

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE



FACULTÉ DE PHYSIQUE

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat d'état

En: Physique

Spécialité : Physique Théorique

Par : AMIROUCHE Lynda

Thème :

**Approche multi-échelles de la formation des
microstructures dans les alliages métalliques**

Soutenue publiquement le 18/12/2007, devant le Jury composé de

Mme F. CHAFA	Professeur (USTHB)	Président
Mr S. ERKOC	Professeur (METU, ANKARA/TURQUIE)	Directeur de thèse
Mr H. AOURAG	Professeur (Univ. TLEMCEN)	Examineur
Mr M. KECHOUANE	Professeur (USTHB)	Examineur
Mr R. ANNOU	Maître de Conférences (USTHB)	Examineur
Mr N. GABOUZE	Directeur de Recherche (U.D.T.S)	Examineur
Mr M. PLAPP	Chargé de Recherche, CNRS/PARIS.	Invité

Remerciements

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Physique théorique de la Faculté de Physique de
L'U.S.T.H.B.*

A Madame F. CHAFA

Professeur à l'U.S.T.H.B.

*Qui m'a fait l'honneur de présider le jury d'évaluation de cette thèse.
Qu'elle trouve ici l'assurance de mon plus profond respect.*

A MESSIEURS

H. AOURAG

Professeur à l'Université de TLEMCEM.

M. KECHOUANE

Professeur à l'U.S.T.H.B.

R. ANNOU

Maître de conférences à l'U.S.T.H.B.

N. GABOUZE

Directeur de Recherche à l'U.D.T.S.

M. PLAPP

Chargé de recherche au CNRS/Paris

*Qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury de thèse.
Je tiens à leur témoigner ici, de ma profonde reconnaissance et ma grande déférence pour l'intérêt qu'ils ont
porté à ce travail.*

A Monsieur S. ERKOC

Professeur (METU, ANKARA/TURQUIE)

*Qu'il reçoive ici, mes remerciements les plus vifs ainsi que ma profonde gratitude.
Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance d'avoir dirigé ce travail.*

A Messieurs

N. Beldjoudi

Maître de conférences à l'U.S.T.H.B.

M. DRIR

Professeur à l'U.S.T.H.B.

Qu'ils trouvent ici, ma profonde gratitude pour leur soutien.

A Monsieur M. FELLAH

Professeur à l'U.S.T.H.B.

Je le remercie de m'avoir accueillie dans son laboratoire et constamment encouragée.

A Mademoiselle N. ALLAL

Professeur à l'U.S.T.H.B.

Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude de n'avoir cessé de m'encourager à persévérer dans mon travail.

A tous mes amis et collègues du laboratoire de Physique Théorique de la
Faculté de Physique de l'U.S.T.H.B. et du laboratoire de Physique de la
Matière Condensée, PMC, de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau (Paris)
Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance

A Mes Chers Parents

A tous les membres de ma famille

Merci de m'avoir constamment soutenue

A tous mes amis

Un grand Merci !

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
Chapitre II	
Généralités	
I. Formation des microstructures, modélisation et simulation : De la nucléation... à la croissance.....	6
I. 1. Motivations.....	6
I. 2. Echelles impliquées dans la formation des microstructures.....	7
I. 3. Amorçage et évolution de la formation d'une microstructure.	
I. 3. a. Etape de la nucléation.....	9
I. 3. b. Etape de la croissance.....	9
I. 4. Formation des grains.....	10
I. 4. a. Energie d'un joint de grain. Energie d'une interface.....	10
I. 4. b. Structure biphasée. Structure lamellaire.....	10
I. 5. Formation de défauts cristallins. Les défauts ponctuels.....	11
I. 5. a. Aspects thermodynamiques.....	12
I. 5. b. Les lacunes.	13
II. Nanomatériaux, nanoparticules. Clusters	
Introduction et motivations.....	14
II. 1. Les Clusters.....	14
II. 1. a. Les clusters atomiques.....	15
II. 2. Types de clusters.....	16
II. 2. a. Les clusters de type Van der Waals.....	16
II. 2. b. Les clusters métalliques, ioniques ou covalents.....	16
II. 3. Effets de taille sur les propriétés des clusters.	
Systèmes volumiques macroscopiques correspondants.....	17
II. 3. a. Nombres magiques.....	17
II. 3. b. Aspects énergétiques.....	18
II. 3. c. Implication de la surface du cluster.....	18
II. 3. d. L'approximation du cluster sphérique.....	18
II. 3. e. Régimes de tailles de clusters.....	20
II. 3. f. Effets de taille sur le point de fusion du cluster.....	20
II. 3. g. Effets de taille sur la structure du cluster.....	21

II. 3. h. Lois d'échelles.....	22
II. 4. Modèles de clusters métalliques.....	22
II. 4. a. Le modèle de la goutte liquide.....	22
II. 4. b. Le modèle du Jellium.....	23
III. Théorie des transitions de phases. Introduction.....	24
III. 1. Aspects thermodynamiques.....	24
III. 1. a. L'énergie libre.....	24
III. 1.b. Le potentiel chimique.....	24
III. 2. Dynamique des transitions de phases.....	24
III. 3. Cinétique des transitions de phases.....	25
III. 4. Ordre d'une transition de phases.....	25
III. 5. Approche phénoménologique des transitions de phases.....	26
III. 5. a. Brisure de symétrie et paramètre d'ordre.....	26
III. 5. b. Equations d'évolution des paramètres d'ordre.....	27

Chapitre III

Théorie de la précipitation discontinue

I. Introduction	29
I. 1. Réactions discontinues.....	30
I. 2. Morphologies résultant de la réaction de précipitation discontinue.....	30
I. 3. Cinétique de la réaction de précipitation discontinue.....	30
II. Thermodynamique de la réaction de précipitation discontinue.....	31
II. 1. La construction de double tangente.....	32
III. Modèles théoriques pour la réaction de précipitation discontinue.....	32
III. 1. Modèle de Zener.....	33
III. 2. Modèle de Turnbull.....	33
III. 3. Modèle de Cahn.....	34
III. 4. Modèle de Shapiro et Kirkaldy.....	35
III. 5. Modèle de Brener. Modèle Sharp interface.....	36

Chapitre 4

Modèles utilisés

Introduction.....	40
I. Méthodes de simulation à l'échelle atomistique.....	40
II. Fonction Energie Potentielle (FEP) et modèles de potentiels empiriques.....	41
III. Modèle du champ de phase.....	43

Chapitre 5

Méthodologies. Procédures expérimentales et numériques

I. Techniques expérimentales.....	47
I. 1. Elaboration des alliages.....	47
I. 2. Examens métallographiques.....	47
I. 3. Polissage mécanique.....	47
I. 4. Polissage chimique.....	48
I. 5. Attaque chimique.....	48
I. 6. Essais mécaniques.....	48
II. Procédures numériques.....	49
II. 1. Techniques de simulation.....	49
II. A. Techniques de dynamique moléculaire.....	49
II. A. 1. Procédure de paramétrisation	50
II. A. 1. a. Pour les systèmes monoatomiques.....	50
II. A. 1. b. Pour les systèmes mixtes.....	50
II. A. 2. Etude des propriétés des clusters.....	51
II. A. 3. Etude des propriétés de surface et de volume.....	51
II. A. 4. Conditions aux limites.....	51
II. A. 5. Conditions initiales et configurations initiales.....	52
II. A. 6. Equilibre thermique.....	53
II. B. Technique du champ de phase.....	53
II. B. 1. Boîte de simulations.....	53
II. B. 2. Conditions aux limites.....	54
II. B. 3. Cas limités par la diffusion en volume.....	55
II. B. 4. Cas limités par la diffusion en surface.....	55

II. B. 5. Dimensions de la boite de simulations.....	57
II. B. 6. Conditions initiales.....	58

Chapitre 6

Modélisation de la réaction de précipitation par la méthode du champ de phase

I. Introduction.....	60
-----------------------------	-----------

Chapitre 7

Résultats et discussions

I. Interactions atomistiques dans les systèmes Cd, Zn et CdZn. Simulations par la technique de dynamique moléculaire.....	64
I. 1. Clusters à 3 et 4 atomes.....	64
I. 2. Clusters à 7 et 8 atomes.....	67
I. 3. Clusters à 50 atomes.....	74
I. 4. Corrélations entre les énergies d'interaction et les points de fusion.....	80
I. 5. Clusters à 100 atomes.....	82
I. 6. Effet de la température.....	83
I. 6. a. Clusters à 50 atomes.....	84
I. 6. b. Variation des distances interatomiques.....	85
I. 6. c. Clusters à 100 atomes.....	86
I. 7. Propriétés de volume et de surface.....	88
I. 7. a. Tension superficielle. Energie de surface.....	91
I.7. b. Etude de l'adsorption du Zn et du Cd sur des surfaces pures de Zn et de Cd.....	92
I. 7. c. Adsorptions relaxée et non relaxée.....	92
I. 8. Simulation des défauts ponctuels et du phénomène de substitution.....	94
I. 8. a. Les défauts ponctuels. Les lacunes.....	94
I. 8. b. Etude de la substitution.....	96
Conclusion.....	97

II. Simulations de la réaction de précipitation discontinue. Modèle du champ de phase.....	98
Introduction.....	100
II. A. Croissance limitée par la diffusion en volume.....	101
II. A. 1. Cas correspondants à $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$.....	101
II. A. 1. a. Influence de l'espacement lamellaire sur la cinétique de croissance.....	101
II. A. 1. b. Influence de la sursaturation sur la cinétique de croissance.....	102
II. A. 1. c. Evolution de la morphologie du précipité. Séquence du tip splitting.....	104
II. A. 1. c. 1. Effet de l'espacement.....	104
II. A. 1. c. 2. Effet de la sursaturation.....	111
II. B. Cas intermédiaires. Effets d'une décroissance de la diffusivité volumique.....	127
Introduction.....	127
II.B. 1. Effets sur la vitesse de croissance.....	127
II. B. 2. Effets sur la morphologie du précipité.....	130
II. B. 2. a. Analogie avec les morphologies/microstructures résultant de la solidification.....	136
II. B. 2.b. Contribution de la diffusion en surface.....	147
II. C. Croissance limitée par la diffusion en surface.....	157
II. C. 1. Caractéristiques de la croissance relative à $p = 2$.....	158
II. C. 1. a. Influence de la sursaturation.....	158
II. C. 1. b. Stabilité de la croissance stationnaire.....	162
II. C. 2. Caractéristiques de la croissance relative à $p = 3$.....	164
II. C. 3. Caractéristiques de la croissance relative à $p = 4$.....	167
II. C. 4. Caractéristiques de la croissance relative à $p = 6$.....	171
II. C. 4. a. Caractéristiques microstructurales.....	171
II. C. 4. b. Influence de l'espacement lamellaire sur la cinétique de croissance.....	173
II. C. 4. c. Influence de la sursaturation sur la cinétique de croissance.....	174
II. C. 4. d. Importance de la diffusivité interlamellaire.....	175
Conclusion.....	177
III. C. Caractéristiques à l'échelle macroscopique.....	178
III. C. 1. Caractéristiques microstructurales.....	178
III. C. 2. Caractéristiques mécaniques.....	178
Conclusion.....	180

Conclusion Générale.....	181
Références.....	182

INTRODUCTION

Il est bien établi que les propriétés macroscopiques des matériaux allant à l'industrie sont étroitement liées à la formation des microstructures. Ces dernières affectent plus particulièrement et très notablement les propriétés mécaniques qui sont conditionnées par la taille des grains constituant un facteur très important dans les structures polycristallines. La formation des microstructures, bien que celles-ci soient présentes à une échelle mésoscopique, s'amorce toujours à une échelle microscopique ou atomistique.

Ainsi, cette structuration, de l'étape de la nucléation consistant en l'agrégation de quelques atomes au sein de la phase mère à celle de la croissance de ces germes, implique une large variété de phénomènes, complexes et parfois non linéaires, se déroulant le plus souvent sur un vaste spectre d'échelles de longueurs et de temps. En particulier, la croissance cristalline de par sa nature fondamentalement multiéchelles, ne peut être décrite rigoureusement et complètement par une physique négligeant l'un ou l'autre des phénomènes, par faute de l'intervention de celui-ci à une échelle différente. Une approche multi-échelles s'avère inévitablement nécessaire pour modéliser et retracer le plus fidèlement possible la conception d'une microstructure et comprendre les mécanismes qui la gèrent.

L'étape de la nucléation est donc capitale pour la formation des microstructures, laquelle est déterminante pour les propriétés macroscopiques à l'échelle du lingot ou encore de la pièce industrielle finale. En effet, sachant que la formation d'un noyau s'accompagne *ipso facto* de la création d'une surface entre ce dernier et la phase mère, nucléation et croissance ne peuvent se succéder que sur la base hypothétique de la stabilité de celle-ci. De plus, après que le seuil du rayon critique soit franchi par le germe, il n'est plus question de sa surface mais d'un front de croissance dont la stabilité sera déterminante de l'échelle de la microstructure à l'échelle macroscopique.

De ce fait, les méthodes d'élaboration et de croissance de matériaux à partir de phases liquides sont parmi les plus circonspectes dans la pratique de l'ingénieur. Dans ce cadre, nous avons procédé à une investigation expérimentale portant sur les facteurs susceptibles de provoquer une déstabilisation du front de solidification, dans l'alliage eutectique binaire Cd-Zn et de modifier ainsi sa microstructure. La stabilité d'un front de solidification est régie, à priori, par le rapport de la vitesse de croissance et le gradient thermique. D'autre part, il a été

montré, expérimentalement, que cette interface peut connaître des instabilités morphologiques, suite à l'adjonction d'éléments d'impureté à l'alliage binaire.

Il est maintenant reconnu que les éléments d'impureté, peuvent avoir au moins deux effets séparés sur la microstructure des alliages eutectiques lamellaires : Le premier étant le développement de la structure en colonies à l'intérieur des grains eutectiques et le second consiste en la transformation de la microstructure lamellaire en une microstructure fibreuse.

Les alliages eutectiques, appelés matériaux composites in-situ ou naturels, sont largement utilisés en industrie pour leurs propriétés remarquables en tant que matériaux destinés à la fonderie. Grâce à leur bas point de fusion, minimisant ainsi l'énergie requise pour leur fabrication, ces alliages présentent une excellente coulabilité sachant que la différence entre la température de coulée et celle de fusion de l'alliage est maximale à la composition eutectique.

Parmi ces matériaux, nous pouvons citer les alliages Fe-C qui sont des fontes à graphite lamellaire ainsi que les alliages Al-Si qui constituent la base de la majorité des matériaux de fonderie. Souvent de petites quantités d'éléments d'alliages sont délibérément rajoutées aux eutectiques cités ci-dessus, dans le but d'obtenir une amélioration de leur propriétés mécaniques, essentiellement due à des modifications microstructurales. Dans le cas des alliages Al-Si par exemple, l'addition de très faibles quantités de Na, modifie considérablement la microstructure entraînant ainsi une nette amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage.

Nous avons œuvré dans ce sens, en choisissant comme élément ternaire le Ge. Cependant, l'addition de faibles quantités d'éléments d'impuretés aux alliages eutectiques, n'est pas toujours accompagnée d'un changement favorable des propriétés mécaniques [1]. L'alliage Cd-Zn a été choisi dans la présente étude, pour son bas point de fusion et pour la régularité de sa microstructure, qui peut être parfaitement lamellaire dans des conditions de solidification proches de l'équilibre. Le Ge a été choisi comme élément ternaire pour sa miscibilité extrêmement faible avec le Zn et donc pour sa forte ségrégation ; ce qui permet une déstabilisation de l'interface solide-liquide et donc l'apparition d'une microstructure très fine dont les propriétés mécaniques pourraient être améliorées. Cependant, il s'est avéré que l'addition de cet élément ternaire a entraîné en premier lieu, une fragilisation de notre alliage binaire, due principalement à la disparition des joints de grains, au lieu d'un renforcement.

La modélisation numérique ainsi que la simulation peuvent éviter ce genre d'incidents dans les prévisions des propriétés des matériaux. En particulier, la modélisation numérique, à grande échelle, a été vitale pour la promotion de la technologie de production et de croissance cristalline au niveau actuel [11]. Le paradigme d'une modélisation consiste en la conception

d'une représentation mathématique appropriée du système, en la résolution de ses équations de base et en l'application du modèle pour répondre à des questions bien définies. La réponse à ces dernières est néanmoins limitée et déterminée par l'extrême importance de la vérification et de la validation du modèle [11, 12]. La vérification consiste à s'assurer de l'exactitude de la résolution, par le code de calcul, des équations posées par le modèle. La validation, consiste à s'assurer que le modèle mathématique reproduit scrupuleusement le comportement du système en comparant ses prédictions aux mesures, ainsi qu'aux observations expérimentales.

Ainsi, l'élaboration d'une fonction d'énergie potentielle empirique FEP nous a-t-elle permis de modéliser pour la première fois dans la littérature l'interaction atomique entre les éléments métalliques Cadmium et Zinc [2-8]. Lors de la conception d'une telle fonction, nous avons eu recours aux valeurs expérimentales des énergies de cohésion et de dissociation. Le développement d'une telle FEP nous a permis de simuler, par la technique de dynamique moléculaire (DM), l'étape de la nucléation dans ces systèmes binaires [4]. La FEP nous a également permis l'investigation des propriétés structurales et énergétiques de clusters Cd_kZn_l ($k+l=3, 4, 7, 8, 50, 100$), comme elle nous a permis de remonter aux propriétés de surface et de volume de ces deux éléments [5].

Cependant, la validation ne doit pas être le but primordial de la modélisation ; il a été convenu [11, 13], que «le but des modèles ne réside pas dans le bon accord avec les données expérimentales, mais dans le fait de cerner les questions ». Ainsi, le développement d'un modèle à une échelle plus large, nous a-t-il permis de modéliser, encore pour la première fois dans la littérature, la réaction de précipitation discontinue par la méthode du champ de phase [9, 10]. Après l'étape de la germination, nous sommes passés aux simulations de l'étape de la croissance d'un germe solide dans une matrice sursaturée, par la technique du champ de phase.

La réaction de précipitation discontinue est une transformation solide-solide isotherme, au cours de laquelle une phase mère sursaturée α_0 se décompose au niveau d'un front de croissance en une structure lamellaire consistant en un arrangement alterné de deux phases solides : un précipité β riche en atomes solutés et une phase α déplétée ayant la même structure que α_0 .

Le modèle développé, basé sur un modèle multi-champs de phase initialement développé pour la solidification eutectique [14], reproduit fidèlement la microstructure d'une cellule de précipitation. La croissance du précipité β (germe) étant contrôlée par la diffusion,

nous avons mené nos investigations dans des cas limités par la diffusion en volume et en surface. Par ailleurs, nos simulations nous ont permis de remonter, dans les deux cas considérés, aux courbes caractéristiques de l'évolution de la vitesse de croissance stationnaire. La variation de cette dernière est obtenue, d'une part, en fonction de l'espacement interlamellaire $V(\Lambda)$, pour une sursaturation fixée et, d'autre part, en fonction de la sursaturation $V(\Delta)$, pour un espacement fixé. Ces courbes sont marquées par des limites supérieures, Λ_{\max} et Δ_{\max} , au-delà desquelles la croissance devient instable au « tip splitting » (notamment dans les cas limités par la diffusion en volume) et par des limites inférieures Λ_{\min} et Δ_{\min} en dessous desquelles le système ne présente pas de solutions stationnaires. Nos résultats sont systématiquement comparés à un modèle récent, de la précipitation discontinue proposé par Brener and Temkin [15]. La variation systématique du rapport des diffusivités volumique et surfacique nous a permis d'établir un lien entre la réaction de précipitation discontinue, qui est sensée être contrôlée par la diffusion en surface le long du front de croissance et la solidification qui est principalement contrôlée par la diffusion en volume.

Dans ce dernier cas, nos simulations ont révélé que le comportement du précipité est analogue voire même très proche de celui d'un doigt cristallin croissant dans un canal [16,17], dans le sens que la dépendance de la vitesse de croissance stationnaire en fonction de l'espacement lamellaire Λ et de la sursaturation Δ , est qualitativement la même. Dans les cas où la diffusion surfacique est dominante, la dynamique microstructurale de même que l'allure des courbes caractéristiques $V(\Delta)$ et $V(\Lambda)$ sont différentes. Il est à noter cependant que dans les deux cas considérés, les courbes $V(\Lambda)$ présentent un maximum ainsi qu'une valeur critique de l'espacement en dessous de laquelle aucun état stationnaire ne peut être observé.

La présente thèse est structurée comme suit : Le chapitre 2 porte sur quelques généralités nécessaires à la compréhension de la formation des microstructures, à sa modélisation à différentes échelles de longueurs et de temps, ainsi qu'à sa simulation. Ce chapitre comporte trois parties principales : la première porte sur les motivations de la modélisation de la formation des microstructures ainsi que quelques unes de ses bases théoriques. La deuxième décrit le comportement structural et énergétique d'agrégats d'atomes, lorsque ceux-ci consistent en des germes ou des noyaux noyés dans une phase mère et lorsqu'ils sont simplement isolés formant ainsi des « clusters ». La troisième enfin, traite de quelques aspects de la théorie des transitions de phases. Le chapitre 3, décrit de manière

très concise la théorie de la précipitation discontinue et énumère les quelques modèles théoriques qui existent dans la littérature. Le chapitre 4, a été consacré à la présentation des modèles utilisés. Les différentes procédures numériques et méthodes expérimentales, seront présentées au chapitre 5. La modélisation de la réaction de précipitation discontinue par la méthode du champ de phase fera l'objet du chapitre 6. Nous avons consacré le chapitre 7, à la présentation des différents résultats ainsi qu'à leur discussion. Ce chapitre consiste en trois parties correspondant chacune à une échelle de longueur et de temps différentes: ainsi, la première partie concerne les résultats relatifs aux simulations de dynamique moléculaire, la seconde porte sur les résultats liés à la modélisation et la simulation par la méthode du champ de phase et la troisième présente les corrélations entre propriétés microstructurales et mécaniques des alliages ternaires Cd-Zn-Ge. Le chapitre 8 enfin, apporte une conclusion et quelques perspectives.

Chapitre II

Généralités

I. Formation des microstructures, modélisation et simulation :

De la nucléation... à la croissance

I. 1. Motivations

La science des matériaux connaît de nos jours de grands progrès, une évolution certaine ainsi qu'un net regain d'intérêt. Un intérêt dont la portée est en train de couvrir de plus en plus d'échelles de longueurs et de temps. De plus, les recherches dans ce domaine encore en pleine expansion, ne se limitent plus à l'étude du comportement du matériau à une échelle donnée, mais se lancent le défi d'établir des liens multi-échelles. Ces derniers, permettent de corréler entre les propriétés macroscopiques du matériau (notamment ses propriétés mécaniques) mesurées à l'échelle de la pièce industrielle, sa microstructure et les interactions entre les différents atomes le constituant.

Ainsi, depuis qu'il était possible de remonter à une estimation des propriétés mécaniques d'un matériau par observation de sa microstructure, il est maintenant devenu possible d'estimer ces mêmes propriétés par simulation des microstructures pouvant apparaître dans différentes conditions ou encore par simulation des interactions atomiques.

Les techniques de simulations numériques permettent non seulement la prévision des propriétés des matériaux mais aussi leur comportement dans des conditions inaccessibles à l'expérience, de même qu'elles permettent la conception de nouveaux matériaux ainsi que l'étude de leur comportement sans même que l'industriel ne se soucie de les élaborer et de les tester.

Par ailleurs, certaines des techniques de simulations numériques, notamment celles qui concernent l'échelle atomistique, se basent essentiellement sur le choix du potentiel adéquat décrivant l'interaction entre les atomes. Le développement de potentiels interatomiques pour l'étude d'une grande variété de matériaux a fait l'objet de nombreuses recherches. Le développement de telles fonctions potentielles, le plus souvent empiriques ou semi-empiriques, se base sur l'utilisation de données expérimentales quand celles-ci sont disponibles dans la littérature.

De plus, les simulations numériques sont de nos jours sollicitées pour la conception ainsi que la fabrication de matériaux allant ou destinés à des applications optiques, magnétiques ou encore microélectroniques. La taille des composants électroniques devenant de plus en plus

réduite, la science des matériaux a dû s'ouvrir à une nouvelle branche, celle de la nanotechnologie.

En conséquence, il existe de bonnes raisons de développer la modélisation et la simulation de la formation des microstructures, d'autant plus qu'elle s'avère très utile pour élucider l'interaction simultanée des divers phénomènes non linéaires ayant lieu pendant la croissance cristalline, dans le but d'une amélioration et d'une optimisation des techniques d'élaboration [11]. Aussi, le développement de modèles mathématiques est sensée procurer une base et un support solide aspirant à une utilisation, intentionnée et destinée à un perfectionnement du design, du contrôle et du développement de la croissance cristalline.

Cependant, il n'existe pas encore de modèle mathématique pour la formation de microstructures pouvant être complètement posé et résolu par des calculs de premiers principes et assurant le passage à travers les différentes échelles impliquées: de la maille élémentaire ou du germe formé de quelques atomes et dont les dimensions n'excèdent pas les quelques 1-10 nanomètres à l'échelle macroscopique du lingot ou de la pièce industrielle dont les dimensions peuvent aller de quelques centimètres à quelques mètres. En revanche, l'élaboration de différentes approches de même que la conception ainsi que le développement de divers outils ont permis la modélisation de différents **aspects** de la croissance cristalline et donc de la formation des microstructures qui en découle.

I. 2. Echelles impliquées dans la formation des microstructures

La figure 1 illustre l'étendue des différentes échelles, intervenant au cours de la formation des microstructures [11].

A une échelle microscopique de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres ou moins, des méthodes de Dynamique Moléculaire DM ab initio peuvent être utilisées pour étudier le comportement atomique d'un système. Cependant, en dépit de la rigueur incontestable d'une telle approche, cette méthode présente des inconvénients liés à des limites qui demeurent incontournables : d'une part la taille du système doit être très limitée ; D'autre part, ces méthodes portent sur une échelle de temps qui les rend incapables de décrire ce qui se passe au-delà de quelques centaines de picosecondes [11].

De ce fait, le coût en temps de calculs est démesuré même pour les ordinateurs les plus sophistiqués et les plus rapides de nos jours. Par ailleurs, les méthodes de dynamique moléculaire basées sur des potentiels classiques s'étendent à des échelles de temps plus grandes et s'appliquent à des ensembles d'atomes plus importants.

Les méthodes de Monte Carlo cinétiques permettent, de leur côté, d'aller encore plus loin dans les échelles de temps et de longueur, dans le cadre de la modélisation du comportement atomistique des systèmes physiques.

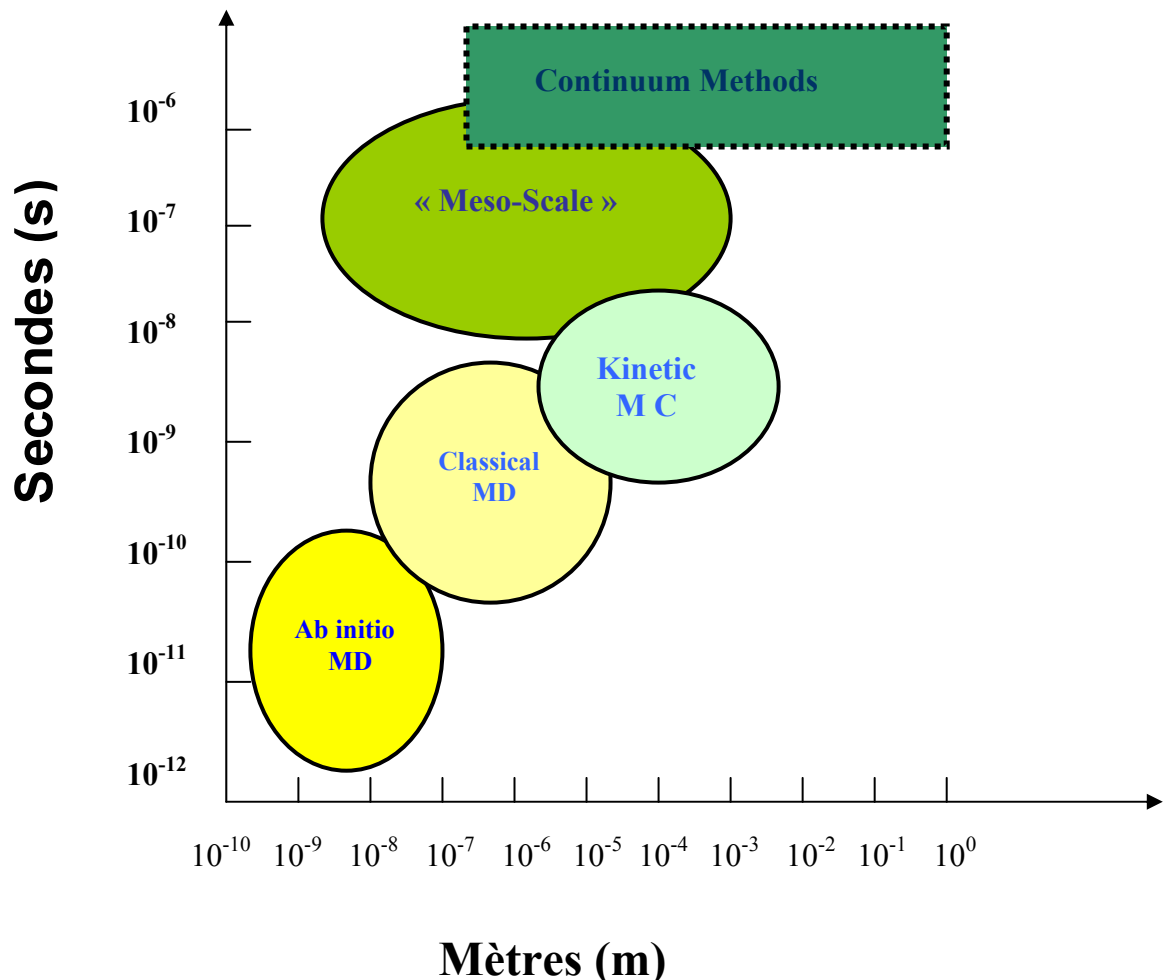


Figure 1. Les différentes approches de modélisation adaptées aux diverses échelles de longueur et temps [11].

A l'échelle macroscopique, ce sont les méthodes du continuum qui sont appliquées pour la description du comportement de ces systèmes. Il est à noter, par ailleurs, qu'il existe de nombreux phénomènes importants associés à la croissance cristalline, qui ont lieu à une échelle mésoscopique ou à une « méso-échelle », s'étalant de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de microns et se déroulant sur de longues échelles de temps allant parfois jusqu'à quelques microsecondes [11]. Ces phénomènes

qui sont difficiles à modéliser par les méthodes atomistiques, vu les longues échelles de temps qui y sont impliquées, relèvent le défi pour les méthodes du continuum vu les échelles de longueur très petites qu'ils font intervenir. De tels phénomènes requièrent des approches multi-échelles innovantes qui restent encore à un stade de développement très primitif quand bien même très prometteur [11].

Ce challenge d'échelles motive le besoin de formuler des modèles, pour la croissance cristalline, susceptibles d'incorporer suffisamment de physique pour rendre leurs prédictions réalistes et utilisables et qui restent raisonnablement simples pour demeurer tractables avec les capacités ainsi que les moyens de calculs de nos jours.

I. 3. Amorçage et évolution de la formation d'une microstructure.

I. 3. a. Etape de la nucléation.

Un solide est le plus souvent une structure polycristalline qui a été formée à partir d'une phase liquide ou vapeur par un phénomène de nucléation. Des microcristallites se développent au sein de la phase liquide lors de la transition liquide/solide par nucléation. Elles sont à l'origine de la présence de microstructures au sein de la phase solide [18].

La formation d'une nouvelle phase solide au sein d'un liquide est un phénomène dynamique qui se produit le plus souvent de manière discontinue. Des germes croissent progressivement au sein de la phase mère, pour former des grains qui, à la fin de la transition, occupent tout le volume disponible. La nucléation homogène d'une phase solide suppose une surfusion relativement importante de la phase liquide. Cependant, la présence d'impuretés qui sont des centres de nucléation dans le liquide facilite la cristallisation.

La formation d'un noyau s'accompagne *ipso facto* de la création d'une surface entre ce dernier et la phase mère. Ainsi, les phénomènes de nucléation mettent en jeu, en particulier, les tensions superficielles et les énergies interfaciales qui leur sont associées.

I. 3. b. Etape de la croissance.

Après la formation d'un premier noyau solide, consistant en l'agrégation de quelques milliers voire quelques millions d'atomes au sein de la phase mère, la croissance de la nouvelle phase solide s'opère par adjonction d'atomes à l'interface entre le noyau solide et la phase mère. La croissance de la phase cristalline va donc dépendre fortement de la nature de cette interface. Ainsi, une interface très accidentée à l'échelle atomique et par conséquent comportant de la rugosité est favorable à la fixation d'atomes supplémentaires.

Dans ce cas, la vitesse de croissance cristalline est rapide et proportionnelle à la surfusion du liquide :

$$V=K\Delta T \quad (I. 1)$$

C'est en particulier la situation que l'on rencontre dans les métaux. Par contre, dans le cas d'une interface lisse (croissance caractéristique des polymères) la vitesse de cristallisation est lente et ne devient importante que si la surfusion est importante [18].

I. 4. Formation des grains

Au cours de leur croissance au sein de la phase mère, les noyaux se transforment progressivement en grains. Les grains ainsi formés, finissent par se toucher et s'ajuster les uns par rapport aux autres. Le joint de grain étant la région de contact entre deux grains, consiste en une zone de quelques couches atomiques où la structure cristalline est localement perturbée mais où les liaisons atomiques établies entre grains sont suffisamment nombreuses pour que cette perturbation n'affaiblisse pas globalement la structure du solide [19]. Les joints de grains modifient très notablement les propriétés macroscopiques d'un matériau et en particulier ses propriétés mécaniques.

I. 4. a. Energie d'un joint de grain. Energie d'une interface.

La tension superficielle qui est l'énergie libre de surface par unité d'aire, peut être reliée aux propriétés morphologiques des surfaces à l'équilibre [19]. L'énergie d'interface au joint de grain joue un rôle important pour déterminer la structure d'équilibre du solide polycristallin. Ce dernier étant une structure à 3 dimensions, les joints de grains pourraient consister, dans le cas idéal et dans le cadre d'une minimisation de l'énergie de surface, en des plans qui se coupent suivant des dièdres de 120° [18].

Ainsi, la condition requise pour que l'énergie de surface soit minimum et donc pour l'équilibre des tensions interfaciales est, d'une part, que les joints de grains soient plans et, d'autre part, que les angles aux arêtes des intersections des plans soient égaux à 120° .

I. 4. b. Structure biphasée. Structure lamellaire.

Dans des situations plus proches de la réalité physique et donc plus complexes, le solide polycristallin peut être constitué de plusieurs phases. Dans le cas d'un alliage métallique polycristallin, constitué de deux phases α et β par exemple, la nucléation de la seconde phase β , peut s'effectuer au joint de grains de l'autre phase. Si l'on peut supposer

que l'énergie de l'interface est isotrope, les noyaux de l'une des phases tendront à prendre une forme sphérique ou lenticulaire afin de minimiser l'énergie d'interface.

Si, par contre, l'énergie d'interface est anisotrope et par conséquent la tension superficielle $\sigma_{\alpha\beta}$, les grains de la phase β tendent à former des petites plaquettes ou lamelles au sein de la phase α [18]. Ainsi, la structure lamellaire est formée. Cette dernière est observée dans le cas de la solidification eutectique ou dans le cas d'une réaction eutectoïde donnant naissance à une structure lamellaire appelée « la perlite ». Au cours de cette réaction au sein d'un alliage Fe-C par exemple, une phase solide γ se décompose pour donner naissance à deux phases solides α et Fe_3C consistant en des lamelles alternées. Cette structure germe au niveau des joints des grains et se propage dans le grain jusqu'à l'aboutissement de sa décomposition totale en une structure lamellaire. La structure granulaire initiale se transforme ainsi en des colonies de perlite.

La microstructure lamellaire peut également être observée dans les cellules de précipitation, résultant de la décomposition d'une phase solide sursaturée, au cours de la réaction de précipitation discontinue.

I. 5. Formation de défauts cristallins. Les défauts ponctuels.

Les propriétés d'un cristal sont déterminées par sa composition chimique et sa structure qui, ne pouvant être exempte de défauts cristallins est à son tour, particulièrement déterminée par les distributions de ces derniers, ainsi que leurs différents types [11]. De manière générale, les imperfections cristallines incluent les défauts ponctuels, les impuretés, les inhomogénéités dopantes, les dislocations, les joints de grains, les particules étrangères et de deuxième phase...etc. La détermination des conditions de leur minimisation et même de leur prévention totale est donc d'une importance fondamentale [20].

Cependant, certains types de défauts, tels que les défauts ponctuels, sont en équilibre thermodynamique et sont, par conséquent, constamment présents; ce qui ne permet pas, en pratique, la croissance de cristaux idéaux parfaits [20]. Ainsi, à toute température supérieure au zéro absolu, des concentrations d'équilibre de défauts ponctuels vont inévitablement exister [20].

En conséquence, la structure de tout cristal, dans son état brut de croissance, est marquée par la présence de tels défauts intrinsèques. Les défauts ponctuels, classés de dimension 0, incluent les types de défauts intrinsèques tels que les lacunes, les interstitiels et les antisites, dans les composés. Néanmoins, les défauts ponctuels peuvent être

extrinsèques lorsqu'ils sont incorporés accidentellement (telles que les impuretés) ou délibérément (tels que les dopants); dans ce cas, ils doivent occuper des positions interstitielles ou substitutionnelles du réseau.

Par ailleurs, la compréhension des interactions, à l'échelle atomistique, des dopants avec les défauts ponctuels intrinsèques, constitue un objectif primordial pour les spécialistes de la croissance cristalline, afin de remédier au maximum aux inhomogénéités chimiques et électriques. En général, l'incorporation homogène de dopants est d'une importance technologique fondamentale quand bien même compliquée par l'effet de ségrégation. Cet effet peut causer, au niveau du front de croissance, des striations microscopiques compositionnelles, des inhomogénéités macroscopiques et des instabilités morphologiques [20].

Les défauts peuvent avoir un effet très néfaste sur la performance, la fiabilité et la stabilité des matériaux allant à l'industrie. Parmi les propriétés que peuvent influencer les défauts, nous pouvons citer [20]:

- Les propriétés structurales : les lacunes et les interstitiels peuvent changer les paramètres du réseau tandis que les grains affectent la monocristallinité,
- Les propriétés chimiques : les défauts participent aux réactions chimiques ; leur redistribution entraîne des inhomogénéités compositionnelles,
- Les propriétés électroniques : les défauts occupent un état spécifique dans la structure de bande.

De plus, on pourrait ajouter les propriétés de dispersion ou l'interaction des défauts avec des particules (telles que les phonons, les photons d'énergie quelconque, les électrons, les positrons...).

Ainsi, la qualité des solides, polycristallins et monocristallins et de tous les produits qui en découlent, est très influencée par les défauts structuraux et atomistiques qui sont générés pendant le processus de croissance cristalline.

I. 5. a. Aspects thermodynamiques:

A l'équilibre thermodynamique, l'interaction entre les forces responsables de l'ordre (enthalpiques) et celles responsables du désordre (entropiques), fait que la perfection du cristal est limitée par l'incorporation d'une concentration donnée de défauts ponctuels intrinsèques « n » ayant la forme généralisée [20] :

$$n = N \exp(-E_d/kT) \quad (\text{I. 2})$$

Où N est le nombre total de sites possibles, k la constante de Boltzmann, T la température absolue. E_d , l'énergie de formation du défaut (dont l'ordre de grandeur est compris entre 1 et 4 eV) est donnée par l'expression :

$$E_d = E_{form} + E_{vib} + E_s, \quad (I. 3)$$

et consiste en les termes de formation, de vibration et d'entropie. Les deux derniers termes sont considérés comme négligeables au zéro absolu.

Ainsi, les défauts ponctuels entraînent une diminution de l'énergie libre du système, dans la mesure où ils provoquent une augmentation de l'entropie configurationnelle.

I. 5. b. Les lacunes.

De même que pour tout défaut cristallin, la présence de lacunes « créées » au sein d'un solide modifie les propriétés de sa structure. Si on désigne par ε_f l'énergie de formation d'une lacune. La concentration des lacunes est donnée par $c = n_l/N$ où n_l est le nombre de lacunes et N le nombre total de sites. La variation d'enthalpie libre associée à la formation des lacunes est donnée par [18] :

$$\Delta G = Nc\varepsilon_f - T\Delta S \quad (I. 4)$$

Où ΔS , est la variation d'entropie liée à la formation de lacunes (entropie de mélange).

$$\Delta S = kN \{ c \ln c + (1-c) \ln(1-c) \}. \quad (I. 5)$$

La concentration de lacunes à l'équilibre est donnée par :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial c} = 0, \quad (I. 6)$$

$$\text{Soit} \quad \varepsilon_f + kT \ln \{ c/(1-c) \} = 0 \quad (I. 7)$$

$$\text{d'où} \quad c = \exp(-\varepsilon_f/kT) \quad \text{ou} \quad n_l = N \exp(-\varepsilon_f/kT). \quad (I. 8)$$

II. Nanomatériaux, nanoparticules. Clusters

Introduction et motivations

On possède depuis quelques années des techniques qui permettent d'élaborer des phases solides, avec des microstructures dont la taille est de l'ordre du nanomètre, appelées nanomatériaux ou encore nanoparticules. Il est à noter que lorsqu'on synthétise des nanomatériaux constitués de 1000 à 10 000 atomes, c'est une nouvelle physique de la matière qui émerge car les propriétés électroniques correspondantes sont d'une autre nature. Ces agrégats atomiques ont des propriétés collectives, le plus souvent de caractère quantique et celles-ci peuvent être modulées en changeant leur composition [18].

A titre d'exemple, en changeant les dimensions de matériaux semi-conducteurs comme CdSe, on peut les faire émettre dans le rouge ou dans le vert. Ces nanomatériaux devraient permettre de réaliser des dispositifs électroniques et optiques comme des microvoies des nano lasers [18]. La synthèse de composés comme les fullerènes C_{60} permet de réaliser des architectures chimiques nouvelles et d'ouvrir d'autres perspectives sur les nanomatériaux. On a ainsi synthétisé des « nano tubes » qui sont des assemblages tridimensionnels d'atomes de carbone et qui consistent en des tubes d'environ 15 nm de diamètre.

Par ailleurs, les nanomatériaux peuvent consister en des particules de quelques nanomètres de diamètre noyées dans une matrice. La présence de telles particules, susceptibles de présenter moins de défauts, entraîne une amélioration remarquable des propriétés mécaniques du matériau [18]. Ainsi, un alliage amorphe Al-Ni-Fe-Ce fabriqué avec des particules d'aluminium de 3 à 10 nm de diamètre, présente une résistance à la rupture qui est supérieure d'un facteur 3 à celle des alliages conventionnels les plus performants. Aussi, des nanophases Cu-Pd, formées avec des particules de 5 à 7 nm de diamètre ont des duretés et des résistances à la rupture 5 fois plus élevées que celles des alliages habituels [18].

II. 1. Les clusters.

Depuis la fin des années 70s, l'étude de ce qu'on appelle « clusters » a connu un net regain d'intérêt.

L'étude des clusters, constitue l'un des domaines importants où les travaux théoriques et expérimentaux se complètent et tirent bénéfice de leurs résultats mutuels [21]. Les « clusters » sont généralement définis comme « agrégats d'atomes maintenus ensemble dans des conditions bien définies ».

II. 1. a. Les clusters atomiques.

Les clusters atomiques sont des amas d'atomes dont la taille peut être variable tout en restant de l'ordre du nanomètre (de quelques unités à quelques dizaines de nanomètres). En d'autres termes, la taille d'un cluster, pouvant être exprimée par le nombre d'atomes N qui le constituent, peut varier de 2 à 10 atomes dans le cas des microclusters jusqu'à quelques milliers d'atomes ($N \approx 10^5$ atomes) dans le cas des clusters très grands [21, 22].

Certains chercheurs, considèrent les clusters comme le cinquième état de la matière [21]. Il est à relever que les clusters diffèrent des molécules de par leur composition et leur structure. Les molécules étant composées d'un nombre très restreint d'atomes, ont une composition spécifique et une structure unique dans la majorité des cas.

Du fait de leur petite taille, les clusters présentent des propriétés qui sont généralement différentes de celles des mêmes éléments les constituants, lorsque ces derniers sont présents dans des phases volumiques macroscopiques [21, 22, 23]. Dans ce qui suit, ces dernières seront appelées le système volumique macroscopique correspondant.

L'étude des clusters permet, de remonter aux différentes propriétés de la matière, qui peuvent être investiguées et déterminées grâce à l'utilisation des simulations numériques, et de les comparer à celles des systèmes volumiques macroscopiques correspondants [11, 21, 24]. Il est à relever que les techniques modernes de simulation, à l'échelle atomistique, telles que les méthodes de dynamique moléculaire ou de Monte Carlo cinétique, sont appliquées, de nos jours, pour modéliser des aspects de la croissance cristalline des systèmes [11]. La grande majorité de ces simulations, sont basées sur des modèles empiriques de potentiels décrivant l'interaction entre les atomes du système.

Ainsi, les propriétés volumiques, surfaciques, ou celles des clusters, des différents éléments, sont déterminées à partir de considérations à l'échelle atomique consistant essentiellement à tenir compte des interactions entre les atomes du système. Ce sont les forces répulsives et attractives entre les atomes ou les molécules, qui permettent de rendre compte des propriétés de la matière. Ces forces intermoléculaires qui sont mises en jeu dans les phénomènes de vaporisation et de fusion, déterminent la dynamique de la structure de la matière et expliquent en particulier la cohésion d'un solide ou d'un liquide

[18]. En effet, en l'absence de forces extérieures dans un système de N atomes, l'énergie potentielle totale peut être décrite par une fonction dépendant essentiellement des positions des atomes. Cette fonction tiendrait compte des interactions paires ainsi que des interactions à trois, quatre...et n corps entre les atomes.

II. 2. Types de clusters.

La stabilité énergétique d'un cluster est déterminée par la force de la liaison entre les atomes qui le constituent. Ainsi, les clusters peuvent être classés selon le type de liaison chimique qui existe entre les atomes les formant, en deux catégories générales:

II. 2. a. Les clusters de type Van der Waals.

Ce sont des clusters caractérisés par une interaction faible (de type de Van der Waals) entre les atomes, tels que les agrégats de gaz rares qui peuvent être décrits avec précision avec des forces centrales d'interaction paire. Dans ce cas, La partie répulsive de l'interaction à courte portée trouve son origine dans le principe d'exclusion de Pauli et la partie attractive est principalement due à la force de dipôle induit. L'énergie de liaison, impliquée est de 0.3 eV par atome, environ. Cette liaison faible, impliquant systématiquement de bas points de fusion et d'ébullition [22], rend ce genre de clusters particulièrement intéressants tant sur le plan expérimental que théorique. En effet, les théoriciens utilisent généralement des techniques de dynamique moléculaire pour simuler et élucider le problème épineux des transitions de phases solide-liquide dans les systèmes formés d'un petit nombre d'atomes.

II. 2. b. Les clusters métalliques, ioniques ou covalents.

Les clusters caractérisés par une interaction forte entre les atomes, consistent en les agrégats ioniques, de valence ainsi que de nombreux clusters métalliques [21, 22].

Il est à noter, cependant, que les forces interatomiques dans les métaux ne sont pas simples et que l'énergie de liaison peut être considérée comme modérée à forte, variant de 0.5 eV à 3 eV par atome.

Par ailleurs, la propriété principale des clusters d'éléments simples, avec des électrons de valence de caractère sp , est l'existence d'effets de couches électroniques [22].

Il est à noter, en outre, que de même que pour les alliages métalliques relatifs aux systèmes volumiques macroscopiques, il existe une grande variété de clusters mixtes bimétalliques A_nB_m .

Concernant la transition de phases solide-liquide dans les systèmes métalliques, le problème reste encore posé pour deux raisons principales [22]. D'une part, les tendances observées sont complexes et difficiles à interpréter et d'autre part, les investigations théoriques rencontrent certaines difficultés fondamentales. Ces dernières, sont notamment liées au potentiel interatomique qui, contrairement à l'interaction paire impliquée dans les clusters de Van der Waals, fait intervenir une interaction multi corps et est, de ce fait, complexe.

II. 3. Effets de taille sur les propriétés des clusters. Systèmes volumiques macroscopiques correspondants.

L'un des aspects les plus fascinants dans l'étude des clusters, concerne l'évolution de leurs propriétés en fonction de la taille. Il est à noter, qu'en étudiant les propriétés des clusters, les scientifiques convoitent la récolte d'informations relatives d'une part, aux stades les plus primitifs de la croissance de la matière et d'autre part, à l'évolution des propriétés vers celles du système volumique macroscopique correspondant. Une question très intéressante qui reste posée, dans de nombreux cas, jusqu'à présent est : « combien d'atomes sont-ils requis pour que le cluster présente les propriétés du système volumique correspondant ? ».

Toutefois, de nombreuses propriétés des clusters révèlent une dépendance de la taille, qui n'implique pas nécessairement une convergence vers les propriétés du système volumique macroscopique correspondant. En effet, cette convergence, notamment prévue quand la taille du cluster tend vers des dimensions macroscopiques, est non monotone, de même qu'elle présente des pentes différentes pour des propriétés différentes [21].

II. 3. a. Nombres magiques

L'investigation du comportement précis d'une propriété donnée, telle que la géométrie du cluster ou les valeurs du potentiel d'ionisation par exemple, lorsque le nombre d'atomes augmente un par un est d'une importance fondamentale [22]. Il est à relever, dans ce cadre, que deux découvertes demeurent jusqu'à présent au sommet du domaine des clusters. La première, due à Knight et al, en 1984, est relative aux nombres magiques découverts dans les clusters de métaux alcalins [25]. Ces nombres magiques, attribués à une augmentation de la stabilité du cluster, comparé à ses voisins immédiats, sont liés à une structure électronique caractérisée par la formation de couches électroniques discrètes

séparées par des gaps d'énergie [22]. La deuxième découverte concernant le fullerène C_{60} cité précédemment, a été faite par Kroto et al, en 1985 [26].

II. 3. b. Aspects énergétiques.

Il est à noter que les différences entre le comportement des phases dans les systèmes volumiques macroscopiques et dans les clusters peuvent être attribuées, en majeure partie, à deux facteurs [23] :

Le plus important est relatif à la différence d'énergie libre entre deux phases, qui est considérable dans les systèmes volumiques macroscopiques et qui fait qu'il n'y a que les phases favorisées qui soient observables.

Cette différence est considérée comme « énorme » comparée à celle qui sépare les phases d'un même cluster. En effet, la différence d'énergie libre des phases dans un cluster est tellement négligeable, que les phases les moins favorisées deviennent 'presque' aussi observables que celles qui sont plus favorisées ou les plus favorisées [23].

II. 3. c. Implication de la surface du cluster.

L'autre facteur est relatif à la contribution de la surface qui, bien évidemment, diffère du cas d'un cluster à celui d'un système volumique macroscopique. Dans le cas où ce dernier, est un système à d -dimensions, contenant N atomes, une proportion approximative de $N^{(d-1)/d}$ atomes sera sur la surface [23]. Pour les grandes valeurs de N , correspondant aux systèmes volumiques macroscopiques, la fraction relative $N^{-1/d}$ est très petite et les effets de surface, sur les propriétés volumiques du système, peuvent être négligées. Par contre, dans le cas des clusters, une grande proportion d'atomes ou de molécules se trouve sur les couches superficielles, rendant la surface aussi importante que la partie interne, pour de nombreuses propriétés des clusters considérés [22, 23].

Ainsi, le nombre d'atomes formant la surface du cluster est une fraction substantielle du nombre d'atomes formant tout le cluster [22]. En effet, dans le cadre de l'approximation sphérique, utilisée ci-dessus et définie ci-après, pour estimer la contribution de la surface, on trouve que pour un cluster de 500 particules, une bonne moitié, peut se trouver sur la surface [23].

II. 3. d. L'approximation du cluster sphérique.

Cette approximation consiste en la modélisation d'un cluster de N atomes par une sphère de rayon R_c . Dans cette modélisation, le comportement du cluster est mieux

approché lorsque ce dernier devient plus large, permettant ainsi le développement d'équations, pour le nombre d'atomes de la surface ainsi que leur fraction dans la limite des clusters larges [22].

Dans cette approximation, le rayon (R_c) du cluster, son aire surfacique (S_c), ainsi que son volume (V_c), peuvent être reliés au rayon des atomes qui le constituent (R_a), à leur aire surfacique (S_a) ainsi qu'à leur volume (V_a) respectivement.

On commence par supposer que le volume du cluster est simplement égal au volume d'un atome multiplié par le nombre d'atomes dans le cluster; ce qui constitue une approximation très simplificatrice dans la mesure où on néglige la fraction de compactage, puisqu'on ne tient pas compte du fait que des sphères dures, ne peuvent pas remplir l'espace de manière parfaitement compacte. On a ainsi [22]:

$$V_c = N.V_a \quad (\text{II. 1})$$

Cette est équation est équivalente à :

$$\frac{4}{3}\pi R_c^3 = N\frac{4}{3}\pi R_a^3 \quad (\text{II. 2})$$

D'où la relation entre les rayons :

$$R_c = N^{1/3} R_a \quad (\text{II. 3})$$

On en déduit la relation entre les aires surfaciques :

$$S_c = 4\pi R_c^2 = 4\pi(N^{1/3} R_a)^2 = N^{2/3} S_a \quad (\text{II. 4})$$

Dans la limite du cluster large, le nombre d'atomes de la surface (N_s), peut être obtenu en divisant l'aire surfacique du cluster par la section transversale de l'atome (A_a).

D'où la relation :

$$N_s = \frac{4\pi N^{2/3} R_a^2}{\pi R_a^2} = 4N^{2/3} \quad (\text{II. 5})$$

De nombreuses propriétés des clusters dépendent de la fraction (F_s) d'atomes qui se trouvent à la surface dont l'expression, pour les clusters pseudo-sphériques, est donnée par [22] :

$$F_s = \frac{N_s}{N} = 4N^{-1/3} \quad (\text{II. 6})$$

II. 3. e. Régimes de tailles de clusters

On distingue trois régimes de tailles de clusters, selon le nombre N d'atomes qui les constituent [22] : Les petits clusters ($N < 100$), les clusters moyens pour lesquels N est compris entre 10^2 et 10^4 atomes et les clusters larges ($N > 10^4$).

L'équation (II. 3), permet de déduire le diamètre d'un cluster (D) dont l'expression est donnée par :

$$D = 2R_c = 2R_{WS}N^{-1/3} \quad (\text{II. 7})$$

Où R_{WS} est le rayon de Wigner-Seitz de l'élément considéré.

Le tableau II. 1, donne un aperçu sur l'ordre de grandeur des diamètres de clusters correspondants aux trois régimes, en prenant comme exemple des clusters d'atomes de sodium dont le rayon est $R_{WS} = 0.2$ nm [22]. En outre, le tableau donne une idée sur l'ordre de grandeur de la fraction F_S :

Tableau I. 1. Classification des clusters selon la taille [22].

Clusters	Petits	Moyens	Larges
N	$\leq 10^2$	$10^2 - 10^4$	$> 10^4$
D (nm)	≤ 1.9	$1.9 - 8.6$	> 8.6
F_S	≥ 0.86	$0.86 - 0.19$	≤ 0.19

II. 3. f. Effets de taille sur le point de fusion du cluster.

De même que pour le volume, les clusters peuvent se présenter, dans des conditions déterminées, sous des formes correspondant à des états dont on peut distinguer les propriétés (clusters liquides et solides pouvant présenter différentes structures cristallines). Une modification des arrangements atomiques ou moléculaires d'une même substance implique généralement une transition de phases. La solidification d'un matériau, ou sa fusion, est une transition de phases, ayant lieu a priori à une échelle atomique, ne reflétant pas nécessairement le comportement du système à l'échelle macroscopique. Cette dernière marque, en fait, la limite au-delà de laquelle des propriétés du système, telles que la température de fusion, ne dépendent plus de sa taille. Ainsi, les propriétés d'un système

demeurent-elles sujettes à des dépendances de sa taille tant que cette dernière n'a pas atteint la limite macroscopique.

En effet, l'expérience a montré que des phénomènes comme la fusion ou la solidification peuvent être affectés par la dimension des systèmes. On observe ainsi la surfusion de gouttelettes métalliques de quelques dizaines de nanomètres sur plusieurs dizaines de degrés et la surchauffe de petites particules nanométriques sur plusieurs dizaines de degrés [18].

C'est Lord Kelvin qui, en 1871, s'est posé la question suivante : « La température de fusion d'une petite particule dépend-elle de sa taille ? ». Ce n'est que 40 ans plus tard, que Pawlow avait prédit que la température de fusion de particules métalliques, devrait décroître lorsque celles-ci devenaient plus petites [22].

Cependant, une confirmation de ces prédictions n'a pu être apportée qu'en 1976, par Buffat et Borel qui ont pu mesurer les températures de fusion de clusters d'Or, à l'aide d'un microscope électronique à transmission [22]. Ces températures se sont avérées, pour les plus petits nanoclusters, aussi basses que 300K, alors que le point de fusion de l'or se situe autour de 1336K. Par ailleurs, des expériences plus récentes, réalisées sur des nanomatériaux de CdS de diamètre compris entre 2.4 et 7.9 nm, ont révélé que la température de fusion des particules les plus petites était abaissée jusqu'à 600K, tandis que le point de fusion du volume se situe autour de 1678 K [18].

II. 3. g. Effets de taille sur la structure du cluster.

Il est à noter, que les clusters sont dotés d'une structure géométrique particulière, correspondant à un arrangement atomique spatial, qui est à l'origine de la différence entre les propriétés de clusters de même taille: taille ne différant que d'un seul atome [22]. Contrairement aux volumes macroscopiques solides, la structure des clusters est difficile à attribuer. Ainsi, ces derniers ne se caractérisent pas forcément par une structure cristalline bien déterminée. De plus, de nombreux isomères sont susceptibles d'exister, pour une taille de cluster donnée, avec une énergie de liaison très peu différente de celle de l'état fondamental. L'identification théorique de ce dernier devient, de ce fait, difficile même si des méthodes de calculs très sophistiquées, basées sur une théorie de premier principe, sont utilisées [22].

II. 3. h. Lois d'échelles

Dans la limite du cluster large, de nombreuses propriétés génériques (G), telles que l'énergie d'ionisation (potentiel d'ionisation, IP), l'affinité électronique (AE), la température de fusion T_f , ainsi que l'énergie de cohésion ou de liaison (E_b) révèlent une variation régulière avec la taille du cluster [21, 22]. En adoptant un modèle de cluster sphérique, dans lequel un cluster contenant N atomes est considéré comme une sphère de rayon R , l'effet de taille du cluster peut être décrit par des lois d'échelles simples (formules d'interpolation) [22] :

Soit en puissances du rayon du cluster :

$$G(R) = G(\infty) + aR^{-\alpha} \quad (\text{II. 8})$$

Soit en puissances du nombre d'atomes :

$$G(N) = G(\infty) + bN^{-\beta} \quad (\text{II. 9})$$

Où $G(\infty)$, est la valeur de la propriété G dans le volume macroscopique.

En général, les valeurs des exposants sont $\alpha = 1$ et $\beta = 1/3$.

Il est à relever que ces lois d'échelles, se sont avérées très exactes et satisfaisantes, à travers de nombreuses applications à des clusters de plus de 100 atomes [22]. Ainsi, les clusters larges exhibent un bon accord avec ces lois d'échelles, alors que les moyens et, plus particulièrement, les petits clusters révèlent quelques déviations à ces lois. De telles déviations sont attribuées à des effets de taille quantiques ainsi qu'à des effets de surface [22].

II. 4. Modèles de clusters métalliques

Il existe quelques modèles théoriques, qui ont été développés dans le but de décrire la liaison dans les clusters d'éléments métalliques et d'apporter une explication aux différentes propriétés mesurées dans ces clusters. Parmi ces modèles, marqués par leurs points positifs et négatifs nous pouvons citer [22].

II. 4. a. Le modèle de la goutte liquide

Considéré comme le plus simple des modèles pour les clusters métalliques, ce modèle assimilant le cluster à une sphère conductrice uniforme, a été utilisé pour établir des lois d'échelles pour la variation de nombreuses propriétés des clusters métalliques en fonction de leur taille.

II. 4. b. Le modèle du Jellium

Ce modèle originellement développé pour expliquer les structures des noyaux atomiques ainsi que leurs stabilités, a été utilisé pour rationaliser les nombres magiques pour les clusters métalliques. Ce modèle explique d'une part, les défaillances du modèle de la goutte liquide appliqué à certains clusters métalliques alcalins [22] et, d'autre part, les déviations de certaines lois d'échelles simples. Il est à noter que le modèle du Jellium exhibe une applicabilité qui lui confère un statut de concept majeur unifiant. En effet, utilisé notamment pour décrire la structure électronique de l'atome, ce modèle s'applique à une vaste étendue de longueurs d'échelles, s'étalant de l'intérieur du noyau via la structure électronique d'un atome à celle du cluster constitués de centaines voire même de milliers d'atomes [22].

III. Théorie des transitions de phases.

Introduction

Une transition de phases ne peut avoir lieu tant qu'une phase peut rester stable dans des conditions thermodynamiques données, décrites par des variables intensives, telles que la température, la pression etc. [18]. Par ailleurs, la stabilité des phases peut être clairement décrite à l'aide de courbes illustrant la variation de l'énergie libre en fonction d'une grandeur extensive telle que la concentration atomique.

III. 1. Aspects thermodynamiques

III. 1. a. L'énergie libre

L'état d'un système peut être décrit à l'aide de potentiels thermodynamiques obtenus classiquement à l'aide d'une transformation de Legendre [18]. Ces potentiels peuvent également être calculés à l'aide de la physique statistique si l'on connaît la fonction de partition du système. Ainsi, l'énergie libre d'un système peut être exprimée soit par :

$$F = U - TS \quad (\text{III. 1})$$

Où U est l'énergie interne du système, T sa température absolue et S son entropie

Soit par :

$$F = kT \log Z \quad (\text{III. 2})$$

Où Z est la fonction de partition du système et k , la constante de Boltzmann.

D'un point de vue thermodynamique, une phase stable correspond au minimum des potentiels F et G , où G est l'enthalpie libre du système.

III. 1. b. Le potentiel chimique

Le potentiel chimique dans son concept, est la clé de la phénoménologie de la dynamique des surfaces, il représente le potentiel thermodynamique par particule (par atome). De plus, le potentiel chimique est très utile pour déterminer la forme d'équilibre d'un cristal. Ce potentiel s'exprime par [19] :

$$\mu = \left(\frac{\partial(F + PV)}{\partial N} \right)_{T,P} \quad (\text{III. 3})$$

III. 2. Dynamique des transitions de phases

Il est bien établi qu'une transition de phases n'est pas un processus instantané, sachant que le système évolue, en général, au voisinage de la transition, mais un phénomène dynamique caractérisé par une cinétique différente et qui lui est bien propre.

Les diagrammes de phases, qui n'ont de sens physique que dans les systèmes volumiques macroscopiques et qui ne trouvent pas leur contrepartie dans les clusters [23], ne nous renseignent ni sur l'évolution d'une phase au cours du temps ni sur la cinétique d'un phénomène de transition [18, 23, 27]. Le traitement, par la thermodynamique, d'une transition de phases permet de prévoir l'état d'équilibre du système. Cependant, un système réel, pouvant être un métal, un alliage ou une céramique, ne se trouve pas toujours dans cet état prédit par la thermodynamique et peut se trouver dans des états étroitement liés à l'histoire thermo-mécanique complète qu'il a subie [27]. Un système se trouvant dans des conditions, de température et de pression, correspondant à des cinétiques lentes, peut rester dans son état antérieur pendant un temps relativement long et sera donc dans un état métastable. Ce dernier, dénoté par un minimum local sur la surface des énergies potentielles, n'est pas considéré comme l'état d'aboutissement final de la transition (sachant que l'état correspondant au minimum global demeurera plus favorable et plus accessible au système); à moins que les vitesses ne soient extrêmement lentes, auquel cas le minimum global serait atteint au bout d'un temps infini.

III. 3. Cinétique des transitions de phases

La vitesse à laquelle un système, se trouvant dans un état initial donné, évolue vers l'état d'équilibre (stable ou métastable) est régie par la cinétique de la transition de phases. La cinétique, à son tour, est régie par le franchissement, d'une barrière dont la hauteur est l'énergie d'activation, requis pour le passage d'un état à un autre [18, 27]. Cette barrière, correspondant à l'enthalpie libre d'activation ΔG^* , est une quantité positive, sachant qu'elle doit être fournie au système grâce aux fluctuations thermiques [27]. Par contre, le passage d'une phase à une autre se traduit par une variation de l'enthalpie libre ΔG , qui doit être négative pour que la réaction puisse avoir lieu. Cette variation correspond, en valeur absolue, à la force motrice de la transformation.

III. 4. Ordre d'une transition de phases :

D'un point de vue thermodynamique, on distingue les transitions de phases du **premier ordre** et celles du **deuxième ordre**. Ces dernières se caractérisent par une forte anomalie ou une discontinuité de la capacité thermique, tandis que les premières se caractérisent par des retards à la transformation (cas de la surfusion) et un hystérésis plus ou moins marquée, ce qui entraîne de larges domaines de température (ou de composition) de métastabilité possible.

C'est le physicien P. Ehrenfest qui a été conduit à proposer en 1933, une classification des transitions de phases à partir des potentiels thermodynamiques. En d'autres termes et de manière plus simpliste, une transition de phases du premier ordre est une transition qui fait intervenir une chaleur latente [18].

Par ailleurs, pour les transitions de phases du second ordre, les potentiels thermodynamiques et leurs dérivées sont continus. Il est à noter que pour ces transitions, on passe continûment d'une phase à une autre sans que l'on puisse parler réellement de coexistence des deux phases. L'absence d'une chaleur latente à la transition est un bon critère discriminant qui permet de la classer comme une transition du second ordre (ou encore d'ordre supérieur) [18].

Cependant, les transitions de phases ne sont pas toujours provoquées par une modification des arrangements atomiques et peuvent être provoquées par une modification des propriétés électroniques. De telles transitions se traduisant par l'apparition de propriétés nouvelles de la matière telles que le ferromagnétisme ou la supraconductivité, se manifestent généralement en dessous d'une certaine température appelée « température critique » [18].

