

# Simulation de la Formation des Microstructures dans les Superalliages à Base de Nickel de Type AM1 durant la Solidification et les Traitements Thermiques

THÈSE N° 5995 (2013)

PRÉSENTÉE LE 6 DÉCEMBRE 2013

À LA FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR  
LABORATOIRE DE SIMULATION DES MATÉRIAUX  
PROGRAMME DOCTORAL EN SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Luc ROUGIER

acceptée sur proposition du jury:

Prof. P. Murali, président du jury  
Dr A. Jacot, Dr C.-A. Gandin, directeurs de thèse  
Dr P. Caron, rapporteur  
Dr V. Jaquet, rapporteur  
Prof. A. Mortensen, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE  
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Suisse  
2013

## Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Simulation des Matériaux (LSMX) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), avec Snecma et Mines ParisTech dans le cadre d'une convention ANRT-Cifre.

Je tiens à remercier chaleureusement Alain Jacot et Charles-André Gandin pour la supervision de ce travail tout au long de ces quatre années. Leur connaissance remarquable des phénomènes impliqués dans les transformations de phases et des méthodes de simulations a permis de guider ce travail et de fournir une aide précieuse, tout en me laissant une grande liberté de décision.

Mes remerciements vont également à Michel Rappaz, directeur du LSMX, pour m'avoir accepté dans son laboratoire afin d'y effectuer une thèse dans d'excellentes conditions ainsi que pour les échanges très constructifs que nous avons eus au cours de ce projet. Je remercie toute l'équipe du LSMX pour les bons moments partagés ensemble ainsi que pour l'aide apportée, et plus particulièrement:

- Jean-Marie Drezet pour les nombreux échanges au sujet des méthodes de simulation et des phénomènes de précipitation;
- Jean-Luc Desbiolles pour les questions relatives à la programmation et la résolution des problèmes informatiques;
- Alexandre Masserey pour les dépannages informatiques;
- Paolo Di Napoli pour avoir partagé ses connaissances relatives aux phénomènes de précipitation dans les alliages multiconstitués, ainsi que pour son aide lors de la programmation des fonctions d'appel à Thermo-Calc. Sa contribution aux présentations et articles a également été très appréciée;
- Anne Roy, Marie-Christine Barthelemy et Martine Ziello pour l'aide à la résolution des problèmes administratifs.

J'adresse mes remerciements à Pierre Caron, Andreas Mortensen et Paul Murald d'avoir accepté de faire partie du jury et d'avoir pris le temps d'évaluer ce travail.

Je tiens à remercier Virginie Jaquet, Damien Ponsen et Pierre-Yvan Théry pour le suivi assuré par Snecma. Merci également à Serge Fargeas pour les discussions intéressantes et pour avoir fourni des données expérimentales d'une très grande valeur pour la comparaison avec les simulations.

Mes remerciements vont également à:

- Xipeng Tan, Dominique Mangelinck et Carine Perrin du laboratoire (IM2NP) de l'université d'Aix-Marseille pour les mesures effectuées avec la sonde atomique tomographique. Ces dernières ont été très utiles pour améliorer la compréhension du comportement du matériau et définir des perspectives d'amélioration des simulations de précipitation;
- Lionel Michelet et Ruining Wang pour leur contribution à ce travail par leurs projets de semestre;

Je tiens particulièrement à remercier ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de ces quatre années.



## Résumé

Les superalliages à base de nickel sont utilisés pour la fabrication d'aubes de turbines monocristallines, en raison de leurs propriétés mécaniques élevées à haute température. Ces dernières sont toutefois fortement dépendantes de la présence de précipités de phase  $\gamma'$  dans la matrice  $\gamma$ . Les inhomogénéités de répartition des précipités constituent un des défauts pouvant apparaître dans les aubes de turbines. Pour anticiper ces défauts et optimiser les conditions de mise en œuvre, il est possible de faire appel à des outils de simulation permettant de prédire la formation et l'évolution des précipités en fonction de la composition de l'alliage et du traitement thermique appliqué. Des modèles numériques peuvent également être employés pour analyser l'influence de la microségrégation, qui provient de la solidification et ne disparaît pas complètement lors du traitement thermique de mise en solution.

Une approche regroupant deux modèles, de microségrégation et de précipitation, a été utilisée pour la simulation de la formation de la microstructure dans les superalliages à base de nickel de type AM1 durant les principales étapes du procédé de mise en œuvre. Un modèle de microségrégation existant [1] a été modifié pour prendre en compte certaines spécificités des superalliages à base de nickel, notamment des matrices de coefficients de diffusion non-diagonales. Le modèle a été appliqué à plusieurs alliages afin de prédire l'évolution des profils de concentration ainsi que la formation/dissolution des phases interdendritiques au cours des étapes de solidification et de traitement thermique de mise en solution.

Un nouveau modèle numérique de précipitation a été développé en se basant sur des approches existantes [2], dans le but de simuler la formation et l'évolution des précipités dans la matrice sursaturée au cours des traitements thermiques de revenu. Ce modèle est basé sur un suivi de la distribution de tailles des précipités, qui est calculée à partir de lois de germination et croissance, tenant compte également des phénomènes de maturation via l'effet Gibbs-Thomson. L'évolution de quantités globales telles que le rayon moyen, la densité et la fraction de précipités est déduite de la distribution.

En raison de l'application de ces modèles à des alliages multiconstitués, un couplage avec le logiciel Thermo-Calc a été utilisé, permettant d'accéder aux compositions d'équilibre et à la force motrice de germination lors des calculs. Ce couplage permet également de recalculer d'une manière dynamique les coefficients de diffusion au cours des simulations, que ce soit pour la microségrégation ou la précipitation.

Les deux modèles ont été utilisés individuellement sur des alliages ternaires Ni-Al-Cr et sur les superalliages industriels CMSX-4 et AM1 afin de procéder à des étapes de validation basées sur la comparaison des résultats de simulations avec des données expérimentales issues de la littérature et de mesures par sonde atomique obtenues au cours du projet. Dans l'ensemble, les modèles de microségrégation et de précipitation permettent de reproduire les principales tendances observées expérimentalement. Il a par ailleurs été possible de mettre en évidence l'importance de la précision des bases de données thermodynamiques, plus particulièrement dans le cas du modèle de précipitation.

Un chaînage des deux modèles a été réalisé sur un alliage modèle Ni-Al-Cr et sur le superalliage AM1 afin d'évaluer la sensibilité des phénomènes de précipitation vis-à-vis de la microségrégation. Les résultats ont montré une grande sensibilité de la taille moyenne, de la densité volumique et de la fraction volumique des précipités vis-à-vis de la ségrégation résiduelle d'éléments de solutés durant les traitements thermiques industriels. Dans le cas de temps de maintiens plus élevés, cette sensibilité est moindre lorsque le régime de maturation des précipités est atteint.

L'approche utilisée a permis de simuler la formation des précipités dans des alliages à base de nickel, et, plus particulièrement dans le cas de l'AM1, de lier les phénomènes de précipitation avec l'étape de solidification et de traitement de dissolution/homogénéisation.



Mots-clés : Précipitation, solidification, microségrégation, superalliage à base de nickel, diffusion, modélisation, simulation, approche CALPHAD.

## Abstract

Nickel base superalloys are used for the manufacturing of monocrystalline turbine blades, due to their outstanding mechanical properties at high temperature. The mechanical properties strongly depend on the presence of  $\gamma'$  precipitates in the  $\gamma$  matrix. Improper size or spatial distribution of the precipitates is one of the possible defects that can appear during the processing of turbine blades. In order to anticipate such defects and optimize the processes, numerical simulation can be used to predict the formation and evolution of precipitates as a function of the alloy chemistry and heat treatment conditions. Numerical models can also be used to analyze the influence of microsegregation, which develops during solidification and does not entirely disappear during the solution heat treatment.

A modeling approach has been developed to simulate the formation of microstructure in AM1-type nickel based superalloys during the main processing steps. Two distinct numerical models were developed for the simulation of microsegregation, on one hand, and precipitation on the other hand. An existing microsegregation model [1] was modified to take into account important specificities of Ni-base superalloys, such as non-diagonal matrices of diffusion coefficients. The model was applied to several alloys to predict the evolution of the composition profiles, and the formation/dissolution of interdendritic phases during solidification and the solution heat treatment.

A new precipitation model was developed in order to predict the formation and evolution of  $\gamma'$  precipitates during heat treatment [2]. The model is based on the description of the precipitate size distribution, which is tracked based on nucleation and growth laws, taking into account coarsening through the Gibbs-Thomson effect. The time evolution of average quantities, such as the average radius, the number density of precipitates and volume fraction is deduced from the particle size distribution.

The model is coupled to the phase diagram software Thermo-Calc, which makes it possible to calculate equilibrium concentrations and nucleation driving force in multicomponent industrial alloys. The coupling to Thermo-Calc is also exploited to compute the effective diffusion coefficients from a mobility database.

The microsegregation and precipitation models were applied to ternary Ni-Al-Cr alloys and to the industrial CMSX-4 and AM1 superalloys. The results of the simulations were compared with experimental data collected from the literature and atom probe tomography measurements carried out during the project. The simulation results showed to be globally in good agreement with the experiments. The accuracy of the thermodynamic database turned out to be one of the most important factors for quantitative prediction, in particular for precipitation.

Chained simulations were performed on Ni-Al-Cr and AM1 alloys in order to assess the sensitivity of precipitation kinetics with respect to microsegregation. The calculations showed that the radius, volume fraction and number density of precipitates are substantially influenced by the residual segregation in industrial heat treatments. The effect of residual segregation on precipitation kinetics decreases however during coarsening at long ageing times.

In summary, the simulation approach developed in this project allows for the formation of microstructures in industrial Ni-based superalloys to be analyzed in detail. The application of chained microsegregation and precipitation calculations to AM1 superalloys permitted to analyze the influence of the solidification conditions on the microstructure after heat treatment.

Keywords: Precipitation, solidification, microsegregation, nickel based superalloy, diffusion, modelling, simulation, CALPHAD approach.



# Table des matières

Remerciements .....	1
Résumé .....	3
Abstract .....	5
Table des matières .....	7
Table des symboles .....	11
1. Introduction.....	17
1.1. Applications des superalliages .....	17
1.2. Développement des superalliages à base de nickel.....	17
1.3. Elaboration des aubes de turbines en superalliage à base de nickel.....	21
1.3.1. Solidification.....	21
1.3.2. Traitements thermiques à l'état solide .....	22
1.4. Contexte industriel et objectifs du projet .....	23
2. Bibliographie et théorie.....	25
2.1. Thermodynamique et diffusion.....	25
2.1.1. Thermodynamique .....	25
2.1.1.1. Energie libre .....	25
2.1.1.2. Effet Gibbs-Thomson .....	26
2.1.2. Diffusion .....	27
2.1.3. Bilans aux interfaces.....	29
2.2. Solidification.....	31
2.2.1. Solidification dans les superalliages .....	31
2.2.1.1. Généralités sur la formation de la microstructure durant la solidification.....	31
2.2.1.2. Formation de la structure dendritique de la phase primaire.....	33
2.2.2. Modèles de solidification et microségrégation .....	36
2.2.2.1. Modèles des leviers et de Scheil.....	36
2.2.2.2. Modèle de Brody-Flemings .....	37
2.2.2.3. Modèles d'enveloppes de grains dendritiques et application aux alliages multiconstitués.....	38
2.2.2.4. Suivi de front .....	39
2.2.2.5. Pseudo-suivi de front .....	41
2.2.2.6. Champ de phase.....	43
2.3. Précipitation .....	46
2.3.1. Théorie .....	46
2.3.1.1. Germination .....	47
2.3.1.2. Croissance et modèles analytiques .....	50
2.3.1.3. Maturation .....	54
2.3.2. Précipitation dans les superalliages .....	57

2.3.3. Modèles numériques .....	61
3. Description des modèles .....	65
3.1. Modèle de microségrégation .....	65
3.1.1. Description globale .....	65
3.1.2. Solidification de la phase primaire $\gamma$ .....	66
3.1.3. Formation/dissolution de la phase secondaire $\gamma'$ et homogénéisation .....	69
3.1.4. Calcul des valeurs moyennes .....	70
3.1.5. Couplage avec Thermo-Calc .....	71
3.1.6. Adaptation du pas de temps .....	71
3.1.7. Algorithme du modèle PFT .....	71
3.2. Modèle de précipitation .....	73
3.2.1. Description globale .....	73
3.2.2. Germination .....	73
3.2.3. Croissance/maturation .....	74
3.2.4. Calcul des distributions et des valeurs moyennes .....	76
3.2.4.1. Calcul des distributions .....	76
3.2.4.2. Calcul des compositions moyennes .....	80
3.2.5. Optimisations numériques .....	81
3.2.5.1. Linéarisation de la force motrice de germination .....	81
3.2.5.2. Linéarisation des diagrammes de phases .....	82
3.2.5.3. Calcul des sous pas de temps .....	86
3.2.5.4. Calcul du pas de temps global .....	87
3.2.5.5. Redistributions .....	89
3.2.6. Algorithme du modèle PSD .....	91
4. Résultats et discussion .....	93
4.1. Alliages modèles .....	93
4.1.1. Ni-17%atAl-2%atCr .....	93
4.1.1.1. Microségrégation .....	93
4.1.1.2. Précipitation .....	96
4.1.2. Ni-7.56%atAl-8.56%atCr .....	99
4.1.2.1. Analyse du cas multiclasse avec matrice de diffusion complète .....	99
4.1.2.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux .....	101
4.1.2.3. Influence de la matrice de diffusion sur la cinétique de croissance .....	104
4.1.3. Ni-5.24%atAl-14.24%atCr .....	108
4.2. Alliages industriels .....	110
4.2.1. Simulation de la microségrégation pour le superalliage CMSX4 .....	110
4.2.2. Simulations de microségrégation pour le superalliage AM1 .....	113
4.2.3. Simulation de la précipitation dans l'AM1 .....	120
4.2.3.1. Simplification de l'histoire thermique .....	120

4.2.3.2..Traitements de revenu R1 et R2 avec refroidissement final jusqu'à 700°C .....	123
4.2.3.3..Comparaison avec les mesures effectuées par Snecma .....	128
4.2.3.4.. Validité de la méthode de chaînage .....	131
4.2.3.5..Chaînage des modèles PFT et PSD .....	137
4.2.3.6..Comparaison avec les mesures de sonde atomique .....	144
5. Conclusions et perspectives .....	171
5.1. Conclusions.....	171
5.2. Perspectives.....	173
Références .....	175
Annexe 1: Validation numérique du modèle PSD .....	179
Correspondance avec la solution analytique .....	179
Sensibilité vis-à-vis des paramètres de germination .....	179
Correspondance entre les différentes versions du code.....	180
Annexe 2: Paramètres des simulations .....	181
PFT .....	181
PSD .....	182
Curriculum vitae.....	183



## Table des symboles

Symboles romains :

Symbole	Signification	Unités
$a$	Paramètre de maille	[m]
$a_{i,k}$	Pente du solvus par rapport à la composition atomique de l'élément $i$ , pour la classe $k$	[K]
$b_k$	Coefficient de sensibilité de la température du solvus par rapport à la courbure pour la classe $k$	[K.J <sup>-1</sup> .m <sup>3</sup> ]
$c_i$	Concentration de l'élément $i$	[m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$c_i^v$	Concentration de l'élément $i$ dans la phase $v$	[m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$c_i^{v*}$	Concentration de l'élément $i$ dans la phase $v$ , à l'interface	[m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$c_{p,v}$	Capacité calorifique par unité de volume	[J.K <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> ]
$D_i$	Coefficient de diffusion de l'élément $i$	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$D_i^v$	Coefficient de diffusion de l'élément $i$ dans la phase $v$	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$D_{ij}^v$	Coefficient de diffusion de l'élément $i$ par rapport au gradient de concentration de l'élément $j$ dans la phase $v$	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$D_{N,k}^{norm}$	Distribution normalisée par rapport au rayon moyen en nombre	[-]
$D_{V,k}^{norm}$	Distribution normalisée par rapport au rayon moyen en volume	[-]
$D_{F,k}^{norm}$	Distribution normalisée par rapport au rayon moyen calculé d'après la fraction et la densité totales de précipités	[-]
$f_{N,k}^{cum}$	Fréquence cumulée en nombre	[-]
$f_{V,k}^{cum}$	Fréquence cumulée en fraction volumique	[-]
$\vec{F}$	Vecteur des résidus	[-]
$Fo$	Nombre de Fourier	[-]
$g_{inter}$	Fraction représentée par la zone interdendritique	[-]
$g^v$	Fraction de phase $v$	[-]
$g_{inter}^v$	Fraction de phase $v$ dans la zone interdendritique	[-]
$g_k^v$	Fraction de phase $v$ dans la cellule ou classe $k$	[-]
$\tilde{g}_k^v$	Fraction normalisée de phase $v$ dans la classe $k$	[-]
$G_m$	Energie libre molaire	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$G_m^{ref}$	Enthalpie molaire de référence	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$G_m^{id}$	Entropie molaire de mélange	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$G_m^{ex}$	Enthalpie molaire d'excès	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$h$	Espacement entre les cellules de calcul	[m]
$h_k^v$	Epaisseur de phase $v$ incorporée dans la cellule de la classe $k$	[m]
$h_k$	Largeur de l'intervalle entre les classes $k$ et $k+1$	[m]
$\dot{H}$	Taux de variation de la chaleur	[J.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$I$	Taux de germination	[m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$I^{stat}$	Taux de germination stationnaire	[m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$j_i$	Flux de soluté de l'élément $i$ calculé par rapport aux compositions $X_i$	[m.s <sup>-1</sup> ]



$J_i$	Flux de soluté de l'élément i calculé par rapport aux concentrations $c_i$	[mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$k$	Coefficient de partage	[-]
$k_B$	Constante de Boltzmann	[J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$k_{i,k}$	Coefficient de partage de l'élément i pour la classe k	[-]
$k_{i,k}^{ref}$	Valeur de référence du coefficient de partage de l'élément i pour la classe k	[-]
${}^vL_{AB}$	Paramètre d'interaction d'ordre v entre les atomes A et B	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$L_f$	Chaleur latente de fusion par unité de volume	[J.m <sup>-3</sup> ]
$M_{ij}$	Matrice diagonale des mobilités	[J <sup>-1</sup> .mol.s <sup>-1</sup> .m <sup>2</sup> ]
$m^L$	Pente du liquidus	[K]
$N_0$	Densité de sites atomiques	[m <sup>-3</sup> ]
$N_S$	Densité de sites disponibles	[m <sup>-3</sup> ]
$n$	Densité de précipités	[m <sup>-3</sup> ]
$n_k$	Densité de précipités pour la classe k	[m <sup>-3</sup> ]
$n^{cum}$	Densité cumulée de précipités	[m <sup>-3</sup> ]
$n_k^{cum}$	Densité cumulée de précipités pour la classe k	[m <sup>-3</sup> ]
$n_{tot}$	Densité totale de précipités	[m <sup>-3</sup> ]
$n_{germ}$	Densité effective pour la création d'une classe	[m <sup>-3</sup> ]
$n_{max}$	Seuil maximal de densité pour la création d'une classe	[m <sup>-3</sup> ]
$n_{min}$	Seuil minimal de densité pour la création d'une classe	[m <sup>-3</sup> ]
$n_{stock}$	Densité de précipités actuellement accumulés, en attente de création d'une classe	[m <sup>-3</sup> ]
$N$	Nombre de cellules PFT	[-]
$N_{cl}$	Nombre de classes effectives	[-]
$\tilde{N}_{cl}$	Nombre minimale de classes effectives	[-]
$N_{sol}$	Nombre d'éléments de solutés	[-]
$\dot{Q}$	Terme de source de la concentration	[-]
$r$	Position radiale	[m]
$R$	Rayon	[m]
$R^*$	Rayon critique	[m]
$R_{germ}$	Rayon effectif de germination	[m]
$R_k$	Rayon des précipités de la classe k	[m]
$\bar{R}_N$	Rayon moyen en nombre	[m]
$\bar{R}_V$	Rayon moyen en volume	[m]
$\bar{R}_F$	Rayon moyen calculé d'après la fraction totale et la densité totale de précipités	[m]
$R_g$	Constante des gaz parfaits	[J.K <sup>-1</sup> ]
$S_k$	Surface d'échange entre la cellule k et sa voisine (PFT), surface des précipités de la classe k (PSD)	[m <sup>2</sup> ]
$t$	Temps	[s]
$t_h$	Durée de solidification	[s]
$T$	Température	[K]
$T_L$	Température du liquidus	[K]
$T^{ref}$	Valeur de référence de la température	[K]
$T_S$	Température du solidus	[K]
$T_{solvus}$	Température du solvus de $\gamma$	[K]
$T_{solvus,k}$	Température du solvus de $\gamma$ calculée pour la classe k	[K]

$T_{solvus,k}^{ref}$	Valeur de référence de la température du solvus $\gamma$ pour la classe k	[K]
$V_{inter}$	Volume de la zone interdendritique	[m <sup>3</sup> ]
$V_k$	Volume de la cellule k	[m <sup>3</sup> ]
$V_{k^*}$	Volume de la cellule mixte	[m <sup>3</sup> ]
$V_m^\beta$	Volume molaire de la phase $\beta$	[m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$V_{mixte}$	Volume du domaine mixte	[m <sup>3</sup> ]
$V_{tot}$	Volume total du domaine de simulation PFT	[m <sup>3</sup> ]
$V_{Vétendu}$	Volume du domaine de mélange étendu	[m <sup>3</sup> ]
$x$	Position	[m]
$\vec{x}$	Vecteur des inconnues	[-]
$X$	Composition (fraction atomique)	[-]
$X_0$	Composition nominale	[-]
$X_{0,i}$	Composition nominale en élément i	[-]
$\bar{X}_{i,k}^{cell}$	Composition moyenne de la cellule PSD d'indice k en élément i	[-]
$\bar{X}_{i,k}^{ref}$	Valeur de référence de la composition moyenne de la cellule PSD d'indice k en élément i, utilisée lors de la linéarisation	[-]
$X_\infty^v$	Composition de la phase v à une distance infinie de l'interface précipité/matrice	[-]
$X_i^v$	Composition atomique de l'élément i dans la phase v	[-]
$\bar{X}_i^v$	Composition atomique moyenne de l'élément i dans la phase v	[-]
$X_i^{v^*}$	Composition atomique de l'élément i dans la phase v, à l'interface	[-]
$X_{i,k}^{v^*,ref}$	Valeur de référence de la composition atomique de l'élément i dans la phase v pour la classe k, prise à l'interface	[-]
$X_{i,k}^{v^*,pert}$	Valeur perturbée de la composition atomique de l'élément i dans la phase v pour la classe k, prise à l'interface	[-]
$X_i^{v^*,R}$	Composition atomique de l'élément i dans la phase v, à l'interface, en prenant en compte un rayon de courbure R fini	[-]
$X_i^{v^*,eq}$	Composition atomique de l'élément i dans la phase v, à l'interface, à l'équilibre	[-]
$v$	Vitesse de croissance/dissolution	[m.s <sup>-1</sup> ]
$v_k$	Vitesse de croissance/dissolution de la classe k	[m.s <sup>-1</sup> ]
$Z$	Facteur de Zeldovich	[-]

Symboles grecs :

Symbole	Signification	Unités
$\alpha$	Paramètre de transition entre les deux bornes extrêmes de seuils de germination	[s]
$\alpha_{ij,k}$	Pente du coefficient de partage de l'élément i par rapport à la composition de la matrice en élément j, à l'interface et pour la classe k	[-]
$\alpha_{LSW}$	Constante de la loi de maturation LSW	[m]
$\beta_{i,k}$	Pente du coefficient de partage de l'élément i par rapport à l'énergie de courbure des précipités de la classe k	[m <sup>3</sup> .J <sup>-1</sup> ]
$\delta$	Longueur de la couche diffusion	[m]
$\delta_{i,k}$	Longueur de la couche diffusion de l'élément i, pour la classe k	[m]

$\Delta$	Différence de composition	[-]
$\Delta_0$	Différence de composition initiale	[-]
$\Delta G_V^\beta$	Force motrice de germination de la phase $\beta$ par unité de volume	[J.m <sup>-3</sup> ]
$\Delta G_V^{\beta,ref}$	Valeur de référence de la force motrice de germination de la phase $\beta$ par unité de volume	[J.m <sup>-3</sup> ]
$\Delta G_n^\beta$	Force motrice de germination de la phase $\beta$	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta G_{GT}^v$	Surplus d'énergie libre dû à la courbure dans la phase v	[J.m <sup>-3</sup> ]
$\Delta G_{GT,k}^v$	Surplus d'énergie libre dû à la courbure dans la phase v pour les précipités de la classe k	[J.m <sup>-3</sup> ]
$\Delta G_{GT,k}^{v,ref}$	Valeur de référence du surplus d'énergie libre dû à la courbure dans la phase v pour la classe k	[J.m <sup>-3</sup> ]
$\Delta P$	Différence de pression	[J.m <sup>-3</sup> ]
$\Delta R^*$	Variation du rayon critique	[m]
$\Delta t$	Pas de temps global	[s]
$\Delta t_k$	Sous pas de temps de la classe k	[s]
$\Delta t_k^R$	Sous pas de temps de la classe k calculé suivant le critère de variation de rayon	[s]
$\Delta t_k^{tronc}$	Sous pas de temps restant pour atteindre le pas de temps global	[s]
$\Delta t_k^X$	Sous pas de temps de la classe k calculé suivant le critère de variation des compositions moyennes de la cellule	[s]
$\epsilon_\phi$	Seuil de fraction relative de précipités en dissolution rapide	[-]
$\epsilon_{g^\gamma}$	Seuil de variations de la fraction de précipités	[-]
$\epsilon_{R^*}$	Seuil de variations du rayon critique	[-]
$\epsilon_{\bar{X}_i^\gamma}$	Seuil maximal de variations de la composition moyenne de la matrice	[-]
$\epsilon_T^{crit,nucl}$	Seuil de relinéarisation de la force motrice de germination suivant les variations de température	[-]
$\epsilon_X^{crit,nucl}$	Seuil de relinéarisation de la force motrice de germination suivant les variations relatives de composition moyenne de la matrice	[-]
$\epsilon_T^{lin,nucl}$	Amplitude relative de la perturbation appliquée à la température lors de la linéarisation de la force motrice de germination	[-]
$\epsilon_{X,i}^{lin,nucl}$	Amplitude relative de la perturbation appliquée à la composition moyenne d'élément i dans la matrice lors de la linéarisation de la force motrice de germination	[-]
$\epsilon_T^{crit,diag}$	Seuil de relinéarisation du diagramme de phases suivant les variations de température	[K]
$\epsilon_{X,i}^{crit,diag}$	Seuil de relinéarisation du diagramme de phases suivant les variations de composition de la matrice en élément i à l'interface	[-]
$\epsilon_R^{\Delta t_k}$	Seuil de variations relatives du rayon des précipités par rapport à l'épaisseur de matrice dans la cellule avant réduction du sous pas de temps	[-]
$\epsilon_T^{lin,diag}$	Amplitude relative de la perturbation appliquée à la température lors de la linéarisation des diagrammes de phases	[-]
$\epsilon_{X,i}^{lin,diag}$	Amplitude relative de la perturbation appliquée à la composition moyenne en élément i lors de la linéarisation des diagrammes de phases	[-]

$\varepsilon_{\Delta G_{GT}'}^{crit,diag}$	Seuil de relinéarisation du diagramme de phases suivant les variations relatives de l'énergie libre de courbure	[-]
$\varepsilon_X^{\Delta k}$	Seuil de variations relatives des compositions de la cellule tolérées avant réduction du sous pas de temps	[-]
$\eta$	Coefficient de linéarisation de la force motrice de germination vis-à-vis de la température	[J.m <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\theta_i$	Coefficient de linéarisation de la force motrice de germination vis-à-vis de la composition moyenne de la matrice en élément i	[J.m <sup>-3</sup> ]
$\kappa_k$	Courbure des précipités de la classe k	[m <sup>-1</sup> ]
$\lambda$	Rayon adimensionné par la longueur caractéristique de diffusion	[-]
$\lambda_1$	Espacement interdendritique primaire	[m]
$\lambda_2$	Espacement entre les bras secondaires de dendrites	[m]
$\lambda_{2,0}$	Espacement initial entre les bras secondaires de dendrites	[m]
$\lambda_d$	Taille du domaine de simulation	[m]
$\lambda_{eut}$	Paramètre de répartition de volume durant le traitement des phases secondaires par le modèle PFT	[-]
$\rho_{N,k}$	Rayon normalisé par le rayon moyen en nombre	[-]
$\rho_{V,k}$	Rayon normalisé par le rayon moyen en volume	[-]
$\rho_{F,k}$	Rayon normalisé par le rayon moyen calculé d'après la fraction et la densité totales de précipités	[-]
$\sigma^{\alpha/\beta}$	Energie d'interface entre les phases $\alpha$ et $\beta$	[J.m <sup>-2</sup> ]
$\tau$	Temps d'incubation	[s]
$\varphi$	Fraction relative de précipités en dissolution rapide par rapport à la fraction totale de précipités	[-]
$\varphi_{crit}$	Valeur limite de la fraction relative de précipités en dissolution rapide par rapport à la fraction totale de précipités	[-]
$\omega$	Facteur de réduction du pas de temps global	[-]
$\Omega$	Sursaturation	[-]
$\Omega_{i,k}$	Sursaturation de l'élément i pour la classe k	[-]



# 1. Introduction

## 1.1. Applications des superalliages

Les superalliages à base de nickel sont couramment employés dans l'industrie aéronautique, et plus spécifiquement dans la fabrication des aubes de turbines pour les réacteurs d'avions. Pour ce type de moteurs, les exigences sont très sévères, notamment en termes de propriétés mécaniques, de tenue à la température et de résistance à l'oxydation et à la corrosion. Le fonctionnement d'un turboréacteur est schématisé sur la Figure 1 [3], et est basé sur la poussée produite par la différence de vitesse des gaz entre l'admission et l'échappement. Dans un premier temps, l'air entre dans la zone d'admission (1). Il est ensuite acheminé vers le compresseur (2), puis dans la chambre de combustion (3) où il sera mélangé avec le kérosène. Le mélange est ensuite enflammé, ce qui entraîne une dilatation des gaz, ces derniers sortant à haute vitesse (4). Avant d'être expulsés par l'échappement (5), les gaz passent par la turbine, permettant ainsi de continuer à aspirer l'air pour permettre le fonctionnement du réacteur. Certains réacteurs offrent la possibilité d'effectuer une post-combustion (6), consistant en l'injection de carburant dans les gaz de sortie, entraînant un accroissement significatif de la poussée du réacteur, au prix d'une consommation accrue de carburant.

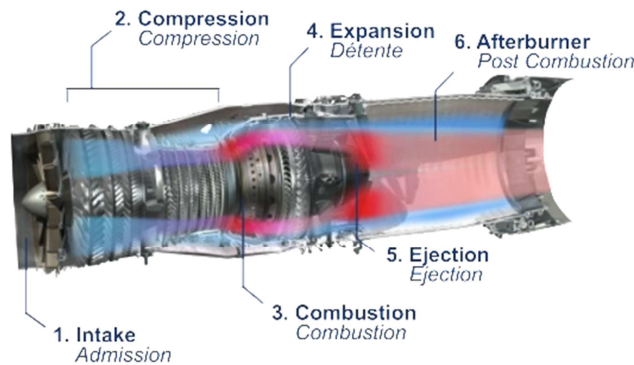


Figure 1 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un réacteur d'avion.

Avant l'introduction des alliages à base de nickel, les aciers étaient souvent utilisés pour les réacteurs d'avion. Néanmoins, les propriétés mécaniques de ces derniers chutent rapidement au-delà de 600°C. Il a donc été envisagé d'employer des alliages dont l'élément principal serait le nickel. Les raisons de ce choix sont basées sur l'estimation de la résistance au fluage d'après les cinétiques de diffusion, ainsi que les propriétés mécaniques telles que la limite d'élasticité et la ténacité. De plus, en raison des hautes températures atteintes et du carburant utilisé, il est nécessaire de tenir compte de la résistance à l'oxydation et à la corrosion. Le nickel, bien que présentant une densité élevée (voisine de 8900 kg.m<sup>-3</sup> à température ambiante), présente un bon compromis entre toutes ces propriétés. Au sein de ces réacteurs, les superalliages sont employés dans les parties exposées à de hautes températures, typiquement supérieures à 800°C. L'introduction d'alliages à base de nickel dans les moteurs d'avions a débuté durant les années 1940 [4]. Par la suite, l'évolution de ces alliages a permis d'atteindre de plus hautes températures de fonctionnement, nécessaires à l'amélioration du rendement du moteur.

## 1.2. Développement des superalliages à base de nickel

Le développement des superalliages à base de nickel s'est effectué à partir des années 1940, en plusieurs générations. Une caractéristique commune à toutes ces générations est la présence de la phase durcissante  $\gamma'$ . La résistance mécanique des superalliages à base de nickel est liée au mouvement des dislocations et repose donc en grande partie sur la présence des précipités de la phase  $\gamma'$ . La précipitation contrôlée de cette phase est rendue possible en ajoutant des éléments tels que

l'aluminium, et se traduit notamment par un accroissement de la résistance au fluage, comme illustré par la Figure 2 [5]. La dimension des précipités joue également un rôle important et doit être contrôlée pour optimiser les propriétés mécaniques [4]. Dans le cas des superalliages à base de nickel, la taille optimale des précipités est de l'ordre de plusieurs centaines de nm [6].

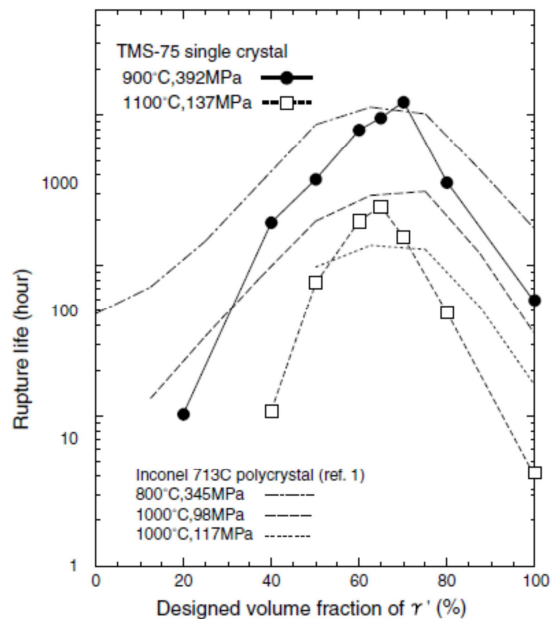


Figure 2 : Temps de rupture en fluage en fonction de la fraction volumique de  $\gamma'$ , sous différentes conditions de température et de contrainte pour les superalliages TMS-75 et Inconel 713C [5].

Les structures cristallines des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  sont CFC et  $L1_2$ , respectivement, et sont schématisées sur la Figure 3. La phase  $\gamma$  est désordonnée, tandis que la phase  $\gamma'$  est ordonnée et basée sur la stœchiométrie  $Ni_3Al$ . Dans le cas d'un alliage binaire Ni-Al, ceci signifie que les atomes d'Al occupent des sites déterminés.

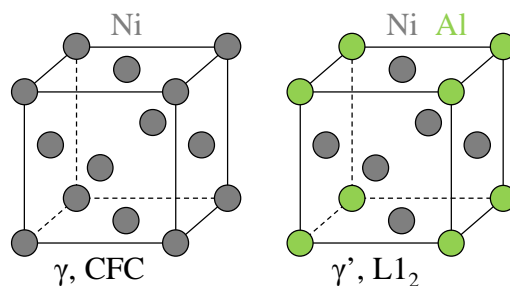


Figure 3 : Structures cristallines des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ .

Les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  ont des paramètres de mailles similaires, elles sont donc cohérentes. En raison de la structure ordonnée de  $\gamma'$ , le franchissement des précipités par les dislocations implique des mécanismes complexes et énergétiquement coûteux. Pour cette raison, le déplacement des dislocations s'effectue en grande partie dans la matrice  $\gamma$ . Malgré le durcissement apporté par les précipités  $\gamma'$ , il est donc intéressant de durcir la phase  $\gamma$  en elle-même, ce qui peut être effectué avec l'adjonction d'éléments supplémentaires [7, 8]. Ces éléments sont notamment le molybdène et le tungstène. D'autres éléments sont également ajoutés afin d'optimiser différentes propriétés, telles que la résistance à l'oxydation ou à la corrosion, dans le cas du chrome, l'augmentation de la température du solidus, pour le cobalt, ou pour contrebalancer des effets indésirables apportés par d'autres éléments de soluté. Enfin, la formation de  $\gamma'$  est principalement favorisée par l'ajout d'aluminium, de titane, et,

dans une moindre mesure, de tantale. Le Tableau 1 résume les principaux effets des différents éléments de soluté le plus fréquemment utilisés pour l'élaboration de superalliages à base de nickel monocristallins.

Tableau 1 : Effets des éléments d'alliage couramment employés dans les superalliages à base de nickel [7, 8].

Élément	Répartition préférentielle ( $\gamma/\gamma'$ )	Principaux rôles	Effets indésirables
Al	$\gamma'$	Formation de $\gamma'$ , accroissement de la résistance à l'oxydation, durcissement de $\gamma$ ,	Abaissement du point de fusion
Co	$\gamma$	Accroissement du solidus, modification de la solubilité des autres éléments, durcissement de $\gamma$	
Cr	$\gamma$	Durcissement de $\gamma$ , accroissement de la résistance à l'oxydation	Formation de phases fragiles
Mo	$\gamma$	Durcissement de $\gamma$	Formation de phases fragiles
Re	$\gamma$	Durcissement de $\gamma$ , retarde la maturation des précipités	Formation de phases fragiles
Ru	$\gamma$	Diminution de la sensibilité à la formation de phases fragiles dans les alliages contenant du Re	
Ta	$\gamma'$	Formation et durcissement de $\gamma'$	
Ti	$\gamma'$	Formation de $\gamma'$ , durcissement de $\gamma$	
W	-	Durcissement de $\gamma$ et de $\gamma'$	Formation de phases fragiles
Zr, Hf		Durcissement des joints de grains	

Les alliages de première génération présentent généralement des quantités importantes d'éléments favorisant la formation de  $\gamma'$ , notamment l'aluminium, le titane et le tantale. Les éléments intervenant dans la composition globale de ces alliages sont l'aluminium, le cobalt, le chrome, le molybdène, le tantale, le titane et le tungstène. Les alliages de cette génération sont, entre autres, le CMSX-2, le CMSX-6, le PWA-1480 et l'AM1. Les compositions publiées de ces alliages sont résumées dans le Tableau 2 [9].

Tableau 2 : Compositions [%pds] de superalliages de première génération.

Nom	Éléments d'alliage							
	Al	Co	Cr	Hf	Mo	Ta	Ti	W
CMSX-2	5.6	4.6	8.0	-	0.6	6.0	1.0	8.0
CMSX-6	4.8	5.0	9.8	0.1	3.0	2.0	4.7	-
PWA-1480	5.0	5.0	10.0	-	-	12.0	1.5	4.0
AM1	5.2	6.5	7.8	-	2.0	7.9	1.1	5.7



La composition de l'alliage faisant l'objet de cette thèse, l'AM1 élaboré par SAFRAN-Snecma, a pu être obtenue plus précisément auprès de Snecma et est résumée dans le Tableau 3:

Tableau 3 : Composition de l'AM1 utilisé par Snecma.

Elément	Al	Co	Cr	W
%pds	5.2±0.1	6.6±0.2	7.5±0.2	5.5±0.2
%at	11.61±0.22	6.75±0.2	8.69±0.23	1.8±0.07
Elément	Mo	Ta	Ti	
%pds	2.00±0.2	7.95±0.15	1.2±0.1	
%at	1.26±0.13	2.65±0.05	1.51±0.13	

La Figure 4 montre un exemple de microstructure  $\gamma/\gamma'$  d'un superalliage AM1 utilisé pour la fabrication d'aubes de turbines [6]. La phase  $\gamma'$  est présente en grande quantité sous forme de précipités de morphologie cuboïdale, contribuant à accroître les propriétés mécaniques de l'alliage, notamment à haute température. Pour cet alliage, la taille optimale des précipités est voisine de 0.4 à 0.5  $\mu\text{m}$ .

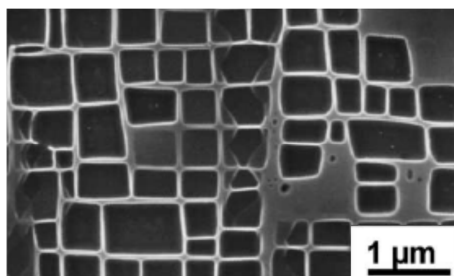


Figure 4 : Microstructure  $\gamma/\gamma'$  dans l'AM1 après l'ensemble des traitements thermiques [6].

Les alliages de deuxième génération sont généralement caractérisés par la présence de rhénium, permettant d'accroître la résistance au fluage et autorisant donc à travailler à plus haute température. Parmi les alliages de deuxième génération, il est possible de citer le CMSX-4, le PWA 1484 et le René N5, dont les compositions sont indiquées dans le Tableau 4 [9].

Tableau 4 : Compositions [%pds] de superalliages de deuxième génération.

Nom	Éléments d'alliage								
	Al	Co	Cr	Hf	Mo	Re	Ta	Ti	W
CMSX-4	5.6	9.0	6.5	0.1	0.6	3.0	6.5	1.0	6.0
PWA 1484	5.6	10.0	5.0	0.1	2.0	3.0	8.7	-	6.0
René N5	6.2	8.0	7.0	0.2	2.0	3.0	7.0	-	5.0

Les alliages de troisième génération comportent une quantité de rhénium plus élevée dans le cas des alliages de deuxième génération. Les alliages de cette génération sont, par exemple, le CMSX-10 et le TMS-75. Leurs compositions sont résumées dans le Tableau 5 [9].

Tableau 5 : Compositions [%pds] de superalliages de troisième génération.

Nom	Éléments d'alliage									
	Al	Co	Cr	Hf	Mo	Nb	Re	Ta	Ti	W
CMSX-10	5.7	3.0	2.0	0.03	0.4	0.1	6.0	8.0	0.2	5.0
TMS-75	6.0	12.0	3.0	0.1	2.0	-	5.0	6.0	-	6.0

Enfin, les alliages plus récents, de quatrième génération et ultérieurs [10, 11], incorporent du ruthénium afin de diminuer le risque de formation de phases fragiles, accru par le rhénium. Ils présentent de meilleures propriétés mécaniques à haute température, notamment en termes de résistance au fluage et à la fatigue. Des exemples de ces alliages sont le MC-NG et le TMS-196, dont les compositions sont indiquées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Compositions [%pds] de superalliages de de quatrième et cinquième générations.

Nom	Génération	Éléments d'alliage									
		Al	Co	Cr	Hf	Mo	Re	Ru	Ta	Ti	W
MC-NG	4 <sup>ème</sup>	6.0	<0.2	4.0	0.1	1.0	4.0	4.0	5.0	0.5	5.0
TMS-196	5 <sup>ème</sup>	5.6	5.6	4.6	0.1	2.4	6.4	5.0	5.6	-	5.0

La Figure 5 montre la température critique pour atteindre une durée de vie de 1000h en appliquant une contrainte de 137 MPa. Comme cela peut être constaté, l'évolution des superalliages a permis d'atteindre des limites de températures de plus en plus élevées au fur et à mesure des développements.

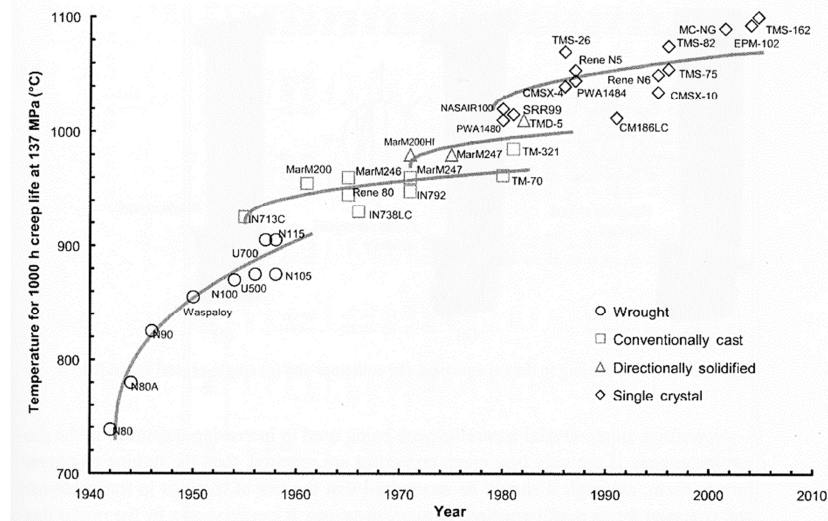


Figure 5: Représentation de la température maximale admissible en fluage à 137 MPa pour une durée de 1000 h pour différents superalliages à base de nickel [4].

### 1.3. Elaboration des aubes de turbines en superalliage à base de nickel

#### 1.3.1. Solidification

Les aubes de turbines sont réalisées en utilisant le procédé de solidification à la cire perdue. Cette méthode consiste à produire une réplique de la pièce en cire, puis à recouvrir cette dernière d'une couche de céramique, nommée carapace. La carapace constitue le moule destiné à recevoir l'alliage liquide lors de l'étape de solidification. Lorsque plusieurs pièces sont solidifiées en une seule opération, les moules sont regroupés sur une grappe.

La solidification est effectuée en utilisant le procédé Bridgman, permettant d'appliquer un gradient thermique durant la solidification, ce qui rend possible la solidification dirigée et la sélection d'orientations cristallographiques jusqu'à l'obtention de pièces monocristallines. La partie froide du four consiste en une plaque mobile, refroidie, dont la vitesse de déplacement est contrôlée, cf. Figure 6 [12, 13].

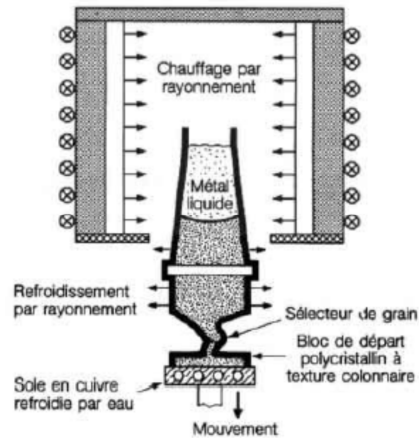


Figure 6 : Principe de fonctionnement de la solidification dirigée [12, 13].

Le métal liquide peut être mis en contact avec un solide qui sert alors de germe monocristallin, permettant d'initier une pièce monocristalline. L'orientation du grain peut aussi être sélectionnée à l'aide d'un sélecteur de grain. Ce dernier est basé sur la croissance compétitive de différents grains, et, dans l'idéal, ne laisse qu'un seul grain déboucher sur la grappe.

La microstructure à l'état brut de coulée consiste en des dendrites de phase  $\gamma$ , incorporant des précipités  $\gamma'$  formés au cours du refroidissement, et sont séparées par des zones interdendritiques constituées essentiellement d'eutectique  $\gamma/\gamma'$ . Ce dernier, présentant une morphologie irrégulière et une taille mal définie, ne permet pas d'atteindre les propriétés mécaniques attendues. Par conséquent, un traitement thermique est requis.

### 1.3.2. Traitements thermiques à l'état solide

À l'état brut de coulée, l'alliage obtenu comporte une fraction importante de  $\gamma'$  (63% dans le CMSX-6, selon Szczotok et al. [14]), et la ségrégation chimique entraîne une forte dispersion de tailles et de morphologies des précipités, suivant que ceux-ci se situent au cœur des dendrites ou dans les espaces interdendritiques. Ceci est observé sur plusieurs alliages, et n'est donc pas spécifique à l'AM1 [10]. Les propriétés des alliages bruts de coulée ne satisfont pas les exigences requises en termes de résistance au fluage, et il est donc nécessaire de procéder à des traitements thermiques afin de contrôler la précipitation [15]. Le premier traitement thermique consiste en une dissolution de l'eutectique et en une homogénéisation des gradients de concentrations. Ce traitement, nommé "mise en solution" ou "homogénéisation", est noté H. L'étape suivante consiste en un revenu, noté R1, permettant d'atteindre la taille de  $\gamma'$  souhaitée. Ce traitement est complété par un deuxième revenu effectué à plus basse température, noté R2, ayant pour but d'augmenter la fraction de précipités et de stabiliser les microstructures obtenues. Ce traitement permet également de dissoudre les plus petits précipités, formés durant les refroidissements précédents. Entre chacun de ces traitements, l'alliage est refroidi jusqu'à la température ambiante, au moyen d'une trempe à l'air, à un taux d'environ  $-5^\circ\text{C/s}$ . Les températures et durées de ces traitements sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des traitements thermiques standards effectués pour le superalliage AM1 par Snecma [15].

Désignation du traitement	Température de traitement	Temps de maintien
H	1300°C	3h
R1	1100°C	5h
R2	870°C	16h

#### ***1.4. Contexte industriel et objectifs du projet***

Malgré les progrès effectués dans le domaine de la fabrication d'aubes de turbines monocristallines en superalliages à base de nickel, des défauts liés à la solidification peuvent subsister après traitement thermique et entraîner un rejet des pièces produites. Cette thèse est effectuée dans le cadre des activités de recherche liées à la production par Snecma d'aubes monocristallines en superalliage AM1. Parmi les défauts pouvant être rencontrés, il est notamment possible de mentionner des problèmes liés à la microségrégation, menant à des fractions de  $\gamma'$  interdendritique résiduel élevées et à des inhomogénéités dans la répartition des précipités  $\gamma'$ . L'objectif principal de ce projet est de mettre en place un outil de simulation permettant de prédire la formation de la phase  $\gamma'$  en fonction des conditions de mise en œuvre, et de la répartition spatiale des éléments de soluté. L'avantage principal de la simulation est de permettre de réduire le temps requis pour tester l'effet de changements au niveau des conditions de mise en œuvre et de la composition de l'alliage sur l'évolution des microstructures durant les étapes du procédé d'élaboration.

Etant donné que les étapes de solidification, d'homogénéisation et de précipitation sont impliquées et sont caractérisées par des échelles de tailles différentes, deux modèles numériques ont été exploités : un modèle de simulation de la microségrégation durant la solidification et l'homogénéisation à l'échelle des bras de dendrites (l'ordre de grandeur de la dimension caractéristique est de 10 à 100  $\mu\text{m}$ ), permettant également de calculer l'évolution de la fraction des phases interdendritiques, ainsi qu'un modèle de précipitation décrivant la formation des précipités, la taille de ces derniers s'étendant de 1 nm à 1  $\mu\text{m}$ , pour un alliage ou une région de composition donnés.

Cet outil de simulation permettra d'optimiser les conditions de mise en œuvre, notamment pour réduire la fréquence d'apparition et l'amplitude des défauts mentionnés précédemment. Il peut également être envisagé de les employer dans le but de concevoir de nouveaux traitements thermiques.

Dans le cadre de cette thèse, les modèles seront employés, séparément ou successivement, dans le but d'améliorer la compréhension des mécanismes régissant la formation de la microstructure dans différents alliages à base de nickel. Par la suite, les modèles seront appliqués au superalliage AM1, afin de tester l'impact des conditions de mise en œuvre sur la formation de  $\gamma'$ .



## 2. Bibliographie et théorie

### 2.1. Thermodynamique et diffusion

#### 2.1.1. Thermodynamique

##### 2.1.1.1. Energie libre

Afin de prédire les compositions et les fractions d'équilibre des différentes phases d'un système, il est nécessaire de disposer du diagramme de phases de l'alliage considéré. Ce dernier peut être calculé en utilisant l'approche CALPHAD [16], reposant sur la description thermodynamique du système. Un des points principaux de cette approche est la description mathématique de l'énergie libre des phases individuelles. Les principaux modèles de description thermodynamique sont les modèles de solution idéale diluée, de solution idéale et de solution régulière. Dans le cas d'une solution idéale diluée, la phase  $\beta$  est supposée être constituée à 100% d'élément B, et les activités sont supposées égales aux concentrations. Pour l'hypothèse de solution idéale, les compositions de soluté dans  $\beta$  sont prises en compte. Enfin, le modèle de solution régulière tient compte des interactions entre atomes. La formulation générale de l'énergie libre molaire  $G_m$  est la suivante :

$$G_m = G_m^{ref} + G_m^{id} + G_m^{ex} \quad \text{Eq. 1}$$

où  $G_m^{ref}$ ,  $G_m^{id}$  et  $G_m^{ex}$  sont les contributions de l'enthalpie molaire de référence, de l'entropie molaire de mélange, pour une solution idéale, et de l'enthalpie molaire d'excès, respectivement. L'enthalpie molaire de référence est donnée par [17, 18]:

$$G_m^{ref} = \sum_i X_i G_i^0 \quad \text{Eq. 2}$$

où  $G_i^0$  est l'énergie libre de référence de l'élément  $i$  pur, pour la phase actuellement considérée. L'entropie molaire de mélange correspond à la contribution du mélange des atomes à l'énergie totale du système, en partant du principe que ces derniers se mélangent aléatoirement comme dans une solution idéale. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$G_m^{id} = R_g T \sum_i X_i \ln(X_i) \quad \text{Eq. 3}$$

Enfin, l'enthalpie molaire d'excès correspond aux interactions entre les atomes. Cette contribution a notamment été exprimée sous forme de polynômes par Hillert [19]. Dans le cas d'un alliage binaire A-B, cette contribution s'exprime sous la forme suivante :

$$G_m^{ex} = X_A X_B \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{AB} (X_A - X_B)^{\nu} \quad \text{Eq. 4}$$

où  ${}^{\nu}L_{AB}$  est un paramètre d'interaction d'ordre  $\nu$  entre les atomes. Dans le cas d'alliages comprenant trois éléments de soluté ou plus, il est possible de formuler l'enthalpie molaire d'excès d'une manière similaire, avec des paramètres représentant les interactions entre trois éléments [17].

Dans le cadre des transformations de phases, et plus particulièrement de la précipitation, cette approche peut être utilisée pour déterminer la force motrice de germination et la contribution de la courbure sur l'équilibre  $\alpha$ - $\beta$ . Pour la suite de cette description théorique, il est supposé que l'alliage considéré est binaire, et que la composition de soluté est plus élevée dans la phase  $\beta$  que dans la phase  $\alpha$ .

### 2.1.1.2. Effet Gibbs-Thomson

La phase  $\beta$  formée dans la phase  $\alpha$  se présente généralement sous forme de particules de taille finie. D'un point de vue thermodynamique, la taille des particules de phase  $\beta$ , et, plus précisément, la courbure de l'interface influence l'équilibre avec la phase  $\alpha$ . Ceci est dû à l'effet de l'énergie d'interface  $\sigma^{\alpha/\beta}$ . En présence de particules d'un rayon fini  $R$ , la courbure entraîne la présence d'une surpression  $\Delta P$  à l'intérieur des particules, pouvant être calculée à l'aide d'un bilan de forces et donnée par:

$$\Delta P = \frac{2\sigma^{\alpha/\beta}}{R} \quad \text{Eq. 5}$$

Cette surpression entraîne un surplus d'énergie libre se répercutant sur l'énergie libre molaire de la phase  $\beta$ , donné par  $\Delta G_{GT}^{\beta}$  :

$$\Delta G_{GT}^{\beta} = \Delta P V_m^{\beta} = \frac{2\sigma^{\alpha/\beta} V_m^{\beta}}{R} \quad \text{Eq. 6}$$

où  $V_m^{\beta}$  est le volume molaire de  $\beta$ .

Comme montré par la Figure 7 et la Figure 8, ce surplus modifie les compositions d'équilibre dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$ , et la courbure des précipités influencera donc l'ensemble du processus de précipitation, notamment par le biais des compositions à l'interface. Comme mentionné précédemment, l'énergie libre peut être décrite avec différents modèles desquels il est possible de déduire les variations des compositions d'interface liées à la courbure. Dans le cas d'une solution idéale diluée, le changement d'énergie libre de  $\beta$  en raison de la courbure est donné par:

$$\Delta G_{GT}^{\beta} = \frac{2\sigma^{\alpha/\beta} V_m^{\beta}}{R} = R_g T \ln \left( \frac{X^{\alpha^*,R}}{X^{\alpha^*,eq}} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

où  $X^{\alpha^*,eq}$  est la composition dans  $\alpha$  à l'interface dans le cas d'un rayon infini (cf Figure 7).

Il est donc possible, pour un alliage binaire et en faisant l'hypothèse d'une solution idéale diluée, d'exprimer directement la composition d'interface dans  $\alpha$  en fonction du rayon du précipité [20]:

$$X^{\alpha^*,R} = X^{\alpha^*,eq} \exp \left( \frac{\Delta G_{GT}^{\beta}}{R_g T} \right) \quad \text{Eq. 8}$$

Pour des cas d'une complexité supérieure, impliquant plus d'un élément de soluté ou une description thermodynamique moins simplifiée, l'emploi de méthodes numériques [16] est nécessaire pour obtenir la composition d'interface après application de l'effet de courbure. D'autre part, lorsque la courbure de l'interface est faible, l'équation 8 peut être exprimée sous une forme dite linéarisée, toujours dans le cadre de l'approximation thermodynamique de solution idéale diluée pour un alliage binaire:

$$X^{\alpha^*,R} \simeq X^{\alpha^*,eq} \left( 1 + \frac{\Delta G_{GT}^{\beta}}{R_g T} \right) \quad \text{Eq. 9}$$

L'effet Gibbs-Thomson décrit ici joue un rôle prépondérant dans les transformations de phases, et plus particulièrement la précipitation en raison des faibles tailles des précipités. Il est aussi responsable des phénomènes de maturation, qui se traduisent par un accroissement de la taille moyenne des précipités

par un processus de dissolution des individus de courbure plus élevée. Ces phénomènes seront abordés plus en détail dans les sections qui suivent.

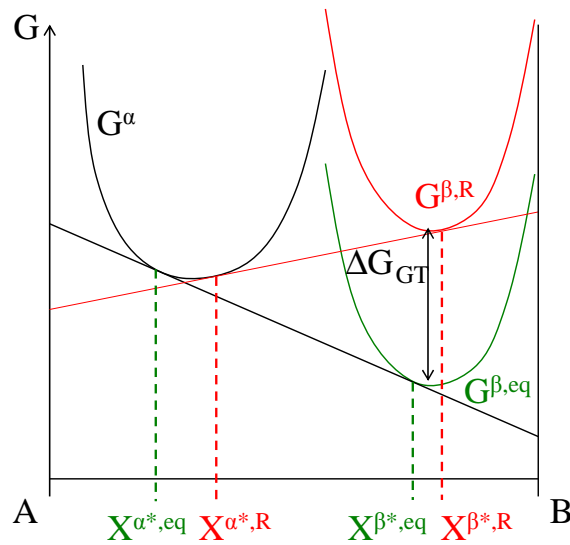


Figure 7 : Représentation schématique de l'effet de la courbure sur l'énergie libre la phase  $\beta$  et sur les compositions à l'interface.

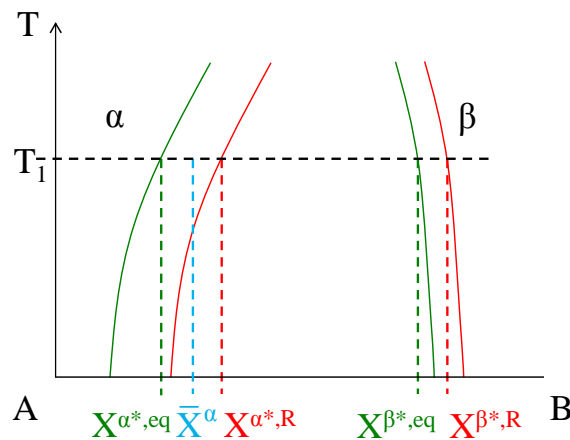


Figure 8 : Représentation schématique de l'effet de la courbure sur le diagramme de phases..

### 2.1.2. Diffusion

Pour un alliage binaire, le flux de soluté peut être calculé directement avec la première loi de Fick qui fait intervenir le gradient de concentration et le coefficient de diffusion :

$$\bar{J}^{\alpha} = -D^{\alpha} \bar{\nabla} c^{\alpha} \quad \text{Eq. 10}$$

Cette loi provient d'une approche simplifiée qui peut s'avérer inadéquate notamment dans les systèmes tendant à former des lacunes de miscibilité. Pour une approche plus complète, le flux de soluté est exprimé en fonction du potentiel chimique:



$$\vec{J}^\alpha = -M^\alpha c^\alpha \vec{\nabla} \mu^\alpha \quad \text{Eq. 11}$$

où  $M^\alpha$  est la mobilité.

Pour les alliages multiconstitués, et plus particulièrement les superalliages à base de nickel, la grande quantité d'éléments de soluté fait apparaître un couplage entre le flux d'une espèce chimique et les gradients de concentrations des autres éléments, plus couramment appelé diffusion croisée. Afin de calculer les coefficients de diffusion, il est nécessaire d'exprimer les flux de soluté en fonction des potentiels chimiques et de disposer des fonctions décrivant les potentiels chimiques et les mobilités en fonction de la température et de la composition de l'alliage. Dans le cas où les calculs sont effectués dans un référentiel lié aux atomes [21] le flux de soluté est donné par:

$$\vec{J}_i^\alpha = - \sum_{j=1}^{Nsol} c_j^\alpha M_{ij}^\alpha \vec{\nabla} \mu_j^\alpha \quad \text{Eq. 12}$$

où  $M_{ij}^\alpha$  est la matrice de mobilité et  $\vec{\nabla} \mu_j^\alpha$  est le gradient de potentiel chimique et  $Nsol$  est le nombre d'éléments de soluté.

Si l'on néglige le flux de lacunes et l'effet Kirkendall qui y est associé, la matrice de mobilité est diagonale. Le flux de soluté peut donc également être exprimé sous la forme d'une loi de Fick :

$$\vec{J}_i^\alpha = - \sum_{j=1}^{Nsol} D_{ij}^\alpha \vec{\nabla} c_j^\alpha \quad \text{Eq. 13}$$

où  $D_{ij}^\alpha$  est le coefficient de diffusion effectif de  $i$  par rapport au gradient de concentration de  $j$  dans la phase  $\alpha$ , pris par rapport à l'élément de base. Ces coefficients sont obtenus en développant l'équation 12 [22].

$$\vec{J}_i^\alpha = \sum_{j=1}^{Nsol} c_j^\alpha M_{ij}^\alpha \sum_{k=1}^{Nsol} \frac{\partial \mu_j^\alpha}{\partial c_k^\alpha} \vec{\nabla} c_k^\alpha = \sum_{k=1}^{Nsol} \left( \sum_{j=1}^{Nsol} c_j^\alpha M_{ij}^\alpha \frac{\partial \mu_j^\alpha}{\partial c_k^\alpha} \right) \vec{\nabla} c_k^\alpha \quad \text{Eq. 14}$$

Cette loi peut également être exprimée en fonction des compositions atomiques, en supposant que les volumes molaires des éléments sont égaux:

$$D_{ik} = \sum_{j=1}^{Nsol} X_j M_{ij} \frac{\partial \mu_j}{\partial X_k} \quad \text{Eq. 15}$$

Le flux est alors exprimé comme suit :

$$\vec{J}_i^\alpha = - \sum_{j=1}^{Nsol} D_{ij}^\alpha \vec{\nabla} X_j^\alpha \quad \text{Eq. 16}$$

L'avantage de cette loi est de ne pas impliquer de conversions entre concentrations et potentiels chimiques. Des bases de données thermodynamiques et cinétiques spécifiques aux superalliages à base de nickel ont été élaborées, dans le but de pouvoir calculer les équilibres thermodynamiques ainsi que les coefficients de diffusion. Campbell et al. [23] ont développé une base de donnée cinétique pour les superalliages à base de nickel. Le regroupement d'informations avec une base de données thermodynamiques permet d'évaluer les matrices de coefficients de diffusion effectifs pour différents systèmes basés sur du nickel, dont le superalliage CMSX-4. Les matrices de diffusion calculées montrent que la diffusion croisée intervient d'une manière très importante dans les superalliages à base

de Ni, les coefficients hors-diagonale étant non négligeables par rapport aux coefficients situés sur la diagonale. Dans l'optique de l'implémentation numérique du calcul des coefficients des matrices de diffusion, il est possible d'utiliser des fonctions généralement incorporées dans le logiciel de calcul d'équilibre thermodynamique Thermo-Calc permettant le calcul des coefficients de diffusion effectifs.

### 2.1.3. Bilans aux interfaces

Au cours de transformations de phases impliquant un transfert de soluté par diffusion, les variations locales de concentrations dans le volume des phases  $c^v$  peuvent être calculées par un bilan de soluté. Les bilans global et à l'interface seront d'abord exprimés pour un alliage binaire, puis l'extension aux alliages multiconstitués sera discutée pour le cas de la détermination de la vitesse de l'interface.

Le bilan global dans un alliage binaire s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial c^v}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}^v) + \text{div}(c\vec{v}) = \dot{Q} \quad \text{Eq. 17}$$

où  $\vec{J}^v$  est le flux de soluté donné par l'équation 10 (ou l'équation 11),  $\text{div}(c\vec{v})$  exprime la variation due au transport,  $\vec{v}$  est la vitesse de la matière et  $\dot{Q}$  est un terme de source. En intégrant l'équation 17 sur un volume  $\Delta V$  et en appliquant le théorème de la divergence, il vient :

$$\int_{\Delta V} \frac{\partial c}{\partial t} dV + \int_{\partial V} c\vec{v} \cdot \vec{n} dS + \int_{\partial V} \vec{J} \cdot \vec{n} dS = \int_{\Delta V} \dot{Q} dV \quad \text{Eq. 18}$$

où  $\partial V$  est le contour du volume et  $\vec{n}$  est le vecteur normal sortant au domaine d'intégration, et  $dS$  et  $dV$  sont respectivement l'élément de surface et l'élément de volume.

Pour effectuer le bilan à l'interface, l'on considère un élément de volume entourant l'interface de surface unitaire et d'épaisseur  $\varepsilon$  tendant vers zéro, comme montré à la Figure 9. En l'absence d'un terme de source, il vient:

$$\int_{\partial V} c\vec{v} \cdot \vec{n} dS = - \int_{\partial V} \vec{J} \cdot \vec{n} dS \quad \text{Eq. 19}$$

soit:

$$c^{\beta*} \vec{v}^\beta \cdot \vec{n}^\beta + c^{\alpha*} \vec{v}^\alpha \cdot \vec{n}^\alpha = - (\vec{J}^{\alpha*} \cdot \vec{n}^\alpha + \vec{J}^{\beta*} \cdot \vec{n}^\beta) \quad \text{Eq. 20}$$

où  $\vec{v}^\alpha$  et  $\vec{v}^\beta$  sont respectivement les vitesses relatives de déplacement de  $\alpha$  et  $\beta$  dans le référentiel de l'interface, et  $\vec{n}^\alpha$  et  $\vec{n}^\beta$  sont, respectivement, les vecteurs normaux sortants du domaine d'intégration pris dans les domaines  $\alpha$  et  $\beta$ . En se plaçant dans le référentiel de l'interface,  $\vec{v}^\alpha = \vec{v}^\beta = -\vec{v}^*$ , où  $\vec{v}^*$  est la vitesse de l'interface. De plus, en posant  $\vec{n} = \vec{n}^\beta = -\vec{n}^\alpha$ , il vient :

$$\vec{v}^* \cdot \vec{n} = \frac{\vec{J}^\beta \cdot \vec{n} - \vec{J}^\alpha \cdot \vec{n}}{c^{\beta*} - c^{\alpha*}} \quad \text{Eq. 21}$$

Cette équation permet, pour un alliage binaire, de déduire directement la vitesse de solidification à partir des flux et des compositions à l'équilibre, si l'interface est supposée être à l'équilibre thermodynamique.

Dans le cas où au moins deux éléments de soluté sont présents dans le système, la vitesse de l'interface ne peut plus être directement déterminée à partir de l'équation 21 seule, mais un système d'équations impliquant les compositions à l'interface et les flux de solutés doit être résolu. Pour les systèmes multiconstitués, le coefficient de partage  $k_i$  varie en fonction de la composition de l'alliage, à une température donnée. Il est donc nécessaire de déterminer la connode définissant le point de fonctionnement. Ceci peut être réalisé analytiquement pour des diagrammes de phases modèles ou numériquement, à l'aide d'un logiciel de calcul thermodynamique comme Thermo-Calc. Le bilan de soluté à l'interface formulé pour les alliages binaires (équation 21) s'applique à chaque élément de soluté :

$$\vec{v}^* \cdot \vec{n} = \frac{\vec{J}_i^\beta \cdot \vec{n} - \vec{J}_i^\alpha \cdot \vec{n}}{c_i^{\beta*} - c_i^{\alpha*}} \quad \text{Eq. 22}$$

ou, en supposant les volumes atomiques égaux dans  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\vec{v}^* \cdot \vec{n} = \frac{\vec{j}_i^\beta \cdot \vec{n} - \vec{j}_i^\alpha \cdot \vec{n}}{X_i^{\beta*} - X_i^{\alpha*}} \quad \text{Eq. 23}$$

Il est possible de constater que cette équation ne permet pas une détermination directe de la vitesse de solidification, étant donné que la valeur unique de  $v^*$  doit satisfaire les  $N_{sol}$  bilans à l'interface. Il est nécessaire d'y adjoindre les équations décrivant les  $N_{sol}$  coefficients de partage et l'équation de solvus (ou solidus). Les coefficients de partage sont définis par :

$$k_i = \frac{X_i^{\alpha*}}{X_i^{\beta*}} \quad \text{Eq. 24}$$

Etant donné que l'interface est supposée à l'équilibre thermodynamique, la température courante doit localement être égale à celle décrite par le diagramme de phases :

$$T = T_{solidus/solvus} (X_1^\alpha, \dots, X_{N_{sol}}^\alpha) \quad \text{Eq. 25}$$

Les équations 23 à 25 forment un système de  $2N_{sol}+1$  équations définissant le chemin suivi sur le diagramme de phases lors de la transformation, à savoir les compositions de chaque phase ainsi que la fraction de phase qui peut être déduite de la vitesse.

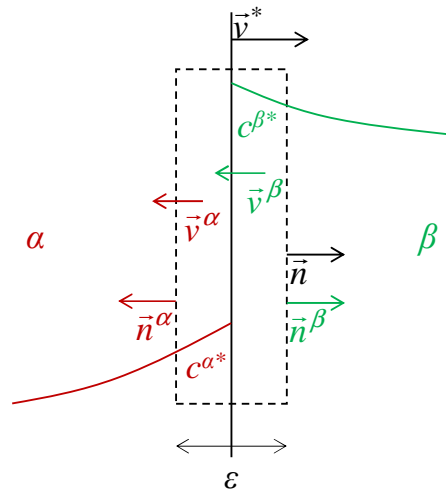


Figure 9 : Représentation schématique du domaine d'intégration à proximité de l'interface entre  $\alpha$  et  $\beta$ .

## 2.2. Solidification

### 2.2.1. Solidification dans les superalliages

Lors de la solidification d'un alliage métallique, le solide croît au détriment du liquide, les deux phases étant caractérisées par des compositions différentes. Ces différences de compositions varient avec la température durant le procédé de solidification et vont donc avoir pour conséquence de faire apparaître des gradients de concentrations en éléments de soluté. Ce phénomène est connu sous le nom de microségrégation, dans le cas d'une ségrégation se produisant à l'échelle interdendritique. De plus, en raison du refroidissement combiné avec le rejet de soluté dans le liquide, la formation de phases secondaires, principalement  $\gamma'$  dans le cas des superalliages à base de nickel, peut avoir lieu à la fin de la solidification. Un traitement thermique de mise en solution est effectué après la solidification de manière à faire disparaître la phase  $\gamma'$  formée durant la solidification. Le traitement thermique est ensuite poursuivi avec un revenu, durant lequel des précipités  $\gamma'$  sont formés dans la phase primaire  $\gamma$  de manière à obtenir une taille moyenne, une distribution de tailles et une morphologie contrôlées, ce qui n'est pas le cas de la phase  $\gamma'$  interdendritique formée en fin de solidification. Si le traitement de mise en solution/homogénéisation n'est pas complet, la microségrégation peut encore influencer d'une manière non négligeable le déroulement de la précipitation, notamment au niveau de la taille et de la fraction volumique des précipités  $\gamma'$  [24].

#### 2.2.1.1. Généralités sur la formation de la microstructure durant la solidification

Lors de la solidification des superalliages à base de nickel, la première phase formée est généralement  $\gamma$ , qui possède la structure cfc du nickel [7]. Cette phase est généralement présente sous forme de dendrites, dont l'espacement entre troncs primaires est typiquement de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ , pour les conditions de mise en œuvre industrielles de l'AM1 [12]. Dans ce superalliage, les éléments présents en plus grandes quantités dans le liquide sont Al, Cr, Mo, Ta et Ti.

Au cours du refroidissement, la phase  $\gamma'$  apparaît d'abord sous forme d'eutectique, dans les zones interdendritiques, en raison de la sursaturation plus élevée en éléments stabilisant  $\gamma'$ , tels que Al, Ta et Ti. Les précipités  $\gamma'$  apparaissent ensuite dans les dendrites de  $\gamma$ , lors du refroidissement à plus basse température.

Les précipités formés durant le refroidissement, que ce soit les particules interdendritiques ou les précipités formés dans les dendrites, sont caractérisés par des distributions de tailles et des morphologies irrégulières [24], ne permettant pas d'obtenir les propriétés mécaniques désirées. Par conséquent, deux types de traitements thermiques sont réalisés après la solidification : le traitement thermique de dissolution/homogénéisation, ayant pour but de dissoudre la phase  $\gamma'$  formée durant la solidification, y compris sous forme d'eutectiques, et les traitements thermiques de revenu, permettant de former les précipités  $\gamma'$  possédant des tailles permettant d'atteindre les propriétés mécaniques désirées. Il est à noter que le traitement de dissolution/homogénéisation permet de régulariser la distribution du soluté dans les dendrites  $\gamma$ , permettant ainsi de réduire les inhomogénéités spatiales de fraction de  $\gamma'$  formés plus tard lors du traitement de précipitation.

Le mécanisme de formation de  $\gamma'$  en fin de solidification n'est pas connu avec certitude [7]. Il semblerait que cette phase se forme soit par une réaction eutectique, soit par une réaction péritectique. Le mécanisme de formation de  $\gamma'$ , pour un même alliage, peut évoluer entre eutectique et péritectique en raison des variations de température et de concentration locale [7]. Une illustration schématique est donnée par la Figure 10, où la solidification de l'alliage ternaire de composition M implique la formation de la phase  $\gamma'$  en suivant des réactions de type péritectique, P, et eutectique, E.

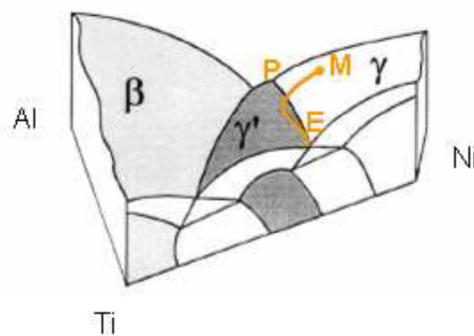


Figure 10 : Représentation schématique de la solidification d'un alliage ternaire Ni-Al-Ti de composition nominale M. Le chemin de solidification implique successivement le péritectique P et l'eutectique E [7].

Des études ont été effectuées par Pang et al. [25] sur le superalliage CMSX-10K, afin de déterminer la séquence de formation de  $\gamma'$  et son impact sur les microstructures obtenues à l'état brut de coulée. La Figure 11 montre la microstructure constituée des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  de différentes morphologies, au voisinage d'une dendrite. À partir des observations effectuées en microscopie électronique, et des reconstructions en 3D obtenues grâce à la technique de microscopie ionique (FIB), les auteurs ont pu proposer une séquence d'apparition de  $\gamma'$  avec différentes morphologies. Dans un premier temps, la phase  $\gamma'$  apparaît à la périphérie de la dendrite, sous la forme d'un réseau  $\gamma/\gamma'$ . Lors de l'avancement de la solidification, la phase  $\gamma'$  présente une morphologie de plus en plus grossière, et se présente sous forme de cellules. La croissance de ces dernières se poursuit jusqu'à ce qu'elles rencontrent des dendrites adjacentes, ou d'autres cellules. Une hypothèse de mécanisme de formation de  $\gamma'$  a également pu être formulée, sur la base des résultats expérimentaux et de calculs effectués avec le modèle de Scheil du programme JmatPro :  $\gamma'$  apparaîtrait selon une réaction eutectique, menant à la transformation du liquide en  $\gamma+\gamma'$ , avec des espacements très variés, expliquant la variation des morphologies observées. Il a également été formulé qu'une réaction péritectique puisse se produire d'une manière transitoire, menant à la formation du réseau fin  $\gamma/\gamma'$ , avant de terminer la solidification par une réaction eutectique aboutissant à des microstructures plus grossières impliquant  $\gamma$  et  $\gamma'$ . Il est à noter que ces conclusions diffèrent en partie celles formulées dans un article précédent [26]. Etant donné que la réaction finale est de type eutectique, le terme "eutectique" sera utilisé pour faire référence à la structure  $\gamma/\gamma'$  formée en fin de solidification dans la suite de cette étude.

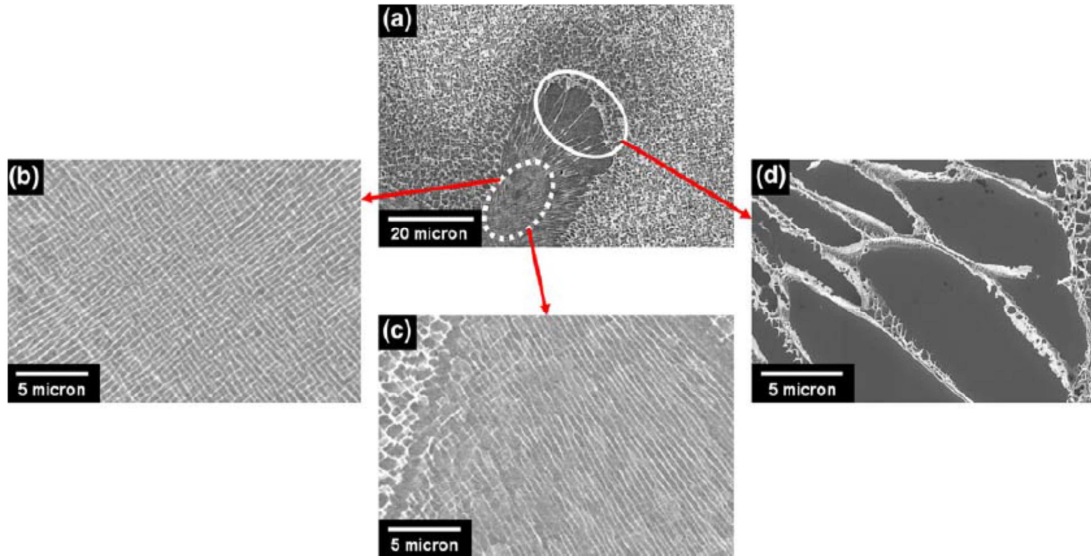


Figure 11 : Microstructure du superalliage CMSX-10K, à l'état brut de coulée, observée en microscopie électronique à balayage avec (a) : région interdendritique entourée par la phase  $\gamma$  dans laquelle de nombreux précipités  $\gamma'$  se sont formés, (b) et (c) : microstructure alternée  $\gamma/\gamma'$  fine dans la région interdendritique, (d) : cellules grossières de  $\gamma'$  dans la région interdendritique. (a-c) : mode d'imagerie : électrons rétrodiffusés, (d) : électrons secondaires, après attaque chimique [25].

