

# De la thermodynamique à la cinétique dans les alliages métalliques

## Partie 2 : aspects cinétiques

Mohamed Gouné

Ecole d'été «Modélisation des Matériaux» 19 Aout – 23 Aout 2024 – BANYULS-SUR-MER



## PLAN : PARTIE 1

### ÉLÉMENTS MICROSTRUCTURAUX

#### SÉGRÉGATION CHIMIQUE SUR LES DÉFAUTS

- Modèle thermodynamique
- Cinétique de ségrégation : effet « uphill »
- Effet de la thermodynamique sur la ségrégation
- Ségrégation/déségrégation en anisotherme

#### INTERFACES ET CINÉTIQUE DE TRANSFORMATION : CAS DU BINAIRE

- Eléments introductifs
- Force motrice de transformation
- Equations de transport et cinétique de transformation
- Application : croissance des couches  $\gamma^2$ -Fe<sub>4</sub>N

#### INTERFACE DE TRANSFORMATION : CAS DU TERNAIRE

- Conodes opératives
- Cinétique de croissance
- Volume élémentaire représentatif
- Analyse des interfaces à l'échelle nanométrique

## Éléments microstructuraux

### ● Paramètres microstructuraux

#### ● Atomes

- *Interstitiels*

- *Substitutionnels*

#### ● Défauts (0D, 1D, 2D)

- *Lacunes (0D)*

- *Dislocations (1D)*

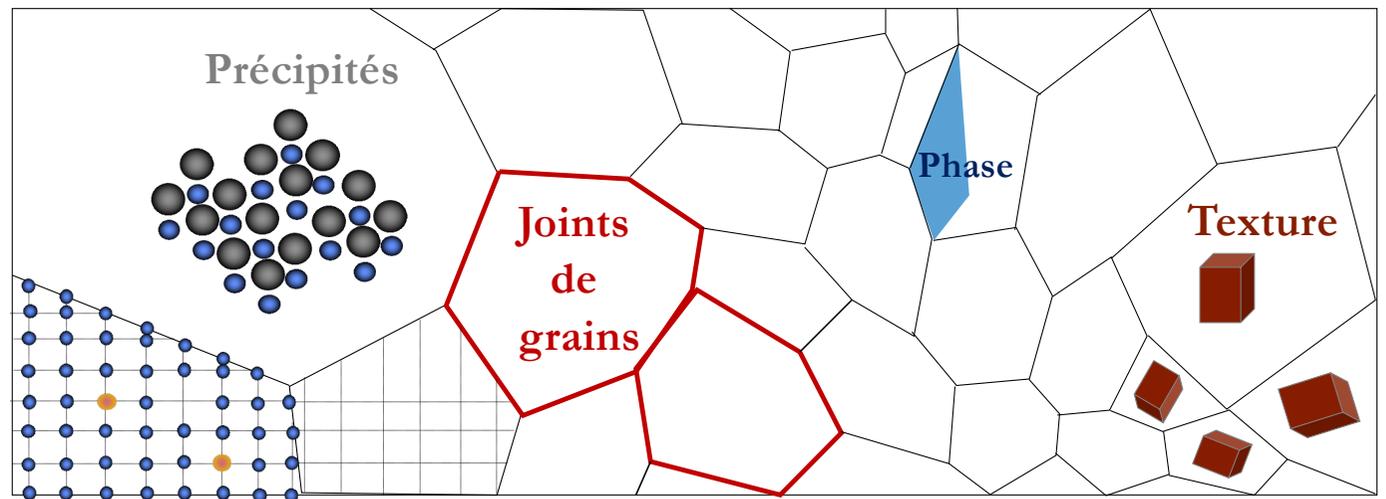
- *Interfaces, joints de grains, de macles..(2D)*

#### ● Grains

#### ● Précipités

#### ● Phases

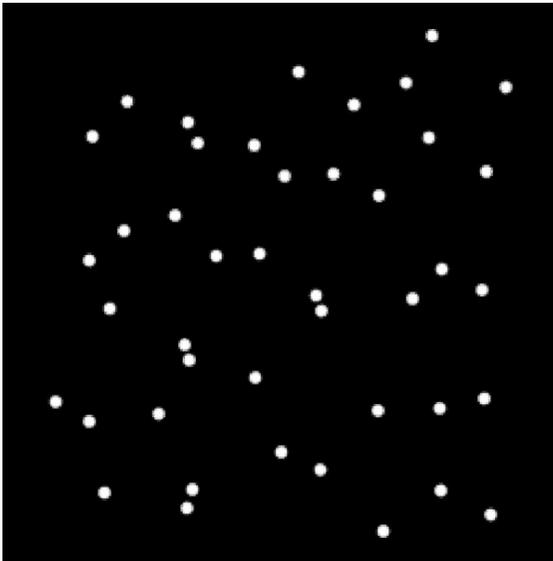
#### ● Orientations et textures



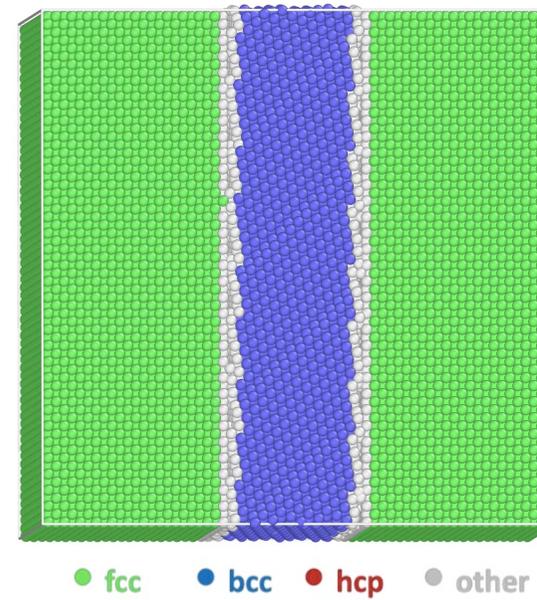
## Éléments microstructuraux

### ● Interfaces de transformation

*Croissance de  $\alpha$ -Fe dans  $\gamma$  [Thèse A. Viardin]*



*Croissance de bcc dans fcc dans Fe [Thèse O. Nakonechna]*



## PLAN : PARTIE 1

### ÉLÉMENTS MICROSTRUCTURAUX

#### SÉGRÉGATION CHIMIQUE SUR LES DÉFAUTS

- Modèle thermodynamique
- Cinétique de ségrégation : effet « uphill »
- Effet de la thermodynamique sur la ségrégation
- Ségrégation/déségrégation en anisotherme

#### INTERFACE DE TRANSFORMATION : CAS DU BINAIRE

#### INTERFACE DE TRANSFORMATION : CAS DU TERNAIRE

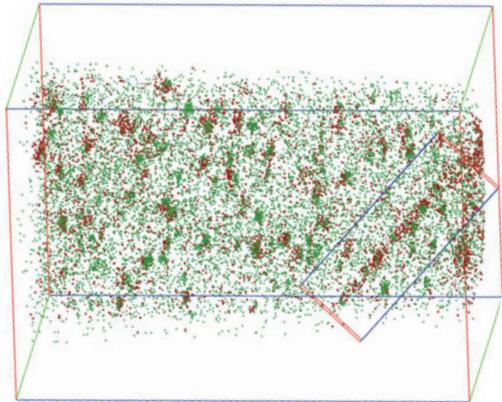
## Ségrégation chimique sur les défauts

### ● Modèle thermodynamique

- Capacité des atomes à migrer et à ségréger sur les défauts structuraux (dislocations, JDgrains, JDmacles, interfaces...)
- Interactions entre le défaut et les atomes de la solution solide
  - *Chimiques*
  - *Elastiques*
- Le système va tendre à minimiser l'énergie libre de Gibbs entre le défaut et la solution solide.

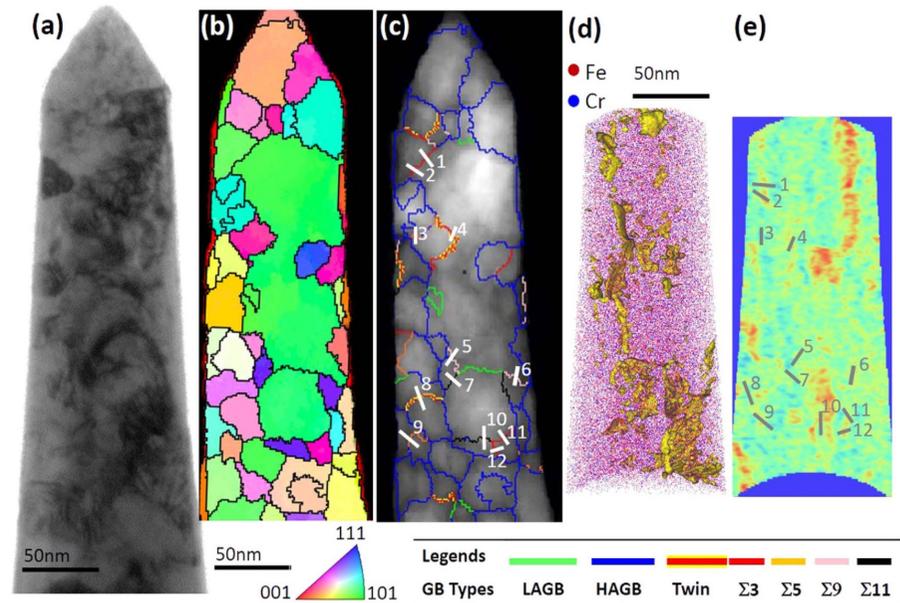
→ Modèle de **Langmuir-McLean**

$$X^d = X^b \exp\left(\frac{\pm E_s}{RT}\right)$$



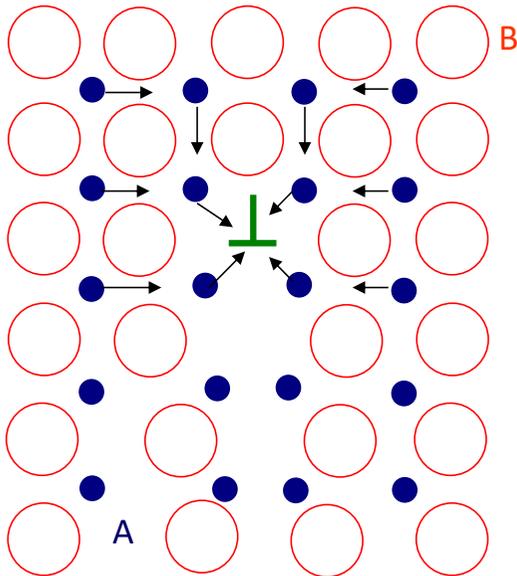
[K. Miller, *Microsc. Res. Tech.* 69:359-365 (2006)]

[X. Zhou et al, *Scientific Reports* | 6:34642 | DOI: 10.1038/(2016)]



## Ségrégation chimique sur les défauts

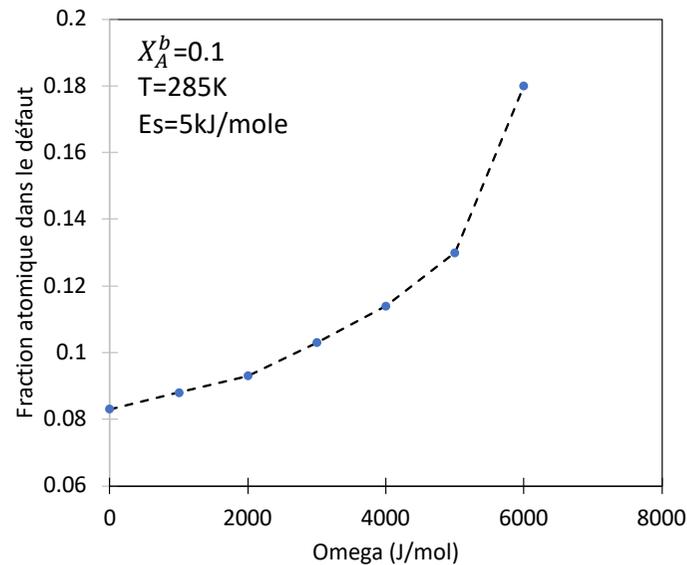
### ● Modèle thermodynamique



$$G_m^\varphi = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + X_A X_B \Omega$$

- Dans le bulk  $\rightarrow \mu_A^b = \mu_A^0 + RT \ln X_A^b + \Omega(1 - X_A^b)^2$
- Dans le défaut  $\rightarrow \mu_A^d = \mu_A^0 + RT \ln X_A^d + \Omega(1 - X_A^d)^2 \pm E_s$
- Ségrégation d'équilibre  $\rightarrow \mu_A^b = \mu_A^d$

$$\rightarrow X_A^d = X_A^b \exp\left(\frac{\pm E_s + \Omega[(2 - X_A^b - X_A^d)(X_A^d - X_A^b)]}{RT}\right)$$

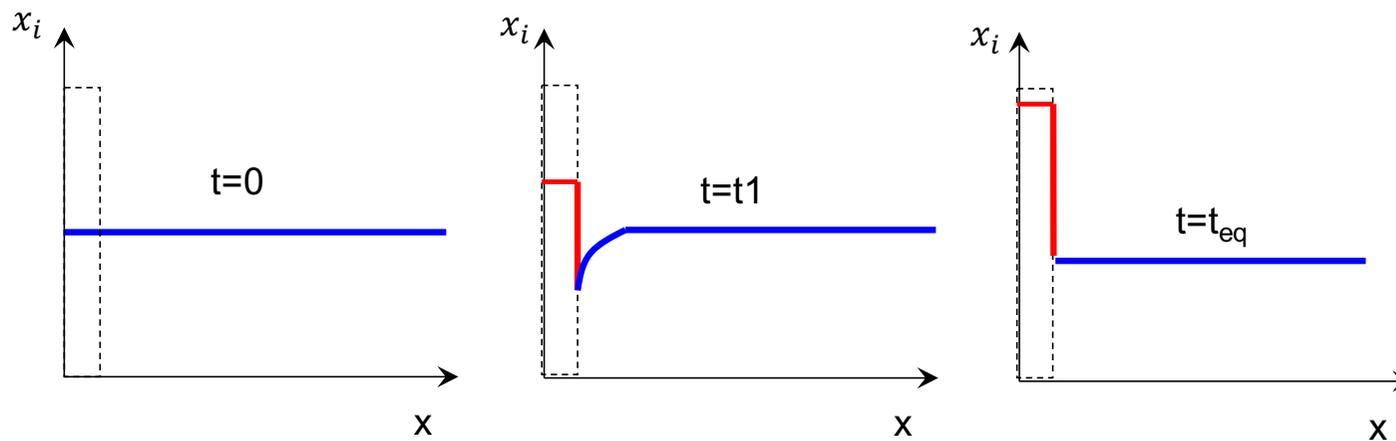


- $\Omega=0$  : on retrouve Mc Lean !
- Le paramètre d'interaction  $\Omega$   
 $\rightarrow$  contribution à l'énergie de ségrégation  $E_s$
- Compétition entre  $E_s$  et  $\Omega$   
 $\rightarrow E_s < \text{et } \Omega > 0$   
*Ségrégation exacerbée*  
 $\rightarrow E_s > 0 \text{ et } \Omega < 0$   
*Déségrégation exacerbée*  
 $\rightarrow E_s \text{ et } \Omega > (\text{ou } <) 0$   
*Compétition ségrégation/déségrégation*

## Ségrégation chimique sur les défauts

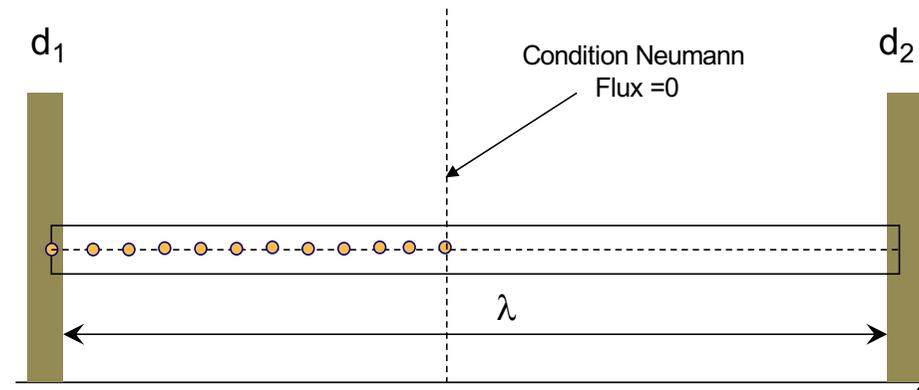
- Cinétique de ségrégation : Effet « uphill »

*Les atomes diffusent des zones les moins concentrées vers les zones les plus concentrées*



## Ségrégation chimique sur les défauts

- Cinétique de ségrégation : Effet « uphill »



$$\Rightarrow \frac{\partial X_A^\varphi(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i^\varphi \frac{\partial \mu_A^\varphi(x, t)}{\partial x} \right)$$