III. 5. Approche phénoménologique des transitions de phases.

Il est à noter que les théories phénoménologiques, inspirées de Landau, sont encore d'une très grande utilité pour comprendre le comportement d'un système métallurgique en fonction des potentiels d'interaction entre atomes par exemple [27].

III. 5. a. Brisure de symétrie et paramètre d'ordre.

Une transition de phases se traduit le plus souvent par une transformation structurale, au cours de laquelle l'arrangement des atomes est modifié, suite à leur déplacement, et est associé à un changement de symétrie du cristal.

Le physicien L. D. Landau a fait remarquer, en 1937, qu'une transition de phases sans chaleur latente s'accompagnait d'un changement de symétrie (à l'exception de la transition liquide/gaz au point critique qui est spécifique) [18]. Il a ainsi associé, à ces considérations sur les changements ou les brisures de symétrie accompagnant une transition de phases, la notion de **paramètre d'ordre**.

Le paramètre d'ordre est une grandeur physique extensive liée à l'ordre d'un système. Cette grandeur, non nulle dans la phase la moins symétrique (ou ordonnée), s'annule dans la phase la plus symétrique (ou la plus désordonnée). Un solide cristallin, obtenu à partir

d'un liquide refroidi lors d'un abaissement de la température, est plus ordonné que le liquide qui est en revanche plus symétrique. Cette notion de paramètre d'ordre ne se limite pas uniquement à la solidification d'un liquide, mais s'applique également dans d'autres domaines. Ainsi, dans le cas du magnétisme, le paramètre d'ordre est l'aimantation et dans le cas de la ferroélectricité c'est la polarisation électrique.

Deux types de transitions de phases peuvent être distingués, sur la base de cette notion de paramètre d'ordre [18] :

- les transitions sans paramètre d'ordre pour lesquelles les groupes de symétrie de deux phases sont tels qu'aucun ne soit strictement inclus dans l'autre. Ces transitions sont toujours du premier ordre (avec chaleur latente du point de vue thermodynamique).
- les transitions pour lesquelles on peut définir un paramètre d'ordre, et qui sont telles que le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique est un sous-groupe du groupe de symétrie de la phase la plus symétrique.

L'ordre de la transition dépend de la continuité du paramètre d'ordre : si ce dernier est discontinu à la transition, celle-ci est du premier ordre. Si ce paramètre est continu à la transition, celle-ci est du second ordre (sans chaleur latente) [18].

III. 5. b. Equations d'évolution des paramètres d'ordre.

L'énergie libre du système ou le potentiel thermodynamique approprié (l'entropie du système dans certains cas) peut être exprimée comme une fonction d'un ou de plusieurs paramètres d'ordre caractérisant chaque phase. Cette fonction peut être généralisée à une fonctionnelle contenant les gradients spatiaux des paramètres d'ordre considérés et exprimant le coût en énergie relatif aux interfaces (modèles connus sous le nom de Ginzburg-Landau dans la théorie de la supraconductivité de type II et de Cahn-Hilliard dans la théorie des solutions solides inhomogènes) [18, 27].

On distingue classiquement deux types de paramètres d'ordre : ceux qui obéissent à une équation de conservation, telle qu'une concentration atomique c , ainsi que ceux qui ne sont pas concernés par ce genre d'équations, telles que les fractions volumiques p_i des phases impliquées dans la transformation. Aussi, cette approche a-t-elle été étendue au traitement des cinétiques d'évolution des systèmes hors de l'équilibre thermodynamique correspondant à un état où $F(c, p_i)$ n'est pas un minimum [27]. La vitesse d'évolution du paramètre d'ordre vers un état d'équilibre, au moins local (correspondant à un minimum local de F), est alors proportionnelle à la force motrice qui correspond à la dérivée

fonctionnelle du potentiel thermodynamique considéré par rapport au paramètre d'ordre.

Les équations d'évolution du système sont alors données par les équations de:

Cahn-Hilliard, dans le cas d'un paramètre d'ordre conservatif [27]

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = M \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta c}\right) \quad (\text{III. 4})$$

Et de Allen-Cahn, dans le cas d'un paramètre d'ordre non conservatif

$$\left(\frac{\partial p_i}{\partial t}\right) = -\zeta \left(\frac{\delta F}{\delta p_i}\right) \quad (\text{III. 5})$$

Où M et ζ sont des constantes.

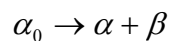
C'est l'introduction des aspects cinétiques dans les équations de Cahn-Hilliard et de Allen-Cahn, qui a donné naissance aux méthodes dites de champ de phase.

Chapitre III

Théorie de la précipitation discontinue :

I. Introduction

La réaction de précipitation discontinue est une transformation solide-solide isotherme au cours de laquelle une phase mère, consistant en une solution solide, sursaturée α_0 se décompose au niveau d'un front de croissance en une structure lamellaire consistant en un arrangement alterné de deux phases solides : un précipité β riche en atomes solutés et une phase α déplétée ayant la même structure que α_0 [28]. La réaction est décrite par la relation :



Cette réaction fait son apparition dans beaucoup d'alliages industriels. Elle entraîne une dégradation de la microstructure des alliages et une détérioration drastique de leur propriétés mécaniques. La croissance des précipités β se fait par « absorption » des atomes solutés de la phase mère, véhiculés essentiellement par le joint de grain. La force motrice de la réaction étant la sursaturation, le joint de grain poursuit sa migration, tant que celle-ci n'est pas nulle, pour assurer le transport des atomes solutés nécessaires à la croissance du précipité.

D'un point de vue thermodynamique, les deux solides α_0 et α , séparés par le joint de grain, sont identiques et sont de même structure cristalline. Ils se distinguent néanmoins par leur orientation cristalline, ainsi que par leur concentration en soluté sachant que la phase α est appauvrie en atomes solutés. Ainsi, la phase α n'est autre que la phase mère ayant subi le passage du joint de grain. La réaction se caractérise donc par un changement discontinu d'orientation et de concentration des deux phases de la matrice, à travers le joint de grain qui constitue le front croissance.

De nombreuses approches théoriques ont été proposées dans le but de prédire la vitesse de croissance stationnaire du précipité β ainsi que l'espacement interlamellaire en fonction des conditions d'élaboration des alliages et donc des conditions locales de croissance du précipité. Le processus est cependant tellement complexe, de par les nombreux paramètres qu'il fait intervenir, que la majorité des approches aboutissent à un problème de dégénérescence.

I. 1. Réactions discontinues.

Les réactions discontinues s'effectuent au niveau d'une interface mobile, appelée front de réaction, qui sépare la phase mère des deux phases nouvellement formées. Tel est le cas, des transformations eutectique et eutectoïde ainsi que la « précipitation discontinue » [27]. Ces trois réactions différentes se caractérisent toutes par la même microstructure lamellaire. Par ailleurs, les réactions eutectiques et eutectoïdes se caractérisent par le même équilibre entre les trois phases. La réaction de précipitation discontinue, faisant intervenir deux phases thermodynamiquement identiques, α_0 et α , se caractérise par un équilibre particulier entre les trois phases impliquées (figs.2 et 3).

I. 2. Morphologies résultant de la réaction de précipitation discontinue

La réaction s'accompagne de la formation de cellules de précipitation de structure lamellaire dont la propagation, au sein de la phase mère, entraîne une dégradation de sa microstructure. La figure I. 1. a, illustre une cellule de précipitation lamellaire, séparée de la phase mère α_0 par le Front de Réaction « RF ». L'arrangement lamellaire est montré sous un grossissement plus important, en figure I. 1. b. Cette dernière est une micrographie, obtenue au microscope électronique à transmission TEM, d'une colonie de précipitation discontinue, en cours de croissance stationnaire, dans l'alliage Ni-4 at.%Sn, recuit à une température de 725K pendant 250h [28].

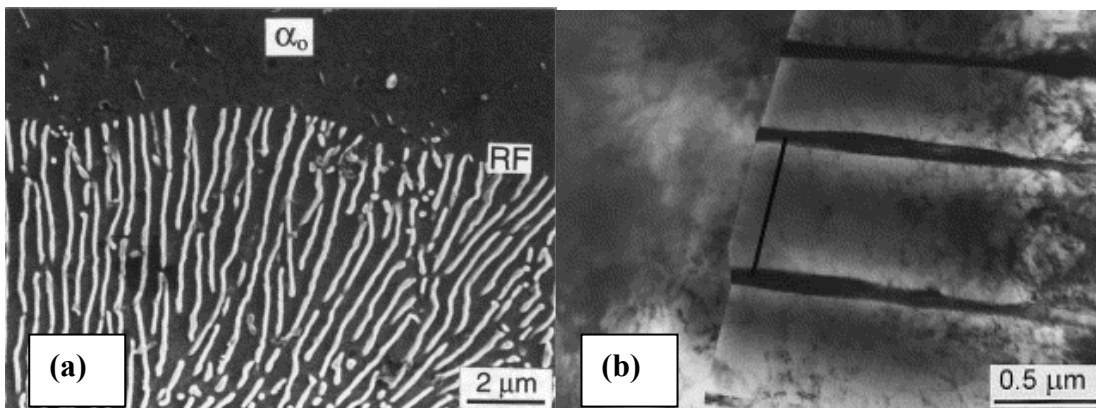


Figure 1. Cellules de précipitation. (b) micrographie obtenue au TEM, d'une colonie de précipitation discontinue, en cours de croissance stationnaire, dans l'alliage Ni-4 at.%Sn, recuit à une température de 725K pendant 250h [28].

I. 3. Cinétique de la réaction de précipitation discontinue

La cinétique de la réaction est contrôlée par la diffusion le long du front de réaction en cours de migration. La distance de diffusion maximale est égale à la moitié de la largeur de la

lamelle α , impliquant une redistribution du soluté à l'échelle du nanomètre au voisinage du front de réaction ou dans sa proximité immédiate [28].

II. Thermodynamique de la réaction de précipitation discontinue

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'équilibre entre les trois phases, α_0 , α et β se traduit, dans le cas des réactions eutectiques et eutectoïde, par une tangente commune aux courbes d'enthalpie libre relatives à ces phases ; le point de tangence de la phase mère α_0 , étant encadré par ceux des deux phases α et β (fig. 2). La différence entre une transformation eutectoïde et la réaction de précipitation discontinue réside, d'une part, dans la représentation thermodynamique de l'équilibre entre les trois phases impliquées, dont deux (α et α_0) sont thermodynamiquement identiques, (fig. 3), et, d'autre part, dans le fait que pour la réaction eutectoïde, la composition de la solution solide mère reste invariable.

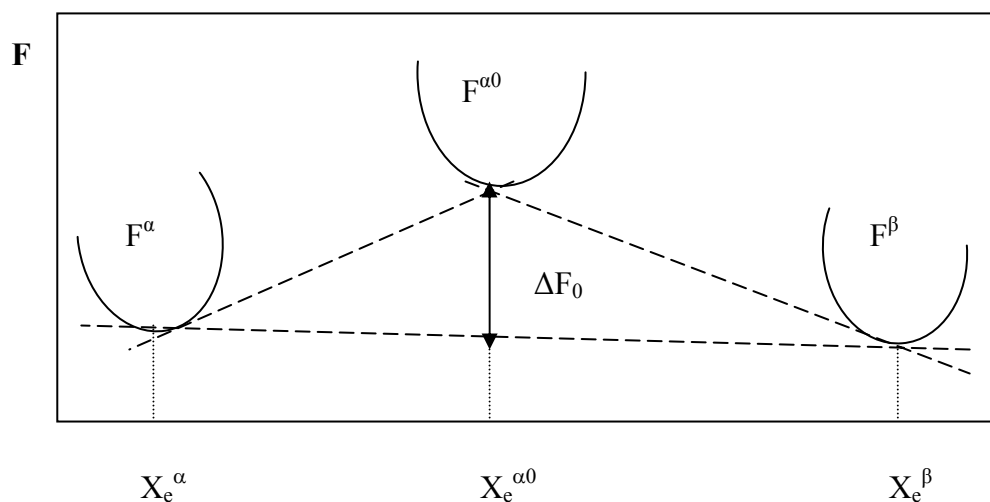


Figure 2 : Représentation schématique des courbes d'énergie libre pour les trois phases impliquées dans une transformation eutectoïde.

La variation ΔF_0 représente la force motrice de la réaction de précipitation discontinue.

Où X_e^α et X_e^β sont les compositions d'équilibre des deux phases α et β et X_0 représente la composition de la phase mère sursaturée.

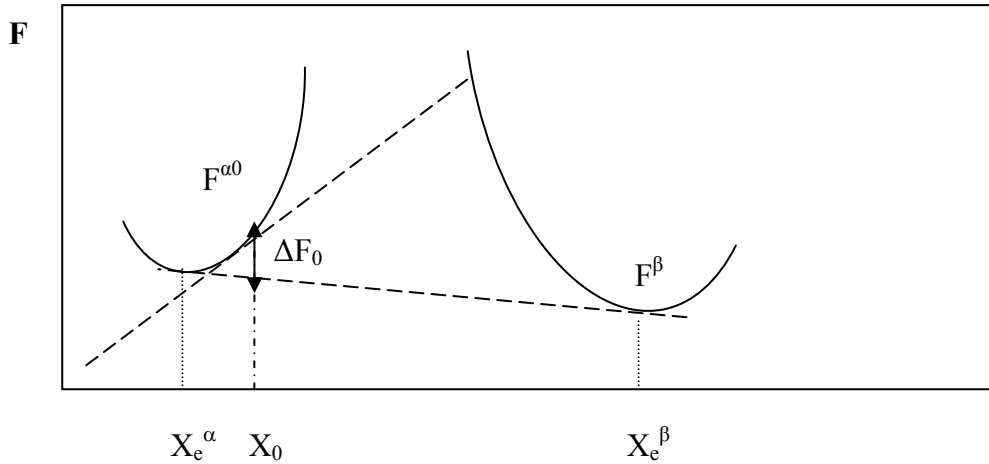


Figure 3 : Représentation schématique des courbes d'énergie libre pour les phases impliquées dans une réaction de précipitation discontinue

II. 1. La construction de double tangente

Dans la théorie de Landau des transitions de phases, il existe une construction qui permet de traiter la coexistence de phases quand on connaît l'énergie libre sans passer par le grand potentiel [19]. Dans le cas de la figure 2, l'équilibre entre les phases α_0 et α se traduit par l'égalité des potentiels chimiques:

$$\mu^{\alpha_0} = \mu^{\alpha} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)^{\alpha_0} = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)^{\alpha} \quad (\text{II. 1})$$

D'où la tangente commune aux deux courbes d'énergie libre relatives aux deux phases α_0 et α . De même que pour l'équilibre entre α et β les mêmes équations peuvent être obtenues.

III. Modèles théoriques pour la réaction de précipitation discontinue

De nombreuses théories ont été proposées pour modéliser la précipitation discontinue, notamment dans le but d'aboutir à une relation entre la vitesse de croissance stationnaire et l'espacement lamellaire correspondant. Cependant, la vitesse de croissance stationnaire dépend de plusieurs facteurs thermodynamiques et cinétiques. Les différents modèles considèrent que la croissance est contrôlée par la diffusion soit en volume soit en surface.

En général, tous les modèles tentent de prédire la vitesse de croissance en termes de V en fonction de la force motrice ΔG , de la température T , de l'épaisseur du joint de grain δ , du facteur de ségrégation s et de l'espacement interlamellaire réel λ [29]. Il est à noter que

le premier modèle proposée pour la réaction de précipitation discontinue fut le modèle de Zener [29].

III. 1. Modèle de Zener

La théorie de Zener pour la croissance de la perlite [30], propose que la croissance devrait être maximisée si l'énergie libre de la réaction était partagée exactement entre les processus de diffusion et la formation des interfaces entre les deux phases. Pour modéliser la précipitation discontinue, Zener suppose que la réaction est contrôlée par la diffusion en volume et tire une analogie avec la réaction eutectoïde pour supposer que l'énergie libre de Gibbs de la réaction devrait être entièrement dépensée dans la création d'interfaces α/β [29]. Cette dernière supposition s'est avérée ambiguë suite aux désaccords trouvés entre l'énergie libre estimée et les valeurs expérimentales correspondantes [30].

En d'autres termes, l'hypothèse de Zener qui suppose que la dépendance de l'espacement lamellaire λ de l'épaisseur du joint δ , est limitée uniquement par la dissipation de l'énergie dans la création d'interfaces α/β est fautive [31]. L'expression de V déduite du modèle est donnée par [29] :

$$V = \frac{x_0 - x_e}{x_0} \frac{2D}{\lambda} \quad (\text{III. 1})$$

Où x_0 est la composition initiale de l'alliage, x_e la composition d'équilibre et D le coefficient de diffusion volumique.

III. 2. Modèle de Turnbull

C'est Turnbull, qui fut le premier à estimer que la réaction de précipitation discontinue était contrôlée par la diffusion le long d'une interface incohérente, dénotant le front de réaction en cours de migration [29, 31].

Turnbull, considère le joint grain comme une interface incohérente qui « balaie » complètement tous les éléments de la solution solide au cours de la croissance de la cellule de précipitation [31]. Il est à noter que Turnbull a mis l'accent, dans son modèle, sur la nucléation de la réaction au cours de laquelle des sites singuliers ayant rempli quelques conditions critiques de structure (contrainte), composition et taille deviennent des germes pour la réaction de précipitation [31]. L'expression trouvée pour V est :

$$V = \frac{x_0 - x_m}{x_0} \frac{\delta D_b}{\lambda^2} \quad (\text{III. 2})$$

Où x_m est la composition métastable de la phase mère sursaturée telle que $x_m > x_e$ à une température donnée.

III. 3. Modèle de Cahn

Ce modèle stipule que le mécanisme de diffusion ne peut pas être le seul critère limitant la croissance au cours de la réaction de précipitation discontinue [29, 32]. Le modèle de Cahn se base sur l'idée principale que la croissance de la structure s'effectue à une vitesse proportionnelle à la décroissance nette de l'énergie libre [32]. De plus, Cahn a pu apporter une explication aux écarts importants à la composition d'équilibre, observés au niveau de la phase α , en montrant théoriquement que plus la réaction est rapide et plus les compositions des phases lamellaires s'écartent de celles de l'équilibre.

L'expression de V , obtenue après de nombreuses simplifications, est donnée par:

$$V = C \frac{s\delta D_b}{\lambda^2} \quad (\text{III. 3})$$

Où D_b est le coefficient de diffusion au niveau du joint de grain et s est le facteur de ségrégation. Ce dernier se définit comme le rapport entre la concentration de soluté au niveau du joint de grain (à l'intérieur) et celle du volume [29].

Quant à C , il désigne le paramètre de Cahn exprimé par l'équation :

$$\frac{x_0 - x_e}{x_0 - x_m} = \frac{2}{\sqrt{C}} \tanh \frac{\sqrt{C}}{2} \quad (\text{III. 4})$$

Il est à noter que cette équation résulte de l'intégration de la fonction décrivant la distribution du soluté à travers la lamelle α . Par ailleurs, Cahn a montré que la diffusion en volume ne pouvait pas rendre compte de la vitesse de croissance observée dans de nombreux systèmes eutectoïdes [33].

Plus tard, Aaronson et Liu ont développé un modèle analytique qui tient compte des effets de courbure sur la solubilité à l'état solide des lamelles et ont aboutit à une expression plus rationnelle de la vitesse de croissance V , donnée par [29] :

$$V = 4 \frac{x_\beta - x_e}{x_\beta - x_0} \frac{s\delta D_b}{\lambda^2} = 4 \frac{s\delta D_b}{\lambda^2} \quad (\text{III. 5})$$

Où x_β est la composition d'équilibre de la lamelle β .

Avec $x_\beta \gg x_e$ et $x_\beta \gg x_0$

III. 4. Modèle de Shapiro et Kirkaldy

Ce modèle fondamental constitue une bonne base pour la théorie de la précipitation discontinue. Par ailleurs, il présente certains points fondamentaux communs avec notre modèle de champ de phase pour la précipitation discontinue. C'est pour cette raison que nous l'exposons dans une forme plus ample.

Shapiro et Kirkaldy, ont proposé un modèle basé sur les similarités, relevées dans la morphologie ainsi que les cinétiques, caractérisant les réactions de précipitation discontinue et eutectoïde [33]. Le modèle suppose que la réaction est contrôlée par la diffusion le long des interfaces incohérentes qui sont les joints de grains en cours de migration et que la force motrice chimique nécessaire à l'amorçage de la réaction de précipitation discontinue ΔG_{DP}^c dérive d'un gap de miscibilité métastable lié à la réaction monotectoïde.

Contrairement à la théorie de Cahn, le modèle suppose l'existence d'un équilibre local (métastable) à travers l'interface, définissant le front de réaction, dont les conséquences portent sur deux points :

* l'hypothèse que la phase sursaturée α_0 (dans notre cas: α_0 et λ correspondent à α' et Λ respectivement) soit en équilibre local avec les deux phases stables α et β , implique que les compositions volumiques des deux phases, au voisinage de l'interface (fig. 4), sont données par les points de tangentes communes de la figure 2.

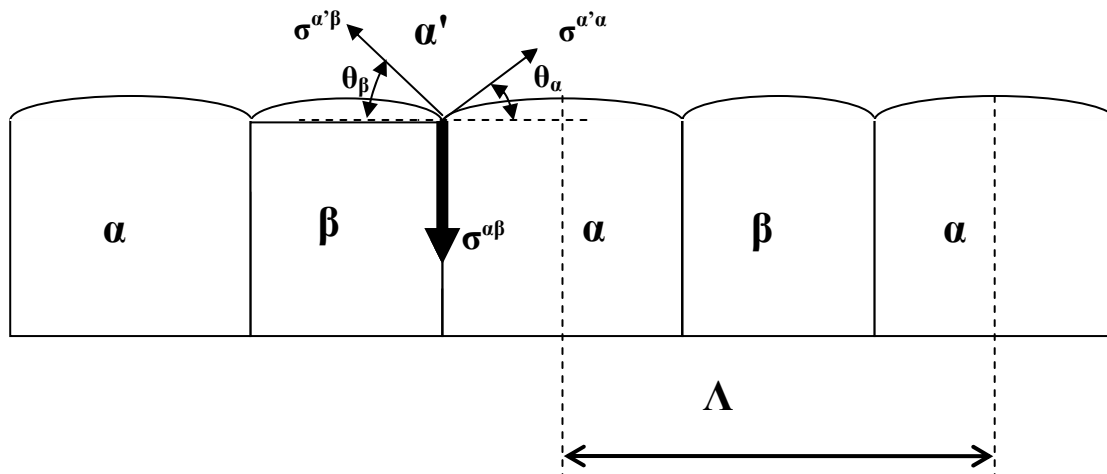


Figure 4 : Représentation schématique d'un arrangement lamellaire pour la réaction de précipitation discontinue.

*Le deuxième point met en évidence le rôle de la courbure des interfaces: Si ces dernières étaient plates, les compositions ainsi que les potentiels chimiques seraient uniformes le long des interfaces α'/α et α'/β . En conséquence, il n'y aurait pas de gradients pour véhiculer les flux de diffusion et redistribuer les atomes dans les nouvelles phases, excepté à la trijonction. Cette dernière est caractérisée par l'équilibre mécanique des tensions interfaciales qui s'exprime par la relation de Young [33] :

$$\begin{aligned}\sigma^{\alpha'\alpha} \cos\theta_\alpha &= \sigma^{\alpha\beta} \cos\theta_\beta \\ \sigma^{\alpha\beta} &= \sigma^{\alpha'\alpha} \sin\theta_\alpha + \sigma^{\alpha'\beta} \sin\theta_\beta\end{aligned}\quad (\text{III. 6})$$

A l'équilibre, les angles de contact θ , doivent se présenter de telle manière à minimiser l'énergie libre.

L'expression de la vitesse de croissance à laquelle aboutit le modèle est donnée par [33]:

$$V = 48 \frac{sD_b}{\lambda^3} \frac{V_m(k-1)}{q(0.5-p)^2} \quad (\text{III. 7})$$

Où p et q qui sont des fonctions thermodynamiques, K qui est une constante telle que $K > 1$, et V_m le volume molaire sont définies dans [33].

III. 5. Modèle de Brener. Modèle Sharp interface.

Le modèle adopte une géométrie représentant la configuration d'une croissance stationnaire, illustrée en figure 5.

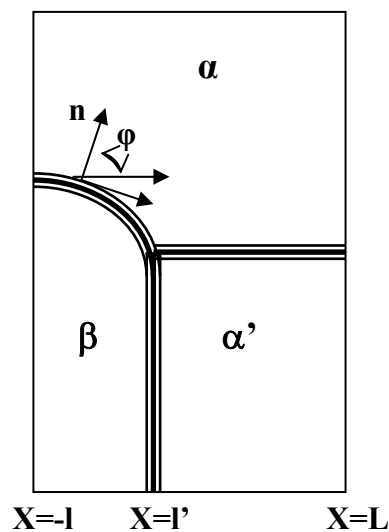


Figure 5 : Représentation schématique d'un demi espace de la structure lamellaire [15].

Il est à noter que ce modèle a également constitué une base nous servant à mener une étude comparative de la réaction de précipitation discontinue.

Ce modèle considère que la diffusion volumique est négligeable dans toutes les phases impliquées et que les processus sont entièrement contrôlés par la diffusion en surface [15]. Par ailleurs, la cinétique des interfaces est supposée être très rapide impliquant une égalité des concentrations de part et d'autre du joint de grain. Les auteurs mettent l'accent sur la considération d'un équilibre local au niveau des interfaces, notamment le joint de grain, et des conditions qui l'accompagnent ; telles que la planéité du joint de grain et l'égalité des concentrations de part et d'autre de ce joint.

L'équilibre local au niveau des interfaces α/β et α'/β est différent de l'équilibre local au niveau de l'interface α'/α . Cet équilibre implique la courbure des interfaces, qui est reliée aux concentrations de ces dernières par la condition de Gibbs-Thomson :

$$g(c_\beta - c_{\beta e}) / (c_{\beta e} - c_{\alpha e}) = (c_\alpha - c_{\alpha e}) / (c_{\beta e} - c_{\alpha e}) = dK \quad (\text{III. 8})$$

Où c_α et c_β sont les concentrations d'équilibre du soluté au niveau de l'interface courbée, et $c_{\alpha e}$ et $c_{\beta e}$ sont les concentrations d'équilibre du soluté au niveau de l'interface plane.

K désigne la courbure de l'interface et d la longueur capillaire du système qui est proportionnelle à l'énergie de surface $\sigma_{\alpha\beta}$. La longueur capillaire d' de l'interface α'/β est proportionnelle à $\sigma_{\alpha'\beta}$.

Il est à noter que, cette différence dans le type d'équilibre local implique des processus de diffusion surfacique différents. En effet, la diffusion est régie par des gradients de concentrations au niveau du joint de grain et par des gradients de courbure au niveau des deux autres interfaces. Les auteurs insistent, en particulier, sur le rôle joué par l'interface α/β .

Ainsi, la théorie de Brener et Temkin est basée, d'une part, sur la considération d'équations « locales » décrivant le processus de diffusion surfacique le long des trois interfaces impliquées, et d'autre part, sur les conditions de continuité des potentiels chimiques et des flux de diffusion au niveau de la trijonction. Les solutions stationnaires pour la vitesse de croissance et la largeur du précipité, s'obtiennent par la résolution du système d'équations locales et s'expriment en fonction de la sursaturation et de

l'espacement lamellaire. Un espacement lamellaire critique, dépendant de la sursaturation, en dessous duquel une croissance stationnaire ne peut être obtenue est relevé.

Le modèle suppose que les trois interfaces ont une épaisseur δ et que les coefficients de diffusion sont les mêmes des deux côtés de chaque interface et généralement différents pour chaque interface. L'équation de diffusion, à l'état stationnaire, le long du joint de grain plat s'écrit alors :

$$2\delta_b D_b (d^2 c_b / dx^2) + v(c_o - c_b) = 0 \quad (\text{III. 9})$$

Où $\delta_b D_b$ est le coefficient de diffusion de surface effectif à l'intérieur de la couche δ_b , v est la vitesse de croissance et c_o est la concentration volumique initiale de la phase α . Les auteurs signalent que cette dernière est différente de la concentration au niveau du joint de grain $c_b(x)$.

L'équation de diffusion de surface au niveau de l'interface α/β est donnée par :

$$[(1+g)/g] \delta D (d^2 c_\alpha / dx^2) + v(c_o - c_\beta) = 0 \quad (\text{III. 10})$$

L'équation de diffusion de surface au niveau de l'interface α'/β , s'exprime dans le cadre de l'approximation linéaire, qui suppose que les angles ϕ le long de l'interface sont faibles, par :

$$[(1+g)/g] \delta' D' (d^2 c_{\alpha'} / dz^2) + v[c_{b(l)} - c_{\beta e}] \phi(z) = 0 \quad (\text{III. 11})$$

Par ailleurs, le flux de diffusion total, à la trijonction ($x=0$ et $z=0$), est nul

$$2\delta_b D_b (dc_b / dx) - [(1+g)/g] \delta D (dc_\alpha / dx) - [(1+g)/g] \delta' D' (dc_{\alpha'} / dz) = 0 \quad (\text{III. 12})$$

De plus, l'équilibre local à la trijonction implique:

$$c_\alpha(0) = c_{\alpha'}(0) = c_\beta(0) \quad (\text{III. 13})$$

Cette dernière relation signifie que les courbures des interfaces α'/β et α/β , sont reliés au niveau e la trijonction par la condition :

$$dK_{\alpha\beta} = d'K_{\alpha'\beta} \quad (\text{III. 14})$$

L'application de la relation de Young implique (fig. 6) :

$$d\cos\theta_i = d_b\cos\theta_b \quad (\text{III. 15})$$

et

$$d' = d\sin\theta_i + d_b\sin\theta_b \quad (\text{III. 16})$$

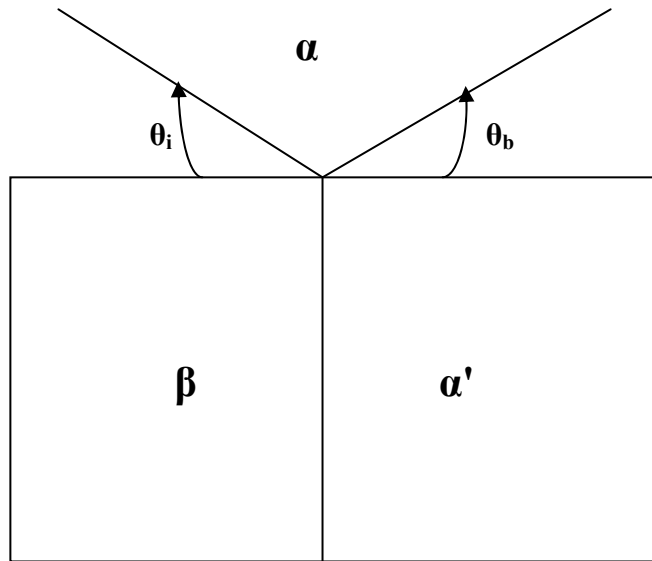


Figure 6. Définition des angles θ_i et θ_b à la trijonction [15].

Les angles de contact obéissent à la relation évidente $0 < (\theta_i + \theta_b) < \pi$, il en résulte que :

$$\varphi_{\alpha/\beta}(0) = -\theta_b \quad (\text{III. 17})$$

et

$$\varphi_{\alpha/\beta}(0) = (\pi/2) - (\theta_i + \theta_b) \quad (\text{III. 18})$$

L'expression de la vitesse à laquelle aboutit le modèle est donnée, dans le cas d'une petite sursaturation, par :

$$V = \frac{2\delta_b D_b}{(d')^2} \left(\frac{2g\delta_b D_b}{(1+g)\delta' D'} \right)^2 \frac{\Delta^6}{[(lq) + |\theta_b|]^6} \quad (\text{III. 19})$$

Où Δ représente la sursaturation, g est une constante ($g = 1$) et (lq) est définie dans [15].

Chapitre 4

Modèles utilisés

Introduction

Il est question, dans la partie théorique de la présente thèse, de deux différents types de modélisation liées à des échelles de temps et de longueurs différentes et portant essentiellement sur la croissance cristalline, de l'étape de la formation d'un noyau ou germe constitué de quelques atomes, à la croissance de ce dernier au sein d'une phase mère sursaturée. La formation d'un germe est simulée, à l'échelle atomistique par la technique de dynamique moléculaire, en ayant recours à des modèles de potentiels d'interaction empiriques à deux et à trois corps [2-8]. La croissance du germe est simulée, à une échelle mésoscopique par la technique du champ de phase, en se basant sur un modèle multi-champs de phases, développé originellement pour la solidification eutectique [14].

I. Méthodes de simulation à l'échelle atomistique

Les méthodes de simulation à l'échelle atomistique se divisent en trois groupes: La technique de la Dynamique Moléculaire qui dépend de la température et dans laquelle les équations du mouvement sont résolues numériquement. La technique de Monte-Carlo qui, elle aussi dépend de la température en étant basée sur la procédure de Métro police. La méthode statique, dans laquelle $T=0^{\circ}\text{K}$ et qui est basée sur une technique de minimisation simple (minimisation de la force et de l'énergie).

Toutes ces méthodes de simulation, sont basées sur le type de fonction d'énergie potentielle choisie PEF, qui pourra décrire l'énergie d'interaction totale entre les atomes, en fonction de leurs positions. Trouver la PEF la plus appropriée, constitue en général, la partie la plus importante et la plus délicate de ces techniques de simulation. Il est important de décrire l'énergie potentielle totale d'un système en termes de fonctions semi empiriques ou empiriques avec des formes analytiques simples.

II. Fonction Energie Potentielle (FEP) et modèles de potentiels empiriques.

L'énergie potentielle totale d'un système de N atomes peut être décrite, en l'absence de forces extérieures, par une fonction dépendant essentiellement des positions des atomes. Cette fonction, est sensée tenir compte des interactions paires, ainsi que des interactions à trois, quatre...et n corps entre les atomes. Cette fonction est donc sensée décrire les interactions multi corps qui s'expriment dans la plupart des cas en fonction des positions des particules du système. Cependant, il est encore difficile de traiter l'expansion à n corps dans les calculs sachant que la définition même des interactions multi corps dans l'expansion n'est pas évidente [21, 24, 34]. Pour cette raison, l'expansion multi corps est généralement tronquée après les termes à deux et/ou trois corps. La contribution des termes tronqués, pourrait être incluse en insérant des paramètres de combinaison linéaire aux termes restants [34].

Il est à noter qu'il existe dans la littérature, diverses fonctions d'énergie potentielle empiriques (PEF), qui ont été proposées et paramétrées pour diverses propriétés de la matière [34].

La fonction énergie potentielle, empirical many-body potential energy function PEF, considérée dans le présent travail, comprend des interactions atomiques à deux et à trois corps. Les interactions paires sont décrites par la fonction potentielle de Lennard-Jones, tandis que les interactions à trois corps sont décrites par la fonction de Axilrod-Teller. Ainsi, la forme explicite de l'énergie potentielle totale d'interaction, du système considéré, est donnée par

$$\phi = \phi_2 + \phi_3 \quad (\text{II. 1})$$

Où ϕ_2 et ϕ_3 représentent les énergies potentielles totales d'interaction à deux et trois corps respectivement.

$$\phi_2 = \sum_{i < j}^N U_{ij} \quad , \quad U_{ij} = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{II. 2})$$

et

$$\phi_3 = \sum_{i < j < k}^N W_{ijk} \quad , \quad W_{ijk} = \frac{Z(1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \quad (\text{II. 3})$$

La forme complète de Φ est donc donnée par :

$$\phi = \sum_{i < j} \left\{ \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i < j < k} Z_{ijk} \left[\frac{1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \right] \right\} \quad (\text{II. 4})$$

Où les distances r_{ij} , r_{ik} et r_{jk} sont obtenues à partir de la structure cristalline et θ_i est l'angle formé par les distances r_{ij} et r_{ik} au niveau de l'atome i par exemple.

Ayant $\vec{r}_{jk} = \vec{r}_{ji} + \vec{r}_{ik}$, le $\cos \theta_i$ est donné par :

$$\cos \theta_i = \frac{r_{jk}^2 - r_{ij}^2 - r_{ik}^2}{2r_{ij}r_{ik}} \quad (\text{II. 5})$$

Une fonction d'énergie potentielle FEP similaire a été utilisée auparavant, pour simuler les propriétés, de volume et de surface, dans les systèmes Si [35], GaAs [36], SiGaAs [37], AlGaAs [36], AuGaAs [38], SiC [39], SiO [40], ainsi que de clusters dans le système AlTiNi [41,42].

III. Modèle du champ de phase

Il est à noter que ce paragraphe, fournit une illustration très concise, sur la modélisation par la méthode du champ de phase et ne donne qu'un bref aperçu sur le paradigme de l'approche phénoménologique du champ de phase.

Il existe deux approches pour la modélisation du champ de phase [43]:

Celle qui utilise un traitement thermodynamique et qui détermine les équations d'évolution à partir de quelques concepts de base de la thermodynamique irréversible.

Et celle qui ne reproduit que l'approche traditionnelle du modèle sharp-interface (interface fine).

Il est à relever, par ailleurs, qu'il existe deux différents aspects dans la modélisation par la méthode du champ de phase: la formulation mathématique du modèle et la modélisation numérique.

Le champ de phase, qui est une approche à l'échelle mésoscopique, est un modèle basé sur le concept de l'interface diffuse. Cette dernière est sensée être caractérisée par une certaine épaisseur W , permettant d'éviter de suivre explicitement son mouvement de pas à pas, comme dans le cas d'un modèle sharp interface (fig. III. 1) [44].

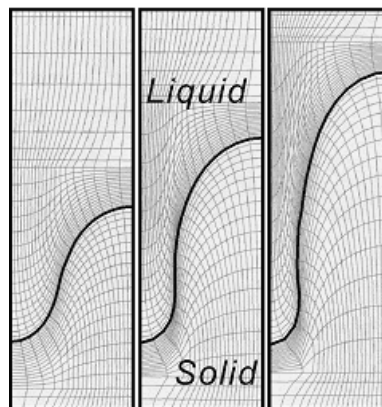


Figure III. 1 : Représentation d'un front de solidification suivi explicitement.

Modèle sharp interface [44]

La figure III. 1, révèle qu'il est extrêmement difficile de suivre le front de croissance, dans tous ses détails, avec un modèle où l'interface n'est pas diffuse (sharp interface).

Si on considère une dendrite en cours de solidification, l'expression de la température de l'interface, au niveau de sa pointe, est donnée par :

$$T_i = T_{m\Delta} (1 + 2\kappa d_0) + mc_L - \frac{V_n}{\mu} \quad (\text{III. 1})$$

Où κ est la courbure exprimée par $\kappa=1/\rho$ avec ρ le rayon de courbure (fig. III. 2), d_0 est la longueur capillaire, m la pente du liquidus sur le diagramme de phases, c_L la concentration du liquide, V_n la vitesse normale à l'interface et μ le potentiel chimique.

La température comprend trois contributions dont la courbure, la concentration en soluté et la cinétique

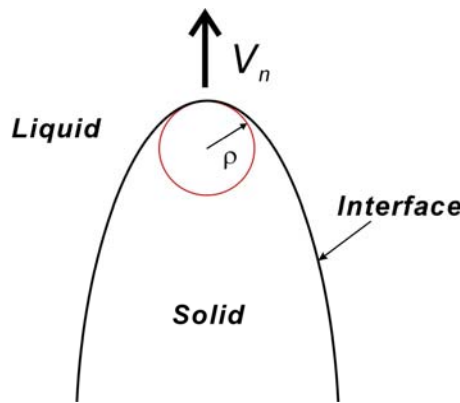


Figure III. 2 : Représentation schématique de la pointe d'une dendrite [44]

Avant l'apparition de la modélisation par la méthode du champ de phase, les différentes théories développées pour la solidification pouvaient prédire la température de l'interface et calculer sa forme, mais trouvaient des difficultés à suivre son mouvement au cours de la croissance. Le champ de phase, a pu apporter une solution, en faisant intervenir les mêmes paramètres, en ne négligeant aucun aspect majeure de la physique qui régit les processus et, dans le cas d'une solidification, en incluant tous des effets intervenant dans l'expression de la température d'une interface. La modélisation par le champ de phase, considère l'approche phénoménologique des transitions de phases mentionnée précédemment. L'approche est basée sur une minimisation de l'énergie libre du système, au cours de l'évolution des paramètres d'ordres adoptés. L'énergie libre s'exprime par [43] :

$$F = \int_V \left[f(\phi, c, T) + \frac{\epsilon_c^2}{2} |\nabla c|^2 + \frac{\epsilon_\phi^2}{2} |\nabla \phi|^2 \right] dV \quad (\text{III. 2})$$

Où f est la densité d'énergie libre, ϕ et c sont respectivement les champs de phase et de concentration, T la température et ε_c et ε_ϕ sont les coefficients de gradients d'énergie associés. L'évolution du champ de phase à travers l'interface solide-liquide est représentée par la figure III. 3.

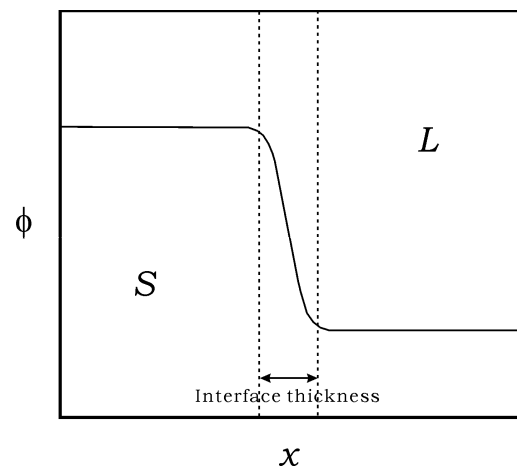


Figure III. 3 : Evolution du champ de phase du liquide au solide [44]

Il est à noter que le modèle du champ de phase peut impliquer des paramètres qui ne peuvent pas être mesurés directement des expériences. En outre, de par sa nature phénoménologique, ce modèle peut être réduit en utilisant des paramètres obtenus de calculs ab-initiaux ou de premier principe, sachant qu'il implique des échelles de longueur et de temps qui peuvent être très différentes. La figure III. 4, illustre l'étendue des différentes échelles impliquées dans un modèle de champ de phase. La figure révèle, en outre, l'évolution du profil de concentration $c(x)$ ainsi que la longueur de diffusion l qui lui est associée. Cette dernière, s'exprimant en fonction du coefficient de diffusion D et de la vitesse de croissance V , est la plus importante de toutes les longueurs.

W_{pf} désigne l'épaisseur du champ de phase et W , l'épaisseur de l'interface réelle du système physique.

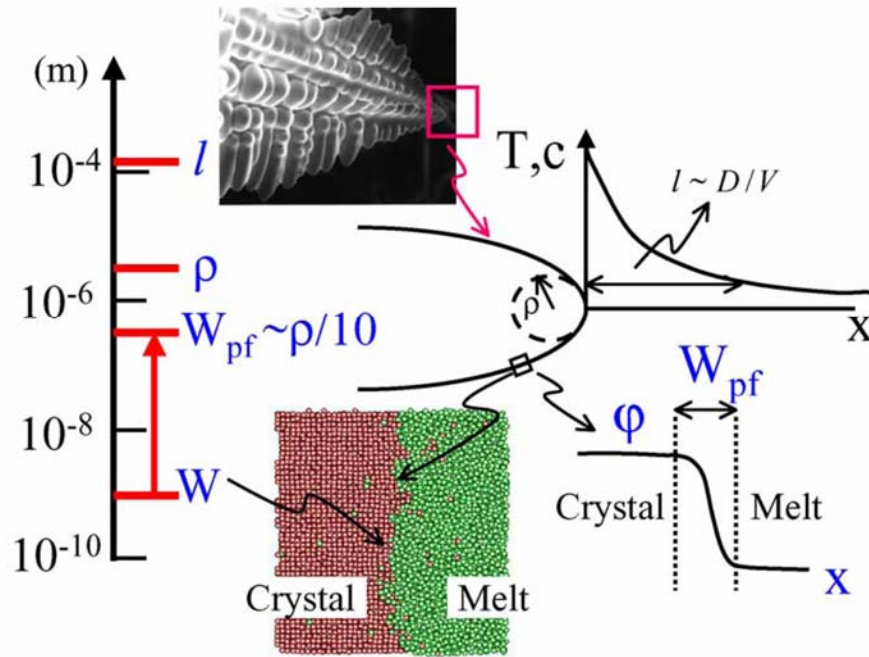


Figure III. 4. Echelles impliquées dans une modélisation par le champ de phase [44]

Chapitre 5

II. Méthodologies. Procédures expérimentales et numériques:

Les méthodologies adoptées, concernent les techniques expérimentales ainsi que les procédures numériques.

I. Techniques expérimentales

I.1. Elaboration des alliages

Les alliages Cd-Zn-Ge sont élaborés par adjonction de Germanium à l'eutectique binaire Cd-Zn. Les différentes concentrations en poids de Ge sont les suivantes (en %) : 0.04, 0.06, 0.2, 0.3, 0.4, 0.56, 1, 1.5, et 1.9. Les alliages sont élaborés à partir d'éléments Cd, Zn et Ge de haute pureté. Après leur élaboration, ces alliages subissent deux vitesses de solidification différentes : l'une rapide (trempe à l'air) et l'autre relativement lente à l'intérieur du four d'élaboration. La vitesse de refroidissement de nos alliages est ainsi estimée à $V = 5.5.10^{-2} \text{ K.s}^{-1}$.

I. 2. Examens métallographiques

Les examens métallographiques sont effectués, après polissages mécanique et chimique de sections transversales et longitudinales de nos échantillons, par microscopie optique.

I. 3. Polissage mécanique

Les échantillons sont polis à l'aide de disques abrasifs de diamètre de grains décroissants (les N° de papiers abrasifs variant de 380 à 4000).

Deux précautions sont prises afin d'éviter d'endommager les surfaces de nos échantillons par des rayures profondes et de perturber ainsi l'observation micrographique :

- 1) La vitesse de rotation du disque abrasif doit être très lente
- 2) Les échantillons subissent des rotations successives de $\pi/2$ pendant tout le polissage.

Le polissage est alors achevé à l'aide d'une pâte diamantée à 0.6 μm .

Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau abondante puis séchés à l'air comprimé.

Deux points sont à relever par rapport à cette étape :

- Les précautions sont prises vis-à-vis de la ductilité du matériau, qui appartient au groupe d'alliages eutectiques consistant en une matrice ductile et une phase renforçante ductile.
- L'étape du polissage peut être arrêtée à l'abrasif N° 800, de même que le passage à la pâte diamantée peut être évité si les échantillons peuvent subir un polissage chimique.

I. 4. Polissage chimique

Il consiste à faire passer les échantillons après l'étape de polissage requise, dans une solution formée d'un mélange d'acide nitrique et d'eau, dans des proportions de 3/1.

I. 5. Attaque chimique

Après le polissage mécanique adéquat, les échantillons doivent subir une attaque chimique, les préparant aux examens métallographiques. Il est à noter, cependant, que cette attaque n'est pas nécessaire après un polissage chimique, puisque ce dernier permet de révéler la microstructure. La solution d'attaque chimique consiste en :

95/5 (%) éthanol/acide nitrique (en proportions volumiques)

I. 6. Essais mécaniques

Les seuls essais mécaniques effectués sont les tests de microdureté Vickers, sachant que ces derniers sont non destructifs d'une part, et qu'ils permettent de distinguer les phases et les microstructures mécaniquement séparables d'autre part. Il est à noter que les échantillons doivent être préalablement polis et attaqués chimiquement avant tout essai.

II. Procédures numériques

Les deux méthodes de simulations faisant intervenir des échelles de longueurs et de temps différentes, font donc appel à des techniques différentes. La section procédures numériques, comprend donc deux parties majeures A et B.

II. 1. Techniques de simulation

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les techniques de simulation peuvent être classées en trois catégories selon leurs échelles de longueurs et de temps :

- 1) Les techniques de simulation et les modélisations à l'échelle atomique concernent les calculs ab-initio ou calculs de premiers principes, la dynamique moléculaire (MD), la technique de Monté Carlo (MC) et les modèles d'Ising.
- 2) Les techniques de simulation à l'échelle mésoscopique, concernent les techniques qui ne traitent pas directement les atomes, tels que les modèles de pots (MC cinétique), les modèles de champs de phase (basés sur les équations de Cahn-Hilliard et de Ginzburg-Landau), ainsi que cellular automata.
- 3) Les techniques à l'échelle macroscopique, concernent les modèles de percolation, les modèles de clusters et les modèles des éléments finis.

II. A. Techniques de dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est l'une des méthodes de simulation utilisée en physique des transitions de phases. Elle est basée sur la résolution des équations du mouvement d'un système pour un nombre fini de particules. Les particules sont généralement placées dans une boîte de simulation obéissant à des conditions aux limites périodiques permettant d'accroître artificiellement le nombre de particules [19] et éliminant les effets de bords. On suppose que les particules sont soumises à un champ de forces $f(r_{ij})$ représentant les forces d'interaction, entre particules voisines (i) et (j), dérivant d'un potentiel $u(r_{ij})$. Il est à noter que la dynamique moléculaire utilise différentes méthodes d'intégration des équations du mouvement, dont les plus courantes sont celle de « prévision- correction » de Gear, ainsi que celle de Verlet [19]. La technique faisant intervenir des temps courts de l'ordre de la femtoseconde, la validité de calcul ne pourra être que meilleure si δt est plus petit. Toutefois, il est très important que l'intervalle de temps total $N_p \delta t$, où N_p est le nombre de pas considérés dans la simulation, soit supérieur au temps de relaxation des grandeurs physiques caractéristiques du matériau.

II. A. 1. Procédure de paramétrisation

Elle consiste en la détermination des paramètres ε et r_0 pour Φ_2 , ainsi que Z pour Φ_3 . Il est à noter que, lors de la procédure de paramétrisation et en particulier dans le cas d'un volume solide, le Φ doit être comparé systématiquement aux valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion des systèmes monoatomiques, étant donné que notre fonction énergie potentielle FEP est empirique.

II. A. 1. a. Pour les systèmes monoatomiques :

Les paramètres ε_{AA} , ε_{BB} , r_{0A} , r_{0B} , Z_{AAA} et Z_{BBB} sont à déterminer. Pour les systèmes monoatomiques Cd et Zn, des données relatives, aux dimères (énergie et distance d'équilibre) [2], ainsi qu'au solide (paramètres du réseau cristallin [45] et énergie de cohésion [46]) ont été utilisées. Les paramètres du potentiel à deux corps, ε et r_0 , sont déterminés à partir des données relatives aux dimères par des calculs de DFT, en considérant l'énergie de dissociation des dimères, dont les valeurs expérimentales sont généralement disponibles dans la littérature. Dans le cas de l'indisponibilité de valeurs expérimentales, on doit procéder à des calculs quantiques par DFT. Par ailleurs, le paramètre du potentiel à trois corps, Z , est déterminé à partir d'informations concernant la structure cristalline. Dans le cas de clusters, on parle d'énergie de liaison et dans le cas du solide (volume), on parle d'énergie de cohésion, mais le sens demeure le même.

II. A. 1. b. Pour les systèmes mixtes :

Les paramètres ε_{AB} , r_{0AB} , Z_{AAB} et Z_{ABB} seront à déterminer. Il est à noter que, les paramètres du potentiel d'interaction entre les atomes de Zinc et de Cadmium n'existaient pas dans la littérature. Les propriétés de molécules (dimères), de clusters, ainsi que de volume ont dû être considérés au cours de cette procédure de paramétrisation dont les détails sont décrits en [3]. Les paramètres ainsi déterminés sont présentés dans le tableau 1 de la partie « Résultats et Discussions ».

Etant donnée, l'indisponibilité des paramètres relatifs au système CdZn dans la littérature, le recours à l'usage de la DFT (les packages utilisés sont Gaussian 98 et hyperchem) avec des calculs de mécanique quantique s'est avéré nécessaire : L'énergie totale de la molécule diatomique CdZn est d'abord calculée, ensuite on procède au calcul de l'énergie des atomes Cd et Zn séparément [2]. Il est à noter cependant, que lors de la procédure de paramétrisation, on doit toujours prendre une température très basse $T=1K$, pour que l'énergie cinétique soit nulle.

Le rayon de cut-off, R_c , délimitant la portée maximale d'interaction, est pris égal à 7 Å dans le calcul des sommes de réseaux. Par ailleurs, les paramètres des systèmes mixtes, sont déterminés à partir des données relatives aux clusters triatomiques obtenus par des calculs de DFT [2]. Ainsi, la FEP avec cet ensemble de paramètres, reproduit-elle, l'énergie de cohésion (volumique) des structures cristallines monoatomiques, de même que les structures et les énergies des clusters triatomiques [3].

II. A. 2. Etude des propriétés des clusters :

Dans le présent travail, les systèmes considérés sont soit des clusters atomiques de taille variable, soit des cellules constituées de plusieurs mailles élémentaires dans le but d'étudier les propriétés de volume et de surface. Les clusters, de même que les mailles (cellules) peuvent être constitués d'éléments métalliques purs (Cd ou Zn) ou mixtes (Cd-Zn). Les clusters sont de tailles de (3, 4, 7, 8, 50, 100) atomes et de stoechiométries différentes, d'éléments d'alliages Zn dans le Cd, pour les clusters mixtes. La technique de dynamique moléculaire employée dans le présent travail, est basée sur l'algorithme de Nordsieck–Gear [47, 48]. La méthode de « prévision-correction » d'ordre 7 [49], a été utilisée dans la résolution des équations du mouvement pour les clusters.

II. A. 3. Etude des propriétés de surface et de volume :

L'application de la FEP a été ensuite étendue à des systèmes plus grands dans le but de l'investigation, toujours par des simulations de dynamique moléculaire, des propriétés de surface et de volume des systèmes Cd, Zn ainsi que CdZn. De même que pour les clusters, la technique de DM utilisée, est basée sur l'algorithme de Nordsieck–Gear et la méthode de « prévision-correction » d'ordre 7, a été utilisée dans la résolution des équations du mouvement. Le rayon de cut-off est toujours fixé à 7Å et le pas de temps à 0.5×10^{-15} s.

II. A. 4. Conditions aux limites :

On applique des conditions aux bords périodiques dans les trois directions, à chaque fois qu'on procède à des calculs relatifs au solide, tels que la détermination de Z_{ijk} dans la procédure de paramétrisation ou les calculs des propriétés de volumes. Les conditions aux bords périodiques sont appliquées seulement dans deux directions dans les calculs ou la simulation des propriétés de surface.

II. A. 5. Conditions initiales et configurations initiales

Au cours de l'application de la présente FEP pour simuler les aspects structuraux, de microclusters CdZn, de 3 et 4 atomes, toutes les configurations possibles ont été envisagées, dans le but de déterminer la structure d'équilibre la plus stable. Cette dernière doit correspondre, énergétiquement, à l'équilibre global. Par configurations possibles, on entend, les différentes dispositions des atomes les uns par rapport aux autres et les différents cas de figures géométriques qu'ils peuvent présenter. Pour un cluster à 4 atomes, par exemple, les atomes peuvent être disposés sous forme linéaire, tétraédrique, losange...etc. Le système est alors relaxé à partir de chacune de ces configurations initiales. Celle qui produit l'énergie totale minimale correspondra à la structure la plus stable. Quant aux clusters de plus grande taille, le principe d'évaluation de l'équilibre global demeure le même, mais la procédure de la sélection de cet équilibre est différente :

Sachant que le cluster est sensé adopter différentes structures correspondant à des configurations d'énergie totale différentes. Leur géométrie est adoptée selon les minimums locaux existant sur la surface d'énergie potentielle (SEP) du système. Un cluster est donc supposé avoir autant d'isomères que de minimums locaux. Dans le but de « saisir » la véritable configuration d'énergie minimale du système, correspondant au minimum global sur la SEP, il convient d'essayer autant de configurations initiales que possible à basse température.

De ce fait, 1000 configurations initiales, ont été générées aléatoirement dans des volumes dépendant de la taille du cluster en considération. Ces volumes sont de : $7.5 \times 7.5 \times 7.5 \text{ \AA}^3$ pour les clusters de 7 atomes, $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ pour les clusters de 8 atomes et de $15 \times 15 \times 15 \text{ \AA}^3$ pour les clusters de 50 atomes.

Chacune des configurations initiales est relaxée, comme un cluster isolé, au bout d'un temps dépendant de la taille du cluster ainsi que de la température considérée. Ainsi, pour un pas de temps moyen de 1×10^{-15} s, le nombre de pas DM est fixé, à 30 000 pour les clusters de 3 à 8 atomes, à 50 000 pour les clusters de 50 atomes, pour les simulations se déroulant à 1 K, et à 70000 pour les simulations se déroulant à 300 K.

II. A. 6. Equilibre thermique

Le nombre de pas considérés doit être suffisant pour que le système puisse atteindre son équilibre thermique. Les modèles de clusters considérés avaient atteint l'équilibre au bout de 30 000 pas de DM à 1K (pour les tailles allant de 3 à 8 atomes). Le pas de temps considéré est de 1.0×10^{-15} s. Par ailleurs, et dans le cas des clusters de 50 atomes, un nombre de 50 000 pas de DM avec un pas de temps $\delta t = 1.0 \cdot 10^{-15}$ s, était suffisant pour que le système puisse atteindre l'équilibre thermique à $T=1$ K. Le maintien de cet équilibre est assuré, d'une part, par un rééchelonnement de la température pendant toute la durée de la simulation et, d'autre part, par un contrôle de la moyenne temporelle de l'énergie totale du système tous les 100 pas. Il n'en demeure pas moins pour les moyennes statistiques qui, elles, sont contrôlées tous les 500 pas.

II. B. Technique du champ de phase

Parmi les nombreux modèles qui existent, la technique champ de phase est à ce jour l'outil le plus adéquat pour la simulation de microstructures complexes à grande échelle. Quand bien même, ce sont les forces entre les atomes et les molécules qui déterminent la structure de la matière et son évolution au cours du temps, les modèles de simulation à l'échelle atomique ne sont pas en mesure d'atteindre les échelles de longueur encore moins les échelles de temps requises pour la description d'une microstructure ou de son évolution.

II. B. 1. Boîte de simulations

Notre système physique est représenté par une boîte de simulation 2D de largeur n_x points de grille et de longueur n_y (fig. 1). Ces dimensions sont équivalentes à une taille physique du système correspondant à $n_x \cdot \Delta x \cdot w$ et $n_y \cdot \Delta x \cdot w$ respectivement. La longueur le long de l'axe y a été fixée pour la majorité des cas, tandis que n_x était sujet à des variations nombreuses dans le but de simuler différents espacements lamellaires λ . Les équations mathématiques de notre modèle ont été discrétisées sur une grille carrée d'espacement Δx uniforme et intégrées dans le temps en utilisant un schéma d'Euler explicite standard, avec un pas de temps Δt . Ce dernier doit satisfaire la condition:

$$\Delta t \leq (\Delta x)^2 / 4D \quad (\text{II. B. 1})$$

afin d'éviter les instabilités numériques.

Il est à noter qu'un espacement de grille plus large, et par conséquent le pas de temps plus large qu'il implique, correspondent automatiquement à des temps de simulations plus courts. Cependant, une résolution convenable des profils d'interfaces des champs de phases, requiert voire même impose un maximum à ne pas dépasser pour cet espacement de grille. De nombreux essais nous ont permis d'aboutir à un compromis raisonnable pour $\Delta x = 0.4w$, malgré les quelques effets de grille qui sont restés visibles sur les courbes de vitesse. Un raffinement ultérieur de l'espacement de grille entraînait quelques variations négligeables de la vitesse.

Les pas de temps que nous avons adoptés, pour le bon déroulement de nos simulations correspondent à $\Delta t = 0.01\tau$ or $\Delta t = 0.02\tau$. Le principal paramètre adimensionnel intervenant dans nos simulations est la sursaturation Δ qui est considérée comme la force motrice principale de la réaction au même titre que la surfusion l'est pour la solidification.

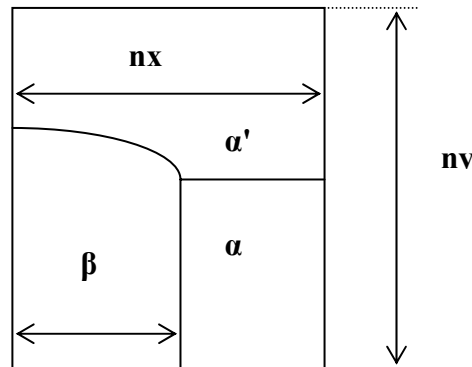


Figure. 1. Représentation schématique de la boîte de simulation

L'expression de la sursaturation adimensionnée est donnée par $\Delta = (C_0 - C_{\alpha(T)}) / (C_{\beta(T)} - C_{\alpha(T)})$, où C_0 est la composition initiale de l'alliage et $C_{\alpha(T)}$ et $C_{\beta(T)}$ sont les compositions d'équilibre correspondantes à une température donnée T , sur le diagramme de phases.

II. B. 2. Conditions aux limites:

Des conditions aux limites réfléchissantes, ont été utilisées en vue de reproduire un ensemble « infini » de lamelles.

Ces conditions sont imposées sur les champs de concentration ainsi que les champs de phases; en conséquence, le potentiel chimique doit également satisfaire la condition :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0, x=nx} = 0$$

Nos simulations consistent en deux parties principales portant sur les cas limités par la diffusion, en volume d'une part et en surface d'autre part:

II. B. 3. Cas limités par la diffusion en volume.

Notre système (fig. 1), se caractérise par, une diffusivité volumique au sein de chaque phase α , β ou α' , ainsi qu'une diffusivité surfacique existant à l'intérieur des interfaces d'épaisseur négligeable mais non nulle. La diffusivité en volume étant dominante, elle est fixée à $D_{\text{bulk}}=1$, tout en négligeant la diffusivité en surface au niveau de chaque interface ; ce qui se traduit par $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_{S_{\alpha\beta}}=D_{S_{\alpha'}}=D_{S_{\alpha'\alpha}}=0$.

Les cas limités par la diffusion en volume ont été traités dans l'intention de comparer la réaction de précipitation discontinue aux différentes transformations de solidification, en l'occurrence la solidification eutectique ainsi que la croissance d'un doigt dans un canal. La contribution de la diffusion en surface sera étudiée après que l'effet de la décroissance de la diffusivité volumique sur le comportement du système, soit mis en évidence. Il est à noter, par ailleurs, que la comparaison entre la réaction de précipitation discontinue et la solidification eutectique ou la croissance d'un doigt dans un canal ne se limite pas seulement à l'aspect relatif au comportement microstructural, mais elle concerne aussi le comportement caractéristique de la vitesse de croissance stationnaire, montré par les courbes de variation de celle-ci en fonction de l'espacement lamellaire, pour une sursaturation Δ fixée, $V(\Delta)$, et de la sursaturation pour un espacement fixé $V(\Delta)$.

II. B. 4. Cas limités par la diffusion en surface.

La diffusivité surfacique étant dominante, dans ces cas, on la fixe à $D_S=1$, tout en négligeant la diffusivité volumique. Cette dernière s'exprime par :

$$D_{\text{bulk}}=1/n^p \text{ avec } n=10 \text{ et } p= \{2, 3,4 \text{ et } 6\} \quad (D_{\text{bulk}} \ll 1)$$

Il est à noter, par ailleurs, qu'une troisième partie de simulations, correspondant aux cas intermédiaires ($D_S=0$ avec $0.1 < D_{\text{bulk}} < 1$), a dû être traitée, d'une part pour investiguer le comportement du système dans ce régime de transition entre les deux régimes principaux considérés, et d'autre part pour faciliter l'aboutissement de nos simulations aux états stationnaires. En effet, le système ne pouvait converger vers des solutions stationnaires qu'après plusieurs simulations successives, correspondant donc à un nombre d'itérations beaucoup plus important.

Aucune croissance stationnaire n'a pu être obtenue, pour $D_{\text{bulk}}=0.1$, tant que les simulations étaient lancées à partir de conditions initiales correspondant à des solutions stationnaires précédemment obtenues pour $0.3 \leq D_{\text{bulk}} \leq 1$. Une autre série de simulations, correspondant à $D_b=0.1$, $D_{S_{\alpha\beta}}=0.1$ et $D_{S_{\alpha/\alpha}} = D_{S_{\alpha/\beta}}=1$, a alors été lancée, pour différentes valeurs de la sursaturation Δ , pour estimer la contribution de la diffusivité en surface ainsi que l'effet d'une variation du rapport des diffusivités. Aucun état stationnaire n'a pu être obtenu pour les premiers run. Ce n'est qu'après plusieurs run que les premières solutions commencent à s'obtenir pour $\Delta \geq 0.83$. Les solutions stationnaires qui existent requièrent, en fait, des temps de simulation plus longs.

En d'autres termes, la convergence de nos simulations s'est avérée difficile et ne s'est rendue raisonnable que par la décroissance progressive, par petits pas de 0.1, de la diffusivité volumique. Ainsi, un ensemble de diffusivités volumiques correspondant à $D_{\text{bulk}} = N/n^p$ où N est un entier, tel que $1 < N < 9$, $n=10$ et $p=1$, ont été traitées dans cette partie.

Les premiers cas limités par la diffusion en surface, correspondant à $p=2$ et donc à $D_{\text{bulk}}=0.01$, $D_{S_{\alpha/\alpha}} = D_{S_{\alpha/\beta}}=1$ et $D_{S_{\alpha\beta}}=0.1$, ont été traités pour une large gamme de sursaturations allant de $\Delta = 0.1$ à $\Delta = 0.87$ afin de localiser la sursaturation critique, de notre modèle, en dessous de laquelle les noyaux ne pouvaient pas se développer pour donner naissance aux cellules de précipitation. Il s'agit donc de notre première tentative d'approcher les observations expérimentales ainsi que les modèles théoriques. Ces derniers font l'objet de certaines divergences quant à la valeur de la sursaturation. Le modèle « sharp interface » de Brener, par exemple, traite la réaction de précipitation discontinue avec une sursaturation $\Delta=0.1$ [15].

Il est à relever, de plus, que la diffusivité de l'interphase α/β n'avait été prise en considération, dans les précédents modèles théoriques traitant de la précipitation discontinue que par Brener et Temkin [15], qui avaient souligné l'importance de son rôle particulier. En effet, dans les cas correspondant à la limite inférieure des diffusivités volumiques considérées ($p = 6$), nos simulations ne pouvaient aboutir que lorsque certaines conditions étaient satisfaites.

