Diffusivité du joint de grain durant la précipitation discontinue de solutions solides sursaturées Mg-Al et Mg-Al-Cd

D. Bradai, B. Alili et M. Kadi-Hanifi

Faculté des Sciences (Physiques), USTHB, BP. 32, El-Alia, Dar-El-Beida, Alger, Algeria

Abstract. The grain boundary chemical diffusivity triple product $s\delta D_b$ parameter (s being the Gibbs segregation factor, δ the thickness and D_b the chemical diffusivity of the grain boundary) of Al in a binary MgAl and a ternary MgAlCd solid solutions during the discontinuous precipitation reaction have been determined using several analytical models. A comparison of the values obtained with the experimental data and the deduction of the activation energy confirm the reaction to be controlled by diffusion of Al atoms at the migrating grain boundary.

1. INTRODUCTION

La réaction de précipitation discontinue appartient au groupe des transformations de phases à l'état solide qui sont contrôlées par un processus de diffusion des espèces chimiques au joint de grain. Ce joint de grain en migration constitue alors le front de réaction (FR) qui sépare la région transformée de la région non encore transformée. La diffusivité chimique, exprimée comme étant le triple produit $s\delta D_b$ où s est le facteur de ségrégation, δ l'épaisseur du joint et D_b le coefficient de diffusion au joint, déterminée par des études de cinétique de réaction a toujours été trouvée inférieure de plusieurs ordres à celle correspondant aux joints de grains stationnaires mesurée par les méthodes de diffusion des éléments radiotraceurs. La détermination de cette diffusivité est fondamentale pour la prévision des comportements de beaucoup de matériaux métalliques usuels qui ont un intérêt commercial, spécialement dans les structures où il y a peu de données expérimentales.

Dans des travaux antérieurs [1,2], nous avons déterminé l'évolution thermique de la diffusivité chimique du joint dans le système Mg-Al et Mg-Al-Cd lors de la réaction de précipitation discontinue en utilisant uniquement un seul modèle qui est le modèle de Petermann et Hornbogen [3]. Dans ce travail nous testons et comparons les résultats obtenus en utilisant divers autres modèles tels que celui de Turnbull [4], Aaronson et Liu [5] et Sundquist [6].

2. EXPERIMENTAL ET PRESENTATION DES MODELES

La majorité du protocole expérimental a été largement présentée dans les références [1,2]. Notons que les alliages étudiés ont pour compositions nominales 8, 10 et 12 Al pour les binaires et 8, 10 Al-0.5 Cd % en poids pour les ternaires.

Les différentes modélisations de la cinétique de la réaction de précipitation discontinue ont été présentées et discutées par plusieurs auteurs [7,8]. Par leur simplicité, les modèles de Turnbull (T), Aaronson et Liu (A-L) et enfin Petermann et Hornbogen (P-H) ont été les plus utilisés pour la détermination de l'évolution thermique de la diffusivité chimique lors de la précipitation discontinue. Ces modèles basés sur une simple estimation du flux de soluté sont très aisés à manipuler. En général ils aboutissent tous à une expression de la diffusivité qui s'écrit :

$$s\delta D_b = F v \lambda^2 \quad (1)$$

Où v et λ sont les vitesses du front de réaction et espacement interlamellaire (les deux paramètres les plus importants de la cinétique) du produit obtenu par réaction discontinue, F étant un coefficient de proportionnalité qui rend compte du partage physico-chimique (troisième terme important de la cinétique) des atomes de soluté entre phases présentes. Le tableau 1 donne les différentes valeurs de F selon les modèles.

Tableau 1 : Différentes valeurs du coefficient F de l'équation (1).

Modèle	T	A-L	P-H
F	$X_e/(X_e-X_a)$	$(X_b-X_e)/4*(X_b-X_a)$	$(RT/8(-\Delta G))$

Ici X_e , X_a et X_b sont respectivement les concentrations en atomes de soluté des phases mères α_0 et des phases produites α (phase appauvrie en atomes de soluté) et β (généralement phase intermétallique). Les valeurs de X_e (solvus stable) et X_b (composition de l'intermétallique $Mg_{17}Al_{12}$) ont été déterminées à partir du diagramme de phase du système Mg-Al [9]. ΔG est la variation de l'énergie libre de Gibbs qui accompagne la réaction jusqu'à l'équilibre. Cette grandeur, qui dépend principalement des activités des différentes phases présentes, des concentrations susmentionnées ainsi que d'un terme dû à la création d'interfaces, peut être estimée par différents modèles thermodynamiques [10,11]. Le tableau 2 donne l'évolution en fonction de la température de la concentration résiduelle X_a de la phase appauvrie en atomes de soluté et de la variation de l'énergie de Gibbs associée à la réaction de précipitation discontinue pour les trois alliages binaires. Le tableau 3 donne l'évolution en fonction de la température de la vitesse du front de réaction v (en $\mu m/h$) et de l'espacement interlamellaire λ (en μm) durant la réaction de précipitation discontinue pour les alliages binaires Mg-Al et ternaires Mg-Al-Cd.

