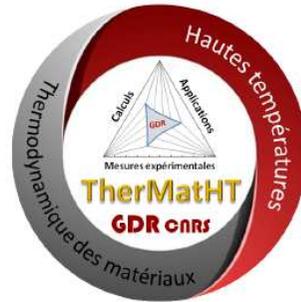


Description des objectifs du projet

Jacques Rogez

IM2NP – CNRS – Marseille

Atelier commun



- Aspect général du problème - finalité
- Aspect thermodynamique
- Aspect cinétique
- Méthode

Marseille-Amphi Ponte-11 octobre 2016

Réponse à la question : lors du refroidissement d'un système d'oxydes multiconstitué liquide et vitrifiable, pourquoi observe-t-on telle phase plutôt que telle autre ?

Peut-on influencer sur la nature des phases qui apparaissent ? (composition, vitesse, pression, germination hétérogène...)

Il faut donc décrire par une simulation numérique les chemins au refroidissement.

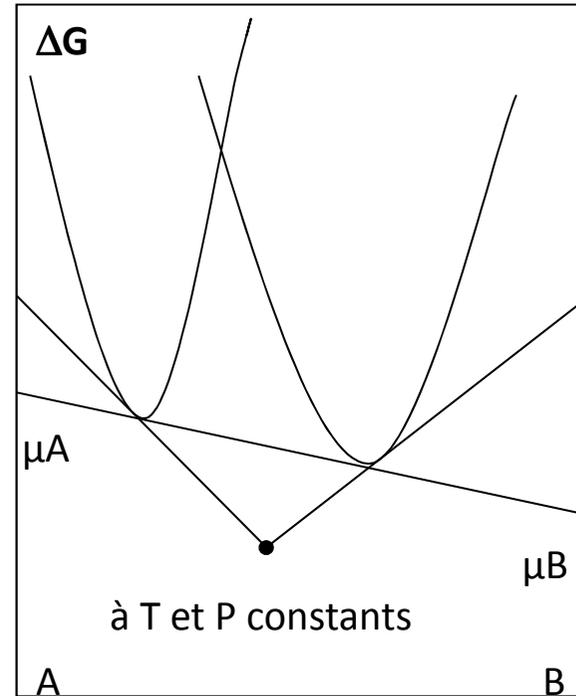
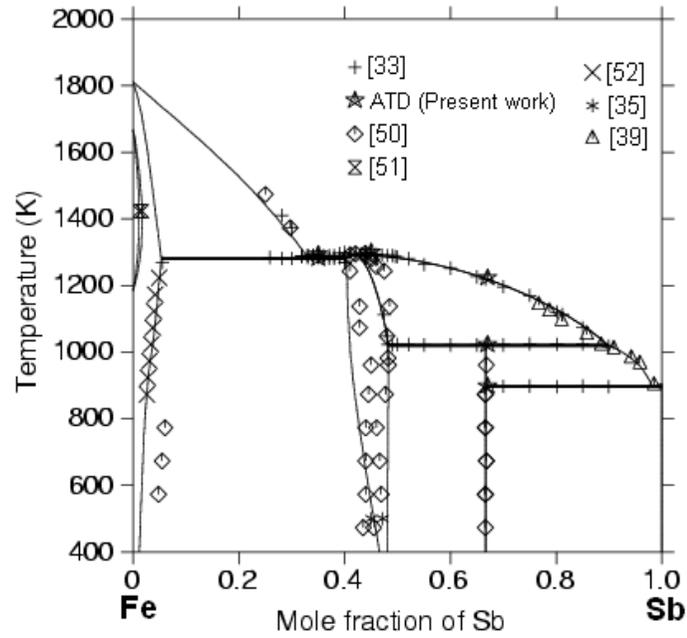
Le traitement numérique devient justifié dans la résolution d'un chemin complexe parmi de nombreuses réactions parallèles dans un système polyconstitué et multiphasé. Ce chemin dépend des évolutions avec la température des forces motrices et des cinétiques.

Une des conséquences est la nécessité d'introduire dans la simulation des données auxquelles on n'a peut être pas accès actuellement et qu'il faudra estimer ou mesurer.

