



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة وهران للعلوم والتكنولوجيا محمد بوضياف

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF
Faculté de Génie Mécanique

Département des Mines et Métallurgie

Transformation de phase

Cours et exercices corrigés.

Destinés pour les masters en métallurgie

Nacer-eddine BENRABIA

2022

Sommaire

Introduction.....	3
I. Germination d'une nouvelle phase	5
I.1. Généralités.....	5
I.2. Germination d'une nouvelle phase	6
I.2.1. Germination homogène.....	7
I.2.2. Germination hétérogène.....	12
II. Croissance	16
II.1. Cinétique des interfaces planes.....	17
II.2. Croissance en longueur des plaques et des aiguilles	18
II.3. Croissance en épaisseur (épaississement) d'une plaque	19
III. Coalescence	21
III.1. Migration du joint de grain.....	21
III.2. Vitesse de migration du joint de grain.....	23
IV. Cinétique globale de transformation	24
IV.1. Loi d'Avrami.....	24
IV.2. Le diagramme TTT (Transformation-Température-Temps).....	27
V. Décomposition spinodale	29
V.1. Mécanisme de formation de la spinodale	29
V.2. Aspect thermodynamique de la décomposition spinodale	31
VI. Phases de transition	33
VI.1. Zone de Guinier et preston	33
VI.2. Phases de transition	36
VII. Précipitation discontinue	38
VII.1. Modèle de précipitation cellulaire	40
VII.1.1. Moddèle de Tu et Turnbull.....	40
VII.1.2. Modèle de Fournelle et Clark	41
VII.1.3. Modèle de Williams et Edington	41
VII.2. Cinétique de la réaction de précipitation discontinue	42
VII.3. Croissance des précipites cellulaires.....	42
VIII. Transformation ordre désordre.....	44
VIII.1. Introduction.....	44

VIII.2. Notions thermodynamiques	44
VIII.3. Le paramètre ou degré d'ordre d'une structure	46
VIII.4. Transformation du premier et de deuxième ordre	47
VIII.5. Mécanisme de la transformation ordre désordre	49
IX. Transformation eutectoïde	52
IX.1. Germination de la perlite	52
IX.2. Croissance de la perlite	53
X. Transformation massive	55
X.1. Germination et Croissance de la Transformation massive	56
X.2. Aspect des diagrammes de phase avec transformation massive	58
X.2.1. Dans un élément pur	58
X.2.2. Dans les alliages où deux champs monophasés se chevauchent à une même composition	58
X.2.3. Dans une transformation de phase de premier ordre	59
XI. Transformation martensitique	60
XI.1. Mécanisme de la transformation martensitique	60
XI.2. Les températures de transformation	62
XI.3. Hystérésis de la transformation martensitique et mémoire de forme	63
Exercices	66
Corrigés :	75
Références bibliographiques:	106

Introduction

L'étude des transformations de phase a pour objectifs :

- Mettre en évidence les mécanismes qui sont à l'origine de la mobilité des atomes ou des molécules dans les phases condensées.
- Faire la liaison entre la mobilité des atomes à l'état solide et les phénomènes de transport de matière dans les matériaux.
- Décrire succinctement les principaux mécanismes qui contrôlent les phénomènes de transformation de phases.
- Donner quelques éléments de la théorie de la solidification.
- Etablir les conditions de traitement thermique à donner à un matériau pour arriver à un état structural déterminé en utilisant les diagrammes Transformation-Température-Temps (diagrammes TTT).

Les diagrammes d'équilibre ou de phases permettent de déterminer, dans les conditions d'équilibre, le nombre, la composition et le volume relatif des phases en fonction de la température.

Les diagrammes de phases ne donnent, par contre, aucune information sur la cinétique des transformations de phase, ni sur la microstructure formée (en particulier sur la taille et la morphologie des phases).

Toute transformation de phases, comme par exemple la cristallisation, met en jeu une réorganisation des atomes ou des molécules et c'est la mobilité des atomes ou des molécules à l'état liquide et à l'état solide qui contrôle, dans une large mesure, la formation des microstructures.

Le présent document est destiné aux étudiants de master 1 métallurgie, il étale le programme du module transformation de phase adopté par Le Comité Pédagogique National du Domaine Sciences et Technologie.

Le document traite les transformations de phase subies par les métaux et les alliages métalliques à l'équilibre et dans les états hors équilibre. Ces transformations peuvent être des transformations avec diffusion ou sans diffusion. Des transformations du premier ordre ou du deuxième ordre. Des transformations réversibles ou non réversibles, avec germination ou sans germination.

Le programme de ce module est développé de sorte à traiter en premier le phénomène de précipitation d'une nouvelle phase par germination et diffusion, suivi par le phénomène de croissance, puis la coalescence des précipités. L'aspect cinétique de ces transformations est traité dans le quatrième chapitre cinétique globale des transformations. Le chapitre suivant est réservé pour la décomposition spinodale qui est une transformation sans germination. Les phases hors équilibre sont dites phase de transition elles sont développées dans le chapitre six. Un autre mode de précipitation est développé dans le chapitre sept, c'est la précipitation discontinue. Une transformation, sans changement de réseau et sans diffusion est traitée dans le chapitre huit, c'est la transformation ordre-désordre. La transformation eutectoïde est développée dans le neuvième chapitre, elle constitue un cas particulier de la précipitation de deux phases solides à partir d'une seule phase. L'avant dernier chapitre est réservé pour les transformations massives issues d'un refroidissement rapide de certains alliages. Le dernier chapitre traite la transformation martensitique qui est une transformation sans diffusion.

I. Germination d'une nouvelle phase

I.1. Généralités

Pour qu'une transformation de phase puisse s'effectuer, il faut que l'enthalpie libre du système diminue lors de la transformation ($\Delta G < 0$). C'est une condition nécessaire mais pas suffisante. En effet, la transformation d'une phase dans une autre se fait en général par un mécanisme de germination et de croissance. Lors de l'amorçage de la transformation, il y a formation de germes de la nouvelle phase, qui sont de petits éléments de volume qui ont la même structure que la phase en formation et qui sont séparés de la phase non transformée par une interface à énergie élevée. Ces germes, qui sont caractérisés par un rapport surface sur volume élevé, possèdent initialement une enthalpie libre de formation plus élevée que celle de la phase mère.

La transformation de phase qui s'effectue de préférence est celle qui est caractérisée par la cinétique la plus rapide, et la microstructure qui se forme est rarement celle qui possède l'enthalpie libre la plus basse. C'est le cas pour la cristallisation qui constitue la transformation physique la plus importante pour l'étude des matériaux.

Les transformations de phase à l'état solide sont également très importantes pour les matériaux comme les transformations allotropiques (transformation de fer γ -cfc en fer α -cc au cours du refroidissement). On a également les transformations eutectiques où une phase liquide donne deux nouvelles phases. On observe aussi la formation de précipitations de composés de structure intermédiaire.

La diffusion joue un rôle important dans les transformations de phases où interviennent des changements de structure. Cette catégorie, qui représente de loin la classe de transformations de phases la plus importante, procède presque toujours par un mécanisme de germination-croissance que nous décrivons de manière élémentaire dans les paragraphes suivants.

I.2. Germination d'une nouvelle phase

La germination d'une nouvelle phase résulte des fluctuations atomiques ou moléculaires qui se produisent dans la phase en transformation et il apparaît ainsi au hasard des îlots nanoscopiques instables (amas à l'échelle atomique) dont certains ont la structure de la phase en formation. La très grande majorité de ces îlots nanoscopiques, qui ont une surface spécifique élevée, sont instables et ils disparaissent au hasard. Il n'y en a qu'un très petit nombre qui atteint une taille critique suffisante pour se développer.

L'amorçage d'une nouvelle phase est, en général, facilité par la présence des particules étrangères de taille microscopiques (impuretés) qui sont toujours présentes en quantité plus ou moins importante dans la phase mère. Au voisinage de la surface d'une autre phase cristalline (une inclusion par exemple), l'enthalpie libre de formation du germe est réduite. Dès que les conditions thermodynamiques sont favorables, Le démarrage de la transformation de phase se fait à la surface de la particule étrangère. On dit alors que la germination est hétérogène. Le mécanisme exact de la germination induite par des particules étrangères n'est pas connu avec précision. A chaque température, il n'y a qu'une fraction très petite des impuretés qui soit active. Dès le début de la transformation, la croissance cristalline se produit sur ces germes actifs la germination hétérogène est en général instantanée.

Les germes croissent progressivement pour former des grains. Si les conditions thermodynamiques restent favorables, la transformation se fait dans tout le volume disponible.

Dans ce cas, les grains formés sont des monocristaux dont la taille finale est fonction du nombre de particules hétérogènes initiales.

La transformation de phase peut également se dérouler de manière homogène. On observe alors la formation, de manière aléatoire, d'îlots formés dans le matériau fondu à partir d'un ensemble homogène d'atomes en l'absence de toute trace d'hétérogénéité. Cette germination se produit pendant toute la durée de la transformation et les grains observés au microscope sont alors de taille variable. Ce mécanisme porte le nom de la germination homogène.

Point de vue énergétique la plupart des transformations de phases, qui se produisent par un mécanisme de germination-croissance, font intervenir un processus de germination hétérogène. Pour que la germination homogène intervienne, il est indispensable qu'il n'y ait pas de particules étrangères microscopiques présentes dans le milieu.

I.2.1. Germination homogène

Considérons la précipitation de β riche en B à partir d'une solution solide α sursaturée riche en A comme le montre la figure 1. Pour la germination de β , les atomes B au sein de la matrice α doivent d'abord diffuser ensemble pour former un petit volume avec la composition β , puis, si nécessaire, les atomes doivent se réorganiser dans la structure cristalline β . Comme pour la transformation liquide \rightarrow solide, une interface α / β doit être créée pendant le processus et cela conduit à une barrière d'énergie d'activation.

Le changement d'enthalpie libre associé au processus de germination aura les trois contributions suivantes :

1. Aux températures où la phase β est stable, la création d'un volume V de β entraînera une réduction d'énergie de volume de $V.\Delta g_v$.
2. En supposant que l'énergie interfaciale α / β est isotrope, la création d'une zone A d'interface donnera une augmentation d'énergie libre de $A.\gamma$.
3. Le volume transformé ne s'intègre pas parfaitement dans l'espace occupé à l'origine par la matrice et cela donne lieu à une énergie de déformation ΔG_s par unité de volume de β (il y a soit une détente ou un retrait).

La somme de tous ces termes donne un changement total d'enthalpie libre :

$$\Delta G_g = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_{el} = -v.\Delta g_v + S.\gamma + v.\Delta g_{el} \quad (I.1)$$

On définit trois termes pour la variation d'enthalpie libre:

- Δg_v : Due à la création d'un volume V de phase β <0 (favorable)
- Δg_s : Création d'une aire S d'interface α / β >0 (défavorable)
- Δg_{el} : Énergie de déformation élastique $\propto V$ >0 (défavorable)

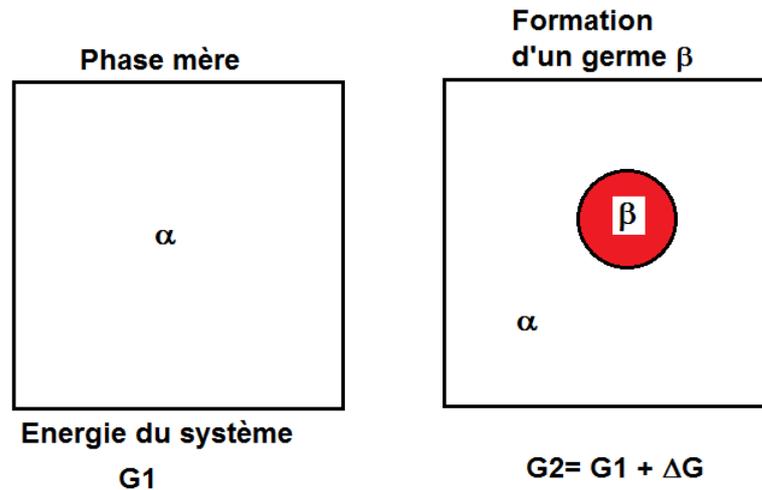


Figure 1. Germination d'une phase β dans une phase α .

L'énergie de déformation peut être négligée dans la plupart des cas. Pour les interfaces liquides, les énergies superficielles γ peuvent être considérées les mêmes pour toutes les interfaces, mais pour la germination dans les solides la valeur de γ peut varier considérablement (très faibles pour des interfaces cohérentes et avec des valeurs très élevées pour des interfaces incohérentes). Par conséquent, le terme $A\gamma$ dans l'équation (I.1) doit être remplacé par la somme des surfaces de tous les germes $\sum \gamma_i A_i$.

Si on ignore la variation de γ avec l'orientation de l'interface et pour un germe qu'on suppose sphérique avec un rayon de courbure r l'équation I.1 devient :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta g_v - \Delta g_{el}) + 4\pi r^2\gamma \quad (I.2)$$

Sur la figure 2 est représentée la variation des enthalpies libres de surface et de volume d'un germe en fonction du rayon du germe. On constate qu'il existe un rayon critique (r^*) à partir duquel l'énergie du germe commence à diminuer. A ce rayon correspond une enthalpie libre critique ΔG^* qu'on appelle la barrière de germination.

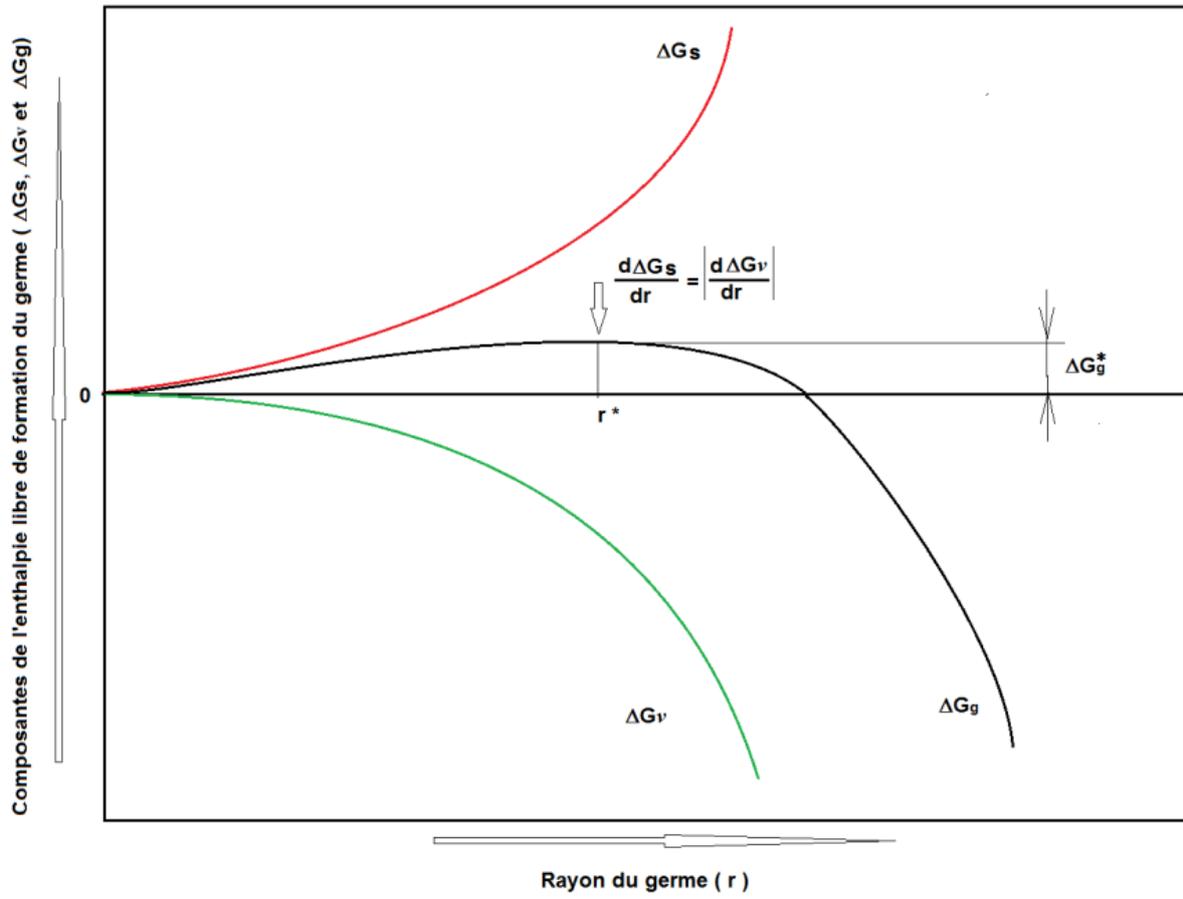


Figure 2. Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique.

Si on applique la deuxième loi de la thermodynamique on a :

$$\Delta g_v = \Delta h_v - T \cdot \Delta S_v \quad (I.3)$$

A la température de la transformation (ici melting temperature) T_m :

$$\Delta g_v = 0$$

donc

$$\Delta S_v = \frac{\Delta h_v}{T_m} \quad (I.4)$$

Au voisinage de T_m on peut écrire :

$$\Delta g_v = \Delta h_v - T \cdot \Delta S_v \text{ donc } \Delta g_v = T_m \cdot \Delta S_v - T \cdot \Delta S_v$$

Et

$$\Delta g_v = \Delta S_v \cdot \Delta T = \Delta h_v \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) = \Delta h_v \left(\frac{\Delta T}{T_m} \right) \quad (I.5)$$

On appelle ΔT degré de surfusion.

Dans le cas simple d'un germe sphérique de rayon r , les composantes volumique et surfacique de l'enthalpie libre de formation du germe deviennent :

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v$$

et

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma$$

Donc si on néglige l'énergie de déformation élastique $\Delta g_{el} = 0$ on a :

$$\Delta G_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (I.6)$$

et

$$\Delta G_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta h_v \left(\frac{\Delta T}{T_m} \right) + 4\pi r^2 \gamma \quad (I.7)$$

Pour franchir la barrière de germination (la cote dans la figure 2) il faut que

$$\frac{\delta G}{\delta r} = 0$$

Donc on aura :

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{\Delta h_v \Delta T} = \frac{Cste}{\Delta T} = \frac{2\gamma}{\Delta g_v} \quad (I.8)$$

$$\Delta G_g^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta h_v^2 (\Delta T)^2} = \frac{Cste}{(\Delta T)^2} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta g_v^2} \quad (I.9)$$

On appelle r^* le rayon critique du germe, qui est le rayon minimum du germe qui va croître sans se dissoudre et sans disparaître de nouveau.

ΔG_g^* étant l'enthalpie libre critique du germe de rayon (r^*), ou la barrière de germination.

La formation d'un germe d'une nouvelle phase dans une matrice solide ou liquide nécessite le regroupement des atomes de la nouvelle phase sous forme d'amas sphériques de rayon r . Ces amas d'atomes ou noyaux ou centres de germes vont se créer et se dissoudre dans la matrice jusqu'à ce que leurs rayons atteignent le rayon critique r^* . Ainsi le nombre d'atomes qui sont impliqués dans un noyau de rayon r à une température T est donné par :

$$n_r = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{kT}\right) [\text{noyaux} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (I.10)$$

Où n_0 est le nombre d'atome total dans la matrice, k la constante de Boltzmann, et ΔG_r l'enthalpie libre d'excès due à la formation du nouveau noyau (centre de germe) de rayon r .

On peut écrire la même chose pour les noyaux ou amas d'atomes transformés en germes de rayon r^* , et on aura :

$$C^* = C_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{hom}^*}{kT}\right) [\text{germes} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (I.11)$$

Où C_0 et C^* sont le nombre d'atomes par unité de volume dans la matrice et dans le germe de rayon r^* .

Ces germes de rayon r^* vont croître s'ils fixent d'autres atomes pour que leur rayon soit supérieur à r^* , pour ainsi devenir des germes.

Pour une fréquence de saut atomique f (nombre de sauts atomique de la matrice au germe par seconde), on aura la vitesse de croissance du germe donnée par :

$$N_{hom} = f C^* \quad (I.12)$$

Or la fréquence de saut dépend de l'aire de la surface du germe et de vitesse de diffusion. Elle s'exprime sous la forme de :

$$f = \omega \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{kT}\right) \quad (I.13)$$

Où ω est un facteur qui dépend de la fréquence de vibration des atomes et de l'aire de la surface du germe et ΔG_t l'énergie de transport (énergie d'activation de la diffusion).

Donc le nombre de germe de rayon critique qui se forme va devenir :

$$N_{hom} = \omega C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}^*}{kT}\right) [\text{germes} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (I.14)$$

Ainsi on définit la vitesse de germination I (le nombre de germe crée par unité de temps et de volume) [$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] :

$$I = cste. \exp - \left(\frac{\Delta G_{hom}^* + \Delta G_t}{RT} \right) \quad (I.15)$$

Cette vitesse de germination dépend de deux termes ΔG_g^* énergie thermodynamique ΔG_t énergie de transport (diffusion).

Sur la figure 3 est représentée l'évolution de la vitesse de germination en fonction de T. On constate que cette vitesse I augmente dans un intervalle $T_m - T_{max}$.

