

APPORT DE LA MICROCALORIMETRIE AUX THEORIES DE
DECOMPOSITION DE SOLUTIONS SOLIDES SURSATURÉES

A.-M. ZAHRA

Centre de Thermodynamique et Microcalorimétrie
du CNRS, 26 rue du 141e R.I.A., 13003 Marseille
France

R. TORAL, J. MARRO

Departamento de Física Teórica, Universidad de
Barcelona, Diagonal 647, Barcelona 28, Espagne

INTRODUCTION

Le transfert d'une solution solide AB stable à haute température vers l'intérieur d'une lacune de miscibilité entraîne une séparation en deux phases, l'une riche en A, l'autre en B. Il s'agit d'un processus très simple où les échanges d'atomes se font grâce à la migration des lacunes. A l'échelle macroscopique cependant, l'on observe souvent deux cinétiques de démixtion très différentes, que l'on s'efforce d'unifier en un seul modèle théorique. Plusieurs approches existent sans solution définitive.

La *théorie classique* basée sur une fonction d'état (G ou F) distingue deux régimes de décomposition selon que la solution sursaturée se place à l'intérieur de la courbe spinodale ou non (fig. 1).

Dans la région métastable ($\partial^2 G / \partial x^2 > 0$), l'enthalpie libre du système ne diminue qu'à partir de fortes fluctuations de concentration d'origine thermique, qui sont très localisées et permettent la formation d'un germe critique. Le système évolue lentement après une période d'incubation dont la durée dépend de la technique expérimentale choisie; ce processus est appelé germination et croissance; il est suivi de la coalescence des précipités.

A l'intérieur de la courbe spinodale ($\partial^2 G / \partial x^2 < 0$), la solution solide est instable par rapport à chaque fluctuation infinitésimale de concentration et une séparation quasi-instantanée en deux phases a lieu appelée décomposition spinodale. Elle entraîne des variations périodiques de concentration qui sont relativement petites en amplitude mais grandes en étendue.

Cahn et Hilliard (1) ont introduit deux contributions énergétiques pour empêcher la croissance de très petites fluctuations conforme à la réalité. La première est due aux contraintes de cohérence, puisque le paramètre cristallin du système varie en fonction de la concentration en B. Ceci a pour conséquence d'abaisser la courbe spinodale qui devient la spinodale cohérente, et de rendre la décomposition anisotrope. Une seconde contribution provient de l'énergie interfaciale,

car un interface diffus existe entre le maximum et le minimum de chaque modulation ; cette énergie est d'autant plus importante que la fluctuation est petite.

La théorie classique admet que $\partial^2 G / \partial x^2$ est une constante et que les dérivées d'ordre supérieur à 2 sont nulles. Cette approximation linéaire n'est strictement valable (2) qu'au tout début de la décomposition spinodale quand les amplitudes de fluctuations sont encore très faibles, et à des concentrations proches du centre de la lacune de miscibilité. La spinodale représente alors une discontinuité dans l'évolution cinétique du système, ce que certains travaux expérimentaux (3-6) semblaient confirmer.

Les extensions de la théorie classique rendent la distinction entre les deux modes de décomposition moins claire. Elles prennent en compte les dérivées de l'enthalpie libre d'ordre supérieur à 2 (7) ainsi que les fluctuations de concentration d'origine thermique (8) ; ces dernières provoquent des effets non-linéaires très importants.

Mais la principale difficulté avec la théorie classique concerne l'existence réelle d'une enthalpie libre dans son domaine à courbure négative. Le maximum ne peut se développer qu'en imposant au système des contraintes ; l'enthalpie libre dépend alors de l'histoire thermique et mécanique de l'échantillon.

Cette difficulté peut être contournée par un traitement statistique de l'énergie comme le propose Langer et al. (9). Un résultat intéressant apparaît alors : l'évolution dans le temps du facteur de structure (correspondant à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires et directement comparable à l'intensité diffusée dans les études de diffraction aux rayons X et aux neutrons) peut être représentée sous une forme universelle.

