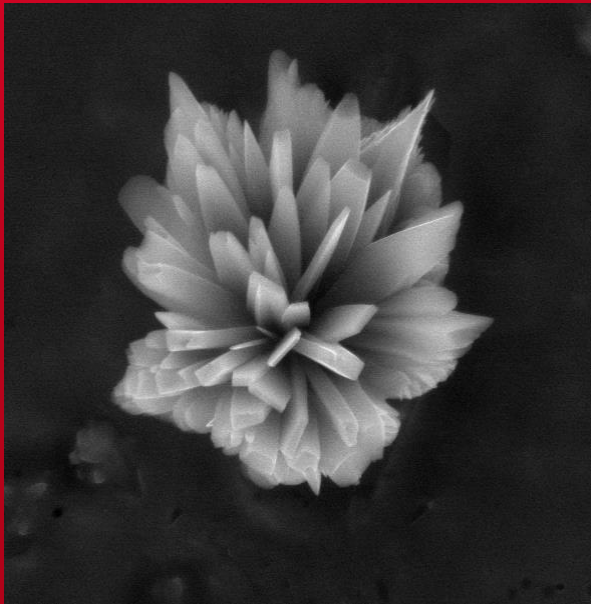


DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



[www.cea.fr](http://www.cea.fr)



Université Claude Bernard



Lyon 1



## Atelier commun USTV/ GDR TherMat HT

### Thermodynamique des verres

# Modèle de cinétiques pour décrire la cristallisation

Sophie SCHULLER

*CEA, DE2D, SEVT/LDPV - Marcoule F-30207 Bagnols-Sur-Cèze,  
France*

## Quels modèles prendre en compte et quels outils utiliser pour modéliser les cinétiques de transformation de phases ?

Détermination de la fraction de cristal formé au cours du processus de cristallisation dans une phase vitreuse ?

Modèle classe 1 : Modèles intégraux  $p=f(t)$  : modèle 0D **sans vision spatiale**

Modèle classe 2 : Modèles intermédiaires  $p=f(t,\lambda)$  spatialisation : modèle 1D prenant en compte la diffusion (*Exposé Gildas Guillemot*)

Modèle classe 3 : Modèles résolus  $p=f(t,x)$  : modèle 3D prenant en compte la microstructure des phases formées (*Exposés Mathis Plapp, Franck Pigeonneau*)

## **Outils de simulation existants permettant de décrire les transformations de phase ?**



## Modules spécifiques dans les logiciels existants

Il existe des modules spécifiques dans les logiciels Pandat, ThermoCalc, MatCalc permettant de simuler la cinétique de précipitation en température

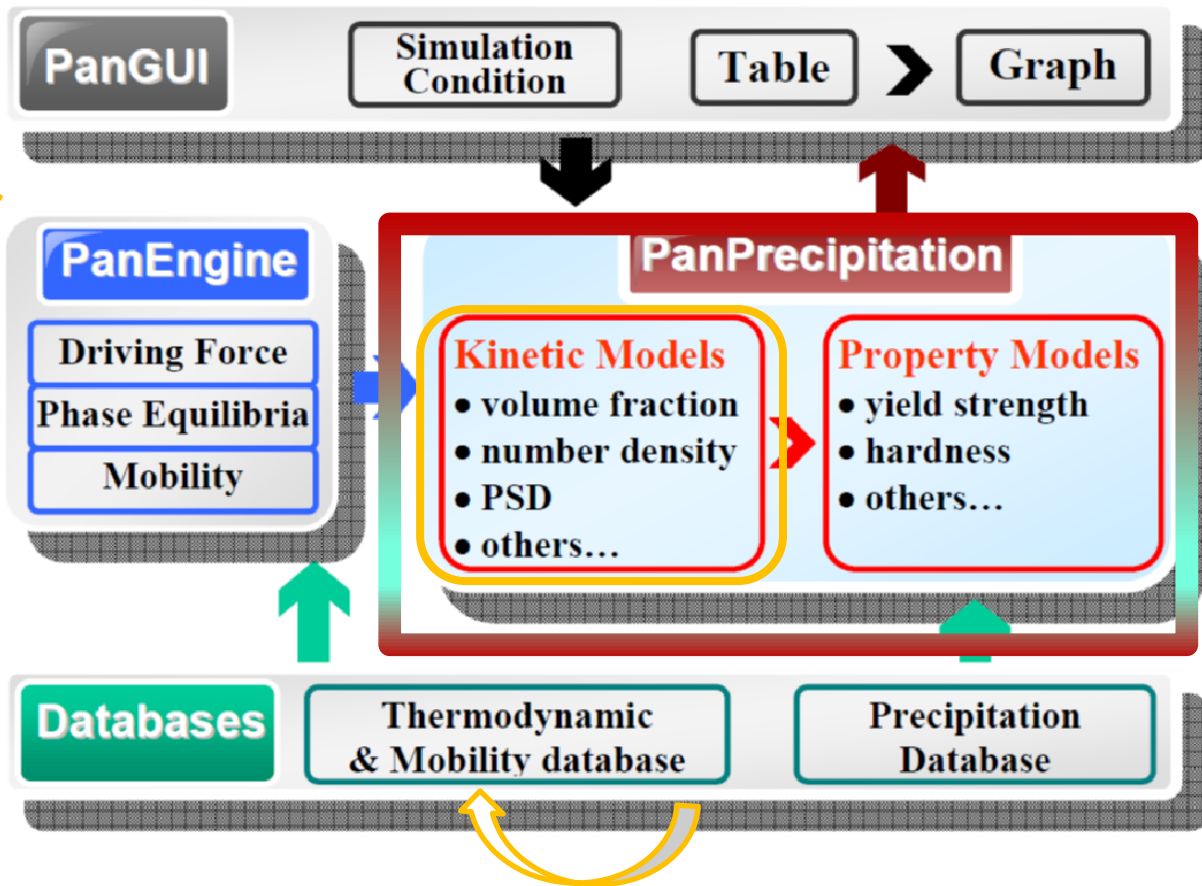
- ✓ **PanPrecipitation (Pandat)**
- ✓ **TC-PRISMA (Thermo-Calc Software & Questek Innovations LLC)**
- ✓ **PrecipiCalc (Questek Innovations LLC)**
- ✓ **MatCalc Precipitation (MatCalc)**