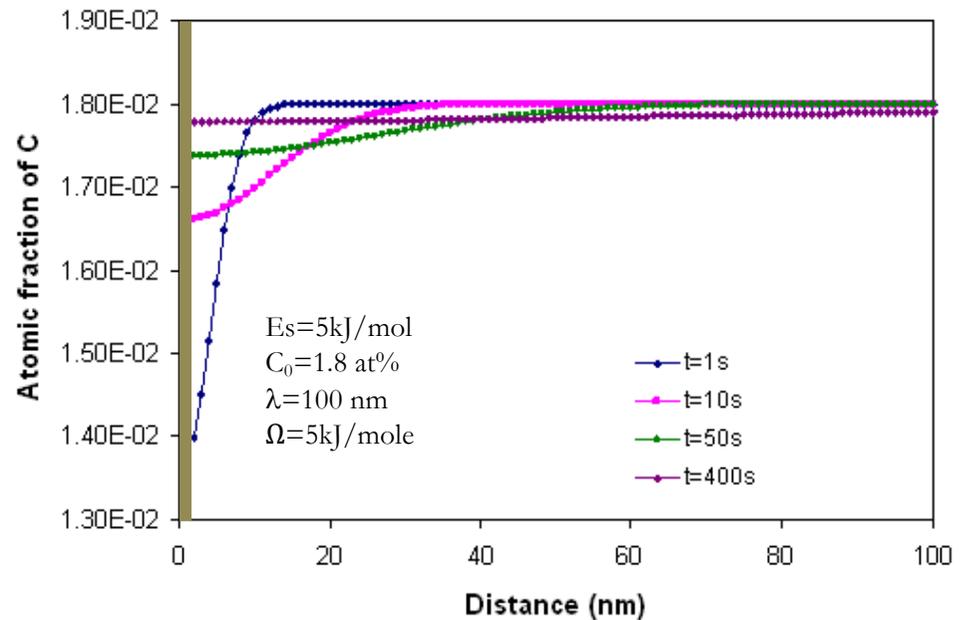
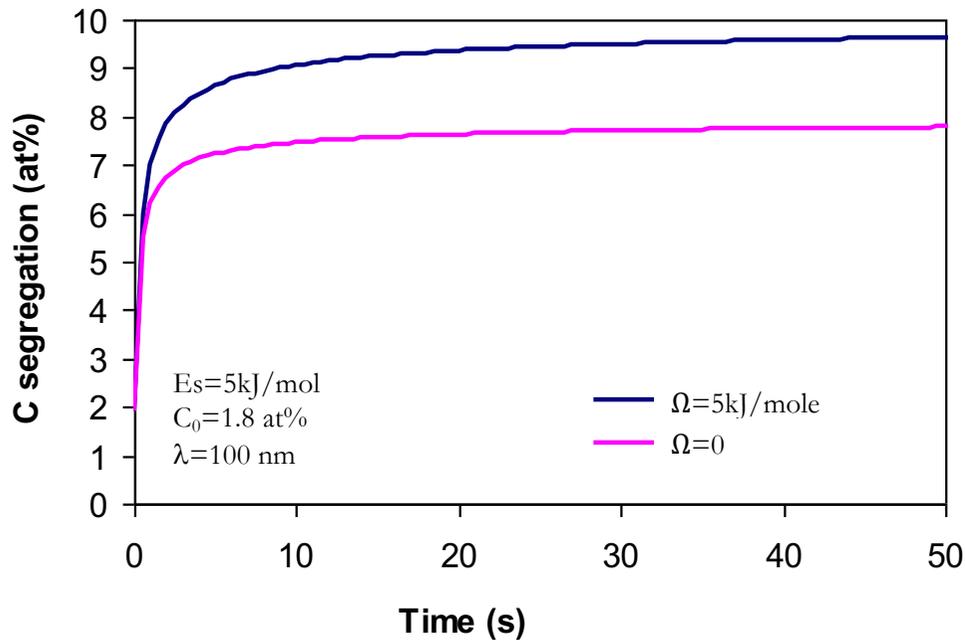
$$\Rightarrow \int_i^{i+1} \int_t^{t+dt} \frac{\partial X_A(x, t)}{\partial t} dt dx = \int_t^{t+dt} \int_x^{x+dx} \frac{\partial}{\partial x} \left( D_A^\varphi \frac{\partial \mu_A(x, t)}{\partial x} \right) dx dt$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta X_A^i}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x^2} [D_A \Delta \mu_A^{i+1, i} - D_A \Delta \mu_A^{i, i-1}]$$

## Ségrégation chimique sur les défauts

### ● Effet de la thermodynamique sur la cinétique

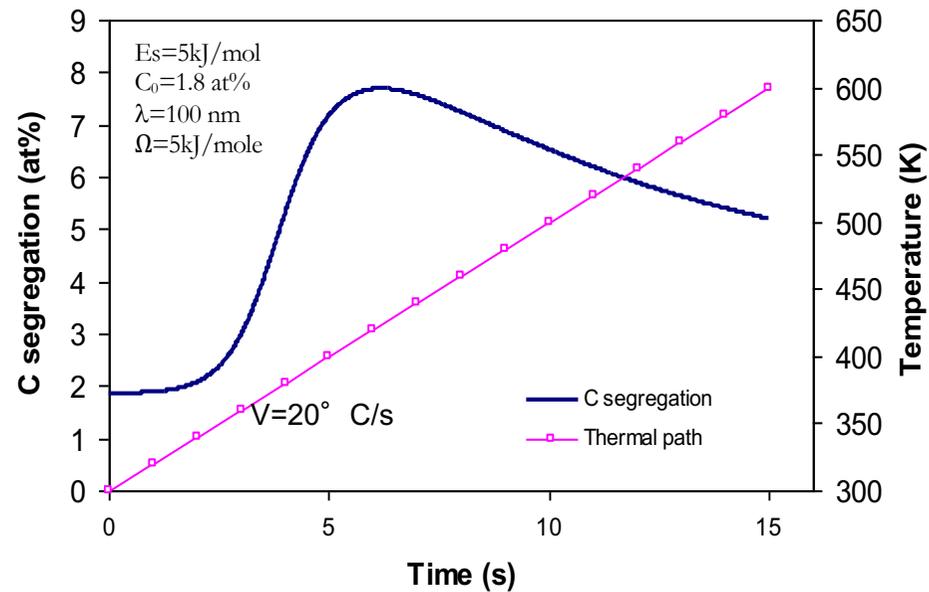
$$T = 400K, D = 10^{-17} m^2 \cdot s^{-1}$$



## Ségrégation chimique sur les défauts

- Ségrégation/déségrégation en anisotherme

$$D = 2 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-84100}{RT}\right) m^2 \cdot s^{-1}$$



## PLAN : PARTIE 1

### ÉLÉMENTS MICROSTRUCTURAUX

### SÉGRÉGATION CHIMIQUE SUR LES DÉFAUTS

### INTERFACES ET CINÉTIQUE DE TRANSFORMATION : CAS DU BINAIRE

- Eléments introductifs
- Force motrice de transformation
- Equations de transport et cinétique de transformation
- Application : cinétique de croissance des couches  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N

### INTERFACES ET CINÉTIQUE DE TRANSFORMATION : CAS DU TERNAIRE

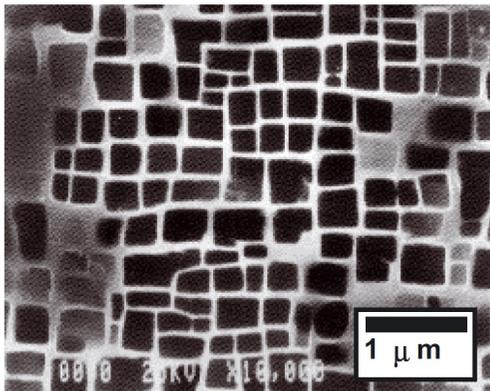
## Interfaces et cinétiques de transformation

### ● Éléments introductifs

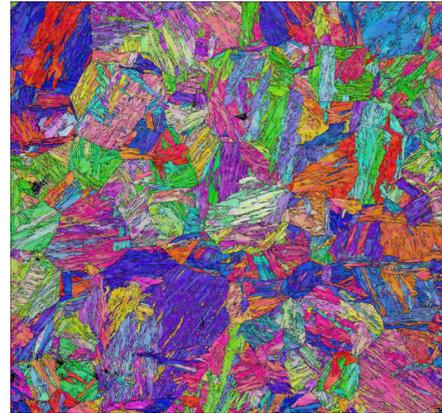
- Etat instable → état d'équilibre
- Aspects métallurgiques
  - Thermodynamiques
  - Cristallographiques
  - Diffusionnels
  - Mécaniques....

*Précipitation  $\gamma'$  dans  $\gamma$  dans un alliage base nickel*

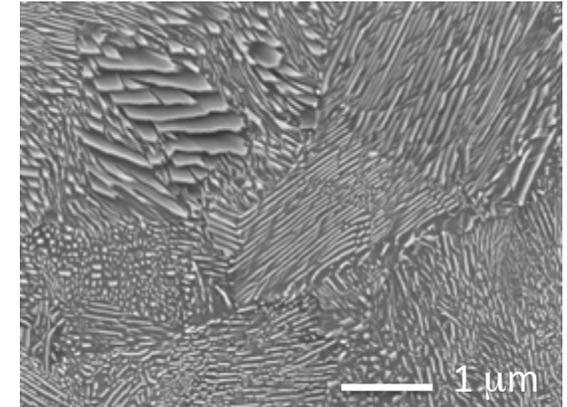
*A. Hazotte, Matériaux & Techniques 97,  
B. 23-31 (2009)*



*Transformation martensitique  
Bases Fe, ANR CapNano*



*Transformation eutectoïde  
Fe-Cr-C, J. Mater. Sci 46 (2011) 2764*



### • Transformation avec diffusion

→ Longue distance

- Précipitation (chgt de compo et/ou de cristallographie)
- Décomposition spinodale (chgt de compo sans chgt de cristallographie)

→ Courte distance

- Transformation ordre/désordre (chgt d'ordre chimique)
- Transformation massive (chgt de cristallographie sans chgt de compo)

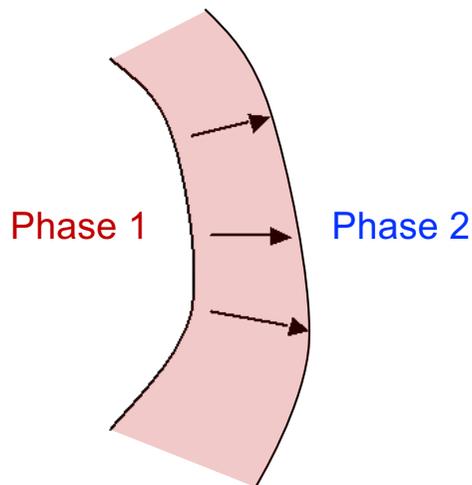
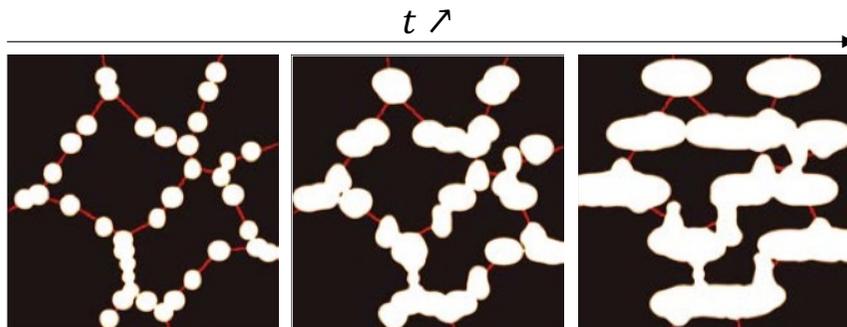
### • Transformation sans diffusion

→ Transformation allotropique (chgt de cristallographie)

→ Transformation martensitique (chgt de cristallographie)

## Interfaces et cinétiques de transformation

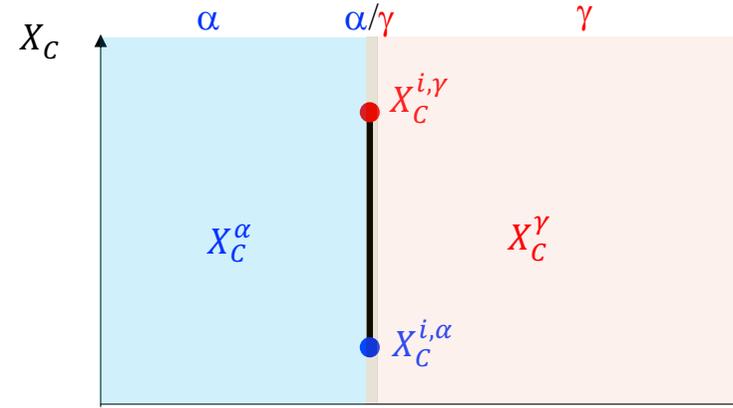
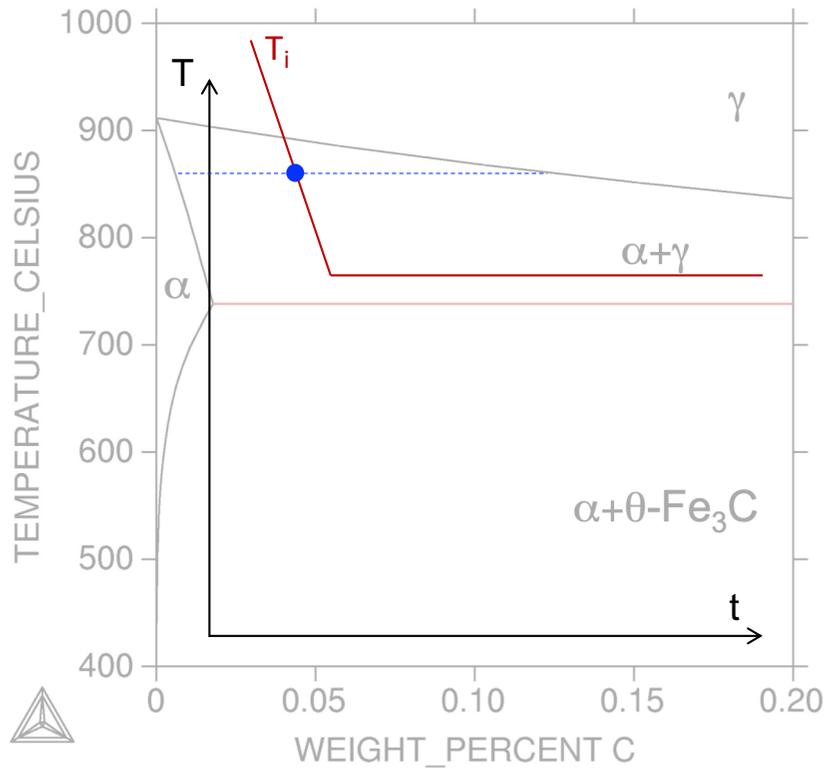
### ● Éléments introductifs



- La croissance de la **phase 1** implique
  - un processus diffusif
  - un changement structural
- L'approche la plus simple
  - réduction de l'interface en une surface mathématique possédant des propriétés spécifiques
- Trois types de modèles
  - interface abrupte
  - interface d'épaisseur fine
  - interface diffuse
- Deux cas extrêmes
  - l'interface n'a pas d'épaisseur ni de propriétés
  - La dissipation de l'énergie libre de transformation par diffusion et/ ou par friction dans l'interface est négligeable*
  - l'interface contrôle la transformation
  - L'énergie libre est dissipée par friction*

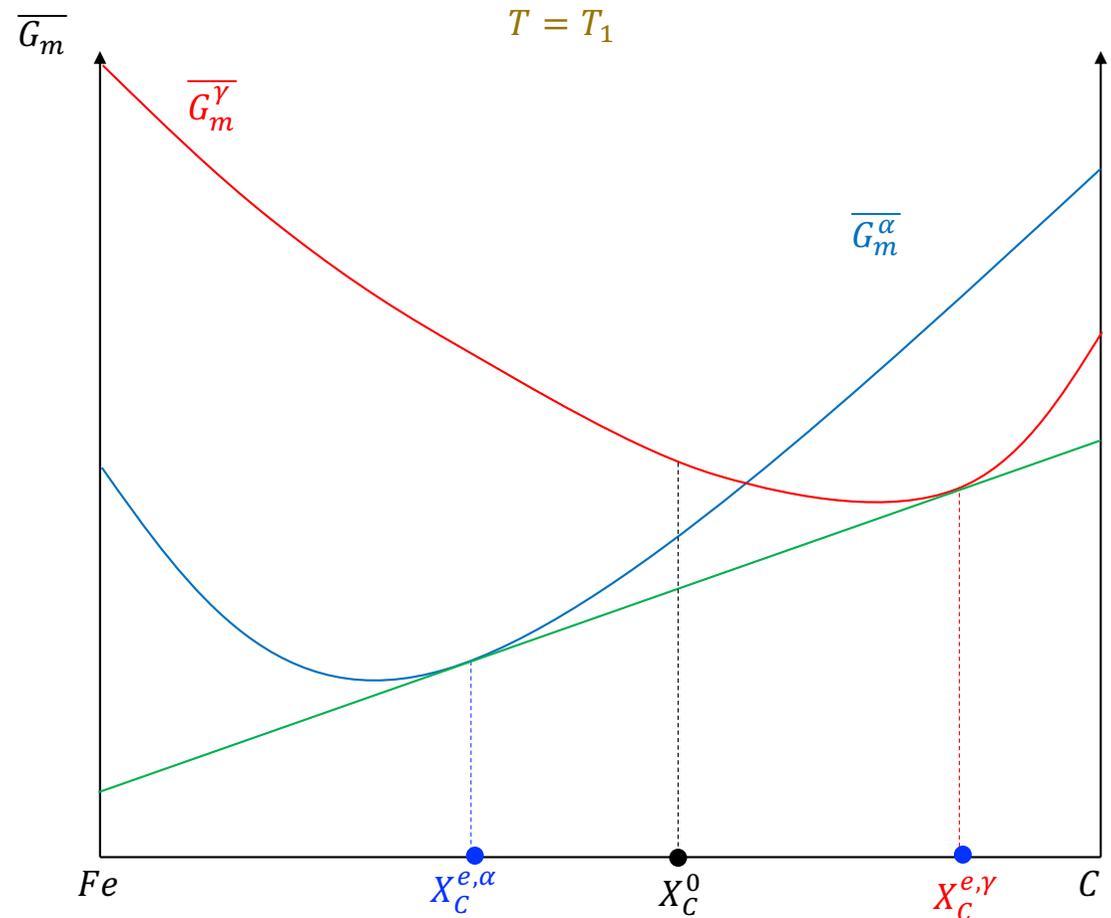
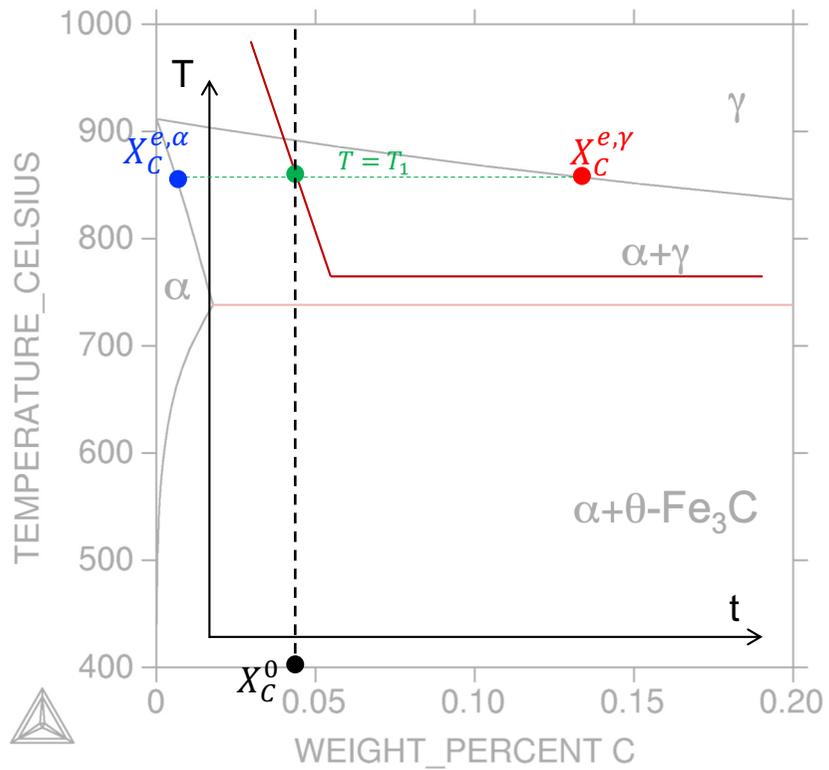
## Interfaces et cinétiques de transformation