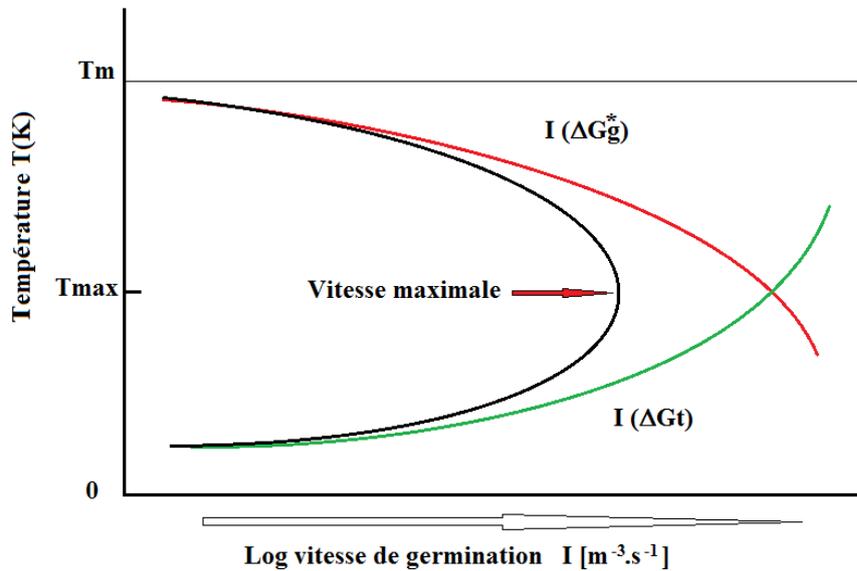


Figure 3. Vitesse de germination I en fonction de la température T.

La densité de germination [m^{-3}] détermine la taille des grains de la nouvelle phase, il arrive souvent d'ajouter des agents inoculant dans la phase liquide pour augmenter la densité de germination et donc affiner la microstructure.

I.2.2. Germination hétérogène

La germination dans les solides, comme dans les liquides, est presque toujours hétérogène. Des sites de germination appropriés sont des défauts de structure tels que des lacunes, des dislocations, des joints de grains, des défauts d'empilement, des inclusions et des surfaces libres, qui augmentent tous l'enthalpie libre du matériau. Si la création d'un noyau entraîne la destruction d'un défaut, une certaine énergie libre (ΔG) sera libérée, réduisant ou même supprimant complètement la barrière d'énergie d'activation.

La germination hétérogène nécessite un support de germination, elle se fait à l'état solide sur les défauts structuraux, elle permet de relâcher une partie de l'énergie de ces défauts, ΔG_d . Par conséquent la barrière de germination est abaissée.

On prend le cas de la solidification d'un liquide sur la paroi d'un moule comme il est indiqué sur la figure 4.

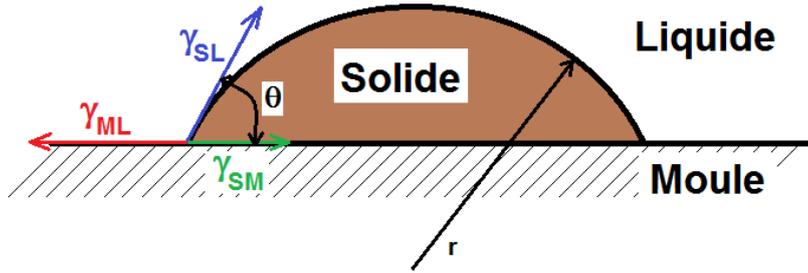


Figure 4. Germination hétérogène d'une calotte sphérique sur la paroi d'un moule.

On écrira à l'équilibre au point triple :

$$\gamma_{ML} = \gamma_{SM} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad (I.16)$$

donc

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{ML} - \gamma_{SM})}{\gamma_{SL}} \quad (I.17)$$

Puisque :

$$\Delta G_{het} = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (I.18)$$

Donc :

$$\Delta G_{het} = -V_s \cdot \Delta G_v + A_{SL} \cdot \gamma_{SL} + A_{SM} \cdot \gamma_{SM} + A_{SM} \cdot \gamma_{LM} \quad (I.19)$$

Cette équation peut être écrite sous la forme :

$$\Delta G_{het} = \left\{ -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma_{SL} \right\} S(\theta) \quad (I.20)$$

Où :

$$S(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (I.21)$$

Le même raisonnement peut être appliqué à la germination solide-solide qui se produit sur les défauts de la structure qui peuvent être les joints de grain, les impuretés, les dislocations, les lacunes et les surfaces libres.

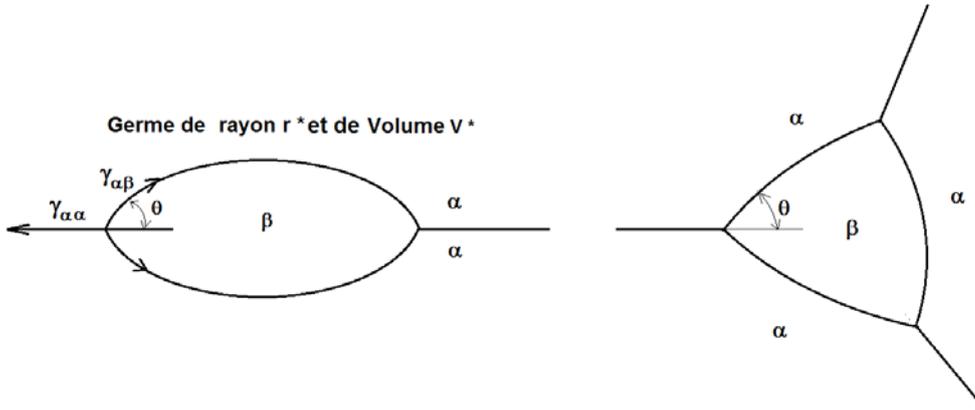


Figure 5. Volume critique d'un germe, cas de la germination au joint de grain.

On peut écrire :

$$\Delta G_{het} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d \quad (I.22)$$

Où ΔG_s l'énergie de déformation et ΔG_d l'énergie du défaut. Et on a :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}} \quad (I.23)$$

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (I.24)$$

Ainsi le rayon critique sera :

$$r^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_v} \quad (I.25)$$

Et la barrière d'énergie d'activation est donnée par :

$$\frac{\Delta G_{het}^*}{\Delta G_{hom}^*} = \frac{\Delta V_{het}^*}{\Delta G_{hom}^*} = S(\theta) \quad (I.26)$$

Avec

$$S(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{2} \quad (I.27)$$

La vitesse de germination s'écrit :

$$\frac{N_{het}}{N_{hom}} = \frac{C_1}{C_0} \exp\left(\frac{\Delta G_{hom}^* - \Delta G_{het}^*}{kT}\right) \quad (I.28)$$

Avec

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{\delta}{D} \quad (I. 29)$$

δ : étant l'épaisseur du joint de grain et D : diamètre du grain.

En général, $|\Delta G_{hom}^*| > |\Delta G_{het}^*|$, mais $C_I < C_0$

- Pour une faible force motrice: germination uniquement sur les sites les plus favorables.
- Pour une force motrice croissante: germination aussi sur les sites moins favorables.
- Grande force motrice: la germination homogène devient possible.

II. Croissance

Après formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait lorsque le flux d'atomes vers cette phase est supérieur à leurs reflux.

Une interface très accidentée à l'échelle atomique (rugueuse) est favorable à l'absorption et une interface lisse lui est défavorable. Trois cas sont représentés sur la figure 6.

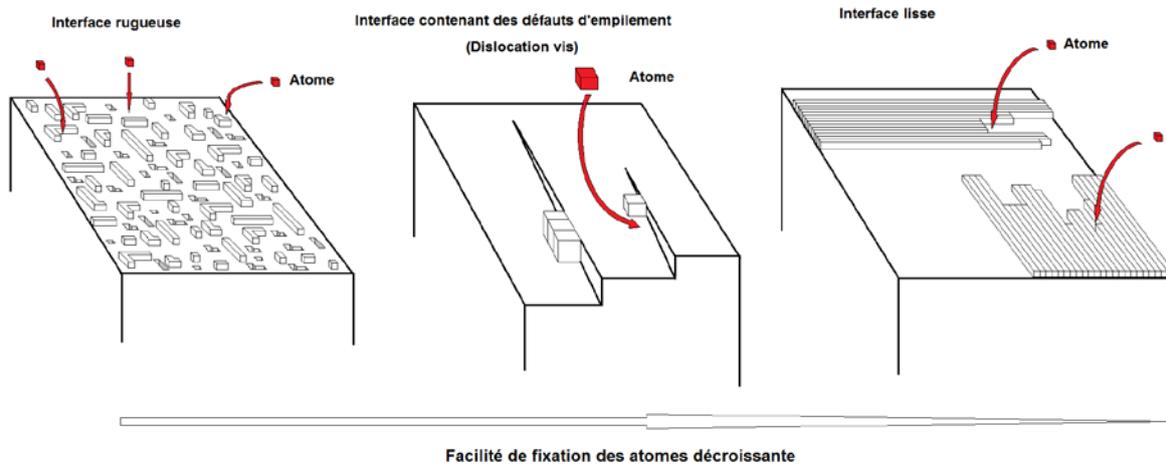


Figure 6. Structures d'interface entre liquide et cristal et mécanismes de cristallisation: (a) interface rugueuse (b) une interface lisse contenant un défaut permanent (dislocation-vis) (c) une interface lisse nécessitant la formation d'une nouvelle couche.

La forme de croissance du précipité dépend de la nature de ses interfaces (cohérente- incohérente, plane en aiguille ...

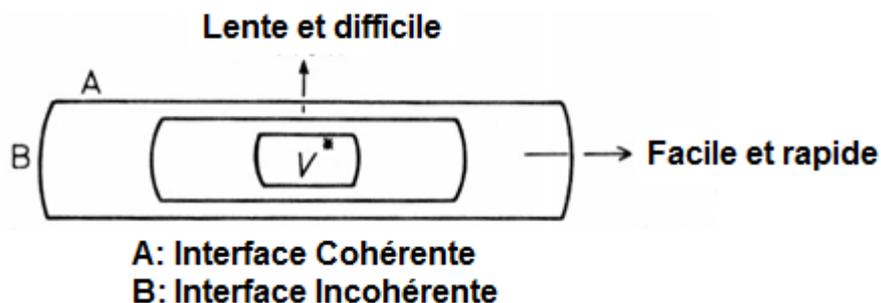


Figure 7. vitesse de croissance via interface cohérente et incohérente.

La cinétique de croissance dépend selon les cas de l'interface, on distingue :

II.1. Cinétique des interfaces planes

C'est le cas de la croissance du germe sur le joint de grain d'une façon perpendiculaire au joint et parfaitement plane.

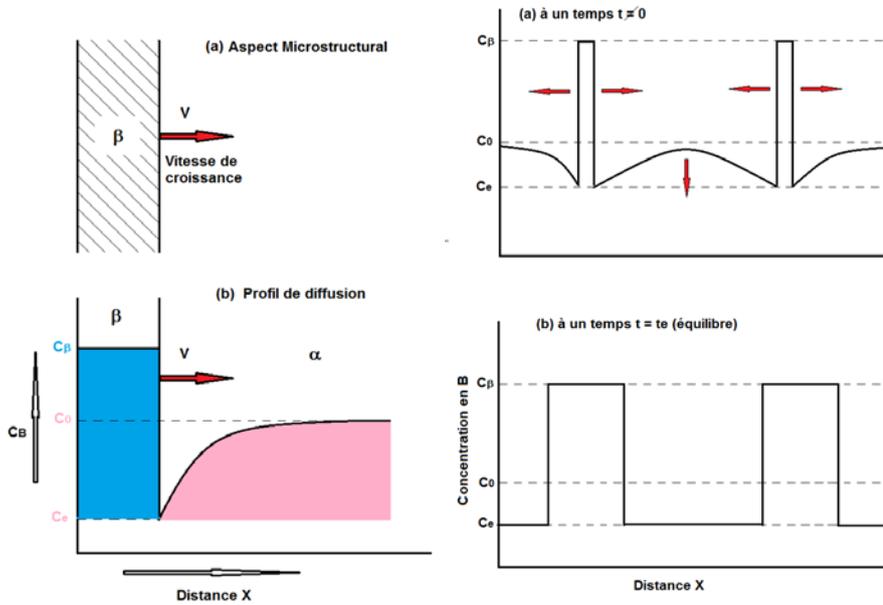


Figure 8. Croissance avec interface plane

Figure 9. Profil de concentration lors de la croissance plane.

On a :

$$v = \frac{\Delta X_0}{2(X_\beta - X_e)} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (II.1)$$

Avec

$$\Delta X_0 = X_0 - X_e \quad (II.2)$$

La croissance au joint de grain est beaucoup plus rapide que la croissance plane car on a la diffusion en volume plus la diffusion du soluté le long du joint et enfin la diffusion à l'interface (Figure 10).

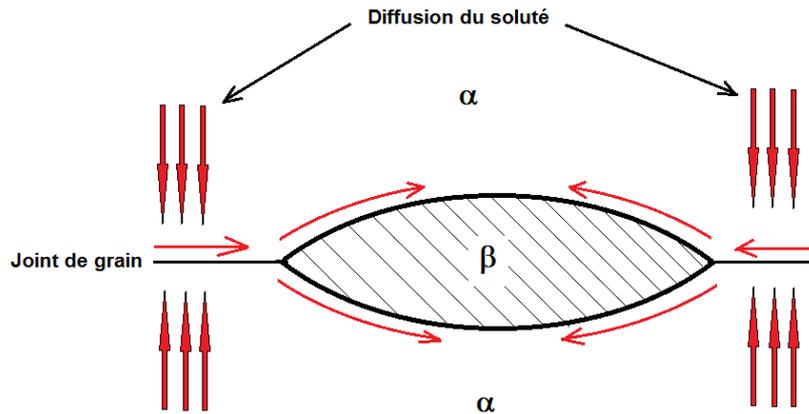


Figure 10. Croissance au joint de grain.

II.2. Croissance en longueur des plaques et des aiguilles

Prenons le cas de la croissance d'une plaque ou aiguille fine d'un précipité β avec un bord cylindrique de rayon r (fig.11). La concentration d'équilibre va être augmentée à C_r et la diffusion dans ce cas est radiale.

La vitesse de croissance s'écrit :

$$v = \frac{D \cdot \Delta X_0}{k(X_\beta - X_r)} \cdot \frac{1}{r} \left(1 - \frac{r^*}{r}\right) \quad (II.3)$$

où :

k une constante ~ 1

et

$$\Delta X_0 = X_0 - X_e \quad (II.4)$$

et

r^* : rayon critique du germe.

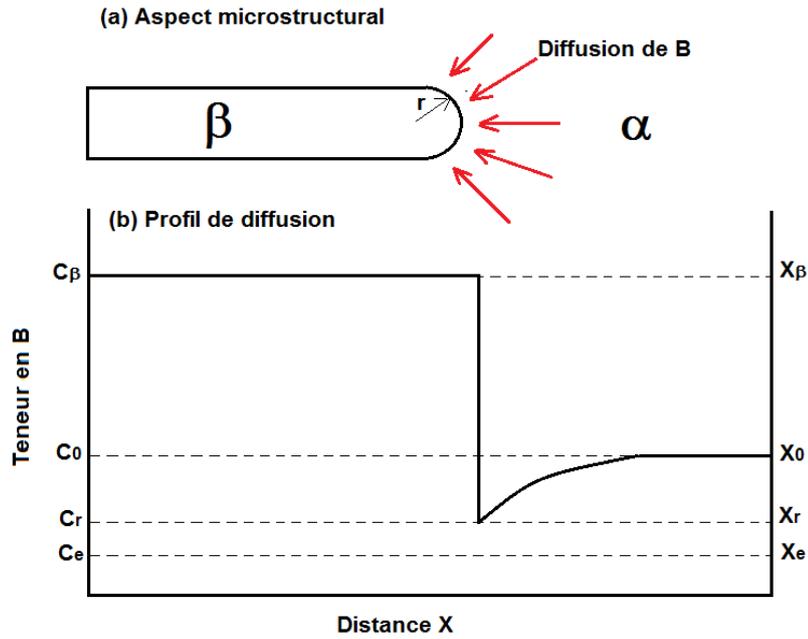


Figure 11. Croissance du bord d'une plaque et profil de concentration.

II.3. Croissance en épaisseur (épaississement) d'une plaque

Prenons le cas d'une plaque qui croit latéralement sur de bords plats de longueur λ et de hauteur h .

Dans ce cas on a :

$$v = \frac{uh}{\lambda} \quad (II.5)$$

et

$$u = \frac{D\Delta X_0}{k(X_\beta - X_e)h} \quad (II.6)$$

Et donc

$$v = \frac{D\Delta X_0}{k(X_\beta - X_e)\lambda} \quad (II.7)$$

Où :

v : la vitesse de croissance en épaisseur.

u : la vitesse de croissance en longueur

D : le coefficient de diffusion

ΔX_0 : $X_0 - X_e$

h : Hauteur de la marche

λ : Longueur de la marche.

D'après ce qui précède la croissance en épaisseur est donc proportionnelle à la croissance en longueur.

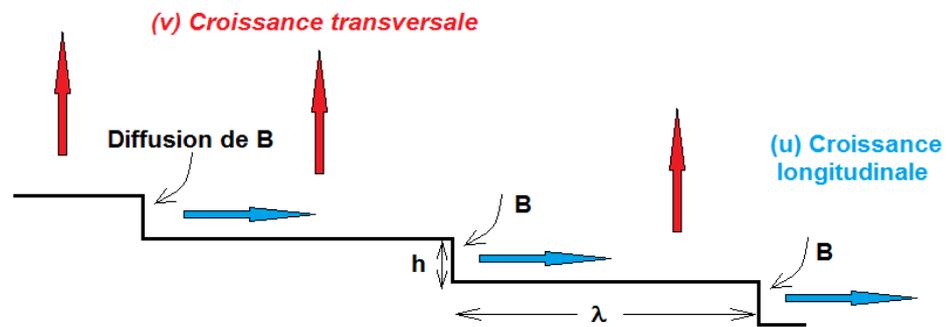


Figure 12. Croissance en épaisseur d'une plaque.

III. Coalescence

La coalescence des grains est un phénomène qui se fait lorsque les nouveaux grains ont achevé leur croissance (lorsque ces grains rentrent en contact les uns avec les autres).

La force motrice de la coalescence est la réduction de l'énergie des joints de grains ou la réduction de l'énergie d'interface.

La loi de Gibbs indique que l'énergie de Gibbs d'un précipité diminue lorsqu'il augmente de volume.

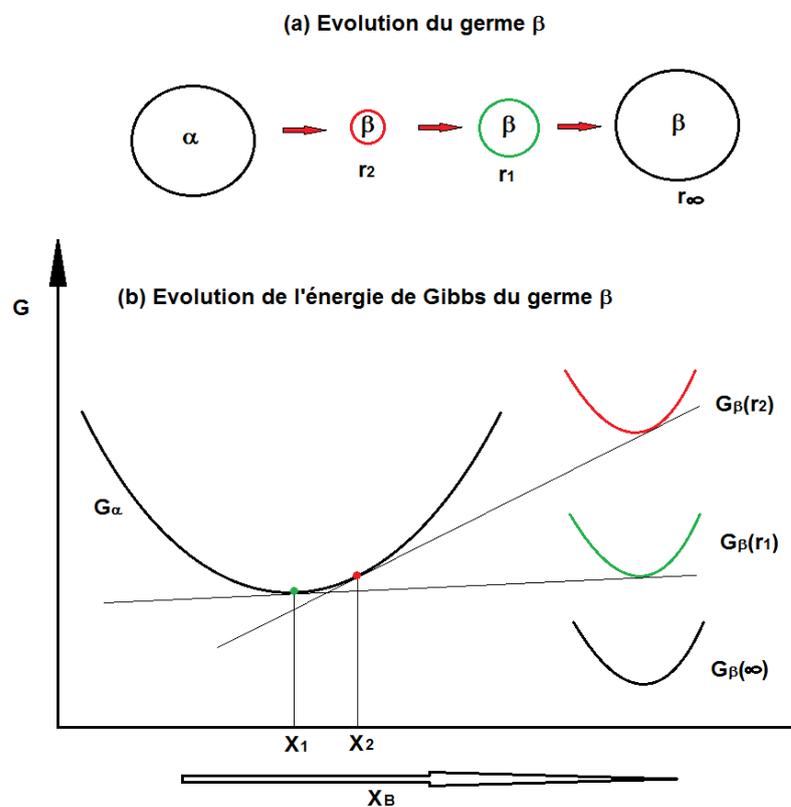


Figure 13. Evolution de l'énergie de Gibbs d'un précipité en fonction de son rayon r .

III.1. Migration du joint de grain

La figure 14 montre trois types d'interface :

a) courbe de rayon r la résultante des forces est orientée vers le centre de courbure du joint

b) plane la résultante des forces est nulle

c) avec une double courbure la résultante des forces est presque nulle.

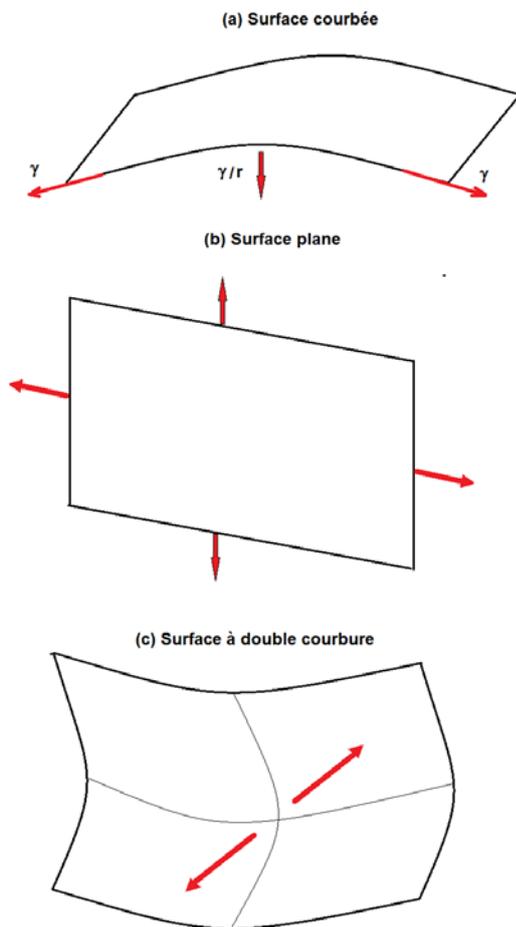


Figure 14. Différentes formes d'interfaces.