→ *Modules utilisés en particulier pour prédire les fractions volumiques et les distributions de taille des précipités des alliages métalliques ainsi que leurs propriétés physiques.*

## Module cinétique Pandat = PanPrecipitation

### Exemple

Pandat Graphical User Interface (PanGUI)



Calcul thermodynamique verre « two state »

Base thermodynamique verre « two state »

# Input/Output

## Input

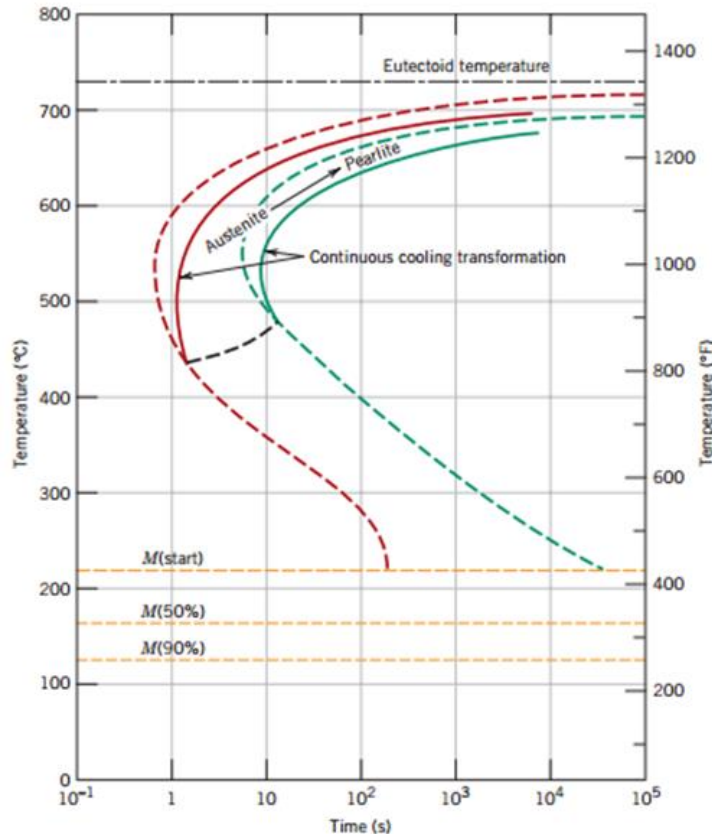
- ✓ Composition
- ✓ Température fonction du temps
- ✓ **Données thermodynamiques**
- ✓ **Données cinétiques (mobilité, durée)**
- ✓ Taux de nucléation



## Output

- ✓ Fraction volumique de précipité
- ✓ Répartition de la taille des précipités
- ✓ Taille moyenne des précipités
- ✓ Composition de la matrice
- ✓ Diagramme TTT  
(Temps-Temperature-Taux de transformation)
- ✓ Diagramme CCT  
(Continuous Cooling Transformation)

TTT -----  
CTT ———



## Les modèles cinétiques utilisés dans les modules existants

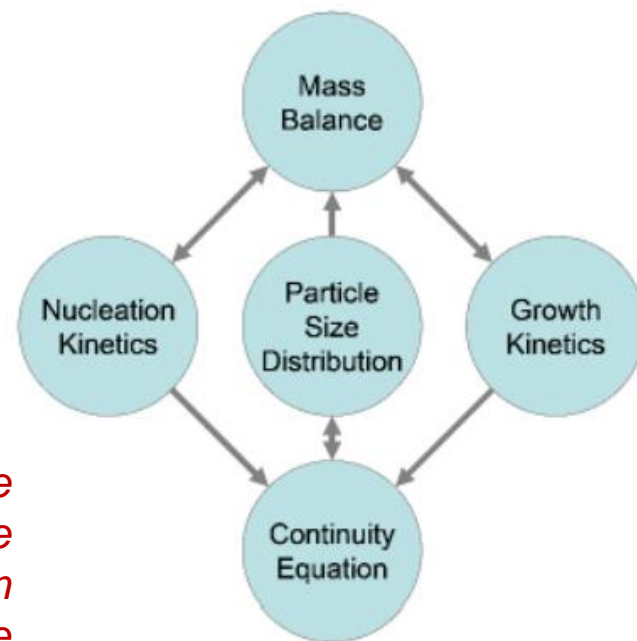
Deux modèles cinétiques intégrés :

