

Objectifs :

- Analyse du chemin cinétique de l'évolution d'un alliage d'un état homogène vers son état d'équilibre thermodynamique par la précipitation
- Analyse des phénomènes à l'échelle locale, notamment aux interfaces des précipités
- Analyse de l'effet de la température sur les transformations de phase

Petite Classe 3

Oriane Senninger

Analyse de la précipitation dans les alliages

Cette PC a pour objectif d'étudier plus en profondeur le processus de précipitation dans les alliages vu en amphi. Comme support de cette analyse, on se place dans le contexte de la précipitation dans les alliages base nickel, utilisés dans l'industrie aéronautique. En effet, la recherche de meilleurs rendements des moteurs utilisés dans l'aviation (notamment pour limiter la consommation de kérosène) a conduit à l'élévation de leur température de fonctionnement donc à la recherche de matériaux conservant de bonnes propriétés mécaniques dans cet environnement. Les alliages base nickel font partie de ces matériaux. De nombreux alliages base nickel ont comme soluté principal l'aluminium. Les bonnes propriétés mécaniques de résistance à la déformation à chaud de ces alliages sont dues à la dispersion de précipités d'une phase ordonnée γ' de type Ni_3Al cohérente avec une phase matricielle γ .



Figure 1: Aube de turbine en superalliage base nickel [<https://makezine.com/2012/01/16/single-crystal-superalloys/>]

Pour analyser le processus de précipitation dans cet alliage industriel, Booth-Morrison et al. [1] ont analysé l'évolution structurale de l'alliage simplifié ternaire Ni-6.5Al-9.5Cr at%, vieilli depuis un état homogène à la température constante 600°C durant 4096 heures. En effet, à cette température et à cette composition, l'alliage se décompose en une phase γ de composition Ni-5.3Al-9.7Cr at% et une phase γ' de composition Ni-15.2Al-8.12Cr at%. Ils ont ainsi réalisé des observations par sonde atomique tomographique (SAT) (procédé instrumental expliqué en annexe) de cet alliage après des traitements interrompus à différents temps (voir Figure 2) et en ont déduit les courbes expérimentales présentées sur la Figure 3. Dans cette figure, ϕ est la fraction volumique de précipités, N_V est la densité volumique de précipités et $\langle R \rangle$ est le rayon moyen de précipités, calculé à partir du nombre d'atomes par précipité et en assimilant chaque précipité à une sphère.

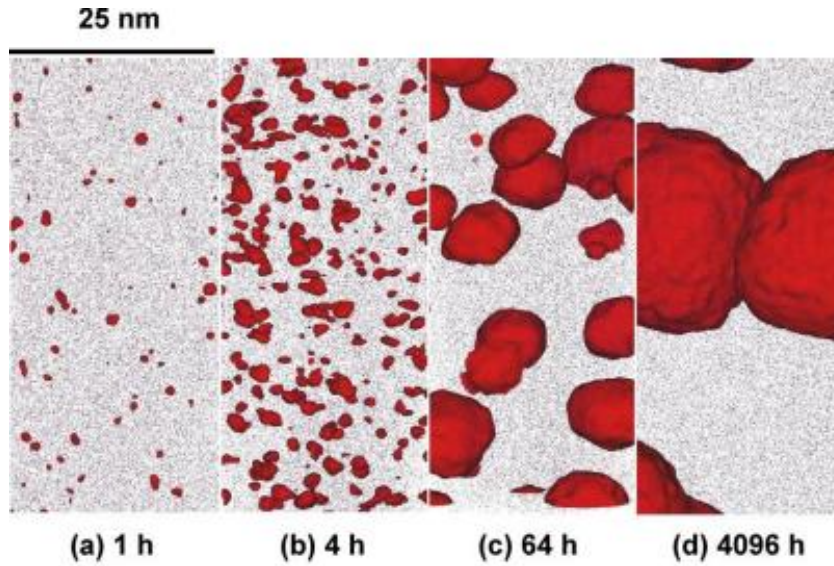


Figure 2: Microstructures générées à différents temps dans l'alliage Ni-6.5Al-9.5Cr at% et observées par sonde atomique tomographique [1]. L'échelle est la même pour toutes les images. Les précipités sont délimités par une surface rouge d'isoconcentration en Al déterminée par une méthode de point d'inflexion du champ de concentration.