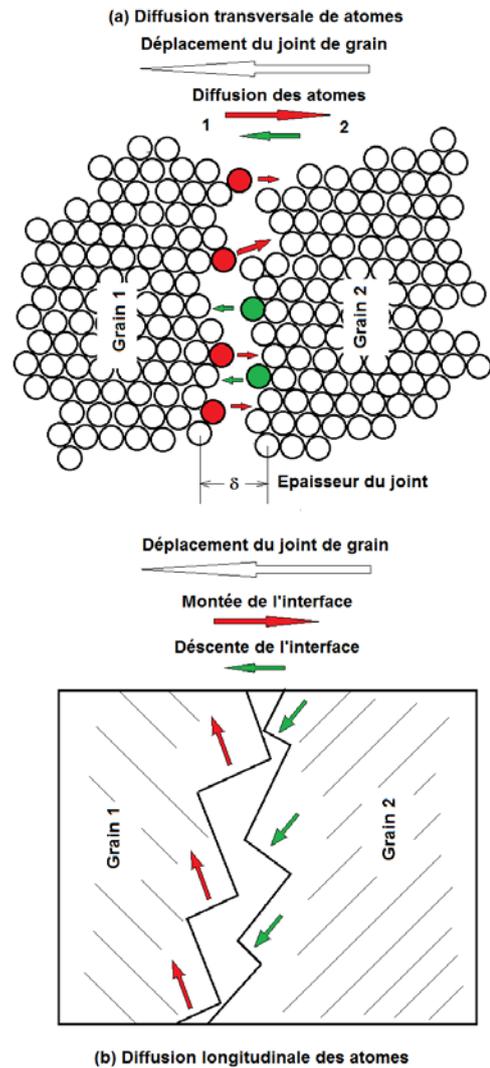


Figure 15. Mécanisme de migration du joint

La figure 16 montre différents cas de jonction de grains et le sens de migration des joints de grain.

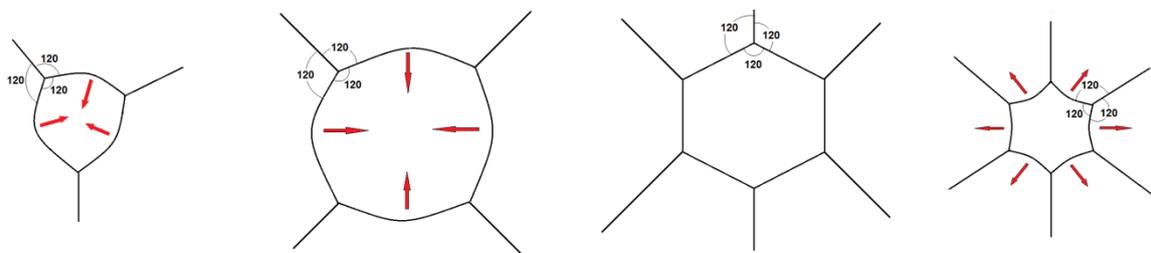


Figure 16. Différentes configurations de joints de grains et sens de leur migration.

III.2. Vitesse de migration du joint de grain

La force motrice de la coalescence

$$\Delta G = \frac{2 \gamma V_m}{r} = \Delta \mu \quad (III.1)$$

Où

$$F = \frac{\Delta G}{V_m} \quad [N \cdot m^{-2}] \quad (III.2)$$

La vitesse de migration du joint :

$$v = M \cdot \frac{\Delta G}{V_m} \quad (III.3)$$

Avec M la mobilité du joint :

$$v = \frac{A_2 n_1 v_1 V_m^2}{N_a RT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \frac{\Delta G}{V_m} \quad (III.4)$$

V_m/N_a : Volume atomique.

V_m : Volume molaire.

A_2 : Probabilité pour qu'un atome soit reçu par grain 2

n_1 : nombre d'atome en position de saut de 1 à 2.

v_1 : Fréquence de saut des atomes de 1 à 2.

IV. Cinétique globale de transformation

IV.1. Loi d'Avrami

Si on regarde la figure 17 on remarque que la vitesse globale de la transformation est fonction de deux vitesses, la vitesse de germination (nombre de nouveaux germes qui apparaissent par unité de temps) et la vitesse de croissance de ces germes.

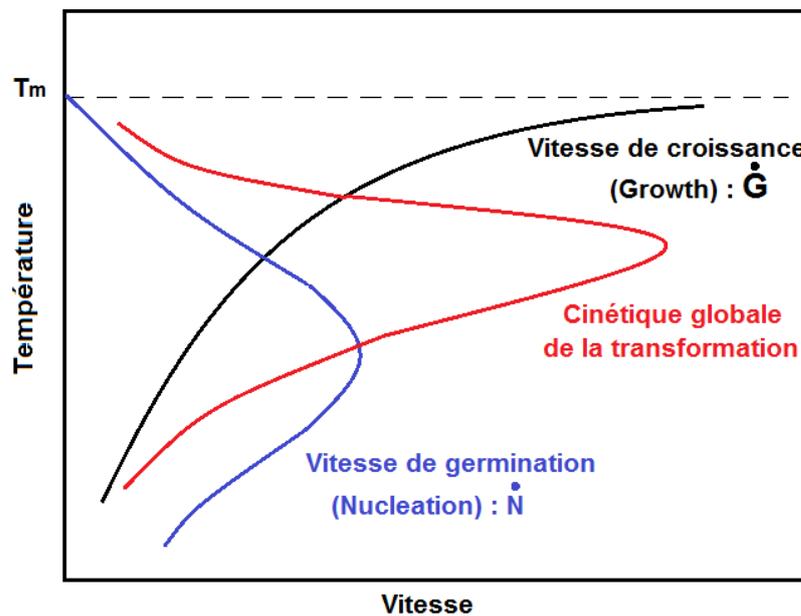


Figure 17. Cinétique globale de la transformation.

Le volume d'un germe sphérique qui est apparu au temps t est:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(vt)^3 \quad (IV.1)$$

Où v est la vitesse de croissance de ce germe.

De nouveaux germes vont apparaître et croître à un temps τ . Leurs temps de croissance dans ce cas est $(t-\tau)$, ce qui donne :

$$V' = \frac{4}{3}\pi v^3(t - \tau)^3 \quad (IV.2)$$

Le nombre de germes formés pour une variation de temps $d\tau$ sera $N \cdot d\tau$ par volume unitaire de α non transformé. Si les particules ne se touchent pas, pour un volume total unitaire nous aurons :

$$f = \sum V' = \frac{4}{3}\pi N v^3 \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau \quad (IV.3)$$

Et donc

$$f = \frac{\pi}{3} N v^3 t^4 \quad (IV.4)$$

Cette équation ne sera valable que pour $f \ll 1$ (au début de la transformation). Au bout d'un certain temps, les germes de β commencent à se toucher mutuellement et le taux de transformation va diminuer. Pour corriger ce changement de vitesse de transformation, l'équation suivante est valable pour les germes distribués aléatoirement, elle permet de décrire le début et la fin de la transformation.

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N v^3 t^4\right) \quad (IV.5)$$

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (IV.6)$$

C'est la loi de Johnson-Mehl-Avrami.

On remarque que pour les temps courts $1 - \exp(-x)$ tend vers x , on revient à l'équation du début de transformation. Et pour un temps $t \rightarrow \infty$, $f \rightarrow 1$.

Cette loi d'Avrami permet de calculer le degré d'avancement de la transformation de phases en fonction du temps (voir figure 18).

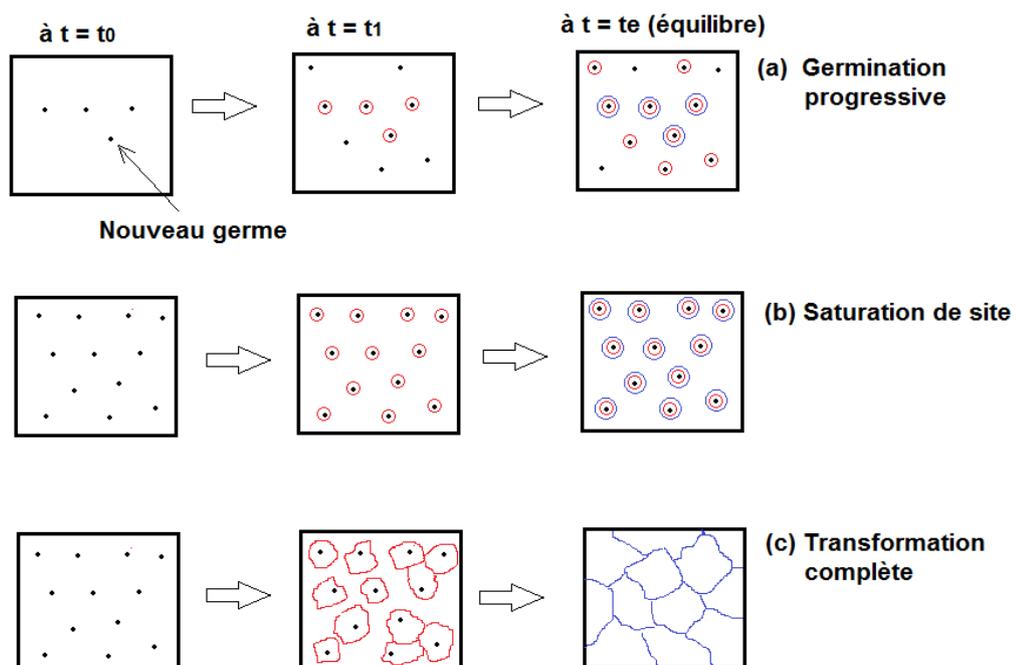


Figure 18. Évolution de la microstructure en fonction du temps.

Si on trace la courbe de la fonction (f) transformée à une température donnée en fonction du temps on aura une forme sigmoïde (en S) de la figure 19.

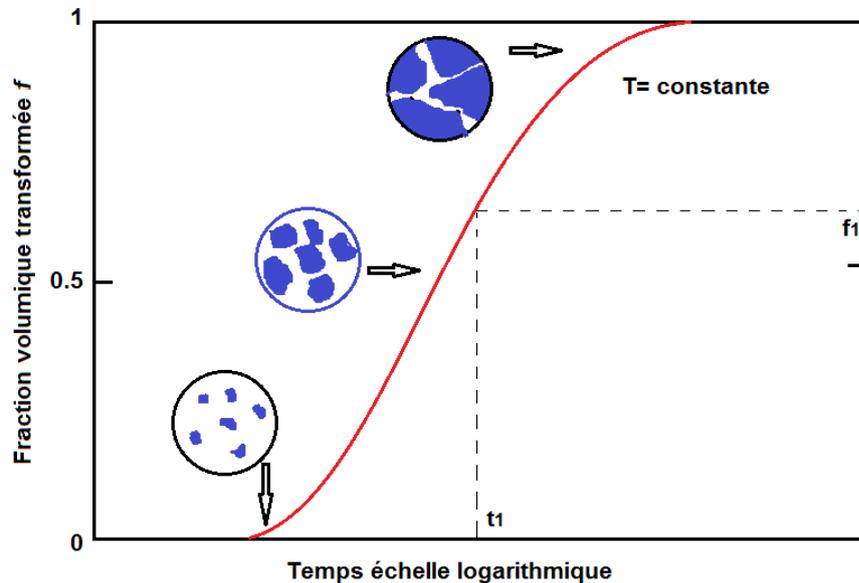


Figure 19. Fraction transformée en fonction du temps.

On note que, quand k augmente vitesse augmente de la transformation augmente. Et k dépend de:

- Mode et vitesse de germination (homogène / hétérogène, progressive / saturation de site).
- Vitesse de croissance (linéaire, parabolique, etc.)
- Géométrie de croissance (1D, 2D ou 3D)

n est un exposant numérique dont la valeur peut varier de 1 à 4, il est indépendant de la température. On peut déterminer expérimentalement, $k(T)$ et n à partir des courbes $f(t,T)$ en utilisant l'équation:

$$\log \left[\log \frac{1}{1-f} \right] = \log k + n \log t \quad (IV.7)$$

Ainsi cette équation délivre une droite avec une pente n et une abscisse à l'origine $\log k$.

IV.2. Le diagramme TTT (Transformation-Température-Temps)

De l'expression d' Avrami on trace les courbes de transformation de phase en fonction du temps et de la température pour différentes valeurs du taux de transformation (diagrammes TTT) pour des taux de 1% (début de transformation) à 99% (fin d transformation) comme il est montré sur la figure 20.

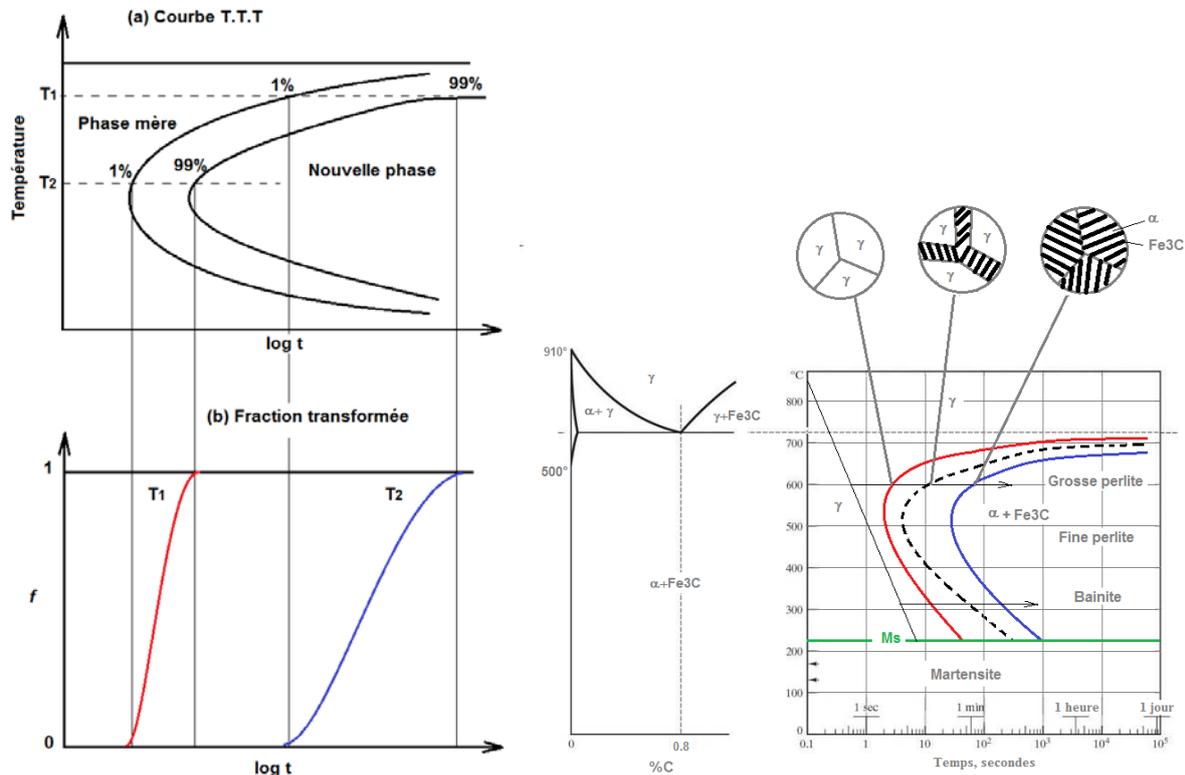


Figure 20. a.b Construction d'un diagramme T.T.T. c. Diagramme T.T.T d'un eutectoïde

La courbe T.T.T est caractérisée par un nez (à T_2) où la vitesse de transformation est maximale (zone de compromis entre la vitesse de germination et croissance).

Le diagramme TTT représente la progression d'une transformation de phase isotherme. Pour les transformations de type Phase mère $\alpha \rightarrow$ phase fille β de la figure 20.a, f est juste la fraction volumique de β à tout moment. Pour les réactions de précipitation du type $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ comme la réaction eutectoïde de la figure 20.b, la fraction transformée f de β peut être définie comme le volume de 0 au temps t divisé par le volume final de β . Dans les deux cas, f varie de 0 à 1 du début à la fin de la transformation.

Plusieurs facteurs déterminent le comportement de $f(t, T)$, on site, la vitesse de germination et de croissance, la densité et la distribution des sites de germination, le chevauchement des zones de diffusion entre les volumes transformés adjacents et l'impact des volumes transformés adjacents.

Quelques conséquences des phénomènes cités précédemment sont illustrées sur la figure 18. Après trempe à la température de transformation, la phase métastable contiendra de nombreux sites de germination (généralement hétérogènes). On peut avoir plusieurs scénarios de la transformation :

- figure 18a, de nouveaux germes se forment tout au long de la transformation de sorte qu'une large gamme de tailles de particules existe à tout moment.
- figure 18b, tous les germes se forment juste au début de la transformation, ainsi tous les sites potentiels de germination sont consommés dans le processus, on parle de saturation du site.
- figure 18c, la totalité de la phase mère est consommée par le produit de la transformation. Ces transformations de type $\alpha \rightarrow \beta$ ou $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$ connues le nom de transformations cellulaires, la transformation ne se termine pas par la réduction progressive de la vitesse de croissance, mais par le contact entre les germes adjacents qui croient à vitesse constante. La perlite, les précipitations cellulaires, les transformations massives et la recristallisation appartiennent à cette catégorie.

V. Décomposition spinodale

La décomposition spinodale apparaît dans les diagrammes possédant un domaine de miscibilité et où la dérivée seconde de l'énergie de Gibbs est négative (figure 21).

V.1. Mécanisme de formation de la spinodale

C'est une transformation qui se produit sans germination car il n'y a pas de barrière de germination. Les phases qui apparaissent ont des compositions chimiques différentes de la phase mère mais un même réseau cristallin. Donc la transformation n'est rien d'autre qu'une fluctuation de composition dans la phase mère par diffusion des constituants d'une zone à un autre.

Pour certaines transformations il n'y a pas de barrière à la germination et l'une de ceux-là est le mode spinodal de transformation. Considérons un diagramme de phase contenant un domaine de miscibilité comme indiqué sur la figure 21. Si un alliage avec la composition x_0 est porté à une température T_1 pour former une seule phase (une solution solide A-B) puis trempé à une température plus basse T_2 . Sa composition sera au départ la même partout et son énergie libre sera G_0 sur la courbe $G=f(B)$ de la figure 21. Cependant, l'alliage sera immédiatement instable et des petites fluctuations de composition vont avoir lieu ce qui produit des régions riches en A et d'autres en B entraînant ainsi une diminution de l'énergie libre totale. Par conséquent, une diffusion «ascendante» a lieu comme le montre la figure 22 jusqu'à ce que les compositions d'équilibre x_1 et x_2 soient atteintes.

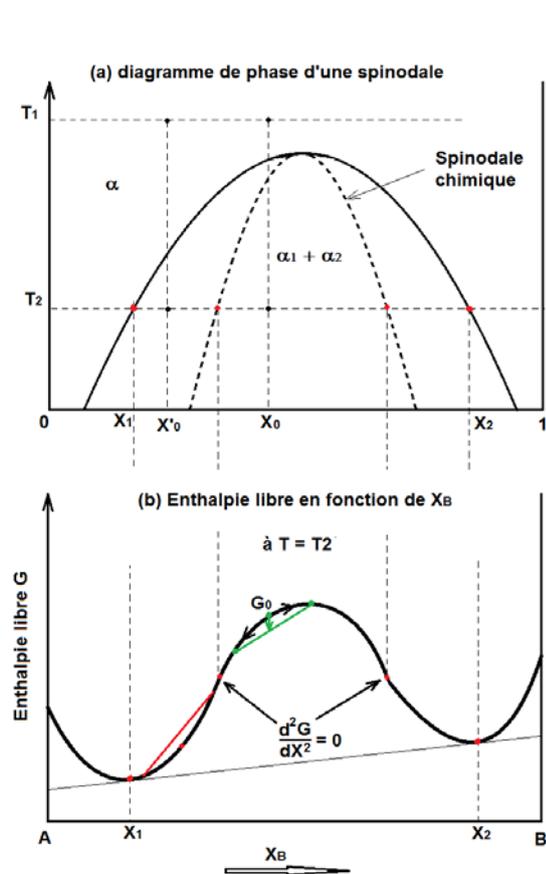


Figure 21. Décomposition spinodale.