- ✓ **KWN : Kampmann/Wagner Numerical (1981)**
- ✓ **Fast-Acting model**

### *Loi classique de la nucléation (CNT)*

**➔ Calcul d'un taux de nucléation transitoire**

*Principe : A chaque pas de simulation le nouveau taux de nucléation est calculé en considérant une nouvelle composition de matrice ainsi qu'une nouvelle distribution de particules (PSD) et en considérant la cinétique de croissance*



*Module (TC-PRISMA)*



$J(t)$ : Taux de nucléation transitoire à l'instant  $t$

$$J(t) = N_v Z \beta^* \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\tau}{t}\right)$$

Densité de site de nucléation

Zeldovich factor (probabilité)

Fréquence de saut amenant un atome dans le cristal

Temps d'incubation de la nucléation

$$\Delta G^* = \frac{4\pi}{3} (R^*)^2 \sigma$$

➔

Enthalpie de formation d'un germe critique

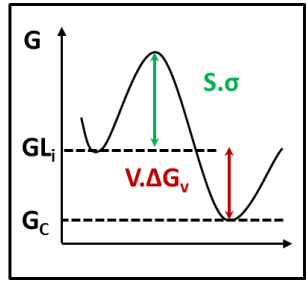
  

$$R^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_v}$$

➔

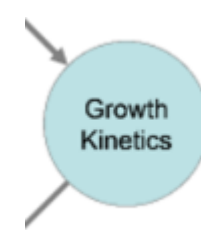
Rayon critique de formation d'un germe dépendant de

- ✓  $\sigma$  : Energie interfaciale
- ✓  $\Delta G_v$  : Force motrice de formation d'un germe



La nucléation homogène et hétérogène peuvent être prises en compte ( $N_v$ ,  $\Delta G^*$  modifiés)





- ✓ Utilisation du modèle Morral et Purdy (1994 appliqué au alliage, PanPrecipitation,..) pour décrire la **croissance contrôlée par la diffusion**
- ✓ Modèle modifié pour prendre en compte différentes formes de précipités (sphérique, ovale, lentille,...)

$$v = \left( \frac{dR}{dt} \right) = \frac{K}{R} \left( \frac{1}{R^*} - \frac{1}{R} \right)$$

Rayon du germe critique

Rayon du germe

$v$  = Mouvement de l'interface courbe du germe

$$K = \frac{2\sigma V_m}{(\Delta\alpha\beta)[M]^{-1}[\Delta\alpha\beta]}$$

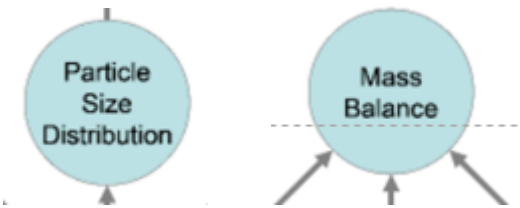
Volume molaire des phases précipitées ( $\beta$ )

Matrice de diffusion chimique

**K : Paramètre cinétique de croissance**

*.E. Morral, G.R. Purdy / Journal of Alloys and Compounds 220 (1995) 132-135*

# Modèle KWN : Kampmann/Wagner



- ✓ Equation permettant de prendre en compte l'évolution de la **concentration** ainsi que la **distribution de taille des précipités à chaque pas de simulation**

$$C_i^* = \left( 1 - \sum_p^{n_p} \Phi_p \right) C_i^\alpha + \sum_p^{n_p} \Phi_p C_i^p$$

Nombre de précipité

Fraction molaire initiale de i (pointing to  $C_i^*$ )  
 Fraction molaire du précipité P (pointing to  $\Phi_p$ )  
 Fraction molaire du composé i dans la matrice (pointing to  $C_i^\alpha$ )  
 Fraction molaire du composé i dans le précipité (pointing to  $C_i^p$ )

**KWN** : la prise en compte de la croissance est implicite

**Fact-acting model** : Croissance explicite décrite par

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = \frac{4}{9} Kt$$

R = Rayon moyen de la particule à t

# Quelques exemples de résultats : TC-Prisma

Simulation de la fraction volumique de la cementite dans le Fe BCC

System (System Definer)	
Database package	Demo: Steels and Fe-alloys (FEDEMO and MFEDEMO)
Elements	Fe, C, Cr
Conditions (Precipitation Calculator)	
Composition	Fe-0.1C-12Cr Mass percent
Matrix phase	BCC_A2
Precipitate phases	$\text{Fe}_3\text{C}$ Cementite, M23C6 and M7C3 (Acier carbure de Cr)
Matrix Phase Data Parameters (Precipitation Calculator)	
Grain size (click Show details to display this setting)	1.0E-4 m
Precipitate Phase Data Parameters	
Nucleation sites	Grain boundaries
Interfacial energy	Cementite 0.167 J/m <sup>2</sup> , M23C6 0.252 J/m <sup>2</sup> , M7C3 0.282 J/m <sup>2</sup>
Calculation Type (Precipitation Calculator)	
Calculation type	TTT diagram

