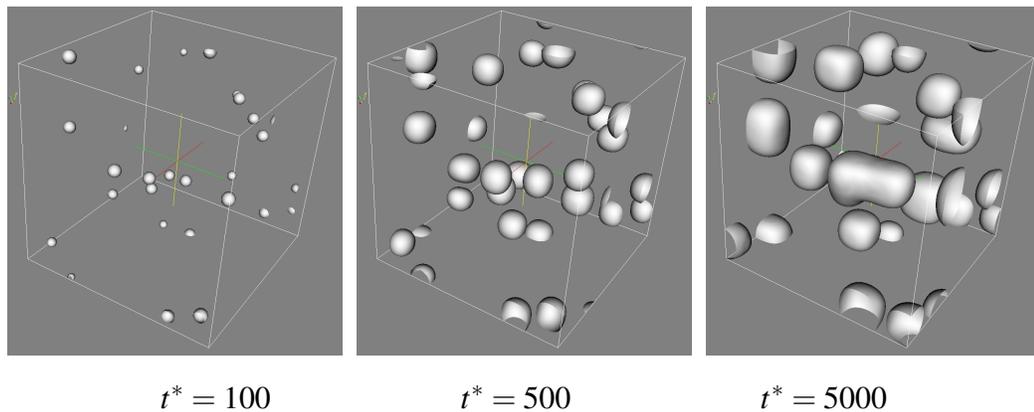


Figure 5.14 – Surfaces d'isoconcentration en scandium pour les temps $t^* = 100$, $t^* = 500$ et $t^* = 5000$ de simulation pour l'alliage $Al - 4.44at.\%Zr - 4.54at.\%Sc$ vieilli à $350^\circ C$. La matrice et le zirconium sont transparents.

Nous constatons, au vu des surfaces d'isoconcentration en scandium présentées sur la figure 5.15 (gauche) que les coeurs riches en scandium des précipités ont une forme cuboïdale avec des faces orientées suivant les directions de type [100]. Cette forme témoigne de l'énergie élastique présente dans ce système. Sur cette même figure 5.15 (droite), à partir des surfaces d'isoconcentration en zirconium, nous constatons que la coquille enveloppant les coeurs riches en scandium a une forme plus sphérique. L'énergie élastique provenant de ces précipités est plus faible que celle provenant des précipités Al_3Sc dans l'alliage $Al - Sc$, de par la présence du zirconium dans la coquille. La faible énergie élastique entre les précipités $Al_3(Sc, Zr)$ et la matrice explique l'absence d'alignement selon les directions de type [100] comme nous pouvons l'observer dans les alliages $Ni - Al$ vus dans le chapitre 3.

Figure 5.16 est présenté le profil de concentration en scandium, en zirconium et en aluminium au travers d'un précipité isolé obtenu au temps $t^* = 5000$ de simulation.

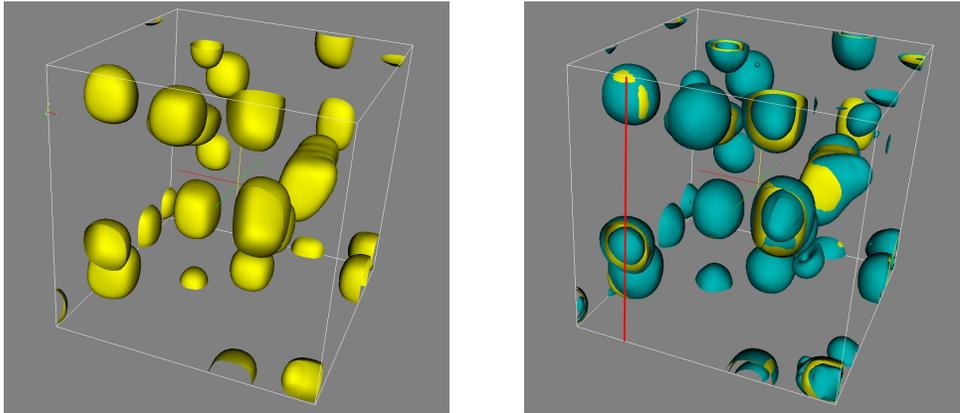


Figure 5.15 – Microstructure simulée de l’alliage $Al - 4.44at.\%Zr - 4.54at.\%Sc$ vieilli à $350^{\circ}C$ au temps $t^* = 5000$ de simulation. A gauche : surfaces d’isoconcentration en scandium (en jaune). A droite : surfaces d’isoconcentration en zirconium (en bleu) superposées aux surfaces d’isoconcentration en scandium de la figure de gauche. La ligne rouge représente la direction selon laquelle les profils de concentration en scandium et en zirconium seront calculés.

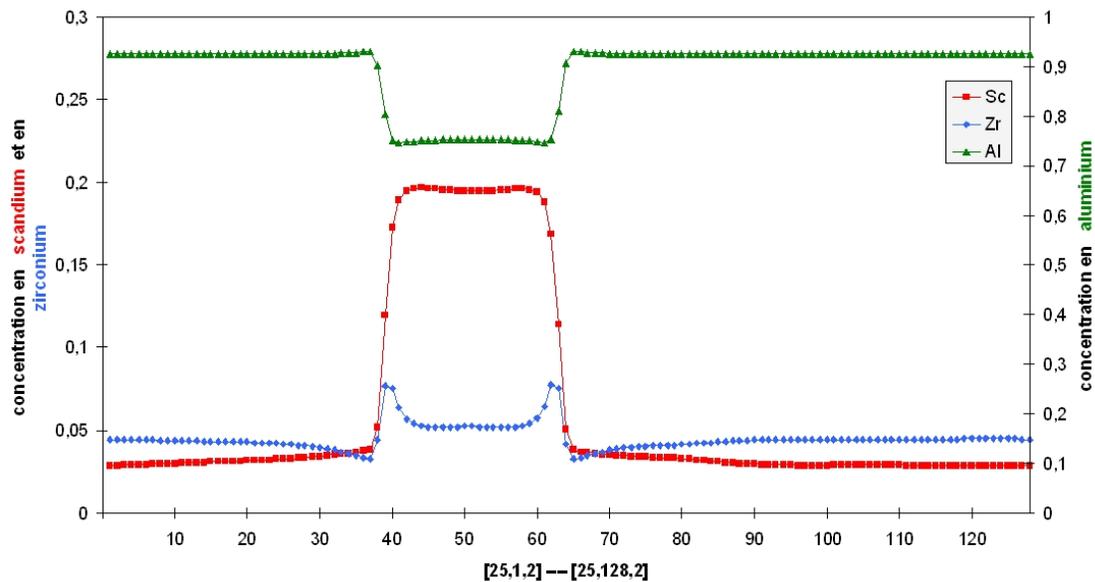


Figure 5.16 – Profil de concentration en scandium, en zirconium et en aluminium au travers d’un précipité obtenu pour le temps $t^* = 5000$ de simulation selon la direction représentée par la ligne rouge de la figure 5.15.

Nous pouvons voir que la concentration en aluminium dans le précipité est proche de 0.75%. Nous pouvons en déduire que le précipité a une composition $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$. Nous observons que la composition du précipité est hétérogène. Celui-ci est formé d'un coeur en majorité constitué de scandium et d'une coquille, autour de ce coeur, constitué des deux espèces soluté, coquille dans laquelle la concentration en zirconium est plus élevée que dans le coeur. Nous constatons aussi que la concentration en zirconium dans le coeur du précipité est non nulle. Nous remarquons que celle-ci est légèrement plus élevée que la concentration moyenne en zirconium dans le système. Sur les profils de concentration obtenus en sonde atomique tomographique présentés en figure 5.5 il est difficile de se prononcer sur cette question, la concentration en zirconium dans l'alliage étant très faible. Nous détaillerons le processus de croissance ultérieurement.

Par ailleurs, la concentration en zirconium dans la coquille est de 0.075at.% environ tandis que la concentration en scandium y est de 0.175at.%. La proportion de zirconium et de scandium y est alors de $C_{Zr}/C_{Sc} = 0.43$. D'autre part, nous observons que, loin du précipité, la concentration en scandium est inférieure à la concentration en zirconium et supérieure à la concentration d'équilibre imposée pour nos simulations. La concentration en zirconium quant à elle est encore très proche de la concentration moyenne en zirconium de l'alliage qui est de 4.44at.%. Nous pouvons en déduire qu'à ce stade, une plus grande quantité de scandium que de zirconium a pu diffuser pour contribuer à la croissance du précipité ce qui s'explique par la plus faible mobilité chimique du zirconium par rapport au scandium.

La figure 5.17 présente l'évolution temporelle de plusieurs précipités lors du stade de coalescence pour trois temps de simulation. Pour la visualisation, seules les surfaces d'isoconcentration en scandium ont été représentées sur cette figure. Nous pouvons observer à la gauche de chaque boîte de simulation, un précipité qui se dissout dans la matrice, au dernier temps, le précipité a disparu. Nous avons alors tracé les profils de concentration au cours du temps (figure 5.18) selon la direction Y représentée par la ligne rouge visible sur la figure 5.17 qui traverse deux précipités proches. L'un se dissout au profit du second par mûrissement d'Ostwald.

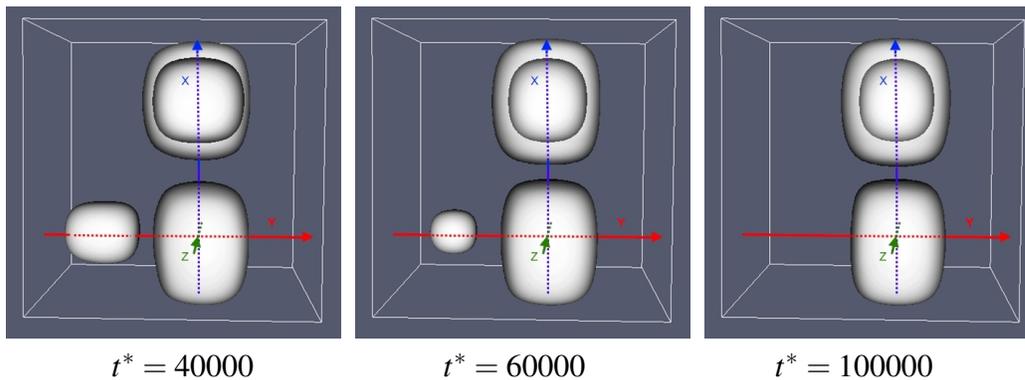


Figure 5.17 – Surfaces d’isoconcentration en scandium obtenues pour les temps $t^* = 40000$, $t^* = 60000$, et $t^* = 100000$ de simulation.

Cette figure 5.18 présente les profils de concentration en scandium (en haut) et en zirconium (en bas) calculés selon cette ligne rouge pour quatre temps de simulation. Le précipité qui se dissout apparaît à gauche des profils de concentration, et le précipité situé à proximité de celui-ci est à droite.

Nous pouvons observer que pour les temps de simulation $t^* = 30000$ et $t^* = 50000$ le précipité de gauche diminue en taille. Au coeur de ce précipité, la concentration en scandium diminue légèrement tandis que la concentration en zirconium augmente. Les profils de concentration en zirconium indiquent que la coquille riche en zirconium est toujours présente lors de la diminution de taille de ce précipité. Nous en déduisons que le scandium situé dans le coeur du précipité a pu diffuser à travers la coquille riche en zirconium. Nous constatons par ailleurs que la concentration en zirconium à l’intérieur de la coquille augmente sur les premiers temps. Cela s’explique par le fait que le départ du scandium vers l’extérieur du précipité laisse place au zirconium qui diffuse vers l’intérieur du précipité. A ce stade, il apparaît que seul le scandium a diffusé vers l’extérieur du précipité. Les temps $t^* = 70000$ et $t^* = 100000$ montrent que la concentration en scandium dans le précipité a fortement diminuée, pour ensuite se stabiliser à une valeur proche de la concentration d’équilibre. Les profils de concentration en zirconium au temps $t^* = 70000$ et $t^* = 100000$ montrent que celui-ci a pris la place du scandium au centre du précipité pour ensuite se dissoudre dans la matrice.

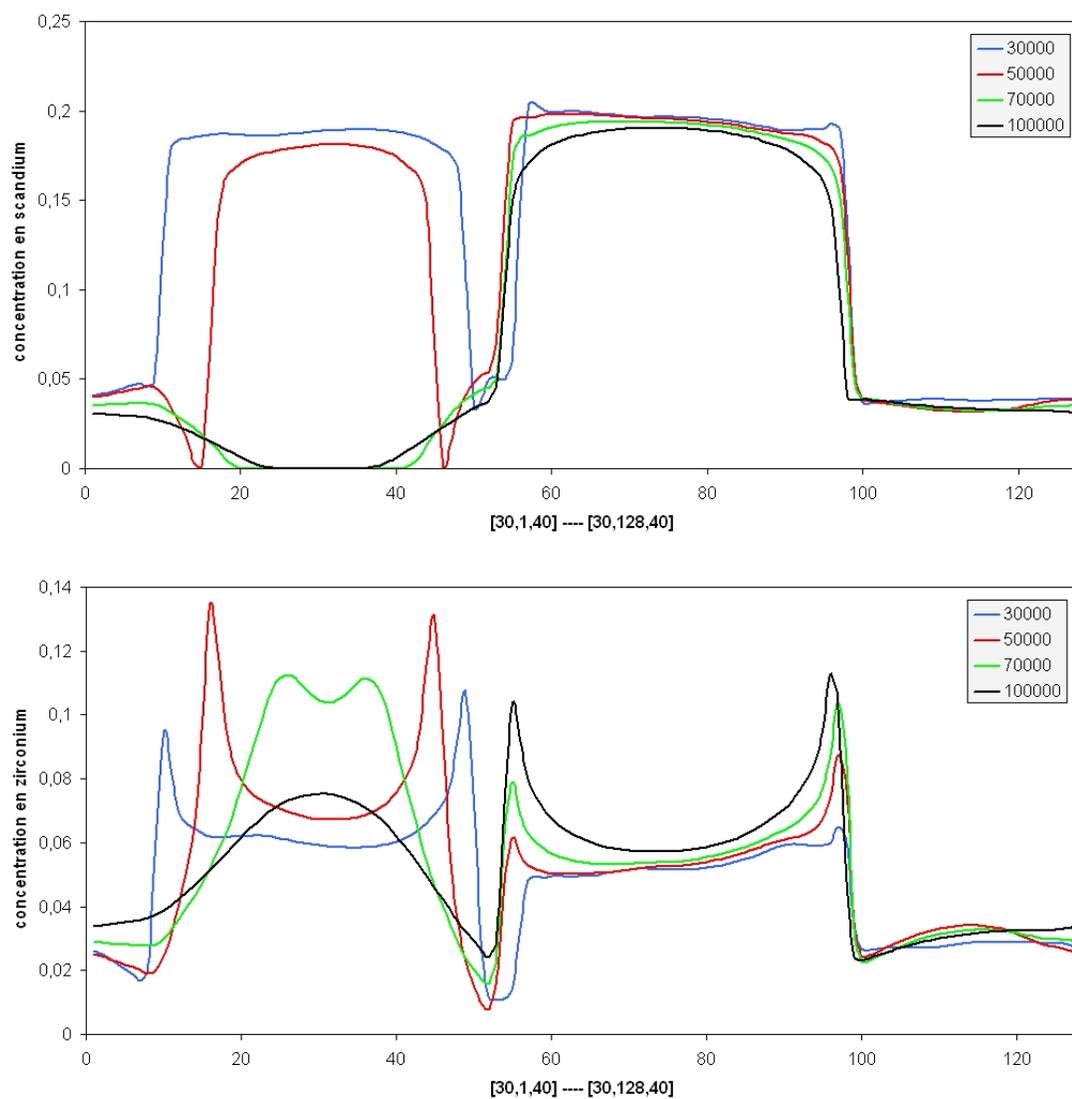


Figure 5.18 – Profils de concentration en scandium (en haut) et en zirconium (en bas) selon la direction Y représentée par un trait rouge sur la figure 5.17 pour les temps $t^* = 30000$, $t^* = 50000$, $t^* = 70000$ et $t^* = 100000$.