Après la solidification,  $\gamma'$  est également formée dans la phase primaire, sous forme de précipités. La forme et la distribution de taille de ces derniers varient en fonction de la localisation, en raison de la ségrégation des éléments de soluté [24].

### 2.2.1.2. Formation de la structure dendritique de la phase primaire

Afin d'obtenir des propriétés mécaniques optimales en fluage, les aubes de turbines destinées à travailler à haute température sont monocristallines. De plus, l'orientation cristallographique du cristal doit être contrôlée, afin que la contrainte appliquée soit dirigée selon la direction permettant de minimiser le taux de déformation en fluage. Afin d'obtenir une structure monocristalline, le gradient thermique et la vitesse de solidification sont choisis de manière à former un front de dendrites colonnaires issues d'un même grain à la sortie du sélecteur. D'une manière générale, il est nécessaire d'éviter des régimes de gradient thermique et de vitesse de solidification aboutissant à la formation de grains équiaxes, ce qui conduirait à l'obtention d'un matériau polycristallin.

L'impact des régimes de solidification a été étudié, entre autres, par Hunt [27] qui a proposé un critère de transition en fonction du gradient thermique et de la vitesse de solidification. En supposant une cinétique de pointe de dendrite donnée par  $v=A\Delta T^n$  (où  $v$ ,  $A$ ,  $\Delta T$  et  $n$  sont respectivement la vitesse de solidification, une constante, la surfusion et un exposant), il a été montré que la transition colonnaire/équiaxe se produit lorsque le ratio  $v/G^n$  dépasse une valeur critique. Ceci a également été montré par Gäumann et al. [28], dans le cas du CMSX-4 (Figure 12). Schématiquement, la transition se produit lorsque la surfusion dans le liquide est suffisante pour provoquer la germination de grains solides, ces derniers pouvant alors bloquer l'avancée des dendrites colonnaires s'ils sont suffisamment grands et nombreux. Cette évolution de la microstructure avec les paramètres de mise en œuvre est également montrée à la Figure 13, dans le cas de l'alliage CMSX-6 [29].

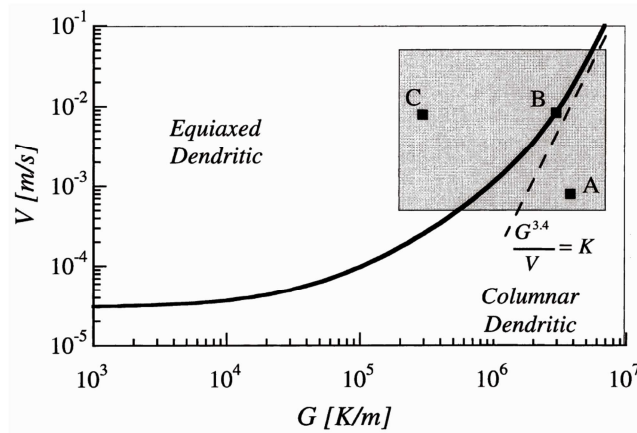


Figure 12 : Carte de microstructure en fonction des paramètres de solidification de l'alliage CMSX-4 [28]. A, B et C indiquent trois conditions de solidification différentes en termes de vitesse de déplacement du laser (A:  $v=1\text{mm/s}$ , B:  $v=10\text{mm/s}$ ) et de température de préchauffage ( $20^\circ\text{C}$  pour A et B, et  $1000^\circ\text{C}$  pour C).

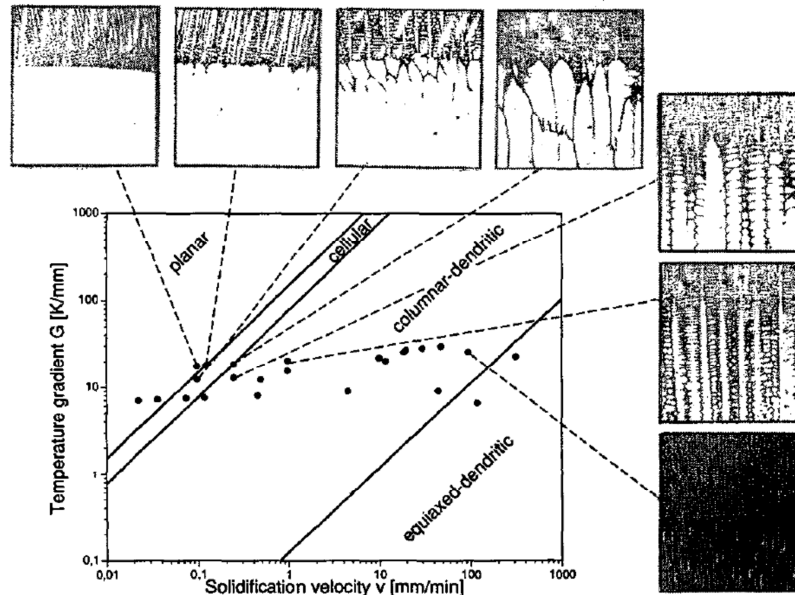


Figure 13 : Microstructures de solidification en fonction des paramètres de mise en œuvre de l'alliage CMSX-6 [29].

Etant donné que l'eutectique  $\gamma/\gamma'$  se forme dans les espaces interdendritiques, en fin de solidification, les propriétés de la microstructure dendritique affectent les étapes suivant le procédé de solidification : en augmentant l'espacement interdendritique, le temps nécessaire à la dissolution de l'eutectique lors du traitement thermique de dissolution/homogénéisation peut s'accroître. De plus, les temps nécessaires à l'homogénéisation se trouveront également augmentés, en raison de la dépendance quadratique du temps de diffusion en fonction de l'épaisseur du bras de dendrite.

L'espacement interdendritique primaire dépend fortement des conditions de solidification et des propriétés de l'alliage, notamment au niveau des coefficients de diffusion dans le liquide et des coefficients de partage des différents éléments de soluté. Dans le cas d'un alliage binaire solidifié par le procédé Bridgman, la dépendance de l'espacement primaire vis-à-vis des paramètres de solidification et de l'alliage a été formulée par Kurz et Fisher [30] et s'exprime sous la forme suivante:

$$\lambda_1 = 4.3 \left( \frac{\Gamma^{s/L} D^L \Delta T_0}{k} \right)^{1/4} (v)^{-1/4} (G)^{1/2} \quad \text{Eq. 26}$$

où  $\Gamma^{s/L}$  est le coefficient de Gibbs-Thomson,  $D^L$  est le coefficient de diffusion dans le liquide,  $v$  est la vitesse de solidification, imposée,  $G$  est le gradient thermique, et  $k$  est le coefficient de partage. Des études effectuées par Wilson et al. ont montré la dépendance de l'espacement interdendritique vis-à-vis de la vitesse de solidification et du gradient thermique, pour l'alliage monocristallin CMSX-10 [31]. La gamme d'espacements interdendritiques observée dans cette étude s'étend de 188 à 390  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas de l'AM1, des mesures effectuées par Zollinger ont permis de déterminer des valeurs d'espacement interdendritique variant de 150 à 450  $\mu\text{m}$  pour des gradients de température compris entre 2600 et 5800 K/m et des vitesses de solidification s'étendant de  $8.33 \cdot 10^{-6}$  à  $10^{-4}$  m/s [12].

L'espacement entre bras secondaires de dendrites est principalement contrôlé par un processus de maturation, et varie donc en fonction de la durée de solidification  $t_h$  selon la relation suivante, formulée par Mortensen pour un alliage binaire [32]:

$$\lambda_2^3 - \lambda_{2,0}^3 = - \frac{27\Gamma^{s/L} D^L}{4m^L X^{L*} (1-k) g^s (1-\sqrt{g^s})} t_h \quad \text{Eq. 27}$$

où  $\lambda_{2,0}$  est l'espacement initial entre bras secondaires lorsqu'ils se forment immédiatement derrière la pointe et  $m^L$  est la pente du liquidus.

D'autres modèles ont été formulés, notamment par Chen et Kattamis [33], menant également à une dépendance de  $\lambda_2$  en  $t^{1/3}$ . Dans le cas de l'AM1, des mesures effectuées par Zollinger et rapportées par Ben Hamouda aboutissent à des valeurs comprises entre 25 et 158  $\mu\text{m}$  suivant le taux de refroidissement [12].

Au sein des dendrites, l'amplitude de la ségrégation des éléments de soluté dépend de plusieurs facteurs. Les plus importants sont les coefficients de partage et les coefficients de diffusion dans le solide. Des mesures effectuées par microsonde sur le superalliage CMSX-2 [34] solidifié selon le procédé Bridgman sont montrées sur la Figure 14. Elles représentent les compositions massiques en fonction de la fraction de solide primaire, cette dernière pouvant être déterminée en fonction de l'éloignement vis-à-vis du cœur de la dendrite, sur une coupe transversale. Il est possible de constater que l'amplitude de la ségrégation varie très fortement d'un élément à l'autre : le tungstène et le tantale, dont les coefficients de diffusion sont très bas et dont les coefficients de partage sont éloignés de 1, sont les éléments présentant la ségrégation la plus importante. À l'inverse, le coefficient de diffusion plus élevé de l'aluminium se traduit par une réduction plus rapide des différences de composition.



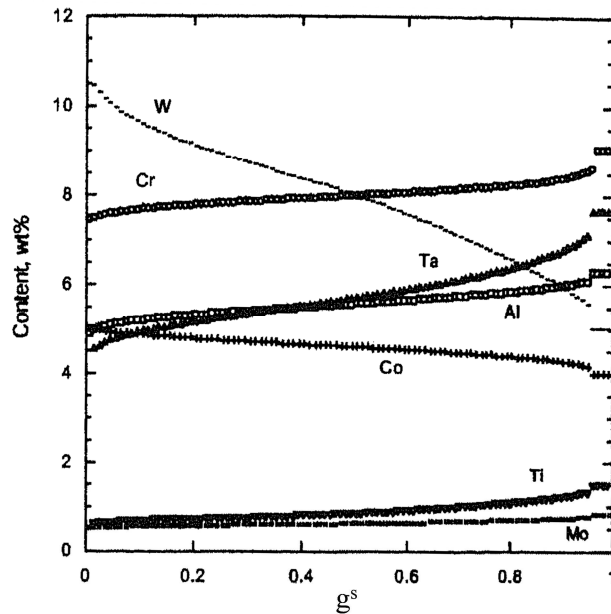


Figure 14 : Profils de composition massique représentés en fonction de la fraction de solide, dans le superalliage CMSX-2 [34].

La Figure 15 montre un profil du même type mesuré pour le tantale dans l'alliage AM1, avec un taux de refroidissement de  $-0.13$  K/s. Ce profil est issu des campagnes d'essais menées par Zollinger et repris par Ben Hamouda [12].

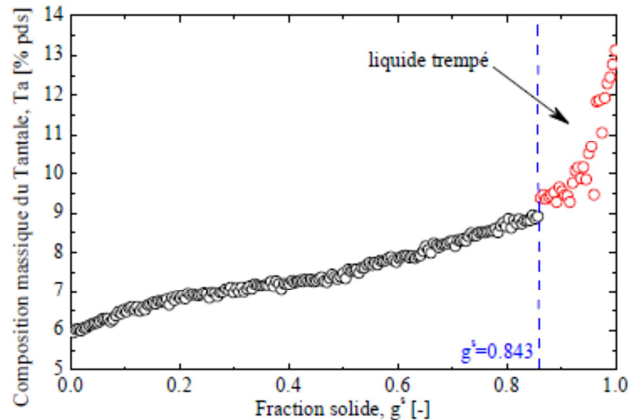


Figure 15 : Profil de composition massique du tantale dans l'AM1, représenté en fonction de la fraction de solide [12].

## 2.2.2. Modèles de solidification et microségrégation

### 2.2.2.1. Modèles des leviers et de Scheil

Des modèles analytiques simplifiés peuvent être employés afin d'obtenir une première estimation de l'évolution de la fraction de solide en fonction de la température et des profils de compositions.

Le modèle le plus simple est la règle des leviers. Les phases solide et liquide sont supposées être à l'équilibre thermodynamique, et la diffusion est, par conséquent, infiniment rapide. Les profils

correspondent donc aux compositions d'équilibre, et la fraction de solide est obtenue par un bilan de soluté:

$$g^\alpha = \frac{X^{L^*} - X_0}{X^{L^*} - X^{\alpha^*}} \quad \text{Eq. 28}$$

où  $X_0$  est la composition nominale, et  $X^{\alpha^*}$  et  $X^{L^*}$  sont respectivement les compositions à l'interface dans le solide et le liquide. Elles sont supposées égales aux valeurs d'équilibre.

La diffusion est, en général, plus rapide dans le liquide que dans le solide, d'environ 3 à 4 ordres de grandeur. Le modèle de Scheil suppose une diffusion infiniment rapide dans le liquide, ce qui implique une composition uniforme, et un coefficient de diffusion nul dans le solide. Un bilan de soluté est effectué dans un domaine de taille totale  $\lambda_2/2$ :

$$\int_0^{x^*(t)} X^\alpha(x,t) dx + \left( \frac{\lambda_2}{2} - x^*(t) \right) X^{L^*} = X_0 \frac{\lambda_2}{2} \quad \text{Eq. 29}$$

où  $X^\alpha(x,t)$  est la composition du solide. Après différentiation par rapport au temps et intégration par rapport à la fraction de solide, il est possible d'établir une relation entre la fraction de solide et la composition du liquide (et donc de la température):

$$g^\alpha = 1 - \left( \frac{X^{L^*}}{X_0} \right)^{\frac{1}{k-1}} \quad \text{Eq. 30}$$

Il est à noter que la fraction de solide calculée avec ce modèle n'est jamais égale à 1 et ne dépend pas de  $\lambda_2$ . Par conséquent, un seuil de composition est généralement introduit: la solidification est considérée comme étant terminée lorsque la composition du liquide atteint la composition de l'eutectique.

Le modèle de Scheil a été appliqué au cas de la solidification d'un superalliage CMSX-4 par Walter et al. [35]. Les résultats ont été comparés avec les profils mesurés effectués par analyse dispersive en énergie (EDX) et ceux provenant d'un modèle numérique de microségrégation, DICTRA [35]. L'accord est globalement bon. Néanmoins, l'évolution de la fraction de solide en fin de solidification donnée par le modèle de Scheil diffère significativement des calculs DICTRA, en raison de l'hypothèse de diffusion négligeable dans le solide, ce qui constitue la principale limitation de ce modèle.

### 2.2.2.2. Modèle de Brody-Flemings

Le but de ce modèle est également de prédire les profils de compositions dans le solide. Toutefois, à l'inverse du modèle de Scheil, la diffusion est prise en compte dans le solide à l'échelle de l'espacement dendritique, tandis que le coefficient de diffusion est supposé infini dans le liquide. La position de l'interface est supposée suivre la relation suivante :

$$x^* = \lambda_2 \sqrt{\frac{t}{4t_f}} \quad \text{Eq. 31}$$

où  $t_f$  et  $\lambda_2$  sont respectivement le temps de solidification et l'espacement entre les bras secondaires des dendrites, supposés connus et constants. L'expression de la vitesse de solidification est la suivante :

$$\frac{dx^*}{dt} = \frac{\lambda_2}{4\sqrt{t}t_f} \quad \text{Eq. 32}$$

À partir d'un bilan de soluté et en reprenant les hypothèses faites précédemment, la fraction de solide est exprimée sous la forme suivante :

$$g^\alpha = \frac{1}{1-2kFo} \left[ 1 - \left( \frac{X^{L^*}}{X_0} \right)^{\frac{1-2kFo}{1-k}} \right] \quad \text{Eq. 33}$$

où  $Fo$  est le nombre de Fourier, donné en fonction du temps de solidification  $\Delta t$  par :

$$Fo = \frac{4D^\alpha \Delta t}{\lambda_2^2} \quad \text{Eq. 34}$$

Il est à noter que ce modèle ne conserve pas le soluté, en raison de l'approximation du profil de composition, à l'interface solide/liquide. Une solution exacte a été formulée par Kobayashi [36].

### 2.2.2.3. Modèles d'enveloppes de grains dendritiques et application aux alliages multiconstitués

Un modèle de solidification a été élaboré par Wang et Beckermann [37] repris ensuite par Tourret et Gandin [38] et étendu par Zhang et al. [39] au cas d'alliages multiconstitués. Il a également été appliqué au cas de la solidification de l'alliage AM1 par Ben Hamouda dans le cadre de sa thèse sur la simulation de la microségrégation dans cet alliage [12]. Le modèle est basé sur le calcul de compositions moyennes dans le solide et le liquide. Les cinétiques de croissance sont obtenues en calculant les gradients de compositions d'après des longueurs de diffusion approximées. L'une des particularités de ce modèle est la définition de deux liquides, intra et extra-dendritique, reprenant un concept formulé par Rappaz et Thévoz [40]. Le liquide interdendritique est caractérisé par une composition uniforme et égale à la composition d'équilibre du liquide, pour une température donnée, tandis qu'un profil de composition est pris en compte dans le liquide interdendritique, par le biais des longueurs de diffusion. Dans le cadre de la simulation d'alliages multiconstitués, et plus particulièrement de l'AM1, des appels à Thermo-Calc sont effectués afin de connaître les pentes de liquidus, les coefficients de partage ainsi que les compositions d'équilibre. La diffusion croisée n'est pas prise en compte. Ce modèle a été comparé aux expériences de solidification dirigée suivie d'une trempe, effectuées par Julien Zollinger sur l'alliage AM1, avec différentes vitesses de tirage et différents gradients thermiques. La Figure 16 montre la superposition des résultats expérimentaux avec les calculs effectués avec ce modèle. L'accord est globalement bon, et le modèle est plus précis que les modèles des leviers et de Scheil.

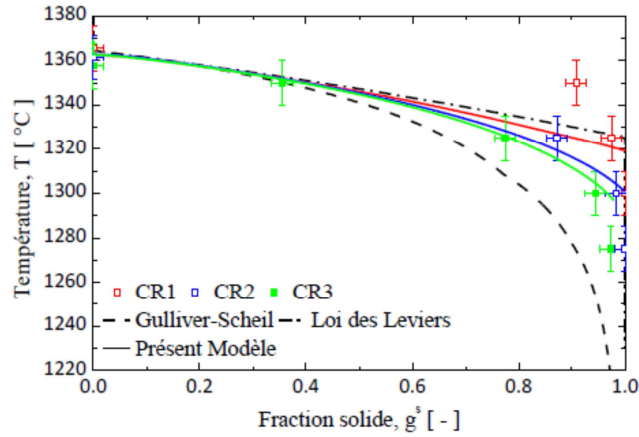


Figure 16 : Chemin de solidification mesuré (symboles) et simulé (lignes) dans le cas de l'AM1, avec trois taux de refroidissement différents CR1 (-0.087 K/s), CR2 (-0.54 K/s) et CR3 (-1.01 K/s) [12].

#### 2.2.2.4. Suivi de front

La méthode de suivi de front (FT) est couramment utilisée dans le domaine de la solidification d'alliages métalliques, notamment pour simuler la microségrégation dans un domaine monodimensionnel de taille  $\lambda_d$ , comme montré sur la Figure 17.  $\lambda_d$  est une dimension caractéristique de la microstructure simulée, pouvant être égale à  $\lambda_1/2$ ,  $\lambda_2/2$  ou une valeur intermédiaire. La vitesse de l'interface solide/liquide est calculée en formulant un bilan à l'interface. Les équations de diffusion sont résolues numériquement dans les deux phases, en employant la méthode des différences finies ou des volumes finis. Le domaine de calcul est subdivisé en deux blocs correspondant aux zones solide et liquide. La discrétisation spatiale est basée sur un maillage mobile suivant l'interface solide/liquide, et permet ainsi de décrire directement l'évolution de la vitesse de l'interface durant la solidification. Pour chacun de deux secteurs, solide et liquide, les coordonnées sont normalisées par rapport à la position de l'interface, en utilisant une transformation de Landau. Dans le cadre d'un modèle 1D, la position relative est notée  $\eta$  :

$$\eta = \frac{x}{x^*} \text{ (solide)}$$

$$\eta = \frac{y}{y^*} \text{ (liquide)}$$

Eq. 35

Dans le solide,  $x$  et  $x^*$  sont la position absolue et la position de l'interface, respectivement. Dans le liquide,  $y$  et  $y^*$  sont la position absolue et la position de l'interface, respectivement, dans le référentiel défini à partir du bord droit du domaine. Le maillage utilisé peut faire intervenir une progression géométrique, permettant de raffiner l'espacement entre les nœuds à proximité de l'interface tout en gardant un nombre total de nœuds relativement restreint.

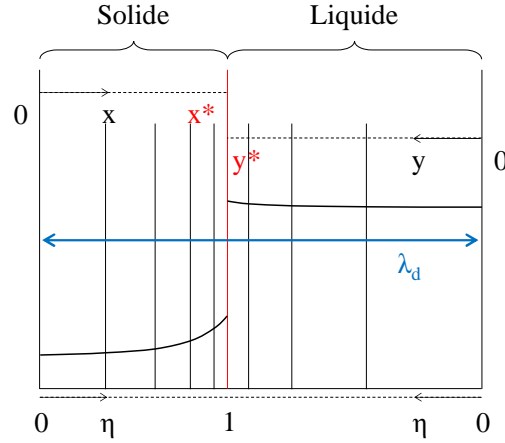


Figure 17 : Représentation schématique des profils de concentration lors de la simulation de la solidification avec un modèle de suivi de front.

L'équation de diffusion est exprimée de la manière suivante [41]:

$$\frac{D_i^v}{(x^*)^2} \frac{\partial^2 c_i^v}{\partial \eta^2} - \frac{\partial c_i^v}{\partial t} + \left[ \frac{\eta \cdot v}{x^*} + \frac{D_i^v (\Pi - 1)}{\eta (x^*)^2} \right] \frac{\partial c_i^v}{\partial \eta} = 0 \quad \text{Eq. 36}$$

où la matrice de diffusion a été supposée diagonale, et où  $v$  représente la vitesse de solidification.  $\Pi$  est un nombre entier déterminé en fonction du système de coordonnées choisi, et vaut 0, 1 ou 2 pour des coordonnées cartésiennes, cylindriques ou sphériques, respectivement.

Il est possible de remarquer l'apparition d'un terme de transport dû au maillage mobile. Le suivi de front peut être formulé selon la méthode des différences finies ou des volumes finis. Dans le cas des volumes finis, les flux de soluté correspondent à des éléments de volume, pour chacun des nœuds (cellules) considérés. Cette méthode présente l'avantage de simplifier l'expression des bilans de flux, plus particulièrement pour l'introduction des conditions aux limites.

Le suivi de front a été utilisé par Doré et al. [41] pour simuler la solidification d'alliages ternaires à base d'aluminium en utilisant la méthode des différences finies. L'étude porte également sur la réduction du temps de calcul rendue possible par la tabulation du diagramme de phases, permettant ainsi de réduire le nombre d'appels au logiciel Thermo-Calc. Les auteurs ont également décrit la méthode utilisée pour déterminer la vitesse d'avancée de l'interface dans le cas d'un alliage ternaire. Enfin, ce modèle prend également en compte la formation d'eutectiques, ces derniers étant supposés à l'équilibre thermodynamique, et présentent donc des profils de compositions uniformes.

Combeau et Lacaze [42] ont appliqué ce modèle avec la méthode des volumes finis sur un alliage ternaire modèle, ainsi que pour simuler la solidification de l'alliage AM1. L'étude de sensibilité menée également par ces auteurs indique une sensibilité élevée vis-à-vis du pas de temps, et une convergence rapide vis-à-vis du nombre de nœuds, dans le cas d'un schéma implicite [42]. Dans les simulations effectuées pour le superalliage AM1, la diffusion croisée n'a pas été prise en compte et les coefficients de diffusion ont été calculés sur la base de lois d'Arrhénius pour les différents éléments de soluté. De même, les coefficients de partage et les pentes de solidus/liquidus ont été supposés constants. Les résultats des simulations ont été comparés à des mesures de compositions, comme indiqué sur la Figure 18. Le modèle de microségrégation fournit des résultats en bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux, et sa précision est supérieure à celle du modèle de Scheil.

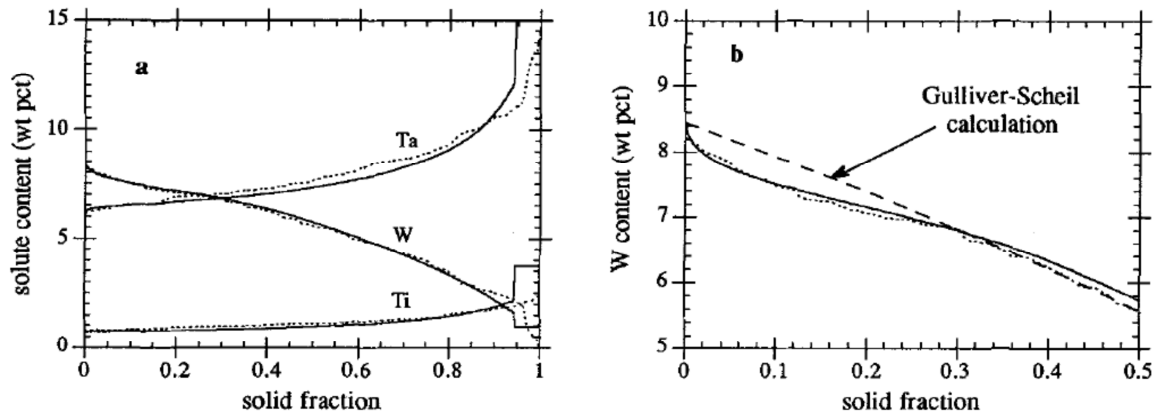


Figure 18 : Profils de compositions massiques simulés (traits continus) et mesurés (pointillés) pour un alliage AM1. Dans le cas du tungstène (graphique de droite), les mesures et le modèle de microségrégation sont comparés au modèle de Scheil (traitillés) [42].

### 2.2.2.5. Pseudo-suivi de front

Le modèle de pseudo-suivi de front, aussi connu sous le nom de PFT (Pseudo-Front Tracking), permet de calculer l'évolution des profils de concentrations et des fractions de phases durant la solidification ou les transformations de phases à l'état solide en se basant sur la résolution numérique de l'équation de diffusion. Etant donné que ce modèle a été utilisé dans le cadre de cette étude, la description détaillée sera faite ultérieurement. Il a initialement été élaboré par Jacot et Rappaz [43, 44] et appliqué au cas des transformations ferrite-austénite dans les aciers. Pour cette application, les problèmes résolus étaient bidimensionnels, et un maillage hexagonal était employé. L'avantage de ce type de maillage est de réduire les effets d'anisotropie de maillage par rapport à un maillage orthogonal plus communément employé. Contrairement au suivi de front, le maillage est fixe, ce qui permet de ne pas faire intervenir de terme de transport lors de la discrétisation de l'équation de diffusion. Ce type de discrétisation spatiale permet également d'éviter des difficultés pouvant être rencontrées avec le suivi de front en 2D, notamment au niveau du remaillage. De plus, la formulation en volumes finis permet de faire intervenir directement les flux de soluté entrants et sortants, pour chaque cellule. Enfin, ce modèle peut être appliqué à des problèmes monodimensionnels, avec différents systèmes de coordonnées : cartésien, cylindrique ou sphérique. Ce modèle a été comparé aux mesures expérimentales de fractions d'austénite, pour différentes vitesses de chauffage. L'accord est globalement bon, en ce qui concerne la prédiction des fractions de phases en fonction de la température et du taux de variation de température. Néanmoins, les auteurs ont mis en évidence la nécessité d'une réévaluation des coefficients de diffusion en fonction de la température et du taux de carbone local, ainsi que d'une mesure précise des microstructures initiales afin d'améliorer la prédiction de la température d'homogénéisation en fonction du taux de chauffage.

Ce modèle a également été appliqué à la solidification d'alliages d'aluminium, en 2D et en 1D avec différents systèmes de coordonnées [45]. Le PFT décrit également la formation de phases secondaires en fin de solidification. Les résultats de fractions d'eutectiques calculées ont été comparés à celles provenant d'analyses de microstructures expérimentales, pour différents taux de refroidissement. L'accord entre les observations expérimentales et les résultats des simulations est globalement bon, notamment pour les simulations en deux dimensions. L'écart entre les simulations et les expériences vient principalement de la simplification introduite par l'hypothèse d'un problème en 2D.

Les résultats du modèle PFT, utilisé en 2D, ont également été comparés à des mesures de fraction d'eutectique en fonction de la vitesse de refroidissement pour un alliage Al-4% pdsCu par Kasperovich et al., qui ont aussi analysé la transition de morphologie de globulaire à dendritique [46]. L'accord entre expériences et simulations est très bon, comme le montre la Figure 19, ce qui confirme la capacité du modèle PFT à simuler la formation des phases secondaires liée à la microségrégation. Le

modèle capture également la transition de morphologie de globulaire à dendritique qui est à l'origine du maximum de fraction d'eutectique à des taux de refroidissement intermédiaires (cf. Figure 19).

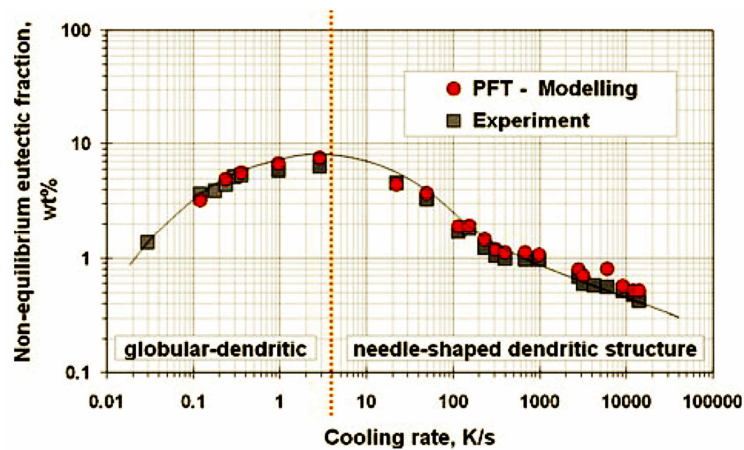


Figure 19: Evolution de la fraction d'eutectique en fonction de la vitesse de refroidissement, mesurée et calculée avec le modèle PFT pour un alliage Al-4%PdsCu [46].

La simulation de la solidification d'alliages d'aluminium multiconstitués a également été effectuée à l'aide du modèle PFT [47]. Le modèle utilisé permet également de prendre en compte la formation d'eutectiques couplés ou divorcés. Afin de pouvoir déterminer l'évolution des fractions de phases et des concentrations aux interfaces, le modèle est couplé avec Thermo-Calc. La possibilité de pouvoir simuler des alliages multiconstitués constitue une étape importante pour la gamme d'applications du modèle.

Le comportement du modèle PFT a également été comparé aux modèles de suivi de front et de champ de phase (PF). En ce qui concerne l'évolution des profils de concentration, le PFT se comporte d'une manière similaire aux modèles FT et PF. La comparaison des modèles PFT et PF a été faite pour un problème de solidification dendritique en deux dimensions [1], ce qui montre que le modèle permet de prédire la croissance dendritique de manière quantitative. Les deux modèles fournissent des résultats similaires. Cependant, le modèle PFT requiert un maillage très fin pour reproduire fidèlement la courbure de l'interface et les effets liés à l'anisotropie de la tension de surface. Le modèle PFT s'applique donc en premier lieu à des problèmes monodimensionnels ou en deux dimensions à des morphologies globulaires.

Un modèle de microségrégation basé sur la méthode des différences finies, proche du PFT [48], a été utilisé par Yamada et al. [34] et comparé à des mesures portant sur les profils de concentrations et la fraction d'eutectique, pour l'alliage CMSX-2. Dans le cas du modèle, le coefficient de partage de l'aluminium peut être modifié, et son effet sur les fractions calculées d'eutectique est montré à la Figure 20. Dans tous les cas testés, la fraction d'eutectique augmente avec le taux de refroidissement, ce qui peut être expliqué par une diminution du nombre de Fourier entraînant un accroissement de la ségrégation. Ce constat peut toutefois être plus nuancé en cas de transition de morphologie, comme montré à la Figure 19. De plus, il est possible d'observer une sensibilité très élevée de la fraction d'eutectique vis-à-vis de la valeur du coefficient de partage de l'aluminium. Ceci montre l'importance de la qualité des données thermodynamiques introduites dans le modèle de microségrégation.

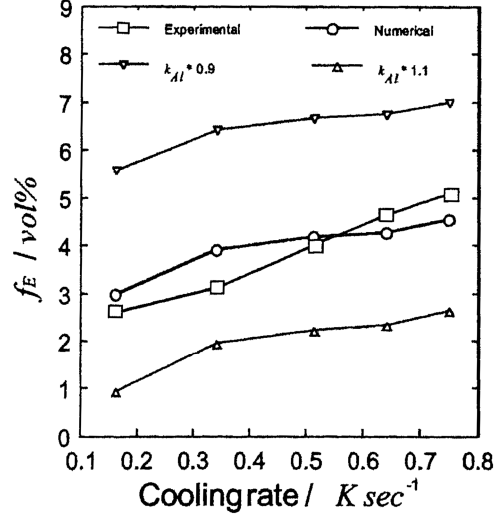


Figure 20 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la fraction d'eutectique dans l'alliage CMSX-2 [34].

### 2.2.2.6. Champ de phase

Le modèle de champ de phases est basé sur l'expression de l'énergie libre d'un système pouvant contenir plusieurs phases et éléments de solutés. L'avantage de ce modèle est de permettre de résoudre de manière unifiée et thermodynamiquement cohérente un problème de transformations de phases incorporant les effets de diffusion de plusieurs éléments de soluté, la thermique du problème, l'énergie d'interface et son anisotropie, ainsi que l'énergie de déformation qui peut jouer un rôle important dans les transformations de phases à l'état solide. Le modèle sera ici décrit pour le cas de la solidification d'un alliage binaire, sans formation de phases secondaires, afin de montrer les principes généraux. D'une manière générale, l'énergie totale du système est exprimée sous la forme suivante [49]:

$$F = \int_V \left[ f + \frac{\varepsilon_c^2}{2} |\nabla X|^2 + \frac{\varepsilon_\phi^2}{2} |\nabla \phi|^2 \right] dV \quad \text{Eq. 37}$$

où  $V$  est le volume du domaine considéré,  $\varepsilon_c$  et  $\varepsilon_\phi$  sont des coefficients de proportionnalité entre la densité d'énergie et les gradients de composition et de fractions de phases, respectivement,  $f$  est la densité d'énergie libre et  $\phi$  est la variable de champ de phase qui représente la fraction de phases à l'échelle locale.

La variable  $\phi$  varie d'une manière continue à travers le domaine, avec  $\phi=0$  dans le liquide et  $\phi=1$  dans le solide, la transition s'effectuant rapidement sur une distance  $\delta$ , qui est un paramètre du modèle. Dans le cas où  $f^S$  et  $f^L$ , correspondant respectivement à la densité d'énergie libre du solide et du liquide, peuvent être obtenues à partir d'un modèle thermodynamique (e.g. solution régulière),  $f$  est exprimée de la manière suivante:

$$f(\phi, T, c) = [(1-X)W_A + XW_B]g(\phi) + [1-p(\phi)]f^S(X, T) + p(\phi)f^L(X, T) \quad \text{Eq. 38}$$

où  $X$  est la composition en élément  $B$ ,  $W_A$  et  $W_B$  sont des différences d'énergie libre définies pour les éléments  $A$  et  $B$  purs, respectivement, et  $g(\phi)$  et  $p(\phi)$  sont respectivement la fonction "double puits" et la fonction d'interpolation.



La fonction  $g(\phi)$  sert à décrire la contribution de l'énergie d'interface et  $p(\phi)$  est une fonction utilisée pour l'interpolation de l'énergie libre entre les phases S et L pures, avec  $p(0)=0$  et  $p(1)=1$ . Ces fonctions sont données par:

$$g(\phi) = \phi^2 (1 - \phi)^2 \quad \text{Eq. 39}$$

$$p(\phi) = \phi^3 (6\phi^2 - 15\phi + 10) \quad \text{Eq. 40}$$

Ce choix de fonctions permet d'assurer que  $g(\phi)$  est minimale en  $X=0$  et  $X=1$ , avec  $g(0)=g(1)=0$ . L'évolution du système est décrite par une équation de relaxation de la fonctionnelle d'énergie totale. Après dérivation par rapport au temps (cf. [49] pour plus de détails), la relation suivante est obtenue:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \frac{\delta F}{\delta \phi} = - \left( \frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon_\phi^2 \nabla^2 \phi \right) \\ &= \varepsilon_\phi^2 \nabla^2 \phi - 2 \left[ (1-X)W_A + XW_B \right] (1-\phi)(2-\phi) - 30\phi^2 (1-\phi)^2 (f^L - f^S) \end{aligned} \quad \text{Eq. 41}$$

et:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ M_C X (1-X) \nabla \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right) \right] = \nabla \cdot \left[ M_C X (1-X) \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial X} - \varepsilon_c^2 \nabla^2 X \right) \right] \quad \text{Eq. 42}$$

où  $M_\phi$  et  $M_C$  sont respectivement des mobilités liées au déplacement de l'interface et à la diffusion de soluté [49].

Les deux équations précédentes peuvent être discrétisées et résolues numériquement. Dans le cas des superalliages à base de nickel, des formulations plus complexes ont été utilisées par Warnken et al., [50] dans le cadre du développement du logiciel MICRESS, permettant de tenir compte de la formation de  $\gamma'$  dans des systèmes incorporant quatre éléments de soluté. Le modèle utilisé permet de simuler des problèmes bidimensionnels ou tridimensionnels. Dans le cas des simulations effectuées en 2D, il a été possible de comparer les résultats obtenus avec des mesures effectuées par analyse dispersive en longueur d'onde (WDX) sur une alliage de composition atomique Ni-13.06%atAl-10.49%atCr-2.67%atTa-2.92%atW, équivalent à une composition massique de Ni-5.8%pdsAl-8.98%pdsCr-7.94%pdsTa-8.84%pdsW. Comme le montre la Figure 21, l'accord entre le modèle et les mesures est globalement bon, en termes de compositions au cœur des dendrites et dans les secteurs interdendritiques. Les simulations et les mesures indiquent toutes les deux que la phase  $\gamma'$  se forme dans les zones interdendritiques, ces régions étant enrichies en éléments  $\gamma'$ -gènes, tels que l'aluminium et le tantale, et appauvries en éléments  $\gamma$ -gènes, comme le chrome et le tungstène.

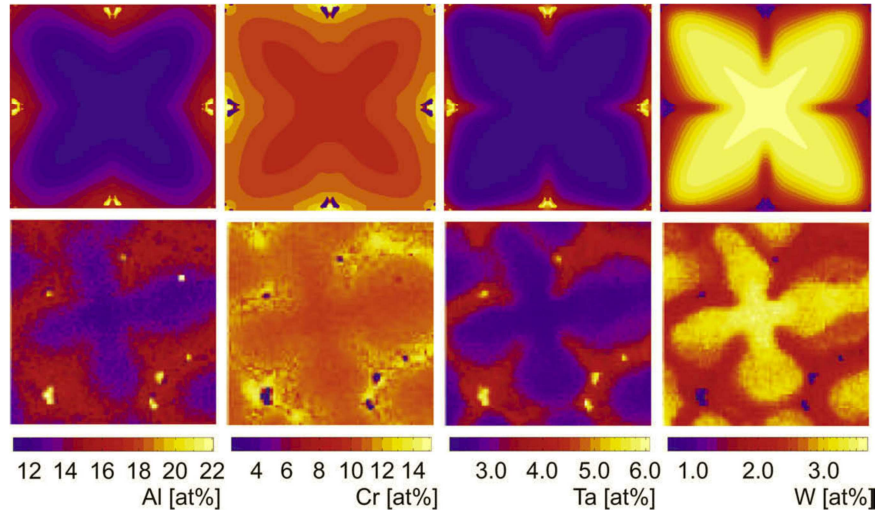


Figure 21 : Cartes de compositions en Al, Cr, Ta et W simulées et mesurées dans un alliage Ni-13.06%atAl-10.49%atCr-2.67%atTa-2.92%atW, correspondant respectivement aux images du haut et du bas [50].

Les comparaisons entre résultats de simulations et mesures expérimentales ont également été effectuées pour l'évolution de la fraction de solide primaire en fonction de la température, pour deux vitesses de solidification avec un gradient imposé. Les résultats ont également été comparés aux modèles analytiques (règle des leviers et modèle de Scheil), comme montré par la Figure 22. Comme attendu, le modèle de Scheil et la règle des leviers fournissent des bornes inférieure et supérieure, respectivement. Le modèle fournissant les résultats les plus proches des résultats expérimentaux est le modèle de champ de phase. Néanmoins, une légère surestimation de la fraction de solide est observée, avec ce dernier. D'autre part, il est également possible de constater qu'à une température donnée, la fraction de solide formée est généralement plus élevée avec une vitesse de refroidissement plus basse, étant donné que le temps disponible pour la diffusion est plus élevé.

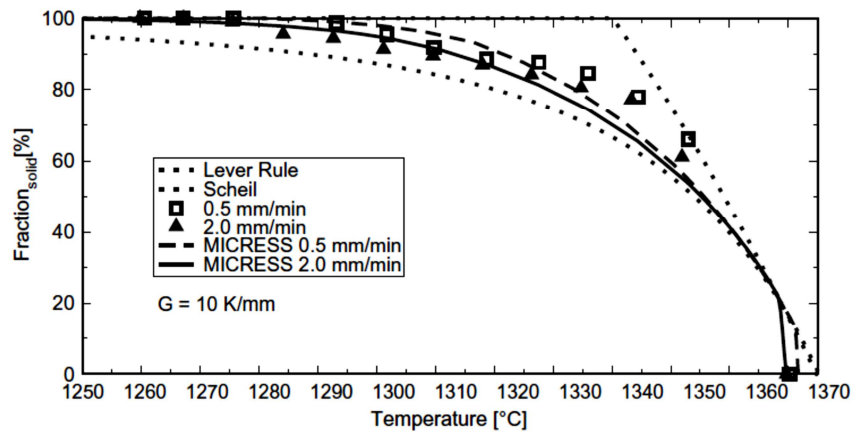


Figure 22 : Evolution de la fraction de solide en fonction de la température, pour les modèles des leviers et de Scheil (pointillés), ainsi que pour le modèle de champ de phase (traitillés et traits pleins, respectivement pour des vitesses de solidification de 0.5 et 2 mm/min) et pour les observations expérimentales (symboles carrés et triangulaires, correspondant respectivement à des vitesses de solidification de 0.5 et 2 mm/min) dans l'alliage Ni-13.06%atAl-10.49%atCr-2.67%atTa-2.92%atW [50].

Ce modèle a également été appliqué par Lopez et al. [51], pour la simulation de la solidification du superalliage expérimental LEK 94, de composition massique Ni-6.5%pdsAl-7.5%pdsCo-6.0%pdsCr-0.06%pdsHf-2.1%pdsMo-2.5%pdsRe-2.3%pdsTa-1.0%pdsTi-3.5%pdsW. Cette étude porte notamment sur la simulation de la fraction de  $\gamma'$  en fonction de  $Fo^S$ , le nombre de Fourier défini pour l'élément de soluté diffusant le plus lentement dans le solide, comme montré par la Figure 23. Ce dernier est défini de la manière suivante :

$$Fo^S = \frac{D_{min}^S \tau}{\lambda^2} \quad \text{Eq. 43}$$

où  $D_{min}^S$  est le coefficient de diffusion minimal, à la température du solidus de l'alliage, ce dernier étant supposé contrôler la diffusion à l'échelle de la microstructure dendritique,  $\tau$  et  $\lambda$  sont un temps et une dimension caractéristiques, respectivement.

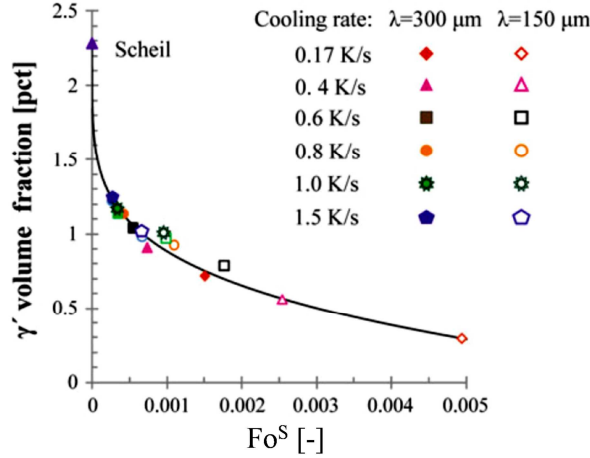


Figure 23 : Fraction d'eutectique (en %) en fonction du nombre de Fourier [51].

## 2.3. Précipitation

### 2.3.1. Théorie

La précipitation consiste en l'apparition d'une phase au sein d'une matrice solide initialement sursaturée. Ce phénomène se rencontre typiquement lors du refroidissement d'un alliage dont la composition nominale est supérieure à la limite de solubilité de la matrice, comme illustré par la Figure 24. La température  $T_{solvus}(X_0)$  correspond à la température à laquelle la solubilité de l'élément B dans la phase  $\alpha$ , la matrice, est égale à composition nominale de l'alliage. En dessous de cette température, la phase  $\beta$  commence à précipiter, jusqu'à atteindre la fraction d'équilibre  $g^{\beta,eq}$  donnée par la règle des leviers :

$$g^{\beta,eq} = \frac{X_0 - X^{\alpha*,eq}}{X^{\beta*,eq} - X^{\alpha*,eq}} \quad \text{Eq. 44}$$

où  $X^{\alpha*,eq}$  et  $X^{\beta*,eq}$  sont les compositions d'équilibre des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement. Il est à noter que ce rapport de différences de compositions est également utilisé pour définir la sursaturation  $\Omega$  d'une matrice de composition moyenne  $\bar{X}^\alpha$  :

$$\Omega = \frac{\bar{X}^\alpha - X^{\alpha*,eq}}{X^{\beta*,eq} - X^{\alpha*,eq}} \quad \text{Eq. 45}$$

D'un point de vue physique,  $\Omega$  représente l'éloignement normalisé vis-à-vis des compositions d'équilibre.

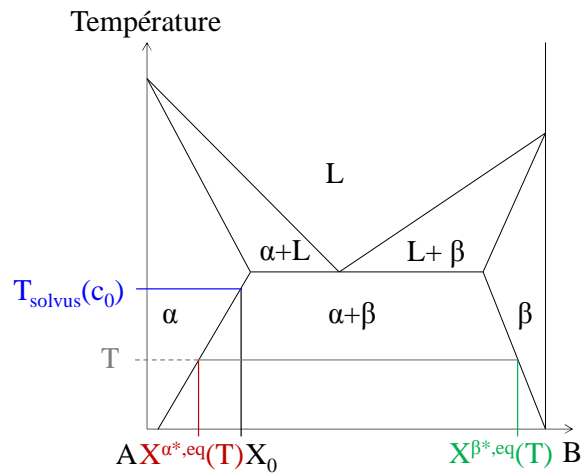


Figure 24 : Représentation schématique d'un diagramme de phases binaire A-B, avec indication de la température du solvus de la phase  $\alpha$  correspondant à la composition nominale  $X_0$ . Les compositions d'équilibre des phases  $\alpha$  et  $\beta$  à la température  $T$  sont indiquées par  $X^{\alpha^*,eq}(T)$  et  $X^{\beta^*,eq}(T)$ , respectivement.

La précipitation est initiée par des événements de germination. Lorsque les précipités ont germé, leur taille augmente (croissance), en consommant le soluté excédentaire présent dans la matrice. L'étape de croissance entraîne une augmentation de la fraction volumique de précipités. Enfin, au cours des dernières étapes de la précipitation, la fraction de précipités est proche de sa valeur d'équilibre et l'évolution des précipités au cours de ce régime, la maturation, est principalement contrôlée par l'évolution vers un minimum d'énergie d'interface entre les précipités et la matrice, ce qui conduit à une dissolution des plus petits précipités au profit des plus gros.

### 2.3.1.1. Germination

Lorsque la limite de solubilité de la matrice est inférieure à la composition de l'alliage, l'équilibre thermodynamique prévoit la formation de la phase  $\beta$  afin de réduire l'énergie libre du système. Il est possible de représenter schématiquement cette situation à partir des courbes d'énergies libre des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , comme illustré sur la Figure 25. Sans contribution de courbure, l'équilibre entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  est donné par la tangente commune aux courbes d'énergie libre, respectivement  $G^\alpha$  et  $G^{\beta,r^0}$  (droite (1)). À partir de la composition moyenne de la phase  $\alpha$ , initialement égale à la composition nominale de l'alliage en élément B, et en supposant localement l'équilibre thermodynamique, la tangente à la courbe  $G^\alpha$  en  $\bar{X}^\alpha$  donne les potentiels chimiques dans la phase  $\alpha$  (droite (2)). Cette droite permet également d'obtenir les compositions des précipités lorsque le rayon de ces derniers est égal au rayon critique  $R^*$  (droite (2)). Comme cela sera décrit ultérieurement,  $R^*$  correspond à une limite de dissolution des précipités. La tangente est ensuite reportée sur la courbe d'énergie libre des précipités sans contribution de la courbure,  $G^{\beta,eq}$ , afin d'obtenir la force motrice de germination  $\Delta G_n^\beta$  [18] (cf. droite (3) sur la Figure 25). Le raisonnement est décrit ici pour des alliages binaires, mais peut être étendu à des alliages multiconstitués en introduisant les hypersurfaces décrivant l'énergie libre des différentes phases ainsi que les hyperplans tangents décrivant l'équilibre thermodynamique entre les deux phases. Comme illustré schématiquement sur la Figure 25, la force motrice de germination peut être exprimée en fonction des potentiels chimiques des éléments A et B purs pour les équilibres des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , prises individuellement et sans tenir compte du rayon de courbure (droites (1) et (2), respectivement). Dans le cas d'une solution idéale, la force motrice de germination est donnée par [20, 52-54]:

$$\Delta G_n^\beta = X^\beta \Delta \mu_B + (1 - X^\beta) \Delta \mu_A \quad \text{Eq. 46}$$

avec:

$$\Delta\mu_A = \mu_A^{\beta,r\infty} - \mu_A^\alpha = \mu_A^\alpha(X^{\alpha eq}) - \mu_A^\alpha(\bar{X}^\alpha) = -R_g T \ln\left(\frac{1 - \bar{X}^\alpha}{1 - X^{\alpha eq}}\right) \quad \text{Eq. 47}$$

et:

$$\Delta\mu_B = \mu_B^{\beta,r\infty} - \mu_B^\alpha = \mu_B^\alpha(X^{\alpha eq}) - \mu_B^\alpha(\bar{X}^\alpha) = -R_g T \ln\left(\frac{\bar{X}^\alpha}{X^{\alpha eq}}\right) \quad \text{Eq. 48}$$

d'où :

$$\Delta G_n^\beta = -R_g T \left[ X^\beta \ln\left(\frac{\bar{X}^\alpha}{X^{\alpha eq}}\right) + (1 - X^\beta) \ln\left(\frac{1 - \bar{X}^\alpha}{1 - X^{\alpha eq}}\right) \right] \quad \text{Eq. 49}$$

Connaissant le volume molaire des précipités  $V_m^\beta$ , il est possible de calculer la force motrice de germination, par unité de volume :

$$\Delta G_v^\beta = \frac{\Delta G_n^\beta}{V_m^\beta} \quad \text{Eq. 50}$$

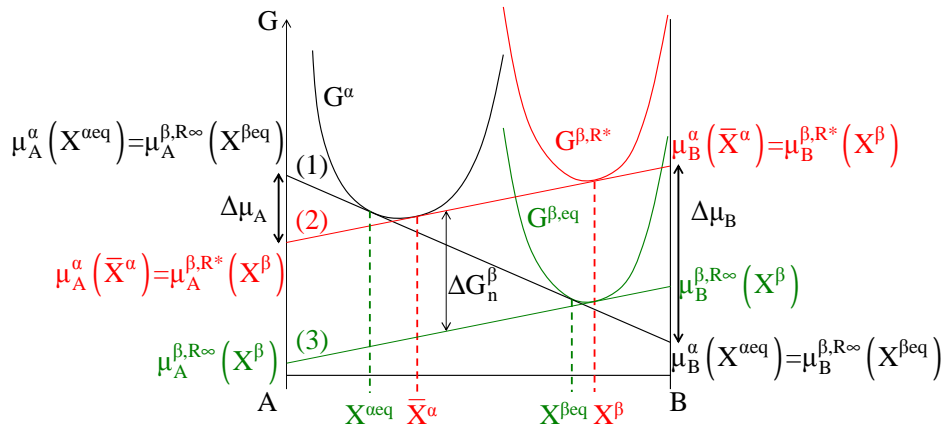


Figure 25 : Représentation schématique des courbes d'énergie libre des phases  $\alpha$  (matrice) et  $\beta$  (précipité) dans le système binaire A-B, avec indication des potentiels chimiques  $\mu$ .

Durant la germination, les précipités formés sont instables et se dissolvent si leur rayon est inférieur au rayon critique  $R^*$ , qui correspond au rayon minimal d'un précipité  $\beta$  pour que la composition de  $\alpha$  à l'interface soit incluse dans l'intervalle  $[X^{\alpha,eq}; \bar{X}^\alpha]$  correspondant aux droites (1) et (2). Pour des rayons inférieurs à  $R^*$ , l'effet Gibbs-Thomson est tel que la composition de  $\alpha$  en équilibre avec  $\beta$  est supérieure à  $\bar{X}^\alpha$ , ce qui implique la dissolution du précipité.

Une autre manière d'obtenir le rayon critique est de formuler un bilan d'énergie permettant d'exprimer l'énergie de formation d'un précipité,  $\Delta G^\beta$ , prenant en compte les contributions volumique et surfacique, en fonction du rayon  $R$  :

$$\Delta G^\beta = V^\beta (\Delta G_v^\beta + \Delta G_s^\beta) + S^\beta \sigma^{\alpha/\beta} \quad \text{Eq. 51}$$

où  $S^\beta$  et  $V^\beta$  sont respectivement la surface externe et le volume du précipité, et  $\Delta G_v^\beta$  et  $\Delta G_s^\beta$  sont la force motrice de germination et l'énergie élastique associée aux distorsions des phases,

respectivement, avec  $\Delta G_v^\beta < 0$  et  $\sigma^{\alpha/\beta} > 0$ . La courbe  $\Delta G^\beta(R)$ , montrée à la Figure 26, est obtenue en posant  $V^\beta = \frac{4\pi}{3}R^3$  et  $S^\beta = 4\pi R^2$ .

Le rayon critique correspond au maximum de  $\Delta G^\beta$ , noté  $\Delta G^*$ .  $R^*$  est donc déterminé en annulant la dérivée de  $\Delta G^\beta(R)$  par rapport à  $R$  :

$$\Delta G^\beta(R) = \frac{4\pi}{3}R^3(\Delta G_v^\beta + \Delta G_s^\beta) + 4\pi R^2\sigma^{\alpha/\beta}$$

$$\left. \frac{d\Delta G^\beta}{dR} \right|_{R=R^*} = 4\pi(R^*)^2(\Delta G_v^\beta + \Delta G_s^\beta) + 8\pi R^*\sigma^{\alpha/\beta} = 0 \quad \text{Eq. 52}$$

$$R^* = -\frac{2\sigma^{\alpha/\beta}}{\Delta G_v^\beta + \Delta G_s^\beta}$$

L'énergie critique de formation d'un germe est donnée par :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\sigma^{\alpha/\beta})^3}{3(\Delta G_v^\beta + \Delta G_s^\beta)^2} \quad \text{Eq. 53}$$

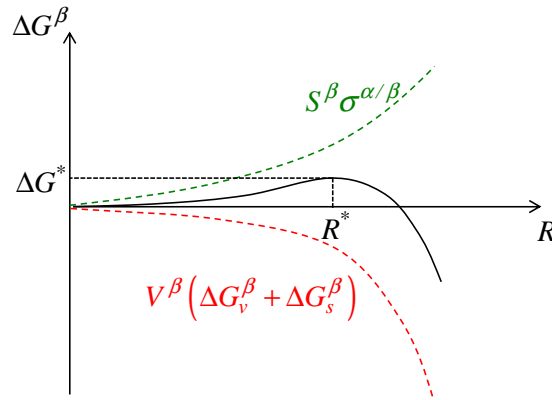


Figure 26 : Evolution de l'énergie critique de formation d'un germe,  $\Delta G^*$ , de l'énergie de surface  $S^\beta\sigma^{\alpha/\beta}$  et de la force motrice volumique de précipitation  $V^\beta(\Delta G_v^\beta + \Delta G_s^\beta)$  avec le rayon  $R$ .

Le rayon critique correspond à la limite de stabilité d'un germe. Pour que celui-ci puisse être effectivement stable en tenant compte de variations de l'énergie critique de l'ordre de  $k_B T$ , le rayon doit être légèrement plus élevé. En considérant ces fluctuations d'énergie, le rayon de germination effectif est donné par [55]:

$$R_{eff}^* = R^* + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi\sigma^{\alpha/\beta}}} \quad \text{Eq. 54}$$

À partir de la force motrice de germination, il est possible de calculer le taux de germination, en suivant la démarche proposée par Russel [56]. Celle-ci correspond à la théorie classique de la germination homogène et est basée sur l'expression du taux de germination stationnaire en fonction de l'énergie à fournir pour la formation d'un germe critique  $\Delta G^*$ , du nombre de sites de germination disponibles  $N_s$ , d'un facteur  $\beta$  exprimant le taux de condensation des atomes de soluté sur le germe en cours de formation et d'un facteur de Zeldovich  $Z$ , ce dernier étant lié aux fluctuations de taille d'un précipité pour des variations d'énergie de l'ordre de  $k_B T$  :

$$I^{stat} = Z\beta N_S \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 55}$$

avec  $\Delta G^* > 0$ . Le terme  $\beta$  est la fréquence d'attachement des atomes de soluté au germe en cours de formation. Son expression est basée sur la théorie formulée par Russel [56]:

$$\beta = \frac{4\pi(R^*)^2}{a^4} \min_i \left( D_{ii}^\alpha \bar{X}_i^\alpha \right) \quad \text{Eq. 56}$$

où il est ici supposé que l'élément diffusant le plus lentement (en valeur absolue) limite la cinétique d'ancrage. Le facteur de Zeldovich est donné par :

$$Z = \frac{V_m^\beta (\Delta G_v^\beta)^2}{8\pi (\sigma^{\alpha/\beta})^{3/2} N_A \sqrt{k_B T}} \quad \text{Eq. 57}$$

Étant donné que la germination est supposée homogène, le nombre de sites disponibles pour la germination,  $N_S$ , est égal au nombre de sites atomiques non occupés par les précipités :

$$N_S = N_0 (1 - g^{\gamma'}) \quad \text{Eq. 58}$$

où  $N_0 = N_A / V_m^\alpha$  est la densité volumique d'atomes dans  $\alpha$ , donnée par le rapport entre le nombre d'Avogadro,  $N_A$ , et le volume molaire de  $\alpha$ ,  $V_m^\alpha$ , et  $g^{\gamma'}$  est la fraction de précipités. Lors des premières étapes de germination, le taux de germination diffère du taux de germination stationnaire, en raison du temps requis pour établir un flux d'atomes de la matrice vers le germe. Par conséquent, un temps d'incubation est introduit :

$$\tau = \frac{2}{\pi\beta Z^2} \quad \text{Eq. 59}$$

Avec la prise en compte de la période d'incubation, le taux de germination est alors donné par [56]:

$$I = I^{stat} e^{-\frac{\tau}{t}} = N_0 (1 - g^{\gamma'}) Z\beta e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}} e^{-\frac{\tau}{t}} \quad \text{Eq. 60}$$

Une autre formulation de cette loi permet d'obtenir un meilleur accord avec les expériences et les simulations effectuées avec la méthode de Monte-Carlo [55, 57]:

$$I = I^{stat} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) = N_0 (1 - g^{\gamma'}) Z\beta e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad \text{Eq. 61}$$

### 2.3.1.2. Croissance et modèles analytiques

Après la germination, les précipités croissent en raison de la sursaturation de la matrice. La croissance est essentiellement contrôlée par le flux de soluté dans la matrice, ce dernier étant induit par les gradients de concentrations.

Afin d'être en mesure de calculer la vitesse de croissance des précipités dans la matrice, le champ de composition autour des précipités doit pouvoir être décrit. Pour cela, il est possible d'utiliser différentes solutions analytiques, détaillées dans cette partie. Le modèle de croissance utilisé doit permettre de traiter la croissance et la dissolution des précipités, en prenant en compte les variations des compositions d'interface et des compositions moyennes. Plusieurs approximations peuvent être utilisées [58], suivant le cas de figure considéré. Pour ce type de problème, les deux modèles les plus couramment utilisés sont le modèle de Zener et l'approximation de profils stationnaires. D'autres solutions analytiques ont également été comparées à ces modèles par Aaron et al. [58]. Pour simplifier les notations, les compositions effectives de  $\alpha$  et  $\beta$  à l'interface, i. e. en prenant en compte la courbure, seront respectivement notées  $X^{\alpha*}$  et  $X^{\beta*}$ .

Le modèle de Zener [59] consiste à approximer le profil de composition dans la matrice par une fonction linéaire, pour une géométrie monodimensionnelle cartésienne et en supposant que les précipités sont des plaques d'épaisseur  $W$  dans un domaine de longueur totale  $L$ , comme montré à la Figure 27. L'approche originale peut être étendue à deux régimes, suivant la taille de la couche de diffusion,  $\delta$ , par rapport à l'épaisseur de la couche de matrice restante,  $L-W-\delta$ . Les régimes 1 et 2 correspondent à une longueur de diffusion inférieure ou supérieure à l'épaisseur de matrice restante, respectivement, comme illustré par la Figure 27. Les compositions nominale et à l'interface étant connues, l'interface étant supposée à l'équilibre thermodynamique, la taille de la couche de diffusion est déduite par un bilan de soluté.

Ce dernier s'exprime de la manière suivante, en régime 1 :

$$X_0 L = X^{\beta*} W + \frac{X_0 + X^{\alpha*}}{2} \delta + X_0 (L - W - \delta) \quad \text{Eq. 62}$$

$$(X^{\beta*} - X_0) W = \frac{X_0 - X^{\alpha*}}{2} \delta \quad \text{Eq. 63}$$

soit :

$$\delta = 2W \frac{X^{\beta*} - X_0}{X_0 - X^{\alpha*}} \quad \text{Eq. 64}$$

Avec un bilan à l'interface, il est possible d'exprimer la vitesse de croissance:

$$v = \frac{D^\alpha}{\delta} \frac{X_0 - X^{\alpha*}}{X^{\beta*} - X^{\alpha*}} \quad \text{Eq. 65}$$

En régime 2, la longueur de diffusion est fixée par la dimension du domaine et la taille du précipité, et la composition  $X_L$  atteinte en  $x=L$  est libre. Un bilan de soluté permet de la déterminer :

$$X_L = 2 \frac{X_0 L - X^{\beta*} W}{L - W} - X^{\alpha*} \quad \text{Eq. 66}$$

Comme précédemment, la vitesse de croissance est calculée avec en effectuant un bilan à l'interface et vaut:

$$v = \frac{D^\alpha}{\delta} \frac{X_L - X^{\alpha*}}{X^{\beta*} - X^{\alpha*}} \quad \text{Eq. 67}$$



La vitesse de croissance peut également être exprimée directement en fonction de la taille des précipités, ce qui correspond à la combinaison des équations 64 et 65 ainsi que 66 et 67, pour les régimes 1 et 2, respectivement.  $W(t)$  peut alors être déterminé par intégration. Ce modèle, bien que simple à implémenter en coordonnées 1D cartésiennes et rendant compte du chevauchement des champs de compositions, devient rapidement plus complexe à formuler dans le cas de précipités sphériques. De plus, il ne permet pas de se référer à une résolution de la loi de Fick.

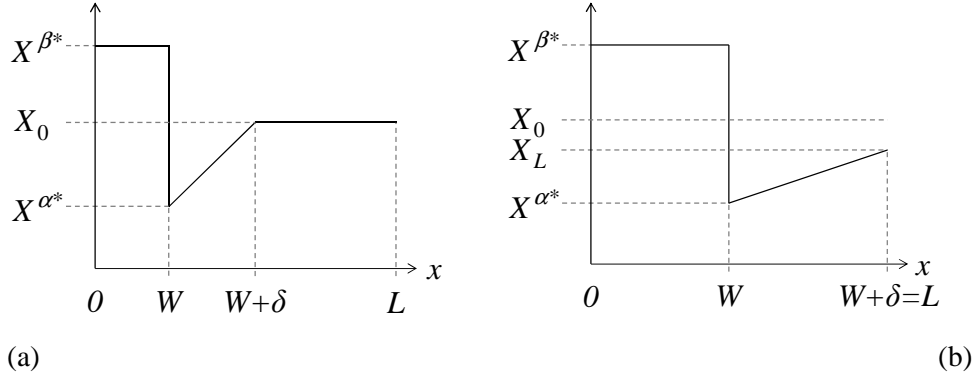


Figure 27 : Représentation schématique des profils de compositions déterminés avec le modèle de Zener, en régime (a) 1 et (b) 2.

Une autre approximation couramment utilisée consiste à supposer un champ de composition stationnaire dans la matrice, autour du précipité, ce dernier étant supposé sphérique. Les variations temporelles de compositions sont supposées nulles, donc, d'après la loi de Fick :

$$\nabla^2 X = 0 \quad \text{Eq. 68}$$

Ceci correspond à l'approximation de Laplace. L'expression du champ de composition en coordonnées sphériques, en fonction de la position  $r$  et du rayon  $R$ , est alors la suivante :

$$X(r) = \frac{R}{r} (X^{\alpha*} - \bar{X}^{\alpha}) + \bar{X}^{\alpha} \quad \text{Eq. 69}$$

Une solution analytique exacte a été formulée dans le cas de précipités sphériques croissant dans une matrice supposée infinie [58], pour un alliage binaire:

$$X(r) = \bar{X}^{\alpha} + \frac{2\lambda(X^{\alpha*} - \bar{X}^{\alpha})}{e^{-\lambda^2} - \lambda\sqrt{\pi}\operatorname{erfc}\lambda} \left[ \frac{\sqrt{D^{\alpha}t}}{r} e^{-\frac{r^2}{4D^{\alpha}t}} - \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\operatorname{erfc}\left(\frac{r}{2\sqrt{D^{\alpha}t}}\right) \right] \quad \text{Eq. 70}$$

où  $\lambda$  est le rayon réduit, donné par :

$$\lambda = \frac{R}{2\sqrt{D^{\alpha}t}} \quad \text{Eq. 71}$$

À l'aide d'un bilan à l'interface  $\alpha/\beta$ , il est possible de formuler la dépendance entre  $\Omega$ , la sursaturation, et  $\lambda$  :

$$\lambda^2 e^{\lambda^2} \left[ e^{-\lambda^2} - \lambda\sqrt{\pi}\operatorname{erfc}\lambda \right] = \frac{\Omega}{2} \quad \text{Eq. 72}$$

où  $\Omega$  est donné par :

$$\Omega = \frac{\bar{X}^\alpha - X^{\alpha*}}{X^{\beta*} - X^{\alpha*}} \quad \text{Eq. 73}$$

Les cinétiques de croissance données par les variations de  $\lambda$  en fonction de  $\Omega$  sont représentées à la Figure 28 pour différentes approximations du profil de composition.

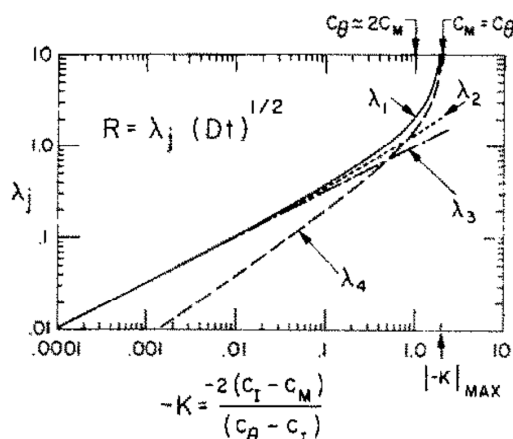


Figure 28 : Comparaison des cinétiques de croissance, où  $k = -2|\Omega|$ .  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  et  $\lambda_4$  correspondent respectivement à la solution analytique exacte, à l'approximations d'invariance en fonction de la taille des précipités, au profil stationnaire et au profil linéarisé suivant le modèle de Zener [58].

Un modèle analytique de croissance a été formulé par Chen et al. [22], permettant de prendre en compte l'effet de la diffusion croisée. Les profils de compositions sont calculés à l'aide de l'approximation de Laplace et la correction proposée par Aaron et al. [58] vue précédemment (équations 70 à 73), en supposant qu'elle s'applique aux alliages multiconstitués. Les longueurs de diffusion sont donc données par :

$$\delta = \frac{\Omega R}{2\lambda^2} \quad \text{Eq. 74}$$

Dans la même étude, un modèle basé sur une formulation en potentiels chimiques et une résolution numérique du profil de diffusion (DICTRA) sont comparés. Dans le cas du modèle analytique basé sur la loi de Fick, deux traitements sont effectués : le traitement direct de la matrice de diffusion prend en compte la variation des coefficients de diffusion effectifs avec les compositions des phases, contrairement au traitement indirect de la diffusion croisée. Enfin, des calculs ont également été effectués sans prendre en compte les termes non-diagonaux de la matrice de diffusion. L'effet Gibbs-Thomson est pris en compte, par addition d'une contribution de courbure à l'énergie libre du précipité, comme vu à la section 2.1.1.2. Les résultats des différents traitements de la diffusion croisée sont comparés à la Figure 29, où sont montrées les variations de la vitesse de croissance en fonction du rayon du précipité. Le traitement direct de la diffusion croisée fournit un excellent accord avec les résultats issus de DICTRA, ce qui n'est pas le cas des autres traitements. Ceci montre l'importance de la prise en compte des matrices de diffusion et de leur mise à jour en fonction de l'évolution des compositions.

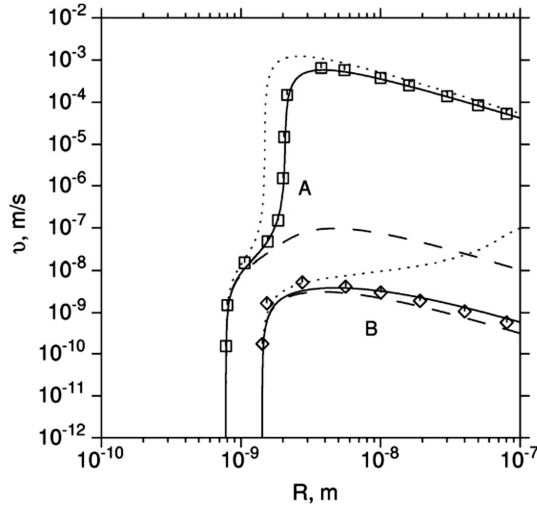


Figure 29 : Evolution de la vitesse de croissance des précipités pour les alliages A (Fe-2%Cr-0.2%C) et B (Fe-2%Cr-0.05%C). Les symboles indiquent les résultats provenant des simulations effectuées avec DICTRA. Les lignes pleines, traitillées et pointillées correspondent respectivement aux résultats obtenus avec le traitement direct, avec le traitement indirect et sans la prise en compte de la diffusion croisée.

### 2.3.1.3. Maturation

La maturation est un phénomène typiquement rencontré durant les derniers stades de la précipitation, lorsque les fractions de phases sont proches des valeurs d'équilibre et que la sursaturation est faible. L'évolution des précipités est alors principalement contrôlée par la réduction de l'énergie d'interface, ce qui aboutit à un flux de soluté des précipités de petite taille vers les plus gros en raison de l'effet Gibbs-Thomson. L'une des conséquences de la maturation est la réduction du nombre de particules présentes dans le système, en raison de la dissolution des plus petits précipités.

Cette étape de précipitation influence donc les distributions de tailles des précipités, comme cela a été décrit par Lifshitz & Slyozov [60] et Wagner [61]. Ces publications constituent une des bases de la description de la maturation, et il y sera fait référence sous le terme de "théorie LSW".

Cette théorie a été formulée pour le cas d'alliages binaires proches de l'état d'équilibre thermodynamique et comprenant une fraction de précipités proche de zéro. Les précipités sont supposés sphériques, et le profil de composition dans la matrice est supposé stationnaire. L'approximation de solution idéale diluée est utilisée. L'effet Gibbs-Thomson y est pris en compte sous une forme simplifiée, correspondant à une linéarisation de la composition dans la matrice à l'interface en fonction de la courbure des précipités :

$$X^{\alpha*} = X_{\infty}^{\alpha} + \frac{\alpha}{R} \quad \text{Eq. 75}$$

où  $X_{\infty}^{\alpha}$  est la composition de la matrice atteinte à une distance infinie de l'interface, supposée égale à la composition moyenne de la matrice,  $\bar{X}^{\alpha}$ ,  $R$  est le rayon des précipités et  $\alpha$  est donnée par :

$$\alpha = \frac{2\sigma^{\alpha/\beta} V_m^{\beta} X_{\infty}^{\alpha}}{k_B T} \quad \text{Eq. 76}$$

Comme mentionné précédemment, la dépendance de  $X^{\alpha*}$  vis-à-vis de  $R$  a pour effet d'établir un flux de soluté des plus petits précipités vers les plus grands. Le flux dans la matrice à l'interface avec les précipités,  $j^{\alpha*}$ , est exprimé de la manière suivante :

$$j^{\alpha*} = -D^\alpha \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\frac{D^\alpha}{R} (X_\infty^\alpha - X^{\alpha*}) \approx -\frac{D^\alpha}{R} (\bar{X}^\alpha - X^{\alpha*}) \quad \text{Eq. 77}$$

A partir du flux de soluté, la vitesse est donnée par :

$$v = \frac{dR}{dt} = \frac{D^\alpha}{R} \left( \Delta - \frac{\alpha}{R} \right) \quad \text{Eq. 78}$$

où  $\Delta$  est la différence entre la composition en un endroit donné et la composition moyenne de la matrice.  $\Delta$  est égal à la sursaturation s'il est supposé que  $X^{\beta*} = 1$  et  $X^{\alpha*} \ll X^{\beta*}$ . À partir de la conservation de la fraction de précipités et de l'équation de continuité, les auteurs ont formulé une distribution analytique permettant de satisfaire les bilans de masse. Cette distribution est formulée pour des rayons normalisés par le rayon moyen, notés  $\rho$  :

$$f(\rho) = \frac{A\rho^2}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^3} \left(\frac{3}{3+\rho}\right)^{\frac{7}{3}} \left(\frac{\frac{3}{2}}{\frac{3}{2}-\rho}\right)^{\frac{11}{3}} \exp\left(-\frac{\rho}{\frac{3}{2}-\rho}\right) \quad \text{Eq. 79}$$

où  $A$  et  $\tau$  sont des constantes. Les principaux résultats de cette théorie sont l'invariance de la distribution normalisée ainsi que les dépendances temporelles du rayon moyen des précipités et de la densité totale de précipités :

$$\bar{R}^3 \propto \frac{4}{9} D^\alpha \alpha t \quad \text{Eq. 80}$$

$$n_{tot} = \frac{\Delta_0}{\frac{4\pi}{3} \bar{R}^3} \propto t^{-1} \quad \text{Eq. 81}$$

où  $\Delta_0$  est la sursaturation initiale.

La théorie LSW a été adaptée aux alliages ternaires, notamment par Kuehmann et Voorhees [62]. L'approche repose sur le calcul des compositions à l'interface à l'aide de la description des énergies libres des phases, en prenant en compte le rayon de courbure. L'hypothèse de solution idéale est levée. L'approche permet de formuler simultanément la conservation de la masse et l'égalité des flux de soluté à l'interface, ce qui entraîne une dépendance des compositions vis-à-vis des coefficients de diffusion des deux éléments de soluté. Les principaux résultats sont la correspondance de la distribution de tailles avec celle formulée par la théorie LSW. Les variations du rayon moyen et de la densité de précipités impliquent également des lois en  $t^{1/3}$  et  $t^{-1}$ , respectivement, mais avec des facteurs multiplicateurs différents de ceux formulés dans la théorie LSW. Enfin, cette théorie permet de retracer le chemin de précipitation de la matrice et des précipités. A l'état d'équilibre, les compositions des deux phases se situent sur la conode d'équilibre passant par la composition nominale de l'alliage. Selon cette théorie, les trajectoires des compositions de la matrice se situent sur la conode d'équilibre, mais cela n'est pas le cas des précipités. Le modèle formulé permet également de calculer l'effet des coefficients de diffusion et des coefficients de partage des éléments sur les constantes de croissance/maturation.

La théorie LSW a également été étendue au cas de systèmes comprenant de hautes fractions de précipités [63, 64]. En effet, la formulation initiale ne prend pas en compte l'effet des interactions entre les particules qui peuvent modifier les constantes cinétiques. Dans ce contexte, un modèle de maturation a été formulé par Voorhees et Glicksmann [65, 66], dans le cas de précipités sphériques.

L'approche repose sur la définition d'éléments de volumes représentatifs au sein desquels sont localisés les précipités. L'interaction des particules est décrite via la superposition des flux de soluté. Afin de vérifier le comportement du modèle, des essais ont été effectués avec une fraction de précipités proche de 0. Les distributions et les équations cinétiques obtenues correspondent, dans ce cas, à la théorie LSW. Pour des fractions de seconde phase non nulles, l'approche présentée permet de déterminer la dépendance des valeurs moyennes, telles que le rayon moyen et la densité de précipités vis-à-vis de la fraction de précipités. Un des principaux résultats est l'accélération des cinétiques de maturation avec l'augmentation de la fraction de particules, ce qui se traduit également par un élargissement de la distribution de tailles (Figure 30). Ce modèle est également applicable à d'autres problèmes de diffusion, tels que la thermique.

Un autre modèle permettant de prendre en compte l'effet de la fraction de précipités sur l'évolution des valeurs moyennes et des distributions a été formulé par Marqsee et Ross [67]. L'interaction entre précipités est également prise en compte par la superposition des flux de soluté entre une particule et l'ensemble des autres particules, en considérant des termes de sources ponctuels. Cette approche permet de formuler, pour chaque particule, le flux de soluté après la correction due à la fraction de seconde phase.

Une autre approche a été formulée par Ardell [68] pour la résolution de ce type de problème, basée sur la superposition des flux de soluté autour de chaque particule, en attribuant un domaine de taille finie à chaque précipité considéré. Bien que permettant de résoudre le problème des interactions dues aux fractions de phases élevées, cette approche est limitée au cas d'alliages binaires, et pour une sursaturation de la matrice proche de zéro, ce qui limite leur potentiel d'utilisation dans le cadre de cette étude sur l'AM1.

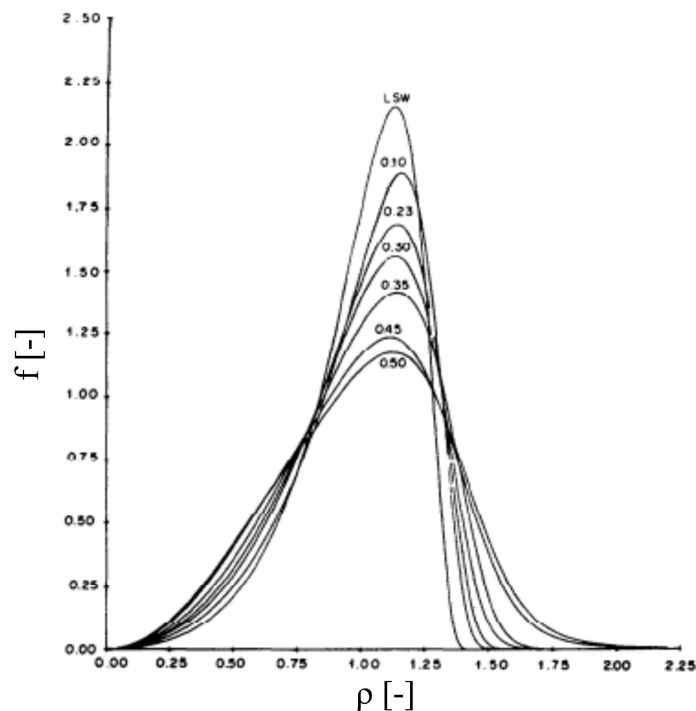


Figure 30 : Comparaison des distributions de tailles corrigées avec le modèle de Voorhees et Glicksmann [65, 66], pour différentes fractions de précipités avec la distribution issue de la théorie LSW, correspondant à une fraction de précipités nulle.