## Quelques exemples de résultats : TC-Prisma

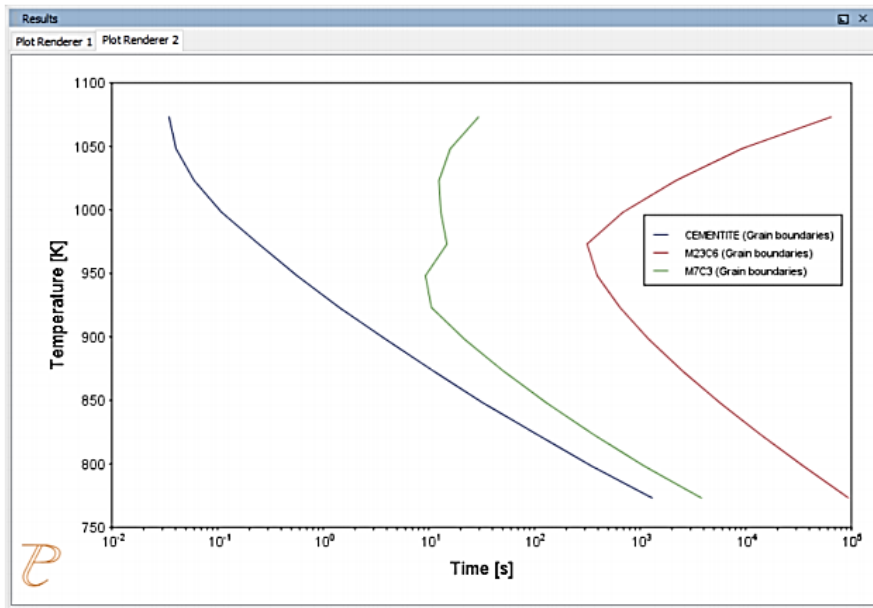
Simulation de la fraction volumique de la cementite dans le Fe BCC

Temperature	500° to 800° C with 25° C steps
Max. annealing time	1.0E8 seconds
Stop criteria	Volume fraction of phase is set to 0.0001
<b>Other</b>	
File name and location	Folder: Precipitation Module - TC-PRISMA File name: P_03_Precipitation_Fe-C-Cr_TTT_Cementite-M7C3-M23C6.tcu

# Quelques exemples de résultats : TC-Prisma

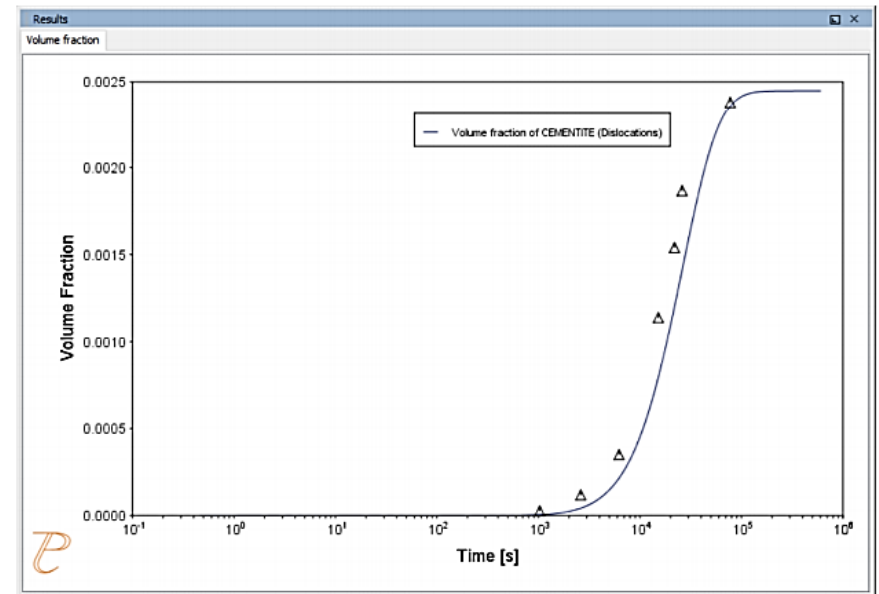
Courbes TTT phases de différents alliages dans Fe BCC

Precipitation Calculator: TTT diagram



Fraction volumique de la cémentite dans Fe BCC

Simulate the kinetics of precipitation of carbides from a BCC Fe solution phase. This example is based on Wert (1949)



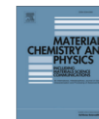


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

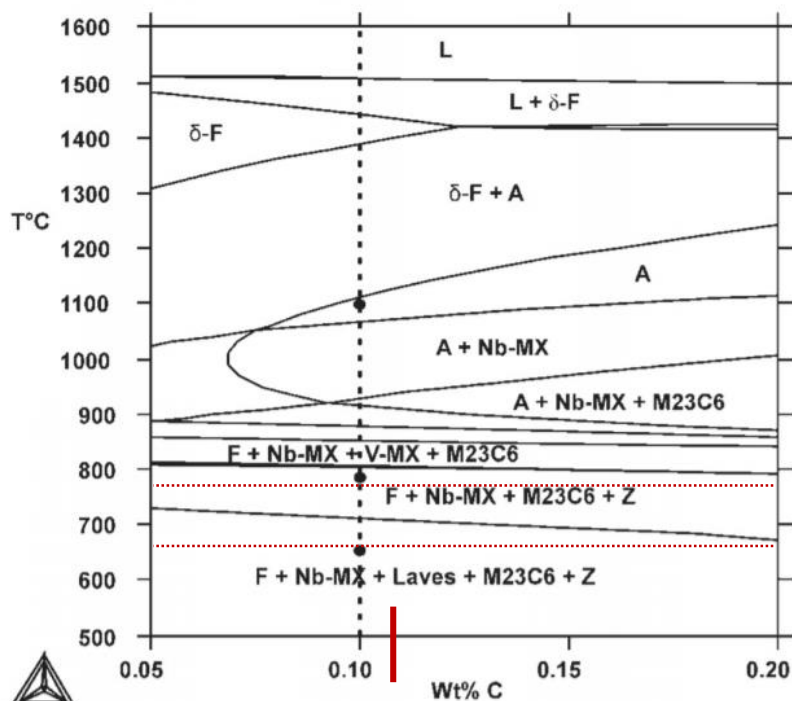
Materials Chemistry and Physics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matchemphys](http://www.elsevier.com/locate/matchemphys)