- Force motrice de transformation



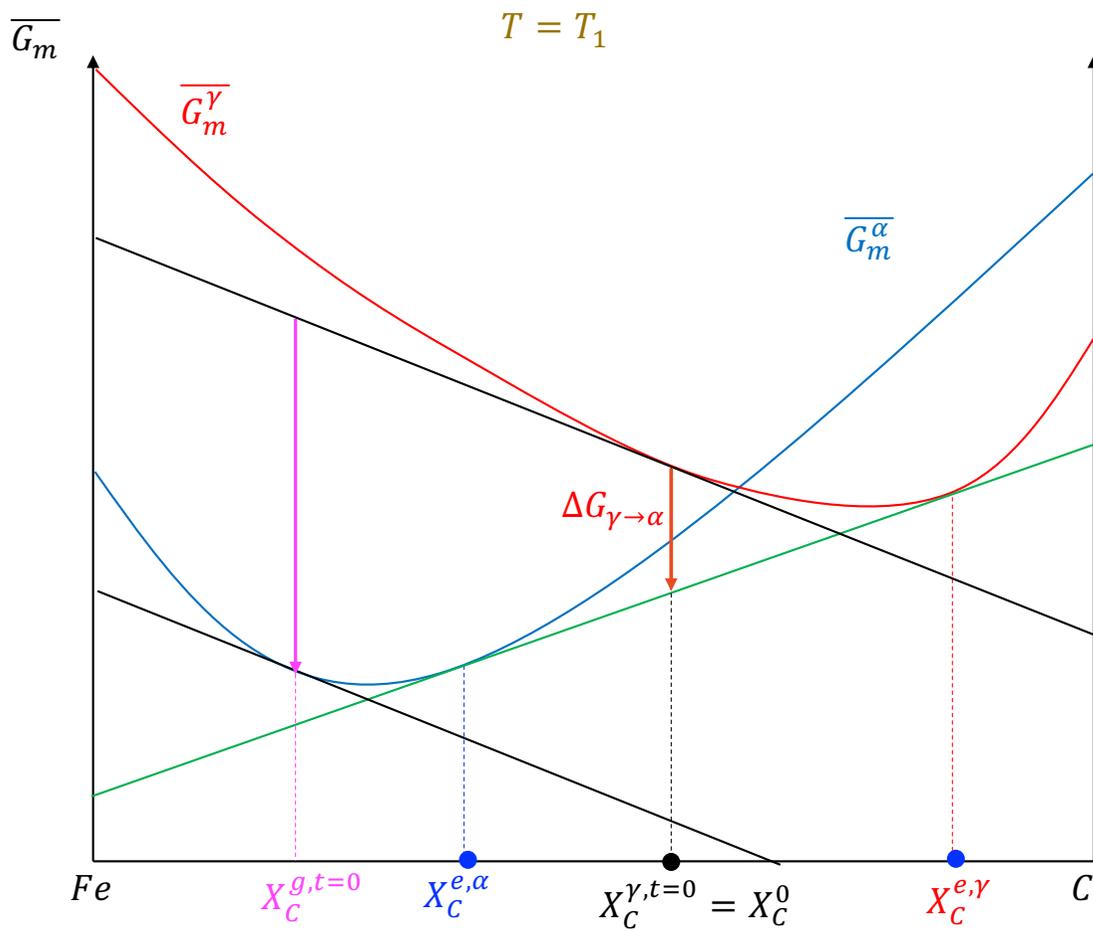
## Interfaces et cinétiques de transformation

- Force motrice de transformation



## Interfaces et cinétiques de transformation

### • Force motrice de transformation

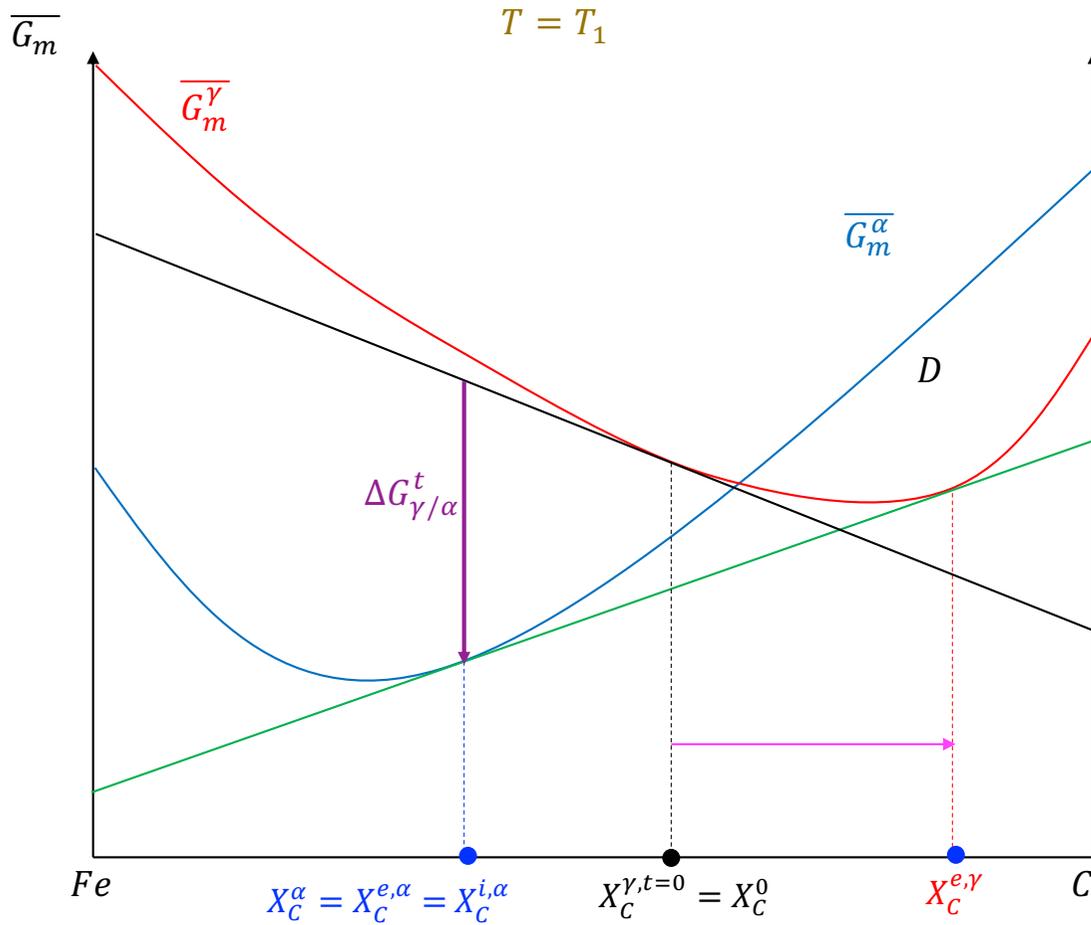


$X_C^{\gamma,t=0}$  : Composition moyenne en C dans  $\gamma$  à  $t=0$

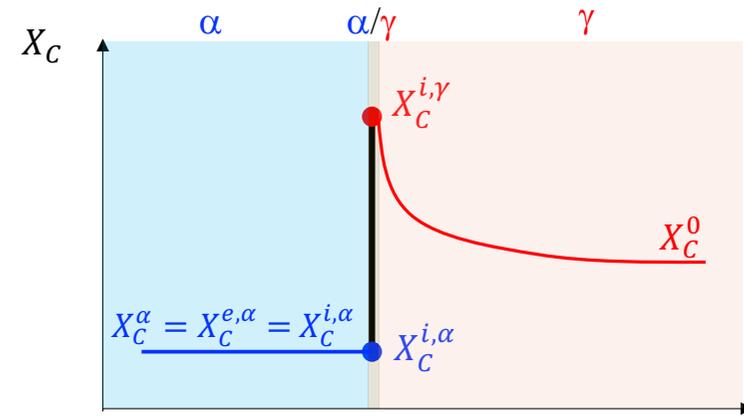
$X_C^{g,t=0}$  : Composition en C la plus probable des germes de  $\alpha$  à  $t=0$

# Interfaces et cinétiques de transformation

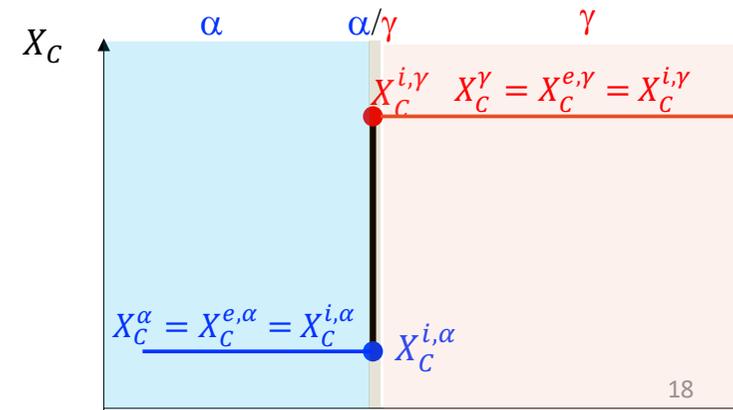
## • Force motrice de transformation



## • Situation à $t \sim 0s$

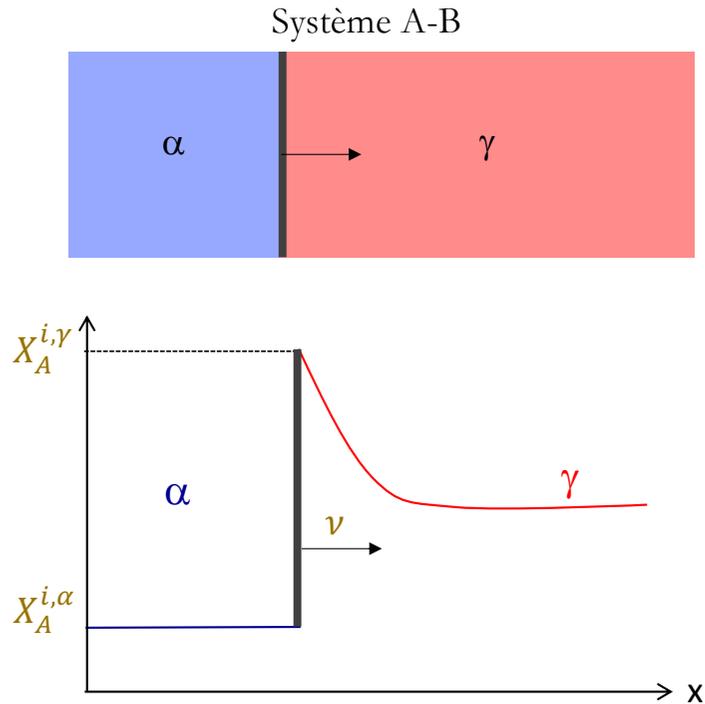


## • Situation à l'équilibre



## Equations de transport et cinétique de transformation

- **Equilibre local à l'interface**



- Cinétique de transformation de phases  
→ Vitesse d'interface  $v$  ?

- Equations de transport

$$\begin{cases} \frac{v}{V_m^\alpha} (X_A^{i,\gamma} - X_A^{i,\alpha}) = J_A^\alpha - J_A^\gamma \\ J_A^\alpha = -D_A^\alpha \text{Grad} X_A^\alpha \\ J_A^\gamma = -D_A^\gamma \text{Grad} X_A^\gamma \\ J_A^\alpha + J_B^\alpha = 0 \end{cases}$$

- Conodes opératives

→  $X_A^{i,\gamma}$  et  $X_A^{i,\alpha}$  définissent les conodes opératives

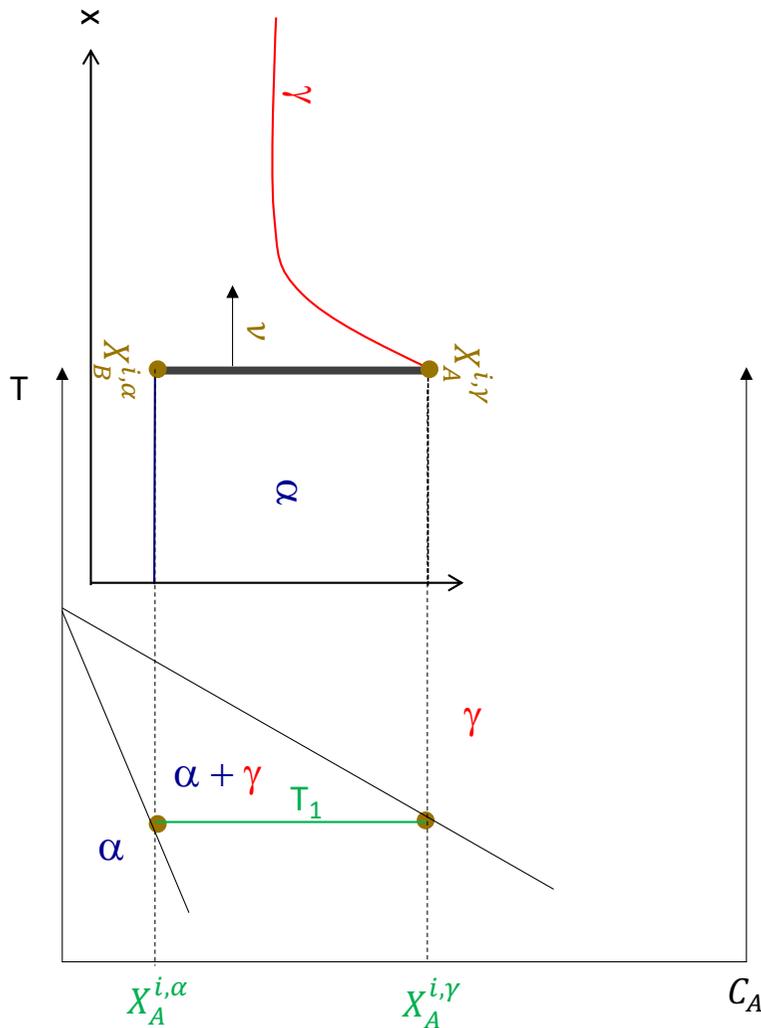
→ Conditions thermocinétiques

→ Cas des systèmes binaires et multicomposés

## Conodes opératives

### ● Système binaire

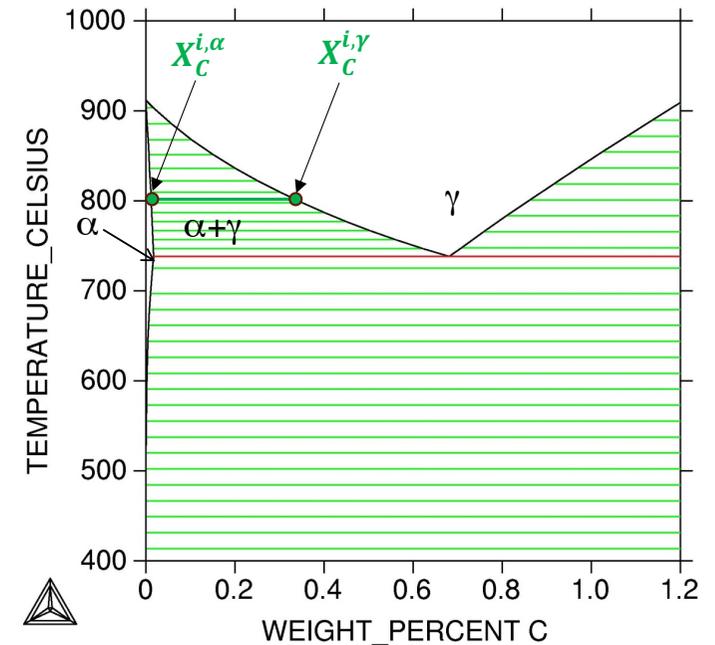
→ La variance du système ( $v=1$ ) impose qu'à température fixée, la conode opérative coïncide avec la conode d'équilibre. Dans ce cas, les concentrations à l'interface ne dépendent que de conditions thermodynamiques.