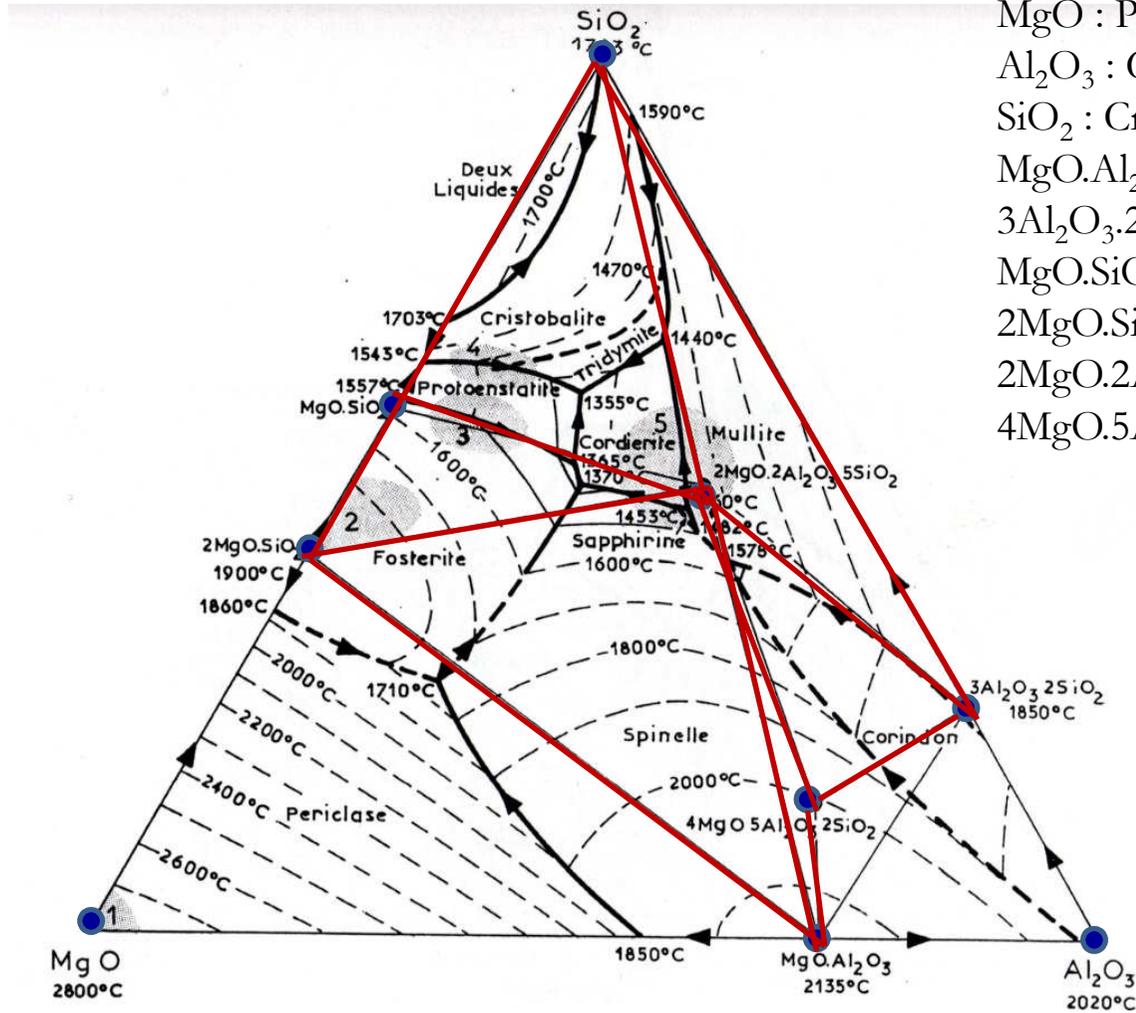
L'idée n'est pas nouvelle, il existe des logiciels qui pourraient effectuer ce type de simulation à condition de les adapter aux particularités du problème :

- Introduire les phases vitreuses qui généralement ne sont pas prises en compte.
- Introduire certaines phases cristallines réputées instables ou peu stables dans le diagramme d'équilibre, qui peuvent participer au chemin suivi lors du refroidissement.

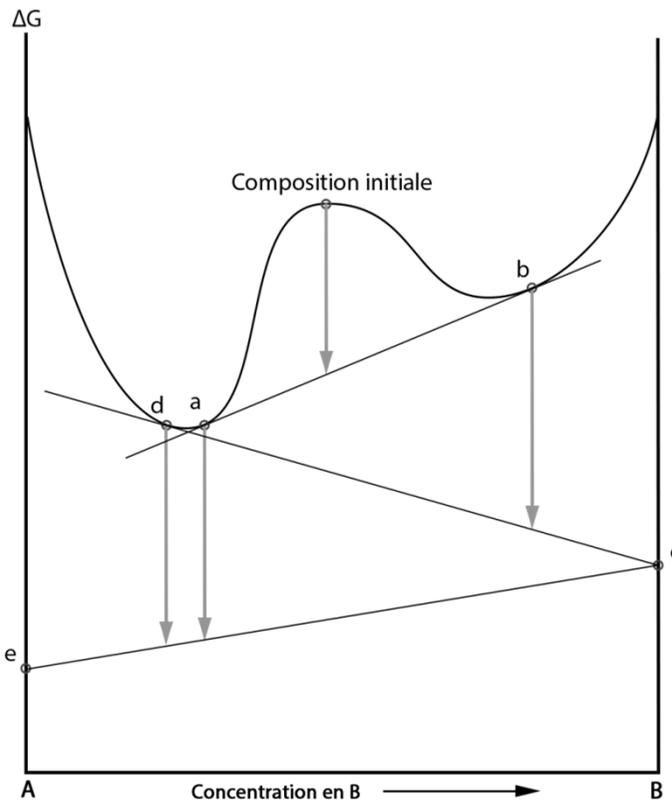
Chemin de cristallisation :