DATABASE:TCFE7

CR= 10,5 V=0,15 W=2, CO=1, Nb=0,03, N=0,006



**Fig. 1.** Thermo-Calc phase diagram alloy 10.5CrWVNb (F = ferrite, A = austenite). The austenitization, tempering and ageing temperatures are indicated in the phase diagram by black circles. V-MX indicates V-rich, Nb-MX denotes Nb-rich particles.

Precipitation kinetics in a 10.5%Cr heat resistant steel: Experimental results and simulation by TC-PRISMA/DICTRA



J.P. Sanhueza<sup>a, \*\*</sup>, D. Rojas<sup>a, \*</sup>, O. Prat<sup>a</sup>, J. Garcia<sup>b</sup>, R. Espinoza<sup>c</sup>, C. Montalba<sup>d</sup>, M.F. Melendrez<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería de Materiales, Edmundo Larenas 270, Concepción, Chile

<sup>b</sup> AB SandvikCoromant R&D, Lerkrogsvägen 19, Stockholm, SE 126 80, Sweden

<sup>c</sup> Universidad de Chile, Departamento de Ciencia de Los Materiales, Av. Tupper, 2069, Santiago, Chile

<sup>d</sup> Universidad de Talca, Departamento de Tecnologías Industriales, Camino a Los Niches KM 1, Curicó, Chile

**Table 1**

Analyzed chemical composition of the produced alloy (wt%).

C	Si	Mn	Co	B	Cr	W	V	N	Nb	Fe
0.11	0.40	0.42	0.95	0.01	10.5	2.0	0.16	0.01	0.03	Bal.

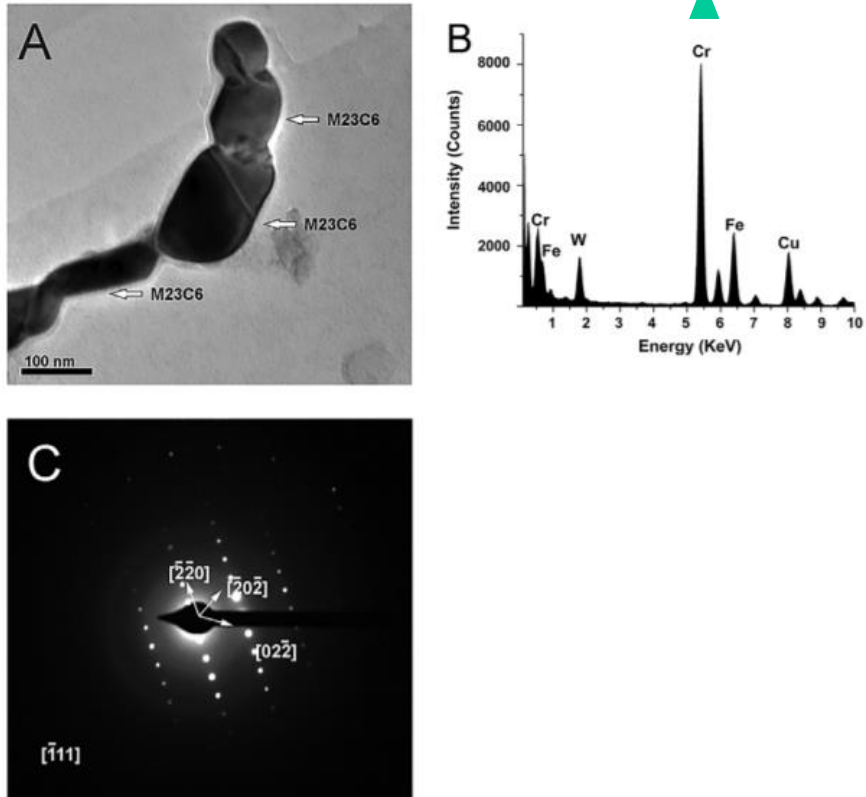
**Table 2**

Volume fraction of precipitates calculated by Thermo-Calc at 780 °C and 650 °C.

Phase	Volume Fraction	
	780 °C	650 °C
Ferrite	98.00	97.26
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1.93	1.96
Nb-MX	0.02	0.02
Laves	–	0.61
Z (V-MX)	0.05	0.07