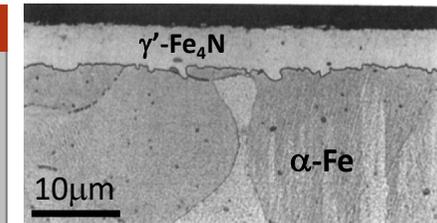
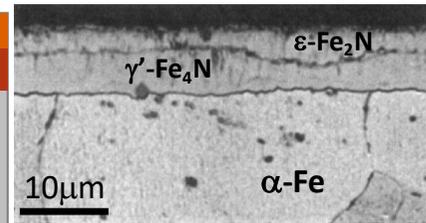
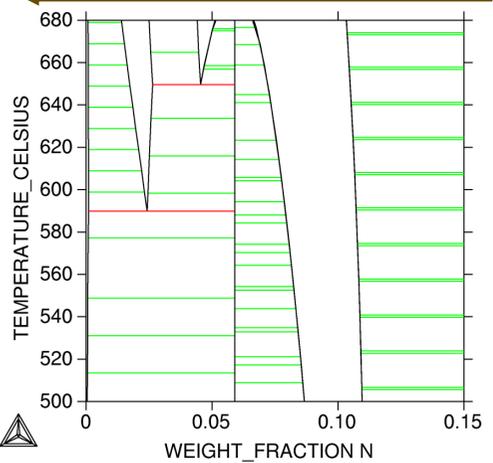
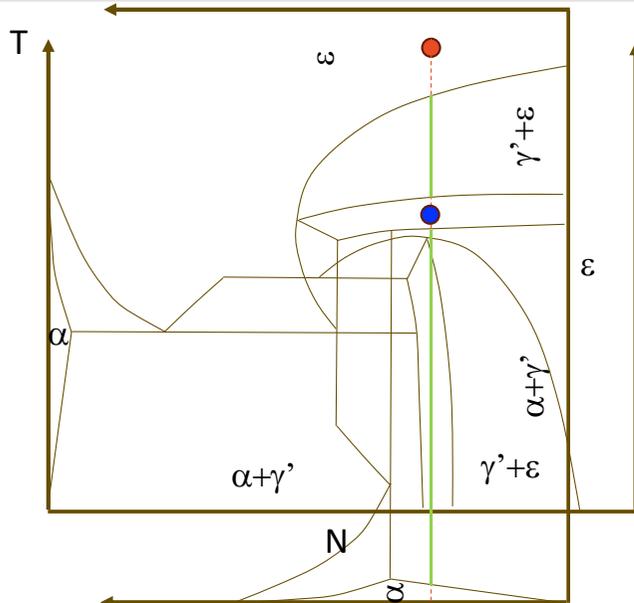
$$\left[ \begin{array}{l} \frac{v}{V_m^\alpha} (X_A^{i,\gamma} - X_A^{i,\alpha}) = J_A^\alpha - J_A^\gamma \\ J_A^\alpha = -D_A^\alpha \text{Grad} c_A^\alpha \\ J_A^\gamma = -D_A^\gamma \text{Grad} c_A^\alpha \\ J_A^\alpha + J_B^\alpha = 0 \end{array} \right.$$



$$\left[ \begin{array}{l} \frac{v}{V_m^\alpha} (X_C^{i,\gamma} - X_C^{i,\alpha}) = J_C^\alpha - J_C^\gamma \\ J_C^\alpha = -D_C^\alpha \text{Grad} c_C^\alpha \\ J_C^\gamma = -D_C^\gamma \text{Grad} c_C^\alpha \\ J_C^\alpha + J_{Fe}^\alpha = 0 \end{array} \right.$$

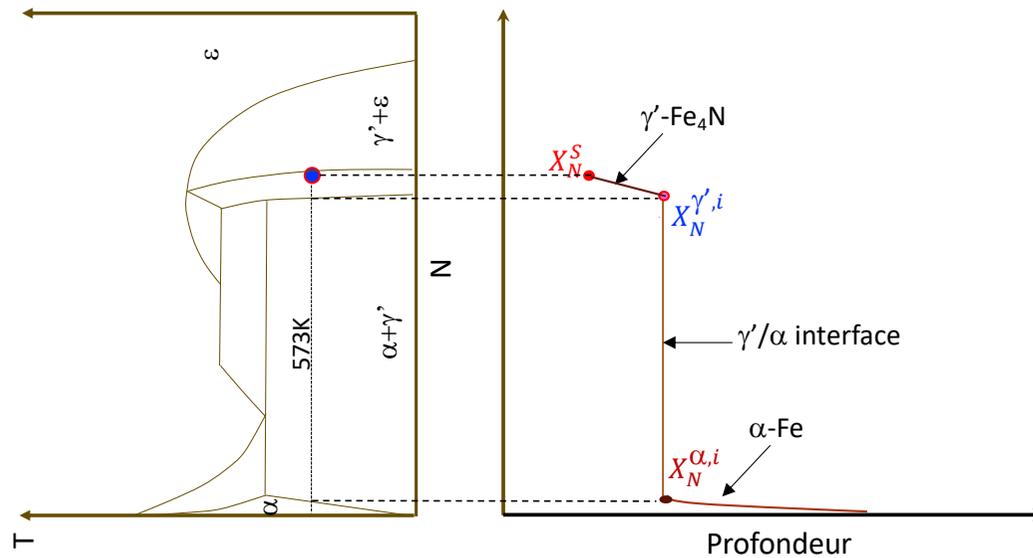


# Application : cinétique de croissance des couches $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N



## Cinétique de croissance des couches nitrurées $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N

### Equations de transport



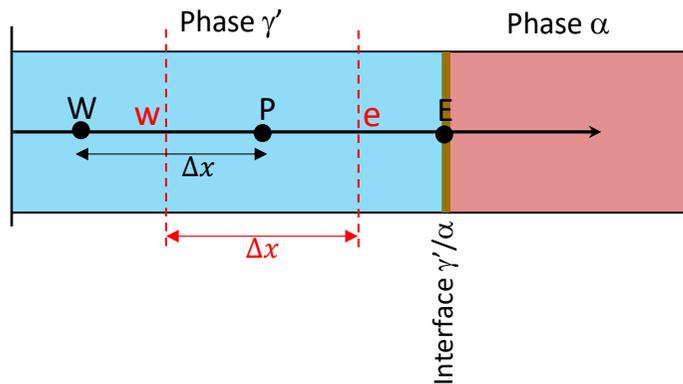
- Modèle à interface abrupte et mobile
- Localisation explicite de l'interface
- Pas de prise en compte de phénomènes interfaciaux

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{v}{V_m^\alpha} (X_N^{\gamma',i} - X_N^{\alpha,i}) = J_N^\alpha - J_N^{\gamma'} \\ J_N^\alpha = -D_N^\alpha \text{Grad} X \\ J_N^{\gamma'} = -D_N^{\gamma'} \text{Grad} X_N^{\gamma'} \\ J_N^\varphi + J_{Fe}^\varphi = 0 \end{array} \right.$$

- ➔ Profils de composition en azote dans les phases  $\gamma'$  et  $\alpha$
- ➔ Evolution de l'épaisseur des couches
- ➔ Prise de masse de l'échantillon ( $\Delta M$ )

## Cinétique de croissance des couches nitrurées $\gamma'$ -Fe4N

### Discrétisation: méthode des volumes finis



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{v}{V_m^\alpha} (X_N^{\gamma',i} - X_N^{\alpha,i}) = J_N^\alpha - J_N^{\gamma'} \\ J_N^\alpha = -D_N^\alpha \text{Grad} X_N^\alpha \\ J_N^{\gamma'} = -D_N^{\gamma'} \text{Grad} X_N^{\gamma'} \\ J_N^\varphi + J_{Fe}^\varphi = 0 \end{array} \right. \longrightarrow \frac{\partial X_N^\varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_N^\varphi \frac{\partial X_N^\varphi}{\partial x} \right)$$

$$\longrightarrow \int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial X_N^\varphi}{\partial t} = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left( D_N^\varphi \frac{\partial X_N^\varphi}{\partial x} \right)$$

$$\longrightarrow \int_w^e [(X_N^\varphi)_P^{t+\Delta t} - (X_N^\varphi)_P^t] dx = \int_t^{t+\Delta t} \left[ \left( D_N^\varphi \frac{\partial X_N^\varphi}{\partial x} \right)_e - \left( D_N^\varphi \frac{\partial X_N^\varphi}{\partial x} \right)_w \right] dt$$

Schéma explicite  $\longrightarrow \int_w^e [(X_N^\varphi)_P^{t+\Delta t} - (X_N^\varphi)_P^t] dx = \Delta t \left[ \left( D_N^\varphi \frac{\partial X_N^\varphi}{\partial x} \right)_e^t - \left( D_N^\varphi \frac{\partial X_N^\varphi}{\partial x} \right)_w^t \right]$

Schéma implicite  $\longrightarrow \int_w^e [(X_N^\varphi)_P^{t+\Delta t} - (X_N^\varphi)_P^t] dx = \Delta t \left[ \left( D_N^\varphi \frac{\partial X_N^\varphi}{\partial x} \right)_e^{t+\Delta t} - \left( D_N^\varphi \frac{\partial X_N^\varphi}{\partial x} \right)_w^{t+\Delta t} \right]$

## Cinétique de croissance des couches nitrurées $\gamma'$ -Fe4N

### Discrétisation: méthode des volumes finis

Schéma explicite  $\left[ \begin{array}{l} \longrightarrow [(X_N^\varphi)_P^{t+\Delta t} - (X_N^\varphi)_P^t] \frac{\Delta x}{\Delta t} = \left[ \left( D_N^\varphi \frac{(X_N^\varphi)_E^t - (X_N^\varphi)_P^t}{\Delta x} \right) - \left( D_N^\varphi \frac{(X_N^\varphi)_P^t - (X_N^\varphi)_W^t}{\Delta x} \right) \right] \end{array} \right.$

Schéma implicite  $\left[ \begin{array}{l} \longrightarrow [(X_N^\varphi)_P^{t+\Delta t} - (X_N^\varphi)_P^t] \frac{\Delta x}{\Delta t} = \left[ \left( D_N^\varphi \frac{(X_N^\varphi)_E^{t+\Delta t} - (X_N^\varphi)_P^{t+\Delta t}}{\Delta x} \right) - \left( D_N^\varphi \frac{(X_N^\varphi)_P^{t+\Delta t} - (X_N^\varphi)_W^{t+\Delta t}}{\Delta x} \right) \right] \end{array} \right.$

Schéma explicite  $\left[ \begin{array}{l} \longrightarrow [(X_N^\varphi)_P^{t+\Delta t}] \frac{\Delta x}{\Delta t} = [(X_N^\varphi)_P^t] \left( \frac{\Delta x}{\Delta t} - \frac{D_N^\varphi}{\Delta x} - \frac{D_N^\varphi}{\Delta x} \right) + [(X_N^\varphi)_E^t] \frac{D_N^\varphi}{\Delta x} + [(X_N^\varphi)_W^t] \frac{D_N^\varphi}{\Delta x} \end{array} \right.$

$$\implies \frac{\Delta x}{\Delta t} - \frac{D_N^\varphi}{\Delta x} - \frac{D_N^\varphi}{\Delta x} > 0 \implies \Delta t < \frac{\Delta x^2}{2D_N^\varphi}$$

Schéma implicite  $\left[ \begin{array}{l} \longrightarrow [(X_N^\varphi)_P^{t+\Delta t}] \left( \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{D_N^\varphi}{\Delta x} + \frac{D_N^\varphi}{\Delta x} \right) = [(X_N^\varphi)_P^t] \left( \frac{\Delta x}{\Delta t} \right) + [(X_N^\varphi)_E^{t+\Delta t}] \frac{D_N^\varphi}{\Delta x} + [(X_N^\varphi)_W^{t+\Delta t}] \frac{D_N^\varphi}{\Delta x} \end{array} \right.$

$\implies$  Schéma de discrétisation plus stable !

## Cinétique de croissance des couches nitrurées $\gamma'$ -Fe4N

### Résolution numérique du système discrétisé

Schéma explicite  $\Rightarrow [(X_N^\varphi)_{t+\Delta t}^P] a_P = [(X_N^\varphi)_t^P] (a_P - a_E - a_W) + [(X_N^\varphi)_t^E] a_E + [(X_N^\varphi)_t^W] a_W$

$\Rightarrow$  Calcul direct (explicite, en somme !)

Schéma implicite  $\Rightarrow [(X_N^\varphi)_{t+\Delta t}^P] (a_P + a_E + a_W) = [(X_N^\varphi)_t^P] a_P + [(X_N^\varphi)_{t+\Delta t}^E] a_E + [(X_N^\varphi)_{t+\Delta t}^W] a_W$

$\Rightarrow a_i [(X_N^\varphi)_{i-1}^{t+\Delta t}] + b_i [(X_N^\varphi)_i^{t+\Delta t}] + c_i [(X_N^\varphi)_{i+1}^{t+\Delta t}] = d_k$

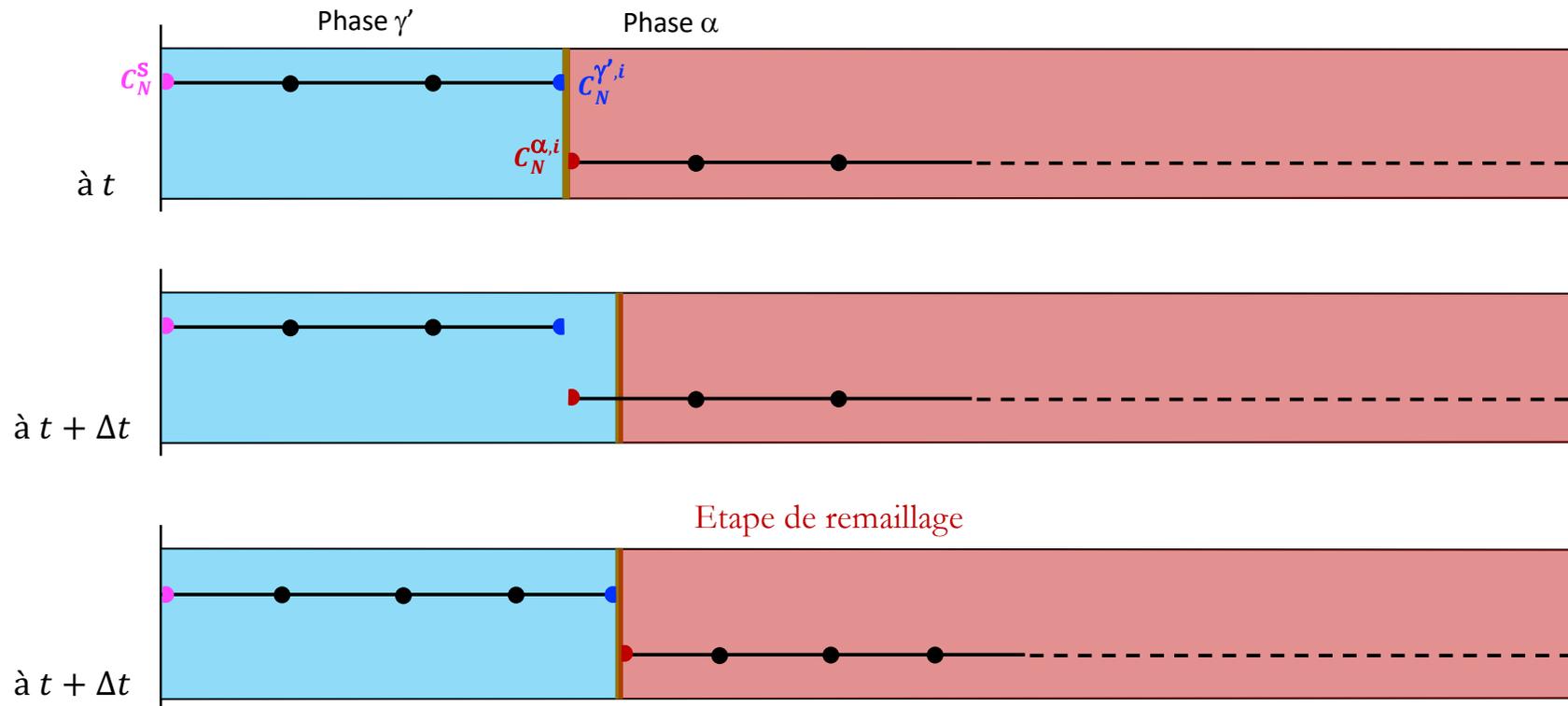
- Matrice tri-diagonale
- Résolution par un algorithme de Thomas (TDMA)
- Stabilité et pas de limitation  $\Delta t$  vs  $\Delta x$
- Détermination des  $X_N^\varphi$  ( $\varphi = \alpha, \gamma', \varepsilon$ ) pour chaque  $x$