Le précipité situé à droite, quant à lui, montre une légère augmentation de taille. Le profil de concentration en zirconium pour le temps $t^* = 30000$ montre que, à ce stade, le précipité ne présente pas de coquille selon la direction Y . Les profils de concentration en scandium et en zirconium selon les directions X et Z représentées par les lignes bleue et verte sur la figure 5.17, ont été tracés sur les figures 5.19 et 5.20 respectivement. Le précipité situé à droite sur la figure 5.18 apparaît à gauche des profils de concentration tracés en figure 5.19. Ce même précipité est seul sur les profils de concentration représentés en figure 5.20.

Nous pouvons remarquer que, pour le temps $t^* = 30000$, ce précipité ne présente pas de coquille riche en zirconium, excepté selon la direction Z . En effet, la figure 5.20 montre une coquille sur la gauche du profil de concentration en zirconium. Ce précipité est, en fait, issu d'une coagulation de deux précipités. Sa composition quasi homogène peut alors s'expliquer par le réarrangement du zirconium et du scandium lors du processus de coagulation.

Les profils de concentration en scandium sur les trois figures 5.18, 5.19 et 5.20 montrent que le précipité grossit suivant les trois directions X, Y et Z du temps $t^* = 30000$ au temps $t^* = 50000$. Nous remarquons, sur les profils de concentration en zirconium tracés en figures 5.18 et 5.19 que la coquille apparaît à partir du temps $t^* = 50000$. Sur la figure 5.20, les profils de concentration montrent que le précipité grossit d'avantage sur la droite que sur la gauche. Les profils de concentration en zirconium montrent qu'aucune coquille nette ne se forme au cours du temps sur la droite du précipité. Suivant la direction Z , aucun autre précipité ne peut être observé. Cela explique que les processus de diffusion sont différents de ceux observés sur les deux autres directions.

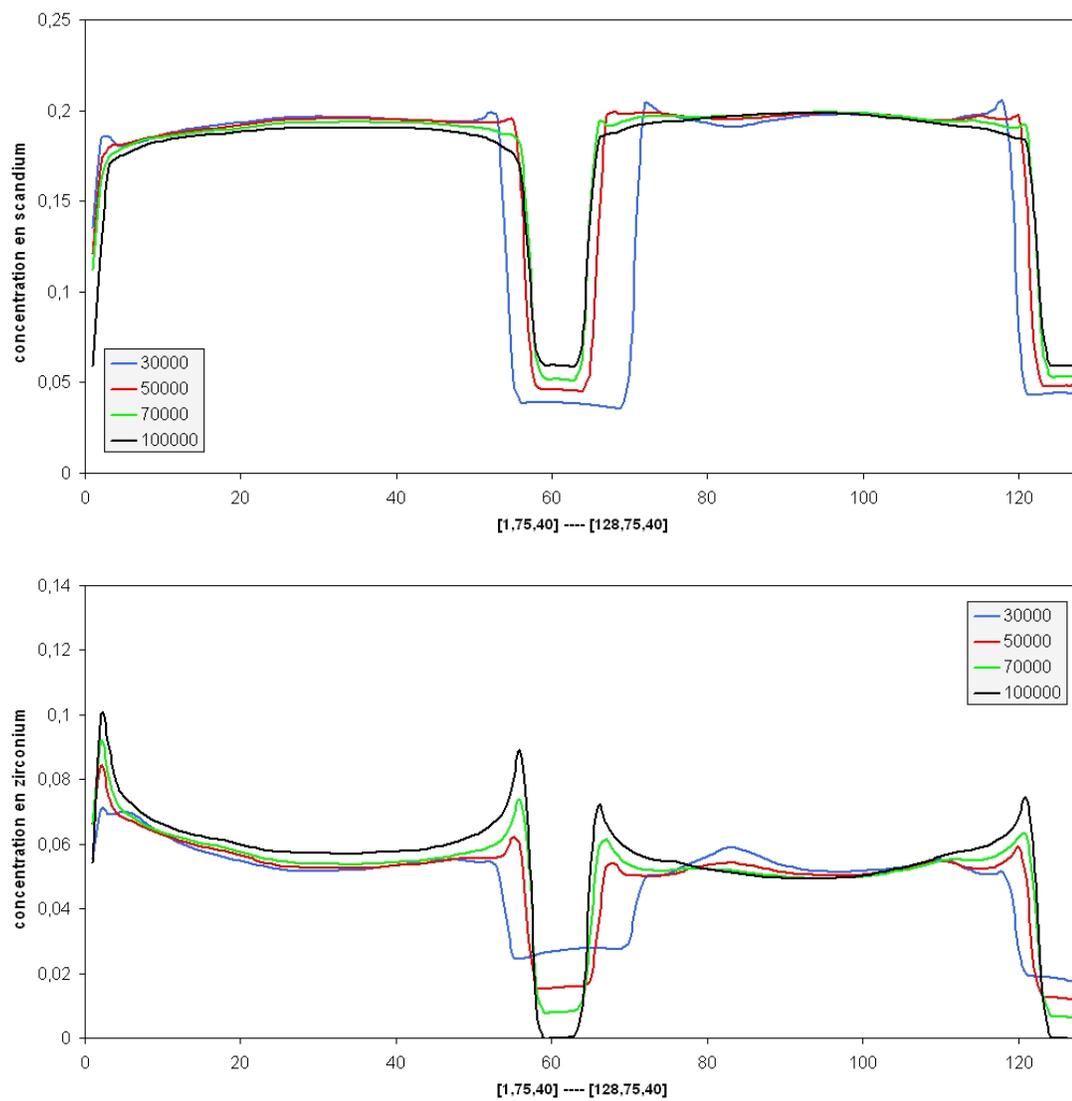


Figure 5.19 – Profils de concentration en scandium (en haut) et en zirconium (en bas) selon la direction X représentée par un trait bleu sur la figure 5.17 pour les temps $t^* = 30000$, $t^* = 50000$, $t^* = 70000$ et $t^* = 100000$.

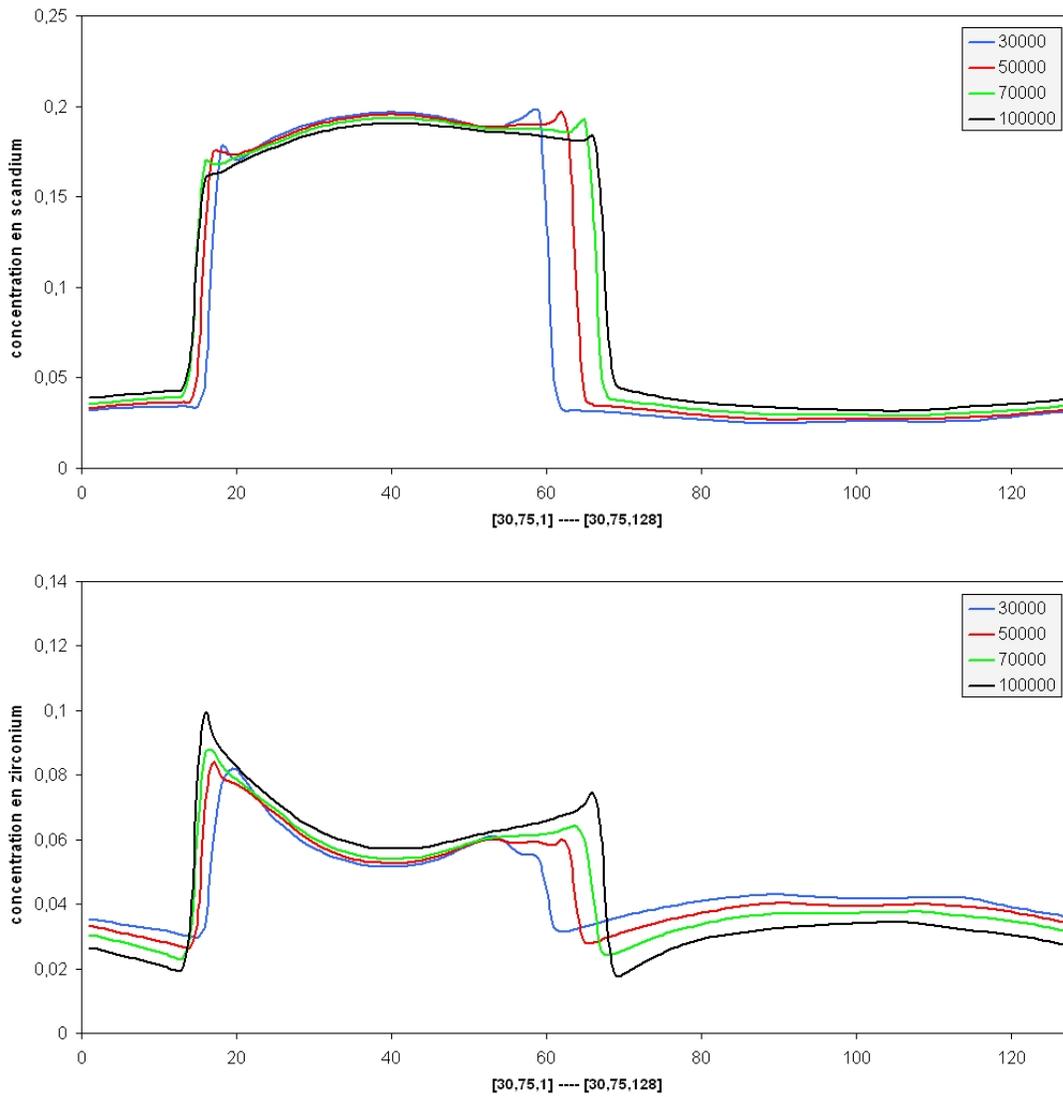


Figure 5.20 – Profils de concentration en scandium (en haut) et en zirconium (en bas) selon la direction Z représentée par un trait vert sur la figure 5.17 pour les temps $t^* = 30000$, $t^* = 50000$, $t^* = 70000$ et $t^* = 100000$.

Durant la croissance de ce précipité, selon les directions X et Y (figure 5.18 et 5.19), nous pouvons constater que la concentration en zirconium sur ses bords a fortement augmenté du temps $t^* = 30000$ au temps $t^* = 100000$. La concentration en zirconium sur les bords du précipité selon la direction Z (figure 5.20) augmente aussi mais de manière moins forte. Nous pouvons remarquer, aussi, que l'épaisseur de la coquille, selon les trois directions, augmente avec le temps, et que la concentration en zirconium au coeur du précipité croît alors que la concentration en scandium diminue. Nous en déduisons que le zirconium a pu diffuser vers le coeur du précipité en prenant la place du scandium.

Au temps $t^* = 100000$, au coeur du précipité, la concentration en zirconium est de 0.0571 et celle en scandium est de 0.19. La proportion de zirconium et de scandium au coeur du précipité est alors de $C_{Zr}/C_{Sc} = 0.3$. L'évolution de la concentration en zirconium au centre du précipité laisse à supposer que le zirconium va encore diffuser vers le centre du précipité par la suite en prenant la place du scandium. Nous pouvons alors supposer que les précipités vont présenter un profil de concentration en scandium et en zirconium homogène pour un temps très long de vieillissement, comme il a été constaté sur les profils de concentration obtenu par T. Epicier [63] pour l'alliage $Al - 0.09\%Sc - 0.03\%Zr$ vieilli à $375^\circ C$ pendant 3 mois.

5.2.2 Prise en compte de mobilités chimiques variables

Jusqu'à présent, dans notre modèle, nous avons utilisé des mobilités chimiques d'espèces soluté constantes qui prennent la même valeur aussi bien dans la matrice désordonnée que dans les précipités ordonnés. En réalité, la mobilité des espèces chimiques dans une structure ordonnée est beaucoup plus faible que dans une phase désordonnée. Clouet *et al.* [58, 60] expliquent que la création d'anti-sites dans une structure $Al_3(Sc,Zr)$ demande trop d'énergie pour permettre la diffusion du scandium et du zirconium à l'intérieur des précipités.

Nous allons étudier maintenant la coalescence des précipités $Al_3(Sc,Zr)$ en prenant en compte, dans notre modèle champ de phase, des mobilités chimiques en scandium et en zirconium variables, prenant des valeurs plus faibles à l'intérieur des précipités que dans la matrice. Deux types de simulations vont alors être comparés. Une première simulation sera effectuée en utilisant des mobilités chimiques constantes (*simulation 1*) et une seconde sera effectuée avec des mobilités chimiques variables (*simulation 2*).

Dans le cas de la *simulation 1* nous prendrons les mêmes mobilités chimiques que pour la partie précédente.

Dans le cas de la *simulation 2*, les mobilités chimiques variables sont calculées de la manière suivante :

- les mobilités chimiques du scandium et du zirconium dans la matrice désordonnée seront les mêmes que celles que nous avons utilisées pour la *simulation 1* ;
- dans les phases ordonnées, les mobilités chimiques du scandium et du zirconium seront prises comme cent fois plus petites que leurs valeurs dans la matrice désordonnée.

Nous savons que, dans notre modèle de champ de phase, dans une phase désordonnée les paramètres d'ordres η_1 , η_2 et η_3 sont égaux à 0. Une structure parfaitement ordonnée sera décrite par un jeu de paramètres d'ordres proches ou égaux à 1 en valeur absolue. Pour le calcul de nos mobilités chimiques variables nous considérerons que la phase est ordonnée pour des valeurs absolues de paramètres d'ordres supérieures à 0.9. La prise en compte d'une mobilité chimique variable en fonction de la structure dans le modèle du champ de phase est détaillée dans l'Annexe II.