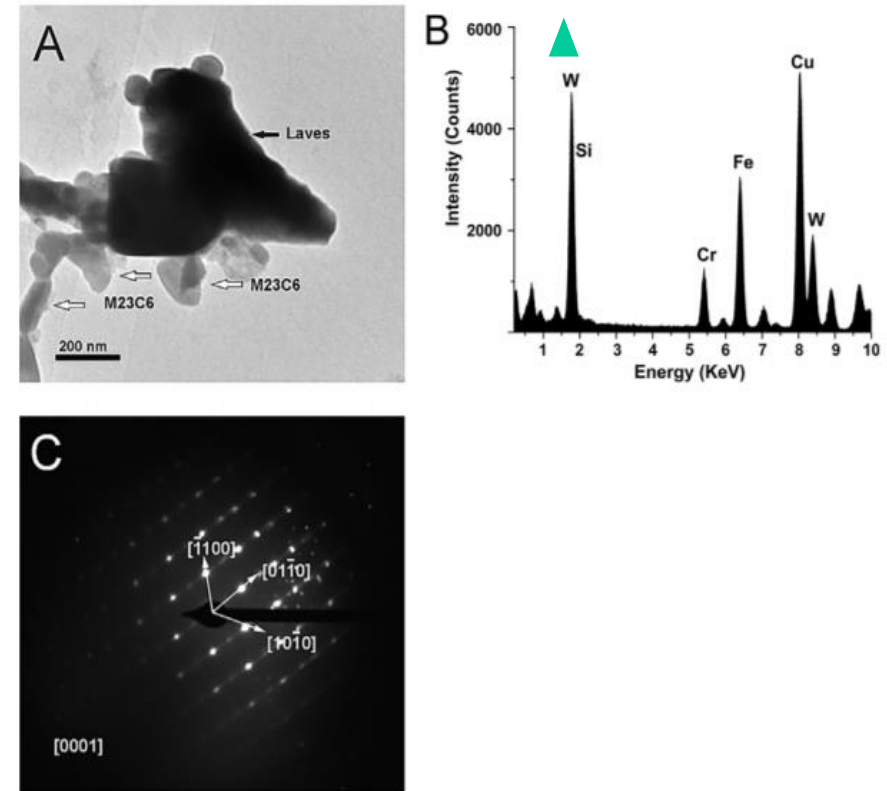
## Acier 10,5CrWVNb

### Phase M23C6



**Fig. 8.** STEM image, carbon extracted replication of the alloy 10.5CrWVNb after aging during 8760 h at 650 °C (dark field) showing: (A) M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbides, (B) EDS spectrum and (C) Diffraction Pattern.

### Laves

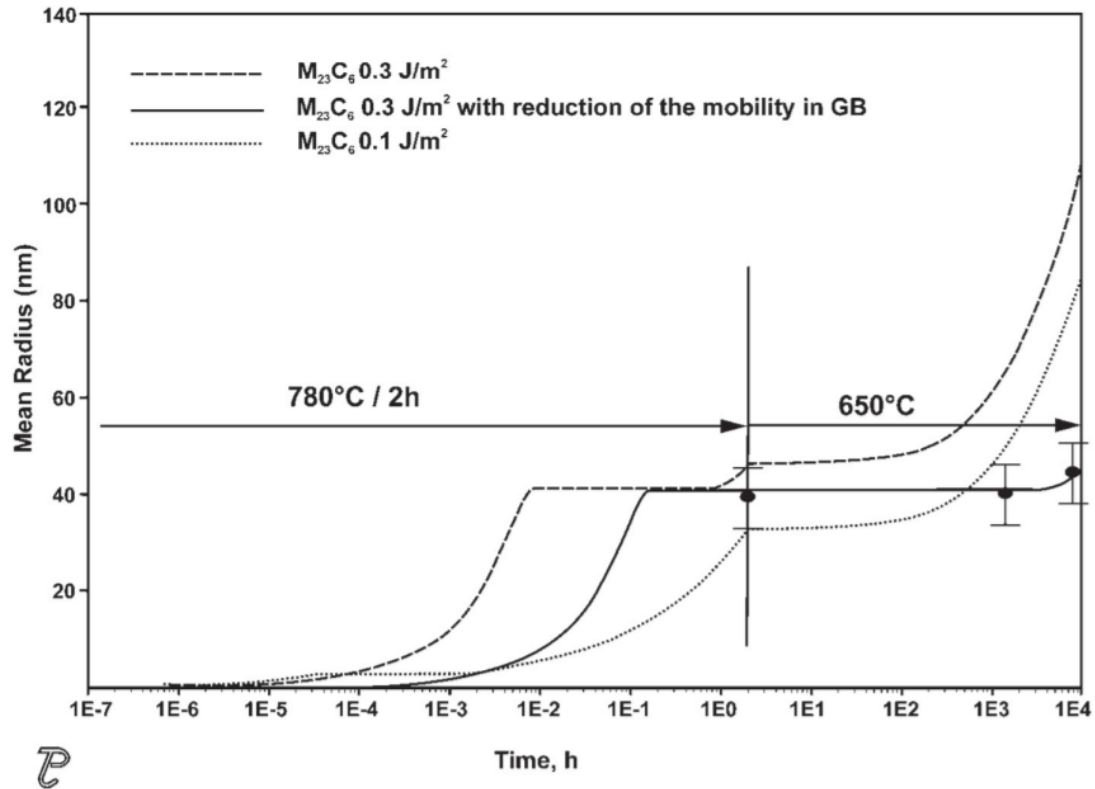


**Fig. 9.** STEM image, carbon extracted replication of the alloy 10.5CrWVNb after aging during 8440 h at 650 °C (dark field) showing: (A) Laves Phase (black arrows), (B) EDS spectrum and (C) Diffraction Pattern.



# Utilisation du modèle KWN : Kampmann/Wagner Numerical

## Acier 10,5CrWVNb



**Fig. 10.** Simulation of  $M_{23}C_6$  carbides precipitation kinetic calculated by TC-PRISMA for the alloy 10.5CrWVNb. The points represent the experimental data.