Cordiérite : solidification péritectique



- MgO : Périclase
- Al₂O₃ : Corindon
- SiO₂ : Cristobalite - Tridymite
- MgO · Al₂O₃ : Spinnelle
- 3Al₂O₃ · 2SiO₂ : Mullite
- MgO · SiO₂ : Enstatite
- 2MgO · SiO₂ : Forstérite
- 2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂ : Cordiérite
- 4MgO · 5Al₂O₃ · 2SiO₂ : Sapphirine



Liquide homogène
 Démixtion liquide ou vitreuse
 Cristallisation partielle

Aspect thermodynamique

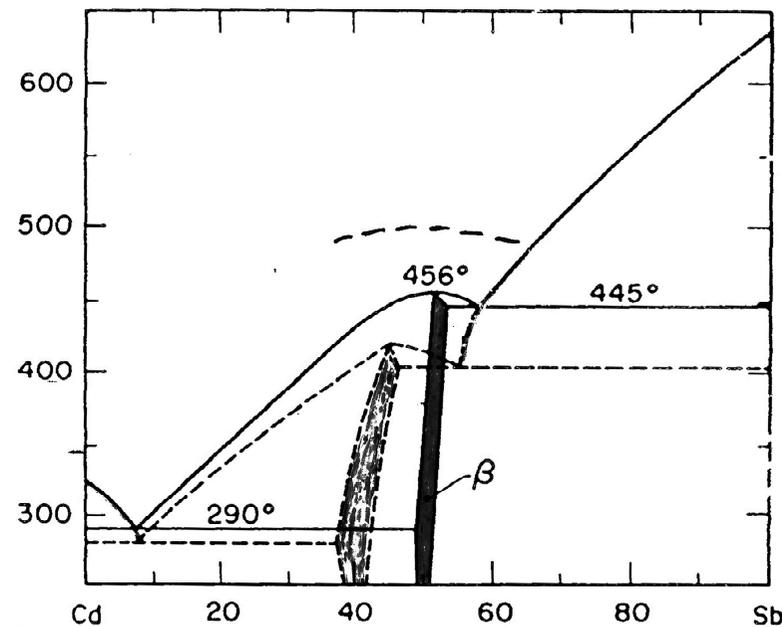
Il faut d'abord s'intéresser à l'énergétique, le moteur de toute transformation; A l'équilibre rien ne se transforme. La température décroît continuellement ou par paliers.

En premier lieu, il faut décrire thermodynamiquement les phases cristallines et liquides stables. C'est une modélisation-optimisation classique type CALPHAD "des états d'équilibre" qui inclue les données fonctionnelles et diagrammatiques. (S. Gossé)

Les modélisations analytiques des phases présentent une formulation souvent trop complexe pour être intégrée aux outils de calcul classiques. Il faut alors les approximer par un modèle plus général englobant les cas rencontrés les plus difficiles comme la solution liquide métal-oxyde par exemple.

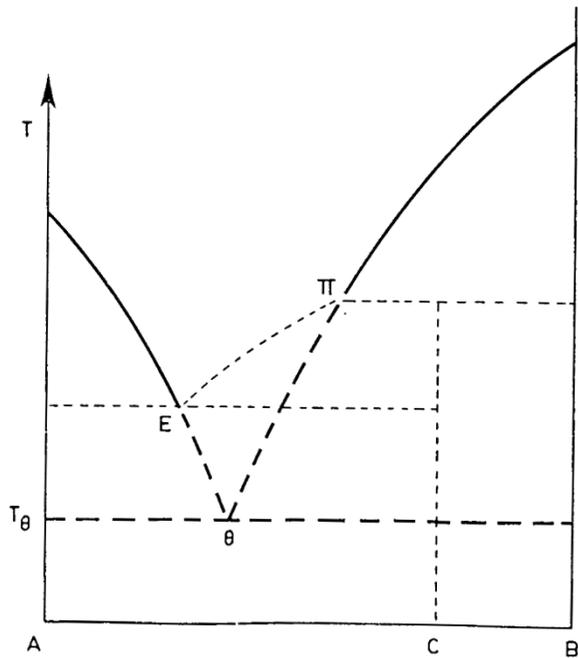
Métastabilité : Comment extrapoler les données du ou des liquides "vrais" pour la ou les phases liquides surfondues ? Problématique loin de T_f . Par exemple l'extrapolation classique de Meyer-Kelley n'est valable que dans un domaine limité de part et d'autre de T_f : $C_p = a + b.T + c.T^2 + d.T^2$