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_2 & b_2 & c_2 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & a_3 & b_3 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_{n-1} & b_{n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (X_N^\varphi)_1^{t+\Delta t} \\ (X_N^\varphi)_2^{t+\Delta t} \\ (X_N^\varphi)_3^{t+\Delta t} \\ \vdots \\ (X_N^\varphi)_{n-1}^{t+\Delta t} \\ (X_N^\varphi)_n^{t+\Delta t} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_{n-1} \\ d_n \end{bmatrix}$$

## Cinétique de croissance des couches nitrurées

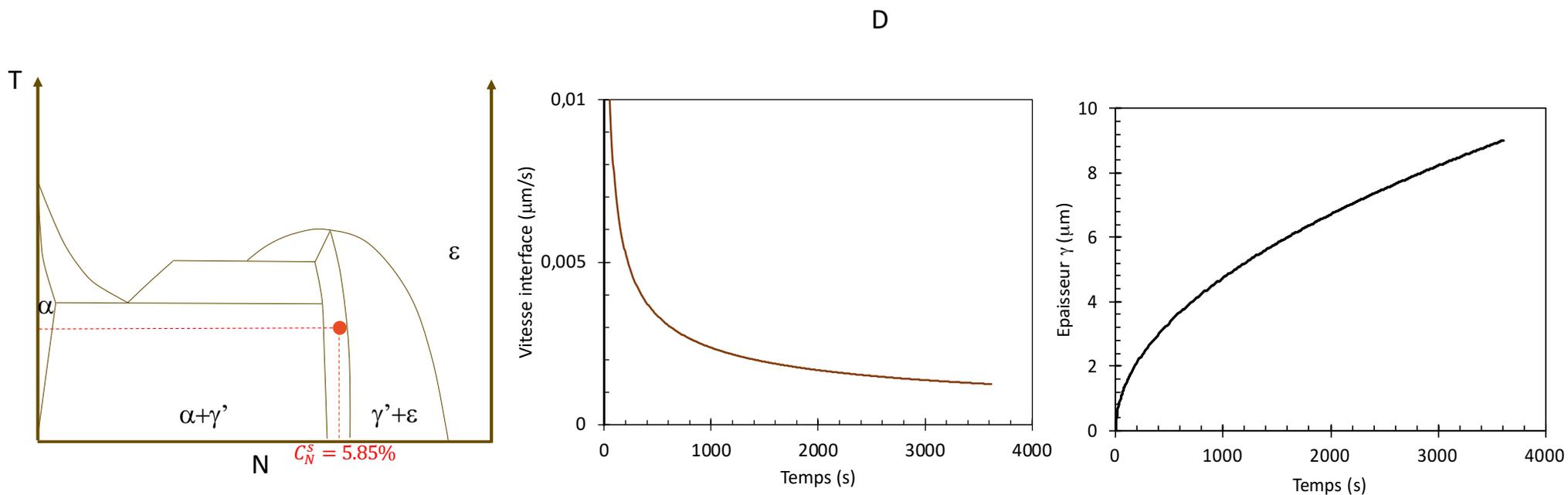
Vitesse d'avancée de l'interface  $v$  et gestion de son déplacement

$$\longrightarrow \left\{ \frac{v}{V_m^\alpha} (X_N^{\gamma',i} - X_N^{\alpha,i}) = -D_N^\alpha \text{Grad} X_N^\alpha + D_N^{\gamma'} \text{Grad} X_N^{\gamma'} \right.$$



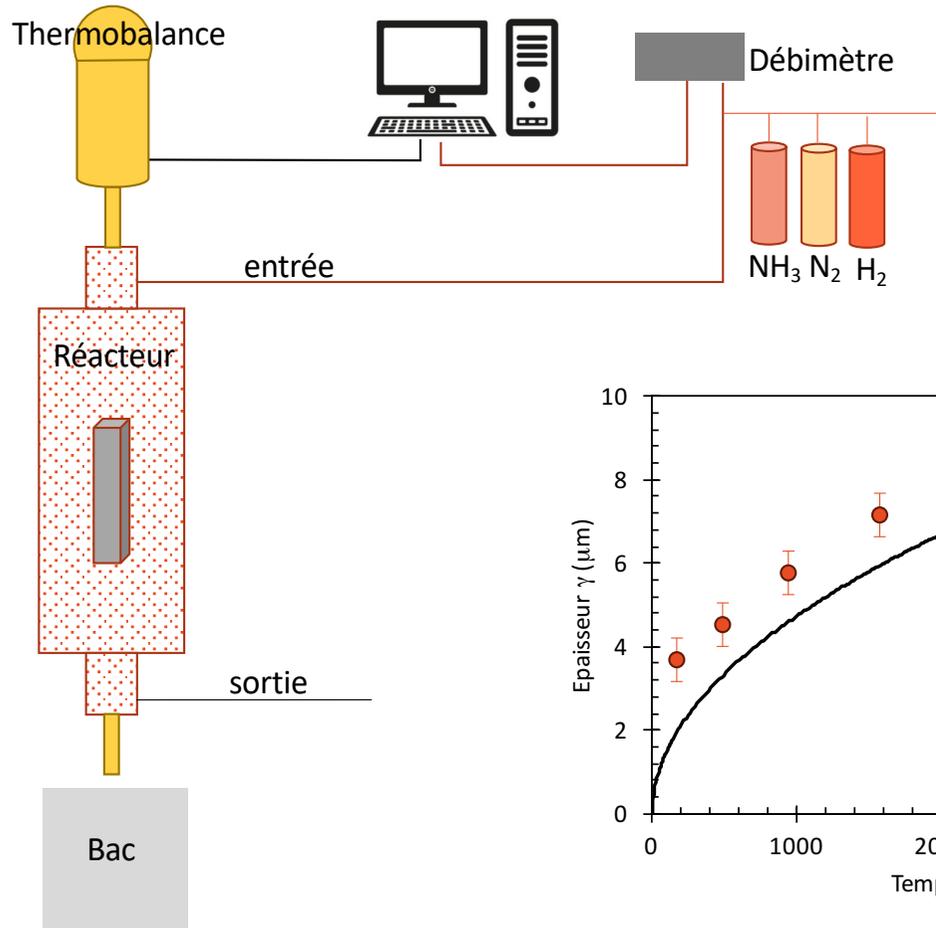
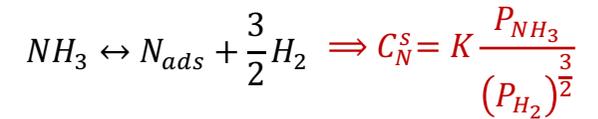
## Cinétique de croissance des couches nitrurées

Résultat : cinétique de croissance de  $\gamma'$  à 843K

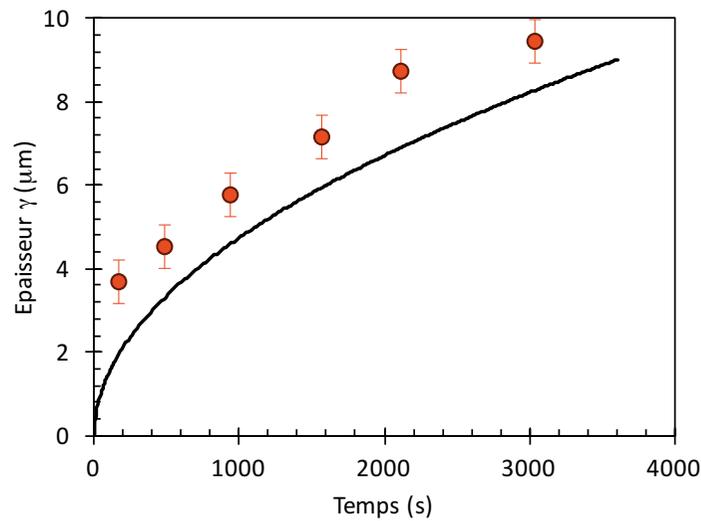


## Cinétique de croissance des couches nitrurées

Que dit l'expérience ?



$$\left[ \begin{array}{l} T = 843K \\ P_{NH_3} = 0.75 \times 10^5 Pa \\ P_t = 10^5 Pa \\ \Rightarrow C_N^s = 5.85\% \\ d_t = 1.48 \times 10^{-4} mol.s^{-1} \end{array} \right.$$



## Cinétique de croissance des couches nitrurées

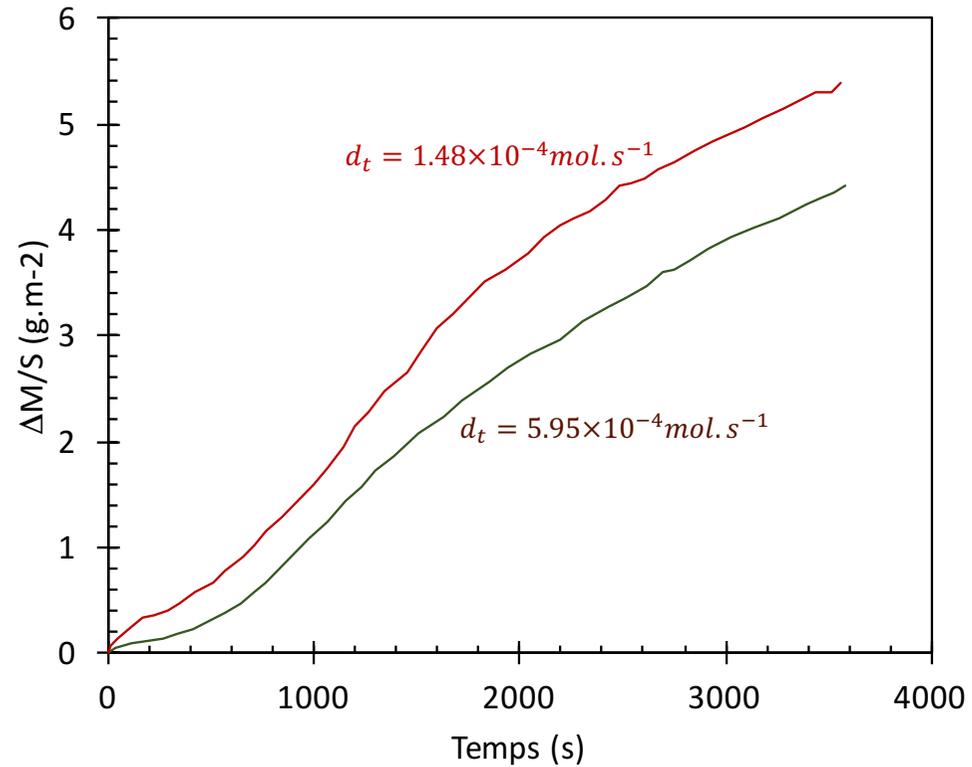
Que dit l'expérience ?

1

$$\left[ \begin{array}{l} T = 843K \\ P_{NH_3} = 0.75 \times 10^5 Pa \\ P_t = 10^5 Pa \\ \Rightarrow C_N^s = 5.85\% \\ d_t = 1.48 \times 10^{-4} mol \cdot s^{-1} \end{array} \right.$$

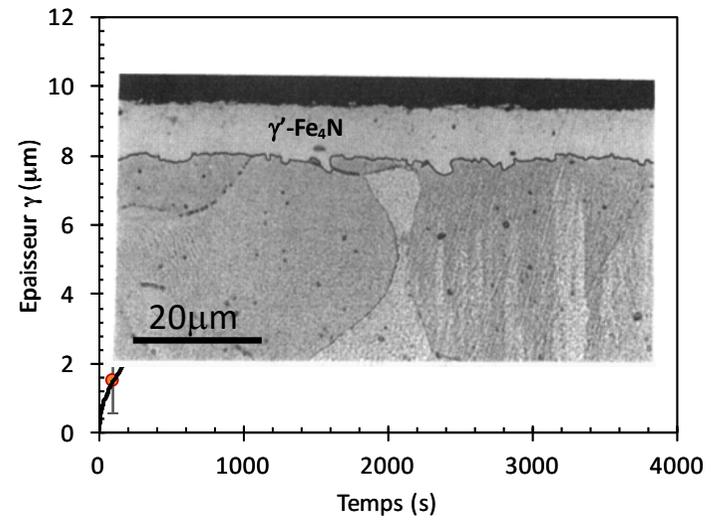
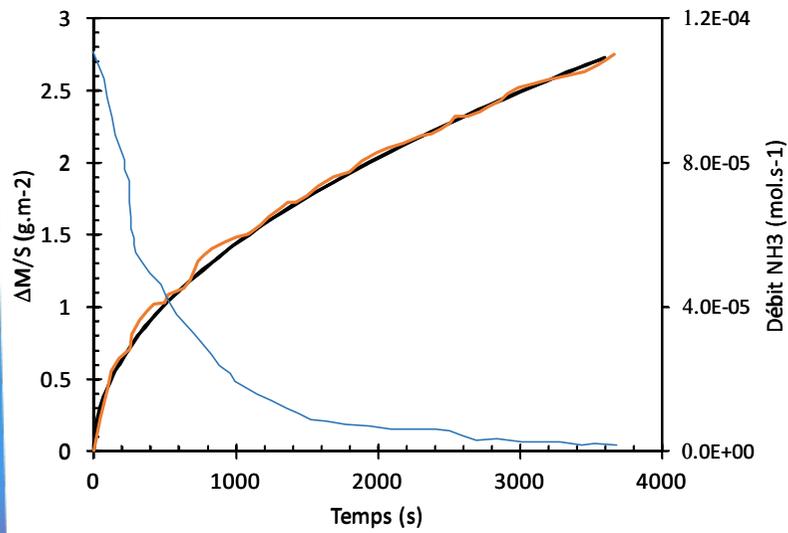
2

$$\left[ \begin{array}{l} T = 843K \\ P_{NH_3} = 0.75 \times 10^5 Pa \\ P_t = 10^5 Pa \\ \Rightarrow C_N^s = 5.85\% \\ d_t = 5.95 \times 10^{-4} mol \cdot s^{-1} \end{array} \right.$$



## Contrôle du procédé à l'aide du modèle

Nitruration à  $T=843\text{K}$  et  $C_N^S = 5.85\% \text{ pds}$



## PLAN : PARTIE 1

### ÉLÉMENTS MICROSTRUCTURAUX

### SÉGRÉGATION CHIMIQUE SUR LES DÉFAUTS

### INTERFACES ET CINÉTIQUE DE TRANSFORMATION : CAS DU BINAIRE

- Eléments introductifs
- Force motrice de transformation
- Equations de transport et cinétique de transformation
- Application : croissance des couches  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N

### INTERFACES ET CINÉTIQUE DE TRANSFORMATION : CAS DU TERNAIRE

- Conodes opératives
- Cinétique de croissance
- Volume élémentaire représentatif
- Analyse des interfaces à l'échelle nanométrique

## Conodes opératives

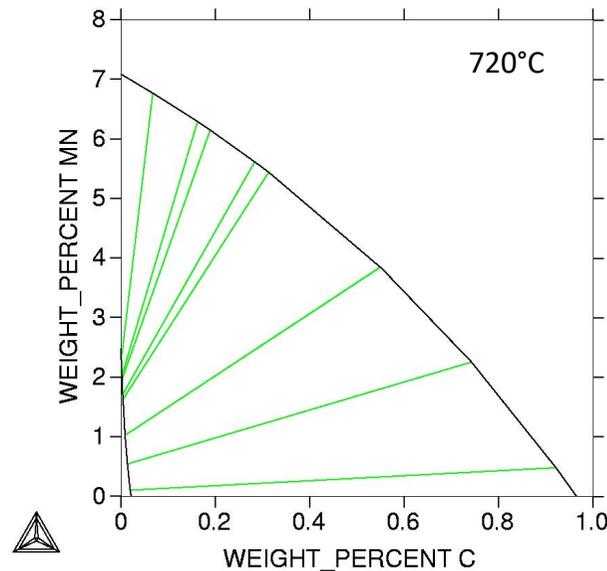
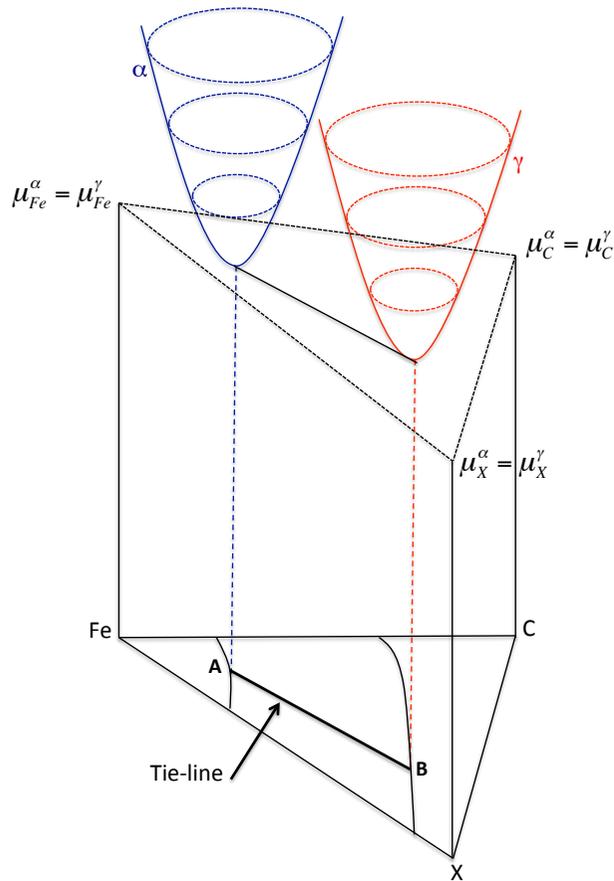
### ● Système ternaire

→ L'hypothèse d'équilibre local à l'interface implique l'égalité des potentiels chimiques  $\mu_k$

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\gamma \quad (k = Fe, Mn, C)$$