Tableau 2 : Evolution de la concentration résiduelle X_a de la phase appauvrie en atomes de soluté et de la variation de l'énergie de Gibbs associée à la réaction de précipitation discontinue pour les trois alliages binaires en fonction de la température.

T(K)	$X_a (x0.01)$	- ΔG (J/mole)		
		8% Al	10% Al	12% Al
423	2.47	143.3	238.8	337.5
448	2.85	120.4	208.2	306.3
473	3.25	91.6	168.8	256.8
498	3.75	64.1	128.9	204.3
523	4.30	44.5	100.5	168.5
548	5.02	22.5	65.1	117.6
573	5.75	3.4	32.3	79.9
598	6.55	-	25.2	50.1
623	7.72	-	1.86	26.5

Un autre modèle relativement peu utilisé pour la détermination de la diffusivité a été élaboré par Sundquist et est basé non sur une estimation du flux de soluté mais sur un bilan thermodynamique local de la réaction de précipitation discontinue. Ce modèle permet d'obtenir directement l'énergie d'activation Q_B de la réaction, il s'écrit :

$$v/\Delta T^3 \sim \exp(Q_B /RT)$$
 (2)

Où ΔT est la différence $T_{sv}-T$ où T_{sv} est la température du solvus stable.

Dans le cas des systèmes ternaires, à cause des complications dues aux interactions entre les éléments d'addition avec les éléments binaires et les joints de grains, le modèle le plus utilisé est le modèle d'Aaronson et Liu en posant le facteur de ségrégation égal à 1 c'est à dire en calculant la diffusivité réduite δD_b et en faisant l'approximation $X_a = X_e$.

Tableau 3 : Evolution de la vitesse du front de réaction v (en $\mu\text{m/h}$) et de l'espacement interlamellaire λ (en μm) en fonction de la température durant la réaction de précipitation discontinue pour les alliages binaires Mg-Al et ternaires Mg-Al-Cd.

T(K)	8Al		10Al		12Al		8Al-5Cd		10Al-5Cd	
	v	λ	v	λ	v	λ	v	λ	v	λ
423	0.48	0.55	1.47	0.34	2.13	0.21	0.51	0.42	0.84	0.35
448	1.74	0.57	7.3	0.37	9.90	0.26	1.46	0.50	7.84	0.39
473	7.90	0.56	19.7	0.47	31.0	0.27	7.90	0.61	15.3	0.40
498	23.7	0.65	49.4	0.55	65.1	0.25	7.87	0.81	42.3	0.52
523	33.9	0.69	78.3	0.59	128	0.31	14.9	0.91	50.8	0.58
548	56.5	0.72	101	0.62	175	0.42	38.5	1.21	62.5	0.67
573	99.0	0.83	110	0.70	234	0.51	40.3	1.42	108	0.81
598	-	-	125	0.74	288	0.55	-	-	114	0.91
623	-	-	142	0.79	345	0.58	-	-	164	1.20

3. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

La figure 1 montre l'évolution de la diffusivité chimique en fonction de l'inverse de la température absolue de revenu pour le système binaire Mg-Al et de la diffusivité réduite pour le système ternaire Mg-Al-Cd. Pour le premier système, les valeurs obtenues en utilisant les modèles de Turnbull et Petermann et Hornbogen sont très rapprochées, celles obtenues en utilisant le modèle d'Aaronson et Liu sont inférieures alors que celles obtenues en utilisant le modèle de Sundquist sont nettement supérieures. Ces différences sont dues essentiellement aux approches phénoménologiques sur lesquelles sont basées les modèles. Pour le deuxième système, les valeurs restent très rapprochées pour les deux concentrations étudiées et dans le même ordre de grandeur que celles du système binaire.