Ces dernières concernent deux points essentiels : 1) la condition initiale, sur laquelle nous reviendrons par la suite, 2) le rapport des diffusivités surfaciques relatives : les diffusivités des interfaces α'/β and α'/α devaient être supérieures, d'un facteur de 10^3 , à celle de l'interface α/β ; ce qui se traduit par : $D_S^{\alpha'/\beta} = D_S^{\alpha'/\alpha} = 1 = 10^3 D_S^{\alpha/\beta}$.

II. B. 5. Dimensions de la boîte de simulations.

L'ultime but de nos simulations réside dans l'aboutissement à des solutions stationnaires, qui parfois ne sont atteintes qu'au bout de régimes transitoires très longs. Ces derniers auraient nécessité des boîtes de simulations excessivement longues impliquant *ipso facto* des temps de simulation trop longs. Pour y remédier, nous avons utilisé une boîte de simulation mobile de dimensions limitées mais suffisantes pour contenir la pointe du précipité β ainsi que le champ de diffusion environnant.

Cette pratique a été accomplie en surveillant la position de la pointe du précipité et en déplaçant la boîte de simulations quand la pointe avait atteint une position prédéterminée dans la grille. La taille de la boîte, requise pour une résolution convenable du champ de diffusion, dépend du cas considéré.

Dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion en volume, une déplétion de la phase mère, d'une longueur comparable à la largeur du précipité, est observée. De ce fait, la longueur de notre boîte de simulations était fixée, au moins, à $n_y=800$ pour que les résultats soient indépendants de n_y . Par contre, dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion en surface, le fait que la longueur de diffusion en volume soit petite entraîne que la déplétion en soluté soit limitée à une zone très proche de la pointe du précipité et du joint de grain.

II. B.6. Conditions initiales:

Deux types de conditions initiales ont été considérés selon le cas traité:

1) Dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion en volume, deux possibilités étaient envisagées. Les simulations pouvaient débuter, soit à partir d'un germe au niveau du joint de grain, soit d'une lamelle correspondant à la forme stationnaire obtenue d'un germe lors d'une simulation précédente.

2) Dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion en surface, et plus particulièrement les cas correspondant à $D_s=1$ et $p=6$ pour D_{bulk} , le germe ne pouvait croître dans le volume et évoluer dans une matrice présentant une diffusivité volumique aussi négligeable. Par conséquent, la condition initiale a dû consister en une lamelle, qui a été construite sur la base de la loi de conservation qui s'impose et qui se traduit par: $\omega=\Delta.nx.w$.

Il est à noter que dans les cas relatifs à $p=6$, le régime stationnaire ne pouvait être observé que pour un nombre d'itérations 30 fois plus important et équivalent à un temps de calcul 60 fois plus long que celui des cas relatifs à $D_{\text{bulk}}=1$, sachant que le pas de temps avait été multiplié par 2 ($\Delta t = 0.02\tau$).

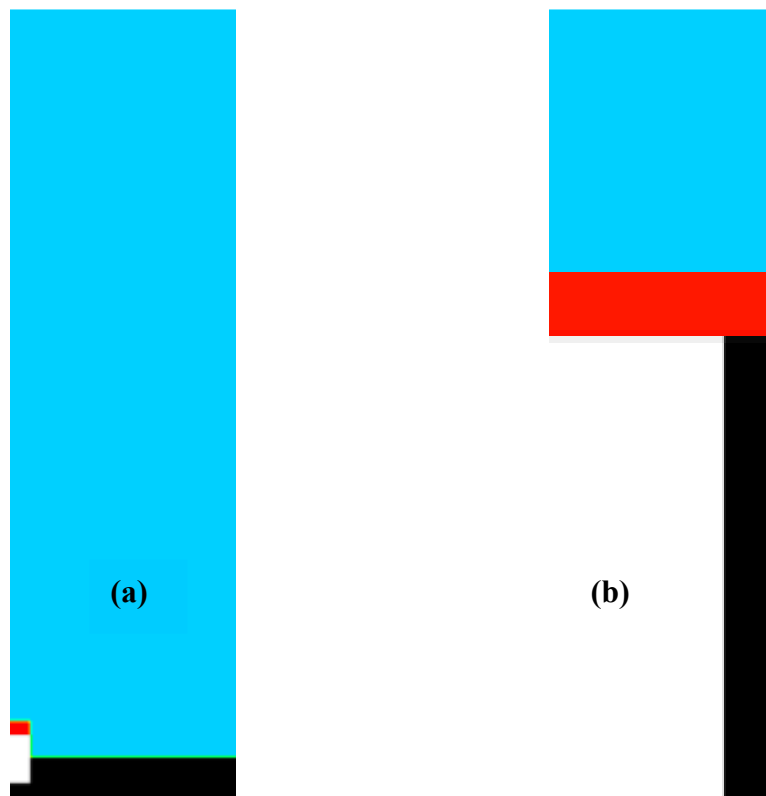


Figure.2. Snapshots des conditions initiales du précipité β obtenus pour, $n_x=100$ et $\Delta=0.8$.

(a) $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$. (b) $D_{\text{bulk}}=10^{-6}$ et $D_S=1$

Les variations caractéristiques de la vitesse de croissance stationnaire ont été alors représentées, d'une part en fonction de l'espacement interlamellaire $\lambda=2nx.\Delta x.w$, pour un ensemble de sursaturations fixées et d'autre part en fonction de la sursaturation Δ , pour un ensemble d'espacements lamellaires.

Certains points sont à noter : 1) les vitesses de croissance stationnaires du joint de grain \tilde{V}_α et du précipité \tilde{V}_β sont supposées être égales. 2) La vitesse de croissance, physique adimensionnée, est donnée par l'expression : $V= (\tilde{V}d_0/D)$, où d_0 , la longueur capillaire, s'exprime par $d_0= (a_1w/\tilde{\lambda})$. 3) L'espacement lamellaire physique adimensionné s'exprime par $\Lambda= (L/d_0)$.

Chapitre 6

Modélisation de la réaction de précipitation par la méthode du champ de phase

I. Introduction

Il s'agit de construire un modèle qui puisse être aussi simple que possible, tout en retenant les aspects fondamentaux produisant le phénomène de la précipitation discontinue.

On néglige, tout d'abord, tous les effets de contrainte. En conséquence, la dynamique de la réaction devient entièrement contrôlée par la diffusion des atomes solutés à travers le volume des phases impliquées et le long des interfaces qui les séparent.

De plus, on restreint notre attention à un processus isotherme ayant lieu au sein d'un alliage binaire A-B. On adopte alors une thermodynamique d'alliage particulièrement simple en supposant que les densités d'énergie libre des deux phases α et β peuvent être décrites par des paraboles simples ayant la même courbure, dont l'expression est donnée par :

$$f_{\alpha}(c) = \frac{1}{2}H_c c^2 \quad (\text{I. 1})$$

$$f_{\beta}(c) = \frac{1}{2}H_c (c-1)^2 \quad (\text{I. 2})$$

Où H_c est une constante ayant les dimensions d'une densité d'énergie.

Dans notre modèle, l'évolution au cours du temps, des champs de phases p_i , $i=\alpha, \alpha', \beta$, se fait dans le sens d'une minimisation de l'énergie libre qui est une fonctionnelle de $\vec{p} \equiv (p_{\alpha}, p_{\beta}, p_{\alpha'})$, et de la concentration en soluté c .

Ainsi les équations du mouvement s'expriment par :

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{1}{\tau(\vec{p})} \frac{\delta F}{\delta p_i} \quad (\text{I. 3})$$

$\forall i$, pour le champ de phase non conservé,

où, $\tau(\vec{p})$ est un temps de relaxation dépendant des phases.

Ce problème classique de minimisation d'une fonctionnelle, sujette à une contrainte, se traite par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. La contrainte en question se traduit par:

$$\sum_i p_i = 1 \quad (\text{I. 4})$$

L'énergie libre du système s'exprime par:

$$F = \int_v f dv \quad (\text{I. 5})$$

Où f , la densité d'énergie libre, comprend différentes contributions:

$$f = f_{\text{grad}} + f_{\text{TW}} + \tilde{\lambda} f_c + f_{\text{saddle}} \quad (\text{I. 6})$$

Avec

$$f_{\text{grad}} = \frac{W^2}{2} \sum_i \left| \overrightarrow{\nabla p_i} \right|^2, \quad (\text{I. 7})$$

traduisant le coût en énergie libre pour les gradients de phases qui sont liés à l'épaisseur de l'interface W et qui imposent que celle-ci soit finie.

$$f_{\text{TW}} = \sum_i p_i^2 (1 - p_i)^2, \quad (\text{I. 8})$$

est un potentiel en triple puits qui crée le "terrain" de base, consistant en un puits par phase pure et des "vallées" au profil de double-puits séparés par des barrières de potentiel au niveau des trijonctions $p_\alpha = p_\beta = p_{\alpha'} = 1/3$.

Le terme $\tilde{\lambda} f_c$, est caractérisé par une raideur $\tilde{\lambda}$ qui est une constante de couplage entre les champs de phase et de concentration en soluté et qui contrôle la convergence du modèle.

$$\tilde{\lambda} f_c = \frac{\tilde{\lambda}}{2} \mu^2 \quad (\text{I. 9})$$

$$\text{Où } \mu = \mu(c, \overrightarrow{p_i}) = \frac{\delta F}{\delta c} = c - \frac{p_\beta^2}{4} \left\{ 15(1 - p_\beta) [1 + p_\beta - (p_\alpha - p_{\alpha'})^2] + p_\beta (9p_\beta^2 - 5) \right\} \quad (\text{I. 10})$$

est le potentiel chimique.

$f_{saddle} = \sum_i f_{saddle,i}$ est une contribution nous permettant de traiter le cas de tensions superficielles différentes au point de trijonctions. Puisque f_{grad} and f_{TW} sont des fonctions symétriques des p_i , il en résulte que les tensions de surface sont égales pour toutes les interfaces.

La concentration qui est un paramètre conservé doit obéir à l'équation de la continuité.

$$\partial_t c + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (\text{I. 11})$$

Où J est le flux de concentration c ,

$$\mathbf{J} = -M(\mathbf{p}, D_b, D_s) \nabla(\delta F / \delta c) \quad (\text{I. 12})$$

où $\mu = \delta F / \delta c$ est le potentiel chimique et $M(\mathbf{p}, D_b, D_s)$ la mobilité. Cette dernière dépendant des diffusivités en volume et en surface est exprimée par la relation (I. 13) et est illustrée dans la figure 1.

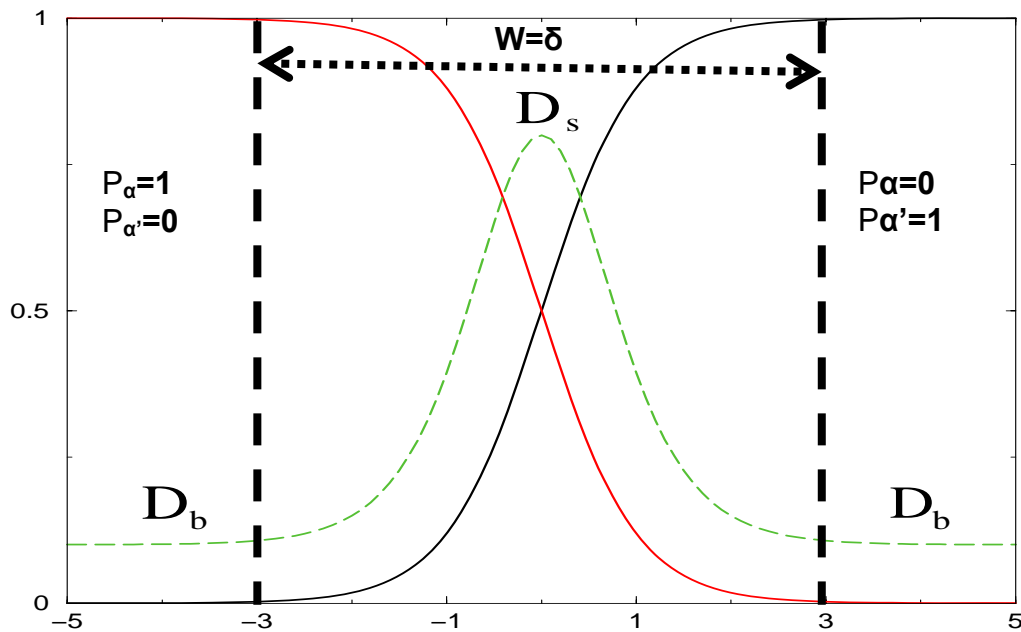


Figure 1. Représentation de la variation de la mobilité à travers l'interface α'/α

$$M(p_i) = D_{bulk} + 4(D_S^{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta + D_S^{\alpha'\beta} p_{\alpha'} p_\beta + D_S^{\alpha'\alpha} p_{\alpha'} p_\alpha) \quad (I. 13)$$

Les longueurs de diffusion sont sensées être du même ordre de grandeur que l'épaisseur du champ de phase, (diffusion en surface).

Les longueurs capillaires obéissent à l'équation (I. 14)

$$d_o = \sigma_{ij} / \lambda \quad (I. 14)$$

où de σ_{ij} est la tension de surface entre deux phases

Chapitre 7

Résultats et discussions

De même que pour la partie « procédures numériques et expérimentale », cette partie consiste en trois parties, relative chacune, à des échelles de temps et de longueur différentes allant de la plus petite à la plus grande.

I. Interactions atomistiques dans les systèmes Cd, Zn et CdZn. Simulations par la technique de dynamique moléculaire

Le tableau 1, présente les paramètres obtenus, pour les potentiels de Lennard-Jones et Axilrod-Teller, lors de la procédure de paramétrisation.

Interaction	$\varepsilon(eV)$	$r_0(\text{Å})$	Interaction	$Z(eV \text{ Å}^9)$
Zn–Zn	0.070	3.000	Zn–Zn–Zn	–490.0
Cd–Cd	0.050	3.500	Cd–Cd–Cd	–1715.0
Zn–Cd	0.015	3.350	Zn–Zn–Cd	–400.0
			Zn–Cd–Cd	–500.0

Tableau 1. Paramètres relatifs aux potentiels utilisés dans nos simulations [3].

I.1. Clusters à 3 et 4 atomes :

Il est à relever qu'il n'existe pas, dans la littérature, de données ou d'informations relatives à la majorité des clusters considérés dans le présent travail, notamment les clusters mixtes ainsi que tous les modèles de clusters à 50 atomes. Ainsi, ne pourront être comparés à la littérature, que les résultats relatifs aux clusters Zn_4 , Cd_7 et Cd_8 .

La figure I. 1, illustre les configurations des structures les plus stables obtenues au dernier pas de DM. Il est à noter que les structures les plus stables sont investiguées à la température minimale de 1K, en vue de minimiser l'énergie cinétique et par conséquent l'énergie totale des clusters.

Il est à relever que les distances interatomiques, r_{ij} , sont inférieures à la distance du dimère, r_0 , de l'espèce atomique correspondante. Cette dernière, est cependant supérieure à la distance entre plus proches voisins, d_{nn} , dans le solide correspondant. Ainsi, l'ordre des distances correspondant aux éléments étudiés est $d_{nn} < r_{ij} < r_0$.

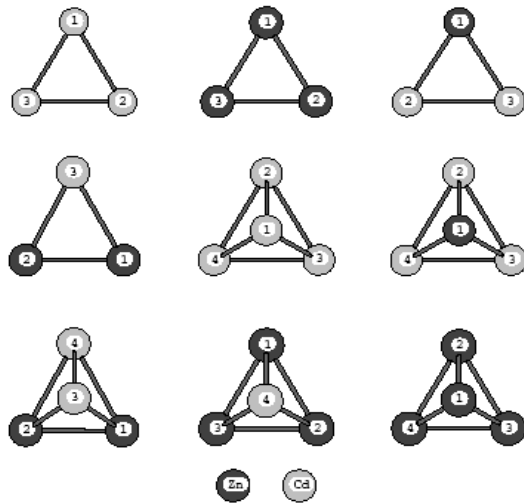


Fig.I. 1. Les structures les plus stables des microclusters Zn_kCd_l . La figure révèle le snapshot au dernier pas de MD

Les distances interatomiques correspondantes sont données au tableau 2. Quant aux énergies, avec les différentes contributions, elles sont données au tableau 3. Les énergies E_2 , E_3 , E_T , représentent respectivement l'énergie totale, à deux corps, à trois corps et d'interaction dans le microcluster. Cette dernière s'exprime par $E_T = E_2 + E_3$. Il est à noter que ces énergies correspondent aux moyennes statistiques obtenues pour les 500 derniers pas de DM. Par ailleurs, E (Zn) et E (Cd) représentent les contributions, en énergie totale d'interaction, relatives aux éléments correspondants à l'énergie totale d'interaction $E(T) = E(Cd) + E(Zn)$. Cette dernière correspond à la valeur obtenue au dernier pas de DM. Il est à noter que $E(T)$ et E_T représentent en fait la même grandeur E qui, dans le cas idéal, doit répondre à la condition : $E = E(T) = E_T$ sachant qu'elle représente l'énergie totale du cluster. Cependant, la légère différence observée entre ces deux valeurs, est attribuée au fait que E_T correspond à la valeur de la moyenne statistique obtenue au cours des 500 derniers pas de DM.

Tableau 2. Distances interatomiques des structures les plus stables des microclusters Zn_kCd_l ($l+k=3, 4$) [3].

Cluster	$r_{ij}(\text{Å})$		
	Zn_3	$r_{12} = 2.94572$	$r_{13} = 2.94996$
Cd_3	$r_{12} = 3.39127$	$r_{13} = 3.38575$	$r_{23} = 3.38035$
Zn_2Cd	$r_{12} = 2.96397$	$r_{13} = 3.24775$	$r_{23} = 3.19019$
$ZnCd_2$	$r_{12} = 3.27339$	$r_{13} = 3.24396$	$r_{23} = 3.42544$
Zn_4	$r_{12} = 2.88034$	$r_{13} = 2.88348$	$r_{14} = 2.88560$
	$r_{23} = 2.86677$	$r_{24} = 2.87087$	$r_{34} = 2.85933$
Cd_4	$r_{12} = 3.34286$	$r_{13} = 3.35858$	$r_{14} = 3.34343$
	$r_{23} = 3.32677$	$r_{24} = 3.33366$	$r_{34} = 3.33942$
Zn_3Cd	$r_{12} = 2.91508$	$r_{13} = 2.91190$	$r_{14} = 3.16967$
	$r_{23} = 2.89876$	$r_{24} = 3.16794$	$r_{34} = 3.15894$
$ZnCd_3$	$r_{12} = 3.14956$	$r_{13} = 3.15038$	$r_{14} = 3.18537$
	$r_{23} = 3.35242$	$r_{24} = 3.35950$	$r_{34} = 3.34271$
Zn_2Cd_2	$r_{12} = 2.92456$	$r_{13} = 3.10366$	$r_{14} = 3.15601$
	$r_{23} = 3.10797$	$r_{24} = 3.13074$	$r_{34} = 3.39483$

Tableau 3. Energies des structures les plus stables obtenues pour les microclusters Zn_kCd_l ($k+l=3, 4$) montrés dans la figure I. 1. Toutes les énergies sont exprimées en eV.

Cluster	E_2	E_3	E_3/E_2	E_T	$E(Zn)$	$E(Cd)$	$E(T)$
Zn_3	-0.206372	-0.040870	0.198	-0.247242	-0.24714	---	-0.24714
Cd_3	-0.146828	-0.036263	0.247	-0.183091	---	-0.18304	-0.18304
Zn_2Cd	-0.096363	-0.019498	0.202	-0.115861	-0.09600	-0.02010	-0.11610
$ZnCd_2$	-0.077961	-0.014190	0.182	-0.092151	-0.01924	-0.07304	-0.09228
Zn_4	-0.388480	-0.196335	0.505	-0.584815	-0.58494	---	-0.58494
Cd_4	-0.262855	-0.187562	0.714	-0.450417	---	-0.45062	-0.45062
Zn_3Cd	-0.232509	-0.118054	0.508	-0.350564	-0.30935	-0.04088	-0.35023
$ZnCd_3$	-0.178457	-0.094237	0.528	-0.272694	-0.03678	-0.23590	-0.27267
Zn_2Cd_2	-0.163862	-0.080287	0.490	-0.244148	-0.13374	-0.11041	-0.24414

Le tableau 3, révèle que les contributions des interactions à trois corps sont négatives pour tous les clusters considérés. Une autre FEP empirique, a été développée précédemment [50] dans le but d'étudier des clusters d'éléments de structures cfc, cc et hcp. La FEP, ayant été obtenue par une procédure de paramétrisation différente, a révélé des contributions à trois corps qui étaient positives pour le Cd et négatives pour le Zn. Ainsi, il serait à relever que le signe de la contribution à trois corps dans une FEP ne dépendrait que de la procédure de paramétrisation. Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus avec la présente FEP et celle mentionnée précédemment nous mène toutefois, à la conclusion qu'un bon accord est observé entre les deux FEP quant aux structures les plus stables obtenues d'une part. D'autre part, des calculs de DFT sur des clusters de Zn_4 , révèlent un bon accord avec les résultats obtenus avec la présente FEP [51].

I. 2. Clusters à 7 et 8 atomes :

Les combinaisons, correspondant aux différentes stoechiométries possibles, engendrent huit modèles pour les clusters à 7 atomes et neuf modèles pour les clusters à 8 atomes. Les structures les plus stables, illustrant les différents modèles et correspondant à la géométrie du cluster obtenue au dernier pas de DM, sont présentées dans les figures I. 2 et I. 3.

Les atomes de Cd y sont exposés en clair et les atomes de Zn en foncé. La figure révèle que les structures compactes 3D sont dominantes; la structure trigonale pyramidale (tétraédrique) semble constituer la base de tous les modèles de microclusters considérés. De plus, il semble, du moins pour les clusters de cette taille, que la structure pentagonale bipyramidale est dominante. Cet aspect apparaît dans tous les modèles étudiés.

Par ailleurs, les clusters monoatomiques, présentent des structures presque parfaites ou symétriques tandis que celles des clusters mixtes se déforment légèrement selon la composition stoechiométrique. Les figures I. 2 et I. 3 révèlent, par ailleurs, la tendance, déjà à cette échelle, des atomes d'espèces différentes à être isolés ou rejetés des atomes de même espèce. En d'autres termes, ces derniers affichent une tendance à s'agréger tout en repoussant les atomes d'espèce différente.

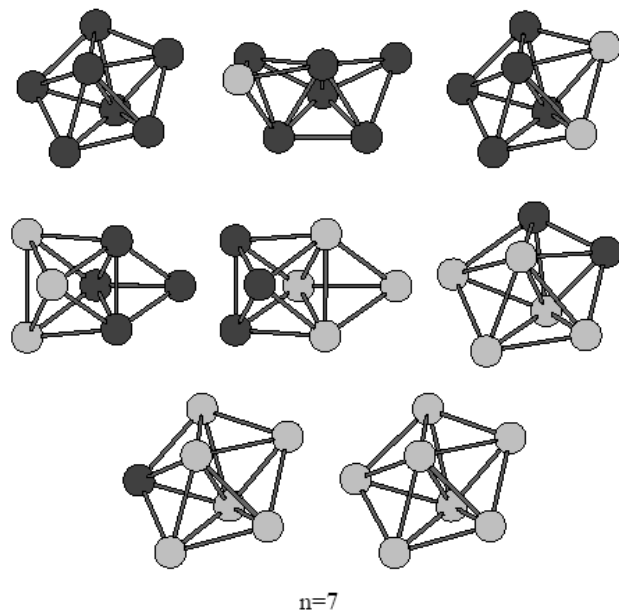


Figure I. 2. Les structures les plus stables des microclusters Zn_kCd_l ($k+l=7$).
La figure révèle le snapshot au dernier pas de MD

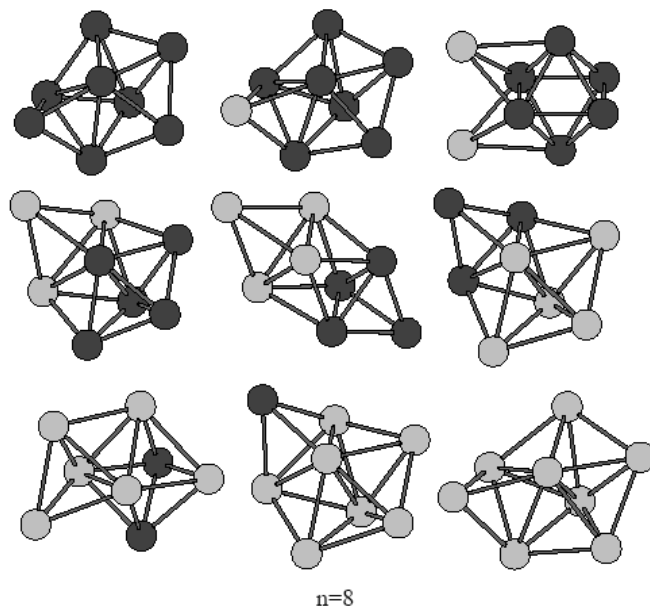


Figure I. 3. Les structures les plus stables des microclusters Zn_kCd_l ($k+l=8$). La figure révèle
le snapshot au dernier pas de MD

Une sorte de phénomène de ségrégation semble s'établir entre un nombre aussi infime d'atomes. Les distances interatomiques moyennes correspondantes (notamment celles des plus proches voisins seulement et seulement les liaisons) sont présentées dans les tableaux 4 et 5. De même que pour les clusters à 3 et à 4 atomes, ces simulations sont effectuées à la température de 1K.

L'examen des tableaux 4 et 5 révèle, une fois de plus, l'aspect observé pour les clusters à 3 et à 4 atomes, concernant l'ordre des distances interatomiques. En effet, ces tableaux montrent que, à l'exception du cluster Zn_6Cd_2 , toutes les distances moyennes entre plus proches voisins, r_{ij} , sont inférieures à la distance du dimère, r_0 , relative à l'espèce atomique correspondante (cf. tableau 1 pour toute comparaison) et que ces distances sont supérieures aux distances entre plus proches voisins, d_{nn} , dans leurs volumes/solides correspondants ($d_{nn}(Zn)=2.66 \text{ \AA}$ et $d_{nn}(Cd)=2.98 \text{ \AA}$ [45]).

Ainsi, la relation, $d_{nn} < r_{ij} < r_0$, précédemment observée pour les clusters à 3 et 4 atomes, s'applique également aux clusters à 7 et 8 atomes [3, 4].

Cet aspect, s'opposant à celui observé dans les microclusters métalliques des éléments à structure cfc [52], pourrait être attribué à la contribution plus importante, dans les éléments Cd et Zn, de l'interaction à trois corps au potentiel d'interaction total.

En effet, la contribution de l'interaction à trois corps à l'énergie totale est relativement importante pour ces éléments, comparée à celle des éléments présentant une structure cfc et cc [50,52]. L'interaction à trois corps provoquerait un compactage des atomes quand leur nombre augmente [3]. L'examen des deux tableaux révèle, en effet, le compactage des atomes dans les clusters lorsque le nombre d'atomes augmente.

Tableau 4. Distances interatomiques moyennes entre proches voisins des structures les plus stables obtenues pour les microclusters Zn_kCd_l ($k+l=7$) présentées en figure I. 2.

Cluster	Zn-Zn (Å)	Zn-Cd (Å)	Cd-Cd (Å)
Zn_7	2.819	---	---
Zn_6Cd	2.834	3.077	---
Zn_5Cd_2	2.836	3.046	3.348
Zn_4Cd_3	2.856	3.072	3.324
Zn_3Cd_4	2.880	3.056	3.288
Zn_2Cd_5	2.936	3.079	3.270
$ZnCd_6$	---	3.088	3.261
Cd_7	---	---	3.242

Tableau 5. Distances interatomiques moyennes entre proches voisins des structures les plus stables obtenues pour les microclusters Zn_kCd_l ($k+l=8$) présentées en figure I. 3 [4].

Cluster	Zn-Zn (Å)	Zn-Cd (Å)	Cd-Cd (Å)
Zn_8	2.810	---	---
Zn_7Cd	2.812	3.069	---
Zn_6Cd_2	2.814	3.072	3.602
Zn_5Cd_3	2.834	3.037	3.326
Zn_4Cd_4	2.856	3.045	3.295
Zn_3Cd_5	2.890	3.044	3.266
Zn_2Cd_6	2.944	3.052	3.269
$ZnCd_7$	---	3.117	3.238
Cd_8	---	---	3.237

Tableau 6. Energies des structures les plus stables obtenues pour les clusters Zn_kCd_l ($k+l=7$) [4]. Toutes les énergies sont exprimées en eV.

Cluster	E_2	E_3	E_3/E_2	E_T	$E(Zn)$	$E(Cd)$	$E(T)$
Zn_7	-0.929	-0.976	1.051	-1.905	-1.905	---	-1.905
Zn_6Cd	-0.758	-0.691	0.912	-1.449	-1.405	-0.045	-1.450
Zn_5Cd_2	-0.628	-0.657	1.046	-1.285	-1.116	-0.168	-1.284
Zn_4Cd_3	-0.564	-0.496	0.879	-1.060	-0.735	-0.325	-1.060
Zn_3Cd_4	-0.499	-0.495	0.992	-0.994	-0.397	-0.597	-0.994
Zn_2Cd_5	-0.455	-0.622	1.367	-1.077	-0.187	-0.889	-1.076
$ZnCd_6$	-0.485	-0.732	1.509	-1.217	-0.063	-1.153	-1.216
Cd_7	-0.564	-0.962	1.706	-1.526	---	-1.526	-1.526

Tableau 7. Energies des structures les plus stables obtenues pour les clusters Zn_kCd_l ($k+l=8$) [4]. Toutes les énergies sont exprimées en eV.

Cluster	E_2	E_3	E_3/E_2	E_T	$E(Zn)$	$E(Cd)$	$E(T)$
Zn_8	-1.101	-1.208	1.097	-2.309	-2.309	---	-2.309
Zn_7Cd	-0.944	-1.091	1.156	-2.035	-1.985	-0.048	-2.033
Zn_6Cd_2	-0.803	-0.905	1.127	-1.708	-1.551	-0.158	-1.709
Zn_5Cd_3	-0.717	-0.774	1.079	-1.491	-1.145	-0.345	-1.490
Zn_4Cd_4	-0.676	-0.670	0.991	-1.346	-0.743	-0.603	-1.346
Zn_3Cd_5	-0.582	-0.754	1.296	-1.336	-0.414	-0.921	-1.335
Zn_2Cd_6	-0.553	-0.728	1.316	-1.281	-0.196	-1.089	-1.285
$ZnCd_7$	-0.583	-1.057	1.813	-1.640	-0.044	-1.594	-1.638
Cd_8	-0.660	-1.194	1.809	-1.854	---	-1.854	-1.854

Les valeurs détaillées des différentes contributions énergétiques, interaction paire, interaction à trois corps, de même que l'énergie totale des éléments séparées, à l'énergie

potentielle totale des clusters à 7 et 8 atomes, sont présentées dans les tableaux 6 et 7 respectivement.

On peut remarquer, à travers ces tableaux, les valeurs très voisines de E_T et $E(T)$ d'une part, qui deviennent égales dans le cas idéal et les valeurs négatives de E_3 d'autre part. De plus, la comparaison des tableaux 6 et 7 au tableau 3 relatif aux clusters à 3 et à 4 atomes, révèle un net accroissement de la contribution de l'interaction à 3 corps avec le nombre d'atomes du cluster. Ainsi, le rapport des deux contribution E_3/E_2 présente une augmentation d'un facteur de 7.32 pour le Cd et de 5.54 pour le Zn, en passant de 3 à 8 atomes dans les clusters non alliés. De même, ce rapport est plus important pour le Cd que pour le Zn, dans les clusters à 8 atomes.

Les tableaux 4 et 5 révèlent, en outre, que dans les clusters étudiés, la liaison moyenne Zn-Zn augmente quand le nombre d'atomes de Zn augmente, alors que la liaison moyenne Cd-Cd diminue. Cet aspect structural traduit une certaine dépendance des liaisons interatomiques, du nombre d'atomes alliés dans le cluster. Plus ce dernier augmente et plus la liaison entre atomes du cluster originel s'affaiblit. Par contre, la liaison moyenne Zn-Cd, ne semble pas être très sensible aux changements de la composition du cluster, dans le sens qu'elle ne présente pas de variations monotones (il n'y a pas de diminution ou d'augmentation régulière des distances interatomiques). Les figures I. 4 et I. 5, exhibent la variation des liaisons interatomiques en fonction du nombre d'atomes, de Zn dans le cluster à 7 atomes et de Cd dans le cluster à 8 atomes respectivement.

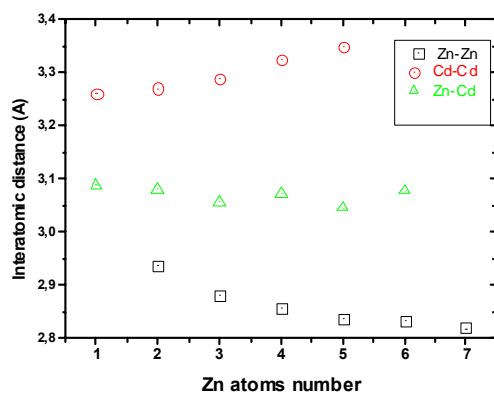


Figure I. 4. Variation des liaisons en fonction du nombre d'atomes de Zn dans le cluster à 7 atomes.

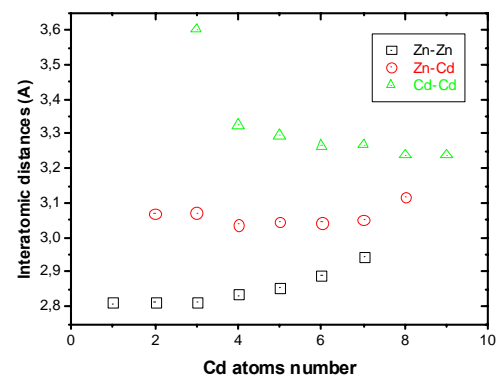


Figure I. 5. Variation des liaisons en fonction du nombre d'atomes de Cd dans le cluster à 8 atomes.

Les figures révèlent que, dans tous les cas, la liaison Cd-Cd reste plus faible que celle de Zn-Zn et même de Zn-Cd.

Les structures de clusters élémentaires ou purs Cd_n ($n=3-20$), ont été investiguées par un calcul DFT assez récent [53]. La structure trigonale pyramidale a été observée pour la majorité des modèles de clusters. Une tendance similaire a été observée dans tous les modèles de clusters considérés dans la présente étude. Les structures observées pour les clusters Cd_7 et Cd_8 du présent travail, présentent un bon accord avec les résultats obtenus par les calculs de DFT dans [53]. Un bon accord a également été trouvé, d'un point de vue structural, entre les résultats présents dans la littérature et nos investigations précédentes sur les clusters de Cd_n ($n=3-6$) [3, 7].

Les distances interatomiques entre plus proches voisins pourraient être révélatrices du point de fusion du cluster, qui est sensé décroître quand le nombre d'atomes alliés augmente [6]. Il est à noter qu'il existe deux critères pour décider de la force d'une liaison :

- 1) les distances interatomiques
- 2) les énergies de liaison

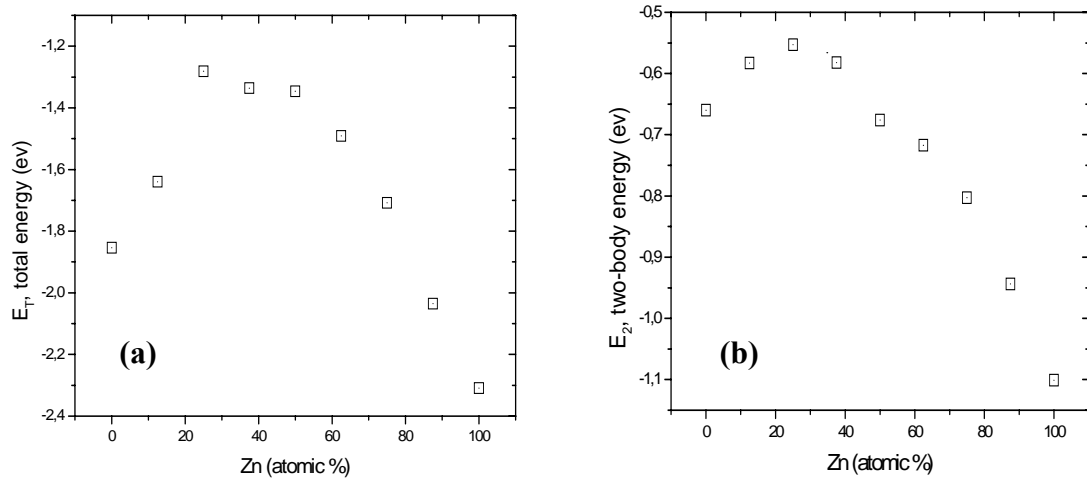


Figure I. 6. Energies d'interaction (a) Totale et (b) Paire; pour les clusters à 8 atomes [6]

En effet, pour un même cluster, une décroissance des distances interatomiques implique un renforcement des énergies de liaison. La figure 1.6, révèle cette tendance au niveau des courbes des énergies d'interactions paire et totale.

Les deux courbes ont été représentées en même temps pour montrer que les liaisons dépendent à priori de l'interaction paire. Cette dernière manifeste un renforcement lorsque le nombre d'atomes étrangers diminue dans un même cluster. Ce renforcement, peut être observé de part et d'autre dans une même courbe.

En effet, les extrémités des courbes correspondent à des cluster non alliés, caractérisés par une énergie de liaison minimale traduisant une force de liaison maximale. Cette force révèle une diminution croissante avec le nombre d'atomes étrangers dans un même cluster, jusqu'à l'aboutissement d'un pic traduisant la concentration correspondant à la liaison la plus faible.

Par ailleurs, et pour ce qui est de la contribution de l'interaction à trois corps à l'énergie d'interaction totale, elle s'est avérée relativement importante pour ces éléments, comparée à celle des éléments présentant une structure cfc et cc [50, 52]. L'interaction à trois corps provoquerait un compactage des atomes quand leur nombre augmente [3]. L'examen des distances interatomiques révèle, en effet, le compactage des atomes dans les clusters lorsque le nombre de ces derniers augmente.

I. 3. Clusters à 50 atomes :

L'étude des clusters à 50 atomes a été menée à 1K et à 300K, dans le but d'investiguer ou d'observer le comportement des clusters à température ambiante. Cinq modèles seulement ont été considérés pour les clusters à 50 atomes. Il s'agit des clusters Zn_{50} , $Zn_{38}Cd_{12}$, $Zn_{25}Cd_{25}$, $Zn_{12}Cd_{38}$ et Cd_{50} . Comme mentionné précédemment, 1000 configurations initiales ont dû être considérées à 1K pour l'obtention des structures les plus stables, correspondant au minimum global, illustrées dans la figure I. 7.

Les distances interatomiques moyennes, entre plus proches voisins, correspondantes sont données au tableau 8. Ce dernier, ainsi que les tableaux relatifs aux distances interatomiques dans les clusters Zn_kCd_l ($k+l=3, 4, 7$ et 8) précédents, révèlent que plus la taille du cluster augmente et plus les distances moyennes entre proches voisins diminuent et tendent vers la valeur d_{nn} de leur système volumique macroscopique ou solide correspondant [4].

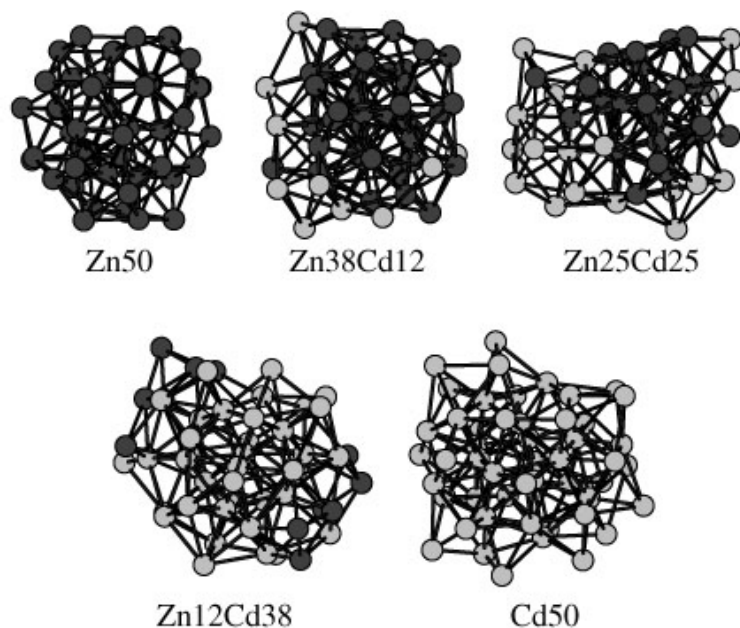


Figure I. 7. Snapshots des structures les plus stables, obtenues au dernier pas de MD pour les microclusters Zn_kCd_l ($k+l=50$).

Quant aux variations des liaisons interatomiques dénotées par les distances moyennes interatomiques (entre plus proches voisins), en fonctions du nombre d'atomes alliés, elles sont représentées dans la figure I. 8. Cette dernière révèle d'une part, que quelque soit le type d'atomes (Zn ou Cd) considérés dans le cluster, la liaison devient plus forte quand ce même type devient majoritaire. L'inverse se produit, alors, pour le type d'atomes alliés, qui deviennent minoritaires et qui voient leur liaison s'affaiblir. Ce fait se traduit par une croissance en exponentielle de la distance interatomique entre les atomes de Cd, par exemple (fig. I. 9), quand ils deviennent minoritaires dans le cluster où l'atome considéré est le Zn (fig. I. 8. b).

La figure I. 8 révèle, d'autre part, que de toutes les liaisons Zn-Zn, Zn-Cd ou Cd-Cd, c'est la liaison Cd-Cd qui reste toujours la plus faible. Cet aspect semble être lié à la nature même des éléments en interaction, à priori, et ne semble pas être affecté par la taille du cluster. De plus, la figure I. 10 confirme cet ordre dans la force des liaisons. La distribution d'énergie correspondant aux clusters Zn_{50} , se situe autour de l'énergie la plus basse traduisant la liaison la plus forte.

Tableau 8. Distances interatomiques moyennes entre proches voisins des structures les plus stables obtenues pour les clusters Zn_kCd_l ($k+l=50$) [6, 4] présentées en figure I. 7.

Cluster	Zn–Zn (Å)	Zn–Cd (Å)	Cd–Cd (Å)
Zn_{50}	2.709	—	—
$Zn_{38}Cd_{12}$	2.764	3.054	3.335
$Zn_{25}Cd_{25}$	2.736	2.955	3.200
$Zn_{12}Cd_{38}$	2.863	2.954	3.134
Cd_{50}	—	—	3.127

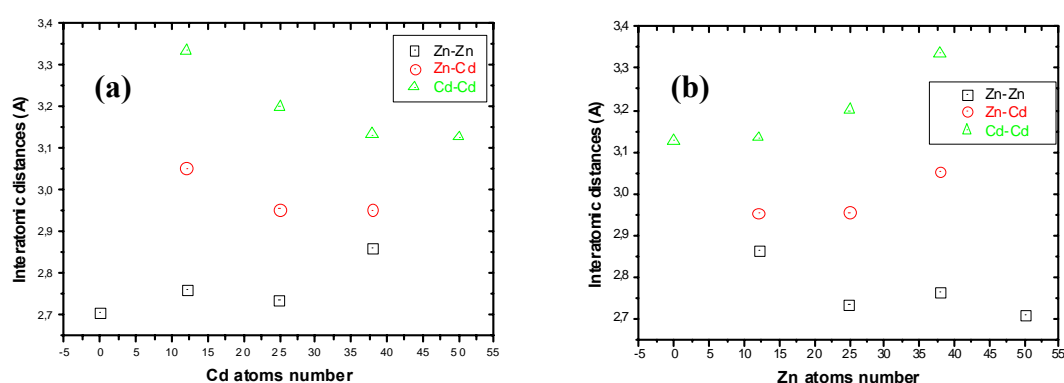


Figure I. 8. Variation des liaisons interatomiques dans les clusters à 50 atomes en fonction du nombre d'atomes de : (a) Cd et (b) Zn.

Par ailleurs, la figure I. 7 révèle que, indépendamment du type d'atomes, ce sont toujours les atomes minoritaires qui se retrouvent isolés vers la surface du cluster. Cet aspect structural déjà observé dans les clusters à 7 et à 8 atomes semble s'accroître quand le nombre d'atomes augmente dans le cluster. Ce phénomène, ne doit pas être lié, uniquement, à la tension superficielle des éléments Cd ou Zn, comme on pourrait le penser, en observant les cas de clusters $Zn_{38}Cd_{12}$ et $Zn_{25}Cd_{25}$; auquel cas, ce serait les éléments possédant la tension superficielle la plus basse (dans notre cas le Cd) qui «remonteraient» à la surface du cluster.

Le cluster $Zn_{12}Cd_{38}$ révèle que les atomes de Zn, qui ont la tension superficielle la plus importante mais qui sont minoritaires, se retrouvent à la surface du cluster.

Il semble qu'en plus de ce phénomène de ségrégation observé auparavant, les atomes de même type ont tendance à s'agréger. Ainsi, il semble plutôt s'agir d'un phénomène de nucléation qui s'accroît lorsque le nombre d'atomes augmente dans le cluster.

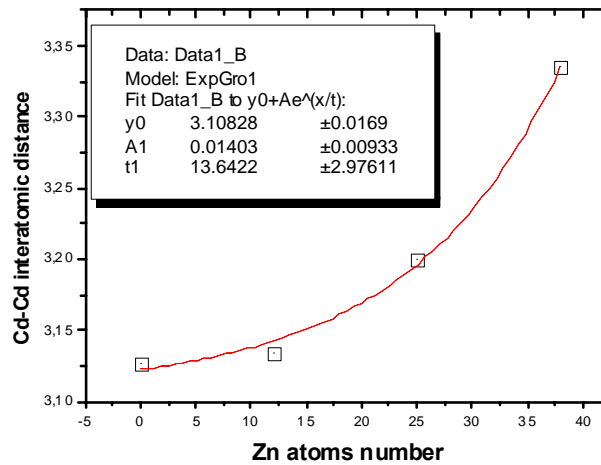


Figure 1. 9. Croissance en exponentielle des distances interatomiques Cd-Cd dans les clusters à 50 atomes

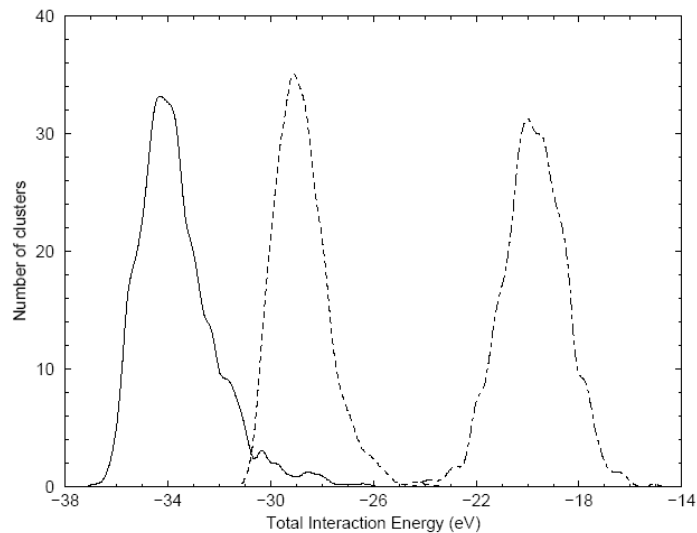


Figure 1. 10. Distributions du nombre de clusters possédant l'énergie comprise entre E et E+dE, pour les nanoparticules Zn_{50} (ligne continue), Cd_{50} (ligne en tiret) et $Cd_{25}Zn_{25}$ (ligne en tiret-point) [4].

Les différentes contributions en énergie, à l'énergie potentielle totale des clusters sont présentées dans le tableau 9, qui montre la contribution de plus en plus significative de l'interaction à trois corps E_3 . La figure I. 11, résume l'effet de taille du cluster sur la contribution de l'interaction à 3 corps, pour les clusters d'éléments purs Cd et Zn (clusters non alliés). Les variations des contributions à 3 et à 2 corps, de même que celles de leur rapport respectifs E_3/E_2 , en fonction du nombre d'atomes dans le cluster y sont présentées.

Tableau 9. Energies des structures les plus stables obtenues pour les clusters Zn_kCd_l ($k+l)=50$ [6]. Toutes les énergies sont exprimées en eV.

Cluster	E_2	E_3	E_3/E_2	E_T	$E(\text{Zn})$	$E(\text{Cd})$	$E(T)$
Zn_{50}	-6.871	-29.822	4.340	-36.693	-36.688	—	-36.688
$Zn_{38}Cd_{12}$	-4.278	-25.236	5.899	-29.514	-27.128	-2.401	-29.529
$Zn_{25}Cd_{25}$	-3.598	-20.519	5.703	-24.117	-14.967	-9.147	-24.114
$Zn_{12}Cd_{38}$	-0.669	-24.574	36.732	-25.243	-2.606	-22.644	-25.250
Cd_{50}	0.924	-31.793	-34.408	-30.869	—	-30.866	-30.866

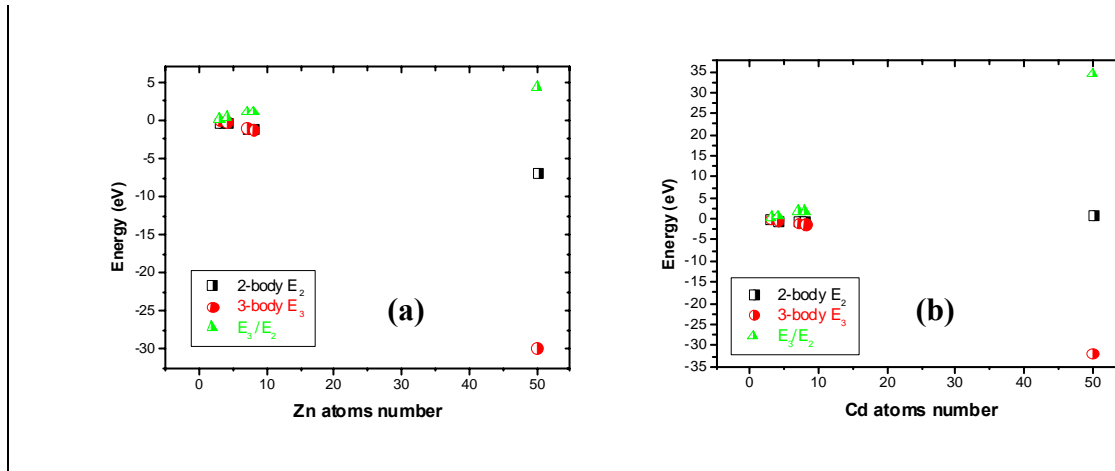


Figure I. 11: Effet de taille du cluster sur les contributions des interactions à 2 et à 3 corps, ainsi que leur rapport, dans les systèmes purs : (a) Zn et (b) Cd.

Il est tout à fait prévisible que la contribution de l'interaction à 3 corps augmente avec le nombre d'atomes dans le cluster. Toutefois, pour l'élément Cd, cette augmentation est beaucoup plus importante que celle observée dans les clusters de Zn. Par contre, la contribution de l'interaction paire, en particulier pour le Cd, ne semble pas être très affectée, du moins pas autant que l'interaction à 3 corps, par la taille du cluster. Elle semble même diminuer en passant de valeurs négatives, pour les clusters Cd_n ($n \leq 8$), à une valeur positive pour le cluster Cd_{50} . Le rapport des deux interactions semble même suivre une croissance en exponentielle avec le nombre d'atomes dans le cluster (fig. I. 12). Ce passage du potentiel, des valeurs négatives à une valeur positive, a dû impliquer, du moins mathématiquement, un point où le potentiel de l'interaction paire s'est annulé. Un point, pour lequel toute la cohésion du cluster aurait été assurée par l'interaction à trois corps. Cette dernière, semble assurer la cohésion du cluster dans tous les cas, dans la mesure où les résultats relatifs, aux distances moyennes interatomiques r_{ij} qui sont inférieures à r_0 et à l'interaction à 2 corps qui est positive, prédisent que le système est dans la zone où l'interaction paire est répulsive.

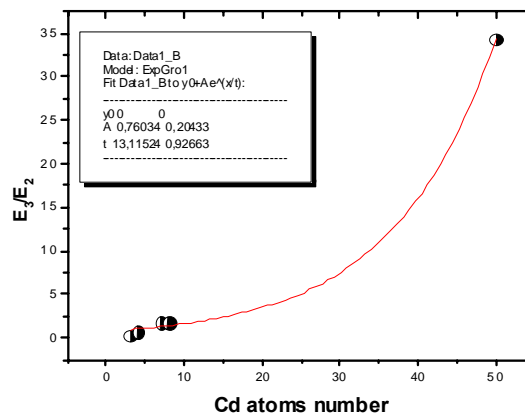


Figure I. 12. Effet de taille du cluster sur le rapport des deux contributions E_2 et E_3 .

La figure ne représente qu'un fit approché, qui demande à être amélioré par d'autres simulations pour des tailles de clusters comprises entre 10 et 40 atomes.

Le but du fit n'est sans doute pas de le parfaire ou de trouver une loi de variation pour le rapport des deux contributions, mais de mettre l'accent sur cette contribution de l'interaction à 3 corps qui est le plus souvent négligée dans les investigations.

Il convient notamment de souligner l'importance de sa portée dans les systèmes présentant des structures compactes, sachant que la grande majorité des investigations, se base sur l'interaction paire pour l'approche du comportement des microsystèmes.

Par ailleurs, l'énergie d'interaction des clusters de Zn_{50} , $E(Zn)$, est plus importante que celle des clusters Cd_{50} , $E(Cd)$. Cet aspect, observé dans tous les cas de clusters purs considérés est consistant avec les valeurs des énergies de cohésion du solide, disponibles dans la littérature ($E_{coh}(Zn)=1.35$ eV et $E_{coh}(Cd)=1.16$ eV [46]).

I. 4. Corrélations entre les énergies d'interaction et les points de fusion.

Les proportions relatives des atomes de Zn et de Cd ont été exprimées, dans les clusters à 50 et à 8 atomes, en termes de pourcentages atomiques, dans le but d'effectuer des comparaisons avec les diagrammes de phases des systèmes volumiques macroscopiques correspondants. Il est bien établi que les diagrammes de phases n'ont pas leurs équivalents dans le domaine des clusters [23] et que la température de fusion d'un cluster est bien plus basse que celle du système volumique macroscopique correspondant [22]. Toute comparaison se limitera donc au comportement des atomes les uns par rapport aux autres lorsqu'ils sont incorporés dans des proportions différentes dans un même cluster [6].

Les clusters alliés $Zn_{12}Cd_{38}$ et Zn_2Cd_6 correspondent à un pourcentage atomique de 25% de Zn. Ce pourcentage correspond à la composition eutectique, caractérisée par le point de fusion le plus bas dans le diagramme de phase (fig. I. 13). Il est à noter que plus la température de fusion est haute, plus la liaison atomique est forte et plus l'énergie de liaison est basse traduisant une certaine stabilité contre la fusion. Ainsi, les variations des énergies d'interaction devraient manifester un pic ou un maximum d'énergie à la composition eutectique.

La figure I. 14, illustre la variation des énergies d'interaction paire et totale en fonction du nombre d'atomes alliés dans les clusters à 50 atomes. La figure présente la même allure que celle relative aux clusters à 8 atomes (fig. I. 6), caractérisée par une concentration correspondant à un maximum d'énergie traduisant une cohésion minimale pour le cluster. La figure I. 6, révèle que le pic se situe exactement à un pourcentage de 25% correspondant à la composition eutectique, tandis que la figure I. 14 présente un pic qui semble se situer entre 30 et 35 %. Néanmoins, des corrélations peuvent être établies, bien que les simulations soient effectuées à 1K, entre le diagramme de phases et ces courbes d'énergie.

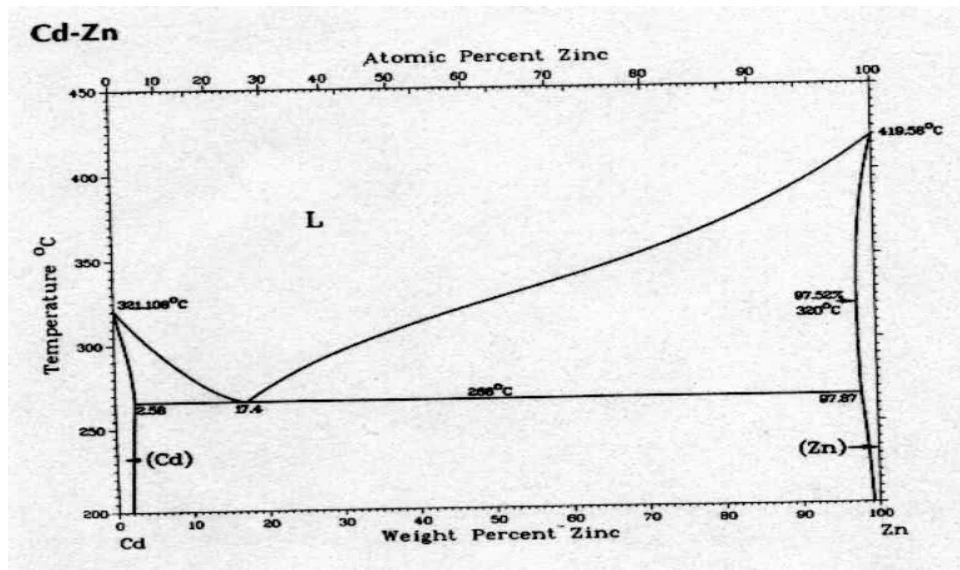


Figure I. 13 : Diagramme de phases de l'alliage CdZn.

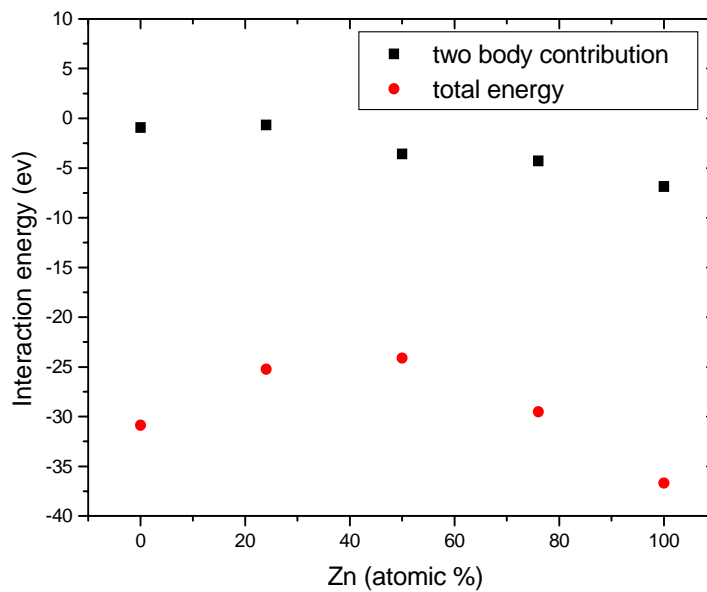


Figure I. 14 : Energies d'interaction pour les clusters à 50 atomes [6]

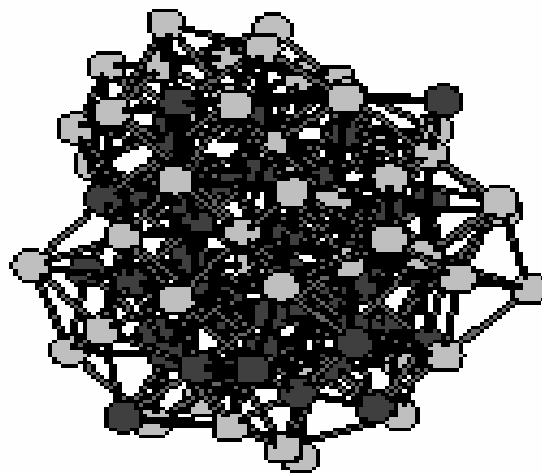
Les extrémités de ces dernières se caractérisent par les énergies le plus basses correspondant aux points de fusion les plus hauts. Ensuite, les énergies commencent à augmenter, de part et d'autre, de la courbe, jusqu'à l'apparition d'un pic, de la même façon que le point de fusion commence à s'abaisser sur le diagramme de phases, lorsque le nombre d'atomes alliés augmente.

Ainsi, les pics observés dans chaque figure correspondent à des concentrations pour lesquelles la température de fusion du cluster est minimale. En outre, un bon accord est observé entre l'ordre de grandeur des énergies d'interaction et les températures de fusion correspondantes sur le diagramme de phase.

En effet, on a, pour les clusters non alliés, $E(\text{Zn}) < E(\text{Cd})$ traduisant sur le diagramme de phases que $T_{m\text{Zn}} > T_{m\text{Cd}}$. Par ailleurs, une augmentation de l'énergie d'interaction est observée, dans les clusters alliés, lorsque le nombre d'atome de Zn (ou de Cd) augmente dans un cluster de Cd (ou de Zn). L'augmentation d'énergie observée correspond à une diminution du point de fusion. Ainsi, le diagramme de phase obtenu à une échelle macroscopique, reflète le comportement des atomes à une échelle microscopique.

I. 5. Clusters à 100 atomes

Un seul modèle de cluster a été considéré : il s'agit de $\text{Zn}_{50}\text{Cd}_{50}$. De même que pour les clusters à 50 atomes, l'étude a été menée à 1K et à 300K, en considérant 1000 configurations initiales pour obtenir la structure la plus stable, correspondant au minimum global. La figure I. 15, illustre cette structure à 1K.



1 K

Figure I. 15 : Snapshot de la structure la plus stable obtenue pour le cluster $\text{Zn}_{50}\text{Cd}_{50}$.

La figure révèle que la majorité des atomes de Cd se trouvent à la surface. Cet aspect peut être lié à la tension superficielle de Zn qui est plus importante que celle de Cd. Les distances interatomiques moyennes, entre plus proches voisins, correspondantes sont données au tableau 10.

Tableau 10. Distances interatomiques moyennes, entre plus proches voisins, de la structure la plus stable du cluster $Zn_{50}Cd_{50}$. Toutes les distances sont exprimées en Å.

Cluster	Zn-Zn	Zn-Cd	Cd-Cd
$Zn_{50}Cd_{50}$	2.7236	2.9401	3.1908

Le tableau 10 révèle que la liaison la plus forte est celle des atomes de Zn et la plus faible est celle des atomes de Cd.

Les énergies correspondantes sont données au tableau 11, qui révèle la contribution particulièrement importante de l'interaction à 3 corps. Cette dernière augmente avec le nombre d'atomes.

Tableau 11 : Energies de la structure la plus stable obtenue pour le cluster $Cd_{50}Zn_{50}$. Toutes les énergies sont exprimées en eV.

Cluster	E_2	E_3	E_3/E_2	E_T	$E(Zn)$	$E(Cd)$	$E(T)$
$Zn_{50}Cd_{50}$	-6.33441	-50.7142	8.0061	-57.0486	-36.6630	-20.4333	-57.0963

I. 6. Effet de la température.

Les investigations précédentes ont été réalisées à basse température ($T=1K$), pour avoir une idée sur ce qui pourrait être l'état fondamental d'un système de quelques particules, à savoir des microclusters atomiques de tailles inférieures à 50 atomes d'une part, et, d'un point de vue pratique, pour pouvoir assimiler l'énergie totale de nos systèmes à leur énergie potentielle totale en négligeant leur énergie cinétique. Cette dernière étant étroitement liée à la température du système, devient négligeable aux basses températures. L'effet de la température sur les propriétés structurales de ces

nanoparticules a été investigué pour tenter d'approcher leur comportement réel à température ambiante.

I. 6. a. Clusters à 50 atomes

Les structures les plus stables correspondant au minimum global de l'énergie potentielle totale, des clusters à 50 atomes, sont illustrées dans la figure I. 16.

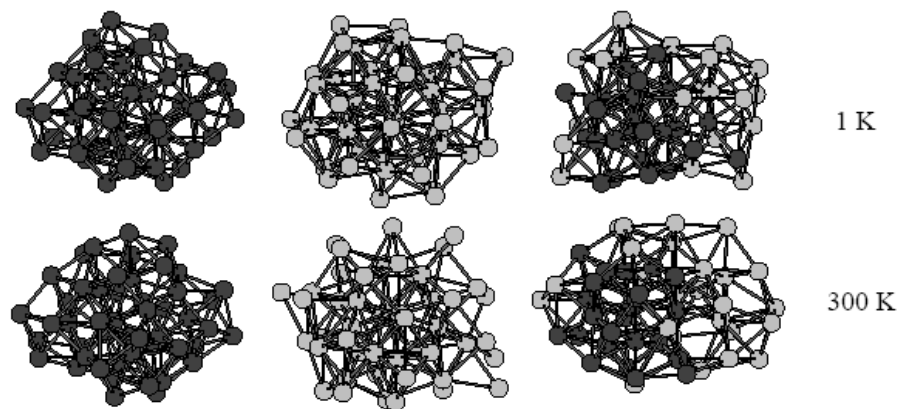


Figure. I. 16. Effet de la température sur les structures des nanoparticules Cd_{50} , Zn_{50} et $Zn_{25}Cd_{25}$ [4].

Les structures obtenues à température ambiante ($T=300K$), sont présentées avec celles obtenue à basses températures ($T=1K$), pour faciliter toute comparaison. Pour les clusters mixtes, la nanoparticule semble tendre vers une forme sphérique à $T=300K$. Un aspect important que révèle la figure I. 16, est que même à température ambiante, les atomes de Cd et de Zn semblent être régis par un phénomène de ségrégation ou encore d'agrégation, de telle sorte que les atomes de même espèce se regroupent en isolant les atomes d'espèce différente.

I. 6. b. Variation des distances interatomiques

Ces distances, sont présentées dans le tableau 12. La comparaison de ce dernier au tableau 8, révèle que les distances moyennes entre plus proches voisins Zn-Zn augmentent avec la température, alors que les distances Cd-Cd ont plutôt tendance à diminuer, même si les structures observées dans la figure I.16, ne le confirment pas. Quant aux distances moyennes entre plus proches voisins Zn-Cd, elles ne semblent pas être affectées par la hausse de température. Le fait que les atomes de Cd et de Zn soient incorporés dans le même cluster sans qu'il y ait mélange est sûrement lié aux interactions relatives des deux éléments. L'interaction paire Zn-Cd est très faible comparée à celle des paires pures Cd - Cd ou Zn - Zn (cf. tableau 1).