Pour pouvoir comparer au mieux les simulations effectuées avec des mobilités chimiques variables avec celles effectuées avec des mobilités chimiques constantes, le même bruit de Langevin a été utilisé au départ pour faire germer des précipités ordonnés. Tous les autres paramètres du champ de phase restent inchangés par rapport aux simulations effectuées avec des mobilités constantes. Les simulations ont été réalisées dans une boîte en trois dimensions de 128^3 mailles. La taille des cellules de simulations a été fixée à $dx = 1.0$ et le pas de temps à $dt = 0.01$ en échelle réduite. Comme il est écrit en Annexe II, le fait de choisir une mobilité chimique variable implique de résoudre l'équation de Cahn-Hilliard de manière explicite en temps. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser un pas de temps Δt plus petit, pour la stabilité de l'algorithme, que pour la résolution de l'équation de Cahn-Hilliard de manière semi-implicite en temps comme nous l'avons fait dans le cas d'une mobilité constante. L'échelle de temps est alors dix fois plus petite que dans l'étude précédente. Nous obtenons les mêmes résultats que précédemment pour le cas de la *simulation 1*. Cependant, le fait de choisir une telle échelle de temps ne nous permet pas d'observer la coalescence pour des temps aussi longs que dans le cas précédent.

La figure 5.21 présente l'évolution de précipités dans la *simulation 1* (en haut) et dans la *simulation 2* (en bas) pour les temps $t^* = 100$, $t^* = 500$ et $t^* = 5000$. Pour la visualisation, seules les surfaces d'isoconcentration en scandium ont été représentées sur cette figure. Le rayon moyen correspondant a été reporté en bas à gauche de chaque image. Ce rayon est calculé avec la formule (4.2) donnée au chapitre 4. Nous pouvons

constater que très peu de différences sont visibles entre les deux types de simulations. Il apparaît néanmoins que pour un même temps de simulation les précipités obtenus avec des mobilités chimiques constantes ont un rayon moyen plus gros que ceux obtenus avec des mobilités chimiques variables.

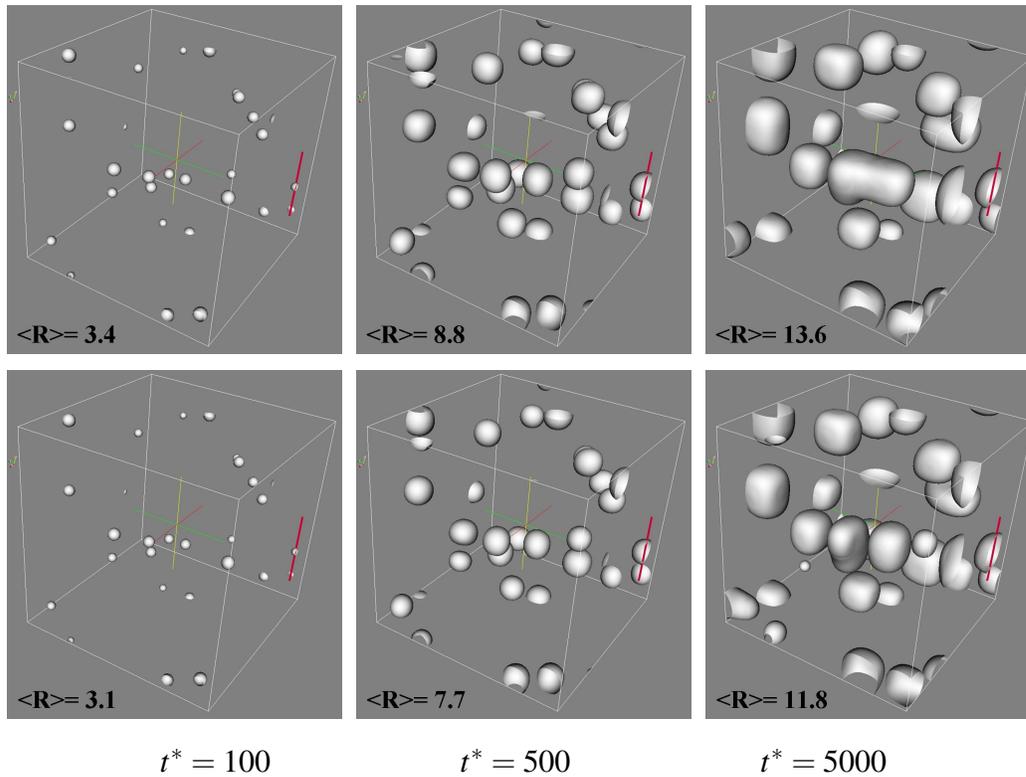


Figure 5.21 – Surfaces d’isoconcentration en scandium obtenues pour les temps $t^* = 100$, $t^* = 500$, et $t^* = 5000$ pour la *simulation 1* (en haut) et pour la *simulation 2* (en bas). Le rayon moyen des précipités, exprimé en nombre de cellules, a été reporté en bas à gauche de chaque image. La ligne rouge (à droite de la boîte) représente la direction selon laquelle les profils de concentration en scandium et en zirconium seront calculés ultérieurement.

Afin, de comparer les résultats obtenus lors des *simulation 1* et *simulation 2*, nous allons à présent représenter les profils de concentration en scandium et en zirconium pour certains précipités en stade de croissance et en stade de coalescence, à plusieurs temps de simulation. Pour commencer nous nous intéressons au stade de croissance. La figure 5.22 présente les profils de concentration en scandium et en zirconium d'un précipité en stade de croissance pour nos deux simulations. Ces profils de concentration ont été calculés le long de la direction représentée par la ligne rouge de la figure 5.21.

En premier lieu, nous pouvons remarquer dans la cas de la *simulation 1*, que les concentrations en zirconium pour les temps $t^* = 300$ à $t^* = 1000$ ne présentent pas de structure en forme de coquille. La concentration en zirconium est plus grande au centre du précipité que sur les bords. A partir du temps $t^* = 1000$ de simulation, la concentration en zirconium au centre du précipité s'homogénéise et augmente et la concentration en scandium diminue. La mobilité du zirconium à l'intérieur des précipités est donc bien présente. Les hétérogénéités observables au centre du précipité, dans les premier temps pour la *simulation 1*, et pour tous les temps dans la *simulation 2*, sont en réalité dues au bruit gaussien introduit au départ pour faire germer les précipités. Dans le cas de la *simulation 1*, étant donné que la mobilité chimique du zirconium à l'intérieur du précipité est plus grande que pour la *simulation 2*, les fluctuations en zirconium se regroupent au centre du précipité dans un premier temps. On y observe par la suite une augmentation et une homogénéisation de la concentration en zirconium. Dans le cas de la *simulation 2*, les concentrations en scandium et en zirconium au centre du précipité sont plus hétérogènes et varient plus faiblement au cours du temps par rapport à la *simulation 1*.

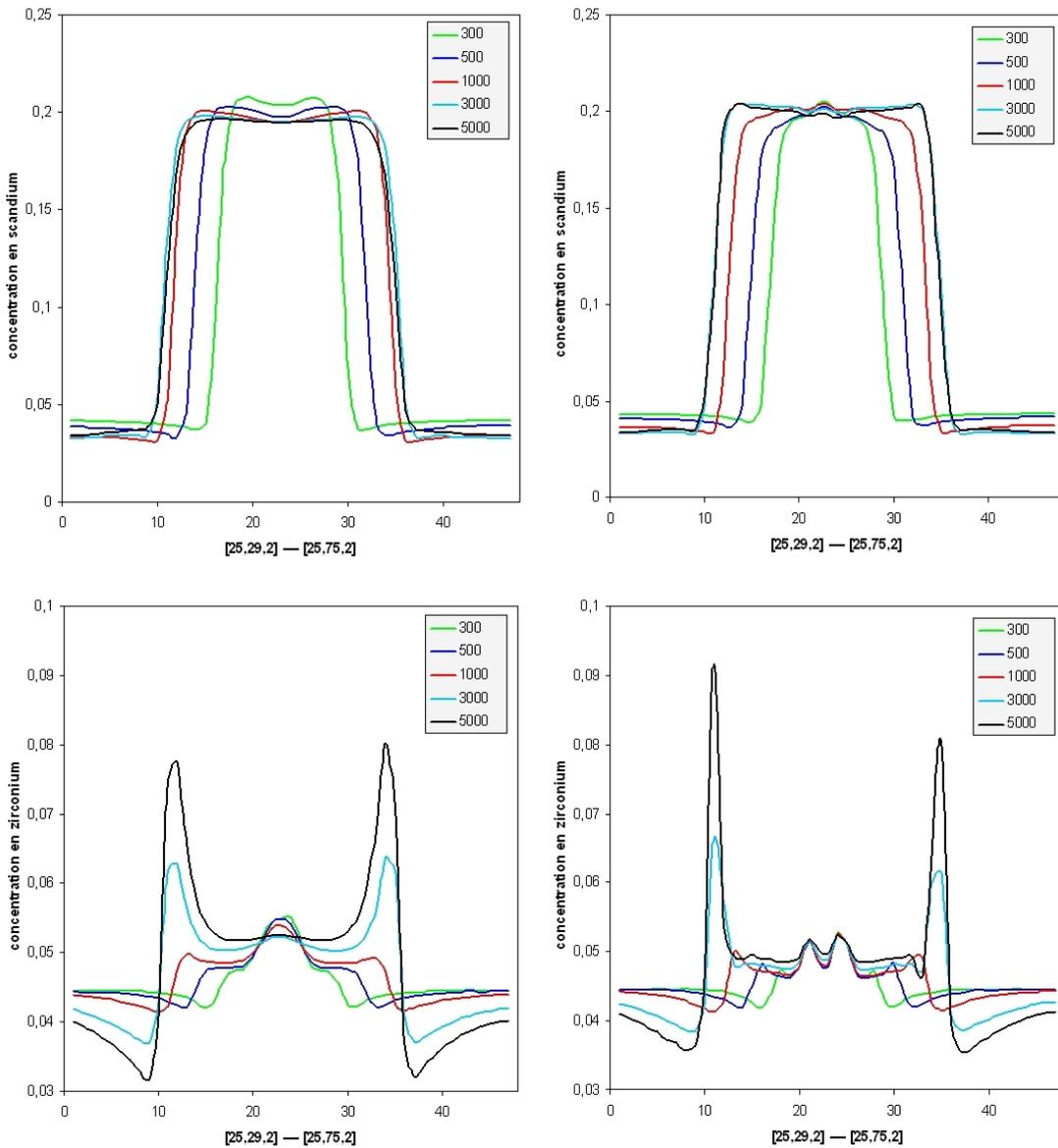


Figure 5.22 – Profils de concentration en scandium (en haut) et en zirconium (en bas) obtenus selon la direction représentée par la ligne rouge sur la figure 5.21, pour les temps $t^* = 300$, $t^* = 500$, $t^* = 1000$, $t^* = 3000$ et $t^* = 5000$ pour la *simulation 1* (à gauche) et pour la *simulation 2* (à droite).

Dans les deux cas nous pouvons remarquer que la coquille, plus riche en zirconium, n'apparaît clairement qu'à partir du temps $t^* = 1000$ de simulation. Cette coquille est plus large dans le cas de la *simulation 1* que pour la *simulation 2*. Le zirconium a pu pénétrer en plus grande quantité vers le coeur du précipité dans le cas de la *simulation 1*. Cette différence s'explique par le fait que dans la *simulation 2* les mobilités chimiques des deux espèces soluté à l'intérieur du précipité sont plus faibles que dans le cas de la *simulation 1*. Nous remarquons, par ailleurs, que, pour un même temps de simulation, la concentration en zirconium dans la coquille est plus élevée dans le cas de la *simulation 2* que pour la *simulation 1*. Au temps $t^* = 5000$ de simulation la concentration en zirconium dans la coquille est environ de 0.09 tandis que la concentration en scandium y est environ de 0.11, ce qui donne un rapport C_{Zr}/C_{Sc} égal à 0.8 approximativement. A ce stade la coquille de zirconium présente alors une composition proche de la composition $Al_3(Zr_{0.5}Sc_{0.5})$ comme le montrent les observations expérimentales.

Nous allons maintenant nous intéresser au cas de précipités en stade de coalescence, et, plus particulièrement à un précipité qui se dissout à côté d'un autre qui grossit (mûrissement d'Oswald). La figure 5.23 représente les mêmes surfaces d'isoconcentration en scandium que la figure 5.21. Nous pouvons y observer deux précipités traversés par une ligne rouge, le plus petit précipité est en train de diminuer en taille (en bas) et le plus gros croît (en haut) au cours du temps. Nous remarquons, dans le cas de la *simulation 1*, que le plus petit précipité s'est complètement dissout au temps $t^* = 5000$, tandis que dans le cas de la *simulation 2* il continue de diminuer en taille. Cela montre que le fait de choisir des mobilités chimiques d'espèces soluté plus faibles à l'intérieur des précipités diminue la vitesse de coalescence. Afin de caractériser les processus de diffusion des espèces soluté entre ces deux particules, les profils de concentration en scandium et en zirconium ont été tracés sur les figures 5.24 et 5.25 selon l'axe commun à ces deux précipités représenté par la ligne rouge sur la figure 5.23.

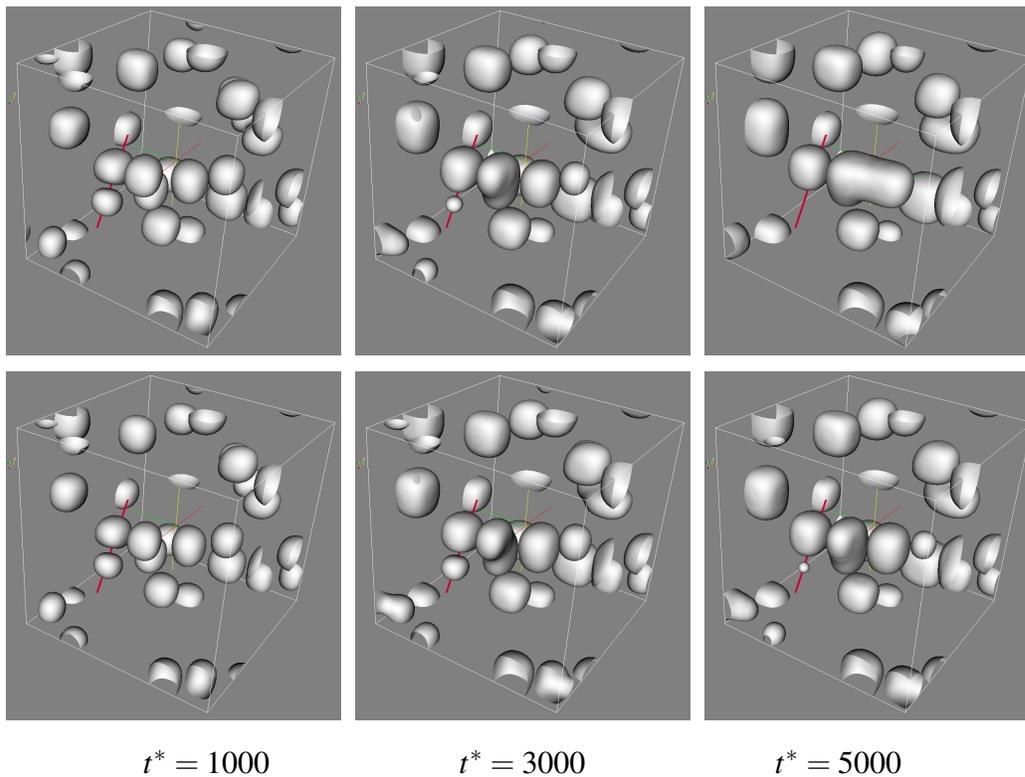


Figure 5.23 – Surfaces d’isoconcentration en scandium obtenues pour les temps $t^* = 1000$, $t^* = 3000$, et $t^* = 5000$ pour la *simulation 1* (en haut) et pour la *simulation 2* (en bas). La ligne rouge représente la direction selon laquelle les profils de concentration en scandium et en zirconium seront calculés ultérieurement.