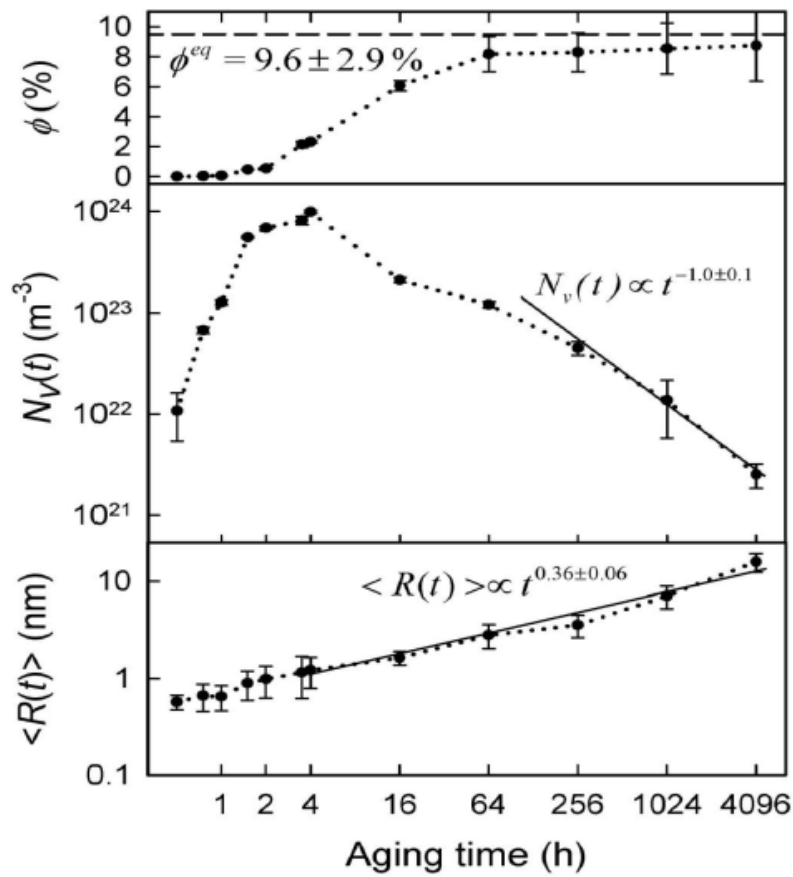


Figure 3: Fraction volumique de phase γ' , ϕ , densité volumique de précipités N_v et rayon moyen des précipités $\langle R \rangle$ mesurés à partir des observations de SAT pour différents temps de maintien à 600°C [1].

Exercice 1 : questions préliminaires sur les microstructures et les courbes

- a) Qu'observez-vous entre 1h et 4h sur la figure 2 ? Comment évolue la densité de précipités dans cette étape (voir figure 3) ; en particulier entre 1h et 2h ? En considérant également la courbe d'évolution de la grandeur ϕ entre 1h et 2h, déterminez quelle pourrait être la microstructure observée à 2h de vieillissement. On essaiera de déterminer le nombre de précipités observés pour ce temps de vieillissement.

Sur la microstructure observée à 1 heure, on observe une faible densité de précipités. Ces précipités apparaissent petits et loin les uns des autres. Sur la microstructure à 4 heures, la densité de grain est beaucoup plus grande et les précipités apparaissent plus gros.

Ces observations sont en cohérence avec la courbe de N_V de la Figure 3 où on observe que la densité de précipité passe de $10^{23} m^{-3}$ à 1h à $10^{24} m^{-3}$ à 4h. Cette courbe montre que la densité de précipité augmente particulièrement entre 1h et 2h puis augmente peu entre 2h et 4h.

La courbe de la fraction volumique de précipités reste proche de zéro entre 1h et 2h. Ainsi, à 2h de vieillissement, la densité de précipité doit être sensiblement la même qu'à 4 heures mais les précipités doivent avoir une taille comparable à celle observée sur la microstructure à 1h.

- b) D'après vos réponses précédentes, quel est le nom scientifique du phénomène observé entre 1h et 2h ? Par quel processus se forment les précipités dans la matrice ? En observant l'évolution de la grandeur ϕ entre 1h et 2h, déduisez l'évolution de la concentration dans la phase matricielle dans cette étape.