Mais ce n'est pas suffisant, il ne faut pas oublier les éventuelles phases cristallines instables, qui n'apparaissent pas dans le diagramme d'équilibre. Elles pourraient intervenir dans le chemin suivi, par le jeu de cinétiques de transformations plus ou moins rapides.

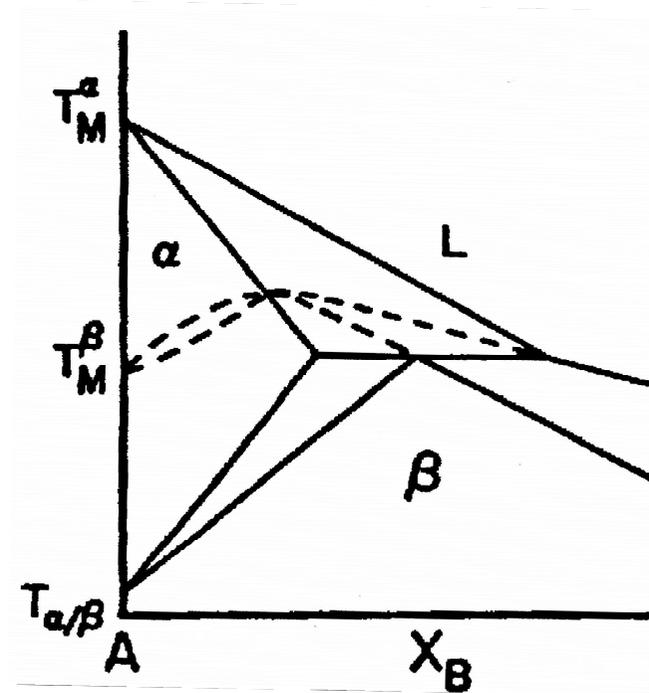


Si le chauffage du liquide est supérieur à 500°C et le refroidissement rapide, β n'apparaît plus.

Cristallisation difficile du composé C dans le liquide – pas de phase de substitution.



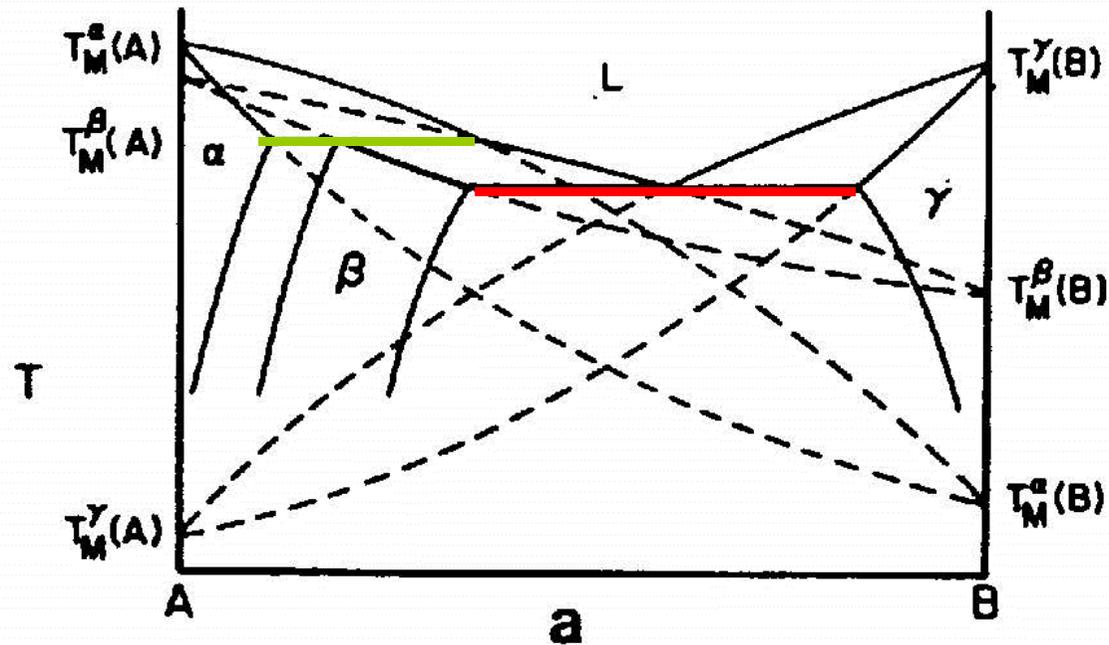
Cristallisation difficile de la phase α contrairement à la phase β dans le liquide



Quatre solutions α , β , γ et liquide.