Dans le cas de la *simulation 1*, le profil de concentration en scandium montre que l’ensemble des deux précipités se déplace sur la gauche avec le temps. Le précipité à gauche se dissout et le précipité situé à droite grossit d’avantage vers la gauche que vers la droite. Nous pouvons remarquer, pour ce dernier précipité, que la concentration en zirconium dans la coquille située à gauche diminue avec le temps tandis qu’elle augmente dans la coquille de droite. Nous constatons que la coquille située à gauche se déplace vers la gauche et s’élargit. Le temps $t^* = 5000$ montre que cette coquille n’est plus aussi visible que pour les temps précédents.

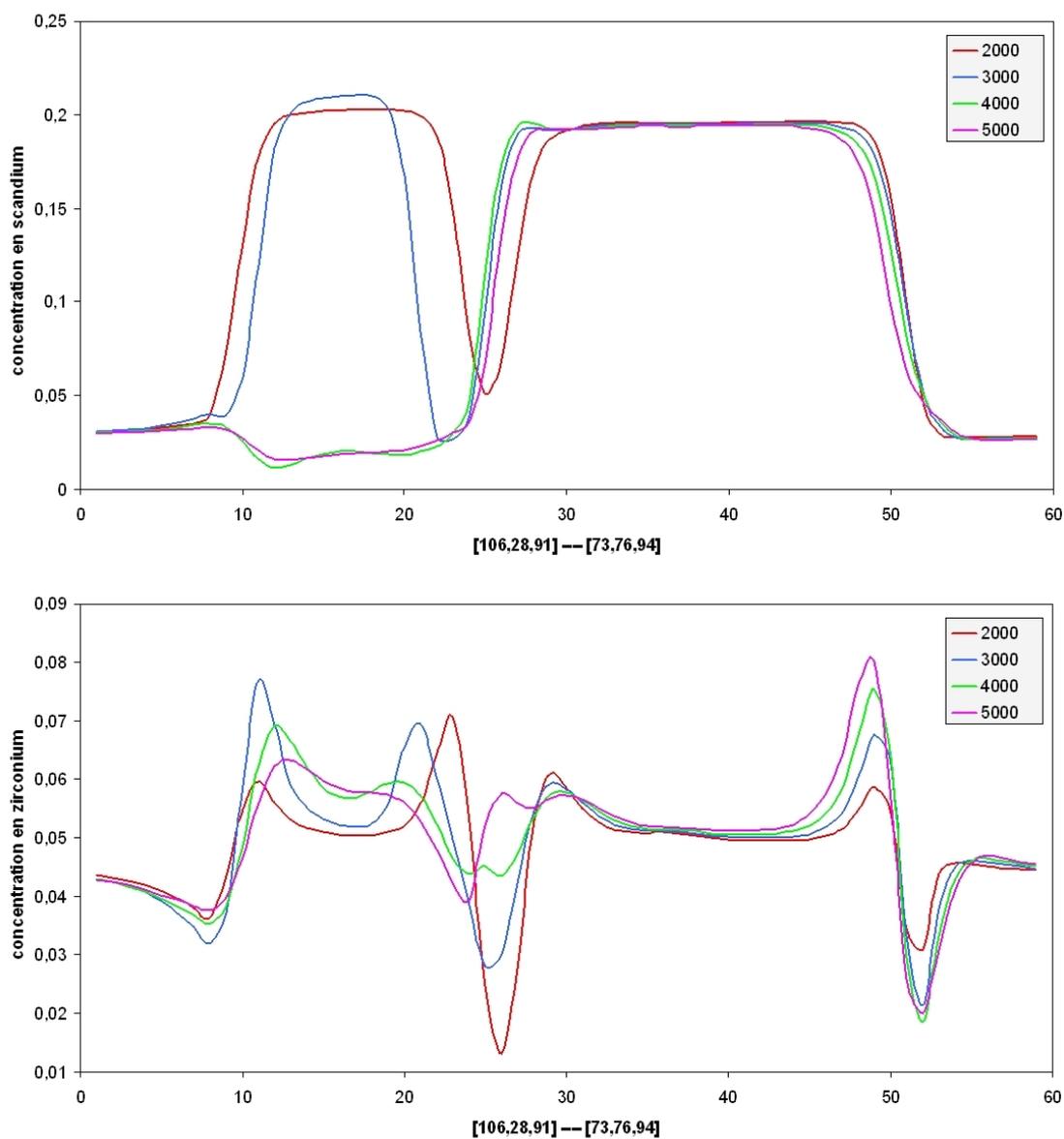


Figure 5.24 – Profils de concentration en scandium (en haut) et en zirconium (en bas) obtenus selon la direction représentée par la ligne rouge sur la figure 5.23, pour les temps $t^* = 2000$, $t^* = 3000$, $t^* = 4000$ et $t^* = 5000$ avec la *simulation 1*.

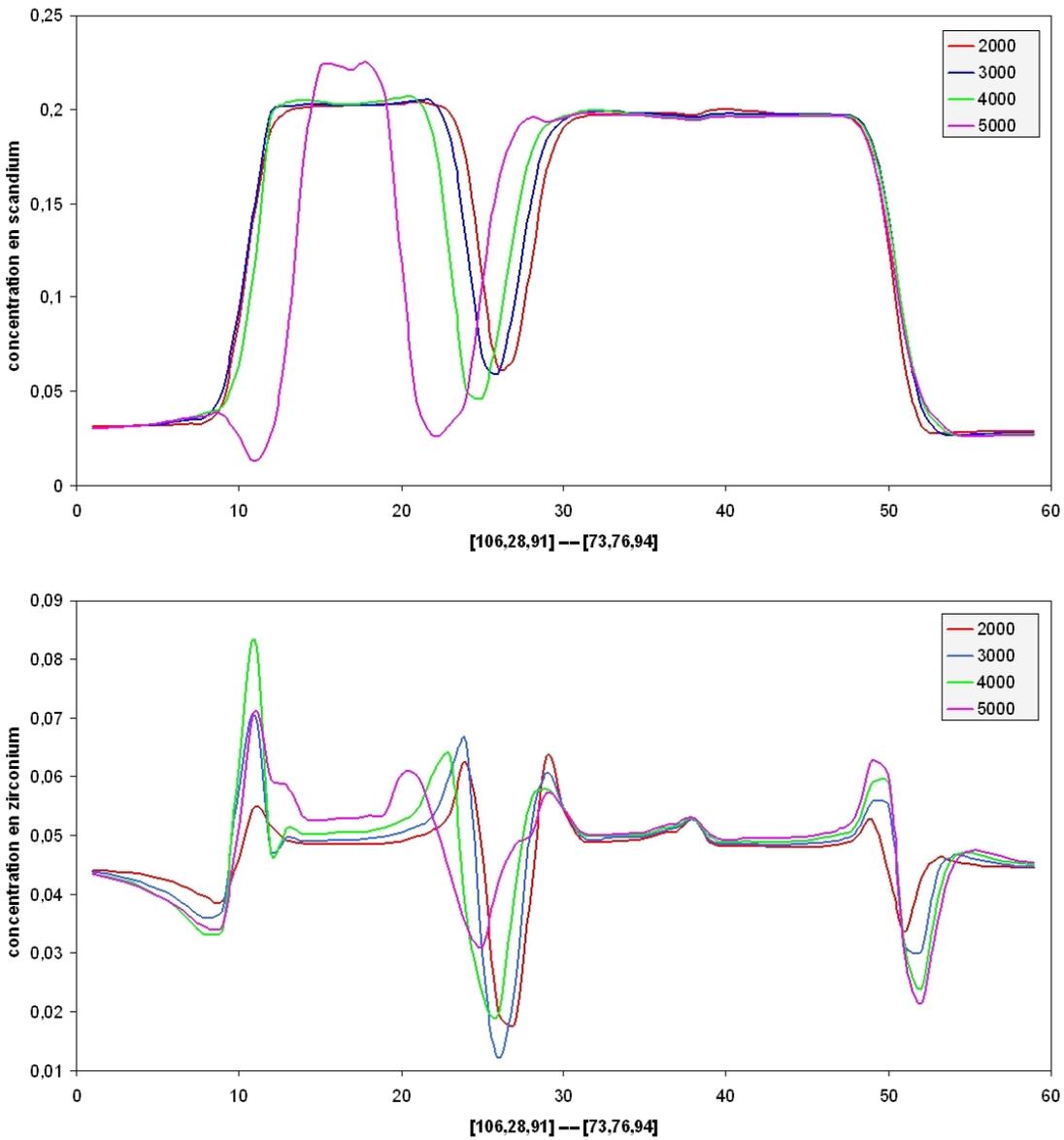


Figure 5.25 – Profils de concentration en scandium (en haut) et en zirconium (en bas) obtenus selon la direction représentée par la ligne rouge sur la figure 5.23, pour les temps $t^* = 2000$, $t^* = 3000$, $t^* = 4000$ et $t^* = 5000$ avec la *simulation 2*.

Le profil de concentration en scandium associé au précipité de gauche montre que celui-ci diminue en taille et se déplace vers la gauche du temps 2000 au temps 3000. Les temps 4000 et 5000 montrent que le scandium s'est complètement dissout dans la matrice. Les profils de concentration en zirconium montrent que la coquille de gauche se déplace vers la droite tandis que la coquille de droite se déplace vers la gauche, les deux coquilles s'élargissent au cours du temps. Nous remarquons alors que la concentration en zirconium, du temps 2000 au temps 3000, augmente dans la coquille située à gauche de ce précipité et diminue dans la coquille de droite. Les temps 4000 et 5000 montrent que la concentration en zirconium diminue dans la coquille de gauche et continue de diminuer dans la coquille de droite. La concentration en zirconium au centre de ce précipité augmente du temps 2000 au temps 5000. Le temps 5000 montre un profil de concentration en zirconium, sur l'ensemble des deux précipités, plus homogène que pour les temps précédents.

Ces observations montrent clairement que le scandium et le zirconium ont pu diffuser à l'intérieur du précipité qui se dissout durant le processus de mûrissement d'Oswald. Le scandium traverse la coquille et laisse place au zirconium qui diffuse vers le centre du précipité en partie. Une partie du scandium et du zirconium située auparavant dans le précipité de gauche est venue alimenter le précipité de droite lors de son grossissement.

Nous pouvons observer le même type de comportement dans le cas de la *simulation 2*, mais avec quelques différences. Les profils de concentration en scandium montrent également que l'ensemble des deux précipités se déplace vers la gauche. Le précipité de gauche diminue en taille mais ne se dissout pas complètement et le précipité de droite croît uniquement sur sa gauche. Comme précédemment, la concentration en zirconium dans la coquille située à droite augmente au cours du temps tandis qu'elle diminue dans la coquille de gauche. Cependant, la concentration en zirconium dans la coquille de droite atteint des valeurs plus petites que pour le cas de la *simulation 1*.

Dans le cas du précipité de gauche nous remarquons que la concentration en zirconium dans la coquille de droite présente une augmentation du temps 2000 au temps 3000 puis une diminution du temps 3000 au temps 5000. La concentration en zirconium dans

la coquille de gauche augmente du temps 2000 au temps 4000 puis diminue du temps 4000 au temps 5000. La concentration au centre du précipité, comme dans le cas de la *simulation 1*, augmente également au cours du temps. Le temps 5000 montre que le profil de concentration en zirconium s'est homogénéisé au cours du temps mais pas autant que pour le cas de la *simulation 1*. Nous remarquons, également, que les coquilles sont plus étroites et ne montrent pas d'élargissement aussi net que précédemment. La coquille de gauche ne se déplace pas vers la droite et la concentration en zirconium y atteint des valeurs plus élevées que dans le cas de la *simulation 1*. Par contre, la concentration au centre du précipité augmente plus lentement.

Nous pouvons constater que l'interface entre la coquille et le coeur des précipités est beaucoup plus étroite dans le cas de la *simulation 2* que pour la *simulation 1* comme nous l'avons remarqué pour le cas d'un précipité en stade de croissance.

Néanmoins, nous pouvons conclure que, lors de la dissolution du précipité, le scandium a diffusé en premier vers l'extérieur en laissant la place au zirconium qui diffuse vers le centre, comme dans le cas de la *simulation 1*.

5.3 Conclusion

Une étude sur la composition des précipités dans un alliage $Al - 4.54\%Sc - 4.44\%Zr$ vieilli à $350^{\circ}C$ durant le stade de croissance, et plus particulièrement, lors de la coalescence a été menée à l'aide de simulation en utilisant un modèle de champ de phase. La fonctionnelle d'énergie libre choisie présente la même forme que la fonctionnelle d'énergie libre utilisée dans les systèmes binaires étudiés dans les chapitres précédents. Pour l'alliage ternaire, la concentration en soluté C a alors été définie comme la somme des concentrations des éléments d'addition, le scandium et le zirconium. Nous avons alors résolu l'équation de Cahn-Hilliard pour calculer les concentrations en zirconium en plus de celle utilisée pour les concentrations en scandium.

Une première simulation a été effectuée en utilisant des mobilités chimiques de

scandium et de zirconium constantes. Afin de pouvoir se rapprocher d'avantage de la réalité, une autre simulation a été effectuée en utilisant des mobilités chimiques variables, cent fois plus petites dans les précipités que dans la matrice. Pour cette dernière simulation, les mobilités chimiques utilisées dans la matrice sont les mêmes que les mobilités chimiques constantes utilisées dans la première simulation. Pour les deux simulations la mobilité chimique du zirconium a été choisie comme cent fois plus petite que la mobilité chimique du scandium.