Le phénomène observé entre 1h et 2h est la germination. Ces précipités se forment par réarrangement atomique à l'échelle locale. Comme on l'a vu précédemment, la fraction volumique de précipités est proche de zéro entre 1h et 2h. Ainsi, la phase matricielle reste fortement concentrée en soluté dans cette étape.

- c) Qu'observez-vous entre 64h et 4096h sur la figure 2 ? Comment évolue la densité de précipités dans cette étape ? Comment évolue le rayon moyen ? Quelle est l'évolution de la grandeur ϕ dans cette étape ? Quel est le nom scientifique de ce phénomène ? Qu'en déduisez-vous sur l'évolution de la concentration en solutés dans la phase matricielle dans cette étape ?

A 64h on observe une grosse douzaine de précipités avec un rayon d'environ 9 nm de diamètre. A 4096h on n'observe plus que deux précipités avec un diamètre d'environ 23 nm. Ainsi la densité de précipité a chuté et la taille moyenne des précipités a augmenté. C'est également ce qu'on observe sur les courbes de la figure 3. On observe aussi sur la figure 3 que la fraction volumique de précipités est proche de l'asymptote correspondant à la fraction volumique d'équilibre dans cette étape. Le phénomène observé correspond à la coalescence. Dans cette étape, les deux phases γ et γ' sont à l'équilibre thermodynamique. La concentration dans la matrice proche de la concentration d'équilibre thermodynamique dans cette étape.

- d) Quelle est la principale différence géométrique entre la microstructure observée à 64h et celle observée à 4096h ? En utilisant cette observation et ses conséquences sur l'évolution de l'énergie du système, justifiez l'état final de la transformation.

Etant donné que la fraction volumique de précipités est constante entre 64h et 4096h, le volume contenu dans les précipités est le même aux deux temps. En revanche, la surface totale de l'interface γ/γ' est plus grande à 64h qu'à 4096h. Ainsi, l'énergie due à cette interface a diminué entre 64h qu'à 4096h. Cette évolution est cohérente avec les lois de la thermodynamique visant à diminuer l'enthalpie libre des microstructures.

- e) Entre l'étape considérée à la question a) et celle considérée à la question c), comment évolue la fraction volumique de précipités ? Déduisez-en l'évolution de la concentration dans la matrice dans cette étape, en supposant que la concentration en précipités est continûment égale à celle donnée précédemment. Par quel mécanisme physique les concentrations des phases évoluent-elles vers les valeurs d'équilibre ?

Entre l'étape de germination et l'étape de coalescence, la fraction volumique de précipités augmente. Ainsi, la concentration dans la matrice passe de la concentration nominale : Ni-6.5Al-9.5Cr at% à la concentration d'équilibre à 600°C : Ni-5.3Al-9.7Cr at%. Les atomes de l'alliage se réarrangent dans la matrice par diffusion atomique.

- f) Comment s'appelle le phénomène observé entre 2h et 4h sur la Figure 2 ?

Entre 2h et 4h, la densité de précipités est pratiquement constante mais la fraction volumique de précipités augmente par l'augmentation de la taille des précipités. Ainsi, les précipités déjà existant à 2h croissent en taille entre 2h et 4h. C'est l'étape de croissance. Il est à noter que les processus de germination et croissance et les processus de croissance et coalescence peuvent coexister, comme observé ici.

Exercice 2 : analyse de la croissance d'un précipité isolé

On analyse ici la partie « croissance » de la précipitation. Dans ce deuxième exercice on s'intéresse à la croissance d'un précipité sphérique isolé P dans une matrice infinie M sursaturée en atomes de soluté. A des fins de simplification, l'alliage considéré est un alliage binaire Ni-Al de composition nominale $X_0 = 15 \text{ at\% Al}$ placé à température constante. Comme pour l'alliage ternaire précédent, dans une large gamme de températures, la solution solide sursaturée se décompose en une phase γ et une phase γ' . A 600°C, la phase γ a une composition d'équilibre de Ni-11.15at Al et la phase γ' -Ni₃Al a une composition d'équilibre Ni-24.25at Al. On supposera que le précipité a une composition homogène et constante dans le temps et que les densités des deux phases sont les mêmes.