Invariant $\beta \rightarrow \alpha + \text{liquide}$ —————

Invariant $\beta + \gamma \rightarrow \text{liquide}$ —————



La « suspension » de phases dans les logiciels est réalisable.

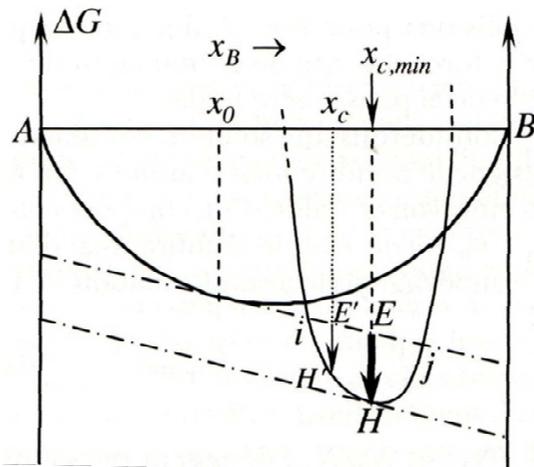
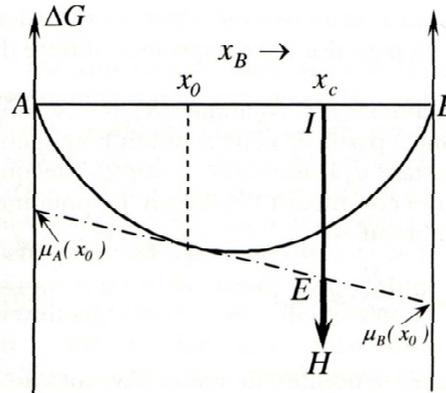
Décrire la thermodynamique des phases vitreuses qui sont évidemment absentes de l'étude précédente; choisir le modèle qui doit être compatible avec le logiciel.

A chaque vitesse de refroidissement correspond une phase vitreuse avec ses propres fonctions thermodynamiques. Les données nécessaires pour la description des phases vitreuses ($T_g(v, x_i)$, $S_{\text{conf}}(v, x_i)$, $H_{\text{conf}}(v, x_i)$) sont à compiler, à estimer ou à déterminer. (P. Benigni)

Il faut aussi envisager la démixtion de cette phase vitreuse.

Aspect cinétique

Force motrice :



$$G_{ini} = N_A \cdot \mu_A(x_0) + N_B \cdot \mu_B(x_0)$$

N_A moles de A et N_B moles de B - n_A moles de A et n_B moles de B dans le précipité.

x fraction molaire en B

x' composition de la phase mère après précipitation du germe de composition x_c .

$$G_{fin} = (N_A - n_A) \cdot \mu_A(x') + (N_B - n_B) \cdot \mu_B(x') + n_A \cdot \mu_A^c(x_c) + n_B \cdot \mu_B^c(x_c)$$

$$\text{Force motrice : } \Delta G_m = G_{fin} - G_{ini}$$

Si $x' = x_0$

$$\Delta G_m = x_c \cdot [\mu_B^c(x_c) - \mu_B(x_0)] + (1 - x_c) \cdot [\mu_A^c(x_c) - \mu_A(x_0)]$$

$$IH = x_c \cdot \mu_B^c(x_c) + (1 - x_c) \cdot \mu_A^c(x_c)$$

$$IE = x_c \cdot \mu_B(x_0) + (1 - x_c) \cdot \mu_A(x_0)$$

$$\Delta G_m = \Delta G_m^c(x_c) - [x_c \cdot \mu_B(x_0) + (1 - x_c) \cdot \mu_A(x_0)]$$

Valeur maximale pour :