Par ailleurs, d'un point de vue énergétique, le tableau 13 révèle que l'énergie totale d'interaction des nanoparticules non alliées décroît avec la température tandis que celle des nanoparticules mixtes croît légèrement. Dénotant l'énergie de cohésion des nanoparticules, il serait plutôt prévisible que l'énergie totale d'interaction décroisse avec la température. Cette énergie de cohésion se définit comme étant l'énergie nécessaire pour dissocier le solide en atomes neutres à l'état fondamental à 0K et 1 atmosphère [46].

Une élévation de la température devrait être un facteur entraînant la dissociation des nanoparticules. Plus la température augmente et moins on aurait besoin d'énergie pour dissocier les nanoparticules, ce qui serait équivalent à une diminution de leur énergie de cohésion.

Tableau 12. Distances interatomiques moyennes, entre plus proches voisins, des structures les plus stables obtenues, à 300 K, pour les clusters Zn_kCd_l ($k+l= 50$) [5] présentées en figure I. 16.

Cluster	Zn-Zn (Å)	Zn-Cd (Å)	Cd-Cd (Å)
Zn_{50}	2.730	---	---
$Zn_{25}Cd_{25}$	2.752	2.956	3.189
Cd_{50}	---	---	3.125

Tableau 13. Energies des structures les plus stables obtenues, pour les clusters Zn_kCd_l ($k+l)= 50$ [6] à $T=300K$. Toutes les énergies sont exprimées en eV.

Cluster	E_2	E_3	E_3/E_2	E_T	$E(Zn)$	$E(Cd)$	$E(T)$
Zn_{50}	-7.278	-28.585	3.928	-35.863	-35.920	—	-35.920
$Zn_{25}Cd_{25}$	-4.098	-20.260	4.944	-24.358	-14.939	-9.412	-24.351
Cd_{50}	-0.060	-29.222	487.033	-29.282	—	-29.425	-29.425

I. 6. c. Clusters à 100 atomes.

La figure I. 17, illustre la structure la plus stable, obtenue à 300 K, pour le cluster à 100 atomes $Cd_{50}Zn_{50}$. La figure révèle la formation de deux nouvelles phases, l'une riche en atomes de Cd (à droite) et l'autre riche en atomes de Zn (à gauche). Une séparation de phases, due à ce phénomène de ségrégation, semble s'établir dans le cluster.

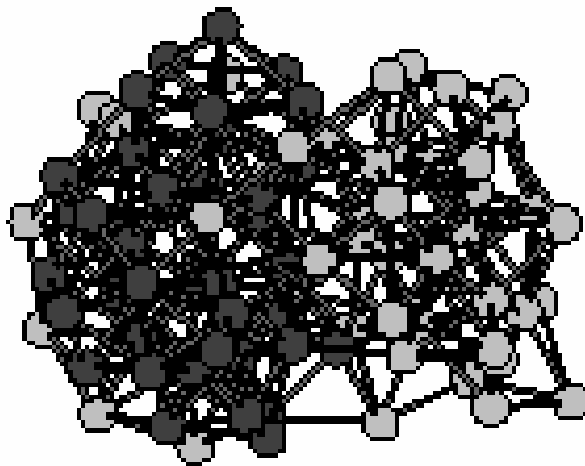


Figure I. 17 : Snapshot de la structure la plus stable, obtenue à 300 K, pour le cluster à 100 atomes $Cd_{50}Zn_{50}$.

Les distances interatomiques correspondantes sont révélées dans le tableau 14.

Tableau 14 : Distances interatomiques moyennes, entre plus proches voisins, de la structure la plus stable du cluster $Zn_{50}Cd_{50}$, obtenue à 300K. Toutes les distances sont exprimées en Å.

Cluster	Zn-Zn	Zn-Cd	Cd-Cd
$Zn_{50}Cd_{50}$	2.7939	3.0463	3.1622

Le tableau 14, révèle que l'ordre dans la force des liaisons se conserve, la plus forte étant toujours celle des atomes de Zn et la plus faible celle des atomes de Cd.

Les énergies correspondantes sont données au tableau 15, qui révèle la contribution particulièrement importante de l'interaction à 3 corps. Cette dernière augmente avec le nombre d'atomes.

Tableau 15 : Energies de la structure la plus stable obtenue, à 300K, pour le cluster $Cd_{50}Zn_{50}$. Toutes les énergies sont exprimées en eV.

Cluster	E_2	E_3	E_3/E_2	E_T	$E(Zn)$	$E(Cd)$	$E(T)$
$Zn_{50}Cd_{50}$	-6.87775	-54.7650	7.9626	-61.6428	-35.4762	-25.92257	-61.3988

Remarque :

Un point très important est à relever avant de conclure quant à l'applicabilité ainsi que l'adéquation de notre FEP : Dans les propriétés électroniques des éléments contenant beaucoup d'électrons tels que le Cd, les effets relativistes jouent un rôle très important tant dans les solides que dans les molécules. Cependant, les potentiels empiriques ne contiennent pas, directement, d'informations ou de contributions particulières aux électrons. Ces potentiels contiennent indirectement toute sorte de contributions, relativistes et/ou non relativistes soient-elles, à travers la procédure de leur élaboration, sachant que cette dernière se base essentiellement sur des données exactes relatives à leur

propriétés de dimères, de clusters et de volume. En effet, dans la procédure de paramétrisation de ces FEP, des mesures expérimentales exactes sur les énergies de cohésion, de dissociation et autres ont été impliquées. Cette approche a été utilisée avec succès auparavant, même pour des clusters d'éléments plus lourds tels que l'or [54], le lanthane [55], le lutétium [56] et l'uranium [57].

I. 7. Propriétés de volume et de surface

Les investigations menées sur les différents clusters et nanoparticules Cd, Zn, ainsi que ZnCd ont abouti à des résultats proclamant un très bon accord avec les données de la littérature. Un accord incitant à mener des investigations plus poussées sur les propriétés de volume et de surface, de ces mêmes éléments, afin d'estimer, toujours par des simulations de DM, la congruence de notre FEP, ainsi que son applicabilité par rapport à l'étude des propriétés de volume et de surface, vue leur importance dans les différentes technologies électroniques de l'industrie [11].

La figure I. 18, illustre la boîte de simulations de DM, utilisée dans les calculs des propriétés de volume et de surface, qui est générée à partir de (6X3X3) mailles élémentaires de Cd et de Zn. La figure révèle, d'une part, la structure hexagonale compacte (hcp) des éléments Cd et Zn et d'autre part, la première et la deuxième couche atomique désignées par des grands et petits cercles respectivement.

Quant aux paramètres des structures cristallines et de la cellule de calcul (boîte de simulation), utilisés dans les simulations, ils sont donnés dans le tableau 16.

Les surfaces pures de cristaux de Cd et de Zn, ne présentent pas beaucoup de reconstruction à basse température ($T=1K$), dans la mesure où les atomes ne quittent presque pas leurs positions latérales. Cependant, une relaxation multicouche importante prend place dans le sens qu'une tendance, des couches atomiques à se déplacer considérablement vers le volume, est observée.

En particulier, une sorte de compactage semble s'exercer sur les premières couches dans la mesure où l'espacement inter-couches révèle une certaine diminution. Cet effet, résultant de la suppression des conditions aux limites périodiques dans une direction, semble mettre en évidence l'effet de la tension de surface qui incite les atomes de surface à être attirés vers l'intérieur du volume.

Les variations relatives (pourcentages) de l'espacement inter-couches correspondant aux trois premières couches de chaque élément sont données au tableau 17. Ce dernier révèle que ces variations sont plus importantes pour Zn que pour Cd, ce qui pourrait traduire ou refléter les valeurs des tensions superficielles relatives aux deux éléments.

La tension de surface du Zn est en effet supérieure à celle du Cd ; un compactage plus important pour le Zn en découle.

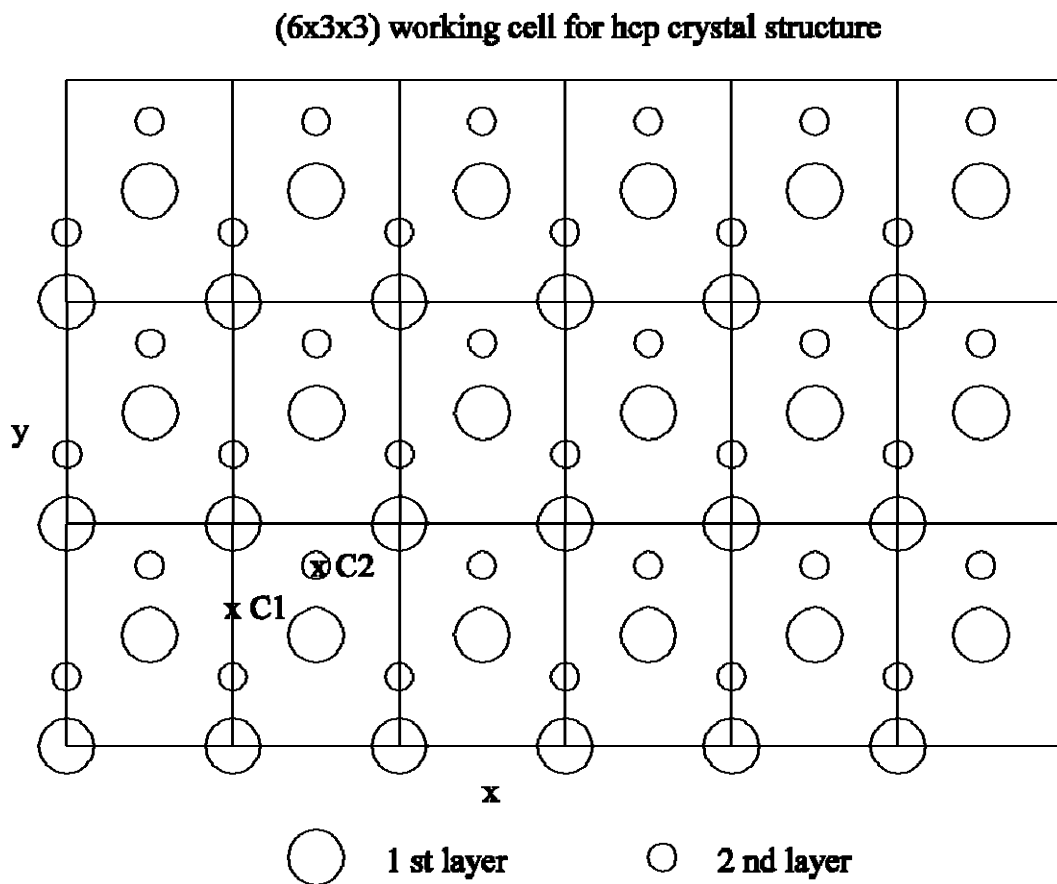


Figure I. 18. Boite de simulations, utilisée dans le calcul des propriétés de volume et de surface des éléments Cd et Zn [5].

Il est à noter, par ailleurs, que ces variations dans l'espacement inter-couches sont relativement importantes, comparées à celles des éléments métalliques présentant une structure cfc.

Pour le cuivre Cu (110), la technique de surface LEED a donné $\Delta d_{12} = -10.0 \pm 2.5$ [58], des expériences de dispersions ioniques à haute énergie (High Energy Ion Scattering) ont donné $\Delta d_{12} = -5.3 \pm 1.6$ [59], enfin une autre expérience LEED a donné $\Delta d_{12} = -8.5 \pm 0.6$ [60].

Tableau 16. Paramètres de la structure cristalline et de la boîte de simulation pour les éléments Cd et Zn. Les distances sont exprimées en Å [5].

Grandeur	Zn	Cd
Paramètres de réseau [21]		
a	2.66480	2.97887
C	4.94670	5.61765
Paramètres de la maille élémentaire		
a _x	2.66480	2.97887
a _y	4.61557	5.15955
a _z	4.94670	5.61765
Taille de la cellule de calcul		
P _x	15.98880	17.87322
P _y	13.84671	15.47866
P _z	14.84010	16.85295
Espacement entre couches	2.47335	2.80882
Nombre d'atomes par couche	36	36
Nombre d'atomes par cellule	216	216

Tableau 17. Variations relatives des espacements inter-couches pour les éléments Zn et Cd [5].

Elément	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}
Zinc (Zn)	-13.5	-14.6	-14.2
Cadmium (Cd)	-13.1	-14.0	-13.6

I. 7. a. Tension superficielle. Energie de surface

Pour revenir à la tension superficielle, elle résulte de l'excès d'énergie associé à la présence d'une surface libre et donc porte le nom d'énergie de surface dénotée γ_s .

Cette énergie a été calculée pour les surfaces Zn (001) et Cd (001) à partir de la relation :

$$\gamma_s = (E_s - E_b)/A \quad (I.1)$$

Où E_s et E_b sont les énergies totales qui sont calculées en appliquant, à la boîte de simulation, des conditions aux limites périodiques à 2 et à 3 dimensions, correspondant respectivement au cas d'un cristal avec une surface libre et à celui d'un volume avec.

'A' représente l'aire de la surface libre de la boîte de simulation.

Le tableau 18, synthétise les valeurs obtenues, par nos simulations de DM, pour les énergies de surface du Cd (001) et du Zn (001), les valeurs expérimentales trouvées dans la littérature [61], ainsi que les points de fusion respectifs des deux éléments [62].

Tableau 18. Energies de surface du Zinc et du Cadmium obtenues par nos simulations de DM [5] et mesurées expérimentalement (γ_{exp}) [61].

Elément	γ (erg/cm ²)	γ_{exp} (erg/cm ²)	T (K)
Zinc (Zn)	655	896	692
Cadmium (Cd)	555	696	594

Nos calculs, de même que les mesures expérimentales, prédisent que $\gamma_{Zn} > \gamma_{Cd}$. Ainsi, le Cd est un matériau moins dur que le Zn. Cet aspect est également prévu par les températures de fusion et d'ébullition du Zn qui sont supérieures à celles du Cd.

Le tableau 18, révèle, en outre, que les valeurs de γ obtenues par nos simulations sont relativement inférieures aux mesures expérimentales. Néanmoins, cette différence, n'empêche pas d'affirmer que la FEP élaborée a donné des valeurs consistantes pour l'énergie de surface des deux éléments considérés, dans la mesure où aucune aberration n'a émergé de nos calculs.

I. 7. b. Etude de l'adsorption du Zn et du Cd sur des surfaces pures de Zn et de Cd

Vu les tendances de la technologie, de même que l'évolution de la technique de dépôt de Zn sur le Cd ou vice versa, l'étude de l'adsorption du Zn sur le Cd s'avère d'une importance fondamentale.

L'investigation de l'adsorption d'adatoms de Zn et de Cd sur des surfaces pures de Zn (001) et de Cd (001), a été menée par des simulations de DM en appliquant la FEP développée précédemment.

Il est à noter qu'une certaine stabilité de l'adatome considéré sur une surface pure a été observée. D'un point de vue énergétique, il existe deux sites d'adsorption possibles sur les surfaces Zn (001) et Cd (001). Ces deux sites, désignés par C1 et C2 sur la figure I. 18, occupent des positions centrales.

I. 7. c. Adsorptions relaxée et non relaxée

Deux cas d'adsorption différents ont été considérés au cours de nos simulations. Dans le premier cas, appelé adsorption non relaxée, les atomes du substrat sont maintenus fixe et l'adatome est libre de se déplacer. Dans le cas de l'adsorption relaxée, en revanche, l'ensemble des deux premières couches de substrat ainsi que l'adatome peuvent se déplacer.

Les différentes positions (hauteur h), calculées à partir de la surface, des adatoms ainsi que leurs énergies d'interaction E_i (énergies de liaison et d'adsorption) sont illustrées, pour tous les cas considérés, dans le tableau 19 [5]. Ce dernier, permet de comparer les hauteurs de l'adatome par rapport aux deux types de surface.

A l'exception du cas de l'adsorption de Cd sur Zn (001) sur le site C2, ces hauteurs sont dans tous les autres cas plus importantes dans le mode non relaxé. Dans le cas d'une surface relaxée, les atomes de la surface sont libres de répondre à la tendance qu'ils ont d'être attirés vers le volume sous l'effet de la tension superficielle. En d'autres termes, la relaxation multicouche observée, n'est pas empêchée comme dans le cas d'une surface non relaxée. De plus, les atomes de la surface qui sont proches de l'adatome ont tendance à s'éloigner de ce dernier de telle manière qu'il puisse s'approcher plus de la surface [5]. Cet effet, fait que la hauteur de l'adatome soit plus petite que dans le cas non relaxé.

La différence entre les hauteurs correspondantes aux cas relaxé et non relaxé est la plus importante dans le cas de l'adsorption de Cd sur Zn (001) où $\Delta h=0.075 \text{ \AA}$ pour C1 et $\Delta h=-0.087 \text{ \AA}$ pour C2. Cette différence est de l'ordre de $\Delta h= (0.041 \pm 1) \text{ \AA}$ dans le cas de l'adsorption de Cd sur Cd (001). Dans les autres cas, Δh n'excède pas les 0.015 \AA .

L'examen des valeurs des énergies de liaison E_i , révèle que les liaisons sont légèrement différentes d'un cas à l'autre.

La liaison la plus forte est celle d'un adatome de Zn sur une surface de Zn, alors que la liaison la plus faible est celle d'un adatome de Zn sur une surface de Cd. Ces résultats étaient prévisibles, sur la base des différents paramètres ϵ_i de la FEP.

Par ailleurs, le tableau 19 révèle que toutes les hauteurs sont inférieures aux distances des dimères correspondants ; ce qui signifie que même dans le cas de l'adsorption, les atomes de Cd et de Zn ont toujours tendance à interagir de telle sorte à se retrouver dans la zone de répulsion du potentiel de Lennard-Jones.

Tableau 19. Positions h et énergies d'interaction E_i , des adatoms de Zn et de Cd, adsorbés à 1 K, sur des surfaces Zn (001) et Cd (001) relaxées et non relaxées [5].

Site d'adsorption	Type de surface	Hauteur (\AA) Energie (eV)	Zn sur Zn (001)	Cd sur Zn (001)	Zn sur Cd (001)	Cd sur Cd (001)
C1	Non relaxée	h	2.282	2.470	2.424	2.608
		E_i	-0.321	-0.120	-0.093	-0.275
	Relaxée	h	2.267	2.395	2.418	2.565
		E_i	-0.345	-0.123	-0.096	-0.305
C2	Non relaxée	h	2.284	2.471	2.426	2.604
		E_i	-0.321	-0.120	-0.092	-0.279
	Relaxée	h	2.272	2.558	2.414	2.562
		E_i	-0.349	-0.131	-0.093	-0.301

De plus, l'ordre des distances semble être conservé en comparant les hauteurs : de même que dans les dimères on avait $r_{0\text{Zn-Zn}} < r_{0\text{Zn-Cd}} < r_{0\text{Cd-Cd}}$, nous avons pour les hauteurs $h_{\text{Zn-Zn}} < h_{\text{Zn-Cd}} < h_{\text{Cd-Cd}}$.

I. 8. Simulation des défauts ponctuels et du phénomène de substitution

L'investigation des défauts ponctuels et de la substitution dans les alliages, s'avère d'une importance fondamentale, sachant que la majorité des réactions ou des opérations de mélange, résultant des traitements thermiques des alliages ou de l'élaboration elle-même, sont contrôlées par la diffusion et que cette dernière est régie par des mécanismes faisant intervenir les défauts ponctuels et la substitution.

I. 8. a. Les défauts ponctuels. Les lacunes.

L'énergie de formation d'une lacune, à volume constant désignée par $E_{f,v}$ a été calculée pour un système de volume V , en fonction du nombre d'atomes N , qu'il contient et du nombre de lacunes v , lorsque l'ensemble occupe $N+v$ sites du réseau [5].

Par énergie de formation E_f d'une lacune, on entend la variation d'énergie quand un atome est retiré du cristal parfait et remplacé sur un nouveau site du réseau solide [5]. La définition exacte de E_f dépend des conditions dans lesquelles la lacune est formée. Il existe au moins trois conditions : la lacune peut être formée soit à pression constante, soit à volume constant ou encore en fixant les paramètres de réseau.

Pour calculer l'énergie de formation d'une lacune isolée dans les volumes solides des éléments considérés Zn et Cd, nous avons utilisé la boîte de simulations (fig. I. 18) avec une lacune. Un autre type de lacune dont l'énergie de formation peut être calculée est la lacune surfacique. La définition utilisée pour le calcul de l'énergie de formation d'une lacune dans un volume, peut-être utilisée dans le cas d'une surface :

Si on désigne par $E(N, v ; V)$ l'énergie de notre système, alors l'expression de $E_{f,v}$ est donnée par [63] :

$$E_{f,v} = E(N,1;V) - \frac{N-1}{N} E(N,0;V) \quad (\text{I. 2})$$

Le tableau 20, présente les valeurs de ces énergies calculées pour les deux systèmes solides, Zn et Cd, dans le cas du volume et celui de la surface [5]. On peut remarquer, à travers le tableau, que les énergies de formation d'une lacune, dans les systèmes Cd et Zn sont relativement proches les unes des autres, à basse température, bien que celles du Zn soient légèrement supérieures. Il est à noter qu'il n'existe pas, dans la littérature, de données auxquelles nos résultats pourraient être comparés et qui concernent les lacunes dans les volumes et les surfaces des éléments considérés.

Cependant, l'énergie de formation d'une lacune calculée dans le volume, pourrait être comparée à la valeur expérimentale de l'énergie d'activation pour la self diffusion, Q .

$$Q = Q^0 + PV^* \quad (I. 3)$$

Où Q^0 est l'énergie d'activation à pression atmosphérique et V^* le volume d'activation [61]. L'énergie de formation d'une lacune est approximativement de l'ordre de Q_0 [61]. Les valeurs expérimentales de l'énergie d'activation pour la self-diffusion du Zn à 692 K et du Cd à 594 K, sont indiquées dans le tableau 20.

Tableau 20. Energies de formation d'une lacune dans un volume et sur une surface et énergie d'activation pour la self-diffusion pour les systèmes Zn et Cd.

Système	$E_{f,v}$ dans le volume (eV)	$E_{f,v}$ sur une surface (eV)	Q_{exp} (eV)
Zn	1.544	1.167	0.998
Cd	1.528	1.107	0.894

Le tableau 20, révèle que nos valeurs calculées de l'énergie de formation d'une lacune (notamment celles estimées dans le volume), sont relativement supérieures aux valeurs expérimentales de Q . Cette discrimination pourrait être attribuée aux conditions d'évaluation de ces énergies, sachant que les mesures expérimentales ont été effectuées à des températures avoisinant le point de fusion des éléments considérés, tandis que nos calculs sont tous effectués à basse température [5].

Cependant, il est à noter que l'ordre de grandeur des énergies de formation d'une lacune, obtenues par nos simulations de DM, reste consistant et cohérent avec les valeurs trouvées expérimentalement.

I. 8. b. Etude de la substitution.

La plupart des alliages, à l'exception de ceux où les atomes solutés sont de petits rayons (C, N, H, O...), forment des solutions solides de substitution. Dans ces solides, les atomes solutés viennent se substituer aux atomes solvants en occupant leurs sites. L'énergie d'interaction des atomes substitutionnels peut être calculée de l'expression [5] :

$$E_i = \sum_{j(j \neq i)}^N U_{ij} + \sum_{j < k (j \neq i, k \neq i)}^N W_{ijk} \quad (\text{I. 4})$$

L'énergie d'interaction d'un atome substitutionnel de Zn sur une surface de Cd est de l'ordre de -0.245 eV. Dans un volume solide d'atomes de Cd, un atome substitutionnel de Zn possède une énergie d'interaction de l'ordre de - 0.334 eV. De même, pour un atome substitutionnel de Cd sur une surface de Zn, l'énergie d'interaction est de l'ordre de -0.226 eV. L'énergie d'interaction du même atome substitutionnel (Cd) dans un volume de Zn, est de l'ordre de -0.342 eV.

Il est à noter que ces énergies d'interaction d'atomes substitutionnels, ont été calculées pour des systèmes non relaxés, juste pour donner une idée sur les échanges relatifs d'énergie. Il n'existe pas, dans la littérature, de données nous permettant de comparer nos résultats et de les discuter. Cependant, les valeurs de ces énergies d'interaction d'atomes substitutionnels, nous révèlent que ces derniers sont plus stables dans un volume que sur une surface ; ce qui est consistant avec le fait qu'un atome à la surface présente moins de liaisons qu'un atome à l'intérieur d'un volume et est, par conséquent moins stable.

Conclusion

La Fonction Energie Potentielle (FEP) que nous avons développée, nous a permis de modéliser pour la première fois dans la littérature l'interaction atomique entre les éléments métalliques Cadmium et Zinc dans des systèmes considérés à l'échelle microscopique puis à l'échelle macroscopique. L'étude à l'échelle microscopique, a consisté en l'investigation des propriétés structurales et énergétiques de clusters Cd_kZn_l ($k+l=3, 4, 7, 8, 50, 100$).

Un aspect particulier important a été relevé sur les structures les plus stables de nos clusters : les éléments de même espèce se regroupent et s'agrègent pour former soit des petits germes ou noyaux, à la surface du cluster, dans les cas des microclusters, soit des phases distinctes dans le cas des clusters à 100 atomes. Cet aspect structural, devient de plus en plus prononcé quand la taille du cluster augmente. Ainsi, le développement d'une telle FEP nous a-t-il permis de simuler, par la technique de dynamique moléculaire DM, l'étape de la nucléation dans ces systèmes binaires. En outre, des corrélations ont pu être établies entre les énergies de liaison de clusters de différentes compositions et les points de fusion des volumes macroscopiques correspondants dans le diagramme de phase

Quant à l'étude à l'échelle macroscopique, elle nous a permis de remonter, à partir de considérations à l'échelle microscopique en utilisant la FEP élaborée, aux propriétés de surface et de volume de ces deux éléments et d'aboutir à des estimations assez satisfaisantes de quelques propriétés. Cependant, aucune comparaison de nos résultats, avec la littérature n'a été possible, notamment pour les clusters mixtes et pour le calcul des propriétés de surface, par faute de non disponibilité de données relatives à ces systèmes. Il serait très intéressant de simuler des clusters de tailles plus importantes avec des concentrations atomiques relatives différentes afin d'approcher le passage, de l'étape de la nucléation à celle de la croissance et de suivre les détails de la formation d'une interface. Ce phénomène de ségrégation ou d'agrégation observé, mérite d'être considéré dans un volume cristallin pour simuler la formation de petits précipités nanométriques tels que les zones de Guinier-Preston par exemple.

II. Simulations de la réaction de précipitation discontinue. Modèle du champ de phase.

Nomenclature:

nx: largeur de la boîte de simulations

ny: longueur de la boîte de simulations

Δx : pas d'espace

Δ : sursaturation adimensionnée

λ : espacement lamellaire ($\lambda = 2nx$)

ω : largeur du précipité ($\omega = \Delta \cdot nx$)

d_0 : longueur capillaire

$\tilde{\lambda}$: constante de couplage entre le champ de phase et le champ de concentration

w: épaisseur de l'interface du champ de phase ($w = \tilde{\lambda} d_0 / a_1$ avec $a_1 = 0.7856$ une constante reliée à la tension de surface)

δ : épaisseur du joint de grain ($\delta = w$, dans notre modèle).

L: taille physique du système ou encore l'espacement physique ($L = nx \cdot \Delta x$, $w = nx \cdot \Delta x \cdot \tilde{\lambda} d_0 / a_1$)

Λ : espacement adimensionné ($\Lambda = L / d_0 = \lambda \cdot \Delta x \cdot \tilde{\lambda} / 2 \cdot a_1 = \lambda \cdot \Delta x / 2 \cdot a_1$ pour $\tilde{\lambda} = 1$)

$\tilde{\omega}$: épaisseur du doigt de Saffman-Taylor ($\tilde{\omega} = \Delta \cdot nx$)

μ : potentiel chimique ($\mu = \Delta$, dans notre modèle)

κ : β courbure du précipité

D_{bulk} : diffusivité volumique

D_S : diffusivité surfacique

σ : tension de surface

α' : phase mère sursaturée

α : phase mère déplétée

β : précipité riche en soluté

V: vitesse de croissance adimensionnée ($V = \tilde{V}d_0/D$, où D est la diffusivité dominante: $D = D_s$ pour une croissance limitée par la diffusion en surface et $D = D_{bulk}$ pour une croissance limitée par la diffusion en volume)

\tilde{V} : vitesse de croissance du système (le joint de grain et le précipité β se déplacent à la même vitesse. $\tilde{V}_\alpha = \tilde{V}_\beta = \tilde{V}$).

\tilde{V}_α : vitesse de croissance du joint de grain

\tilde{V}_β : vitesse de croissance du précipité β

Remarque

- 1) Dans toutes les courbes d'évolution de la vitesse de croissance stationnaire, la courbe noire désigne la vitesse de croissance du joint de grain, \tilde{V}_α et la courbe rouge désigne la vitesse de croissance du précipité β , \tilde{V}_β .
- 2) Les désignations « n_{it} » sur les figures illustrant l'évolution de la morphologie du précipité β , correspondent à l'itération de la sortie de l'image. Par conséquent, ces « n_{it} » correspondent à un temps $t = n_{it} \cdot i_{freq} \cdot \Delta t \cdot \tau$

Introduction

Cette section est structurée selon les trois parties principales qui ont été présentées dans la section « procédures numériques »: Dans la première partie, seront présentés tous les résultats liés aux cas limités par la diffusion en volume correspondant à $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$. Les effets de la sursaturation et de l'espacement interlamellaire, seront mis en évidence, sur la morphologie ainsi que sur la cinétique de croissance du précipité β , à travers les courbes de vitesse de croissance stationnaire $V(\Lambda)$ et $V(\Delta)$.

L'effet d'une décroissance progressive de la diffusivité volumique sur le comportement du précipité fera l'objet de la seconde partie, qui est relative aux séries de simulations correspondant à $D_{\text{bulk}}=N/n^p$ où N est un entier, tel que $1 < N < 9$, $n=10$ et $p=1$. Ainsi, nous avons d'abord procédé à l'étude, en l'absence de diffusion surfacique ($D_S = 0$), de l'influence de cette diminution de la diffusivité sur la cinétique de croissance, de même que sur d'autres facteurs et phénomènes tels que la morphologie de la pointe du précipité β , les longueurs de diffusion et l'instabilité du tip splitting. La contribution de la diffusion en surface a été ensuite prise en considération afin de rendre compte de son effet sur les mêmes facteurs et phénomènes. La troisième partie de cette section sera consacrée à la présentation des résultats relatifs à la croissance limitée par la diffusion en surface correspondant à $D_S=1$ et $D_{\text{bulk}} \ll 1$ ($D_{\text{bulk}}=1/n^p$).

Il est à noter que chacune des trois parties, mentionnées précédemment, sera structurée de la même façon et traitera systématiquement des mêmes points fondamentaux. Ainsi, chaque partie consistera en trois sections principales portant chacune sur un point fondamental particulier :

- a) Corrélations entre la variation de la vitesse de croissance stationnaire adimensionnée V et l'espacement lamellaire adimensionné Λ , pour une sursaturation fixée.
- b) Corrélations entre la variation de la vitesse de croissance stationnaire adimensionnée V et la sursaturation adimensionnée pour un espacement lamellaire fixé.
- c) Effets combinés de la sursaturation et de l'espacement lamellaire sur l'évolution de la morphologie du précipité ainsi que sur la stabilité de sa pointe.

II. A. Croissance limitée par la diffusion en volume.

II. A. 1. Cas correspondants à $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$:

II. A. 1. a. Influence de l'espacement lamellaire sur la cinétique de croissance :

La variations de la vitesse de croissance stationnaire en fonction de l'espacement lamellaire est représentées, pour une sursaturation fixe $\Delta = 0.8$, sur la figure II. 1. La courbe présente un espacement pour lequel la vitesse de croissance stationnaire adimensionnée est maximale. En outre, cette courbe est marquée par une limite supérieure Λ_{max} , au-delà de laquelle la croissance est instable au « tip splitting », et par une limite inférieure Λ_{min} en dessous de laquelle le système ne présente pas de solutions stationnaires. Dans ce dernier cas, l'interaction du précipité avec les murs de la boite de simulation entraîne un grossissement de ce dernier jusqu'à ce qu'il touche les murs. Ce grossissement est attribué à l'interaction du précipité avec le précipité voisin (selon les conditions aux bords réfléchissantes).

Le comportement du précipité est analogue à la croissance d'un doigt de Saffman-Taylor dont la stabilité vis à vis, du tip splitting, est contrôlée par l'espacement et la tension de surface [16].

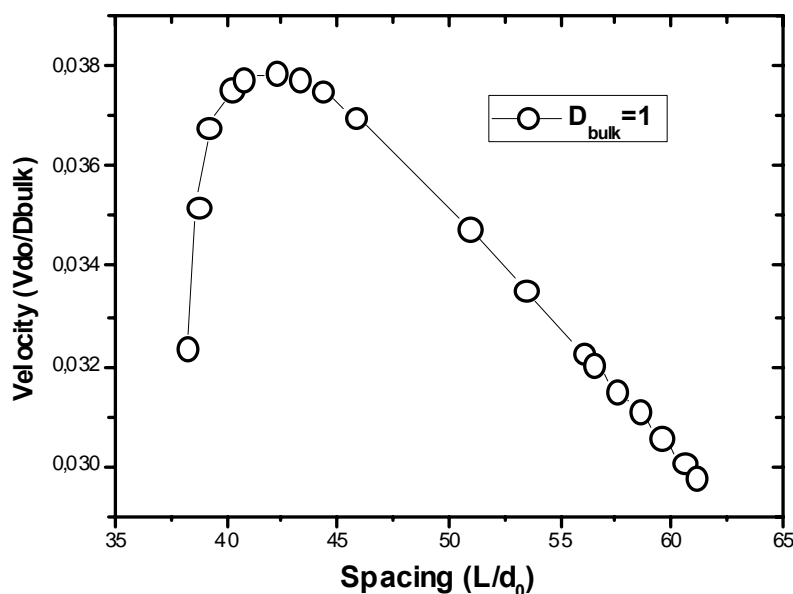


Figure II. A. 1: Courbe de vitesse de croissance stationnaire adimensionnée en fonction de l'espacement lamellaire adimensionné pour $\Delta=0.8$. $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$

Ainsi, aucun état stationnaire n'a pu être obtenu pour $\Lambda < \Lambda_{\min}$ où Λ_{\min} correspond à $nx \approx 75$. Par ailleurs, la limite supérieure observée Λ_{\max} , au-delà de laquelle la croissance devient instable, au tip splitting, dépend de la valeur de la sursaturation. Plus cette dernière est importante et plus la valeur de Λ_{\max} décroît. Cet effet, peut être expliqué par analogie avec le problème de Saffman-Taylor, ainsi que la croissance d'un doigt cristallin dans un canal, qui présentent tous les deux une limite supérieure pour l'espacement [16, 17].

II. A. 1. b. Influence de la sursaturation sur la cinétique de croissance:

Les courbes de vitesses de croissance stationnaire en fonction de la sursaturation $V(\Delta)$, présentent une allure parabolique (fig.II.2) avec une valeur critique de la sursaturation Δ_{\min} , en dessous de laquelle on ne peut plus trouver de solutions stationnaires. De plus, il est observé que cette valeur critique dépend de l'espacement lamellaire dans la mesure où lorsque ce dernier est plus important, le système présente des solutions stationnaires pour des valeurs plus faibles de la sursaturation (fig.II. 2).

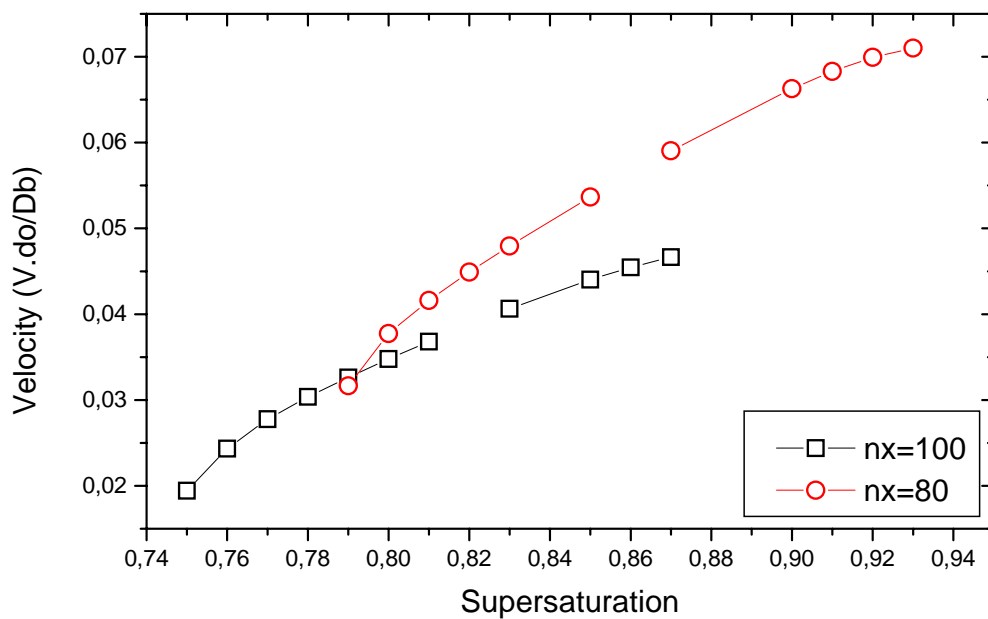


Figure II. A. 2. Courbes de vitesses de croissance stationnaire en fonction de la sursaturation obtenues pour deux tailles de cellules différentes $nx=100$ et $nx=80$ correspondant respectivement à deux espacements $(L/do) = 50.91$ et $(L/do) = 40.73$. $D_{\text{bulk}}=1$ and $D_S=0$.

De même que pour l'espacement lamellaire, une limite supérieure critique de la sursaturation, Δ_{\max} , au-delà de laquelle la croissance est instable au tip splitting, a été observée. Cette dernière dépend aussi de l'espacement dans la mesure où Δ_{\max} est plus important pour les espacements plus petits présentant une courbure plus importante. Ainsi, c'est tout le domaine de stabilité de la croissance stationnaire $[\Delta_{\min}, \Delta_{\max}]$, qui subit un décalage vers les sursaturations moins importantes quand l'espacement lamellaire augmente. Il est à noter que la forme parabolique de $V(\Delta)$ est en bon accord avec les courbes de vitesse obtenues pour la croissance d'un doigt cristallin dans un canal [16]. Pour revenir à la courbe $V(\Delta)$, celle-ci présente une valeur maximale de l'espacement L_{\max} , au-delà de laquelle la croissance est instable au tip splitting, qui décroît lorsque la sursaturation augmente.

II. A. 1. c. Evolution de la morphologie du précipité. Séquence du tip splitting:

II. A. 1. c. 1. Effet de l'espacement:

La Figure II.4, illustre la morphologie stationnaire caractéristique d'un précipité β obtenue à partir, d'un germe (fig. II.3.a.), à la dernière itération ($n_{it}=100$) de la première simulation, pour $\Delta=0.85$ et $n_x=100$ (avec $D_{bulk}=1$ et $D_S=0$ pour les trois interfaces). La figure II.3, représente les conditions initiales du précipité β correspondant à deux tailles et sursaturations différentes. Les différents tons de bleu, traduisant les différentes sursaturations, représentent différentes concentrations en soluté. Ainsi, l'évolution du champ de diffusion dénotée par les gradients de concentration dans la matrice est illustrée dans la figure II. 5.

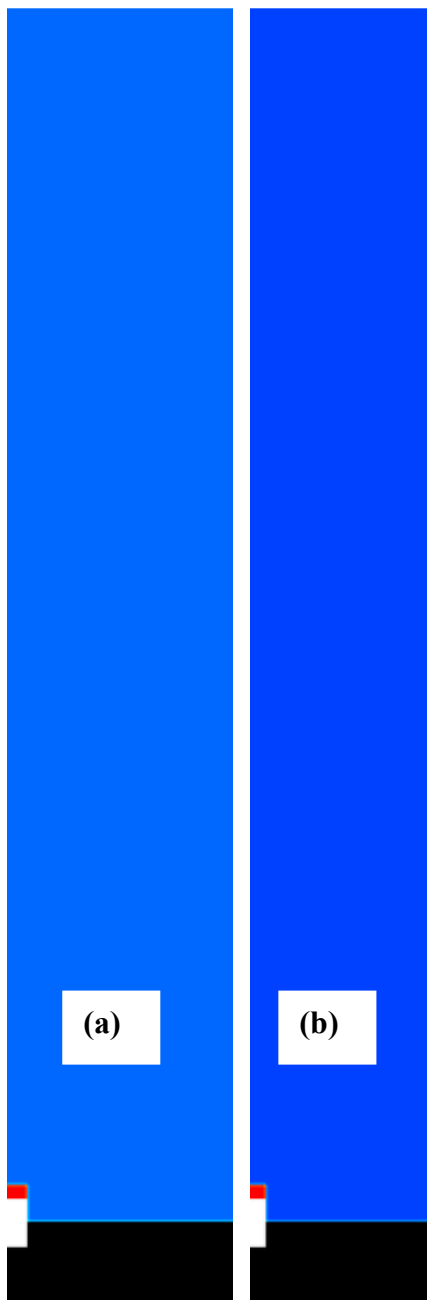


Figure II. A. 3. Snapshots des conditions initiales obtenues pour $D_{bulk}=1$ et $D_S=0$. (a) $n_x=100$ et $\Delta=0.90$. (b) $n_x=80$ et $\Delta=0.95$.

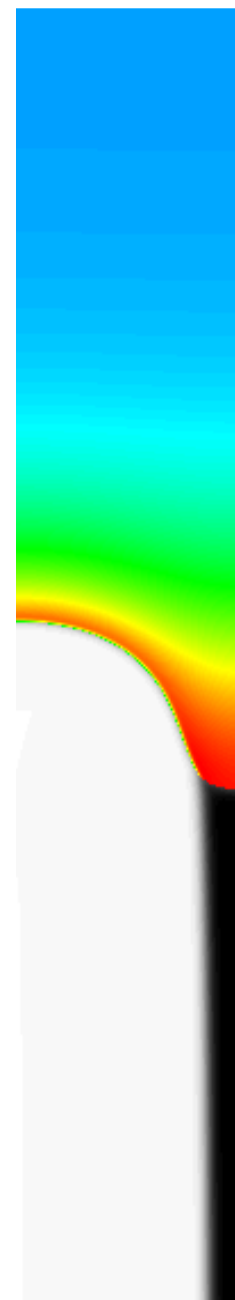


Figure II. A. 4. Snapshot de la forme du précipité β obtenue pour $D_{bulk}=1$ et $D_S=0$. $n_x=100$ et $\Delta=0.85$.

Il est à noter que la morphologie du précipité β (fig.II.5), bien que correspondant à une forme stationnaire dans des conditions déterminées, peut être sujette, à des changements au cas où l'on change ces conditions de croissance. En d'autres termes, cette morphologie stationnaire peut afficher une instabilité de tip splitting si la croissance du précipité se poursuit avec une sursaturation plus importante, par exemple.

En effet, la forme du précipité a manifesté certains changements, notamment au niveau de la pointe puisque le « tronc » est sensé obéir à la loi de conservation $\omega = \Delta \cdot n \cdot x$ qui le préserve de changements majeurs. Cependant, l'interface α/β a révélé certaines fluctuations consistant en des oscillations asymptotiques par rapport à l'axe passant par $x = \Delta \cdot n \cdot x$.

Par ailleurs, les différents changements de la morphologie du précipité peuvent être décelés à travers les courbes de vitesse de croissance. Cette dernière étant contrôlée par les gradients, de courbures et de concentrations, toute modification dans la morphologie du précipité sera sensée impliquer une répercussion sur le graphe des vitesses de croissance. Un aplatissement prononcé de la pointe du précipité, par exemple, se traduit par une vitesse qui s'annule. Par ailleurs, certaines formes de pointes de précipités correspondent à une optimisation de la vitesse de croissance. Ainsi, la courbe $V(\Delta)$, (fig.II.1) prévoit un espacement particulier, lié à une forme particulière du précipité, pour lequel la vitesse de croissance est maximisée.

Il semble que les deux processus de contrôle de la vitesse de croissance (gradients de concentration et de courbure) ne sont pas indépendants : les courbes $V(\Delta)$ (fig. II.2), révèlent que les valeurs critiques Δ_{\max} et Δ_{\min} dépendent de l'espacement qui détermine la courbure et les courbes $V(\Delta)$, de leur côté, révèlent des valeurs critiques Λ_{\max} et Λ_{\min} qui dépendent de la sursaturation.

Quant à l'instabilité du tip splitting, elle a lieu pour les diffusivités volumiques dominantes ($D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$), soit au-delà d'une valeur critique de l'espacement L_{max} , dépendant de la sursaturation Δ , qui représente en fait une courbure minimale (figs.II. 5, II. 6. et II.7), soit pour une valeur critique de la sursaturation Δ_{max} , qui dépend de l'espacement.

La figure II.6.b, illustre la premier pas ($n_{\text{it}} =2$) de l'évolution du germe β ($n_{\text{it}} =1$), pour $D_{\text{bulk}} =1$ et $D_S =0$, avec $n_x=140$. L'évolution rapide et importante de β , doit être attribuée à la taille importante du système puisque la sursaturation, $\Delta=0.8$, n'est ni très importante, ni voisine de la sursaturation critique susceptible d'entraîner une instabilité du tip splitting pour les tailles normales. Le joint de grain présente une courbure et une longueur importante (pour ce premier pas). L'évolution importante du précipité s'accompagne d'un rétrécissement, du joint de grain (fig. II. 6. c), dû à l'application de la loi de conservation.

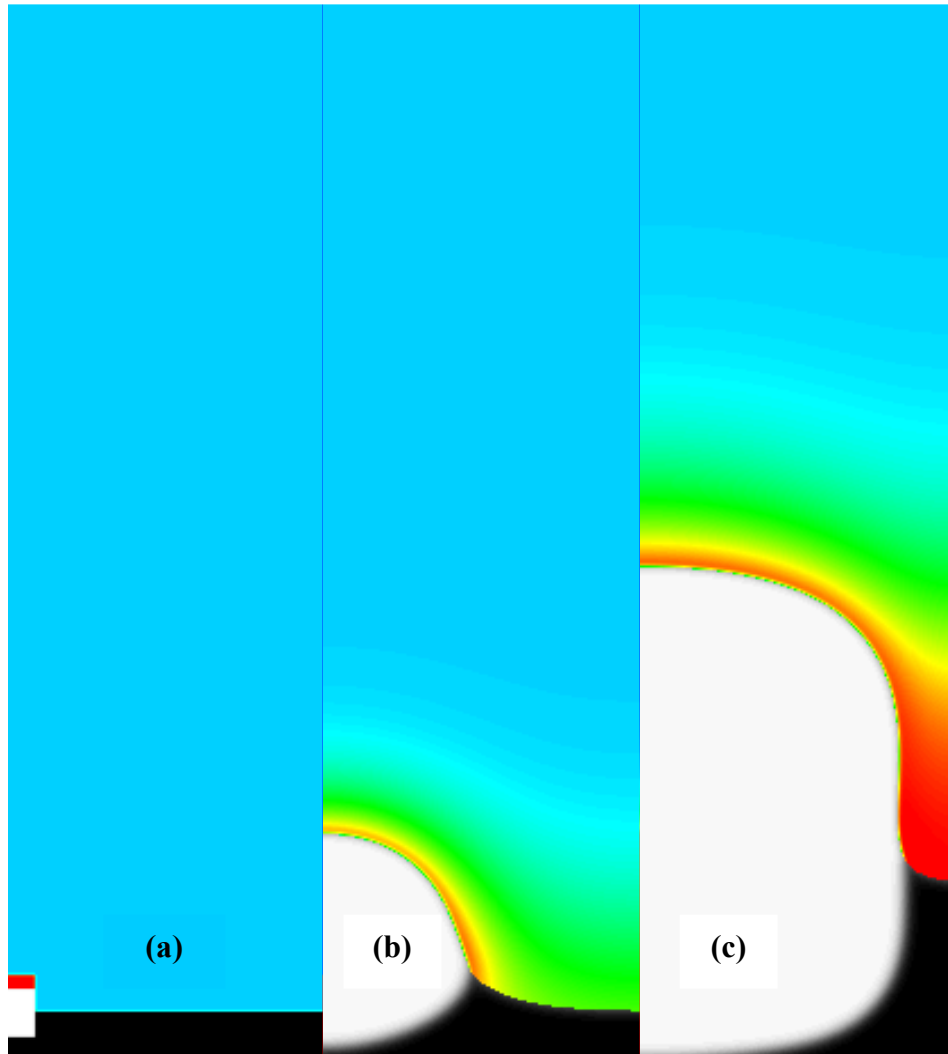


Figure II. A. 6: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus aux premiers pas de simulation du premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=140$ and $\Delta=0.8$. (a) $n_{\text{it}}=1$, (b) $n_{\text{it}}=2$ et (c) $n_{\text{it}}=5$.

Il est à noter que l'expansion du champ de diffusion accompagnant la croissance du précipité β , entraîne un ralentissement, de la croissance, dû aux distances plus grandes que les atomes solutés doivent traverser dans la matrice sursaturée avant de parvenir au précipité. Dans la majorité des cas, la pointe du précipité commence par développer une protubérance d'un côté tandis que l'autre côté, le sommet de la pointe, s'aplatit de plus en plus, jusqu'à ce que sa courbure s'annule (fig. II. 7. a), avant de changer de signe et de devenir négative (fig.II.7. b). L'instabilité du tip splitting semble s'amorcer en ce moment et évoluer si la sursaturation est suffisante pour permettre à la protubérance de se développer dans le volume de la phase mère. La courbure négative correspondant à la formation d'un creux, est observée au-delà d'une certaine valeur critique $n_x \geq 90$ (pour $\Delta=0.8$).

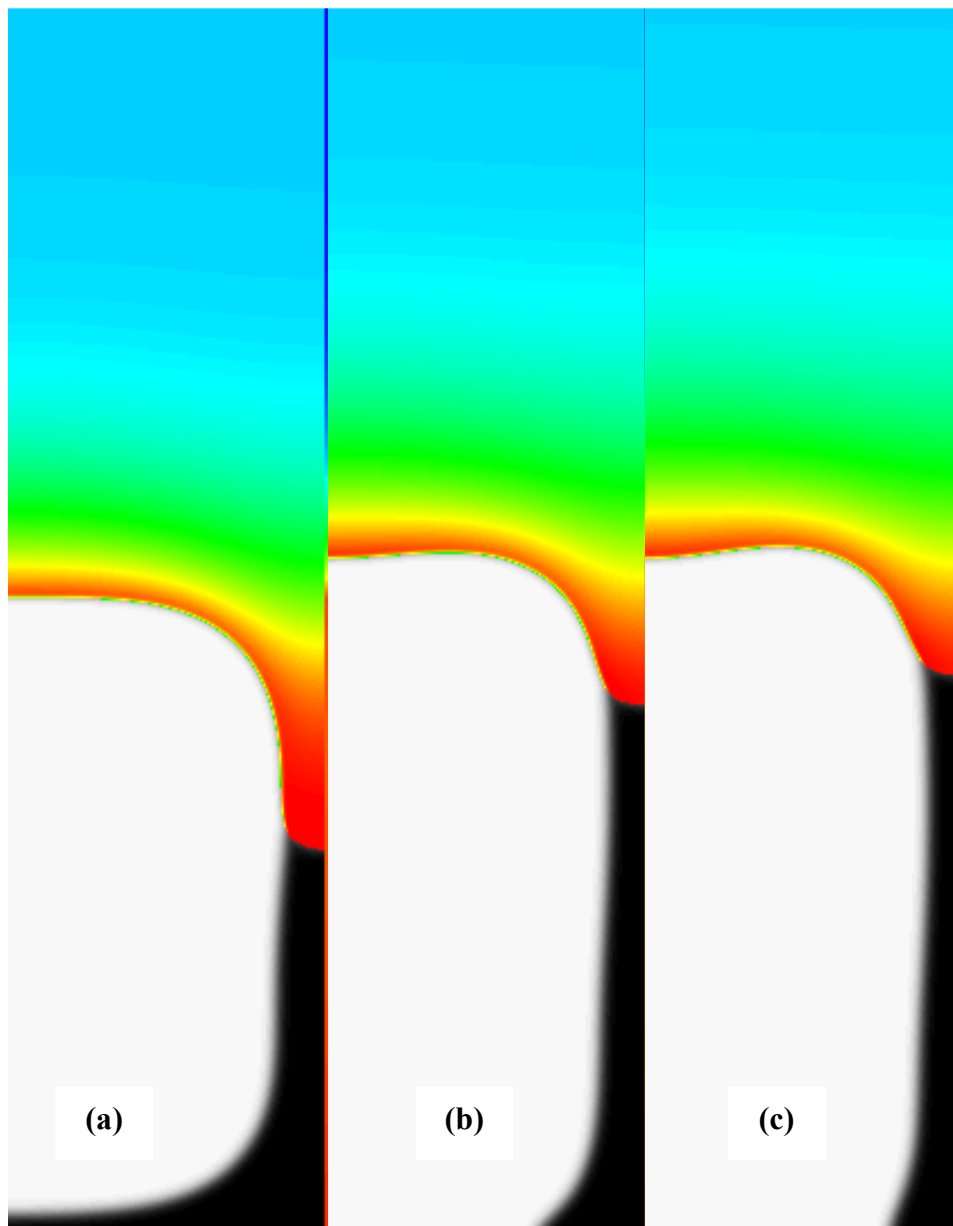


Figure II. A. 7: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, à différents pas de simulation du premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=140$ et $\Delta=0.8$. (a) $n_{\text{it}}=7$, (b) $n_{\text{it}}=8$ et (c) $n_{\text{it}}=10$.

L'interface α/β développe quelques courbures tandis que l'interface α'/β réduit ses gradients de courbures juste avant l'instabilité. La figure II.7, illustre les séquences détaillées de l'amorçage de l'instabilité du tip splitting. La figure. II. 8. révèle que, une fois l'instabilité déclenchée, le tronc du précipité β semble minimiser ses gradients de courbures à travers l'interface α/β alors que la pointe, représentant l'interface α'/β , maximise ses gradients de courbure.

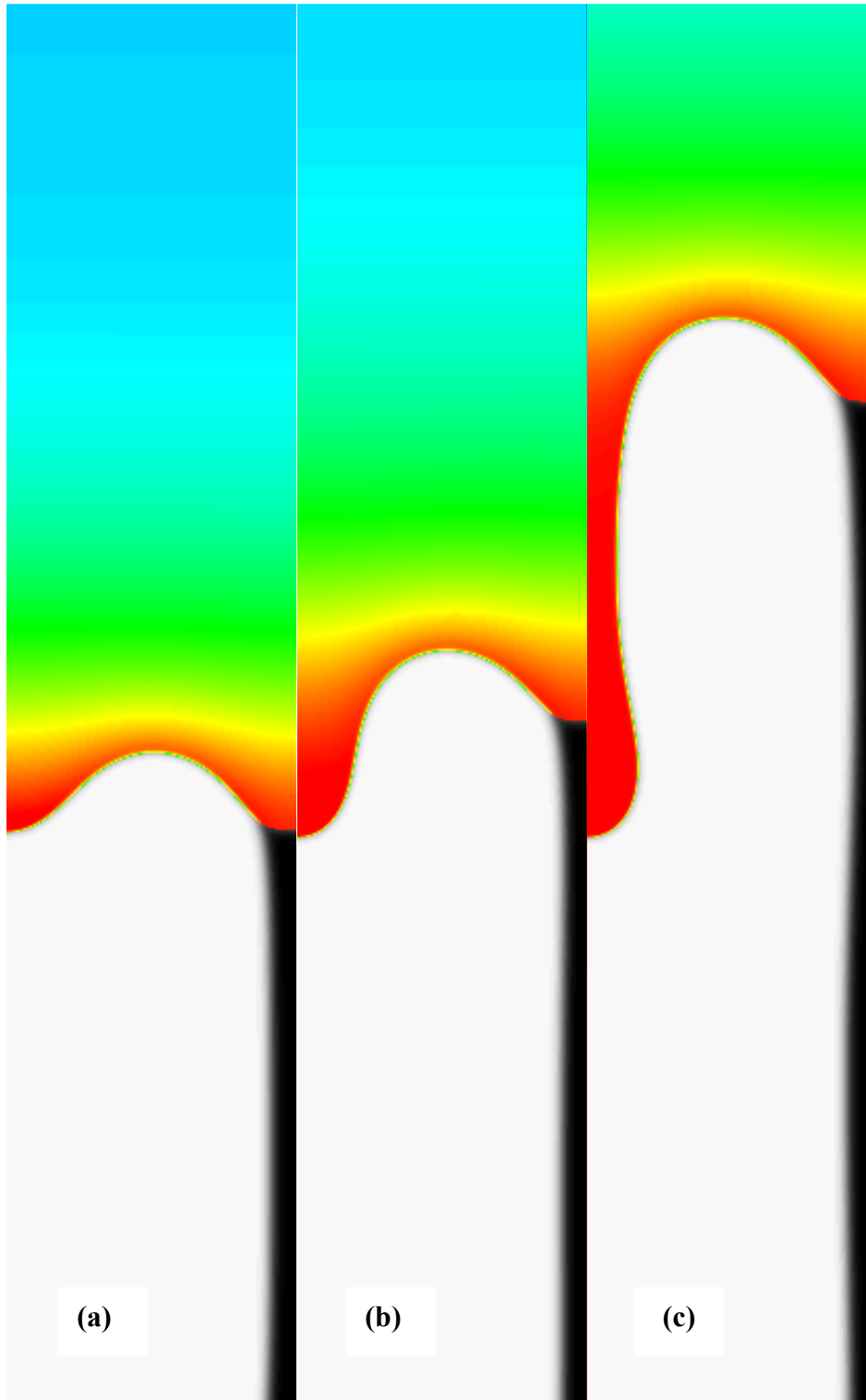


Figure II. A. 8: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, à différents pas de simulation du premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=140$ et $\Delta=0.8$. (a) $n_{it}=20$ et (b) $n_{it}=30$ et (c) $n_{it}=50$.

L'évolution du tip splitting donne naissance à une nouvelle pointe, dont la croissance s'effectue dans le sens de la formation d'un doigt symétrique. Ce dernier, s'arrange pour que les distances, qui le séparent de part et d'autre des murs de la boîte, restent égales tout en respectant la loi de conservation $\omega = \Delta \cdot n_x \cdot \Delta x$. Cette loi qui s'appliquait au tronc du précipité s'applique maintenant au tronc du doigt formé, telle que $\tilde{\omega} = \Delta \cdot n_x \cdot \Delta x$. Cet effet est également observé, exactement de la même façon par Brenner [16], au cours de la croissance d'un doigt cristallin dans un canal.

Par ailleurs, la cinétique de la croissance du précipité β , peut être suivi sur les courbes de vitesse. La figure II.9, illustre l'évolution de la vitesse de croissance, obtenue au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$, avec $n_x=140$ et $\Delta=0.80$. La figure montre les vitesses de croissance du précipité (cercle en rouge) et du joint de grain (carré en noir) qui diminue de manière significative mais sans s'annuler. La figure révèle également qu'après un certain régime transitoire, les deux vitesses de croissance atteignent un certain état stationnaire dont la courte durée semble avoir été causée par l'instabilité du tip splitting. Cette dernière se manifeste par des pics suivis d'une certaine discontinuité. La partie négative de la vitesse de croissance est attribuée à une récession du précipité, révélée sur le graphe d'évolution de sa position au cours du temps (fig.II.10). La figure montre également l'évolution de la position du joint de grain (en carrés noirs), qui avance de manière continue bien que très lente.

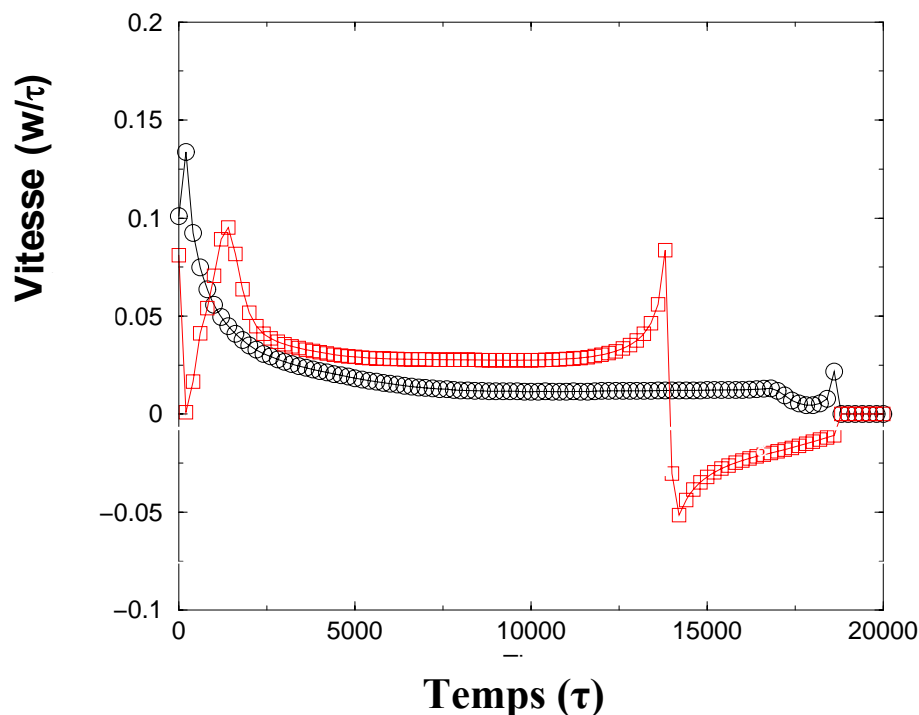


Figure II. A. 9: Courbes de vitesse de croissance obtenues lors du premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$, avec $n_x=140$ et $\Delta=0.80$.

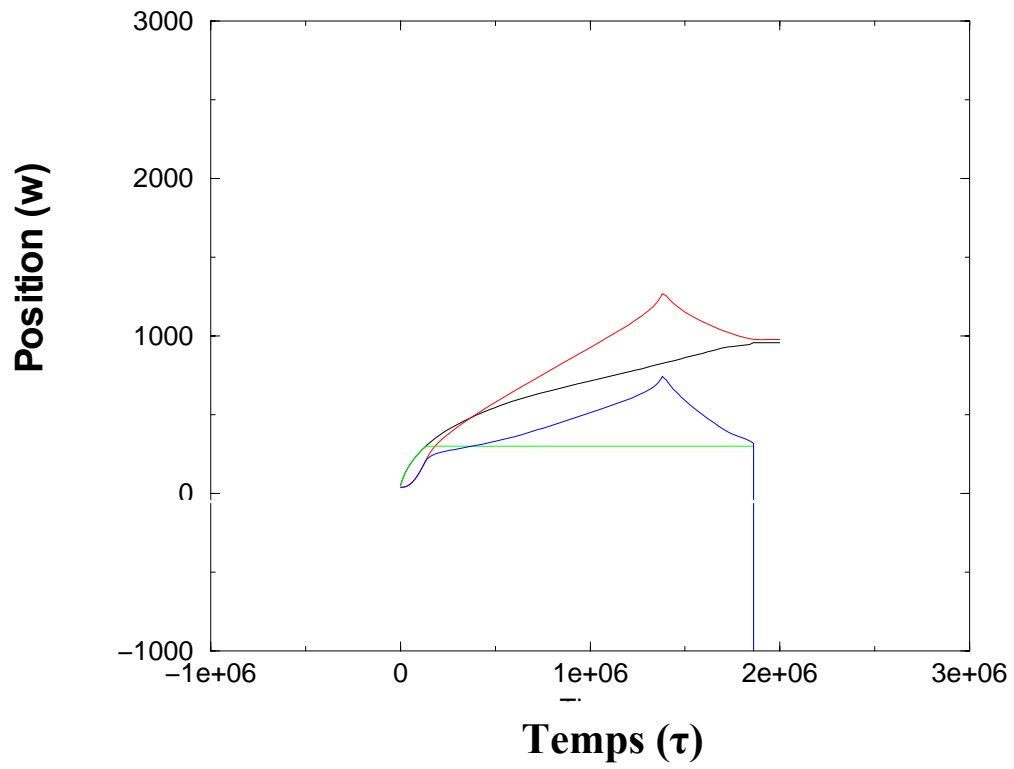


Figure II. A. 10: Courbes de la position obtenues au premier run pour $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$, avec $n_x=140$ et $\Delta=0.80$.

II. A. 1. c. 2. Effet de la sursaturation:

Comme mentionné précédemment, une sursaturation importante peut donner lieu à une instabilité du tip splitting, même pour les petites tailles de systèmes ou espacements. La figure II.11, illustre l'effet d'une sursaturation, $\Delta=0.9$, sur la croissance d'un précipité β , de taille normale, correspondant à $n_x=100$. Il est à noter qu'il est convenu, dans nos simulations, que pour une sursaturation donnée, une taille normale est sensée être loin des deux tailles extrêmes $L_{\min} = L_{\min}(\Delta)$ et $L_{\max} = L_{\max}(\Delta)$.

Ainsi, une petite taille se situe autour de L_{\min} et une grande taille autour de L_{\max} . La figure montre les premiers pas de simulation du premier run obtenus pour $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$. De la même façon que pour un espacement large, la croissance du germe β semble être très rapide (fig.II.11.b).