Nomenclature :

On notera $R(t)$ le rayon du précipité au temps t . L'échelle de temps analysée est telle que $R(t)$ est très grand par rapport au rayon critique de germination. Ainsi, on utilisera l'approximation $R(0) \approx 0$. On note X^M (respectivement X^P) la concentration en aluminium dans la matrice (respectivement dans le précipité). De même on note $X^{M/P}$ la concentration en aluminium dans la matrice à l'interface

matrice/précipité et $X^{P/M}$ la concentration en aluminium dans le précipité à l'interface. On négligera les effets de courbure sur la composition. On note v la vitesse de déplacement de l'interface matrice/précipité et D le coefficient de diffusion de l'aluminium dans la matrice.

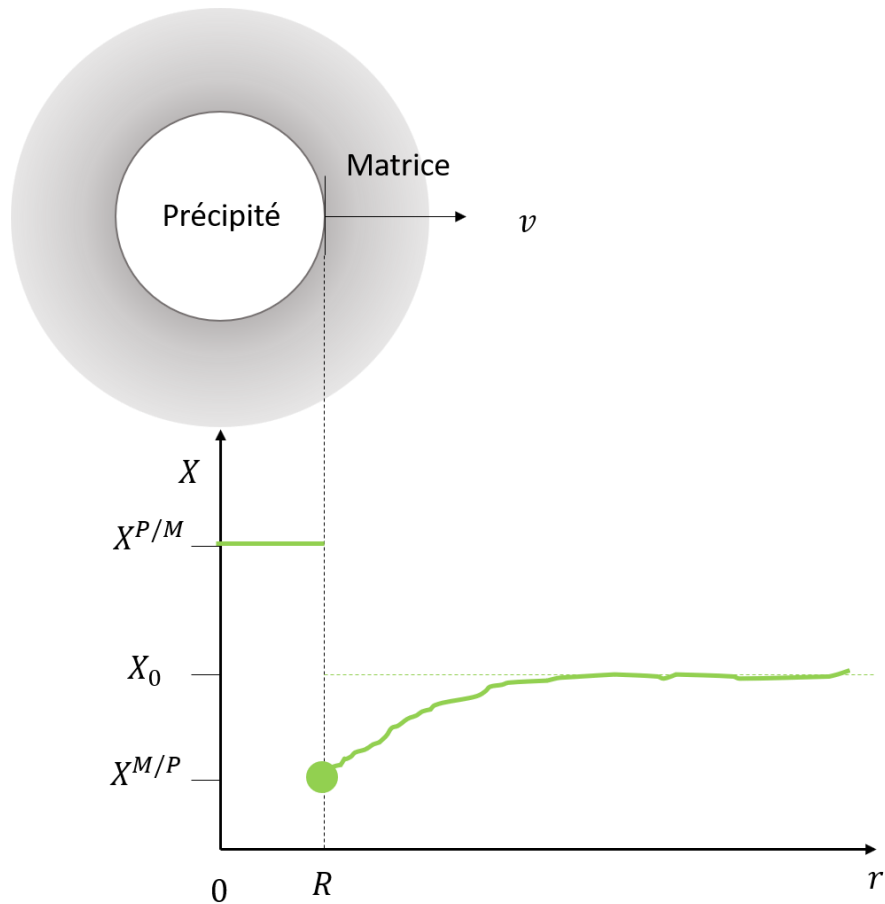


Figure 4 : Schéma d'un précipité sphérique de rayon R en croissance à vitesse v

L'évolution de la concentration de soluté au cours du temps est régie par les équations de conservation (1) et (2), exprimées en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial X^M}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial X^M}{\partial r} \right) \text{ (dans la matrice)} \quad (1)$$

$$v[X^{M/P} - X^{P/M}] = -D \frac{\partial X^M}{\partial r} \text{ (à l'interface matrice/précipité)} \quad (2)$$

L'équation (1) est l'équation de conservation dans la matrice pour le soluté et l'équation (2) est le bilan de conservation d'espèces à l'interface.