### 2.3.2. Précipitation dans les superalliages

La formation de précipités  $\gamma'$  dans les superalliages dépend de plusieurs conditions, parmi lesquelles la composition des éléments de soluté et l'histoire thermique. Kirkwood [69] a étudié par microscopie électronique à transmission, en 1970, les premières étapes de précipitation dans un alliage binaire Ni-13.23%atAl à 750 et 800°C. Il a été montré que la germination se produit rapidement, la densité de précipités commençant à décroître en moins d'une minute de maintien, à 800°C. Les précipités germés sont de petite taille, typiquement de l'ordre de 5 à 10 nm durant les premières étapes de croissance, et sont initialement de morphologie sphérique. Lors de maintiens plus longs, les précipités prennent une forme cubique, en raison de l'anisotropie des propriétés élastiques et des contraintes de cohérence. Des observations effectuées par Ardell et Nicholson sur ce système [70] ont permis de comparer les distributions de tailles obtenues expérimentalement avec la théorie LSW, la fraction de  $\gamma'$  étant voisine de 20%. Un accord qualitatif a été observé, les distributions obtenues à partir des observations expérimentales étant dispersées sur une gamme de rayons plus importante que dans le cas de la théorie LSW.

Booth-Morrison et al. ont effectué des observations par sonde atomique de la précipitation dans des alliages ternaires Ni-Al-Cr à 600°C, pour des temps de maintien allant jusqu'à 1024h [71]. La sonde atomique permet d'obtenir, à différents temps, une reconstruction en trois dimensions des atomes constituant l'échantillon. Le rayon moyen, la densité ainsi que la fraction de précipités peuvent ainsi être déduits des analyses effectuées, comme montré par la Figure 31. En l'occurrence, l'étude menée par Booth-Morrison et al. a permis d'obtenir des informations relatives à l'ensemble des stades de la précipitation, y compris en ce qui concerne les trajectoires des compositions et les profils de compositions dans chacune des phases. Les observations effectuées ont notamment permis d'observer la coagulation de précipités durant l'étape de maturation, pendant laquelle le rayon des précipités évolue suivant une loi en  $t^{1/3}$ . Néanmoins, la fraction de  $\gamma'$  continue à évoluer significativement et la densité de précipités ne décroît pas selon une loi en  $t^{-1}$ , comme proposé par les théories classiques de la maturation. Selon les auteurs, cette différence de vitesse de décroissance serait due à un état de transition prolongée entre croissance et maturation. Cette hypothèse est notamment appuyée par le fait que la fraction de  $\gamma'$  continue d'évoluer après les plus longs traitements effectués. Ces mesures ont ensuite été exploitées par Mao et al. [72] dans le but d'élaborer un modèle de Monte-Carlo décrivant l'évolution des précipités, à partir duquel il est possible de déduire les matrices de diffusion. La principale conclusion de cette étude concerne l'importance de la diffusion croisée, qui explique l'écart par rapport au modèle de maturation pour alliages ternaires élaboré par Kuehmann et Voorhees [62].

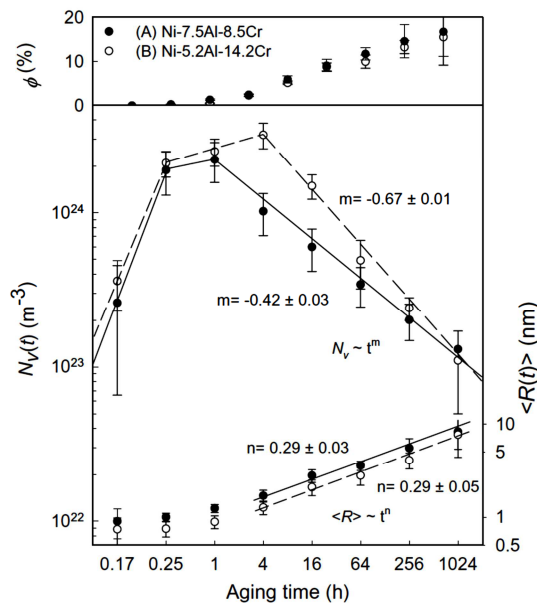


Figure 31 : Evolution de la fraction  $\phi$ , de la densité  $N_v$  et du rayon moyen  $\langle R \rangle$  des précipités en fonction du temps de maintien à 600°C [71].

Les superalliages industriels sont plus délicats à étudier que les systèmes cités précédemment, notamment en raison de leur haut degré de sursaturation (proche de 70% à température ambiante, et voisine de 50% à 1100°C dans le cas de l'AM1). Néanmoins, des études relatives à la précipitation ont été effectuées par microscopie électronique à transmission et à balayage [73], ou par sonde atomique [74-76].

L'étude menée par Grosdidier et al. [73, 77] a permis de caractériser les mécanismes de précipitation et de dissolution des précipités  $\gamma'$  dans les superalliages CMSX-2 et AM1. Entre autres observations effectuées, des échantillons ont été refroidis à différentes vitesses à partir de 1300°C (cette température est au-dessus du solvus  $\gamma$ , pour les deux alliages, et a été maintenue 100h pour s'assurer de l'homogénéité des compositions) avant d'être analysés par microscopie électronique à balayage. Il a d'abord été observé que l'accroissement du taux de refroidissement retarde la germination et la croissance, en raison du ralentissement des cinétiques de diffusion, par rapport à la vitesse d'évolution de la sursaturation. D'autre part, la morphologie des précipités est également sensible au taux de refroidissement. Pour des refroidissements rapides, les précipités sont plus nombreux, et leur morphologie est globalement sphérique, comme montré par la Figure 32. En ralentissant le refroidissement, des morphologies différentes ont été observées. En augmentant le temps à disposition pour la croissance, une transition vers des précipités cubiques est reportée, en raison de l'anisotropie des propriétés mécaniques de la matrice. Pour des taux de refroidissement plus bas ou des temps de maintien isothermes plus élevés, les auteurs considèrent deux types d'évolution des précipités, pour expliquer le développement des différentes formes : l'évolution libre et l'évolution avec interactions. Dans le cas de l'évolution libre, les morphologies rencontrées sont des octocubes et des octodendrites, pour des taux de refroidissement décroissants. L'explication proposée pour la morphologie octocubique est la scission des précipités au-delà d'une taille critique, afin de minimiser l'énergie de déformation excédentaire. Pour des temps de croissance plus élevés, les précipités coalescent pour finalement former des dendrites. En ce qui concerne l'évolution avec interactions entre précipités, les morphologies sont principalement contrôlées par les effets élastiques entre précipités. Pour des temps de maintien élevés, les morphologies rencontrées évoluent vers des plaques.

D'une manière générale, un faible écart de paramètre de réseau entre  $\gamma$  et  $\gamma'$  stabilise la morphologie sphérique. D'autre part, des trempes ont été effectuées après des maintiens à différentes températures, ce qui a abouti à la formation de structures bimodales, comme montré sur la Figure 33. La dissolution des précipités a été étudiée dans le cas d'échantillons trempés après un maintien à 1240°C ou après une rampe de chauffage, interrompue à différentes températures. Il a été observé que les précipités se dissolvent par groupes, et que les précipités dont les directions normales aux interfaces présentent les désorientations les plus importantes par rapport à la direction  $\langle 100 \rangle$  sont les plus instables. Plus précisément, il a été observé que des précipités initialement cubiques présentaient une morphologie arrondie à l'issue d'un maintien de 80 min à 1240°C [77]. Il en a été conclu que la dissolution des précipités fait en grande partie intervenir les contraintes de cohérence. Les auteurs mentionnent une dissolution plus progressive observée en l'absence de contraintes de cohérence. Ce type de dissolution est notamment observé pour des morphologies caractérisées par une haute perte de cohérence. Dans ce cas, la dissolution est contrôlée par un mécanisme de diffusion de soluté [78].

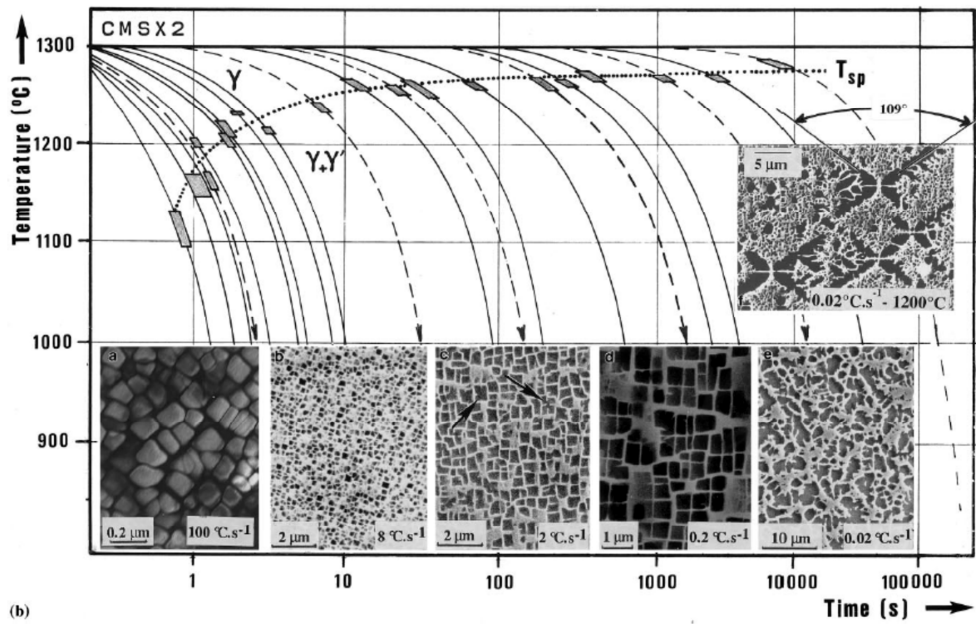


Figure 32 : Microstructures obtenues en refroidissement à partir de 1300°C, avec différents taux de refroidissement. La ligne en pointillés indique le début de la précipitation [73].

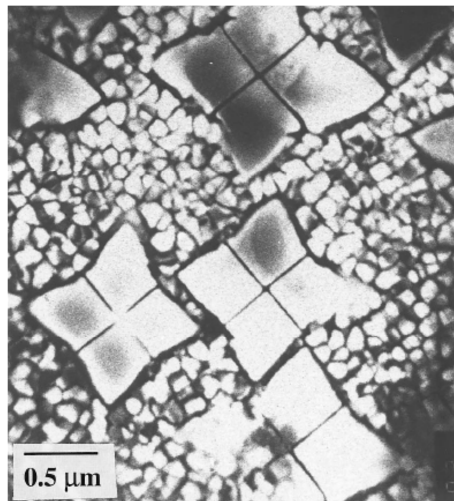


Figure 33 : Observation en microscopie électronique à transmission de précipités  $\gamma'$  après une trempe effectuée à 1240°C [73].

Des observations ont également été effectuées avec la méthode de sonde atomique sur des superalliages industriels. La méthode a pu être exploitée afin de représenter les profils de compositions et de délimiter les deux différentes phases,  $\gamma$  et  $\gamma'$ , pour le superalliage PWA 1480 [79]. Les traitements thermiques ont été effectués à 1079°C et 871°C, après une mise en solution à 1288°C. Dans le cas de traitements dits standards (4h à 1079°C puis 32h à 871°C), des précipités de phase  $\gamma$  ont été observés dans  $\gamma'$ , d'une taille de l'ordre de 5 à 10 nm (Figure 34 (a)). La stabilité de ces précipités a été testée en étendant la durée du plateau à 871°C à 1000h (Figure 34 (b)). Les précipités de  $\gamma$  n'ont pas été observés après ce traitement thermique modifié, ce qui permet de conclure que les précipités de  $\gamma$  ne sont pas stables dans  $\gamma'$ . Afin de mieux comprendre l'origine de la précipitation de  $\gamma$  dans  $\gamma'$ , des simulations de croissance de  $\gamma'$  dans  $\gamma$  ont été effectuées avec le logiciel DICTRA. Ces profils obtenus présentent des fluctuations importantes, qui ont été attribuées au changement de connodes, au cours de la précipitation. Il en a été déduit que des fluctuations de compositions et le changement de sursaturation dans  $\gamma'$  lié à la thermique peuvent temporairement mener à la précipitation de  $\gamma$  dans  $\gamma'$ .



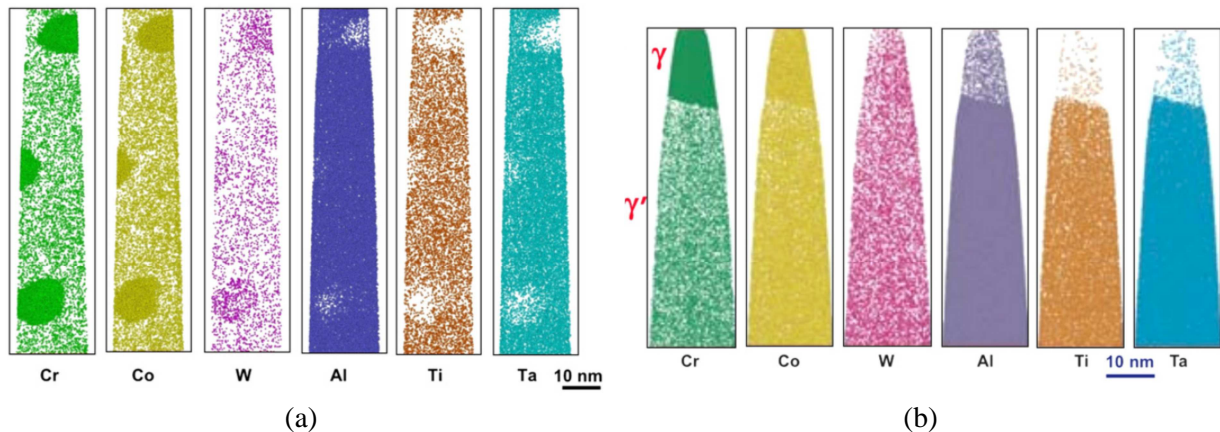


Figure 34 : Répartition des éléments obtenue par sonde atomique sur l'alliage PWA 1480 pour le traitement thermique standard (a) et avec vieillissement étendu (b) [79].

Le taux de refroidissement affecte les cinétiques de germination et de croissance des précipités. Radis et al. [80] ont étudié la formation de distributions de tailles comprenant plusieurs populations, en utilisant la microscopie électronique à balayage et à transmission, sur le superalliage Udimet 720 LI (Ni-15.92% pdsCr-14.43% pdsCo-2.96% pdsMo-4.96% pdsTi-2.53% pdsAl-1.26% pdsW-0.09% pdsFe-0.014% pdsC-0.02% pdsMn-0.014% pdsB ). L'influence du taux de refroidissement a pu être mise en évidence : il a été observé que le nombre de populations constituant la distribution de tailles augmentait en ralentissant le refroidissement, comme montré à la Figure 35. Ceci a été expliqué qualitativement par les auteurs, en termes de compétition entre la désaturation de la matrice due à la croissance des précipités existants, et la germination de nouveaux précipités, les deux phénomènes étant contrôlés par les cinétiques de diffusion.

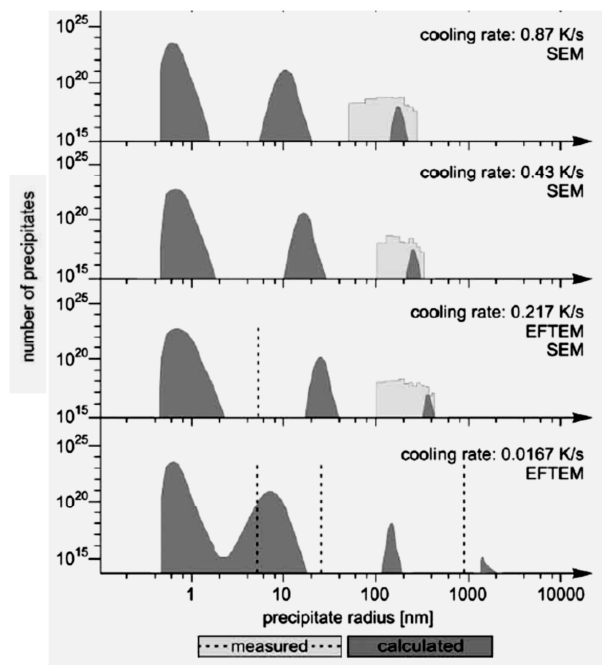


Figure 35 : Distributions de tailles mesurées et simulées pour le superalliage Udimet 720 LI [80].

Des observations effectuées par Mao et al. [81] sur cet alliage ont permis de confirmer le rôle du taux de germination, notamment en prenant en compte le temps à disposition pour la formation de nouveaux précipités. Lors d'un refroidissement plus rapide, la croissance des précipités existants est plus lente, mais également la germination. L'application de taux de refroidissements plus élevés a

donc pour effet principal d'inhiber la germination, et de ralentir la croissance. Cette évolution du nombre de populations avec le taux de refroidissement a également été observée par Singh et al. [82] avec des mesures effectuées par sonde atomiques sur le superalliage René 88 ( Ni-18.02%atCr-13.00%atCo-4.74Ti-4.45%atAl-2.48%atMo-1.21%atW-0.46%atNb ). Leur étude mentionne également que l'écart entre les compositions mesurées dans les précipités et leurs compositions à l'équilibre augmente avec le taux de refroidissement, ce qui est expliqué par le temps requis pour atteindre l'équilibre dans  $\gamma'$ .

### 2.3.3. Modèles numériques

Langer et Schwartz ont formulé une méthode prenant en compte la germination et la croissance, d'une manière simultanée. Le calcul de la vitesse de croissance prend en compte l'effet de la courbure des précipités, ce qui permet d'introduire la maturation. L'effet Gibbs-Thomson est pris en compte sous sa forme linéarisée. La distribution de tailles est calculée à partir de l'évolution du rayon moyen des précipités, en ne tenant pas compte des précipités dont le rayon est inférieur au rayon critique. Bien qu'étant basé sur un certain nombre d'approximations, ce modèle permet de rendre compte des variations temporelles des cinétiques de précipitation en fonction du mécanisme dominant.

Kampmann et Wagner [83] ont formulé un modèle numérique permettant également de traiter simultanément les étapes de germination et de croissance, prenant en compte l'effet de la courbure des précipités afin de pouvoir simuler la maturation. L'approche repose sur la discrétisation de la distribution en classes de tailles. Le modèle est formulé dans un référentiel lagrangien, consistant à suivre l'évolution des classes, où chaque classe représente un groupe de précipités ayant germé dans le même intervalle de temps. Pour chacune des classes, le taux de croissance/dissolution est calculé à l'aide des flux de soluté et des compositions à l'interface. Les rayons des classes sont donc variables et les densités fixes. La fraction de précipités est ensuite mise à jour, permettant de calculer la nouvelle composition dans la matrice et de démarrer le prochain pas de temps, au cours duquel seront calculés le rayon critique et la force motrice de germination. Cette approche fournit des résultats en accord qualitatif avec les mesures expérimentales pour un alliage Cu-19%atTi.

Le modèle de Kampmann et Wagner a été repris par Myhr et Grong [84], qui l'ont adapté au cas d'un référentiel eulérien, pour lequel les classes correspondent à des rayons fixes. Les densités  $n$  dans les classes sont variables et calculées à partir des vitesses de croissance/dissolution insérées dans une équation de continuité :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial (nv)}{\partial R} + I \quad \text{Eq. 82}$$

Cette équation est discrétisée en utilisant les classes de la distribution qui jouent le rôle d'un maillage dans l'espace des rayons. La formulation proposée permet de traiter le problème en utilisant une matrice liant l'évolution des densités avec les vitesses de croissance/dissolution. Ce problème peut être résolu en utilisant un schéma temporel implicite, permettant ainsi d'accroître l'efficacité du modèle. Le modèle a été testé dans le cas d'alliages Al-Mg, pour des traitements thermiques non isothermes. Du point de vue thermodynamique, l'approximation utilisée est celle d'une solution idéale diluée, permettant de calculer directement la composition à l'interface sans devoir incorporer une procédure itérative. L'effet de la distribution initiale et de l'énergie d'interface a également été testé, permettant ainsi de caractériser le comportement du modèle élaboré.

Un modèle similaire, le PSD (Particle Size Distribution), a été utilisé par Serrière et Gandin dans le cadre de la simulation de la précipitation dans un alliage Al-Cu [2]. Différents modèles thermodynamiques sont utilisés pour la description de la force motrice de germination et de l'effet de la courbure sur la composition à l'interface. Les résultats sont obtenus avec les approximations de solution idéale diluée, de solution idéale et avec un couplage complet avec le logiciel Thermo-Calc. Les cinétiques de précipitation diffèrent fortement en fonction de la description thermodynamique

retenue. Par la suite, ce modèle a été appliqué au cas d'alliages multiconstitués [53]. Le modèle a ensuite été couplé avec le modèle PFT par Gandin et Jacot afin de tenir compte des interactions entre la diffusion de soluté à l'échelle de plusieurs dizaines de microns et la formation de précipités, pour des traitements thermiques complexes [85]. Il a été montré que l'accord avec les résultats expérimentaux est meilleur avec le couplage direct des deux modèles. D'autre part, le couplage entre les modèles PFT et PSD permet également de prédire la formation de zones sans précipités (PFZ), ainsi que leur évolution au cours des différents traitements thermiques.

Un modèle basé sur un suivi lagrangien a été élaboré par Maugis et Gouné [57], dans le cadre de la précipitation dans un acier comprenant les éléments Fe, C, V et N. L'approximation thermodynamique est celle d'une solution idéale, et la diffusion interstitielle est prise en compte. Les classes de tailles sont insérées successivement au cours de la germination et détruites lors des dernières étapes de la dissolution, durant la maturation. Pour chaque classe, la composition chimique des précipités est libre de varier, en fonction de l'équilibre local.

Les deux approches, eulérienne et lagrangienne, ont été comparées avec des modèles basés sur les valeurs moyennes par Perez [86]. L'approche lagrangienne a été implémentée de manière à assurer un nombre minimal de classes dans la distribution, afin d'éviter des perturbations trop importantes dues à une discrétisation grossière de la distribution, ce qui peut être le cas durant la maturation. Il a notamment été conclu qu'il est nécessaire de faire appel à des modèles multiclassés pour décrire les cinétiques de précipitation dans le cas de thermiques non constantes ou lorsqu'une distribution différente de la distribution LSW est utilisée en entrée. L'autre conclusion est l'équivalence des résultats obtenus avec les approches eulérienne et lagrangienne, la différence se situant principalement au niveau de la commodité d'implémentation et de l'exploitation des résultats issus du modèle. Plus précisément, l'utilisation de l'approche eulérienne permet d'éviter une procédure de raffinement de la distribution, mais fournit des informations moins détaillées au niveau de l'évolution de la composition chimique des précipités. Ces modèles multiclassés ont récemment été employés avec une méthode de couplage optimisé avec des bases de données thermodynamiques, afin de simuler les cinétiques de précipitation dans des alliages d'aluminium multiconstitués [87, 88]. Cependant, ces modèles ne prennent pas en compte la diffusion croisée.

Ce type de modèles a été utilisé pour décrire l'évolution des distributions de tailles de précipités  $\gamma'$  dans les superalliages à base de nickel, notamment durant des refroidissements continus [80, 89, 90] ou durant de longues durées à hautes températures [91]. L'accord avec les mesures est généralement qualitatif, et la précision des bases de données thermodynamiques et/ou cinétiques est l'une des principales limitations, avec les approximations faites pour calculer les longueurs de diffusion.

La précipitation a également été simulée en utilisant des modèles se basant sur une discrétisation du champ de compositions autour de chaque précipité [79]. Les auteurs ont employé le logiciel DICTRA pour simuler les profils de compositions dans l'alliage PWA1480, ce qui a permis d'expliquer la présence de fluctuations dans les profils de compositions observés expérimentalement par sonde atomique. En l'occurrence, il est mentionné que les changements de connodes survenant en raison des flux de soluté à l'interface peuvent être impliqués dans l'apparition de fluctuations locales de compositions.

Simmons et al. [92] ont également formulé un modèle de champ de phase appliqué à la croissance de précipités dans un alliage binaire Ni-Al, pour des simulations effectuées en deux dimensions. L'avantage de ce modèle est de pouvoir prendre en compte l'énergie élastique, ainsi que l'anisotropie des propriétés élastiques. Les simulations ont été effectuées pour différents taux de refroidissement. L'apparition de plusieurs populations de précipités a pu être simulée, de même que la formation de zones de déplétion de soluté, ces dernières ne comprenant pas de précipités. Ce modèle permet également de connaître l'évolution de la morphologie des précipités. Le modèle de champ de phases a également été implémenté en 1D par Kitashima et al [93, 94], pour simuler l'évolution des profils de compositions pour un superalliage comprenant sept éléments de soluté. La formulation du modèle permet de décrire l'occupation des sites atomiques par les différents éléments, et les précipités  $\gamma'$  sont

initialisés aléatoirement. Le champ de phases a également été appliqué en trois dimensions à l'évolution de précipités  $\gamma'$  dans un alliage Ni-Al [95], avec des domaines de simulation comprenant un nombre élevé de précipités, typiquement plusieurs milliers. Les simulations permettent de mettre en évidence la transition vers des formes cuboïdales, ainsi que des distributions de tailles relativement éloignées de la distribution prévue par la théorie LSW, notamment en raison de l'effet du chevauchement des champs de compositions dans la matrice.

La simulation de l'évolution des précipités au moyen du champ de phases, formulé en 2D ou 3D, permet donc de décrire précisément l'évolution de la morphologie des précipités ainsi que des profils de compositions. Néanmoins, cette approche reste limitée au cas d'alliages simplifiés, en raison du temps de calcul requis. De plus, le traitement d'alliages multiconstitués nécessite de faire appel à une méthode thermodynamique de type CALPHAD pour chaque noeud, ce qui limite à l'heure actuelle les possibilités d'utilisation de ce type de modèle pour des alliages industriels.

La simulation des cinétiques de précipitation peut également être effectuée à une échelle atomique, avec notamment les modèles de Monte-Carlo (LKMC, "Lattice Kinetics Monte-Carlo") et de cluster dynamics. Le modèle LKMC consiste à calculer des sauts d'atomes sur la base de la probabilité de réalisation de cet évènement, elle-même calculée en fonction de l'énergie associée aux déplacements des atomes. Ce modèle ne fait pas directement intervenir le temps, l'évolution du système étant calculée uniquement en fonction du nombre de pas de calcul. Par conséquent, ce modèle nécessite une étape de calibration donnant la durée réelle des étapes calculées. De plus, les lacunes étant généralement impliquées dans les mécanismes de diffusion simulés, il est nécessaire de connaître la concentration de lacunes du système à simuler, ce qui peut ajouter une source potentielle d'erreur. Ce modèle a été utilisé dans le cas d'alliages à base de nickel et comparé aux mesures expérimentales réalisées à l'aide d'une sonde atomique tomographique par Pareige et al. [96] ainsi que Mao et al. [72]. Les résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales. L'intérêt de ce type d'approche est de permettre une description très détaillée du système, pouvant significativement améliorer la compréhension des mécanismes contrôlant les cinétiques de précipitation. Les échelles de temps et d'espace pouvant être abordées avec cette approche sont toutefois limitées en raison du temps de calcul.

Comme pour le modèle LKMC, les simulations effectuées avec le modèle de cluster dynamics ne font pas appel à des équations d'évolution moyennées, mais sont basées sur la description individuelle des précipités, traités comme des agglomérats [97]. La croissance et la dissolution de ces agglomérats sont décrites à l'aide de flux d'atomes de soluté venant rejoindre ou quitter le précipité considéré. La prise en compte simultanée de plusieurs tailles de précipités rend possible la construction de la distribution de tailles de précipités, ainsi que son évolution au cours du temps. La comparaison effectuée par Clouet et al. [97] montre un bon accord entre les simulations et les observations expérimentales, pour des alliages Al-Zr et Al-Sc. Comparativement au modèle LKMC, le modèle de Cluster Dynamics permet de simuler des temps plus longs. Néanmoins, des limites ont été observées au niveau de la germination : étant donné que des précipités d'une taille très faible sont considérés comme stables par le modèle, la densité simulée est très nettement supérieure à celle observée par microscopie électronique à transmission, ce qui pose la question de l'utilisation d'un seuil de rayon en-dessous duquel les précipités seraient supprimés. Les distributions de tailles ont été comparées aux distributions LSW et expérimentales. L'accord qualitatif entre les trois distributions est bon, et le modèle de Cluster Dynamics fournit une distribution globalement similaire à la distribution LSW.



### 3. Description des modèles

#### 3.1. Modèle de microségrégation

##### 3.1.1. Description globale

Etant donné l'importance que peut avoir la microségrégation sur les étapes de précipitation, la simulation de la formation de la microstructure implique nécessairement de pouvoir simuler la microségrégation et son évolution durant les traitements thermiques de mise en solution et homogénéisation.

Ceci est effectué en résolvant numériquement le problème de la diffusion avec le modèle PFT, permettant d'obtenir l'évolution des profils de compositions et des fractions de phases. En supposant les volumes molaires des éléments de soluté égaux dans toutes les phases, il est possible de formuler directement les équations de bilans en fonction des fractions atomiques.

La première étape consiste en la discrétisation d'un domaine monodimensionnel de longueur  $\lambda_d$  (cf Figure 36), en utilisant un maillage fixe comprenant  $N$  cellules.  $\lambda_d$  est une longueur caractéristique de la microstructure, prise comme un intermédiaire entre les demi-espacements interdendritiques primaire et secondaire.

En raison de l'utilisation d'un maillage fixe, l'interface entre le solide primaire  $\gamma$  et les autres phases (liquide, puis eutectique en fin de solidification) est incorporée dans une cellule comprenant plusieurs phases, nommée cellule mixte, comme montré sur la Figure 36. Afin d'être en mesure de traiter la présence de plusieurs phases dans une cellule de calcul et pour pouvoir calculer le déplacement de l'interface à partir des fractions de phases locales et à chaque pas de temps, il est supposé que ces cellules multiphasées sont à l'équilibre thermodynamique.

Le modèle peut être utilisé pour un système de coordonnées monodimensionnel, selon des géométries cartésienne, cylindrique ou sphérique. Les états des cellules, à savoir solide, mixte ou liquide/mélange interne (en cas de présence de phases secondaires) servent à déterminer les règles à appliquer au niveau des calculs des flux de soluté. Ces derniers sont calculés à partir de la loi de Fick formulée pour les alliages multiconstitués (cf. eq. 16). L'équation de diffusion est formulée suivant la méthode des volumes finis, garantissant ainsi la conservation du soluté.

Le modèle PFT formulé par Du et Jacot [47] a été modifié afin de pouvoir traiter la diffusion croisée. Elle peut être prise en compte en entrant une loi d'Arrhénius pour chacun des coefficients de la matrice de diffusion. Néanmoins, cette méthode de calcul présente deux inconvénients: l'effet de la variation de la composition moyenne du solide primaire n'est pas pris en compte, et il n'est pas possible de prendre en compte des changements de signe des coefficients de diffusion. Pour pallier à ces problèmes, un couplage avec le logiciel Thermo-Calc est effectué, en employant les bases de données thermodynamiques et cinétiques appropriées, ces dernières fournissant les mobilités en fonction de la température. Une fonction permet alors, à partir de la température et des compositions moyennes de la phase  $\gamma$ , de calculer les coefficients de la matrice de diffusion.

Lors de la formation de phases secondaires, la région interdendritique incorporant le liquide et les autres phases, est traitée comme un mélange supposé être à l'équilibre thermodynamique, nommé mélange interne, comme représenté sur la Figure 37. Le mélange étendu correspond au volume incorporant le mélange interne et le volume de phase primaire présent dans la cellule mixte, et est également supposé être à l'équilibre thermodynamique.

### 3.1.2. Solidification de la phase primaire $\gamma$

Durant cette partie du calcul, les deux phases présentes sont  $\gamma$  et le liquide. L'initialisation est effectuée après lecture de la taille initiale du germe solide, fournissant ainsi la fraction initiale de  $\gamma$ ,  $g^{\gamma,0}$ . Un appel à Thermo-Calc, effectué avec pour données d'entrée  $g^{\gamma}$  et les compositions nominales de l'alliage  $X_{0,i}$  permet de connaître les compositions d'équilibre de  $\gamma$  et du liquide, ainsi que la température initiale  $T^0$ , correspondant aux fractions d'équilibre. Les compositions sont initialisées aux valeurs d'équilibre.

Pour chacune des deux phases, les flux de soluté sont calculés afin de déduire les variations temporelles des compositions, pour chacune des cellules de calcul. Le calcul des flux et des variations de compositions est effectué d'après la méthode des volumes finis et en utilisant un schéma temporel explicite, d'où :

$$\frac{\Delta X_i}{\Delta t} = -\frac{S_k}{V_k} (j_{i,k}^{+,t} - j_{i,k}^{-,t}) \quad \text{Eq. 83}$$

où  $\Delta t$  est le pas de temps,  $\Delta X_{i,k}$  est la variation de composition de l'élément  $i$  dans la cellule  $k$ ,  $j_{i,k}^{+,t}$  et  $j_{i,k}^{-,t}$  sont respectivement les flux de soluté à droite et à gauche de la cellule considérée,  $S_k/V_k$  est le rapport entre la surface d'échange avec les cellules voisines et le volume de la cellule considérée, qui varie suivant le système de coordonnées. Après discrétisation, les flux sont donnés par :

$$j_{i,k}^{-,t} = -\sum_{j=1}^{Nsol} D_{ij}^v \frac{X_{j,k}^t - X_{j,k-1}^t}{h} \quad \text{Eq. 84}$$

$$j_{i,k}^{+,t} = -\sum_{j=1}^{Nsol} D_{ij}^v \frac{X_{j,k+1}^t - X_{j,k}^t}{h} \quad \text{Eq. 85}$$

où  $Nsol$  est le nombre d'éléments de solutés,  $X_{j,k}^t$  est la composition moyenne de la cellule  $k$  en élément  $j$  au temps  $t$ ,  $v$  indique la phase, dont le repérage est assuré numériquement par l'état de la cellule considérée, et  $h$  est l'espacement entre deux cellules voisines. Comme montré sur la Figure 36, les conditions aux limites sont de type Neumann homogène, avec  $j_{i,N}^{+,t} = j_{i,1}^{-,t} = 0$ .

La cellule mixte, d'indice  $k^*$ , constitue un cas particulier. En effet, les flux de soluté sont calculés d'après la distance entre l'interface et le centre de la cellule voisine, et le flux de soluté implique les compositions à l'interface de  $\gamma$  et du liquide, respectivement  $X_j^{\gamma*,t}$  et  $X_j^{L*,t}$  :

$$j_{i,k^*}^{-,t} = -\sum_{j=1}^{Nsol} D_{ij}^{\gamma} \frac{X_j^{\gamma*,t} - X_{j,k^*-1}^t}{h_S} \quad \text{Eq. 86}$$

$$j_{i,k^*}^{+,t} = -\sum_{j=1}^{Nsol} D_{ij}^L \frac{X_{j,k^*+1}^t - X_j^{L*,t}}{h_L} \quad \text{Eq. 87}$$

avec  $h_S = h \left( \frac{1}{2} + g_{k^*}^{\gamma,t} \right)$  et  $h_L = h \left( \frac{3}{2} - g_{k^*}^{\gamma,t} \right)$ .

Dans la cellule mixte, la position de l'interface est connue à partir de la fraction locale de solide  $\gamma$ . La vitesse de l'interface est calculée à partir de l'incrément de la fraction locale de solide. Afin d'être en mesure de calculer la fraction locale de solide, la cellule est supposée à l'équilibre thermodynamique.

Le calcul de la fraction locale est effectué en insérant les compositions moyennes de cette cellule et la température dans une fonction dédiée aux calculs d'équilibre. Cette dernière retourne les fractions de phases et les compositions d'équilibre de  $\gamma$  et du liquide, pour une composition moyenne donnée :

$$\bar{X}_{i,k^*}^{t+\Delta t} = g_{k^*}^{\gamma,t+\Delta t} X_i^{\gamma*,t+\Delta t} + (1 - g_{k^*}^{\gamma,t+\Delta t}) X_i^{L*,t+\Delta t} \quad \text{Eq. 88}$$

où les compositions des deux phases sont supposées égales à celles de l'interface à cette échelle. Ce calcul peut être effectué au moyen d'un appel direct à Thermo-Calc ou en utilisant une linéarisation locale des surfaces décrivant les liquidus et solidus [1].

Le modèle permet également, dans le but de réduire le temps de calcul, de prendre en compte la diffusion dans le solide uniquement, en faisant l'hypothèse d'un liquide de composition uniforme, correspondant à un mélange complet. Un domaine comprenant la cellule mixte et le liquide est défini, il s'agit du domaine mixte. Le flux de soluté est alors appliqué à l'ensemble de ce domaine, dont la composition moyenne au temps  $t+\Delta t$  est notée  $\bar{X}_{i,V_{mixte}}^{t+\Delta t}$ . Ce domaine est supposé à l'équilibre thermodynamique. La variation de composition moyenne du domaine mixte,  $\Delta \bar{X}_{i,V_{mixte}}$ , est alors donnée par :

$$\frac{\Delta \bar{X}_{i,V_{mixte}}}{\Delta t} = \frac{X_{i,V_{mixte}}^{t+\Delta t} - X_{i,V_{mixte}}^t}{\Delta t} = \frac{S_{k^*} j_{i,k^*}^{-t}}{V_{mixte}} \quad \text{Eq. 89}$$

où  $V_{mixte} = \sum_{k=k^*}^N V_k$  est le volume du domaine mixte.

Les compositions du domaine mixte sont reliées aux compositions à l'interface  $X_i^{\gamma*,t+\Delta t}$  et  $X_i^{L*,t+\Delta t}$  ainsi qu'aux fractions de phases locales par :

$$\bar{X}_{i,V_{mixte}}^{t+\Delta t} = g_{V_{mixte}}^{\gamma,t+\Delta t} X_i^{\gamma*,t+\Delta t} + (1 - g_{V_{mixte}}^{\gamma,t+\Delta t}) X_i^{L*,t+\Delta t} \quad \text{Eq. 90}$$

où  $g_{V_{mixte}}^{\gamma,t+\Delta t}$  est la fraction de  $\gamma$  dans le domaine mixte. Comme pour le cas d'une diffusion finie dans le liquide, les compositions à l'interface et les fractions de phases locales sont déduites depuis un calcul d'équilibre effectué avec la température et les compositions moyennes actuelles du domaine mixte. La fraction de solide dans le domaine mixte est convertie en fraction locale à l'échelle de la cellule mixte :

$$g_{k^*}^{\gamma} = g_{V_{mixte}}^{\gamma} \frac{V_{mixte}}{V_{k^*}} \quad \text{Eq. 91}$$

où  $V_{k^*}$  est le volume de la cellule mixte. À partir de  $V_{mixte}$ ,  $V_{k^*}$  et  $g_{k^*}^{\gamma}$ , il est possible de calculer le volume de la zone interdendritique  $V_{inter}$  :

$$V_{inter} = V_{mixte} - V_{k^*} g_{k^*}^{\gamma} \quad \text{Eq. 92}$$

Lorsque la fraction de solide dans la cellule mixte,  $g_{k^*}^{\gamma}$ , est supérieure à 1 ou inférieure à 0, une transition d'état des cellules voisines est effectuée afin de pouvoir continuer le calcul. Deux cas de figure sont envisagés :



1.  $g_{k^*}^\gamma > 1$ , ce qui entraîne une avancée du solide. Dans ce cas, les états des cellules  $k^*$  et  $k^*+1$  sont commutés sur solide et mixte, respectivement. La composition de la cellule anciennement mixte n'est pas changée.
2.  $g_{k^*}^\gamma < 0$ , correspondant à un recul du solide. Les états des cellules  $k^*-1$  et  $k^*$  sont alors commutés sur mixte et liquide, respectivement. Si l'hypothèse de mélange complet dans le liquide est faite, la composition moyenne du domaine mixte prend en compte celle de la cellule dont l'état a été commuté de solide à mixte.

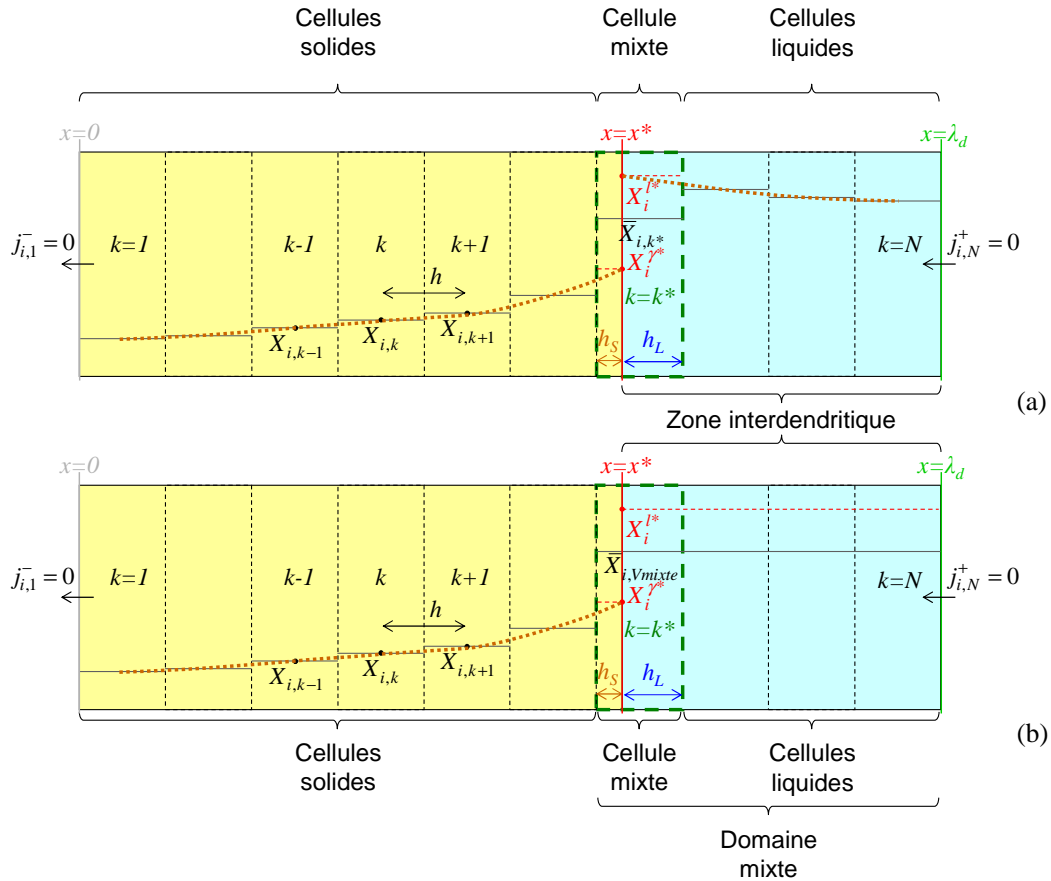


Figure 36: Schématisation du modèle PFT dans le cadre d'un calcul impliquant uniquement la solidification primaire, (a) avec calcul de la diffusion dans le liquide et (b) en supposant un mélange complet dans le liquide.

Lorsque la thermique est contrôlée par le taux d'extraction de chaleur, la nouvelle température est calculée au moyen d'un bilan thermique [1]:

$$\dot{H}\Delta t = c_{p,v}\Delta T + L_f\Delta g^L \quad \text{Eq. 93}$$

où  $\dot{H}$  est le taux de variation d'enthalpie volumique,  $c_{p,v}$  est la capacité calorifique par unité de volume, supposée constante,  $L_f$  est la chaleur latente de fusion,  $\Delta g^L$  et  $\Delta T$  sont respectivement la variation globale de fraction de liquide dans le domaine de calcul et la variation de température entre deux pas de temps consécutifs.

La nouvelle température est alors incrémentée :

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \Delta T \quad \text{Eq. 94}$$

### 3.1.3. Formation/dissolution de la phase secondaire $\gamma'$ et homogénéisation

Lorsque la température actuelle est inférieure ou égale au liquidus de la phase secondaire, en l'occurrence  $\gamma'$  [85], le modèle de phases secondaires est déclenché afin de calculer l'évolution des fractions de phases ainsi que leurs compositions. Comme pour le modèle de solidification primaire avec l'hypothèse de mélange complet dans le liquide, la diffusion est calculée dans le domaine constitué de phase primaire, et le mélange étendu, de volume  $V_{Vétendu}$ , est supposé à l'équilibre thermodynamique. Connaissant le flux de soluté à l'interface, il est possible de calculer la nouvelle composition du mélange étendu,  $\bar{X}_{i,Vétendu}^{t+\Delta t}$ .

$$\frac{\Delta \bar{X}_{i,Vétendu}}{\Delta t} = \frac{S_{k^*} j_{i,k^*}^{-t}}{V_{Vétendu}} \quad \text{Eq. 95}$$

Comme dans le cas de la cellule mixte solide/liquide, les compositions moyennes du mélange étendu,  $\bar{X}_{i,Vétendu}^{t+\Delta t}$ , peuvent s'exprimer de la manière suivante, en faisant l'hypothèse d'équilibre local:

$$\bar{X}_{i,Vétendu}^{t+\Delta t} = \sum_v g_{Vétendu}^{v,t+\Delta t} X_i^{v*,t+\Delta t} \quad \text{Eq. 96}$$

où  $g_{Vétendu}^{v,t+\Delta t}$  est la fraction de phase  $v$  dans le mélange étendu, et  $X_i^{v*,t+\Delta t}$  est la composition d'équilibre de la phase  $v$  en élément  $i$  au temps  $t+\Delta t$ . Les nouvelles fractions de phases et les compositions d'équilibre dans le mélange étendu sont calculées par la fonction de calcul d'équilibre.

Au niveau de la zone interdendritique, le flux de rétrodiffusion,  $j_{i,k^*}^-$ , entraîne simultanément une variation de la composition et un changement de volume de la zone,  $\Delta V_{inter}$ :

$$j_{i,k^*}^{-t} S_{k^*} \Delta t = V_{inter} \Delta \bar{X}_{i,inter} + \Delta V_{inter} (\bar{X}_{i,inter} - X_i^{\gamma*}) \quad \text{Eq. 97}$$

Les compositions moyennes du mélange interne sont elles aussi données par la règle des leviers, en faisant intervenir la fraction de phase  $v$  dans le mélange interne,  $g_{inter}^v$ :

$$\bar{X}_{i,inter} = \sum_v g_{inter}^v X_i^{v*} \quad \text{Eq. 98}$$

La combinaison des équations 97 et 98 permet d'exprimer les variations des fractions de phases dans le domaine interdendritique en fonction des flux de rétrodiffusion:

$$j_{i,k^*}^{-t} S_{k^*} \Delta t = V_{inter} \left( \sum_v \Delta g_{inter}^v X_i^{v*} + \sum_v g_{inter}^v \Delta X_i^{v*} \right) + \Delta V_{inter} \left( \left( \sum_v g_{inter}^v X_i^{v*} \right) - X_i^{\gamma*} \right) \quad \text{Eq. 99}$$

L'effet du flux de rétrodiffusion peut donc simultanément se traduire sur le volume occupé par la zone interdendritique ou sur la fraction de  $\gamma$  dans le mélange interne. Il est donc nécessaire d'introduire une condition liant les deux contributions pour pouvoir résoudre le problème. Un paramètre  $\lambda_{eut}$  est défini de la manière suivante:

$$\lambda_{eut} = \frac{\Delta V_{primaire}^{\gamma}}{\Delta V_{primaire}^{\gamma} + \Delta g_{inter}^{\gamma} V_{inter}} \quad \text{Eq. 100}$$

où  $\Delta V_{primaire}^{\gamma}$  est le changement de volume de  $\gamma$  dans le mélange étendu et à l'extérieur de la zone interdendritique. Ce paramètre peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1, et permet de relier les variations de volume de la zone interdendritique avec les variations de fraction de  $\gamma$  dans le mélange interne. D'un point de vue physique,  $\lambda_{eut}$  correspond à une description de l'évolution de l'eutectique suivant un mode couplé ( $\lambda_{eut} = 0$ ) ou divorcé ( $\lambda_{eut} = 1$ ). Connaissant  $\Delta V_{Vétendu}^{\gamma}$  à partir des fractions de phases données par le calcul d'équilibre, l'équation 101 peut être utilisée pour calculer  $\Delta g_{inter}^{\gamma}$  en considérant également :

$$\Delta V_{Vétendu}^{\gamma} = V_{inter} \Delta g_{inter}^{\gamma} + \Delta V_{primaire}^{\gamma} \quad \text{Eq. 101}$$

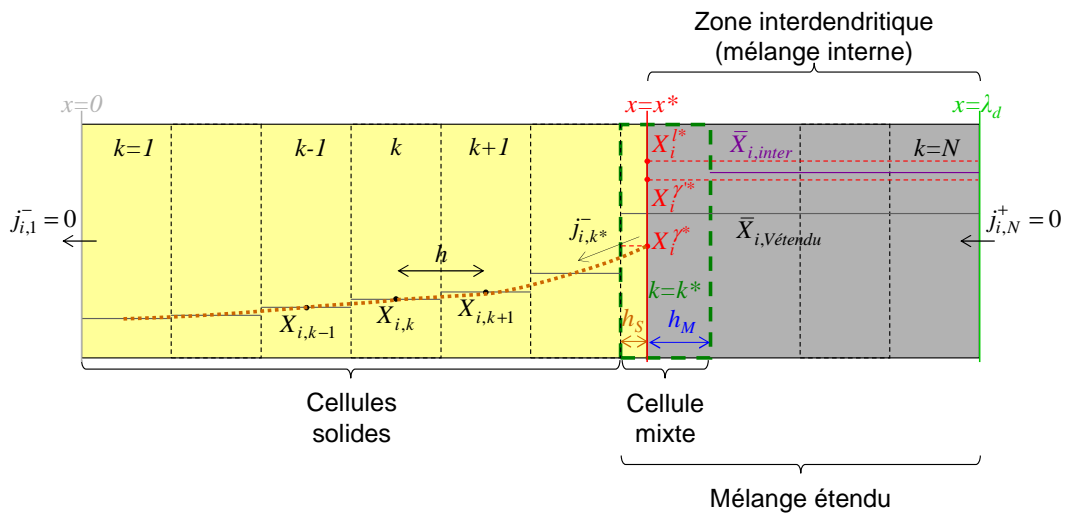


Figure 37: Représentation schématique d'un calcul PFT impliquant la formation de  $\gamma'$  au cours de la solidification.  $\gamma'$  est incluse dans la zone interdendritique.

### 3.1.4. Calcul des valeurs moyennes

Les valeurs moyennes, telles que les fractions de phases et les compositions moyennes sont calculées à partir des valeurs de ces variables dans chaque cellule. Les fractions moyennes de phases autres que la phase primaire sont données par la formule suivante:

$$g^{v \neq \gamma} = \frac{\sum_{k=1}^N g_k^v V_k}{\sum_{k=1}^N V_k} = g_{inter} g_{inter}^v \quad \text{Eq. 102}$$

avec :

$$g_{inter}^v = \frac{V_{inter}}{V_{tot}} \quad \text{Eq. 103}$$

La fraction de phase primaire est donnée par:

$$g^{\gamma} = 1 - \sum_{v \neq \gamma} g^v \quad \text{Eq. 104}$$

Les compositions moyennes de la phase  $\gamma$  sont données par:

$$\bar{X}_i^\gamma = \frac{\sum_{k=1}^{k^*-1} X_{i,k} V_k + \sum_{k=k^*}^N X_i^{\gamma^*} g_k^\gamma V_k}{\sum_{k=1}^N g_k^\gamma V_k} \quad \text{Eq. 105}$$

Selon les fractions de phases locales, le changement de cellule mixte, et donc de cellules délimitant le mélange étendu est effectué d'une manière similaire à ce qui a été décrit pour la solidification primaire.

### 3.1.5. Couplage avec Thermo-Calc

En raison du traitement d'alliages multiconstitués, il est nécessaire de faire appel à une approche CALPHAD pour la détermination des compositions et des fractions de phases à l'équilibre. Afin d'éviter d'appeler le logiciel Thermo-Calc à chaque pas de temps, ce qui serait très coûteux en termes de temps de calcul, un couplage optimisé est utilisé [1]. Ce dernier est basé sur la résolution d'un système d'équations linéaires décrivant les compositions moyennes et la température dans un domaine considéré comme étant à l'équilibre. Lorsque les différences entre les compositions d'équilibre actuelles et les valeurs de référence sont supérieures à un seuil fixé par l'utilisateur, les coefficients décrivant le système sont actualisés en procédant à des appels à Thermo-Calc après application de perturbations numériques. Les détails de la procédure ont été décrits par Jacot et Rappaz [1].

### 3.1.6. Adaptation du pas de temps

En raison de l'utilisation d'un schéma temporel explicite, le modèle PFT est conditionnellement stable. La condition de stabilité est reliée à une valeur maximale  $Fo_{max}$  du nombre de Fourier numérique:

$$Fo_{max} = \frac{\max_{i,v} (D_{ii}^v) \cdot \Delta t}{h^2} \quad \text{Eq. 106}$$

En théorie, cette valeur est de 0.5. Néanmoins, l'utilisateur peut choisir cette valeur critique, permettant ainsi d'ajuster le pas de temps. En pratique, les valeurs choisies de  $Fo_{max}$  sont inférieures à 0.1, en raison du pas d'espace parfois proche de  $h/2$  à proximité de l'interface (cf. équations 86 et 87). Dans le cas où un mélange complet est supposé dans le liquide, seule la matrice de diffusion de la phase  $\gamma$  est prise en compte, permettant ainsi d'employer des pas de temps beaucoup plus élevés.

### 3.1.7. Algorithme du modèle PFT

Le modèle comprend les étapes suivantes, qui sont illustrées par la Figure 38 :

- 1) Lecture des paramètres.
- 2) Initialisation de la température et des compositions.
- 3) Calcul de la température.  
 $T$  est calculé soit par lecture directe de l'évolution  $T(t)$ , soit depuis le taux de variation d'enthalpie (équations 93 et 94).
- 4) Mise à jour des matrices de diffusion.

Les coefficients de la matrice de diffusion  $D_{ij}^\gamma$  sont mis à jour selon la nouvelle valeur de  $T$ , par calcul direct dans les lois d'Arrhénius ou en effectuant un appel à Thermo-Calc avec la composition moyenne de la phase primaire,  $\bar{X}_j^\gamma$ .

- 5) Calcul des nouveaux profils de compositions.  
Les incréments de compositions des cellules,  $\Delta X_{i,k}$ , sont calculés par application de l'éq. 83 dans la phase primaire, la cellule mixte et le liquide si la composition de ce dernier n'est pas supposée uniforme et que seuls le solide primaire et le liquide sont présents. Les compositions moyennes du volume regroupant la cellule mixte et la zone interdendritique sont mises à jour en appliquant les équations 89 ou 95, respectivement sans et avec phases secondaires.
- 6) Calcul des fractions de phases.  
Un appel à la fonction de calcul d'équilibre permet de calculer les compositions d'équilibre et les fractions de phases dans le mélange étendu ou, dans le cas de la solidification primaire et sans approximation de mélange complet dans le liquide, directement dans la cellule mixte. Lors du traitement des phases secondaires, la variation de volume et les nouvelles fractions de phases de la zone interdendritique sont calculées à l'aide des équations 101 et 102.
- 7) Calcul des valeurs moyennes.  
Les fractions de phases et les compositions moyennes sont calculées au moyen des équations 102 à 105.
- 8) Ecriture des fichiers de sortie, et retour au point 3.

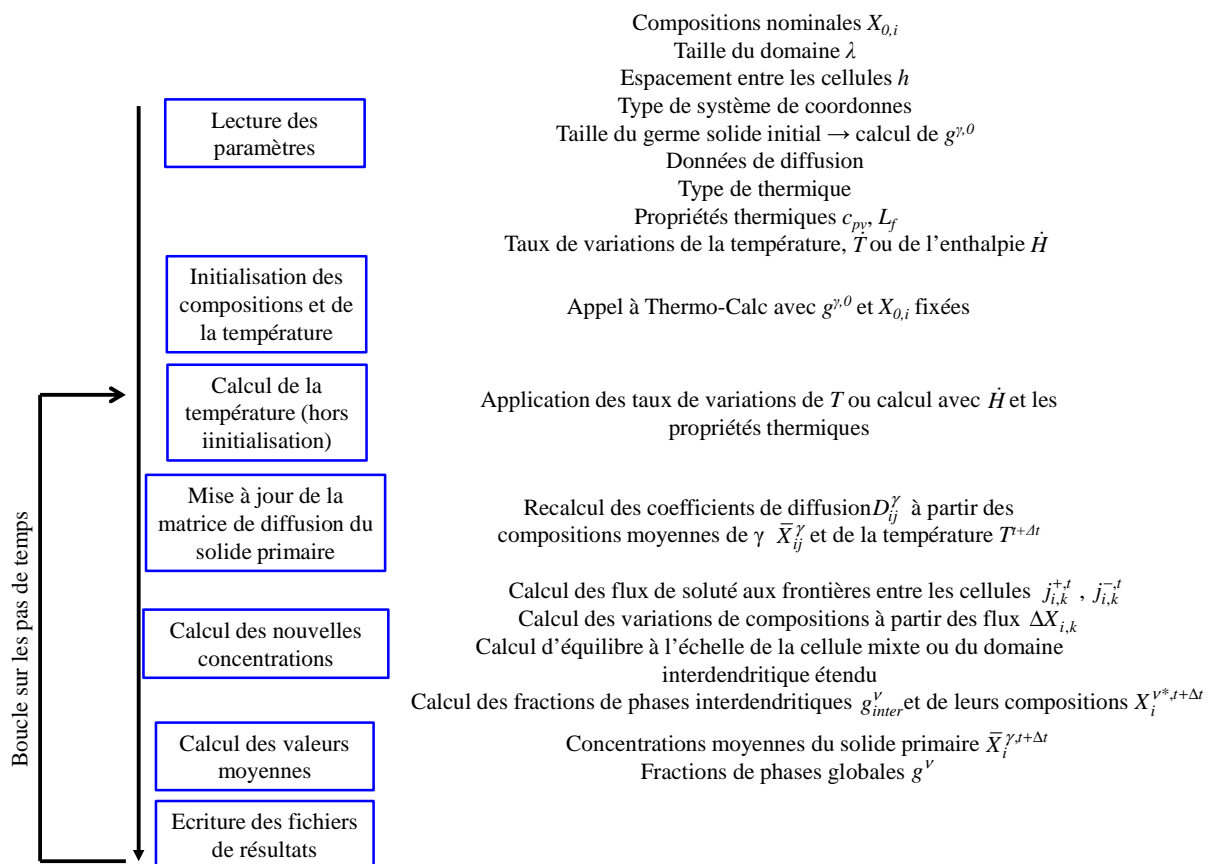


Figure 38: Algorithme du modèle PFT.

### 3.2. Modèle de précipitation

#### 3.2.1. Description globale

Dans le cadre de cette étude, un modèle de précipitation a été élaboré pour décrire la précipitation dans les superalliages, et plus particulièrement l'AM1. L'approche est similaire à celle du modèle PSD utilisé par Gandin [85], Serrière [2, 53], ainsi que Pérez [86]. Le modèle permet donc de suivre la distribution (PSD) pour une composition locale donnée, supposée constante pour la durée de la simulation. Cette composition est soit la composition nominale,  $X_{0,i}$ , ou, pour évaluer l'effet de la microségrégation sur la précipitation, elle peut également correspondre à la composition déterminée avec le modèle PFT en différents points du domaine de simulation de la microségrégation.

Le modèle PSD est basé sur la discrétisation de la distribution en classes de tailles. Les précipités sont supposés sphériques. Chacune des classes est caractérisée par une densité volumique de précipités, un rayon, des compositions à l'interface dans  $\gamma$  et  $\gamma'$ . Le suivi de l'évolution de la distribution est effectué en employant une approche Lagrangienne, similaire à celle employée par Perez et al. [86] et consistant à suivre l'évolution de chaque classe, chacune d'entre elles étant constituée d'un groupe de précipités ayant germé durant le même laps de temps. Les densités de précipités présents dans chacune des classes sont initialisées lors de la germination, puis le changement de rayon des classes est calculé lors des calculs de croissance/maturation, avec prise en compte de l'effet Gibbs-Thomson. Les variations des valeurs moyennes, telles que la fraction de  $\gamma'$ , les compositions moyennes et la densité totale de précipités sont déduites de l'évolution individuelle de chacune des classes.

#### 3.2.2. Germination

Dans un premier temps, le taux de germination est calculé à l'aide de la théorie classique de la germination, comme présentée à la section 2.3.1.1 (équation 61). La force motrice de germination intervenant dans l'équation 61 est calculée à partir de la température et des compositions moyennes de la matrice  $\gamma$ , ces dernières étant initialement égales aux compositions nominales dans le cas où aucun précipité  $\gamma'$  n'est initialement présent. Ceci peut être effectué à l'aide d'un appel direct à Thermo-Calc ou en utilisant une fonction de linéarisation des forces motrices, dont le fonctionnement sera décrit dans la section 3.2.5.1.

Une nouvelle classe est créée dès que la densité de précipités germés depuis la dernière création de classes  $n_{stock}$  atteint un seuil de germination  $n_{germ}$  :

$$n_{stock} = \int_{t_{last}}^t I(t) dt \geq n_{germ} \quad \text{Eq. 107}$$

où  $t_{last}$  est le temps auquel a eu lieu la dernière création de classe.

Après discrétisation temporelle, cette équation peut être reformulée sous la forme suivante :

$$n_{stock}^{t+\Delta t} = n_{stock}^t + I^t \Delta t \quad \text{Eq. 108}$$

où  $I^t$  est le taux de germination calculé au temps  $t$  selon l'équation 61.  $n_{germ}$  est calculé d'après une valeur minimale,  $n_{min}$ , et un seuil maximal,  $n_{max}$  :

$$n_{germ} = \begin{cases} I^t \alpha & \text{si } n_{min} < I^t \alpha < n_{max} \\ n_{min} & \text{si } I^t \alpha \leq n_{min} \\ n_{max} & \text{si } I^t \alpha \geq n_{max} \end{cases} \quad \text{Eq. 109}$$

où.  $\alpha$  est un paramètre fixé par l'utilisateur permettant de définir la vitesse de transition entre  $n_{min}$  et  $n_{max}$ . Le rôle de  $n_{min}$  est d'éviter de créer une nouvelle classe à chaque pas de temps, ce qui permet d'accélérer les calculs. Quant à  $n_{max}$ , sa fonction est d'assurer la présence d'un nombre minimal de classes, permettant ainsi de conserver une certaine précision. Le pas de temps est adapté de manière à ce que  $n_{stock}$  ne dépasse pas  $1.001 n_{germ}$  :

$$\Delta t = \frac{|n_{germ} - n_{stock}|}{I^t} \quad \text{Eq. 110}$$

Lors de la création d'une classe  $k$ , le rayon de cette dernière est initialisé à  $R_{germ}$ , tel que défini par l'équation 54 et  $n_{stock}$  précipités lui sont attribués. La variable  $n_{stock}$  est alors réinitialisée à une valeur nulle. Les compositions d'interface initiales pour la classe nouvellement formée sont calculées avec un appel à la fonction de calcul d'équilibre. Les données fournies en entrée sont les compositions moyennes de la matrice, l'énergie libre de courbure correspondant au rayon des précipités de la classe et la température.

### 3.2.3. Croissance/maturation

Pour chaque classe, la vitesse de croissance/dissolution est calculée en fonction des compositions d'interface et des compositions moyennes de la matrice  $\gamma$ , cette dernière étant commune à toutes les classes en raison de l'approche de champ moyen utilisée. La diffusion dans  $\gamma'$  n'est pas prise en compte, les compositions dans cette phase peuvent être considérées comme uniformes et égales aux compositions de  $\gamma'$  à l'interface. Alternativement, la diffusion peut être supposée nulle et le profil est dans ce cas calculé en fonction des incréments de compositions à l'interface et de rayon durant la croissance de la classe. Ces deux hypothèses correspondent respectivement aux approximations de mélange complet et de Scheil. Généralement, un mélange complet est supposé, ce qui permet de réduire le temps de calcul et d'accroître la stabilité du modèle. Dans le cas où le flux de soluté est nul dans  $\gamma'$  et en supposant les volumes molaires des éléments égaux dans  $\gamma$  et  $\gamma'$ , le bilan à l'interface peut être formulé de la manière suivante:

$$v_k = \frac{-j_{i,k}^{\gamma*}}{X_{i,k}^{\gamma*} - X_{i,k}^{\gamma'}} \quad \text{Eq. 111}$$

où  $j_{i,k}^{\gamma*}$  est le flux de soluté dans  $\gamma$  à l'interface  $\gamma/\gamma'$ . Par convention,  $j_{i,k}^{\gamma*}$ , est défini comme négatif lorsque le transfert de soluté s'effectue de  $\gamma$  vers  $\gamma'$ . Il est calculé selon l'équation 16, en faisant intervenir, pour chaque élément de soluté  $i$  et chaque classe  $k$ , une longueur de diffusion  $\delta_{i,k}$  calculée d'après le rayon du précipité de la classe considérée,  $R_k$ , et un terme de correction tabulé en fonction de la sursaturation  $\Omega_{i,k}$ , conformément au modèle analytique utilisé par Chen et al. [22]. La sursaturation est calculée pour chaque élément de soluté, avec les compositions à l'interface spécifiques à chaque classe :

$$\Omega_{i,k} = \frac{\bar{X}_i^\gamma - X_{i,k}^{\gamma*}}{X_{i,k}^{\gamma*} - X_{i,k}^{\gamma'}} \quad \text{Eq. 112}$$

L'effet Gibbs-Thomson est pris en compte en introduisant un supplément d'énergie libre dans  $\gamma'$  calculé selon l'équation 6:

$$\Delta G_{GT,k}^{\gamma'} = \frac{2\sigma^{\gamma/\gamma'} V_m^{\gamma'}}{R_k} \quad \text{Eq. 113}$$

En supposant l'équilibre local à l'interface  $\gamma/\gamma'$  la vitesse de croissance/dissolution  $v_k$  et les compositions de  $\gamma$  à l'interface,  $X_{i,k}^{\gamma*}$ , doivent satisfaire les équations suivantes :

$$v_k \left( X_{i,k}^{\gamma*} - X_{i,k}^{\gamma'} \right) = -j_{i,k}^{\gamma*} \quad \text{Eq. 114}$$

$$X_{i,k}^{\gamma*} = k_{i,k} \left( X_{1,k}^{\gamma*}, \dots, X_{N_{sol},k}^{\gamma*}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} \right) X_{i,k}^{\gamma'} \quad \text{Eq. 115}$$

$$T = T_{solvus} \left( X_{1,k}^{\gamma*}, \dots, X_{N_{sol},k}^{\gamma*}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} \right) \quad \text{Eq. 116}$$

où  $k_{i,k}$  est le coefficient de partage et  $T_{solvus}$  est la température du solvus  $\gamma$  correspondant aux compositions  $X_{i,k}^{\gamma*}$  et à l'énergie de courbure  $\Delta G_{GT,k}^{\gamma'}$ .

Afin de résoudre ces équations, il a été choisi de définir un volume autour de l'interface, supposé à l'équilibre local, d'une manière analogue à ce qui est fait dans le modèle PFT pour le traitement de la cellule mixte. Dans ce qui suit, il sera fait référence à ce volume sous le terme de cellule. Schématiquement, le principe repose sur le calcul des vitesses de croissance/dissolution à partir de l'évolution des fractions de phases dans la cellule. Le point de fonctionnement est calculé à partir des conditions locales dans la cellule (compositions moyennes, température et énergie supplémentaire de courbure).

Comme montré schématiquement sur la Figure 39, les deux phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  sont incorporées dans la cellule. L'épaisseur de  $\gamma$  incorporée dans la cellule,  $h_k^{\gamma}$ , est proportionnelle à la longueur de diffusion minimale dans  $\gamma$  :

$$h_k^{\gamma} = 0.1 \min_i \left( \delta_{i,k} \right) \quad \text{Eq. 117}$$

L'épaisseur de  $\gamma'$  présente dans la cellule dépend de l'approximation retenue pour les profils de compositions dans les précipités. S'il est supposé que les profils de compositions sont uniformes dans  $\gamma'$ , l'ensemble du précipité est inclus dans la cellule et  $h_k^{\gamma'} = R_k$ . Par contre, si un profil figé est supposé dans  $\gamma'$  (ce type de profil est analogue au modèle de Scheil), les épaisseurs de  $\gamma$  et  $\gamma'$  dans la cellule sont égales et  $h_k^{\gamma'} = h_k^{\gamma}$ .

Connaissant les anciennes compositions à l'interface et les dimensions, il est possible de calculer les anciennes compositions moyennes de la cellule à partir de la règle des leviers :

$$\bar{X}_{i,k}^{cell,t} = g_k^{\gamma',t} X_{i,k}^{\gamma',t} + g_k^{\gamma,t} X_{i,k}^{\gamma*,t} \quad \text{Eq. 118}$$

Les flux de solutés sont alors appliqués dans la cellule afin de pouvoir mettre à jour les compositions moyennes dans la cellule :

$$\bar{X}_{i,k}^{cell,t+\Delta t} = \bar{X}_{i,k}^{cell,t} - j_{i,k}^{\gamma*} \Delta t \frac{S_k}{V_k} \quad \text{Eq. 119}$$

Ces compositions, ainsi que la température et le surplus d'énergie libre de la phase  $\gamma'$  dû à la courbure, calculé selon l'équation 113, sont alors introduits en entrée de la fonction de calcul d'équilibre. Le calcul est alors effectué soit par appel direct à Thermo-Calc, soit en utilisant une procédure de linéarisation des diagrammes de phases  $\gamma-\gamma'$ , décrite à la section 3.2.5.2. Cette dernière retourne, les



compositions d'équilibre et les fractions de phases correspondant à ces conditions. La fraction de  $\gamma'$  peut être convertie en un nouveau rayon :

$$R_k^{t+\Delta t} = \sqrt[3]{g_k^{\gamma',t+\Delta t} \left[ \left( R_k^t + h_k^\gamma \right)^3 - \left( R_k^t - h_k^{\gamma'} \right)^3 \right] + \left( R_k^t - h_k^{\gamma'} \right)^3} \quad \text{Eq. 120}$$

La vitesse de croissance/dissolution est obtenue d'après l'incrément de rayon et le sous pas de temps utilisé pour les calculs effectués sur la classe :

$$v_k = \frac{R_k^{t+\Delta t_k} - R_k^t}{\Delta t_k} \quad \text{Eq. 121}$$

Dans le but d'améliorer la précision du calcul des vitesses de croissance/dissolution et des compositions à l'interface, des sous pas de temps sont définis et utilisés pour les calculs relatifs à la cellule. Ces sous-pas de temps sont spécifiques à chaque classe, permettant ainsi d'éviter de devoir raffiner le pas de temps global en raison d'un faible nombre de classes nécessitant une forte diminution du pas de temps. La description complète du calcul des sous-pas de temps  $\Delta t_k$  sera détaillée dans la section 3.2.5.3.

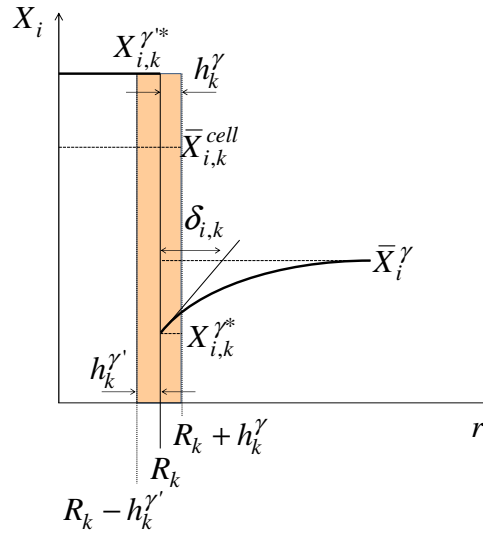


Figure 39: Représentation schématique de la cellule utilisée pour les calculs de croissance/dissolution.

### 3.2.4. Calcul des distributions et des valeurs moyennes

#### 3.2.4.1. Calcul des distributions

La répartition de la population de précipités peut être représentée au moyen de la distribution de densité,  $D(R)$  ou de la densité cumulée  $n^{cum}(R)$ . Ces grandeurs peuvent être reliées mathématiquement :

$$D(R) = \frac{dn^{cum}(R)}{dR} \quad \text{Eq. 122}$$

où  $n^{cum}(R)$  représente la densité volumique de particules dont le rayon est inférieur à  $R$ . Lorsque la distribution est discrétisée, des intervalles de tailles sont définis et correspondent aux classes. La distribution de densité est alors la suivante :

$$D_k = \frac{\Delta n_k^{cum}}{\Delta R_k} \quad \text{Eq. 123}$$

où  $\Delta R_k$  est l'espace entre deux classes.

Afin d'alléger la notation,  $D(R_k)$  est notée  $D_k$ , et  $n^{cum}(R_k)$  sera notée  $n_k^{cum}$ . Après discrétisation, la densité cumulée jusqu'à la classe d'indice  $k$  est obtenue de la manière suivante :

$$n_k^{cum} = \sum_{i=1}^{k-1} n_i + n_k \frac{R_k - R_{k-}}{R_{k+} - R_{k-}} \quad \text{Eq. 124}$$

où  $R_{k-}$  est le rayon à mi-chemin entre  $R_{k-1}$  et  $R_k$ , et  $R_{k+}$  est à mi-distance entre  $R_k$  et  $R_{k+1}$ , dans le cas d'une distribution centrée.

Pour simplifier la formulation, il est possible de procéder à un décentrement vers l'avant. On a alors  $R_{k-}=R_k$  et  $R_{k+}=R_{k+1}$  et, comme montré sur la Figure 40, l'intégralité de la classe  $k$  est prise en compte pour le calcul de  $n_k^{cum}$  [86]:

$$n_k^{cum} = \sum_{i=1}^k n_i \quad \text{Eq. 125}$$

et

$$\Delta R_k = R_{k+1} - R_k \quad \text{Eq. 126}$$

d'où :

$$D_k = \frac{n_k}{R_{k+1} - R_k} \quad \text{Eq. 127}$$

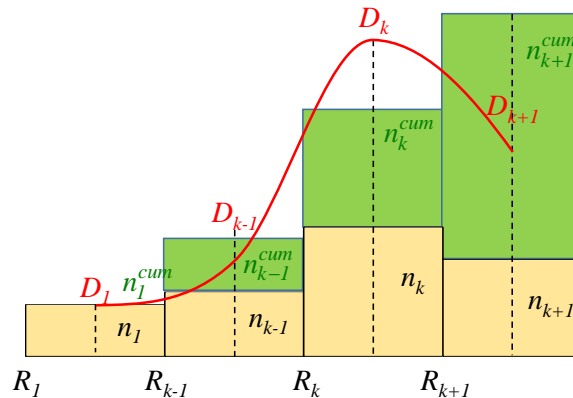


Figure 40 : Représentation schématique de la discrétisation des densités et des densités cumulées.

L'avantage de représenter les populations avec  $n_k^{cum}$  ou  $D_k$  est de fournir une information indépendante de la taille de l'intervalle entre deux classes consécutives, ce qui n'est pas le cas de  $n_k$ . Ceci est illustré sur la Figure 41, où une distribution de type LSW a été calculée et discrétisée sur 20 et 100 intervalles, en se basant sur un rayon moyen en nombre de  $6 \cdot 10^9$  m et une densité totale de

précipités de  $10^{24} \text{m}^{-3}$ . Les courbes  $n_k(R_k)$  diffèrent, tandis que les courbes  $D_k(R_k)$  et  $n_k^{cum}(R_k)$  se superposent.

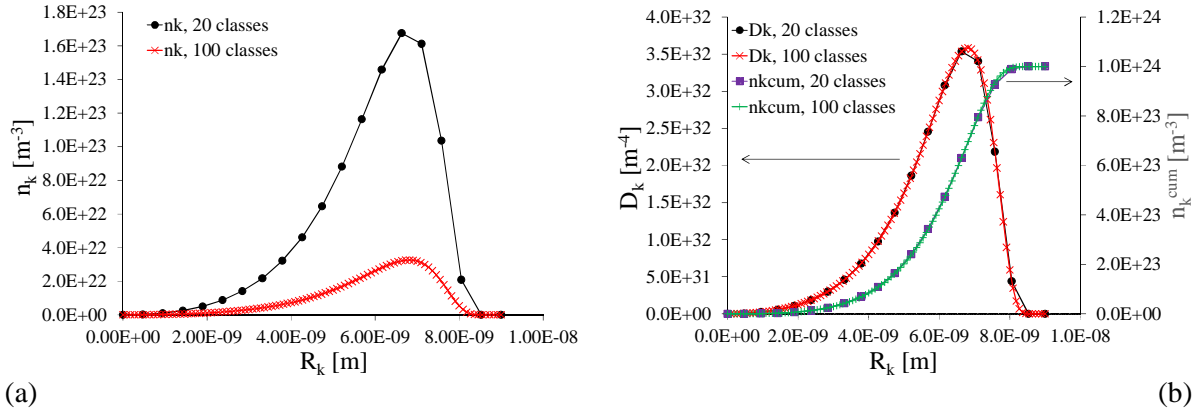


Figure 41: Représentation (a) de la densité volumique de précipités,  $n_k$  et (b) de la distribution de densités  $D_k$  et de la densité cumulée  $n_k^{cum}$  avec 20 et 100 intervalles.

La densité totale de précipités,  $n_{tot}$ , est calculée en sommant les densités individuelles de chacune des classes:

$$n_{tot} = \sum_{k=1}^{Ncl} n_k \quad \text{Eq. 128}$$

où  $N_{cl}$  est le nombre de classes effectives, c'est-à-dire occupées par des précipités.