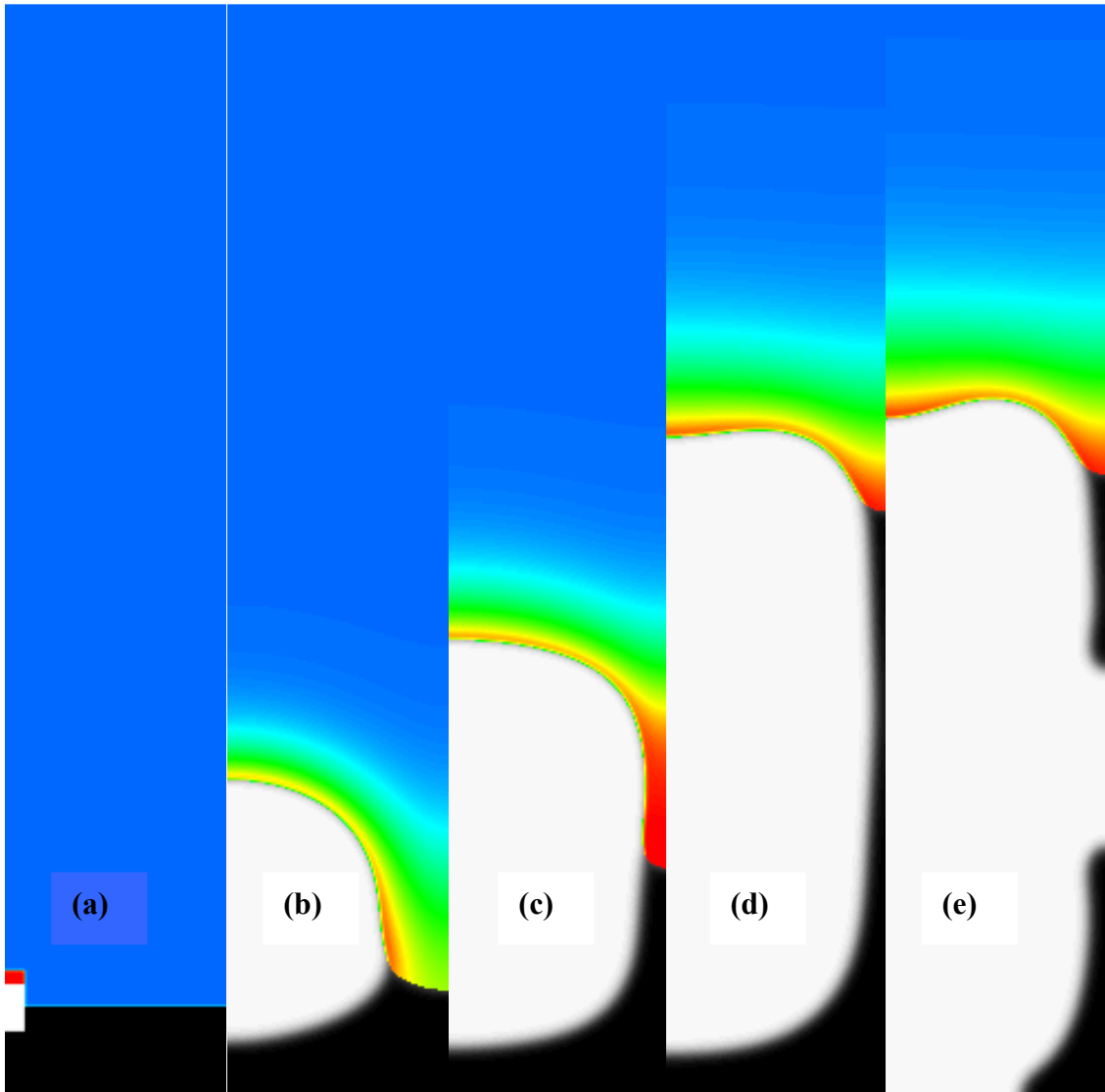


Figure II. A. 11: Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus aux premiers pas de simulation du premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=100$ et $\Delta=0.90$. (a) $n_{\text{it}}=1$, (b) $n_{\text{it}}=2$, (c) $n_{\text{it}}=3$ (d) $n_{\text{it}}=5$ et (e) $n_{\text{it}}= 6$

De plus, les premières étapes du tip splitting sont les mêmes. Cependant, l'interaction avec les murs de la boîte de simulations est plus importante pour des tailles plus petites, ce qui entraîne une interaction avec le précipité de la boîte voisine de droite.

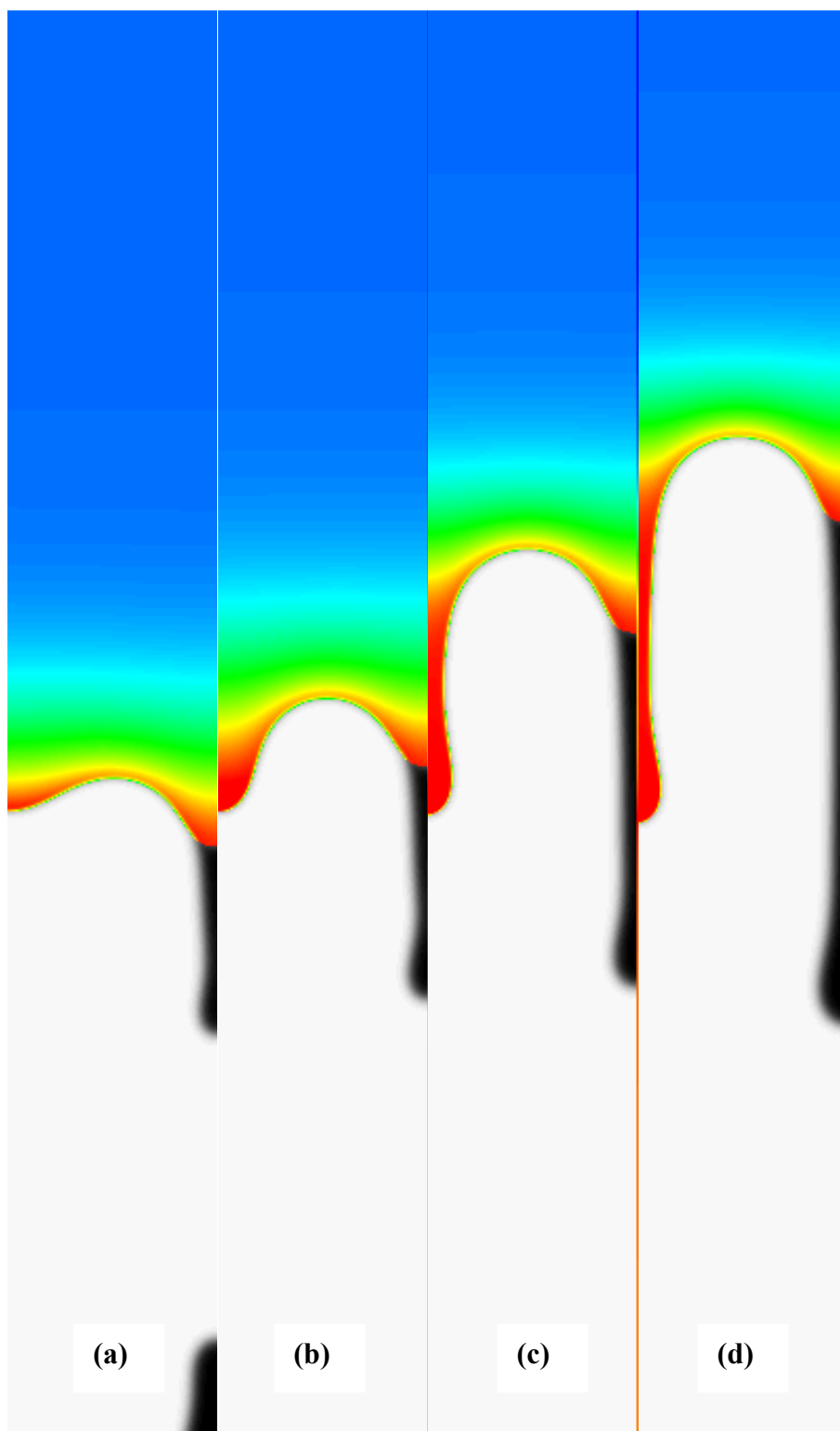


Figure II. A. 12: Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus à différents pas du premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=100$ et $\Delta=0.9$. (a) $n_{\text{it}}=7$, (b) $n_{\text{it}}=10$, (c) $n_{\text{it}}=13$ et (d) $n_{\text{it}}=15$

Il est clair que cette interaction s'amplifie au fur et à mesure que l'espacement décroît et qu'elle affecte d'une manière ou d'une autre le comportement du précipité β , notamment par rapport à l'instabilité du tip splitting. Du fait de la sursaturation importante, la forme du doigt est adoptée plus tôt par le précipité (fig.II.8.b), dont la croissance se poursuit en respectant une certaine symétrie par rapport aux murs de la boîte de simulations. Cette dernière semble être plus prononcée que pour un système plus large ($n_x = 140$), dans la mesure où la pointe semble tendre vers une forme parfaitement circulaire/sphérique. Cet effet, pourrait être attribué à un équilibre dans l'interaction du précipité β avec ses voisins. La figure II.13, nous fournit une comparaison entre les deux cas comme elle nous révèle les principaux points de similarité et de distinction.

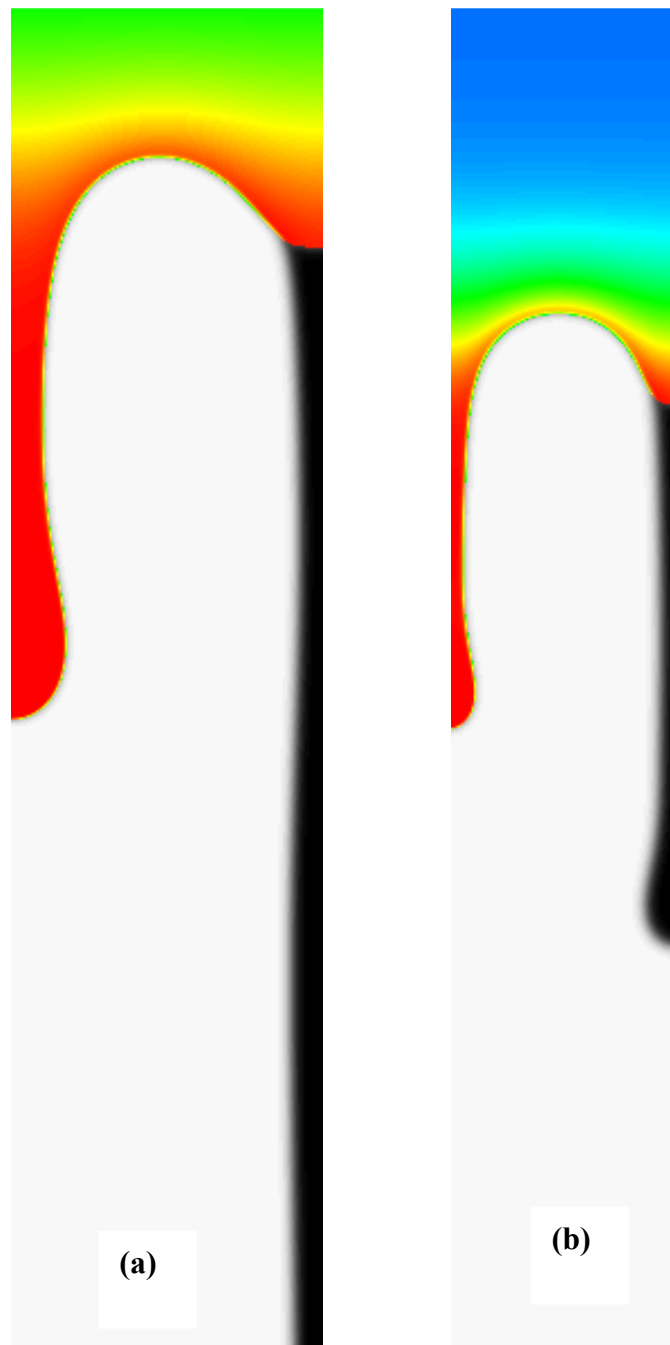


Figure II. A. 13. Snapshots du précipité β illustrant les différentes conditions de l'instabilité du tip splitting. (a) $n_x=140$ et $\Delta =0.8$, (b) $n_x =100$ et $\Delta =0.9$.

Pour un système large (fig.II.13.a), l'interface α/β , presque plate, demeure parallèle aux murs de la boîte de simulations. Cette pseudo absence de courbure minimise l'interaction avec le précipité voisin de droite, généré par les conditions aux bords réfléchissantes. Il en découle un déséquilibre entre l'interaction de β avec le précipité voisin de droite et la nouvelle pointe formée à gauche et générée de la même façon par les conditions miroirs.

En effet, dans la mesure où cette interaction est régie par la courbure, la formation du creux à gauche de la boîte de simulations, engendre des gradients de courbure qui ne deviennent prédominants que d'un seul côté et qui affectent ainsi la symétrie du doigt en cours de croissance. Par ailleurs, dans le cas d'un système étroit (fig.II.13.b), l'instabilité du tip splitting s'accompagne de la formation d'un creux de part et d'autre de la pointe, impliquant un équilibre dans la répartition des gradients de courbure le long de toute la pointe qui se retrouve ainsi avec une forme plus symétrique.

Ainsi, nous avons relevé deux paramètres principaux, à savoir, une taille de système et/ou une sursaturation importantes, susceptibles de provoquer une instabilité du tip splitting au cours de la croissance du précipité β . Cependant, la sursaturation, de par sa nature de force motrice, semble avoir beaucoup plus d'effet que la taille du système. La Figure II.14, révèle le rôle de la sursaturation sur l'évolution du germe β , déjà aux premiers pas de simulation ($n_{it}=2$), pour des tailles de systèmes pourtant décroissantes. Il est à noter, qu'à l'exception des deux paramètres mentionnées ci-dessus, les conditions de croissances sont exactement les mêmes pour les quatre cas. De plus, la condition initiale, correspondant à $n_{it}=1$, est également la même.

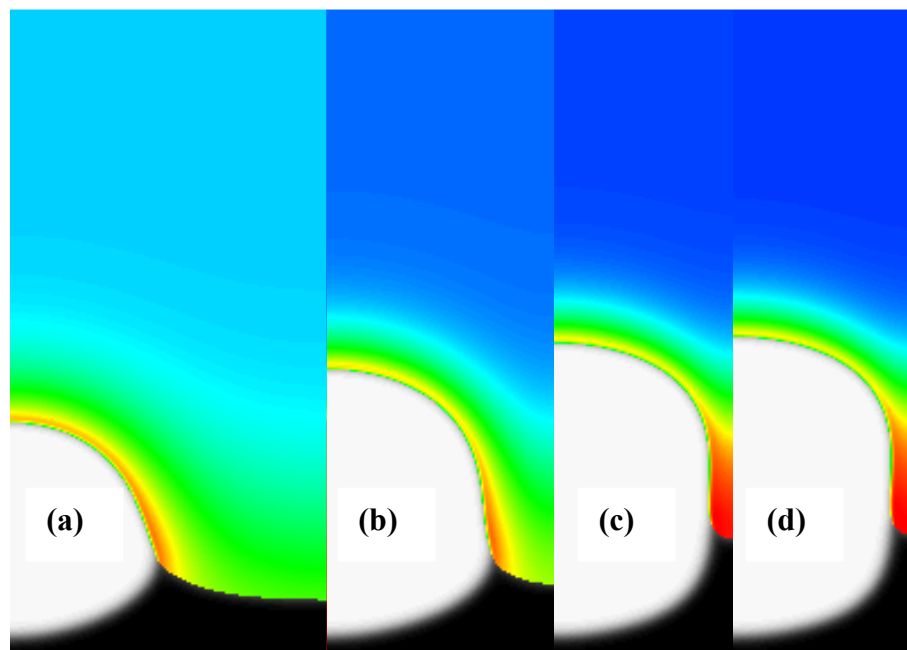


Figure II. A. 14. : Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, pour $D_{bulk}=1$ et $D_s=0$, au premier pas de simulation, $n_{it}=2$, du premier run. (a) $n_x=140$ et $\Delta=0.8$; (b) $n_x=100$ et $\Delta=0.9$; (c) $n_x=80$ et $\Delta=0.94$; (d) $n_x=80$ et $\Delta=0.95$.

La figure révèle également la tendance, croissante avec la sursaturation, vers la loi de conservation imposée au précipité, de même que le rétrécissement du joint de grain qui l'accompagne. C'est ce dernier fait qui engendre l'interaction, de plus en plus importante, entre les précipités β voisins. Un accroissement de la sursaturation, implique une vitesse de croissance plus importante, dès les premiers stades de la simulation. En particulier, pour les espacements plus petits, comme le montrent les courbes $V(\Delta)$ de la figure II.2, où les vitesses de croissance stationnaires sont plus importantes pour les espacements plus petits dans tout le domaine de sursaturations considérées. Cependant, une vitesse de croissance plus importante mène plus tôt à l'instabilité du tip splitting, comme le montre la figure II.15.

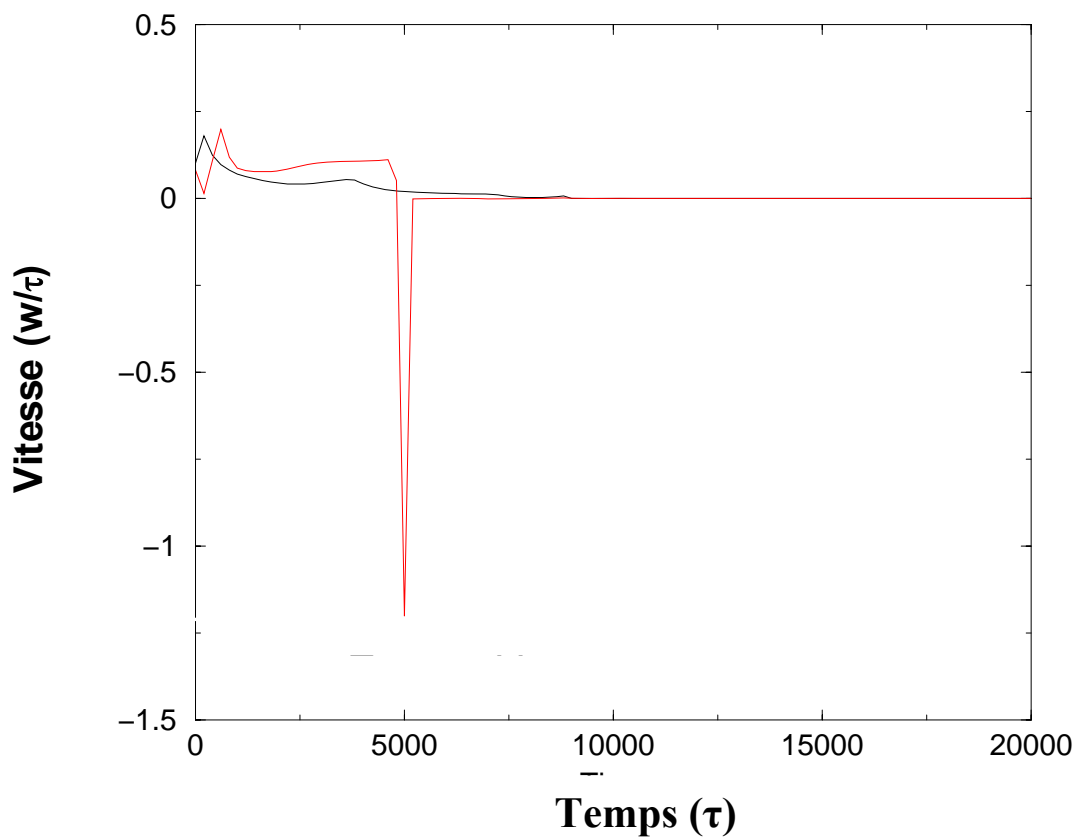


Figure II. A. 15. Courbes de vitesses obtenues au premier run pour $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$, avec $\Delta=0.90$ et $n_x=100$.

Il semble qu'un accroissement de la sursaturation accompagné d'un décroissement de l'espacement, bien qu'impliquant des vitesses de croissance plus grandes, présente un effet stabilisant contre une évolution démesurée du tip splitting. En effet, un état stationnaire a été relevé, dans cette instabilité (fig. II.16), suite à une augmentation de la sursaturation associée à une diminution de l'espacement. La figure II.16, représente les premiers stades d'évolution du précipité β , pour $\Delta=0.94$ et $n_x=80$, comme elle nous montre les détails des premières séquences de tip splitting accompagnées de l'interaction importante entre précipités β voisins. L'interaction, attribuée à la petite taille du système, provoque un grossissement, qui entraîne la disparition du joint de grain et qui implique donc un comportement différent du précipité. Le joint de grain est sensé fournir des atomes solutés au précipité β , au cours d'une réaction de précipitation discontinue.

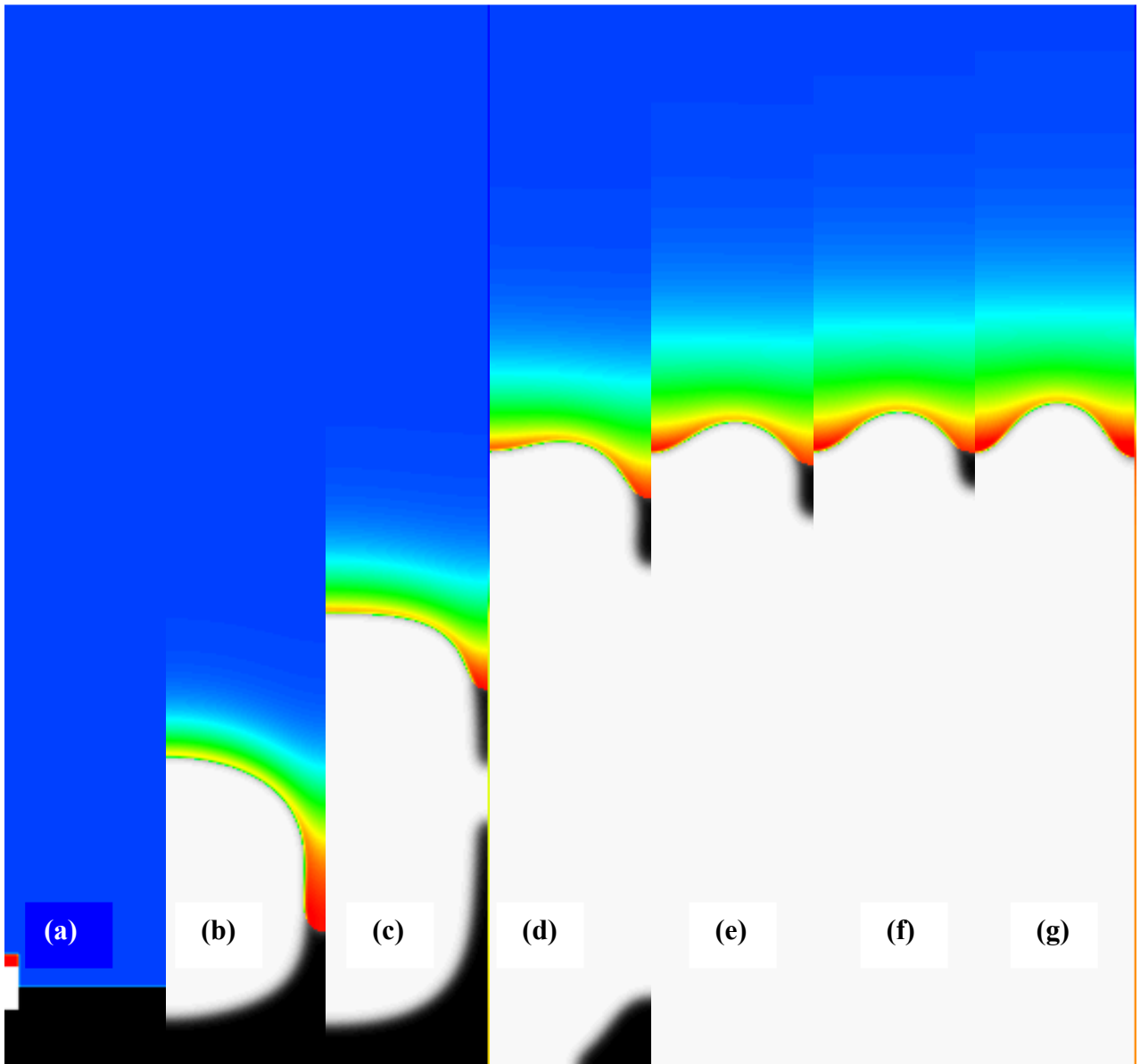


Figure II. A. 16: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=80$ et $\Delta=0.94$. (a) $n_{\text{it}}=1$, (b) $n_{\text{it}}=2$, (c) $n_{\text{it}}=3$, (d) $n_{\text{it}}=5$, (e) $n_{\text{it}}=8$, (f) $n_{\text{it}}=9$ et (g) $n_{\text{it}}=10$.

Néanmoins, dans le cas où $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$, le joint de grain n'a plus de rôle à jouer dans ce sens, sachant que la seule fonction qui lui reste est la séparation de deux phases mères thermodynamiquement identiques α' et α . Par conséquent, sa disparition dans la figure II.16.g implique simplement la disparition de la phase α déplétée. Ainsi, la phase β riche en soluté, va croître directement de la phase α' sursaturée en commençant par développer une protubérance, dont l'évolution est montrée en figure II.17. La protubérance prend, alors, la forme d'un doigt qui croît dans la boîte de simulations en respectant une certaine symétrie.

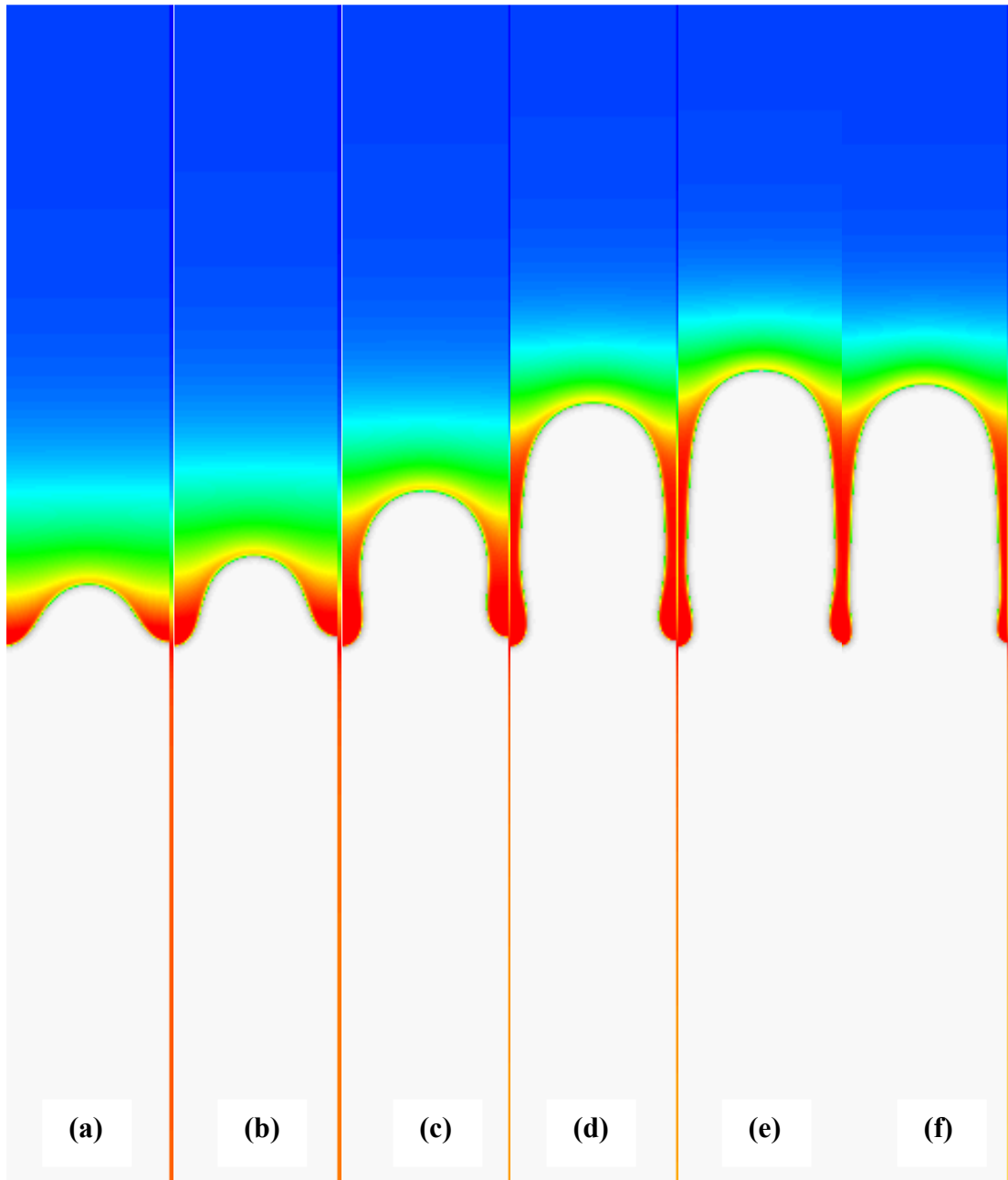


Figure II. A. 17: Snapshots de la morphologie du doigt β obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=80$ and $\Delta=0.94$. (a) $n_{it}=10$, (b) $n_{it}=11$, (c) $n_{it}=13$, (d) $n_{it}=15$, (e) $n_{it}=17$ and (f) $n_{it}=18$.

La longueur du doigt augmente jusqu'à atteindre un maximum (fig. II.17.e) puis se met à décroître jusqu'à atteindre une longueur stationnaire (fig.II.18.c), dénotant une forme stationnaire qui se maintient jusqu'à la fin de la simulation (fig. II.18.f). La forme traduisant cet état stationnaire correspond, effectivement, à une vitesse de croissance stationnaire montrée en figure II.19. a. L'ordre de grandeur de la vitesse, peut être estimé à partir de la figure II. 19.b. Cette vitesse de croissance stationnaire peut également être déduite des courbes d'évolution de la position, au cours du temps, qui présentent une pente constante en figure II.20. Par ailleurs, le profil de concentration en soluté, correspondant à cet état stationnaire est révélé sur les courbes de la figure II.21.

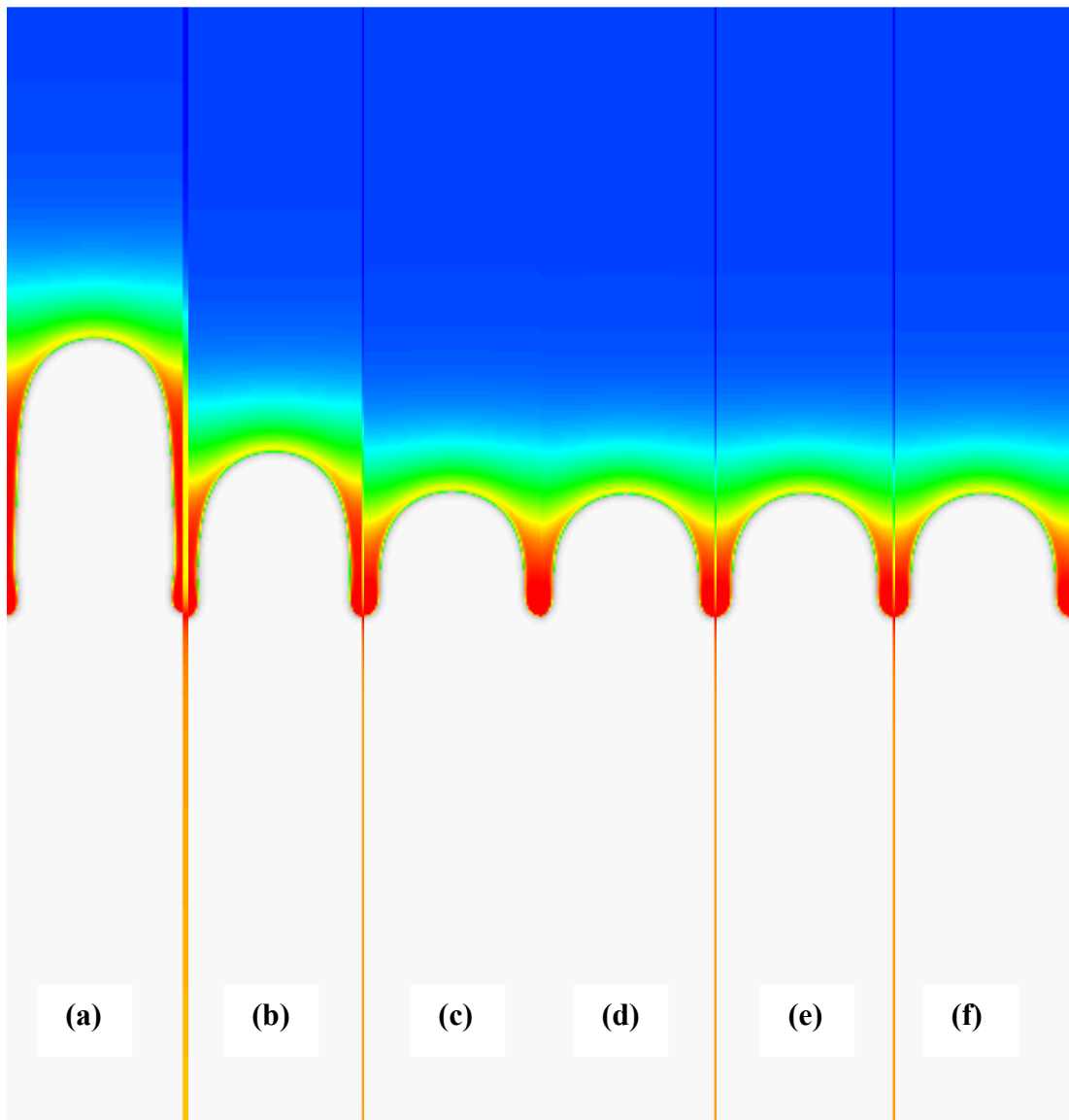


Figure II. A. 18: Snapshots de la morphologie du doigt β obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=80$ and $\Delta=0.94$. (a) $n_{it}=19$, (b) $n_{it}=20$, (c) $n_{it}=25$, (d) $n_{it}=30$, (e) $n_{it}=50$ and (f) $n_{it}=100$.

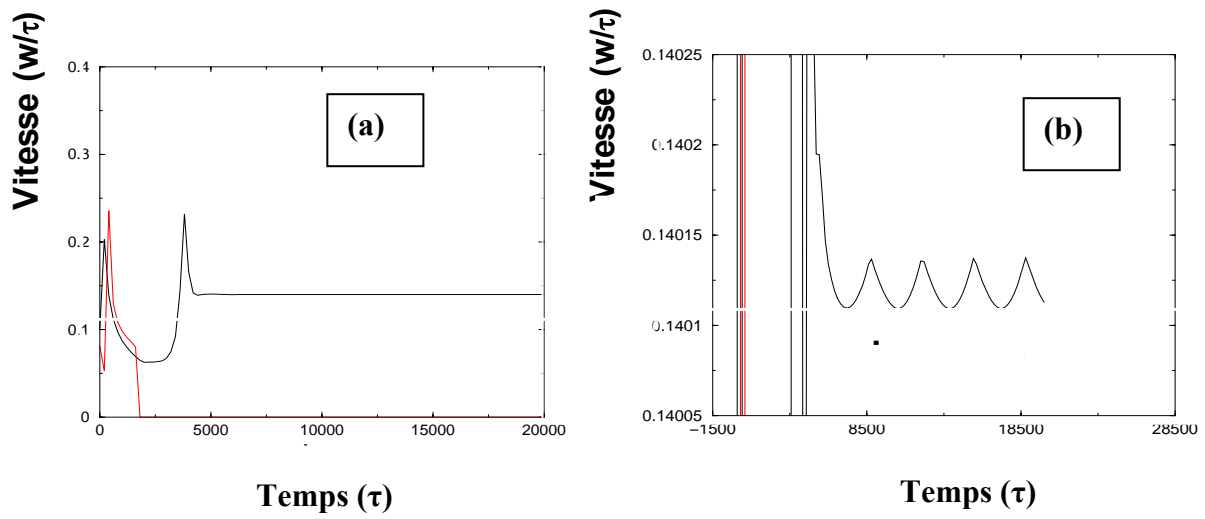


Figure II. A. 19. Courbes de vitesses de croissance obtenues au premier run pour $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$, avec $\Delta=0.94$ et $n_x=80$. (a) constance de la vitesse V ; (b) ordre de grandeur de V .

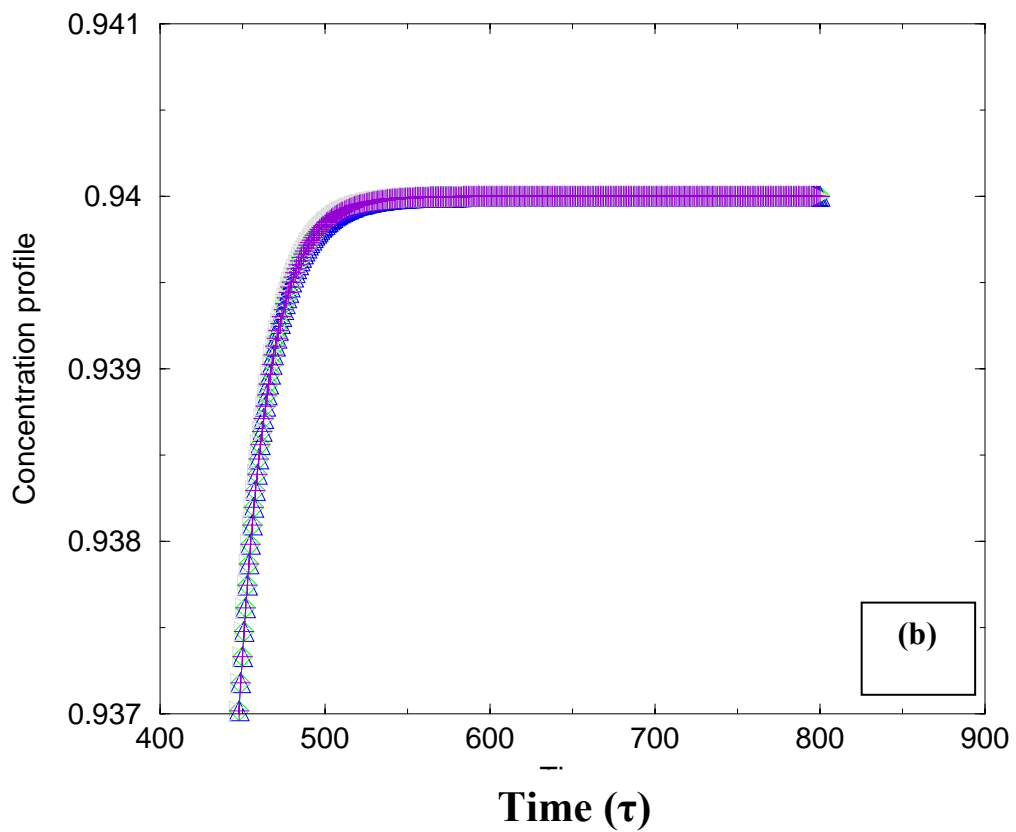
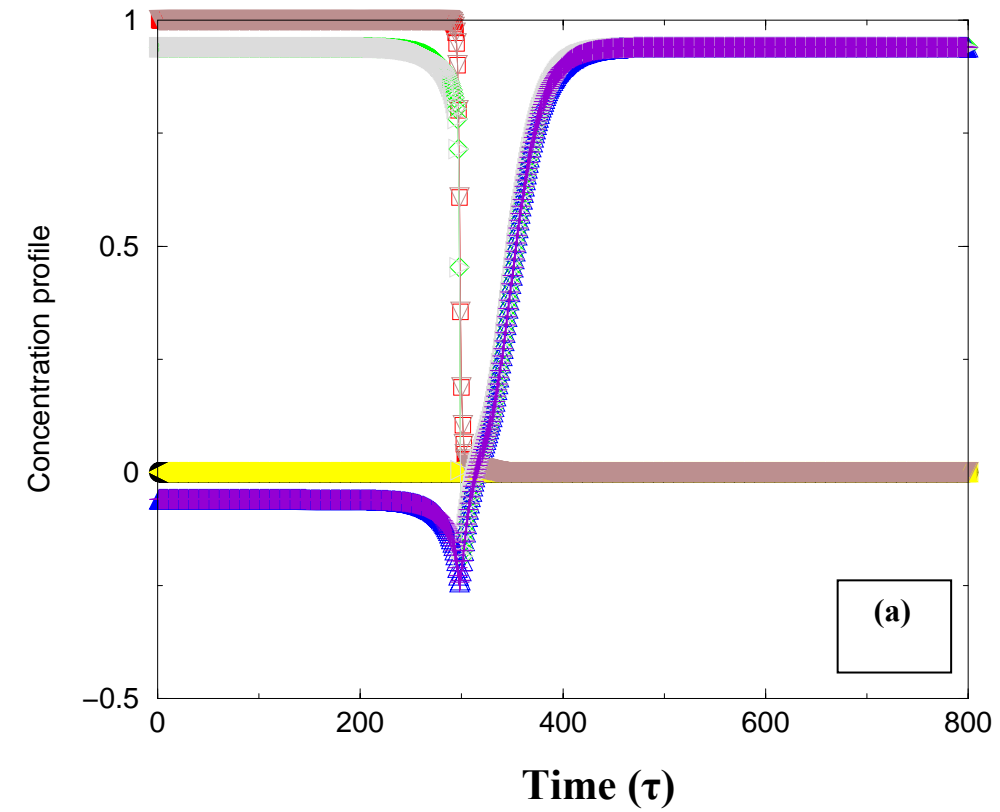


Figure II. A. 21. Profils de concentrations, obtenus au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$, avec $\Delta=0.94$ et $n_x=80$, pour: (a) les trois phases et (b) la phase α' .

La figure II.21.a, reflète les concentrations imposées aux trois phases, tandis que la figure II.21.b, nous révèle que la concentration de la phase sursaturée α' tend effectivement vers une valeur stationnaire correspondant à $\Delta=0.94$. La croissance du précipité β est devenue équivalente à celle d'un doigt de Saffmann-Taylor [16, 64]. Pour un espacement fixé et une valeur critique de la sursaturation Δ_{crit} , on observe une compétition entre l'instabilité du tip splitting et une croissance régulière du précipité β . Cette compétition peut entraîner un état oscillatoire stationnaire.

Il est à noter que ce « combat » contre l'instabilité du tip splitting a été observé pour $n_x=100$ et $\Delta=0.86$, mais la pointe est restée stable et a pu résister jusqu'à $\Delta=0.88$. Au cours de cette compétition, la pointe du précipité adopte des courbures très variées (de différents signes et intensités), jusqu'à ce que la croissance stationnaire soit atteinte. Ainsi, les courbures très changeantes qui sont susceptibles d'être observées, le long d'une même pointe au cours d'une croissance, nous mènent-elles à la conclusion que cette dernière semble être contrôlée par la courbure même dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion en volume.

Concernant le grossissement important du germe β , il peut entraîner une disparition, du joint de grain, résultant de l'interaction entre précipités voisins. Néanmoins, si cette dernière n'est pas trop importante, le joint de grain peut résister et même coexister avec le tip splitting jusqu'à ce qu'une croissance stationnaire soit atteinte. Pour $\Delta=0.95$ et $n_x=80$, le joint de grain a poursuivi son chemin malgré le tip splitting et a même pu atteindre la même vitesse stationnaire, $\check{V}=0.1493$ que la précipité β consistant en la nouvelle pointe (fig. II. 22).

La figure II.22, montre des séquences de tip splitting, en présence du joint de grain, pour $\Delta=0.95$ et $n_x=80$. Cet autre cas de figure, confirme que l'interaction entre précipités β voisins n'est pas un effet de sursaturation importante mais de distance trop faible ($n_x=80$). La sursaturation étant encore plus importante que dans le cas précédent aurait pu entraîner la disparition du joint de grain. La comparaison de cette figure à la figure II.16, nous permet de rendre compte du rôle du joint de grain. D'un point de vue morphologique, il n'y a pas de différences importantes entre les deux figures. Il est clair que l'absence du joint de grain implique plus de symétrie dans la croissance de la protubérance, dans le sens que, pour $\Delta=0.95$, les deux creux situés de part et d'autre, ne sont plus au même niveau. Les figures II.23 et II.24 révèlent que l'évolution de la protubérance passe par les mêmes étapes que pour $\Delta=0.94$, malgré la présence du joint de grain. La longueur de la protubérance présente un maximum (fig. II. 23. c) avant de tendre vers sa valeur stationnaire (fig. II. 23. f). Cette tendance a lieu plus tôt ($n_{it}=20$ au lieu de $n_{it}=25$) pour $\Delta=0.95$, sachant que la vitesse de croissance est plus importante.

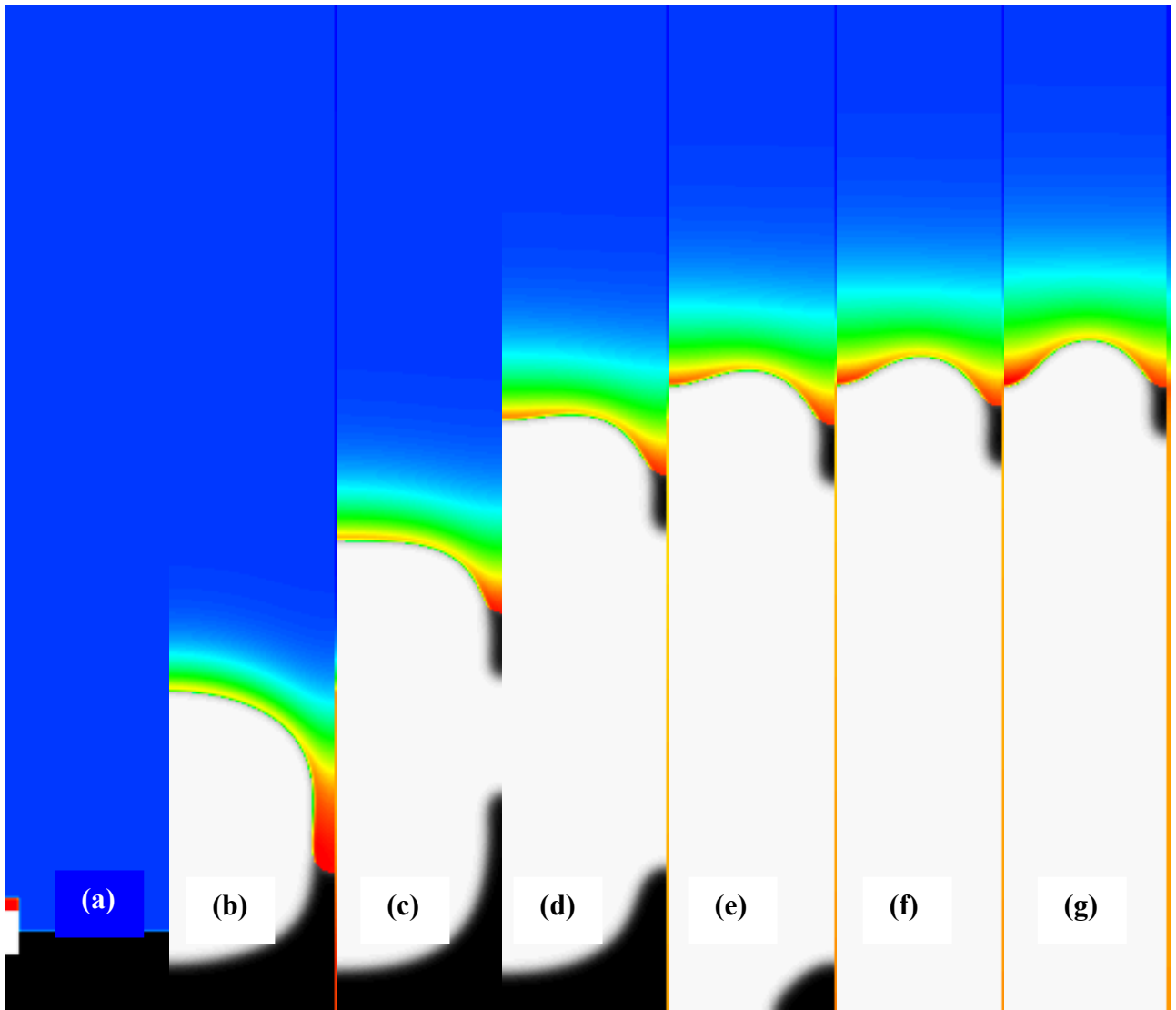


Figure II. A. 22: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=80$ et $\Delta=0.95$. (a) $n_{it}=1$, (b) $n_{it}=2$, (c) $n_{it}=3$, (d) $n_{it}=4$, (e) $n_{it}=5$ (f) $n_{it}= 6$ et (g) $n_{it}= 7$.

De même que pour $\Delta=0.94$, l'évolution du champ de diffusion révèle, à travers les figures II. 22, II. 23 et II.24, que la vitesse de croissance décroît jusqu'à ce que le précipité β atteigne sa longueur maximale; la vitesse se met alors à croître jusqu'à ce que le régime stationnaire soit atteint, comme le montrent les figures II. 26 et II. 27. Ainsi, d'un point de vue cinétique, la différence avec $\Delta=0.94$, se situe dans le fait que le joint de grain et le précipité ont poursuivi leur évolution ensemble à la même vitesse (fig. II.27). La figure II.25, nous fournit une comparaison entre les deux cas de figure tout en mettant en évidence le freinage occasionné par le joint de grain. Pour $\Delta=0.95$, la vitesse de croissance, plus importante que pour $\Delta =0.94$, implique une manifestation précoce de tous les "événements": l'instabilité du tip splitting, la longueur maximale atteinte ainsi que la forme stationnaire. Par ailleurs, les deux longueurs, maximales et stationnaires, sont plus petites pour $\Delta=0.95$.

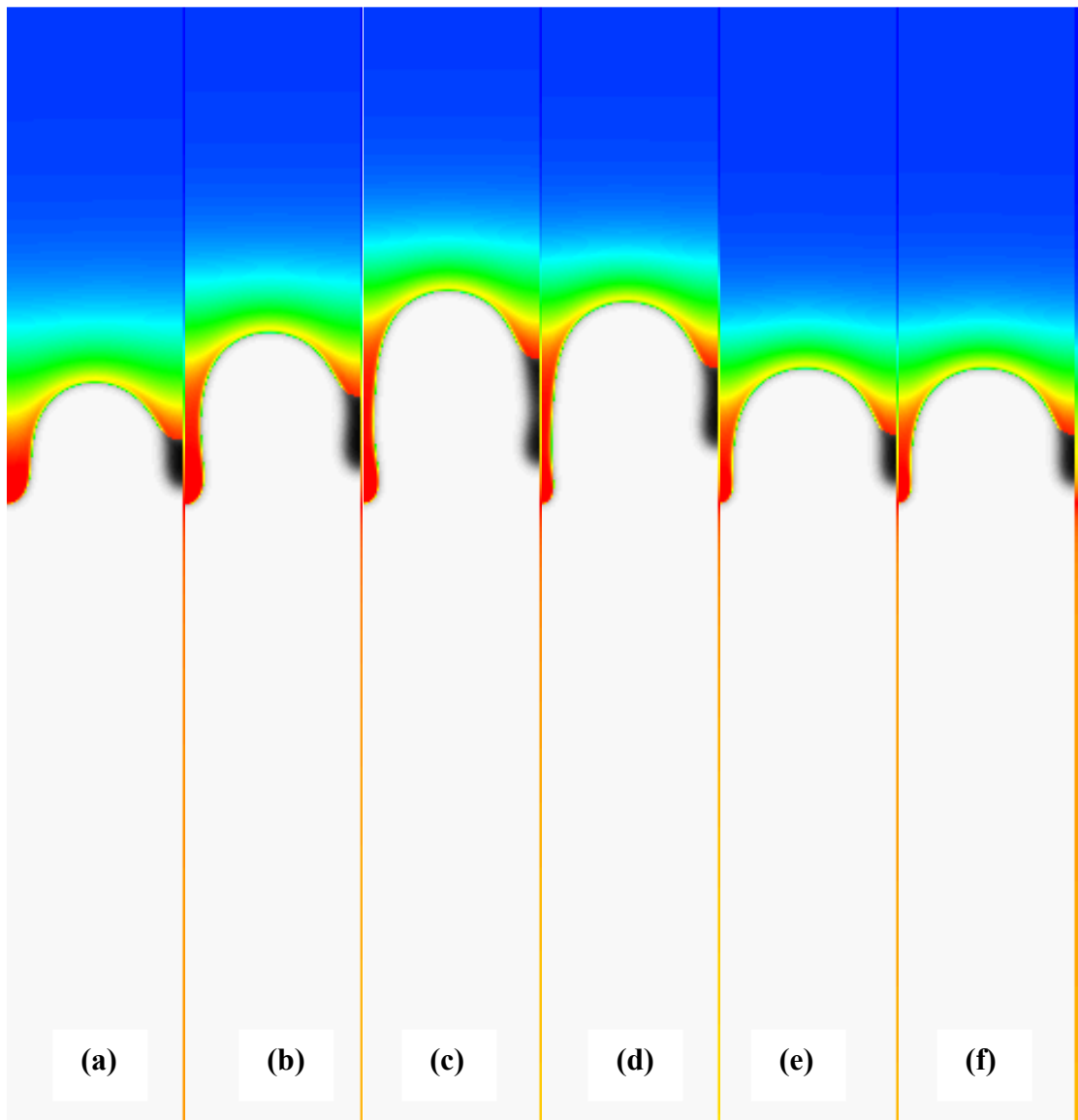


Figure II. A. 23: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, au premier run pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=80$ and $\Delta=0.95$. (a) $n_{it}=8$, (b) $n_{it}=9$, (c) $n_{it}=10$, (d) $n_{it}=11$, (e) $n_{it}=12$ et (f) $n_{it}=13$.

Cet effet stabilisant, peut être attribué au freinage causé par la présence du joint de grain. Ainsi, un accroissement de la sursaturation, constituant la force motrice principale, est susceptible d'affecter la thermodynamique et la cinétique de la réaction. La thermodynamique est affectée dans le sens qu'aucune croissance stationnaire n'a pu être obtenue pour $n_x \geq 100$ à partir de $\Delta = 0.9$, une fois que l'instabilité du tip splitting soit déclenchée. Les simulations ne pouvaient même pas se poursuivre puisque la vitesse de croissance de la protubérance, était trop importante pour la sursaturation fournie. Un problème d'échelles de longueur et/ou de temps entraînait automatiquement une collision de la protubérance avec le sommet de la boîte de simulations. Ainsi, l'existence d'un domaine de stabilité dénotant l'ensemble des sursaturations/espacements pour lesquels un état stationnaire existe pour le tip splitting est envisageable. Le paradoxe se situe dans le fait que, pour une même longueur de la boîte ($n_y = 800$), la collision de la protubérance avec le sommet, a lieu pour des vitesses de croissance plus petites.

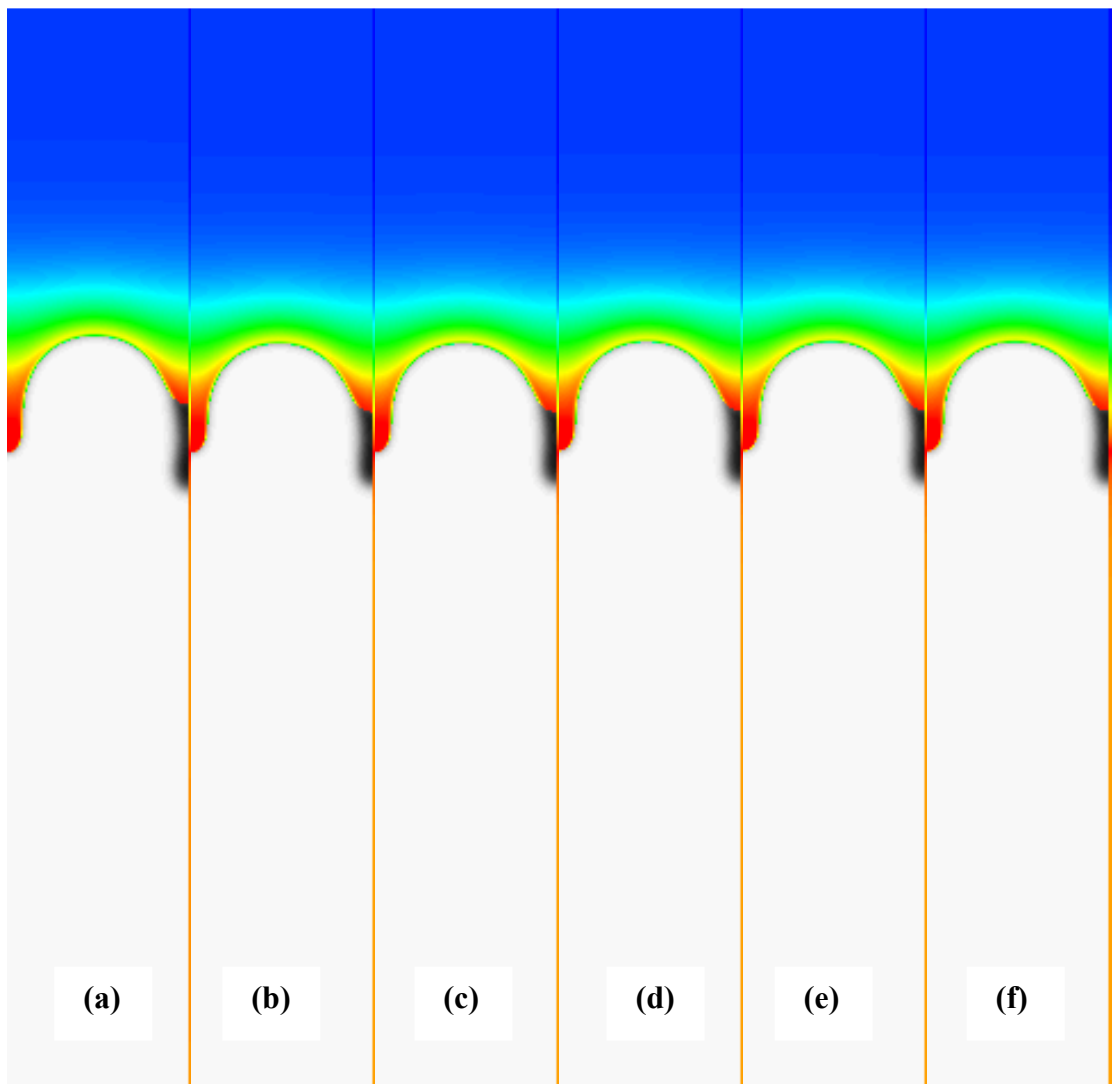


Figure II. A. 24: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, au premier run pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$, $n_x=80$ et $\Delta=0.95$. (a) $n_{it}=14$, (b) $n_{it}=20$, (c) $n_{it}=30$, (d) $n_{it}=50$, (e) $n_{it}=70$ et (f) $n_{it}=100$.

Il semble qu'il y a un effet compensatoire/ stabilisant résultant d'un équilibre entre l'effet de l'espacement et celui de la sursaturation. Il semble encore qu'il existe un espacement critique permettant de prévenir la collision de la protubérance avec le sommet de la boîte de simulations ($n_x \geq 100$), même si les vitesses de croissance sont plus importantes : $\check{V}_{\Delta=0.95} > \check{V}_{\Delta=0.94} > \check{V}_{\Delta=0.9} > \check{V}_{\Delta=0.8}$. L'ordre de grandeur de ces dernières a été estimé à partir des courbes de vitesses. Une diminution de l'espacement semble donc avoir un effet stabilisant bien qu'elle implique des vitesses de croissance plus importantes. Ainsi, pour qu'un état stationnaire soit obtenu, il faut que la croissance du précipité soit plus rapide que la déplétion de la phase mère.

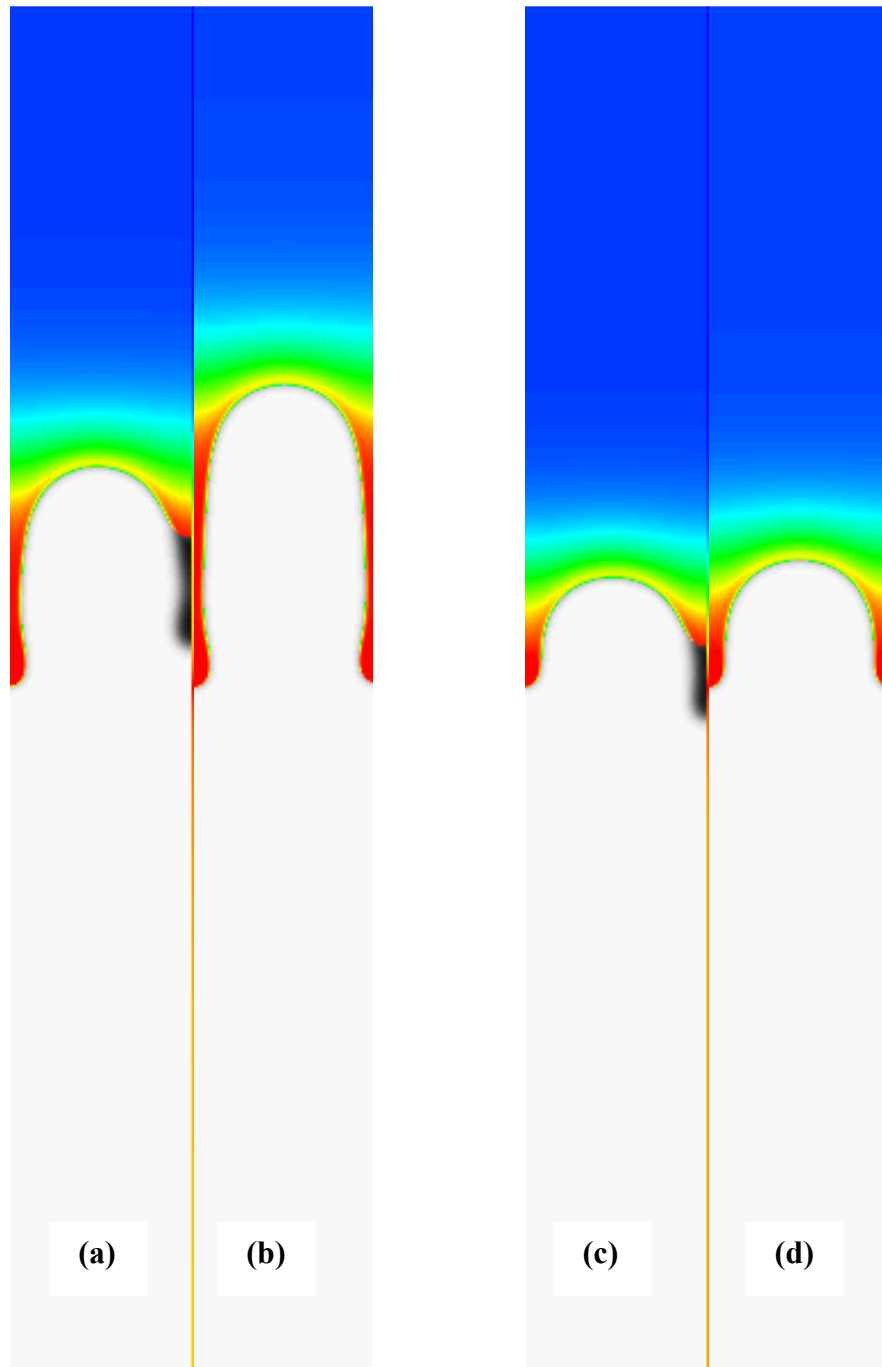


Figure II. A. 25: Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus pour $D_{\text{bulk}}=1$, $D_S=0$ et $n_x=80$. (a) $\Delta=0.95$ et $n_{it}=10$, (b) $\Delta=0.94$ et $n_{it}=17$. $n_{it}=100$ pour (c) $\Delta=0.95$ et (d) $\Delta=0.94$

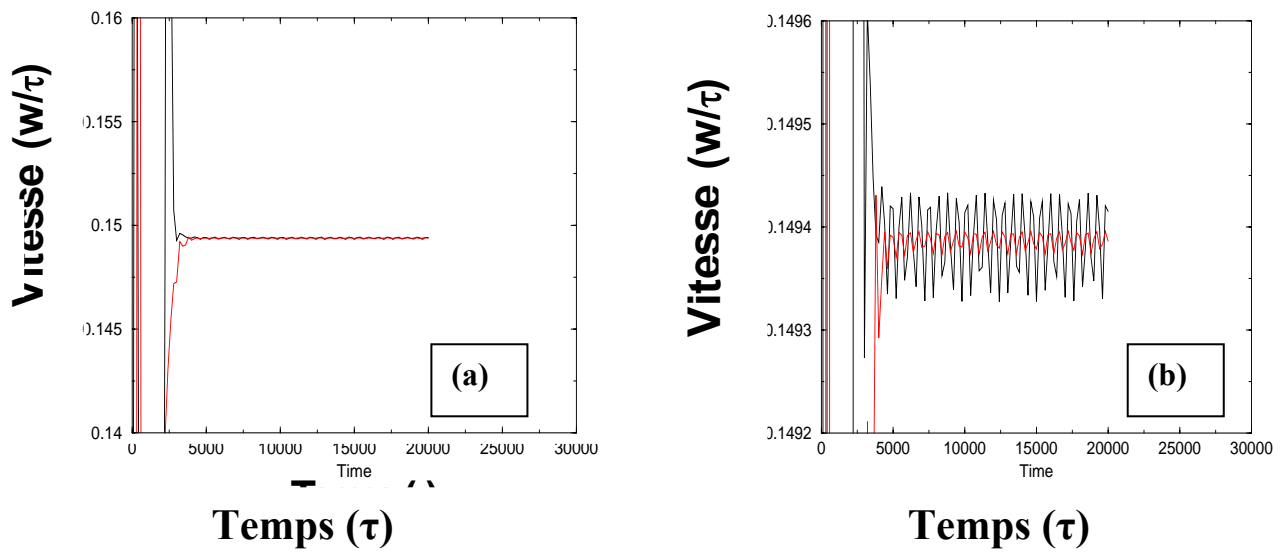


Figure II. A. 26. Courbes de vitesse de croissance obtenues au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$, avec $\Delta=0.95$ et $n_x=80$. (a) constance de la vitesse (b) ordre de grandeur de la vitesse.