- a) Quelle est la loi physique qui régit la composition chimique des phases à l'interface ? En déduire la forme (approximative) du champ de concentration en aluminium dans la matrice (à dessiner sur la figure 4)

Les concentrations interfaciales sont régies par l'équilibre thermodynamique entre les phases. Ainsi la concentration $X^{P/M}$ est la concentration d'équilibre de la phase γ' à 600°C (24.25at) et la concentration dans la matrice à l'interface $X^{M/P}$ est la concentration d'équilibre de la phase γ à 600°C (11.15at). Ainsi la concentration dans la matrice passe de 15%at loin de l'interface à 11.15%at à l'interface. On trace la forme approximative de X^M sur la figure 4.

- b) En utilisant l'équation (1), déterminez l'expression de la concentration en fonction de r . On utilisera l'approximation de Laplace qui consiste à négliger la dérivée temporelle de X^M dans l'équation (1). En utilisant l'équation (2), déterminez l'expression de R et de v en fonction du temps.

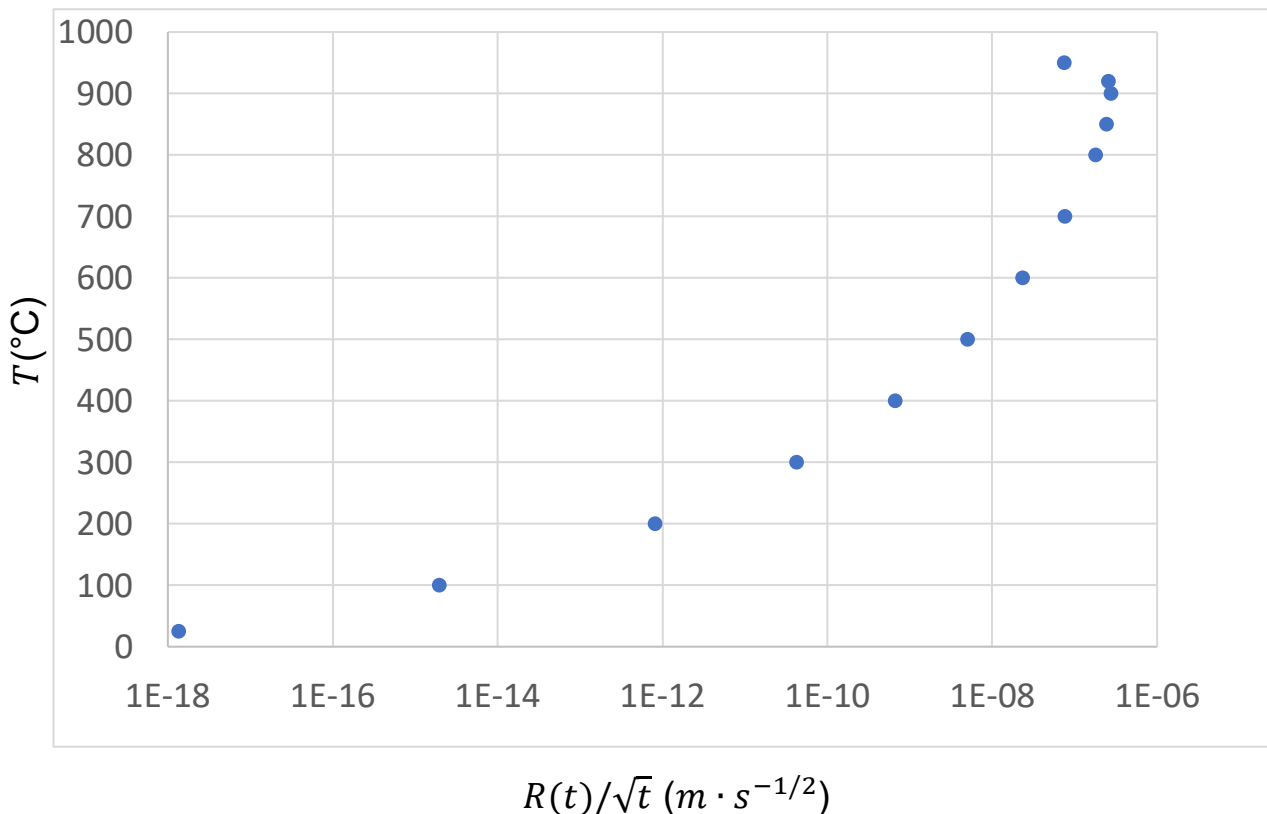
L'approximation de Laplace donne que l'équation (1) devient $D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial X^M}{\partial r} \right) = 0$ et donc dans la matrice : $r^2 \frac{\partial X^M}{\partial r} = A$ où A est une constante. Ainsi $\frac{\partial X^M}{\partial r} = \frac{A}{r^2}$ et donc $X^M = B - \frac{A}{r}$. Quand $r \rightarrow \infty$ $X^M \rightarrow X_0$. Quand $r = R(t)$, $X^M = X^{M/P}$. Ainsi $X^M = X_0 - \frac{R(t)(X_0 - X^{M/P})}{r}$. Cette solution donne qu'à l'interface matrice/précipité, $\frac{\partial X^M}{\partial r} = \frac{(X_0 - X^{M/P})}{R(t)}$. Ainsi l'équation (2) devient : $\frac{dR}{dt} [X^{M/P} - X^{P/M}] = -D \frac{(X_0 - X^{M/P})}{R(t)}$. On note $\Omega = \frac{X_0 - X^{M/P}}{X^{P/M} - X^{M/P}}$. Ainsi on obtient $R dR = D \Omega dt$ donc $\frac{1}{2} R^2(t) = D \Omega t$ donc $R(t) = \sqrt{2D\Omega t}$. Donc $v(t) = \sqrt{\frac{D\Omega}{2t}}$