La fraction normalisée peut être calculée à partir de la fraction de  $\gamma'$  représentée par chacune des classes et de la fraction totale:

$$\tilde{g}_k^{\gamma'} = \frac{g_k^{\gamma'}}{g^{\gamma'}} \quad \text{Eq. 129}$$

où  $g_k^{\gamma'}$  est la fraction de précipités représentée par la classe k, et est donnée par:

$$g_k^{\gamma'} = \frac{4\pi}{3} R_k^3 n_k \quad \text{Eq. 130}$$

À partir de  $\tilde{g}_k^{\gamma'}$ , il est possible de calculer la fréquence cumulée en fraction volumique,  $f_{V,k}^{cum}$ :

$$f_{V,k}^{cum} = \sum_{i=1}^k \tilde{g}_i^{\gamma'} \quad \text{Eq. 131}$$

La fraction volumique est obtenue à partir des fractions individuelles de  $\gamma'$ , pour chacune des classes:

$$g^{\gamma'} = \sum_{k=1}^{Ncl} g_k^{\gamma'} \quad \text{Eq. 132}$$

La fréquence cumulée en densité volumique,  $f_{N,k}^{cum}$ , est déterminée à partir de la distribution cumulée et de la densité totale de précipités:

$$f_{N,k}^{cum} = \frac{n_k^{cum}}{n_{tot}} \quad \text{Eq. 133}$$

Trois rayons moyens peuvent être calculés: le rayon moyen en nombre,  $\bar{R}_N$ , le rayon moyen en volume,  $\bar{R}_V$ , et le rayon moyen basé sur la fraction et la densité totale de précipités,  $\bar{R}_F$ , respectivement donnés par:

$$\bar{R}_N = \frac{\sum_{k=1}^{Ncl} R_k n_k}{\sum_{k=1}^{Ncl} n_k} \quad \text{Eq. 134}$$

$$\bar{R}_V = \frac{\sum_{k=1}^{Ncl} R_k g_k^{\gamma'}}{\sum_{k=1}^{Ncl} g_k^{\gamma'}} \quad \text{Eq. 135}$$

$$\bar{R}_F = \left( \frac{3g^{\gamma'}}{4\pi n_{tot}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 136}$$

À partir de ces rayons moyens, il est possible de définir les rayons normalisés à partir des rayons moyens, soit pour chaque classe:

$$\rho_{N,k} = \frac{R_k}{\bar{R}_N} \quad \text{Eq. 137}$$

$$\rho_{V,k} = \frac{R_k}{\bar{R}_V} \quad \text{Eq. 138}$$

$$\rho_{F,k} = \frac{R_k}{\bar{R}_F} \quad \text{Eq. 139}$$

Connaissant les rayons normalisés, on calcule alors les distributions normalisées  $D_k^{norm}(\rho)$  suivant les différents rayons moyens pris en compte. L'aire totale sous la courbe  $D_k^{norm}(\rho)$  devant être unitaire, il est possible d'écrire:

$$D_{N,k}^{norm}(\rho_{N,k}) = D_k \frac{\bar{R}_N}{n_{tot}} \quad \text{Eq. 140}$$

$$D_{V,k}^{norm}(\rho_{V,k}) = D_k \frac{\bar{R}_V}{n_{tot}} \quad \text{Eq. 141}$$

$$D_{F,k}^{norm}(\rho_{F,k}) = D_k \frac{\bar{R}_F}{n_{tot}} \quad \text{Eq. 142}$$

### 3.2.4.2. Calcul des compositions moyennes

Les compositions moyennes de  $\gamma'$ ,  $\bar{X}_i^{\gamma'}$ , sont calculées à partir des valeurs du volume, de la densité et des compositions des précipités de chaque classe,  $\bar{X}_{i,k}^{\gamma'}$  :

$$\bar{X}_i^{\gamma'} = \frac{\sum_{k=1}^{Ncl} \bar{X}_{i,k}^{\gamma'} n_k \frac{4\pi}{3} R_k^3}{g^{\gamma'}} \quad \text{Eq. 143}$$

où  $\bar{X}_{i,k}^{\gamma'} = X_{i,k}^{\gamma'*}$  dans le cas où il est supposé que les profils de compositions sont uniformes dans les précipités. Lorsque le profil est considéré comme figé dans  $\gamma'$ , la composition moyenne des précipités calculée durant la croissance est obtenue d'après l'incrément de rayon et de composition de  $\gamma'$  à l'interface entre deux pas de temps globaux, et en supposant que  $X_{i,k}^{\gamma'*}$  varie linéairement en fonction de  $R_k$  entre deux pas de temps consécutifs :

$$\bar{X}_{i,k}^{\gamma',t+\Delta t} = \frac{\frac{4\pi}{3} (R_k^{t+\Delta t})^3 \bar{X}_{i,k}^{\gamma',t} + 4\pi \int_{R_k^t}^{R_k^{t+\Delta t}} r^2 X_{i,k}^{\gamma'*}(r) dr}{\frac{4\pi}{3} (R_k^{t+\Delta t})^3} \quad \text{Eq. 144}$$

soit :

$$\bar{X}_{i,k}^{\gamma',t+\Delta t} = \frac{\bar{X}_{i,k}^{\gamma',t} (R_k^t)^3 + \left[ X_{i,k}^{\gamma',t} - \frac{X_{i,k}^{\gamma',t+\Delta t} - X_{i,k}^{\gamma',t}}{R_k^{t+\Delta t} - R_k^t} + \frac{3 (R_k^{t+\Delta t})^4 - (R_k^t)^4}{4 (R_k^{t+\Delta t})^3 - (R_k^t)^3} \frac{X_{i,k}^{\gamma',t+\Delta t} - X_{i,k}^{\gamma',t}}{R_k^{t+\Delta t} - R_k^t} \right] \left[ (R_k^{t+\Delta t})^3 - (R_k^t)^3 \right]}{(R_k^{t+\Delta t})^3} \quad \text{Eq. 145}$$

Durant la dissolution, la composition moyenne des précipités de la classe est gardée constante dans le cas d'un profil figé.

En effectuant un bilan global de soluté, il est possible de déterminer les compositions moyennes de la matrice:

$$\bar{X}_i^{\gamma} = \frac{X_{0,i} - \bar{X}_i^{\gamma'} g^{\gamma'}}{1 - g^{\gamma'}} \quad \text{Eq. 146}$$

### 3.2.5. Optimisations numériques

#### 3.2.5.1. Linéarisation de la force motrice de germination

Afin d'éviter d'appeler Thermo-Calc à chaque pas de temps pour obtenir la force motrice de germination  $\Delta G_v^{\gamma'}$ , cette dernière est linéarisée en fonction des compositions moyennes de la matrice en élément de soluté  $i$  et de la température.  $\Delta G_v^{\gamma'}$  est alors approximée par la fonction suivante :

$$\Delta G_v^{\gamma'} \approx \sum_{i=1}^{N_{sol}} \theta_i \left( \bar{X}_i^{\gamma'} - \bar{X}_i^{\gamma',ref} \right) + \eta \left( T - T^{ref} \right) + \Delta G_v^{\gamma',ref} \quad \text{Eq. 147}$$

avec

$$\theta_i = \frac{\partial \Delta G_v^{\gamma'}}{\partial \bar{X}_i^{\gamma'}} \quad \text{Eq. 148}$$

$$\eta = \frac{\partial \Delta G_v^{\gamma'}}{\partial T} \quad \text{Eq. 149}$$

$\bar{X}_i^{\gamma',ref}$  et  $T^{ref}$  sont respectivement les conditions de référence en termes de composition moyenne de la matrice et de température autour desquelles la linéarisation est établie.  $\Delta G_v^{\gamma',ref}$  est la force motrice de germination correspondant à ces conditions de référence.  $\theta_i$  et  $\eta$  sont les coefficients de sensibilité de  $\Delta G_v^{\gamma'}$  par rapport aux compositions de la matrice et à la température, respectivement.

Ces coefficients sont calculés avec Thermo-Calc en utilisant les conditions de référence et des valeurs perturbées. Ces dernières sont calculées de la manière suivante:

$$\bar{X}_i^{\gamma',pert} = \left( 1 + \varepsilon_{X,i}^{lin,nucl} \right) \bar{X}_i^{\gamma',ref} \quad \text{Eq. 150}$$

$$T^{pert} = \left( 1 + \varepsilon_T^{lin,nucl} \right) T^{ref} \quad \text{Eq. 151}$$

où  $\varepsilon_T^{lin,nucl}$  est fixé à 1%.  $\varepsilon_{X,i}^{lin,nucl}$  vaut 1% si l'élément  $i$  est présent en plus grande quantité dans  $\gamma'$  que dans  $\gamma$ , et -1% dans le cas contraire.  $\theta_i$  et  $\eta$  sont donc donnés par :

$$\theta_i = \frac{\Delta G_v^{\gamma'} \left( \bar{X}_1^{\gamma',ref}, \dots, \bar{X}_i^{\gamma',pert}, \dots, \bar{X}_{N_{sol}}^{\gamma',ref}, T^{ref} \right) - \Delta G_v^{\gamma'} \left( \bar{X}_1^{\gamma',ref}, \dots, \bar{X}_{N_{sol}}^{\gamma',ref}, T^{ref} \right)}{\bar{X}_i^{\gamma',pert} - \bar{X}_i^{\gamma',ref}} \quad \text{Eq. 152}$$

$$\eta = \frac{\Delta G_v^{\gamma'} \left( \bar{X}_1^{\gamma',ref}, \dots, \bar{X}_{N_{sol}}^{\gamma',ref}, T^{pert} \right) - \Delta G_v^{\gamma'} \left( \bar{X}_1^{\gamma',ref}, \dots, \bar{X}_{N_{sol}}^{\gamma',ref}, T^{ref} \right)}{T^{pert} - T^{ref}} \quad \text{Eq. 153}$$

La même linéarisation est utilisée tant que les écarts par rapport aux compositions et températures de référence sont inférieurs à des seuils  $\varepsilon_X^{\Delta G_v^{\gamma'}}$  et  $\varepsilon_T$  entrés par l'utilisateur :

$$\max_i \left( \left| \frac{\bar{X}_i^{\gamma'} - \bar{X}_i^{\gamma',ref}}{\bar{X}_i^{\gamma',ref}} \right| \right) \leq \varepsilon_X^{crit,nucl} \quad \text{Eq. 154}$$

et

$$|T - T^{ref}| \leq \varepsilon_T^{crit,nucl} \quad \text{Eq. 155}$$

Lorsque l'un de ces critères n'est plus satisfait, les coefficients de sensibilité sont mis à jour en redémarrant la procédure de linéarisation.

### 3.2.5.2. Linéarisation des diagrammes de phases

En raison du temps requis pour effectuer les calculs d'équilibre par appel direct à Thermo-Calc, une procédure de linéarisation des diagrammes de phases est utilisée. La démarche est similaire à celle utilisée dans le modèle PFT (cf [1]), mais permet, en supplément, de prendre en compte de l'effet de la courbure. Le principe est d'approximer avec des hyperplans l'évolution des températures de solvus de  $\gamma$  en fonction des compositions à l'interface et de l'énergie de courbure, comme illustré par la Figure 42. De même, les valeurs des coefficients de partage ainsi que leurs dépendances en fonction des compositions d'interface et de l'énergie de courbure sont approximées linéairement. Le calcul du point de fonctionnement, à température et compositions données, est basé sur la description de la température actuelle en fonction des compositions à l'interface:

$$T = T_{solvus,k} \left( X_{1,k}^{\gamma*}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma*}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} \right) \quad \text{Eq. 156}$$

où  $T_{solvus}$  est la température du solvus correspondant aux compositions d'interface actuelles, en prenant en compte le rayon des précipités de la classe  $k$ .

En linéarisant localement le solvus, il est possible d'écrire:

$$T_{solvus} \left( X_{1,k}^{\gamma*}, \dots, X_{N,k}^{\gamma*}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} \right) = T_{solvus,k}^{ref} + \sum_i^{Nsol} a_{i,k} \left( X_{i,k}^{\gamma*} - X_{i,k}^{\gamma*,ref} \right) + b_k \left( \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} - \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right) \quad \text{Eq. 157}$$

avec

$$a_{i,k} = \frac{\partial T_{solvus,k} \left( X_{1,k}^{\gamma*}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma*}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right)}{\partial X_{i,k}^{\gamma*}} \quad \text{Eq. 158}$$

$$b_k = \frac{\partial T_{solvus,k} \left( X_{1,k}^{\gamma*,ref}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} \right)}{\partial \Delta G_{GT,k}^{\gamma'}} \quad \text{Eq. 159}$$

où  $a_{i,k}$  est la pente du solvus de la phase  $\gamma$ , en fonction de la composition à l'interface en élément  $i$ , et  $b_k$  indique la dépendance de la température du solvus de la phase  $\gamma$  vis-à-vis de l'énergie de courbure,  $\Delta G_{GT,k}^{\gamma'}$ , pour la classe  $k$ .  $T_{solvus,k}^{ref}$  indique la valeurs de référence de la température du solvus de la phase  $\gamma$ , correspondant aux compositions d'interface  $X_{i,k}^{\gamma*,ref}$  et à l'énergie de courbure  $\Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref}$ . Les valeurs de référence sont obtenues à partir des conditions appliquées dans la cellule au moment où la linéarisation est établie.

Les compositions des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  à l'interface sont liées par les coefficients de partage  $k_{i,k}$ , ces derniers étant supposés dépendre linéairement des valeurs des compositions de  $\gamma$  à l'interface et de l'énergie de courbure:

$$k_{i,k} \left( X_{1,k}^{\gamma*}, \dots, X_{N,k}^{\gamma*}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} \right) = \left[ k_{i,k}^{ref} + \sum_{j=1}^{Nsol} \alpha_{ij,k} \left( X_{j,k}^{\gamma*} - X_{j,k}^{\gamma*,ref} \right) + \beta_{i,k} \left( \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} - \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right) \right] \quad \text{Eq. 160}$$

où  $k_{i,k}^{ref}$  est la valeur de référence du coefficient de partage, correspondant aux valeurs de référence des compositions à l'interface  $X_{i,k}^{\gamma^*,ref}$  dans la phase  $\gamma$  et de l'énergie de courbure:

$$k_{i,k}^{ref} = \frac{X_{i,k}^{\gamma^*,ref}}{X_{i,k}^{\gamma^*} \left( X_{1,k}^{\gamma^*,ref}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right)} \quad \text{Eq. 161}$$

$\alpha_{ij,k}$  et  $\beta_{i,k}$  sont les coefficients de variations de  $k_{i,k}$  avec les compositions de  $\gamma$  à l'interface et avec l'énergie de courbure des précipités  $\gamma'$ , respectivement, et sont donnés par :

$$\alpha_{ij,k} = \frac{\partial k_{i,k} \left( X_{1,k}^{\gamma^*}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right)}{\partial X_{j,k}^{\gamma^*}} \quad \text{Eq. 162}$$

$$\beta_{i,k} = \frac{\partial k_{i,k} \left( X_{1,k}^{\gamma^*,ref}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} \right)}{\partial \Delta G_{GT,k}^{\gamma'}} \quad \text{Eq. 163}$$

Les valeurs de référence et perturbées sont calculées en effectuant un appel à Thermo-Calc pour les conditions de température, compositions et courbure actuelles, lorsqu'il est nécessaire d'initialiser ou de mettre à jour les linéarisations. Il en est de même pour les coefficients de sensibilité  $a_{i,k}$ ,  $b_k$ ,  $\alpha_{ij,k}$  et  $\beta_{i,k}$ , qui sont calculés en imposant des perturbations de compositions et d'énergie de courbure.

$$\bar{X}_{i,k}^{pert} = \left( 1 + \varepsilon_{X,i}^{lin,diag} \right) X_{i,k}^{\gamma^*,ref} \quad \text{Eq. 164}$$

$$\Delta G_{GT,k}^{pert} = \left( 1 + \varepsilon_T^{lin,diag} \right) \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \quad \text{Eq. 165}$$

où  $\varepsilon_{X,i}^{lin,diag}$  vaut 2% si la composition d'élément  $i$  est plus importante dans  $\gamma'$  que dans  $\gamma$ , et -2% dans le cas contraire.  $\varepsilon_T^{lin,diag}$  est fixé à 1% .

Des appels à Thermo-Calc sont à nouveau effectués après application de ces perturbations afin de connaître les compositions d'équilibre dans différentes conditions et d'être en mesure de calculer les dérivées partielles des températures de solvus et des coefficients de partage par rapport aux variations de compositions et d'énergie de courbure :

$$X_{i,k}^{\gamma^*,pert} = X_{i,k}^{\gamma^*} \left( \bar{X}_{1,k}^{pert}, \dots, \bar{X}_{Nsol,k}^{pert}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right) \quad \text{Eq. 166}$$

$$a_{i,k} = \frac{T_{solvus,k} \left( X_{1,k}^{\gamma^*,ref}, \dots, X_{i,k}^{\gamma^*,pert}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right) - T_{solvus,k} \left( X_{1,k}^{\gamma^*,ref}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right)}{X_{i,k}^{\gamma^*,pert} - X_{i,k}^{\gamma^*,ref}} \quad \text{Eq. 167}$$

$$b_k = \frac{T_{solvus,k} \left( X_{1,k}^{\gamma^*,ref}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',pert} \right) - T_{solvus,k} \left( X_{1,k}^{\gamma^*,ref}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right)}{\Delta G_{GT,k}^{\gamma',pert} - \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref}} \quad \text{Eq. 168}$$

$$\alpha_{ij,k} = \frac{k_{i,k} \left( X_{1,k}^{\gamma^*,ref}, \dots, X_{j,k}^{\gamma^*,pert}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right) - k_{i,k} \left( X_{1,k}^{\gamma^*,ref}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right)}{X_{j,k}^{\gamma^*,pert} - X_{j,k}^{\gamma^*,ref}} \quad \text{Eq. 169}$$

$$\beta_{i,k} = \frac{k_{i,k} \left( X_{1,k}^{\gamma^*,ref}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',pert} \right) - k_{i,k} \left( X_{1,k}^{\gamma^*,ref}, \dots, X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}, \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right)}{\Delta G_{GT,k}^{\gamma',pert} - \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref}} \quad \text{Eq. 170}$$



Lorsque ces coefficients sont connus, les calculs des pas de temps suivants sont effectués avec les mêmes valeurs des coefficients de sensibilité, tant que les variations de compositions d'interface, d'énergie de courbure et de température ne dépassent pas les seuils fixés par l'utilisateur :

$$\left| X_{i,k}^{\gamma^*} - X_{i,k}^{\gamma^*,ref} \right| \leq \mathcal{E}_{X,i}^{crit,diag} \quad \text{Eq. 171}$$

$$\left| T - T_{solvus,k}^{ref} \right| \leq \mathcal{E}_T^{crit,diag} \quad \text{Eq. 172}$$

$$\frac{\left| \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} - \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right|}{\Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref}} \leq \mathcal{E}_{\Delta G_{GT}}^{crit,diag} \quad \text{Eq. 173}$$

À partir des coefficients utilisés pour la linéarisation du solvus, le calcul des compositions d'interface et des fractions locales de phases est effectué numériquement avec les conditions dans la cellule au temps  $t+\Delta t_k$  (cf. section 3.2.3). Les équations utilisées pour déterminer le point de fonctionnement sont l'équation du solvus, et la formulation de la règle des leviers, pour chacun des éléments de soluté, dans la cellule:

$$\bar{X}_{i,k}^{cell,t+\Delta t_k} = X_{i,k}^{\gamma^*,t+\Delta t_k} \left( 1 - g_k^{\gamma',t+\Delta t_k} \right) + X_{i,k}^{\gamma'^*,t+\Delta t_k} g_k^{\gamma',t+\Delta t_k} \quad \text{Eq. 174}$$

En multipliant par  $k_{i,k}$ , il vient:

$$k_{i,k} \cdot \bar{X}_{i,k}^{cell,t+\Delta t_k} = k_{i,k} X_{i,k}^{\gamma^*,t+\Delta t_k} \left( 1 - g_k^{\gamma',t+\Delta t_k} \right) + X_{i,k}^{\gamma'^*,t+\Delta t_k} g_k^{\gamma',t+\Delta t_k} \quad \text{Eq. 175}$$

En insérant la définition des coefficients de partition, l'équation précédente peut s'écrire sous la forme suivante (les exposants indiquant le pas de temps  $t+\Delta t_k$  ont été omis pour simplifier l'écriture):

$$\left[ k_{i,k}^{ref} + \sum_{j=1}^{Nsol} \alpha_{ij,k} \left( X_{i,k}^{\gamma^*} - X_{i,k}^{\gamma^*,ref} \right) + \beta_{i,k} \left( \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} - \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right) \right] \left[ \bar{X}_{i,k}^{cell} - X_{i,k}^{\gamma^*} \left( 1 - g_k^{\gamma'} \right) \right] - X_{i,k}^{\gamma^*} g_k^{\gamma'} = 0 \quad \text{Eq. 176}$$

L'équation du solvus est réarrangée sous la forme suivante:

$$T - T_{solvus,k}^{ref} - \sum_i^{Nsol} a_{i,k} \left( X_{i,k}^{\gamma^*} - X_{i,k}^{\gamma^*,ref} \right) - b_k \left( \Delta G_{GT,k}^{\gamma'} - \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref} \right) = 0 \quad \text{Eq. 177}$$

où la température courante,  $T$ , correspond à la température du solvus pour les compositions et la courbure actuelles, ce qui est équivalent à l'hypothèse d'équilibre local. Le système à résoudre est alors le suivant:

$$\vec{F}_k(\vec{x}_k) = \vec{0} \quad \text{Eq. 178}$$

où  $\vec{F}_k(\vec{x}_k)$  est le résidu correspondant au vecteur des inconnues  $\vec{x}_k$ , comprenant  $Nsol+1$  lignes:

$$\bar{F}_k(\bar{x}_k) = \begin{pmatrix} \left[ k_{1,k}^{ref} + \sum_{j=1}^{Nsol} \alpha_{1j,k} (X_{1,k}^{\gamma^*} - X_{1,k}^{\gamma^*,ref}) + \beta_{1,k} (\Delta G_{GT,k} - \Delta G_{GT,k}^{ref}) \right] \left[ \bar{X}_{1,k}^{cell} - X_{1,k}^{\gamma^*} (1 - g_k^{\gamma'}) \right] - X_{1,k}^{\gamma^*} g_k^{\gamma'} \\ \vdots \\ \left[ k_{Nsol,k}^{ref} + \sum_{j=1}^{Nsol} \alpha_{Nj,k} (X_{Nsol,k}^{\gamma^*} - X_{Nsol,k}^{\gamma^*,ref}) + \beta_{Nsol,k} (\Delta G_{GT,k} - \Delta G_{GT,k}^{ref}) \right] \left[ \bar{X}_{Nsol,k}^{cell} - X_{Nsol,k}^{\gamma^*} (1 - g_k^{\gamma'}) \right] \\ - X_{Nsol,k}^{\gamma^*} g_k^{\gamma'} \\ T - T_{solvus,k}^{ref} - \sum_i^{Nsol} a_{i,k} (X_{i,k}^{\gamma^*} - X_{i,k}^{\gamma^*,ref}) - b_k (\Delta G_{GT,k}^{\gamma'} - \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref}) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 179}$$

et

$$\bar{x}_k = \begin{pmatrix} X_{1,k}^{\gamma^*} \\ \vdots \\ X_{Nsol,k}^{\gamma^*} \\ g_k^{\gamma'} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 180}$$

La résolution de ce système est effectuée en utilisant la méthode de Newton, pour laquelle il est nécessaire d'estimer les incréments des composantes  $j$  du vecteur inconnu correspondant à la classe  $k$ ,  $\delta \bar{x}_k$ , à partir de la matrice jacobienne, donnée par:

$$J_{ij,k} = \frac{\partial F_{i,k}}{\partial x_{j,k}} \quad \text{Eq. 181}$$

$[J]$  est une matrice de dimensions  $(Nsol+1) \times (Nsol+1)$ . Afin de simplifier l'écriture,  $Nsol+1$  est noté  $n$ . Dans le cas présent, les éléments de la matrice sont donnés par:

$$\begin{aligned} J_{ii,k} &= - \left( g_k^{\gamma'} + \left[ k_{i,k}^{ref} + \sum_{j=1}^{Nsol} \alpha_{ij,k} (X_{i,k}^{\gamma^*} - X_{i,k}^{\gamma^*,ref}) + \beta_{i,k} (\Delta G_{GT,k}^{\gamma'} - \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref}) \right] (1 - g_k^{\gamma'}) \right) \\ &\quad + \left( \bar{X}_{i,k}^{cell} - X_{i,k}^{\gamma^*} (1 - g_k^{\gamma'}) \right) \cdot \alpha_{ii,k} \quad 1 \leq i < n \\ J_{nn,k} &= 0 \\ J_{ij,k} &= \left( \bar{X}_{i,k}^{cell} - X_{i,k}^{\gamma^*} (1 - g_k^{\gamma'}) \right) \alpha_{ij,k} \quad i \neq j, 1 \leq i < n, 1 \leq j < n \quad \text{Eq. 182} \\ J_{in,k} &= -X_{i,k}^{\gamma^*} \\ &\quad + \left[ k_{i,k}^{ref} + \sum_{j=1}^{Nsol} \alpha_{ij,k} (X_{i,k}^{\gamma^*} - X_{i,k}^{\gamma^*,ref}) + \beta_{i,k} (\Delta G_{GT,k}^{\gamma'} - \Delta G_{GT,k}^{\gamma',ref}) \right] X_{i,k}^{\gamma^*} \quad 1 \leq i < n \\ J_{ni,k} &= -a_{i,k} \quad 1 \leq i < n \end{aligned}$$

La nouvelle valeur du vecteur inconnu est calculée en effectuant plusieurs itérations. Pour chacune d'entre elles, la valeur après itération,  $\bar{x}_k^{iter+1}$ , est donnée par:

$$\bar{x}_k^{iter+1} = \bar{x}_k^{iter} - \delta \bar{x}_k \quad \text{Eq. 183}$$

où  $iter$  indique le numéro de l'itération,  $\bar{x}_k^{iter}$  est la valeur à l'itération précédente et  $\delta\bar{x}_k$  est l'incrément du vecteur inconnu. Le processus est arrêté lorsque le résidu  $F_{i,k}/x_{i,k}$  est inférieur à  $10^{-10}$ .

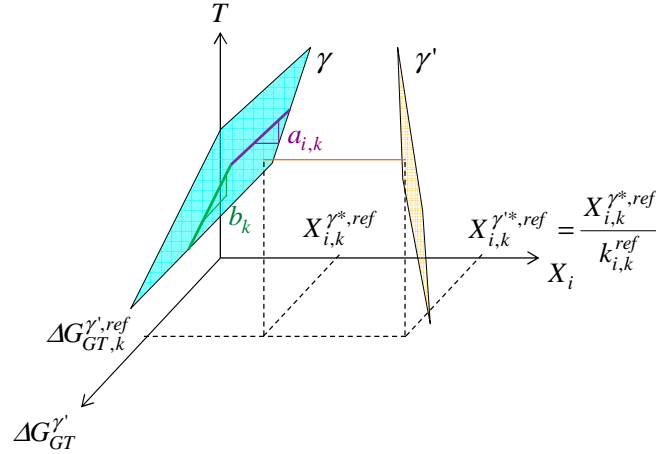


Figure 42: Illustration de la linéarisation des diagrammes de phases. La température du solvus est linéairement interpolée en fonction des compositions de  $\gamma$  à l'interface et de l'énergie de courbure.

### 3.2.5.3. Calcul des sous pas de temps

Pour chaque classe de tailles, un sous pas de temps spécifique est utilisé, afin de calculer précisément la croissance/dissolution des précipités dans la cellule, tout en évitant une réduction du pas de temps global basée sur l'évolution rapide d'un faible nombre de classes. Au cours d'un sous pas de temps, les compositions moyennes de la matrice,  $\bar{X}_i^\gamma$ , sont gardées constantes, mais les flux de soluté à l'interface sont recalculés en fonction des nouvelles valeurs des compositions d'interface. Les équations permettant de déterminer le point de fonctionnement (équations 118, 119) et l'incrément de rayon (équations 120 et 121) sont résolues à chaque sous pas de temps. Lors de l'entrée dans la boucle sur les sous pas de temps, il est nécessaire d'initialiser ce sous pas de temps. Cette première estimation est basée sur une condition similaire à une condition CFL (Courant, Friedrich et Levy). Cette dernière impose que le déplacement de l'interface  $\gamma/\gamma'$  ne dépasse pas la moitié de la dimension utilisée pour discrétiser le problème [98]. Dans le cadre du choix du sous pas de temps, la vitesse maximale de croissance/dissolution  $v_{max}$  est d'abord estimée à partir de l'approximation suivante :

$$v_{max,k} = \max_i \left( \left| \frac{j_{i,k}^{\gamma*}}{X_{i,k}^{\gamma*} - X_{i,k}^{\gamma'}} \right| \right) \quad \text{Eq. 184}$$

Connaissant l'épaisseur de  $\gamma$  dans la cellule,  $h_k^\gamma$ , il est possible d'estimer la valeur du premier sous pas de temps. Néanmoins, étant donné que les vitesses de croissance/dissolution peuvent varier très rapidement et que cette estimation ne concerne que le premier sous pas de temps, un critère plus sévère que la condition CFL est appliqué, le déplacement relatif étant limité à 1%. Selon cette limitation, le premier sous pas de temps est donné par :

$$\Delta t_k = \frac{0,01h_k}{\max_i \left( \left| \frac{j_{i,k}^{\gamma*}}{X_{i,k}^{\gamma*} - X_{i,k}^{\gamma'}} \right| \right)} \quad \text{Eq. 185}$$

Au cours de chaque calcul de croissance/dissolution, le prochain sous pas de temps est calculé à partir de plusieurs critères, portant notamment sur la vitesse d'évolution des rayons et des compositions de chaque classe de taille. De plus, le dernier sous pas de temps est calculé de manière à ce que le cumul des sous pas de temps soit égal au pas de temps global :

$$\Delta t_k = \min(\Delta t_k^R, \Delta t_k^X, \Delta t_k^{tronc}) \quad \text{Eq. 186}$$

où  $\Delta t_k^R$ ,  $\Delta t_k^X$  et  $\Delta t_k^{tronc}$  correspondent respectivement aux sous pas de temps calculés suivant les critères d'évolution du rayon des précipités par rapport à la taille de la cellule, de vitesse maximale de variation des compositions moyennes de la cellule et de troncature pour atteindre la valeur du pas de temps global. Comme dans le cas du critère employé lors de l'initialisation du sous pas de temps,  $\Delta t_k^R$  est estimé suivant la vitesse de croissance/dissolution obtenue lors du sous pas de temps précédent  $\Delta t_k$ , et une fraction de la dimension de la cellule  $\varepsilon_R^{\Delta t_k}$  fixée par l'utilisateur :

$$\Delta t_k^R = \frac{\varepsilon_R^{\Delta t_k} h_k^\gamma}{\Delta R_k} \Delta t_k \quad \text{Eq. 187}$$

Le critère portant sur la vitesse de variation relative des compositions moyennes de la cellule permet de s'assurer que ces dernières restent voisines de celles calculées au sous pas de temps précédent. Ceci permet notamment d'améliorer la stabilité des calculs de croissance/dissolution lorsque des appels à Thermo-Calc sont effectués. Le calcul de  $\Delta t_k^X$  implique le seuil de variations relatives de compositions défini par l'utilisateur,  $\varepsilon_X^{\Delta t_k}$ , les variations relatives calculées après application des flux de soluté (cf équation 119),  $\frac{\Delta \bar{X}_i}{\bar{X}_i}$ , et le sous pas de temps précédent  $\Delta t_k$  :

$$\Delta t_k^X = \frac{\varepsilon_X^{\Delta t_k}}{\max_i \left( \frac{\Delta \bar{X}_i}{\bar{X}_i} \right)} \Delta t_k \quad \text{Eq. 188}$$

Enfin,  $\Delta t_k^{tronc}$  est calculé d'après le pas de temps global,  $\Delta t$ , et la somme des sous pas de temps déjà effectués :

$$\Delta t_k^{tronc} = \Delta t - \sum_s \Delta t_k^s \quad \text{Eq. 189}$$

où  $s$  est un indice sur les sous pas de temps complétés. Les valeurs typiques de  $\varepsilon_R^{\Delta t_k}$  et  $\varepsilon_X^{\Delta t_k}$  sont respectivement  $10^{-1}$  et  $10^{-3}$ .

#### 3.2.5.4. Calcul du pas de temps global

Afin de réduire les perturbations, le pas de temps global est adapté en utilisant différents critères de variations des quantités globales. Contrairement à l'adaptation du pas de temps effectuée durant la germination, ces adaptations ne modifient pas le pas de temps actuel et sont appliquée au prochain pas de temps. Les critères d'adaptation sont basés sur l'évolution des variables suivantes :

-la fraction totale de précipités  $\Delta g^{\gamma'}$  :

$$\Delta g^{\gamma'} = \left| g^{\gamma', t+\Delta t} - g^{\gamma', t} \right| \quad \text{Eq. 190}$$

-les compositions moyennes dans la matrice,  $\Delta \bar{X}_i^{\gamma'}$  :

$$\Delta \bar{X}_i^\gamma = \frac{|\bar{X}_i^{\gamma,t+\Delta t} - \bar{X}_i^{\gamma,t}|}{\bar{X}_i^{\gamma,t}} \quad \text{Eq. 191}$$

-l'évolution du rayon critique  $\Delta R^*$  :

$$\Delta R^* = \frac{|R^{*,t+\Delta t} - R^{*,t}|}{R^{*,t}} \quad \text{Eq. 192}$$

Ces variations sont calculées sur la base des valeurs au pas de temps précédent,  $t$ , et au pas de temps actuel,  $t+\Delta t$ .

Un critère supplémentaire est basé sur la fraction de précipités en situation de dissolution rapide,  $g^{\gamma',dis}$ , définie comme la fraction de précipités dont la dissolution totale est prévue au cours des dix prochains pas de temps, et est donnée par :

$$g^{\gamma',dis} = \sum_{k=1}^{Ncl} \frac{4\pi}{3} (R_k)^3 n_k \quad \text{si } R_k - 10v_k \Delta t \leq R^{dis} \quad \text{Eq. 193}$$

où  $R^{dis}$  est un seuil de rayon en dessous duquel la classe est supprimée, et est calculé de la manière suivante :

$$R^{dis} = \max\left(a, 0.01 \min\left(R_N, |R^*|\right)\right) \quad \text{si } R_{germ} > a \quad \text{Eq. 194}$$

$$R^{dis} = 0.99R^* \quad \text{si } R_{germ} \leq a$$

où  $a$  est le paramètre de maille.

La variable prise en compte pour le calcul des pas de temps n'est pas la fraction de précipités en dissolution rapide, mais le rapport  $\varphi$  entre  $g^{\gamma',dis}$  et  $g^{\gamma'}$ , ce qui permet de ne pas dissoudre plus qu'une petite proportion de précipités au cours d'un pas de temps global:

$$\varphi = \frac{g^{\gamma',dis}}{g^{\gamma'}} \quad \text{Eq. 195}$$

Pour chacun de ces critères, basés sur  $\Delta g^{\gamma'}$ ,  $\Delta \bar{X}_i^\gamma$  et  $\Delta R^*$ , la procédure de calcul du prochain pas de temps est identique: les variations de la variable  $V$  sont calculées et comparées au critère  $\varepsilon_V$  entré par l'utilisateur. Un facteur de réduction  $\omega_V$  est alors calculé:

$$\omega_V = \frac{\varepsilon_V}{\Delta V} \quad \text{Eq. 196}$$

Lorsque les variations de  $V$  entre deux pas de temps consécutifs sont toutes inférieures aux critères fixés et que  $\varphi$  est inférieure à un seuil  $\varphi_{crit}$  entré par l'utilisateur (typiquement 1%), le facteur de réduction est fixé à 1. Dans le cas contraire, le facteur de réduction minimal est sélectionné:

$$\Delta t^{t+\Delta t} = \Delta t^t \min\left(\min_V(\omega_V), \frac{\varphi_{crit}}{\varphi}\right) \quad \text{Eq. 197}$$

Si aucun de ces critères ne mène à une réduction du pas de temps, le prochain pas de temps est progressivement augmenté:

$$\Delta t^{t+\Delta t} = 1.05 \Delta t^t \quad \text{Eq. 198}$$

### 3.2.5.5. Redistributions

Au cours de la maturation, les précipités de petites tailles se dissolvent, au profit des plus gros. Ceci entraîne une destruction des classes correspondant aux plus petits rayons. Les évolutions des valeurs moyennes pouvant être affectées par une forte réduction du nombre de classes, une procédure d'insertion de classes est employée afin de conserver un nombre minimal de classes suffisant pour éviter l'apparition d'oscillations importantes des valeurs moyennes. Cette procédure est similaire à celle formulée par Perez et al. [86], et est déclenchée lorsque l'écart entre deux classes consécutives,  $\Delta R_k$ , remplit les deux conditions suivantes:

$$\Delta R_k \geq h_{lim} \text{ et } \Delta R_k \geq \tilde{h} \quad \text{Eq. 199}$$

où  $h_{lim}$  est un critère défini par l'utilisateur (les valeurs dépendent du cas de précipitation considéré, et s'étendent de  $2.10^{-10}$  à  $5.10^{-8}$  m), et  $\tilde{h}$  correspond à un espacement moyen des classes selon un nombre minimal de classes  $\tilde{N}cl$  défini par l'utilisateur:

$$\tilde{h} = \frac{\max_k(R_k) - \min_k(R_k)}{\tilde{N}cl - 1} \quad \text{Eq. 200}$$

L'insertion n'est pas effectuée si le rapport entre les largeurs de deux intervalles de tailles successifs, calculé avant la procédure d'insertion, est supérieur à 5, afin de réduire les risques de propagation d'oscillations de la distribution.

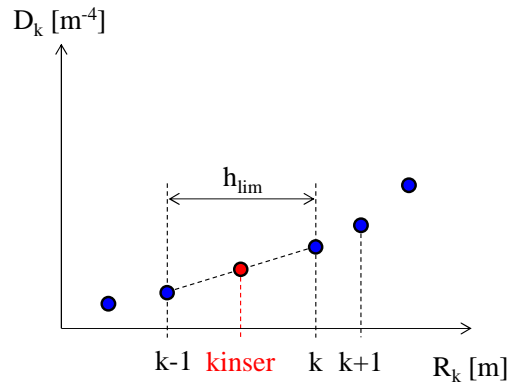


Figure 43: Illustration de l'insertion d'une classe à l'indice  $kinser$  entre les classes d'indice  $k-1$  et  $k$  lorsque la différence de rayon entre ces dernières devient supérieure au seuil de redistribution,  $h_{lim}$ .

La classe insérée se situe à mi-distance entre les deux classes dont l'écartement remplit les critères formulés ci-dessus:

$$R_{kinser} = \frac{R_k + R_{k-1}}{2} \quad \text{Eq. 201}$$

Comme dans le cas de la procédure formulée par Perez et al. [86], la pente de la distribution de densités calculées entre  $k-1$  et  $kinser$  sont identiques à celles entre  $kinser$  et  $k$ . Par conséquent, la distribution de densité correspondant à la classe insérée est calculée à partir d'une interpolation linéaire de  $D(R)$ :

$$\frac{D_{kinser} - D_{k-1}}{R_{kinser} - R_{k-1}} = \frac{D_k - D_{k-1}}{R_k - R_{k-1}} \quad \text{Eq. 202}$$

De plus, les distributions doivent être inchangées à l'issue de la première étape de réévaluation des densités, indiquée par l'exposant "(1)", donc:

$$D_{k-1}^{(1)} = D_{k-1} \quad \text{Eq. 203}$$

et

$$D_k^{(1)} = D_k \quad \text{Eq. 204}$$

Connaissant les distributions de densités  $D_{k-1}$  et  $D_k$ , ainsi que les rayons  $R_{k-1}$ ,  $R_{kinser}$  et  $R_k$ , il est possible d'en déduire, localement, la densité de précipités pour la classe d'indice *kinser* et les classes voisines, en combinant la condition d'égalité des pentes de la distribution formulée par l'équation 202 avec la définition des distributions de densité (équation 127):

$$n_{kinser}^{(1)} = \frac{n_k}{4} \frac{R_{k-1} - R_k}{R_{k+1} - R_k} + \frac{n_{k-1}}{4} \quad \text{Eq. 205}$$

La taille de l'intervalle entre les classes  $k-1$  et *kinser* est la moitié de celle entre les intervalles  $k-1$  et  $k$ , donc:

$$n_{k-1}^{(1)} = \frac{n_{k-1}}{2} \quad \text{Eq. 206}$$

En revanche, la taille de l'intervalle entre les classes  $k$  et  $k+1$  est inchangée, donc la densité n'est pas modifiée par l'insertion:

$$n_k^{(1)} = n_k \quad \text{Eq. 207}$$

À l'issue de l'insertion d'une classe, la fraction de précipités a été légèrement modifiée, suite à l'ajout de la classe:

$$g^{\gamma^{(1)}} = \sum_{k=1}^{Ncl} \frac{4\pi}{3} \left( R_k^{(1)} \right)^3 n_k^{(1)} \quad \text{Eq. 208}$$

Afin de compenser cette variation, les densités de précipités de l'ensemble des classes de la distribution sont réadaptées (l'exposant "(2)" indique les valeurs calculées à l'issue de cette étape):

$$n_k^{(2)} = n_k^{(1)} \frac{g^{\gamma^{(2)}}}{g^{\gamma^{(1)}}} \quad \text{Eq. 209}$$

avec

$$g^{\gamma^{(2)}} = g^{\gamma'} \quad \text{Eq. 210}$$

Les compositions d'interface des classes insérées sont interpolées sur la base des compositions d'interfaces des classes voisines:

$$X_{i,kinser}^{V*} = X_{i,k-1}^{V*} + \frac{X_{i,k}^{V*} - X_{i,k-1}^{V*}}{\kappa_k - \kappa_{k-1}} (\kappa_{kinser} - \kappa_{k-1}) \quad \text{Eq. 211}$$

où  $v$  est la phase,  $\gamma$  ou  $\gamma'$ , et  $\kappa$  est la courbure, donnée par l'inverse du rayon :

$$\kappa_{k-1} = \frac{1}{R_{k-1}} \quad \text{Eq. 212}$$

$$\kappa_{kinser} = \frac{1}{R_{kinser}} \quad \text{Eq. 213}$$

$$\kappa_k = \frac{1}{R_k} \quad \text{Eq. 214}$$

### 3.2.6. Algorithme du modèle PSD

Le fonctionnement du modèle PSD est principalement constitué des étapes suivantes, qui sont schématisées sur la Figure 44.

- 1) Lecture des fichiers d'entrée.  
La lecture des paramètres physiques, numériques et thermodynamiques est effectuée.
- 2) Germination.  
La force motrice de germination  $\Delta G_V^{\gamma'}$  est calculée en partant de la valeur actuelle des compositions moyennes de  $\gamma$ ,  $\bar{X}_i^{\gamma'}$ , et de la température,  $T$ , par appel direct à Thermo-Calc ou avec la fonction de linéarisation. Le rayon critique de dissolution  $R^*$  et le rayon effectif de germination  $R_{germ}$  en sont déduits. Le seuil de densité pour la création d'une classe,  $n_{germ}$ , est calculé, et la classe est insérée suivant les valeurs du taux de germination et de la densité de précipités en attente. Lors de la création de la classe, le pas de temps global est ré-évalué afin d'insérer une densité de précipités proche de  $n_{germ}$ . Les compositions à l'interface des classes créées,  $X_{i,k}^{\gamma*}$  et  $X_{i,k}^{\gamma'*}$  sont initialisées.
- 3) Calcul des vitesses de croissance/dissolution.  
Pour chaque classe :
  - les sursaturations locales  $\Omega_{i,k}$  sont calculées, ce qui permet d'en déduire les flux de soluté à l'interface,  $j_{i,k}^{\gamma*}$  ;
  - la taille de la cellule, définie par les épaisseurs  $h_k^{\gamma}$  ainsi que  $h_k^{\gamma'}$  et l'approximation utilisée pour les profils dans  $\gamma'$ , est calculée;
  - la première estimation du sous pas de temps est effectuée en employant l'équation 185
  - la boucle sur les sous pas de temps est démarrée, et continuée jusqu'à ce que la somme des sous pas de temps effectués soit égale au pas de temps global ;
  - pour chaque sous pas de temps :
    - les sursaturations locales et flux de soluté sont mis à jour avec les valeurs actualisées des compositions à l'interface ;
    - les variations des compositions moyennes dans la cellule sont calculées ;
    - les valeurs actuelles de la température, de compositions moyennes dans la cellule et de l'énergie libre due à la courbure sont introduites dans la fonction de calcul d'équilibre ;
    - l'équilibre local correspondant aux conditions de la cellule est calculé, par résolution de l'équation 179 ou par appel direct à Thermo-Calc ;
    - à partir des valeurs actualisées de la fraction de  $\gamma'$  dans la cellule,  $g_k^{\gamma'}$ , la vitesse de croissance/dissolution  $v_k$  est calculée et les compositions d'interface sont mises à jour ;
    - les critères permettant le calcul des sous pas de temps sont actualisés, et le prochain sous pas de temps est calculé avec les équations 186 à 189.



- 4) Insertion de nouvelles classes.  
Si cette possibilité est activée par l'utilisateur et l'espacement entre deux classes de tailles consécutives satisfait les deux conditions d'insertion définies par les équations 199 et 200, une nouvelle classe est insérée:  
-les densités de précipités des classes d'indices  $kinser$  et  $k$  sont recalculées selon les équations 205 à 209, en se basant sur la continuité de la distribution de densités;  
-l'ensemble des densités est rééquilibré, pour compenser les variations de fraction volumique dues à l'insertion d'une nouvelle classe;  
-les compositions d'interface de classe insérée sont interpolées linéairement sur la base des variations des compositions d'interface en fonction de la courbure des deux classes adjacentes à la classe insérée selon l'équation 211.
- 5) Calcul des valeurs moyennes.  
Les valeurs moyennes calculées dans cette fonction sont la densité totale  $n_{tot}$ , la fraction de  $\gamma'$ , les rayons moyens, la distribution de densités  $D_k$ , et les compositions moyennes dans  $\gamma'$  et dans  $\gamma$ , respectivement  $\bar{X}_i^{\gamma'}$  et  $\bar{X}_i^\gamma$  à partir d'un bilan global de soluté impliquant les compositions nominales  $X_{0,i}$ .
- 6) Calcul du prochain pas de temps global.  
Suivant les variations de  $g^{\gamma'}$ ,  $\bar{X}_i^{\gamma'}$ ,  $R^*$ ,  $g^{\gamma',dis}$ ,  $\Delta t$  est réduit selon les équations 190 à 197, ou augmenté progressivement selon une suite géométrique de raison 1.05.
- 7) Ecriture des fichiers de sortie.

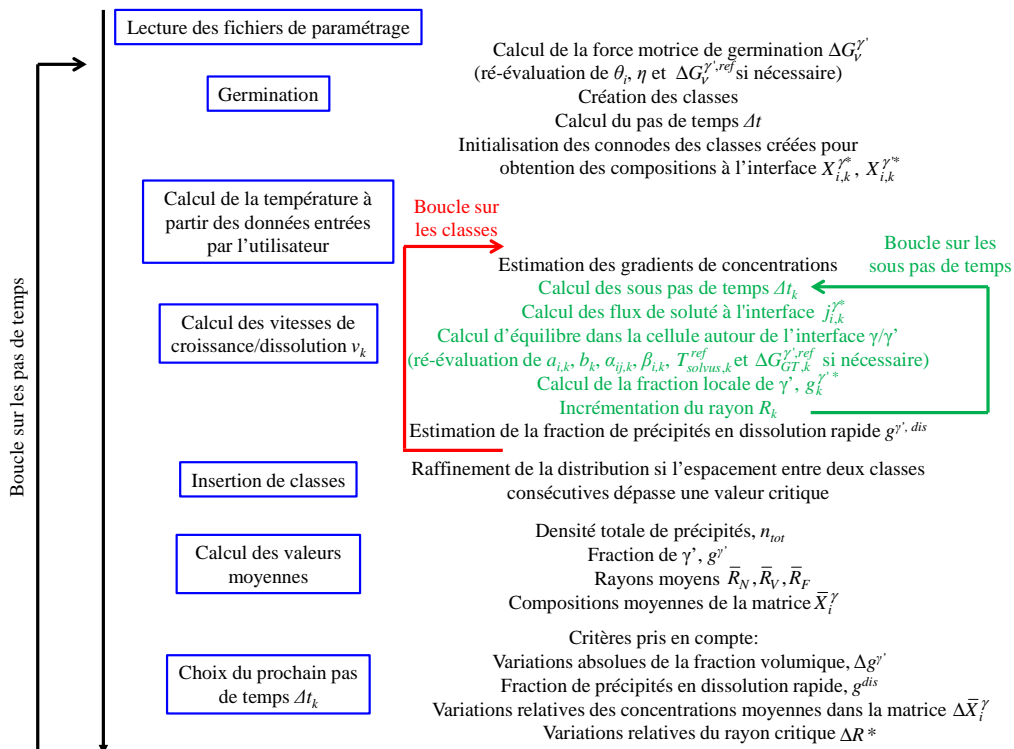


Figure 44 : Schéma de fonctionnement du modèle de précipitation PSD.

## 4. Résultats et discussion

Les modèles de microségrégation et de précipitation ont principalement été testés sur deux catégories d'alliages. Dans un premier temps, des alliages ternaires du système Ni-Al-Cr ont été utilisés pour obtenir des premiers résultats relatifs à l'influence de la microségrégation sur la précipitation ainsi que pour comparer les valeurs obtenues avec le modèle PSD avec des valeurs expérimentales publiées par Booth-Morrison et al. [71] ainsi que Sudbrack et al. [99]. La deuxième étape a consisté à effectuer des simulations PFT et/ou PSD sur des superalliages industriels, dont l'AM1. Les simulations sont également comparées à des mesures de sonde atomique effectuées à Marseille, par Xipeng Tan, Carrine Perrin et Dominique Mangelinck.

### 4.1. Alliages modèles

Différents alliages ternaires basés sur le système Ni-Al-Cr ont été utilisés. Il s'agit notamment de l'alliage Ni-17%atAl-2%atCr, ainsi que des alliages Ni-7.56%atAl-8.56%atCr et Ni-5.24%atAl-14.24%atCr. Ces deux derniers alliages ont été étudiés expérimentalement par Sudbrack et al. [99] et Booth-Morrison et al. [71], respectivement.

#### 4.1.1. Ni-17%atAl-2%atCr

Des simulations PFT et PSD ont été effectuées sur un alliage ternaire Ni-17%atAl-2%atCr, notamment afin d'évaluer l'influence de la microségrégation sur les cinétiques de précipitation. Ce cas constitue un premier chaînage des deux modèles, c'est-à-dire une succession des simulations PFT et PSD, en introduisant en entrée du modèle PSD des conditions de compositions locales calculées avec le modèle PFT.

##### 4.1.1.1. Microségrégation

Dans le cas de la simulation PFT, la thermique se décompose principalement en deux étapes, résumées dans le Tableau 8. Durant la solidification, le refroidissement est effectué à un taux suffisamment élevé pour pouvoir observer la formation de  $\gamma'$  dans la zone interdendritique. Il est suivi d'un maintien isotherme à une température suffisamment élevée (1289.9°C) pour pouvoir dissoudre la phase  $\gamma'$  formée durant la solidification et homogénéiser les profils de compositions. Le solvus de  $\gamma'$  pour la composition nominale de l'alliage se situant à 1162°C, la dissolution totale de  $\gamma'$  est attendue. Le taux de variation de température n'est pas directement imposé, mais le taux d'extraction de chaleur est fixé, permettant ainsi de prendre en compte l'effet de la chaleur latente de fusion sur la vitesse de refroidissement réelle de l'alliage (cf. équations 93 et 94).

La version du code utilisée pour ce cas ne prenant pas en charge le recalcul dynamique des matrices de diffusion en fonction de la température et des variations des compositions moyennes de  $\gamma$ , des lois d'Arrhénius sont introduites pour chacun des coefficients de diffusion. Les coefficients intervenant dans ces lois ont été calculés à partir des valeurs des coefficients de diffusion calculés à différentes températures, de 1390°C à 800°C, avec les bases de données Ni20 [100] et MobNi2 [101], pour la composition nominale de l'alliage. Ils sont résumés dans le Tableau 9.

Les calculs du modèle PFT sont effectués dans un domaine de 100  $\mu\text{m}$  de longueur totale, avec un système de coordonnées 1D cartésiennes. Le paramètre  $\lambda_{ent}$  a été fixé à 1, ce qui correspond à un eutectique divorcé. Afin de réduire le temps de calcul, les profils de compositions sont supposés uniformes dans le liquide, ce qui correspond à l'approximation de mélange complet. Des comparaisons ont été effectuées, et il a été conclu que les différences entre les calculs avec ou sans prise en compte de la diffusion dans le liquide sont négligeables, avec un coefficient de diffusion de  $3.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'aluminium et le chrome. En revanche, les temps de calculs sont respectivement de 4h30min et 3min30s, avec et sans prise en compte de la diffusion dans le liquide.

Tableau 8 : Taux d'extraction de chaleur imposé, vitesse de refroidissement déduite et histoire thermique utilisés pour la simulation de la solidification/dissolution/homogénéisation de l'alliage Ni-17%atAl-2%atCr avec le modèle PFT.

Etape	t [s]	dH/dt [W·m <sup>-3</sup> ]	dT/dt équivalent [°C·s <sup>-1</sup> ]
Solidification	0-300	-10 <sup>7</sup>	-2.2
Dissolution/homogénéisation	300-840	0	0

Tableau 9 : Coefficients de diffusion utilisés pour le calcul PFT sur l'alliage Ni-17%atAl-2%atCr.

$D_{AlAl}^{\gamma} = 5.82 \times 10^{-4} \exp(-265263 / (R_g T))$	$D_{AlCr}^{\gamma} = 2.22 \times 10^{-4} \exp(-262402 / (R_g T))$
$D_{CrAl}^{\gamma} = 3.03 \times 10^{-4} \exp(-296255 / (R_g T))$	$D_{CrCr}^{\gamma} = 1.83 \times 10^{-4} \exp(-298694 / (R_g T))$

L'évolution de la température et des fractions de phases sont montrées à la Figure 45. Dans un premier temps, la vitesse de diminution de la température est faible en raison de la chaleur latente libérée lors de la solidification. La courbe de température est ensuite linéaire lorsque le système ne comporte plus de liquide. La formation de  $\gamma'$  est observée en fin de solidification, à une température inférieure à  $T_{solidus}$ . La fraction de  $\gamma'$  est globalement croissante jusqu'à environ 317s, en raison du refroidissement à l'état solide et du gradient de composition dans  $\gamma$ .  $\gamma'$  se dissout ensuite progressivement, en raison de la température de 1289.9°C imposée, supérieure à la température correspondant au solvus de  $\gamma$  pour la composition nominale de l'alliage. À 488s, la fraction de  $\gamma'$  est nulle et le système est uniquement constitué de la phase  $\gamma$ .

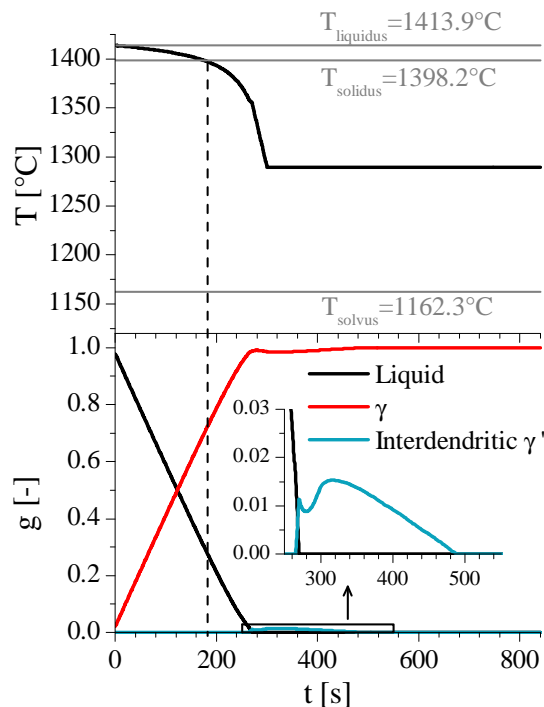


Figure 45 : Evolution de la température et de la fraction de phases en fonction du temps. L'encart montre le détail des variations de la fraction de  $\gamma'$ , entre la fin de la solidification et la mise en solution complète.  $T_{solidus}$  et  $T_{liquidus}$  correspondent respectivement aux températures théoriques du solidus et du liquidus en supposant un système à l'équilibre thermodynamique complet.

La Figure 46 (a) et (b) montre l'évolution des profils de composition d'aluminium et de chrome, durant la solidification. Les profils de composition durant l'homogénéisation sont montrés sur la

Figure 46 (c) et (d). Peu avant la fin de la solidification, à 265.09s (1357.73°C), l'enrichissement du secteur interdendritique en aluminium entraîne la formation de  $\gamma'$ .

La Figure 47 montre l'évolution des compositions à l'interface durant la solidification, la dissolution de  $\gamma'$  et l'homogénéisation de  $\gamma$ . Au cours du refroidissement, le liquide est toujours plus riche en aluminium et en chrome que les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ . Pour cet alliage,  $\gamma'$  est caractérisée par une teneur en aluminium plus élevée que  $\gamma$  et plus basse que la phase liquide, ainsi que par les plus faibles compositions d'équilibre en chrome. L'apparition de  $\gamma'$  change significativement les trajectoires des compositions d'équilibre dans  $\gamma$  et dans le liquide. Ceci peut être relié au passage à un équilibre monovariant. La disparition du liquide, intervenant à 270.38s (1355.10°C), change également les trajectoires des compositions d'équilibre. À partir de cet instant,  $\gamma$  et  $\gamma'$  sont les seules phases présentes. La solubilité de l'aluminium diminue continuellement en abaissant la température, le choix de la connode est dicté par le couplage des flux de soluté avec tous les profils de compositions, qui explique l'évolution complexe des compositions d'équilibre durant le refroidissement en présence des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ . La croissance de  $\gamma$ , correspondant aux profils pris à 300s, entraîne une déplétion d'aluminium dans  $\gamma$ , à proximité de l'interface  $\gamma/\gamma'$ . Dans cette zone, la composition à l'interface du chrome diminue en raison des flux de soluté à l'interface, comme montré sur la Figure 47. Lors de la dissolution isotherme de  $\gamma'$ , à 488s, la composition d'aluminium à l'interface varie peu, et reste supérieure aux autres compositions dans  $\gamma$ . En revanche, les flux à l'interface entraînent une déplétion rapide de chrome, aboutissant à la formation d'un maximum local de composition en chrome (cf Figure 46 (d) à 400s). À proximité de l'interface, le gradient de composition en chrome correspond donc à une dissolution de  $\gamma'$ , avec un rejet de chrome dans le secteur interdendritique. Lorsque la dissolution de  $\gamma'$  est achevée (488s), le maintien à 1289.9°C a pour effet de réduire les hétérogénéités de composition, pour les deux éléments de soluté. La composition nominale de l'alliage, indiquée par (B) sur les chemins d'évolution des compositions à l'interface, est incluse dans le domaine monophasé  $\gamma$ , pour la gamme de températures rencontrées ici. Il est possible d'en conclure que la formation de  $\gamma'$  dans cette gamme de températures ne correspond qu'à un enrichissement temporaire du secteur interdendritique en aluminium, généré durant la solidification.

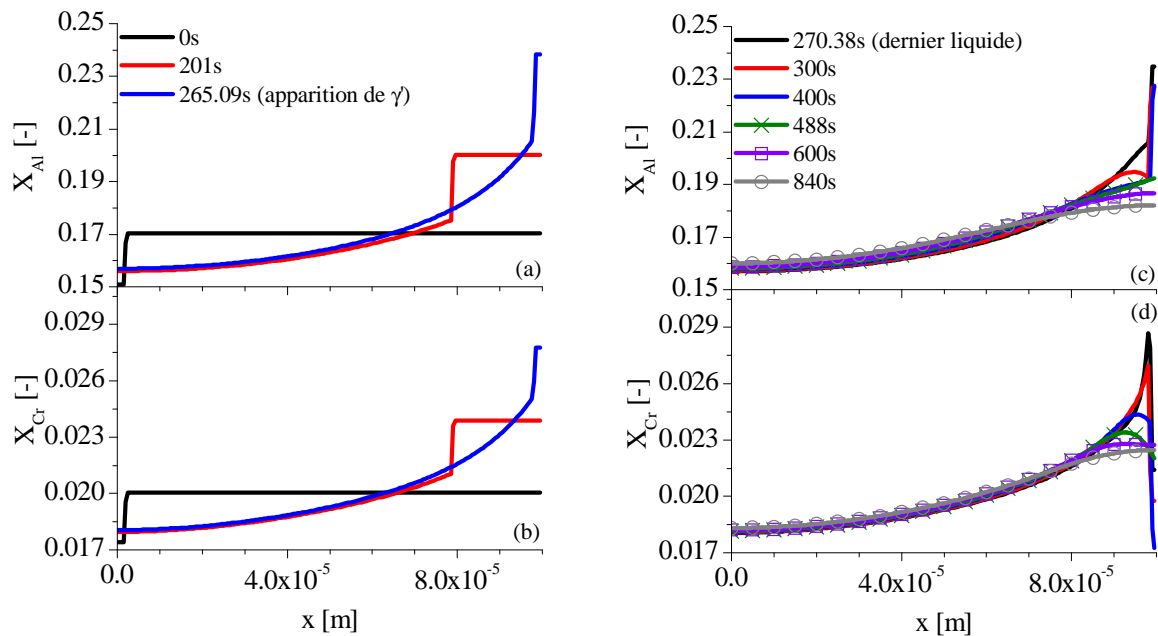


Figure 46 : Profils de composition ((a) et (c)) d'aluminium et ((b) et (d)) de chrome durant la ((a) et (b)) solidification et ((a) et (b)) la dissolution de  $\gamma'$  et l'homogénéisation de  $\gamma$ .

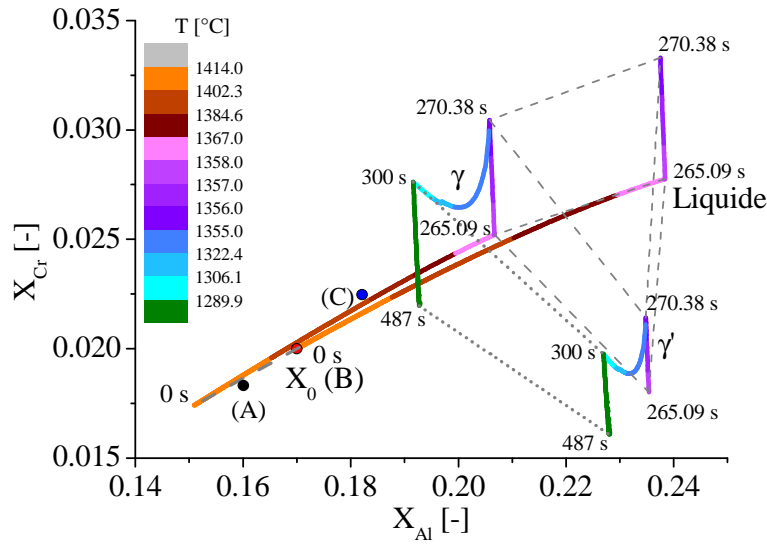


Figure 47 : Trajectoires d'évolution des compositions d'équilibre dans les phases  $\gamma$ ,  $\gamma'$  et liquide durant la solidification et la dissolution de  $\gamma'$ . Les points (A) et (C) correspondent respectivement aux compositions au terme de l'homogénéisation, à  $x=0 \mu\text{m}$  et  $x=100 \mu\text{m}$ . Le point (B) correspond à la composition nominale de l'alliage.

#### 4.1.1.2. Précipitation

Afin d'évaluer l'effet de la microségrégation sur la précipitation, des simulations PSD ont été effectuées en utilisant en entrée les compositions A, B et C, données dans le Tableau 10. Ces compositions correspondent respectivement à la position  $x=0\mu\text{m}$ , à la composition nominale et à la composition à  $x=100\mu\text{m}$ , à l'issue du traitement de dissolution/homogénéisation. La température est fixée à  $800^\circ\text{C}$ . Les paramètres physiques sont résumés dans le Tableau 11. Le Tableau 12 récapitule la matrice de diffusion employée pour les calculs. Cette dernière est identique pour les trois compositions considérées, et a été calculée à  $800^\circ\text{C}$  avec les bases de données Ni20 et MobNi2 pour un alliage Ni-17%atAl-2%atCr.

Tableau 10 : Récapitulatif des compositions correspondant aux calculs PSD A, B et C.

	A	B	C
$X_{\text{Al}} [-]$	0.1601	0.17	0.1821
$X_{\text{Cr}} [-]$	0.01832	0.02	0.02247

Tableau 11: Paramètres physiques employés pour les calculs PSD sur les alliages Ni-Al-Cr de compositions nominales A, B et C.

$N_0 [\text{m}^{-3}]$	$8.9 \cdot 10^{28}$
$\sigma^{\gamma/\gamma'} [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}]$	0.021
$V_m^{\gamma'} [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	$6.8 \cdot 10^{-6}$

Tableau 12 : Matrice de diffusion dans la phase  $\gamma$  employée pour les calculs PSD A, B et C [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ].

$D_{\text{AlAl}}^{\gamma} = 6.55 \times 10^{-17}$	$D_{\text{AlCr}}^{\gamma} = 3.42 \times 10^{-17}$
$D_{\text{CrAl}}^{\gamma} = 9.47 \times 10^{-19}$	$D_{\text{CrCr}}^{\gamma} = 5.20 \times 10^{-18}$

La Figure 48 montre l'évolution du rayon moyen en nombre,  $\bar{R}_N$ , de la densité totale de précipités,  $n_{tot}$ , et de la fraction volumique de  $\gamma'$ ,  $g^{\gamma'}$ , en fonction du temps, pour les trois compositions, A, B et C. Les résultats correspondant à la composition B seront d'abord commentés puis les différences dues aux variations de compositions seront étudiées.

La première étape de la précipitation ( $t < 3 \cdot 10^{-2}$ s) est principalement contrôlée par la germination. En raison de la faible taille des précipités germés (typiquement inférieure à 0.6 nm), la fraction de  $\gamma'$  n'évolue pas significativement. Durant l'étape suivante ( $3 \cdot 10^{-2}$ s  $< t < 2 \cdot 10^{-1}$ s), la germination et la croissance se déroulent simultanément.  $n_{tot}$  continue d'augmenter rapidement, avec, en parallèle, un accroissement significatif du rayon moyen des précipités.  $g^{\gamma'}$  augmente rapidement, ayant pour conséquence de diminuer la force motrice de germination par appauvrissement de la phase  $\gamma$  en éléments d'alliages. La fin de ce régime ( $t = 2 \cdot 10^{-1}$ s) est marquée par une valeur de  $n_{tot}$  constante. La précipitation est alors exclusivement contrôlée par la croissance de  $\gamma'$  par diffusion de soluté dans la matrice. Pour des maintiens prolongés à 800°C ( $2 \cdot 10^{-1}$ s  $< t < 10^3$ s),  $g^{\gamma'}$  est proche de la valeur d'équilibre et  $n_{tot}$  décroît, ce qui indique que l'effet de courbure gagne en importance et conduit à l'élimination des plus petits précipités au profit des plus grands. Ces phénomènes sont typiquement rencontrés au cours de la maturation. Néanmoins, l'évolution diffère de la loi en  $t^{-1}$  attendue [60, 61], pour des temps de maintien intermédiaires. Pour des temps de maintien de l'ordre de 1000 à 10000s,  $g^{\gamma'}$  est proche de la valeur d'équilibre, l'évolution des précipités est principalement contrôlée par l'effet Gibbs-Thomson.  $n_{tot}$  continue alors à décroître, en raison de la dissolution des plus petites classes de tailles. Les variations de  $\bar{R}_N(t)$  et  $n_{tot}(t)$  se rapprochent progressivement des lois en  $t^{1/3}$  et  $t^{-1}$ , respectivement.

La Figure 49 montre les trajectoires des compositions moyennes de  $\gamma$  et  $\gamma'$  (a) et l'évolution temporelle de la sursaturation d'aluminium et de chrome (b). Pour cette gamme de compositions et à cette température, l'aluminium et le chrome sont préférentiellement répartis dans  $\gamma'$ , à l'équilibre. La première partie de la trajectoire des compositions moyennes de  $\gamma$  est caractérisée par une inclinaison moins marquée que celle de la connode, traduisant une désaturation d'aluminium plus rapide que pour le chrome. Les fortes différences de cinétiques de diffusion de ces deux éléments expliquent le décalage temporel de l'évolution des sursaturations, la croissance étant d'abord contrôlée par la désaturation de l'aluminium, puis par celle du chrome.

La fin du régime de croissance correspond à une faible sursaturation d'aluminium. Au cours du régime de transition entre croissance et maturation, caractérisé par une décroissance de  $n_{tot}$  sans correspondance immédiate avec la loi  $t^{-1}$ , seule la sursaturation du chrome diminue notablement. Les compositions moyennes dans  $\gamma$  se rapprochent donc progressivement des compositions d'équilibre indiquées par la connode.

L'évolution globale de ces grandeurs suit des tendances similaires pour les trois cas testés ici. Néanmoins, l'accroissement de la sursaturation consécutif à la microségrégation résiduelle entraîne une accélération des cinétiques de germination et de croissance. Cela peut notamment être observé sur la Figure 48 (a), où  $\bar{R}_N$  évolue plus rapidement lorsque la sursaturation initiale est plus élevée (cas C). Il est également observé, sur la Figure 48 (b), que la loi de décroissance de  $n_{tot}$  en  $t^{-1}$  est approchée plus lentement lorsque la sursaturation initiale augmente. Cette augmentation du temps de transition peut être causée par l'augmentation du rayon moyen avec la sursaturation initiale, ainsi que par l'augmentation de la sursaturation de chrome. En raison des différences de compositions nominales, les connodes sont différentes pour chacun des cas A, B et C (Figure 49 (a)). Les trajectoires des compositions moyennes de  $\gamma$  présentent une allure similaire, pour les trois compositions A, B et C. Il est également possible de remarquer que l'amplitude des déplacements des compositions moyennes de  $\gamma$  dépend de la composition de l'alliage : une sursaturation plus importante est corrélée à une plus grande amplitude de déplacement des compositions moyennes dans  $\gamma$ , depuis les compositions nominales jusqu'aux compositions d'équilibre.

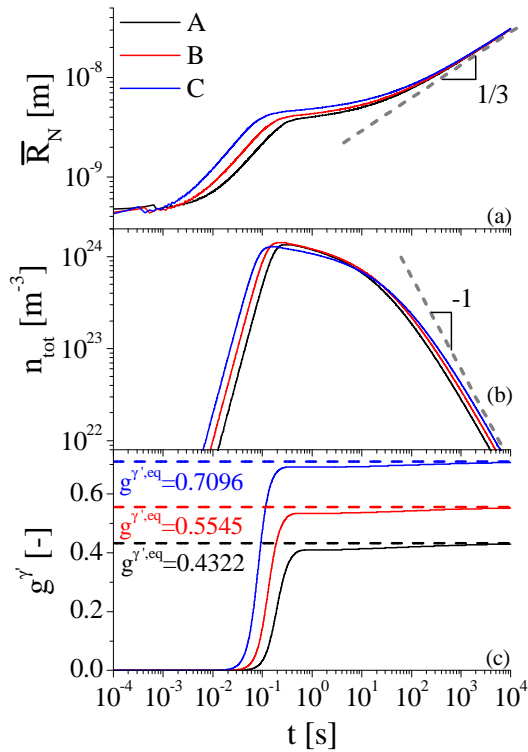


Figure 48 : Variations (a) du rayon moyen en nombre,  $\bar{R}_N$ , (b) de la densité totale de précipités,  $n_{tot}$ , et (c) de la fraction de précipités,  $g^\gamma$ , en fonction du temps de maintien à 800°C.

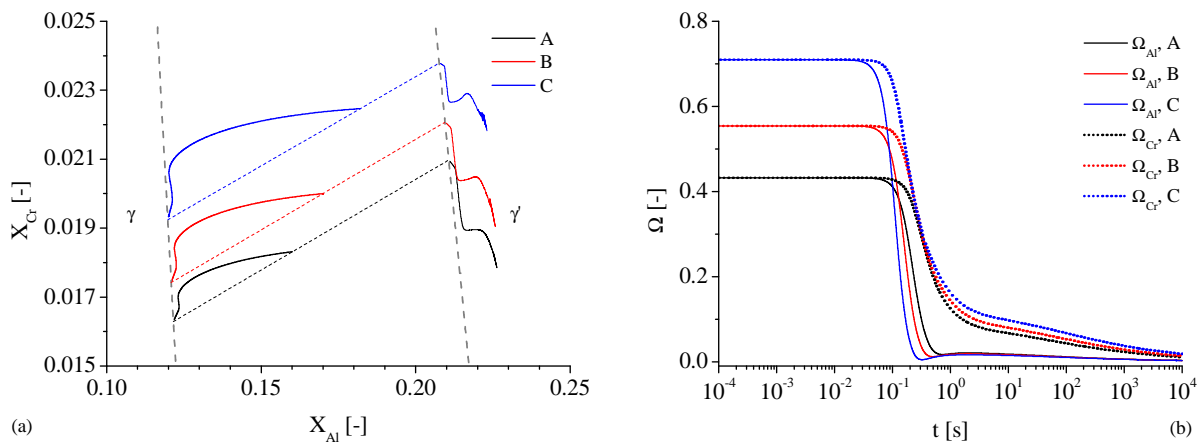


Figure 49: Trajectoires (a) des compositions moyennes dans  $\gamma$  et  $\gamma'$ , avec (lignes traitillées) les solvii et (lignes pointillées) et (b) exprimées en sursaturations de (lignes pleines) l'aluminium et (lignes pointillées) du chrome.

En conclusion, il a été possible d'appliquer les modèles PFT et PSD au cas d'un alliage ternaire à base de nickel, en utilisant un chaînage des deux modèles. Les simulations effectuées montrent un effet non négligeable de la ségrégation résiduelle sur la répartition des fractions et des densités volumiques de précipités.

#### 4.1.2. Ni-7.56%atAl-8.56%atCr

Afin de valider le modèle, les résultats de simulations ont été comparés à des données expérimentales de précipitation sur un alliage ternaire Ni-7.56%atAl-8.56%atCr. Ces données proviennent d'une étude effectuée par Booth-Morrison et al. [71] en utilisant la méthode de la sonde atomique. Les observations ont été effectuées sur des échantillons ayant subi des maintiens à 600°C, de différentes durées. Les temps de maintien varient entre un quart d'heure et 1024h. Les résultats des mesures de sonde atomique ont permis de reconstituer l'évolution du rayon des précipités, de leur densité volumique et de leur fraction en fonction du temps de maintien. Ces grandeurs étant également accessibles avec les sorties du modèle PSD, la comparaison peut être effectuée. Néanmoins, les données de diffusion fournies par Booth-Morrison et al. ne donnent que des estimations des coefficients de diffusion diagonaux. Une étude publiée par Mao et al. [72] a permis de calculer les matrices de diffusion complètes sur la base de comparaisons entre simulations effectuées par le modèle de Monte-Carlo et observations expérimentales, sur ce même alliage. Dans le cadre des simulations PSD, la matrice de diffusion est une matrice 2×2, ne prenant pas en compte l'effet du flux de lacunes, contrairement aux matrices publiées par Mao et al. Néanmoins, une méthode permet de convertir la matrice complète (3×3) en matrice portant uniquement sur les éléments de soluté. Cette méthode a été mentionnée par Mao et al. et est basée sur l'expression des flux des deux éléments de soluté en supposant que la concentration de lacunes est celle atteinte à l'équilibre, permettant ainsi d'en déduire une matrice de diffusion effective pour l'aluminium et le chrome. Pour les simulations présentées ici, la matrice complète, correspondant au cas 'Dcross', est prise comme référence pour la comparaison avec les résultats expérimentaux. Afin d'évaluer l'effet de la prise en compte de la diffusion croisée sur l'accord avec les résultats expérimentaux, trois autres matrices de diffusion basées sur la matrice complète ont été utilisées comme paramètre d'entrée pour le modèle PSD. Ces cas de simulations, notés 'Trinf', 'Trsup' et 'Ddiag', correspondent respectivement à la prise en compte de la partie triangulaire inférieure, triangulaire supérieure et diagonale de la matrice de diffusion complète. Les correspondances entre les matrices de diffusion et les cas de simulations sont résumées dans le Tableau 14. Les autres paramètres physiques du modèle PSD sont résumés dans le Tableau 13. La germination étant supposée homogène, la densité de sites potentiels de germination  $N_0$  est directement calculée à partir du volume atomique, supposé égal dans  $\gamma$  et  $\gamma'$  [71]. L'énergie d'interface,  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$ , mentionnée par Booth-Morrison et al. est de  $24\pm 6\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ , ce qui est une valeur proche de celle employée pour les simulations.

Tableau 13 : Paramètres physiques utilisés pour la simulation PSD dans l'alliage Ni-7.56%atAl-8.56%atCr.

$N_0$ [ $\text{m}^{-3}$ ]	$8.9\times 10^{28}$
$V_m^{\gamma'}$ [ $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$6.8\times 10^{-6}$
$\sigma^{\gamma/\gamma'}$ [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ]	0.027

Dans un premier temps, le cas 'Dcross' sera commenté. La comparaison entre mesures et simulations sera ensuite effectuée avant de procéder à l'analyse de l'effet des matrices de diffusion.

##### 4.1.2.1. Analyse du cas multiclasse avec matrice de diffusion complète

La Figure 50 représente l'évolution du rayon moyen (a), de la densité volumique (b) et de la fraction (c) de précipités en fonction du temps, pour les observations expérimentales (symboles) et les résultats de simulations (lignes continues). Jusqu'à 200s, l'évolution du système est principalement contrôlée par la germination des précipités  $\gamma'$ : la densité volumique de ces derniers augmente rapidement, tandis que le rayon moyen est quasiment constant et voisin de 0.9nm, et la fraction de  $\gamma'$  reste proche de 0. De 200s à env. 5000s, l'accroissement de la densité et du rayon des précipités sont observés simultanément, traduisant une superposition entre germination de nouveaux précipités et croissance des précipités existants. Au cours de ce régime, le taux de germination diminue graduellement avec le temps, en raison de l'accroissement de la fraction de  $\gamma'$ , ayant pour effet de diminuer la sursaturation de la matrice. De 5000s à 13000s, la densité de précipités est globalement constante, la sursaturation



globale devenant trop faible pour induire un taux de germination significatif. Par conséquent, la croissance par diffusion est le principal mécanisme opérant dans cette gamme de temps de maintien. La Figure 51 montre l'évolution des distributions cumulées. Il est possible d'observer que les distributions cumulées correspondant à des temps de maintien compris entre 5000 et 13000s possèdent globalement la même valeur maximale, voisine de  $3.8 \cdot 10^{24} \text{m}^{-3}$ . Un flux de germination existe toujours, comme montré par l'insertion de nouvelles classes sur la distribution cumulée à 13000s, mais son amplitude est très faible et ne vient donc pas significativement modifier la densité totale de précipités. Pour cette gamme de temps de maintien, la croissance par diffusion se manifeste essentiellement par une translation des distributions cumulées vers de valeurs de rayons plus élevées, et ce pour toutes les classes considérées. Il peut toutefois être noté, entre 5000 et 10000s, que le déplacement des classes correspondant aux rayons les plus élevés est plus important que pour les plus petits précipités, sur la partie gauche de la distribution. Cet effet peut être lié, en partie, à la courbure des précipités. Cette dernière entraîne par la suite une dissolution des plus petits précipités, qui se traduit par un élargissement des distributions cumulées vers de plus faibles rayons, à partir de 13000s. Ces dissolutions entraînent une diminution de la densité totale de précipités, comme cela peut être constaté sur la Figure 50. La sursaturation de la matrice n'est toutefois pas négligeable, comme le montre l'augmentation continue de la fraction de  $\gamma'$ . De 13000 à  $10^6$ s, le système est donc essentiellement contrôlé simultanément par la croissance et la maturation. L'influence de cette dernière gagne en amplitude avec le temps. Les évolutions du rayon moyen et de la densité totale de précipités suivent globalement des lois en  $t^{1/3}$  et  $t^1$ , respectivement, à partir de  $10^6$ s. La Figure 52 montre l'évolution des distributions de tailles normalisées issues de la simulation PSD 'Dcross' et de la théorie LSW. Il est possible de constater que les distributions normalisées sont invariantes à partir de  $10^6$ s, ce qui confirme la prédominance de la maturation. Néanmoins, ces distributions ne se superposent pas à la distribution LSW. Ceci peut être dû à plusieurs facteurs: d'une part, la théorie LSW a été formulée pour des solutions idéales diluées, ce qui n'est pas le cas ici étant donné que les formulations d'énergies libres prises en compte dans Thermo-Calc sont de type solutions réelles non diluées. D'autre part, la théorie LSW correspond à des alliages binaires, pour lesquels la diffusion croisée n'est pas prise en compte.