A côté de ces modèles, des approches statistiques ont été élaborées pour décrire le processus de démixtion. Binder et al. (10) ont proposé une méthode de simulation concernant la *dynamique des amas* riches en soluté. Ils formulent une équation cinétique en faisant certaines approximations sur les probabilités de coagulation et de dissociation des amas et calculent à l'ordinateur la variation de leur distribution au cours du temps qui suit une trempe idéale. Les résultats obtenus sur des réseaux bi- et tridimensionnels montrent que des amas de petite taille correspondant aux fluctuations thermiques dans la solution solide résiduelle coexistent avec des amas plus gros qui évoluent encore. La taille critique d'un amas décroît d'une manière continue quand la sur-saturation augmente, sans aucune discontinuité à la traversée d'une éventuelle spinodale. Il y aurait donc un seul type de décomposition à l'intérieur de la lacune de miscibilité, un processus de germination et croissance généralisée.

A partir de l'histogramme, on peut remonter au facteur de structure et à l'énergie excédentaire, ΔU , c'est-à-dire à l'énergie encore emmagasinée dans la solution solide qui est en train de se décomposer. Binder trouve qu'à des températures $< T_c$, la température critique de la lacune de miscibilité, et après un certain temps, l'évolution de ΔU obéit à une loi en $t^{-1/(d+2)}$ où d est la dimension du système. Si $d=3$, $\Delta U \propto t^{-1/5}$

puis passe en $t^{-1/3}$ à des temps de décomposition encore plus longs. Ceci implique que la croissance est d'abord contrôlée par la diffusion et la coagulation de petits amas, puis par un processus de diffusion monoatomique. Ce dernier mécanisme a déjà été évoqué par Wagner (11), Lifshitz et Slyozov (12).

Une autre approche statistique du processus de décomposition a été élaboré par Lebowitz et al. (13) en partant du *modèle d'Ising*. Ils ont également choisi des réseaux carrés ou cubiques simples où les N sites sont occupés par les atomes A ou B, B étant de 7 1/2, 10, 20 ou 50 %. La taille maximale examinée est de 50 X 50 X 50 sites, avec des conditions limites périodiques.

Les simulations du processus de démixtion après trempe à vitesse infinie sont effectuées à l'ordinateur selon une méthode de Monte Carlo, en considérant les échanges entre atomes A et B premiers voisins, qui se font selon une certaine probabilité de transition. On calcule l'évolution au cours du temps du facteur de structure, de l'énergie interne, de la taille moyenne des amas riches en soluté et de la distribution de taille des amas. Les résultats obéissent à des lois hyperboliques qui concordent assez bien avec les prévisions de Binder. L'évolution du facteur de structure suit une loi d'échelle (14), ce qui vient d'être confirmé par des expériences de diffusion centrale des rayons X (15) et des neutrons (16,17).

Aucune tentative de vérification des différentes théories par mesures thermiques n'existe. La microcalorimétrie à flux permet pourtant de suivre directement l'évolution de l'énergie excédentaire par la détermination de l'enthalpie encore stockée dans la solution solide qui se décompose à une certaine température. Cette technique ne se prête pas à suivre le premier stade de décomposition qui dure uniquement quelques secondes ou minutes ; elle est, par contre, idéale pour étudier les stades plus avancés et pour vérifier si le comportement dynamique est universel.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Simulations numériques

L'application du modèle cinétique d'Ising à une solution solide binaire qui se décompose à l'intérieur d'une lacune de miscibilité, implique que l'énergie du système est composée d'un terme cinétique indépendant de la configuration, et d'un terme potentiel qui varie fortement avec la configuration. Si l'on ne considère que les interactions entre premiers voisins dans un réseau cubique simple, l'énergie U peut être exprimée sous la forme :

$$U = - J(N_{AA} + N_{BB} - N_{AB})$$

où J représente la constante d'échange (> 0) et N_{xx} le nombre de liaisons xx. De plus :

$$N_{AA} + N_{BB} + N_{AB} = \frac{z}{2} N$$

z étant le nombre de coordination. Dans le cas d'un réseau cubique simple le nombre total de liaisons est 3N. Il s'ensuit que :

$$U = -J(3N - 2N_{AB}) = J N \left(2 \frac{N_{AB}}{N} - 3 \right)$$

L'énergie interne est donc proportionnelle au nombre de liaisons AB par site dans le cas d'une distribution aléatoire des atomes ; son évolution

en fonction du temps est calculée pour différentes fractions molaires et différents rapports T/T_c .