→ Il y a une infinité de conodes mais une seule est dite opérative

→ Pour la déterminer il faut trouver les concentrations à l'interface telle que la vitesse de l'interface combinée aux équations de transport respecte la loi de conservation de la matière



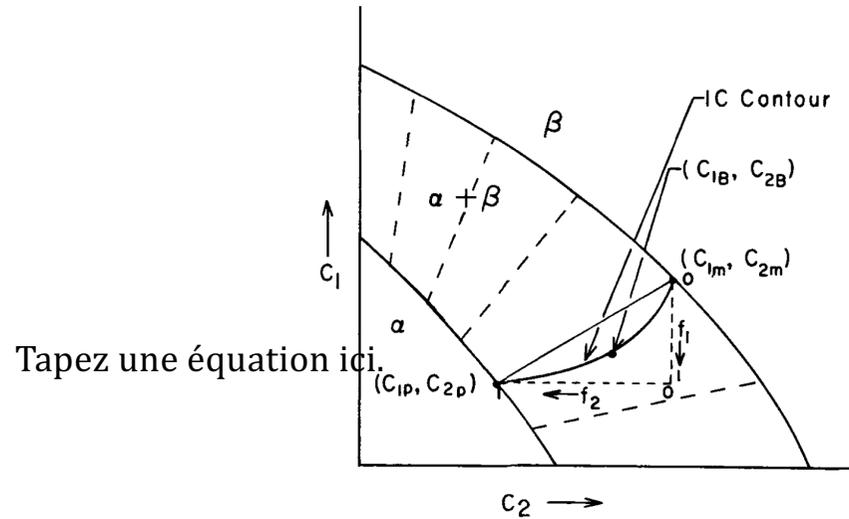
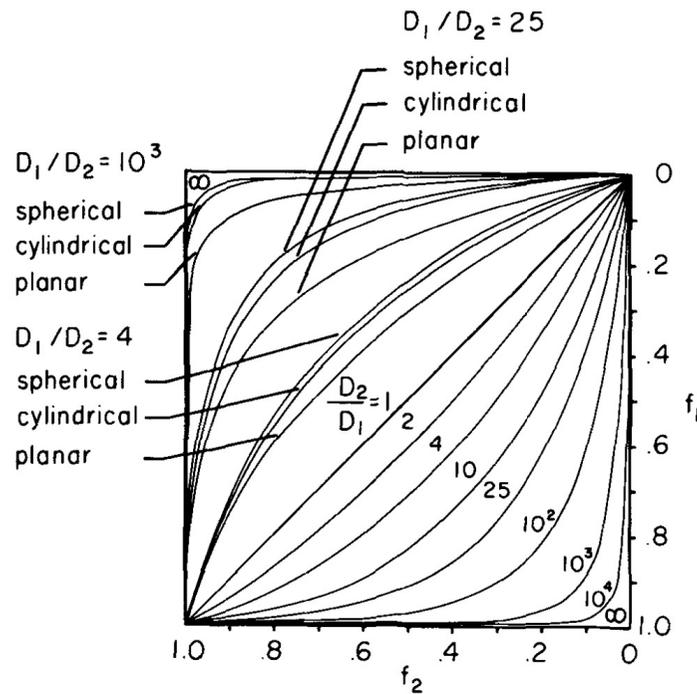
$$\left[ \begin{array}{l} \frac{v}{V_m^\alpha} (X_C^{i,\gamma} - X_C^{i,\alpha}) = J_C^\alpha - J_C^\gamma \\ \frac{v}{V_m^\alpha} (X_{Mn}^{i,\gamma} - X_{Mn}^{i,\alpha}) = J_{Mn}^\alpha - J_{Mn}^\gamma \\ J_k^\alpha = -D_k^\alpha \text{Grad} X_k^\alpha \\ \mu_k^\alpha = \mu_k^\gamma \end{array} \right.$$

# Cinétiques de croissance

## Contour de composition à l'interface (ICC) et ligne de zéro partition

### Diffusion-Controlled Precipitate Growth in Ternary Systems I [Metallurgical Transactions (1972)]

D. E. COATES



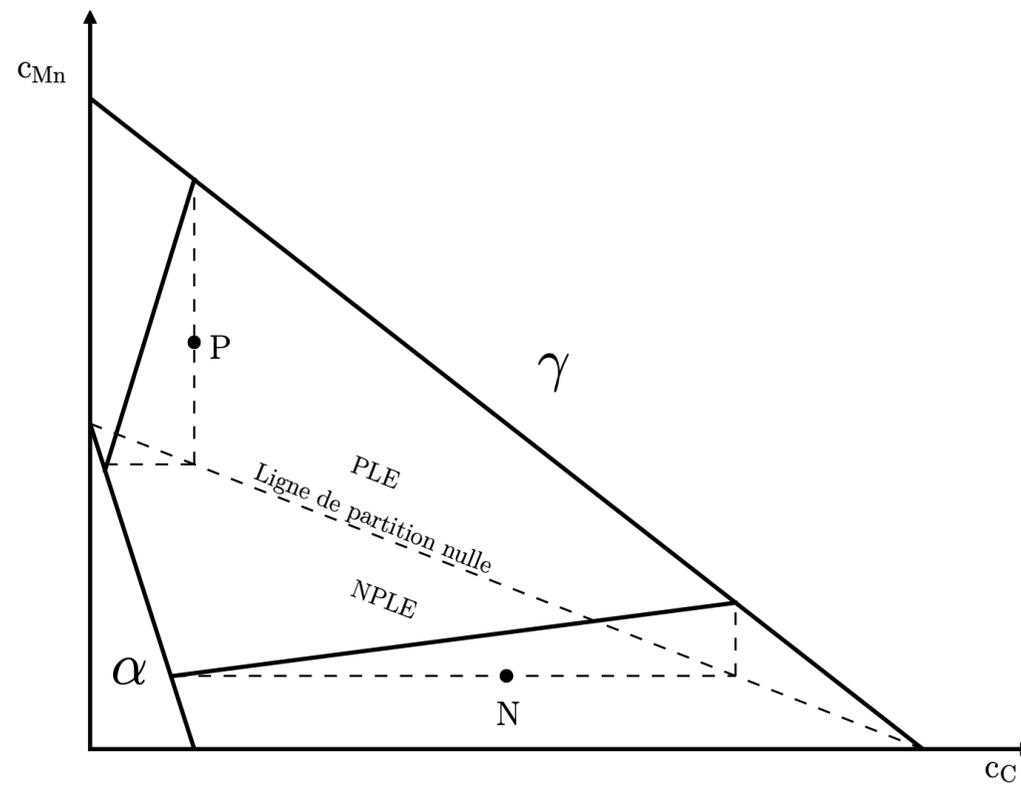
Tapez une équation ici.

- L'ICC dépend du rapport  $\frac{D_2}{D_1}$  et de la morphologie
- $\frac{D_2}{D_1} = 1$  : ICC est une droite
- $\frac{D_2}{D_1} > 10^4$  : ICC est un quasi triangle rectangle

$$\frac{D_C^\gamma}{D_{Mn}^\gamma} > 10^6 m^2 \cdot s^{-1}!$$

## Cinétiques de croissance

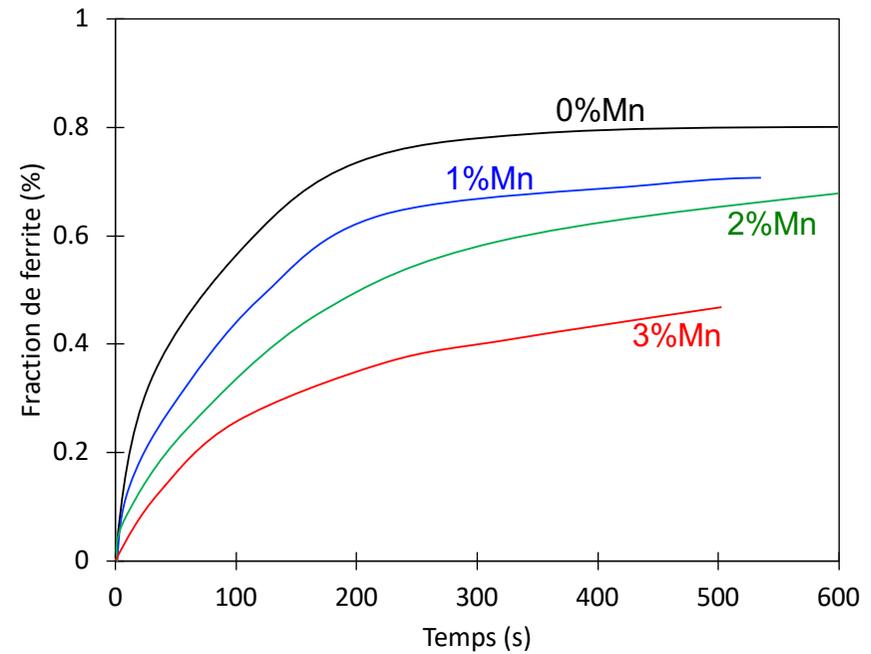
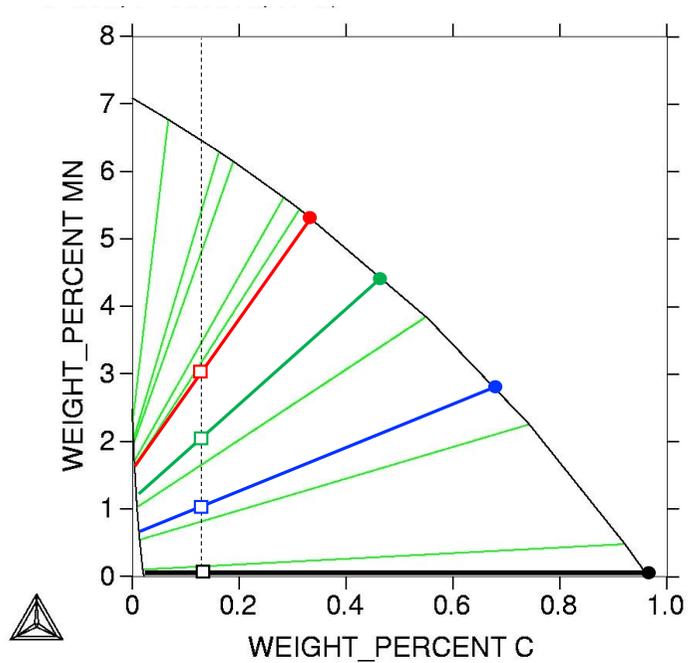
Contour de composition à l'interface (ICC) et ligne de zéro partition



## Cinétiques de croissance

### Système binaire vs système ternaire

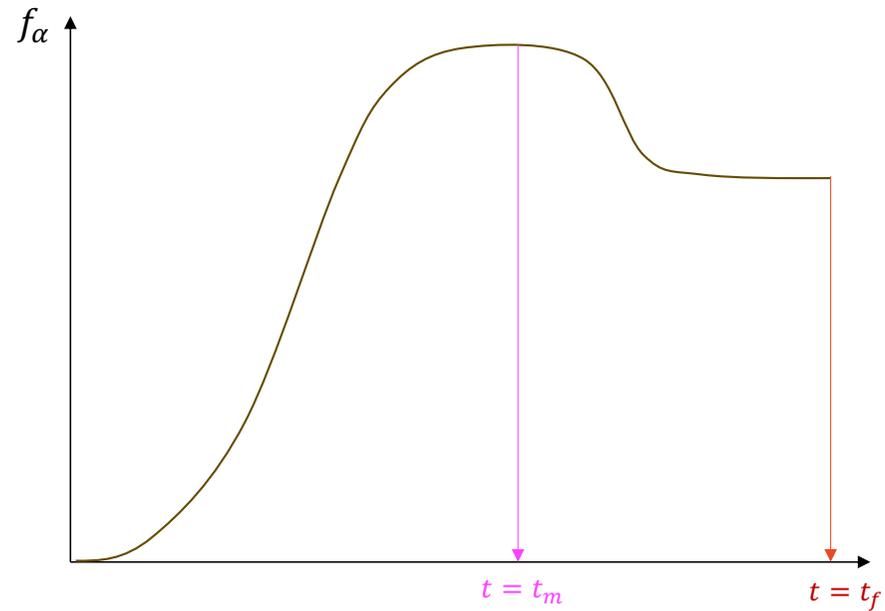
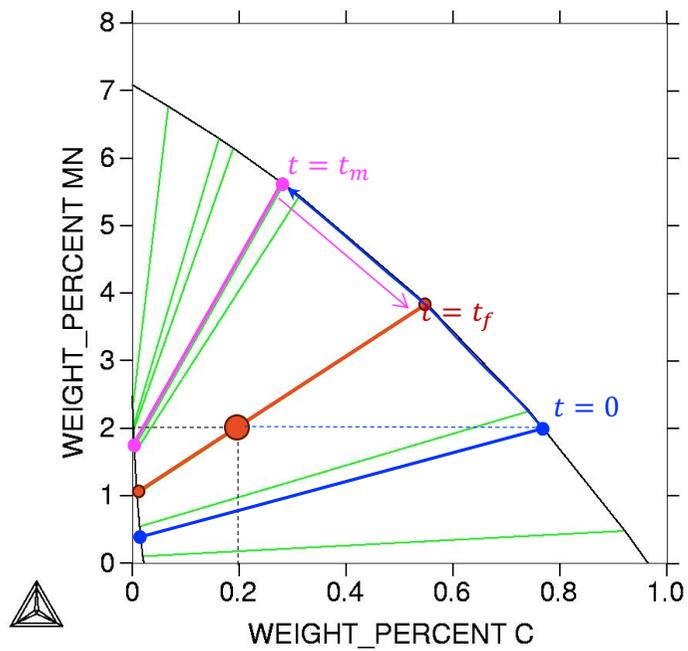
- Hypothèse  $D_C^\varphi = D_{Mn}^\varphi$  (peu probable !)
  - conode opérative = conode d'équilibre !
  - Le ralentissement de la transformation est dû à un effet purement thermodynamique



## Cinétiques de croissance

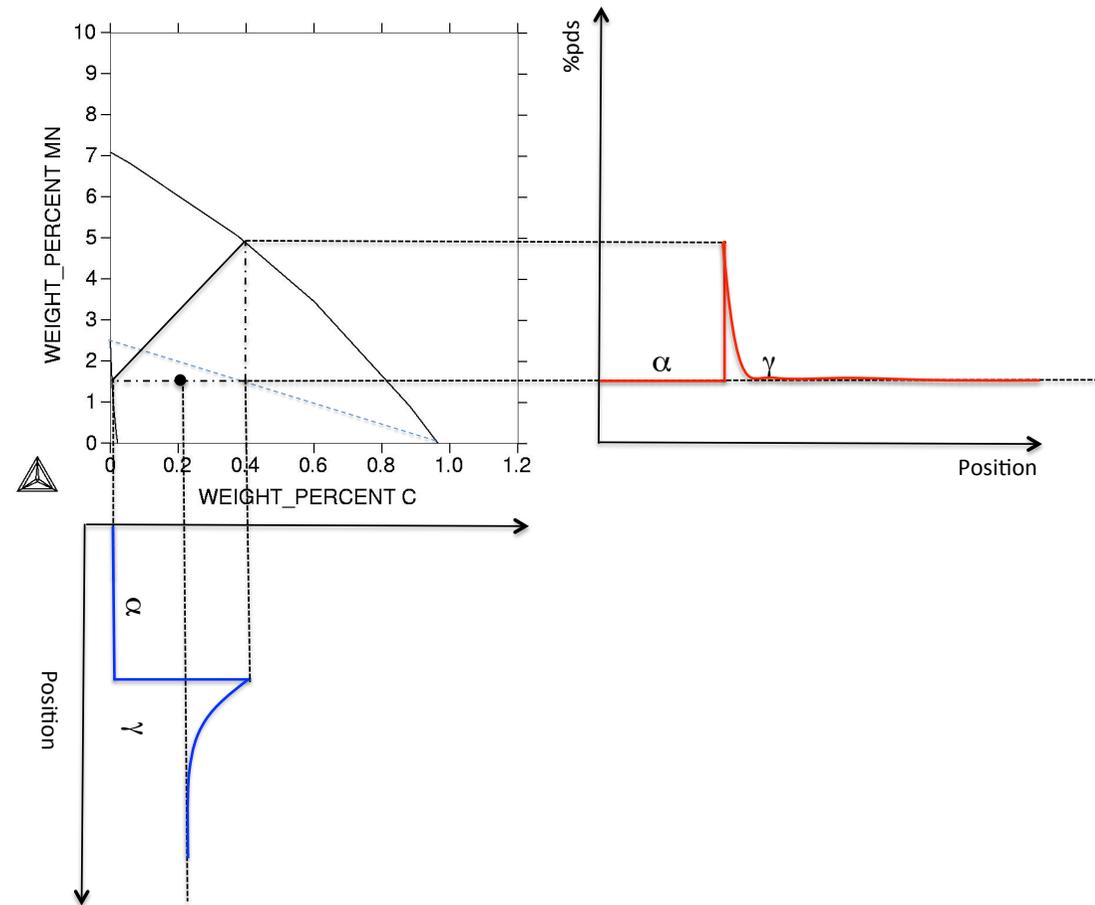
Fraction d'équilibre : est elle la fraction maximale ?

- Hypothèse  $D_C^\varphi \neq D_{Mn}^\varphi$  (très probable !)  
→ La fraction d'équilibre n'est pas la fraction maximale !