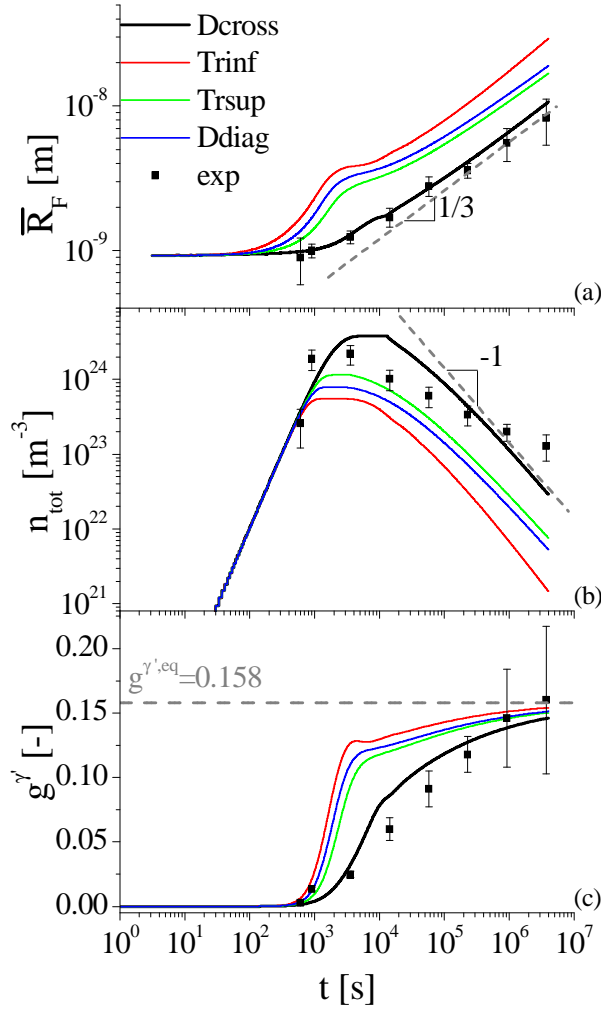


Figure 50: Evolution (a) du rayon moyen, (b) de la densité totale et (c) de la fraction de précipités en fonction du temps de maintien à 600°C. Les observations expérimentales de Booth-Morrison et al. [71] et les simulations effectuées avec le modèle PSD correspondent respectivement aux symboles et aux lignes continues.

#### 4.1.2.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Comme montré à la Figure 50 (a) et (c), les simulations PSD reproduisent d'une manière satisfaisante l'évolution du rayon moyen et de la fraction de précipités en fonction du temps de maintien à 600°C. Néanmoins, des désaccords significatifs apparaissent au niveau de la densité de précipités. Tout d'abord, l'augmentation de la densité totale est légèrement retardée dans le cas des simulations. D'autre part, la valeur maximale de la densité volumique est surestimée par le modèle. Enfin, les dernières étapes montrent un désaccord au niveau de l'exposant de décroissance de la densité totale, ce dernier étant de -0.42 pour les observations expérimentales avec des durées de maintien supérieures à  $10^5$ s.

La Figure 53 montre l'évolution des compositions moyennes de  $\gamma$  et  $\gamma'$ , pour les simulations (traits pleins) et les mesures expérimentales (symboles). Pour les deux phases, les trajectoires des compositions moyennes débutent au point (s) et finissent au point (e). Dans la phase  $\gamma$ , un appauvrissement en Al et un enrichissement en Cr sont observés simultanément, pour les mesures expérimentales et les simulations. Cependant, les amplitudes diffèrent significativement. De plus, les tendances d'évolution des compositions de  $\gamma'$  diffèrent, l'appauvrissement global des précipités en Cr n'étant pas reproduit par le modèle. Il est à noter qu'un écart significatif est observé entre les compositions déterminées expérimentalement à l'issue du traitement le plus long et les valeurs d'équilibre calculées par Thermo-Calc pour la composition nominale de l'alliage, ces dernières étant

données par la connode représentée en pointillés. Ceci peut indiquer un problème de précision au niveau de la base de données thermodynamiques et/ou des mesures. De plus, l'hypothèse de mélange complet a été faite pour les précipités. Les différences d'évolution des densités pourraient également être liées à une imprécision de la base de données thermodynamiques en régime de germination via la valeur de la force motrice de germination et en régime de maturation par l'intermédiaire de la dépendance des flux de soluté vis-à-vis des compositions à l'interface. Ces flux déterminent, indirectement, les vitesses de croissance/dissolution des classes.

D'une manière générale, l'accord avec les mesures de Booth-Morrison et al (Figure 50) est meilleur pour le cas 'Dcross' que pour les autres cas. Ceci n'est guère surprenant, étant donné que la matrice de diffusion complète provient des données déterminées par Mao et al. sur la base des observations expérimentales, contrairement aux autres cas, et que  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$  a été ajustée avec Dcross. De plus, il est possible de noter que la vitesse de croissance des précipités est nettement plus basse que pour les autres calculs. L'évolution la plus rapide est obtenue avec une matrice de diffusion triangulaire inférieure. L'évolution obtenue avec la matrice de diffusion diagonale est plus lente qu'avec la matrice triangulaire inférieure, mais également plus rapide qu'avec une matrice de diffusion triangulaire supérieure. Les analyses effectuées sur un système monoclasse en croissance pure montrent que cette hiérarchisation est causée par le couplage des flux de soluté des différentes espèces chimiques, cf. section suivante.

La vitesse de germination est identique pour les quatre cas. Ceci est dû au fait que le taux de germination,  $dn_{tot}/dt$ , est calculé par rapport au coefficient diagonal de l'élément diffusant le plus lentement, en l'occurrence le chrome. Étant donné que  $D_{CrCr}^{\gamma}$  est identique pour les quatre matrices de diffusion testées, il est normal d'obtenir des vitesses d'augmentation de  $n_{tot}$  similaires. En revanche, les composantes hors-diagonales interviennent lorsque la croissance joue un rôle plus important dans l'évolution de la fraction de précipités. En effet, la comparaison des Figure 50 (a) et (b) montre qu'une croissance plus rapide des précipités entraîne une diminution plus rapide du taux de germination. Ceci est logiquement dû à une augmentation plus rapide de la fraction de  $\gamma'$  (cf. Figure 50 (c)), se traduisant par une diminution plus rapide de la force motrice de germination.

Les chemins d'évolution des compositions moyennes de  $\gamma$  (Figure 53) restent relativement proches de la connode d'équilibre, pour toutes les matrices de diffusion testées ici. L'analyse détaillée effectuée sur un cas de croissance pure montrera toutefois des différences de courbure de ces trajectoires, suivant la matrice de diffusion utilisée. En revanche, les trajectoires des compositions moyennes de  $\gamma'$  sont plus sensibles à la matrice de diffusion employée, notamment en raison de la faible taille des précipités, rendant ces derniers plus sensibles aux flux de diffusion dans  $\gamma$ .

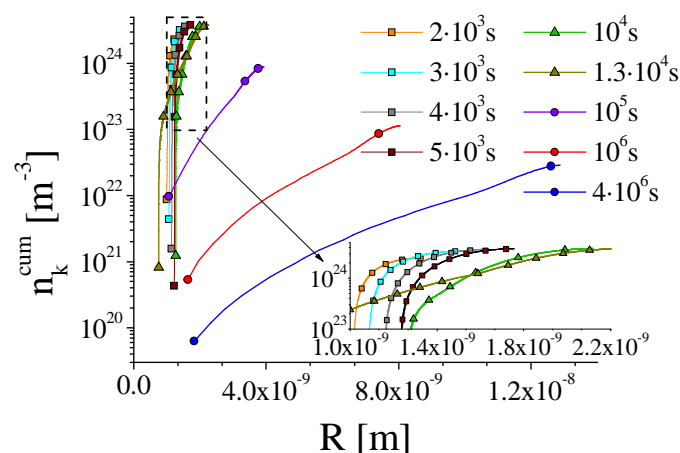


Figure 51 : Distributions cumulées prises à différents instants. L'encart montre le détail des distributions cumulées pour les rayons de précipités les plus élevés.

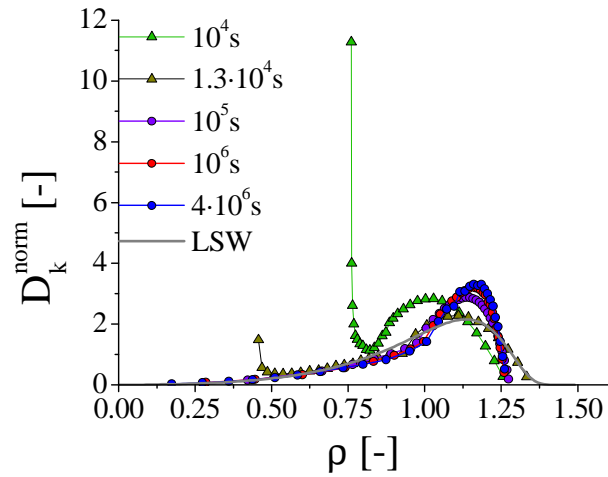


Figure 52 : Distributions normalisées  $D_k^{norm}$  représentées en fonction du rayon normalisé,  $\rho_{N,k}$ , à différents temps et superposées avec la distribution calculée avec la théorie LSW.

Tableau 14: Matrices de diffusion employées pour les différents cas de calculs avec le modèle PSD.

Cas	Matrice de diffusion [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]	
Dcross	$D_{Al,Al}^\gamma = 2.08 \cdot 10^{-20}$	$D_{Al,Cr}^\gamma = 8.59 \cdot 10^{-21}$
	$D_{Cr,Al}^\gamma = 8.13 \cdot 10^{-21}$	$D_{Cr,Cr}^\gamma = 3.82 \cdot 10^{-21}$
Trinf	$D_{Al,Al}^\gamma = 2.08 \cdot 10^{-20}$	$D_{Al,Cr}^\gamma = 0$
	$D_{Cr,Al}^\gamma = 8.13 \cdot 10^{-21}$	$D_{Cr,Cr}^\gamma = 3.82 \cdot 10^{-21}$
Trsup	$D_{Al,Al}^\gamma = 2.08 \cdot 10^{-20}$	$D_{Al,Cr}^\gamma = 8.59 \cdot 10^{-21}$
	$D_{Cr,Al}^\gamma = 0$	$D_{Cr,Cr}^\gamma = 3.82 \cdot 10^{-21}$
Ddiag	$D_{Al,Al}^\gamma = 2.08 \cdot 10^{-20}$	$D_{Al,Cr}^\gamma = 0$
	$D_{Cr,Al}^\gamma = 0$	$D_{Cr,Cr}^\gamma = 3.82 \cdot 10^{-21}$

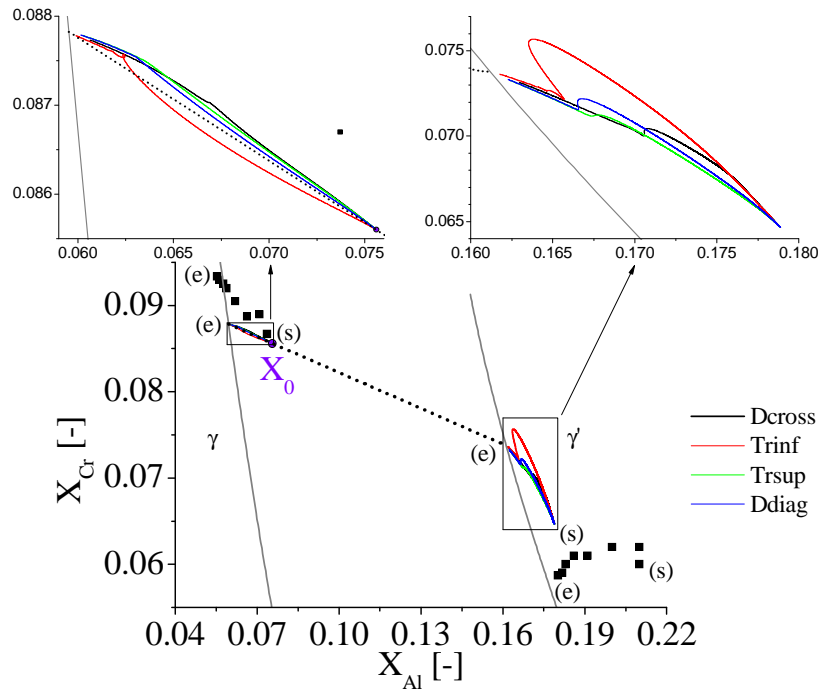


Figure 53 : Trajectoires des compositions moyennes des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ . Les points de départ et d'arrivée sont indiqués par (s) et (e), respectivement. Les lignes continues et les symboles correspondent respectivement aux simulations et aux observations expérimentales, et la connode d'équilibre est indiquée par la ligne pointillée. Les encarts montrent les détails des trajectoires dans  $\gamma$  et  $\gamma'$ .

#### 4.1.2.3. Influence de la matrice de diffusion sur la cinétique de croissance

Afin d'améliorer la compréhension de l'effet de la diffusion croisée sur les cinétiques de précipitation, il a été décidé d'effectuer des simulations PSD en désactivant la prise en compte de l'effet de courbure et la germination. Les systèmes simulés comprennent donc une seule classe de taille de  $\gamma'$ , d'un rayon initial de 1nm, et d'une densité volumique de  $2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , correspondant à un espacement interprécipités d'approximativement 10.6 nm. Les quatre matrices de diffusion ont été testées. Un cas supplémentaire a également été paramétré, correspondant à une matrice de diffusion diagonale avec blocage des profils de compositions dans  $\gamma'$ . Ce cas est nommé "Ddiag, Scheil". Les variations du rayon de la classe sont présentées sur la Figure 54. Les valeurs du temps de maintien nécessaire pour atteindre un rayon de 5nm sont résumées dans le Tableau 15. Le classement des vitesses de croissance est le même que pour le cas multiclasse (Figure 50): la croissance la plus rapide et la plus lente correspondent respectivement à la matrice de diffusion triangulaire inférieure et à la matrice de diffusion pleine, les temps requis pour atteindre une taille de 5nm étant respectivement de 1912 s et 25232 s. Entre ces deux extrêmes, la matrice de diffusion diagonale fournit une vitesse de croissance plus élevée que la matrice de diffusion triangulaire supérieure, correspondant à des valeurs de temps de maintien de 2537 s et 3702 s pour atteindre une taille de 5nm. Dans le cas d'une matrice de diffusion diagonale, il peut être observé que la prise en compte d'un profil de composition bloqué dans  $\gamma'$  ne change pas significativement la cinétique globale de croissance de  $\gamma'$ , la valeur de  $t_{5nm}$  étant de 2550 s.

La Figure 55 montre les trajectoires des compositions moyennes dans la matrice. D'une manière générale, les chemins suivis sont proches de la connode d'équilibre, conformément à ce qui a été observé pour les simulations multiclasse sur ce système (Figure 53). Il est néanmoins possible de distinguer les différents cas testés. En particulier, les cas Dcross et Trinf sont ceux présentant la plus forte déviation par rapport à la connode passant par la composition nominale  $X_0$ . Dans tous les cas, la déviation commence par une trajectoire plus proche de l'horizontale que la connode, ce qui traduit une

évolution plus rapide des compositions en aluminium, par rapport aux compositions en chrome. Ces chemins seront commentés plus en détails ultérieurement, avec l'analyse des flux de soluté.

Les Figure 56 et Figure 57 montrent, respectivement, l'évolution temporelle des compositions d'aluminium ainsi que de chrome et les flux de soluté dans la matrice à l'interface. D'une manière générale, le choix des compositions à l'interface, définissant la connode du point de fonctionnement, est fortement dépendant des flux de soluté. Ces derniers varient fortement en fonction du cas de diffusion considéré. Les flux totaux d'aluminium restent négatifs durant la majeure partie de la croissance, ce qui correspond à une diffusion de soluté de la matrice vers l'interface et n'est pas le cas des flux totaux de chrome. En effet, ces derniers changent de signe durant les premières étapes de la croissance pour les cas Dcross et Trinf. De plus, les valeurs initiales des flux de chrome sont négatives pour Dcross et Trinf et positives pour Ddiag et Trsup. Les gradients initiaux d'aluminium étant toujours positifs, il peut en être déduit que le coefficient  $D_{CrAl}^{\gamma}$ , dont la valeur est plus grande que  $D_{CrCr}^{\gamma}$ , introduit une composante négative sur le flux de chrome, comme montré sur la Figure 57 (b) et (d). Etant donné que  $X_{Cr}^{\gamma^*} < X_{Cr}^{\gamma^*}$ , un flux négatif impliquerait une dissolution de  $\gamma'$ , si le système était exclusivement contrôlé par le chrome. Ceci n'est pas observé, en raison de la croissance entraînée par le flux d'aluminium. Par conséquent, pour les cas Dcross et Trinf, les variations de compositions à l'interface sont d'une plus grande amplitude que pour les autres cas (Figure 56), ce qui permet de mettre en évidence l'influence du flux total de soluté sur le choix de la connode (Figure 57). Le flux  $J_{CrAl}$  a donc pour effet d'amener du chrome vers l'interface. Dans le cas Trinf, l'accumulation de chrome à l'interface entraîne une accélération de la cinétique de croissance, qui n'est pas observée pour Dcross. En ce qui concerne le cas Trsup, il est possible d'expliquer le ralentissement de la cinétique de croissance par comparaison des flux avec ceux obtenus dans le cas Ddiag. L'aluminium et le chrome étant caractérisés par des profils de compositions variant d'une manière opposée et les coefficients de la matrice de diffusion étant tous positifs, le gradient de chrome réduit le flux total d'aluminium, pour le cas Trsup, ce qui explique le fait que la vitesse de croissance soit plus basse que dans le cas d'une matrice de diffusion diagonale. Enfin, les cinétiques de croissance particulièrement lentes observées pour Dcross peuvent en partie être expliquées par la diminution rapide de la valeur absolue du flux d'aluminium. Cette dernière est due au rôle du gradient de chrome sur le flux d'aluminium, le fort gradient de chrome étant initié d'une manière similaire à ce qui a été décrit pour Trinf.

En conclusion, les simulations effectuées sur l'alliage Ni-7.56%atAl-8.56%atCr ont permis de mettre en évidence l'importance de la prise en compte de la diffusion croisée. Dans le cas d'une simulation complète prenant en compte la germination et l'effet de courbure, la comparaison avec les résultats expérimentaux montre des écarts entre simulations et expériences, bien que les tendances globales puissent être reproduites par le modèle. Ces différences peuvent être dues en partie aux hypothèses du modèle PSD, telles que la germination homogène et l'hypothèse de champ de composition moyen. De même, les bases de données peuvent avoir une influence non négligeable sur l'accord entre expériences et simulations. Or, il a été montré que les valeurs d'équilibre déterminées expérimentalement et celles prédites par la base de données thermodynamiques diffèrent significativement.

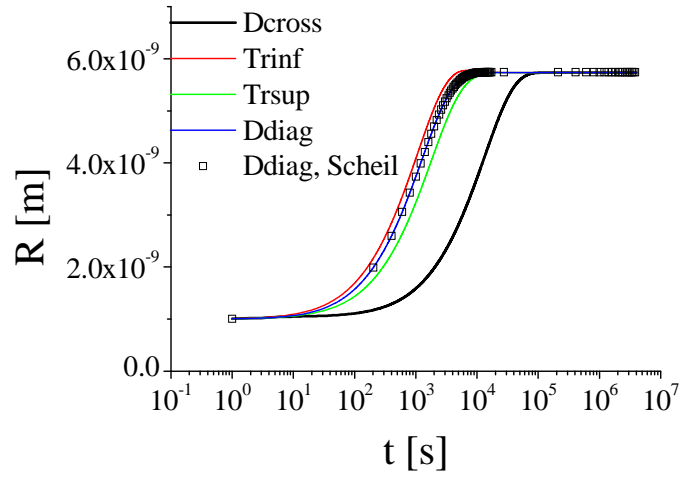


Figure 54: Variations du rayon en fonction du temps.

Tableau 15: Temps nécessaire pour atteindre une taille de 5nm,  $t_{5nm}$  [s], pour les différents cas de simulation.

Cas	$t_{5nm}$ [s]
Dcross	25232
Trinf	1912
Trsup	3702
Ddiag	2537
Ddiag, Scheil	2550

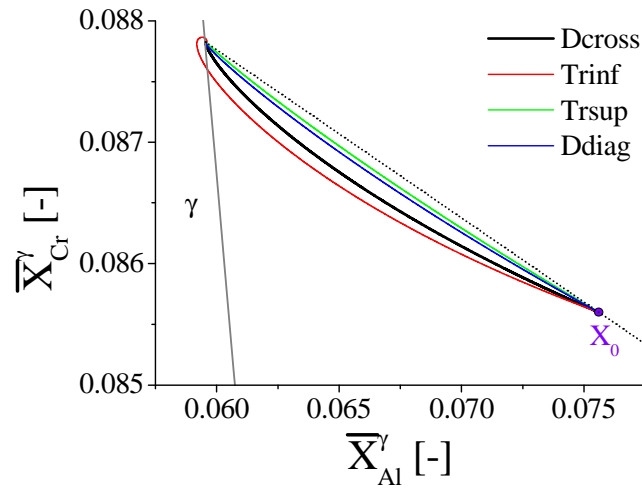


Figure 55 : Trajectoires des compositions moyennes de la phase  $\gamma$  depuis la composition nominale de l'alliage,  $X_0$ , jusqu'aux compositions d'équilibre de  $\gamma$  situées sur la connode, représentées par la ligne en pointillés.

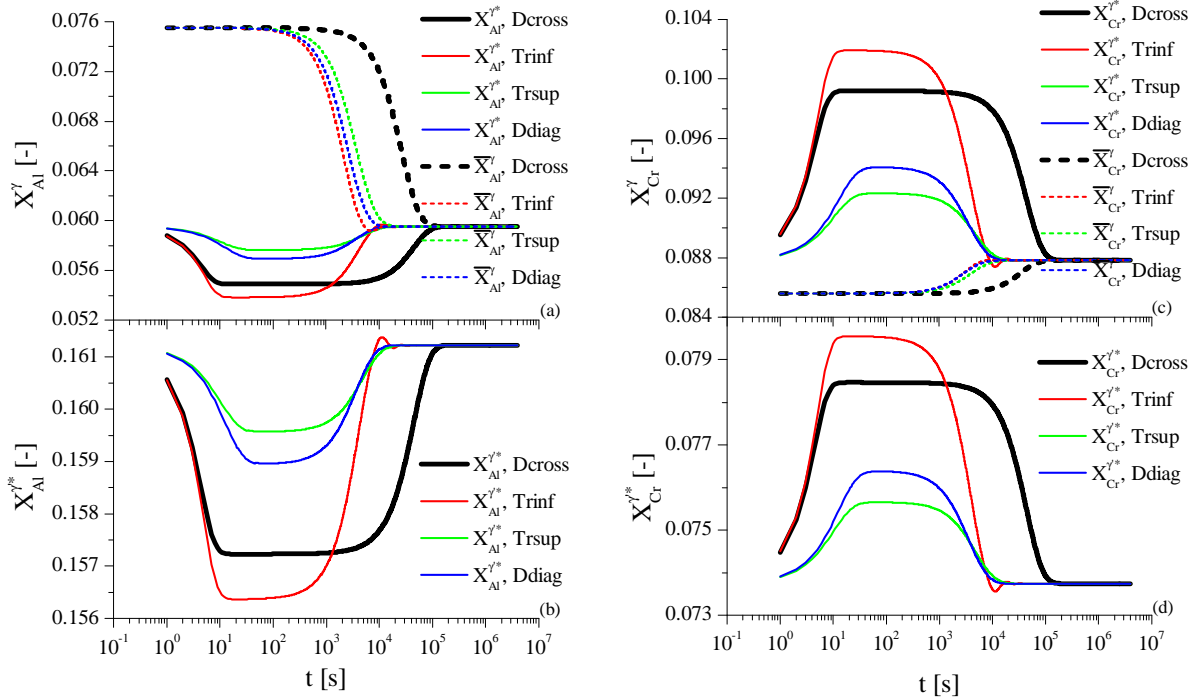


Figure 56: Evolution ((a) et (b)) des compositions d'aluminium et ((c) et (d)) de chrome dans les phases ((a) et (c))  $\gamma$  et ((b) et (d))  $\gamma'$ . Pour  $\gamma$ , les compositions (lignes pleines) moyennes correspondant à la Figure 55 et (lignes traitillées) à l'interface sont montrées.

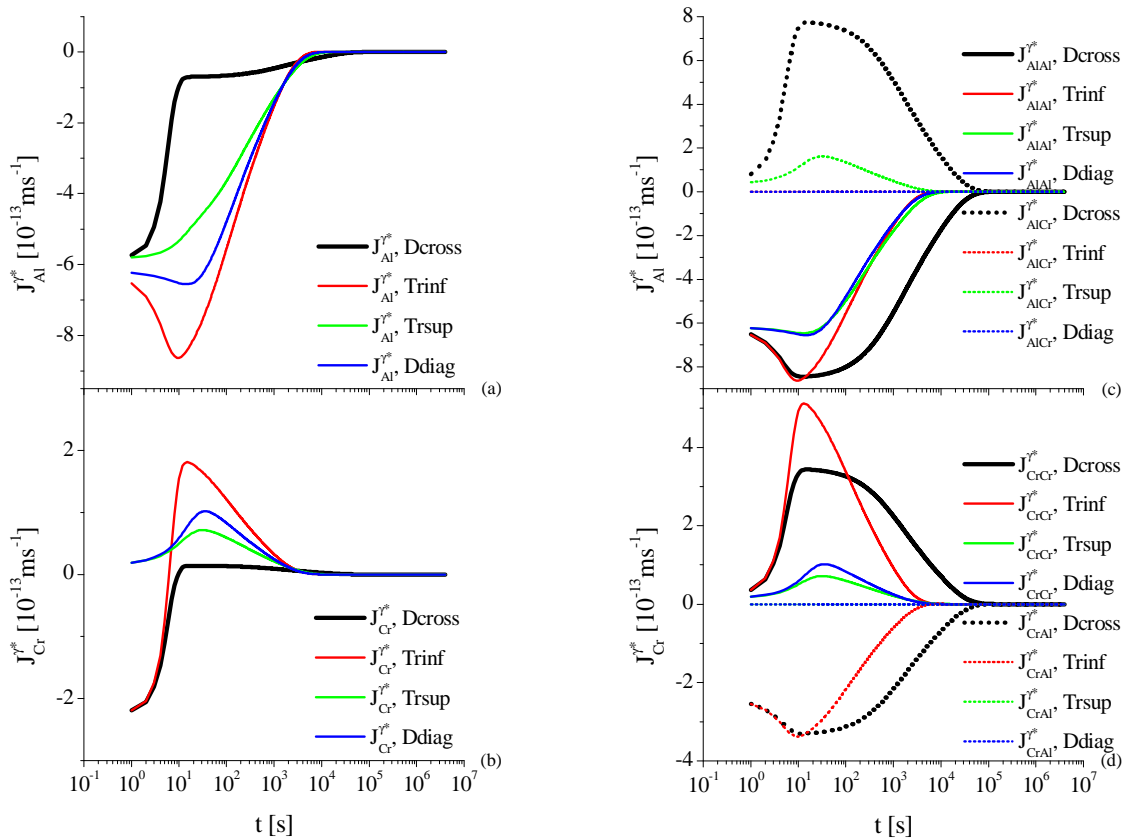


Figure 57: Evolution ((a) et (b)) des flux de soluté totaux et ((c) et (d)) des composantes des flux pour ((a) et (c)) l'aluminium et ((b) et (d)) le chrome.



#### 4.1.3. Ni-5.24%atAl-14.24%atCr

D'une manière similaire à ce qui a été présenté précédemment, le modèle a été appliqué à un autre alliage ternaire Ni-5.24%atAl-14.24%atCr étudié expérimentalement par Sudbrack et al. [99] dans le cas de différentes durées de maintien à 600°C et dont les résultats ont été repris par Booth-Morrison et al. [71]. Les résultats ont également été exploités par Mao et al. [72] avec la publication de la matrice de diffusion correspondante, résumée dans le Tableau 16, comme pour le cas de l'alliage précédent. Afin de simplifier l'exploitation des résultats, seul l'accord entre les observations expérimentales et les résultats des simulations sera présenté ici. Le but est de montrer un cas d'application directe du modèle PSD à un système étudié expérimentalement. Les paramètres physiques introduits dans le modèle sont résumés dans le Tableau 17. Comme pour le cas précédent, l'énergie d'interface introduite dans le modèle est proche de celle publiée par Booth-Morrison et al, dont la valeur est de  $22.5 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Les évolutions temporelles du rayon moyen, de la densité totale par unité de volume et de la fraction de précipités sont présentées sur la Figure 58 (a), (b) et (c), respectivement. Jusqu'à environ 150s, la densité de précipités augmente rapidement sans évolution importante du rayon moyen, ce qui caractérise le régime de germination. Pour des temps de maintien plus importants, la taille moyenne des précipités augmente, en raison de la croissance par diffusion, tout en maintenant un flux de germination élevé. La superposition de ces deux phénomènes mène à une augmentation rapide de la fraction de  $\gamma'$ . La germination devient quasiment négligeable à partir de 18300 s. La croissance par diffusion est donc le principal mécanisme actif à partir de ce temps de maintien. Pour des durées supérieures à environ 26000 s, la densité totale de précipités commence à diminuer en raison de la dissolution des plus petites classes de tailles. D'après l'évolution de la fraction de  $\gamma'$ , la sursaturation est encore éloignée de 0 lorsque les premières dissolutions se manifestent. Ceci peut être dû à la faible valeur de l'énergie d'interface, rendant possible une croissance rapide des précipités immédiatement après leur création, ce qui entraîne une consommation de soluté impliquant une dissolution des classes dont le rayon est inférieur à  $R^*$ . L'évolution de la densité en fonction du temps montre que la loi en  $t^{-1}$  n'est pas atteinte, y compris pour des temps de maintien au-delà de  $10^6$ s. Ceci est également observé avec les mesure de Booth-Morrison et al., et il a été suggéré que cette déviation par rapport à la théorie LSW peut être due à un état de transition prolongée entre croissance par diffusion et maturation contrôlée par les compositions d'interface. La fraction de  $\gamma'$  finale, voisine de 10.8%, est en effet relativement éloignée de la valeur d'équilibre calculée par Thermo-Calc. Par conséquent, la sursaturation résiduelle a pour effet de diminuer la vitesse de dissolution des précipités. À la fin de la simulation, le système se trouve encore dans un état de transition entre croissance et maturation, principalement contrôlé par la réduction de la sursaturation résiduelle, comme le montre l'augmentation continue de  $g^{\gamma'}$  à  $t > 10^6$ s.

D'une manière générale, les résultats des simulations sont en assez bon accord avec les observations expérimentales. Le rayon initial prévu par le modèle PSD, voisin de 1nm, est légèrement plus élevé que dans le cas des observations expérimentales, ce qui peut être expliqué par une force motrice de germination initiale plus basse dans le cas des simulations (respectivement  $5.66\cdot 10^7$  et  $8.2\cdot 10^7 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$  pour les simulations et les valeurs calculées par Booth-Morrison sur la base du taux de germination mesuré d'après l'observation expérimentale des variations de  $n_{tot}(t)$  en début de précipitation [71]). L'évolution du rayon moyen est légèrement plus rapide pour les simulations que pour les observations expérimentales, ce qui peut en partie être expliqué par les différences relatives au rayon initial. L'augmentation de la densité totale de précipités est légèrement plus lente durant les premières étapes du régime germination/croissance, ce qui peut notamment être dû à des différences entre la force motrice calculée et celle déduite des observations expérimentales. À l'issue du régime de croissance, la fraction de précipités est globalement inférieure à la fraction déduite expérimentalement, bien que cette dernière soit entachée d'une grande erreur de mesure. La fraction d'équilibre étant inférieure à celle observée expérimentalement (respectivement 12.32 et  $15.6\pm 6.4\%$ ), il est logique de tendre vers des valeurs plus basses dans le cas des simulations. Comme mentionné précédemment, la valeur de  $g^{\gamma'}$  est significativement inférieure à celle correspondant à l'équilibre thermodynamique, ce qui a pour effet de prolonger l'état de transition entre croissance et maturation jusqu'à la fin du calcul.

Cette simulation a permis de confirmer l'accord qualitatif entre le modèle PSD et les résultats expérimentaux. Néanmoins, comme dans le cas de l'alliage Ni-7.56%atAl-8.56%atCr, des limitations relatives à l'accord entre expériences et bases de données apparaissent, notamment au niveau des compositions d'équilibre des phases, comme montré par les valeurs du Tableau 18.

Tableau 16: Matrice de diffusion employée pour la simulation PSD de la précipitation dans l'alliage Ni-5.24%atAl-14.24%atCr [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ].

$D_{Al,Al}^{\gamma} = 1.89 \cdot 10^{-20}$	$D_{Al,Cr}^{\gamma} = 7.90 \cdot 10^{-21}$
$D_{Cr,Al}^{\gamma} = 7.89 \cdot 10^{-21}$	$D_{Cr,Cr}^{\gamma} = 3.83 \cdot 10^{-21}$

Tableau 17 : Paramètres physiques utilisés pour la simulation PSD de la précipitation dans l'alliage Ni-5.24%atAl-14.24%atCr.

$N_0 [m^{-3}]$	$8.9 \times 10^{28}$
$V_m^{\gamma'} [m^3 \cdot mol^{-1}]$	$6.8 \times 10^{-6}$
$\sigma^{\gamma/\gamma'} [J \cdot m^{-2}]$	0.023

Tableau 18 : Compositions d'équilibre [%at] des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ , calculées avec le modèle PSD et déduites des observations expérimentales.

Phase	Elément	PSD	Expériences
$\gamma$	Al	3.93	3.13
	Cr	14.90	15.61
$\gamma'$	Al	14.55	16.70
	Cr	9.57	6.77

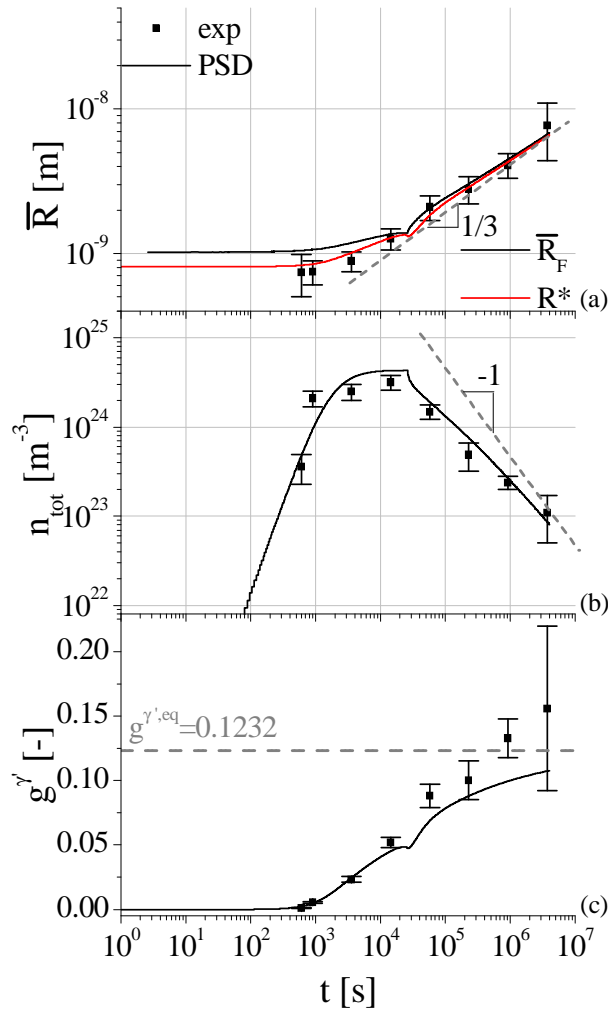


Figure 58 : Variations (a) du rayon moyen,  $\bar{R}_F$ , (b) de la densité totale  $n_{tot}$  et (c) de la fraction  $g^{\gamma'}$  de précipités en fonction du temps de maintien à 600°C. Les traits pleins et les symboles correspondent respectivement aux simulations et aux observations expérimentales.

## 4.2. Alliages industriels

### 4.2.1. Simulation de la microségrégation pour le superalliage CMSX4

Le modèle PFT a été appliqué à un superalliage industriel en effectuant une comparaison entre les profils simulés et ceux publiés par Walter et al. [35] pour l'alliage CMSX-4. Les données publiées par Walter et al. reprennent les observations expérimentales faites par Ma et Grafe [102], correspondant à la solidification Bridgman de l'alliage CMSX-4 avec un gradient de  $1.11 \cdot 10^4$  K/m et une vitesse de tirage de  $2.083 \cdot 10^{-6}$  m/s, soit une vitesse de refroidissement d'environ -0.023 K/s. L'échantillon a été trempé durant la solidification, permettant de figer la microstructure de la zone pâteuse. Par conséquent, les simulations sont exploitées lorsque la phase  $\gamma$  et le liquide sont encore présentes, avant l'apparition de  $\gamma'$ . Walter et al. ont également effectué des simulations de microségrégation à l'aide de différents modèles (DICTRA et Scheil), en utilisant une composition légèrement simplifiée, comme indiqué au Tableau 19. Les bases de données utilisées par les auteurs proviennent du NIST [23] et ne correspondent pas à celles employées pour le modèle PFT dans le cadre de ce projet, qui sont Ni20 [100] et MobNi2 [101] pour les données thermodynamiques et cinétiques, respectivement, développées par Thermo-Calc.

Dans le but de comparer le comportement du modèle PFT avec celui des autres modèles de microségrégation, le modèle a été mis en œuvre avec la composition du CMSX-4 utilisée par Walter et al. (Tableau 19). L'espacement interdendritique a été estimé à 320  $\mu\text{m}$  par Ma et Grafe [102]. Pour des

raisons de symétrie, les simulations ont été effectuées dans un domaine dont la taille totale est la moitié de cette valeur, soit 160  $\mu\text{m}$ , avec un système de coordonnées 1D cylindriques. Les matrices de diffusion sont calculées à l'aide des bases de données Ni20 [100] et MobNi2 [101], et sont ré-évaluées au cours de la simulation en fonction des variations de la température et des compositions moyennes dans la phase  $\gamma$ . Enfin, le liquide est supposé suivre l'approximation de mélange complet et le paramètre  $\lambda_{eut}$  a été fixé à 1.

Tableau 19 : Composition de l'alliage CMSX-4 mesurée expérimentalement par Ma et Grafe [102] et prise en compte dans les simulations effectuées avec le modèle de Scheil, DICTRA [35] et le modèle PFT.

	Ni	Al	Co	Cr	Hf	Mo	Re	Ta	Ti	W
Expérimentale	bal.	5.0	10.02	6.32	0.51	0.36	2.78	6.04	1.0	5.83
Simulations	bal.	5.6	9.6	6.5	-	-	2.9	6.5	1.0	6.4

La Figure 59 montre les profils de compositions mesurés et simulés avec le modèle de Scheil et le modèle DICTRA, tels que reportés par Walter et al. [35], ainsi que les résultats du modèle PFT. D'une manière générale, il est possible de constater que les profils simulés avec les différents modèles sont globalement similaires, et reproduisent les principales tendances observées expérimentalement. Ceci est plus particulièrement vrai pour le cobalt, le tungstène et le titane. Dans le cas du chrome, les modèles prédisent un profil de composition décroissant à proximité du bord entre  $\gamma$  et le liquide figé. La tendance opposée est observée expérimentalement. De plus, les profils simulés d'aluminium, de rhénium et de tantale diffèrent significativement des mesures expérimentales.

La correspondance globalement bonne entre DICTRA et le modèle de Scheil permet de supposer que le rôle des bases de données cinétiques est probablement moins important que celui des bases de données thermodynamiques. Plus précisément, les compositions de Co, Cr, Re, Ta et Ti calculées avec les modèles de Scheil et DICTRA à  $x=0 \mu\text{m}$  sont proches, ce qui permet de déduire que la composition du premier solide formé, sur le bord gauche du domaine, ne varie quasiment pas au cours de la solidification. Ceci est confirmé par le calcul de  $F_0$ , dans le solide, à environ 1381°C, pour l'aluminium, avec les bases de données Ni20 et MobNi2, en prenant un temps caractéristique de 3000s. Pour de telles conditions,  $F_0=0.2$ , ce qui est faible étant donné que cette estimation porte sur une longue durée, et correspond au coefficient de diffusion le plus élevé.

Les différences constatées entre résultats expérimentaux et simulation peuvent être dues à des imprécisions de mesures, ou, dans le cas des modèles, à une imprécision des bases de données thermodynamiques et/ou cinétiques. De ce point de vue, il semblerait que les données thermodynamiques provenant de la base Ni20 permettent un meilleur accord avec les mesures pour le cobalt, le tungstène, le rhénium et le chrome, ce qui est montré par un meilleur accord entre compositions mesurées et simulées sur le bord gauche du domaine. Inversement, les données pour l'aluminium paraissent dégrader l'accord entre la simulation PFT et les mesures, par comparaison avec DICTRA et le modèle de Scheil. Une autre source possible de désaccord entre expériences et simulations est l'utilisation d'une composition modifiée. Dans le cas d'alliages multiconstitués, les coefficients de partage d'un élément pouvant dépendre des compositions des autres éléments, le fait de ne pas tenir compte du molybdène et du hafnium peut donc modifier les compositions d'équilibre des autres éléments. Enfin, les simulations ont été effectuées en utilisant une géométrie 1D cylindrique, qui n'est pas la forme réelle des dendrites et peut, par conséquent, contribuer à la différence observée. Etant donné les différences observées entre modèles de microségrégation et mesures, il est néanmoins supposé que la précision des bases de données thermodynamiques est principalement responsable des écarts constatés.

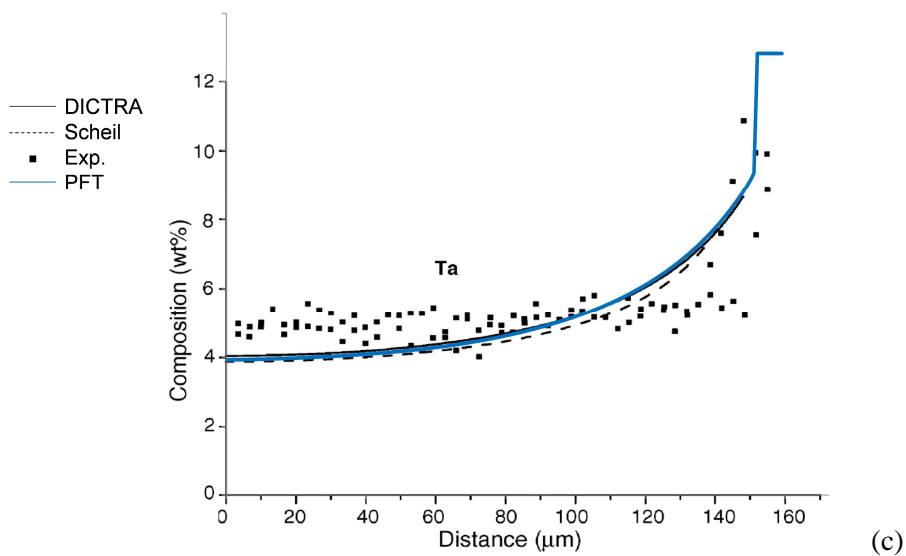
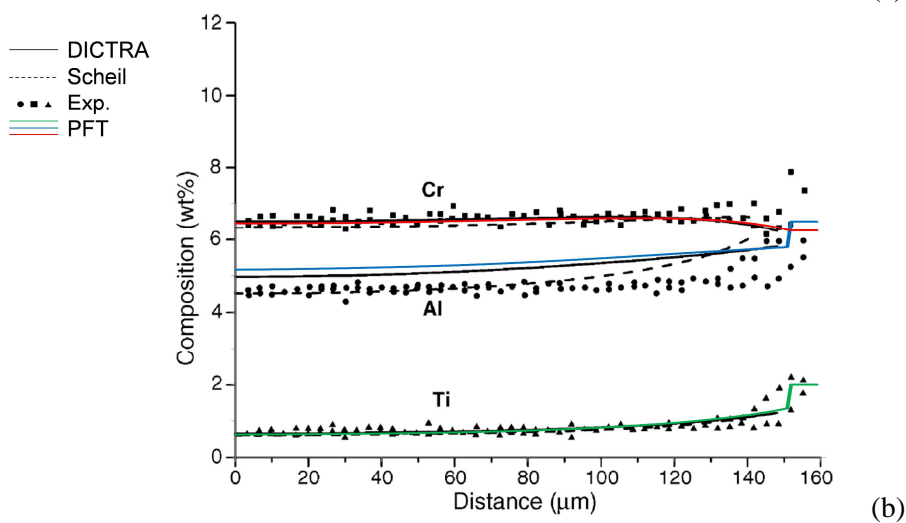
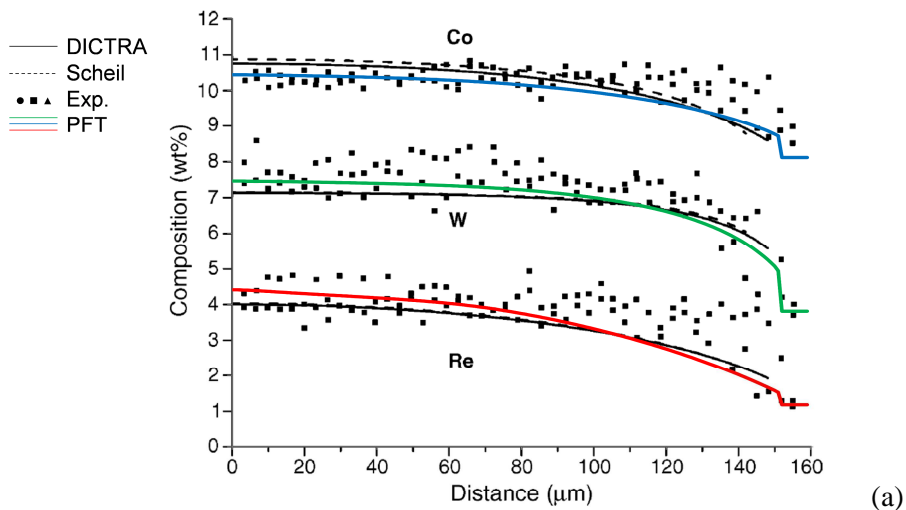


Figure 59 : Profils de compositions de (a) cobalt, tungstène, rhénium, (b) chrome, aluminium, titane et (c) tantale, donnés en % massiques. Les symboles noirs correspondent aux mesures expérimentales [102] et les simulations effectuées avec DICTRA, le modèle de Scheil et le modèle PFT sont représentées par les lignes noires continues, les lignes noires traitillées et les lignes fines colorées, respectivement.

#### 4.2.2. Simulations de microségrégation pour le superalliage AM1

Dans un premier temps, le modèle PFT est employé afin de simuler la microségrégation au cours des étapes de solidification, mise en solution de  $\gamma'$  et homogénéisation dans le superalliage AM1, dans des conditions de mise en œuvre relativement proches de celles employées industriellement. Le cycle thermique est représenté schématiquement sur la Figure 60 [103]. Le détail des étapes de cette partie de la mise en œuvre est le suivant :

- 1) Refroidissement durant la solidification. Dans le cadre des simulations, cette étape est simulée à partir d'une température proche du liquidus (dont la valeur calculée est d'environ 1363°C) et à un taux de refroidissement constant -0.2 °C/s [104]. Pour les simulations, les refroidissements ne sont pas simulés jusqu'à la température ambiante, mais la température minimale est tronquée à 600°C;
- 2) Rampe de chauffage, de 600 à  $T_1$  pour une durée  $t_1$  ;
- 3) Maintien à  $T_1$  durant  $t_2$ , permettant de stabiliser la température du four utilisé pour les traitements thermiques ;
- 4) Rampe de chauffage de  $T_1$  à  $T_2$  pour une durée  $t_3$  ;
- 5) Maintien à  $T_2$  pour une durée de  $t_4$  ;
- 6) Rampe de chauffage de  $T_2$  à 1300°C pour une durée de  $t_5$ . Ce chauffage lent permet d'atteindre la température de mise en solution tout en limitant les risques de "brûler" la microstructure, c'est-à-dire de provoquer localement sa refusion.
- 7) Maintien à 1300°C durant 3h, permettant de dissoudre la phase  $\gamma'$  présente sous forme de précipités et d'eutectique.

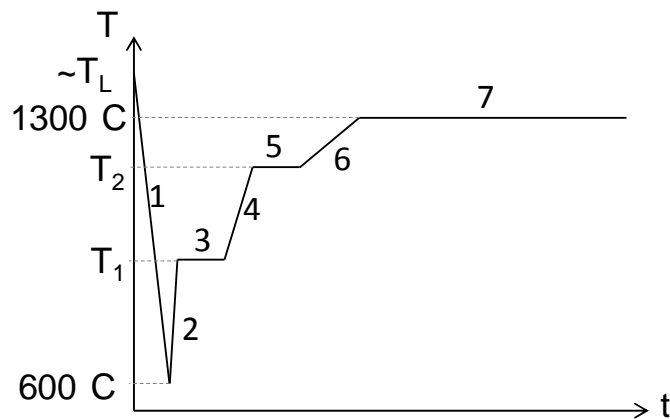


Figure 60 : Représentation schématique du cycle thermique utilisé durant la solidification et le traitement de mise en solution/homogénéisation du superalliage AM1.

La composition nominale de l'alliage entrée dans les simulations est indiquée dans le Tableau 20, et est donnée en fractions massique et atomique. Par la suite, les résultats seront exprimés en fractions atomiques.

Tableau 20 : Composition nominale du superalliage AM1 en % atomiques et massiques.

	Ni	Al	Co	Cr	Mo	Ta	Ti	W
%at	Balance	11.82	6.64	8.68	1.25	2.66	1.51	1.80
%pds	Balance	5.3	6.5	7.5	2.0	8.0	1.2	5.5

La solidification du superalliage AM1 a été simulée en employant le modèle PFT. La thermique est donnée ci-dessus, et la température minimale prise en compte est 600°C. Les simulations ont été effectuées en choisissant un système de coordonnées cylindriques, en une dimension. La taille totale du domaine,  $\lambda_d$ , a été variée entre 20 et 250  $\mu\text{m}$ , de manière à tester l'impact de la finesse de la

microstructure sur le comportement de l'alliage en termes de fraction de  $\gamma'$  formé et restant à l'issue du traitement de mise en solution et d'évolution de la ségrégation.  $\lambda_d$  correspond à une valeur intermédiaire entre  $\lambda_1/2$  et  $\lambda_2/2$ . La ségrégation est caractérisée de deux manières en étudiant les profils de compositions adimensionnalisés qui représentent les variations des écarts de compositions par rapport aux valeurs nominales, normalisés par ces dernières. Le profil est également normalisé par rapport à la longueur totale du domaine de simulation,  $\lambda_d$ . À partir des profils de compositions normalisés, et connaissant la position de la limite entre solide primaire et zone interdendritique, il est possible de calculer le taux de ségrégation maximal :

$$\chi_i = \text{signe}(X_{i,k*-1} - X_i(0)) \frac{[\max_k(X_{i,k}) - \min_k(X_{i,k})]}{X_{0,i}} \quad \text{Eq. 215}$$

où  $k$  est l'indice des cellules monophasées  $\gamma$ . Le signe de  $\chi_i$  permet d'indiquer si le profil est globalement croissant ou décroissant. Le paramètre de répartition de la phase primaire dans l'eutectique,  $\lambda_{eut}$ , a été fixé à 0.8 pour toutes les simulations présentées ci-après.

Les variations de la fraction de  $\gamma$ ,  $g^\gamma$ , de  $\gamma'$ ,  $g^{\gamma'}$  et de liquide,  $g^L$ , en fonction du temps sont montrées par la Figure 61(a), et (b). Les écarts de compositions normalisés maximaux à la fin de la solidification sont montrés par la Figure 61 (c), et la Figure 62 présente les profils des écarts de compositions normalisés après disparition du dernier liquide, pour les différentes valeurs de  $\lambda_d$  prises en compte ici. Au cours de la solidification,  $g^{\gamma'}$  croît d'une manière monotone, jusqu'à la formation de la phase  $\gamma'$  dans la zone interdendritique. Lorsque la taille du domaine de solidification augmente, la vitesse de solidification  $dg^{\gamma'}/dt$  diminue, en raison de la diminution de  $Fo$  dans le solide primaire (cf section 2.2.2). De même, le flux de rétrodiffusion vers le solide primaire est dispersé sur un volume plus important. Ceci a pour effet de retarder l'apparition de  $\gamma'$  vers de plus basses températures. La phase  $\gamma'$  se forme en fin de solidification, lorsque la température est inférieure au liquidus de  $\gamma'$  pour la composition locale de la zone interdendritique. Cette température varie relativement peu avec la taille du domaine de simulation, et est voisine de 1310°C.

À l'issue de la solidification, les taux de ségrégation dans  $\gamma$  varient fortement en fonction de  $\lambda_d$  comme montré par la Figure 61(c) et la Figure 62. L'aluminium, le cobalt, le chrome, le molybdène et le titane voient notamment leur taux de ségrégation augmenter fortement avec  $\lambda_d$ . Ces tendances ne sont pas observées pour le tantale et le tungstène, pour lesquels l'augmentation de  $\lambda_d$  entraîne une légère diminution de l'amplitude de la ségrégation. Une explication possible est le décalage de la fin de la solidification vers de plus basses températures, impliquant de plus grandes variations de compositions à l'équilibre, notamment dans la phase  $\gamma$ . De plus, une augmentation de  $\lambda_d$  se traduit par l'apparition d'une fraction plus élevée d'eutectique. Ceci est également observé sur les profils de compositions montrés à la Figure 62, où la formation et la croissance de  $\gamma'$  entraînent des variations de compositions non monotones à proximité de la zone interdendritique. À fraction de zone interdendritique donnée, la taille du domaine  $\gamma/\gamma'$  augmente avec  $\lambda_d$ . Ceci implique la formation de régions interdendritiques de plus grande taille avec l'augmentation de  $\lambda_d$ , nécessitant plus de temps pour se dissoudre. La Figure 62 montre l'apparition de maxima de composition d'aluminium dans la phase primaire, dus à la réduction de la solubilité de cet élément dans  $\gamma$  au cours du refroidissement. Ce type de gradient entraîne, temporairement, la croissance de  $\gamma'$ .

Lorsque  $\lambda_d = 250 \mu\text{m}$ , la phase liquide apparaît dans le secteur interdendritique à 1292.3°C, durant la rampe de chauffage jusqu'à 1300°C (cf Figure 61 (b)). Ceci provient d'un degré de ségrégation extrêmement élevé, ayant pour conséquence de rabaisser fortement le point d'apparition du liquide à des températures proches du solvus correspondant à la composition nominale de l'alliage. L'apparition de liquide durant les étapes du traitement à  $T_2/1300^\circ\text{C}$  est donc la conséquence du fort retard de la solidification.

Le solvus de l'alliage a été calculé à l'aide de Thermo-Calc. Il est théoriquement de 1288°C. Or, une diminution de la fraction de  $\gamma'$  se produit à des températures nettement inférieures à 1200°C

(respectivement 1139°C, 1158°C et 1085°C pour des domaines de 20, 50 et 100µm), après un léger accroissement de  $g''$ , au-dessus de 600°C, qui n'est pas observé pour des valeurs de  $\lambda_d$  de 150 et 250 µm. Ceci indique une inversion du flux global de soluté, en raison d'une faible sursaturation de la phase primaire. Celle-ci est consécutive au rejet de soluté dans l'espace interdendritique, durant l'étape de solidification. En d'autres termes, le surplus de  $\gamma'$  formé durant la solidification tend à disparaître lorsque la solubilité dans  $\gamma$  augmente, durant le chauffage.

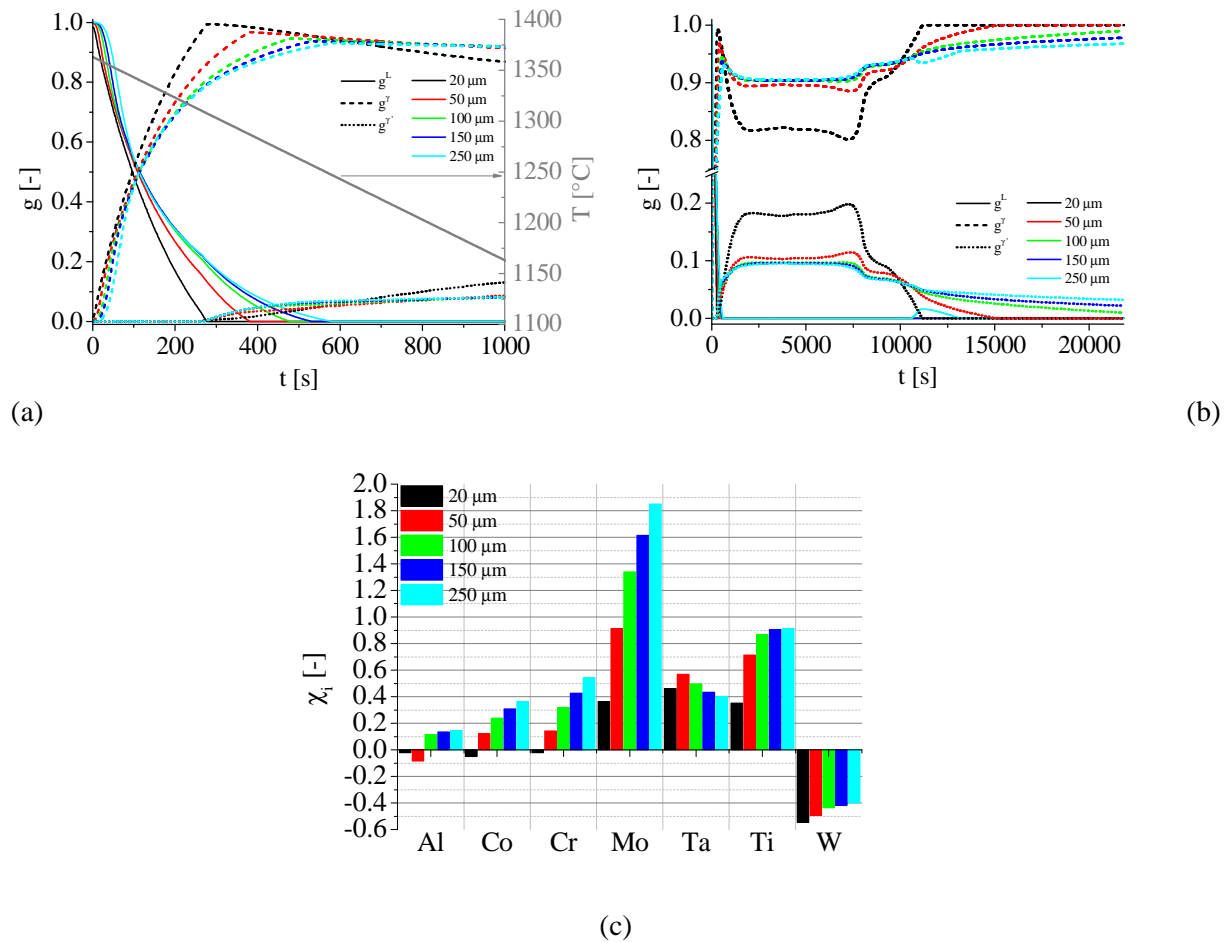


Figure 61: Evolution des fractions de phases (a) de 0 à 1000s et (b) pour l'ensemble de la simulation, et (c) taux de ségrégation maximums dans  $\gamma$  à la fin de la solidification pour des tailles de domaines de 20, 50, 100, 150 et 250 µm.



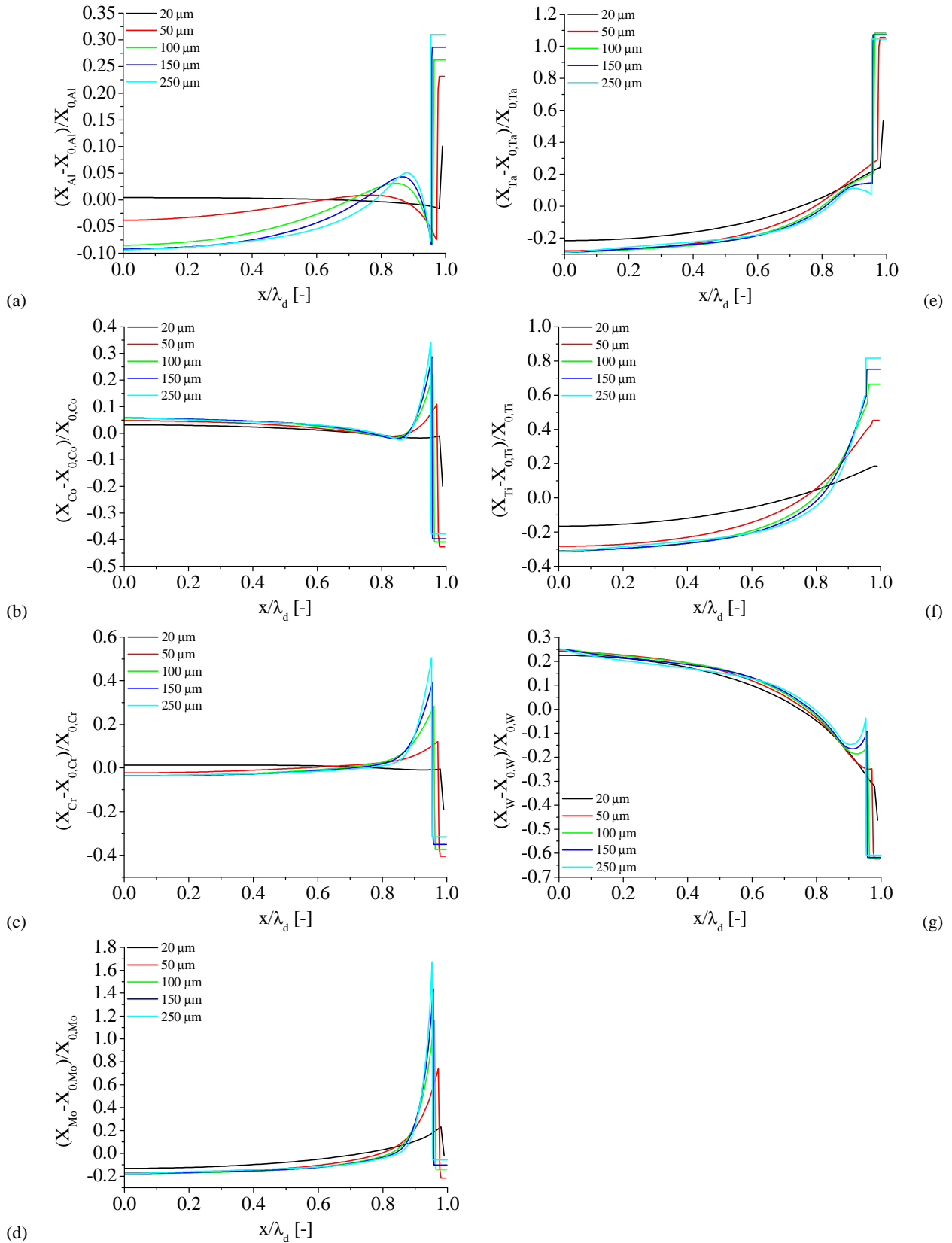


Figure 62: Ecart de compositions normalisés par les compositions nominales de l'alliage pour (a) l'aluminium, (b) le cobalt, (c) le chrome, (d) le molybdène, (e) le tantalum, (f) le titane et (g) le tungstène en fonction de la position adimensionnelle  $x/\lambda_d$ , lorsque la solidification est terminée. Ces profils sont présentés pour les cinq tailles de domaines testés: 20, 50, 100, 150 et 250  $\mu\text{m}$ .

La Figure 63 (a) à (g) montre les profils de compositions normalisés après le traitement de mise en solution et homogénéisation. Les taux de ségrégation maximaux sont présentés à la Figure 63 (h). D'une manière générale, le traitement de mise en solution/homogénéisation atténue l'amplitude de la ségrégation, sauf pour le tungstène lorsque  $\lambda_d=150$  et  $250 \mu\text{m}$ , et le tantale avec  $\lambda_d=250 \mu\text{m}$ , comme cela est montré par la comparaison de la Figure 62 (c) avec la Figure 63 (h). Pour le tungstène et avec  $\lambda_d=150 \mu\text{m}$ , l'écart normalisé de composition à proximité de la zone interdendritique est de  $-0.0918$  en fin de solidification et  $-0.2562$  après le traitement de dissolution/homogénéisation. Pour ce même élément et avec  $\lambda_d=250 \mu\text{m}$ , ces valeurs sont respectivement de  $-0.0361$  et  $-0.2269$ . Enfin, pour le tantale et avec  $\lambda_d=250 \mu\text{m}$ , les valeurs respectives sont de  $0.0725$  et  $0.1893$ . Cette augmentation de l'amplitude de la ségrégation peut être expliquée par les variations des compositions dans  $\gamma$ , au voisinage de l'eutectique: au cours du maintien, les extrema locaux disparaissent en raison des flux de soluté, et les compositions d'équilibre dans  $\gamma$  s'éloignent des compositions nominales. Par conséquent, les gradients de composition de ces éléments s'accroissent, menant à une augmentation de la différence maximale de composition dans  $\gamma$ . Il est important de noter que les écarts de compositions représentés sur la Figure 63 (h) dépendent des compositions de  $\gamma$ , à l'interface  $\gamma/\gamma'$ , et peuvent donc rapidement varier avec la température. Dans des cas anisothermes avec présence de  $\gamma$  et  $\gamma'$ , comme c'est ici le cas, la comparaison des taux de ségrégation est donc indissociable de l'influence de la thermique sur les compositions à l'équilibre, et les informations fournies sont donc essentiellement qualitatives. En revanche, en cas de dissolution complète de l'eutectique, le taux de ségrégation ne comporte plus d'information sur les compositions d'interface et peut donc être utilisé d'une manière plus directe pour comparer l'effet du traitement d'homogénéisation sur la ségrégation résiduelle, comme c'est le cas pour des tailles caractéristiques de  $20$  et  $50 \mu\text{m}$ . Avec une taille de  $20 \mu\text{m}$ , les profils sont quasiment homogènes, le plus important taux de ségrégation étant inférieur à  $0.004$ , en valeur absolue, pour le tungstène. Lorsque  $\lambda_d=50 \mu\text{m}$ , le tungstène présente la ségrégation résiduelle la plus importante, valant environ  $-0.227$  (le signe  $-$  indique un profil globalement décroissant).

Il peut également être noté que certains profils de compositions présentent des minima et maxima, après le traitement de mise en solution/homogénéisation. Ceci est notamment observé lorsque la dissolution de  $\gamma'$  n'a pas pu être menée à son terme. De plus, l'amplitude de ces minima/maxima augmente avec  $\lambda_d$ , donc également avec la ségrégation résiduelle. Il peut être attendu d'observer des extrema locaux durant les étapes anisothermes, en raison du changement rapide de compositions à l'interface. La présence d'extrema après trois heures de traitement à  $1300^\circ\text{C}$  indique que les cinétiques de diffusion ne permettent pas de réduire rapidement les hétérogénéités de compositions, dues partiellement aux variations temporelles des compositions de l'interface. De plus, la présence de  $\gamma'$  a pour effet de contraindre les variations de compositions à proximité de l'interface. Enfin, le rôle de la diffusion croisée peut influencer l'allure des profils de compositions, tant que les gradients de compositions restent suffisamment élevés. Le Tableau 21 présente la matrice de diffusion calculée dans  $\gamma$ , à  $1300^\circ\text{C}$ , pour la composition nominale de l'AM1. D'une manière générale, le flux de diffusion d'un élément présente une sensibilité élevée par rapport aux gradients des autres éléments de soluté, comme l'indique la comparaison des valeurs hors-diagonales par rapport aux coefficients situés sur la diagonale, pour un élément donné. En fonction du signe des gradients locaux de compositions et des coefficients de diffusion impliqués, la présence de maxima/minima peut être attendue. Néanmoins, les calculs effectués avec  $\lambda_d=20$  et  $50 \mu\text{m}$  ne montrent pas la présence d'extrema locaux, ce qui peut laisser supposer que ces derniers apparaissent d'une manière transitoire, tant que la dissolution de  $\gamma'$  n'est pas achevée et que l'amplitude des hétérogénéités de compositions est suffisante. L'influence des termes hors-diagonaux de la matrice de diffusion peut aussi conduire à une accélération ou un ralentissement des variations temporelles des compositions locales, sans changement du sens de l'évolution de ces dernières. Pour illustrer ces influences, nous nous placerons dans le cas de profils évoluant d'une manière monotone après dissolution totale de  $\gamma'$ , tel que c'est le cas pour  $\lambda_d=20$  et  $50 \mu\text{m}$  lors du maintien à  $1300^\circ\text{C}$ . Il est possible d'illustrer cette influence avec le cas du tantale: ce dernier voit son flux total augmenté par les contributions d'aluminium et de titane, les gradients de ces éléments restant globalement positifs, et les coefficients  $D_{TaAl}^\gamma$  et  $D_{TaTi}^\gamma$  étant supérieurs à zéro. À l'inverse, le flux de diffusion du tantale est ralenti par les contributions du chrome, du cobalt, du

tungstène et du molybdène. L'amplitude de ces contributions est déterminée par les valeurs des coefficients de diffusion et des gradients de compositions.

Les taux de ségrégation après traitement de dissolution montrent par ailleurs une très nette différence de ségrégation résiduelle entre les cas ayant permis une mise en solution totale (20 et 50  $\mu\text{m}$ ) et les autres (100, 150 et 250  $\mu\text{m}$ ). Dans l'ensemble, les fractions de  $\gamma'$  résiduel sont relativement basses (le maximum étant voisin de 4%, pour  $\lambda_d=250 \mu\text{m}$ ), mais la présence de  $\gamma'$  entraîne un blocage de l'homogénéisation des profils de compositions dans  $\gamma$ , en raison de différences de composition de ces deux phases. Une simulation PFT a été effectuée en prenant en compte un maintien prolongé à 1300°C, avec  $\lambda_d=100\mu\text{m}$ . Une durée de maintien de 4h43 à 1300°C a été nécessaire pour totalement dissoudre la phase  $\gamma'$  formée dans le secteur interdendritique.

Les simulations montrent que, dans le cas où la microstructure est grossière, ou que la microségrégation est essentiellement contrôlée par un espacement entre troncs primaires de dendrites proche de 500  $\mu\text{m}$ , un phénomène de brûlure pourrait être rencontré lors du traitement industriel de dissolution/homogénéisation. En réalité, la longueur caractéristique contrôlant les étapes de solidification et homogénéisation est probablement inférieure à  $\lambda_d/2$ , ce qui diminue le risque de refus local en raison de la diminution du temps caractéristique de diffusion. Néanmoins, ces résultats montrent l'importance du contrôle de la microstructure de solidification sur la présence de défauts pouvant survenir durant les traitements thermiques.

Tableau 21: Matrice de diffusion calculée dans la phase  $\gamma$  à 1300°C et avec la composition nominale de l'AMI [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ].

	Ta	Cr	Co	Al	W	Mo	Ti
Ta	<b>7.44·10<sup>-14</sup></b>	6.14·10 <sup>-15</sup>	3.73·10 <sup>-15</sup>	1.20·10 <sup>-15</sup>	3.94·10 <sup>-15</sup>	1.10·10 <sup>-14</sup>	1.72·10 <sup>-14</sup>
Cr	9.60·10 <sup>-14</sup>	<b>1.86·10<sup>-13</sup></b>	-2.99·10 <sup>-14</sup>	2.20·10 <sup>-14</sup>	2.73·10 <sup>-14</sup>	-3.77·10 <sup>-14</sup>	1.04·10 <sup>-13</sup>
Co	-4.39·10 <sup>-14</sup>	-4.56·10 <sup>-14</sup>	<b>7.40·10<sup>-14</sup></b>	-5.86·10 <sup>-14</sup>	-5.85·10 <sup>-14</sup>	-4.12·10 <sup>-14</sup>	-4.03·10 <sup>-14</sup>
Al	4.60·10 <sup>-13</sup>	2.30·10 <sup>-13</sup>	1.14·10 <sup>-13</sup>	<b>7.20·10<sup>-13</sup></b>	4.61·10 <sup>-13</sup>	3.12·10 <sup>-13</sup>	3.97·10 <sup>-13</sup>
W	-1.09·10 <sup>-14</sup>	-7.36·10 <sup>-15</sup>	-3.47·10 <sup>-15</sup>	-1.28·10 <sup>-14</sup>	<b>2.95·10<sup>-15</sup></b>	-6.64·10 <sup>-15</sup>	-1.09·10 <sup>-14</sup>
Mo	1.25·10 <sup>-15</sup>	-6.10·10 <sup>-15</sup>	-3.25·10 <sup>-15</sup>	-3.63·10 <sup>-15</sup>	-6.83·10 <sup>-15</sup>	<b>7.11·10<sup>-14</sup></b>	-2.13·10 <sup>-15</sup>
Ti	3.37·10 <sup>-14</sup>	1.62·10 <sup>-14</sup>	8.58·10 <sup>-15</sup>	1.30·10 <sup>-14</sup>	1.59·10 <sup>-14</sup>	1.37·10 <sup>-14</sup>	<b>1.49·10<sup>-13</sup></b>

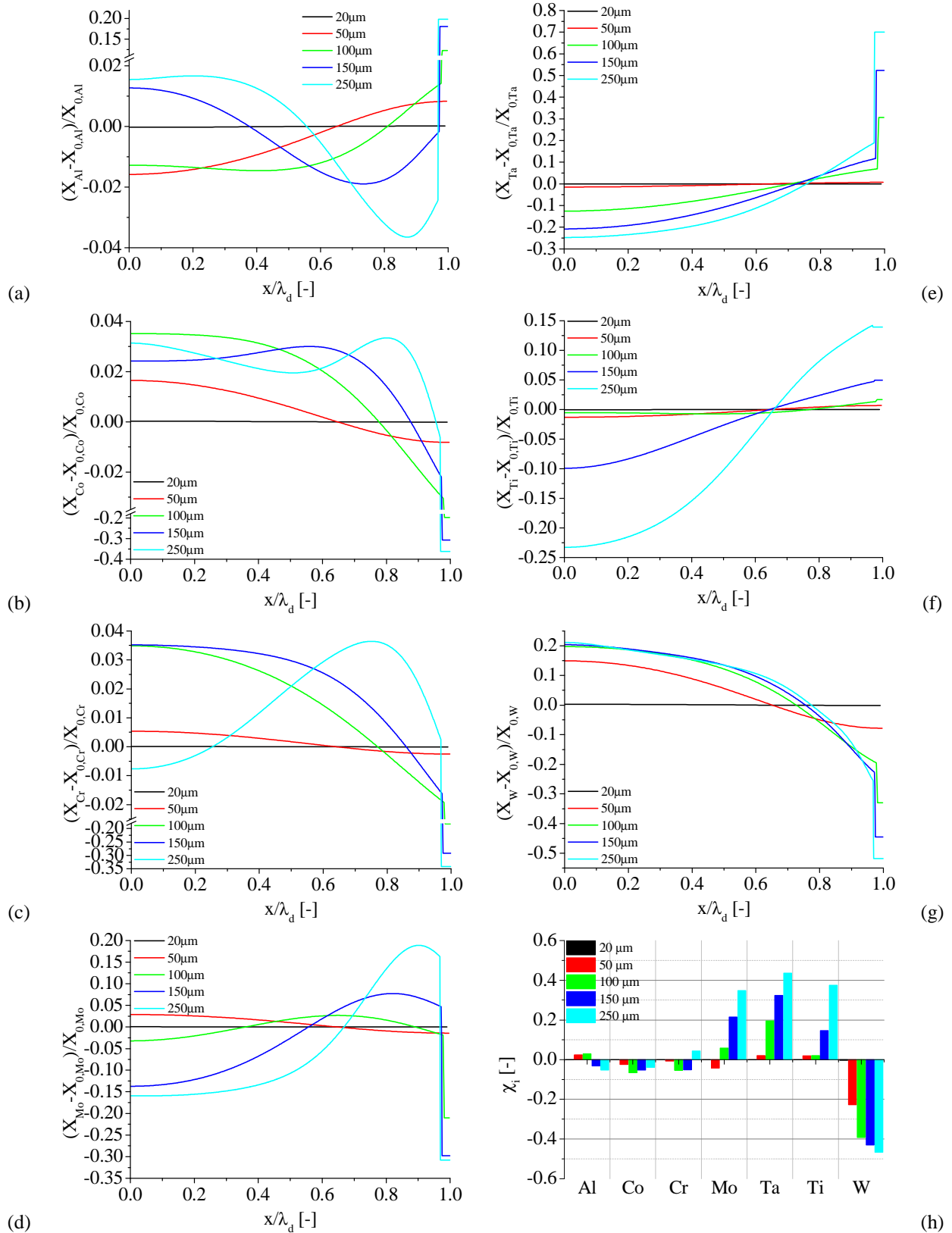


Figure 63: Ecarts de compositions normalisés par les compositions nominales de l'alliage pour (a) l'aluminium, (b) le cobalt, (c) le chrome, (d) le molybdène, (e) le tantale, (f) le titane, (g) le tungstène en fonction de la position adimensionnelle  $x/\lambda_d$ , et (h) taux de ségrégation maximaux à l'issue du traitement de mise en solution/homogénéisation, pour les cinq tailles de domaines utilisées: 20, 50, 100, 150 et 250  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.3. Simulation de la précipitation dans l'AM1

À l'issue des étapes de solidification et de mise en solution/homogénéisation, il est nécessaire de procéder à des étapes de revenu afin d'obtenir des précipités  $\gamma'$  de taille contrôlée, aboutissant à l'obtention des propriétés mécaniques désirées. La Figure 64 montre la thermique appliquée à l'alliage depuis la fin du traitement de mise en solution/homogénéisation. L'histoire thermique se décompose de la manière suivante [15]:

- 1) Refroidissement de 1300°C à la température ambiante à un taux de -5°C/s.
- 2) Chauffage jusqu'à une température de 1100°C. Le taux de chauffage étant inconnu, la température est supposée augmenter à un taux de 5°C/s.
- 3) Maintien à 1100°C durant 5h. Ce plateau constitue le premier revenu, nommé 'R1'.
- 4) Refroidissement à un taux de -5°C/s.
- 5) Chauffage jusqu'à 870°C. Comme pour l'étape n°2, le taux de chauffage est supposé être de 5°C/s.
- 6) Maintien à 870°C durant 16h, constituant le deuxième revenu, nommé 'R2'.
- 7) Refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Les simulations présentées ci-après utilisent des versions simplifiées de l'historique thermique, notamment en ce qui concerne la température minimale atteinte. Dans les simulations effectuées, cette dernière est prise comme étant égale à 700°C.

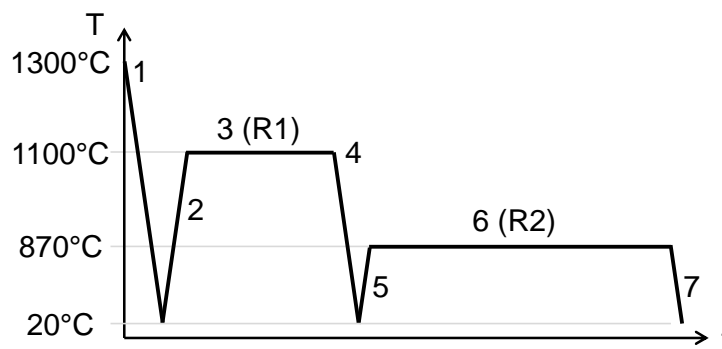


Figure 64 : Représentation schématique de l'histoire thermique appliquée à l'alliage AM1 durant le traitement de précipitation.