Pour comparer aux résultats calorimétriques, il faudra déterminer l'énergie excédentaire $\Delta U = (U_t - U^\infty)$, après avoir évalué U^∞ , la valeur de U à l'équilibre. U^∞ peut être estimé (18) à partir de la valeur de l'énergie à l'équilibre monophasé obtenue par mesures directes et d'un terme qui représente l'énergie interfaciale et pour lequel des résultats acquis par la méthode de Monte Carlo existent. Les estimations de U^∞ semblent être valables pour $X < 0,2$ (19).

2. Mesures thermiques

L'utilisation d'un microcalorimètre à flux permet de calculer l'énergie excédentaire ΔU stockée à l'instant t dans une solution solide qui est en train de se décomposer à une température constante, par intégration des effets thermiques libérés entre t et ∞ : $-\int_t^\infty dH/dt = (H_t - H_\infty) \equiv (U_t - U_\infty)$. Les lois hyperboliques proposées pour décrire l'évolution de ΔU en fonction de t à des stades intermédiaires de démixtion peuvent alors être vérifiées par un tracé logarithmique des données expérimentales.

Nous avons examiné la décomposition de solutions binaires et ternaires à base d'aluminium, notamment :

Al - 1,3 % at (3 % p) Zn
Al - 5,3 % at (11,9 % p) Zn
Al - 6,8 % at (15 % p) Zn
Al - 9,9 % at (21 % p) Zn
Al - 12,1 % at (25 % p) Zn
Al - 1,7 % at (4 % p) Cu
Al - 2,1 % at (5 % p) Zn - 1,3 % at (1,1 % p) Mg
Al - 2,1 % at (5 % p) Zn - 0,9 % at (0,8 % p) Mg

Les températures d'homogénéisation ont été les suivantes : 275, 400 et 525 °C pour les alliages Al-Zn, 525 °C pour Al-Cu, 400 et 500 °C pour les alliages Al-Zn-Mg. Les solutions solides ont été transférées dans un microcalorimètre de type Tian-Calvet stabilisé à des températures allant de 30 à 170 °C ; ce refroidissement à l'air n'est pas comparable à la trempe idéale admise dans les théories statistiques. Quelques alliages ont également subi une trempe à l'eau avant l'essai à 30 °C.

RESULTATS

Quand on mesure le flux thermique qui accompagne la décomposition isotherme de solutions solides à l'intérieur d'une lacune de miscibilité, l'allure des courbes change d'une manière très progressive avec la température de démixtion. La fig. 2 (extraite de 20) est obtenue sur un alliage Al-6,8 at % Zn pour lequel la littérature chiffre le début de la décomposition spinodale à (129 ± 3) °C (4) ou à 80 °C (5). A haute température, l'apparition d'une période d'incubation et d'un maximum de l'effet thermique indique la présence d'un processus de germination et croissance, puis il y a un changement graduel vers un type de courbe qui traduit une chute rapide des effets. Ainsi se trouvent confirmées les prévisions des théories de décomposition (extensions de la théorie classique et approches statistiques).

La fig. 3 montre, pour ce même alliage, l'évolution en fonction du temps de l'énergie excédentaire ($\Delta H \equiv \Delta U = U_t - U_\infty$), à une température

de 80 °C ($T/T_C = 0,59$). Les cercles correspondent aux résultats calorimétriques, tandis que les étoiles sont obtenues par simulation sur un alliage à 10 % B, en prenant les facteurs d'échelle $\alpha_1^{-1} = 330 \text{ J mol}^{-1}$ et $\alpha_2^{-1} = 120 \text{ s}$. L'accord est très bon. Quand la concentration de B augmente, le système évolue plus rapidement (ce qui donne lieu à des valeurs de α_2 plus grandes), et les valeurs énergétiques sont plus élevées (ce qui diminue α_1).