En premier lieu, les deux simulations montrent que les précipités prennent une structure coeur-coquille lors du stade de croissance. La formation de la structure coeur-coquille peut se décomposer en deux étapes :

- le coeur riche en scandium se forme en premier. La composition au coeur des précipités n'est pas la composition Al_3Sc , la concentration en zirconium y est proche de la concentration moyenne en zirconium de l'alliage.

- durant la croissance des précipités la coquille riche en zirconium se forme. La concentration en zirconium sur les bords du précipité augmente avec le temps et devient supérieure à la concentration en zirconium au coeur. La composition en zirconium au coeur du précipité augmente légèrement avec le temps jusqu'à une valeur supérieure à la concentration moyenne. Cependant, la composition des précipités reste la composition $Al_3(Sc, Zr)$. Le coeur des précipités présente une forme cuboïdale tandis que la coquille présente une forme plus sphérique. La présence de zirconium en plus grande quantité dans la coquille que dans le coeur, diminue l'énergie élastique du système.

Nous avons pu alors constater que l'augmentation de la concentration en zirconium au coeur du précipité lors du stade de croissance est plus forte dans le cas des mobilités chimiques constantes que dans le cas des mobilités chimiques variables. Par ailleurs, la coquille riche en zirconium montre une morphologie différente dans le cas de mobilités chimiques constantes par rapport au cas des mobilités chimiques variables. Il a été

observé que, dans le cas des mobilités chimiques variables, la coquille était plus étroite et la concentration en zirconium y était plus grande. Pour cette même simulation la composition de la coquille dans les derniers stades de la croissance est très proche de la composition $Al_3(Sc_{0.5}Zr_{0.5})$ présentée dans les études expérimentales.

Plusieurs cas de précipités en stade de coalescence ont été étudiés pour les deux simulations. Nous nous sommes intéressés aux précipités qui se dissolvaient dans la matrice lors du stade de coalescence. Celle-ci peut se diviser en deux étapes :

- Lorsque le précipité diminue en taille, le scandium situé au coeur du précipité traverse la coquille riche en zirconium. Le zirconium situé dans la coquille remplace alors le scandium situé auparavant dans le coeur. On observe un déplacement de la coquille vers le coeur du précipité et une augmentation de la concentration en zirconium dans la coquille.

- Lorsque le scandium a totalement quitté le précipité, les profils de concentration en zirconium et en scandium s'homogénéisent et retrouvent les valeurs de la matrice.

Il apparaît que la simulation effectuée à l'aide de mobilités chimiques variables montre une cinétique de croissance et de coalescence plus lente que pour les simulations effectuées à l'aide de mobilités chimiques constantes. Les coquilles obtenues avec cette simulation sont plus étroites et l'interface entre le coeur et la coquille est moins large que dans le cas de mobilités chimiques constantes. Cependant, le rapport de la mobilité chimique du zirconium sur celle du scandium est en réalité plus faible que celui pris dans le cas de nos simulations. De la même façon, les mobilités chimiques à l'intérieur des précipités par rapport à la matrice sont plus faibles que pour la simulation effectuée avec les mobilités variables. Nos simulations montrent que la concentration en zirconium au coeur du précipité est non nulle et augmente lors du grossissement des précipités. Nous pouvons alors supposer que la concentration en zirconium au centre des précipités qui grossissent, va continuer d'augmenter pour des temps de vieillissement

plus longs ; les précipités présenteraient alors une concentration en scandium et en zirconium homogène par la suite comme il a été constaté sur les profils de concentration obtenus par T. Epicier [63] sur l'alliage $Al - 0.09\%Sc - 0.03\%Zr$ vieilli à $375^{\circ}C$ pour des temps de vieillissement très longs.

Des observations expérimentales en MET supplémentaires sur les alliages Al-Zr-Sc permettraient de nous indiquer si lors du grossissement des précipités, ceux-ci passent d'une structure coeur-coquille à une concentration homogène, ce qui pourrait nous confirmer que la diffusion à l'intérieur des précipités est possible comme le laissent supposer nos simulations. Dans le cas où les précipités auraient encore une structure coeur-coquille lors du stade coalescence, l'observation de petits précipités de composition Al_3Sc signifierait, alors, que le zirconium migre en premier et donc que le scandium ne peut diffuser à l'intérieur de la coquille. L'observation, au contraire, de petits précipités de structure coeur-coquille à proximité de gros, ou encore de petits précipités plus riches en zirconium qu'en scandium signifierait que le scandium a migré en premier et qu'il a pu diffuser à travers la coquille.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le sujet de ce travail était l'étude du vieillissement isotherme des alliages $Ni - Al$ "inverses", $Al - Sc$, et $Al - Zr - Sc$, par simulation numérique basée sur un modèle de champ de phase. Les cinétiques de précipitation dans ces alliages mettent en jeu les processus de mise en ordre et de séparation de phases. Nous nous sommes focalisés, dans nos études, sur les régimes de croissance et de coalescence de ces alliages en y étudiant l'effet des interactions élastiques sur la morphologie des précipités obtenus.

Deux alliages $Ni - Al$ "inverses", comportant 20% et 30% de particules γ en fraction volumique en régime de coalescence, ont été étudiés par des simulations en champ de phase en deux dimensions. Une étude de forme des précipités a été effectuée à partir des champs de concentration en aluminium obtenus à partir de nos simulations. La microstructure obtenue a été comparée avec l'alliage $Ni - Al$ "direct" dans lequel les quatre variants de translation issus de la structure $L1_2$ sont présents. Dans ces derniers alliages, les précipités sont alignés suivant les deux directions élastiquement douces [01] et [10] et séparés par la matrice désordonnée pour former une structure dite "rafting". Dans les alliages $Ni - Al$ "inverses", au cours de la coalescence, les précipités désordonnés coagulent. La coagulation est surtout observée dans les premiers stades de vieillissement, à partir de précipités préalablement alignés selon les directions élastiquement douces [01] et [10] pour former des précipités allongés suivant ces deux directions. La coagulation de deux précipités allongés suivant deux directions différentes est observée plus rarement ; dans ce cas, il est plus souvent observé un processus de mûrissement d'Oswald, au cours duquel le plus gros précipité continue de grossir et le plus petit se dissout dans la matrice.

Une étude statistique a été effectuée pour caractériser la loi de coalescence. Il a été montré que le rayon moyen au cube des précipités augmentait linéairement avec le temps de vieillissement, et que la vitesse de coalescence augmentait avec la fraction volumique de précipités. L'étude des distributions de taille de précipités a été effectuée sur les premiers temps de la coalescence, lorsque les précipités pouvaient être encore

considérés comme sphériques. Elles sont plus étroites et présentent un maximum translaté sur les petites valeurs du rayon normalisé par rapport à la distribution prévue par la théorie LSW. Les résultats de simulation sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues par Ma et Ardell [1]. Dans le cas des alliages $Ni - Al$ "directs", pour les premiers temps de la coalescence, il a été observé au contraire [23] que les distributions de taille de précipités sont plus larges et présentent un maximum translaté sur les plus grandes valeurs du rayon normalisé en comparaison de la théorie LSW. Ces différences s'expliquent par le phénomène de coagulation observé dans les premiers temps de la coalescence. Ce phénomène mène à la formation de précipités plus gros ayant une symétrie biaxiale.

Enfin, un accord quantitatif, par l'étude approfondie de l'évolution de la morphologie des précipités, a pu être obtenu entre nos simulations et les résultats de simulation de Voorhees [14, 15]. Il a été montré que le paramètre $\langle L \rangle$ mesurant le rapport entre les énergies élastique et interfaciale reste le même que dans le cas de l'alliage direct. Le passage de la symétrie d'ordre 4 vers une symétrie d'ordre 2 lors du grossissement des précipités correspond à une valeur de L égale à 5.6, qui est la même que dans le cas des alliages $Ni - Al$ "directs".

De cette étude, nous avons conclu que le mûrissement d'Oswald reste le processus de diffusion majoritaire lors de la coalescence dans les alliages $Ni - Al$ "inverses" comme dans le cas des alliages $Ni - Al$ "directs". Bien que les phénomènes modifient la microstructure dans le cas des alliages "inverses", le fait que les particules soient ordonnées ou désordonnées n'implique pas de changement des lois qui gouvernent la cinétique de coalescence.

Dans cette étude, les résultats pour les alliages $Ni - Al$ "inverses" ont été obtenus pour deux fractions volumiques de précipités. Par ailleurs, les distributions de taille de précipités ont été effectuées pour les premiers stades de la coalescence, lorsque la majorité des précipités peut être encore considérée comme de forme sphérique avec très peu d'allongement suivant les deux directions élastiquement douces. Pour perspectives, en vue d'une meilleure compréhension de la cinétique de coalescence dans les alliages $Ni - Al$ "inverses", il sera nécessaire d'effectuer des simulations pour plusieurs concen-

trations moyennes supplémentaires en aluminium et d'établir les distributions de taille de précipités pour les temps longs de la coalescence, afin d'établir la loi de la vitesse de coalescence en fonction de la fraction volumique. Il sera intéressant, par la suite, de comparer ces études avec la loi anormale obtenue pour les alliages $Ni - Al$ "directs" par V. Vaithyanathan *et al.* [34].

Nous avons, par la suite, étudié la précipitation dans les alliages $Al - Sc$ par des simulations en champ de phase en trois dimensions. Dans une première partie, la cinétique de coalescence a été étudiée pour huit alliages comportant des fractions volumiques de précipités à l'équilibre allant de 12.8% à 46.7% correspondant à des concentrations moyennes en scandium allant de 3.20% à 11.68% respectivement. Au vu des images de simulation obtenues, nous avons observé, qu'au cours de la coalescence, les précipités passaient d'une forme sphérique à une forme cubique. La densité de précipités obtenue est plus faible pour les plus petites fractions volumiques que pour les plus grandes. Les précipités obtenus pour les plus grandes fractions volumiques ont une forme très irrégulière, en moyenne, lors de la coalescence. La variation du rayon moyen au cube en fonction du temps et les distributions de taille de précipités ont été calculées par la suite. Il apparaît que dans le cas de l'alliage présentant la plus faible densité de précipités, la cinétique de coalescence est très proche de celle prédite par la théorie LSW, et reproduit bien les observations de Novotny *et al.* [37] pour l'alliage $Al - 0.18\%Sc$ vieilli à 350°C. Il a été constaté, par ailleurs, que le stade de croissance était d'autant plus long que la sursaturation en scandium était petite. Il en résulte que, pour les faibles concentrations moyennes en scandium, les précipités peuvent grossir plus longtemps durant le stade de croissance et atteignent des tailles plus grandes au début de la coalescence que pour les plus grandes concentrations en scandium.

Nous avons alors étudié l'évolution de la forme des précipités sur le stade de croissance. Nous avons effectué une simulation de la croissance d'un seul précipité dans une boîte en trois dimensions contenant 33.5% de scandium en moyenne. Nos simulations ont montré que le précipité passe dans un premier temps d'une forme sphérique à une forme cubique, et passe d'une forme cubique à une forme de "papillon". La croissance est

observée selon les directions de type $\langle 111 \rangle$. L'image de simulation et les dimensions du précipité obtenu sont assez proches de l'image MET obtenue par Marquis *et al.* [2]. Ceux-ci font l'hypothèse que la croissance en forme de "papillon" est en partie due à la différence des constantes élastiques entre un précipité Al_3Sc et la matrice d'aluminium. Dans nos premières simulations, nous avons utilisé les constantes élastiques d'une matrice d'aluminium. Par la suite, nous avons effectué trois simulations en deux dimensions en utilisant trois jeux de constantes élastiques différents. Une première simulation a été effectuée avec les constantes élastiques d'une matrice d'aluminium ; une seconde avec les constantes élastiques d'une structure $L1_2$ de composition Al_3Sc ; une dernière simulation a été effectuée en utilisant les constantes élastiques moyennes entre celles de la matrice et celles des précipités en fonction de la fraction volumique de précipité à l'équilibre. Les simulations effectuées avec les constantes élastiques de la matrice d'aluminium et les constantes moyennes montrent que le précipité croît dans les directions de type $\langle 11 \rangle$. La simulation effectuée avec les constantes élastiques de la phase Al_3Sc montre, quant à elle, une croissance en forme de "papillon" selon les directions de type $\langle 10 \rangle$. Dans le cas des constantes élastiques moyennes, le précipité prend une forme cubique et une croissance en forme de "papillon" beaucoup plus tardive que dans le cas des constantes élastiques de la matrice. Ce résultat était prévisible car l'énergie élastique calculée à partir de ce jeu de constantes élastiques est très faible en comparaison des deux autres. Les constantes élastiques moyennes calculées à partir d'une fraction volumique de précipité très faible, dans les alliages étudiés expérimentalement, donnent des valeurs très proches des constantes élastiques de la matrice d'aluminium. Les simulations effectuées avec les constantes élastiques de la matrice d'aluminium sont celles qui donnent les résultats les plus proches des résultats expérimentaux. La simulation de la croissance d'un précipité ordonné dans un alliage $Ni - Al$ "direct" a été effectuée et ne montre plus de croissance en forme de "papillon" comme nous l'avons observé pour l'alliage $Al - Sc$. Les simulations effectuées avec une plus grande densité de précipités dans l'alliage $Al - Sc$ montrent que cette croissance en forme de "papillon" n'a pu être observé que dans les directions $\langle 11 \rangle$ selon lesquelles les précipités sont éloignés les uns des autres. Nous avons

déduit de ces résultats que la croissance en forme de "papillon" d'un précipité ne peut être observée que sous certaines conditions. Le précipité doit se trouver en stade de croissance et suffisamment éloigné des autres précipités. De cette manière il n'y a pas d'interaction entre les champs de déplétion associés aux précipités. Celui-ci passe alors d'une forme sphérique à une forme cubique par la présence de l'énergie élastique. A ce stade, le flux de scandium, pendant la croissance du précipité, fait croître celui-ci selon les directions de type $\langle 111 \rangle$. La croissance en forme de "papillon" selon ces directions n'est alors observée que si l'énergie élastique ne domine pas les processus de diffusion. Dans le cas de plus fortes énergies élastiques, comme dans les alliages $Ni - Al$, celles-ci s'opposent aux flux de diffusion dans les directions élastiquement défavorables et aucune croissance en forme de "papillon" ne peut être observée. Une fois que le précipité a une forme de "papillon", avec des excroissances formées selon les directions de type $\langle 111 \rangle$, la présence de l'énergie élastique fait apparaître des marches qui se développent sur ces excroissances dans les directions élastiquement favorables de type $\langle 100 \rangle$. Enfin, lors de la coalescence, la présence de l'énergie élastique tend à rendre sa forme cubique au précipité.