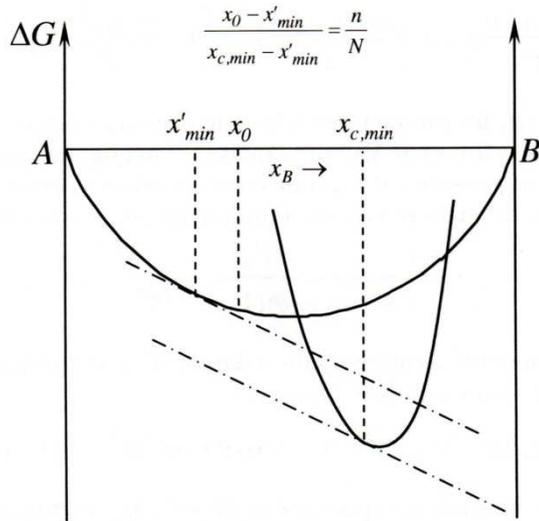
$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_c} \right)_{x_0} = \frac{\partial \Delta G_m^c(x_c)}{\partial x_c} + \mu_A(x_0) - \mu_B(x_0) = 0$$

$$- \left(\frac{\partial \Delta G(x)}{\partial x} \right)_{x_0} = \mu_A(x_0) - \mu_B(x_0)$$

$$\frac{\partial \Delta G_m^c(x_c)}{\partial x_c} = \left(\frac{\partial \Delta G(x)}{\partial x} \right)_{x_0}$$

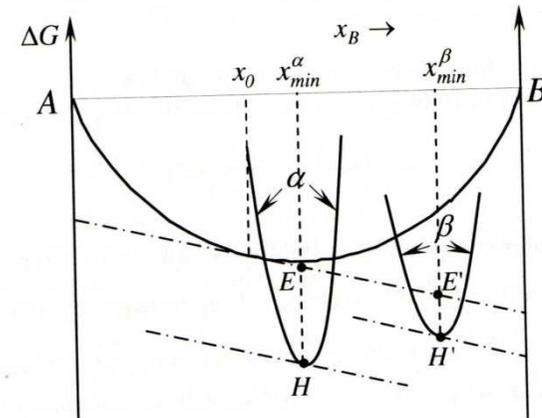
(S. Schuller)

Si la quantité de la nouvelle phase modifie la composition de la phase mère



Energie d'interface

Compétition à la germination entre plusieurs phases



Dans un premier temps une formalisation JMAK est peut être suffisante. Elle a l'avantage d'être générale, facilement modulable et sans doute son introduction dans le logiciel choisi sera simple, voire même déjà prévue. L'effet d'empêchement y est déjà traité. On distinguera les diverses cinétiques par le jeu de paramètres affecté à chacune d'elles.

Il faudra en faire la bibliographie et les introduire soit sous forme analytique. Relier aux grandeurs structurales et de viscosité (L. Cormier, D. Neuville, M. Micoulaut). Le même problème que pour les modèles thermodynamiques se pose, ou "lisser" cette forme analytique avec les paramètres d'une formulation plus générale, JMAK par exemple :

- démixtion de la phase liquide
- démixtion de la phase vitreuse
- précipitation des phases métalliques
- cristallisation des phases oxyde à partir du verre (M. Allix).

Les données nécessaires à intégrer, estimer ou mesurer sont des paramètres de germination (fréquence, énergie d'activation) et de croissance (coefficients de diffusion, énergie d'activation).

Forme générale de l'équation cinétique JMAK

Fraction volumique transformée

$$\frac{V_{\beta}}{V} = 1 - \exp(-kt^n)$$

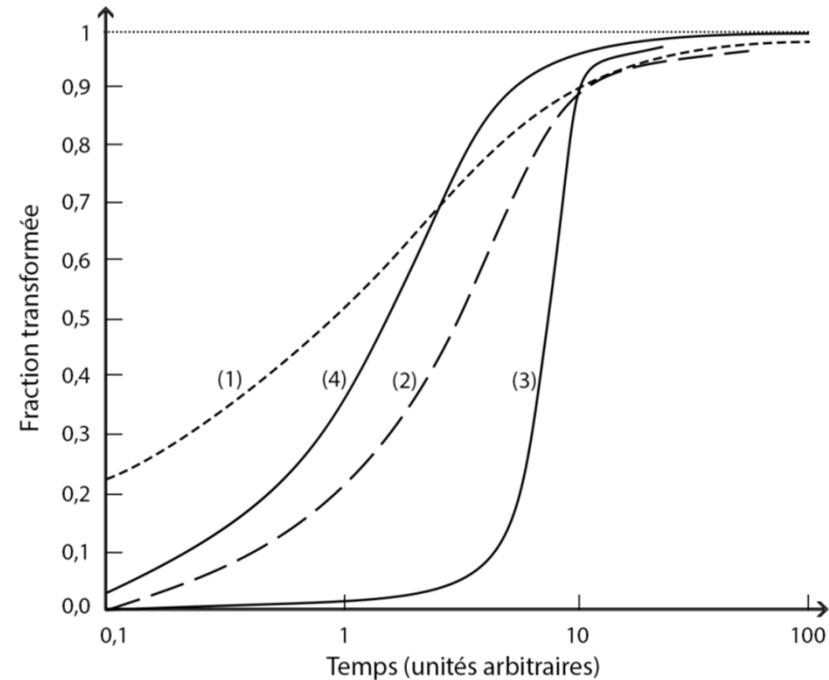
$\left(1 - \frac{V_{\beta}}{V}\right)$ peut être considéré comme la trace de l'effet d'empiètement.