Quelques exemples d'énergies excédentaires qui caractérisent la décomposition d'alliages binaires et ternaires à base d'aluminium sont donnés par la fig. 4, en coordonnées logarithmiques. Ces courbes peuvent être normalisées à l'aide des équations :

$$U^* = \alpha_1 U \quad ; \quad t^* = \alpha_2 t$$

Cette même figure indique, d'autre part, que l'évolution de l'énergie excédentaire ne peut pas être décrite par une simple loi de type $\Delta U t^{-b}$; en effet, b augmente continûment vers l'infini. Nous proposons donc une combinaison linéaire des deux lois qui représentent les deux mécanismes à l'échelle microscopique :

$$\Delta U^* = \gamma_1 t^{*-1/3} + \gamma_2 t^{*-1/6}$$

La fig. 5 rassemble les valeurs de $\Delta U^* t^{*1/3}$ en fonction de $t^{*1/6}$, issues des simulations et des expériences calorimétriques ; elle confirme que les énergies excédentaires peuvent être normalisées. Il existe cependant une faible différence entre les valeurs obtenues pour des solutions solides trempées profondément à l'intérieur d'une lacune de miscibilité (courbe en trait plein) et celles obtenues pour des trempes à des températures près de la lacune (courbe en tirets).

Cette figure permet de distinguer deux régimes pendant l'évolution du système. Le stade initial est caractérisé par $\gamma_1 \lesssim 0$ et $\gamma_2 > |\gamma_1|$, ce qui indique que la loi en $t^{-1/6}$ (coagulation et diffusion des amas) est prédominante. Pendant le stade final, par contre, $\gamma_2 < 0$ et $\gamma_1 > |\gamma_2|$, ce qui correspond à une prédominance de la loi en $t^{-1/3}$ (diffusion monoatomique).

CONCLUSION

Cet article démontre l'utilité des mesures microcalorimétriques lors de la vérification des différentes théories de démixtion de solutions sursaturées. Il se confirme que la transition entre domaines métastable et instable est graduelle (absence d'une courbe spinodale classique).

L'évolution de l'énergie excédentaire a été analysée pour la première fois à la lumière des théories statistiques de décomposition. Le comportement des systèmes réels et des simulations qui appliquent le modèle d'Ising est similaire, quoique ce dernier admette des lacunes de miscibilité symétriques et repose sur des interactions entre paires d'atomes premiers voisins dans un réseau cubique simple seulement. Les simulations utilisent de plus des mobilités atomiques constantes et limitent la taille du réseau ainsi que la durée du calcul ; la présence de défauts réticulaires n'est pas prise en compte (seule l'influence des lacunes a été étudiée) ; les trempes réelles ne peuvent pas être effectuées à une vitesse infinie.

Les énergies excédentaires vérifient expérimentalement et par calcul une loi universelle, indépendamment de la concentration, de la température et du système. Une certaine différence existe selon que les trempes effectuées à l'intérieur d'une lacune de miscibilité sont profondes ou

non, en accord avec le comportement du facteur de structure (13).

L'évolution du système semble être caractérisée par deux régimes résultant d'une compétition entre le processus de diffusion monoatomique et le processus de coagulation et diffusion des amas. Ce dernier mécanisme domine d'abord, tandis que brusquement s'installe un régime dominé par la diffusion monoatomique.