# Quelques exemples de résultats : PanPrecipitation

## Inconel 718 : NiCr19Fe19Nb5Mo3

Illustrations issues de la documentation fournisseur

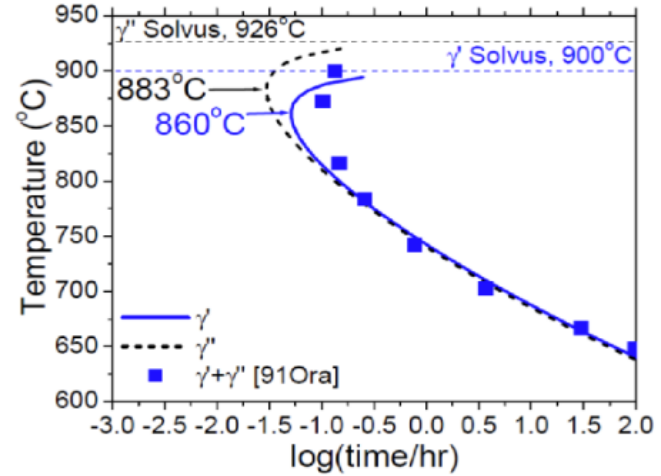
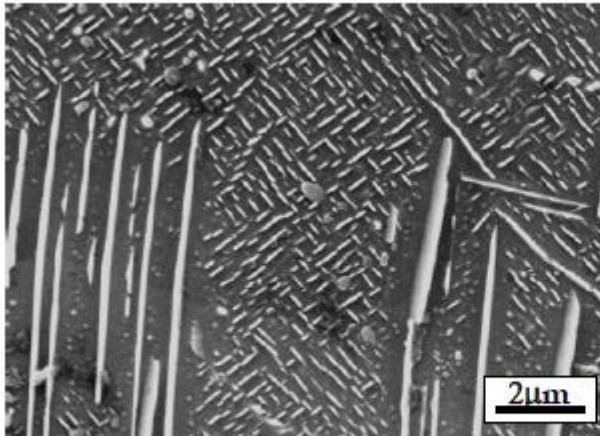
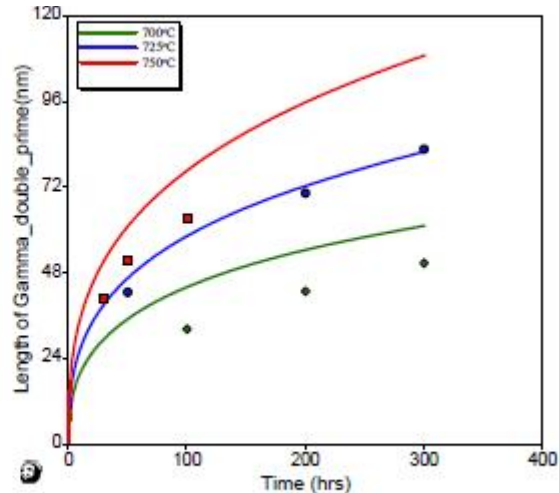


Figure 3: A comparison of the simulated TTT curves with the measured one for alloy 718

### Isothermal Annealing



SEM micrograph showing  $\delta$ -phase plates,  $\gamma''$  discs and  $\gamma'$  spheroids in IN 718 treated isothermally at 850°C/24h. S. Azadian, L.Y. Wei, F. Niklasson and R. Warren, in E.A. Loria Ed., *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, TMS, 2001, p. 617-626.



IN718, 1473K, 1hr (solution treatment) + isothermal annealing



Utilisation de PanPrecipitation pour simuler la cinétique de précipitation de Ni<sub>14</sub>Al traité thermiquement à 550°C

PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation

W. Cao<sup>a,\*</sup>, S.-L. Chen<sup>a</sup>, F. Zhang<sup>a</sup>, K. Wu<sup>a</sup>, Y. Yang<sup>a</sup>, Y.A. Chang<sup>b</sup>, R. Schmid-Fetzer<sup>c</sup>, W.A. Oates<sup>d</sup>

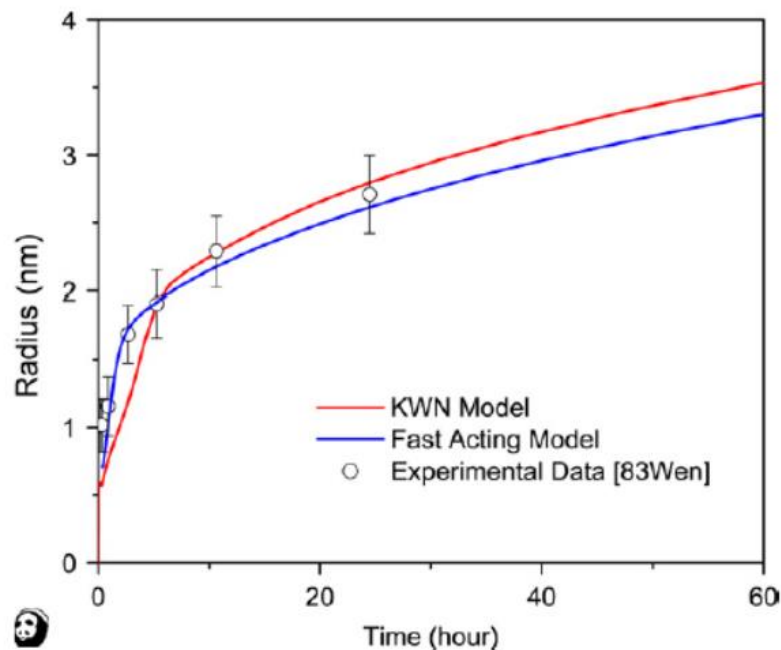


Fig. 20. Predicted evolution of average  $\gamma'$  particle size with time compared with the experimental data.