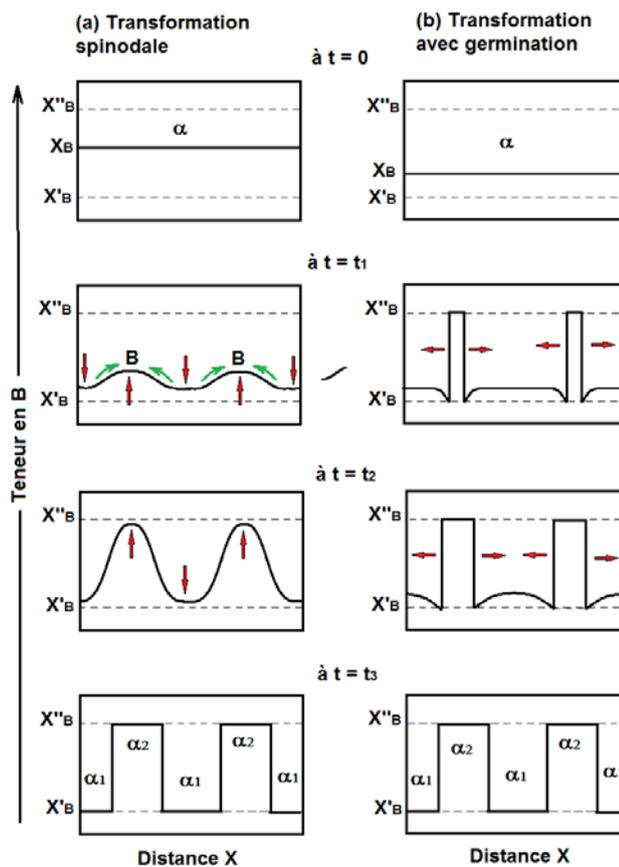


Figure 22. Concentration en fonction du temps.

Le vitesse de la transformation spinodale est contrôlée par le coefficient d'interdiffusion D . Dans la spinodale $D < 0$ et les fluctuations de composition montrées sur la figure 22 vont donc augmenter de façon exponentielle avec le temps, avec une constante de temps caractéristique $\tau = -\lambda^2 / 4\pi^2$, où λ est la longueur d'onde des fluctuations de composition (supposée unidimensionnelle). Le taux de transformation peut donc devenir très élevé quand λ est très petit. Cependant, comme cela sera montré ci-dessous, il existe une valeur minimale de λ en dessous de laquelle la décomposition spinodale ne peut pas se produire.

Pour calculer la longueur d'onde des fluctuations de composition qui se produisent dans la pratique, on doit tenir compte de deux facteurs importants

- les effets de l'énergie d'interface
- les effets d'énergie de déformation de cohérence.

V.2. Aspect thermodynamique de la décomposition spinodale

Si un alliage homogène de composition x_0 se décompose en deux parties l'une de composition $x_0 + \Delta x$ et l'autre de composition $x_0 - \Delta x$, on peut montrer que l'énergie libre chimique totale changera d'une quantité ΔG_c donnée par

- énergie chimique :

$$\Delta G_c = \frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dX^2} (\Delta X)^2 \quad (V.1)$$

Si, les deux régions ($x_0 + \Delta x$ et $x_0 - \Delta x$) sont finement dispersées et cohérentes l'une avec l'autre, il y aura un changement d'énergie supplémentaire dû aux effets d'énergie d'interface. Pendant les premiers stades de la décomposition spinodale, l'interface entre les régions riches en A et riches en B n'est pas nette mais il existe toujours une contribution significative de l'énergie interfaciale. L'ampleur de cette énergie dépend du gradient de composition à travers l'interface, et pour cette raison, elle est appelée «énergie de gradient».

Dans les solutions solides qui ont tendance à la ségrégation, l'énergie de paires d'atomes A-A est inférieure à celle de paires A-B. Ainsi, l'origine de l'énergie du gradient est le nombre accru de voisins les plus proches différents dans une solution contenant des gradients de composition par rapport à une solution homogène.

Pour une modulation de composition sinusoïdale de longueur d'onde λ et d'amplitude Δx , le gradient de composition maximum est proportionnel à $(\Delta x/\lambda)$. Et le terme d'énergie du gradient ΔG_γ est donné par

- énergie d'interface

$$\Delta G_\gamma = K \left(\frac{\Delta X}{\lambda} \right)^2 \quad (V.2)$$

Où K est une constante de proportionnalité dépendant de la différence des énergies de liaison de paires d'atomes similaires A-A et différentes A-B.

Si la solution solide est faite d'atomes de tailles différentes, la progression de différences de composition introduira un terme d'énergie de déformation de cohérence, ΔG_s . Si le décalage entre les régions riches en A et riches en B est δ , alors ΔG_s serait proportionnel à $E\delta^2$ où E est le module de Young. Pour une différence de

composition totale Δx , δ sera donné par $((da / dx) \cdot \Delta x / a)$, où a est le paramètre de réseau. Un traitement exact de l'énergie de déformation élastique montre que :

Energie de déformation (strain)

$$\Delta G_s = \eta^2 (\Delta X)^2 E' V_m \quad (V.3)$$

Avec :

$$\eta = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dX} \right) \quad (V.4)$$

et

$$E' = \frac{E}{1 - \nu} \quad (V.5)$$

η est fraction du changement du paramètre de réseau par changement de composition unitaire.

$E' = E / (1 - \nu)$, où ν est le coefficient de Poisson et V_m est le volume molaire. On note que ΔG_s est indépendant de λ .

Si toutes les contributions ci-dessus au changement total d'énergie libre accompagnant la formation d'une fluctuation de composition sont additionnées, nous aurons :

$$\Delta G = \left[\frac{d^2 G}{dX^2} + \frac{2K}{\lambda^2} + 2\eta^2 E' V_m \right] \frac{(\Delta X)^2}{2} \quad (V.6)$$

Cette équation peut être simplifiée en :

$$\Delta G = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 G}{dX^2} + \frac{2K}{\lambda^2} \right) (\Delta X)^2 \quad (V.7)$$

La décomposition spinodale a lieu si : $\Delta G < 0$

Le point d'équilibre est caractérisé par $\lambda = \infty$ et donc $\frac{d^2 G}{dX^2} = 0$

La longueur d'onde minimum diminue quand la sursaturation augmente.

VI. Phases de transition

Les phases de transition ou phase intermédiaires sont des phases hors d'équilibre qui apparaissent lors d'un refroidissement rapide de la phase mère suivi d'un vieillissement.

Les précipitations dans les alliages durcissant par vieillissement, la théorie de germination croissance permet de décrire et de comprendre ces transformations.

Les alliages qui peuvent être durcis par le temps sont caractérisés par des diagrammes de phase tel que celui montré sur la figure 23, du type aluminium-cuivre et aluminium-argent.

Prenons l'exemple de l'alliage Aluminium-Cuivre de la figure 23 du côté riche en aluminium. Si un alliage d'environ 4% Cu est chauffé à une température autour de 540 °C dans le domaine de la phase α . Tout le cuivre sera en solution solide sous forme de phase α CFC stable, en trempant l'échantillon dans l'eau, il n'y aura pas de temps pour toute transformation à se produire. Ainsi la solution solide est maintenue en grande partie inchangée à température ambiante. Cependant, la solution solide est maintenant sursaturée en Cu mais il y a une force motrice pour la précipitation de la phase d'équilibre θ (CuAl_2).

Si l'alliage est maintenu pendant un certain temps à la température ambiante ou à une autre température à la ligne de solubilité de α , on a plusieurs transformations qui peuvent avoir lieu.

VI.1. Zone de Guinier et preston

Si la phase α est refroidie rapidement de 540 °C à l'ambiante puis elle est maintenue pendant longtemps ou alors chauffée à une température inférieures à 180 °C, on constate que le premier précipité à germer n'est pas θ mais des zones GP cohérentes riches en Cu.

Ces zones riches en cuivre de l'alliage Al-Cu ont été détectées en 1938 par Guinier et Preston sous forme de pics bien distincts dans le diffractogramme des rayons X de cet alliage.

L'apparition de ces zones de G-P peut être expliquée par la faible barrière d'énergie d'activation ΔG^* de germination pour deux raisons :

- Faible énergie d'interface : puisque les zones GP sont totalement cohérentes avec la matrice donc elles ont une énergie interfaciale très faible. Contrairement à la phase d'équilibre θ qui a une structure cristalline tétragonale complexe et qui ne peut se former qu'avec une haute énergie d'interfaces incohérentes.

- Faible énergie de déformation élastique : les zones G-P minimisent leur énergie de déformation en choisissant une forme de minces couches atomiques sous forme de disques perpendiculaires à la direction élastiquement souple $\langle 100 \rangle$ de la matrice CFC.

Par conséquent, malgré que la force motrice des zones G-P ($\Delta G_V - \Delta G_S$) est plus faible que celle de la phase d'équilibre θ , l'énergie d'activation de ces zones (ΔG^*) est beaucoup plus faible que celle de la phase d'équilibre.

La microstructure d'un alliage Al-Cu vieilli pour produire des zones GP est illustrée sur la figure 24 b. Ces zones ont une épaisseur d'environ 2 couches atomiques et 10 nm en diamètre avec un espacement de ~ 10 nm. Les zones elles-mêmes ne sont pas résolues aux gros grossissements métallographiques, et le contraste des images est dû à la déformation de cohérence perpendiculaire aux zones. Cela déforme le réseau provoquant des variations locales de l'intensité de diffraction électronique, qui à son tour apparaît comme des variations dans l'intensité de l'image électronique.

Microstructurellement, les zones semblent être des noyaux (centre de germes) homogènes cependant, on pense que les lacunes et dislocations jouent un rôle important dans leur formation.

Les zones GP se forment comme le premier précipité lors du vieillissement à basse température pour de nombreux alliages, notamment ceux à base d'aluminium.

La figure 23 montre les lignes de transformation des phases intermédiaires dans le cas de l'alliage Al-Cu.

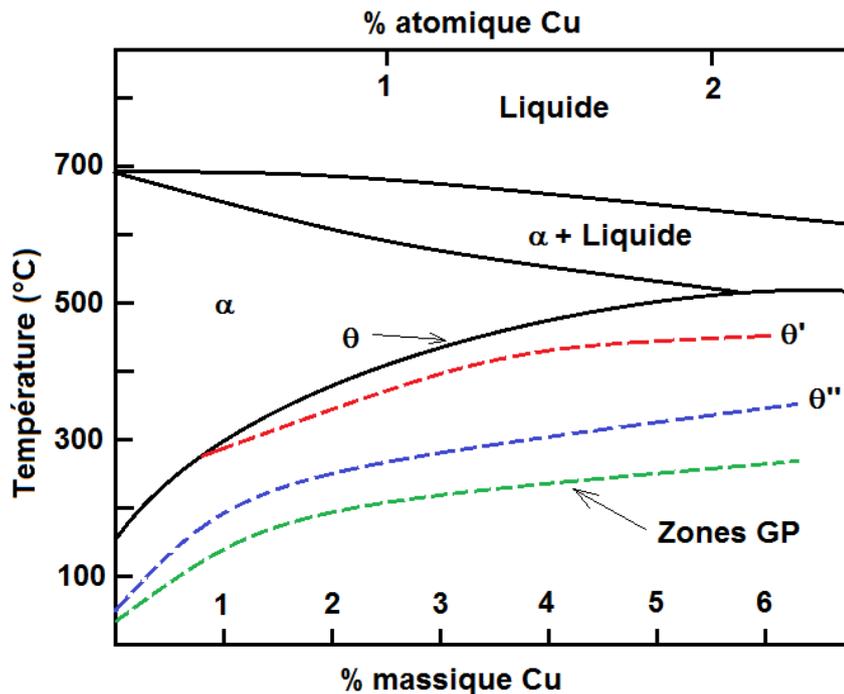


Figure 23. Phases de transitions du Al-Cu.

Lors d'un refroidissement rapide à l'ambiante de ces alliages on a une phase α sursaturée en Cu. Instable, α doit libérer le surplus de Cu. Si on la met à une température inférieure à 180 °C on a l'apparition des zones Guinier-Preston.

Les zones GP se forment en premier grâce à une faible barrière de germination par rapport au précipité d'équilibre θ .

- GPZ cohérent \rightarrow faible γ ,
- θ (tétragonal) incohérent \rightarrow fort γ
- GPZ disque mince (2 couches atomiques) $\perp <100>$ \rightarrow faible E_{el}

Malgré une plus faible force motrice, la barrière de germination est plus faible que pour θ

- les GPZ germent plus vite que θ .

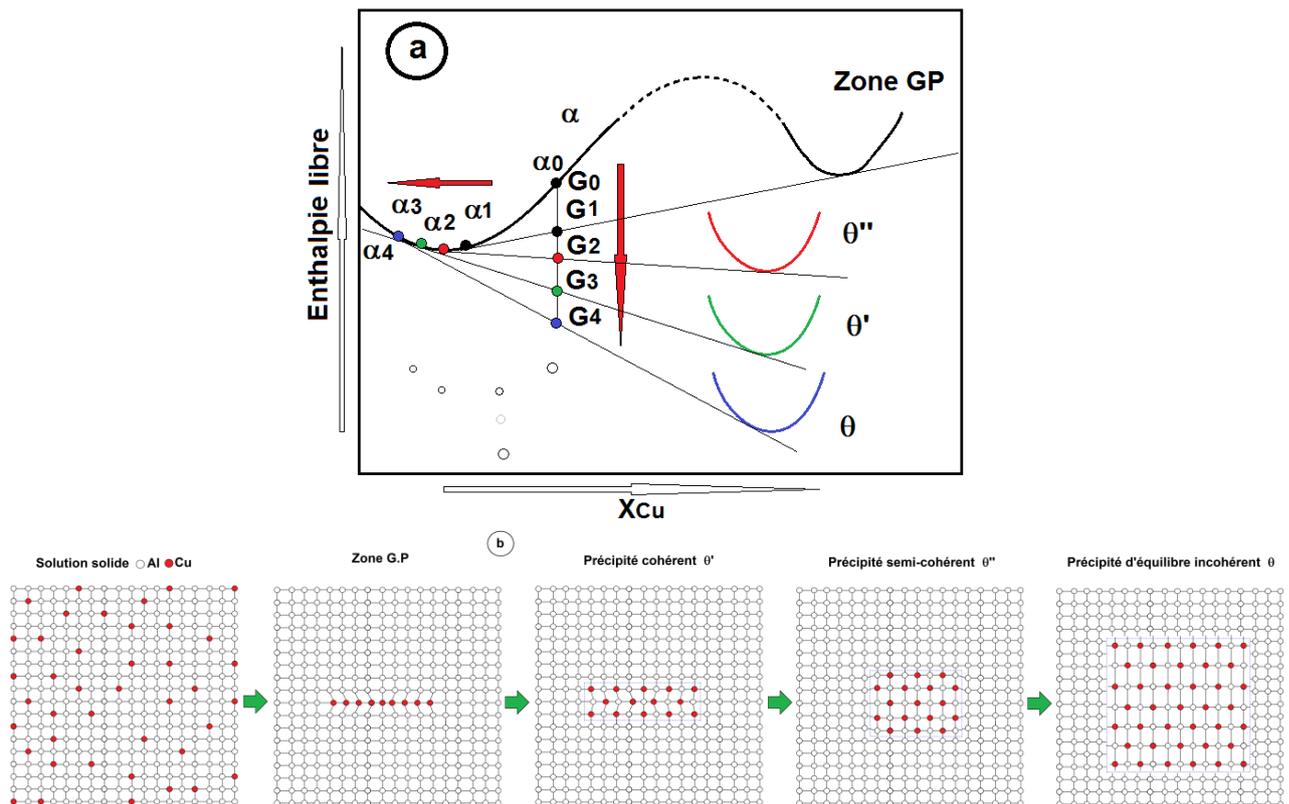


Figure 24. Phases de transition : Evolution de **a)** L'énergie de Gibbs. **b)** Microstructure pour Al-Cu.

Des phases intermédiaires ou phases de transitions pouvant apparaître ont une barrière d'énergie et une énergie d'interface qui augmentent selon leurs degrés de stabilité (figure 24.a).

VI.2. Phases de transition

Les phases de transition ont une barrière de germination plus faible que la phase d'équilibre mais plus élevée que les GPZ.

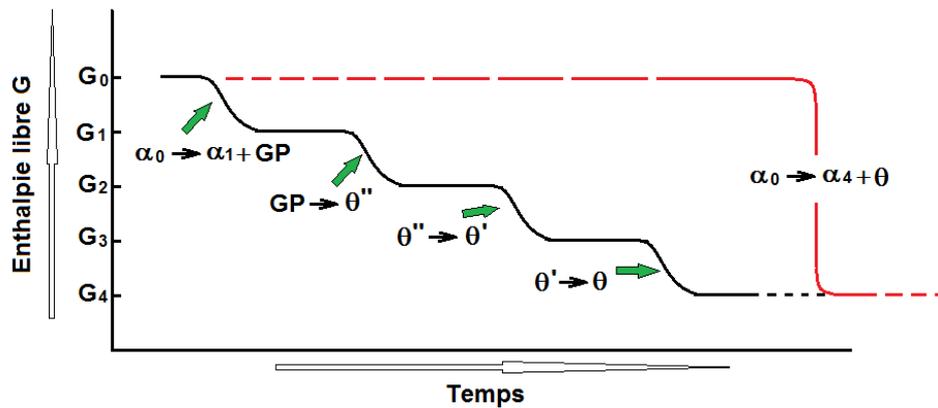
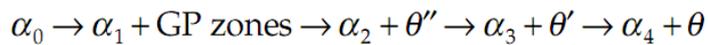


Figure 25. Evolution de l'énergie de mélange en fonction des phases apparues.

La séquence de précipitation se fait selon :



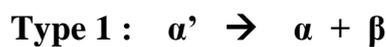
La transition se fait de α (CFC) vers les GPZ, puis vers θ'' (quadratique cohérente), vers θ' (quadratique cohérente et semi-cohérente) et enfin vers θ (quadratique complètement incohérente).

Il est à noter que la barrière de germination augmente des zones G.P vers θ . Ainsi la barrière de germination est négligeable pour les zones G.P, elle est plus élevée pour θ'' , encore plus élevée θ' et maximum pour la phase d'équilibre θ .

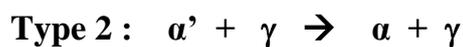
VII. Précipitation discontinue

Lorsque la solubilité limite d'un élément dans une solution solide diminue avec la température dans un état d'équilibre monophasé, cet alliage va devenir biphasé à plus basses températures. Cette transformation à l'état solide qui se traduit par l'apparition de la nouvelle phase dans la structure de la phase mère est appelée précipitation.

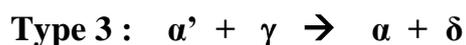
La décomposition de cette solution solide sursaturée en une matrice appauvrie en soluté et une phase de précipité à travers une frontière mobile est connue sous le nom de précipitation discontinue ou cellulaire. Ces réactions sont considérées sous trois types (Fig. 26). Celles-ci sont résumées comme suit:



Où α' est une matrice sursaturée monophasée qui se transforme en un précipité β plus stable et un soluté appauvri α . Il n'y a pas de changement dans la structure cristalline de α . Ce type de réaction a été observé dans le système Mg-Al et il peut être décrit comme une précipitation aux joints de grains avec migration du joint.



Dans ce cas γ est un précipité cohérent qui existe déjà dans la matrice, qui se transforme en lamelles plus grossières, ce qui conduit à la perte de cette cohérence. Ce n'est pas toujours le cas, parfois il y a un changement de la solubilité dans les deux phases ($\alpha+\gamma$) lors de la transformation, c'est-à-dire $\alpha'+\gamma' \rightarrow \alpha+\gamma$ (exemple cas des alliages Ni-Au).



La phase cohérente γ est métastable change en phase δ plus stable. Ce type de réaction discontinue a été observé dans une large gamme d'alliages. Cu-Ni-Co, Cu-Ni-

Mn, Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Sn et Cu-Ni-Cr. Les alliages Cu-Ni peuvent être pris comme exemples de ce type de précipitation.

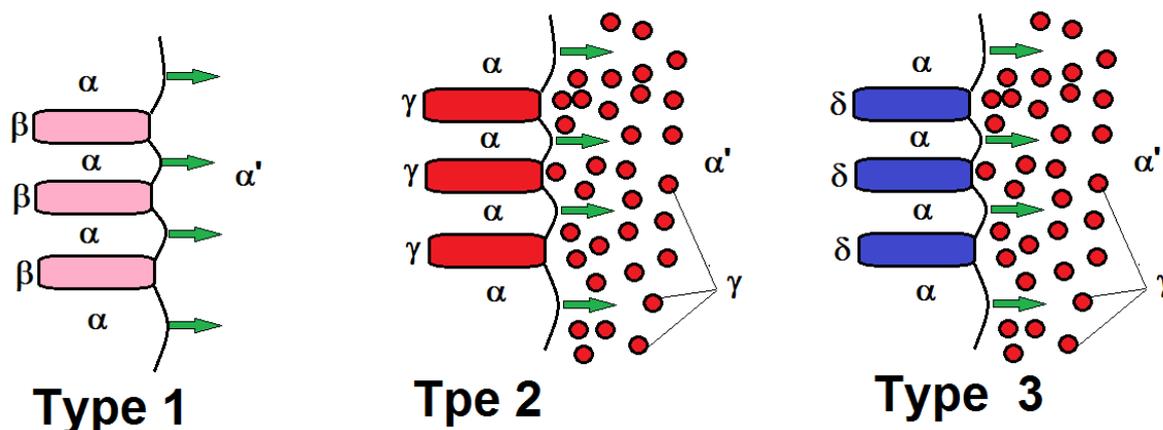


Figure 26. Classification des précipitations discontinues au joint de grain.