REFERENCES

1. J.W. Cahn, Trans. Met. Soc. AIME 242 (1968) 166.
J.E. Hilliard, "Phase Transformations", ASM (1970) 497. Ed. H.I. Aaronson, Chapman & Hall, Londres.
2. J. Marro et J.L. Valles, Phys. Lett. A95 (1983) 443.
3. J. Delafond, A. Junqua, J. Mimault et J.P. Rivière, Acta Met. 23 (1975) 405.
4. A. Junqua, J. Mimault et J. Delafond, Acta Met. 24 (1976) 779.
5. T. Ungar, J. Lendvai et I. Kovacs, Phil. Mag. A43 (1981) 927.
6. R. Kroggel et J. Dutkiewicz, Cryst. Res. Technol. 18 (1983) 1555.
7. D. de Fontaine, "Ultrafine-Grain Metals", (1970) 93. Ed. Burke et Weiss, Syracuse Univ. Press Chicago.
8. H.E. Cook, Acta Met. 18 (1970) 297.
9. J.S. Langer, M. Bar-On et H.D. Miller, Phys. Rev. A11 (1975) 1417.
10. K. Binder, C. Billotet et P. Miold, Z. Phys. B30 (1978) 183.
11. C. Wagner, Z. Elektrochem. 65 (1961) 581.
12. I.M. Lifshitz et V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35.
13. J.L. Lebowitz, J. Marro et M.H. Kalos, Comm. Solid State Phys. 10 (1983) 201.
14. J.L. Lebowitz, J. Marro et M.H. Kalos, Acta Met. 30 (1982) 297.
15. C. Templier et J. Delafond, Acta Met. 31 (1983) 1025.
16. M. Hennion, D. Ronzaud et P. Guyot, Acta Met. 30 (1982) 599.
17. O. Blaschko et P. Fratzl, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 288.
18. J. Marro, A. Bortz, M. Kalos et J. Lebowitz, Phys. Rev. B12 (1975) 2000.
19. J. Marro, R. Toral et A. Zahra (sous presse).
20. A. Zahra, C.Y. Zahra et J.C. Mathieu, Z. Metallkde. 71 (1980) 54.

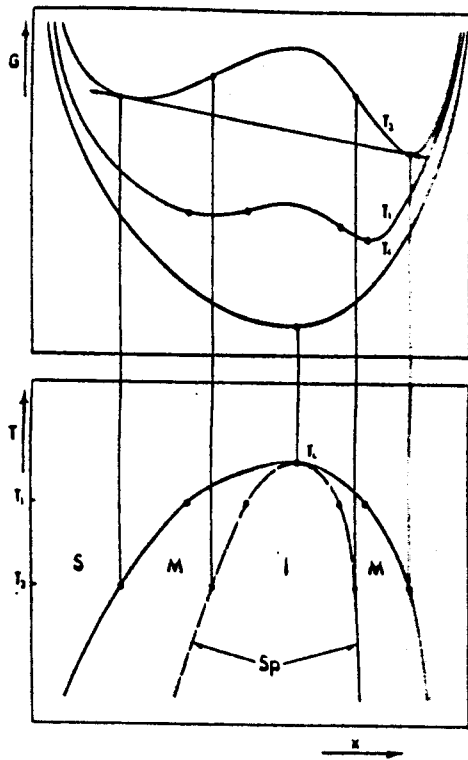


Figure 1.

Schémas représentant la variation de l'enthalpie libre et de la température en fonction de la concentration.

S solution solide

T_c température critique de la lacune de miscibilité

M région métastable

I région instable

S_p courbe spinodale

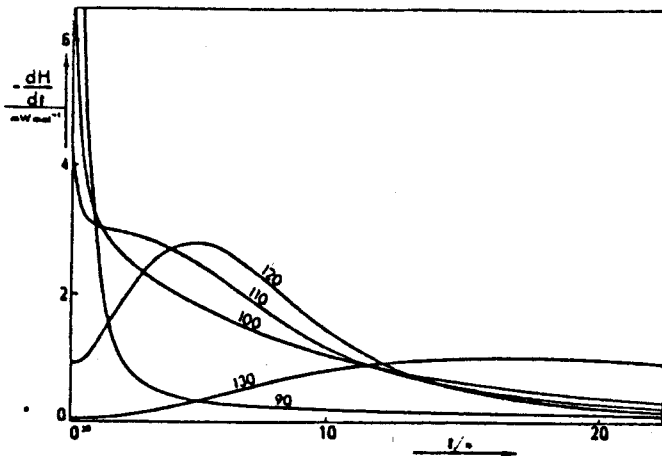


Figure 2.