# Test pour le cas des verres

Les données d'entrées à considérer pour les verres

Les données d'entrées du modèle cinétique	Moyens d'acquisition
Force motrice de la cristallisation	Modèle thermodynamique
Type de phases qui précipitent dans le système	Données expérimentales et issues du calcul thermodynamique
Morphologie des phases formées	Données expérimentales ou littérature
Type de site de nucléation (bulk, dislocation, grain boundary)	Données expérimentales, littérature ou hypothèses
Données de diffusion (Coefficient de diffusion, diffusivité,...)	Données expérimentales, littérature ou hypothèses

Les systèmes vitreux connus pouvant être comparés aux données expérimentales

$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	Fokin, Uhlmann, James,...
$\text{Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$	Sen, ...

# Test pour le cas des verres

## Rappel des hypothèses considérées dans la théorie CNT

Volmer – Becker – Döring (de 1926 à 1935)

- ❖ Le germe à la même composition que le cristal, même structure et même densité
- ❖ Le germe est une sphère
- ❖ Le volume molaire de la phase cristalline = volume molaire de la phase métastable (milieu indéfiniment déformable)
- ❖ La diffusion chimique multi-composante n'est pas considérée

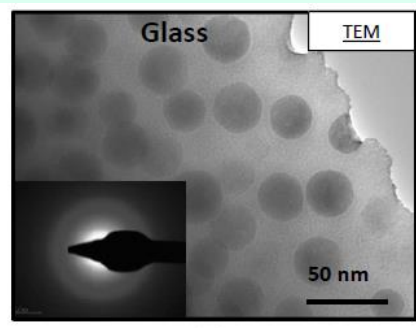
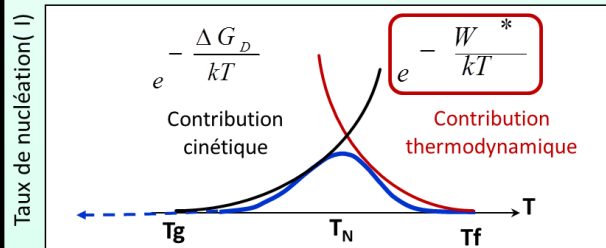
- ❑ Tester le cas des verres avec les modules cinétiques actuels
- ❑ Rechercher les données d'entrées les plus pertinentes pour un système modèle (diffusion, énergie d'interface, taux de nucléation,...)
- ❑ Comparer les résultats de calcul aux expériences
- ❑ Modifier le code pour intégrer une loi plus complexe

# Les différents modèles cinétiques de transformations de phases (nucléation, croissance)

Exposés J. Rogez / S. Schuller / M. Allix atelier TherMatHT 2016

## Théorie CNT

$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G_D + W^*}{kT}\right)$$

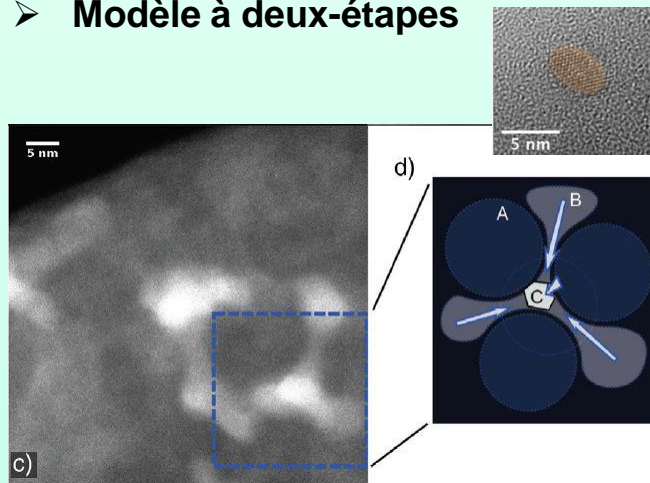


Les hypothèses simplificatrices limitent son utilisation

- Morphologie des germes
- Composition
- Diffusion

## Les théories plus récentes

- Dynamique d'amas
- Modèles de germes non classique
- Système désordonné non-homogène
- Approche généralisée de Gibbs (GNT)
- Modèle à deux-étapes

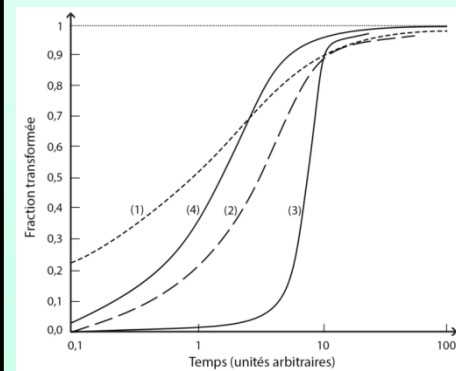


Modèle plus complexe à considérer

## Approche empirique

Loi cinétique de Kolgomorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)

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



Modèle simple – pourrait être utilisé pour un 1<sup>er</sup> calcul



**Merci pour votre attention**