- c) Dans cette question, on applique l'analyse de la croissance à l'alliage Ni-Al décrit ci-dessus. Le coefficient de diffusion chimique suit une loi d'Arrhenius avec $D_0 = 5.38 \times 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$ et $Q = 1.8 \times 10^5 J \cdot mol^{-1}$. Le tableau 1 donne les concentrations d'équilibre des phases à différentes températures. En utilisant les questions précédentes complétez le tableau 1 et tracez la courbe de la température en fonction de la grandeur $R(t)/\sqrt{t}$. Commentez le graphe. Quel est l'effet de la température sur le coefficient de diffusion ? Quel est l'effet de la température sur la sursaturation ? Quelles sont les conséquences de ces effets sur la vitesse de croissance du précipité ?

T (°C)	D (m ² · s ⁻¹)	X ^{P/M}	X ^{M/P}	Ω	R(t)/√t
25	1.57 × 10 ⁻³⁶	25	1.4	0.5762	1.35 × 10 ⁻¹⁸
100	3.42 × 10 ⁻³⁰	25	2.89	0.5477	1.99 × 10 ⁻¹⁵
200	7.24 × 10 ⁻²⁵	24.98	6.71	0.4537	8.11 × 10 ⁻¹³
300	2.12 × 10 ⁻²¹	24.93	8.05	0.4117	4.18 × 10 ⁻¹¹
400	5.80 × 10 ⁻¹⁹	24.81	9.12	0.3748	6.59 × 10 ⁻¹⁰
500	3.72 × 10 ⁻¹⁷	24.59	10.14	0.3363	5.00 × 10 ⁻⁹
600	9.18 × 10 ⁻¹⁶	24.25	11.15	0.2865	2.29 × 10 ⁻⁸
700	1.17 × 10 ⁻¹⁴	23.83	12.18	0.2421	7.53 × 10 ⁻⁸
800	9.32 × 10 ⁻¹⁴	23.41	13.25	0.1722	1.79 × 10 ⁻⁷
850	2.29 × 10 ⁻¹³	23.23	13.81	0.1263	2.41 × 10 ⁻⁷
900	5.21 × 10 ⁻¹³	23.08	14.38	0.0713	2.73 × 10 ⁻⁷
950	1.11 × 10 ⁻¹²	22.97	14.98	0.026	2.40 × 10 ⁻⁷
1000	2.22 × 10 ⁻¹²	21.96	15	0	0

Tableau 1

La figure de la température en fonction de $R(t)/\sqrt{t}$ est présentée ci-dessous. On remarque que $R(t)/\sqrt{t}$ augmente avec la température jusqu'à environ 900°C puis diminue rapidement quand la température augmente, jusqu'au seuil de température où $\Omega = 0$ pour lequel on n'a plus de décomposition. Cela est cohérent avec le fait que l'augmentation de la température tend à augmenter le coefficient de diffusion et à diminuer la sursaturation. L'effet de la diffusion est prédominant pour les températures inférieures à 900°C et l'effet de al sursaturation est prédominant pour les températures supérieures à ce seuil.