##### 4.2.3.1. Simplification de l'histoire thermique

Le but du modèle PSD élaboré dans le cadre de cette thèse est de simuler la précipitation dans l'alliage AM1, pour des durées de traitements industrielles. Typiquement, le traitement décrit à la Figure 64 dure environ 21h, en prenant en compte les revenus R1 et R2. La prise en compte de chacune des étapes de refroidissement s'avère être coûteuse en terme de temps de calcul, notamment en raison de la germination d'un très grand nombre de précipités et d'exigences très élevées en termes de finesse de linéarisation des diagrammes de phases, plus particulièrement à basses températures (inférieures à 700°C). Par conséquent, une description simplifiée de la thermique appliquée à l'alliage a été considérée afin de rendre le modèle applicable à des temps de traitements industriels. Les calculs présentés dans cette section sont basés sur l'étape de revenu R1, étendue jusqu'à une durée de  $2 \cdot 10^5$ s, afin d'observer la mise en place de la maturation. Les historiques de température sont résumés sur la Figure 65.

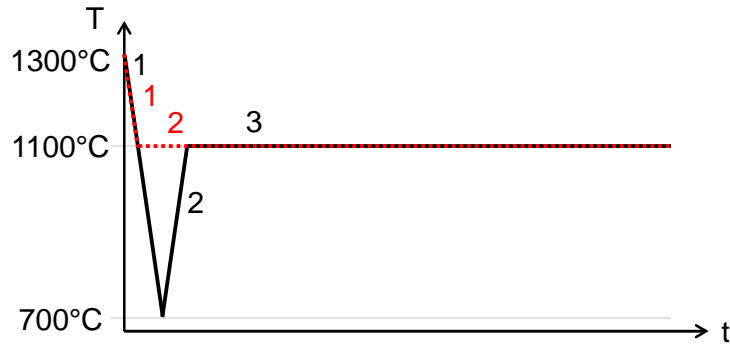


Figure 65: Représentation schématique des variations de la température  $T$  avec le temps  $t$  pour la prise en compte d'une thermique complète (lignes continues noires) ou simplifiée (lignes pointillées rouges).

Dans les deux cas, la germination est supposée homogène, l'énergie d'interface est fixée à  $40 \text{ mJ/m}^2$ , et les matrices de diffusion sont recalculées en fonction des variations de la température et des compositions moyennes dans  $\gamma$ .

La Figure 66 montre l'évolution du rayon moyen en nombre,  $\bar{R}_N$  (a), en volume,  $\bar{R}_V$  (b), de la densité totale de précipités,  $n_{tot}$  (c) et de la fraction de  $\gamma'$ ,  $g^{\gamma'}$  (d) en fonction du temps, superposées avec les variations de la température  $T$ . Durant le refroidissement, de  $1300$  à  $1100^\circ\text{C}$ , l'évolution des valeurs moyennes est identique. Dans un premier temps, la germination a pour effet de faire apparaître des précipités dont la taille initiale varie en fonction du degré de sursaturation et, donc, de la température. La croissance se produit simultanément, entraînant une augmentation rapide de la fraction de  $\gamma'$ . À  $1100^\circ\text{C}$ , soit après  $40\text{s}$  de refroidissement, la valeur de  $g^{\gamma'}$  est de  $43.1\%$ . Cette valeur est relativement proche de la valeur d'équilibre, cette dernière étant d'environ  $47.1\%$ . Au cours de l'augmentation de  $g^{\gamma'}$ , la sursaturation diminue, entraînant une diminution de la force motrice de germination. Cette dernière se traduit par une diminution rapide du taux de germination et par une valeur globalement constante de  $n_{tot}$ , à environ  $1.1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , à une température d'environ  $1220^\circ\text{C}$ . Au-delà d'une durée de  $40\text{s}$ , temps auquel la température de  $1100^\circ\text{C}$  est atteinte, les évolutions diffèrent fortement : dans le cas d'une simulation prenant en compte une thermique complète,  $\bar{R}_N$  diminue fortement au cours du refroidissement jusqu'à ce que la température de  $700^\circ\text{C}$  soit atteinte, soit après un temps de  $120\text{s}$ . Cette tendance est moins marquée pour  $\bar{R}_V$ , et est corrélée avec une forte augmentation de  $n_{tot}$ . Plus précisément, deux séries de diminutions des rayons moyens et d'augmentation de  $n_{tot}$  sont observées, suggérant ainsi la présence de deux vagues de germination supplémentaires. Contrairement aux populations précédentes, la formation de la troisième population ne s'interrompt pas rapidement, mais semble persister jusqu'à ce que la température minimale de  $700^\circ\text{C}$  soit atteinte. La formation des populations 2 et 3 est expliquée par l'augmentation de la sursaturation et le ralentissement des cinétiques de croissance au cours du refroidissement, menant à la germination d'un grand nombre de précipités de petite taille. La croissance des précipités appartenant à ces populations est observée, comme le montrent les augmentations de  $\bar{R}_N$  entre chaque période dominée par la germination. Ceci n'est pas visible sur l'évolution de  $\bar{R}_V$ , en raison du fait que cette moyenne attribue un poids plus élevé aux précipités les plus gros, la rendant ainsi moins sensible. Dans le cas de la prise en compte de la thermique simplifiée, les valeurs de  $\bar{R}_N$ ,  $\bar{R}_V$ ,  $n_{tot}$  et  $g^{\gamma'}$  sont presque constantes dans l'intervalle  $16\text{s} < t < 17000\text{s}$ , ce qui est expliqué par les très faibles valeurs des sursaturations de  $\gamma$  et de la croissance rapide de l'ensemble des précipités germés à plus haute température, impliquant une transition lente avant la mise en place du régime de maturation. Ceci est observé pour l'ensemble de la période concernée par la simplification de l'histoire thermique appliquée à l'alliage. Lors du chauffage de  $700^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$ , la simulation correspondant à la thermique complète montre une dissolution rapide des précipités germés à basse température, ainsi qu'un accroissement des rayons moyens en raison de ces événements de dissolution. La valeur de  $n_{tot}$  atteinte à  $1100^\circ\text{C}$  au cours du refroidissement est retrouvée après  $50\text{s}$  de maintien à  $1100^\circ\text{C}$ . Cette période de dissolution s'accompagne d'une

diminution rapide de  $g^{\gamma}$ . Les deux calculs présentent un comportement similaire, comme le montrent les valeurs moyennes résumées dans le Tableau 22 à  $10^3$  et  $10^4$ s. Dans les deux cas, la mise en place du régime de maturation est très lente, en raison des tailles élevées des précipités appartenant à la première population germée.  $\bar{R}_N$  et  $\bar{R}_V$  n'évoluent significativement qu'à partir d'environ 30000 et 40000s, respectivement, pour se rapprocher d'une loi de type  $t^{1/3}$ .

En conclusion, la prise en compte d'une thermique simplifiée permet de retrouver les principales tendances d'évolution des valeurs moyennes durant le maintien isotherme. Les étapes de germination et dissolution de classes intermédiaires ne peuvent pas être prises en compte, mais il a été montré que leur influence est négligeable lorsque le plateau de température est atteint. L'avantage principal de la simplification de la thermique est le gain de temps de calcul. Avec et sans simplification, les temps requis pour la simulation sont respectivement de 3 et 10 jours.

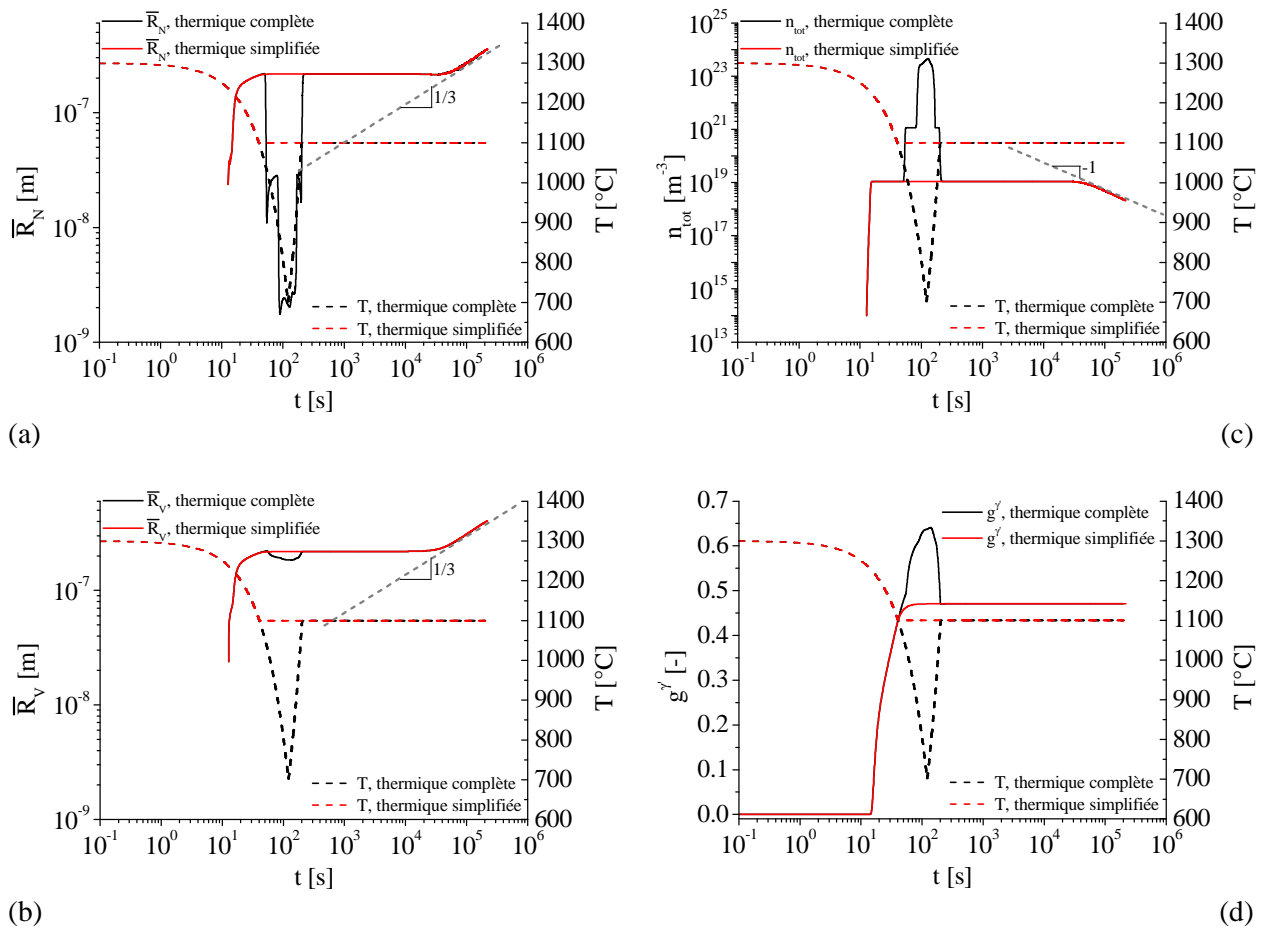


Figure 66: Variations (a) du rayon moyen en nombre  $\bar{R}_N$ , (b) du rayon moyen en volume  $\bar{R}_V$ , (c) de la densité volumique totale  $n_{tot}$  et (d) de la fraction  $g^{\gamma}$  des précipités  $\gamma'$  en fonction du temps. Les courbes d'évolution de la température,  $T(t)$ , correspondant aux deux cas testés sont superposées et reportées sur l'axe de droite de chaque graphique.

Tableau 22 : Valeurs moyennes relevées à  $10^3$  et  $10^4$ s, durant le plateau isotherme à  $1100^\circ\text{C}$ .

Cas	t [s]	$\bar{R}_N$ [m]	$\bar{R}_V$ [m]	$n_{\text{tot}}$ [ $\text{m}^{-3}$ ]	$g^y$ [-]
Thermique simplifiée	$10^3$	$2.170 \cdot 10^{-7}$	$2.182 \cdot 10^{-7}$	$1.094 \cdot 10^{19}$	0.47067
	$10^4$	$2.166 \cdot 10^{-7}$	$2.190 \cdot 10^{-7}$	$1.094 \cdot 10^{19}$	0.47067
Thermique complète	$10^3$	$2.170 \cdot 10^{-7}$	$2.181 \cdot 10^{-7}$	$1.094 \cdot 10^{19}$	0.47067
	$10^4$	$2.166 \cdot 10^{-7}$	$2.189 \cdot 10^{-7}$	$1.094 \cdot 10^{19}$	0.47067

#### 4.2.3.2. Traitements de revenu R1 et R2 avec refroidissement final jusqu'à $700^\circ\text{C}$

Les deux étapes de revenu sont modélisées, en se basant sur le principe de la thermique simplifiée validée précédemment. L'historique thermique montré sur la Figure 67 se décompose ainsi en cinq étapes:

- 1) Refroidissement de  $1300^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $-5^\circ\text{C/s}$ , soit pour une durée de 40s;
- 2) Maintien isotherme à  $1100^\circ\text{C}$  durant 5h constituant le revenu R1;
- 3) Refroidissement de  $1100^\circ\text{C}$  à  $870^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $-5^\circ\text{C/s}$ , soit pour une durée de 46s;
- 4) Maintien à  $870^\circ\text{C}$  durant 16h constituant le revenu R2;
- 5) Refroidissement de  $870^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $-5^\circ\text{C/s}$ , soit pour une durée de 34s.

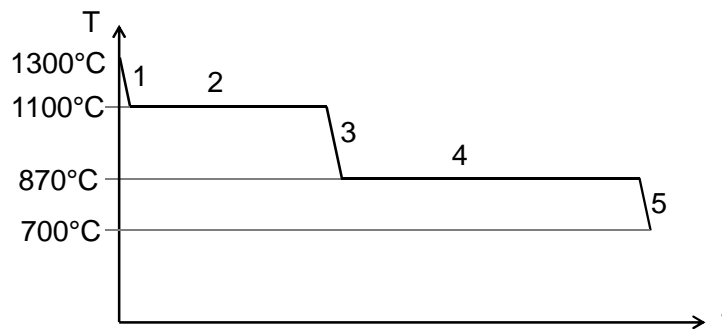


Figure 67: Représentation schématique de l'historique thermique incluant les deux plateaux isothermes (2 et 4) et les rampes de refroidissement (1, 3 et 5).

Les paramètres physiques sont les mêmes que précédemment, à savoir une germination supposée homogène, impliquant autant de sites potentiels que d'atomes par unité de volume, et une énergie d'interface constante et égale à  $40 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ .

La Figure 68 montre l'évolution du rayon moyen en nombre et en volume et du rayon critique ((a) et (e)), de la densité totale ((b) et (f)), de la fraction de précipités ((c) et (g)) et des sursaturations ((d) et (h)) en fonction du temps ((a), (b), (c), (d)) et de la température ((e), (f), (g), (h)). Les distributions des tailles cumulées en fraction volumique et en nombre sont représentées sur la Figure 69 (a) et (b), respectivement. La germination et la croissance se mettent en place durant le refroidissement de  $1300^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$ . À la fin de la première rampe de refroidissement, les valeurs du rayon moyen en nombre et en volume sont d'environ  $2.11 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  et  $2.12 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ , respectivement. Les précipités croissent donc rapidement durant la rampe de refroidissement, et leur fraction est proche de la valeur d'équilibre. La taille moyenne et la fraction évoluent donc peu durant le maintien à  $1100^\circ\text{C}$ , les valeurs du rayon moyen en nombre et en volume étant respectivement de  $2.16 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  et  $2.20 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  au terme des cinq heures de maintien. La dissolution se produit lentement, et n'entraîne pas de suppression de classes de tailles au terme du maintien. Ceci est expliqué par la croissance rapide de l'ensemble des classes de tailles durant le refroidissement, rendant la dissolution très lente. Ainsi, le régime de maturation n'est pas clairement établi au terme du maintien à  $1100^\circ\text{C}$ , et mène uniquement



à une dissolution partielle des plus petits précipités, ce qui explique la valeur constante de  $n_{tot}$  durant cette étape.

Durant le refroidissement de 1300°C à 1100°C, les sursaturations augmentent deux fois: la première augmentation correspond à la resaturation de  $\gamma$ , avant la germination de la première population. Lors de la germination et de la croissance de cette dernière, la fraction de  $\gamma'$  augmente rapidement, diminuant ainsi les sursaturations. À approximativement 20s, la vitesse d'augmentation de  $g^{\gamma'}$  diminue, alors que le système est toujours en cours de refroidissement. La vitesse de croissance des précipités est alors insuffisante pour compenser la resaturation due à la diminution de la solubilité avec température. La sursaturation augmente alors jusqu'à la fin du refroidissement, sans toutefois être suffisante pour donner lieu à une autre vague de germination.

Lors du maintien à 1100°C, la croissance des précipités est suffisante pour réduire les sursaturations: à 100s, ces dernières sont inférieures à 2%, pour tous les éléments de soluté. Il est possible de noter que la sursaturation du tungstène est celle diminuant le plus lentement lors du maintien, comme cela est montré par la Figure 68 (d). De plus, cet élément est celui dont la sursaturation augmente le plus rapidement lors des refroidissements. À priori, il pourrait être supposé que la lenteur de la désaturation du tungstène est due à son faible coefficient de diffusion. Néanmoins, la désaturation du titane est également lente, alors que les coefficients de diffusion de cet élément ne sont pas parmi les plus bas. Inversement, le tantale, dont les coefficients de diffusion comptent parmi les plus bas, est l'élément dont la désaturation est la plus rapide. Par conséquent, il est possible de supposer que les vitesses de décroissance de la sursaturation ne sont pas seulement contrôlées par les coefficients de diffusion d'une espèce chimique, mais également par les gradients de compositions des autres éléments, en raison de la diffusion croisée, et également par le diagramme de phases régissant les variations des compositions d'équilibre avec la température.

Au cours de la deuxième rampe de refroidissement, de 1100 à 870°C, une progression de la fraction de  $\gamma'$  est observée, en raison de la croissance de  $\gamma'$  due à la resaturation de  $\gamma$ . En dessous de 1030°C,  $n_{tot}$  augmente en raison de la germination d'une nouvelle population de précipités.  $g^{\gamma'}$  augmente alors plus rapidement, en raison de la croissance des précipités. Les distributions cumulées en fractions volumiques et en nombre, montrées respectivement par la Figure 69 (a) et (b), permettent de constater que les précipités germés durant le refroidissement sont nettement plus nombreux que ceux germés précédemment (cf. courbes correspondant à environ 18083 et 18093 s). Néanmoins, leur taille est nettement plus faible que les précipités plus anciens, ce qui explique qu'ils soient minoritaires en termes de fraction de phase (ils représentent environ 13.7% de  $g^{\gamma'}$ , à 18093s). L'accroissement de  $g^{\gamma'}$  est plus lent qu'à 1100°C, notamment en raison de la diminution des coefficients de diffusion avec l'abaissement de la température.

Durant le maintien à 870°C,  $\bar{R}_V$  augmente d'une manière continue et  $g^{\gamma'}$  est proche de la valeur d'équilibre. Pendant les premières étapes du maintien (jusqu'à env. 21000s),  $n_{tot}$  est constante et  $\bar{R}_N$  diminue légèrement, ce qui peut indiquer un réarrangement des distributions de taille. Par la suite,  $\bar{R}_N$  et  $\bar{R}_V$  augmentent tandis que  $n_{tot}$  diminue, ce qui est dû à la dissolution des plus petits précipités au profit des plus gros, en présence de faibles sursaturations. Néanmoins, les lois  $t^{1/3}$  et  $t^{-1}$  caractérisant respectivement les évolutions du rayon moyen et de la densité de précipités dans le cadre de la description théorique de la maturation ne sont pas retrouvées. De plus, il est possible d'observer que les valeurs de  $\bar{R}_N$  et  $\bar{R}_V$  sont très éloignées. Ceci pourrait être expliqué par l'effet du type de distribution: dans le cas d'une distribution comprenant plusieurs maxima, les moyennes en nombre et en volume peuvent alors fortement différer. Les sursaturations tendent vers des valeurs nulles au cours du maintien à 870°C. Néanmoins, toutes les sursaturations n'évoluent pas de la même manière durant le refroidissement de 1100°C à 870°C: le tantale, durant cette étape, est caractérisé par une sursaturation négative. Cet élément est pourtant classé parmi ceux participant à la formation de  $\gamma'$ . Ce comportement est probablement dû à l'influence des autres éléments de soluté sur les compositions du tantale à l'équilibre.

Lors du dernier refroidissement,  $n_{tot}$  augmente fortement, en raison de l'accroissement des sursaturations. Les précipités germés durant cette dernière étape sont nettement plus nombreux que ceux germés précédemment (les densités maximales sont respectivement de  $1.40 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$  et  $3.93 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ), mais leur faible taille ne contribue que faiblement à l'accroissement de  $g'$ . Les précipités les plus petits, correspondant aux germinations les plus récentes, sont ceux caractérisés par les plus basses températures de solvus. Par conséquent, il est possible de supposer que ces précipités sont les moins stables, et que leur disparition interviendrait rapidement en cas de chauffage au-delà de  $700^\circ\text{C}$ .

D'un point de vue plus global, l'augmentation de  $g'$  est plus lente lors du dernier refroidissement que lors des étapes précédentes, en raison notamment des cinétiques de diffusion plus lentes à basses températures, et un degré de sursaturation initiale plus élevé lors des premiers refroidissements, qui, pour des coefficients de diffusion donnés, accélère la croissance en augmentant le gradient de composition effectif à proximité de l'interface entre matrice et précipités. D'autre part, la Figure 68 (g) montre que les fractions de  $\gamma'$  à l'équilibre évoluent moins rapidement avec la température lorsque celle-ci diminue, ce qui explique en partie l'évolution plus lente des sursaturations dans le régime des plus basses températures. Autrement dit, la pente du solvus augmente à basse température, ce qui est une tendance globale venant de la thermodynamique. En raison de la faible vitesse d'augmentation de  $g'$ , les sursaturations se maintiennent à un niveau bas mais non négligeable tout au long du refroidissement, ce qui explique que la germination de la dernière population de précipités se fasse d'une manière continue. À l'opposé, la resaturation et la germination observées durant les deux refroidissements précédents étaient concentrées sur un intervalle de températures plus étroit, en raison des cinétiques de croissance plus rapides entraînant une déplétion de  $\gamma$  plus rapide.

Pour conclure, cette simulation a montré la possibilité de prise en compte de différentes périodes de germination menant à des distributions comprenant plusieurs populations, lors d'un traitement thermique proche de celui appliqué industriellement. Les résultats montrent que le maintien à  $870^\circ\text{C}$  entraîne une dissolution rapide des classes germées à plus basses températures, et que la présence de plusieurs maxima dans la distribution pouvait impliquer une déviation par rapport aux lois classiques d'évolution du rayon moyen et de la densité lors de la maturation.

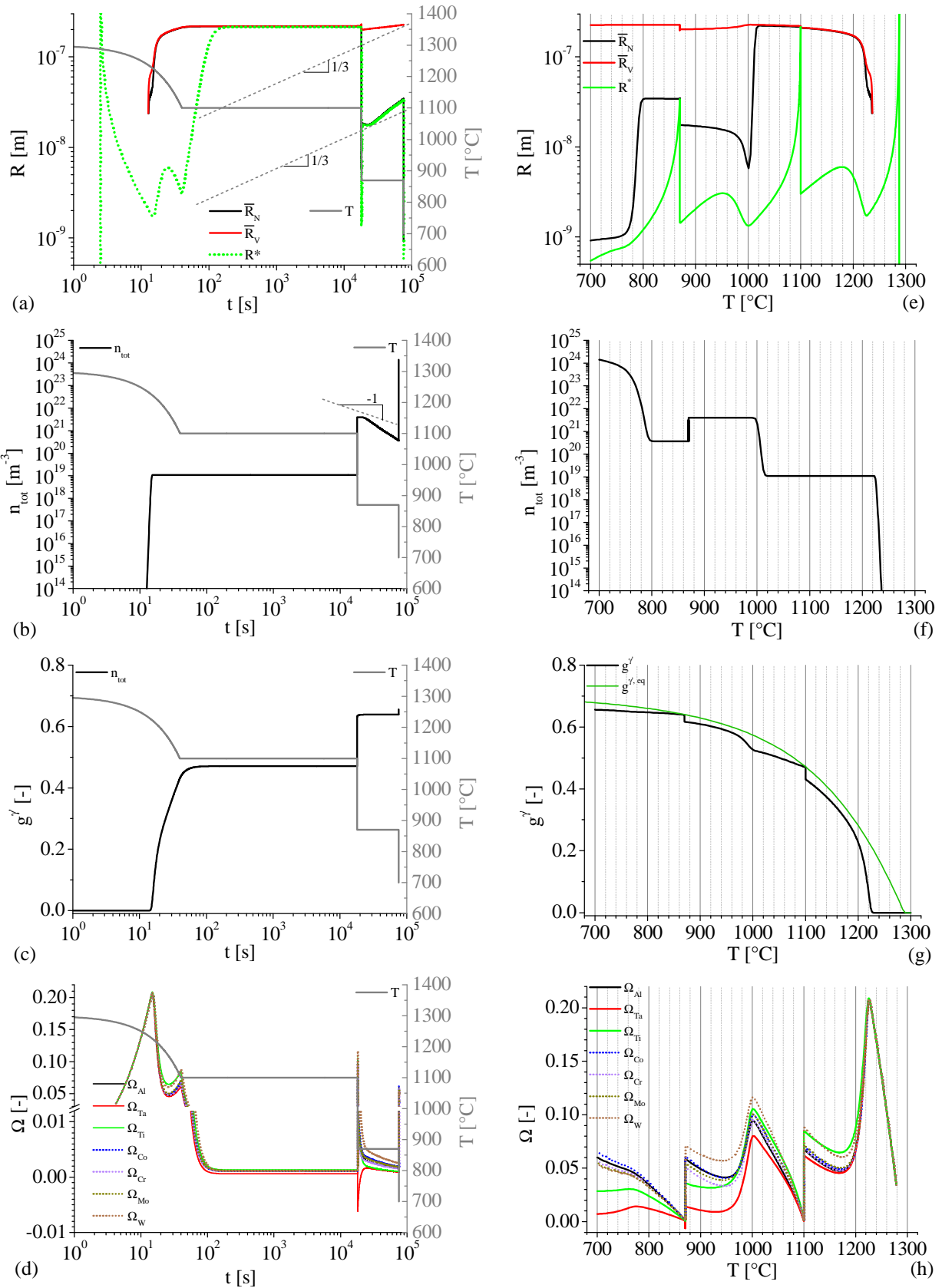
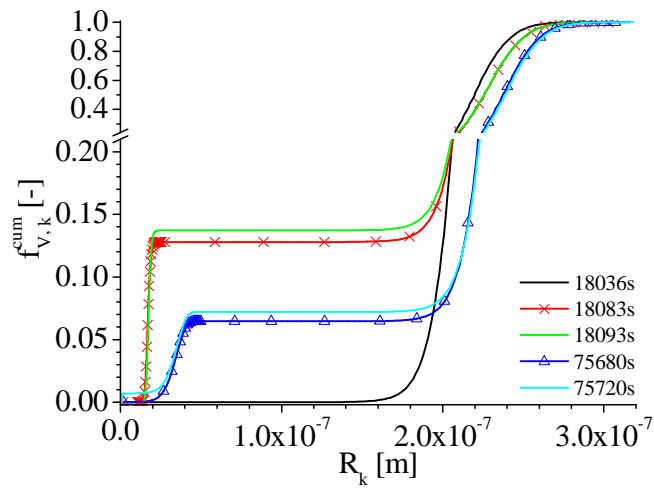
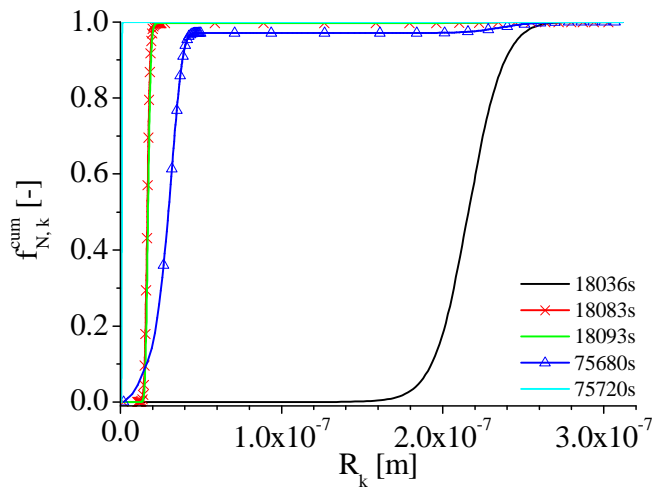


Figure 68: Evolution (a) des rayons moyens et du rayon critique, (b) de la densité totale, (c) de la fraction de précipités et (d) de la sursaturation de  $\gamma$ . Variations (e) des rayons moyens et du rayon critique, (f) de la densité totale, (g) de la fraction de précipités et (h) de la sursaturation de  $\gamma$  en fonction de la température.



(a)



(b)

Figure 69: Fréquences cumulées (a) en fraction et (b) en densité volumique des précipités, en fonction de leur rayon  $R_k$ , à différents instants: à la fin du plateau à 1100°C (18036s), durant les dernières secondes de la rampe de refroidissement de 1100°C à 870°C (18083s), au début et à la fin du maintien à 870°C (18093s et 75680s, respectivement) et à la fin du traitement simulé, lorsque les 700°C sont atteints (75720s).

### 4.2.3.3. Comparaison avec les mesures effectuées par Snecma

La détermination de l'énergie d'interface à partir de mesures a été effectuée dans le cas d'alliages Ni-Al-Cr d'après les observations de Booth-Morrison [71], mais n'est pas directement utilisable pour des alliages de type AM1, notamment en raison des différences de compositions et de températures de traitement thermique. Snecma ayant mis à notre disposition des mesures de l'évolution de la taille en fonction du temps de maintien à différentes températures [105], il est possible de procéder à une calibration de l'énergie d'interface pour le modèle PSD. Le traitement simulé se décompose en deux étapes : la première consiste en un refroidissement jusqu'à la température de maintien, à une vitesse de  $-5^{\circ}\text{C/s}$ . La deuxième étape est le maintien proprement dit, à  $1210^{\circ}\text{C}$  ou à  $1100^{\circ}\text{C}$ , pour des durées respectives de 15000 et 220000s.

La Figure 70 (a) et (b) montre l'évolution des rayons moyens pour les simulations et les mesures, à  $1100^{\circ}\text{C}$  et à  $1210^{\circ}\text{C}$ , respectivement, pour différentes valeurs de  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$ . Dans le cas des simulations, les rayons moyens en nombre et en volume sont représentés. Les densités et fractions de précipités sont montrées sur la Figure 70 (respectivement (b) et (e)) et ((c) et (f)), en fonction du temps ((b) et (c)) et de la température ((e) et (f)).

À  $1100^{\circ}\text{C}$ , l'accord entre les simulations et les expériences est globalement bon durant la période contrôlée par la maturation, correspondant à un accroissement du rayon moyen suivant une loi de type  $t^{1/3}$ . Dans tous les cas, la croissance des précipités est rapide durant le refroidissement. A l'issue de cette étape, une période de réarrangement de la distribution intervient, durant laquelle la fraction de  $\gamma'$  est proche de la valeur d'équilibre, et la densité totale est constante, en raison de l'absence d'élimination des plus petits précipités. Pour des temps de maintien plus élevés, la fraction reste proche de la valeur d'équilibre et la dissolution totale des plus petites classes de tailles est observée, en raison de la maturation des précipités. Il est à noter que le régime de maturation se met en place plus rapidement lorsque l'énergie d'interface est augmentée. En revanche, l'influence de cette grandeur sur la valeur du rayon moyen à l'issue du refroidissement n'est pas monotone. Pour illustrer cet effet, il est possible de comparer les valeurs du rayon moyen en nombre à  $1100^{\circ}\text{C}$  après 1000s de traitement, résumées dans le Tableau 23.  $\bar{R}_N$  croît avec  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$  pour des énergies d'interface entre 30 et  $50 \text{ mJ/m}^2$  puis, pour lorsque de  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$  est inférieure à  $60 \text{ mJ/m}^2$ , diminue à une valeur inférieure à celle calculée avec  $30 \text{ mJ/m}^2$ . Ceci peut être expliqué par l'accroissement de l'effet Gibbs-Thomson, ce dernier freinant la croissance des précipités. De plus, l'augmentation de  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$  retarde la germination. La majeure partie de la croissance se déroulant sur un intervalle de temps très court, l'augmentation du temps nécessaire à la germination entraîne une diminution du temps disponible pour procéder à la croissance. Le retard de la germination implique également que cette dernière se produit à des plus basses températures, avec une sursaturation plus élevée. Ceci se traduit alors par une forte augmentation de la densité, comme montré par la Figure 70. Il est à noter que ces effets ne sont pas attendus si un traitement purement isotherme est envisagé, étant donné que l'augmentation de l'énergie d'interface a pour principales conséquences d'augmenter l'énergie et le rayon critique de formation des précipités et d'accélérer la dissolution des précipités sous-critiques. Le ralentissement de la croissance n'est toutefois pas systématiquement observé pour les simulations montrées ici : durant le refroidissement, les courbes  $R(t)$  correspondant aux différentes valeurs de  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$  se croisent, ce qui indique que, pour certaines gammes de températures, la sursaturation résiduelle plus élevée accélère la croissance des précipités malgré une énergie d'interface plus élevée.

L'accord entre les simulations et les mesures est globalement moins bon à  $1210^{\circ}\text{C}$ . Néanmoins, il est possible d'encadrer les valeurs expérimentales avec des simulations effectuées pour des valeurs de  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$  de 40 à  $50 \text{ mJ/m}^2$ . Comme montré par la Figure 70 (d), l'utilisation d'une énergie d'interface de  $50 \text{ mJ/m}^2$  retarde très fortement la germination, cette dernière se poursuivant durant le plateau à  $1210^{\circ}\text{C}$ . Etant donné la forte diminution du taux de germination, la valeur maximale de  $n_{tot}$  est nettement plus basse qu'en utilisant des valeurs comprises entre 30 et  $45 \text{ mJ/m}^2$ . L'évolution de la fraction de  $\gamma'$  implique donc davantage de croissance des précipités, par comparaison aux cas impliquant des énergies d'interface de 30 à  $45 \text{ mJ/m}^2$ . Ceci peut être constaté sur la Figure 70 (d), et d'après les valeurs reportées dans le Tableau 23.

La maturation intervient plus rapidement à 1210°C qu'à 1100°C, en raison des cinétiques de diffusion plus rapides. Durant le traitement thermique industriel, l'alliage est maintenu à 1100°C durant 5h, alors que la température de 1210°C n'est atteinte que d'une manière transitoire, durant le refroidissement à partir de 1300°C. Par conséquent, il peut être considéré que la qualité de l'accord entre mesures et expériences à 1100°C doit être privilégiée. La valeur d'énergie d'interface sélectionnée pour les simulations présentées ci-après est donc de 40 mJ/m<sup>2</sup>. Cette valeur permet également un meilleur accord au niveau de la température de démarrage de la précipitation, les valeurs simulées étant de 1236 et 1227°C avec, respectivement,  $\sigma^{\gamma/\gamma'}=40$  et 45 mJ/m<sup>2</sup>, par rapport aux valeurs mentionnées par Grosdidier et al. [73], ces dernières étant comprises entre 1270 et 1250°C, suivant le taux de refroidissement. Les mesures d'évolution de la taille des précipités en régime de maturation analysées par Li et al. pour différents superalliages ont abouti à l'obtention de valeurs de  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$  supérieures à celles utilisées dans le cadre de ce projet, mais restant néanmoins du même ordre de grandeur (de 54 à 90 mJ/m<sup>2</sup>, pour différents superalliages, avec une gamme de températures s'étendant de 750 à 1100°C) [106]. Pour une comparaison plus quantitative avec les résultats expérimentaux, il serait nécessaire de prendre en compte les variations de  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$  avec la température. Il a peut également être remarqué que l'accroissement de l'énergie d'interface doit accentuer l'effet Gibbs-Thomson et donc réduire la période de transition entre régimes de croissance et de maturation, pour une distribution des tailles donnée, en régime isotherme. Ceci n'a pas été clairement observé ici, notamment en raison de la superposition avec l'effet sur la germination en cours de refroidissement.

Tableau 23: valeurs du rayon moyen en nombre prises à 1000 et 100s pour les maintiens à 1100 et 1210°C, respectivement.

Température [°C]	t [s]	$\sigma^{\gamma/\gamma'}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\bar{R}_N$ [m]
1100°C	1000	30	$1.86 \cdot 10^{-7}$
		40	$2.19 \cdot 10^{-7}$
		50	$2.41 \cdot 10^{-7}$
		60	$1.70 \cdot 10^{-7}$
1210°C	100	30	$1.52 \cdot 10^{-7}$
		40	$1.78 \cdot 10^{-7}$
		45	$1.87 \cdot 10^{-7}$
		50	$4.90 \cdot 10^{-7}$

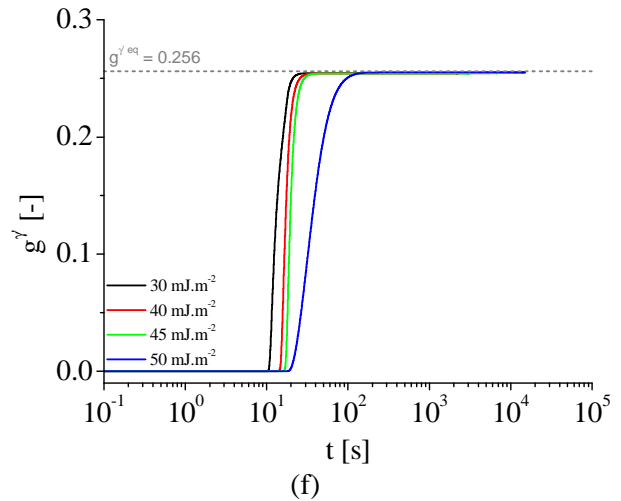
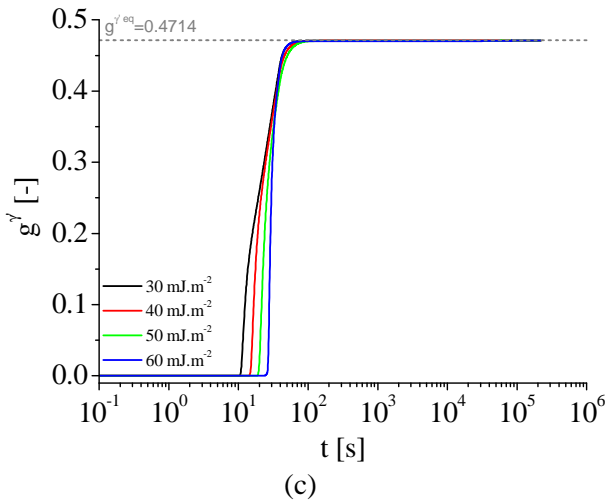
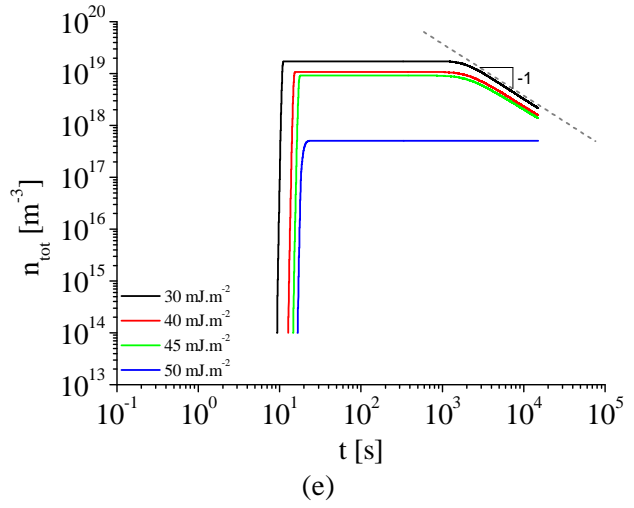
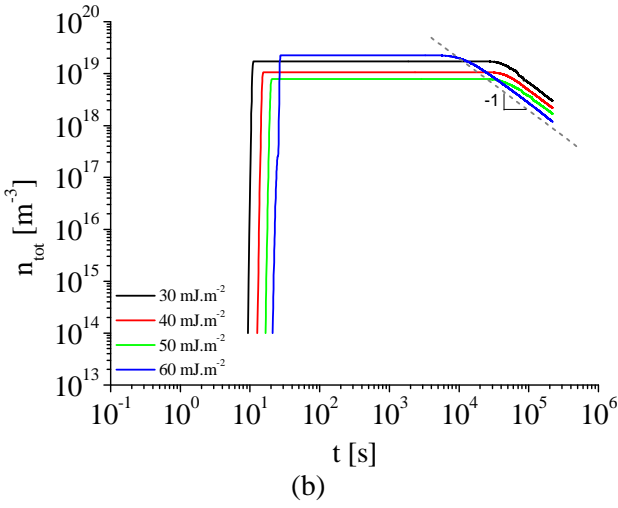
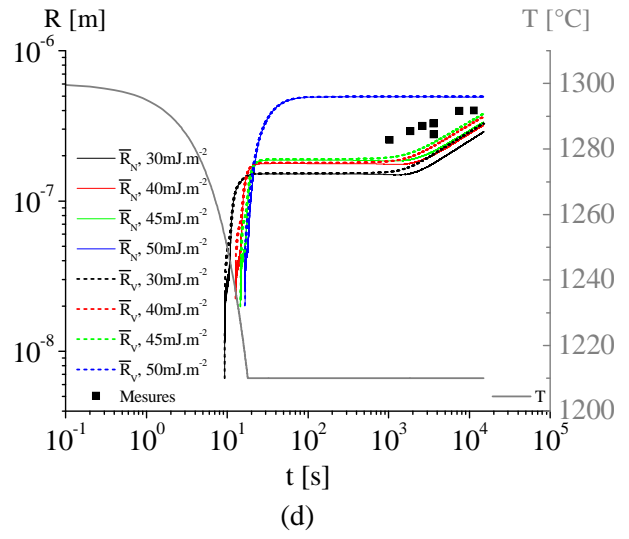
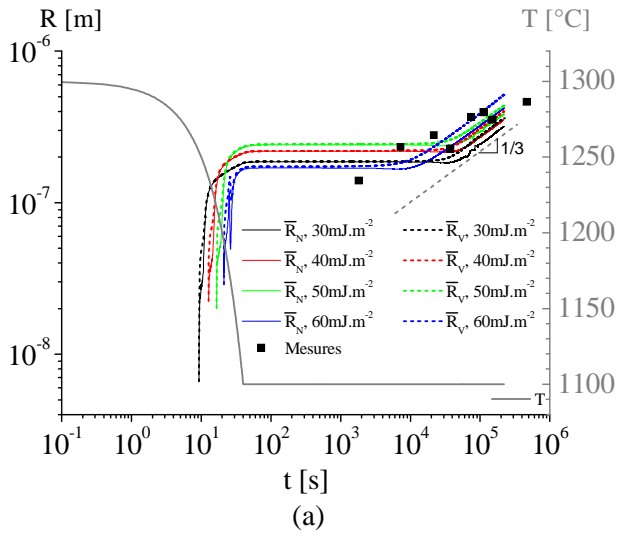


Figure 70 : Variations temporelles ((a), (d)) du rayon moyen en nombre et en volume, ((b), (e)) de la densité totale et ((c), (f)) de la fraction de précipités en fonction du temps. Les résultats sont présentés pour des températures de maintien ((a), (b), (c)) de 1100°C et ((d), (e), (f)) 1210°C.

#### 4.2.3.4. Validité de la méthode de chaînage

Le chaînage des modèles PFT et PSD consiste à effectuer des simulations de précipitation avec des compositions issues des calculs PFT, en différents endroits du domaine de calcul de microségrégation après le traitement de mise en solution. La composition nominale considérée pour la précipitation est supposée constante, négligeant les échanges possibles entre les différentes régions. Le chaînage diffère donc d'un couplage, tel qu'il a été précédemment appliqué aux alliages d'aluminium par Gandin et Jacot [85]. Cette approche couplée est basée sur des simulations PSD en mettant à jour la composition nominale de la cellule PSD après chaque pas de temps PFT. Bien que plus réaliste et permettant de décrire d'une manière dynamique la formation de zones sans précipités (PFZ), cette méthode est plus complexe à mettre en œuvre que le chaînage, et est surtout nettement plus lente à exécuter, notamment dans le cas de domaines de calculs PFT comprenant plusieurs centaines de cellules, ce qui est le cas ici.

Avant d'utiliser les modèles PFT et PSD sous forme chaînée, il est nécessaire de s'assurer que les variations locales de compositions sont faibles durant un intervalle de temps caractérisant les cinétiques de précipitation. Dans le cas contraire, un couplage direct des deux modèles serait requis. Le chaînage employé ici repose donc sur le lancement de plusieurs simulations PSD en introduisant différentes compositions nominales, déduites depuis les compositions locales calculées avec le modèle PFT. Il offre la possibilité de lier l'évolution des phénomènes de précipitation avec une localisation définie sur les profils de compositions issus des calculs PFT. Comme cela est montré par les calculs PSD, le temps requis pour atteindre une fraction de précipités  $\gamma'$  proche de la valeur d'équilibre, à 1100°C, et de l'ordre de 50 à 100s. Pour la validation de la méthode de chaînage, le temps total analysé est de 1000s, dont 720s à 1100°C.

Pour effectuer cette analyse, le modèle PFT est utilisé. Les calculs se basent sur la simulation de l'AM1 présentée précédemment, dans un domaine de 100  $\mu\text{m}$ , avec un système de coordonnées cylindriques et  $\lambda_{\text{cut}}=0.8$ . L'exploitation de la simulation est étendue afin d'incorporer les rampes de refroidissement et de chauffage, ainsi que le maintien à 1100°C. Les variations temporelles de compositions sont enregistrées à différents emplacements. Le Tableau 24 résume les emplacements analysés. Les analyses sont arrêtées à 92  $\mu\text{m}$  en raison de la croissance de la phase  $\gamma'$  dans l'espace interdendritique, à 1100°C.

Tableau 24: Positions des profils de compositions analysées,  $x$ .

$x [\mu\text{m}]$	0	20	40	60	80	90	92
-------------------	---	----	----	----	----	----	----

La Figure 71 montre les variations de la fraction globale de  $\gamma'$ ,  $g^{\gamma'}$ , de la fraction représentée par la zone interdendritique,  $g_{\text{inter}}$ , ainsi que de la fraction de  $\gamma'$  dans le domaine interdendritique,  $g_{\text{inter}}^{\gamma'}$ , en fonction du temps avec superposition de l'évolution de la température. Il peut ainsi être constaté que  $g^{\gamma'}$ ,  $g_{\text{inter}}$  et  $g_{\text{inter}}^{\gamma'}$  augmentent rapidement durant le refroidissement de 1300°C à 600°C, avant de diminuer lors du chauffage de 600°C à 1100°C. Lors du maintien à 1100°C, les fractions de  $\gamma'$  augmentent d'une manière continue, ce qui implique simultanément une extension du secteur interdendritique, et un accroissement de la fraction interne de  $\gamma'$  dans la zone interdendritique.



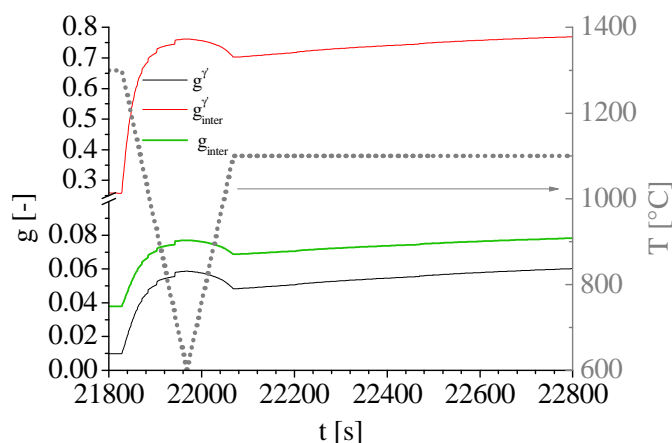


Figure 71: Variations de la fraction de  $\gamma'$  totale,  $g_{\gamma'}$ , de  $\gamma'$  interdendritique,  $g_{inter}^{\gamma'}$ , et de domaine interdendritique,  $g_{inter}$ , superposées avec la température  $T$  (courbe pointillée).

Les variations relatives des compositions dans la phase  $\gamma$  primaire en fonction de la position ayant pu être enregistrées durant le maintien à 1100°C sont montrées sur la Figure 72. Les variations des écarts normalisés des compositions en fonction de la position sont représentées sur la Figure 73, à 22080s (a) et 22800s (b). Ces temps correspondent respectivement au début et à la fin du maintien à 1100°C simulé. Il est possible de remarquer que les compositions de certains éléments, tels que le tantale et le tungstène, restent quasiment inchangées, quelle que soit la position prise en compte. À l'inverse, l'aluminium, et le chrome sont les éléments dont les compositions varient le plus rapidement. Dans le cas de l'aluminium, les variations de compositions se répercutent de manière non-négligeable jusqu'à une distance de 80  $\mu\text{m}$  à partir du centre de la dendrite. Les profils à  $t=22080$  et 22800 s montrent un étalement important de la couche de diffusion de l'aluminium. Ceci est dû à la croissance de  $\gamma'$  au cours du maintien à 1100°C, impliquant une diffusion rapide de l'aluminium de  $\gamma$  vers  $\gamma'$ , créant ainsi une zone de déplétion. La variation relative de composition d'aluminium reste néanmoins voisine de -5% pour une durée totale de maintien de 732s à 1100°C, à proximité de la zone interdendritique, ce qui représente une vitesse d'évolution relativement basse, surtout si l'on tient compte du fait qu'une partie des points surveillés sont inclus dans la couche de diffusion, au cours du traitement thermique à 1100°C. Dans le cas du chrome, les variations relatives sont plus importantes, de l'ordre de 6%, mais la zone affectée est de moindre longueur (Figure 63 (h) et Figure 73 (b)). Pour le cobalt, le molybdène et le titane, les variations relatives de compositions sont, en valeur absolue, inférieures à 2%, et essentiellement localisées à la position 92  $\mu\text{m}$ . L'allure des profils de compositions normalisées confirme que les couches de diffusion de ces éléments sont moins étendues que dans le cas du chrome et de l'aluminium. Enfin, dans le cas du tantale et du tungstène, les variations de compositions sont faibles, typiquement inférieures à 1% en valeur absolue, et restent confinées au voisinage proche de la région interdendritique.

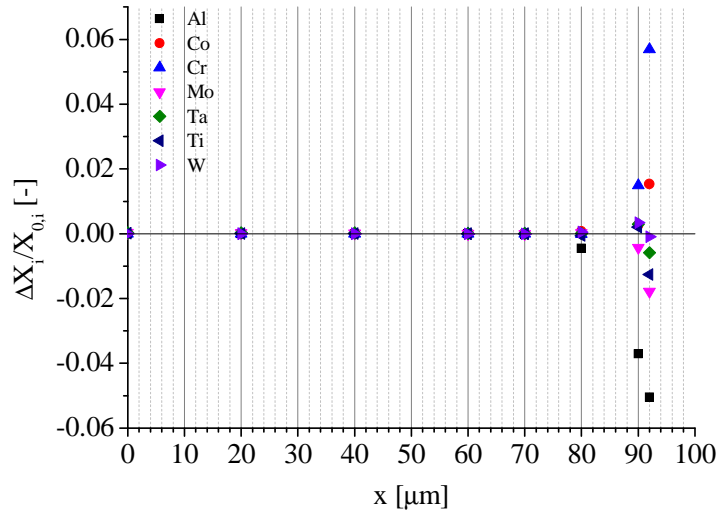
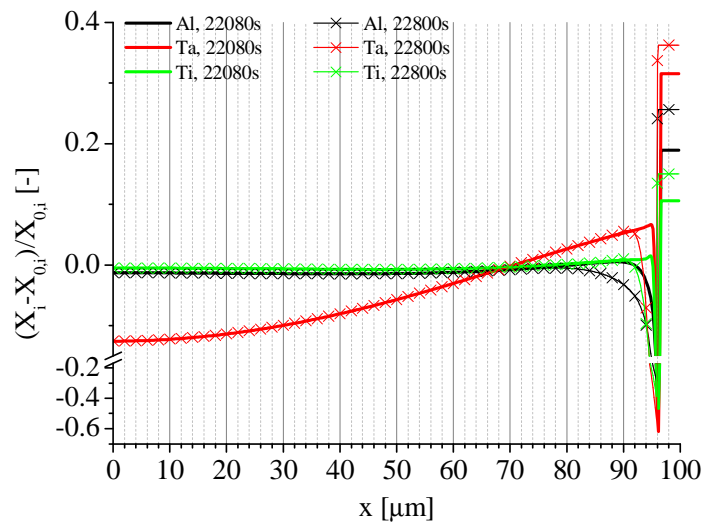
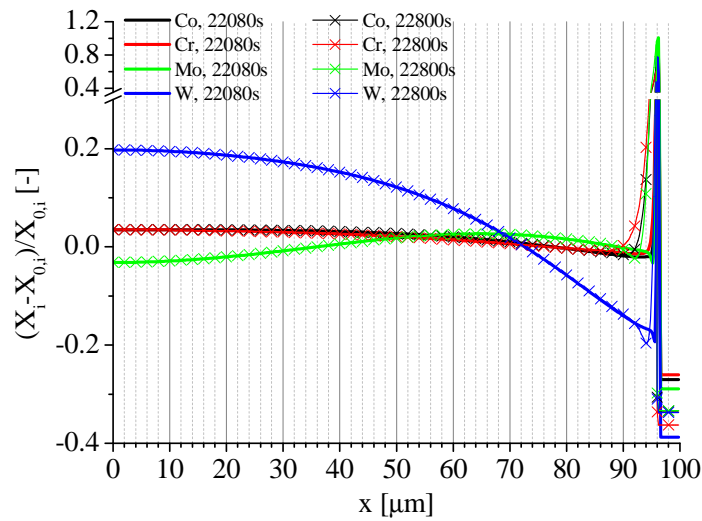


Figure 72: Variations relatives des compositions en fonction de la position.



(a)



(b)

Figure 73: Ecart de compositions normalisés par les compositions nominales à 22080 et 22800s pour (a) l'aluminium, le tantale et le titane ainsi que (b) le cobalt, le chrome, le molybdène et le tungstène, représentés en fonction de la position  $x$ .

La Figure 74 montre les variations temporelles des compositions d'aluminium (a), de cobalt (b), de chrome (c), de molybdène (d), de tantale (e), de titane (f) et de tungstène (g), superposées avec l'histoire thermique, pour chacune des positions indiquées dans le Tableau 24. D'une manière générale, les variations des compositions se produisent essentiellement durant le maintien à 1100°C. Comme observé précédemment, les compositions varient à des vitesses différentes. L'information supplémentaire fournie par cette représentation concerne la répartition spatiale des éléments de soluté. Il est notamment possible de comparer l'amplitude des variations temporelles de compositions avec les variations spatiales dues à la ségrégation. Comme remarqué précédemment les variations des compositions d'aluminium sont importantes au cours du maintien à 1100°C, pour les positions 90 et 92 µm. Après 720 s de maintien à 1100°C, les différences de compositions dépassent celles dues à la ségrégation, ce qui est dû au fait que l'aluminium est l'élément de soluté diffusant le plus rapidement. Ce dernier est donc caractérisé par une répartition initiale relativement peu hétérogène, comme montré par la Figure 73 et la Figure 74 (a), ainsi que par une extension rapide de la zone de déplétion lors de la croissance de  $\gamma'$ . Les mêmes remarques s'appliquent au chrome et au titane, bien que le chrome soit, initialement, réparti d'une manière plus hétérogène que l'aluminium. Dans le cas du titane, l'homogénéité du profil de départ (à l'exclusion de la couche de diffusion, à proximité du secteur interdendritique) implique que les variations spatiales de compositions soient rapidement dépassées par les variations temporelles enregistrées à 90 et 92 µm, bien que ces dernières restent d'une amplitude d'environ 1.3%. Dans le cas du cobalt et du molybdène, les variations temporelles enregistrées à 90 et 92 µm sont nettement inférieures aux variations spatiales avant le maintien. Les variations temporelles à 1100°C sont de 1.5% et -1.8%, respectivement pour le cobalt et le molybdène, ce qui constitue une amplitude modérée mais non négligeable. Enfin, dans le cas du tungstène et du tantale, les variations temporelles sont très faibles (cf. Figure 72), et les profils présentent toujours une hétérogénéité importante, en raison des cinétiques de diffusion lentes pour ces éléments. Ce point est également montré par le calcul du nombre de Fourier, effectué pour chaque élément avec les termes diagonaux de la matrice de diffusion à 1100°C, la taille du domaine de calcul PFT (100 µm) et le temps de maintien à 1100°C (720s). Les résultats sont indiqués dans le Tableau 25. La valeur de  $Fo$  la plus élevée correspond à l'aluminium, et vaut  $2.5 \cdot 10^{-3}$ . Etant donné que  $Fo \ll 1$ , il peut être considéré, pour les conditions prises en compte ici, que la vitesse de variation des compositions sur l'ensemble du domaine est quasiment négligeable. Cette analyse peut être utilisée différemment, pour estimer la longueur de diffusion pour chacun des éléments, en imposant  $Fo=1$  et en gardant les mêmes valeurs que précédemment pour le temps caractéristique et les coefficients de diffusion. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 26, et montrent que la longueur de diffusion la plus importante, correspondant à l'aluminium, est d'une taille de 5 µm. Par conséquent, en se basant sur le coefficient de l'aluminium et pour les conditions testées ici, les compositions peuvent être considérées comme stationnaires de 0 à environ 95 µm, en présence d'un eutectique résiduel.

Tableau 25: Nombres de Fourier calculés pour chaque élément en employant les termes diagonaux de la matrice de diffusion à 1100°C, pour une durée de 720s et à l'échelle de 100 µm.

Elément	Al	Ti	Cr	Ta	Co	Mo	W
Fo [-]	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$7.22 \cdot 10^{-4}$	$4.85 \cdot 10^{-4}$	$3.22 \cdot 10^{-4}$	$2.34 \cdot 10^{-4}$	$1.99 \cdot 10^{-4}$	$2.44 \cdot 10^{-6}$

Tableau 26: Longueurs de diffusion calculées pour chacun des éléments en fixant  $Fo=1$ , et en utilisant les termes diagonaux de la matrice de diffusion ainsi qu'une durée de 720s.

Elément	Al	Ti	Cr	Ta	Co	Mo	W
$\delta$ [m]	$5.00 \cdot 10^{-6}$	$2.69 \cdot 10^{-6}$	$2.20 \cdot 10^{-6}$	$1.79 \cdot 10^{-6}$	$1.53 \cdot 10^{-6}$	$1.41 \cdot 10^{-6}$	$1.56 \cdot 10^{-7}$

Un autre phénomène ne pouvant pas être directement pris en compte avec le chaînage des modèles PFT et PSD est l'influence de la précipitation sur les cinétiques d'homogénéisation. Afin d'évaluer l'importance du phénomène et la validité du chaînage dans ce contexte, il est proposé d'étudier les gradients des compositions d'équilibre de  $\gamma$ , en supposant que la diffusion se produit principalement dans cette phase.

Le Tableau 27 montre les compositions locales aux positions 0 et 92  $\mu\text{m}$ , à l'issue du traitement de dissolution/homogénéisation et les compositions d'équilibre de  $\gamma$  et  $\gamma'$  correspondantes à 1100°C, calculées avec Thermo-Calc pour ces compositions locales. Les fractions d'équilibre de  $\gamma'$  aux positions de 0 et 92  $\mu\text{m}$  sont respectivement de 43.4% et 49.1%. Il est supposé que les fractions locales de  $\gamma'$  sont égales aux valeurs d'équilibre. Pour la plupart des éléments, les écarts de compositions d'équilibre sont faibles par rapport à la composition nominale de l'alliage, à l'exception du molybdène et du tungstène. Néanmoins, les valeurs des coefficients de diffusion de ces éléments sont nettement plus basses que celles de l'aluminium. Il est donc supposé que les flux induits par les gradients de compositions d'équilibre dans  $\gamma$  ne viendraient pas immédiatement modifier les profils de compositions à l'échelle de  $\lambda_d$ . Cette remarque peut toutefois être nuancée, en raison de la sensibilité des flux d'aluminium vis-à-vis des gradients de composition de molybdène et de tungstène.

Tableau 27: Compositions locales et compositions d'équilibre à 1100°C.

		Al	Co	Cr	Mo	Ta	Ti	W
0 $\mu\text{m}$	$X_i$	$1.17 \cdot 10^{-1}$	$6.87 \cdot 10^{-2}$	$8.98 \cdot 10^{-2}$	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$2.33 \cdot 10^{-2}$	$1.50 \cdot 10^{-2}$	$2.16 \cdot 10^{-2}$
	$X_i^{\gamma,eq}$	$7.88 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-1}$	$1.37 \cdot 10^{-1}$	$1.94 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$9.57 \cdot 10^{-3}$	$3.25 \cdot 10^{-2}$
	$X_i^{\gamma',eq}$	$1.66 \cdot 10^{-1}$	$2.15 \cdot 10^{-2}$	$2.89 \cdot 10^{-2}$	$2.57 \cdot 10^{-3}$	$4.05 \cdot 10^{-2}$	$2.21 \cdot 10^{-2}$	$7.27 \cdot 10^{-3}$
92 $\mu\text{m}$	$X_i$	$1.19 \cdot 10^{-1}$	$6.49 \cdot 10^{-2}$	$8.56 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$	$2.81 \cdot 10^{-2}$	$1.53 \cdot 10^{-2}$	$1.52 \cdot 10^{-2}$
	$X_i^{\gamma,eq}$	$7.71 \cdot 10^{-2}$	$1.08 \cdot 10^{-1}$	$1.41 \cdot 10^{-1}$	$2.17 \cdot 10^{-2}$	$1.14 \cdot 10^{-2}$	$9.48 \cdot 10^{-3}$	$2.46 \cdot 10^{-2}$
	$X_i^{\gamma',eq}$	$1.63 \cdot 10^{-1}$	$2.07 \cdot 10^{-2}$	$2.85 \cdot 10^{-2}$	$2.76 \cdot 10^{-3}$	$4.54 \cdot 10^{-2}$	$2.12 \cdot 10^{-2}$	$5.40 \cdot 10^{-3}$
X(92 $\mu\text{m}$ )- X(0 $\mu\text{m}$ )	$X_i$	$2.64 \cdot 10^{-3}$	$-3.79 \cdot 10^{-3}$	$-4.25 \cdot 10^{-3}$	$3.20 \cdot 10^{-4}$	$4.86 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-4}$	$-6.37 \cdot 10^{-3}$
	$X_i^{\gamma,eq}$	$-1.68 \cdot 10^{-3}$	$2.66 \cdot 10^{-3}$	$4.04 \cdot 10^{-3}$	$2.32 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-3}$	$-8.98 \cdot 10^{-5}$	$-7.90 \cdot 10^{-3}$
	$X_i^{\gamma',eq}$	$-2.97 \cdot 10^{-3}$	$-8.31 \cdot 10^{-4}$	$-4.00 \cdot 10^{-4}$	$1.98 \cdot 10^{-4}$	$4.96 \cdot 10^{-3}$	$-8.91 \cdot 10^{-4}$	$-1.86 \cdot 10^{-3}$

En conclusion, le chaînage constitue une méthode acceptable, à condition de considérer des périodes de maintien relativement courtes, durant lesquelles les variations de compositions dans la zone de déplétion sont faibles. En l'occurrence, comme cela est détaillé dans la section 4.2.3.2, la précipitation se produit essentiellement en moins d'une centaine de secondes, dans le cas de l'AM1 refroidi directement de 1300°C à 1100°C avec les taux de refroidissement indiqués par Snecma. Comme l'a montré l'analyse effectuée précédemment, les variations temporelles de compositions sont faibles à des distances inférieures ou égales à 80  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, le chaînage peut être appliqué sans réserve à ces zones. À l'inverse, en présence d'eutectique résiduel, le chaînage ne permet pas de reproduire les variations temporelles de compositions dans la PFZ située à proximité de l'eutectique.

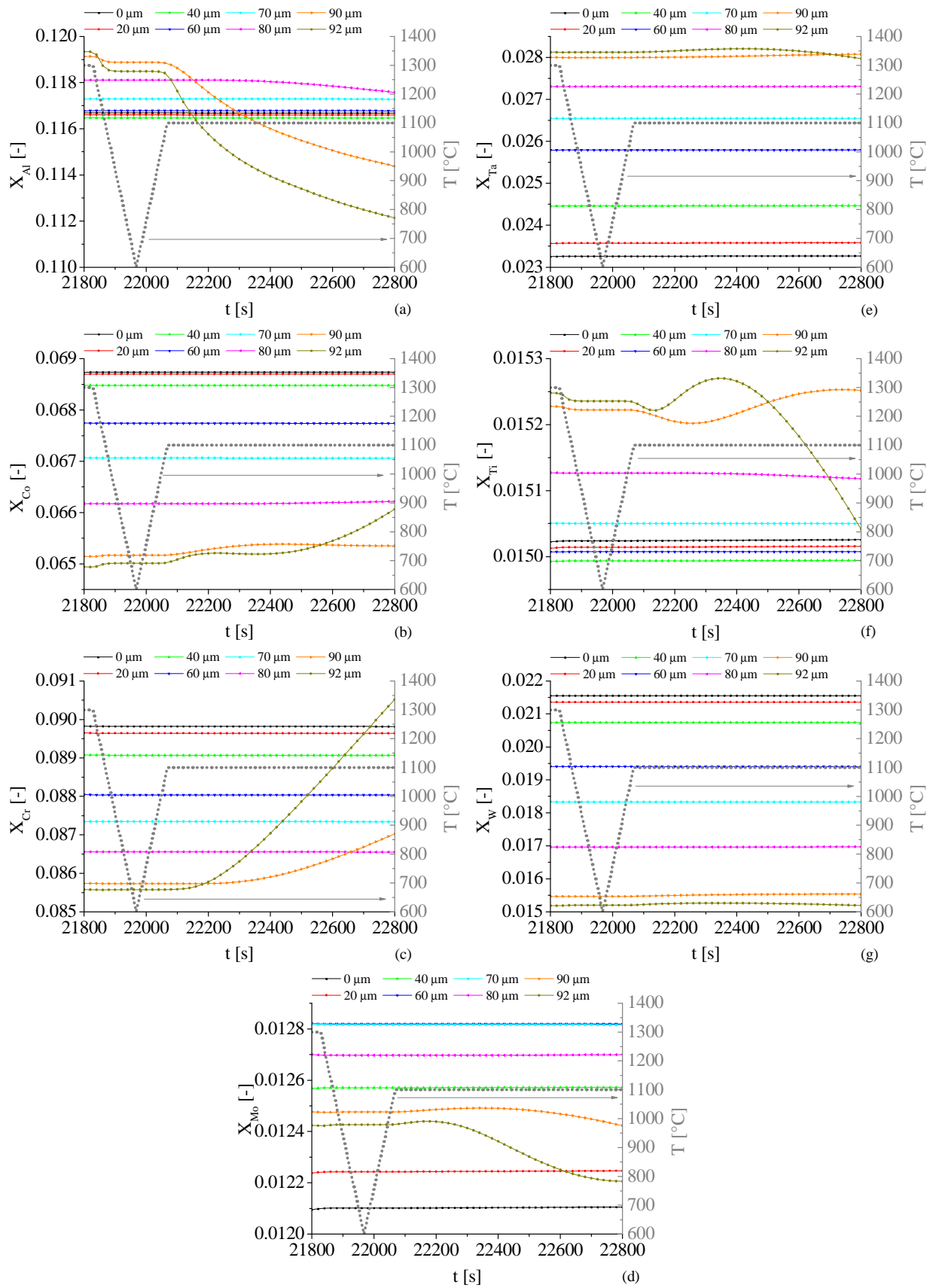


Figure 74: Variations temporelles des compositions (a) d'aluminium, (b) de cobalt, (c) de chrome, (d) de molybdène, (e) de tantalum, (f) de titane et (g) de tungstène, correspondant à différentes positions dans le domaine de simulation et superposées avec l'évolution de la température (courbe grise reportée sur l'axe de droite).

#### 4.2.3.5. Chaînage des modèles PFT et PSD

Afin d'évaluer l'impact de la ségrégation résiduelle sur les cinétiques de précipitation, des traitements thermiques ont été simulés en utilisant deux compositions issues des profils calculés avec le modèle PFT (avec  $\lambda_d=100 \mu\text{m}$ ) à l'issue du traitement de mise en solution/homogénéisation de 3h à 1300°C, (cf Figure 63) et la composition nominale de l'alliage, résumées dans le Tableau 28. Les positions 0 et 97.8  $\mu\text{m}$  ont été choisies afin de visualiser l'effet le plus fort de la microségrégation sur la précipitation, sans prendre en compte la modification de la fraction d'eutectique interdendritique après la fin du traitement de mise en solution/homogénéisation. Des séquences de traitements différentes ont été introduites en entrée du modèle, correspondant aux cas 1 et 2.

Tableau 28: Correspondance entre la dénomination des cas de calculs PSD, les positions dans le domaine de calcul PFT et les compositions introduites en entrée du modèle PSD.

Dénomination	Position correspondante [ $\mu\text{m}$ ]	Compositions [%at]						
		Al	Co	Cr	Mo	Ta	Ti	W
X0-	0	11.669	6.873	8.983	1.21	2.326	1.502	2.156
X0	Composition nominale	11.82	6.64	8.68	1.25	2.66	1.51	1.8
X0+	97.8	11.988	6.437	8.513	1.226	2.844	1.53	1.449

Le cas 1 consiste en un maintien prolongé à 1100°C, durant 61h, après une rampe de refroidissement de 1300°C à 1100°C effectuée avec un taux de refroidissement de -5°C/s. Le cas 2 est basé sur le traitement industriel décrit dans la section précédente, mais n'incorpore pas le refroidissement final jusqu'à 700°C et le maintien à 870°C est prolongé, jusqu'à une durée totale de simulation de 80000s, soit une étape R2 durant 17h20min. Les paramètres physiques sont les mêmes que pour les autres cas. En particulier, l'énergie d'interface a été prise comme étant constante, à une valeur de 40 mJ/m<sup>2</sup>.

##### 4.2.3.5.1. Cas 1

La Figure 75 montre les variations des rayons moyens ainsi que du rayon critique, de la densité et de la fraction de précipités en fonction du temps ((a), (b), (c)) et de la température ((d), (e), (f)), pour les trois compositions X0-, X0 et X0+. Durant le refroidissement et les premières heures de maintien, les évolutions sont similaires pour les trois compositions, et sont qualitativement proches de celles décrites précédemment pour la simulation du traitement de revenu R1. Pour des durées de maintien à 1100°C plus élevées, les fractions de  $\gamma'$  sont globalement constantes. Les variations des rayons moyens et des densités de précipités se rapprochent des lois  $t^{1/3}$  et  $t^{-1}$  avec l'augmentation du temps de maintien, ce qui est dû à l'importance croissante de la maturation.

L'effet de la composition locale se manifeste dès la rampe de refroidissement de 1300°C à 1100°C. En effet, avec l'accroissement de la sursaturation globale, la germination démarre à plus haute température, comme montré par la Figure 75 (e). Ceci peut être expliqué en partie par les différences de sursaturation, et donc de force motrice de germination. L'accroissement de la sursaturation initiale se manifeste également par une diminution de la densité maximale de précipités, ainsi que par une augmentation du rayon moyen, comme le montrent les valeurs résumées dans le Tableau 29, prises à  $t=1000$  s. De plus, l'évolution des rayons moyens (Figure 75 (a)) montre que la transition vers le régime de maturation est plus longue en augmentant la valeur initiale de la sursaturation. La Figure 75 (a) et (d) permet également de remarquer des variations complexes du rayon critique, pour les trois compositions traitées ici. Ces dernières sont liées à l'évolution de la sursaturation globale de  $\gamma$ . Plus particulièrement, la diminution de  $R^*$  est corrélée à l'augmentation de la sursaturation de la matrice, comme cela peut être observé avant le début de la germination, pour toutes les compositions simulées. À l'opposé, la croissance rapide des précipités entraînant une désaturation,  $R^*$  augmente. Durant la

suite du refroidissement, la valeur de  $R^*$  diminue à nouveau, en raison du ralentissement de la croissance et de la diminution de la solubilité. La désaturation due à l'augmentation de la fraction de  $\gamma'$  devient alors insuffisante pour compenser la resaturation due au refroidissement. À partir du moment où la température devient constante, cette tendance est de nouveau inversée et  $R^*$  atteint des valeurs proches de celles de  $\bar{R}_N$ , en raison de l'évolution vers des fractions de  $\gamma'$  proches de celles correspondant à l'équilibre thermodynamique. Une des conséquences de l'accélération de la croissance avec l'augmentation de la sursaturation est la diminution plus rapide de la force motrice de germination, ce qui se traduit par une diminution de la densité maximale de précipités, comme cela apparaît sur la Figure 75 (b). En revanche, la croissance plus rapide implique une plus longue durée de réarrangement de la distribution de tailles, avant d'atteindre un régime impliquant la dissolution complète des précipités les plus petits. Il est en effet possible de constater sur la Figure 75 (a) que la loi d'évolution en  $t^{1/3}$  est approchée moins rapidement lorsque la sursaturation globale de l'alliage augmente.

À l'issue de ce traitement prolongé à 1100°C, l'effet de la ségrégation résiduelle se manifeste surtout sur les fractions de  $\gamma'$  et sur le rayon moyen des précipités. Pour des durées de maintien plus courtes, typiquement inférieures à  $2 \cdot 10^4$  s, la maturation n'aboutit pas encore à la dissolution totale des précipités les moins stables, excepté pour la composition X0-, ce qui a pour effet de maintenir des différences significatives de densités volumiques de précipités, en fonction de la composition locale considérée.

La Figure 76 montre les distributions de tailles brutes à une durée voisine de 50 s (50 à 50.5s, suivant la disponibilité des enregistrements), pour les trois compositions considérées ici. Il est possible de constater que l'augmentation de la sursaturation entraîne une augmentation des tailles moyenne, minimale et maximale, ainsi que de l'étendue de la distribution. Dans le cas de la composition X0-, les tailles minimales plus basses se répercutent par une durée de transition plus courte vers le régime de maturation LSW, par comparaison avec les autres compositions. La Figure 77 montre les distributions de tailles normalisées à l'issue du maintien à 1100°C pour les trois compositions, ainsi que la distribution issue de la théorie LSW. Dans le cas des simulations, les trois compositions fournissent des distributions finales globalement similaires. Les distributions calculées avec le modèle PSD possèdent une forme globalement similaire à celle provenant de la théorie LSW. Néanmoins, elles sont également plus larges, et la valeur maximale est, par conséquent, plus basse. Ceci peut être dû à la croissance rapide des précipités durant le refroidissement et le début du maintien, ayant pour effet de prolonger le temps nécessaire à la dissolution de précipités, ce qui peut expliquer les valeurs maximales de  $\rho_{N,k}$  voisines de 1.6, contre 1.5 pour la théorie LSW. D'autre part, il est possible que la présence de plusieurs éléments de soluté et la diffusion croisée contribuent à expliquer l'écart entre les distributions simulées et la distribution théorique.

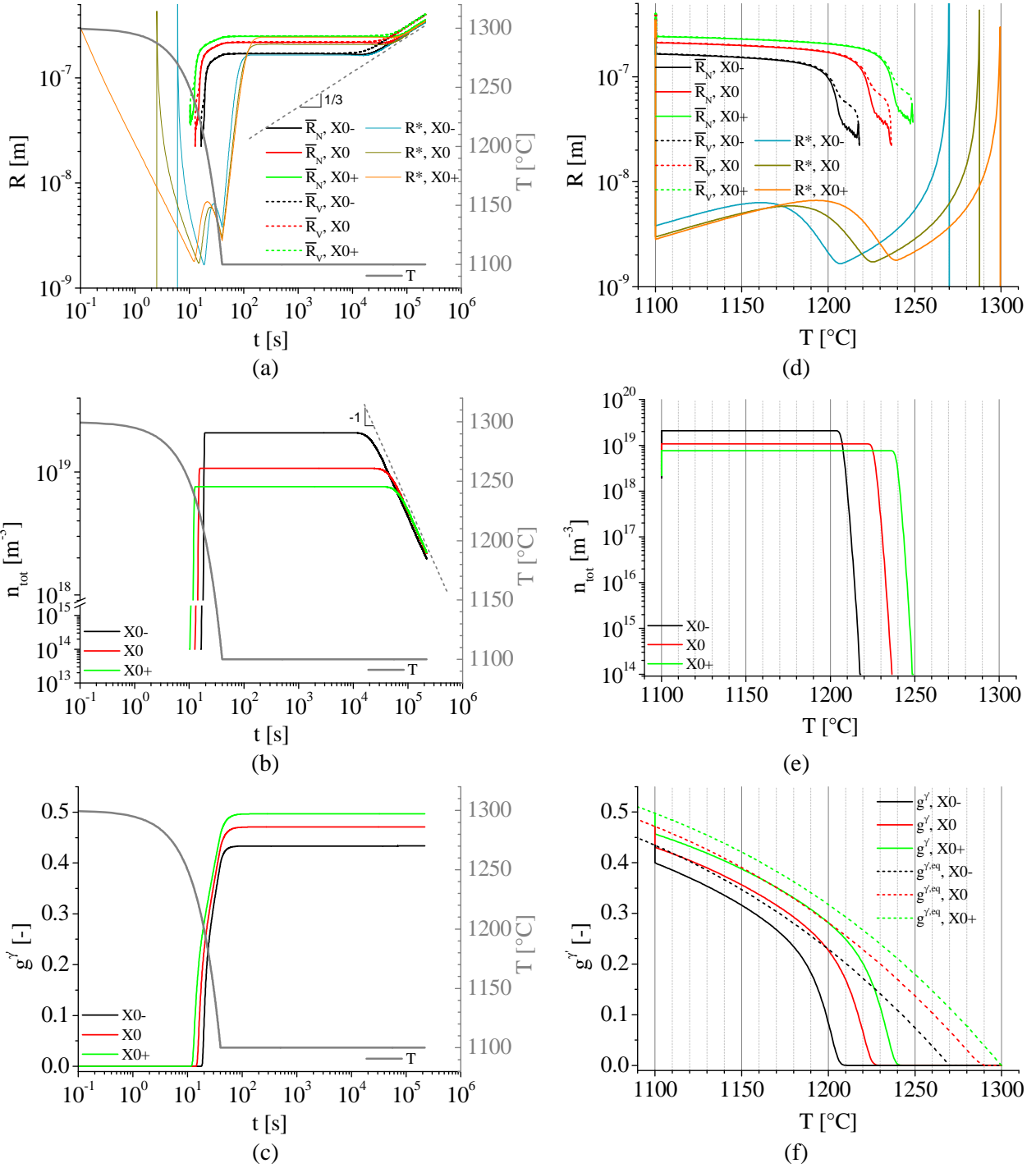


Figure 75 : Variations du rayon moyen en nombre et en volume ainsi que du rayon critique  $R^*$ , de la densité par unité de volume et de la fraction de précipités en fonction du temps et de la température.

Tableau 29: Récapitulatif des valeurs de la densité volumique,  $n_{tot}$  et du rayon moyen en nombre,  $\bar{R}_N$ , à  $t=1000$  s pour les trois compositions X0-, X0 et X0+.