Les précipitations discontinues ont un effet nuisible sur les propriétés mécaniques et physiques. Ceci est plus significatif dans les réactions de types 2 et 3 où les précipités antérieurs cohérents avec la matrice sont responsables du durcissement. La taille et la distribution de ces précipités affecte directement le durcissement par vieillissement et les propriétés souhaitées sont perdues après un vieillissement prolongé par grossissement des particules.

Dans les alliages à base de Cu, des précipités sont obtenus par décomposition spinodale, ce qui donne une dégradation des propriétés mécaniques de ces alliages après une précipitation discontinue. Pour exemple, Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Sn, Cu-Ni-Mn, Cu-Ni-Cr et Cu-Be. Ces alliages présentent une réaction discontinue de type 2 ou 3 après un vieillissement prolongé.

Les réactions discontinues affectent les propriétés physiques et chimiques. Dans certains alliages supraconducteurs, cette réaction influe sur la conductivité par l'augmentation de l'énergie de surface. De plus, les réactions discontinues dégradent les propriétés de résistance à la corrosion de certains superalliages à base de Ni (Ni-Fe-Cr) qui deviennent sujets à une rupture rapide intergranulaire. Cette réaction indésirable pourrait être supprimée par ajout des éléments en trace à ces alliages ce qui augmente l'énergie d'activation de la migration des joints de grain et augmente aussi la température de recristallisation.

La forme motrice de la précipitation discontinue peut être :

- 1) la réduction de l'énergie d'interface matrice/précipité,
- 2) la réduction de l'énergie de déformation matrice/précipité (si des phases plus stables sont produites par la réaction discontinue),
- 3) la réduction de l'enthalpie libre de volume.

La précipitation discontinue ne se produit que dans certains alliages. Il a été suggéré qu'un paramètre minimum matrice/précipité est nécessaire pour initier cette réaction.

VII.1. Modèle de précipitation cellulaire

Certains mécanismes ont été suggérés pour l'initiation de la précipitation discontinue et ceux-ci sont décrits comme suit:

VII.1.1. Moddèle de Tu et Turnbull

Migration du joint de grain influencée par le précipité : Suggéré par Tu et Turnbull. C'est un mécanisme d'initiation de la précipitation discontinue de type « pli ». Dans ce modèle, la précipitation discontinue est déclenchée par la germination d'un précipité en forme de plaque sur un côté du joint de grain, ce qui donne une relation d'orientation caractéristique avec la matrice. Le précipité a une interface à haute énergie (incohérente) le long d'un côté du joint de grain (Précipité/ α_2) et une interface à faible énergie (cohérente ou semi-cohérente) avec la matrice (Précipité/ α_1), Fig.27c. Afin de supprimer le déséquilibre de l'énergie interfaciale entre deux grandes faces du précipité, la frontière des grains migre le long de l'interface à haute énergie et l'extrémité du précipité reste toujours reliée au joint de grain. Ce processus est répété pour former un groupe de précipités parallèles (Fig. 27e et 27f). Tu et Turnbull ont observé ce mécanisme dans les alliages Pb-Sn et ce modèle a également été détecté dans les alliages Cu-Ti et Ag-Cu.

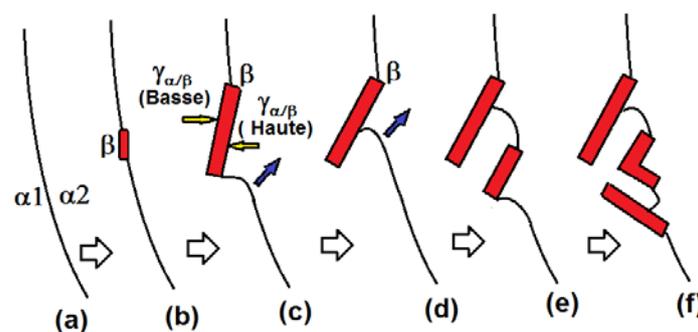


Figure 27. Précipitation cellulaire discontinue, selon le mécanisme de type « pli ».

VII.1.2. Modèle de Fournelle et Clark

Précipitations sur les frontières migratoires : Selon Fournelle et Clark, il y a mouvement à courte la distance du joint de grain sous influence thermique avant la germination des précipités (Fig. 28a). Le joint collète les atomes de soluté et crée ainsi des précipités sur le joint (Fig. 28b).

En conséquence, des précipités se développent sur les frontières courbées entre les particules (figures 28c et 28d). Une ramification peut arriver à former la structure cellulaire (Fig. 28e).

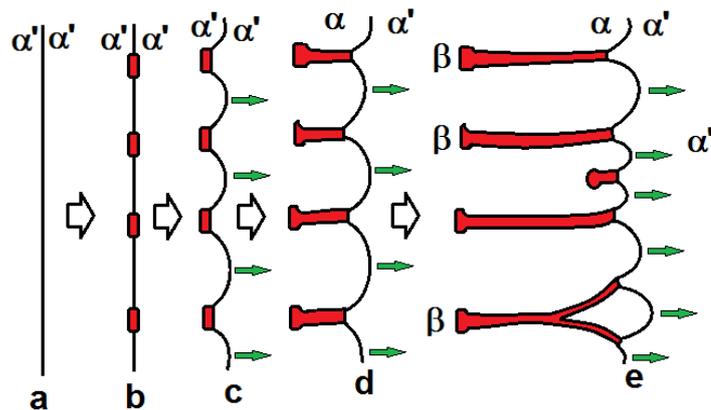


Figure 28. Précipitation cellulaire sur un joint mobile inoccupée à l'origine.

Dans ce mécanisme, il n'y a pas de relation d'orientation entre les produits cellulaires et la matrice, contrairement au mécanisme de Tu et Turnbull.

VII.1.3. Modèle de Williams et Edington

Croissance compétitive des précipités de la matrice : Williams et Edington ont suggéré un autre modèle selon lequel, lorsqu'il existe des particules de matrice cohérentes ou semi-cohérentes antérieures, la précipitation cellulaire est déclenchée par le redressement des limites des grains où les précipités devenus plus petits sur une des frontières disparaissent. Dans ce cas, la redistribution des solutés contribue au grossissement local des gros précipités au détriment de ceux de l'autre côté du joint de grain (Fig. 29).

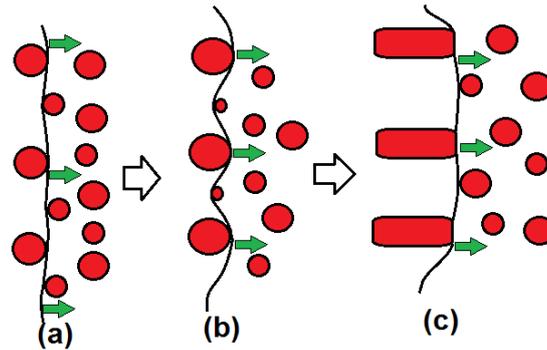


Figure 29. Précipitation cellulaire par croissance compétitive

VII.2. Cinétique de la réaction de précipitation discontinue

La cinétique de la réaction de précipitation discontinue suit la loi d'Avrami, Johnson et Mehl. Elle s'écrit sous la forme :

$$X = 1 - \exp(-bt^n) \quad (VII.1)$$

Où $n \sim 3 \pm 0.25$ indépendant de T et de X_0 .

On suppose que toutes les cellules se sont formées dans les premiers stades de précipitation (effectivement au temps zéro) et croissent à une vitesse linéaire constante G . Par conséquent, lorsque les cellules ont une forme sphérique,

$$b = \frac{4}{3}\pi \cdot NG^3 \quad (VII.2)$$

où N est le nombre de germes/volume. Il a en outre été déduit que les noyaux cellulaires proviennent d'un nombre limité de sites singuliers principalement au voisinage des joints de grains.

VII.3. Croissance des précipités cellulaires

La migration des joints de grains entraîne avec elle les atomes du réseau, qui seront ensuite déposés derrière le joint dans la cellule qui va croître suite à la migration du joint de grain.

Le déplacement des atomes est plus rapide dans un joint migrant que dans un joint stationnaire. La croissance de chaque cellule se fait à la fois d'une façon longitudinale et radiale par rapport au joint de grain en pénétrant dans les grains de la phase mère qui l'entourent.

Le modèle idéal de la croissance des précipités (fig.29a) est celui du déplacement des lamelles de précipités parallèles et alternées dans la matrice appauvrie, mais en réalité cette morphologie n'existe pas.

Plusieurs mécanismes relatifs à la croissance ont été proposés dans différents systèmes d'alliages :

- Le mécanisme en S, «S mécanisme» pour décrire le modèle de croissance dans les alliages Fe-Ni-Ti (fig.29b).
- Le mécanisme double couture « Double seam » il permet d'expliquer la croissance des précipités de la réaction discontinue dans les deux directions dans les alliages Au-Fe (fig.29c).

VIII. Transformation ordre désordre

VIII.1. Introduction

Les transformations de phase peuvent être classées en trois types :

- Transformation reconstructive.
- Transformation déplaçante (displacive).
- transformation ordre-désordre

Une transformation reconstructive nécessite la rupture des liaisons atomiques. Le réarrangement des atomes dans le cristal est extensif, donc il implique un large déplacement atomique avec distorsion. Une telle transformation exige beaucoup d'énergie et elle est très difficile à inverser.

Dans une transformation déplaçante (displacive), aucune liaison n'est rompue, elle se produit que par petit déplacement d'atomes et une réadaptation des angles de liaisons. La structure reste inchangée. Ce type de transformation se produit presque instantanément et elle est facile à inverser.

La Transformation ordre-désordre est le troisième type de transformation polymorphique, on l'observe souvent dans les alliages métalliques. Lorsque la température augmente, l'ordre parfait d'une structure est perturbé et la structure évolue vers le désordre complet qui n'est obtenu qu'à une température bien déterminée, donc il n'existe pas un point défini de transitions entre l'ordre parfait et le désordre complet.

VIII.2. Notions thermodynamiques

Une solution solide idéale est caractérisée par une enthalpie de mélange nulle

$$\Delta H_{\text{mélange}} = 0 \quad \text{donc} \quad G = X_A G_A + X_B G_B + \Delta G_{\text{mélange}} \quad \text{donne}$$

$$G = X_A G_A + X_B G_B - T \Delta S_{\text{mélange}} \quad (\text{VIII. 1})$$

Avec

$$\Delta S_{\text{mélange}} = R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (\text{VIII. 2})$$

$$\text{Dans le cas d'une solution réelle } \Delta H_{\text{mélange}} = \Omega \cdot X_A \cdot X_B \quad (\text{VIII. 3})$$

Ω : étant le coefficient d'interaction entre les éléments A et B dans le mélange.

Ainsi :

$$G = X_A G_A + X_B G_B + \overbrace{\Omega X_A X_B}^{\Delta H_{\text{mélange}}} + \overbrace{RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)}^{-T \Delta S_{\text{mélange}}} \quad (\text{VIII. 4})$$

Les solutions solides qui ont une enthalpie libre de mélange négative ($\Omega < 0$) préfèrent un arrangement des atomes plus proche voisin de types différents, elles ont tendance à former des phases ordonnées à basse température.

Les cinq principaux types de solutions ordonnées sont illustrés à la figure 30.

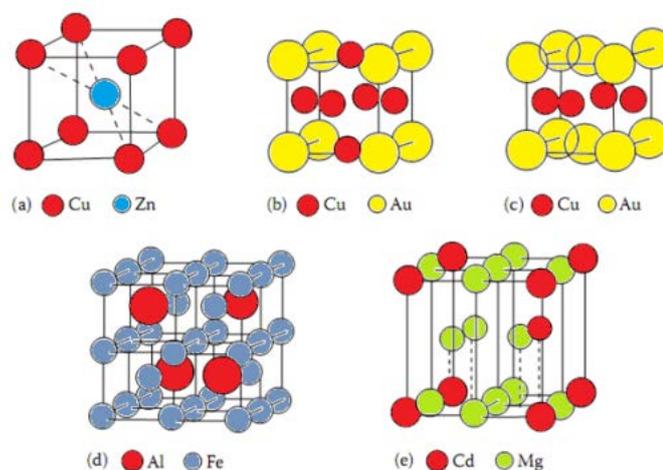


Figure 30. Les cinq réseaux ordonnés communs, dont des exemples sont: (a) L20: CuZn, FeCo, NiAl, FeAl, AgMg; (b) L12: Cu₃Au, Au₃Cu, Ni₃Mn, Ni₃Fe, Ni₃Al, Pt₃Fe; (c) L10: CuAu, CoPt, FePt; (d) D03: Fe₃Al, Fe₃Si, Fe₃Be, Cu₃Al; (e) D019: Mg₃Cd, Cd₃Mg, Ti₃Al, Ni₃Sn.

Si ces deux sous-réseaux sont notés A et B, la formation d'un L20 super-réseau β ordonné implique la ségrégation de tous les atomes de Cu vers le sous-réseau A, et Zn vers le sous-réseau B. Ceci n'est cependant pas réalisable en pratique, car le β n'a pas la composition idéale de CuZn. Il existe deux façons de former des structures ordonnées en phases non-stœchiométriques:

- Soit certains sites d'atomes peuvent être laissés vacants,
- Soit certains atomes peuvent être situés sur de mauvais sites.

Dans le cas de β (CuZn), les atomes de Cu en excès sont situés sur certains sites de Zn.

VIII.3. Le paramètre ou degré d'ordre d'une structure

On considère un monocristal complètement ordonné tel que CuZn ou Cu₃Au qui est chauffé de basses températures à au-dessus de la température désordonnée.

Pour quantifier le degré d'ordre dans le cristal on définit un paramètre d'ordre à longue distance L tel que L = 1 pour un alliage entièrement ordonné où tous les atomes occupent leurs sites « corrects » et L = 0 pour une distribution aléatoire. Une définition appropriée de L est donnée par :

$$L = \frac{r_A - X_A}{1 - X_A} \quad \text{ou} \quad L = \frac{r_B - X_B}{1 - X_B} \quad (\text{VIII.5})$$

Où :

X_A est la fraction molaire de A dans l'alliage

r_A est la probabilité qu'un site de sous-réseau A soit occupé par le type d'atome «approprié».

Au zéro absolu, le cristal minimisera son énergie libre en choisissant l'arrangement le plus ordonné (L=1) qui correspond à l'énergie interne la plus basse. L'entropie configurationnelle d'un tel arrangement dans ce cas est nulle et à des températures plus élevées, l'état d'énergie libre minimum contiendra un certain désordre, lorsque certains atomes échangeront leurs positions par diffusion afin qu'ils soient situés sur de «mauvais» sites.

Les effets de l'entropie deviennent de plus en plus importants avec l'augmentation de la température, de sorte que L diminue continuellement jusqu'à dépasser une certaine température critique (T_c), où L = 0. En choisissant un modèle approprié, tel que le modèle quasi-chimique, il est possible de calculer comment L varie avec la température pour différents super-réseaux. Les résultats d'un tel calcul pour les super-réseaux CuZn et Cu₃Au sont présentés sur la figure 31. On voit que la manière dont L diminue jusqu'à zéro est différente pour les différents super-réseaux. Dans le cas équiatomique CuZn L diminue continuellement avec la température jusqu'à T_c , tandis que dans Cu₃Au, L ne diminue que légèrement jusqu'à T_c puis tombe brusquement à zéro au-dessus de T_c .

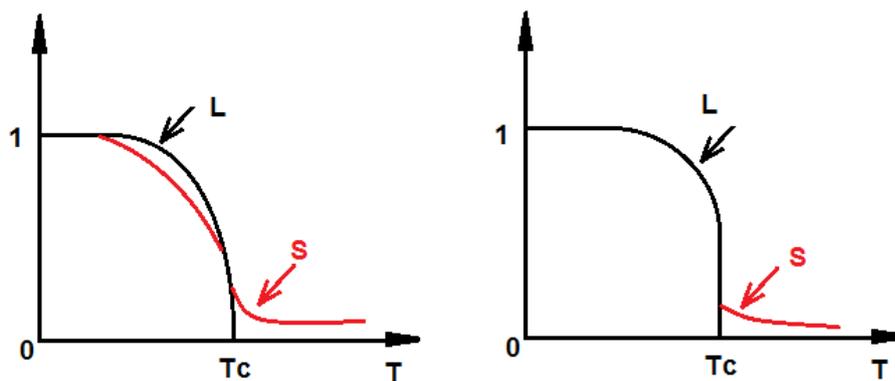


Figure 31. Variation du facteur d'ordre longue distance (L) et courte distance (S) dans le cas de transformation de type a) CuZn, et b) Cu₃Au.

Cette différence de comportement est une conséquence des différentes configurations atomiques dans les deux super-réseaux.

Au-dessus de T_c , il est impossible de distinguer des sous-réseaux séparés s'étendant sur de longues distances et $L = 0$. Cependant, étant donné que $\Omega < 0$, les atomes ont toujours tendance à attirer les atomes contraires en tant que voisins les plus proches, c'est-à-dire que les atomes ont tendance à s'ordonner à court les distances. La variation du degré d'ordre (s) à courte distance avec la température est représentée par les lignes pointillées sur la figure 31.

Chaque diminution du degré d'ordre augmente l'énergie de liaison et augmente en même temps l'entropie qui a une contribution négative à l'énergie libre. La contribution de l'entropie à l'énergie libre ($-TS$) devient plus appréciable à haute température. Donc le degré d'ordre diminue avec l'augmentation de la température. A température critique T_c , l'ordre à grande distance est complètement détruit et $S = 0$, le paramètre d'ordre à grande distance change généralement d'une façon discontinue à T_c mais la ségrégation locale des atomes continue à exister lorsque la température augmente.

VIII.4. Transformation du premier et de deuxième ordre

La majorité des transformations de phase sont des transformations dites du premier ordre, pour lesquelles les premières dérivées de l'énergie libre de Gibbs $\frac{\partial G}{\partial T}$ et $\frac{\partial G}{\partial P}$ sont discontinues à la température de transformation. La fusion d'un solide est une

telle transformation, figure 32a. Puisque $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ et $\frac{\partial G}{\partial P}$, les transformations du premier ordre sont caractérisées par des changements discontinus de S et V . Il y a aussi un changement discontinu d'enthalpie H correspondant à l'évolution d'une chaleur latente de transformation.

La chaleur spécifique du système est effectivement infinie à la température de transformation car l'ajout d'une petite quantité de chaleur convertit plus de solide en liquide sans augmenter la température.

La figure 31b illustre les caractéristiques d'une transformation de second ordre.

Pour une telle transformation, les secondes dérivées de l'énergie libre de Gibbs $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$

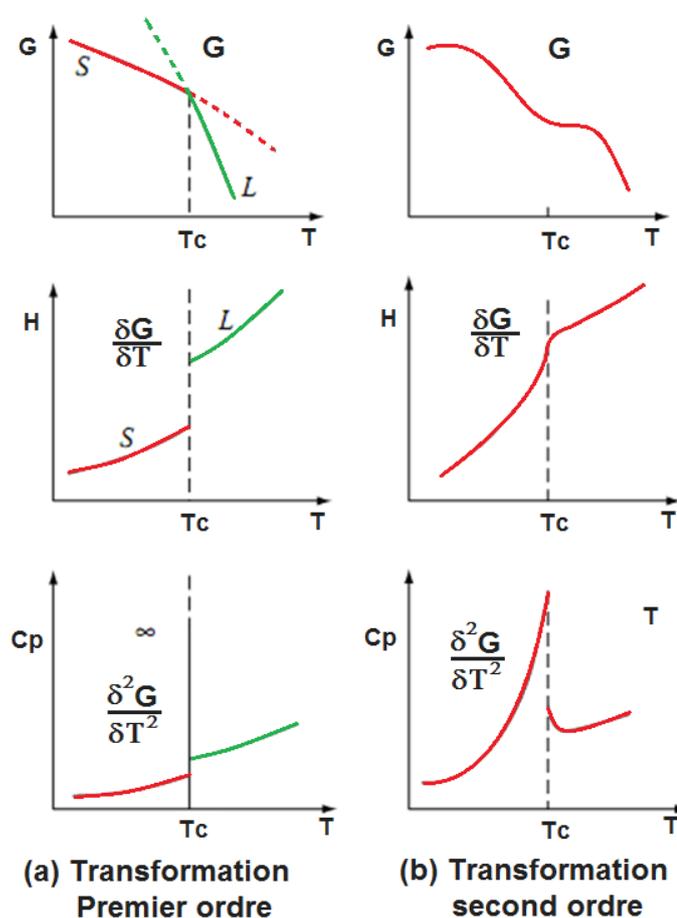


Figure 32. Les caractéristiques thermodynamiques des transformations de phase (a) du premier ordre et (b) du second ordre.

et $\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$ sont discontinus. Les premières dérivées, cependant, sont continues ce qui signifie que H est également continue.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (\text{VIII.6})$$

Par conséquent il n'y a pas de chaleur latente, seulement une chaleur spécifique élevée, associée à la transformation.

Pour les transformations ordre-désordre, on peut voir à partir de la figure 31a que la perte d'ordre à longue distance dans la transformation $\beta' \rightarrow \beta$ (CuZn) correspond à un désordre progressif de la structure sur une plage de températures. Il n'y a pas de changement soudain d'ordre à T_c et par conséquent l'énergie interne et l'enthalpie (H) seront continues à travers T_c . La transformation $\beta' \rightarrow \beta$ est donc une transformation du second ordre.

Dans le cas de Cu_3Au , en revanche, un changement d'ordre substantiel a lieu de manière discontinue à T_c . Puisque l'état désordonné aura une énergie interne (et une enthalpie) plus élevée que l'état ordonné, en raison du plus grand nombre de liaisons atomiques semblables à haute énergie, il y aura un changement discontinu de H à T_c , c'est-à-dire que la transformation est Premier ordre.