Nous avons déterminé les énergies d'activation Q_B de la diffusion chimique au joint des atomes de soluté à partir des pentes des courbes d'évolution de la diffusivité chimique en fonction de l'inverse de la température absolue de revenu (tableau 4). On peut noter que les valeurs de l'énergie d'activation obtenues par différents modèles sont presque les mêmes (dans une fourchette de 10 %) pour le même alliage hormis pour le modèle de Sundquist.

Les modèles de Petermann et Hornbogen et Sundquist aboutissent aux plus grandes valeurs. On peut aussi noter de manière surprenante que les valeurs de l'énergie d'activation pour les alliages ternaires sont relativement inférieures à celles pour les binaires. Ce qui suppose donc un accroissement de la précipitation discontinue, ce qui n'est pas du tout le cas d'après nos observations où la tendance était plus vers le ralentissement, voire la disparition totale de la réaction de précipitation discontinue aux hautes températures.

Tableau 4 : Energies d'activation Q_B de la diffusion chimique au joint des atomes de soluté lors la réaction de précipitation discontinue pour les alliages binaires Mg-Al et ternaires Mg-Al-Cd.

Alliage	Q_B (kJ/mol)			
	P-H	T	A-L	S
Mg8Al	115.9	99.3	93.3	123.4
Mg10Al	115.6	94.3	99.5	107.2
Mg12Al	103.7	97.1	109.9	96.8
Mg8Al0.5Cd	-	-	92.0	-
Mg10Al0.5Cd	-	-	70.6	-

Les seules données disponibles concernant la diffusion en volume de Al dans Mg sont celles publiées par Moreau et al [12]. Ces auteurs ont déterminé le coefficient de diffusion de Al dans Mg et l'énergie d'activation correspondante : le facteur pré-exponentiel est égal à $12 \cdot 10^4$ (m^2/s) et $Q = 144$ kJ/mol). En utilisant ces paramètres, le coefficient de diffusion en volume vaut entre 10^{-19} et 10^{-15} (m^2/s) pour des températures comprises entre 475 et 625 K ; ces valeurs sont plus faibles (approximativement de 7 ordres de grandeur) que celles du coefficient de diffusion D_b au joint de grain en migration durant la

Figure 1 : Evolution de la diffusivité chimique du joint de grain pour l’alliage binaire Mg-Al et de la diffusivité chimique réduite pour l’alliage ternaire Mg-Al-Cd calculée en utilisant les modèles de Petermann-Hornbogen (P-H), Turnbull (T), Aaronson-Liu (A-L) et enfin Sundquist (S).

réaction de précipitation discontinue aux mêmes températures (en prenant $s = 1$ et $\delta = 0.5$ nm). Par conséquent, on peut conclure que la précipitation discontinue dans les systèmes Mg-Al et Mg-Al-Cd est gouvernée par la diffusion de Al le long du joint de grain en migration.

Conclusion

Le calcul de la diffusivité du joint de grain durant la précipitation discontinue de solutions solides Mg-Al et Mg-Al-Cd en utilisant différents modèles phénoménologiques, montre que cette réaction est contrôlée par un processus de diffusion au joint de grain.

Références

- [1] Bradai D., Thèse de Doctorat es Sciences, Alger, Algérie (1999) pp.71-103.
- [2] Bradai D., Kadi-Hanifi M, Zieba P., Kuschke W.M. et Gust W., J. Mater. Sci, **84** (1999) 5331-5336.
- [3] Petermann J. et Hornbogen E., Z. Metallk., **59** (1968) 814-822.
- [4] Turnbull D., Acta Metall., 3 (1955) 55-63.
- [5] Aaronson H. I. et Liu Y. C., Scripta Metall., 2 (1968) 1-8.
- [6] Sundquist B. E., Metall. Trans., **4A** (1973) 1919-1934.
- [7] Duly D., Thèse de Doctorat d'université, Grenoble, France (1992) pp.87-128.
- [8] Manna I., Jha J.N. et Gust W., " Advances in Science, Technology and Applications of Zn-Al alloys" (éditions G. Torres Villaseñor, Y.H. Zhu and C. Pina., Mexico (1994) 121-126. .
- [9] Massalski T. B., " Binary Alloy Phase Diagrams " , (Les éditions ASM International, Material Park. Ohio, (1990) p. 170.
- [10] Bögel A. et Gust W., Z. Metallk., **88** (1997) 1-8.
- [11] Bradai D., Zieba P., Gust W., à soumettre à Calphad (2001).
- [12] Moreau G., Cornet J.A. et Calais D., J. Nucl. Mater., **38** (1971) 197-202.