Les résultats de nos simulations reproduisent qualitativement les résultats expérimentaux. Les alliages étudiés expérimentalement ont des concentrations en scandium très faibles. De tels alliages ne peuvent être simulés par une méthode de champ de phase à cause de la trop faible force motrice de transformation de phase. Toutefois, cette méthode permet d'étudier l'influence des interactions élastiques sur les phénomènes de croissance et coalescence dans les alliages $Al - Sc$. Pour permettre une étude plus rigoureuse de la précipitation dans l'alliages $Al - Sc$ il serait intéressant d'inclure des constantes élastiques hétérogènes, différentes pour les précipités et pour la matrice d'aluminium, dans le modèle du champ de phase.

Un des défis de ce travail fut d'étendre le modèle du champ de phase, jusqu'alors utilisé pour des alliages binaires, à l'alliage ternaire $Al - Zr - Sc$. Pour cela, nous avons utilisé la forme de la fonctionnelle d'énergie libre des alliages binaires dans laquelle la concentration en soluté était la somme de la concentration en scandium et en zirconium.

Une équation de Cahn-Hilliard supplémentaire a été introduite pour l'évolution de la concentration en zirconium dans l'alliage. La force motrice de transformation de phase dans un tel cas est alors pilotée par la somme des concentrations des deux espèces soluté. Nous avons alors utilisé une mobilité chimique de zirconium cent fois plus faible que celle du scandium. Enfin, dans ce modèle, nous avons introduit les énergies élastiques des systèmes $Al - Sc$ et $Al - Zr$ qui dépendent séparément des concentrations en scandium et en zirconium respectivement.

Les simulations numériques ont alors montré que ce modèle était suffisant pour décrire la croissance de précipités présentant une structure coeur-coquille. Le coeur plus riche en scandium montre une forme cubique tandis que la présence de zirconium dans la coquille fait que celle-ci présente une forme plus arrondie que le coeur. La présence de zirconium en plus du scandium diminue ainsi l'énergie élastique du système par rapport aux alliages $Al - Sc$. Nous nous sommes alors posé la question de savoir comment se comportait la structure coeur-coquille lors de la coalescence, et, plus particulièrement, lors de la dissolution d'un précipité. nous avons, dans un premier temps, émis deux hypothèses. Dans la première, nous avons supposé que la diffusion des solutés à l'intérieur du précipité, entre le coeur et la coquille, était impossible. Ainsi, la structure coeur-coquille des précipités serait maintenue au cours du temps. Cette hypothèse implique que la disparition d'un petit précipité au profit d'un plus gros, lors de la coalescence, ne peut avoir lieu que si le zirconium quitte le précipité en premier, laissant ainsi le scandium contenu dans le coeur diffuser à son tour et se dissoudre dans la matrice. La cinétique de coalescence serait alors entièrement contrôlée par la diffusion du zirconium beaucoup plus lente que celle du scandium. Dans la seconde hypothèse nous avons supposé que la diffusion était, au contraire, possible dans le précipité. Dans ce cas, le maintien de la structure coeur-coquille, si il y a, au cours du vieillissement, s'expliquerait par la minimisation de l'énergie élastique du système. Le scandium traverserait la coquille de zirconium et quitterait ainsi le précipité en premier.

Dans notre modèle, nous avons considéré que la diffusion du scandium et du zirconium était possible. Nous avons, alors, effectué deux simulations. Dans une première simulation nous avons utilisé des mobilités chimiques de scandium et de zirconium constantes,

ayant la même valeur dans la matrice que dans les précipités. Pour la seconde simulation, nous avons utilisé des mobilités de scandium et de zirconium plus faibles à l'intérieur des précipités que dans la matrice d'aluminium. Il en ressort que, dans ce dernier cas, la cinétique de précipitation est plus lente que dans le cas de mobilités chimiques constantes. Par ailleurs, dans le cas de mobilités chimiques variables, la coquille riche en zirconium obtenue est plus faible en épaisseur mais présente une proportion de zirconium et de scandium plus grande que dans le cas de mobilités chimiques constantes, et plus proche de la composition $Al_3(Sc_{1/2}Zr_{1/2})$ observée expérimentalement. Dans les deux simulations, nous avons observé que, lors de la dissolution d'un précipité, le scandium situé dans le coeur de celui-ci diffuse vers l'extérieur tandis que le zirconium auparavant situé dans la coquille prend la place du scandium dans le coeur.

Récemment, une étude de la structure des précipités dans un alliage $Al - 0.09\%Sc - 0.03\%Zr$ vieilli à $375^\circ C$ pendant un temps de vieillissement très long de 3 mois montre des précipités présentant une composition homogène en scandium et en zirconium et non plus une structure coeur-coquille [63]. Faire l'hypothèse que les précipités passent d'une structure coeur-coquille à une composition homogène en espèces soluté lors de la coalescence induirait que le zirconium ait pu diffuser à l'intérieur des précipités lors de la coalescence. Dans nos simulations, il est observé, au coeur des précipités de composition hétérogène, que la concentration en scandium diminue et que la concentration en zirconium augmente lors de leur grossissement. Nous pouvons alors penser que les précipités peuvent prendre une composition en scandium et en zirconium homogène pour des temps de simulation plus longs. Pour perspectives, il serait intéressant d'améliorer le modèle de champ de phase pour l'alliage ternaire $Al - Zr - Sc$. Il faudrait, par exemple, introduire une fonctionnelle d'énergie libre qui dépendrait, non plus, de la somme des concentrations des espèces soluté, mais, séparément de chacune d'elles. Il serait alors intéressant d'effectuer des simulations pour des temps très longs, ou d'effectuer plusieurs simulations, avec des conditions initiales différentes mais statistiquement similaires, afin d'effectuer une étude de la cinétique de coalescence dans les alliages $Al - Zr - Sc$ pour la comparer à celle des alliages $Al - Sc$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Ma, A. J. Ardell. Coarsening of γ (*Ni – Al* solid solution) precipitates in a γ' (*Ni₃Al*) matrix ; a striking contrast in behaviour from normal γ/γ' alloys. *Scripta Mater.*, 52(12) :1335–1340, 2005.
- [2] E. A. Marquis, D. N. Seidman. Nanoscale structural evolution of *Al₃Sc* precipitates in *Al(Sc)* alloys. *Acta Mat.*, 49(11) :1909–1919, 2001.
- [3] A. G. Khatchaturyan. *Theory of Structural Transformations in solid*. John Wiley and sons, 1983.
- [4] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. *Materials Science and Technology*, volume 4/5. WILEY-VCH, 2005.
- [5] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19(1-2) :35–50, 1961.
- [6] C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlosen. *Z. Elektrochem*, 65(7-8) :581–591, 1961.
- [7] C. J. Kuehmann, P. W. Voorhees. *Metall. Mater. Trans. A*, 27 :937, 1996.
- [8] A. J. Ardell. The effect of volume fraction on particle coarsening : theoretical considerations. *Acta Metall.*, 20(1) :61–71, 1972.
- [9] A. D. Brailsford, P. Wynblatt. The dependence of Ostwald ripening kinetics on particle volume fraction. *Acta Metall.*, 27(3) :489–497, 1979.
- [10] C. K. L. Davies, P. Nash, R. N. Stevens. The effect of volume fraction of precipitate on Ostwald ripening. *Acta Metall.*, 28(2) :179–189, 1980.
- [11] M. Tokuyama, K. Kawasaki. Statistical-mechanical theory of coarsening of spherical droplets. *Physica A*, 123(2-3) :386–411, 1984.

- [12] K. Kawasaki, Y. Enomoto. Statistical theory of Ostwald ripening with elastic field interaction. *Physica A*, 150(3) :463–498, 1988.
- [13] J. A. Marqusee, J. Ross. Theory of Ostwald ripening : competitive growth and its dependence on volume fraction. *J. Chem. Phys.*, 80(1) :536–543, 1984.
- [14] P. W. Voorhees, M. E. Glicksman. Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to Ostwald ripening - I. Théorie. *Acta Metall.*, 32(11) :2001–2011, 1984.
- [15] P. W. Voorhees, M. E. Glicksman. Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to Ostwald ripening - II. Computer simulations. *Acta Metall.*, 32(11) :2013–2030, 1984.
- [16] M.E. Thompson, C.H. Su, P.W. Voorhees. The equilibrium shape of a misfitting precipitate. *Acta Metall.*, 42(6) :2107–2122, 1994.
- [17] L. Landau, E. Lifchitz. *Physique théorique, Cinétique Physique*, volume 10. Édition Mir, 1990.
- [18] H. E. Cook. Brownian motion in spinodal decomposition. *Acta Metall.*, 18(3) :297–306, 1970.
- [19] P. C. Honenberg, B. I. Halperin. Theory of dynamic critical phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, 49(3) :435–479, 1977.
- [20] J. W. Cahn, J. E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J. Chem. Phys.*, 28(2) :258–267, 1958.
- [21] Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, A. G. Khachaturyan. Field kinetic model and computer simulation of precipitation of $L1_2$ ordered intermetallics from f.c.c solid solution. *Acta Mater.*, 46(9) :2983–3001, 1998.
- [22] T. B. Massalski. *Binary alloys Phase Diagrams*, volume 1. ASM international, 1986.

- [23] J. Z. Zhu, T. Wang, A. J. Ardell, S. H. Zhou, Z. K. Liu, L. Q. Chen. Three-dimensional phase-field simulations of coarsening kinetics of γ' particles in binary NiAl alloys. *Acta Mater.*, 52(9) :2837–2845, 2004.
- [24] V. Vaithyanathan. *Phase field simulations of coherent precipitates morphologies and coarsening kinetics*. Ph.D thesis, Pennsylvania State, University, 2002.
- [25] V. Vaithyanathan, L. Q. Chen. Coarsening of ordered intermetallic precipitates with coherency stress. *Acta Mater.*, 50 :4061–4073, 2002.
- [26] G. Rubin, A. G. Khachaturyan. Three-dimensional model of precipitation of ordered intermetallics. *Acta Mater.*, 47(7) :1995–2002, 1999.
- [27] R. K. Ham, R. H. Cook, G. R. Purdy. *Metal Sci. J.*, 6 :73–77, 1972.
- [28] H. F. Merrick. Precipitation within γ' particles in nickel-base superalloys . *Metal Mater. Trans. B*, 4(3) :885–887, 1973.
- [29] Y. Ma, A. J. Ardell. Coarsening of γ (Ni – Al solid solution) precipitates in a γ' (Ni₃Al) matrix. *Acta Mater.*, 55(13) :4419–4427, 2007.
- [30] D. Blavette, E. Cadel, B. Deconihouta. The Role of the Atom Probe in the Study of Nickel-Based Superalloys . *Mater. Charact.*, 44(1-2) :133–157, 2000.
- [31] S. V. Prikhodko, J. D. Carnes, D. G. Isaak, A. J. Ardell. Elastic constants of a Ni – 12.69at.%Al alloy from 295 to 1300 K. *Scr. Mater.*, 38(1) :67–72, 1998.
- [32] K. Thornton, N. Akaiwa, P. W. Voorhees. Large-scale simulations of Ostwald ripening in elastically stressed solids : I. Development of microstructure. *Acta Mater.*, 52(5) :1353–1364, 2004.
- [33] K. Thornton, N. Akaiwa, P. W. Voorhees. Large-scale simulations of Ostwald ripening in elastically stressed solids : II. Coarsening kinetics and particle size distribution. *Acta Mater.*, 52(5) :1365–1378, 2004.

- [34] V. Vaithyanathan, L. Q. Chen. Coarsening of ordered intermetallic precipitates with coherency stress. *Acta Mater.*, 50(16) :4061–4073, 2002.
- [35] M. P. Jackson, M. J. Starink, R. C. Reed. Determination of the precipitation kinetics of Ni_3Al in the $NiAl$ system using differential scanning calorimetry. *Mater Sci Eng A*, 264(1-2) :26–38, 1999.
- [36] V. Jindal, P. K. De, K. Venkateswarlu. Effect of Al_3Sc precipitates on the work hardening behavior of aluminium-scandium alloys. *Materials Letters*, 60(28) :3373–3375, 2006.
- [37] G. M. Novotny, A. J. Ardell. Precipitation of Al_3Sc in binary $Al - Sc$ alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 318(1-2) :144–154, 2001.
- [38] J. Murray. The $Al - Sc$ (aluminum-scandium) system. *J. Phase Equilib.*, 19(4) :380–384, 1998.
- [39] J. D. Robson, M. J. Jones, P. B. Prangnell. Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in $Al - Sc$ alloys. *Acta Mat.*, 51(5) :1453–1468, 2003.
- [40] S. Iwamura, Y. Miura. Loss in coherency and coarsening behavior of Al_3Sc precipitates. *Acta Mat.*, 52 :591–600, 2004.
- [41] Sutton, A. P. and Balluffi, R. W. *Interfaces in Crystalline Materials*. Oxford University Press, 1996.
- [42] R. W. Hyland Jr, M. Asta, S. M. Foiles, C. L. Rohrer. $Al(f.c.c) : Al_3Sc(L1_2)$ Interphase boundary energy calculations. *Acta Mat.*, 46(10) :3667–3678, 1998.
- [43] R. W. Hyland, R. C. Stiffler. Determination of the elastic constants of polycrystalline Al_3Sc . *Scripta metall. mater.*, 25(2) :473–477, 1991.
- [44] Y. Harada, D. C. Dunand. Microstructure of Al_3Sc with ternary transition-metal additions. *Mater. Sci. Eng A*, 329-331 :686–695, 2002.

- [45] M. Asta, S. M. Foiles, A. A. Quong. First-principles calculations of bulk and interfacial thermodynamic properties for fcc-based $Al - Sc$ alloys. *Phys. Rev. B*, 57(18) :11265–11275, 1998.
- [46] L. S. Darken. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans. AIME*, 175 :184–201, 1948.
- [47] A. G. Khachaturyan, S. semenovskaya, T. Tsakalakos. Elastic strain energy of inhomogeneous solids. *Phys. Rev. B*, 52(22) :15909–15919, 1995.
- [48] Y. Wang, A. G. Khatchaturyan. Shape instability during precipitates growth in coherent solids. *Acta metall. mater.*, 43(5) :1837–1857, 1995.
- [49] J. W. Morris A. G. Khachaturyan, S. V. Semenovskaya. Theoretical analysis of strain-induced shape changes in cubic precipitates during coarsening. *Acta Metall.*, 36(6) :1563–1584, 1988.
- [50] D. Y. Li, L. Q. Chen. Shape evolution and splitting of coherent particles under applied stresses. *Acta Mater.*, 47(1) :247–257, 1999.
- [51] D. Banerjee, R. Banerjee, Y. Wang. Fomation of spit patterns of γ' precipitates in $Ni - Al$ via particle aggregation. *Scripta Mater.*, 41(9) :1023–1030, 1999.
- [52] C. B. Fuller, D. N. Seidman, D. C. Dunand. Mechanical properties of $Al(Sc, Zr)$ alloys at ambient and elevated temperatures. *Acta. Mat.*, 51(16) :4803–4814, 2003.
- [53] A. Deschamps, L. Lae, P. Guyot. In situ small-angle scattering study of the precipitation kinetics in an $Al - Zr - Sc$ alloy. *Acta. Mat.*, 55(8) :2775–2783, 2007.
- [54] C. B. Fuller, J. L. Murray, D. N. Seidman. Temporal evolution of the nanostructure of $Al_3(Sc, Zr)$ alloys : Part I - chemical compositions of $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ precipitates. *Acta. Mat.*, 53(20) :5401–5413, 2005.
- [55] L. S. Toropov, A ; N. Kamardinikn, V. V. Kindzhibalo, A. T. Tyvanchuck. Investigation of alloys of the $Al - Zr - Sc$ System in the aluminium-rich range. *Phys. Met. Metall.*, 70(6) :106–110, 1990.