	$n_{tot}$ [ $m^{-3}$ ]	$\bar{R}_N$ [m]
X0-	$2.092 \cdot 10^{19}$	$1.700 \cdot 10^{-7}$
X0	$1.072 \cdot 10^{19}$	$2.185 \cdot 10^{-7}$
X0+	$7.609 \cdot 10^{18}$	$2.494 \cdot 10^{-7}$



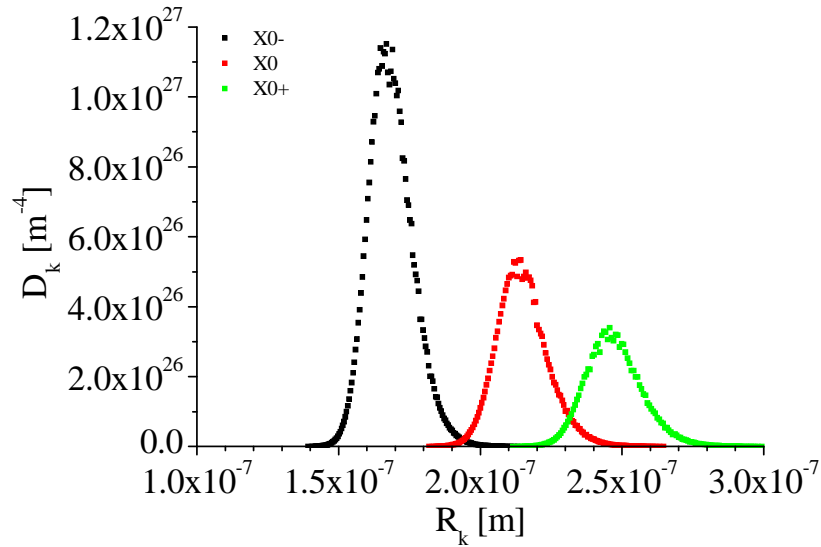


Figure 76: Distributions de tailles à environ 50s, pour les compositions X0-, X0 et X0+.

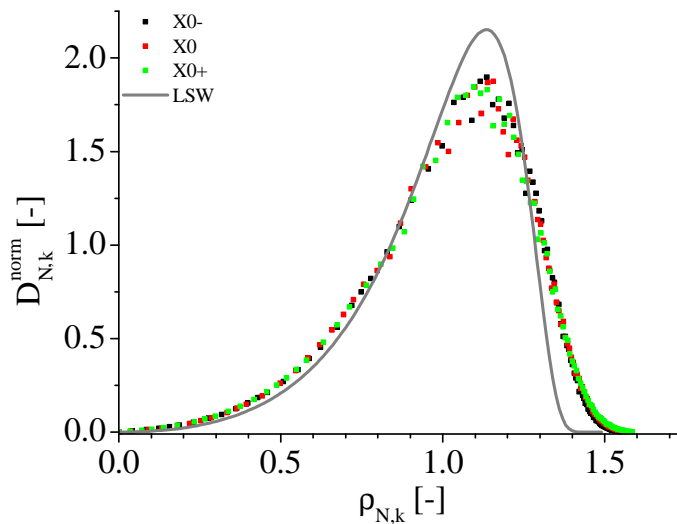


Figure 77: Distributions normalisées à la fin du calcul de PSD pour les compositions X0-, X0 et X0+ superposées avec la distribution issue de la théorie LSW.

#### 4.2.3.5.2. Cas 2

La Figure 78 présente l'évolution du rayon moyen en nombre, en volume et du rayon critique ((a), (d)), de la densité totale de précipités ((b), (e)), de la fraction de précipités ((c), (f)) en fonction du temps ((a), (b) et (c)) et de la température ((d), (e) et (f)), pour le cas 2 décrit ci-dessus. Jusqu'à cinq heures de maintien à 1100°C, les évolutions sont identiques à celles observées précédemment, pour le cas 1. Au cours de cette étape, une étape de maturation intervient pour la composition X0-, comme le montre la diminution de  $n_{tot}$  à partir d'environ 9000 s (les valeurs de  $n_{tot}$  à 9000 s et 18040s sont respectivement de  $2.11 \cdot 10^{19}$  et  $1.95 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ), ce qui n'est pas observé avec X0 et X0+. Durant le deuxième refroidissement, de 1100°C à 870°C, la germination d'une nouvelle population de précipités intervient, comme montré par l'augmentation rapide de  $n_{tot}$  (cf Figure 78 (b) et les valeurs résumées dans le Tableau 30).

Pour les compositions X0- et X0+, la température correspondant au début de la germination est moins décalée par rapport à celle calculée pour X0 dans le cas de la deuxième vague de germination, par rapport à ce qui a été observé pour la première vague. Par comparaison avec la première population, le rayon des précipités appartenant à la deuxième population est nettement plus bas, comme cela peut être observé d'après la diminution rapide du rayon moyen en nombre au cours du deuxième refroidissement.

La Figure 79 montre la fraction normalisée cumulée (a) et la fréquence cumulée (b) en fonction du rayon des précipités, après le deuxième refroidissement et à la fin du traitement thermique global. Comme observé sur la Figure 79, les derniers précipités germés au cours du refroidissement sont nombreux mais ne représentent qu'une contribution minoritaire à la fraction totale de  $\gamma'$  (ces derniers représentent environ 14.6%, 13.5% et 12.3% de la fraction totale de  $\gamma'$  pour les compositions X0-, X0, et X0+, respectivement) en raison de leur faible rayon, typiquement inférieur à environ 30 nm. Les densités maximales à l'issue des refroidissements sont résumées dans le Tableau 30. Bien que ces dernières soient toujours sensibles à la composition nominale considérée, l'amplitude des variations est plus basse lors du deuxième refroidissement. Ceci peut être dû à la sursaturation, très faible après cinq heures à 1100°C (R1), comme le montrent les fractions de  $\gamma'$ , très proches de la valeur d'équilibre (cf. Figure 78 (f)). Lors du refroidissement de 1100°C à 870°C, la réponse en précipitation est donc quasiment identique, les différences étant principalement dues aux écarts de fractions de précipités à 1100°C.

Durant le maintien à 870°C, il est possible d'observer une augmentation globale des tailles moyennes et une diminution des densités, pour les trois compositions X0-, X0, X0+, ainsi que des fractions de  $\gamma'$  proches des valeurs d'équilibre. Pour des durées totales inférieures à environ 22000s, les valeurs de  $\bar{R}_N$  sont d'abord légèrement décroissantes puis stables, avant de redevenir croissantes. Ceci peut être dû à un réarrangement de la distribution, entraînant une dissolution partielle d'un grand nombre de précipités et ne changeant pas la tendance d'évolution croissante de  $\bar{R}_V$ . Les distributions de tailles montrées sur la Figure 79 indiquent, à l'issue du traitement simulé, une réduction de la fraction et de la fréquence cumulée attribuées aux classes ayant germé à plus basses températures, ces classes étant caractérisées par les plus petits rayons. Ceci est observé pour les trois compositions, mais l'amplitude du phénomène est plus importante dans le cas de la composition X0-. Ceci peut être expliqué par la plus faible sursaturation globale correspondant à cette composition, entraînant une croissance moins importante des précipités durant les refroidissements, et raccourcissant ainsi le délai nécessaire pour dissoudre les plus petits d'entre eux. Il est à noter que l'évolution du rayon moyen en nombre et de la densité totale de précipités sont plus rapides que les lois prévues par la théorie LSW comme montré par la (Figure 78 (a) et (b)). À l'opposé, l'augmentation du rayon moyen en volume est plus lente que la loi  $t^{1/3}$  (cf Figure 78 (a)). Ceci peut être expliqué par la sensibilité plus élevée de  $\bar{R}_N$  par rapport à  $n_{tot}$ , par comparaison avec  $\bar{R}_V$ , ainsi que par la présence d'une distribution bimodale.

En conclusion, les simulations des revenus R1 et R2 avec chaînage ont permis de faire apparaître l'impact de la microségrégation résiduelle après l'homogénéisation/dissolution sur les rayons, densités et fractions de précipités. Qualitativement, des phénomènes similaires interviennent au cours de la précipitation, mais avec des amplitudes variables suivant la composition considérée, notamment au niveau de la vitesse de mise en place de la maturation et de l'amplitude des différentes vagues de germination. Le chaînage est donc nécessaire pour estimer la sensibilité des microstructures  $\gamma/\gamma'$  obtenues vis-à-vis de la ségrégation résiduelle, bien que les simulations effectuées avec la composition nominale de l'alliage fournissent les principales tendances d'évolution.

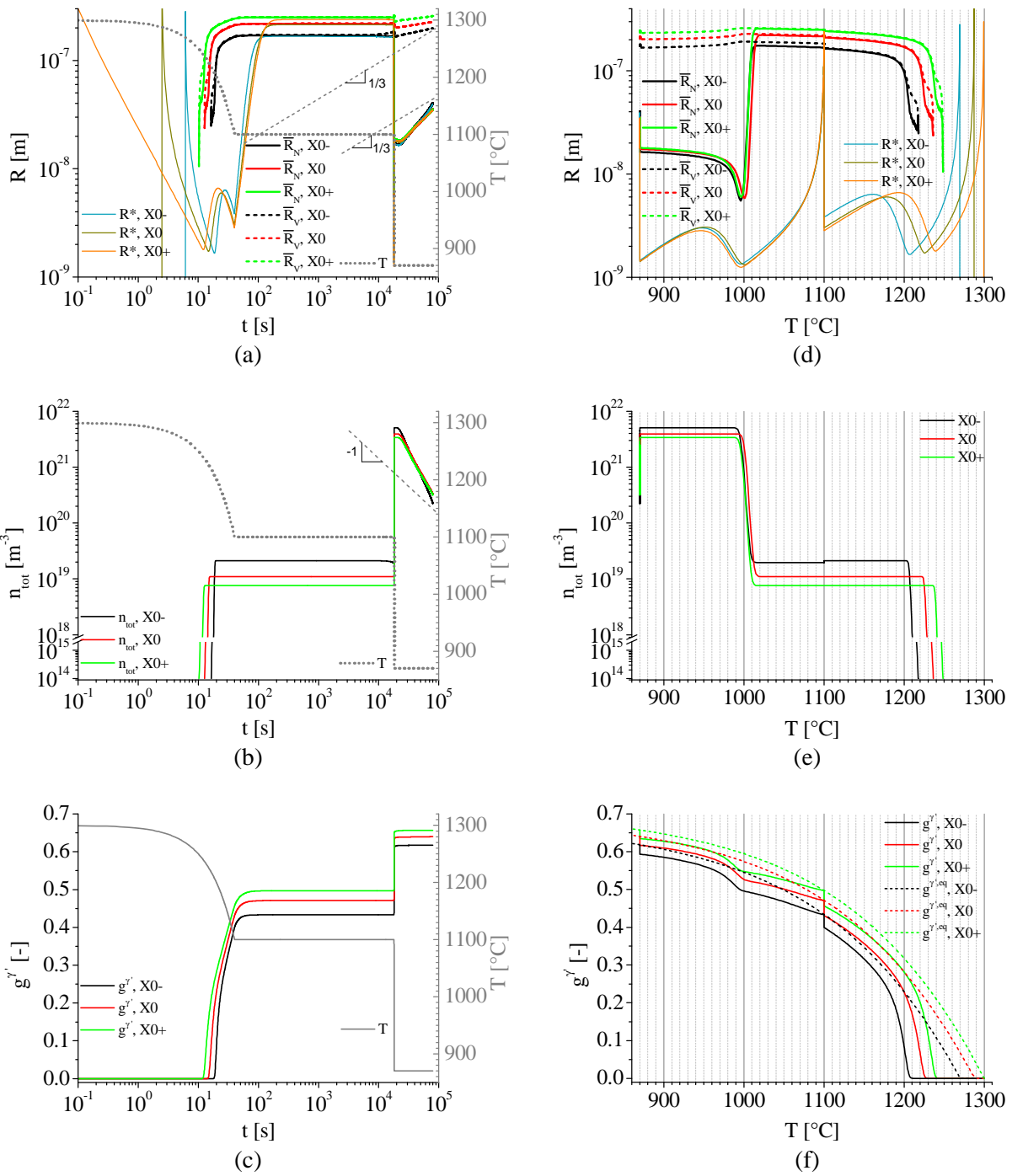


Figure 78 : Variations ((a), (d)) du rayon moyen en nombre et en volume ainsi que du rayon critique  $R^*$ , ((b), (e)) de la densité par unité de volume et ((c), (f)) de la fraction de précipités en fonction ((a), (b) et (c)) du temps et ((d), (e) et (f)) de la température pour les compositions X0-, X0 et X0+.

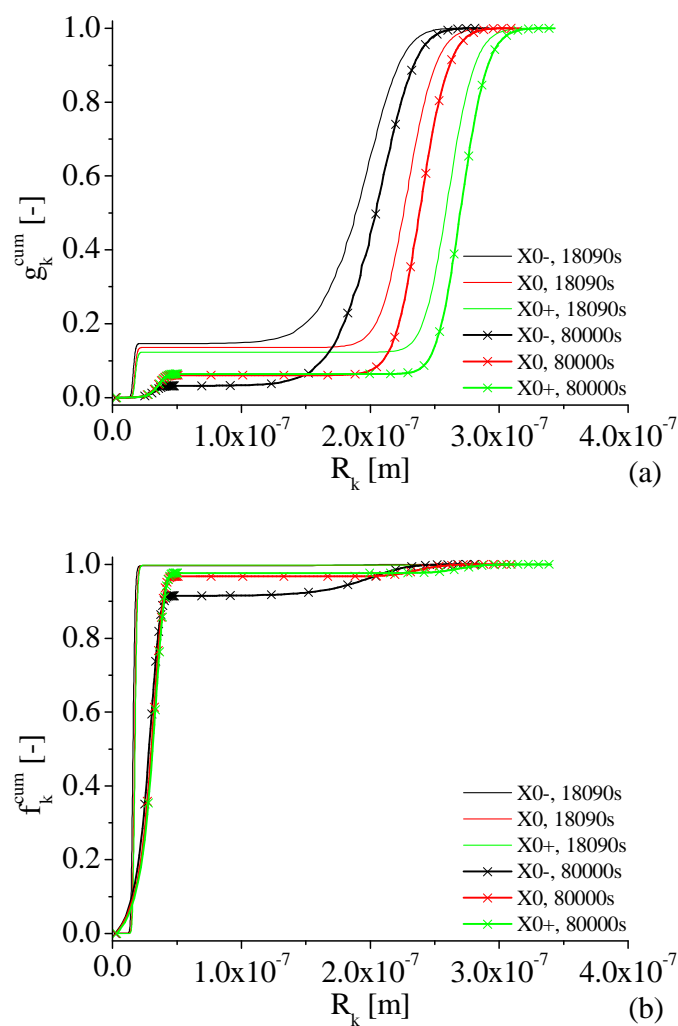


Figure 79 : Distributions de tailles cumulées et normalisées en fraction volumique (a) et en nombre (b) calculées au terme du refroidissement de 1100°C à 870°C (18090s) et au terme du traitement (80000s).

Tableau 30: Densités de précipités maximales à la fin des refroidissements 1 et 2, pour les compositions X0-, X0 et X0+.

Composition	Densités maximales [ $m^{-3}$ ]	
	Fin du refroidissement 1	Fin du refroidissement 2
X0-	$2.11 \cdot 10^{19}$	$5.05 \cdot 10^{21}$
X0	$1.09 \cdot 10^{19}$	$3.93 \cdot 10^{21}$
X0+	$7.57 \cdot 10^{18}$	$3.39 \cdot 10^{21}$

#### 4.2.3.6. Comparaison avec les mesures de sonde atomique

Récemment, une campagne de mesures a été effectuée à l'université de Marseille (IM2NP) par Xipeng Tan, Carrine Perrin et Dominique Mangelinck afin d'observer la précipitation de la phase  $\gamma'$  au moyen de la sonde atomique [107]. Il est possible d'observer l'effet du traitement thermique subi par l'alliage sur la distribution de tailles des précipités. Cette méthode permet également d'accéder à la répartition des éléments de soluté dans les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ .

##### 4.2.3.6.1. Méthode expérimentale

L'analyse par sonde atomique est basée sur l'évaporation d'atomes initialement présents dans l'échantillon par l'effet de l'application d'un champ électrique. Ce dernier entraîne l'ionisation des atomes. Les ions ainsi générés sont recueillis sur un détecteur permettant de déterminer leur position d'impact. L'identification des espèces chimiques est rendue possible en envoyant des impulsions de courant et en utilisant la technique de la spectroscopie à temps de vol, cette dernière permettant d'obtenir la masse des ions percutant le détecteur. L'imagerie en trois dimensions est possible avec la sonde atomique tomographique, et est globalement basée sur la superposition des informations obtenues pour chaque couche d'atomes évaporés. À partir de cette méthode, il est par exemple possible de délimiter des surfaces d'isovaleurs de compositions, et de visualiser ainsi la présence de différentes phases lorsque leur formation s'accompagne d'une ségrégation aux interfaces [108].

Afin d'obtenir des échantillons exploitables à partir du matériau brut, plusieurs opérations de préparation sont nécessaires. L'alliage AM1 se trouve initialement sous la forme d'un bloc de dimensions  $20 \times 20 \times 8 \text{ mm}^3$ . Dans ces blocs sont découpées des plaques de dimensions  $1 \times 8 \times 20 \text{ mm}^3$ . Les plaques sont ensuite découpées et polies sous forme de parallélépipèdes de dimensions  $0.2 \times 0.2 \times 20 \text{ mm}^3$ . Ces échantillons parallélépipédiques subissent ensuite une attaque électrochimique dans une solution d'acide perchlorique. À l'issue de cette procédure, les pointes sont prêtes pour les analyses. L'extrémité la plus fine de la pointe est caractérisée par un rayon de courbure de l'ordre de 100 nm.

Différentes catégories de traitements thermiques ont été appliquées aux échantillons, avant et pendant les préparations, permettant d'obtenir les pointes à analyser. Il s'agit d'un traitement thermique complet (HT, cf Tableau 7) et des refroidissements effectués après des étapes de mise en solution/homogénéisation à  $1300^\circ\text{C}$ , comme cela est résumé dans le Tableau 31. Un autre échantillon, reçu à l'état brut de coulée (AC), a été analysé sans effectuer de traitements thermiques de mise en solution/homogénéisation ou de revenu. Les échantillons WQ et FC ont subi deux étapes de mise en solution/homogénéisation. Pour le bloc d'où ont été extraits les échantillons WQ et FC, la température de  $1300^\circ\text{C}$  a été maintenue durant 24h afin de s'assurer de l'homogénéité spatiale des compositions chimiques, ce qui permet d'être certain que les échantillons extraits des plaques ne s'écartent pas excessivement de la composition nominale de l'alliage. Le traitement est suivi d'une trempe à l'eau, ce qui ne permet toutefois pas d'éviter la germination et la croissance de précipités. Il a donc été décidé d'introduire une étape de maintien à  $1300^\circ\text{C}$  durant 30min, appliquée à la plaque. Cette dernière est alors soit trempée à l'eau (WQ) ou refroidie dans un four (FC) afin d'analyser l'influence des conditions de refroidissement sur la microstructure. Les échantillons sont tous monocristallins à l'exception de l'échantillon HT.

Tableau 31: Traitements thermiques appliqués à l'AM1 avant et pendant la préparation des échantillons pour analyse par sonde atomique.

Echantillon	Traitement appliqué au bloc	Traitement appliqué à la plaque
AC	-	-
WQ	24h à 1300°C + trempe à l'eau	30min à 1300°C + trempe à l'eau
FC	24h à 1300°C + trempe à l'eau	30min à 1300°C + refroidissement dans le four à une vitesse de $-0.1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$
HT	Traitement de précipitation Snecma (cf Tableau 7)	-

En fonction des conditions de traitements thermiques, l'analyse de certaines grandeurs est impossible. C'est le cas lorsque la taille des précipités est trop élevée, le volume d'analyse devenant insuffisant pour incorporer des précipités entiers et déterminer une taille moyenne. De plus, lorsque la distance de séparation entre les précipités est trop faible, et suivant la répartition des éléments de soluté, la délimitation des interfaces  $\gamma/\gamma'$  n'est pas possible. Le Tableau 32 résume les grandeurs ayant pu être analysées, pour chacun des échantillons. Ces limitations déterminent également le type de comparaisons pouvant être effectuées avec le modèle PSD et les calculs Thermo-Calc: lorsque les interfaces  $\gamma/\gamma'$  ne peuvent pas être délimitées, la composition des phases ne peut pas être déterminée et, par conséquent, seules les tailles simulées et estimées d'après les mesures de sonde atomique sont comparées. La délimitation des interfaces  $\gamma/\gamma'$  est effectuée en employant une isovaleur de concentration de Cr, dont la valeur varie en fonction de la composition moyenne du volume analysé.

Tableau 32: Récapitulatif des grandeurs ayant pu être mesurées et comparées avec les simulations PSD ou les calculs d'équilibre effectués avec Thermo-Calc.

Echantillon	Grandeurs analysées	Comparaisons effectuées
AC	Distributions de tailles Composition de $\gamma$ et $\gamma'$ Fractions atomique et volumique de $\gamma'$	Distributions de tailles et tailles moyennes de $\gamma'$ (PSD) Compositions mesurées et compositions à l'équilibre (TC) Fraction de $\gamma'$
WQ	Taille estimée Fraction atomique de $\gamma'$	Tailles moyennes de $\gamma'$ (PSD) Fraction de $\gamma'$
FC	Estimation qualitative de la taille des précipités	Comparaison qualitative des tailles de précipités (PSD)
HT	Composition de $\gamma$ et $\gamma'$ Fraction atomique de $\gamma'$	Compositions mesurées et compositions à l'équilibre (TC) Comparaison qualitative des tailles de précipités (PSD) Fraction de $\gamma'$

#### 4.2.3.6.2. Résultats bruts

##### Echantillon AC

Les analyses effectuées sur l'échantillon AC ont permis de déterminer sa composition chimique, reportée dans le Tableau 33. Par rapport à la composition standard de l'AM1 (cf. Tableau 20), le volume analysé est fortement appauvri en éléments  $\gamma'$ -gènes, et fortement enrichi en éléments  $\gamma$ -gènes. Etant donné que l'échantillon analysé a été prélevé dans un bloc à l'état brut de coulée, ceci peut être dû à une forte ségrégation. En raison du type d'écart par rapport à la composition standard de l'alliage, il peut être supposé que la zone analysée correspond à une région située en périphérie d'un bras de dendrite. Cette hypothèse peut également être formulée en considérant les résultats de calculs PFT à l'état brut de coulée (cf. Figure 62). La reconstruction du volume d'analyse est montrée à la Figure 80. Les interfaces  $\gamma/\gamma'$  ont été délimitées en utilisant l'isovaleur de composition de chrome de 18%at.

Deux catégories principales de précipités peuvent être distinguées : le précipité primaire, présent sur la partie supérieure de la reconstruction 3D et les précipités secondaires, d'un rayon nettement plus faible. Entre ces deux catégories des précipités, une zone sans précipités (PFZ) est observée, la taille de cette dernière a été estimée à environ 20 à 30nm [107]. Il est à noter qu'en raison de la taille et de la position du précipité primaire, ce dernier n'est pas présent dans son intégralité dans le volume d'analyse. Le précipité primaire peut avoir pour origine la formation d'eutectique  $\gamma/\gamma'$  durant la solidification.

Une étude plus détaillée des précipités a permis d'obtenir les compositions des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  à proximité des différentes catégories de précipités, résumées dans le Tableau 34 et le Tableau 35, respectivement. Les tendances sont similaires pour le précipité primaire et les précipités secondaires, ces derniers étant regroupés selon un critère de taille (rayon inférieur à 3nm ou supérieur à 10 nm). Plus précisément,  $\gamma$  est caractérisée par une composition plus basse que  $\gamma'$  en Al, Ta, Ti et W et une composition plus élevée en Cr, Co et Mo. La composition en chrome étant plus élevée dans  $\gamma$  que dans  $\gamma'$ , et la fraction atomique de chrome dans  $\gamma$  augmentant avec la taille des précipités, il est attendu que le choix d'un seuil commun à toutes les catégories de tailles puisse conduire à une surestimation de la taille mesurée des plus petits précipités.

Tableau 33: Compositions globales (fractions atomiques) du volume analysé.

Al	Ta	Co	Cr	Ti	Mo	W
$5.15 \cdot 10^{-2}$	$6.29 \cdot 10^{-3}$	$9.58 \cdot 10^{-2}$	$2.60 \cdot 10^{-1}$	$4.49 \cdot 10^{-3}$	$3.88 \cdot 10^{-2}$	$2.18 \cdot 10^{-2}$

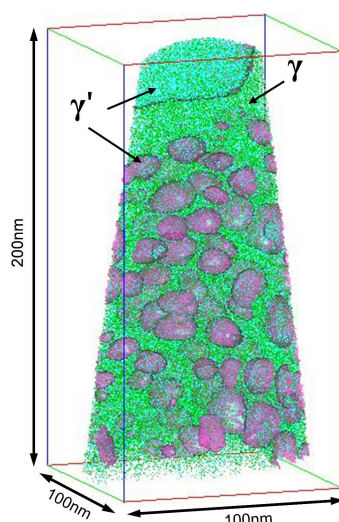


Figure 80: Reconstruction du volume analysé de l'échantillon AC. Les surfaces  $\gamma/\gamma'$  ont été délimitées en employant l'isovaleur de composition 18%at Cr. Les atomes de Ni, Al et Cr correspondent respectivement aux couleurs verte, bleue et magenta.

Tableau 34: Compositions moyennes dans  $\gamma$  au voisinage de précipités  $\gamma'$  regroupées par catégories de taille.

	Al	Ta	Co	Cr	Ti	Mo	W
Précipités primaires	$3.97 \cdot 10^{-2}$	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-1}$	$2.95 \cdot 10^{-1}$	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$3.93 \cdot 10^{-2}$	$3.00 \cdot 10^{-2}$
Précipités secondaires, $R < 3\text{nm}$	$3.99 \cdot 10^{-2}$	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-1}$	$2.89 \cdot 10^{-1}$	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$4.16 \cdot 10^{-2}$	$2.87 \cdot 10^{-2}$
Précipités secondaires, $R > 10\text{nm}$	$4.21 \cdot 10^{-2}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-1}$	$2.84 \cdot 10^{-1}$	$2.20 \cdot 10^{-3}$	$4.11 \cdot 10^{-2}$	$2.97 \cdot 10^{-2}$

Tableau 35: Compositions dans  $\gamma'$  regroupées par catégories de taille.

	Al	Ta	Co	Cr	Ti	Mo	W
Précipités primaires	$1.62 \cdot 10^{-1}$	$9.20 \cdot 10^{-3}$	$4.72 \cdot 10^{-2}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$	$2.47 \cdot 10^{-2}$	$1.47 \cdot 10^{-2}$	$3.02 \cdot 10^{-2}$
Précipités secondaires, $R < 3\text{nm}$	$1.64 \cdot 10^{-1}$	$6.70 \cdot 10^{-3}$	$5.41 \cdot 10^{-2}$	$2.89 \cdot 10^{-2}$	$2.11 \cdot 10^{-2}$	$2.35 \cdot 10^{-2}$	$4.08 \cdot 10^{-2}$
Précipités secondaires, $R > 10\text{nm}$	$1.67 \cdot 10^{-1}$	$6.60 \cdot 10^{-3}$	$3.64 \cdot 10^{-2}$	$3.71 \cdot 10^{-2}$	$1.72 \cdot 10^{-2}$	$1.95 \cdot 10^{-2}$	$3.61 \cdot 10^{-2}$

La Figure 81 montre l'écart entre la composition moyenne du volume d'analyse et la composition de  $\gamma$  en fonction de l'écart entre la composition de  $\gamma'$  et la composition de  $\gamma$ , pour toutes les catégories de tailles. À partir de la règle des leviers formulée en compositions et fraction atomiques, on montre que la pente de la droite de régression correspond à la fraction atomique de  $\gamma'$ . Cette dernière est de 12.66%.

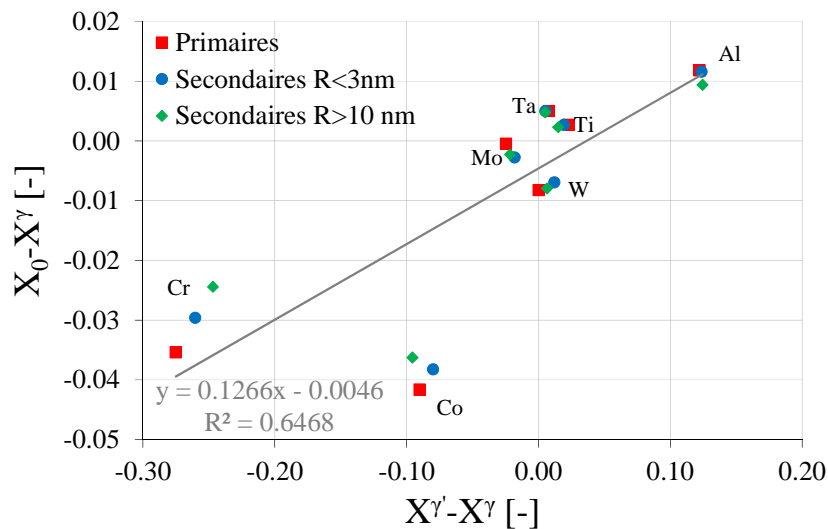


Figure 81: Ecart entre les composition moyennes et celle de  $\gamma$ ,  $X_0 - X^{\gamma'}$ , en fonction de l'écart entre les compositions des précipités  $\gamma'$  et de la matrice  $\gamma$ ,  $X^{\gamma'} - X^{\gamma}$ , en fractions atomiques.

La Figure 82 (a), (b) et (c) présente les trois sous-volumes d'analyse, dont les compositions chimiques sont résumées dans le Tableau 36. Les sous-volumes 1, 2 et 3 correspondent approximativement à la PFZ, au tiers médian (de 40 à 100 nm) et au tiers inférieur (de 100 à 160 nm) du volume global,



respectivement. La morphologie des précipités est globalement sphérique, dans les sous-volumes 2 et 3. Néanmoins, dans le cas du sous-volume 3, des évènements de coagulation/coalescence peuvent être observés, et correspondent aux jonctions de différentes particules, ce qui n'est pas le cas du sous-volume 2 où les précipités  $\gamma'$  sont, dans l'ensemble, nettement séparés les uns des autres. De plus, dans le sous-volume 2, la taille des précipités semble varier selon la localisation de ces derniers: ceux situés dans la partie inférieure du sous-volume paraissent plus volumineux que ceux localisés dans la partie supérieure.

La composition du sous-volume 1, correspondant à une partie de la PFZ de la Figure 80, se démarque nettement de celle des sous-volumes 2 et 3 par un enrichissement en éléments  $\gamma$ -gènes, plus particulièrement le chrome, et un appauvrissement en éléments  $\gamma'$ -gènes, notamment en tantale. Dans le cas du sous-volume 3, un léger enrichissement en éléments  $\gamma'$ -gènes et un faible appauvrissement en  $\gamma$ -gènes est observée. Les seules exceptions sont le tantale et le cobalt.

Pour les sous-volumes 2 et 3, le comptage du volume représenté par chacune des phases permet d'estimer la fraction volumique de précipités. La même démarche peut être appliquée au nombre d'atomes inclus dans  $\gamma$  et  $\gamma'$ . Les valeurs sont indiquées dans le Tableau 37. La différence entre les fractions volumique et atomique peut être due à l'efficacité de l'extraction d'atomes dans  $\gamma$  et  $\gamma'$ , qui n'est pas forcément identique. Cette hypothèse est retenue, étant donné que les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  sont supposées être cohérentes et de volumes molaires identiques. De plus, la mesure de la fraction atomique de  $\gamma'$  prend en compte l'ensemble des précipités présents dans les sous-volumes, y compris ceux intersectant le bord du volume d'analyse.

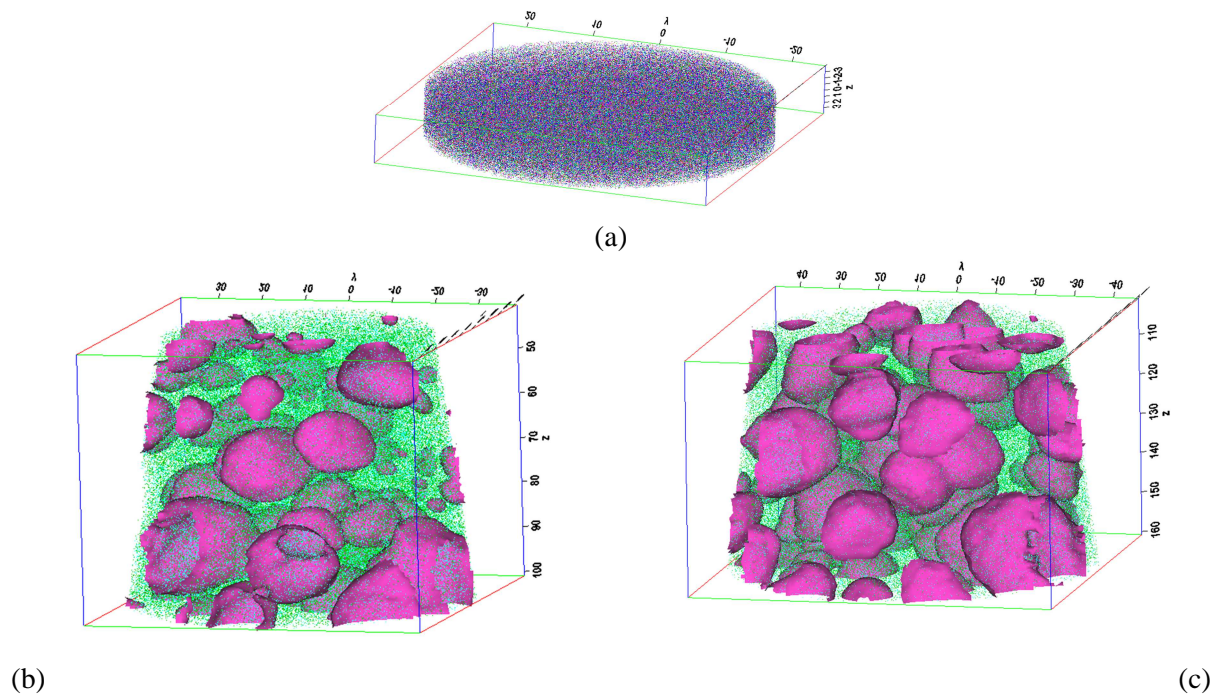


Figure 82: Reconstruction des sous-volumes (a) 1, (b) 2 et (c) 3 définis dans le volume d'analyse. Les interfaces  $\gamma/\gamma'$  ont été définies d'après l'isovaleur de 18%at Cr. Les atomes de Ni, Al et Cr correspondent respectivement aux couleurs verte, bleue et magenta.

Tableau 36: Composition (fraction atomique) des sous-volumes 1, 2 et 3.

	Al	Ta	Co	Cr	Ti	Mo	W
Sous-vol. 1	$4.30 \cdot 10^{-2}$	$5.75 \cdot 10^{-4}$	$1.11 \cdot 10^{-1}$	$3.63 \cdot 10^{-1}$	$2.37 \cdot 10^{-3}$	$5.05 \cdot 10^{-2}$	$2.52 \cdot 10^{-2}$
Sous-vol. 2	$4.79 \cdot 10^{-2}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$9.32 \cdot 10^{-2}$	$2.70 \cdot 10^{-1}$	$3.59 \cdot 10^{-3}$	$4.13 \cdot 10^{-2}$	$2.29 \cdot 10^{-2}$
Sous-vol. 3	$4.99 \cdot 10^{-2}$	$9.15 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$2.63 \cdot 10^{-1}$	$3.99 \cdot 10^{-3}$	$4.07 \cdot 10^{-2}$	$2.21 \cdot 10^{-2}$

Tableau 37: Fraction volumique et atomique de précipités [-] dans les sous-volumes 2 et 3.

Position	Fraction volumique (basée sur les volumes délimités par l'isovaleur de Cr)	Fraction atomique (comptage des atomes analysés dans $\gamma$ et $\gamma'$ )
Sous-vol. 2	21.7%	9.1%
Sous-vol. 3	17.1%	6.9%

À partir des surfaces délimitant les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ , il est possible de déterminer les volumes individuels des précipités, lorsque ceux-ci sont entièrement inclus dans le volume analysé. Pour les sous-volumes 2 et 3, les précipités satisfaisant cette condition sont au nombre de 30 et 17, respectivement. La Figure 83 montre les distributions cumulées des sous-volumes 2 et 3, et les valeurs du rayon moyen en nombre sont indiquées dans le Tableau 38. La Figure 83 indique que, dans l'ensemble, les rayons des précipités du sous-volume 3 sont supérieurs à ceux du sous-volume 2, ce qui est confirmé par les valeurs de  $\bar{R}_N$ . Ceci peut être corrélé avec les compositions des sous-volumes: comme indiqué dans le Tableau 36, le sous-volume 3 est enrichi en éléments  $\gamma'$ -gènes et appauvri en  $\gamma$ -gènes, ce qui a pour effet d'accélérer les cinétiques de croissance.

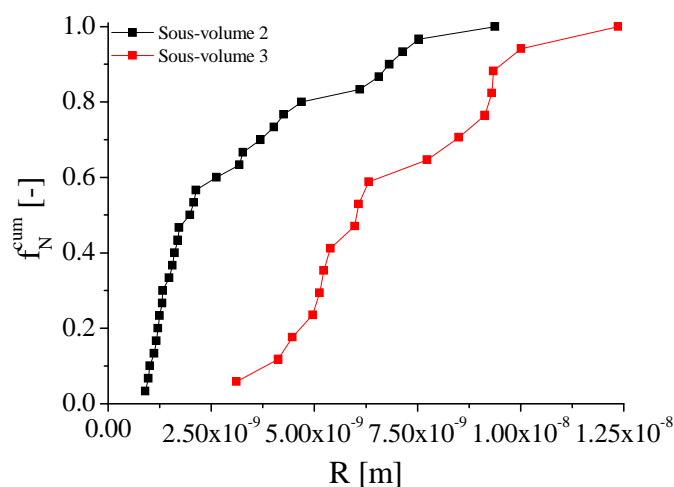


Figure 83: Fréquence cumulée de précipités  $f_N^{cum}$  [-] en fonction du rayon  $R$  [m] pour les sous-volumes 2 et 3.

Tableau 38: Rayon moyen en nombre  $\bar{R}_N$  des précipités dans les sous-volumes 2 et 3.

Position	$\bar{R}_N$ [m]
Sous-volume 2	$3.13 \cdot 10^{-9}$
Sous-volume 3	$6.89 \cdot 10^{-9}$

La Figure 84 montre les fréquences cumulées en nombre en fonction du rayon normalisé pour les sous-volumes 2 et 3, ainsi que la courbe correspondant à l'intégrale de la distribution normalisée LSW. Le sous-volume 2 ne correspond pas à la courbe LSW, ce qui indique que l'évolution des précipités n'est pas sous contrôle de la maturation. Dans le cas du sous-volume 3, la fréquence cumulée est plus proche de celle issue de la distribution provenant de la théorie LSW. Il peut alors être supposé qu'un

régime mixte de croissance/maturation contrôle l'évolution de la taille pour ce sous-volume. La sursaturation initiale étant légèrement plus élevée dans le sous-volume 3, il peut être attendu que le rayon moyen et la fraction de  $\gamma'$  soient plus élevés que dans le sous-volume 2. Les résultats de mesures de la fraction de précipités donnés au Tableau 37 montrent la tendance inverse, et l'écart entre les rayons moyens paraît trop élevé pour être uniquement expliqué par les différences de sursaturation initiale, ces dernières étant relativement faibles. Il peut être supposé que la plus grande proximité du sous-volume 2 avec la PFZ induit un flux d'éléments  $\gamma'$ -gènes vers cette dernière, ainsi qu'un flux d'éléments  $\gamma$ -gènes de la PFZ vers le sous-volume 2, ralentissant fortement la croissance et pouvant entraîner un rétrécissement des précipités au profit de la particule primaire. Il peut être supposé que des flux similaires puissent exister entre le sous-volume 2 et le sous-volume 3, mais les différences de compositions relativement restreintes peuvent laisser supposer que l'amplitude des flux du sous-volume 3 vers le sous-volume 2 serait moins élevée que celle des flux du sous-volume 2 vers la PFZ. Les différences de compositions constatées pourraient alors s'amplifier, si un maintien isotherme était envisagé. D'autre part, les volumes analysés étant de petite taille, et contenant un nombre restreint de précipités, il est possible que des variations non négligeables soient observées en raison de l'échantillonnage.

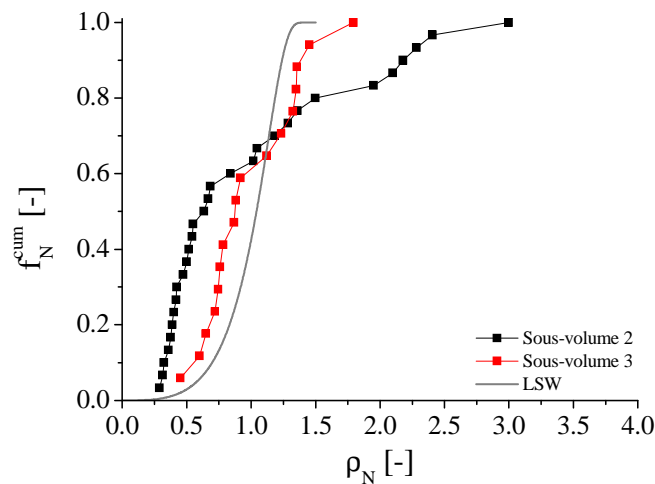


Figure 84: Fréquence cumulée de précipités  $f_N^{cum} [-]$  en fonction du rayon normalisé par le rayon moyen en nombre,  $\rho_N [-]$ . La fréquence normalisée de la distribution LSW correspond à la courbe grise.

### Echantillon WQ

La Figure 85 montre la reconstruction de l'échantillon avec délimitation des interfaces  $\gamma/\gamma'$  en employant l'isovaleur de 8%atCr. La taille moyenne des précipités a été estimée à environ 20 à 40 nm, soit un rayon équivalent compris entre 10 et 20 nm. Il est possible d'observer que les interfaces  $\gamma/\gamma'$  présentent souvent une forme aplatie, et que l'arrangement des précipités est dense. L'une des causes possibles pourrait être l'effet de la courbure locale sur la vitesse de croissance/dissolution. Les autres causes pourraient être la présence de contraintes de cohérence ou l'effet de la superposition des champs de compositions. Cette superposition cause un effet dit de "soft impingement", qui conduirait à une structure proche d'une tessellation de Voronoi pour des précipités qui auraient germé simultanément. Etant donné qu'aucun alignement des précipités n'apparaît clairement, une contribution non négligeable de la superposition des champs de compositions peut être supposée. La composition moyenne du volume analysé est résumée dans le Tableau 39, et est proche de la composition standard de l'AM1 (cf. Tableau 20), à l'exception du tungstène. Pour ce dernier, la composition mesurée est de 1.28%at, contre 1.8%at pour la composition standard.

Contrairement à l'échantillon AC, la présence de deux populations de précipités de tailles très hétérogènes n'est pas observée, et aucune PFZ n'apparaît dans le cas du volume de l'échantillon WQ. Ceci peut indiquer que le traitement de mise en solution/homogénéisation prolongé (24h à 1300°C) a

permis de dissoudre totalement les précipités primaires, tels qu'ils ont été observés sur l'échantillon AC. La bonne correspondance entre la composition mesurée et la composition standard de l'AM1 serait également due à ce traitement thermique réduisant très fortement les gradients de composition, à l'exception du tungstène. On notera que ce dernier est l'élément d'alliage dont la cinétique de diffusion est la plus lente. Les fractions atomique et volumique ont pu être déterminées, et sont résumées dans le Tableau 40. Comme dans le cas de l'échantillon AC, des différences importantes sont observées entre la fraction atomique et la fraction volumique.

Tableau 39 : Composition moyenne du volume analysé (%at).

Al	Ta	Co	Cr	Ti	Mo	W
$1.18 \cdot 10^{-1}$	$2.85 \cdot 10^{-2}$	$6.79 \cdot 10^{-2}$	$8.76 \cdot 10^{-2}$	$1.46 \cdot 10^{-2}$	$1.27 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$

Tableau 40 : Fractions volumique et atomique de  $\gamma'$ .

Fraction volumique de $\gamma'$	Fraction atomique de $\gamma'$
78.30%	38.31%

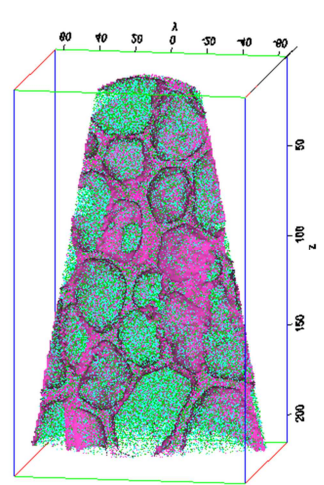


Figure 85: Reconstruction des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  en utilisant une isovaleur de composition de chrome de 8%at. Seuls les éléments Al, Cr et Ni sont affichés. La taille moyenne des précipités pris en compte dans le volume d'analyse a été estimée à environ 20 à 40 nm [107]. Les atomes de Ni, Al et Cr correspondent respectivement aux couleurs verte, bleue et magenta.

## Echantillon FC

La composition moyenne du volume analysé est résumée dans le Tableau 41. Par rapport à la composition standard de l'AM1 (cf. Tableau 20), supposée être celle du bloc d'où sont extraits les échantillons analysés, un enrichissement en éléments  $\gamma'$ -gènes et un appauvrissement en  $\gamma$ -gènes est observé. La Figure 86 montre la reconstruction du volume analysé, en délimitant l'interface entre  $\gamma$  et  $\gamma'$  avec l'isovaleur de composition de chrome de 8% at. Deux précipités sont partiellement présents dans le volume analysé. Ce dernier est en quasi-totalité occupé par  $\gamma'$ . La corrélation entre cette occupation et la composition du domaine peut suggérer que la zone analysée est focalisée sur une région présentant les précipités les plus volumineux, et que cette dernière n'est pas totalement représentative de l'ensemble de l'alliage, comme l'indique l'écart entre la composition de l'AM1 et celle du volume analysé.

Tableau 41: Composition moyenne du volume analysé de l'échantillon FC, en fractions atomiques.

Al	Ta	Co	Cr	Ti	Mo	W
$1.52 \cdot 10^{-1}$	$4.13 \cdot 10^{-2}$	$4.67 \cdot 10^{-2}$	$3.16 \cdot 10^{-2}$	$2.04 \cdot 10^{-2}$	$5.84 \cdot 10^{-3}$	$8.10 \cdot 10^{-3}$

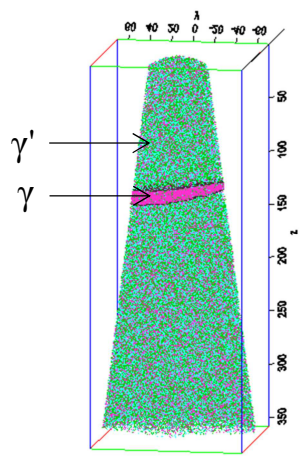


Figure 86: Reconstruction du volume analysé. Les interfaces  $\gamma/\gamma'$  sont définies avec l'isovaleur de 8%at Cr. Les atomes de Ni, Al et Cr correspondent respectivement aux couleurs verte, bleue et magenta.

### Echantillon HT

Le Tableau 42 montre la composition moyenne du volume analysé, pour l'échantillon HT. Par rapport à la composition standard de l'AM1, ce dernier est significativement appauvri en éléments  $\gamma'$ -gènes et enrichi en éléments  $\gamma$ -gènes. La reconstruction du volume analysé est montrée à la Figure 87. Les surfaces sont délimitées en utilisant l'isovaleur de composition de chrome de 12%at. Deux interfaces  $\gamma/\gamma'$  peuvent être observées sur la reconstruction du volume d'analyse. En raison de la taille importante des précipités, seule une partie de ceux-ci est présente dans le volume. Il peut être constaté que le couloir de phase  $\gamma$  présent entre les deux interfaces présente une morphologie plane, et que la courbure de l'interface varie fortement en fonction de la position. Comme dans le cas de l'échantillon WQ, ceci peut indiquer une superposition des flux de soluté à l'interface, variant fortement en fonction du voisinage des précipités considérés, et pouvant modifier la morphologie locale de l'interface.

Tableau 42 : Composition moyenne (fractions atomiques) du volume analysé.

Al	Ta	Co	Cr	Ti	Mo	W
$1.1146 \cdot 10^{-1}$	$1.606 \cdot 10^{-2}$	$9.198 \cdot 10^{-2}$	$1.1030 \cdot 10^{-1}$	$1.113 \cdot 10^{-2}$	$1.310 \cdot 10^{-2}$	$2.370 \cdot 10^{-2}$

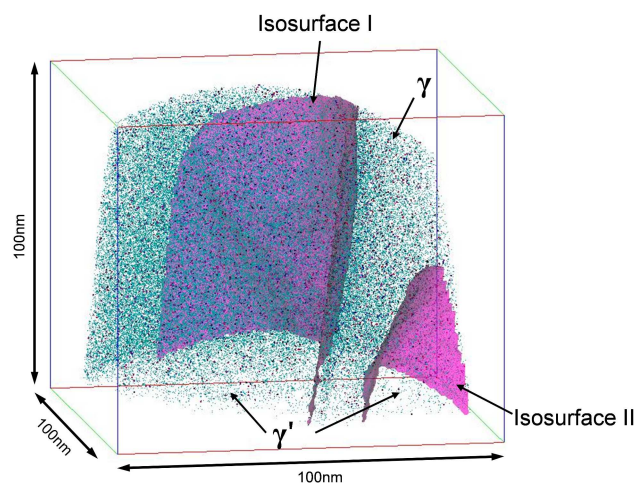


Figure 87: Reconstruction du volume analysé de l'échantillon HT. Les interfaces  $\gamma/\gamma'$  sont délimitées en employant l'isovaleur de composition de 12%at Cr. Les atomes de Ni, Al et Cr correspondent respectivement aux couleurs verte, bleue et magenta.

Le Tableau 43 résume les compositions des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ . À partir de ces compositions, il est possible de représenter l'écart entre la composition moyenne et la composition dans  $\gamma$  en fonction de l'écart de composition entre  $\gamma'$  et  $\gamma$ , comme cela est fait sur la Figure 88. La droite de régression est caractérisée par une pente d'environ 0.609, ce qui donne une estimation de la fraction atomique de précipités. Le coefficient de corrélation de la droite de régression est proche de 1 ( $\sim 0.999$ ), ce qui signifie que la sursaturation résiduelle est identique pour tous les éléments. Ceci est probablement révélateur d'un état proche de l'équilibre thermodynamique.

Tableau 43 : Composition des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ , en fractions atomiques.

Phase	Al	Ta	Co	Cr	Ti	Mo	W
$\gamma$	$3.10 \cdot 10^{-2}$	$5.30 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-1}$	$2.48 \cdot 10^{-1}$	$2.60 \cdot 10^{-3}$	$2.43 \cdot 10^{-2}$	$2.85 \cdot 10^{-2}$
$\gamma'$	$1.62 \cdot 10^{-1}$	$2.12 \cdot 10^{-2}$	$6.06 \cdot 10^{-2}$	$2.11 \cdot 10^{-2}$	$1.61 \cdot 10^{-2}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$2.75 \cdot 10^{-2}$

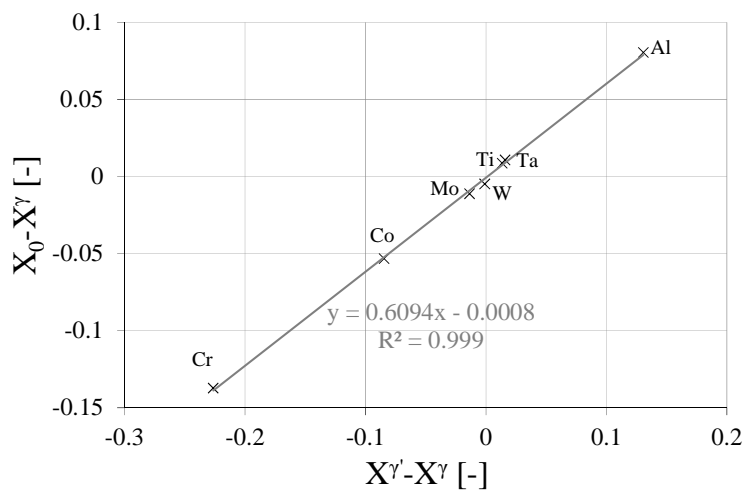


Figure 88 : Ecart entre les composition moyennes et celle de  $\gamma$ ,  $X_0 - X^{\gamma}$ , en fonction de l'écart entre les compositions des précipités  $\gamma'$  et de la matrice  $\gamma$ ,  $X^{\gamma'} - X^{\gamma}$ , en fractions atomiques.

#### 4.2.3.6.3. Comparaison avec les simulations

Les résultats bruts reportés précédemment ont été comparés aux résultats de simulations effectuées avec Thermo-Calc et/ou le modèle PSD, conformément à ce qui est indiqué dans le Tableau 32. En l'absence d'informations sur les variations de l'énergie d'interface avec la température, la valeur de  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$  a été gardée constante à  $40 \text{ mJ/m}^2$  pour les simulations faites avec le modèle PSD.

#### Echantillon AC

Pour cet échantillon, la fraction atomique et les compositions de  $\gamma$  et  $\gamma'$  à l'équilibre sont calculées avec Thermo-Calc, pour la composition globale du volume d'analyse (cf. Tableau 33), et comparées aux valeurs obtenues à partir des données expérimentales. Les objectifs sont de déterminer la fourchette de températures correspondant à la fraction de  $\gamma'$  mesurée, et de comparer les mesures de compositions de  $\gamma$  et  $\gamma'$  avec les valeurs d'équilibre pour la gamme de températures définie.

La Figure 89 montre la fraction atomique de  $\gamma'$  calculée avec Thermo-Calc à différentes températures, entre 100 et  $1000^\circ\text{C}$ . La valeur obtenue à l'aide des mesures est reportée sur le même graphique, et il est supposé qu'elle corresponde à une valeur d'équilibre. Il peut être remarqué que la température correspondant à la fraction déduite des mesures est dans l'intervalle  $850\text{-}900^\circ\text{C}$ . Par conséquent, les valeurs mesurées de compositions seront comparées avec les calculs d'équilibre effectués entre 850 et



900°C. La température a également été calculée en imposant la fraction et les compositions globales (cf Tableau 33), et la valeur de 12.66%at de précipités correspond à une température d'environ 881°C.

La Figure 90 montre les variations de la fraction de  $\gamma'$  avec la température pour les sous-volumes 1, 2 et 3, en prenant en compte les compositions indiquées dans le Tableau 36. La fraction de précipités mesurée est égale à la valeur calculée à 858°C, pour le sous-volume 3. Dans le cas du sous-volume 2, la correspondance est obtenue à 812°C. Ces valeurs sont à comparer aux températures de solvus des sous-volumes 1, 2 et 3, qui sont résumées dans le Tableau 44. Il est à noter que la température correspondant à l'équilibre pour la fraction atomique de  $\gamma'$  de l'ensemble du volume analysé (881°C) est inférieure à celle du solvus de la PFZ (921°C, sous-volume 1). Ceci peut impliquer que la composition du sous-volume 1 n'est pas totalement représentative de la PFZ, ou que cette dernière n'est pas à l'équilibre thermodynamique, pour des raisons cinétiques. Il est donc supposé que l'état de l'ensemble de l'échantillon AC au moment de l'analyse APT est voisin de l'équilibre pour une gamme de températures s'étendant de 850 à 900°C.

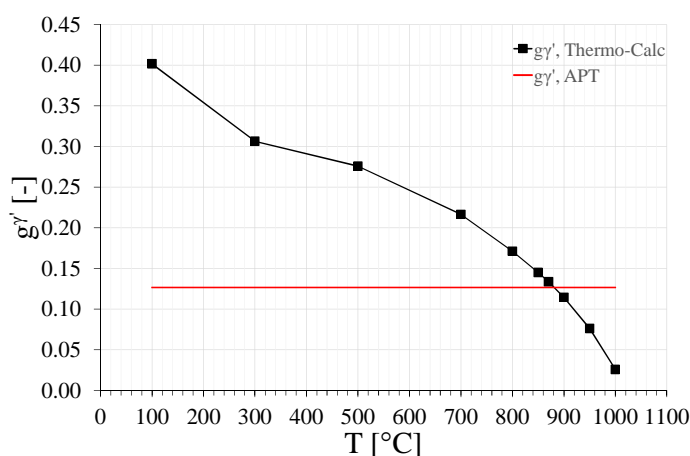


Figure 89: Fraction atomique de précipités en fonction de la température, calculée avec Thermo-Calc (symboles), en prenant en compte la composition moyenne de l'ensemble du volume d'analyse. La fraction de précipités mesurée est indiquée par la ligne rouge.

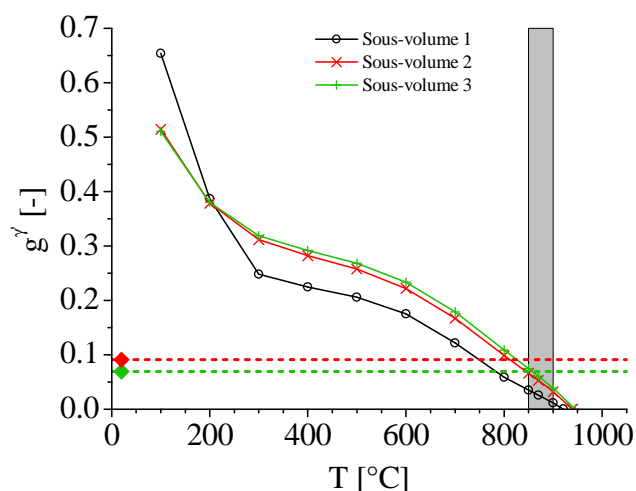


Figure 90: Variations de la fraction de  $\gamma'$  en fonction de la température, calculée avec Thermo-Calc (symboles et lignes continues) et mesurée individuellement pour les sous-volumes 2 et 3 (symboles et lignes traitillées).

Tableau 44: Températures de solvus  $\gamma$  correspondant aux compositions globales des différents sous-volumes de l'échantillon AC.

Position	T <sub>solvus</sub> [°C]
Sous-volume 1	921
Sous-volume 2	940
Sous-volume 3	945

La Figure 91 (a) à (g) montre les variations de compositions à l'équilibre en fonction de la température, calculées avec Thermo-Calc, respectivement pour l'aluminium, le tantale, le cobalt, le chrome, le titane, le molybdène et le tungstène. La composition moyenne de l'ensemble du volume analysé est utilisée pour effectuer les calculs d'équilibre, à différentes températures. Les résultats des mesures sont indiqués, pour chacune des catégories de précipités définies: les précipités primaires, les précipités secondaires d'un rayon supérieur à 10 nm et ceux d'un rayon inférieur à 3 nm. La gamme de températures définie précédemment est indiquée par la zone grise. D'une manière générale, l'accord entre les compositions mesurées et calculées varie fortement en fonction de l'élément et de la phase considérés. Pour l'aluminium et le chrome, un bon accord est observé dans l'intervalle de températures défini. C'est également le cas du titane, pour les précipités primaires, les compositions mesurées de  $\gamma'$  différant très fortement des compositions d'équilibre pour les précipités secondaires. En ce qui concerne le tantale, les compositions mesurées dans la matrice sont globalement proches de celles calculées à environ 900°C, mais un désaccord important est observé dans les précipités. Des tendances similaires sont observées pour le molybdène, avec un bon accord entre mesures et calculs pour la phase  $\gamma$ , de 900 à 950°C, et de très forts écarts pour  $\gamma'$ . Pour le cobalt, aucun accord n'est obtenu dans  $\gamma$  ou  $\gamma'$  pour des températures comprises entre 850 et 900°C. En revanche, la composition de  $\gamma$  correspond à l'équilibre calculé entre 300 et 400°C, suivant la catégorie de précipités considérée. Une situation similaire est observée dans le cas du tungstène, où, de surcroît, le sens de la répartition entre  $\gamma$  et  $\gamma'$  calculé est l'opposée de celui mesuré, excepté à 100°C.

D'une manière générale, les écarts entre compositions mesurées et calculées entre 850 et 900°C sont d'autant plus élevés que les éléments considérés diffusent lentement. La principale exception est le titane, pour lequel le coefficient de diffusion ne fait pas partie des plus bas, alors que l'accord entre compositions calculées et mesurées dans les précipités varie très fortement en fonction de la taille de ces derniers. Ceci peut être en partie dû à l'effet de la courbure sur les compositions à l'équilibre, mais il est attendu que la composition dans la matrice suive la même tendance, or l'amplitude du décalage de la composition mesurée dans la matrice en fonction de la taille des précipités est quasiment négligeable pour cet élément (cf Figure 91). La raison exacte des fortes variations de composition en titane dans  $\gamma'$  n'est donc pas complètement comprise. Néanmoins, il peut être supposé, en général, que des fluctuations locales de compositions dans la matrice puissent influencer la connode, et donc les compositions d'équilibre. Par conséquent, il peut être conclu que la correspondance entre les compositions mesurées et les valeurs d'équilibre dépend fortement des cinétiques de diffusion et d'autres facteurs pouvant notamment être reliés aux effets de courbure et interactions entre champs de solutés entre précipités voisins. De plus, la précision des bases de données thermodynamique joue un rôle important pour ce type de comparaisons.



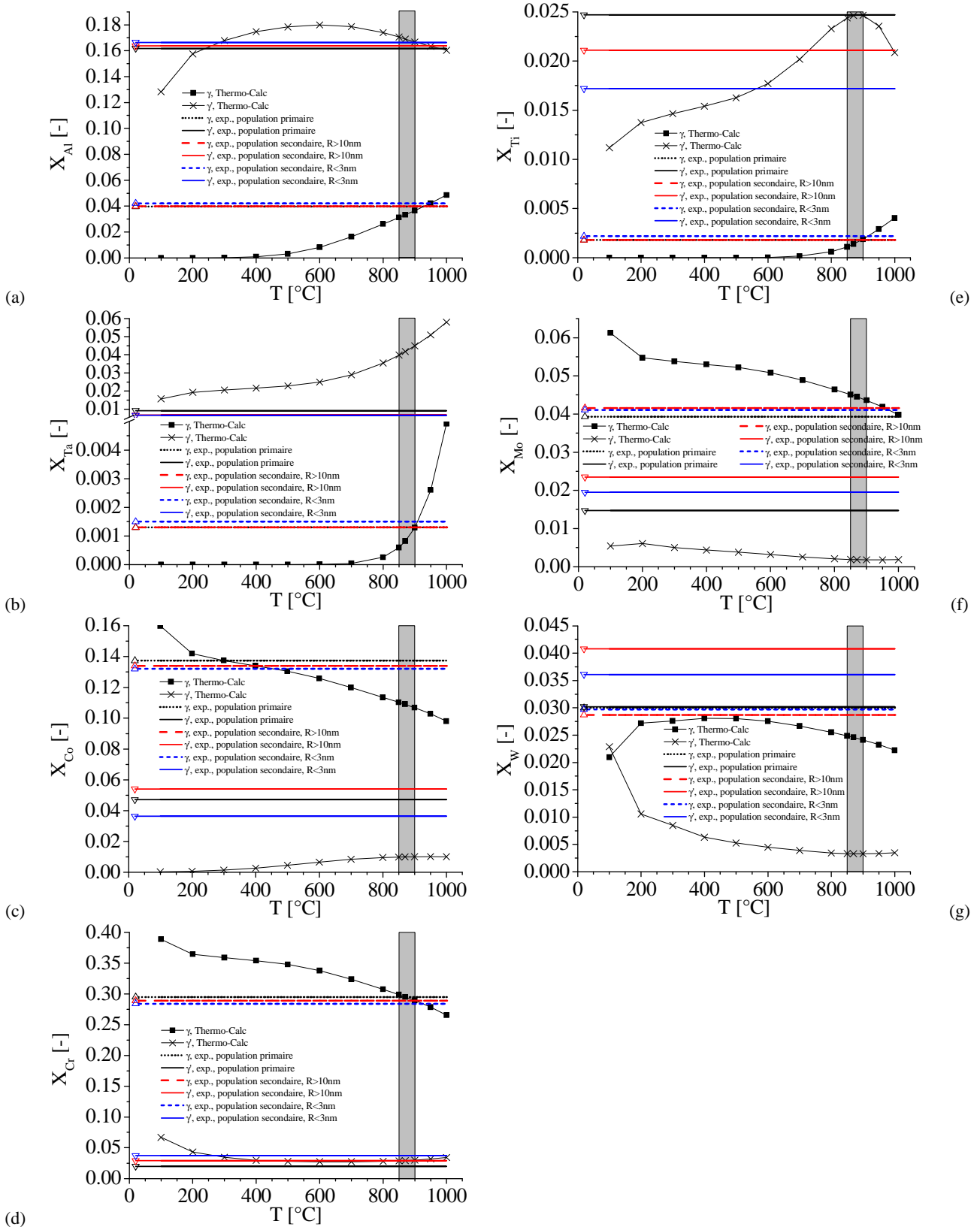


Figure 91: Compositions de  $\gamma$  et  $\gamma'$  en fonction de la température, calculées avec Thermo-Calc et mesurées pour (a) l'aluminium, (b) le tantale, (c) le cobalt, (d) le chrome, (e) le titane, (f) le molybdène et (g) le tungstène. Les valeurs mesurées sont indiquées pour les trois catégories de précipités: primaire (lignes noires), secondaires de rayon supérieur à 10 nm (lignes rouges) et secondaires de rayon inférieur à 3 nm (lignes bleues).

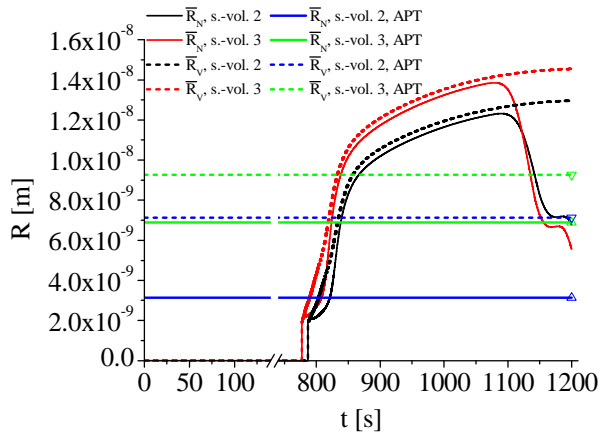
Pour cet échantillon, des simulations PSD ont été effectuées en prenant en compte les compositions moyennes des sous-volumes 2 et 3, ainsi qu'en imposant un taux de refroidissement de  $-0.5\text{K/s}$ . Les résultats concernant les valeurs finales, à  $700^\circ\text{C}$ , des rayons moyens et de la fraction de précipités sont comparés aux valeurs mesurées, pour chacun des deux sous-volumes.

La Figure 92 montre l'évolution des rayons moyens en nombre et en volume, de la densité et de la fraction de précipités en fonction du temps ((a), (b) et (c)) et de la température ((d), (e) et (f)). Les valeurs expérimentales y sont également reportées. Globalement, les tendances d'évolution des deux sous-volumes sont similaires. Dans les deux cas, les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs mesurées, comme indiqué dans le Tableau 45. La distribution de densité calculée à la fin du refroidissement et les distributions cumulées calculées et mesurées sont représentées sur la Figure 93 (a) et (b), respectivement. Les distributions expérimentales et simulées ne sont pas en bon accord. Le modèle prévoit des distributions trimodales, qui ne sont pas observées expérimentalement. Les fractions d'équilibre de  $\gamma'$  ont été reportées sur la Figure 92 (f), pour les deux sous-volumes analysés. L'intersection entre les valeurs mesurées et les valeurs d'équilibre ne correspond pas aux mêmes températures, suivant le sous-volume considéré, ce qui est inattendu. De plus, le sous-volume 3 est caractérisé par des fractions de  $\gamma'$  plus élevées que le sous-volume 2, à l'équilibre, en raison des différences de sursaturations globales. La tendance opposée est observée expérimentalement, ce qui peut être attribué à des erreurs de mesure ou à un effet lié à la taille réduite des sous-volumes.

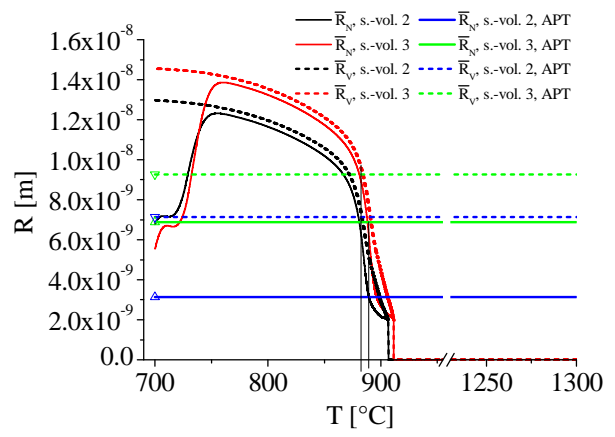
En conclusion, pour ces conditions, il n'a pas été possible d'obtenir un accord entre les simulations et les expériences. Ceci peut être en partie dû aux valeurs fournies en entrée au modèle, telles que l'énergie d'interface, ainsi que les données fournies par les bases de données thermodynamiques et cinétiques. De plus, les mesures ont été faites sur des volumes très réduits, qui peuvent ne pas être représentatifs du comportement global du matériau. Enfin, comme cela a été discuté précédemment, des précipités très grossiers sont présents à proximité des volumes analysés, et peuvent avoir été formés durant la solidification, sous forme d'eutectiques. En l'absence de traitements thermiques de mise en solution/homogénéisation, ces particules peuvent induire des gradients de compositions importants, et entraîner des variations rapides de compositions globales des sous-volumes, qui n'ont pas pu être quantifiées et sortent du champ d'application de la version actuelle du modèle. En effet, la prise en compte de ces effets nécessiterait un couplage direct entre les modèles de microségrégation et de précipitation.

Tableau 45: Valeurs expérimentales et calculées, à  $700^\circ\text{C}$ , du rayon moyen en nombre et en volume, pour les sous-volumes 2 et 3.

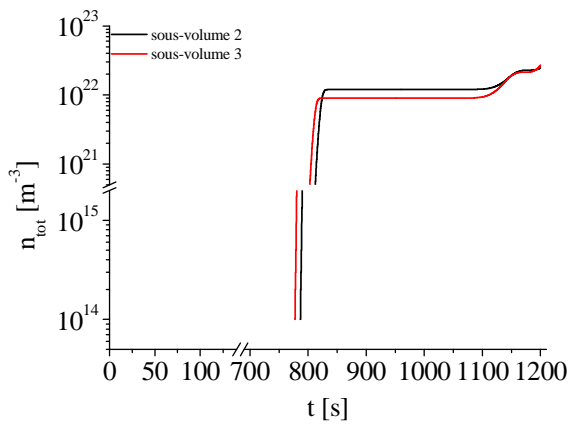
	Mesures		PSD	
	$\bar{R}_N$	$\bar{R}_V$	$\bar{R}_N$	$\bar{R}_V$
Sous-volume 2	$3.13 \cdot 10^{-9}$	$7.13 \cdot 10^{-9}$	$6.77 \cdot 10^{-9}$	$12.97 \cdot 10^{-9}$
Sous-volume 3	$6.89 \cdot 10^{-9}$	$9.26 \cdot 10^{-9}$	$5.56 \cdot 10^{-9}$	$14.55 \cdot 10^{-9}$



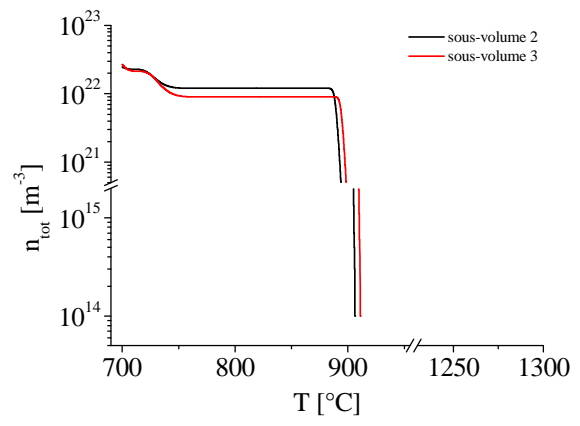
(a)



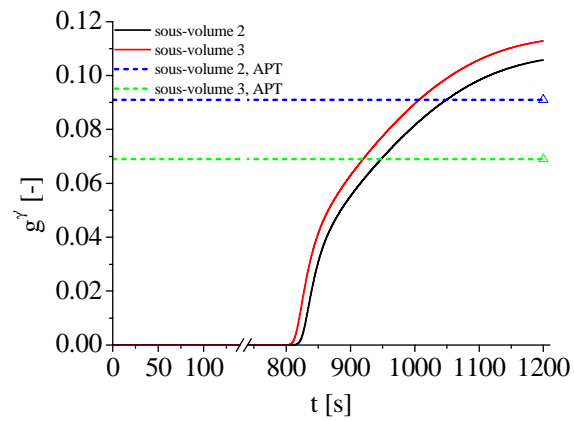
(d)



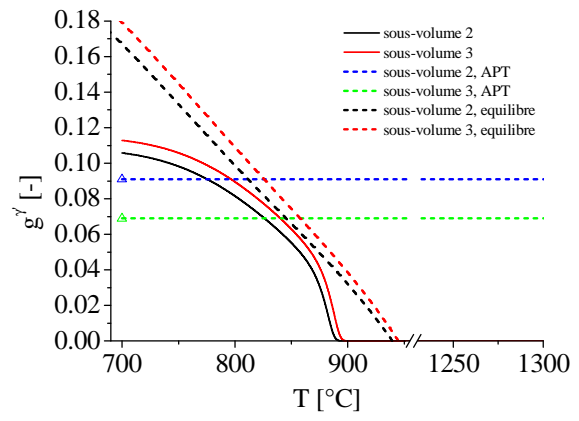
(b)



(e)



(c)



(f)

Figure 92: Variations, pour les sous-volumes 2 et 3, ((a), (d)) du rayon moyen en nombre et en volume, ((b), (e)) de la densité totale et ((c), (f)) de la fraction de précipités en fonction ((a), (b) et (c)) du temps et ((d), (e) et (f)) de la température. Les résultats des simulations sont indiqués par les courbes noires et rouges, et les résultats expérimentaux correspondent aux traits bleus et verts.

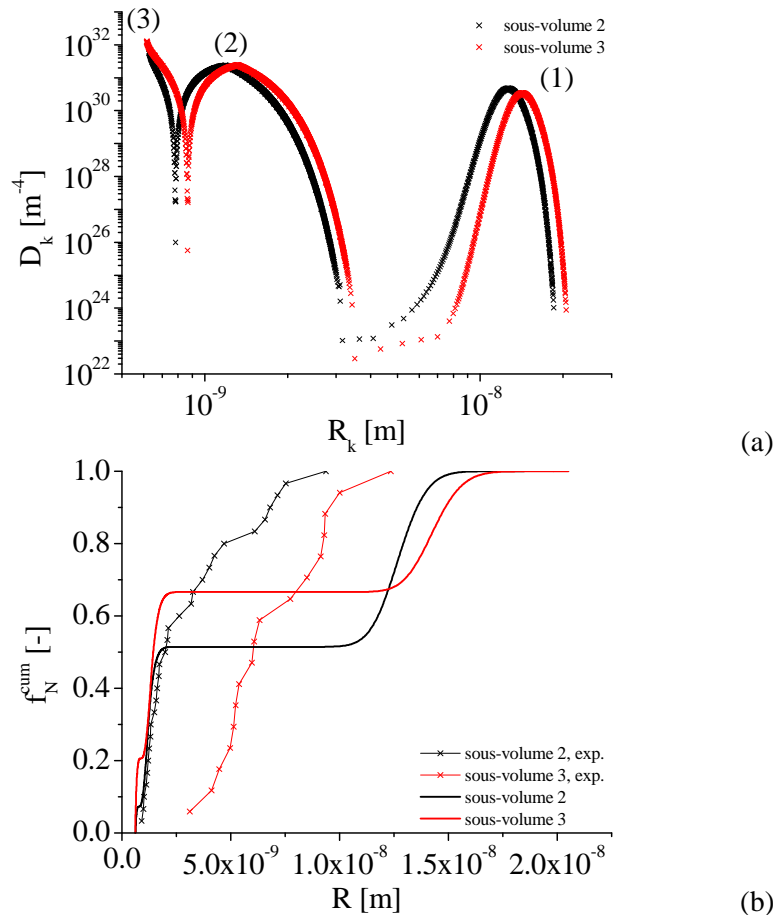


Figure 93: Représentation, pour les sous-volumes 2 et 3, (a) des distributions de tailles et (b) de la fréquence cumulée en nombre. Les chiffres (1), (2) et (3) sur le graphique (a) indiquent l'ordre d'apparition des populations.

### Echantillon WQ

En ce qui concerne l'échantillon WQ, les propriétés de convection entre la plaque et l'eau ne sont pas connues précisément, les simulations PSD ont donc été effectuées pour des refroidissements à des taux de -500°C/s, -1000°C/s et -2000°C/s, de 1300°C à 700°C, puis une comparaison qualitative de la taille des précipités est effectuée. Pour la géométrie utilisée, des simulations de refroidissement à l'eau effectuées avec le logiciel Calcosoft 2D ont abouti à des taux de refroidissement globalement compris entre -1000 et -2000 °C/s.

Les résultats des simulations PSD sont montrés sur la Figure 94 et la Figure 95. Au cours du refroidissement, de nouvelles populations sont germées en raison de l'augmentation de la sursaturation, qui ne peut pas être compensée par la croissance des précipités germés à plus haute température. L'évolution de la fraction de  $\gamma'$  permet d'observer que la fraction finale de  $\gamma'$  diminue lorsque le taux de refroidissement augmente, ce qui confirme le ralentissement de la croissance. À l'issue du refroidissement, les rayons moyens en nombre et en volume diffèrent fortement. Dans le cas des rayons moyens en nombre, les valeurs sont approximativement de 1.25, 2.35 et 5.26 nm pour des taux de refroidissement de -500, -1000 et -2000K/s, respectivement. Les valeurs finales du rayon moyen en volume sont comprises entre environ 13.7 et 26 nm, suivant le taux de refroidissement. Ces différences sont dues à la germination d'un grand nombre de précipités de petite taille, représentant une faible fraction volumique, comme montré sur la Figure 95. La majeure partie de la fraction de  $\gamma'$  est représentée par les précipités dont les rayons sont les plus élevés. Pour les trois taux de refroidissement simulés, la fraction de précipités calculée à 700°C est supérieure à la valeur mesurée, comme montré sur la Figure 94 (f). La comparaison de la taille estimée expérimentalement et des

fractions cumulées indique une correspondance pour des taux de refroidissement compris entre -1000 et -2000°C/s.

En conclusion, les premières comparaisons entre simulations PSD et analyses par sonde atomique tomographique montrent une correspondance qualitative de la taille des précipités représentant la majeure partie de la phase  $\gamma'$  présente dans la matrice  $\gamma$ . Néanmoins, pour procéder à des comparaisons plus poussées, une connaissance plus précise des taux de refroidissements appliqués expérimentalement est requise. En ce qui concerne les simulations, la germination de populations supplémentaires de précipités, non observée à l'issue des analyses par sonde atomique, pourrait être modifiée en prenant en compte les variations de l'énergie d'interface avec la température.