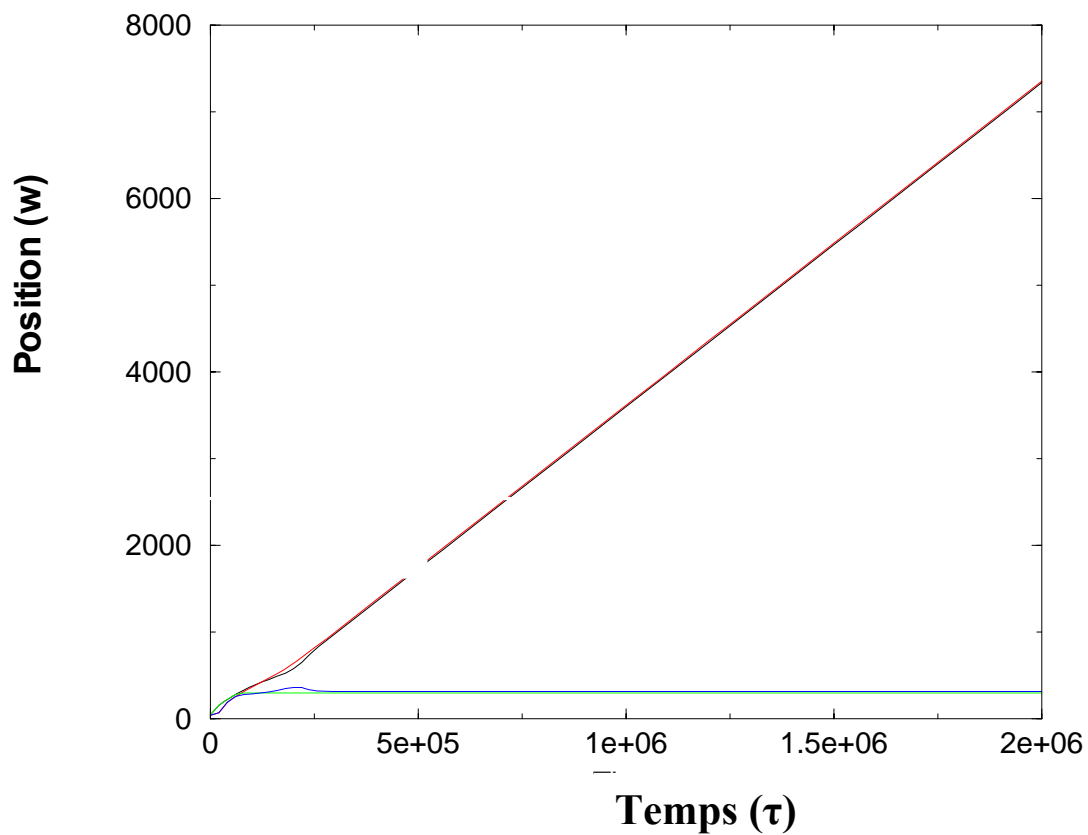


Figure II. A. 27. Courbes de l'évolution de la position obtenues, au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$. $\Delta=0.95$ avec $n_x=80$.

II. B. Cas intermédiaires. Effets d'une décroissance de la diffusivité volumique.

Introduction.

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet d'une décroissance de la diffusivité volumique sur la vitesse de croissance du précipité, sa morphologie, ainsi que la stabilité de sa pointe par rapport au tip splitting. Comme nous l'avons précédemment mentionné, dans la section procédures numériques, le système ne pouvait pas converger directement vers des solutions stationnaires après un passage brusque des cas limités par la diffusion en volume à ceux qui sont limités par la diffusion en surface. Une série de simulations, correspondant aux cas intermédiaires avec $D_{\text{bulk}} = N/n^p$ où N est un entier tel que $1 < N < 9$, $n=10$ et $p=1$, a dû être entreprise. Il est à noter que cette partie représente des cas qui ne sont limités ni par la diffusion en volume, ni par la diffusion en surface dénotée par $p \geq 2$. La décroissance graduelle de la diffusivité volumique a été en fait un moyen de réduction des régimes transitoires des courbes de vitesse de croissance ou d'accélération de l'aboutissement, pas à pas, à une croissance stationnaire. La réduction de la diffusivité volumique impliquant, *ipso facto*, une diminution de la vitesse de croissance a entraîné un rallongement des régimes transitoires, dans le sens que la vitesse de croissance tendait vers un état stationnaire de manière tellement lente qu'à la fin d'un run, on se retrouvait encore dans ce transitoire très long (fig. II. B.1).

II.B. 1. Effets sur la vitesse de croissance:

La figure II. B. 2, illustre les différentes courbes de variation de la vitesse de croissance stationnaire en fonction de l'espacement, obtenues pour différentes diffusivités volumiques en l'absence ($D_s=0$) et en présence ($D_s=1$) de diffusivité surfacique.

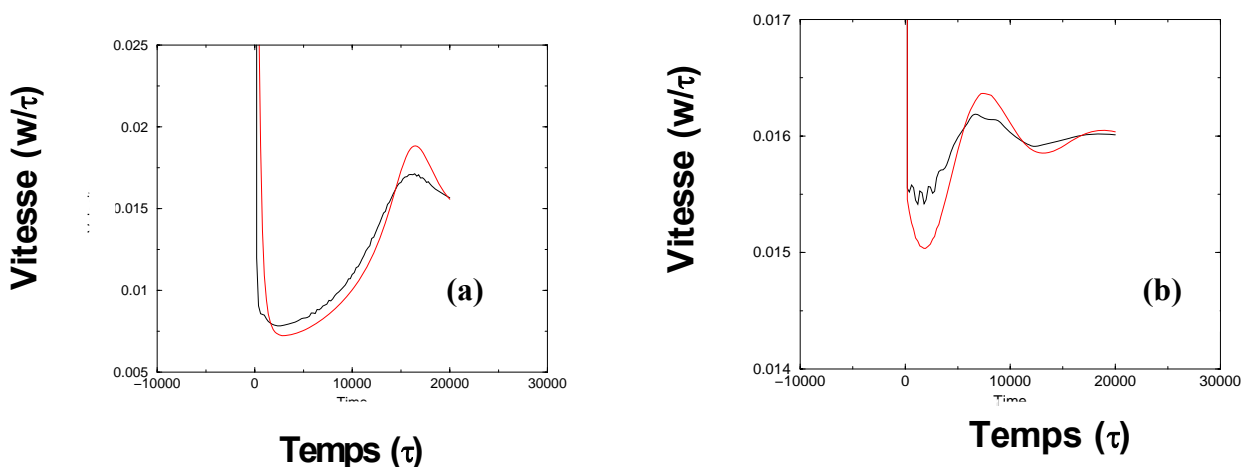


Figure II. B. 1: Transitoires des courbes de vitesses obtenues pour $D_{\text{bulk}}=0.1$, $n_x=100$, $\Delta=0.85$ et $\text{nit}=2.10^6$, (a) premier run, (b) Second run.

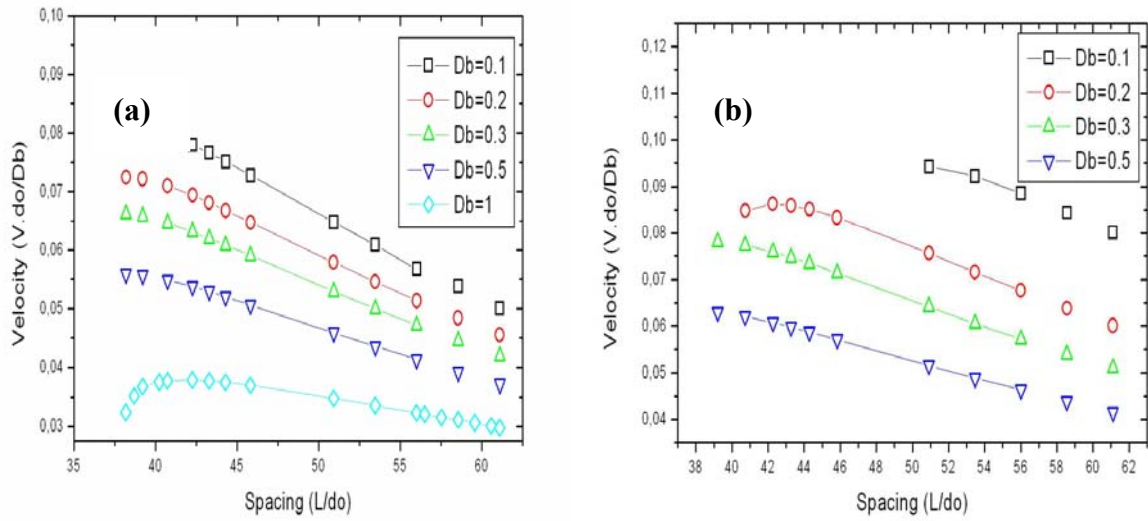


Figure II. B. 2. Courbes de vitesses de croissance stationnaire en fonction de l'espacement lamellaire, ou la taille de la cellule, obtenues pour une sursaturation fixée $\Delta = 0.8$ et des diffusivités volumiques D_{bulk} variées. La diffusivité de surface est fixée à : (a) $D_s = 0$ et (b) $D_s = 1$.

Les courbes révèlent que dans les deux cas, $D_s = 0$ et $D_s = 1$, la vitesse de croissance adimensionnée décroît quand la diffusivité augmente puisque l'adimensionnement a été fait par rapport à cette même diffusivité. Il est à noter, cependant, que la vitesse physique de notre système est celle que nous mesurons dans nos simulations. En d'autres termes, il s'agit de la vitesse des champs de phases, (p_α et p_β) correspondant au déplacement, cours du temps, des interfaces associées au front de croissance. Toutes nos simulations ont révélé que la vitesse physique augmente avec la diffusivité volumique du système.

Par ailleurs, la comparaison des cas (a) et (b) de la figure II. B. 2, nous révèle que la contribution de la diffusivité surfacique, a entraîné, d'une part, une augmentation de la vitesse de croissance pour toutes les diffusivités volumiques considérées et d'autre part une réduction du domaine de stabilité de la croissance pour $D_{\text{bulk}} = 0.1$. En effet, la branche de solutions correspondant à $D_{\text{bulk}} = 0.1$, se limite juste à quelques espacements supérieurs à une valeur critique. Cette dernière, traduisant une limite inférieure, est attribuée au rapport de diffusivités volumique et surfacique qui n'est pas convenable pour une croissance stationnaire de nos précipités. La diffusivité surfacique étant 10 fois plus importante que la diffusivité volumique, occasionne une croissance préférentielle latérale de nos précipités et donc une interaction avec

le précipité voisin , marquée par une collision avec le mur de la boîte. La figure II B. 2, nous révèle également que toutes les courbes de vitesses de croissance stationnaire sont marquées par des limites supérieures et inférieures de l'espacement au-delà desquelles le système ne présente plus de solutions stationnaires. En outre, la majorité de ces courbes présente, la même allure, caractérisée par un espacement optimal pour lequel la vitesse de croissance stationnaire est optimale ou maximale. Au-delà de cet espacement optimal, la vitesse de croissance se met à décroître de manière linéaire (pour la majorité des courbes), quand l'espacement lamellaire augmente.

II. B. 2. Effets sur la morphologie du précipité:

L'influence des différents paramètres du modèle, tels que la diffusion en volume, la contribution de la diffusion en surface, la sursaturation et la taille de la boîte de simulations, a été investiguée sur la morphologie du précipité, l'évolution du champ de diffusion, ainsi que la vitesse de croissance correspondante. L'investigation de la stabilité de la pointe étant d'une importance capitale, notamment après décroissance de la diffusivité volumique d'un facteur de 10, nous nous sommes particulièrement intéressés aux sursaturations importantes ($\Delta \geq 0.85$). L'instabilité du tip splitting s'est manifestée, dans le cas d'un espacement de $n_x=100$, pour $\Delta = 0.85$, tandis qu'elle a eu lieu à $\Delta=0.88$, pour le même espacement ($n_x=100$), dans le cas des diffusivités volumiques dominantes ($D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$).

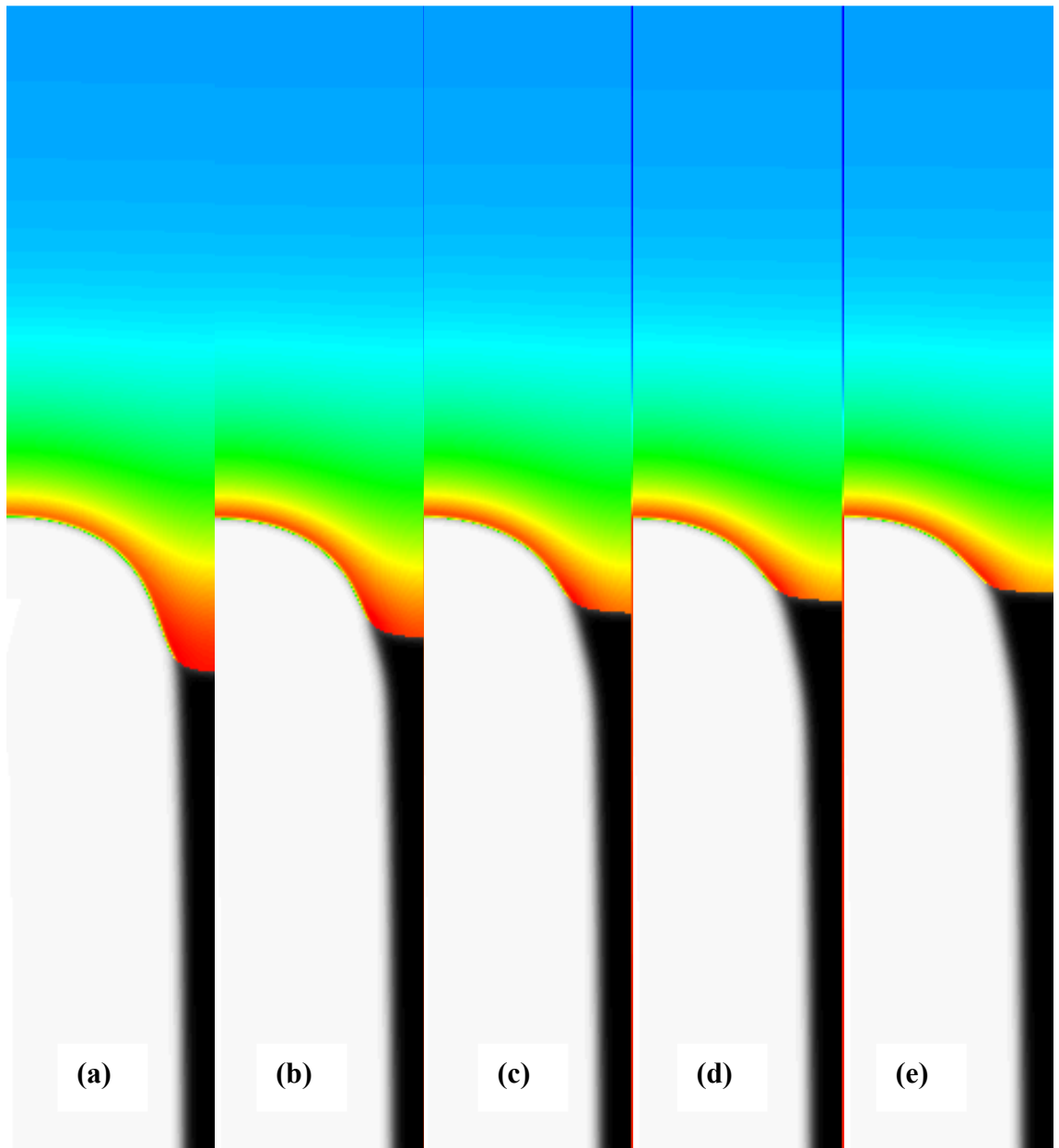


Figure II. B. 3: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$, $D_S=0$, $n_x=100$ et $\Delta=0.85$. (a) $n_{it}=1$, (b) $n_{it}=2$, (c) $n_{it}=3$, (d) $n_{it}=4$ et (e) $n_{it}=5$

La Figure II. B. 3, illustre l'effet d'une décroissance de la diffusivité volumique sur la morphologie du précipité en l'absence de diffusion de surface ($D_S=0$), au premiers pas de simulations, pour $n_x=100$ et $\Delta = 0.85$. La condition initiale ($n_{it} = 1$), correspond à la forme stationnaire obtenue dans le cas d'une diffusivité volumique dominante ($D_{bulk}=1$ et $D_S=0$) pour la même sursaturation. Le champ de diffusion dénoté par les lignes d'isoconcentration, révèle que celles-ci demeurent pratiquement au même niveau, dans le sens où aucune évolution prononcée ne se remarque en dépit des changements importants dans la forme de la pointe du précipité. Ces changements, observés notamment sur les interfaces α/β et α'/β , semblent être occasionnés par une récession du front de croissance dans la mesure où la forme globale du précipité β , semble se conserver au cours de ces premières étapes de croissance.

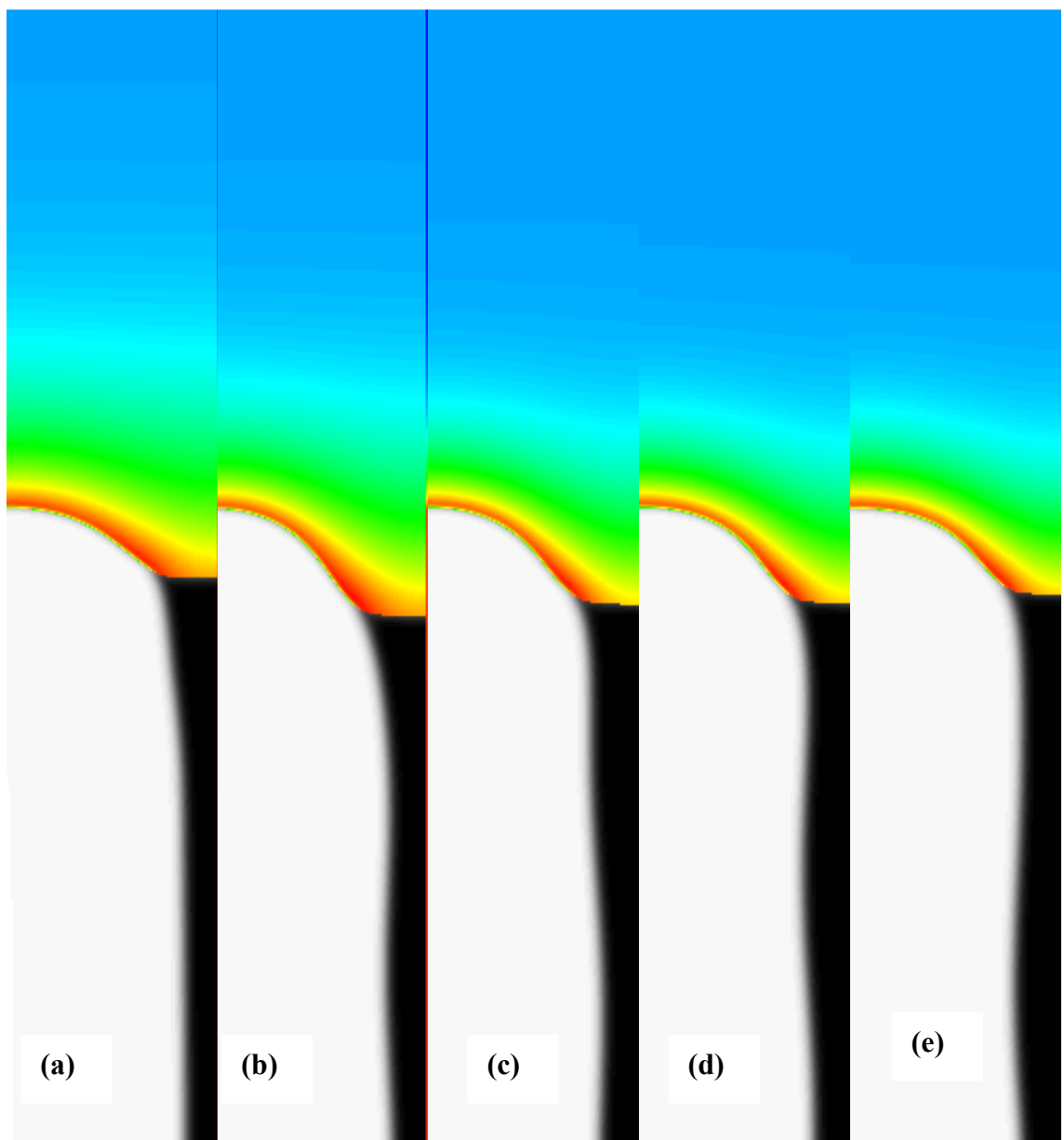


Figure II. B. 4: Snapshot de la morphologie du précipité β obtenus, au premier run, $D_{bulk}=10^{-1}$, $D_S=0$, $n_x=100$ et $\Delta=0.85$. (a) $n_{it}=10$, (b) $n_{it}=50$, (c) $n_{it}=70$, (d) $n_{it}=80$ et (e) $n_{it}=90$

Ainsi, la première réaction du précipité, à cette décroissance de la diffusivité volumique, réside dans la variation des longueurs des interfaces sans changements notable, ni dans la forme ni dans le champ de diffusion. La longueur de l'interface α'/β , semble manifester un rétrécissement, en 2D, au profit de l'interface α'/α , représentant le joint de grain, qui exhibe un rallongement ainsi qu'un aplatissement. La surface de contact, en 3D, du précipité β avec la phase mère α' , semble se minimiser, du moment que l'apport en atomes soluté de cette dernière est sensé être réduit, d'un facteur de 10. Ainsi, l'évolution du front de croissance, dans ce sens, a entraîné la transformation de la partie inférieure de l'interface α'/β en la partie supérieure de l'interface α/β , tout en conservant la forme globale du précipité.

Cette transformation s'accompagne, d'une part d'une « avance » dans la course du joint de grain, dont la vitesse devient plus importante que celle de la pointe du précipité, lors de ces premières étapes de la croissance (Fig. II. B. 5) et d'autre part d'oscillations au niveau de l'interface α/β qui était initialement parfaitement plane (figs. II. B. 4.b-e). Ces oscillations qui semblent caractériser une instabilité qui se propage le long de l'interface engendrent des changements dans la forme du précipité ainsi que des gradients de courbure, qui sont montrés dans la figure II. B. 4 et qui semblent être occasionnés par une distribution d'énergie non uniforme, tout au long de l'interface qui enveloppe le précipité β . La figure II. B. 4, révèle en outre, l'évolution appréciable du champ de diffusion dont les lignes de concentration se resserrent au voisinage de la pointe du précipité. Cette récession du champ de diffusion se traduit par une augmentation de la vitesse de croissance qui manifeste des pics pour ces étapes de la croissance (Fig. II. B. 5).

L'amorçage de l'instabilité du tip splitting a lieu de la même façon et selon les mêmes séquences que dans les cas limités par la diffusion en volume. Un aplatissement prononcé est observé, sur le sommet de la pointe du précipité. Cette dernière est plus arrondie pour $n_{it}=50$ que pour $n_{it}=90$. Ainsi, la courbure de cette pointe s'annule complètement (fig.II.B.6.a) avant de changer de signe et de devenir négative pour enclencher la formation du creux (fig.II.B.6.c). La surface de contact de la pointe avec la phase mère semble se maximiser au détriment de celle du joint de grain qui rétrécit. En effet, la longueur de celui-ci augmente au début, atteint un maximum (fig .II.4.a), puis se remet à rétrécir.

Cette maximisation de la surface de contact avec la phase mère, s'accompagne d'une récession du champ de diffusion dont le resserrement des lignes de concentration traduit une augmentation de la vitesse. Ces lignes de concentrations s'approchent au maximum de la pointe du précipité (fig. II.B.6.a), reflétant le pic observé dans le graphe de l'évolution de la vitesse (fig. II.B. 5), puis se remettent à s'en éloigner; ce qui se traduit par la diminution de la

vitesse qui suit le pic. Ce dernier doit correspondre à une forme critique optimale de la pointe du précipité. Il doit exister, en fait, des morphologies optimales qui maximisent la vitesse de croissance du précipité indépendamment des paramètres mis en jeu (espacement, sursaturation ainsi que diffusivités volumique et surfacique).

Il est à noter que l'absence de la contribution de la diffusion surfacique, se traduit par $D_S=0$, au niveau des trois interfaces impliquées, y compris donc, l'interface α'/α . De ce fait, le joint de grain n'est sensé jouer aucun rôle quant à l'approvisionnement du précipité β en atomes solutés. Il en résulte que la contribution du joint de grain, à la croissance du précipité, en tant que court-circuit de diffusion, permettant de véhiculer les gradients de concentrations en atomes solutés n'a plus aucun sens. Ainsi, la croissance du précipité β est sensée être essentiellement contrôlée par la courbure puisque les gradients de concentrations qui lui parviennent de la matrice sont sensés être faibles vue la diffusivité volumique négligeable.

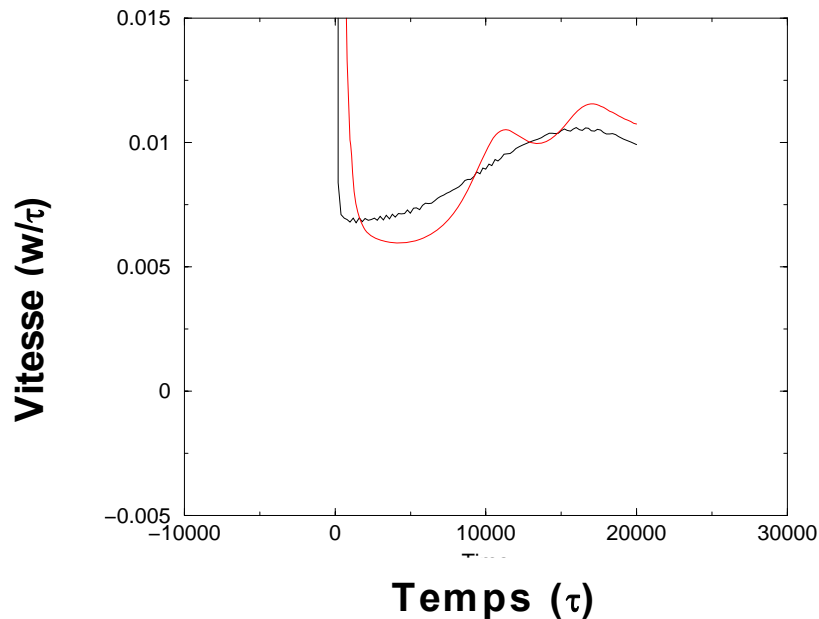


Figure II. B. 5: Evolution de la vitesse de croissance obtenue, au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$ et $D_S=0$, avec $n_x=100$ and $\Delta=0.85$.

Dans ce cas, les formes optimales qui maximisent la vitesse de croissance seraient celles qui présentent le maximum de gradients de courbure au niveau du front de croissance ou même au niveau des interfaces α'/β et α/β . Pour revenir au joint de grain, sa fonction de « court-circuit » de diffusion pour les atomes solutés n'étant pas assurée, en l'absence de diffusion surfacique, son rôle ne se limitera pas à la simple séparation des deux phases mères. En effet, les différentes formes et longueurs adoptées par le joint de grain, au cours de la croissance du précipité, de même que son aplatissement prononcé, reflètent le rôle purement dynamique que celui-ci joue, selon la relation de Young qui s'applique et qui s'impose à la trijonction.

Il est à relever que, la relation de Young s'applique, dans notre modèle, sur la base d'une condition fondamentale qui s'impose sur les angles de contact à la trijonction, dans le but de l'aboutissement à une croissance stationnaire.

La figure II. B. 6, nous présente quelques unes des étapes, les plus importantes de l'évolution du précipité β , observées lors du second run. Très peu de gradients de courbure sont observés sur l'interface α/β , dont l'instabilité éventuelle aurait été « transmise » à l'interface α'/β qui prévoit une instabilité du tip splitting. Il est à noter que la condition initiale du run courant, correspond à la dernière image obtenue lors du run précédent. La figure nous révèle l'expansion continue du champ de diffusion, traduisant une décroissance continue de la vitesse de croissance, au cours de toute la simulation (fig. II. B. 7).

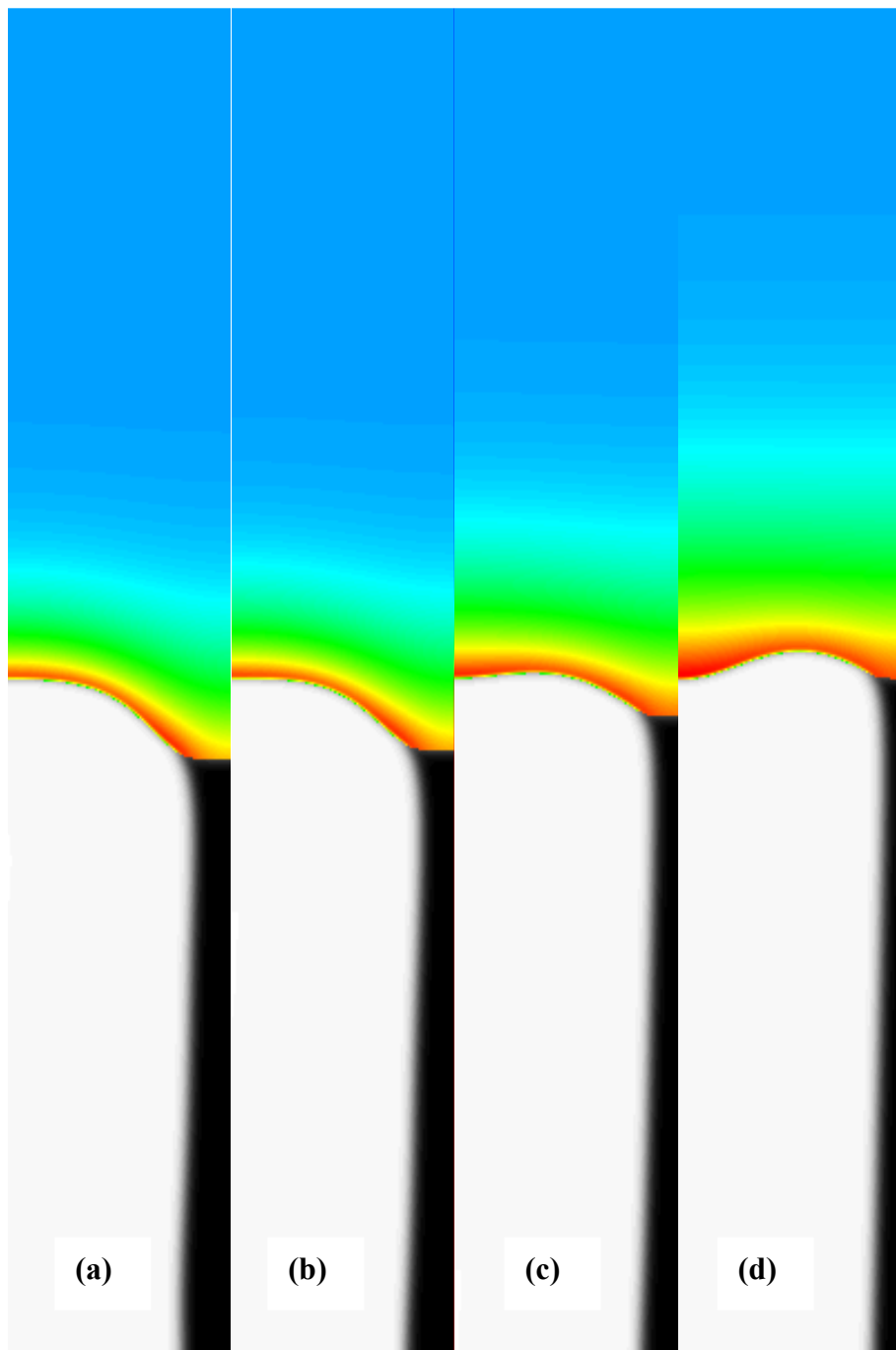


Figure II. B. 6: Snapshot de la morphologie du précipité β obtenus, au second run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$, $D_S=0$, $n_x=100$ et $\Delta=0.85$. (a) $n_{\text{it}}=1$, (b) $n_{\text{it}}=10$, (c) $n_{\text{it}}=50$, (d) $n_{\text{it}}=100$

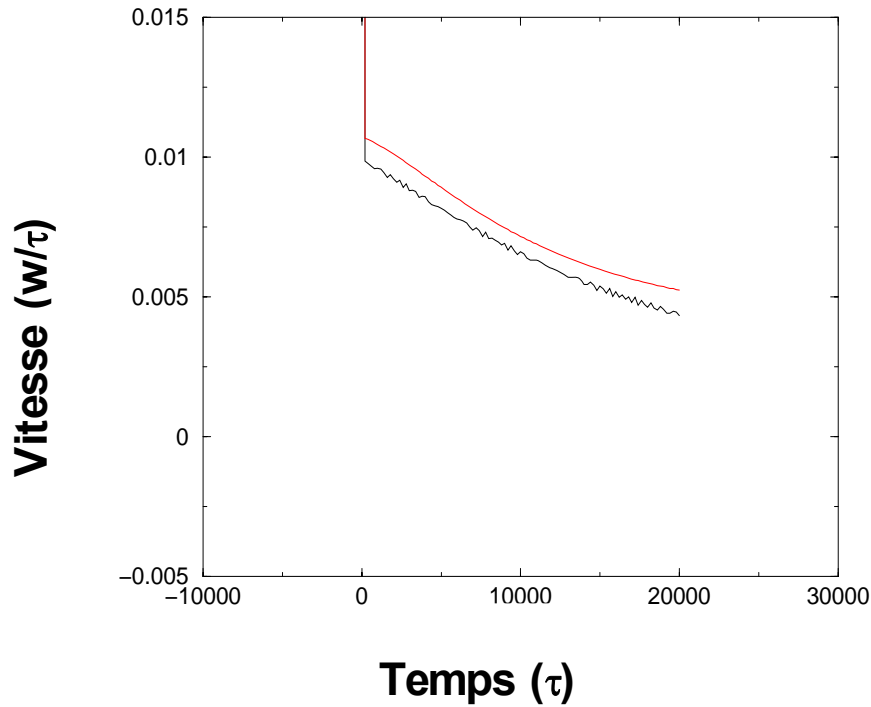


Figure II. B. 7: Courbes de vitesses de croissance obtenues, au second run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$ et $D_S=0$, avec $n_x=100$ et $\Delta=0.85$.

La figure II .B. 7, constitue une suite, de l'évolution de la vitesse de croissance de notre précipité β (second run), à la figure II. B. 5. Une comparaison des deux figures révèle, une certaine cohérence avec l'évolution du champ de diffusion dans le sens qu'après les « pics » ou maximums de vitesse observés, lors du premier run, la vitesse se met à décroître de manière assez monotone. La figure révèle toutefois, une réduction dans la pente et ne nous permet pas de nous prononcer par rapport à une tendance vers un état stationnaire. Il est à noter, que la caractéristique type d'un système ne faisant pas l'objet d'une tendance vers un état stationnaire est une décroissance monotone prononcée de la vitesse de croissance.

II. B. 2. a. Analogie avec les morphologies/microstructures résultant de la solidification

Les expériences de solidification ont montré que les dendrites primaires croissent avec une vitesse bien définie qui est fonction de la surfusion. Les mesures de la vitesse sont en bon accord avec une loi de similarité telle que [64] :

$$U = \frac{D}{d_0} f(\Delta)$$

Où U est la vitesse de croissance du cristal, D est le coefficient de diffusion thermique, d_0 la longueur capillaire et Δ la surfusion adimensionnée. Une certaine similarité a été observée et relevée, au cours du présent travail, entre les morphologies de croissance cristalline, (en l'occurrence celles résultant d'une solidification eutectique ou de la croissance d'un cristal dans un canal) et celles de cellules de précipitation résultant d'une décomposition eutectoïde ou d'une précipitation discontinue. Cette similarité dans les morphologies reflète des analogies frappantes dans la physique qui décrit ces phénomènes pourtant différents.

Ainsi, la diffusion thermique et la surfusion correspondraient, par analogie, à la diffusion volumique ou surfacique et la sursaturation respectivement. Il en découle, que la vitesse de croissance du précipité est sensée dépendre de la diffusion surfacique/volumique et de la sursaturation. Nous nous sommes alors proposés d'investiguer, pour un espacement fixe ($n_x=100$), la dépendance de la vitesse de croissance du précipité, de ces deux paramètres principaux. Nous avons étudié, en premier lieu, l'effet d'une décroissance de la diffusivité volumique, sur la morphologie ainsi que sur la vitesse de croissance, pour une sursaturation donnée. L'effet de cette dernière est ensuite mis en évidence pour rendre compte du poids de l'importance de l'un et de l'autre. La sursaturation, de par sa nature de force motrice de la réaction, joue un rôle capital, puisqu'elle est sensée constituer l'énergie fournie au système.

Cependant, la diffusivité joue un rôle encore plus capital, puisqu'elle détermine la dissipation dans le système. Une réduction de la diffusivité, traduisant une augmentation de la dissipation, doit nécessiter une sursaturation plus importante. La courbure semble jouer un rôle bien particulier dans la croissance du précipité dans le sens que même en l'absence de diffusion de surface, elle semble prendre la relève quand la diffusivité volumique diminue.

L'instabilité du tip splitting par exemple semble être régie, fondamentalement, par la courbure qui implique à priori la surface. Cette instabilité est occasionnée par une sursaturation importante ou un espacement important. En maintenant ce dernier fixe, ($n_x = 100$) et en diminuant la diffusivité volumique, on aurait observé une instabilité à une sursaturation plus importante si la courbure ne jouait aucun rôle.

Dans ce qui suit, une importance particulière sera accordée à la détermination du rôle de la sursaturation dans la croissance de notre précipité.

La figure II. B. 8, nous résume l'effet d'une décroissance de la sursaturation et de la diffusivité volumique en même temps. Les cas (a) et (b) correspondent à la condition initiale ($n_{it} = 1$) des deux premiers runs de simulations relatifs à $\Delta=0.85$ et $\Delta=0.86$ respectivement. Ces deux conditions initiales, représentent chacune la forme stationnaire issue d'un run précédent correspondant à $D_{bulk}=1$ ($n_{it} = 100$). L'effet d'une décroissance de la diffusivité volumique est mis en évidence en comparant les figures (a) et (b), caractérisées par une pointe de précipité bien engagée dans le volume de la matrice présentant un $D_{bulk}=1$, aux figures (c) et (d), caractérisées par une pointe exhibant un déclin/retrait par rapport à la matrice qui présente un $D_{bulk}=0.1$. La comparaison des deux cas de figures nous révèle clairement, que la surface de contact du précipité β avec la matrice a subit un rétrécissement. Les morphologies relatives aux cas (a) et (b), ne présentent pas de différences notables, à l'exception de la largeur du précipité qui est légèrement plus importante dans le cas (b) puisqu'elle doit obéir à la loi de conservations $\Lambda=\Delta.nx.w$.

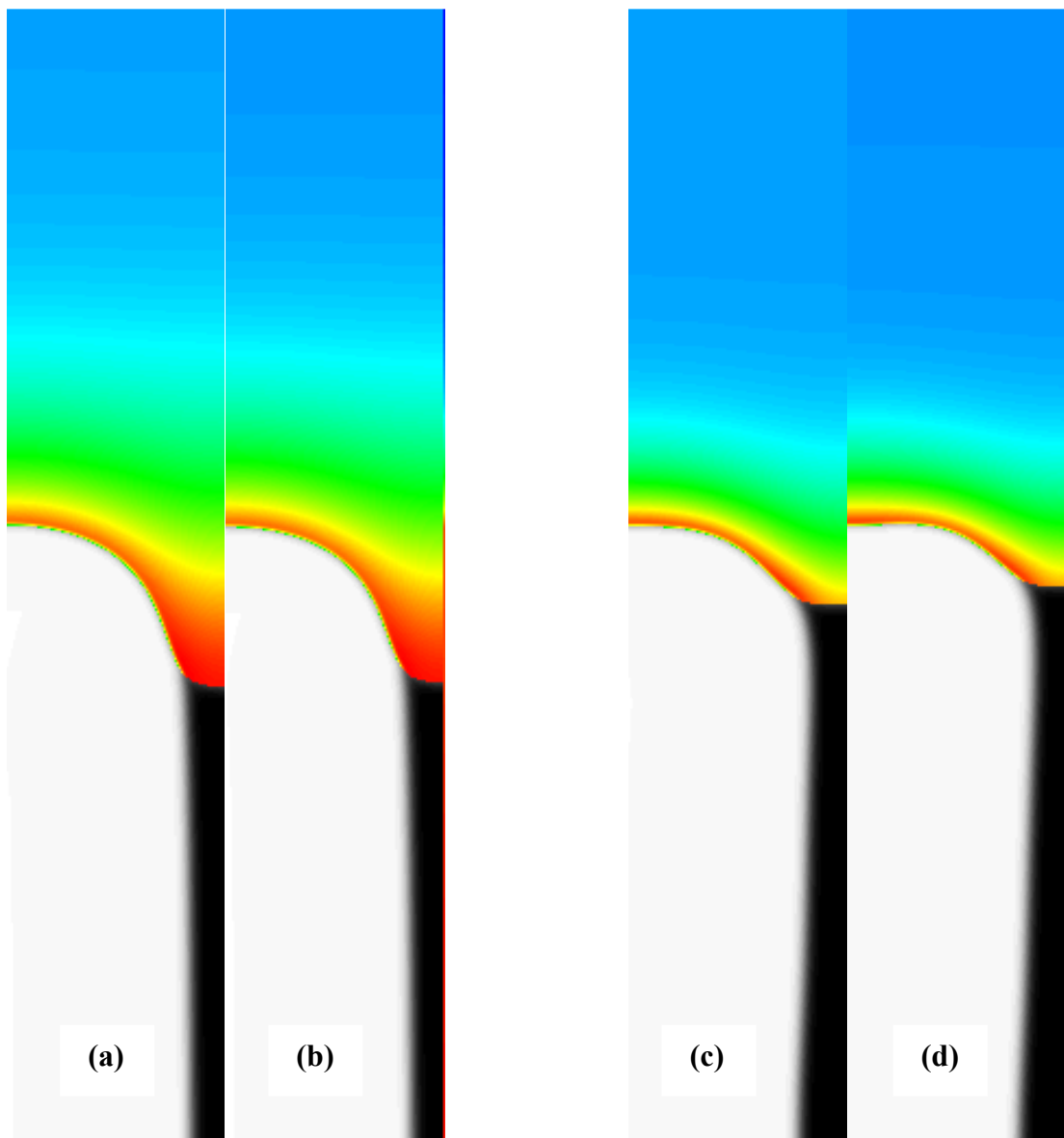


Figure II. B. 8: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, pour $D_{bulk}=10^{-1}$, $D_S=0$, et $n_x=100$ à deux pas de simulations: $n_{it}=1$ (a) $\Delta=0.85$ et (b) $\Delta=0.86$; $n_{it}= 100$ (c) $\Delta=0.85$ et (d) $\Delta=0.86$

Cependant, la comparaison des champs de diffusion, montre ou confirme que la vitesse augmente avec la sursaturation, ce qui occasionne, plus tôt, l'instabilité du tip splitting (à $n_{it}=100$) pour $\Delta=0.86$. Les séquences détaillées de cette instabilité sont exhibées dans les figures II. B. 10, 11, 12, 13. L'ensemble des figures II.B. de 9 à 13, illustre les étapes de l'évolution du précipité, avec une sursaturation $\Delta=0.86$ et une diffusivité volumique réduite d'un facteur de 10. Ainsi, ces figures rendent compte, d'une part de l'effet d'une légère augmentation de la sursaturation et d'autre part de l'effet de la diminution de la diffusivité volumique, sur le comportement de notre précipité dans le domaine des sursaturations critiques (susceptibles d'induire des instabilités). Par ailleurs, la valeur de $\Delta=0.86$ correspond à la sursaturation sélectionnée pour l'investigation du tip splitting puisqu'elle présente plus de progrès dans l'évolution de cette instabilité que $\Delta=0.85$ et moins de collisions "catastrophiques" avec les murs de la boîte de simulations que $\Delta=0.87$.

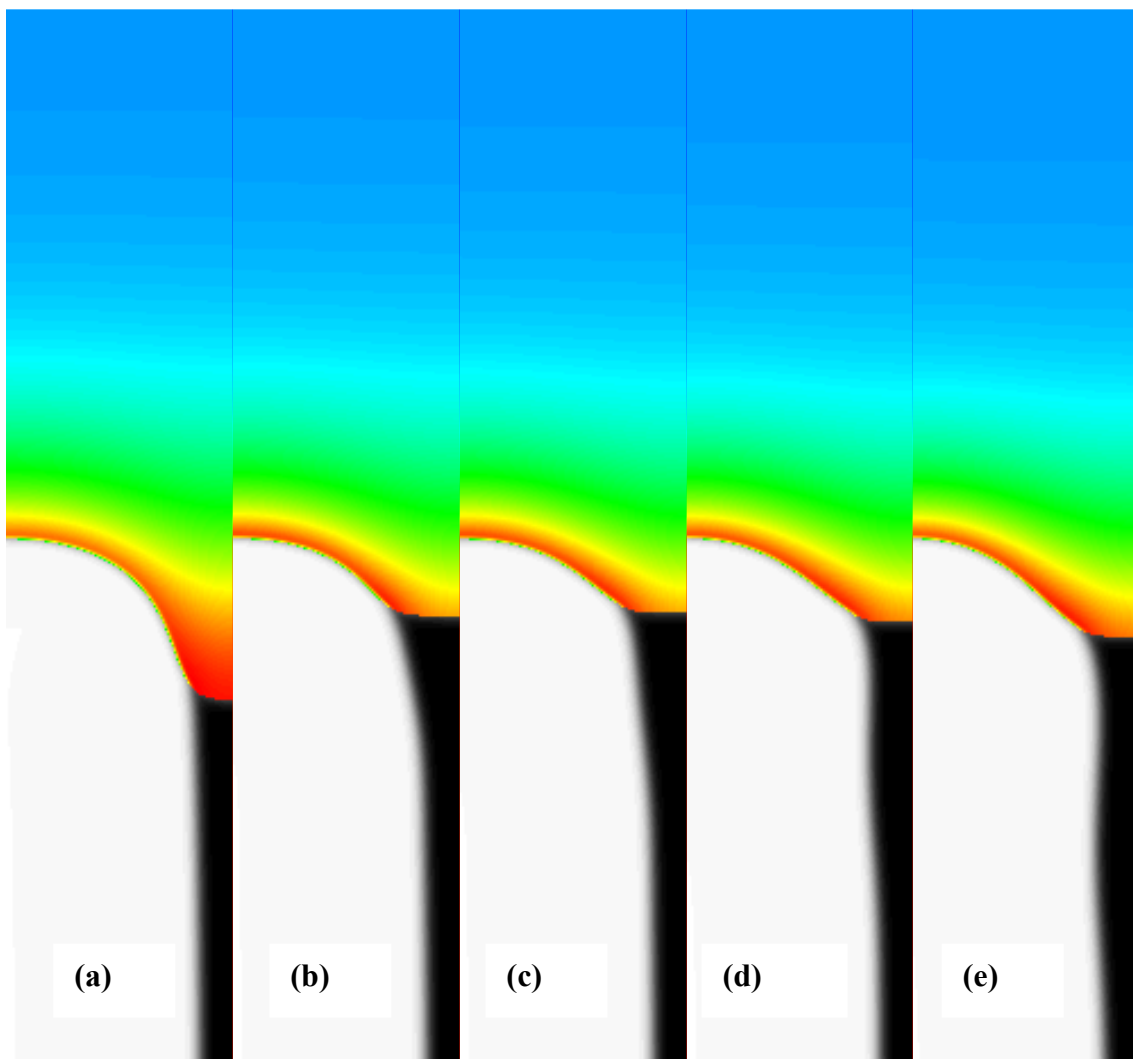


Figure II. B. 9: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$ et $D_S=0$, avec $n_x=100$ et $\Delta=0.86$. (a) $n_{it}=1$, (b) $n_{it}=5$, (c) $n_{it}=10$, (d) $n_{it}= 20$ et (e) $n_{it}=30$.

Le déclin progressif du champ de diffusion traduit une augmentation de la vitesse de croissance aux premiers stades. La réaction du précipité à la diminution de la diffusivité volumique est exactement la même que pour $\Delta=0.85$, en ce qui concerne la récession de la pointe du précipité et l'aplatissement du joint de grain. Cette similarité dans le comportement du précipité, reflète d'une part une certaine reproductibilité dans nos simulations et d'autre part que la croissance du précipité n'est pas affectée par cette légère augmentation de la sursaturation. De même que pour $\Delta=0.85$, un changement continu de la forme des interfaces α/β et α'/β est observé tandis que celle de l'interface α'/α demeure constante. En d'autres termes, le joint de grain ajuste sa forme jusqu'à ce qu'elle devienne plane (c'est ce qui semble lui convenir le mieux) et le précipité β adopte différentes formes, jusqu'à ce qu'il aboutisse à une forme stationnaire. Il est à relever que les premiers changements dans la forme du joint de grain sont attribués à la loi de Young. Une fois que les tensions interfaciales s'ajustent conformément à cette loi, la forme idéale pour le joint de grain est la forme plane, étant donné que sa fonction se limite à la séparation de deux milieux thermodynamiquement identiques du fait de l'absence de la diffusion surfacique. Ainsi, il n'existe pas de séparation substantielle qui distingue les deux phases mères α et α' , en l'absence de diffusion de surface qui implique nécessairement que la contribution du joint de grain à la croissance du précipité est nulle. Cette dernière devient donc équivalente à la croissance d'un doigt cristallin dans un canal.

Il est à noter que la pointe, du précipité consiste en deux parties, qui sont sensées se comporter différemment à cause de l'existence du joint de grain, reliées par une troisième partie qui demeure courbée dans tous les cas. La première partie, le sommet de la pointe, est toujours la plus avancée et par conséquent, elle est sensée avoir la plus grande mobilité ou le plus de degrés de liberté. La deuxième partie est celle qui reste constamment reliée au joint de grain et qui est donc sujette à certaines restrictions dues à l'application de la loi de Young. Par conséquent, cette partie se caractérise par une pente constamment constante (de la même façon que le joint de grain) et n'affiche pas de gradients de courbure substantiels (figs.II.B.10.c-e et II. B. 11).

Ainsi, la surface de contact du précipité β avec les deux phases mères, se caractérise par une interface comprenant certaines portions majeures, faisant l'objet d'instabilités qui se traduisent par des gradients de courbure se minimisant juste avant l'instabilité du tip splitting.

La figure II. B. 11, illustre les séquences détaillées du tip splitting ainsi que les différentes formes adoptées par la pointe du précipité β . Les simulations du second run correspondant à $\Delta=0.85$ et $\Delta=0.86$ exhibent quelques différences, dans les étapes d'évolution du précipité, essentiellement dues au léger accroissement de la sursaturation. Une diminution de la vitesse de croissance peut être, observée à travers l'évolution du champ de diffusion pendant les premières étapes du tip splitting et confirmée à travers les courbes de vitesses (fig. II. B. 14). Après un aplatissement parfait du "sommet" de la pointe du précipité, la formation d'un creux est observée: la courbure de la pointe du précipité s'annule avant de changer de signe et devenir négative. Il est à noter, que plus le creux s'approfondi et plus l'expansion, du champ de diffusion, en avant du front de croissance devient prononcée. L'extension du creux implique *ipso facto* la formation d'une "nouvelle" pointe ou de deux "nouvelles" si on tient compte des conditions miroirs réfléchissantes.

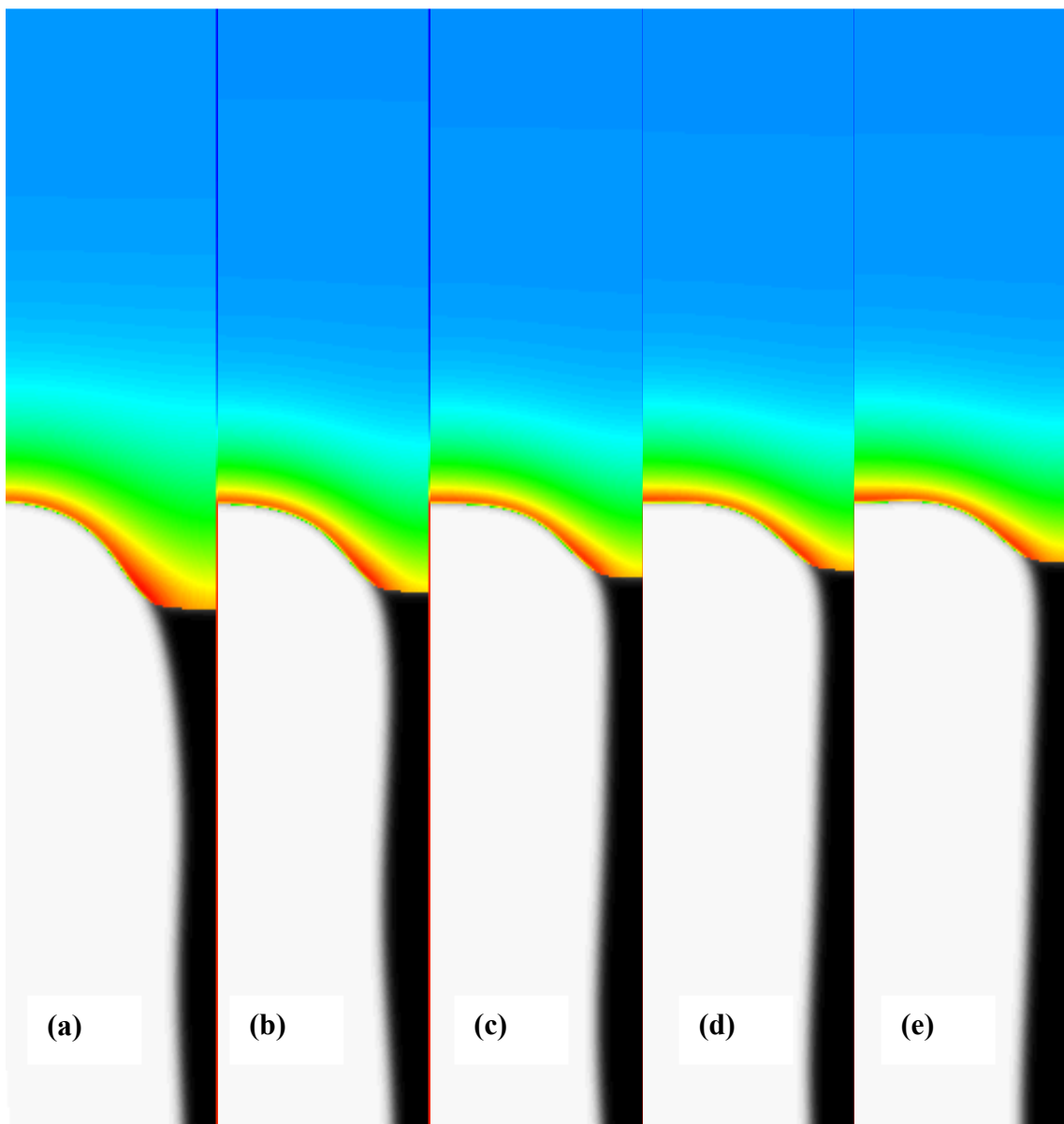


Figure II. B. 10: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$, $D_S=0$, $n_x=100$ et $\Delta=0.86$. (a) $n_{it}=50$, (b) $n_{it}=80$, (c) $n_{it}=90$, (d) $n_{it}=95$ et (e) $n_{it}=100$.

Une certaine interaction entre le champ de diffusion et la “nouvelle” pointe du précipité est à remarquer: l’évolution de la pointe dans la boîte de simulations n’est pas symétrique au début, dans le sens que les distances qui séparent les parties gauche et droite du précipité, des murs de la boîte ne sont pas égales (fig. II. B. 12. d). La figure II. B. 13, révèle que la croissance du précipité évolue dans le sens qui rend ces distances égales, bien que la pointe du doigt nouvellement formé, ne manifeste pas de symétrie. L’interaction de ce dernier avec les murs de la boîte de simulations s’avère plus importante vers le côté gauche, puisque le côté droit ne révèle pas de gradients de courbure appréciables. La largeur du précipité semble obéir, elle aussi, à la loi de conservation $\tilde{\omega} = \Delta.nx.\Delta x$. Le pas critique qui précède l’instabilité du tip splitting est exactement le même pour les deux sursaturations et se dénote par une minimisation des gradients de courbure de la majorité des interfaces du précipité β .

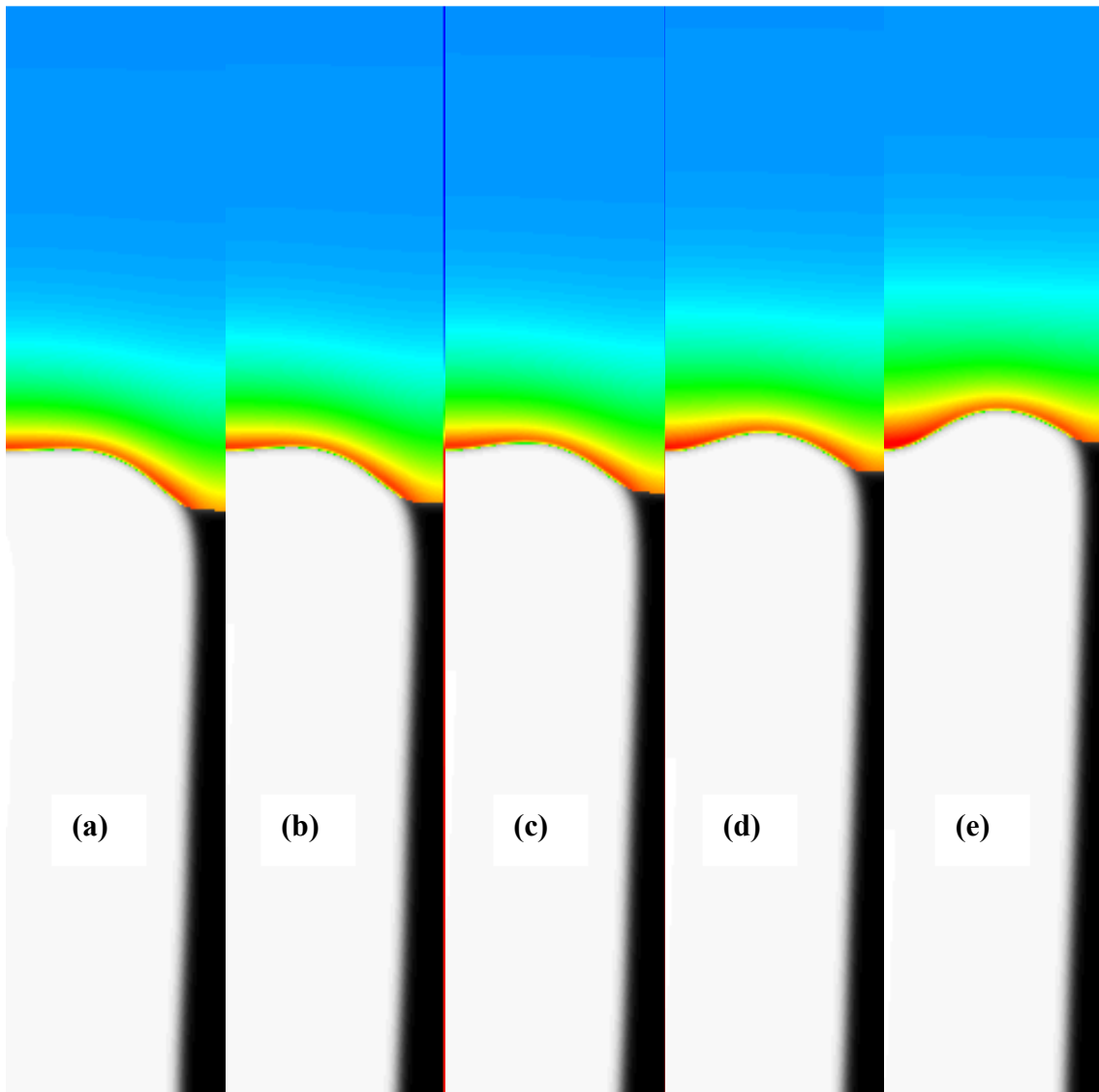


Figure II. B. 11 : Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, au second run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$, $D_S=0$, $n_x=100$ and $\Delta=0.86$. (a) $n_{\text{it}}=1$, (b) $n_{\text{it}}=5$, (c) $n_{\text{it}}= 10$, (d) $n_{\text{it}}= 20$, (e) $n_{\text{it}}= 30$

La transition progressive des interfaces courbées aux interfaces plates est montrée en figure II.B.10. La transition est plus particulièrement drastique pour le sommet de la pointe du précipité d'une part et pour l'interface α/β d'autre part. Cette dernière demeure plate quoique légèrement inclinée. La transition d'un sommet de pointe courbé (fig.II.B.10.a) à un sommet de pointe plat (fig.II.B.10.c) s'accompagne d'un important déclin du champ de diffusion. La figure montre aussi les différentes formes de l'interface α/β , qui sont adoptées par le précipité β , dans le but de réduire ses gradients de courbure.

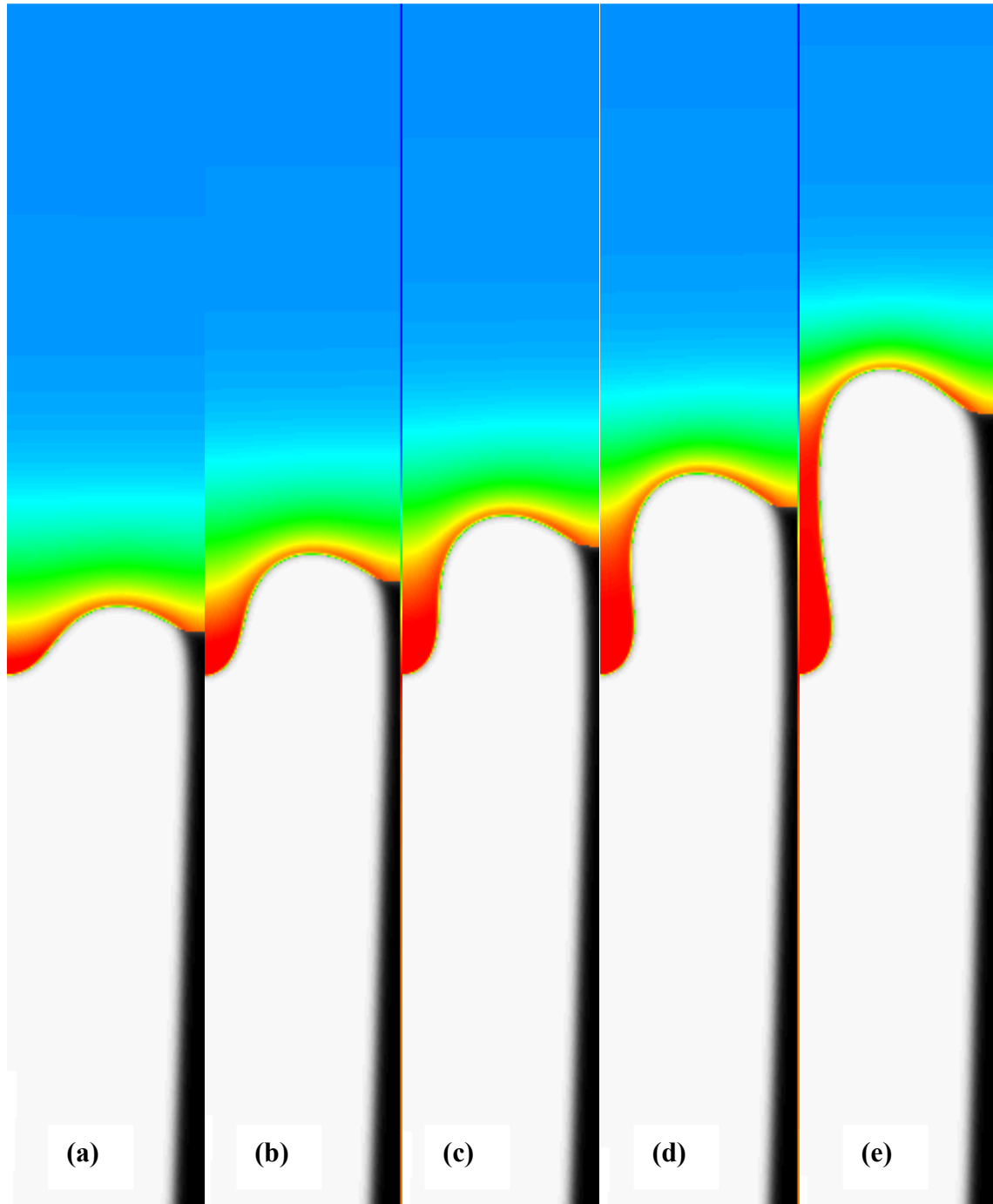


Figure II. B. 12: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, au second run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$, $D_S=0$, $n_X=100$ et $\Delta=0.86$. (a) $n_{\text{it}}=40$, (b) $n_{\text{it}}=50$, (c) $n_{\text{it}}=55$, (d) $n_{\text{it}}=60$, (e) $n_{\text{it}}=70$

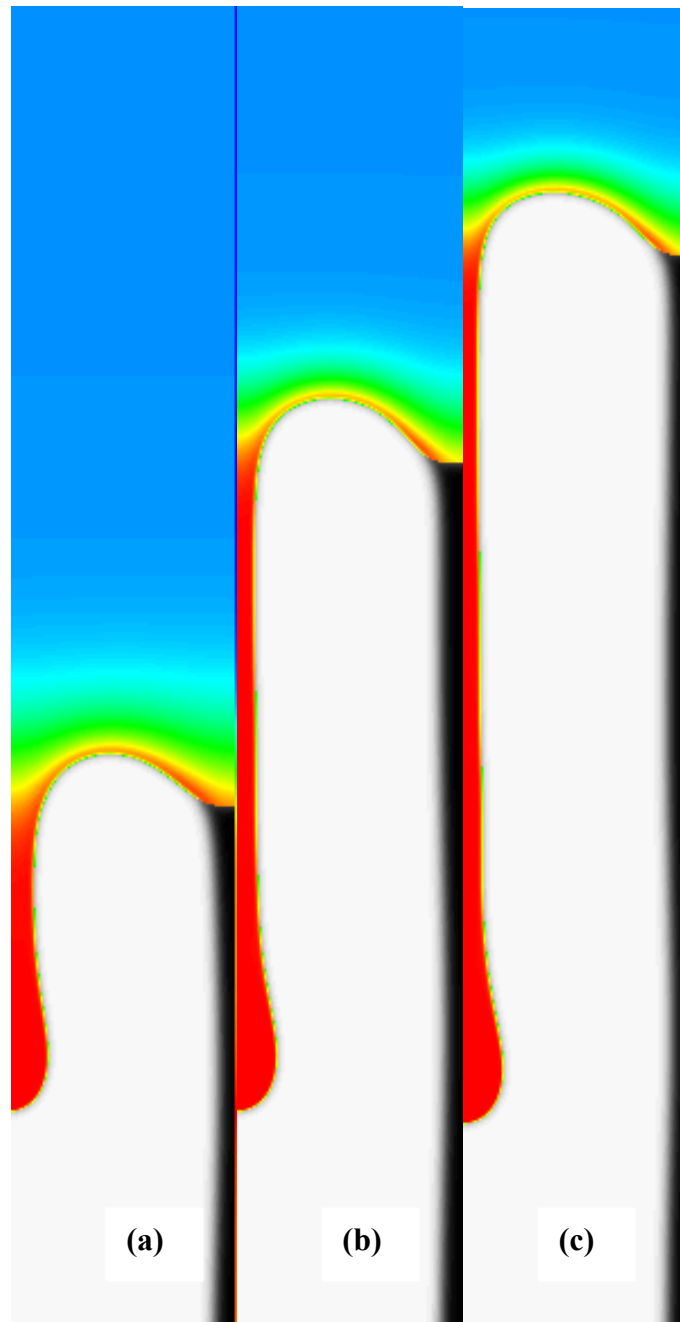


Figure II. B. 13: Snapshots de la morphologie du précipité β obtenus, au second run, $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$, $D_S=0$, $n_x=100$ et $\Delta=0.86$. (a) $n_{it}=70$, (b) $n_{it}=90$, (c) $n_{it}=100$.