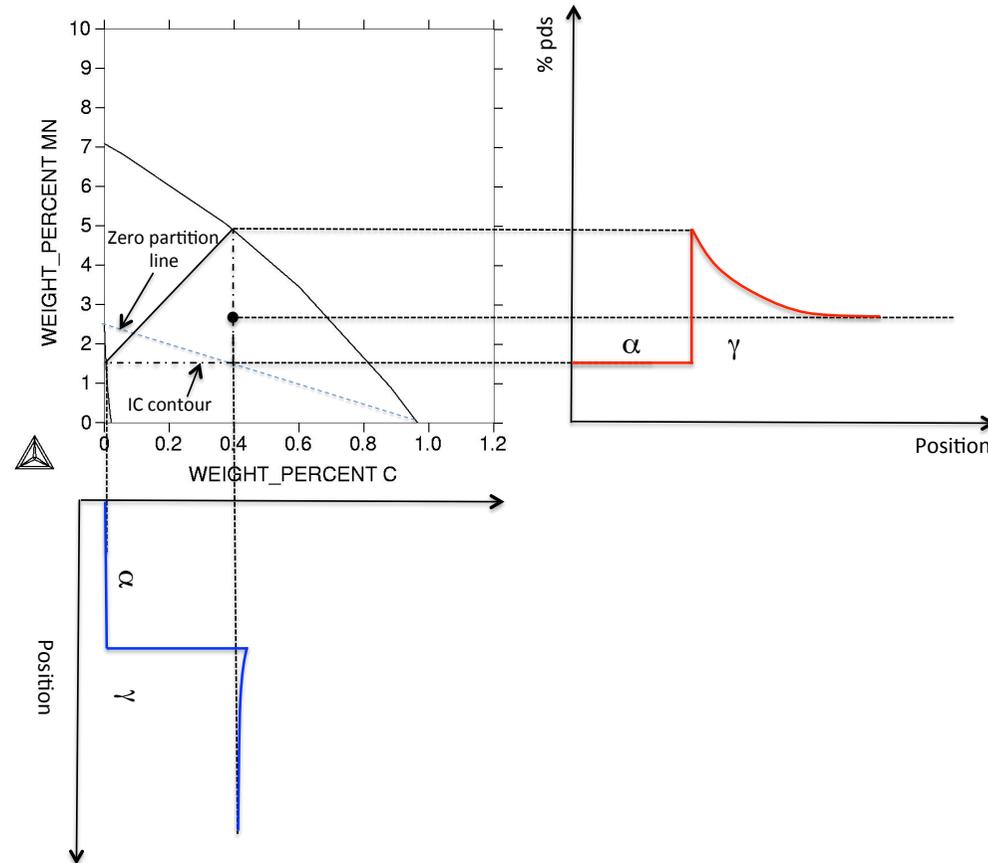
## Cinétiques de croissance

Equilibre local sans partition : mode LENP



## Cinétiques de croissance

### Equilibre local avec partition : mode LEP



# Cinétiques de croissance

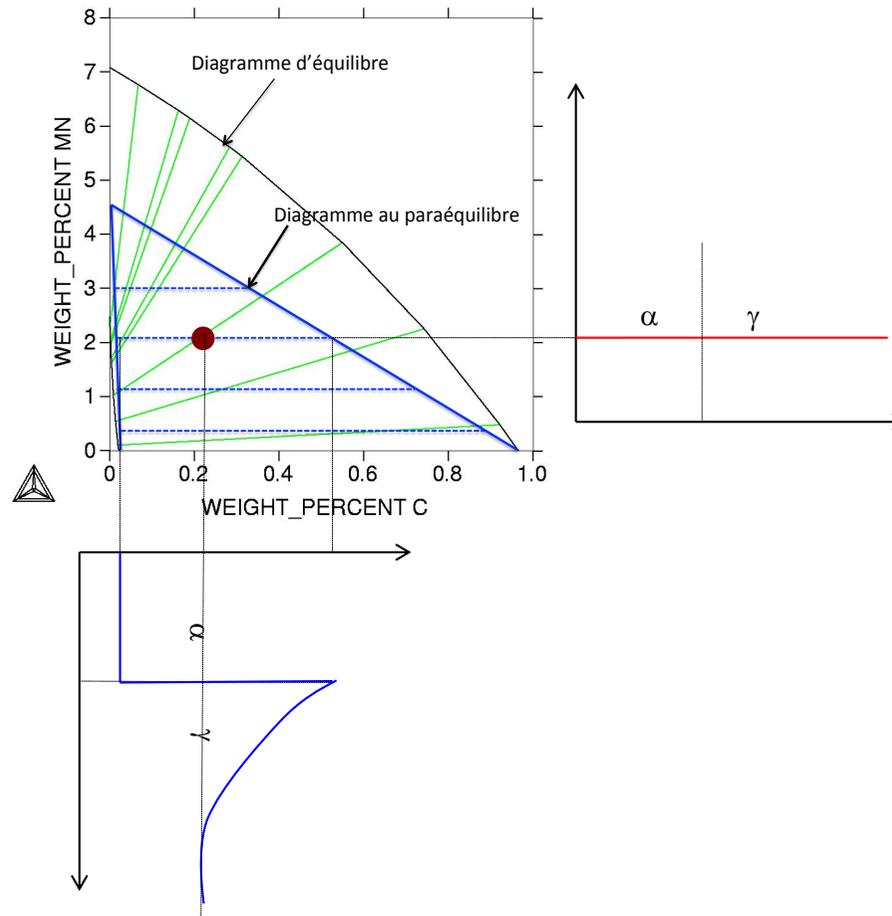
## Paraéquilibre

Conditions de paraéquilibre

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\gamma$$

$$\frac{C_{Mn}^\alpha}{C_{Fe}^\alpha + C_{Mn}^\alpha} = \frac{C_{Mn}^\gamma}{C_{Fe}^\gamma + C_{Mn}^\gamma}$$

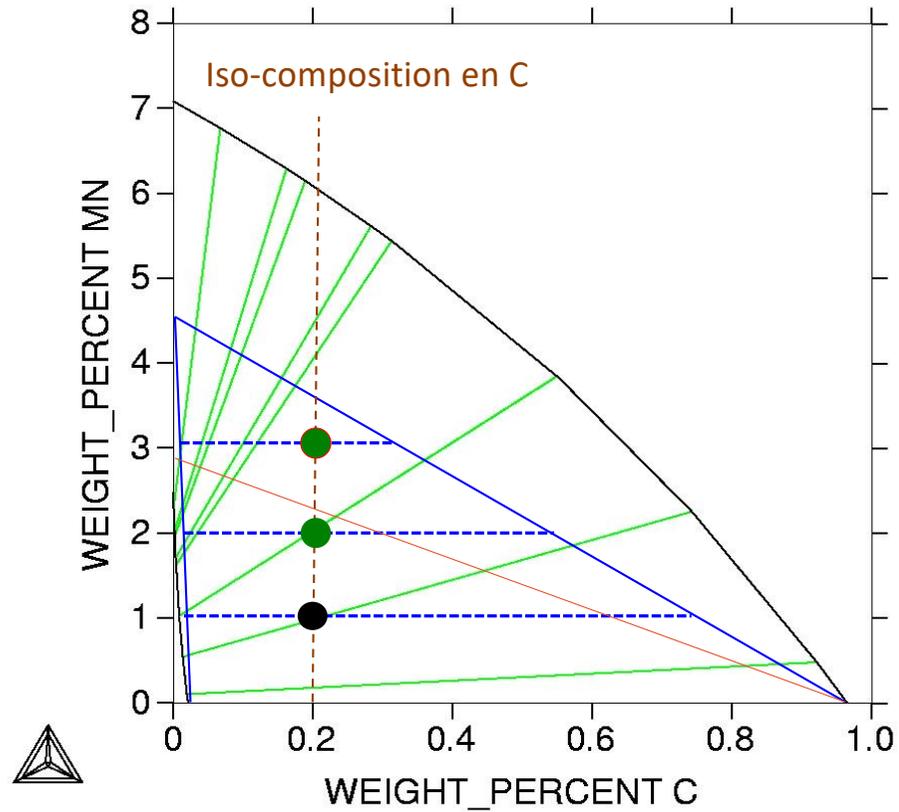
$$\frac{C_{Fe}^\alpha}{C_{Fe}^\alpha + C_{Mn}^\alpha} = \frac{C_{Fe}^\gamma}{C_{Fe}^\gamma + C_{Mn}^\gamma}$$



## Cinétiques de croissance

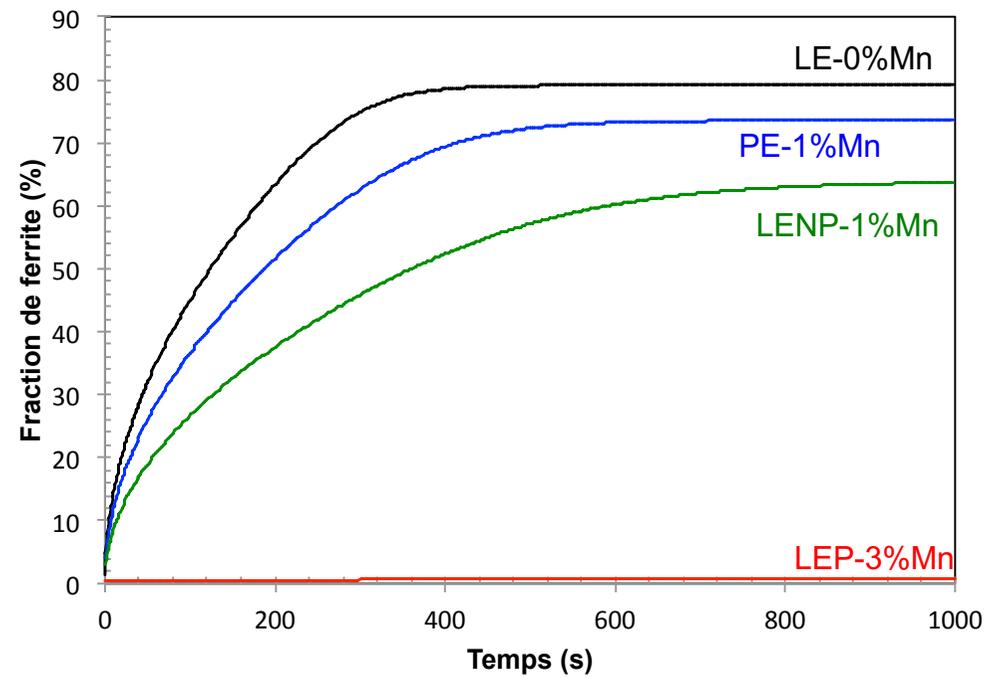
Comparaison mode LE, LENP, LEP et PE

Fe - 0.2%C - { 0%Mn | LE  
1%Mn | LENP  
PE  
3%Mn | LEP



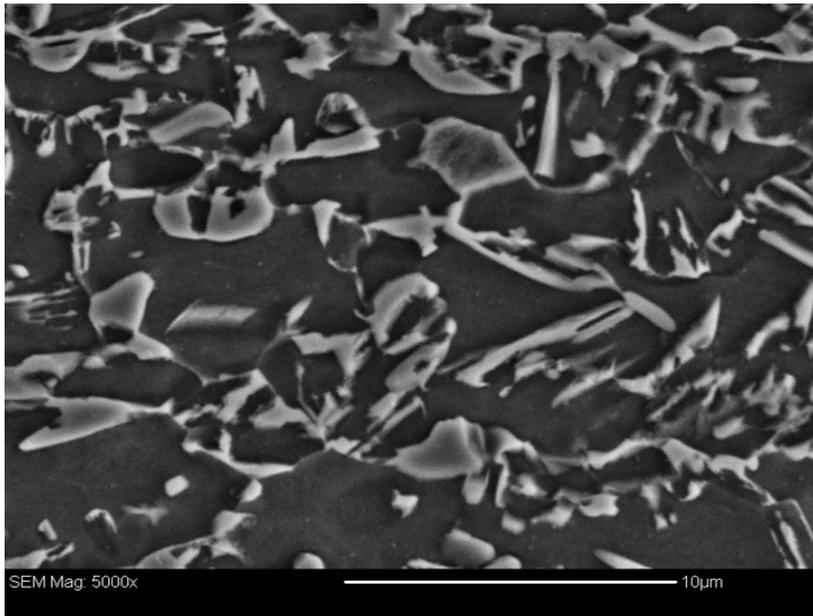
## Cinétiques de croissance

Comparaison mode LE, LENP, LEP et PE



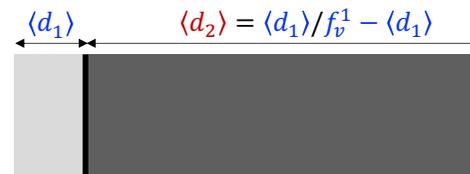
## Volume élémentaire représentatif

### Détermination du volume élémentaire représentatif ?

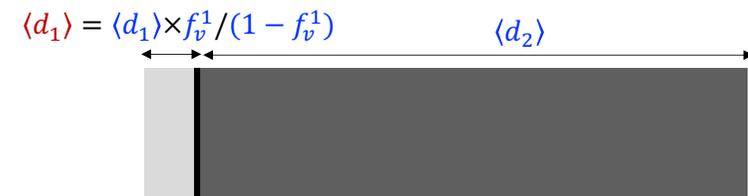


- $\langle d_1 \rangle$  : mesure de la taille moyenne de la phase 1
- $\langle d_2 \rangle$  : mesure de la taille moyenne de la phase 2
- $f_v^1$  : mesure de la fraction volumique de la phase 1
- $\langle l \rangle$  : mesure de la distance moyenne entre les phases 1

⇒ On fixe la taille de la phase 1 (la blanche !)



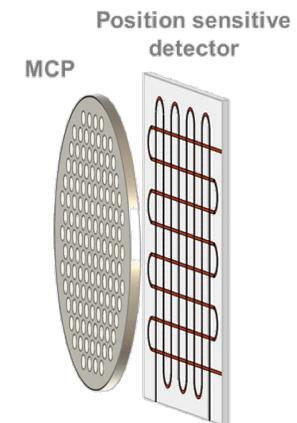
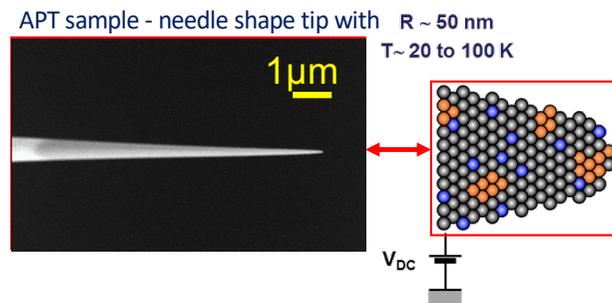
⇒ On fixe la taille de la phase 2 (la noire !)



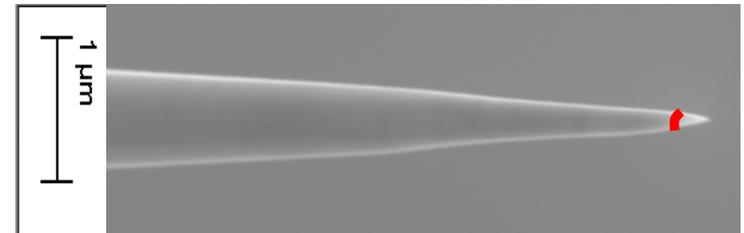
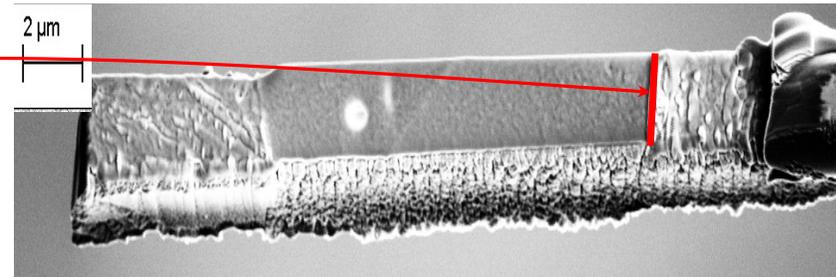
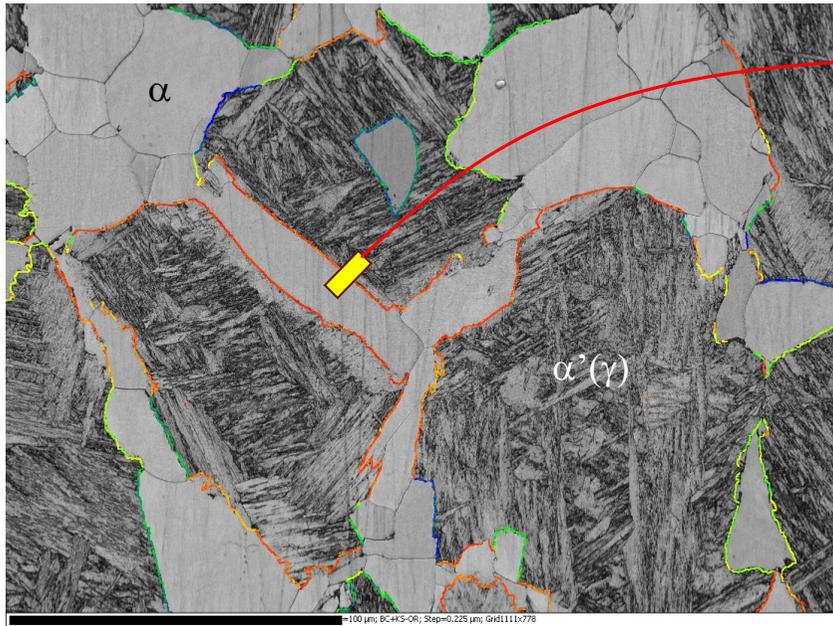
### LIMITATIONS