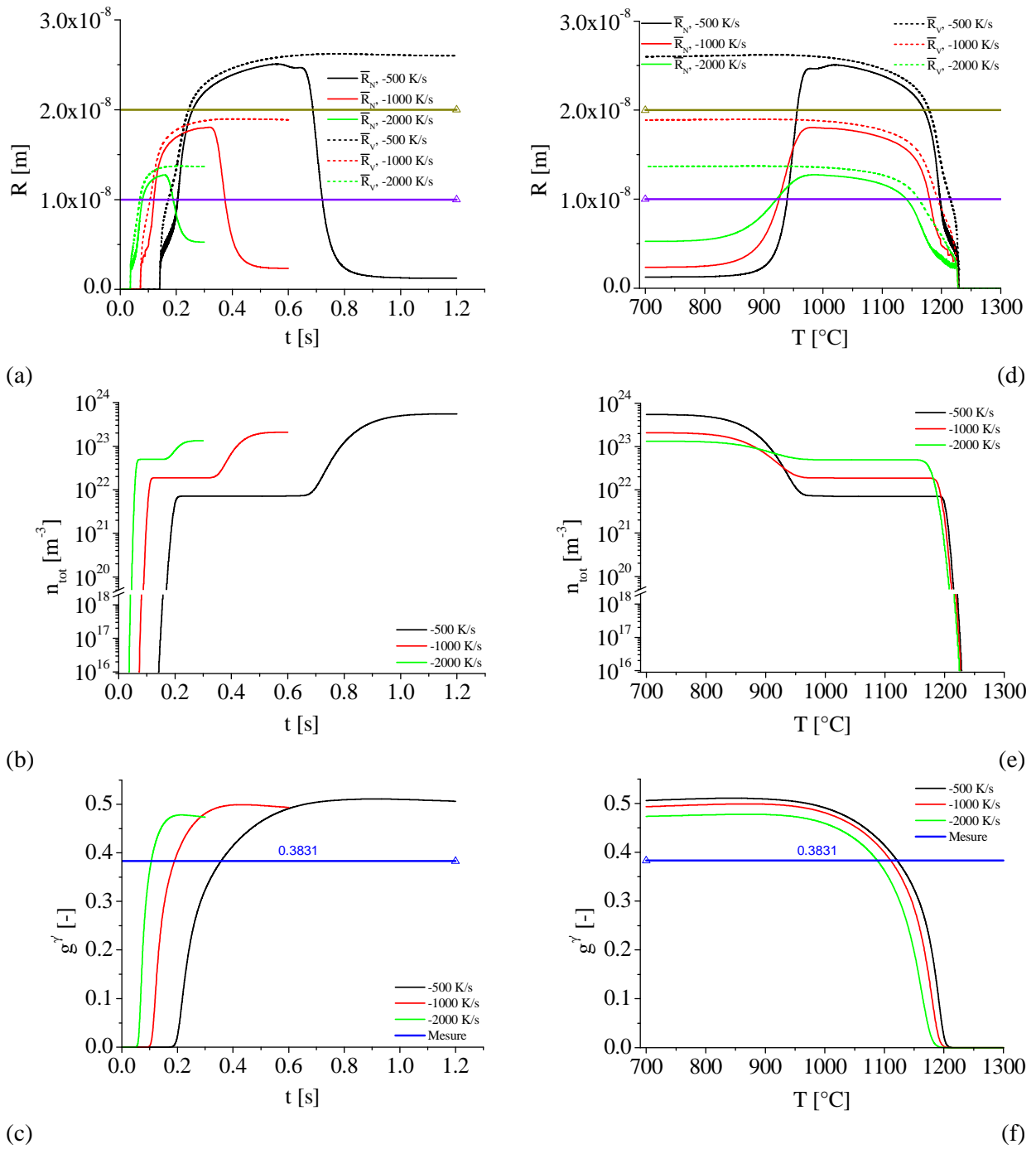
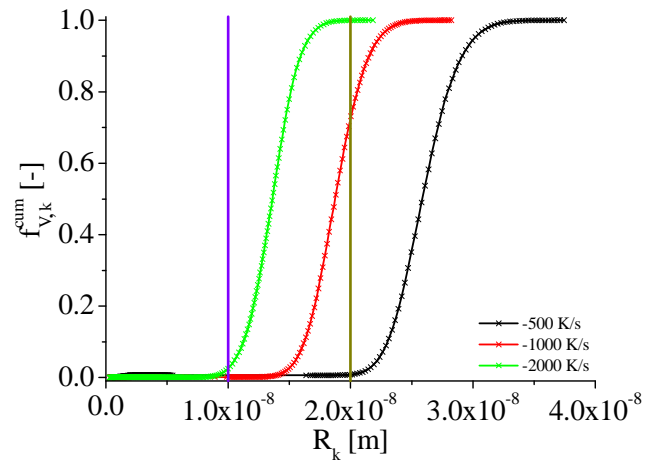
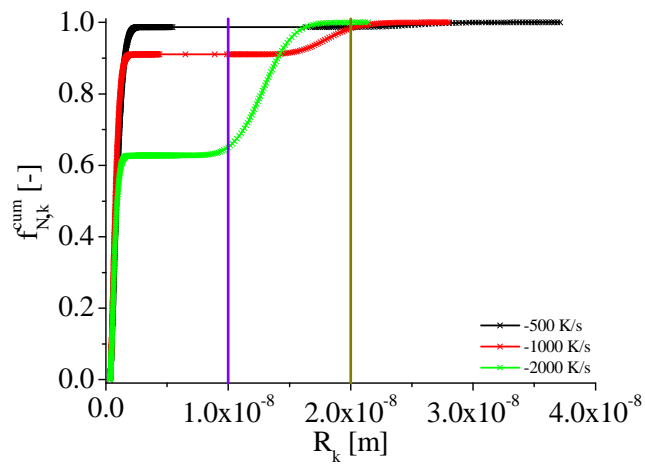


Figure 94 : Variations ((a), (d)), du rayon moyen en nombre et en volume ainsi que ((b), (e)) de la densité par unité de volume et ((c), (f)) de la fraction de précipités en fonction ((a), (b), (c)) du temps et ((d), (e), (f)) de la température pour des taux de refroidissement de -500, -1000 et -2000°C/s. Les bornes du rayon moyen estimé expérimentalement sont indiquées par les lignes horizontales violette et jaune sombre.



(a)



(b)

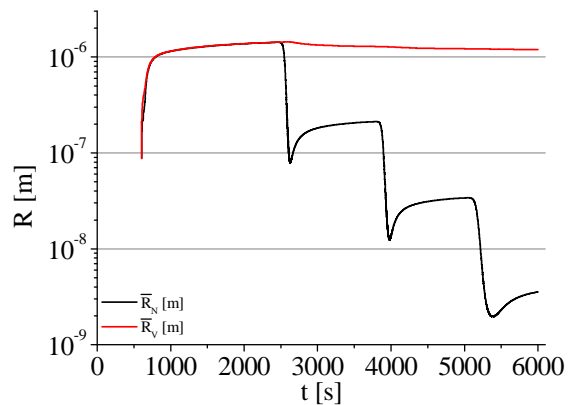
Figure 95 : Distributions de tailles cumulées et normalisées (a) en fraction volumique et (b) en nombre, calculées à l'issue de refroidissements à des taux de -500, -1000 et -2000°C/s. Les bornes du rayon moyen estimé expérimentalement sont indiquées par les lignes verticales.

## Echantillon FC

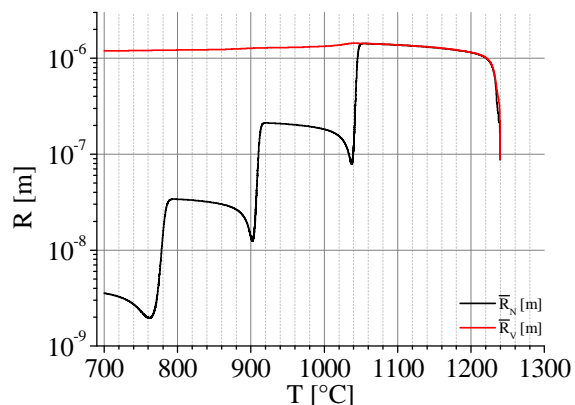
La précipitation a été simulée pour cet échantillon, en prenant en compte la composition standard de l'AM1 (cf. Tableau 20), et en imposant un taux de refroidissement de  $-0.1\text{K/s}$  de  $1300$  à  $700^\circ\text{C}$ . La Figure 96 montre les variations du rayon moyen en nombre et volume, de la densité totale de précipités et de la fraction de  $\gamma'$  en fonction du temps et de la température. La Figure 97 présente la distribution de tailles et la distribution cumulée calculée selon la fraction volumique de précipités. Au terme du refroidissement, les valeurs du rayon moyen en volume et en nombre sont respectivement de  $1.19\ \mu\text{m}$  et  $3.55\ \text{nm}$ . L'évolution de  $\bar{R}_N$  et de  $n_{tot}$  montre que quatre vagues de germination ont eu lieu. Les distributions montrent que la taille des deux populations les plus anciennes est supérieure à  $170.55\ \text{nm}$ , ce qui est compatible avec les observations expérimentales. La fréquence cumulée en fraction volumique montre que ces populations représentent environ  $93.67\%$  de la fraction de précipités présente au terme du calcul. En revanche, les précipités plus petits constituant les populations 3 et 4 ayant germé en dessous de  $921$  et  $805^\circ\text{C}$ , respectivement, sont nettement plus nombreux mais ne représentent qu'une très faible partie de la fraction de  $\gamma'$ . Ceci peut être expliqué d'une part par le ralentissement des cinétiques de diffusion avec la diminution de la température, et d'autre part par la forte réduction de la sursaturation par les précipités plus anciens. Aucun précipité observé expérimentalement ne correspond à la gamme de rayons caractéristiques de la quatrième population. En revanche, les précipités les plus volumineux de la troisième population, qui sont d'un rayon voisin de  $48\ \text{nm}$ , pourraient correspondre à la portion du précipité observé sur la partie supérieure du volume d'analyse présenté à la Figure 86.

En conclusion, il a été possible de prévoir qualitativement l'ordre de grandeur de la taille des précipités contrôlant principalement l'évolution de la fraction volumique de  $\gamma'$  dans le cas d'un refroidissement effectué à une vitesse de  $-0.1\ \text{K/s}$ , avec les calculs PSD. En raison de la faible taille du volume d'analyse, il n'est pas possible d'effectuer une comparaison directe du rayon des précipités. De même, des incertitudes demeurent quant à la présence de plusieurs catégories de précipités, pour les observations expérimentales. Néanmoins, les simulations montrent que plusieurs catégories de précipités présentent un rayon du même ordre de grandeur que celui des précipités observés par APT. Les classes de la quatrième population, germées à des températures inférieures à  $780^\circ\text{C}$ , qui sont caractérisées par des rayons inférieurs à  $8\ \text{nm}$ , ne sont pas observées expérimentalement, et ceci bien que les simulations prévoient que leur densité soit nettement supérieure à celle des autres populations. Il est donc probable que la germination soit surestimée par le modèle, notamment en raison de l'utilisation d'une énergie d'interface constante et de l'absence de prise en compte des contraintes. Il est également possible que le volume analysé ne soit pas totalement représentatif de la globalité de l'alliage, notamment par le fait qu'il soit en quasi-totalité occupé par les précipités  $\gamma'$ .

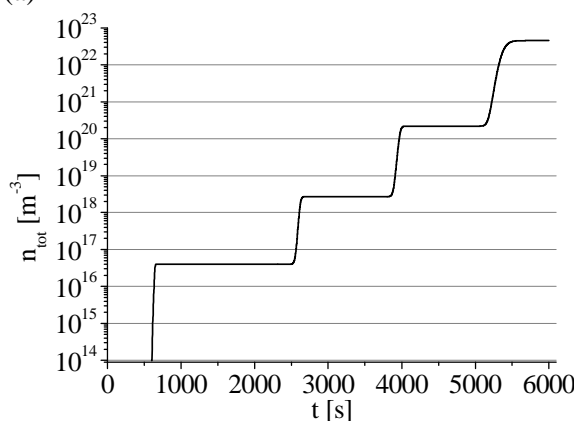




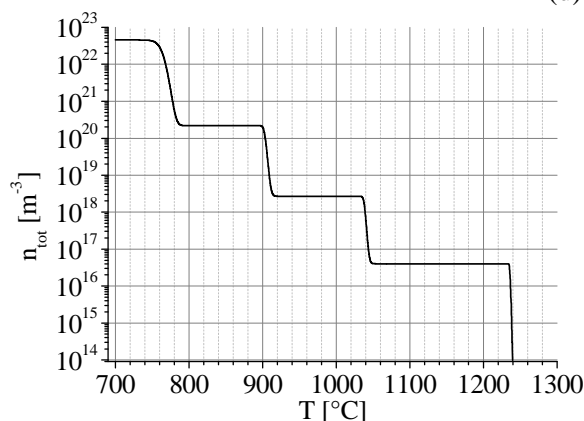
(a)



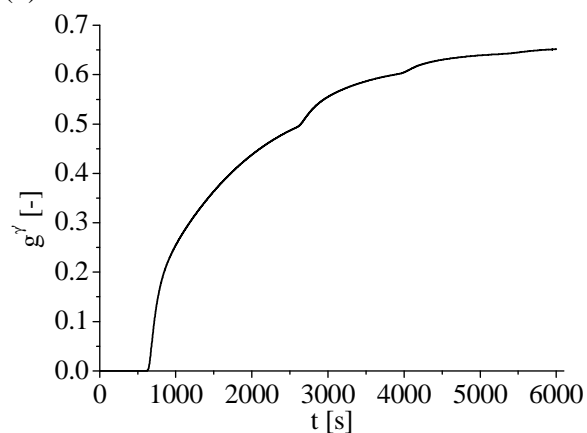
(d)



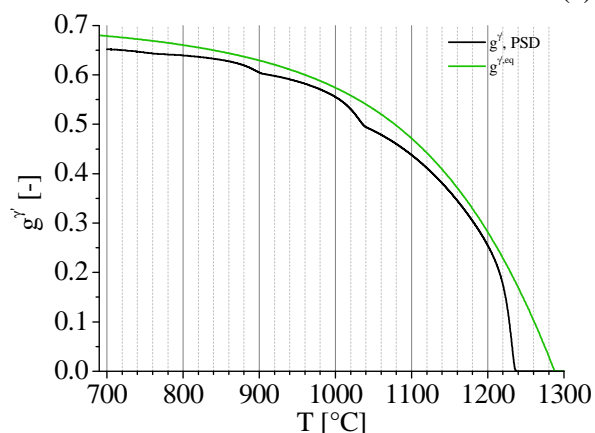
(b)



(e)

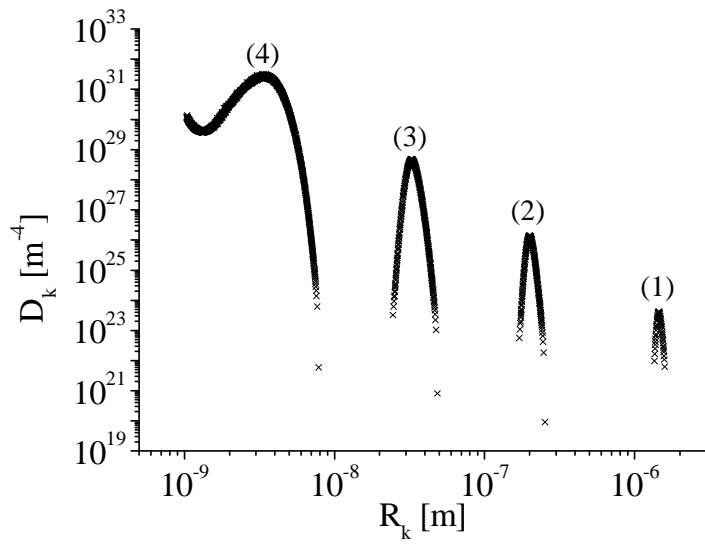


(c)

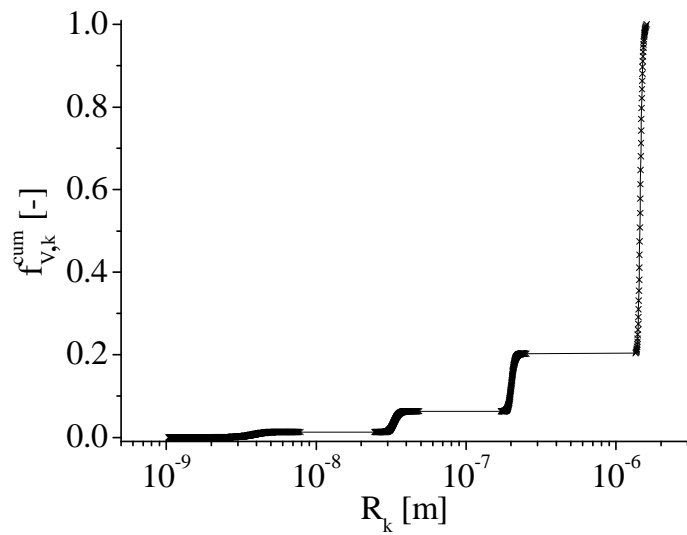


(f)

Figure 96: Variations ((a), (d)) du rayon moyen en nombre et en volume, ((b), (e)) de la densité totale et ((c), (f)) de la fraction de précipités en fonction ((a), (b) et (c)) du temps et ((d), (e) et (f)) de la température.



(a)



(b)

Figure 97: Représentation (a) de la distribution de densités et (b) de la fréquence cumulée en fraction volumique à la fin du refroidissement simulé. Les chiffres sur le graphique (a) indiquent l'ordre d'apparition des populations.

## Echantillon HT

Dans un premier temps, les compositions d'équilibre de phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  ont été simulées à l'aide de Thermo-Calc à différentes températures entre 100 et 1200°C en employant la composition globale du volume analysé, pour cet échantillon. Les résultats des calculs d'équilibre sont ensuite comparés aux mesures faites par sonde atomique.

La Figure 98 (a) montre l'évolution de la fraction atomique de précipités avec la température, calculée avec Thermo-Calc, en prenant en compte la composition moyenne du volume analysé, cf Tableau 42. La fraction mesurée à l'aide des compositions nominales et des compositions des phases (cf. Figure 88) correspond à l'équilibre atteint à environ 550°C. Cette température diffère significativement de la température attendue, qui est de 870°C, cette dernière correspondant à l'étape R2 du traitement thermique standard.

La Figure 98 (b) à (h) montre l'évolution des compositions d'aluminium, de tantale, de cobalt, de chrome, de titane, de molybdène et de tungstène, respectivement, dans  $\gamma$  ainsi que  $\gamma'$  et en fonction de la température, pour les calculs Thermo-Calc. Les valeurs mesurées par sonde atomique sont reportées. Etant donné que le dernier revenu a été effectué à une température de 870°C, une marque est indiquée à cette température pour visualiser plus clairement la correspondance de composition calculées et mesurées. L'accord entre les compositions de  $\gamma$  simulées à 870°C et celles mesurées est meilleur pour l'aluminium et le titane. Les coefficients de diffusion de ces éléments sont parmi les plus élevés. Par conséquent, il est possible de supposer que ces éléments atteignent un état proche de l'équilibre plus rapidement que les autres. À l'opposé, les compositions d'équilibre en tungstène ne se superposent pas avec les mesures. D'autre part, il est possible d'observer que l'accord est globalement moins bon avec les compositions mesurées et simulées dans  $\gamma'$ . Ceci peut être dû à la diffusion moins rapide dans les précipités que dans la matrice, générant des gradients de compositions dans  $\gamma'$ , persistant durant les différentes étapes du traitement thermique. Des effets de perte d'équilibre peuvent également être impliqués, notamment pour le tungstène. Ceci peut indiquer, pour cet élément, des conditions se rapprochant d'un paraéquilibre. D'autre part, il peut être supposé que la base de données thermodynamiques utilisée n'est pas suffisamment précise pour permettre une comparaison entièrement quantitative avec les mesures obtenues. Enfin, en raison de la taille restreinte du volume d'analyse, il est possible que les mesures faites pour ce dernier ne soient pas totalement représentatives de l'ensemble de l'alliage.

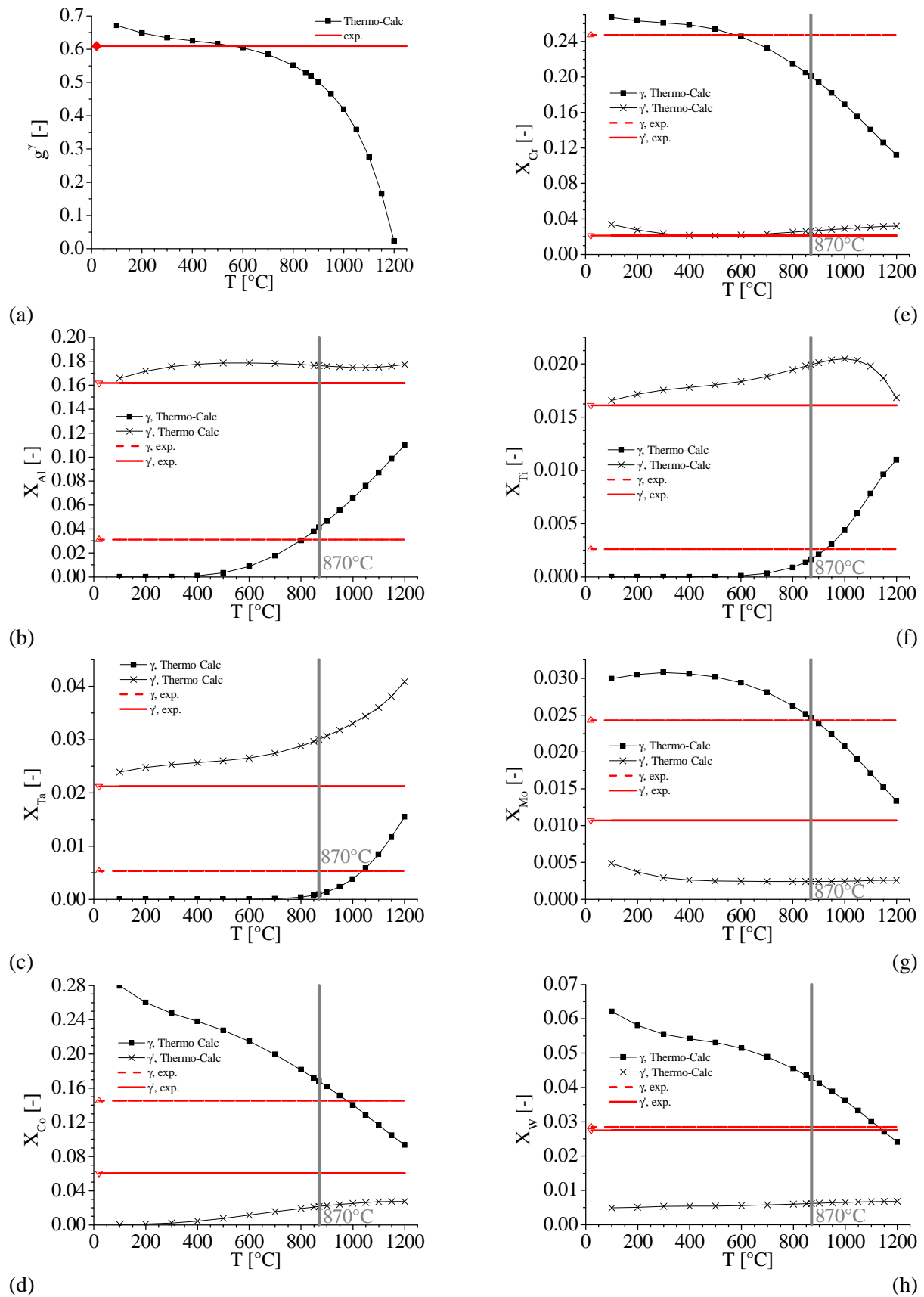
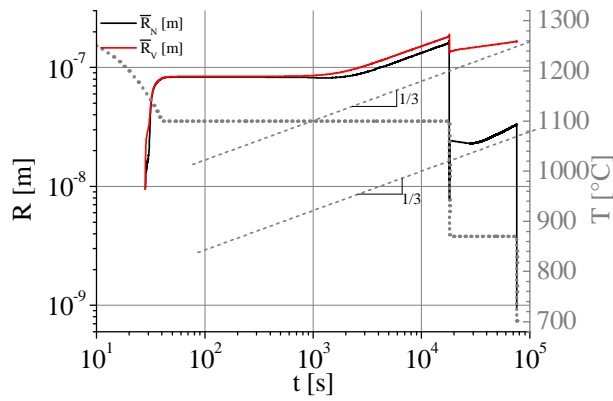


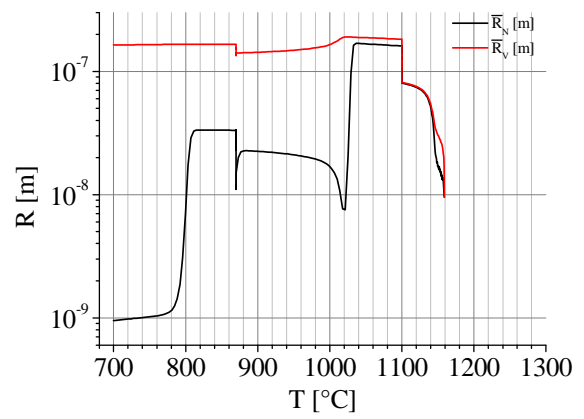
Figure 98 : Variations (a) de la fraction atomique de  $\gamma'$ , et des compositions d'équilibre (b) d'aluminium, (c) de tantale, (d) de cobalt, (e) de chrome, (f) de titane, (g) de molybdène et (h) de tungstène avec la température calculées avec Thermo-Calc (lignes et symboles) et superposées avec les mesures (lignes).

Dans le but de comparer les calculs PSD avec les résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon HT, une simulation PSD a été effectuée en prenant en compte la composition moyenne du volume analysé, résumée dans le Tableau 42, ainsi que le traitement thermique Snecma avec prise en compte du refroidissement final, jusqu'à 700°C, comme décrit dans la section 4.2.3.2.

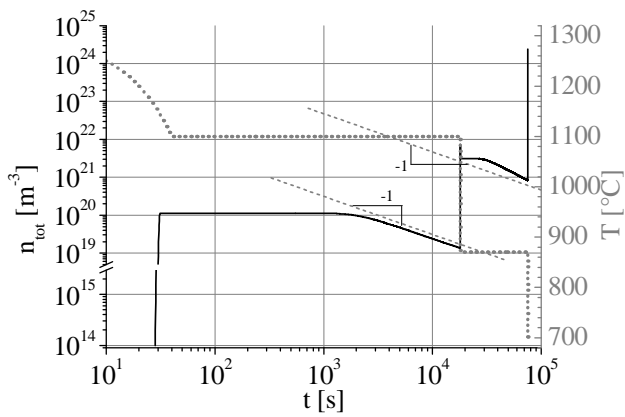
La Figure 99 montre l'évolution des rayons moyens en nombre et en volume ainsi que des densités et de la fraction de précipités en fonction du temps et de la température. La distribution de densités et la fréquence cumulée en fraction volumique sont représentées sur la Figure 100 (a) et (b), respectivement. Comme cela a précédemment été constaté lors de la simulation PSD effectuée avec la composition standard de l'AM1 (cf. section 4.2.3.2), de nouvelles vagues de germination sont observées durant le refroidissement. En raison des différences de compositions, des étapes de dissolution/germination supplémentaires sont observées. En l'occurrence, la maturation se manifeste dès environ 1800 s, à 1100°C. Les évolutions des rayons moyens et densités volumiques sont globalement conformes aux lois  $t^{1/3}$  et  $t^{-1}$ , respectivement. Deux nouvelles vagues de germination sont observées au cours du refroidissement de 1100°C à 870°C, menant à l'insertion des populations 2 et 3. Durant le maintien à 870°C, la dissolution totale de la population 3 et la dissolution partielle des précipités de la population 2 sont observées. Durant ce maintien, la décroissance de  $n_{tot}$  ne suit pas la loi  $t^{-1}$ , et l'augmentation de  $\bar{R}_N$  et  $\bar{R}_V$  ne suit pas la loi  $t^{1/3}$ . La quatrième et dernière population est germée durant le refroidissement de 870 à 700°C. Au terme de la simulation, les rayons moyens en nombre et en volume sont respectivement de 0.95 et 163.70 nm. Durant les maintiens isothermes à 1100°C et 870°C, les fractions de  $\gamma'$  calculées par le modèle PSD deviennent quasiment égales aux valeurs d'équilibre, comme montré par la Figure 99 (f). À 700°C, la fraction calculée par le modèle PSD est de 53.8%, la valeur à l'équilibre étant de 58.4% et la valeur mesurée de 60.9%. Comme le montrent la Figure 99 (b) et (e) et la Figure 100, les derniers précipités germés sont les plus nombreux et les plus petits, et ne représentent qu'une très faible partie de la fraction volumique de  $\gamma'$ . Plus précisément, les précipités d'un rayon inférieur à 2.3 nm représentent 1.6% de la fraction totale de  $\gamma'$ . En prenant en compte les classes appartenant à la population 2, la contribution à  $g^{\gamma'}$  s'élève à 24.6%, et les rayons inférieurs à 56.3 nm. Enfin, les précipités germés durant le premier refroidissement (population 1) sont caractérisés par des rayons variant entre 69.4 nm et 279.9 nm, et représentent le reste de la contribution à  $g^{\gamma'}$ , soit 75.4% en valeur relative. Les précipités observés expérimentalement peuvent correspondre aux populations 1 ou 2, mais aucun précipité dont la taille serait compatible avec la population 4 n'apparaît dans le volume d'analyse. Comme pour les autres cas, la sensibilité du taux de germination vis-à-vis de la sursaturation paraît trop élevée, particulièrement à basse température. Il peut être supposé que ceci est expliqué par la valeur constante de l'énergie d'interface, et par le rôle plus important des contraintes à basse température.



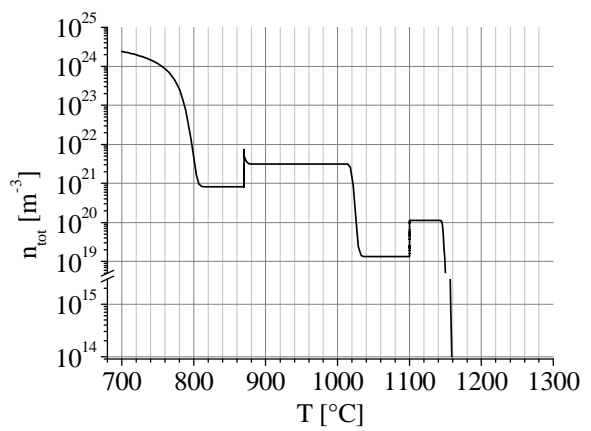
(a)



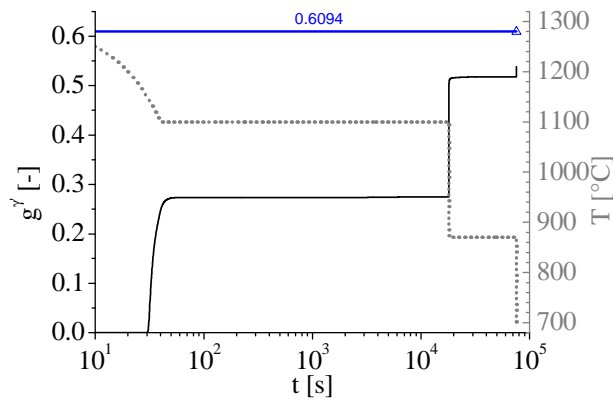
(d)



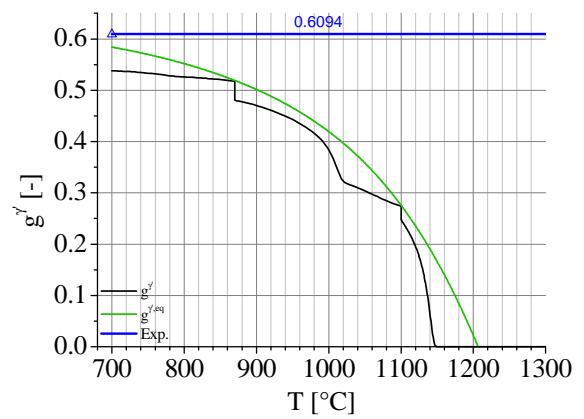
(b)



(e)



(c)



(f)

Figure 99 : Variations ((a), (d)) du rayon moyen en nombre et en volume, ((b), (e)) de la densité totale et (c), (f)) de la fraction de précipités  $\gamma^\gamma$  en fonction ((a), (b) et (c)) du temps et ((d), (e) et (f)) de la température.

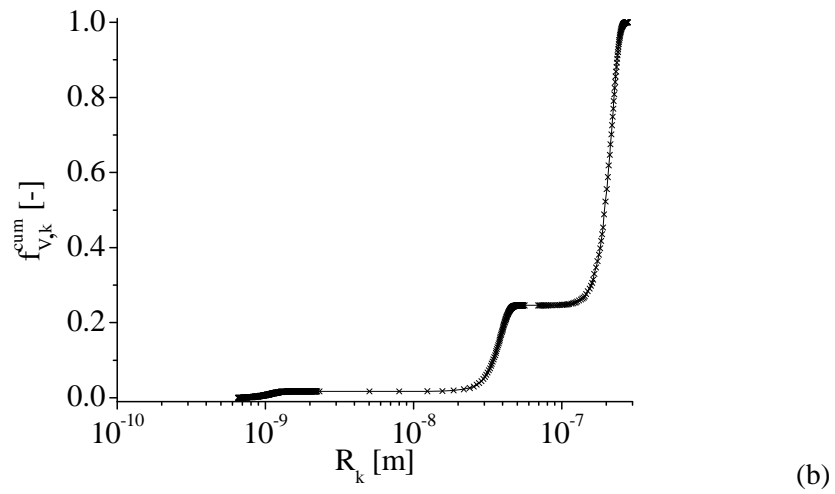
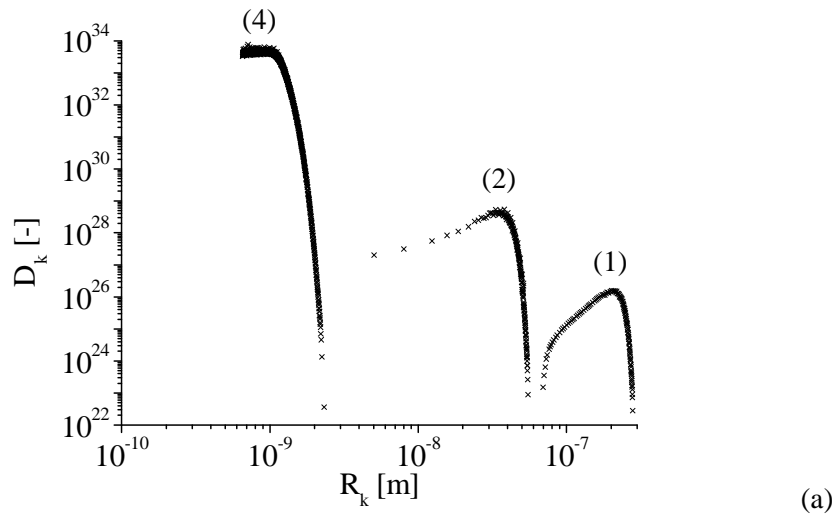


Figure 100 : (a) distribution de la densité et (b) fréquence cumulée en fraction volumique des précipités. Les numéros sur la distribution indiquent l'ordre de germination des populations.

## 5. Conclusions et perspectives

### 5.1. Conclusions

Dans le cadre de ce projet, la formation de la microstructure de superalliages à base de nickel de type AM1 durant les procédés de mise en œuvre a pu être simulée en faisant appel aux modèles PFT et PSD, respectivement pour les étapes de solidification/dissolution/homogénéisation et de revenu. Ces simulations permettent une meilleure compréhension des phénomènes entrant en jeu, et il peut être envisagé de les utiliser pour une exploitation industrielle visant à optimiser les processus de mise en œuvre dans le but de réduire les taux de rebuts.

Les modifications apportées au modèle PFT concernent essentiellement la diffusion. Plus précisément, il est désormais possible d'introduire des matrices de coefficients de diffusion, pouvant être recalculées en fonction de la température et de la composition moyenne du solide primaire, en utilisant un couplage avec Thermo-Calc et les bases de données thermodynamiques et cinétiques. Ce modèle a également permis de reproduire les profils de compositions mesurés par Walter et al [35] dans le superalliage CMSX-4. Les résultats obtenus avec le PFT sont globalement similaires à ceux obtenus avec le modèle de Scheil et DICTRA. Contrairement au modèle de Scheil, le modèle PFT permet de prédire la formation et la dissolution de  $\gamma'$  interdendritique, ainsi que l'homogénéisation des profils de compositions lors du traitement thermique de mise en solution. La formation de la phase  $\gamma'$  dans les zones interdendritiques, observée expérimentalement à l'état brut de coulée, a pu être reproduite à l'aide du modèle PFT. De même, la dissolution de cette phase durant les étapes de mise en solution et homogénéisation en raison des flux de rétrodiffusion vers le solide primaire  $\gamma$  a été simulée, permettant ainsi d'évaluer le temps nécessaire à la dissolution complète de  $\gamma'$ . Une autre utilisation du PFT pouvant être envisagée est la prédiction de la fraction de  $\gamma'$  restante après un traitement de mise en solution raccourci. D'après les échanges avec Snecma, il a été déterminé que le modèle PFT permet de déduire des fractions de  $\gamma'$  interdendritique du bon ordre de grandeur, pour le cas d'un traitement de mise en solution tel que celui employé industriellement pour la fabrication d'aubes de turbines monocristallines en AM1. La présence de  $\gamma'$  dans la zone interdendritique influence fortement l'allure des profils de compositions, notamment durant les étapes de traitement à plus basse température, en raison de la modification rapide des compositions des interfaces. Le PFT peut alors être utilisé pour déterminer la durée d'homogénéisation nécessaire pour restreindre jusqu'à un certain point les différences de compositions.

Les simulations effectuées avec différentes tailles de domaines permettent d'évaluer l'impact de la finesse de la microstructure sur les cinétiques de formation et dissolution de  $\gamma'$ . En l'occurrence, il a été possible de mettre en évidence la possibilité de brûlure lors du traitement de dissolution/homogénéisation lorsque la taille caractéristique de la microstructure augmente exagérément. Ceci est expliqué par l'ampleur de la microségrégation, menant à une forte hétérogénéité dans la répartition spatiale des éléments de soluté, ainsi que par une augmentation du temps caractéristique de diffusion. Il est à noter que, en raison des simplifications géométriques utilisées pour les simulations PFT, la taille du domaine de simulation n'est pas directement égale au demi-espacement dendritique primaire ou secondaire, mais correspond plutôt à une valeur intermédiaire. Par conséquent, l'utilisation du PFT à des fins de quantification de la ségrégation et de la fraction de phases est soumise à une étape de calibration préalable, sur la base de mesures de ségrégation et de fractions de  $\gamma'$  dans l'AM1, en fonction des conditions de mise en œuvre.

Un modèle de précipitation a été élaboré sur la base d'une approche existante [2, 53, 85]. À la différence du modèle de précipitation élaboré par Serrière et Gandin, le modèle PSD développé dans le cadre de cette thèse utilise une approche lagrangienne pour le suivi des distributions de tailles, et permet de prendre en compte la diffusion croisée. De plus, le couplage avec Thermo-Calc a été revu, afin de réduire le nombre d'appels.

Ce modèle permet de prendre en compte les effets liés à la présence d'un grand nombre d'éléments de soluté, notamment en ce qui concerne la matrice de diffusion et l'équilibre à l'interface. De même, des



cycles thermiques complexes peuvent être fournis en entrée du modèle, permettant d'effectuer des calculs de précipitation dans des conditions proches des conditions industrielles. À notre connaissance, il s'agit d'une des premières applications d'un modèle de ce type à des cycles de précipitation complets dans des superalliages industriels. Des simplifications s'avèrent cependant nécessaires, notamment au niveau des étapes intermédiaires de refroidissement/chauffage, pour garder un temps de calcul raisonnable. Ce temps de calcul reste toutefois élevé pour ce type de modèles, ce qui est en grande partie dû aux appels à Thermo-Calc, qui, même s'ils ont été réduits dans la mesure du possible en utilisant des méthodes de linéarisations, restent individuellement coûteux, plus particulièrement pour des alliages complexes tels que l'AM1. Les comparaisons effectuées montrent, en général, un bon accord qualitatif entre simulations PSD et expériences. Le modèle permet de délimiter les principaux régimes de précipitation. Dans le cas du maintien à 600°C de l'alliage Ni-5.24%atAl-14.24%atCr, un très bon accord est observé pour les rayons moyens et densités. Néanmoins, un écart non négligeable entre les compositions d'équilibre calculées et mesurées est souvent observé, ce qui peut indiquer une imprécision des bases de données ou des méthodes expérimentales utilisées.

Le modèle permet également de reproduire les tendances observées expérimentalement sur l'AM1, notamment dans le cas d'un maintien de longue durée à 1100°C. La comparaison avec les mesures effectuées par Snecma montre qu'une énergie d'interface de 40 mJ/m<sup>2</sup> permet un bon accord entre simulations et expériences. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle mentionnée par Li et al. [106], dans le cas de la maturation de superalliages à différentes températures. Ces derniers mentionnent des valeurs comprises entre 54 et 90 mJ/m<sup>2</sup>, toutes températures confondues, et avec différents alliages testés. Là encore, une comparaison plus fine des énergies d'interfaces obtenues expérimentalement et par simulations nécessiterait de se placer dans des conditions plus proches de celles simulées pour l'AM1, en termes de composition et de température. Une comparaison plus poussée avec les mesures Snecma nécessiterait de connaître l'évolution d'autres quantités en fonction du temps de maintien, telles que la densité volumique de précipités.

Enfin, le modèle PSD a également pu être utilisé pour tester l'influence du taux de refroidissement sur les cinétiques de précipitation. Les résultats obtenus ont été comparés aux mesures obtenues par sonde atomique. L'ordre de grandeur du rayon des précipités est similaire. Néanmoins, le modèle prévoit la germination d'un grand nombre de précipités lors du refroidissement, constituant des populations secondaire/tertiaire. D'après les résultats obtenus par sonde atomique, la présence de différentes populations peut être observée, mais le modèle paraît nettement surestimer l'amplitude du phénomène. Il pourrait être envisagé d'implémenter une loi de germination hétérogène prenant en compte une distribution de densité de sites en fonction de l'énergie d'activation. La prise en compte d'une énergie d'interface variant en fonction de la température pourrait contribuer à atténuer ce problème. Néanmoins, la valeur de l'énergie d'interface à une température donnée est une donnée délicate à obtenir. Dans le cadre de la prise en compte des variations d'énergie d'interface avec la température, l'obtention du coefficient de variation de  $\sigma^{\gamma/\gamma'}$  avec  $T$  nécessiterait des mesures détaillées d'évolution de la taille des précipités en fonction du temps de maintien, à différentes températures. Ceci s'avérerait être très long à réaliser, et n'a pas pu être effectué dans le cadre de cette thèse.

Les simulations chaînées ont montré l'importance de la prise en compte des différences locales de compositions sur la précipitation. Si le type d'évolution n'est pas radicalement modifié, la température de germination et la cinétique de croissance des précipités sont fortement dépendantes de la sursaturation. En effet, cette dernière modifie la température du solvus de  $\gamma$ . Par conséquent, la prise en compte dans les calculs PSD des différences de compositions rencontrées en différents points dans les dendrites s'avère être importante pour fournir des bornes de taille, de fraction et de densité volumique. Néanmoins, dans le cas d'une dissolution partielle de l'eutectique en raison d'un temps d'homogénéisation limité, la formation d'une zone sans précipités est observée par sonde atomique sur un échantillon à l'état brut de coulée. Celle-ci rend nécessaire un couplage direct entre les modèles PFT et PSD pour reproduire les phénomènes observés expérimentalement à proximité des précipités les plus grossiers ayant pu être formés au cours de la solidification. Ce couplage n'a pas pu être réalisé, principalement pour des raisons de temps de calcul.

En conclusion, l'outil de simulation utilisé dans le cadre de cette thèse, regroupant le modèle PFT modifié et le modèle PSD développé, permet de simuler les composantes les plus importantes du procédé d'élaboration, et de prévoir le comportement de la microstructure en fonction des conditions globales et locales.

## 5.2. Perspectives

En l'état actuel, les modèles PFT et PSD pourraient déjà faire l'objet d'une utilisation industrielle, afin d'optimiser les procédés de mise en œuvre des superalliages à base de nickel. Il serait envisageable, par exemple, d'employer les modèles pour tester l'effet des taux de refroidissement ou de la composition de départ sur la fraction de  $\gamma'$  interdendritique en fin de solidification ou sur les cinétiques de précipitation. Il serait également possible d'étudier l'effet de traitements thermiques de revenu modifiés sur les distributions de tailles des précipités  $\gamma'$ . Avant cette étape d'application directe, il pourrait être envisagé de réduire le temps de calcul, notamment pour le modèle PSD. Ceci pourrait notamment être effectué en répartissant les opérations de calculs sur plusieurs cœurs d'un processeur, ce qui permettrait de bénéficier de la généralisation des processeurs multi-cœurs équipant la plupart des machines récentes. Une réduction importante du temps de calcul rendrait possible le couplage direct entre PFT et PSD, bien que celui-ci soit relativement lourd à implémenter et à tester. Toujours en ce qui concerne le modèle PSD, ce dernier ne tient pas compte, dans sa version actuelle, de l'énergie élastique provenant des contraintes de cohérence entre  $\gamma$  et  $\gamma'$ . Il pourrait être envisagé d'incorporer cette contribution pour la germination et la croissance des précipités. Néanmoins, l'hypothèse de précipités sphériques ne permettrait pas de tenir compte de l'anisotropie des propriétés élastiques, et il serait plus cohérent d'utiliser, à cette fin, un modèle permettant une description directe des précipités, tel que le champ de phase. Indépendamment de la problématique des contributions élastiques, le modèle PSD pourrait également faire l'objet de modifications concernant les profils de compositions. Plus précisément, ces derniers pourraient être basés sur des fonctions d'erreur, permettant une description analytique exacte du problème de diffusion dans un alliage binaire, dans un milieu semi-infini. Ce type de fonctions pourrait être modifié pour prendre en compte la diffusion croisée en utilisant une procédure proche de celle formulée par Hunziker dans le cas d'un front plan en croissance stationnaire [109]. En adaptant ce type de fonctions, il pourrait également être envisagé de prendre en compte l'effet de la taille finie de la matrice restante en formulant des conditions aux limites appropriées.

Du point de vue de la caractérisation expérimentale de l'AM1, il pourrait être envisagé d'élargir la gamme des conditions de traitements thermiques avant analyse par sonde atomique. Il s'agirait, notamment, de procéder à des maintiens à différentes températures, ou d'effectuer des cycles thermiques similaires à ceux utilisés par Grosdidier et al. [73], consistant en une mise en solution puis des refroidissements à différentes vitesses. Ceci apporterait une contribution supplémentaire pour la détermination des variations de l'énergie d'interface en fonction de la température. Des analyses en microscopie électronique pourraient également être effectuées en parallèle pour la détermination des rayons et des densités. En effet, la sonde atomique, bien que permettant une caractérisation complète de l'alliage, est limitée en termes de taille maximale de précipités et de nombre de précipités présents dans le volume d'analyse.

Il pourrait être envisagé d'utiliser ces modèles sur d'autres superalliages à base de nickel, tels que le MC2 ou le MC-NG. Ceci permettrait notamment de généraliser l'approche retenue, et d'intégrer une gamme d'alliages dans un processus d'optimisation et d'étude de sensibilité par rapport aux paramètres de mise en œuvre. Les traitements thermiques pourraient alors être affinés en fonction des spécificités des différents alliages, dans le but de réduire au maximum la présence de défauts lors de la fabrication d'aubes de turbines et/ou les coûts de fabrication.

À partir de corrélations expérimentales entre propriétés mécaniques et distributions de tailles de  $\gamma'$ , cet outil de simulation pourrait être employé pour prédire les propriétés mécaniques résultant de différentes gammes de traitements thermiques. À la manière de ce qui a été fait par Gandin et al. pour les alliages Al-Cu [110], il pourrait être proposé d'intégrer à l'outil de simulation développé un modèle

permettant de calculer les propriétés mécaniques dans un domaine de calcul représentatif de la microstructure, en fonction des conditions de mise en œuvre de l'alliage. Cette démarche pourrait être appliquée à des propriétés telles que la limite d'élasticité ou la résistance au fluage.

Une extension de ce type de prédictions pourrait être de coupler les simulations effectuées à l'échelle locale (de l'ordre du demi-espacement entre bras primaires/secondaires de dendrites) avec des calculs de comportement mécanique sur des pièces réelles. Ainsi, il serait possible de déterminer les propriétés des pièces produites directement en fonction des conditions de mise en œuvre.

## Références

- [1] A. Jacot, M. Rappaz, *Acta Materialia* 50 (2002) 1909-1926.
- [2] M. Serriere, C. A. Gandin, E. Gautier, P. Archambault, M. Dehmas, *Materials Science Forum* 396-402 (2002) 747-752.
- [3] [http://www.3dmp.fr/how\\_engines\\_work/](http://www.3dmp.fr/how_engines_work/).
- [4] R. C. Reed, *The superalloys, fundamentals and applications*, Cambridge university press, 2006.
- [5] T. Murakumo, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, *Acta Materialia* 52 (2004) 3737-3744.
- [6] F. Diologent, P. Caron, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 385 (2004) 245-257.
- [7] M. Durand-Charre, *The microstructure of superalloys*, Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [8] D. Blavette, E. Cadel, C. Pareige, B. Deconihout, P. Caron, *Phase transformation and segregation to lattice defects in ni-base superalloys*, 2nd Australian Workshop on Atom Probe Tomography, Cambridge Univ Press, Sydney, AUSTRALIA, 2006, pp. 464-483.
- [9] P. Caron, T. Khan, *Aerospace Science and Technology* 3 (1999) 513-523.
- [10] D. Argence, C. Vernault, Y. Desvallees, D. Fournier, *MC-NG: A 4th generation single-crystal superalloy for future aeronautical turbine blades and vanes*, T. M. Pollock, R. D. Kissinger, R. R. Bowman, K. A. Green, M. McLean, S. L. Olson, J. J. Schirra (Eds.), 9th International Symposium on Superalloys, Minerals, Metals & Materials Soc, Champion, Pa, 2000, pp. 829-837.
- [11] A. Sato, H. Harada, A. C. Yeh, K. Kawagishi, T. Kobayashi, Y. Koizumi, T. Yokokawa, J. X. Zhang, *A 5th generation SC superalloy with balanced high temperature properties and processability*, Proceedings of the International Symposium on Superalloys, Champion, PA, 2008, pp. 131-138.
- [12] H. B. Hamouda, *Modélisation et simulation de la structure de solidification dans les superalliages base-nickel: application AM1*, PhD, MINES ParisTech, Sophia-Antipolis, 2012.
- [13] G. Lesoult, *Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*, vol 5, PPUR (Ed.) Lausanne, 2010.
- [14] A. Szczotok, J. Richter, J. Cwajna, *Materials Characterization* 60 (2009) 1114-1119.
- [15] C. Mons, *Techniques de l'ingénieur* (1996).
- [16] J. O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, *Calphad* 26 (2002) 273-312.
- [17] N. Dupin, *Contribution à l'évaluation thermodynamique des alliages polyconstitués à base de nickel*, PhD, INPG, Grenoble, 1995.
- [18] P. D. Napoli, *Modélisation des évolutions microstructurales par changement de phases dans les alliages de titane  $\beta$ -métastables*, PhD, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2010.
- [19] M. Hillert, *Thermochimica Acta* 129 (1988) 71-75.
- [20] D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Y. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, T. F. G. CRC Press (Ed.) 2009.
- [21] J. Ågren, J. Andersson, *Journal of Applied Physics* 72 (1992) 1350-1355.
- [22] Q. Chen, J. Jeppsson, J. Agren, *Acta Materialia* 56 (2008) 1890-1896.
- [23] C. E. Campbell, W. J. Boettinger, U. R. Kattner, *Acta Materialia* 50 (2002) 775-792.
- [24] W. Hermann, J. Lacaze, D. Oquab, *Advanced engineering materials* 5 (2003) 32-37.
- [25] H. T. Pang, H. B. Dong, R. Beanland, H. J. Stone, C. M. F. Rae, P. A. Midgley, G. Brewster, N. D'Souza, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 40 (2009) 1660-1669.
- [26] N. D'Souza, H. B. Dong, *Scripta Materialia* 56 (2007) 41-44.
- [27] J. D. Hunt, *Materials Science and Engineering* 65 (1984) 75-83.
- [28] M. Gäumann, C. Bezençon, P. Canalis, W. Kurz, *Acta Materialia* 49 (2001) 1051-1062.
- [29] D. Ma, M. Meyer Ter Vehn, P. Busse, P. R. Sahm, *Journal De Physique Iv* 3 (1993) 339-342.
- [30] W. Kurz, D. J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, 1989.
- [31] B. C. Wilson, E. R. Cutler, G. E. Fuchs, *Materials Science and Engineering: A* 479 (2008) 356-364.
- [32] A. Mortensen, *Metallurgical Transactions A* 22 (1991) 569-574.
- [33] M. Chen, T. Z. Kattamis, *Materials Science and Engineering: A* 247 (1998) 239-247.

- [34] A. Yamada, H. Matsuzaki, T. Okane, I. Diewwanit, T. Umeda, *International Journal of Cast Metals Research* 15 (2002) 257-262.
- [35] C. Walter, B. Hallstedt, N. Warnken, *Materials Science and Engineering A* 397 (2005) 385-390.
- [36] S. Kobayashi, *Journal of Crystal Growth* 88 (1988) 87-96.
- [37] C. Y. Wang, C. Beckermann, *International Journal of Multiphase Flow* 19 (1993) 397-407.
- [38] C. Gandin, D. Tournet, *Acta Materialia* 57 (2009) 2066-2079.
- [39] H. Zhang, C. A. Gandin, H. B. Hamouda, D. Tournet, K. Nakajima, J. He, *ISIJ International* 50 (2010) 1859-1866.
- [40] M. Rappaz, P. H. Thévoz, *Acta Metallurgica* 35 (1987) 1487-1497.
- [41] X. Doré, H. Combeau, M. Rappaz, *Acta Materialia* 48 (2000) 3951-3962.
- [42] H. Combeau, J. Lacaze, *Journal De Physique Iv* 3 (1993) 1157-1162.
- [43] A. Jacot, M. Rappaz, *Acta Materialia* 45 (1997) 575-585.
- [44] A. Jacot, *Modélisation des transformations de phase à l'état solide dans les aciers et application au traitement thermique par induction*, PhD, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 1997.
- [45] Q. Du, D. G. Eskin, A. Jacot, L. Katgerman, *Acta Materialia* 55 (2007) 1523-1532.
- [46] G. Kasperovich, T. Volkman, L. Ratke, D. Herlach, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 39 A (2008) 1183-1191.
- [47] Q. Du, A. Jacot, *Acta Materialia* 53 (2005) 3479-3493.
- [48] Y. Ueshima, S. Mizoguchi, T. Matsumiya, H. Kajioka, *Metallurgical Transactions B* 17 (1986) 845-859.
- [49] W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann, A. Karma, *Annual Review of Materials Science* 32 (2002) 163-194.
- [50] N. Warnken, D. Ma, A. Drevermann, R. C. Reed, S. G. Fries, I. Steinbach, *Acta Materialia* 57 (2009) 5862-5875.
- [51] I. Lopez-Galilea, S. Huth, S. Fries, N. Warnken, I. Steinbach, W. Theisen, *Metallurgical and Materials Transactions A* 43 (2012) 5153-5164.
- [52] J. A. Dantzig, M. Rappaz, *Solidification*, T. F. G. CRC Press (Ed.) CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.
- [53] M. Serriere, *Modélisation des processus de transformation des dispersoïdes dans un alliage d'aluminium 3003. Influence de la description des équilibres thermodynamiques locaux.*, PhD, INPL, Nancy, 2004.
- [54] H. I. Aaronson, J. K. Lee, *The kinetic equations of solid-solid nucleation theory*, e. H. I. A. N. Y. T. M. S. o. AIME (Ed.) *Lectures on the theory of phase transformations*, 1975.
- [55] M. Perez, *Approche multi-échelle de la précipitation*, HDR, INSA, Lyon, 2007.
- [56] K. C. Russel, *Advances in Colloid and Interface Science* 13 (1980) 215-318.
- [57] P. Maugis, M. Gouné, *Acta Materialia* 53 (2005) 3359-3367.
- [58] H. Aaron, D. Fainstein, G. Kotler, *Journal of Applied Physics* 41 (1970) 4404.
- [59] C. Zener, *Japanese Journal Of Applied Physics* 20 (1949) 950-953.
- [60] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19 (1961) 35-50.
- [61] C. Wagner, *Zeitschrift für Elektrochemie* 65 (1961) 581-591.
- [62] C. J. Kuehmann, P. W. Voorhees, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 27 (1996) 937-942.
- [63] A. Baldan, *Journal of Materials Science* 37 (2002) 2171-2202.
- [64] A. Baldan, *Journal of Materials Science* 37 (2002) 2379-2405.
- [65] P. W. Voorhees, M. E. Glicksman, *Acta Metallurgica* 32 (1984) 2001-2011.
- [66] P. W. Voorhees, M. E. Glicksman, *Acta Metallurgica* 32 (1984) 2013-2030.
- [67] J. A. Marqusee, J. Ross, *The Journal of Chemical Physics* 80 (1984) 536-543.
- [68] A. J. Ardell, *Acta Metallurgica* 20 (1972) 61-71.
- [69] D. H. Kirkwood, *Acta Metallurgica* 18 (1970) 563-570.
- [70] A. J. Ardell, R. B. Nicholson, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27 (1966) 1793-1794.
- [71] C. Booth-Morrison, J. Weninger, C. K. Sudbrack, Z. Mao, R. D. Noebe, D. N. Seidman, *Acta Materialia* 56 (2008) 3422-3438.
- [72] Z. Mao, C. Booth-Morrison, C. K. Sudbrack, G. Martin, D. N. Seidman, *Acta Materialia* 60 (2012) 1871-1888.
- [73] T. Grosdidier, A. Hazotte, A. Simon, *Materials Science and Engineering A* 256 (1998) 183-196.

- [74] D. Blavette, E. Cadel, B. Deconihout, *Materials Characterization* 44 (2000) 133-157.
- [75] J. Y. Hwang, S. Nag, A. R. P. Singh, R. Srinivasan, J. Tiley, G. B. Viswanathan, H. L. Fraser, R. Banerjee, *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (2009) 3059-3068.
- [76] S. Chambrelaud, A. Walder, D. Blavette, *Acta Metallurgica* 36 (1988) 3205-3215.
- [77] T. Grosdidier, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992.
- [78] T. Grosdidier, A. Hazotte, A. Simon, *Scripta Metallurgica et Materialia* 30 (1994) 1257-1262.
- [79] M. K. Miller, S. S. Babu, J. M. Vitek, *Intermetallics* 15 (2007) 757-766.
- [80] R. Radis, M. Schaffer, M. Albu, G. Kothleitner, P. Pölt, E. Kozeschnik, *Acta Materialia* 57 (2009) 5739-5747.
- [81] J. Mao, K. M. Chang, W. Yang, K. Ray, S. P. Vaze, D. U. Furrer, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 32 (2001) 2441-2452.
- [82] A. R. P. Singh, S. Nag, J. Y. Hwang, G. B. Viswanathan, J. Tiley, R. Srinivasan, H. L. Fraser, R. Banerjee, *Materials Characterization* 62 (2011) 878-886.
- [83] R. Kampmann, R. Wagner, Kinetics of precipitation in metastable binary alloys - theory and application to Cu-1.9at% Ti and Ni-14at% Al, P. Haasen, V. Gerold, R. Wagner, F. Ashby Michael (Eds.), *Decomposition of Alloys: The Early Stages*, Pergamon Press, Sonnenberg, W Ger, 1984, pp. 91-103.
- [84] O. R. Myhr, Ø. Grong, *Acta Materialia* 48 (2000) 1605-1615.
- [85] C. A. Gandin, A. Jacot, *Acta Materialia* 55 (2007) 2539-2553.
- [86] M. Perez, M. Dumont, D. Acevedo-Reyes, *Acta Materialia* 56 (2008) 2119-2132.
- [87] Q. Du, M. Perez, W. J. Poole, M. Wells, *Scripta Materialia* 66 (2012) 419-422.
- [88] Q. Du, W. J. Poole, M. A. Wells, *Acta Materialia* 60 (2012) 3830-3839.
- [89] J. Svoboda, F. D. Fischer, P. Fratzl, E. Kozeschnik, *Materials Science and Engineering A* 385 (2004) 166-174.
- [90] E. Kozeschnik, J. Svoboda, P. Fratzl, F. D. Fischer, *Materials Science and Engineering A* 385 (2004) 157-165.
- [91] J. Coakley, H. Basoalto, D. Dye, *Acta Materialia* 58 4019-4028.
- [92] J. P. Simmons, Y. Wen, C. Shen, Y. Z. Wang, *Materials Science and Engineering A* 365 (2004) 136-143.
- [93] T. Kitashima, H. Harada, *Acta Materialia* 57 (2009) 2020-2028.
- [94] T. Kitashima, J. Wang, H. Harada, *Intermetallics* 16 (2008) 239-245.
- [95] J. Z. Zhu, T. Wang, A. J. Ardell, S. H. Zhou, Z. K. Liu, L. Q. Chen, *Acta Materialia* 52 (2004) 2837-2845.
- [96] C. Pareige, F. Soisson, G. Martin, D. Blavette, *Acta Materialia* 47 (1999) 1889-1899.
- [97] P. Maugis, F. Soisson, L. Lae, Kinetics of precipitation: Comparison between Monte Carlo simulations, cluster dynamics and the classical laws, *Defect and Diffusion Forum*, 237-240, 2005, pp. 671-676.
- [98] M. Rappaz, M. Bellet, M. deville, *Modélisation numérique en science et génie des matériaux*, vol 10, P. P. U. Romandes (Ed.) Lausanne, 1998.
- [99] C. K. Sudbrack, K. E. Yoon, R. D. Noebe, D. N. Seidman, *Acta Materialia* 54 (2006) 3199-3210.
- [100] Ni20: Ni Base Alloys Database, Thermo-Calc Software AB, 2010.
- [101] MobNi2: TCS Ni-alloys Mobility Database v2.0, Thermo-Calc Software AB, 2011.
- [102] D. Ma, U. Grafe, *Materials Science and Engineering: A* 270 (1999) 339-342.
- [103] D. Ponsen, V. Jaquet, AM1 thermal cycle, 2012.
- [104] P.-Y. Théry, Instrumentation moule DHP M88, Snecma, 2010.
- [105] C. Peyrourou, R. Tintiller, Précipitation et évolution de la phase gamma prime dans l'AM1: effet du temps et de la température, SNECMA, 1993.
- [106] X. Li, N. Saunders, A. Miodownik, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002) 3367-3373.
- [107] X. Tan, C. Perrin, D. Mangelinck, Etude par sonde atomique tomographique de la précipitation dans les superalliages à base de nickel, Marseille, 2013.
- [108] <http://www.im2np.fr/recherche/sat/index.html>.
- [109] O. Hunziker, *Acta Materialia* 49 (2001) 4191-4203.
- [110] C. A. Gandin, Y. Bréchet, M. Rappaz, G. Canova, M. Ashby, H. Shercliff, *Acta Materialia* 50 (2002) 901-927.



## Annexe 1: Validation numérique du modèle PSD

### Correspondance avec la solution analytique

Le modèle PSD a été testé pour un cas de croissance simple, sans effet de courbure ni germination, avec une classe prédéfinie, dans un alliage binaire Ni-Al. Le modèle analytique correspond à la solution analytique formulée par Aaron et al [58] et utilisée par Chen et al [22]. Les résultats sont montrés sur la Figure 101. Les deux modèles donnent les mêmes résultats, ce qui permet de valider l'implémentation du calcul de la vitesse de croissance des précipités utilisé dans le modèle PSD.

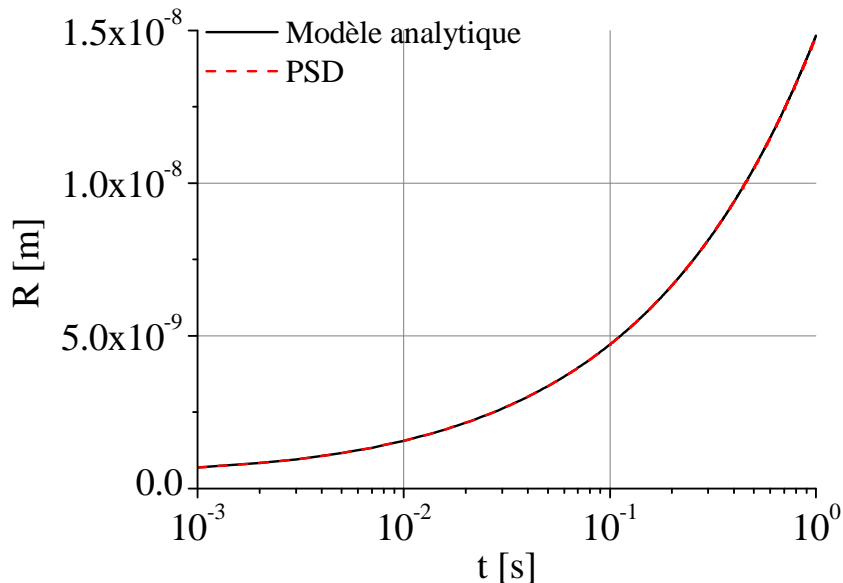


Figure 101: Evolution du rayon des précipités en fonction du temps, calculé avec la solution analytique et le modèle PSD.

### Sensibilité vis-à-vis des paramètres de germination

Des tests de sensibilité ont été effectués dans le cas des calculs lancés pour l'alliage Ni-7.56%atAl-8.56%atCr, avec une matrice de diffusion complète, pour évaluer la sensibilité du modèle vis-à-vis des paramètres de germination, à savoir  $n_{min}$ ,  $\alpha$  et  $n_{max}$ . Les résultats sont montrés à la Figure 102. Les nombres de classes correspondant sont résumés dans le Tableau 46. Un nombre de classes de 164 permet déjà d'atteindre des résultats proches de la valeur de référence, l'écart relatif de densité maximale de précipités étant de 1.6% entre les deux cas extrêmes. D'une manière générale, il est considéré qu'un nombre de classes de l'ordre de 100 est nécessaire pour s'affranchir d'une sensibilité trop importante.

Tableau 46: Paramètres et nombre de classes maximal.

Paramètres	Nombre de classes maximal
$n_{min}=10^{19}m^{-3}$ , $\alpha=5s$ , $n_{max}=10^{22}m^{-3}$	1419
$n_{min}=10^{21}m^{-3}$ , $\alpha=5s$ , $n_{max}=10^{22}m^{-3}$	901
$n_{min}=10^{19}m^{-3}$ , $\alpha=50s$ , $n_{max}=10^{22}m^{-3}$	460
$n_{min}=10^{19}m^{-3}$ , $\alpha=50s$ , $n_{max}=10^{23}m^{-3}$	164



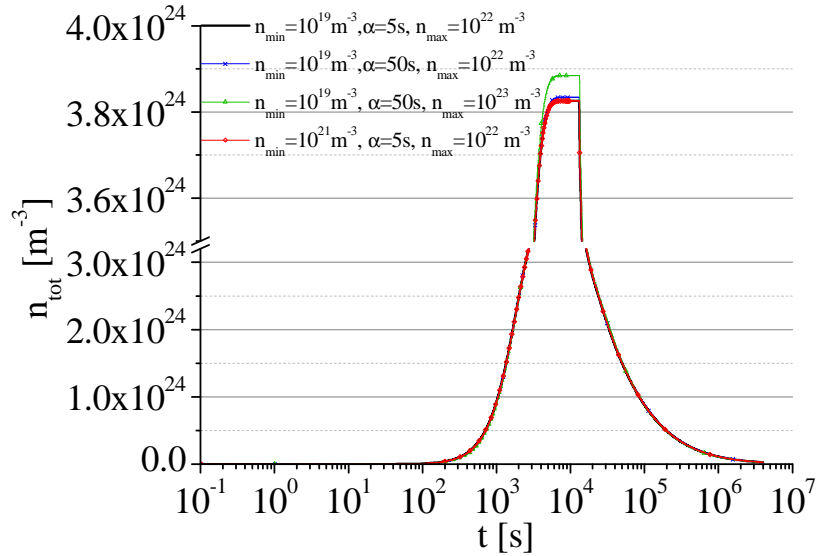


Figure 102: Variations de la densité totale de précipités en fonction du temps, pour différents paramètres de germination.

### Correspondance entre les différentes versions du code

La plupart des résultats de simulations PSD montrés dans cette étude sont issus de la version la plus récente du code, compilée le 08/03/13, à l'exception des résultats portant sur l'alliage ternaire Ni-7.56%atAl-8.56%atCr. Les deux versions diffèrent principalement au niveau de l'implémentation de la linéarisation de la force motrice de germination, cette dernière n'étant implémentée que dans la version la plus récente. De plus, le calcul des seuils d'insertion diffère également. Dans la version du 24/09/12, l'incrément de  $n_{germ}$  est calculé par rapport à  $Ia\tau$ , tandis que, dans la version du 08/03/13,  $n_{germ}$  est calculé d'après  $Ia$ . La comparaison des résultats, montrée à la Figure 103, montre l'équivalence des deux versions.

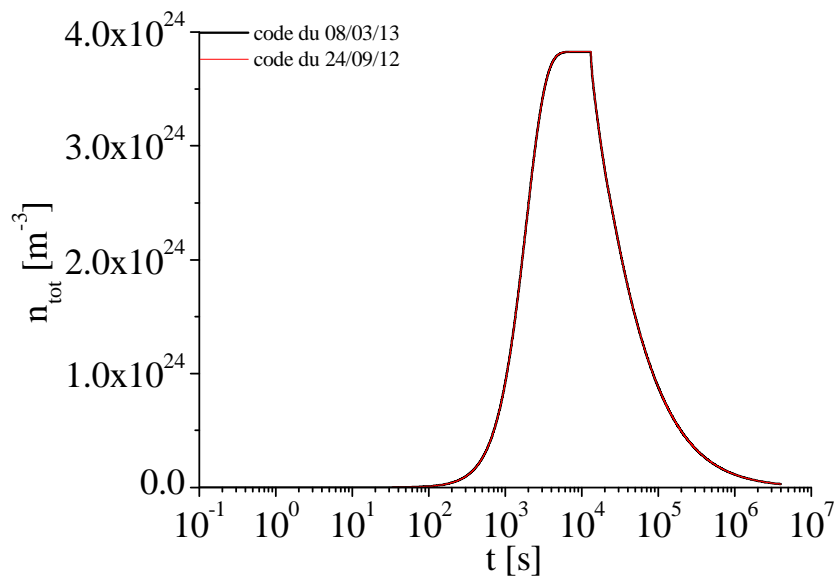


Figure 103: Variations de la densité totale de précipités en fonction du temps, pour les deux versions du code testées.

## Annexe 2: Paramètres des simulations

Cette annexe résume les paramètres utilisés pour les principales simulations effectuées avec les modèles PFT et PSD. Dans tous les cas, la base de données thermodynamiques est Ni20 [100], et, dans le cas de matrices de diffusion recalculées en fonction de la composition de  $\gamma$ , la base de données cinétiques est MobNi2 [101].

### *PFT*

Les paramètres des simulations effectuées avec le modèle PFT sont résumés dans le Tableau 47.

*Tableau 47: Paramètres numériques utilisés pour les simulations PFT.*

Simulation	$N$	$h$	Système de coordonnées	$Fo_{\max}$
Ni-17%atAl-2%atCr	200	$5 \cdot 10^{-7}$	Cartésien	0.05
CMSX-4	160	$10^{-6}$	Cylindrique	0.05
AM1, 20 $\mu\text{m}$	100	$2 \cdot 10^{-7}$	Cylindrique	0.05
AM1, 50 $\mu\text{m}$	250	$2 \cdot 10^{-7}$	Cylindrique	0.05
AM1, 100 $\mu\text{m}$	500	$2 \cdot 10^{-7}$	Cylindrique	0.05
AM1, 150 $\mu\text{m}$	750	$2 \cdot 10^{-7}$	Cylindrique	0.05
AM1, 250 $\mu\text{m}$	1250	$2 \cdot 10^{-7}$	Cylindrique	0.05

## PSD

Le Tableau 48 résume les paramètres numériques utilisés pour les simulations PSD.

Tableau 48: Paramètres numériques des principales simulations PSD.  $\epsilon_{X,i}^{crit,diag}$  est donné en valeur relative, par rapport à la composition nominale de l'alliage.

Simulation	$n_{min}$ [m <sup>-3</sup> ]	$\alpha$	$n_{max}$ [m <sup>-3</sup> ]	$\epsilon_X^{\Delta k}$ [-]	$\epsilon_R^{\Delta k}$ [-]	$\epsilon_{g'}^{\gamma}$ [-]	$\epsilon_{R^*}$ [-]	$\epsilon_\phi$ [-]	$\epsilon_{X,i}^{crit,diag}$ [-]	$\epsilon_{\Delta G_{gr}'}^{crit,diag}$ [-]	$\epsilon_T^{crit,diag}$ [-]
Ni-17%atAl-2%atCr, cas A	10 <sup>14</sup>	3.75·10 <sup>-4</sup> s	10 <sup>22</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
Ni-17%atAl-2%atCr, cas B	10 <sup>14</sup>	2.5·10 <sup>-4</sup> s	10 <sup>22</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
Ni-17%atAl-2%atCr, cas C	10 <sup>14</sup>	1.7·10 <sup>-4</sup> s	10 <sup>22</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
Ni-7.56%atAl-8.56%atCr	10 <sup>19</sup>	2.0·10 <sup>-5</sup>	10 <sup>22</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
Ni-5.24%atAl-14.24%atCr	10 <sup>19</sup>	5.0·10 <sup>-5</sup> s	10 <sup>22</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
AM1, test de simplification de la thermique	10 <sup>14</sup>	2.0·10 <sup>-2</sup> s	10 <sup>22</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10
AM1, simulation R1+R2	10 <sup>14</sup>	2.0·10 <sup>-2</sup> s	10 <sup>18</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10
AM1, chaînage	10 <sup>14</sup>	2.0·10 <sup>-2</sup> s	10 <sup>18</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
AM1, comparaison APT, AC	10 <sup>14</sup>	10 <sup>-1</sup> s	10 <sup>23</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10
AM1, comparaison APT, WQ, -500 K/s	10 <sup>16</sup>	10 <sup>-3</sup> s	10 <sup>21</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10
AM1, comparaison APT, WQ, -1000 K/s	10 <sup>16</sup>	5·10 <sup>-4</sup> s	10 <sup>21</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10
AM1, comparaison APT, WQ, -2000 K/s	10 <sup>16</sup>	5·10 <sup>-4</sup> s	10 <sup>21</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10
AM1, comparaison APT, FC	10 <sup>14</sup>	1.0 s	10 <sup>20</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10
AM1, comparaison APT, HT	10 <sup>14</sup>	2.0·10 <sup>-2</sup> s	10 <sup>23</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10

## Curriculum vitae

Luc ROUGIER

Nationalité française

### Ingénieur en science et génie des matériaux

FORMATION	
<b>Depuis 2009 :</b>	Études doctorales à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) sous contrat CIFRE avec Snecma et en collaboration avec Mines ParisTech.
<b>2003-2009 :</b>	Master en Science et Génie des Matériaux à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse)
<b>2000-2003 :</b>	Baccalauréat scientifique au lycée St Joseph à Thonon-les-Bains (France).
EXPERIENCE PROFESSIONNELLE	
<b>Depuis juin 2009 :</b>	Thèse de doctorat effectuée au Laboratoire de Simulation des Matériaux de l'EPFL (Suisse) sous contrat CIFRE avec Snecma (SAFRAN) et en collaboration avec MINES ParisTech. <u>Sujet</u> : "Simulation de la Formation des Microstructures dans les Superalliages à Base de Nickel de Type AM1 durant la Solidification et les Traitements Thermiques" <u>Objectif</u> : élaboration d'un outil numérique permettant de prédire la formation de la microstructure de superalliages à base de nickel durant les principales étapes du procédé de mise en œuvre (solidification et traitements thermiques).
<b>Septembre 2008-Février 2009 :</b>	Projet de master effectué au Laboratoire de Métallurgie Mécanique (EPFL): <u>Sujet</u> : "High temperature relaxation and deformation of TiAl intermetallics" <u>Objectifs</u> : détermination des mécanismes de déformation et étude du comportement mécanique d'intermétalliques basés sur le système Ti-Al.
<b>Août-Septembre 2007 :</b>	Stage effectué au Laboratoire de Technologie des Composites et polymères (EPFL): <u>Sujet</u> : "Anisotropic mechanical properties of thin layers on polymer substrate" <u>Objectif</u> : étude de l'endommagement de couches minces déposées sur un substrat polymère au cours d'essais de traction (théorie de Weibull).
<b>Août-Octobre 2006 :</b>	Stage effectué au Laboratoire de Technologie des Composites et polymères (EPFL): <u>Sujet</u> : "Filled epoxy systems for spatial applications" <u>Objectifs</u> : mise en œuvre de composites à base d'époxy et caractérisation des propriétés électriques des matériaux obtenus.
<b>Juillet-Septembre 2005 :</b>	Stage effectué au Laboratoire de Technologie des Composites et polymères (EPFL): <u>Sujet</u> : "Textiles based on photovoltaic fibers" <u>Objectifs</u> : caractérisation de systèmes impliquant des fibres photovoltaïques, essais de traction et tests de fragmentation avec observation microscopique in situ.
COMPETENCES	
<b>Langues et aptitudes informatiques :</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Français : langue maternelle</li> <li>• Anglais : utilisateur indépendant, B2 (échelle de niveaux du Conseil de l'Europe CECR)</li> <li>• Microsoft Office, Origin, Thermo-Calc, Calcosoft, Mathematica</li> <li>• Programmation : Fortran, C, C++</li> </ul>

<b>Compétences :</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Modélisation de la microstructure d'alliages métalliques durant les principales étapes de mise en forme.</li> <li>• Détermination des mécanismes de déformation et de rupture : essais mécaniques et observations in situ effectuées en microscopie optique ou MEB.</li> <li>• Étude de l'influence de la mise en œuvre de composites à matrice métalliques sur les propriétés mécaniques et thermophysiques.</li> <li>• Caractérisation de l'impact des conditions de solidification sur la microstructure d'alliages métalliques.</li> </ul>
<b>PUBLICATIONS</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L. Rougier, A. Jacot, Ch.-A. Gandin, P. Di Napoli, P.-Y. Théry, D. Ponsen, V. Jaquet, "Numerical simulation of precipitation in multicomponent Ni-base alloys", <i>Acta Materialia</i> 61, 17, 2013, p 6396-6405.</li> <li>• L. Rougier, A. Jacot, Ch.-A. Gandin, P. Di Napoli, P.-Y. Théry, V. Jaquet, "Numerical simulation of microstructure formation during solidification and heat treatments of Ni-base superalloys", <i>Superalloys 2012: 12th International Symposium on Superalloys</i>, TMS, 2012, p 601-608.</li> <li>• N. Barbi, L. Rougier, F. Diologent, A. Mortensen, "Influence of chemistry and microstructure on the activation volume of TiAl alloys", <i>Intermetallics</i> 18, 11, 2010, p 2145-2153.</li> <li>• Y. Leterrier, A. Pinyol, L. Rougier, J.H. Waller, J.-A.E. Månson, P.J.J. Dumont, J. Andersons, J. Modniks, M. Campo, P. Sauer, J. Schwenzel, "Influences of roll-to-roll process and polymer substrate anisotropies on the tensile failure of thin oxide films", <i>Thin Solid Films</i> 518, 23, 2010, p 6984-6992.</li> <li>• Y. Leterrier, A. Pinyol, L. Rougier, J.H. Waller, J.-A.E. Månson, "Electrofragmentation modeling of conductive coatings on polymer substrates", <i>Journal of Applied Physics</i> 106, 11, 2009.</li> </ul>