VIII.5. Mécanisme de la transformation ordre désordre

Dans ce qui précède, nous avons considéré la transformation qui a lieu lors du chauffage d'un monocristal entièrement ordonné. Le mécanisme par lequel l'ordre est perdu est l'échange d'atomes par des processus de diffusion se produisant de manière homogène dans tout le cristal. Passons maintenant à la transformation inverse qui se produit lors du refroidissement d'un monocristal, c'est-à-dire désordre \rightarrow ordre.

Il existe deux mécanismes possibles pour créer un super-réseau ordonné à partir d'une solution désordonnée.

- Il peut y avoir une augmentation continue de l'ordre à courte distance par des réarrangements locaux se produisant de manière homogène dans tout le cristal, ce qui conduit finalement à un ordre à longue distance.

- Il peut y avoir une barrière énergétique à la formation de domaines ordonnés, auquel cas la transformation doit avoir lieu par un processus de germination et de croissance.

Ces deux mécanismes alternatifs sont équivalents à la décomposition spinodale et à la précipitation comme mécanismes de formation de zones cohérentes dans les alliages à chaleurs de mélange positives ($V > 0$).

Le premier mécanisme ne peut fonctionner que dans des transformations de second ordre ou à des surfusions très élevées en dessous de T_c . On pense généralement que le deuxième mécanisme est plus courant.

Le processus de germination et de croissance est illustré sur la figure 33. Le réseau désordonné est représenté par le quadrillage des lignes. A l'intérieur de ce réseau, deux sous-réseaux sont marqués par des couleurs différentes. Seuls les atomes dans les régions ou domaines ordonnés sont représentés; les sites vides sont désordonnés. Le diagramme est schématique, mais pourrait représenter un plan $\{100\}$ du super-réseau Cu_3Au . Puisque les deux types d'atomes peuvent s'ordonner sur le sous-réseau A ou B, les domaines qui ont germé indépendamment seront souvent «déphasés», comme il est indiqué sur la figure 33. Lorsque ces domaines se développeront, au contact, une frontière se formera (connue sous le nom de frontière de domaine antiphase ou APB) à travers laquelle les atomes auront le mauvais type de proches voisins. Les APB sont donc des régions à haute énergie du réseau et sont associées à une énergie APB.

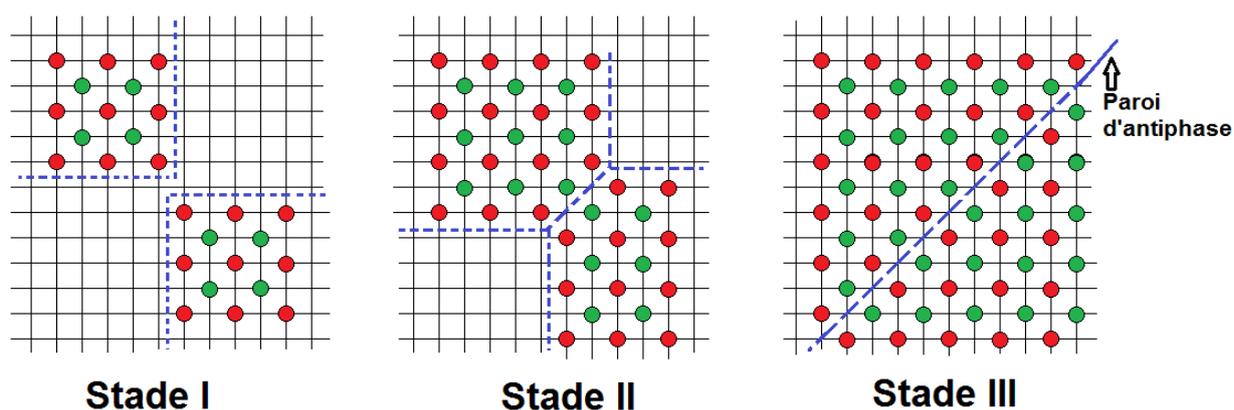


Figure 33. Formation d'une paroi d'antiphase lors de la croissance déphasée de deux grains de structures ordonnées. (Cas du Cu_3Au le plan est le $\{100\}$).

Même à des sous-refroidissements plutôt faibles en dessous de T_c , la barrière d'énergie de germination des domaines ordonnés ΔG^* devrait être plutôt petite car le

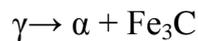
germe et la matrice ont essentiellement la même structure cristalline et sont donc cohérents avec une faible énergie d'interface. De même, à condition que l'alliage ait une composition stœchiométrique, le germe et la matrice ont la même composition donc on n'aura pas de grandes énergies de déformation à surmonter.

Par conséquent, il faut s'attendre à ce que la nucléation soit homogène, indépendante des défauts du réseau tels que les dislocations et les joints de grains.

À faible ΔT , la vitesse de germination sera faible et une grande taille de domaine moyenne distance en résulte, tandis que des valeurs plus élevées de ΔT devraient augmenter la vitesse de germination et diminuer la taille des domaines initiaux.

IX. Transformation eutectoïde

Le refroidissement à une température au dessous de A_1 de l'austénite contenant environ 0,8 %C en poids, la met en situation de sursaturation en carbone par rapport à la ferrite et à la cémentite, c'est ce qui provoque sa décomposition par une transformation selon :



Cette réaction est très similaire à la transformation eutectique où la phase d'origine est un liquide au lieu d'un solide. Dans le cas des aciers (alliages Fe-C), la microstructure obtenue est faite de lamelles, ou feuilles, de cémentite dans une matrice de ferrite. Ceci est connu sous le nom de perlite. La cémentite et la ferrite se forment directement en contact avec l'austénite, comme illustré.

Les grains de perlite germent sur les joints de grains et se développent avec une vitesse radiale à peu près constante dans les grains d'austénite environnants. Si la température est légèrement inférieure A_1 , le nombre de germes de perlite est relativement petit, qui vont se développer sous forme d'hémisphères ou de sphères sans interférer les uns avec les autres. Dans le cas où la température de refroidissement est très inférieure à A_1 , le taux de germination est beaucoup plus élevé et la saturation du site se produit, c'est-à-dire que tous les sites sont rapidement recouverts de germes qui se développent ensemble formant des couches de perlite décrivant les limites des grains d'austénite antérieures.

IX.1. Germination de la perlite

La formation de la perlite se fait par la germination de la cémentite ou de la ferrite sur le joint de grain de l'austénite. La phase qui va germer en premier dépendra de la structure et de la composition du joint des grains. Supposons que ce soit de la cémentite (Figure 34). La cémentite va de minimiser l'énergie d'interface C_m/γ et donc minimiser la barrière d'énergie d'activation à la germination en formant avec une relation d'orientation cohérente avec l'un des grains d'austénite qui est γ_1 sur la figure 34.a. (La structure cristalline de la cémentite est orthorhombique et la relation

d'orientation est proche de $(100)_\alpha // (111)_\gamma$, $(010)_\alpha // (1\ 1\ 0)_\gamma$, $(001)_\alpha // (112)_\gamma$.) Par conséquent, le noyau aura une interface semi-cohérente de faible mobilité avec le grain γ_1 et une interface mobile incohérente avec le grain γ_2 . L'austénite entourant ce noyau sera appauvrie en carbone, ce qui augmentera la force motrice pour la précipitation de la ferrite, et un noyau de ferrite se forme à côté du noyau de cémentite également avec une relation d'orientation avec γ_1 (la relation Kurdjumov – Sachs, $\langle 111 \rangle_\alpha // \langle 110 \rangle_\gamma$ and $\{110\}_\alpha // \{111\}_\gamma$). Ce processus se propage latéralement le long de la limite du grain. Après germination des deux phases, la colonie peut croître sur les bords par le mouvement des interfaces incohérentes, c'est-à-dire que la perlite se développe dans le grain d'austénite avec lequel elle n'a pas de relation d'orientation. Le carbone rejeté de la croissance

la ferrite se diffuse à travers l'austénite jusqu'à l'avant de la cémentite.

Si l'alliage n'est pas parfaitement eutectoïde, les joints de grains peuvent déjà être recouverts d'une phase de ferrite préeutectoïde ou de cémentite. Si, par exemple, la limite de grain contient déjà une couche de cémentite (acier hypereutectoïde), le premier germe de ferrite se formera avec une relation d'orientation avec cette cémentite sur le côté mobile incohérent comme le montre la figure 34.b. Encore une fois, en raison de la mobilité plus élevée des interfaces incohérentes, la perlite se développera dans l'austénite avec laquelle il n'y a pas de relation d'orientation.

De nouvelles lamelles de cémentite peuvent se former par la ramification d'une seule lamelle en deux nouvelles lamelles comme le montre la figure 34.a et 34.c.

La germination de la perlite nécessite une croissance coopérative ou associée des deux phases. Il faut du temps pour que cette coopération s'établisse et le taux de germination des colonies augmente donc avec le temps.

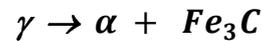
Dans certains cas, l'association n'est pas établie et la ferrite et la cémentite se développent de manière non lamellaire produisant ce que l'on appelle la perlite divorcée ou dégénérée ou globulaire.

IX.2. Croissance de la perlite

La croissance de la perlite dans les alliages binaires Fe-C est analogue à la croissance d'un eutectique lamellaire avec l'austénite remplaçant le liquide. Le carbone peut diffuser de manière interstitielle à travers l'austénite jusqu'aux pointes des

lamelles de cémentite. Par conséquent, l'espacement interlamellaire minimum possible devrait varier inversement avec la surfusion en dessous de la température de l'eutectoïde (A_1).

A 0.8 %C et 727 °C la transformation perlitique a lieu selon la réaction :



Sur la figure 34 est montré le mode germination et de croissance de la perlite (a) au joint de grain de l'austénite, (b) en présence d'une phase pré-eutectoïde. Et en (c) croissance du grain de perlite.

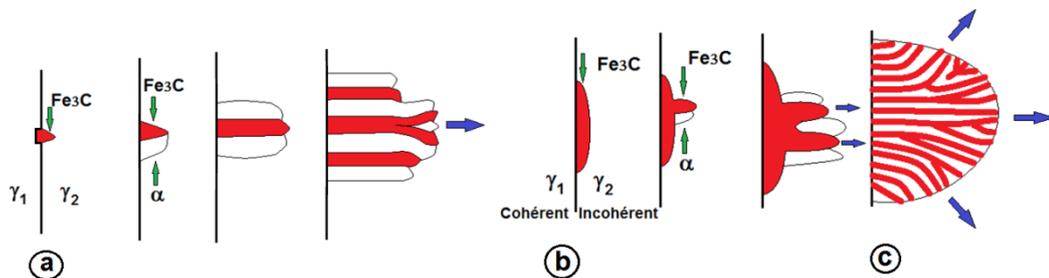


Figure 34. Stades de la transformation perlitique.

L'espacement entre les lamelles S est proportionnel à ΔT^{-1} donc plus la surfusion est grande plus la perlite est fine elle peut aller de 1 à 0.1 μ m. On peut avoir une perlite globulaire dans le cas d'une faible surfusion et d'un refroidissement très lent.

La vitesse de croissance de la perlite est :

$$v = kD_c^\gamma (\Delta T)^2 \quad (IX.1)$$

Où :

K : est la constante thermodynamique,

D_c^γ : le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite

ΔT : la surfusion.

Dans le cas d'une grande surfusion de l'austénite on peut avoir une transformation 100% perlitique comme indiqué sur la figure 35. Haut delà d'une certaine surfusion c'est la transformation bainitique (supérieure) ou inférieure (massive) qui ont lieu.

X. Transformation massive

On prend le cas de la transformation β en α du système Cu-Zn de la figure 35.a. un refroidissement rapide et maintien de β dans le domaine de α donne une structure hors d'équilibre par migration collective des atomes pour former α qui s'accompagne d'un changement du réseau cristallin.

Une transformation massive se fait sans diffusion, elle est plus rapide caractérisée par un nez différent de celui de la précipitation sur un diagramme T.T.T ou T.R.C. (figure 35.b).

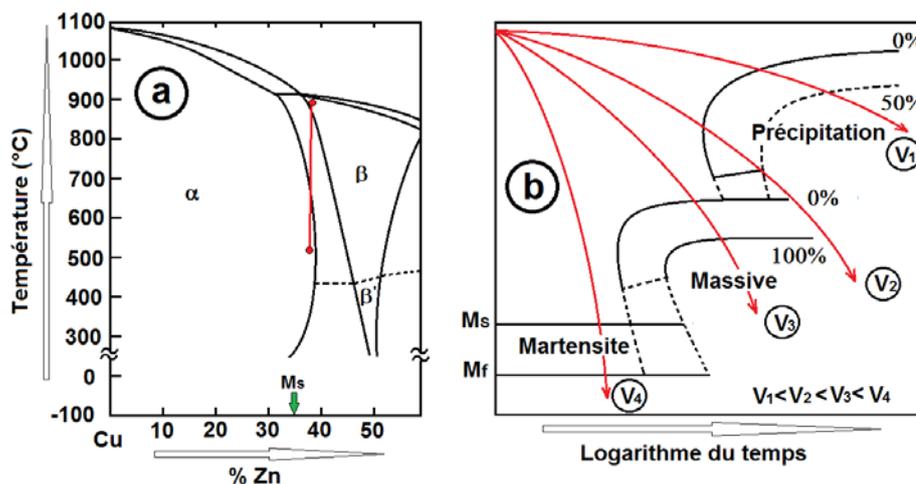


Figure 35. a) diagramme Cu-Zn la transformation β en α . b) Transformation intermédiaire massive (bainitique dans les aciers).

Considérons l'alliage Cu-Zn de la figure. 35.a. contenant environ 38 at.% Zn. L'état le plus stable pour de tels alliages est β au-dessus de 800 °C, α en dessous de 500 °C, et un mélange de α/β avec des compositions de phase données par le diagramme d'équilibre entre les deux températures. Le type de transformation qui se produit lors du refroidissement dépend de la vitesse de refroidissement. À des vitesses de refroidissement lentes à modérées α se précipite de la même manière que la précipitation de la ferrite à partir de l'austénite dans les alliages Fe-C. Un refroidissement moins lent favorise la formation la formation de α équiaxes; des

vitesses de refroidissement plus élevées à des températures plus basses entraînent une transformation en aiguilles de α et on aura une structure Widmanstätten.

Selon le diagramme de phase, α qui précipite sera plus riche en Cu que sa phase mère β , et donc la croissance de la phase α nécessite une diffusion à grande distance de Zn loin de l'interface α/β . Ce processus est relativement lent, par conséquent la courbe pour la précipitation α sur un diagramme TTT ou un TRC sera située à des temps relativement longs (le nez de la courbe est décalé vers la droite, Fig. 35.b).

Si l'alliage est refroidi assez rapidement, il n'a pas le temps pour faire précipiter la phase α à partir de la phase β à des températures inférieures à 500 °C. Le résultat d'une telle transformation est un nouveau produit, la transformation massive, Fig. 35.b (vitesse V3).

X.1. Germination et Croissance de la Transformation massive

Les grains α massifs germent aux joints de grains et se développent rapidement en entourant β . Notez également qu'en raison de la croissance rapide, les frontières α/β ont un aspect irrégulier caractéristique.

Étant donné que la croissance n'implique que des sauts thermiquement activés à travers l'interface α/β , la transformation massive peut être définie comme une transformation sans diffusion et elle est caractérisée par sa propre courbe sur les diagrammes TTT ou TRC, comme illustré sur la figure 35. La migration des interfaces α/β est très similaire à la migration des joints de grains lors de la recristallisation d'un matériau monophasé.

Les transformations massives ne doivent pas être confondues avec la martensite. Bien que la transformation martensitique produise également un changement de structure cristalline sans changement de composition, le mécanisme de transformation est tout à fait différent. La croissance de la martensite est une transformation (militaire, mouvement collectif d'atomes) sans diffusion, c'est-à-dire que β est cisailé en α par le mouvement coopératif des atomes à travers une interface de glissement, alors que la croissance de α massif implique une migration d'interface activée thermiquement.

Les systèmes contenant des transformations massives se transformeront généralement aussi de manière martensitique si les vitesses de transformation sont suffisamment élevées pour contourner la germination du produit massif, Fig. 35.b.

La Fig. 35.a, montre que pour les alliages Cu–Zn la température M_s est inférieure à $0\text{ }^\circ\text{C}$, et une partie de la phase β est donc conservée après trempe à température ambiante, comme on peut le voir sur la Fig. 35b.

Il a été indiqué ci-dessus que β peut se transformer massivement en α à condition que la phase β puisse être refroidie dans le champ de phase α stable sans précipitation à une température plus élevée. Thermodynamiquement, cependant, il est possible que la transformation se produise à des températures plus élevées. La condition qui doit être satisfaite pour une transformation massive est que l'énergie libre de la nouvelle phase soit inférieure à la phase mère, les deux phases ayant la même composition. Dans le cas de Cu–38 at.% Zn, on peut donc voir sur la Fig. 5.86 qu'il existe une température $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ en dessous de laquelle G_α devient moins que G_β . Cette température est notée T_0 sur la figure 36. Par conséquent, il peut être possible qu'une transformation massive se produise dans la région à deux phases du diagramme de phase n'importe où en dessous de la température T_0 . Dans la pratique, cependant, il est prouvé que des transformations massives ne se produisent généralement que dans la région monophasée du diagramme de phase.

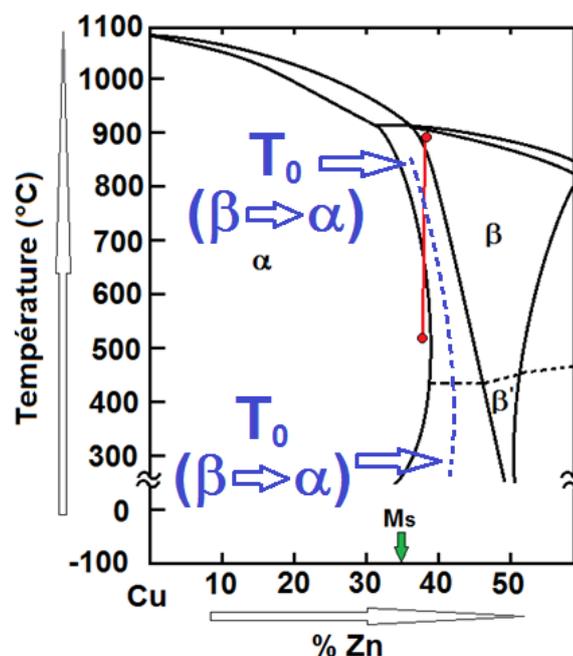


Figure 36. Température de début de la transformation massive.

Des transformations massives se retrouvent dans de nombreux systèmes d'alliages. Habituellement, les interfaces sont incohérentes et migrent par croissance continue d'une manière similaire à un joint de grain à angle élevé, mais dans certains cas, la croissance peut avoir lieu par le mouvement latéral des rebords à travers les interfaces à facettes.

Une transformation massive est caractérisée par la formation d'une paroi d'interphase incohérente entre la phase mère et la phase de la transformation massive. La croissance de la transformation massive est assurée par le déplacement de cette paroi d'interphase.

On distingue quatre mécanismes de croissance :

- Mécanisme de croissance plan à plan avec un joint d'interface incohérent.
- Mécanisme de croissance plan à plan avec un joint d'interface partiellement/ totalement cohérent.
- Mécanisme de croissance bord à bord avec un joint proportionné.
- Mécanisme de croissance bord à bord avec un joint incommensurable.

X.2. Aspect des diagrammes de phase avec transformation massive

X.2.1. Dans un élément pur

La figure 37.a indique la température d'équilibre, T_e , dans un élément pur, qui devrait aussi être la température du début, de la transformation massive M_a . La transformation martensitique peut avoir lieu dans cet élément dont la température limite supérieure est conventionnellement désignée par M_s . En raison de l'énergie de déformation de cisaillement impliquée la transformation martensitique plus élevée que dans la transformation massive, on a toujours $M_a > M_s$.

X.2.2. Dans les alliages où deux champs monophasés se chevauchent à une même composition

Pour la composition X comme illustré Sur la figure 37.b et la figure 37.c, l'alliage trempé selon la ligne verticale en pointillés donnera une transformation massive.

X.2.3. Dans une transformation de phase de premier ordre

La figure 37.c montre un domaine de la phase β (hautes températures) séparé de celui de la phase β' (basses températures).

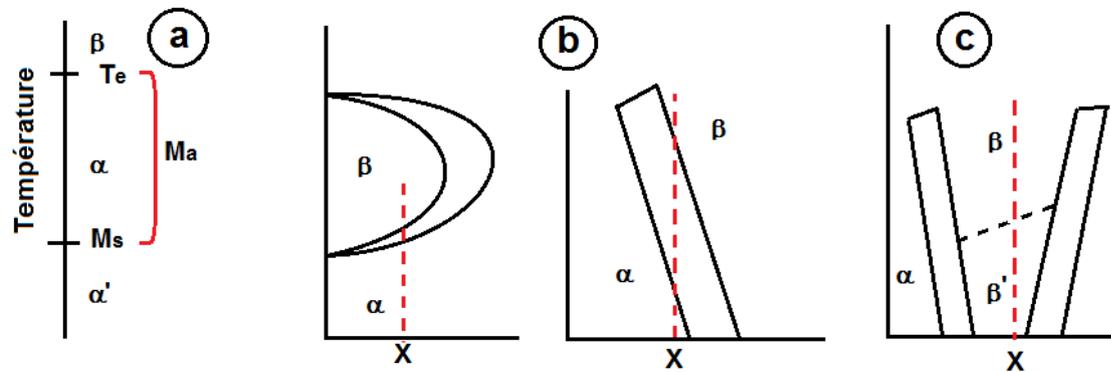


Figure 37. Diagrammes de phase présentant une transformation massive. a) élément pur b) deux domaines monophasés à la même composition. c) Transformation du premier ordre.