- [56] J.Z. Liu, G. Ghost, A. van de Walle, M. Asta. Transferable force-constant modeling of vibrational thermodynamic properties in fcc-based $Al - TM$ ($TM=Ti, Er, Hf$) alloys. *Phys. Rev. B*, 75(10) :104117.1–104117.15, 2007.
- [57] J. Murray, A. Peruzzi, J. P. Abriata. The $Al - Zr$ (aluminum-zirconium) system. *J. Phase Equilib.*, 13(3) :277–291, 1992.
- [58] E. Clouet. *Séparation de phase dans les alliages $Al - Zr - Sc$: du saut des atomes à la croissance de précipités ordonnés*. Thèse de Doctorat, 2004.
- [59] F. Forbord, W. Lefebvre, F. Danoix, H. Hallem, K. Marthinsen. Tree dimensional atom prob investigation on the formation of $Al_3(Sc, Zr)$ dispersoids in aluminium alloys. *Scripta Mat.*, 51(4) :333–337, 2004.
- [60] E. Clouet, L. Laé, T. Epicier, W. Lefebvre, M. Nastar, A. Deschamp. Complex precipitation pathways in multi-component alloys. *Nature Mat.*, 5(6) :482–488, 2006.
- [61] T. Marumo, S. Fujikawa, K. Hirana. Diffusion of zirconium in aluminium. *J Jpn Inst Light Met*, 23 :17, 1973.
- [62] C. B. Fuller, D. N. Seidman. Temporal evolution of the nanostructure of $Al_3(Sc, Zr)$ alloys : Part II - coarsening of $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ precipitates. *Acta. Mat.*, 53(20) :5415–5428, 2005.
- [63] T. Epicier. *Private communication*, 2008.
- [64] C. B. Fuller, D. N. Seidman, D. C. Dunand. Mechanical properties of $Al(Sc, Zr)$ alloys at ambient and elevated temperatures. *Acta Mater.*, 51(16) :4803–4814, 2003.

Annexe I

Résolution des équations de champ de phase par une méthode semi-implicite dans l'espace de Fourier

Dans cette Annexe, nous détaillons la méthode numérique de résolution des équations de champ de phase vues en chapitre 2. Dans un premier temps, nous rappellerons les équations de champ de phase, nous les exprimerons ensuite sous leur forme discrétisée, et nous donnerons leur forme dans l'espace de Fourier. Enfin, nous donnerons l'algorithme utilisé dans notre programme.

Les équations de champ de phase

Nous traitons, ici, le cas d'une espèce soluté notée i . Le terme de mobilité chimique, pour décrire la diffusion de l'espèce i , sera noté M_i et sera considéré comme une constante. Rappelons les équations (2.58) et (2.60) vues en chapitre 2 :

$$\frac{\partial C_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = M_i \cdot \vec{\nabla}^2 \frac{\delta F}{\delta C_i(\vec{r}, t)} + \psi_i(\vec{r}, t) \quad (\text{I.1})$$

$$\frac{\delta \eta_p(\vec{r}, t)}{dt} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta_p(\vec{r}, t)} + \zeta_p(\vec{r}, t) \quad p = 1, 2, 3 \quad (\text{I.2})$$

avec :

$$\frac{\delta F}{\delta C_i(\vec{r}, t)} = -\alpha \Delta_{\vec{r}} C_i(\vec{r}, t) + \frac{\partial f}{\partial C_i(\vec{r}, t)} + \int \mu V_{el} \left(\frac{\vec{k}}{\bar{k}} \right) C_i(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \quad (\text{I.3})$$

$$\frac{\delta F}{\delta \eta_p(\vec{k}, t)} = -\beta \Delta_{\vec{r}} \eta_p(\vec{r}, t) + \frac{\partial f}{\partial \eta_p(\vec{r}, t)} \quad (\text{I.4})$$

les termes $\psi_i(\vec{r}, t)$ et $\zeta_p(\vec{r}, t)$ sont des bruits gaussiens centrés, et leur corrélation s'écrit :

$$\langle \psi_i(\vec{r}, t) \psi_i(\vec{r}', t') \rangle = -2k_B T M_i \vec{\nabla}^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (\text{I.5})$$

$$\langle \zeta_p(\vec{r}, t) \zeta_q(\vec{r}', t') \rangle = -2k_B T L \delta_{pq} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (\text{I.6})$$

Nous pouvons rappeler que la forme de la fonctionnelle utilisée pour les transformations de types FCC – L1₂ dans le cas d'une espèce soluté i est la suivante :

$$\begin{aligned} f(C_i, \eta_1, \eta_2, \eta_3) = & \frac{A_1}{2} (C_i - C_1)^2 + \frac{A_2}{6} (C_2 - C_i) (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) \\ & + \eta_1 \eta_2 \eta_3 \frac{A_3}{3} \\ & + (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) \frac{A_4}{24} \\ & + (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_3^2 \eta_1^2) \frac{A_5}{24} \end{aligned}$$

Les fonctions aux dérivées partielles de la fonctionnelle d'énergie libre par rapport à la concentration en soluté et par rapport aux paramètres d'ordre prennent, alors, les formes suivantes :

$$f_{C_i} = \frac{\partial f}{\partial C_i} = A_1 (C_i - C_1) - \frac{A_2}{6} (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) \quad (\text{I.7})$$

$$f_{\eta_p} = \frac{\partial f}{\partial \eta_p} = \frac{A_2}{3} (C_2 - C_i) \eta_i + \frac{A_3}{3} \prod_{j \neq p} \eta_j + \frac{A_4}{6} \eta_i^3 + \frac{A_5}{12} \eta_i (\sum_{j \neq p} \eta_j^2) + \dots \quad p = 1, 2, 3 \quad (\text{I.8})$$

Discrétisation des équations de champ de phase

En intégrant les équations précédentes (I.1) et (I.2) sur un intervalle Δt on obtient :

$$C_i(\vec{r}, t + \Delta t) - C_i(\vec{r}, t) = \int_t^{t+\Delta t} \left\{ M_i \cdot \vec{\nabla}^2 \frac{\delta F}{\delta C_i} + \psi_i(\vec{r}, t') \right\} dt' \quad (\text{I.9})$$

$$\eta_p(\vec{r}, t + \Delta t) - \eta_p(\vec{r}, t) = \int_t^{t+\Delta t} \left\{ -L \frac{\delta F}{\delta \eta_p} + \zeta_p(\vec{r}, t') \right\} dt' \quad p = 1, 2, 3 \quad (\text{I.10})$$

Un développement limité de $\frac{\delta F}{\delta C_i}$ et $\frac{\delta F}{\delta \eta_p}$ à l'ordre 1 en Δt nous donne un schéma d'Euler explicite en temps :

$$C_i(\vec{r}, t + \Delta t) - C_i(\vec{r}, t) = M_i \cdot \vec{\nabla}^2 \frac{\delta F}{\delta C_i} \Delta t + \xi_i(\vec{r}, t) \sqrt{\Delta t} \quad (\text{I.11})$$

$$\eta_p(\vec{r}, t + \Delta t) - \eta_p(\vec{r}, t) = -L \frac{\delta F}{\delta \eta_p} \Delta t + \xi_p(\vec{r}, t) \sqrt{\Delta t} \quad p = 1, 2, 3 \quad (\text{I.12})$$

où ξ_i et ξ_p sont des bruits gaussiens centrés définis par :

$$\xi_i(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \int_t^{t+\Delta t} \psi_i(\vec{r}, t') dt' \quad (\text{I.13})$$

$$\xi_p(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \int_t^{t+\Delta t} \zeta_p(\vec{r}, t') dt' \quad (\text{I.14})$$

Dans l'espace discrétisé, leur corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$\langle \xi_i(\vec{r}, t) \xi_i(\vec{r}', t') \rangle = -2k_B T \frac{M_i}{v} \frac{\Gamma(\vec{r}, \vec{r}')}{l^2} \delta(t - t') \quad (\text{I.15})$$

$$\langle \xi_p(\vec{r}, t) \xi_q(\vec{r}', t') \rangle = -2k_B T \frac{L}{v} \delta_{pq} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (\text{I.16})$$

où v représente le volume d'une cellule du réseau spatial discrétisé et l le pas de grille. En considérant les interactions entre les cellules limitées aux premiers voisins, l'opérateur $\Gamma(\vec{r}, \vec{r}')$ s'écrit :

$$\Gamma(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{cases} 2D & \text{si } \vec{r} = \vec{r}' \\ -1 & \text{si } \vec{r} \text{ et } \vec{r}' \text{ pointent sur des cellules premières voisines} \end{cases}$$

où D est la dimension de l'espace.

Les termes de bruit discrétisés sont utilisés sous la forme suivante :

$$\xi_i(\vec{r}, t) = \sqrt{2k_B T \frac{M_i}{v l^2}} \times \rho_i(\vec{r}, t) \quad (\text{I.17})$$

$$\xi_p(\vec{r}, t) = \sqrt{2k_B T \frac{L}{v}} \times \rho_p(\vec{r}, t) \quad (\text{I.18})$$

où $\rho_i(\vec{r}, t)$ et $\rho_p(\vec{r}, t)$ sont des nombres aléatoires générés en tout point \vec{r} de l'espace discret pour un pas de temps donné qui suivent une loi gaussienne centrée sur 0 et de variance 1.

Forme des équations de champ de phase dans l'espace de Fourier

Pour calculer les dérivées par rapport à l'espace de façon plus simple et plus rapide dans un algorithme, la transformation de Fourier est une méthode efficace. Les équations (I.11) et (I.12) dans l'espace de Fourier prennent les formes suivantes :

$$\hat{C}_i(\vec{k}, t + \Delta t) - \hat{C}_i(\vec{k}, t) = \mathbf{TF} \left\{ M_i \cdot \vec{\nabla}^2 \frac{\delta F}{\delta C_i} \right\} \Delta t + \hat{\xi}_i(\vec{k}, t) \sqrt{\Delta t} \quad (\text{I.19})$$

$$\hat{\eta}_p(\vec{k}, t + \Delta t) - \hat{\eta}_p(\vec{k}, t) = \mathbf{TF} \left\{ -L \frac{\delta F}{\delta \eta_p} \right\} \Delta t + \hat{\xi}_p(\vec{k}, t) \sqrt{\Delta t} \quad p = 1, 2, 3 \quad (\text{I.20})$$

avec :

$$\mathbf{TF} \left\{ M_i \cdot \vec{\nabla}^2 \frac{\delta F}{\delta C_i} \right\} = -k^2 M_i \left\{ \alpha k^2 \hat{C}_i(\vec{k}, t) + \mu V_{el} \left(\frac{\vec{k}}{k} \right) \hat{C}_i(\vec{k}, t) + \mathbf{TF}(f_{C_i}) \right\} \quad (\text{I.21})$$

$$\mathbf{TF} \left\{ -L \frac{\delta F}{\delta \eta_p} \right\} = -L \left\{ \beta k^2 \hat{\eta}_p(\vec{k}, t) + \mathbf{TF}(f_{\eta_p}) \right\} \quad (\text{I.22})$$

Les variables dans l'espace réciproque sont indiquées avec un signe $\hat{\cdot}$. Nous omettrons le signe $\hat{\cdot}$ par la suite afin d'alléger l'écriture. L'opérateur représenté par le signe \mathbf{TF} désigne une transformation de Fourier. Le vecteur \vec{k} représente le vecteur position dans l'espace réciproque. La valeur de la concentration $C_i^{n+1}(\vec{k})$ dans l'espace réciproque au pas de temps $n + 1$ en fonction du pas de temps précédent n s'exprime de la manière

suivante :

$$C_i^{n+1}(\vec{k}) = C_i^n(\vec{k}) - k^2 M_i \Delta t \left\{ \alpha k^2 C_i^n(\vec{k}) + \mu V_{el}(\frac{\vec{k}}{k}) \cdot C_i^n(\vec{k}) + \mathbf{TF} \left(f_{C_i^n} \right) \right\} + \sqrt{\Delta t} \cdot \xi_i^n(\vec{k}) \quad (\text{I.23})$$

de la même manière, la valeur du paramètre d'ordre $\eta_p^{n+1}(\vec{k})$ dans l'espace réciproque au pas de temps $n + 1$ en fonction du pas de temps précédent n s'exprime de la manière suivante :

$$\eta_p^{n+1}(\vec{k}) = \eta_p^n(\vec{k}) - \Delta t L \left(\beta k^2 \eta_p^n(\vec{k}) + \mathbf{TF} \left(f_{\eta_p^n} \right) \right) + \sqrt{\Delta t} \cdot \xi_p^n(\vec{k}) \quad p = 1, 2, 3 \quad (\text{I.24})$$