- Topologie et morphologie non accessibles
- Difficultés à déterminer le VER

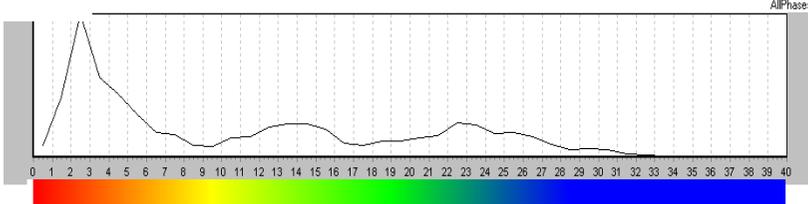
## Analyse des interfaces à l'échelle nanométrique



## Analyse des interfaces à l'échelle nanométrique

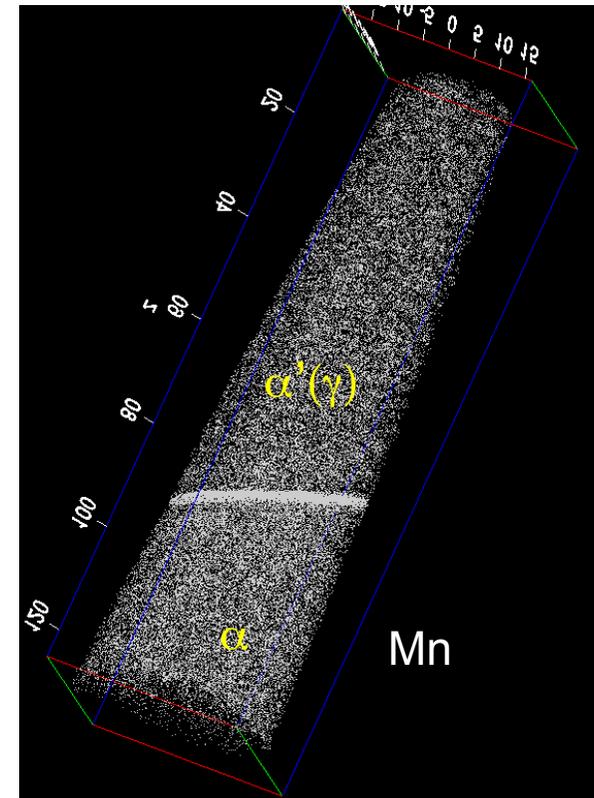
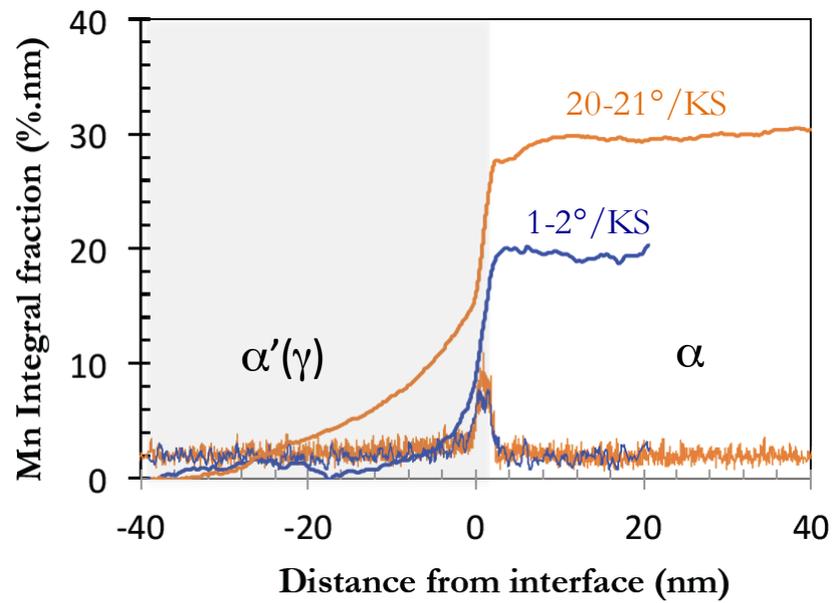
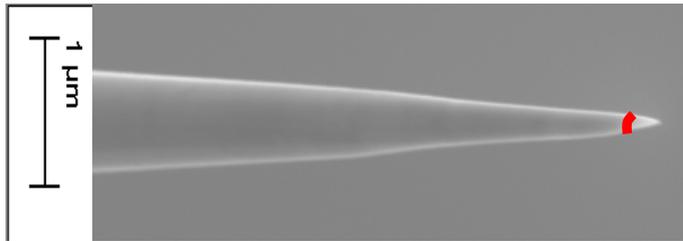


KS OR



## Analyse des interfaces à l'échelle nanométrique

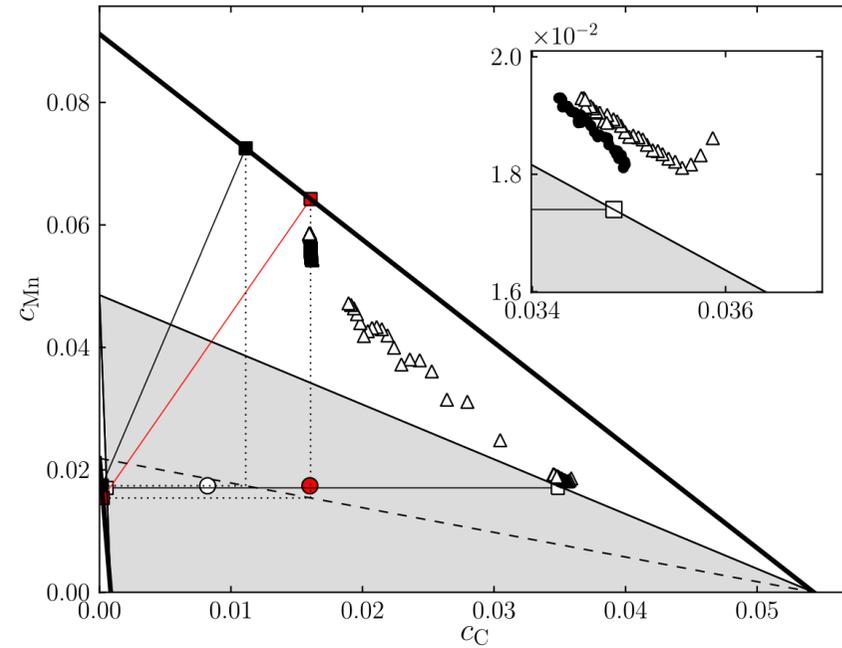
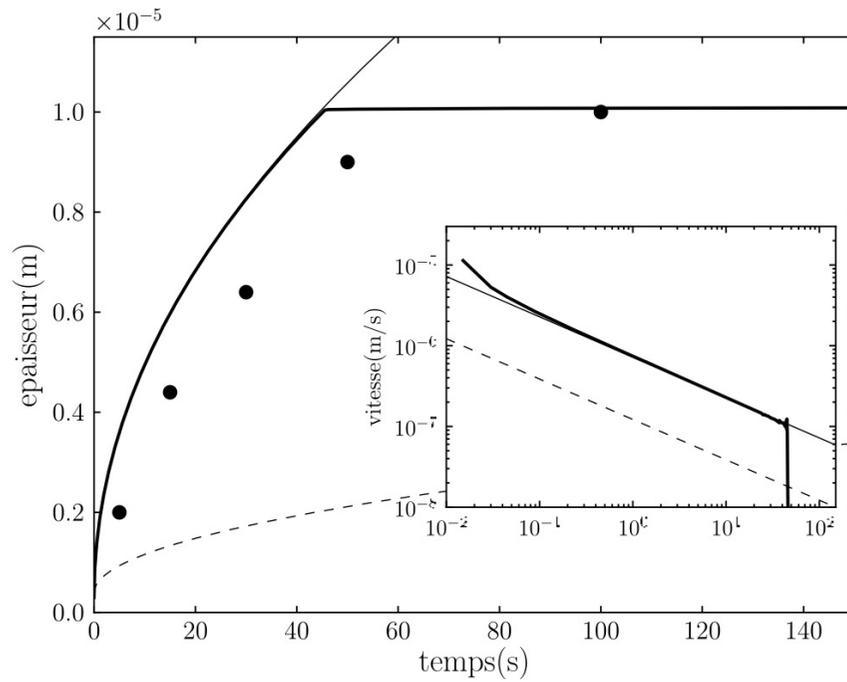
Analyse à la sonde atomique d'une interface de transformation



# Conclusion

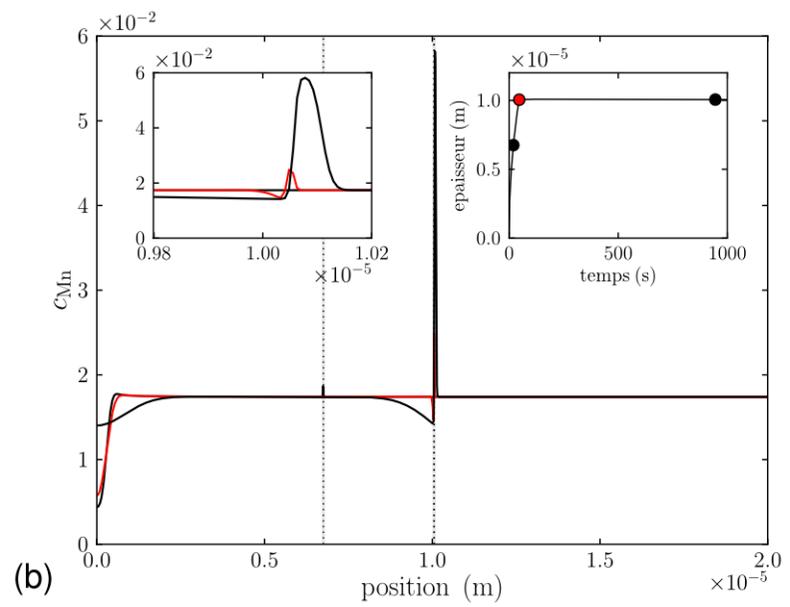
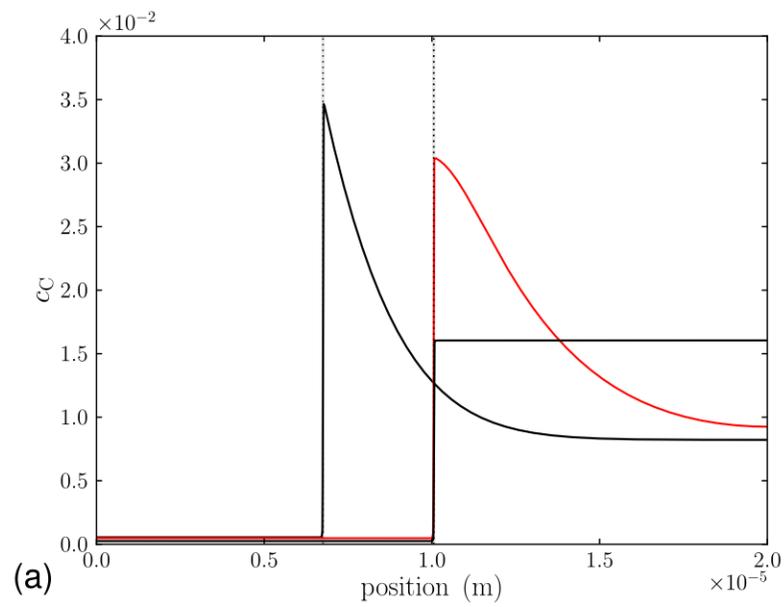
Modèle en champ de phase (Thèse A. Viardin)

$$\begin{cases} \partial_t \phi = -M_\phi \left( \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \right) \\ \partial_t c_i = \nabla \cdot \left( L_{ij} \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c_j} \right) \end{cases}$$



## Conclusion

### Modèle en champ de phase (Thèse A. Viardin)

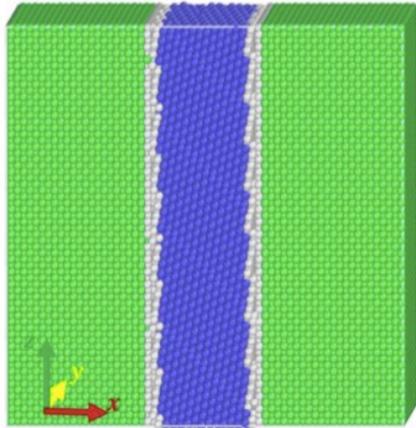


# Conclusion

## Interface de transformation (Thèse O. Nakonechna)

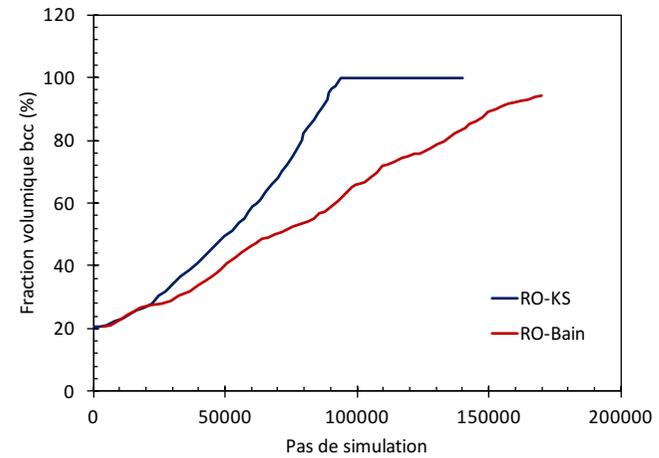
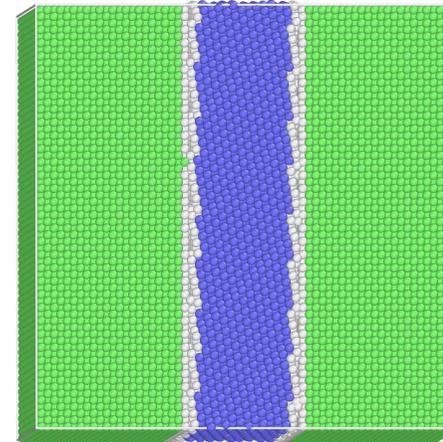
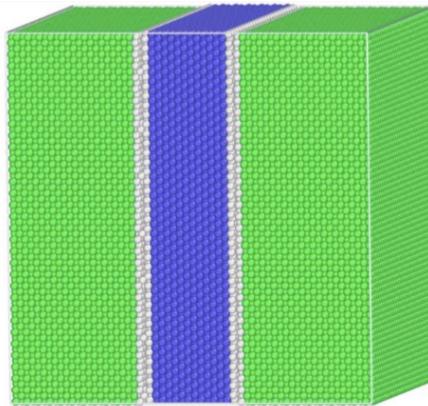
Fe

**KS-RO**  
 $\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha$   
 $\langle \bar{1}01 \rangle_\gamma \parallel \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle_\alpha$

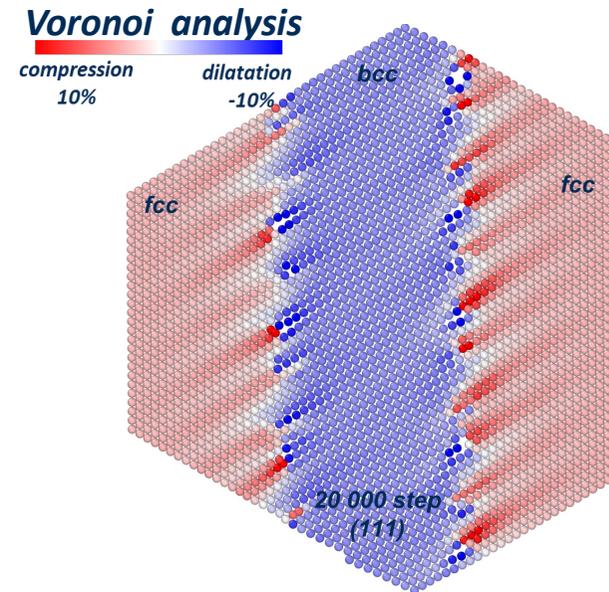
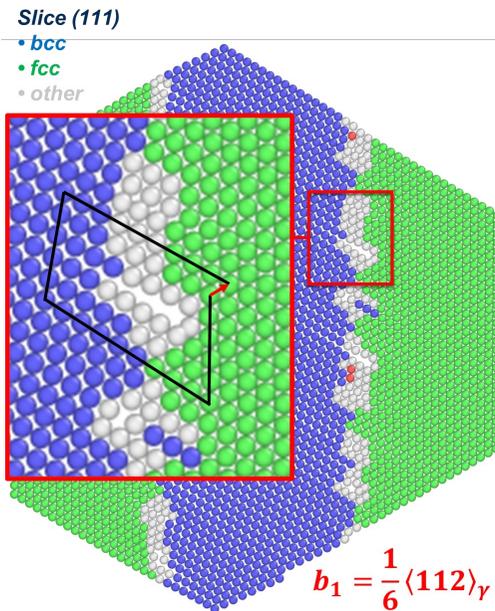


● fcc ● bcc ● hcp ● other  
 $L_{box} = 256, \frac{v_\gamma}{a_{bcc}} = 1.23, t = 0 \text{ step}$

**Bain-RO**  
 $\{010\}_\gamma \parallel \{001\}_\alpha$   
 $\langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 100 \rangle_\alpha$



## Conclusion



- ➡ Les interfaces contiennent des déconnexions périodiques
- ➡ Cette structure de défauts joue un rôle critique dans la croissance de la phase bcc et la propagation de l'interface :
  - elle crée un champ périodique de déformation élastique qui va permettre à la phase bcc de s'initier plus facilement dans les zones de faibles déformations
  - elle introduit des dislocations d'accommodation. La croissance va procéder par un glissement des dislocations le long de la direction  $\langle 112 \rangle_\gamma$  dans le plan (111)