Pour $n = 1$, on retrouve l'équation de la transformation homogène du premier ordre.

(1-2-3) $n=0,5-1-4$ (4) $k/2, n=1$

Vitesse

$$\frac{d\frac{V_{\beta}}{V}}{dt} = nkt^{n-1} \left(1 - \frac{V_{\beta}}{V}\right)$$



Transformation sans diffusion	n
Germination instantanée en début de transformation	3
Vitesse de germination constante	4
Vitesse de germination croissante	>4
Vitesse de germination décroissante	3-4
Germination instantanée à $t=0$ suivie d'une germination à l'interface	2
Germination instantanée à $t=0$ suivie d'une germination aux joints de grains	1

Transformation contrôlée par la diffusion

Germination instantanée à $t=0$ et croissance	3/2
Vitesse de germination constante et croissance	5/2
Croissance de plaquettes isolées ou d'aiguilles de taille finie	1
Amincissement de plaquettes après contact	1/2

Quelques idées sur la méthode à suivre

Procéder par étapes

Premier point à régler semble-t-il : le choix de l'outil c'est-à-dire du ou des logiciels à tester. (N. David)
Il pourrait s'agir d'un logiciel de type "solidification ou précipitation", incluant le calcul des fonctions thermodynamiques à partir d'une optimisation pour les phases à l'équilibre et hors équilibre. On disposerait donc d'une description des stabilités relatives des phases et donc des forces motrices de toutes les réactions imaginables. (DICTRA, PANDAT, OPEN CALPHAD ?)

Mettre une cinétique « standard » pour toutes les réactions type JMAK par exemple.

Modifier progressivement le raffinement dans la modélisation des cinétiques en observant les effets en comparaison avec l'expérience. Etude de la « sensibilité » des paramètres.

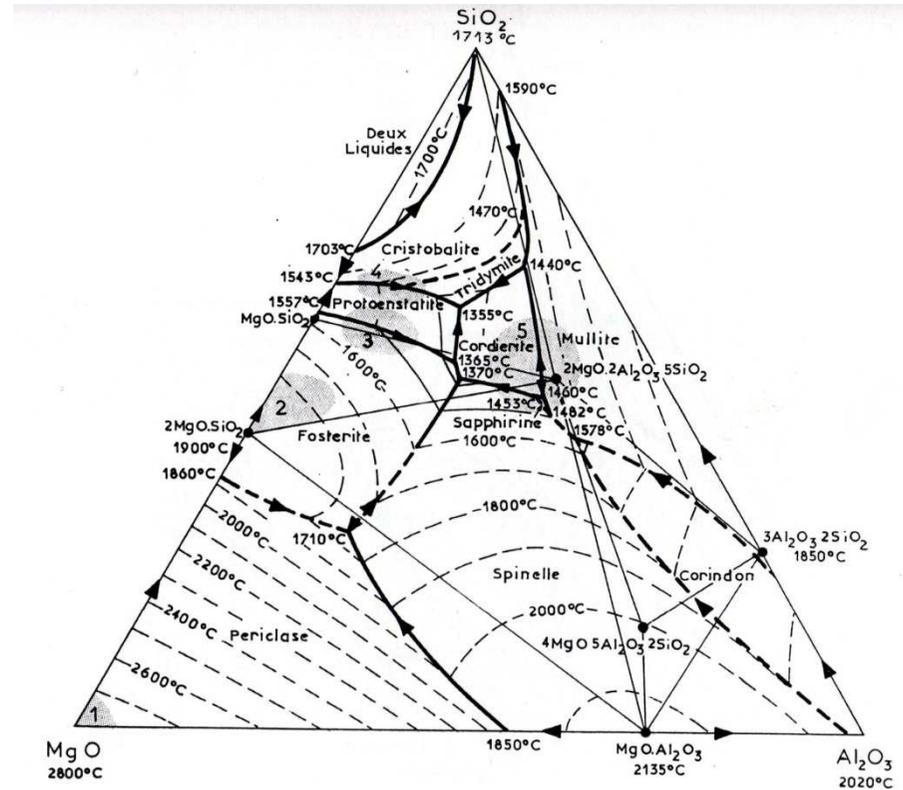
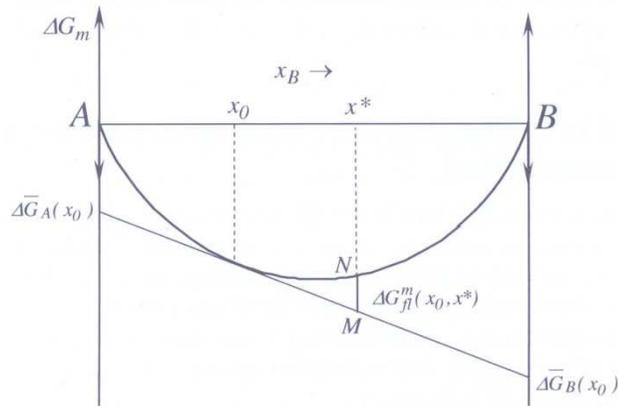
Les premiers essais pourraient s'effectuer sur un binaire choisi dans $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ où il existe déjà des données en particulier sur la phase vitreuse (à compiler, à compléter ?)