Le mouvement ne semble être possible que pour la troisième partie de la pointe du précipité, celle qui relie les deux parties plates et qui reste courbée dans tous les cas. C'est le mouvement de cette partie, de la pointe, qui semble engendrer la formation du creux. Ainsi, depuis les premières étapes de l'évolution du précipité β , un point commun a été relevé pour toutes les morphologies en cours de croissance: l'évolution du précipité s'effectue dans le sens qui minimise les gradients de courbure.

L'instabilité du tip splitting entraîne la formation d'un nouveau précipité, qui évolue aussi dans le temps en minimisant ses gradients de courbure, plus particulièrement des deux côtés de la boîte de simulations, où les interfaces deviennent complètement plates. La forme du nouveau précipité approche, alors, celle d'un doigt de Saffman-Taylor. Cependant, une boîte de simulations plus longue est requise pour approcher la croissance stationnaire du doigt, puisque les courbes de vitesse de croissance exhibent un pic quand la forme du doigt de Saffman-Taylor est approchée (figs. II.B.14 et II. B.15). Par ailleurs, le comportement du précipité, peut être prévu ou prédit, après que la forme du doigt de Saffman-Taylor soit approchée, en un temps de simulations plus court simplement en augmentant la sursaturation.

Un accroissement de cette dernière, entraîne une augmentation de la vitesse de croissance et un avènement plus rapide de tous les événements, du déclenchement de l'instabilité à la croissance stationnaire du doigt. Les simulations du second run correspondant à $\Delta=0.87$, révèlent qu'après la parution du pic dans les graphes de la vitesse de croissance, la pointe du précipité percute le sommet de la boîte de simulations. Cette collision se traduit par l'aberration qui suit le pic dans le graphe des vitesses de croissance (fig. II. B. 15). Les Figures II. B. 14 et II. B.15, nous révèlent ou nous confirment que le joint de grain ne joue aucun rôle 10-1.12 et 10-1.13, dans la croissance du précipité, dans le sens que sa vitesse (en noir) commence à décroître dès le début de la simulation (premières itérations), s'annule ensuite et reste nulle jusqu'à la fin de la simulation. Les courbes de la vitesse de croissance reflètent, ainsi, exactement le comportement observé du joint de grain: pendant qu'il ajuste sa forme, sa vitesse diminue et une fois qu'il s'aplatit complètement sa vitesse s'annule. La mobilité du joint de grain ainsi que sa vitesse sont liées à sa courbure par l'expression

$$U \approx M \cdot \kappa$$

Il est à relever, pour conclure ce paragraphe, qu'une diminution de la diffusivité volumique d'un facteur de 10, n'a pas prohibé l'avènement de l'instabilité du tip splitting et, qu'à notre surprise, il l'a même accéléré. Une investigation de la croissance stationnaire du doigt de Saffman-Taylor serait très intéressante et est de ce fait envisageable

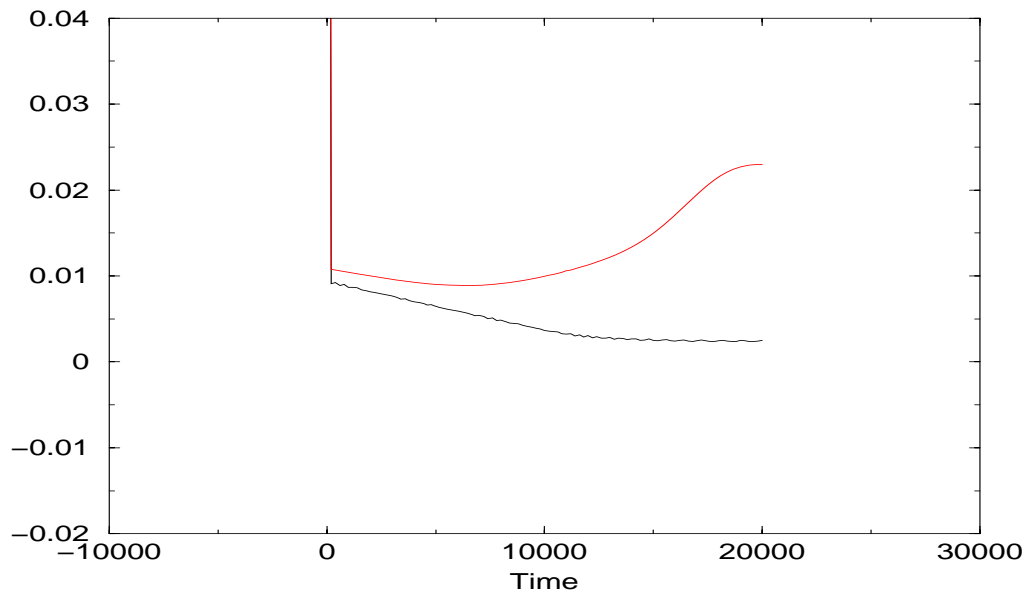


Figure II. B. 14: Courbes de la vitesse de croissance, obtenues au second run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$ et $D_S=0$, avec $n_x=100$ et $\Delta=0.86$.

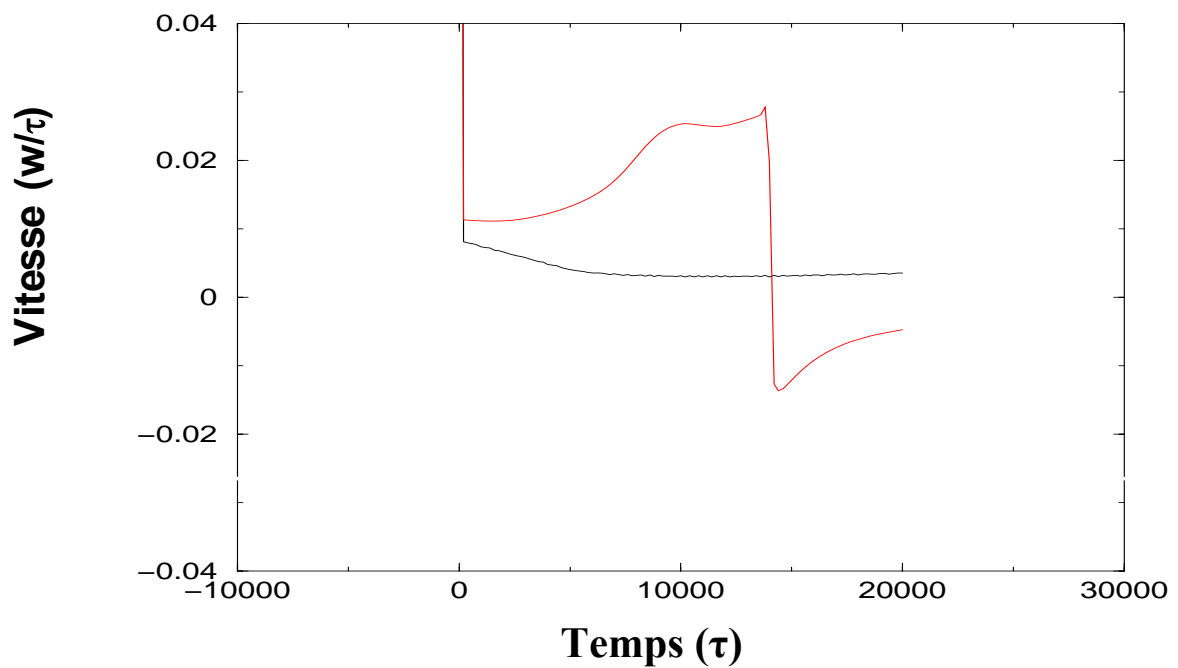


Figure II. B. 15: Courbes de la vitesse de croissance, obtenues au second run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$ et $D_S=0$, avec $n_x=100$ et $\Delta=0.87$.

II. B. 2.b. Contribution de la diffusion en surface:

La contribution de la diffusion en surface, a été relevée à travers l'évolution du champ de diffusion, ainsi que les différentes interfaces. La figure II. B. 16 illustre, pour la même diffusivité volumique $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$ et pour la même condition initiale, l'effet de la contribution de la diffusion en surface, à la croissance du précipité au cours des premières étapes de la simulation. La récession de la pointe du précipité semble moins prononcée qu'en l'absence de diffusion de surface, dans le sens que la surface de contact du précipité avec la matrice semble plus importante et le joint de grain est plus court.

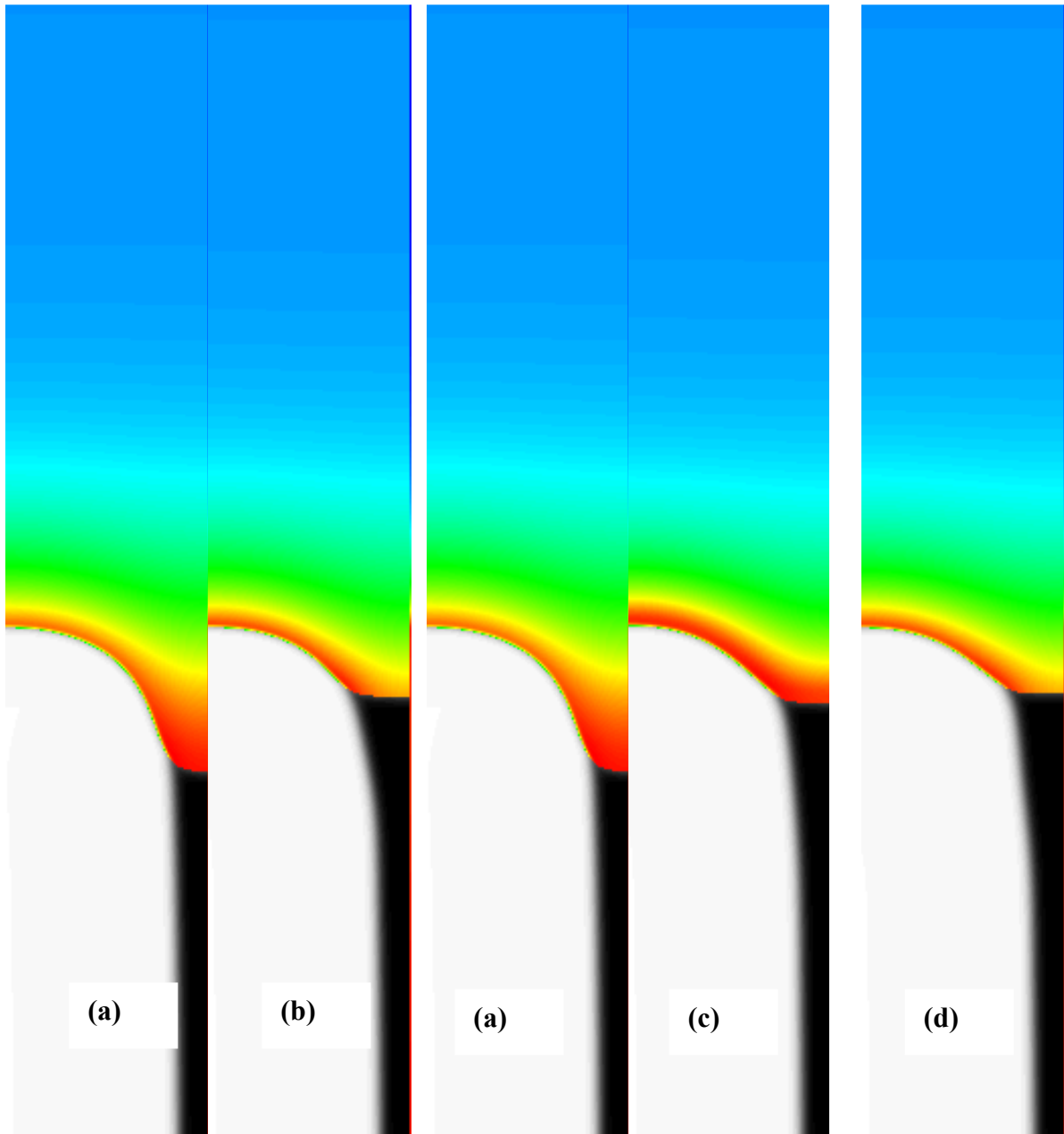


Figure II.B. 16: Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$, $n_x=100$ et $\Delta=0.86$. (a) Condition initiale correspondant à $n_{it}=1$, (b) $n_{it}=5$ avec $D_S=0$, (c) $n_{it}=5$ avec $D_S=1$, (d) $n_{it}=10$ avec $D_S=0$

De plus, la comparaison entre les figures II. B.16. b et II. B. 16. c révèle que l'interface α/β exhibe moins de gradients de courbure. Par conséquent, les angles de contact à la trijonction sont différents. Il semble que la récession de la pointe du précipité s'effectue de manière progressive et continue, sous l'effet de la diffusion de surface. En l'absence de cette dernière, la récession brusque de la pointe du précipité, observée dès les premières itérations, a fait que celui-ci s'est retrouvé soudainement « dénudé » de la phase mère qui a avancé sans occasionner aucun changement dans sa forme. La contribution de la diffusion surfacique, semble donner plus de temps au précipité de s'adapter à la décroissance de la diffusivité volumique et d'adopter progressivement la forme optimale, qui lui conviendrait le mieux, pour atteindre une croissance stationnaire dans les nouvelles conditions qui lui sont imposées (fig. II. B. 9.a).

Par ailleurs, la comparaison des figures II. B. 16. d et II. B.16. c, révèle que les champs de diffusion sont identiques, dans la mesure où les lignes d'isoconcentration sont au même niveau et que par conséquent les longueurs de diffusions sont les mêmes. Cependant, le cas (c) de la figure correspond à $n_{it}=5$ pour $D_S=1$ alors que le cas (d) correspond à $n_{it}=10$ pour $D_S=0$; ce qui signifie que la contribution de la diffusion surfacique entraîne une accélération de la croissance, dès les premiers stades, qui est reflétée par la réduction des longueurs de diffusion impliquant une augmentation de la vitesse de croissance.

Cette diminution des longueurs de diffusion, résultant de l'existence de la diffusion en surface, devient de plus en plus prononcée au cours du temps, et plus particulièrement remarquable à la fin de la simulation (fig. II.B. 17). En s'approchant de la pointe du précipité, toujours en présence de la diffusion surfacique, le champ de diffusion subit quelques déformations jusqu'à l'adoption de la forme de la pointe à $n_{it}=100$. Ainsi, une courbure des lignes de concentration, résultant de la proximité du champ de diffusion, est observée pour $D_S=1$. En d'autres termes, les lignes de concentration révèlent, pour $D_S=1$, une contiguïté à la pointe du précipité, accompagnée d'une courbure et d'un resserrement, traduisant un accroissement dans les gradients de concentration et donc une augmentation de la vitesse de croissance. La figure II. B. 17, nous fournit quelques détails qui permettent de comparer les morphologies du précipité en présence et en l'absence de diffusion de surface. Il est clair que cette dernière agit particulièrement sur la concavité de la pointe du précipité.

L'évolution de la courbure et par conséquent des gradients qui lui sont associés, semble prendre un autre cours pour toutes les interfaces impliquées, avec la contribution de la diffusivité surfacique. Ainsi, le front de croissance, manifeste-t-il plus de stabilité que pour $D_s=0$, dans le sens que le joint de grain est moins plat et que la pointe du précipité est parfaitement stable contre le tip splitting.

Quant à l'interface α/β , elle semble être plus stable pour $D_S=1$, dans la mesure où elle demeure presque plate et où elle ne présente pas tous les gradients de courbure manifestés en l'absence de diffusion surfacique. Ces gradients semblent se concentrer sur la pointe du précipité qui, en l'absence de diffusion surfacique, présentait une majorité de parties planes, juste avant l'instabilité du tip splitting. La figure II.B. 17, révèle que cette dernière s'amorce à $n_{it}=100$ pour $D_S=0$ et pas pour $D_S=1$. Ainsi, le minimum qu'on puisse dire concernant l'apport de la diffusion de surface est que cette dernière procure à la pointe une certaine stabilité contre le tip splitting. A ce stade de l'évolution du précipité, un second run s'est imposé pour confirmer que la contribution essentielle de la diffusion en surface réside dans la prohibition de l'instabilité du tip splitting.

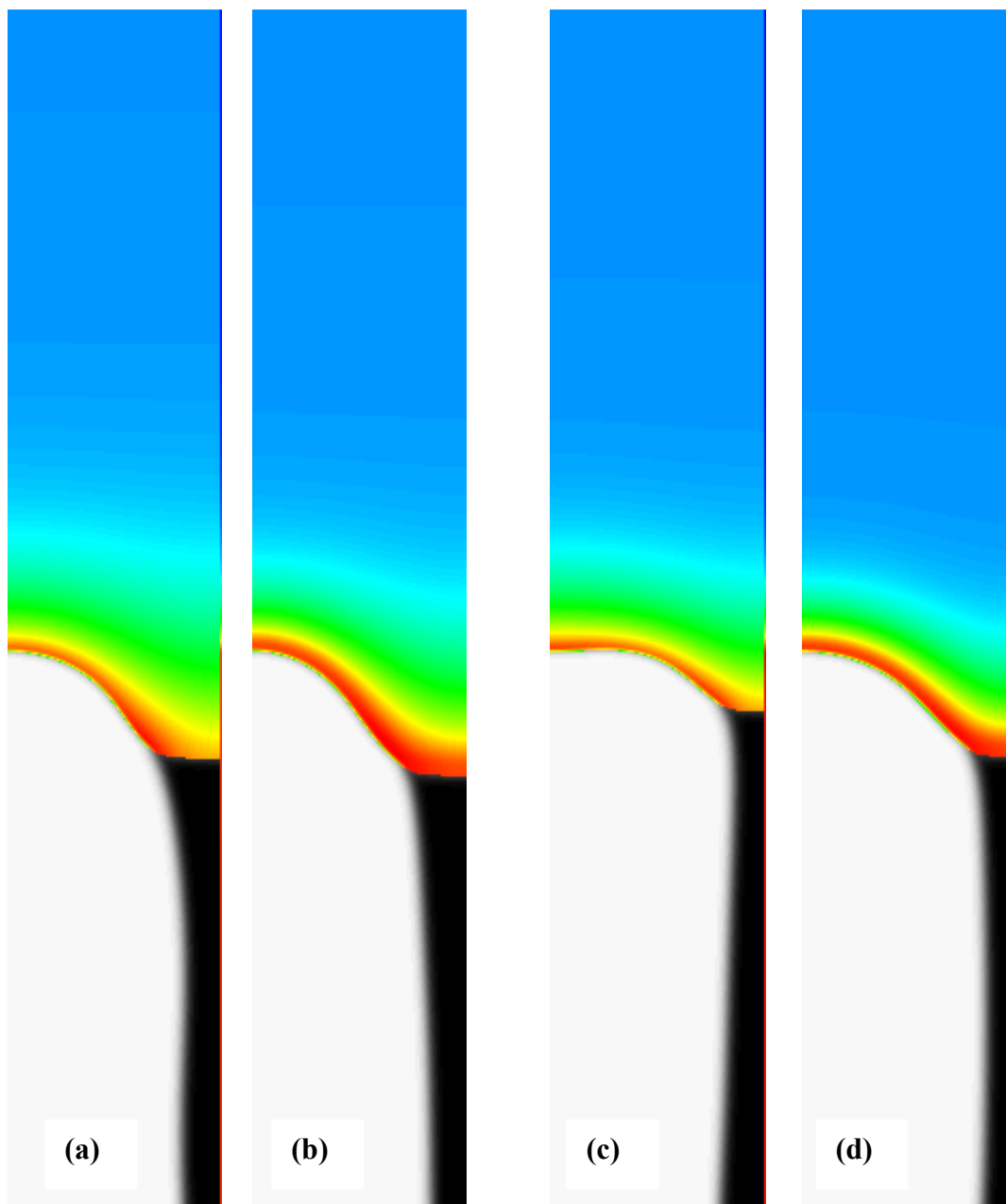


Figure II. B. 17: Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$, $n_x=100$ et $\Delta=0.86$, à deux pas de simulations différents: $n_{it}=50$ (a) avec $D_S=0$, (b) avec $D_S=1$ et $n_{it}=100$ (c) avec $D_S=0$, (d) avec $D_S=1$

Il est clair que la croissance du précipité soit fortement affectée par les gradients de courbure, mais il semble aussi que le signe de ces courbures soit encore plus important. Le sommet de la pointe du précipité présente une courbure, négative en l'absence de diffusion de surface (fig. II. B.17.c) et positive en présence de celle-ci (fig. II. B.17.d). Par ailleurs, la partie qui relie le sommet de la pointe au joint de grain, présente aussi une courbure négative, principalement en présence de diffusion surfacique. La forme de la pointe du précipité reflète, en fait, sa surface de contact effective avec la phase mère. Cette surface semble consister en deux parties majeures: (1) La surface supérieure de la pointe (correspondant à son sommet), qui ajuste sa courbure selon les flux de diffusion lui parvenant de la matrice en majorité. Plus cette surface est convexe et plus elle devient sujette à l'instabilité du tip splitting.

(2) La surface latérale de la pointe au voisinage de la trijonction qui ajuste sa courbure selon les flux de diffusion lui parvenant du joint de grain en majorité et de la matrice en minorité. En particulier, en présence de diffusion de surface ($D_S=1$ et $D_{Bulk}=0.1$), les flux parvenant du joint de grain sont sensés être 10 fois plus importants que ceux qui parviennent de la matrice. Par ailleurs, la courbure de cette surface latérale est aussi déterminée par l'équilibre, des tensions interfaciales à la trijonction, imposé par la loi de Young. Il semble que plus cette surface est convexe et plus la croissance est loin d'être stationnaire.

Il est à noter que, deux autres run successifs ont été lancés dans le but de confirmer la stabilité de la pointe contre le tip splitting, en présence de la diffusion de surface. La pointe du précipité est restée parfaitement stable pendant toute la durée de ces runs. La figure II. B. 18, ne révèle pas de différences notables entre les cas (b) et (c), correspondant respectivement aux itérations $n_{it}=50$ et $n_{it}=100$ du troisième run. Ainsi, la forme de la pointe est restée pratiquement constante jusqu'à la fin du run. De plus, une similitude frappante est observée entre les champs de diffusion relatifs à $n_{it}=50$ et $n_{it}=100$. Les lignes de concentrations qui demeurent au même niveau, reflètent en fait un état stationnaire qui implique que la forme de la pointe du précipité est définitivement stable contre le tip splitting. Les figures II. B. 19 et II. B. 20, illustrent l'effet de la sursaturation, en présence de la diffusion de surface, sur l'évolution du précipité.

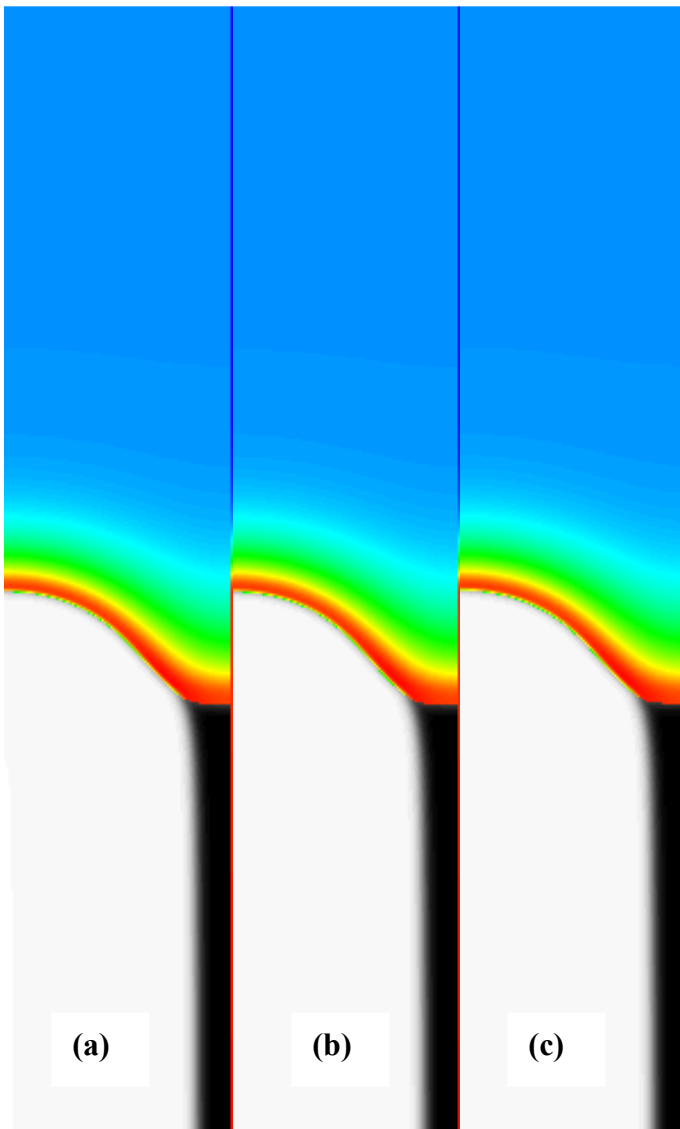


Figure II. B. 18: Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus au 3^{ème} run, pour $D_{bulk}=10^{-1}$, $D_S=1$, $n_x=100$ et $\Delta=0.86$. (a) $n_{it}=1$, (b) $n_{it}=50$ and (c) $n_{it}=100$. Chaque run compte $2 \cdot 10^6$ iterations.

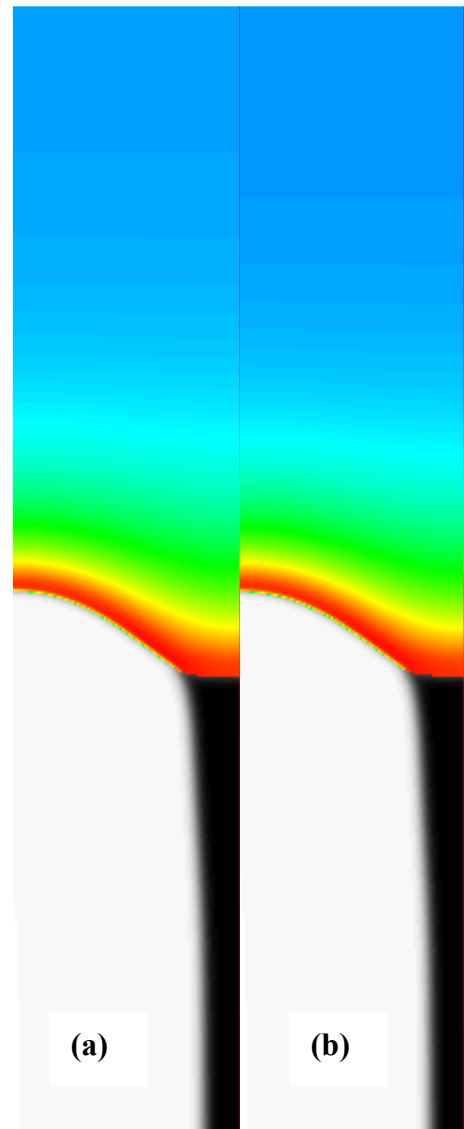


Figure II. B. 19: Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus au premier run à $n_{it}=10$, pour $D_{bulk}=10^{-1}$, $D_S=1$ et $n_x=100$. (a) $\Delta=0.85$ et (b) $\Delta=0.86$

Ces deux figures sont à comparer à la figure II. B. 8, pour revoir la condition initiale et pour apprécier la contribution de la diffusion surfacique. Il est à noter que la récession de la pointe du précipité ou l'aplatissement de cette dernière n'est pas aussi prononcé qu'en l'absence de diffusion de surface dans le sens que pointe est bien engagée dans le volume pour $D_S=1$. Par ailleurs, l'expansion du champ de diffusion dans la matrice est plus importante pour $\Delta=0.85$ que pour $\Delta=0.86$ (figs. II. B. 19 et II. B. 20) pendant toute la durée de la simulation; ce qui signifie qu'une sursaturation plus importante, implique toujours une vitesse de croissance plus importante que ce soit en présence ou en l'absence de diffusion surfacique. La pointe du précipité semble être plus large pour $\Delta=0.85$, mais le tronc est plus large pour $\Delta=0.86$ puisqu'il obéit à la loi de conservation $\Lambda=\Delta.n_x.w$. La pointe du précipité s'engage plus dans la matrice, en présence de la diffusion en surface, pour les deux sursaturations, impliquant un accroissement de sa surface de contact avec la matrice.

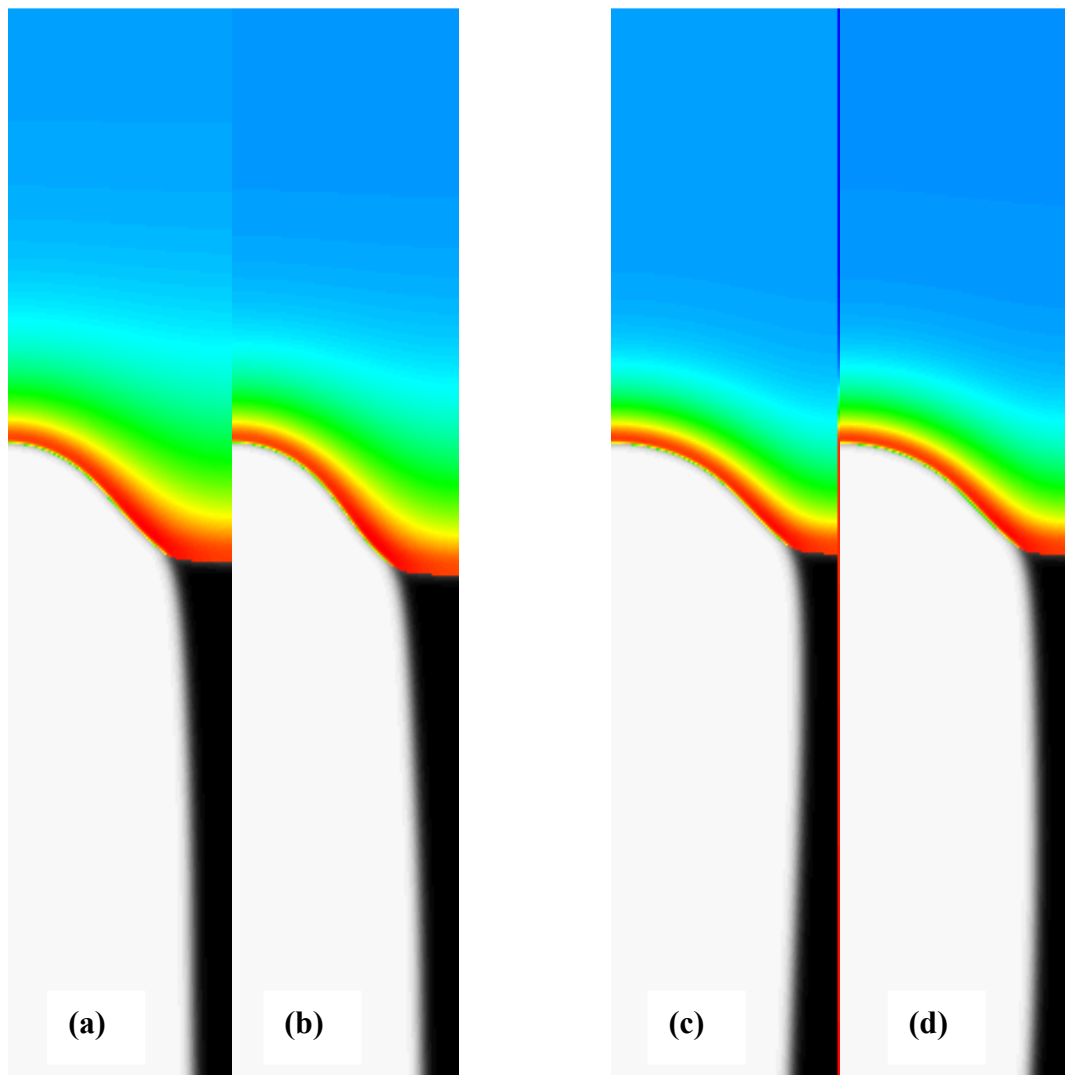


Figure II. B. 20: Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$, $D_S=1$ et $n_x=100$, à: $n_{it}=50$, (a) $\Delta=0.85$, (b) $\Delta=0.86$ et $n_{it}=100$, (c) $\Delta=0.85$, (d) $\Delta=0.86$

On rappelle par ailleurs, qu'à l'exception de l'augmentation de la vitesse de croissance, il n'y avait pas, en l'absence de diffusion surfacique, de différences perceptibles entre les formes du précipité correspondant à $\Delta=0.85$ et $\Delta=0.86$. Certaines différences sont observées sur les formes des précipités, correspondant aux deux sursaturations, en présence de la diffusion en surface: la pointe du précipité devient plus fine pour $\Delta=0.86$ après les premières itérations. L'interface α/β , exhibe de légères différences pour les deux sursaturations, à la fin de la simulation ($n_{it}=100$), dans le sens qu'elle devient légèrement courbée pour $\Delta=0.86$ et légèrement inclinée pour $\Delta=0.85$ (figs. II. B. 20. c et II. B. 20. d).

Ainsi, l'effet de la sursaturation semble plus efficace en présence de la diffusion de surface.

Il est à relever, avant de conclure cette partie très riche de phénomènes physiques intervenant simultanément aux deux échelles mésoscopique et atomistique, que la contribution de la diffusion surfacique, se résume en deux points principaux :

1) l'aplatissement du front de croissance qui se manifestait en l'absence de diffusion de surface est considérablement réduit: le joint de grain qui demeurerait plat lors de toutes les étapes de la croissance, semble adopter quelques légères courbures. Ces dernières semblent être occasionnées par l'application de la loi de Young qui s'impose différemment en présence de la diffusion de surface sachant que les formes des interfaces sont différentes.

2) La stabilisation de la pointe contre le tip splitting, sachant que celle-ci demeure parfaitement stable jusqu'à atteindre une forme stationnaire. Cette dernière semble correspondre ou être associée à une morphologie de précipité pour laquelle les lignes de concentrations se rapprochent de la pointe afin d'adopter sa forme, impliquant ainsi une courbure des lignes de champ de diffusion qui doivent rester perpendiculaires aux lignes d'isoconcentrations. La stabilité de ces lignes semble impliquer la stabilité de la forme stationnaire de la pointe. Il est à relever que le rapprochement des lignes de concentration ainsi que leur resserrement à proximité de la pointe n'est pas observé en l'absence de diffusivité surfacique. La forme stationnaire, de la pointe du précipité, observée dans la figure II. B. 18, peut être révélatrice d'un régime stationnaire qui ne peut être confirmé que par les courbes d'évolution de la vitesse de croissance.

La figure II. B. 21, représentant l'évolution de la vitesse de croissance, obtenue au second run, pour $\Delta = 0.85$, peut être comparée à la figure II. B. 7, qui a été obtenue dans les mêmes conditions mais en l'absence de diffusion de surface, et qui ne révèle aucune tendance vers un état stationnaire. Il est à noter que les figures II. B. 21 et II. B. 22, ne sont révélatrices que de la tendance vers un état stationnaire mais ne révèlent pas l'état en lui-même.

L'allure des courbes des deux figures prévoit l'aboutissement à un régime stationnaire qui peut être obtenu à partir de run ultérieurs. Les figures révèlent en particulier, la contribution de la diffusion en surface à la mobilité du joint de grain et par conséquent à son mouvement. Le joint de grain arrive à suivre le précipité et à se déplacer exactement à la même vitesse. De plus, la décroissance évidente qui est observée dans l'amplitude des fluctuations de la vitesse dans le régime transitoire nous permet de nous prononcer quant à une tendance vers un état stationnaire. Ainsi, les courbes de vitesse de croissance de la figure II.B. 22 sont cohérentes avec la forme stationnaire observée dans les morphologies du précipité dans la figure II. B. 18. Ces courbes de vitesse de croissance nous permettent de tirer des conclusions déterminantes quant au rôle joué par le joint de grain :

Il semble, de ce fait, que le joint de grain et le précipité β ne peuvent former un même système qui se déplace à une même vitesse que dans les cas où l'instabilité du tip splitting n'est pas prévue ou dans la mesure où celle-ci ne peut pas progresser dans le sens qu'elle peut tendre vers un régime stationnaire.

Ainsi, les deux phénomènes de décomposition et de migration devraient, sans doute, être classés chronologiquement dans le sens que c'est la décomposition qui induit la migration. De plus, les deux phénomènes peuvent se manifester de manière très indépendante dans d'autres cas : la nucléation d'un précipité à partir d'une phase mère, peut s'effectuer sans la proximité d'un joint de grain dans la mesure où celle-ci est sursaturée. La migration du joint de grain, qui est gérée par des effets de courbure, peut s'effectuer de son côté sans la présence de précipités, dans la mesure où il existe des grains plus petits qui peuvent servir à la croissance des grains les plus grands.

C'est la formation d'une cellule de précipitation lamellaire qui semble induire la migration du joint de grain. Ce dernier doit se déplacer dans la matrice pour véhiculer les atomes solutés à tout un arrangement périodique de précipités. La périodicité a un rôle certain à jouer, qui sera mis en évidence ultérieurement, dans la formation de lamelles à partir des précipités. Des simulations nous ont révélé que la périodicité dans la disposition des germes initiaux, au niveau du joint de grain, était importante et que des écarts à cette périodicité, menaient à des phénomènes de coalescences, dans lesquels les précipités finissaient par s'agréger en un seul gros précipité.

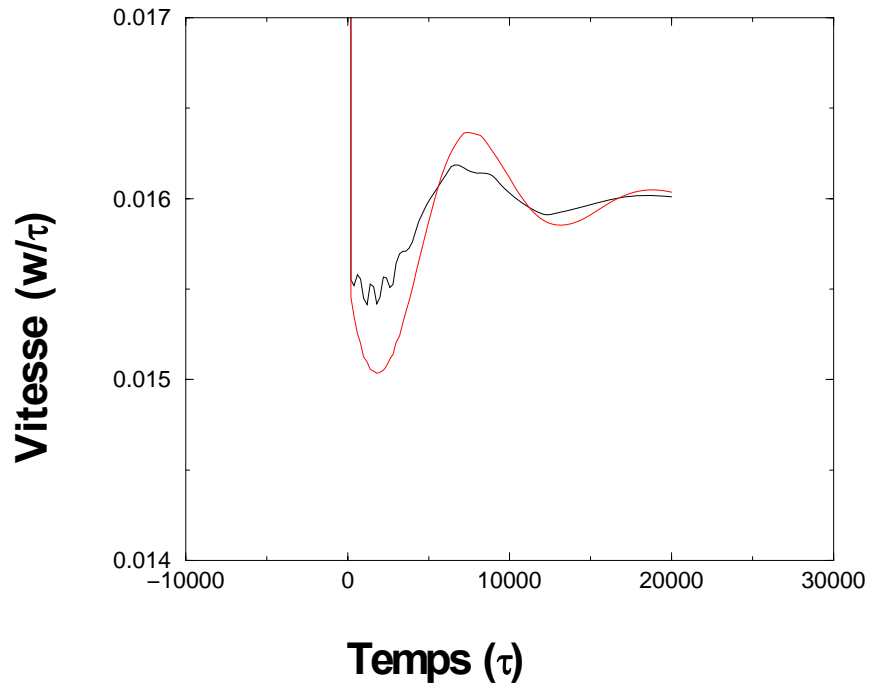


Figure II. B. 21: Courbes de la vitesse de croissance obtenues, au second run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$ et $D_S=1$, avec $n_x=100$ et $\Delta=0.85$

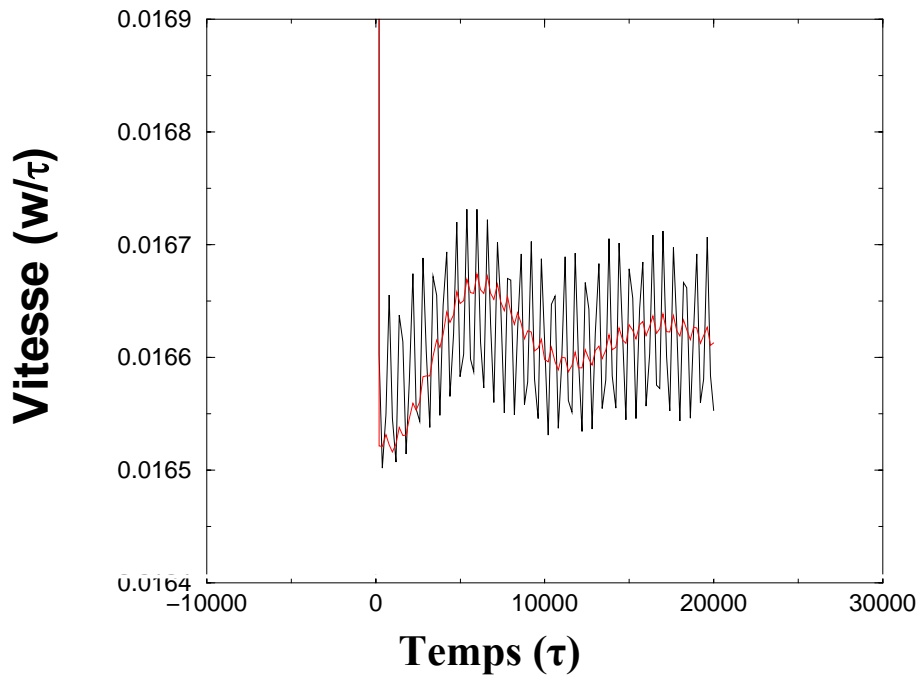


Figure II. B. 22: Courbes de la vitesse de croissance obtenues, au troisième run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-1}$ et $D_S=1$, avec $n_x=100$ et $\Delta=0.86$

II. C. Croissance limitée par la diffusion en surface

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la diffusivité surfacique étant dominante, dans ces cas, on la fixe à $D_S=1$ (notamment pour le front de croissance représentant les interfaces α'/β et α'/α), tout en négligeant la diffusivité volumique, dont l'expression satisfait la condition :

$$D_{\text{bulk}}=1/n^p \text{ avec } n=10 \text{ et } p= \{2, 3,4 \text{ et } 6\}$$

Nous insisterons particulièrement sur le cas où $p = 6$, dans la mesure où les croissances stationnaires obtenues sont très nettes et très prononcées par rapport à celles obtenues pour les autres valeurs de p , où aucune proclamation définitive n'a pu être prononcée du fait des cinétiques très lentes qui caractérisent ces cas. Ces derniers seront donc présentés un par un de manière assez concise.

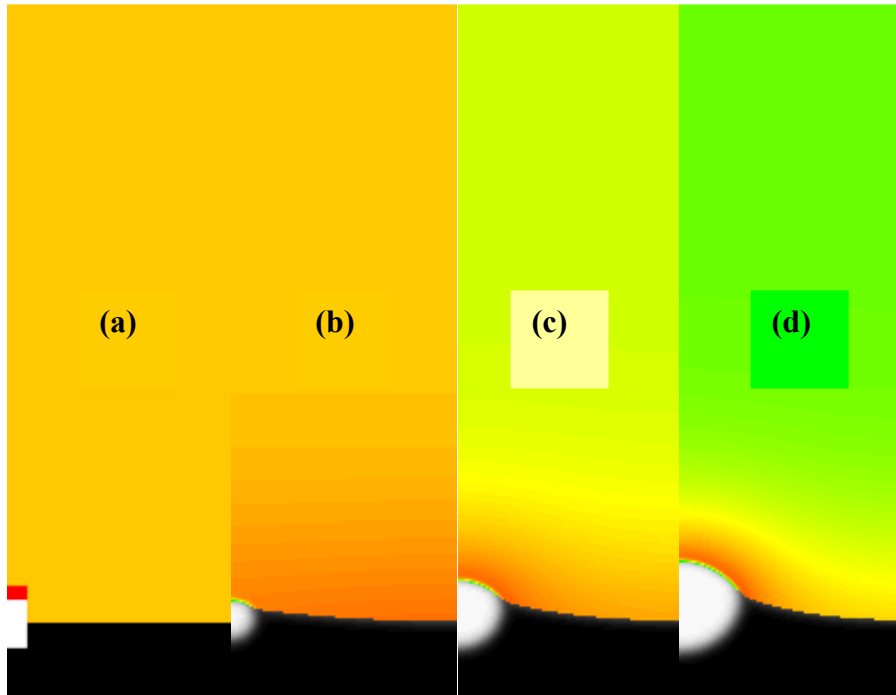


Figure II. C. 1: Influence de la sursaturation sur les snapshots de la morphologie du germe β , obtenus aux premiers stades de la croissance ($n_{it}=2$), pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-2}$, $D_{s_{\alpha'/\alpha}} = D_{s_{\alpha'/\beta}}=1$ et $D_{s_{\alpha\beta}}=0.1$ avec $n_x = 100$. (a) Condition initiale ; (b) $\Delta = 0.2$; (c) $\Delta = 0.3$; (d) $\Delta = 0.4$.

II. C. 1. Caractéristiques de la croissance relative à $p = 2$.

Les premiers cas limités par la diffusion en surface, correspondant à $D_{\text{bulk}}=0.01$, $D_{S_{\alpha'/\alpha}} = D_{S_{\alpha'/\beta}}=1$ et $D_{S_{\alpha\beta}}=0.1$, ont été traités pour une large gamme de sursaturations allant de $\Delta= 0.1$ à $\Delta= 0.87$, afin de localiser la sursaturation critique, de notre modèle, en dessous de laquelle les noyaux ne pouvaient plus se développer pour donner naissance aux cellules de précipitation.

Il s'agit donc de notre première tentative d'approcher les observations expérimentales ainsi que les modèles théoriques.

II. C. 1. a. Influence de la sursaturation.

Les figures II. C. 1 et II. C. 2, illustrent l'influence de la sursaturation sur le germe β , et nous révèlent les premiers stades de son évolution. Les snapshots sont obtenus pour $n_x = 100$, à différentes sursaturations et mettent donc en évidence l'accélération de la croissance du germe à partir d'une même condition initiale. Cette accélération de la croissance est accompagnée d'une courbure, de plus en plus importante du joint de grain. La figure II. C. 2, révèle que malgré la décroissance de la diffusivité volumique d'un facteur de 100 et la diffusivité surfacique dominante du front de réaction ($D_S = 100 D_{\text{bulk}}$), la croissance s'effectue préférentiellement dans le volume de la matrice. A ce stade de la croissance, aucune interaction avec les murs, n'est observée.

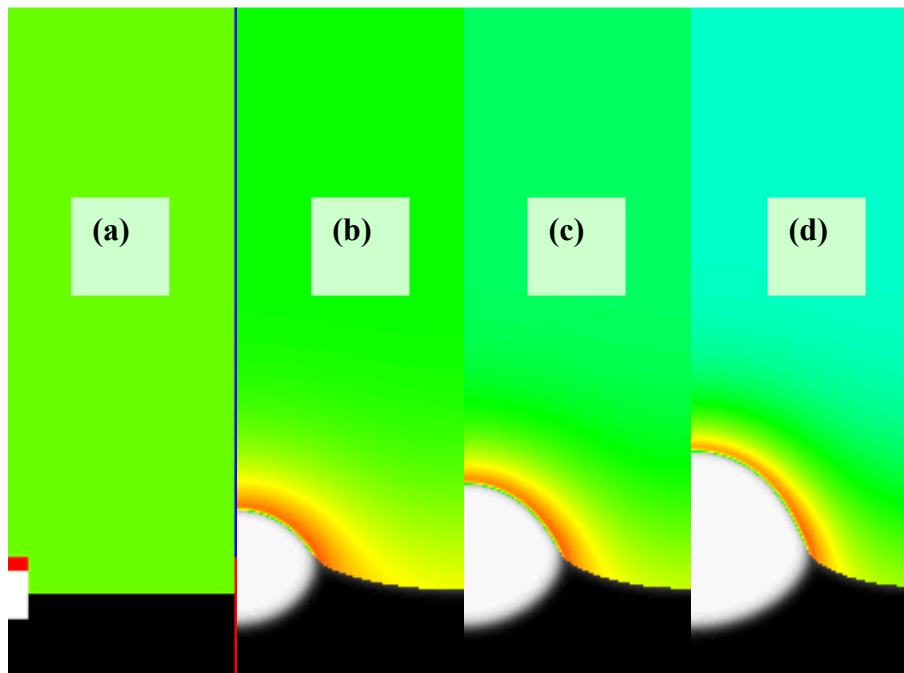


Figure II. C. 2: Influence de la sursaturation sur les snapshots de la morphologie du germe β , obtenus aux premiers stades de la croissance ($n_{\text{it}}=2$), pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-2}$, $D_{S_{\alpha'/\alpha}} = D_{S_{\alpha'/\beta}}=1$ et $D_{S_{\alpha\beta}}=0.1$ avec $n_x = 100$. (a) Condition initiale ; (b) $\Delta = 0.5$; (c) $\Delta = 0.6$; (d) $\Delta = 0.7$.

La figure II. C. 3, illustre la cinétique très lente de la croissance du précipité β , pour une sursaturation $\Delta = 0.2$, à $D_{\text{bulk}} = 10^{-2}$, $D_{S_{\alpha/\alpha}} = D_{S_{\alpha/\beta}}=1$ et $D_{S_{\alpha\beta}}=0.1$ avec $n_x = 100$. La figure révèle aussi l'évolution du champ de diffusion ainsi que la courbure des lignes de concentration au voisinage du germe. La distance entre ces lignes augmente au cours du temps et reflète donc une diminution de la vitesse de croissance. Cette dernière peut être observée sur les courbes d'évolution de la vitesse qui exhibent une décroissance continue et qui donnent en même temps une idée sur l'ordre de grandeur de cette vitesse très faible. La lenteur de la cinétique, fait qu'à la fin de la simulation, le germe n'a toujours pas adopté la forme d'une lamelle β . Il reste encore au stade d'un précipité au niveau du joint de grain. Ce dernier s'aplatit progressivement au cours de la croissance. La pointe du précipité, de son côté, n'est pas très engagée dans la matrice. Ainsi, les gradients de courbure sont négligeables au niveau de tout le front de croissance et semblent se concentrer sur la partie basse du précipité. La figure II. C. 4, exhibe la morphologie du précipité β au dernier pas de simulation $n_{it}=1$, obtenue pour différentes valeurs de la sursaturation Δ avec $n_x = 100$. Cette figure nous révèle, la sursaturation critique, $\Delta_c = 0.4$, en dessous de laquelle, un germe β ne peut être transformé en lamelle, par suite de son interaction avec le mur et donc avec le précipité de la boîte voisine.

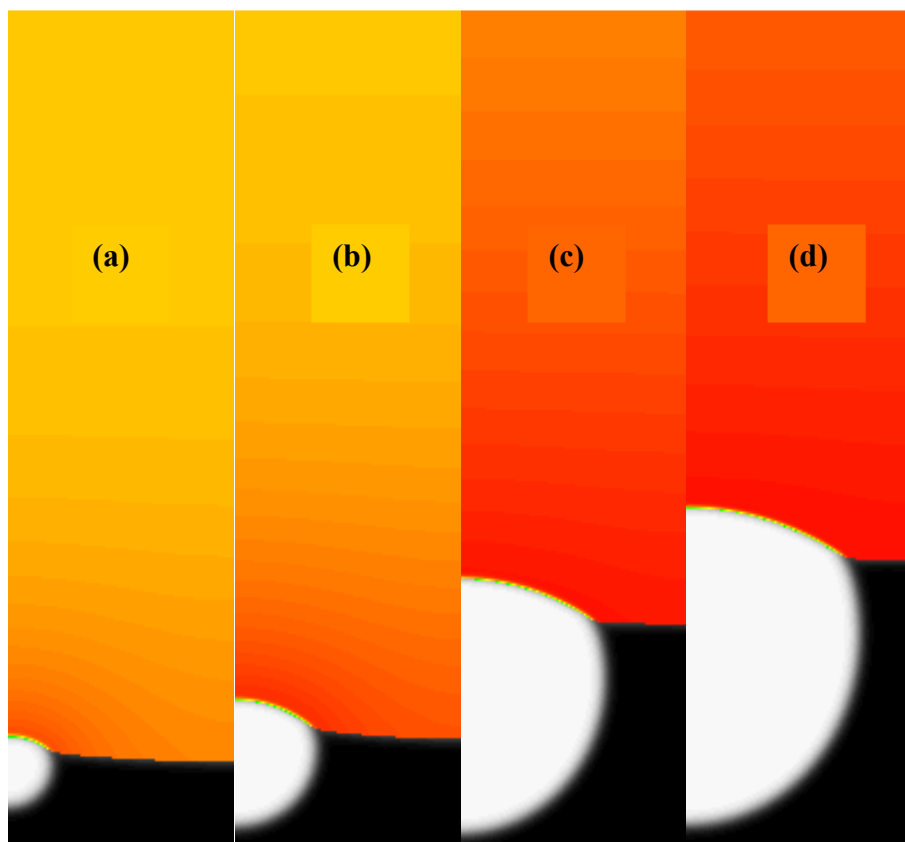


Figure II. C. 3 : Snapshots de la morphologie du germe β , obtenus pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-2}$, $D_{S_{\alpha\beta}}=0.1$ et $D_{S_{\alpha/\alpha}} = D_{S_{\alpha/\beta}}=1$, avec $\Delta = 0.2$ et $n_x = 100$. (a) $n_{it} = 5$; (b) $n_{it} = 10$; (c) $n_{it} = 50$; (d) $n_{it} = 100$.

Cependant, les lamelles ainsi formées et obtenues à partir de $\Delta = 0.5$, n'échappent pas forcément à une interaction avec le mur. Il est à noter, par ailleurs, qu'aucune des lamelles formées n'a pu aboutir à une croissance stationnaire. La figure révèle, à travers l'évolution du champ de diffusion, qu'à ce stade identique pour tous les précipités et correspondant à un même instant de leur croissance ($n_{it} = 100$), les lignes de concentration sont de plus en plus resserrées et rapprochées du précipité traduisant ainsi une augmentation de la vitesse de croissance avec la sursaturation.

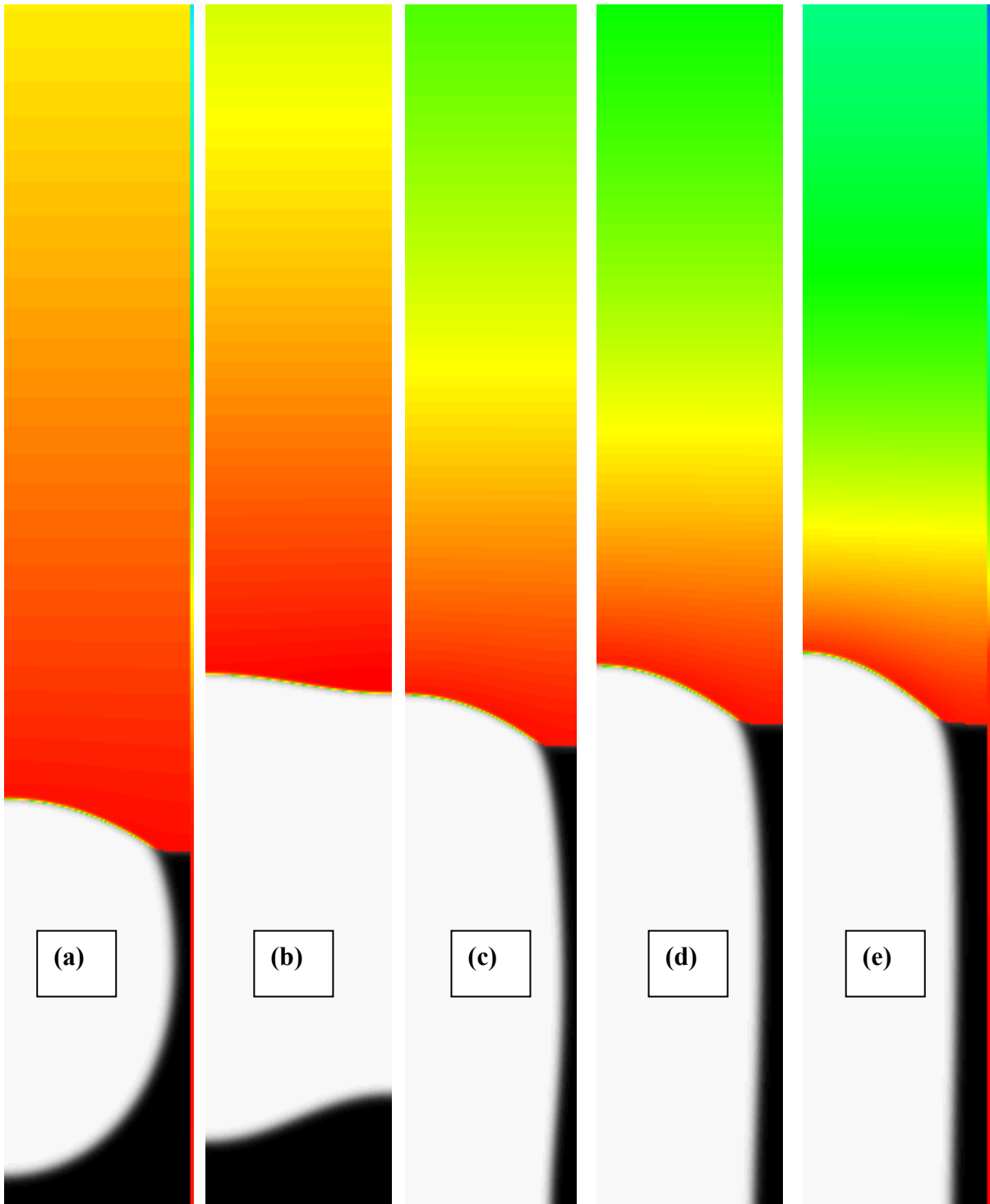


Figure II. C. 4: Influence de la sursaturation sur les snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus au dernier pas de simulation ($n_{it} = 100$), pour $D_{bulk} = 10^{-2}$, $D_{S_{\alpha/\alpha}} = D_{S_{\alpha/\beta}} = 1$ et $D_{S_{\alpha/\beta}} = 0.1$ avec $n_x = 100$. (a) $\Delta = 0.3$; (b) $\Delta = 0.4$; (c) $\Delta = 0.5$; (d) $\Delta = 0.6$; (e) $\Delta = 0.7$.

La figure II. C. 5, nous montre quelques étapes bien particulières dans l'évolution du précipité β dont les morphologies sont obtenues, pour $n_x = 100$, à différentes sursaturations. Les cas (a) et (b) nous révèlent l'instant qui précède l'interaction avec le mur et celui de l'interaction elle-même. Le cas (c) correspond au contact avec le fond de la boîte de simulation. Dès que ce contact est établi la pointe passe d'une forme bien engagée dans la matrice (cas (d) et (e) à une forme assez aplatie (figs. II. C. 4. d et II. C. 4. e.

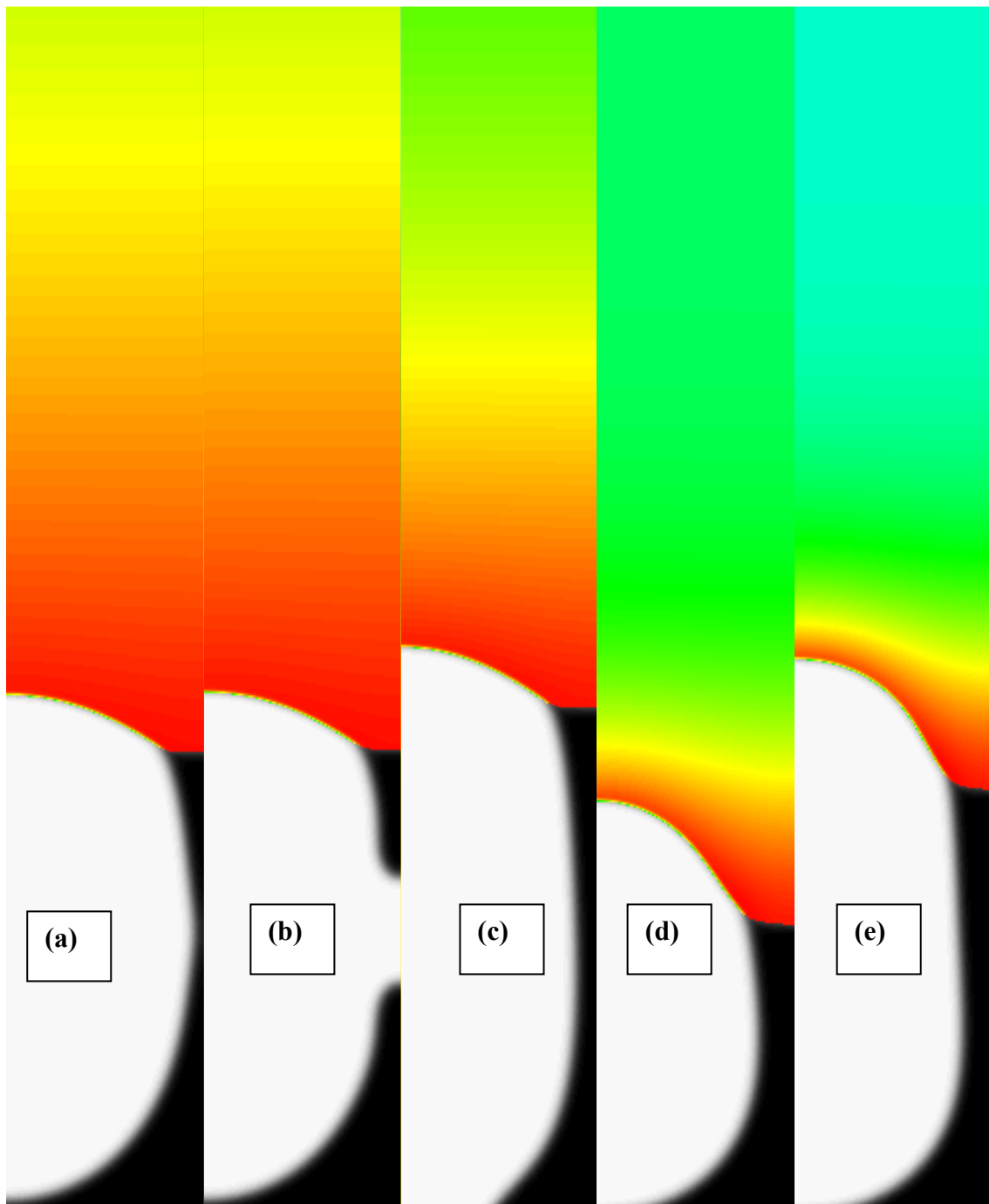


Figure II. C. 5: Snapshots de l'allure de β obtenus, pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-2}$, $D_{s_{\alpha'\alpha}} = D_{s_{\alpha'\beta}} = 1$ et $D_{s_{\alpha\beta}} = 0.1$ avec $n_x = 100$, pour $\Delta = 0.4$ (a) $n_{it}=77$; (b) $n_{it}=78$; (c) $\Delta = 0.5$, $n_{it}=50$; (d) $\Delta = 0.6$, $n_{it}=10$; (e) $\Delta = 0.7$, $n_{it}=10$.

II. C. 1. b. Stabilité de la croissance stationnaire

Il est à noter que les simulations correspondant à $D_b=10^{-2}$, n'ont commencé à tendre vers une croissance stationnaire qu'à partir de $\Delta=0.8$. Cependant, les croissances stationnaires obtenues n'étaient pas stables, bien que les morphologies correspondantes ne révélaient pratiquement pas de discriminations et que les formes semblaient parfaitement stationnaires.

La figure II. C. 6, exhibe les morphologies du précipité β , obtenues pour $\Delta = 0.8$ et $n_x = 100$, à différents pas de simulations. La condition initiale correspond à une forme stationnaire obtenue à partir de $D_{\text{bulk}} = 1$ pour la même sursaturation. Un aplatissement évident de la pointe du précipité est observé au cours de sa croissance.

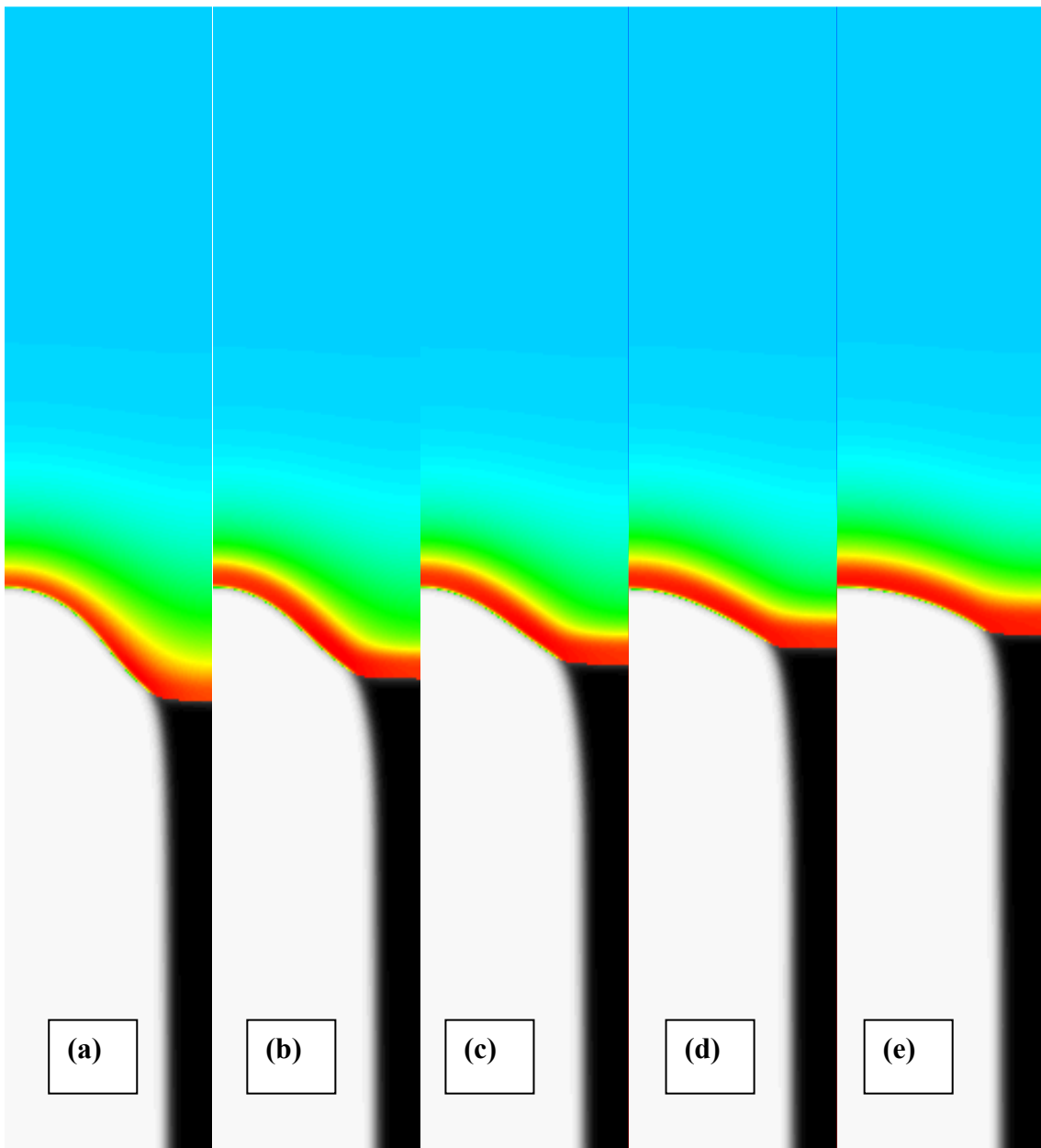


Figure II. C. 6 : Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-2}$, $D_{s_{\alpha\beta}}=0.1$ et $D_{s_{\alpha'\alpha}} = D_{s_{\alpha'\beta}}=1$, avec $\Delta = 0.8$ et $n_x = 100$. (a) $n_{\text{it}}=1$; (b) $n_{\text{it}}=5$; (c) $n_{\text{it}}=10$; (d) $n_{\text{it}}=20$; (e) $n_{\text{it}}=50$

La figure II. C. 7, constituant une suite pour la figure II. C. 6, révèle la forme qui semble parfaitement stationnaire du précipité β correspondant à un état stationnaire « métastable », du fait de la cinétique très lente. Il n'existe pas, à priori de différences notables, entre les quatre cas qui se présentent, à l'exception de l'état d'évolution du joint de grain. Pourtant, l'examen des courbes de vitesse de croissance, qui proclament à première vue, un régime stationnaire raisonnablement fité avec une exponentielle décroissante, révèle une instabilité. L'évolution de la vitesse de croissance au cours du temps est montrée en figure II. C. 8, pour deux sursaturations différentes $\Delta=0.8$ et $\Delta = 0.85$.