XI. Transformation martensitique

Le terme de martensite, du nom de son inventeur le physicien Martens, désigne le produit issu de la trempe de l'acier au carbone (à partir de la phase haute température). Par la suite, le terme s'est étendu aux produits obtenus par des mécanismes.

De nombreux matériaux sont le siège de transformations martensitiques. Elles ont été détectées dans plusieurs métaux purs tels que Fe, Co, Hg, Li, Ti, Zr, U et Pu, et dans de nombreux alliages ferreux et non ferreux et dans plusieurs oxydes et composés intermétalliques tels que ZrO_2 , $BaTiO_3$, V_3Si , Nb_3Sn , $NiTi$ et $NiAl$.

La transformation martensitique est un changement de phase à l'état solide. Cette transformation est une transformation displacive, car les déplacements atomiques sont faibles (très inférieurs aux dimensions de la maille) et se produisent par des mouvements corrélés d'atomes (contrairement aux déformations par diffusion qui, elles, procèdent par des mouvements atomiques aléatoires). Ainsi, cette transformation sans diffusion se propage de façon indépendante du temps, par un déplacement des interfaces entre les deux phases. La vitesse de déplacement est uniquement limitée par la vitesse du son dans le matériau.

La transformation martensitique peut s'opérer à toute température, à des vitesses de chauffage ou de refroidissement qui peuvent être très rapides, sans toutefois qu'il y ait modification de la composition chimique. En effet, la martensite hérite de l'ordre et de la composition chimique de la phase mère. Il y a réarrangement des atomes pour former une structure plus stable.

La transformation martensitique est du premier ordre : il y a coexistence des deux phases, haute et basse température, séparées par une interface nette.

XI.1. Mécanisme de la transformation martensitique

Comme la transformation bainitique inférieure ou la transformation massive la transformation martensitique se fait sans diffusion.

La transformation martensitique est une transformation displacive, caractérisée par un déplacement collectif et coopératif des atomes, inférieur à la distance interatomique (de l'ordre du dixième de la distance interatomique). L'absence de

phénomène de diffusion permet à la transformation martensitique d'être quasi-instantanée et généralement indépendante de la vitesse de refroidissement de l'alliage.

La transformation martensitique est classée parmi les transformations du premier ordre, car elle présente, à la température transition, une discontinuité des dérivés premières de l'enthalpie libre.

La transformation martensitique s'effectue par germination et croissance. Une germination hétérogène sur les dislocations de la phase mère. La vitesse de germination dépend de la densité des dislocations.

La structure est sous forme d'aiguilles aléatoirement réparties, mais avec une orientation cristallographique bien définie.

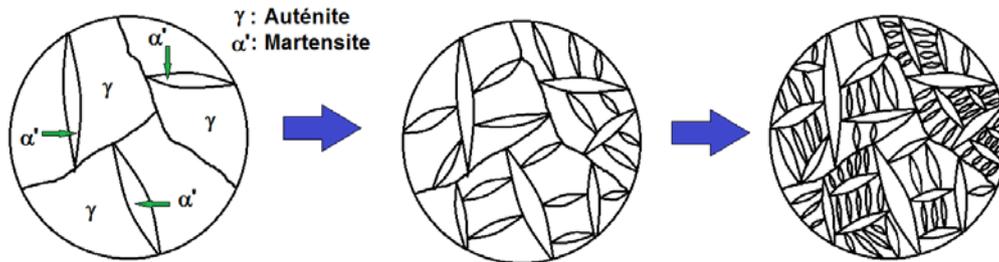


Figure 38. Structure aciculaire de la martensite (en aiguille).

La transformation martensitique γ/α' s'accompagne d'un changement de structure mais pas de composition chimique.

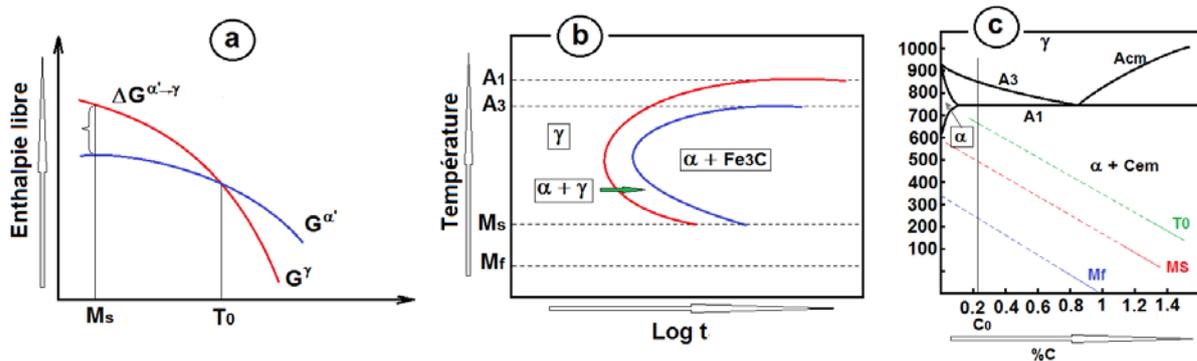


Figure 39. Transformation martensitique. a) température d'équilibre T_0 . b) diagramme TTT M_s et M_f pour l'alliage. c) Variation de T_0 , M_s et M_f en fonction du pourcentage de carbone.

Le fer passe du CFC au CC par une maille tétragonale rétrécie sur l'arrête (a) et allongée sur (c). Une correction doit se faire en faisant un retrait de 20% suivant (c) et une expansion de 12% suivant (a) pour approcher le CC. Ceci se fait par un glissement

suit le plan de maclage (111) de l'austénite. La transformation se fait à la vitesse du son sans diffusion.

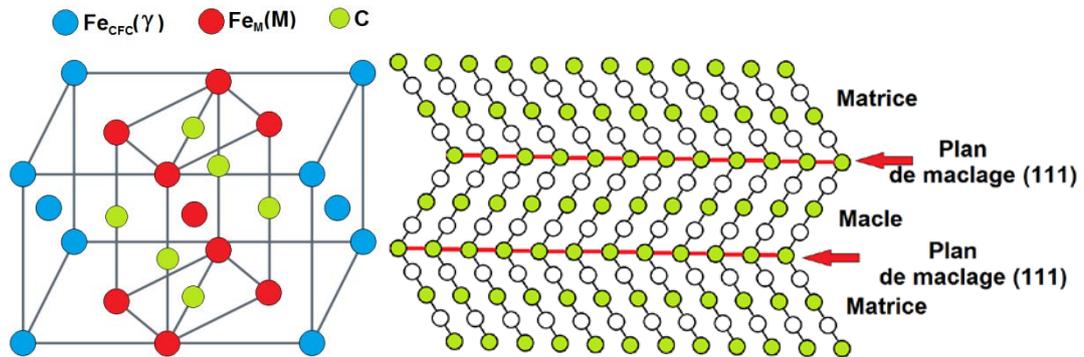


Figure 40. a) Structure de la martensite et de l'austénite. b) Plan de maclage de la martensite.

Les paramètres de maille de l'austénite et de la martensite qui en découle sont fonction de la teneur en carbone. On a :

$$a_{\gamma} = 0.35457 + (4.902 \cdot 10^{-3}) (\%C) \quad (XI.1)$$

$$c = 0.28675 + (0.01125) (\%C) \quad (XI.2)$$

$$a = 0.28637 - (1.3158 \cdot 10^{-3}) (\%C) \quad (XI.3)$$

$$\frac{c}{a} = 1.0012 + (4.4267 \cdot 10^{-2}) (\%C) \quad (XI.4)$$

Ces équations sont valables pour les pourcentages de carbone compris entre 0.2 et 1.7%C.

Le rapport c/a de la martensite est fonction du %C. On propose une formule du type

$$c/a = 1.005 + 0.045(\%C) \quad (XI.5)$$

XI.2. Les températures de transformation

La transformation martensitique n'a pas lieu à température constante, elle se produit dans un domaine de température.

Cette transformation résulte du refroidissement rapide dans le cas des aciers de l'état austénitique à une température inférieure à M_s (martensite start).

La transformation n'est complète que si $T < M_f$ (martensite finish) comme il est montré sur la figure 30.b avec une vitesse de refroidissement V_4 . Les températures M_s et M_f dépendent de la composition chimique de l'alliage, leur variation en fonction de la teneur en carbone est représentée sur la figure 39.c.

À température croissante, la transformation inverse débute à une température A_s (austenite start) pour devenir complète à une température A_f (austenite finish) qui est plus élevée que M_s (Fig.41). La différence entre ces deux températures induit l'existence d'une hystérésis.

XI.3. Hystérésis de la transformation martensitique et mémoire de forme

Presque toutes les propriétés de l'austénite et de la martensite sont différentes, et ainsi, lorsque l'on passe par le point de transformation, une variété de changements de propriétés significatifs se produisent. On peut donc utiliser n'importe quelle propriété pour suivre la progression de la transformation, comme illustré à la figure 32. Les températures, M_s , M_f , A_s et A_f sont indiquées dans le graphique et se réfèrent aux températures auxquelles la transformation en martensite commence et se termine. , et les températures auxquelles la réversion en austénite commence et se termine.

Il existe une hystérésis associée aux transformations martensitiques (Fig.32); en d'autres termes, les températures de transformation diffèrent lors du chauffage et du refroidissement.

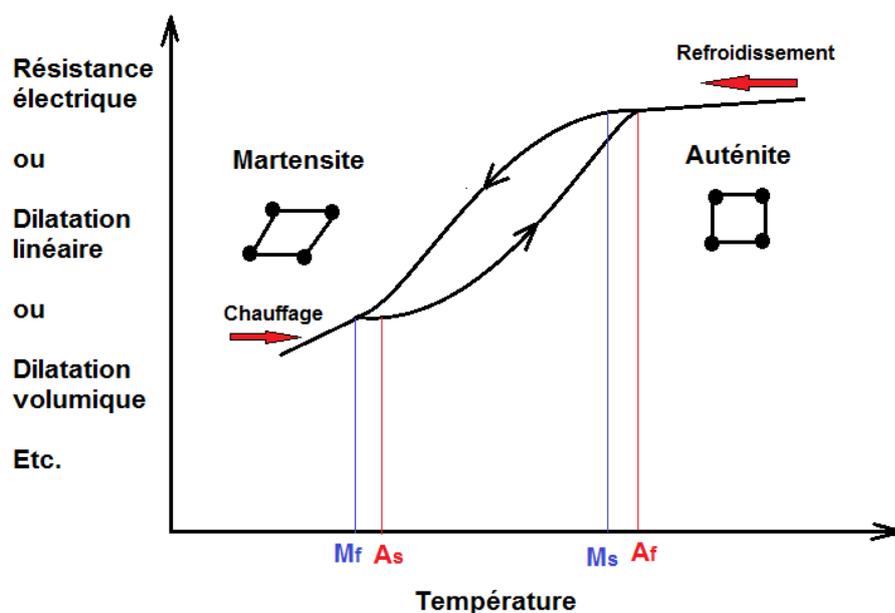


Figure 41. Hystérésis de la transformation martensitique.

L'amplitude de l'hystérésis dépend de l'alliage, mais des valeurs de 20 à 40°C sont typiques pour les systèmes d'alliages à mémoire de forme. Au microscope, l'hystérésis peut être considérée comme le frottement associé au mouvement des joints de martensite liés aux macles.

Une propriété qui change de la manière la plus significative est la limite d'élasticité. La structure martensitique peut se déformer en déplaçant les joints de macles, qui sont assez mobiles.

La figure 42 représente le phénomène de mémoire de forme sur une pièce déformée plastiquement dans son état martensitique à une température inférieure à M_s . Une fois chauffée à une température supérieure à A_f , l'austénitisation de la pièce va éliminer les déformations subies par la martensite et la pièce va reprendre sa forme initiale. C'est ce qu'on appelle phénomène de mémoire de forme à simple effet, c.à.d. forme de la pièce retrouvée au chauffage de la martensite déformée à l'austénite.

Il existe le phénomène de mémoire de forme à double effets, où l'effet mémoire de forme est retrouvé au chauffage et au refroidissement par éducation. Dans ce cas la pièce retrouve la forme qu'elle avait à l'état austénitique au chauffage et la forme qu'elle a à l'état martensitique au refroidissement.

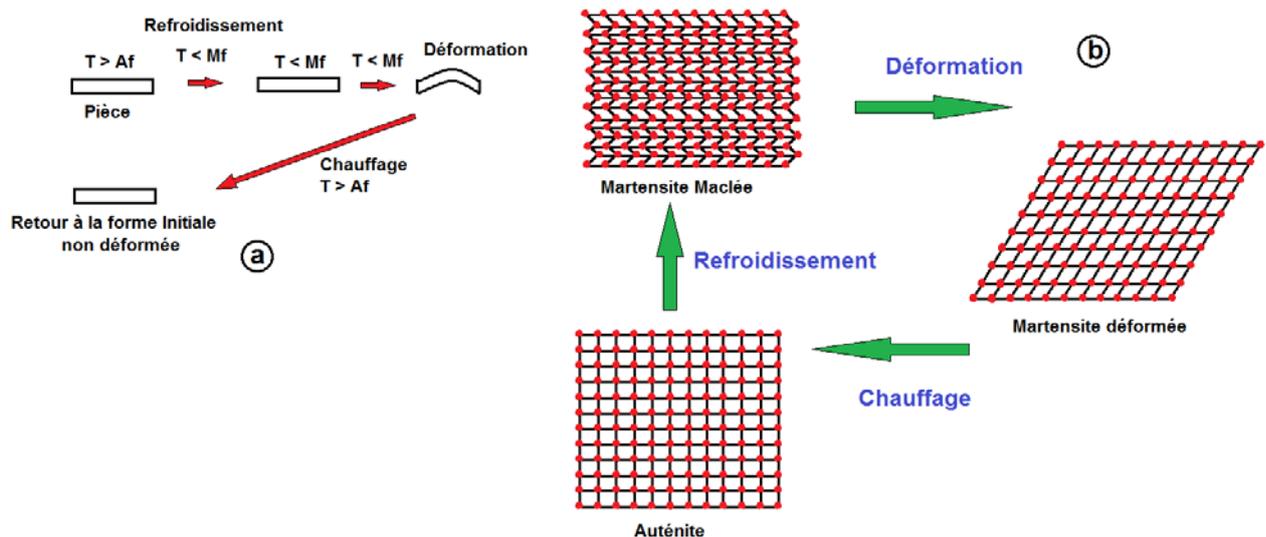


Figure 42. Effet mémoire de forme. a) Aspect macroscopique. b) Aspect microscopique.

Le tableau ci-dessous regroupe quelques alliages à mémoire de forme avec leur structure cristalline. On note que seuls les alliages Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni et Ti-Ni ont actuellement une importance commerciale. En comparant les alliages à mémoire de forme répertoriés dans le tableau 1, on constate que dans presque tous les cas, la phase mère est ordonnée. Deux autres conditions pour la mémoire de forme :

1. La transformation martensite-austénite ne doit impliquer qu'un très petit changement de volume.

2. La martensite doit être créée par maillage, et ne pas comporter de glissement de plans.

Tableau 1. Quelques alliages à mémoire de forme.

Alliage	Structure de l'austénite
Au-Cd	B2
Cu-Zn	B2
In-Tl	FCC
Ni-Ti	B2
Cu-Zn-Al	B2, D03
Ti-Nb	BCC (désordonnée)
Cu-Zn-Sn	B2
Cu-Zn-Si	B2
Fe-Pt	L12
U-Nb	BCC (désordonnée)
Cu-Al-Ni	D03
Fe-Mn-Si	FCC (désordonnée)

Exercices

Exercice 1 :

- 1) Quelle l'expression de l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) d'une phase faite de deux constituants A et B
- 2) Tracer la courbe de ΔG en fonction de X

Exercice 2 :

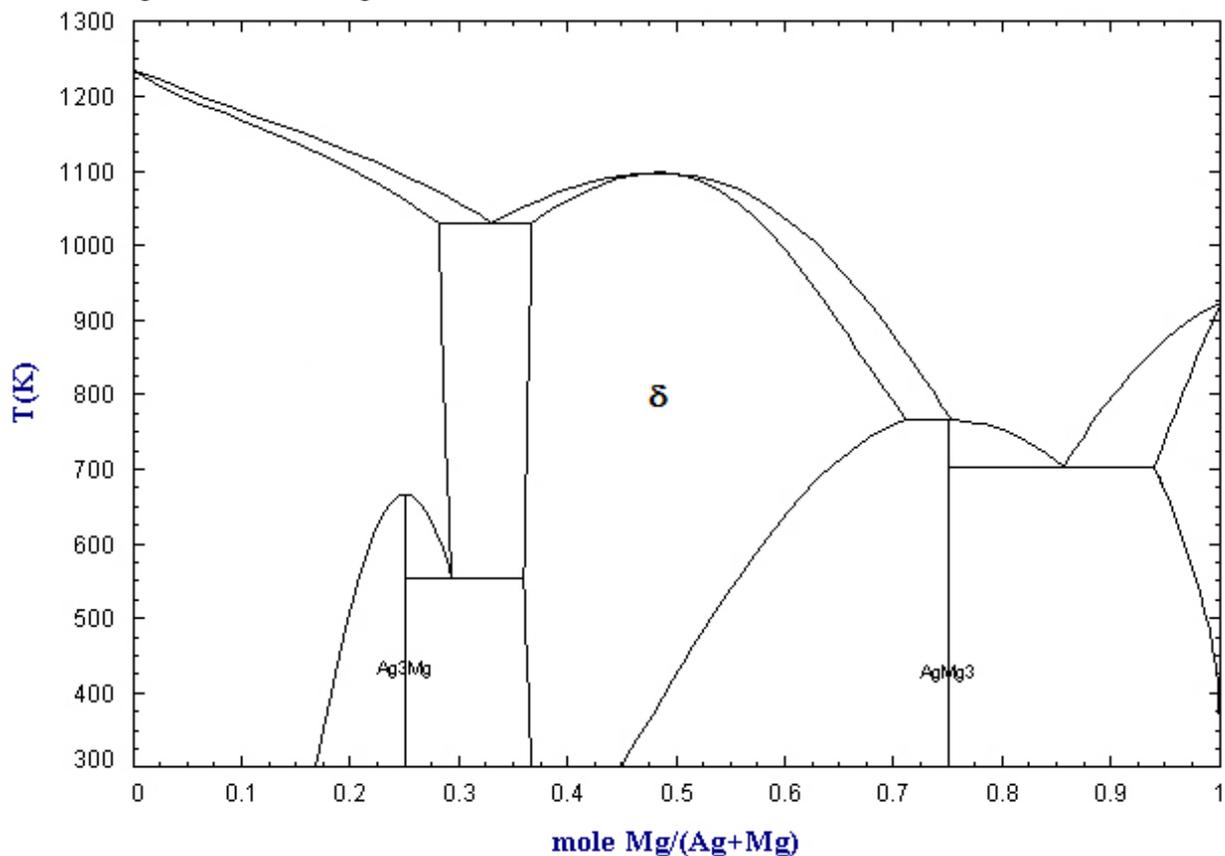
Tracer un diagramme qui contient :

- Une miscibilité totale entre les éléments
- Un eutectique
- Un composé défini

Tracer la variation de l'enthalpie libre du système à différentes températures

Exercice 3 :

Soit le diagramme de la figure ci-dessous :

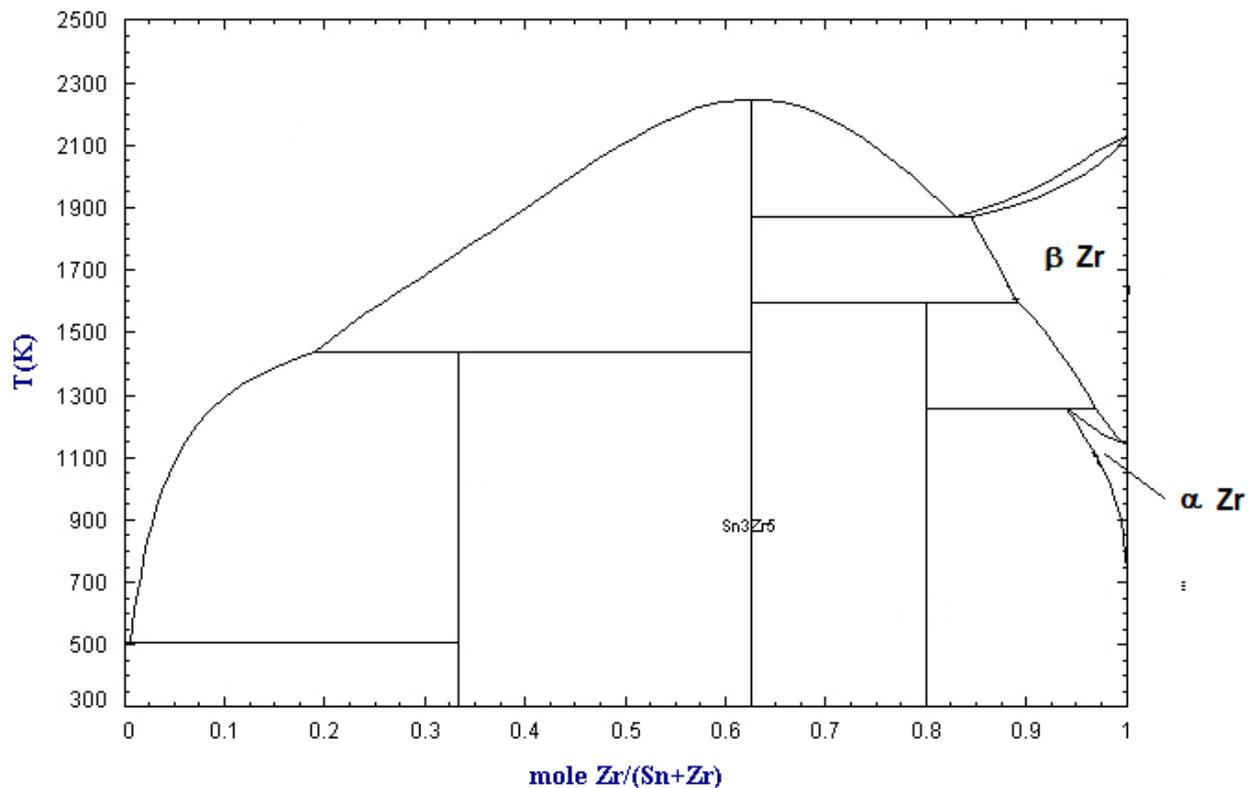


- 1) Remplir le diagramme
- 2) Donner les coordonnées des points eutectiques eutectoides ainsi que leurs réactions correspondantes.