- d) En supposant que la germination est instantanée et en considérant uniquement le phénomène de croissance, quel serait le rayon moyen d'un précipité de 4096h à 200°C ?

D'après les questions précédentes : $R(t) = \sqrt{2D\Omega t}$. De plus on a calculé qu'à 25°C, $\frac{R(t)}{\sqrt{t}} = 8.11 \times 10^{-13} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1/2}$. Ainsi à 4096h, $R(t) = 8.11 \times 10^{-13} \times \sqrt{4096 * 60 * 60} = 3.11 \text{ nm}$. On comprend ainsi que pour les températures inférieures à 200°C le processus de précipitation est très lent.

Bibliographie

[1] Booth-Morrison, C., Zhou, Y., Noebe, R. D., & Seidman, D. N. (2010). On the nanometer scale phase separation of a low-supersaturation Ni–Al–Cr alloy. *Philosophical Magazine*, 90(1-4), 219-235.

Annexe PC 3 : description de la mesure par sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) est un instrument de mesure de configuration atomique en trois dimensions dans des échantillons, en particulier d'alliages métalliques.

Cet instrument a été inventé par Müller, Panitz et McClean en 1969.

La mesure par SAT consiste à déterminer la position des atomes ainsi que leur nature chimique dans un échantillon de petite taille (typiquement de $(10 \times 10 \times 100) \text{ nm}^3$ à $(100 \times 100 \times 1000) \text{ nm}^3$). Pour ce faire, les échantillons sont taillés en forme de pointe dont le rayon de courbure est de l'ordre de 20-50 nm (voir figure 1). L'échantillon est ensuite mis sous haute tension face à un détecteur plan dans une chambre sous vide. Cette forme de pointe permet de générer un champ électrique intense entre la pointe et le détecteur par effet paratonnerre lorsque l'on applique d'un champ électrique pulsé au niveau de la pointe. Ce champ électrique pulsé arrache et projette ainsi les atomes de la pointe un par un sur le détecteur qui enregistre la position de l'impact et le temps de vol. Un spectromètre de masse détermine la nature chimique des atomes arrachés à partir de ce temps de vol. Un algorithme utilisant la projection stéréographique inverse permet ensuite de reconstituer la microstructure 3D de l'échantillon à partir des mesures sur le détecteur plan.

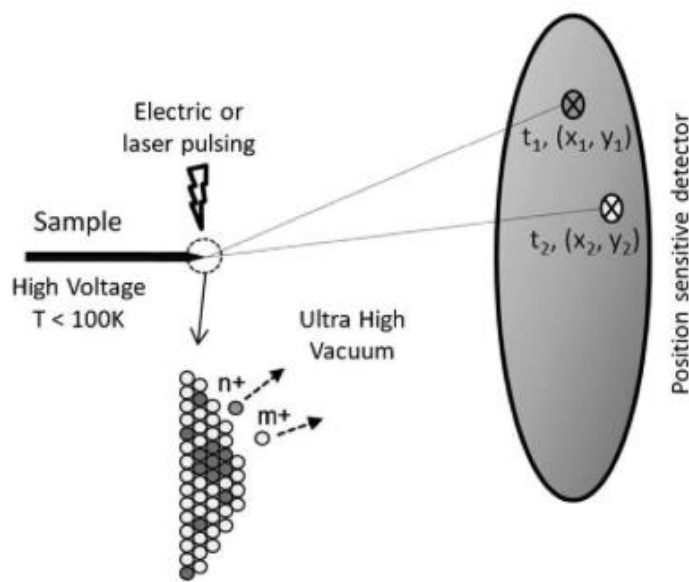


Figure 5: Schéma re présentant le principe de la mesure par SAT [Lefebvre, W., Vurpillot, F., & Sauvage, X. (Eds.). (2016). Atom Probe Tomography: Put Theory into Practice. Academic Press.]

La fabrication des échantillons sous forme de pointe se fait par l'utilisation de sonde ionique focalisée (FIB).

Il est à noter que la mesure par SAT est une mesure destructive. Ainsi, pour observer l'évolution d'une microstructure au cours d'une transformation de phase, plusieurs échantillons doivent être préparés dans les mêmes conditions et suivre la même évolution thermique. L'évolution de la microstructure peut alors être analysée en prélevant des échantillons à différents temps au cours de la transformation.