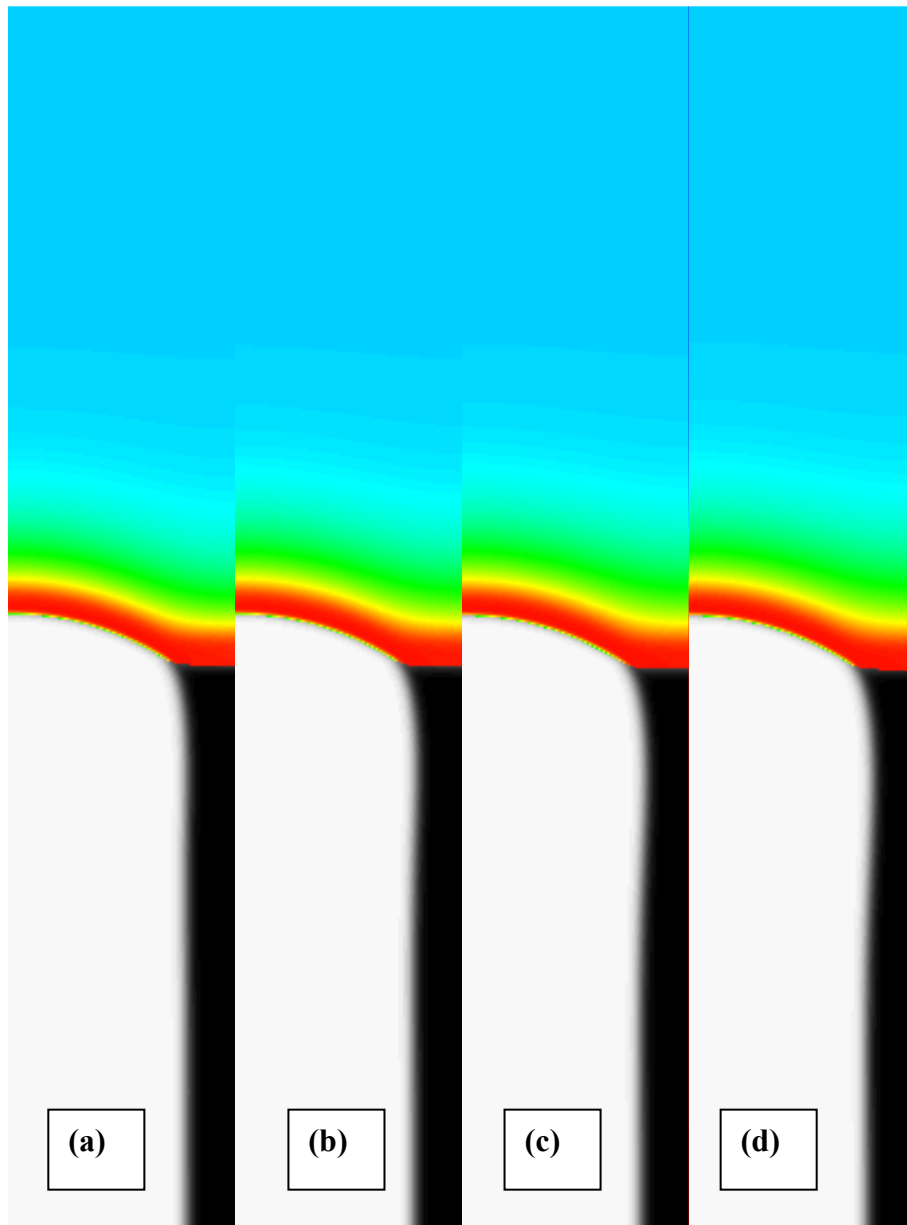


Figure II. C. 7 : Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-2}$, $D_{S_{\alpha\beta}}=0.1$ et $D_{S_{\alpha'\alpha}} = D_{S_{\alpha'\beta}}=1$, avec $\Delta = 0.8$ et $n_x = 100$. (a) $n_{\text{it}}=50$; (b) $n_{\text{it}}=70$; (c) $n_{\text{it}} = 90$; (d) $n_{\text{it}} = 100$

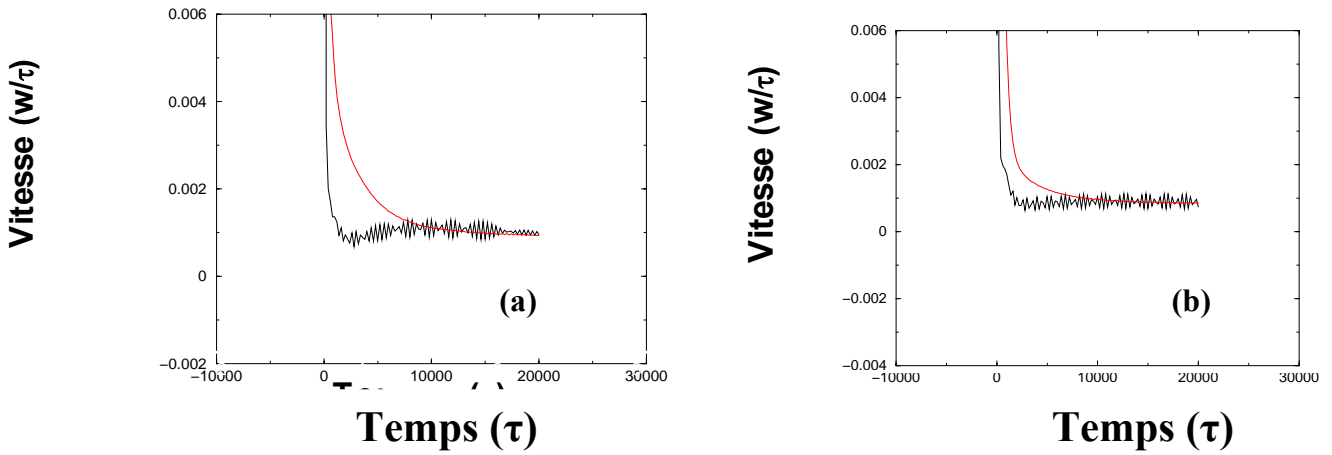


Figure II. C. 8: Courbes de la vitesse de croissance obtenues au premier run, pour $D_{\text{bulk}}=10^{-2}$, $Ds_{\alpha\beta}=0.1$ et $Ds_{\alpha'\alpha} = Ds_{\alpha'\beta}=1$ avec $n_x=100$. (a) $\Delta=0.8$ et (b) $\Delta=0.85$

Ces courbes de vitesse qui semblent stationnaires, sont sujettes à une décroissance très lente au cours du temps. Cette dernière n'a pu être révélée et ne s'est prononcée qu'après des runs ultérieurs correspondant à des temps de simulation beaucoup plus longs.

II. C. 2. Caractéristiques de la croissance relative à $p = 3$.

Deux séries de simulations correspondant à, $D_b=10^{-3}$ et $Ds_{\alpha\beta}=0.1$ avec $n_x = 100$, ont été lancés, successivement dans cette partie, pour une large gamme de sursaturations comprises entre $\Delta = 0.74$ et $\Delta=0.87$, d'abord pour $Ds_{\alpha'\alpha} = Ds_{\alpha'\beta}=1$ ensuite pour $Ds_{\alpha'\alpha} = Ds_{\alpha'\beta}=2$. Les investigations sont menées dans le but d'établir un domaine de stabilité pour la croissance du précipité. Il est à noter, cependant, que plus la diffusivité volumique décroît et plus les cinétiques de croissance deviennent lentes et plus la croissance stationnaire requiert des temps trop lents pour être atteinte. De plus, quelques valeurs négatives ont été relevées au niveau des courbes de vitesse de croissance pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-3}$, lors des 10 premières itérations. Ces valeurs négatives doivent être attribuées à l'aplatissement remarquable de la pointe du précipité. En effet, un aplatissement semblable à celui relevé pour une croissance relative à $p = 2$ a été observé pour les morphologies relatives à toutes les sursaturations considérées. Au cours de cet aplatissement, la pointe préalablement engagée dans la matrice recule jusqu'à la proximité du joint de grain pour s'approvisionner des atomes solutés qui lui parviennent plus facilement par le biais du joint de grain que par celui de la matrice présentant une diffusivité très négligeable.

Les courbes de la vitesse de croissance relatives à $D_{\text{bulk}}=10^{-3}$ et $D_s=1$, présentent une allure qui semble tendre vers un état stationnaire dans le sens que le fit avec une exponentielle décroissante était très raisonnable à partir d'une certaine valeur de la sursaturation $\Delta \geq 0.83$ (fig.II. C. 9).

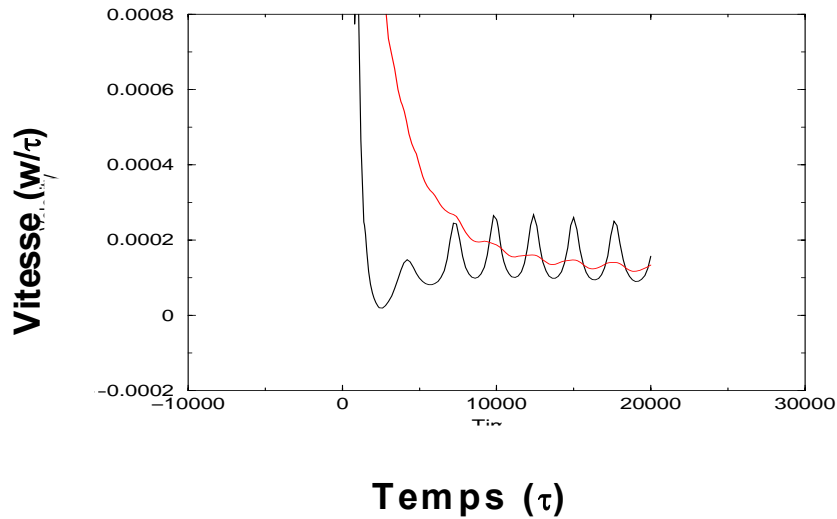


Figure II. C. 9: Courbes de la vitesse de croissance obtenues au premier run ($n_{it}=2.10^6$), pour $D_{\text{bulk}}=10^{-3}$, $D_{s_{\alpha\beta}}=0.1$ et $D_{s_{\alpha'/\alpha}} = D_{s_{\alpha'/\beta}}=1$ avec $n_x = 100$ et $\Delta=0.85$

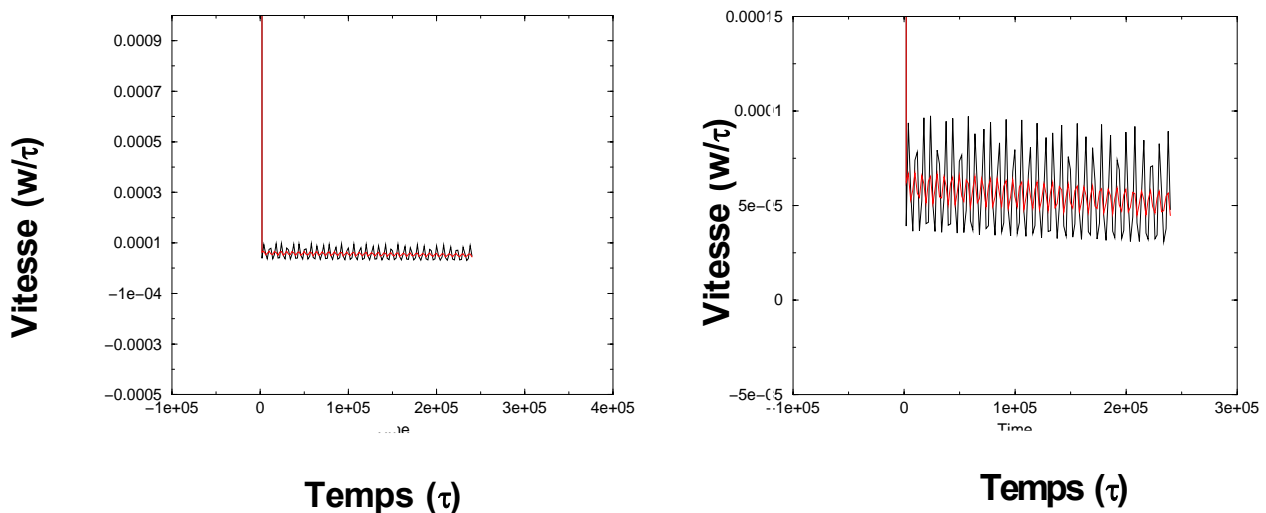


Figure II. C. 10: Courbes de la vitesse de croissance obtenues au second run ($n_{it}=20.10^6$), pour $D_{\text{bulk}}=10^{-3}$, $D_{s_{\alpha\beta}}=0.1$ et $D_{s_{\alpha'/\alpha}} = D_{s_{\alpha'/\beta}}=1$ avec $n_x = 100$ et $\Delta=0.85$

Ces courbes de la vitesse, marquées par une cinétique trop lente, révèlent que des temps excessivement longs seront requis pour la convergence vers un état stationnaire. Néanmoins, des simulations prolongées, lancées pour des temps de simulation 10 fois plus longs, ont révélé une décroissance très lente, mais **continue** de la vitesse de croissance.

Les vitesses de croissance présentent, à première vue, une allure relativement stationnaire (fig. II. C. 10. a), bien que les examens approfondis révèlent un doute, quant à la stabilité de cet état (fig. II. C. 10. b). En effet, étant donné que le taux de décroissance de la vitesse semble être négligeable (pente très négligeable) devant l'ordre de grandeur de celle-ci, il nous est impossible de nous prononcer définitivement par rapport à l'existence de solutions stationnaires dans ces conditions de croissance. De ce fait, une deuxième série de simulations correspondant à $D_{s_{\alpha/\alpha}} = D_{s_{\alpha/\beta}}=2$, a été lancée dans le but d'étudier la possibilité de combler le déficit occasionné par la décroissance de la diffusivité volumique d'un facteur de 10^3 , en doublant la diffusivité du front de croissance. Ce dernier fait n'a pas apporté de compensation notable dans le sens qu'aucune amélioration n'a été relevée quant à la stabilité des solutions stationnaires.

II. C. 3. Caractéristiques de la croissance relative à $p = 4$.

Sachant qu'une diminution de la diffusivité volumique d'un facteur de 10^3 , avait déjà engendré des difficultés certaines dans l'aboutissement à un régime stationnaire stable, nous avons lancé la série de simulations relatives à $D_{\text{bulk}} = 10^{-4}$, avec la diffusivité maximale permise pour le front de croissance, se traduisant par $D_{s_{\alpha/\alpha}} = D_{s_{\alpha/\beta}} = 3$. Les simulations sont lancées pour la même gamme de sursaturations que pour $p=3$, avec $D_{s_{\alpha\beta}} = 0.1$ et $n_x = 100$. Il est à noter que les vitesses de croissance sont restées négatives, durant tous les run pour les sursaturations telles que $\Delta \leq 0.78$. Les vitesses n'ont commencé à tendre vers zéro qu'à partir de $\Delta = 0.78$. La figure II. C. 11, illustre l'évolution de la morphologie du précipité β , pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-4}$, $D_{s_{\alpha\beta}} = 0.1$ et $D_{s_{\alpha/\alpha}} = D_{s_{\alpha/\beta}} = 3$, avec $n_x = 100$ et $\Delta = 0.85$.

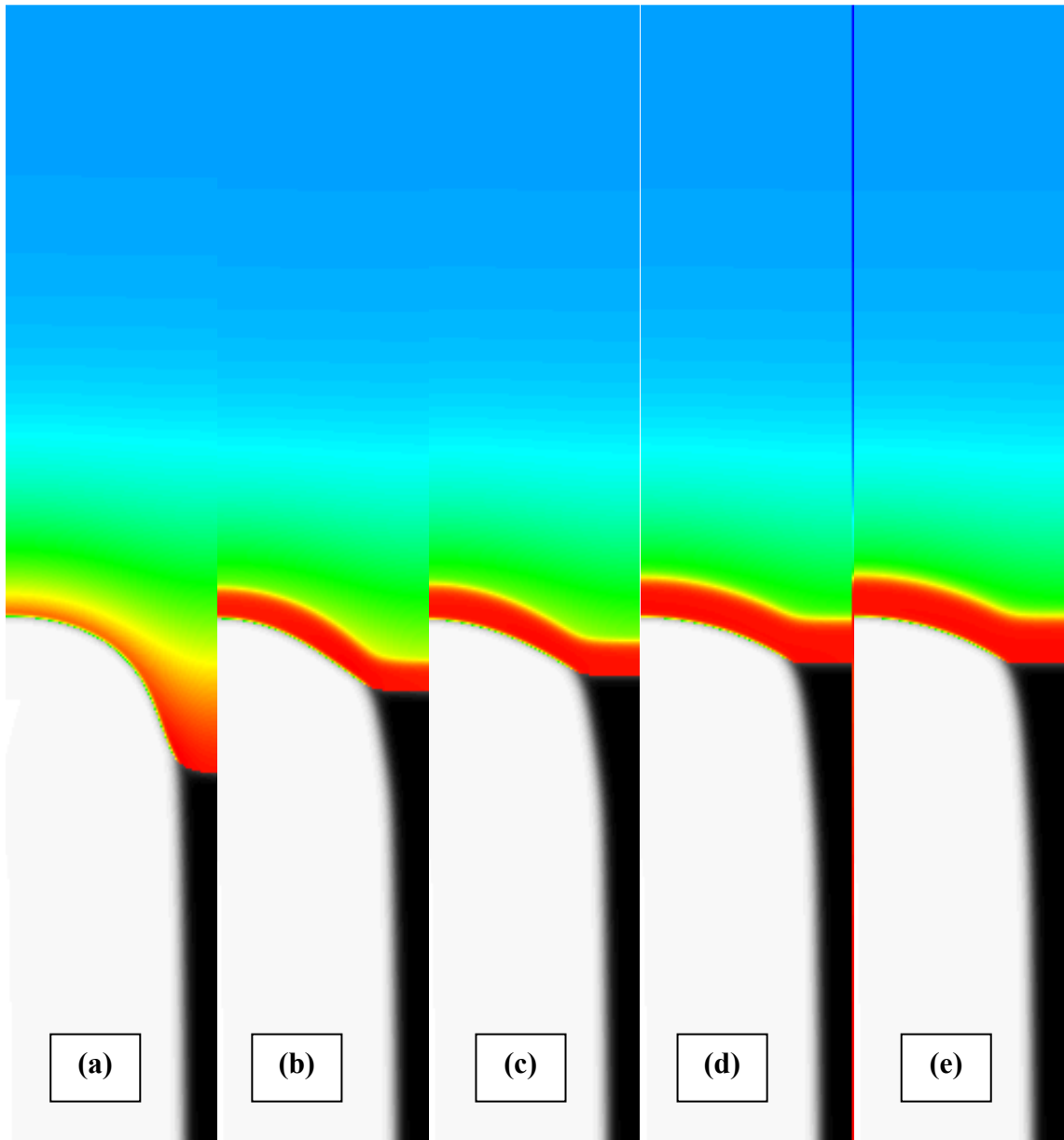


Figure II. C. 11 : Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-4}$, $D_{s_{\alpha\beta}} = 0.1$ et $D_{s_{\alpha/\alpha}} = D_{s_{\alpha/\beta}} = 3$, avec $n_x = 100$ et $\Delta = 0.85$. (a) $n_{\text{it}} = 1$; (b) $n_{\text{it}} = 5$; (c) $n_{\text{it}} = 10$; (d) $n_{\text{it}} = 50$ et (e) $n_{\text{it}} = 100$.

Les snapshots de la morphologie du précipité sont obtenus, au premier run, à différents pas de simulation. La condition initiale correspond à la forme stationnaire obtenue lors d'une simulation précédente, pour les mêmes valeurs de la sursaturation et de l'espacement, avec $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_S=0$ pour les trois interfaces.

De même que pour les cas relatifs à $p=2$ et $p=3$, un aplatissement de la pointe du précipité est observé dès les premières itérations. La diminution de la diffusion en volume, d'un facteur de 10^4 ainsi que l'absence de diffusion qui l'accompagne entraîne un retrait de la pointe du précipité. Cette dernière, se limite à un environnement à proximité immédiate du joint de grain véhiculant les atomes solutés nécessaires à sa croissance. En d'autres termes cette pointe ne peut pas s'engager dans la matrice offrant très peu d'atomes solutés et laisser ces derniers « derrière elle » dans le joint de grain.

La figure II.C. 11, révèle par ailleurs, l'évolution du champ de diffusion dans la matrice ainsi que la différence dans la répartition des lignes de concentrations à proximité immédiate de la pointe du précipité. Cette différence, observée entre $D_{\text{bulk}}=1$ et $D_{\text{bulk}}=10^{-4}$, est attribuée à l'aplatissement de la pointe qui s'effectue dès les cinq premières itérations. Il est à relever que, du fait de la lenteur de la cinétique de la réaction, le champ de diffusion de même que la morphologie du précipité ne manifestent plus de modifications majeures à partir de la dixième itération.

La lenteur de la cinétique est notamment révélée au niveau des courbes de la vitesse de croissance, qui sont elles aussi, marquées par cette pseudo tendance vers une croissance stationnaire se manifestant pour les sursaturations telles que $\Delta \geq 0.85$. De même que pour les deux autres valeurs de p , les graphes de la vitesse pouvaient être fités raisonnablement avec une exponentielle décroissante (fig. II. C. 12). La figure montre en particulier la partie négative, de la vitesse de croissance, qui est attribuée à l'aplatissement de la pointe du précipité au début des simulations. Il est à noter que, vu l'instabilité ou encore la « métastabilité » du régime stationnaire obtenu, les fit ne pouvaient donner qu'une estimation de l'ordre de grandeur de la vitesse de croissance, dont la valeur qui était maintenue constante pendant un temps très long, n'était pas nécessairement définitive. Les courbes de la vitesse de croissance, ont donc pu nous révéler une décroissance évidente de celle-ci, quand la diffusivité volumique passe de $D_{\text{bulk}}=10^{-3}$ à $D_{\text{bulk}}=10^{-4}$. Cependant, de même que pour $D_{\text{bulk}}=10^{-3}$, les courbes d'évolution de la vitesse de croissance au cours du temps, se caractérisent par des pentes décroissantes très négligeables.

La figure II. C. 12, révèle que si la croissance est vraiment entrain de tendre vers un état stationnaire, les temps de simulation requis, dans ces conditions, pour l'atteindre doivent être multipliés par des facteurs de 10 à 30 (à première estimation).

La figure II. C.13, illustre l'allure des courbes de la vitesse de croissance pour des run prolongés (n_{it} total = $26 \cdot 10^6$)

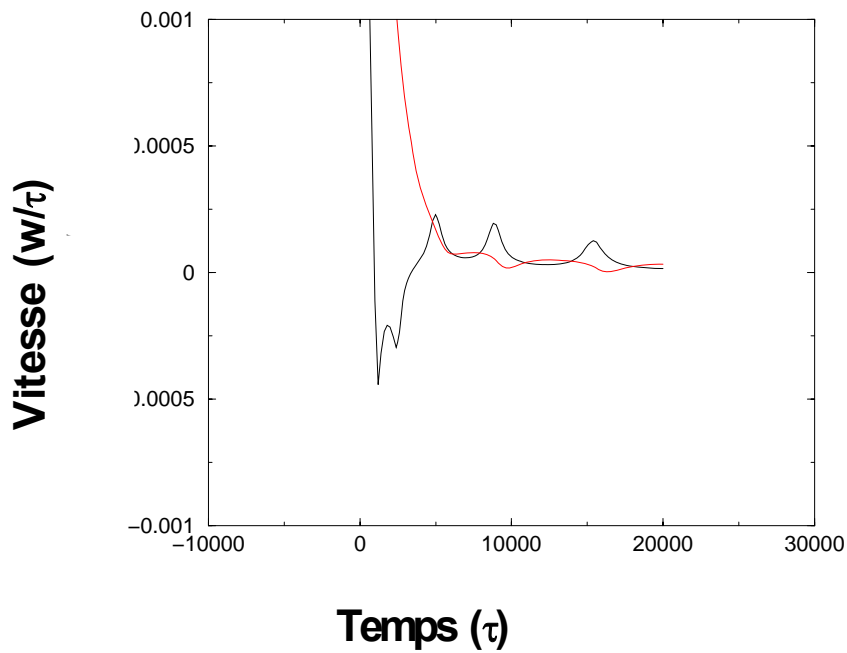


Figure II. C. 12: Courbes de la vitesse de croissance obtenues au premier run ($n_{it}=2 \cdot 10^6$), pour $D_{bulk}=10^{-4}$, $D_{s_{\alpha\beta}}=0.1$ et $D_{s_{\alpha/\alpha}} = D_{s_{\alpha/\beta}}=3$ avec $n_x = 100$ et $\Delta=0.85$

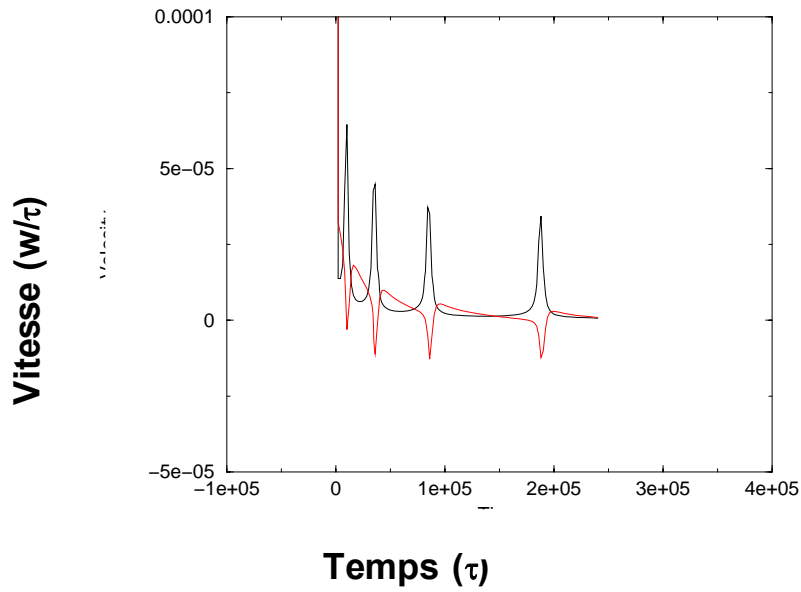


Figure II. C. 13: Courbes de la vitesse de croissance obtenues au troisième run ($n_{it}=26 \cdot 10^6$), pour $D_{bulk}=10^{-4}$, $D_{s_{\alpha\beta}}=0.1$ et $D_{s_{\alpha'\alpha}} = D_{s_{\alpha'\beta}}=3$ avec $n_x = 100$ et $\Delta=0.85$

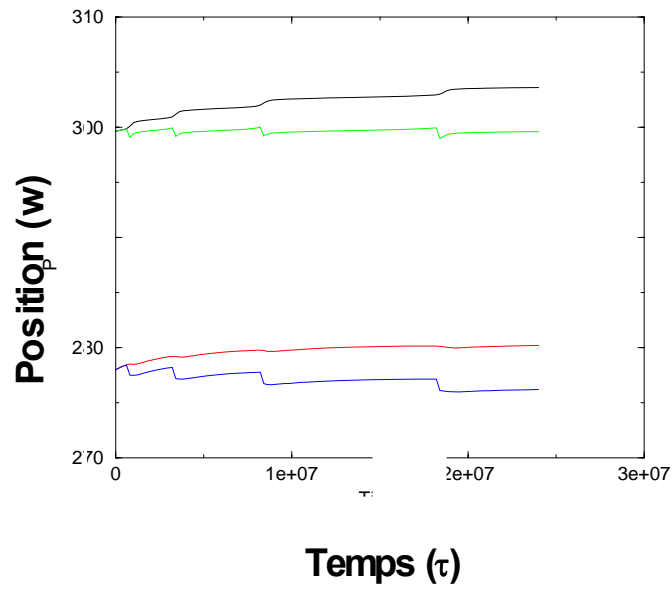


Figure II. C. 14: Courbes de la position obtenues au troisième run ($n_{it} \text{ total} = 26 \cdot 10^6$), pour $D_{bulk}=10^{-4}$, $D_{s_{\alpha\beta}}=0.1$ et $D_{s_{\alpha'\alpha}} = D_{s_{\alpha'\beta}}=3$ avec $n_x = 100$ et $\Delta=0.85$

Les courbes d'évolution de la position du précipité, au cours du temps, révèlent que celui-ci n'a pratiquement pas avancé durant tout ce run prolongé correspondant à un nombre d'itérations $n_{it}=22.10^6$ (fig. II. C. 14).

Nous pouvons donc conclure que nous n'avons pas pu aboutir à une croissance stationnaire avec l'ensemble de paramètres correspondant à $p = 4$ et que le rapport des diffusivités adoptés dans le modèle de Brener et Temkin pour la précipitation discontinue [15], ne convient pas à notre modèle. En effet, le modèle de Brener est un modèle « sharp interface » dans lequel toutes les diffusivités volumiques tendent vers zéro avec des diffusivités surfaciques telles que, $D_S^{\alpha/\beta} = D_S^{\alpha/\alpha} = 12 D_S^{\alpha/\beta}$. Ce rapport de 12 entre les diffusivités du front de croissance et la diffusivité interlamellaire s'avère très insuffisant pour faire aboutir notre modèle à des régimes stationnaires

II. C. 4. Caractéristiques de la croissance relative à $p = 6$.

II. C. 4. a. Caractéristiques microstructurales.

Sur la base des résultats obtenus précédemment pour $p=3$ et $p=4$ et d'un calcul théorique développé à partir des équations de Brener, nous nous sommes proposés, dans le but de mieux cerner les ambiguïtés qui se sont présentées par rapport au modèle de Brener, de procéder à un changement de toutes les diffusivités impliquées dans notre modèle.

Ainsi, la diffusivité volumique a été fixée à $D_{bulk} = 10^{-6}$, pour mieux approcher le cadre du modèle de Brener et le rapport entre les diffusivités surfacique a été multiplié par un facteur 100 tel que $D_S^{\alpha/\beta} = D_S^{\alpha/\alpha} = 1 = 10^3 D_S^{\alpha/\beta}$.

En conséquences, deux conditions principales ont été relevées pour l'aboutissement de nos simulations à une croissance stationnaire du précipité β .

- 1) La condition initiale (mentionnée dans la section procédures numériques § II. B. 6).
- 2) Le rapport des diffusivités surfaciques relatives : les diffusivités des interfaces α'/β et α'/α devaient être supérieures, d'un facteur de 10^3 , à celle de l'interface α/β .

Il est à noter, par ailleurs, que les deux conditions mentionnées ci-dessus, sont nécessaires mais pas suffisantes. En effet, étant donnée la lenteur encore plus prononcée de la cinétique de la réaction pour une diffusivité volumique aussi négligeable, l'aboutissement de nos simulations était encore moins évident que pour $p= 3$ et $p=4$, quand bien même nous avons remédié au problème du rapport des diffusivités surfaciques. Ainsi, le régime stationnaire ne pouvait être observé que pour un nombre d'itérations 30 fois plus important et équivalent à un temps de calcul 60 fois plus long sachant que le pas de temps avait été multiplié par 2 ($\Delta t = 0.02\tau$).

La figure II. C. 15, illustre les morphologies du précipité β , obtenues pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-6}$ et $D_S^{\alpha/\beta} = D_S^{\alpha/\alpha} = 1 = 10^3 D_S^{\alpha/\beta}$ avec une sursaturation $\Delta = 0.8$ et un espacement correspondant à $n_x = 100$, à différents pas de simulations. La condition initiale correspond à une lamelle β préalablement construite sur la base de la loi de conservation se traduisant par : $\omega = \Delta \cdot n_x \cdot w$.

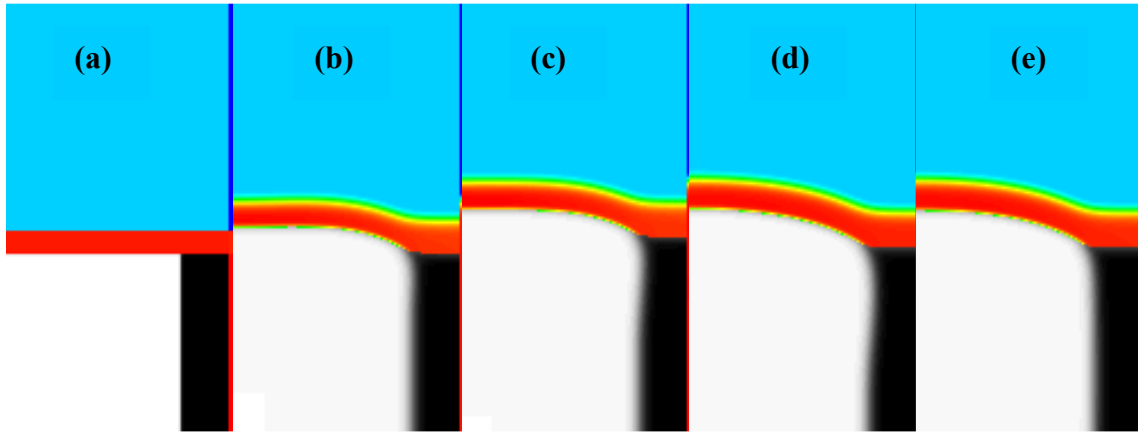


Figure II. C. 15 : Snapshots de la morphologie du précipité β , obtenus, au premier run, pour $D_{\text{bulk}} = 10^{-6}$ et $D_S^{\alpha/\beta} = D_S^{\alpha/\alpha} = 1 = 10^3 D_S^{\alpha/\beta}$ avec $\Delta = 0.8$ et $n_x = 100$. (a) $n_{\text{it}} = 1$; (b) $n_{\text{it}} = 2$; (c) $n_{\text{it}} = 5$; (d) $n_{\text{it}} = 10$ et (e) $n_{\text{it}} = 100$

La figure révèle qu'il ne s'agit plus d'un aplatissement de la pointe du précipité, puisque ce dernier était initialement parfaitement plat, mais d'une forme d'équilibre vers laquelle tout précipité correspondant à un espacement donné, doit tendre au cours de sa croissance. Un critère de sélection de la morphologie semble s'établir. Le cas (b) de la figure révèle d'une part, un sommet de pointe aplati et semblable à celui qui précède l'instabilité du tip splitting et d'autre part la formation d'une petite protubérance à la trijonction.

Cette dernière semble être à l'origine des gradients de courbure observés au niveau de l'interface α/β . Les cas (c) et (d) nous révèlent que la disparition de l'aplatissement du sommet de la pointe s'accompagne d'une distribution ou d'une répartition des gradients de courbure, notamment sur l'interface α/β . Ces gradients semblent se dissiper, par la suite, une fois que la pointe a retrouvé sa forme d'équilibre (forme stationnaire). Quant au joint de grain, il ne semble manifester aucune courbure au cours de toute la simulation.

Par ailleurs, la phase mère est caractérisée par un champ de diffusion se distinguant de tous les champs précédemment observés. En effet, celui-ci est parfaitement exempt de lignes de concentrations qui n'avaient encore disparues pour $p = 4$ (fig. II. C. 11). Cette disparition des

lignes de concentrations, ne reflète pas nécessairement la diffusivité volumique très négligeable, mais peut très bien être attribuée, aussi, au nouveau rapport de diffusivités surfaciques adopté.

Cette variation de la morphologie du précipité et du champ de diffusion s'est accompagnée d'un changement dans la cinétique de croissance révélé dans les courbes de variation de la vitesse de croissance stationnaire en fonction de l'espacement interlamellaire d'une part et de la sursaturation d'autre part.

II. C. 4. b. Influence de l'espacement lamellaire sur la cinétique de croissance.

La figure II. C. 16, illustre la variation de la vitesse de croissance stationnaire en fonction de l'espacement lamellaire, pour une sursaturation fixe $\Delta = 0.8$ avec $n_x = 100$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-6}$ et $D_S^{\alpha'/\beta} = D_S^{\alpha'/\alpha} = 1 = 10^3 D_S^{\alpha/\beta}$.

De même que pour une croissance limitée par la diffusion en volume, la variation de la vitesse de croissance stationnaire en fonction de l'espacement interlamellaire $V(\Lambda)$ présente des caractéristiques particulières :

- 1) Un espacement pour lequel la vitesse de croissance stationnaire est maximale
- 2) Une limite inférieure Λ_{min} en dessous de laquelle le système ne présente pas de solutions stationnaires
- 3) Une limite supérieure Λ_{max} , au-delà de laquelle le système présente une instabilité oscillatoire.

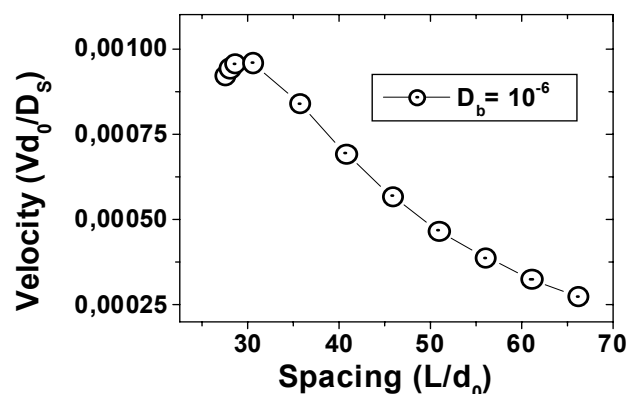


Figure II. C. 16: Courbe de variation de la vitesse adimensionnée en fonction de l'espacement interlamellaire adimensionné pour une sursaturation fixée $\Delta = 0.8$ avec $n_x = 100$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-6}$ et $D_S^{\alpha'/\beta} = D_S^{\alpha'/\alpha} = 1 = 10^3 D_S^{\alpha/\beta}$.

Cependant, bien que les caractéristiques cinétiques relatives à une croissance régie par la diffusion en volume soient semblables à celles qui régissent une croissance régie par la diffusion en surface, ces dernières se sont manifestées différemment :

- 1) la courbe de la vitesse présente une convexité au lieu d'une concavité,
- 2) la limite inférieure est plus petite que celle relevée dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion en volume ($\Lambda_{\min \text{ surf}} < \Lambda_{\min \text{ bulk}}$),
- 3) la limite supérieure, Λ_{\max} , n'est pas associée à une instabilité du tip splitting, mais à une instabilité oscillatoire. En outre, cette limite supérieure est plus grande que celle relevée dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion en volume ($\Lambda_{\max \text{ surf}} > \Lambda_{\max \text{ bulk}}$).

On en déduit qu'une croissance limitée par la diffusion en surface se caractérise par un domaine de stabilité plus large que celui d'une croissance régie par la diffusion en volume. Cette extension du domaine de stabilité peut également être attribuée au rapport de diffusivités surfaciques nouvellement adopté dans notre modèle. En effet, pour ce qui est de la limite inférieure de ce domaine de stabilité, nous avons mentionné dans la section des cas intermédiaires (§ II. B. 1), que l'intervention de la diffusivité surfacique (passage de $D_s = 0$ à $D_s = 1$), dans les cas relatifs à $D_{\text{bulk}} = 0.1$, entraînait systématiquement une interaction du précipité avec les murs de la boîte de simulation, en dessous d'une certaine valeur de l'espacement. Cette interaction menant à des valeurs de Λ_{\min} plus importantes a provoqué une réduction du domaine de stabilité.

II. C. 4. c. Influence de la sursaturation sur la cinétique de croissance

La figure II. C. 17, illustre la variation de la vitesse de croissance stationnaire en fonction de la sursaturation. La valeur de Δ la plus basse pour laquelle des solutions stationnaires ont pu être trouvées correspond à $\Delta = 0.64$. Il est à noter qu'une divergence est trouvée, dans la littérature, en comparant notre modèle à celui de Brenner et Temkin pour la précipitation discontinue [15]. Dans le modèle de Brenner, des solutions stationnaires ont pu être trouvées pour $\Delta = 0.1$.

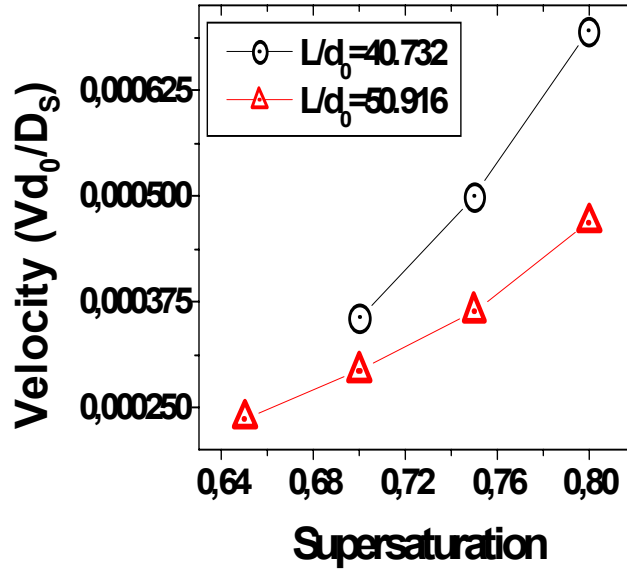


Figure II. C. 17. Courbes de vitesses de croissance stationnaire en fonction de la sursaturation obtenues pour deux tailles de cellules différentes $n_x=100$ et $n_x=80$ correspondant respectivement à deux espacements $(L/d_0) = 50.91$ et $(L/d_0) = 40.73$.
 $D_{\text{bulk}}=1$ and $D_S=0$.

II. C. 4. d. Importance de la diffusivité interlamellaire

L'investigation du rôle particulier de la diffusivité de l'interface α/β sur la cinétique de croissance du précipité, nous a permis l'obtention de la courbe illustrée dans la figure II. C. 18. La courbe a été obtenue pour une valeur de $p=6$, une sursaturation $\Delta=0.8$, un espacement lamellaire fixe et un rapport de diffusivités surfaciques variable et de l'ordre de 10^3 . La figure II. C. 18, révèle qu'un accroissement de la diffusivité interlamellaire retarde et freine la croissance du précipité, puisque il entraîne un « détournement » des atomes solutés qui, véhiculés par le joint de grain et arrivés à la trijonction vont se faufiler dans l'interface lamellaire au lieu d'aller alimenter le précipité. Pour ce qui est de la comparaison de nos résultats avec la littérature, nous avons relevé certains bons accords et quelques divergences, notamment dans les cas limités par la diffusion en surface. Nous avons aboutis, dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion en volume, à une certaine cohérence avec les travaux de Brener et al, [16, 17]

portant sur la croissance d'un doigt cristallin dans un canal. En effet, cette cohérence est relevée dans la mesure où la croissance du précipité devient analogue à celle d'un doigt sur les plans morphologique et cinétique, et dans la mesure où l'instabilité du tip splitting marquant particulièrement la croissance d'un cristal dans un canal, fait son apparition dans les mêmes conditions, que celles trouvées dans notre modèle, (valeurs critiques correspondant à une limite supérieure de l'espacement lamellaire ou de la sursaturation).

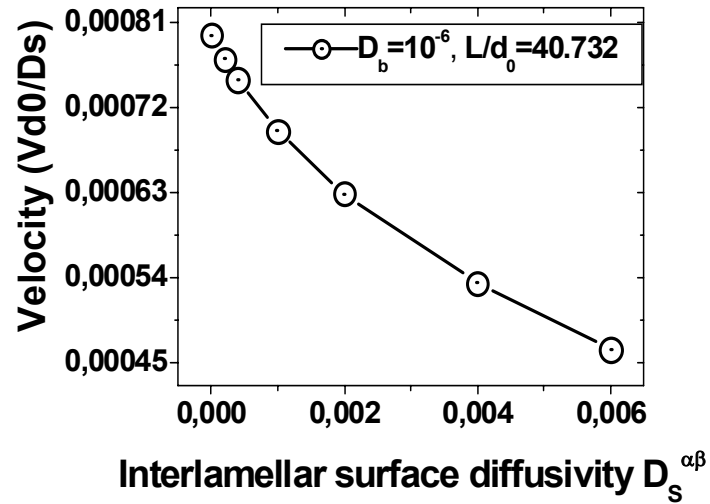


Figure II. C. 18 : Influence de la diffusivité interlamellaire sur la vitesse de croissance stationnaire

Conclusion

Un modèle multi champ de phase a été développé pour modéliser, la réaction de précipitation discontinue. Le modèle reproduit fidèlement la microstructure d'une cellule de précipitation. Ainsi, la morphologie du précipité β a pu être obtenue dans trois cas différents : Les cas de croissance limitée par une diffusion en volume ou en surface et les cas intermédiaires. Une morphologie optimale, du précipité, correspondant à une vitesse de croissance maximale a été relevée. En outre, le modèle nous a permis de remonter aux courbes caractéristiques de l'évolution de la vitesse de croissance stationnaire dans les trois cas de croissance considérés. Les variations de la vitesse de croissance stationnaire a été obtenue, d'une part, en fonction de l'espacement interlamellaire $V(\Lambda)$, pour une sursaturation fixée et, d'autre part, en fonction de la sursaturation $V(\Delta)$, pour un espacement fixé. Ces courbes sont marquées par des limites supérieures, Λ_{\max} et Δ_{\max} , au-delà desquelles la croissance est instable au « tip splitting » et par des limites inférieures Λ_{\min} et Δ_{\min} en dessous desquelles le système ne présente pas de solutions stationnaires.

La contribution de la diffusion surfacique, dans les cas intermédiaires, stabilise la pointe du précipité contre le tip splitting.

Il serait intéressant de simuler la formation d'une cellule entière de précipitation dans le but de comprendre les mécanismes qui la gèrent. Il serait très intéressant aussi d'étudier, jusqu'à quel point la diffusivité surfacique peut-elle stabiliser la pointe du précipité contre le tip splitting notamment dans les systèmes larges

III. C. Caractéristiques à l'échelle macroscopique

III. C. 1. Caractéristiques microstructurales

Une étude micrographique approfondie, nous a révélé d'une part, l'apparition des cellules eutectiques croissant dans la direction du flux de chaleur (fig. III. C. 1) et d'autre part l'apparition d'une phase ternaire « γ » (dont l'identité pourrait être révélée par A.T.D.), croissant transversalement par rapport aux deux phases « α » et « β » et dont la fraction volumique augmente avec la concentration en Germanium (fig. III. C. 1.b). L'apparition de cette phase s'accompagne systématiquement d'une augmentation de la dureté de notre alliage. La microstructure de nos alliages se caractérise également par l'apparition de nombreuses dendrites, notamment au voisinage des paroi du creuset, dont la distribution s'étale jusqu'au centre du creuset au fur et à mesure que la concentration en Ge augmente (fig. III. C. 1. c). Il est à noter que les dendrites étant considérées comme des inhomogénéités, contribuent de manière significative à la détérioration des propriétés mécaniques des alliages [1].

III. C. 2. Caractéristiques mécaniques

La figure III. C. 2, illustre la variation de la dureté de nos alliages en fonction de la concentration en poids de Germanium. Nous pouvons observer que les alliages ayant subi une forte vitesse de refroidissement (carrés) présentent une dureté améliorée par rapport à ceux ayant subi une faible vitesse de refroidissement (cercles).

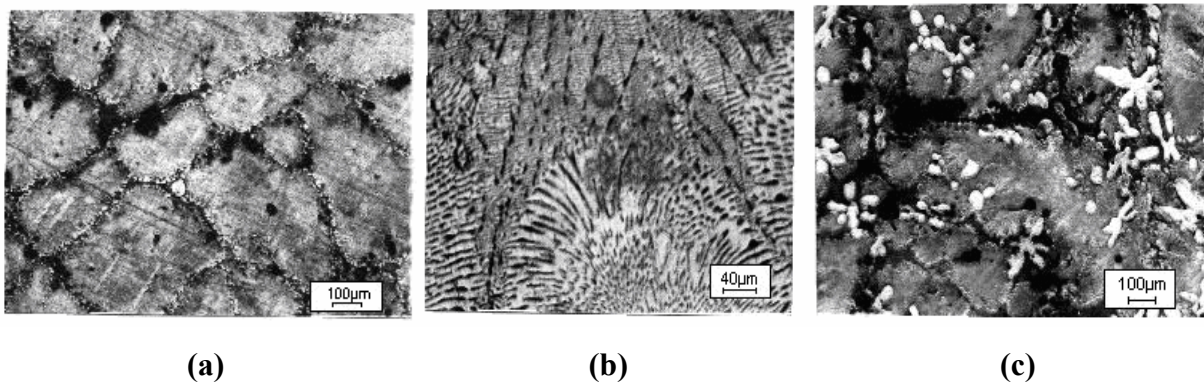


Figure III. C. 1. (a) Cellules eutectiques. Alliage Cd-Zn-0.04Ge. Coupe longitudinale. (b) Cellules eutectiques noyées dans une matrice eutectique contenant des précipités ternaires. Alliage Cd-Zn-0.56 Ge. Coupe Longitudinale. Refroidissement lent. (c) Dendrites et cellules eutectiques. Alliage Cd-Zn-1.9% Ge, trempé à l'air. Coupe longitudinale.

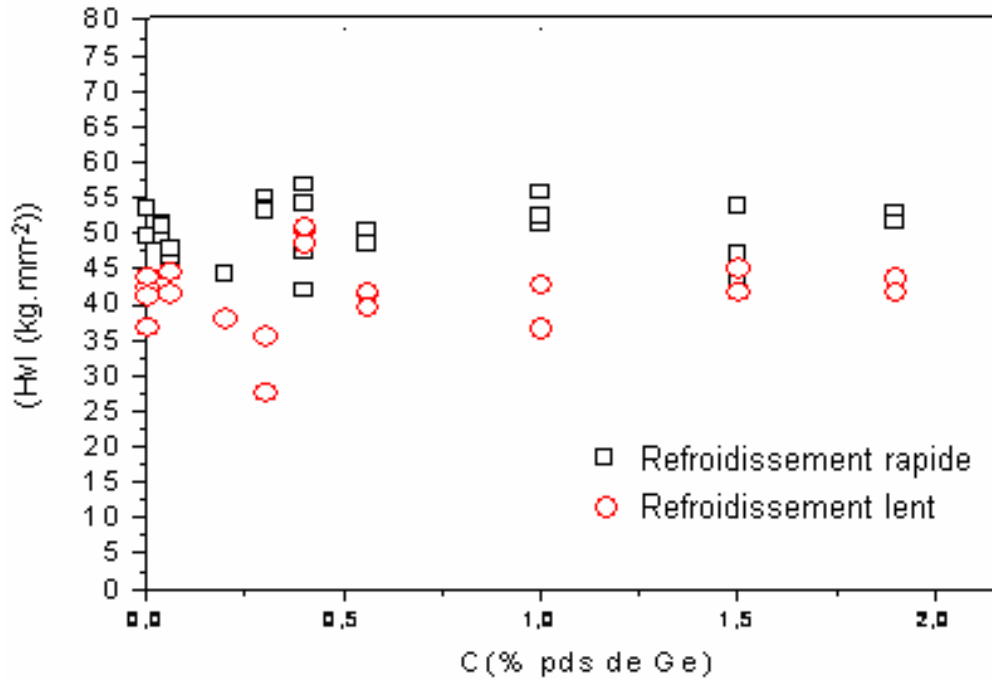


Figure. III. C. 3. Variation de la microdureté en fonction de la concentration en poids de Ge

Cette amélioration est attribuée à l'augmentation du nombre d'interfaces résultant d'une solidification relativement rapide; chaque interface étant une entrave aux mouvements des dislocations. Il est à noter que l'allure des deux courbes de dureté est la même; nous avons d'abord une diminution de la dureté Hv pour les faibles concentrations en Ge. Cette diminution peut être attribuée à la disparition des joints de grains, sachant que ces derniers apportent, le plus souvent, un renfort au matériau puisqu'ils constituent une entrave au mouvement des dislocations sous contrainte. En effet, la morphologie de nos alliages est passée de granulaire lamellaire à cellulaire lamellaire. L'augmentation de la dureté pour des concentration en $(0,2 < \text{Ge} < 1) \%$ est attribuée à l'augmentation de la fraction volumique du bain eutectique contenant les précipités ternaires « γ » (fig. III. C. 1.b), dont l'apparition a apporté un renfort supplémentaire à la microstructure lamellaire binaire. Nous avons en effet noté une augmentation remarquable de Hv au niveau des plages contenant ces précipités. Mis à part, le durcissement structural résultant de la création d'interfaces, cette augmentation de la dureté pourrait être attribuée à un durcissement en solution solide résultant de la distribution des atomes de Ge, au sein de la microstructure, qui est un matériau particulièrement dur.

Par ailleurs, la diminution de Hv accompagnant l'apparition de la microstructure cellulaire pourrait être attribuée à la courbure des lamelles elles-mêmes, puisqu'elles croissent perpendiculairement à l'interface solide-liquide [65,66] qui a perdu sa planéité et qui est devenue cellulaire. La courbure des lamelles peut probablement être accompagnée d'une certaine perte de cohérence du réseau. Ainsi, l'énergie interfaciale de la forme courbée des lamelles devient comparable à celle d'autres arrangements géométriques, tels que les fibres [66]. Nos résultats sont en bon accord avec cette dernière supposition, sachant que nous avons noté pour tous les alliages élaborés, que les caractéristiques mécaniques de la microstructure lamellaire, étaient supérieures à celles de la microstructure fibreuse. Le tableau 1, résume les propriétés mécaniques de deux microstructures lamellaire et fibreuse pour les deux vitesses de solidification. Les symboles (R) et (L), sont relatifs à la vitesse de refroidissement et signifient rapide ou lent

Tableau 1. Variation de la microdureté en fonction de la concentration en Ge et de la nature de la microstructure.

X(% pds de Ge)	Hv (Kg.mm ⁻²) Structure fibreuse	Hv (Kg.mm ⁻²) Structure lamellaire
0.04 (R)	38.85	49.6
0.04 (L)	-	-
0.06 (R)	44.97	47.88
0.06 (L)	39.25	44.66
0.2 (R)	44.12	51.10
0.2 (L)	38.47	38.10
0.56 (R)	-	48.63
0.56 (L)	35	44.16
1.9 (R)	-	51.49
1.9 (L)		

Conclusion

L'addition du Ge à l'alliage eutectique Cd-Zn a entraîné une modification évidente de sa microstructure s'accompagnant d'une variation des propriétés mécaniques. Ces dernières ont été affectées par la disparition des joints de grains et par l'apparition du nouveau précipité ternaire dont l'identité reste à révéler. Il serait très intéressant, de confirmer d'une part, l'apparition de la phase eutectique ternaire par une Analyse Thermique Différentielle et d'autre part le durcissement en solution solide par l'EDAX. Nous envisageons d'établir, après les analyses requises, des corrélations entre la fragilisation résultant de la disparition des joints de grain et le renforcement résultant de la distribution des atomes de Ge dans la matrice.

Conclusion Générale

Nous avons approché la formation de microstructures ainsi que les propriétés macroscopiques qui leur sont associées, dans des systèmes binaires CdZn, à différentes échelles, allant du noyau formé de quelques atomes, à l'échelle de la pièce industrielle. Cette approche, nous a incité à élaborer une fonction énergie potentielle FEP qui a permis de modéliser l'interaction entre les atomes de Zn et de Cd pour la première fois dans la littérature. Nous avons établi des corrélations entre les énergies de liaisons atomiques, dans des clusters alliés à différentes concentrations et leur point de fusion dans leur système volumique macroscopique correspondant.

Nous avons, par ailleurs, approché la réaction de précipitation discontinue par la méthode du champ de phase, par l'élaboration d'un modèle qui nous a permis d'élucider plusieurs points qui sont restés obscurs dans la littérature.

Nous avons finalement mis en évidence le rôle d'éléments d'addition ternaire sur les propriétés microstructurales et mécaniques des alliages. L'adjonction de ces éléments peut entraîner une déstabilisation de l'interface solide/liquide, même quand ils sont incorporés sous forme de traces.

Sachant que la grande majorité des matériaux allant à l'industrie sont utilisés sous forme alliée, il est très important de déterminer et de prédire le comportement des éléments alliés à l'échelle atomique.

Nous concluons, sur la base de tout ce qui précède, que les propriétés macroscopiques telles que la ductilité, le point de fusion... etc., ainsi que les propriétés microscopiques des matériaux, sont déterminées, à priori, par les interactions atomiques, notamment les liaisons atomiques.

Nous envisageons, d'une part d'approfondir nos investigations quant aux mécanismes qui gèrent le déroulement d'une réaction aussi complexe que la précipitation discontinue et d'autre part de l'approcher à une échelle atomistique par des simulations de dynamique moléculaire.

Références :

- [1] L. Amirouche, M. Kersani, and N. Beldjoudi, *Phys. Chem. News* **9**, 31(2003).
- [2] Ş. Erkoç, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 605(2003).
- [3] L. Amirouche and Ş. Erkoç, *Int. J. Mod. Phys. C* **14**, Issue 9, (2003).
- [4] L. Amirouche, and Ş. Erkoç, *Phys. Rev. A* **68**, 043203 (2003).
- [5] L. Amirouche and Ş. Erkoç, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**(1), No. 2, 292-297(2004).
- [6] L. Amirouche and Ş. Erkoç, *J. Cryst. Growth* **275**, 361-367 (2005).
- [7] M. G. Papadopoulos, H. Reis, A. Avramopoulos, Ş. Erkoç and L. Amirouche, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 18822 (2005).
- [8] M. G. Papadopoulos, H. Reis, A. Avramopoulos, Ş. Erkoç and L. Amirouche, *Molecular Physics*, Vol. 104, Nos13-14, 2027-2036, July (2006)
- [9] L. Amirouche and Mathis Plapp, *Proceeding of the 5th International Workshop on Modelling in Crystal Growth*, Bamberg, Germany, September (2006)
- [10] L. Amirouche and Mathis Plapp, *Proceeding of the 15th International Conference on Crystal Growth*, ICCG- 15, Salt Lake city, USA, (2007)
- [11] Jeffrey J. Derby et al, "Large-Scale Numerical Modelling of Melt and Solutions in Crystal Growth", in *Perspectives On Inorganic, Organic and Biological crystal growth: From Fundamentals to Applications*, edited by M. Skowronski, J. J. DeYoreo and C.A. Wang, American Institute of Physics, 69 (2007).
- [12] Douglass E. Post and Lawrence G. Votta, "Computational Science Demands a New Paradigm", *Physics Today* **58**, 35-41 (2005).
- [13] Karlin, Samuel, 11th R A Fisher Memorial Lecture, Royal Society 20, April 1983.
- [14] R. Folch and M. Plapp, *Phys. Rev. E* **72**, 011602 (2005)
- [15] E. A. Brener and D. E. Temkin, *Acta mater.* **47**, 3759 (1999)
- [16] E. A. Brener et al, *Phys. Rev. E*, Vol. 47, N°2, pp1151-1155 (1993)
- [17] E. A. Brener, M. B. Geilikman and D. E. Temkin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **94**, 241(1988), [*Sov. Phys. JETP* **67**, 1002 (1988)]
- [18] P. Papon, J. Leblond et P. H. E. Meijer, *Physique des transitions de phases*, Dunod (1999)
- [19] J. Villain et A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Eyrolles, (1995)
- [20] P. Rudolph, "Fundamentals of Defects in Crystals", in *Perspectives On Inorganic, Organic and Biological crystal growth: From Fundamentals to Applications*, edited by M. Skowronski, J. J. DeYoreo and C.A. Wang, American Institute of Physics, 69 (2007)

- [21] S. Erkoç, Physics of clusters, ARI 51, pp11-14, Springer-Verlag, (1998).
- [22] R. L. Johnston, Atomic and Molecular Clusters, Taylor & Francis, (2002)
- [23] A. Proykova and R.S. Berry, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39**, R 167 (2006)
- [24] P.Gunes, S. Simsek & S. Erkoç, Int. J. Mod. Phys. C, **11**, No.3, 451-467 (2000)
- [25] W. D. Knight et al, Phys. Rev. Lett., **52**, 2141 (1984)
- [26] H. W. Kroto, Nature, **318**, 162, (1985)
- [27] Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert et Y.Quere, Eléments de métallurgie physique, INSTM, edit. Masson (1987)
- [28] P. Zeiba and W. Gust, Acta Mater., **47**, No.9, 2641-2650 (1999)
- [29] I. Manna, S. K. Pabi and W. Gust, Int. Mat. Rev, **46**, No. 2, 53-90 (2001)
- [30] D. Cheetham and F. R. Sale, Acta metal, Vol. 22, 333-337 (1974)
- [31] D. Turnbull, Acta. Met., **3**, 55-63 (1955).
- [32] J. W. Cahn, Acta. Met., **7**, 18-28 (1959)
- [33] J. M. Shapiro and J. S. Kirkaldy, Acta. Met., **16**, 579-586 (1966).
- [34] S. Erkoç, Annu. Rev. Comp. Phys. IX, 1-103, Dietrich Stauffer (2001)
- [35] E. Pearson, T. Takai, T. Halicioglu, and W.A. Tiller, J. Cryst. Growth **70**, 33(1984).
- [36] D.K. Choi, T. Takai, Ş. Erkoç, T. Halicioglu, and W.A. Tiller, J. Cryst. Growth **85**, 9(1987).
- [37] D.K. Choi, M.S. Koch, T. Takai, T. Halicioglu, and W.A. Tiller, J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 1140(1988).
- [38] Ş. Erkoç, T. Halicioglu, and W.A. Tiller, Phys. Stat. Sol. (b) **155**, K105(1989).
- [39] T. Takai, Ph.D. Thesis, Stanford University, 1984.
- [40] C. Lee, Phys. Stat. Sol. (b) **139**, K93(1987).
- [41] H. Oymak and Ş. Erkoç, Phys. Rev. A **66**, 033202 (2002).
- [42] Ş. Erkoç and H. Oymak, J. Phys. Chem. B (in press).
- [43] W. J. Boettinger et al, Annu. Rev. Mater. Res.,**32**, 163-193 (2002)
- [44] C. W. Lan, Proceeding of the 15th International Conference on Crystal Growth, ICCG- 15, Salt Lake city, USA, (2007)
- [45] R. W. G. Wyckoff, *crystal structures*, 2nd Edition, Vol. 1, Interscience, New York, (1960)
- [46] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th Edition Wiley, New York, (1986).
- [47] A. Nordsieck, Math. Compute. **16**, 22 (1962).
- [48] C.W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*
- [49] D.J. Evans and G.P. Morriss, Comp. Phys. Rep. **1**, 297 (1984).

- [50] Ş. Erkoç, Phys. Stat. Sol. (b) **155**, 461(1989).
- [51] S. Katircioglu and Ş. Erkoç, J. Mol. Struc. (Theochem) **546**, 99(2001).
- [52] Ş. Erkoç, Phys. Stat. Sol. (b) **171**, 317(1992).
- [53] J. Zhao, Phys. Rev. A **64**, 43204 (2001).
- [54] T. Bastug, M. Hirata, S. Varga, B. Fricke, Ş. Erkoç, and T. Mukoyama, Adv. Quant Chem. **37**, 353(2001).
- [55] Ş. Erkoç, T. Bastug, M. Hirata, and S. Tachimori, Chem. Phys. Letters **314**, 203(1999).
- [56] T. Bastug, Ş. Erkoç, M. Hirata, and S. Tachimori, Phys. Rev. A **59**, 3690(1999).
- [57] Ş. Erkoç, T. Bastug, M. Hirata, and S. Tachimori, Jap. Phys. Sos. J. **68**, 440(1999).
- [58] H. L. Davis and J. R. Noonan, Surf. Sci. **126**, 245 (1983)
- [59] I. Stensgaard, R. Feidenhans'l and J. E. Sorensen, Surf. Sci. **128**, 281(1983)
- [60] D. L. Adams, H. B. Neilsen, J. N. Andersen, I. Stensgaard, R. Feidenhans'l and J. E. Sorensen, Phys. Rev. Lett. **49**, 669(1982)
- [61] A. Brown and M. F. Ashby, Acta. Metall., **28**, 1085 (1980).
- [62] W. R. Tyson and W. A. Miller, Surf. Sci., **62**, 267 (1977).
- [63] A. De Vita and M. G. Gillan, J. Phys. : Condens. Matter, **3**, 6225, (1991).
- [64] P. Pelcé, Dynamics of curved fronts, Academic Press, INC, (1989)
- [65] G.A.CHADWICK, Eutectic alloy solidification, J.inst. Met. 91, PP 99-181 (1963).
- [66] D.J.COOKSEY,D.MUNSON,M.P.WILKINSON et A.HELLAWELL , J.inst. Met. , PP745-769, (1964).