On pourra d'abord oublier la phase vitreuse si on ne considère la cristallisation qu'à partir de la phase liquide surfondue. Dans une seconde étape introduire une transition vitreuse simplifiée de type Simon. Modifier le modèle pour les systèmes polyconstitués. Le modèle de Gutzow-Schmelzer pourrait être le raffinement ultime mais risque d'être compliqué à introduire surtout pour un polyconstitué.

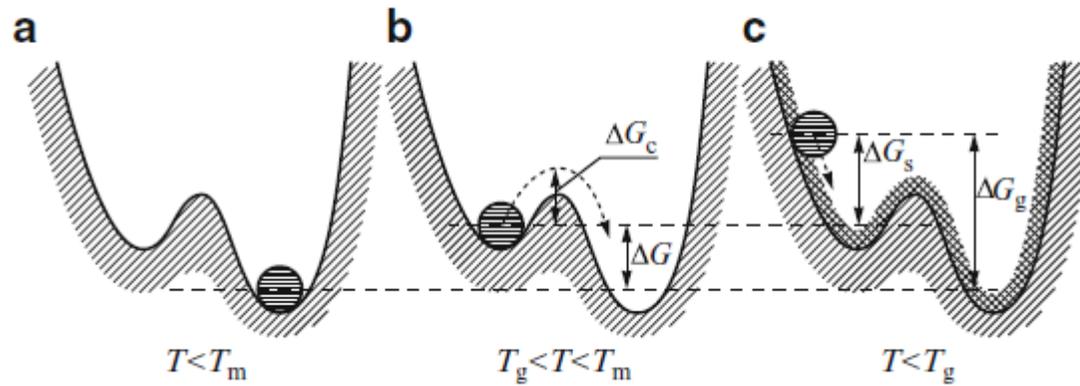
Ces essais préliminaires viseraient à identifier les paramètres importants à considérer; germination vis-à-vis de la croissance par exemple. Ils en induiront la recherche dans les études spécifiques des cinétiques envisagées ultérieurement pour les nouveaux systèmes.

Cette journée pour discuter, proposer des idées
Ambition mesurée fonction des réactions lors de cette journée
Soutien financier possible.

Fluctuation de concentration dans une solution



Métastable : mini local de G indépendant de la cinétique – variables T, P, μ_i
 Hors équilibre : T, P, μ_i + variable cinétique interne comme un paramètre d'ordre



Ce logiciel est peut-être à créer mais il faut fouiller d'abord parmi les logiciels existants.

Une première analyse succincte montre qu'apparemment DICTRA ne conviendra pas. C'est un code qui prévoit les transformations ne faisant intervenir que la diffusion en 1D ou 2D que l'on peut réduire en 1D (coordonnées cylindriques par exemple); pas de germination possible donc rédhibitoire.

PANDAT semble, lui, beaucoup plus souple dans son traitement de la cinétique. Son module *PanPrecipitation* semble inclure la nucléation.

OPEN CALPHAD pourrait peut-être aussi convenir. Dans tous les cas il faut s'enquérir précisément des entrées et sorties du logiciel et sous quelle forme.

- **Imaginons les étapes du logiciel à créer :**
- programmation d'une diminution de la température du système (variable externe maîtrisée) soit continue soit par steps,
- calculer à chaque step les fonctions enthalpies libres de toutes les phases stables ou métastables, cristallines, liquide vrai ou surfondu, vitreuses
- en déduire toutes les forces motrices possibles de transformation.
- calculer à l'aide de la bibliothèque de cinétiques les fractions transformées de toutes les transformations en respectant la règle des leviers et la conservation de la masse. Cette systématique risque de générer de multiples fractions transformées de très faibles valeurs. Le problème de l'élimination de ces faibles fractions transformées à partir d'un critère à choisir, peut être compliqué. On en déduira le chemin de "stabilisation" le plus probable gouverné par la thermodynamique et la cinétique.