Effets exothermiques qui accompagnent la démixtion d'une solution solide Al-6,8 at % Zn aux températures indiquées.

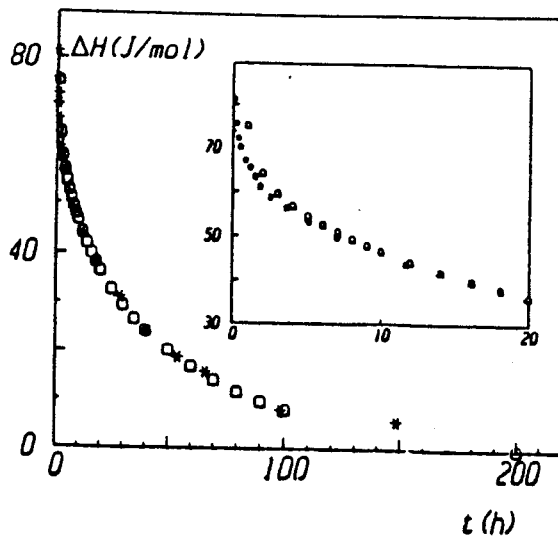


Figure 3.

Evolution de l'énergie excédentaire à 80 °C.

○ valeurs calorimétriques obtenues pour Al-6,8 % Zn.

* simulations, à 10 % B, basées sur le modèle d'Ising.

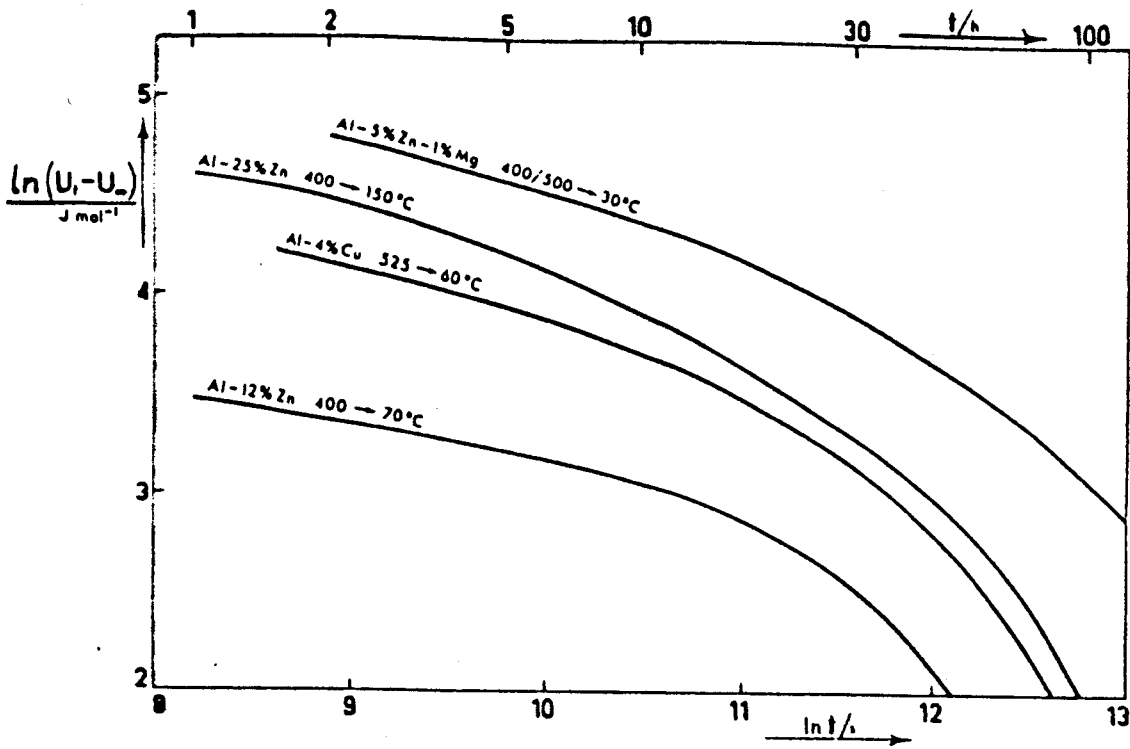


Figure 4. Evolution de l'énergie excédentaire pour différents alliages et traitements thermiques.