Développement spectral de Fourier semi-implicite du premier ordre

La résolution des équations (I.23) et (I.24) précédentes, par une méthode explicite, nécessite de choisir un pas de temps Δt très petit. Dans le cas contraire, il est obtenu une divergence des variables, l'algorithme n'est pas stable. Afin de résoudre ce problème, il est d'usage d'exprimer ces équations de manière semi-implicite. Dans les équations (I.23) et (I.24) les termes linéaires en $C_i(\vec{k})$ et $\eta_p(\vec{k})$ sont calculés au pas de temps $n + 1$. L'équation (I.1) discrétisée par une approximation d'Euler semi-implicite s'exprime de la manière suivante :

$$C_i^{n+1}(\vec{k}) = C_i^n(\vec{k}) - k^2 M_i \Delta t \left\{ \underbrace{(\alpha k^2 + A_1 + \mu V_{el}(\frac{\vec{k}}{k}) \cdot C_i^{n+1}(\vec{k}) + \mathbf{TF} (f_{C_i^n} - A_1 \cdot C_i^n))}_{(*)} \right\} + \sqrt{\Delta t} \cdot \xi_i(\vec{k})$$

$$\left[1 + k^2 M_i \Delta t (\alpha k^2 + A_1 + \mu V_{el}(\frac{\vec{k}}{k})) \right] C_i^{n+1}(\vec{k}) = C_i^n(\vec{k}) - \Delta t \left(k^2 M_i \cdot \mathbf{TF} (f_{C_i^n} - A_1 \cdot C_i^n) \right) + \sqrt{\Delta t} \cdot \xi_i(\vec{k})$$

$$C_i^{n+1}(\vec{k}) = \frac{C_i^n(\vec{k}) - \Delta t \left[k^2 M_i \cdot \mathbf{TF} (f_{C_i^n} - A_1 \cdot C_i^n) \right] + \sqrt{\Delta t} \cdot \xi_i(\vec{k})}{1 + k^2 M_i \Delta t (\alpha k^2 + A_1 + \mu V_{el}(\frac{\vec{k}}{k}))} \quad (\text{I.25})$$

xx

et pour le cas de l'équation (I.2) :

$$\begin{aligned}\eta_p^{n+1}(\vec{k}) &= \eta_p^n(\vec{k}) - \Delta t L \left(\underbrace{\beta k^2 \eta_p^{n+1}(\vec{k})}_{\text{term}} + \mathbf{TF} \left(f_{\eta_p^n} \right) \right) + \sqrt{\Delta t} \cdot \xi_p(\vec{k}) \quad p = 1, 2, 3 \\ (1 + L\beta k^2 \Delta t) \eta_p^{n+1}(\vec{k}) &= \eta_p^n(\vec{k}) - \Delta t \left(\mathbf{TF} \left(f_{\eta_p^n} \right) \right) + \sqrt{\Delta t} \cdot \xi_p(\vec{k}) \quad p = 1, 2, 3\end{aligned}$$

$$\eta_p^{n+1}(\vec{k}) = \frac{\eta_p^n(\vec{k}) - \Delta t \left(\mathbf{TF} \left(f_{\eta_p^n} \right) \right) + \sqrt{\Delta t} \xi_p(\vec{k})}{1 + L\beta k^2 \Delta t} \quad p = 1, 2, 3 \quad (\text{I.26})$$

Les équations (I.1) et (I.2) sont en réalité résolues numériquement sous leur forme adimensionnée, les formules (I.25) et (I.26) s'écrivent alors de la manière suivante :

$$C_i^{n+1}(\vec{k}^*) = \frac{C_i^n(\vec{k}^*) - \Delta t \left[k^{*2} M_i^* \cdot \mathbf{TF} \left(f_{C_i^n} - A_1^* \cdot C_i^n \right) \right] + \sqrt{\Delta t^*} \cdot \xi_i^*(\vec{k}^*)}{1 + k^{*2} M_i^* \Delta t^* (\alpha^* k^{*2} + A_1^* + \mu V_{el}^*(\vec{k}^*))} \quad (\text{I.27})$$

$$\eta_p^{n+1}(\vec{k}^*) = \frac{\eta_p^n(\vec{k}^*) - \Delta t^* \left(\mathbf{TF} \left(f_{\eta_p^n} \right) \right) + \sqrt{\Delta t^*} \cdot \xi_p^*(\vec{k}^*)}{1 + \beta k^{*2} \Delta t^*} \quad p = 1, 2, 3 \quad (\text{I.28})$$

Avec :

$$\begin{aligned}\vec{r}^* &= \frac{\vec{r}}{l}, \quad \vec{k}^* = \vec{k} * l, \quad t^* = L|\Delta f|t, \quad f^* = \frac{f}{|\Delta f|}, \quad M^* = \frac{M}{Ll^2}, \\ \Delta_{r^*} &= l^2 \Delta_{\vec{r}},\end{aligned}$$

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{|\Delta f|l^2}, \quad \beta^* = \frac{\beta}{|\Delta f|l^2},$$

$$V_{el}^* \left(\frac{\vec{k}^*}{k^*} \right) = B \left(\frac{\vec{k}}{k} \right) \frac{c_{11}}{(c_{11} + 2c_{12})^2 \epsilon_0^2}, \quad \mu = \frac{(c_{11} + 2c_{12})^2 \epsilon_0^2}{|\Delta f|c_{11}},$$

$$\xi_i^*(\vec{r}^*, t^*) = \frac{\xi_i(\vec{r}, t)}{\sqrt{L|\Delta f|}} \quad \xi_p^*(\vec{r}^*, t^*) = \frac{\xi_p(\vec{r}, t)}{\sqrt{L|\Delta f|}}$$

Algorithme de résolution des équations de champ de phase

Dans l'algorithme présenté ci-dessous, les transformées de Fourier directes seront notées TF et les transformées de Fourier inverses TF^{-1} . Dans notre programme celles-ci sont calculées à partir d'un algorithme de transformation de Fourier rapide (FFT). Leurs expressions correspondantes sont les suivantes :

$$TF(f) = \int_{V_r} f(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (I.29)$$

$$TF^{-1}(g) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{V_k} g(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{k} \quad (I.30)$$

où f et g sont des fonctions quelconques, et V_r et V_k sont les supports des fonctions f et g dans l'espace direct et inverse respectivement.

ALGORITHME

1. calcul de la transformée de Fourier directe de la concentration C_i^n et des paramètres d'ordre η_p au pas de temps n en tout point de l'espace : $TF(C_i^n(\vec{k}^*)) = C_i^n(\vec{k}^*)$, $TF(\eta_p^n(\vec{k}^*)) = \eta_p^n(\vec{k}^*)$
2. calcul des dérivées partielles $\frac{\partial f^*}{\partial C_i^n}$ et $\frac{\partial f^*}{\partial \eta_p^n}$ de la fonctionnelle d'énergie libre dans l'espace direct ;
3. calcul des transformées de Fourier $TF1_i$ et $TF1_p$ des dérivées partielles : $TF1_i^n(\vec{k}^*) = TF(\frac{\partial f^*}{\partial C_i^n})$, $TF1_p^n(\vec{k}^*) = TF(\frac{\partial f^*}{\partial \eta_p^n})$
4. itération en temps, calcul des concentrations C_i^{n+1} et des paramètres d'ordre η_p^{n+1} au pas $n + 1$ par les formules (I.27) et (I.28) ;
5. calcul de la transformée de Fourier inverse de la concentration $C_i^{n+1}(\vec{k}^*)$: $C_i^{n+1}(\vec{r}^*) = TF^{-1}(C_i^{n+1}(\vec{k}^*))$ et des paramètres d'ordre : $\eta_p^{n+1}(\vec{r}^*) = TF^{-1}(\eta_p^{n+1}(\vec{k}^*))$
6. passage au pas de temps suivant $n + 1 \rightarrow n$, retour à l'étape 1.

FIN

Annexe II

Prise en compte d'une mobilité chimique variable dans un algorithme de champ de phase

Dans cette Annexe, nous détaillons la méthode numérique de résolution de l'équation de Cahn Hilliard pour la variation de la concentration d'une espèce soluté i en prenant en compte une mobilité chimique variable. Nous rappellerons alors l'équation de Cahn-Hilliard sous sa forme adimensionnelle et nous détaillerons l'algorithme utilisé pour résoudre cette équation dans le cas d'une mobilité chimique variable.

Équation de Cahn-Hilliard adimensionnée

Comme nous l'avons vu dans l'Annexe I, la forme de l'équation de Cahn-Hilliard pour une espèce soluté i est la suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t^*} = \vec{\nabla}_{\vec{r}^*} \cdot \left\{ M_i^*(\vec{r}^*) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}^*} \left(-\alpha^* \Delta_{\vec{r}^*} C_i + \frac{\partial f^*}{\partial C_i} + \int \mu V_{el}^* \left(\frac{\vec{k}^*}{k^*} \right) C_i e^{i\vec{k}^* \cdot \vec{r}^*} \frac{d^3 \vec{k}^*}{(2\pi)^3} \right) \right\} + \psi_i^* \quad (\text{II.1})$$

Les expressions des dérivées partielles $\frac{\partial f}{\partial C_i}$ sont détaillées en Annexe I. La principale différence entre le fait d'utiliser une mobilité variable au lieu d'une mobilité constante est que les deux termes en $\vec{\nabla}_{\vec{r}}$ entourant le terme de mobilité $M_i(\vec{r})$ ne peuvent plus se simplifier en un seul terme en laplacien $\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} = \Delta_{\vec{r}}$ comme nous l'avons fait en Annexe I. Il en résulte que chacune des composantes d'espace du gradient $\vec{\nabla}_{\vec{r}}$ doit être prise en compte avant le calcul des transformations de Fourier.

L'équation de Ginzburg-Landau est traitée de manière semi-implicite en temps comme présenté dans l'Annexe I.

Algorithme de résolution de l'équation de Cahn Hilliard

L'algorithme ci-dessous est un algorithme explicite en temps, dans l'espace de Fourier, pour la variation de la concentration C_i de l'espèce soluté i en fonction du temps et de l'espace, en trois dimensions. Les vecteurs \vec{r} et \vec{k} se décomposent alors en trois composantes :

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} \quad \vec{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}$$

ALGORITHME

1. calcul de la transformée de Fourier directe de la concentration C_i^n au pas de temps n en tout point de l'espace : $TF(C_i^n(\vec{k}^*)) = C_i^n(\vec{k}^*)$

2. calcul des dérivées partielles $\frac{\partial f^*}{\partial C_i^n}$ de la fonctionnelle d'énergie libre dans l'espace direct ;

3. calcul des transformées de fourier $TF1_i$ des dérivées partielles $\frac{\partial f^*}{\partial C_i^n}$:

$$TF1_i^n(\vec{k}^*) = TF\left(\frac{\partial f^*}{\partial C_i^n}\right)$$

4. calcul des trois composantes d'espaces de 1^{er} terme en gradient $\vec{\nabla}_{\vec{r}^*}$ dans l'espace de Fourier. Ce terme en gradient sera noté par un vecteur $\vec{F}1_i^n(\vec{k}^*)$:

$$\vec{F}1_i^n(\vec{k}^*) = \begin{pmatrix} k_x^* \\ k_y^* \\ k_z^* \end{pmatrix} \left[(k^{*2} \alpha^* C_i^n(\vec{k}^*) + \mu V_{el}^* \left(\frac{\vec{k}^*}{k^*}\right)) + TF1_i^n(\vec{k}^*) \right]$$

5. calcul de la transformée de Fourier vectorielle inverse $T\vec{F}2_i^{-1,n}(\vec{r}^*)$ du gradient vectoriel calculé en 2 : $T\vec{F}2_i^{-1,n}(\vec{r}^*) = T\vec{F}^{-1} \left\{ \vec{F}1_i^n(\vec{k}^*) \right\}$

6. calcul de la mobilité chimique variable $M_i^*(\vec{r}^*)$ en tout point de l'espace direct et multiplication de cette mobilité chimique avec le gradient vectoriel calculé en 3 :

$$\vec{F}2_i^n(\vec{r}^*) = M_i^*(\vec{r}^*) \times T\vec{F}2_i^{-1,n}(\vec{r}^*)$$

7. calcul de la transformée de Fourier vectorielle de $\vec{F}2_i^n(\vec{r}^*)$:

$$T\vec{F}3_{2i}^n(\vec{k}^*) = T\vec{F} \left\{ \vec{F}2_i^n(\vec{r}^*) \right\}.$$

8. itération en temps, calcul du dernier terme en gradient dans l'espace de Fourier par un produit scalaire :

$$C_i^{n+1}(\vec{k}^*) = C_i^n(\vec{k}^*) + \Delta t^* \cdot \begin{pmatrix} k_x^* \\ k_y^* \\ k_z^* \end{pmatrix} \cdot T\vec{F}3_i^n \vec{k}^* + \sqrt{\Delta t^*} \cdot \xi_i^*(k^*, t^*)$$

9. calcul de la transformée de Fourier inverse de la concentration $C_i^{n+1}(\vec{k}^*)$:

$$C_i^{n+1}(\vec{r}^*) = T\vec{F}^{-1}(C_i^{n+1}(\vec{k}^*))$$

10. passage au pas de temps suivant $n + 1 \rightarrow n$, retour à l'étape 1.

FIN

Le fait de résoudre l'équation de Cahn-Hilliard de manière explicite implique un choix du pas de temps Δt plus petit, pour la stabilité de l'algorithme, que pour la résolution de l'équation de Cahn-Hilliard de manière semi-implicite comme nous l'avons fait dans l'Annexe I. Pour nos simulations, dans le cas explicite en temps, le pas de temps Δt est dix fois plus petit que pour l'algorithme semi-implicite en temps.

ABSTRACT

Phase field modelisation of precipitation kinetic in Ni-Al, Al-Sc et Al-Zr-Sc alloys

In this work, the isothermal ageing in three intermetallic alloys were studied by phase field simulations. Firstly, we have shown that "inverse" Ni-Al alloys, in which precipitates are disordered and coexist with ordered matrix, reproduce the kinetic way of "direct" Ni-Al alloys. Secondly, a statistical investigation of Al-Sc alloys shows that the LSW theory doesn't reproduce particle size distribution function for the late stages of coarsening. Also, our simulations show that the competition between chemical and elastic driving forces and interface energy is the origin of "butterfly" shape growth of the isolated Al_3Sc precipitates. Finally, the phase field model was adapted to the ternary Al-Zr-Sc alloy to characterize the composition evolution of $\text{Al}_3(\text{Zr,Sc})$ precipitates during coarsening stage. Our simulations reproduce the core-shell structure of these precipitates and confirm experiments data.

Key words: Ni-Al, Al-Sc, Al-Zr-Sc, alloy, phase transition, microstructure, coarsening, numerical simulation, phase field, elasticity.

RÉSUMÉ

Modélisation par champ de phase de la cinétique de précipitation dans les alliages Ni-Al, Al-Sc et Al-Zr-Sc

Ce travail porte sur l'étude par simulation en champ de phase du vieillissement isotherme de trois alliages intermétalliques. Nous avons montré que les alliages Ni-Al "inverses", dans lesquels les précipités sont désordonnés et coexistent avec la matrice ordonnée, reproduisent le chemin cinétique des alliages Ni-Al "directs". Une étude statistique de l'alliage Al-Sc a montré que la théorie LSW ne reproduit pas la fonction de distribution de taille de particules sur les stades de coalescence avancés. Nos simulations montrent que la compétition entre les forces motrices chimique, élastique et l'énergie d'interface est à l'origine de la croissance en forme de "papillon" des précipités Al_3Sc isolés. Enfin, nous avons adapté le modèle de champ de phase pour l'alliage ternaire Al-Zr-Sc afin de caractériser l'évolution de la composition des précipités $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$ durant la coalescence. Nos simulations reproduisent la structure coeur-coquille de ces précipités observée expérimentalement.

Mots clés : Ni-Al "inverse", Al-Sc, Al-Zr-Sc, transition de phase, microstructure, coalescence, simulation numérique, champ de phase, élasticité.