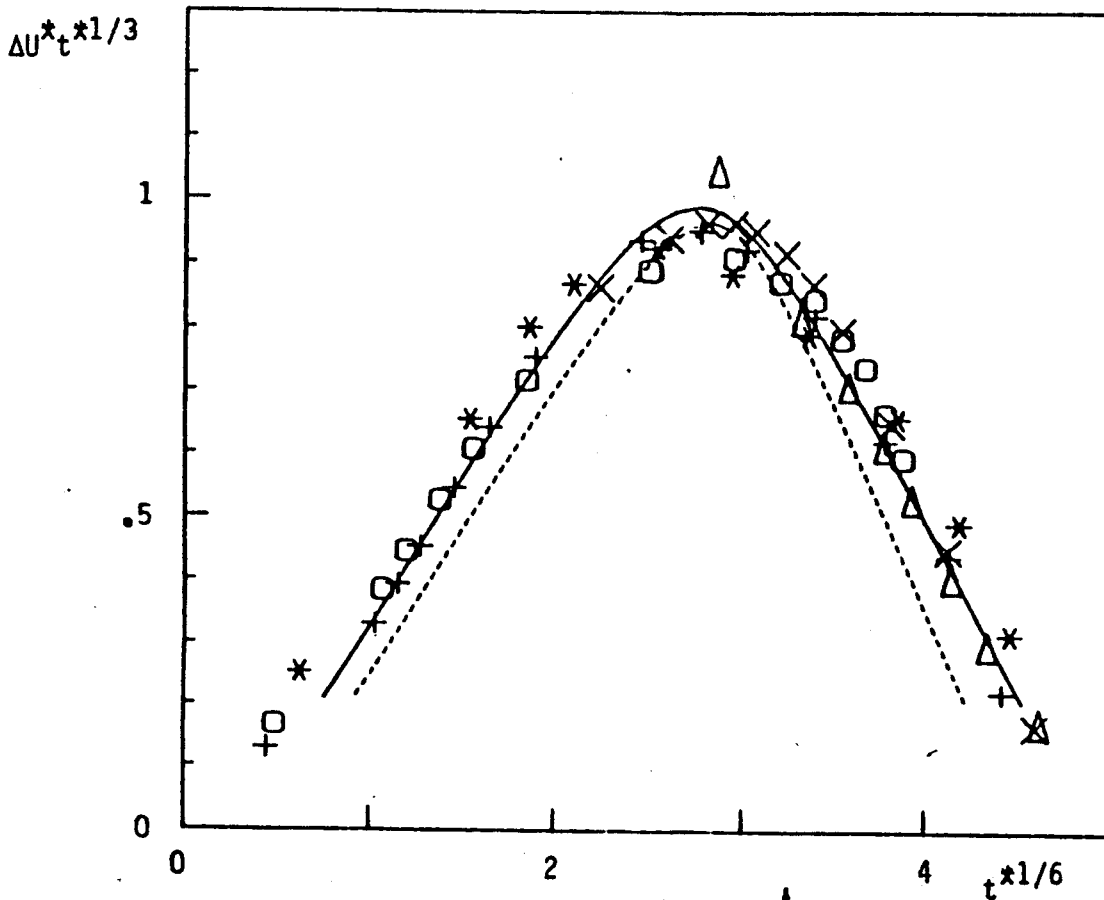


Figure 5. Tracés de $\Delta U^* t^{1/3}$ en fonction de $t^{1/6}$ dans le cas de trempes profondes (trait continu) et peu profondes (tirets) d'alliages Al-Zn. Les symboles indiquent les résultats issus des expériences calorimétriques et des simulations, pour différentes concentrations et températures de démixtion.