- 3) Donner les courbes de refroidissement des alliages : 31 %Mg et 60 %Mg
- 4) Quelle est la composition de phase en pourcent d'un alliage à 50 %Mg à 800 K et à l'ambiante.
- 5) On veut un alliage de fonderie quelle composition prendre et pourquoi ?
- 6) En fait l'alliage demandé doit contenir 50 % de l'eutectique et 50% de AgMg_3 . Dans ce cas, quel serait cet alliage ?

Exercice 4 :

Soit le diagramme Etain- Zirconium.



- 1) Remplir ce diagramme.
- 2) Donner les coordonnées des points et les réactions eutectiques, eutectoides, péritectiques et péritectoides du diagramme.
- 3) Donner les formules chimiques des composés définis du diagramme.
- 4) Donner les courbes de refroidissements des alliages Sn10%Zr, Sn50%Zr et Zr10%Sn en indiquant la variance dans chaque domaine.

Exercice 5 :

Déterminer l'enthalpie libre critique de germination ΔG^* d'un germe sphérique de taille critique.

Exercice 6 :

Déterminer l'enthalpie libre critique de germination ΔG^* d'un germe cubique ainsi que sa taille critique.

Exercice 7:

1) Montrer que :

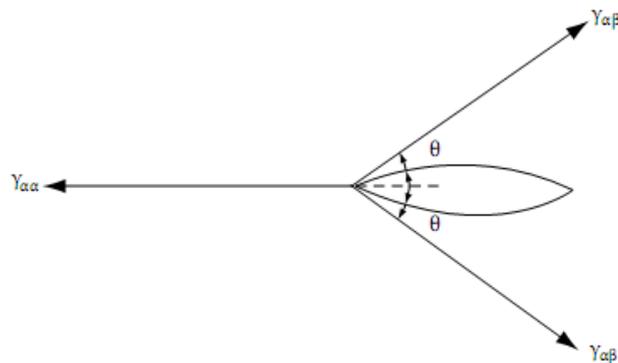
$$\Delta G^* = \frac{1}{2} V^* \cdot \Delta G_v$$

2) Montrer que l'enthalpie libre critique de la germination hétérogène est donnée par :

$$\begin{cases} \Delta G_{het} = \left[-\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \right] S(\theta) \\ S(\theta) = (2 + \cos \theta) \frac{(1 - \cos \theta)^2}{4} \end{cases}$$

Exercice 8 :

Soit le précipité de la figure ci-dessus.



1) Calculer l'angle de contact θ si $\gamma_{\alpha\beta} = 500$ et $\gamma_{\alpha\alpha} = 600 \text{ mJ.m}^{-2}$

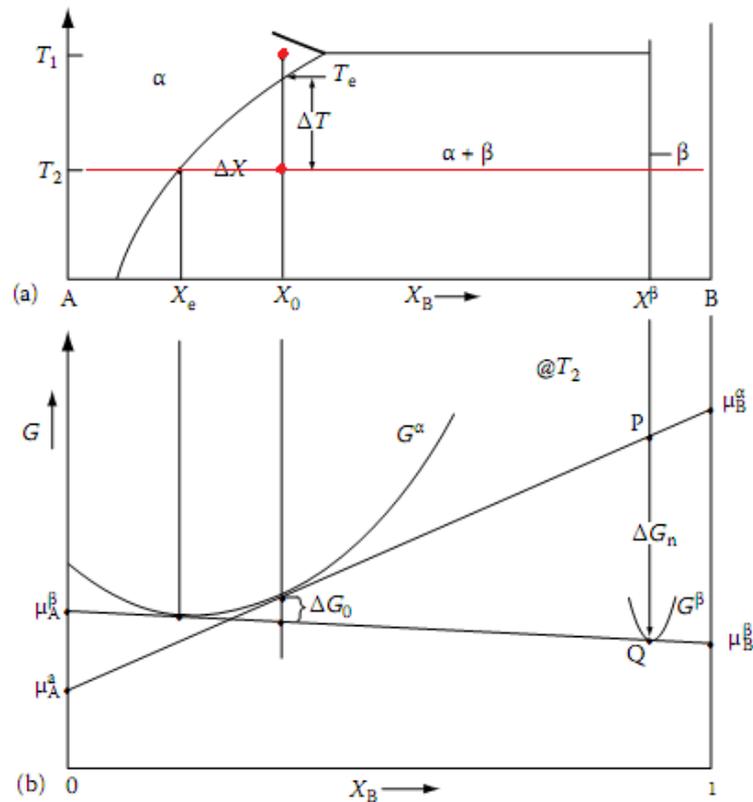
2) Calculer le facteur de forme $S(\theta)$ pour ce précipité.

Exercice 9:

Une expression approximative de la force motrice totale des précipitations dans une solution régulière est donnée par :

$$\Delta G_0 = RT \left[X_0 \ln \frac{X_0}{X_e} + (1 - X_0) \ln \frac{(1 - X_0)}{(1 - X_e)} \right] - \Omega (X_0 - X_e)^2$$

Où X_0 et X_e sont les fractions molaires du soluté définies dans la figure ci-dessous.



1) A partir de cette équation calculer l'enthalpie libre de la transformation

$\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ à 600 K si $X_0 = 0.1$, $X_e = 0.02$ and $\Omega = 0$ (solution idéale) ($R = 8.31$ J/mol.k)

- 2) Calculer la fraction volumique à l'équilibre si β est considéré comme soluté pur ($X_B^\beta = 1$). On considère que le volume molaire est constant.
- 3) Si l'alliage est refroidi de sorte à donner des précipités dispersés de la phase β avec un espacement typique de 50 nm entre les particules. Calculer la surface totale de l'interface α/β .
- 4) Si $\gamma_{\alpha/\beta} = 200 \text{ mJ/m}^2$, Quel serait l'énergie d'interface totale par m^3 de l'alliage ? mol^{-1} si le volume molaire est de ($V_m = 10^{-5} \text{ m}^3$)
- 5) Quelle est la fraction de l'énergie d'interface par rapport la force motrice ?
- 6) Refaire le même exercice avec un espacement de 1 μm .

Exercice 10:

On considère la germination homogène du fer pur avec une surfusion de $\Delta T=420$ K, une chaleur latente de fusion $\Delta H=1737$ J/cm³, une énergie d'interface $\gamma_{S/L}= 204 \cdot 10^{-7}$ J/cm², et une température de fusion $T_f= 1811$ K.

Utiliser ces informations pour calculer :

- 1) Le rayon critique du germe (r_c)
- 2) L'énergie de Gibbs critique ΔG^* à $r= r_c$
- 3) Le nombre de mailles ou cellules unitaires N_{cell} dans le germe.
- 4) Le nombre d'atomes dans le germe N_{atm} sachant que le paramètre de maille du Fer CFC est de 0.287 nm.

Exercice 11 :

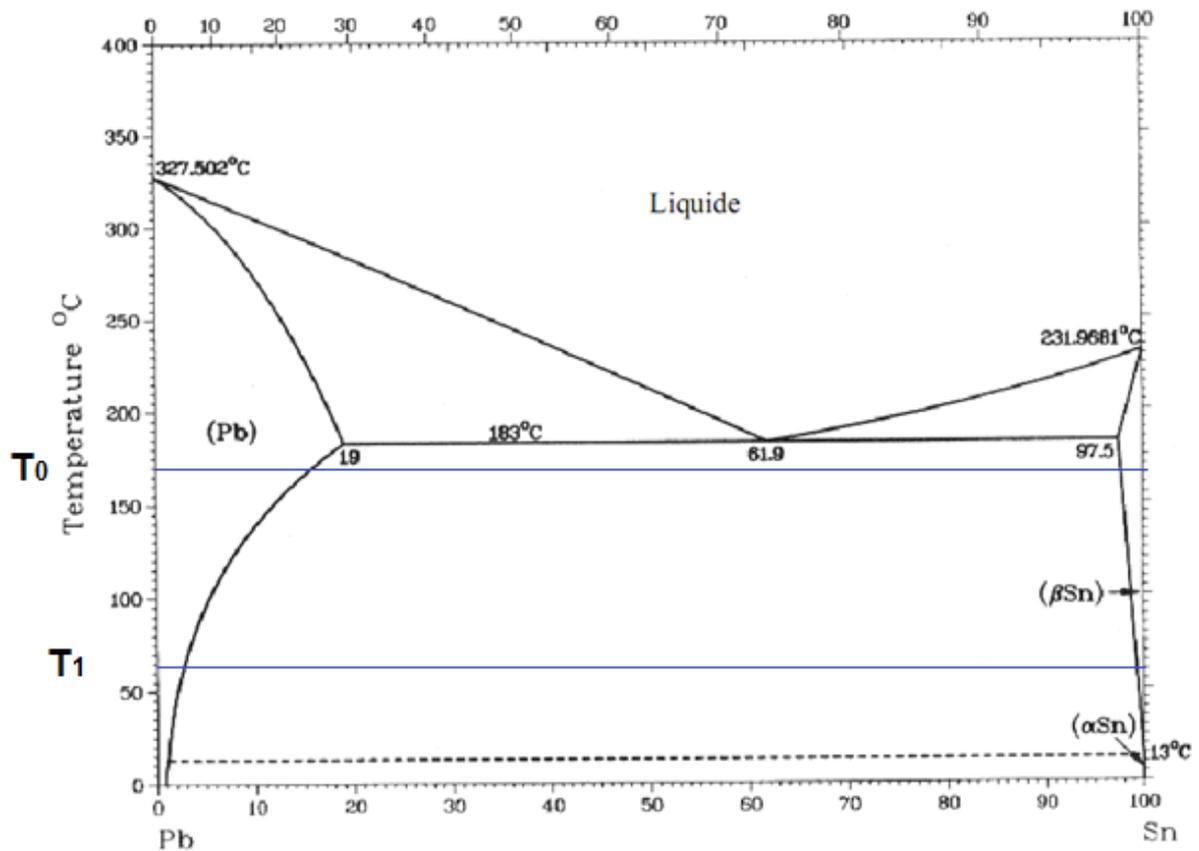
On considère la solidification par germination homogène du cuivre (CFC). Si le rayon critique des germes est de 1.2512 nm. Le paramètre de maille $a=0.362$ nm. Sachant que la chaleur latente de fusion du cuivre est $\Delta H_f = 1628$ J/cm³ et $T_f= 1085$ °C.

On demande de calculer:

- 1) Le nombre de mailles ou de cellules dans un germe
- 2) Le nombre d'atomes dans le germe.
- 3) L'entropie de fusion du germe de cuivre
- 4) L'enthalpie libre de solidification du cuivre.

Exercice 12 :

Soit le diagramme Plomb Etain.



- 1) On fait refroidir l'alliage (A1) à 12 %Sn de T_0 à T_1 avec maintien à T_1 . Calculer la vitesse de croissance de la phase β dans la phase α :
 - a) Si l'interface est α/β est plane.
 - b) Si β précipite en plaques, comparer les vitesses de croissance longitudinale et transversales. On prendra $C_r = C_e(1 - 10/r)$
- 2) Que se passera-t-il si on refroidit l'alliage rapidement jusqu'à l'ambiante. On prendra :

$$r^* = 0.5 \text{ nm et } r = 200 \cdot r^*, \quad D = 5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \quad k = 1,$$

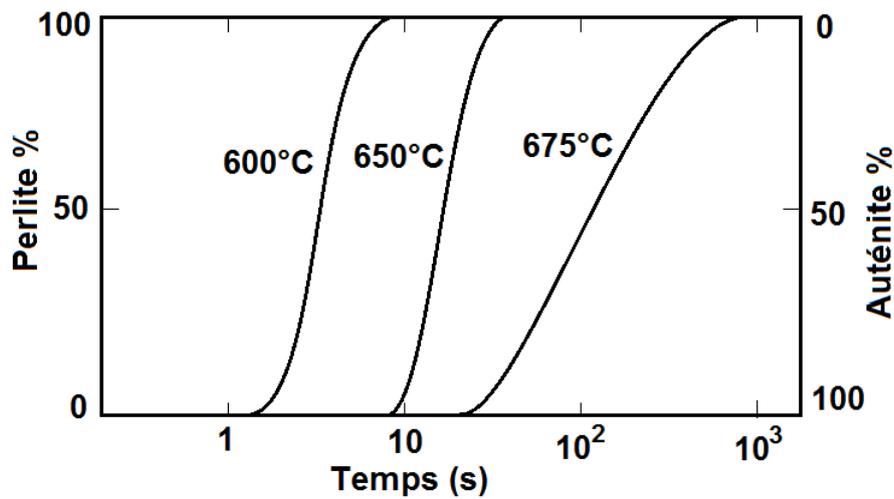
$$\lambda = 0.1 \text{ } \mu\text{m et } t = 10 \text{ s}$$

Exercice 13 :

On donne les courbes de transformation de la figure ci-dessous à différentes températures pour un acier eutectoïde à 0.76 %C.

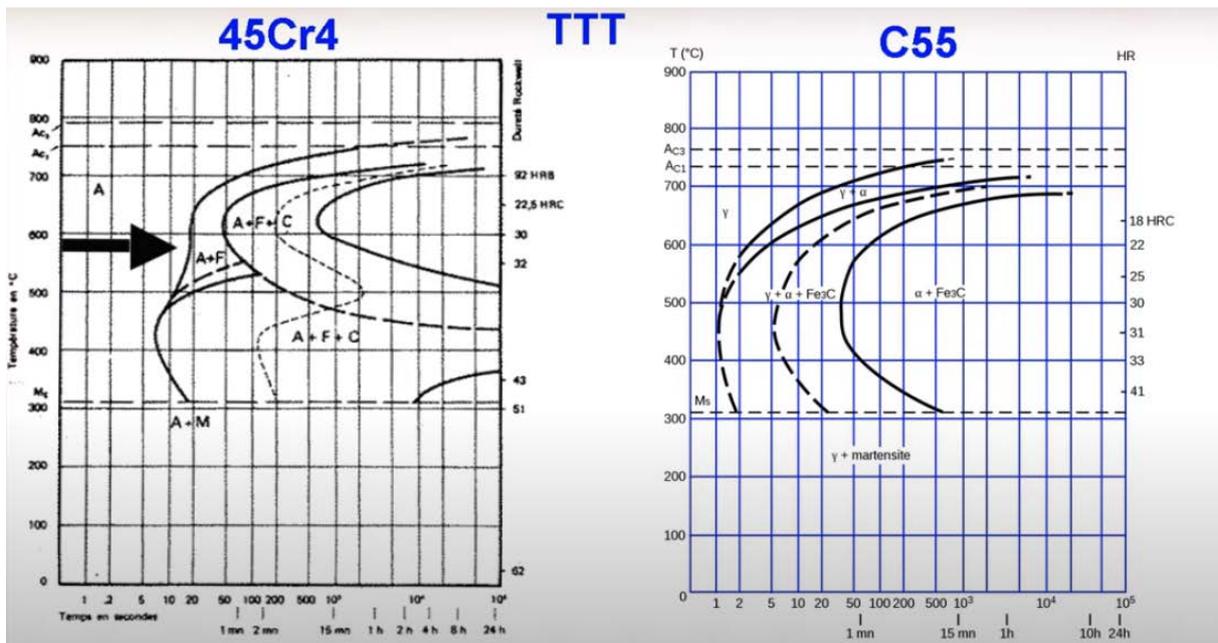
On demande :

- 1) De quel type de transformation s'agit-il ?
- 2) Quel est le temps d'incubation de la transformation à 600, 650 et 675 °C ? que signifie ce temps ?
- 3) A 650 °C, on veut avoir un taux de transformation d'austénite en perlite égale à 50 %. Quel serait le temps de maintien nécessaire à cette température ?
- 4) Combien de temps prend la transformation) 675 °C?



Exercice 14:

Soit les diagrammes TTT de la figure ci-dessous

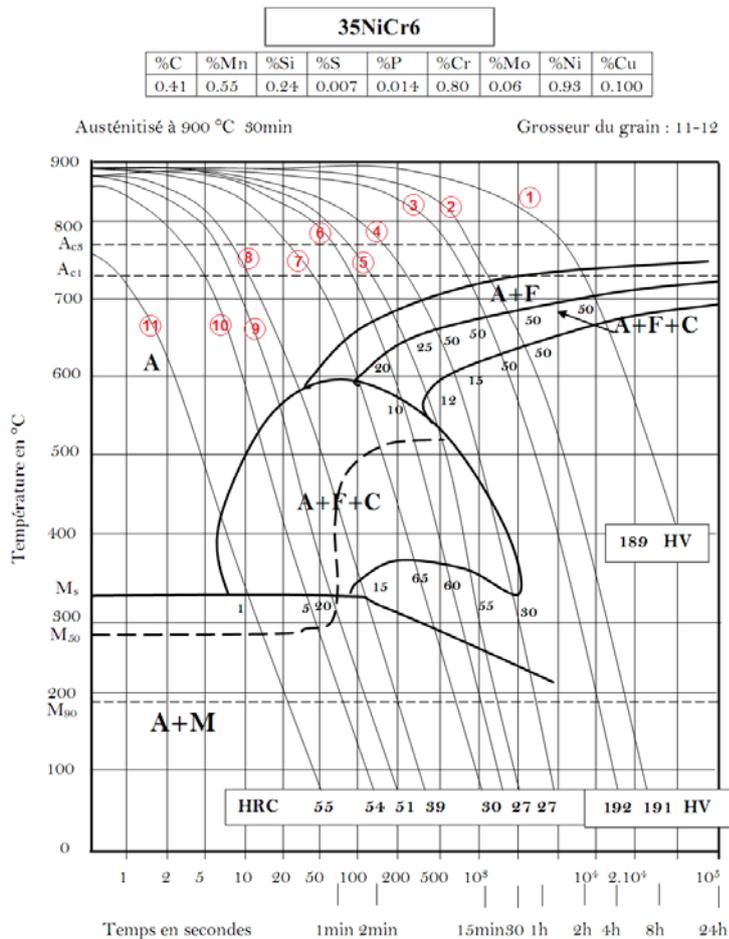


- 1) Quelle est la différence entre les deux alliages ?
- 2) Quelles sont les différences principales entre les deux courbes TTT
- 3) Qu'obtient on après maintien entre 700 et 600 °C ? phases et microstructure ?
- 4) Qu'obtient on après maintien entre 600 et 500 °C ? phases et microstructure ?
- 5) A partir de quelle température on obtient la transformation 100% bainitique ?
- 6) Si on fait un maintien de 20 s à 600 °C puis un refroidissement rapide, pour l'alliage C55, quelle est la microstructure obtenue?

- 7) Si on fait un maintien de 200 s à 600 °C puis un refroidissement rapide, pour l'alliage 45Cr4, quelle est la microstructure obtenue ? Même question à 400 °C 100 s.

Exercice 15:

Soit le diagramme TRC de l'acier ci-dessous.



- 1) A partir de quelle vitesse de refroidissement on retrouve plus 100 % de structure d'équilibre ?
- 2) D'après ce diagramme, peut-on avoir une structure 100 % bainite ? Si non quel le pourcentage de bainite maximum qu'on peut obtenir ? Que peut on faire pour obtenir 100 % de bainite ?
- 3) Quelle est la vitesse critique de trempe pour cet alliage qui permet d'obtenir 100% de martensite?
- 4) Donner la courbe de refroidissement et la composition de phase d'un alliage refroidi à une vitesse V3, V5 et V9.

Exercice 16 :

- 1) Montrer que dans le domaine de la spinodale : $\frac{\delta^2 G}{\delta X^2} < 0$
- 2) A partir de la courbe $G=f(x)$ tracer la courbe de $\frac{\delta^2 G}{\delta X^2}=f(x)$ et limiter le domaine de la spinodale.
- 3) Quelles sont les effets de la surfusion et de la composition chimique sur la structure de la spinodale ?

Exercice 17 :

On prend la transformation martensitique pour un acier à 0.40 %C. Les paramètres de maille de l'austénite et de la ferrite respectivement, 0.356 nm et 0.291 nm, et le rapport de la structure Tétraogonale centrée $c/a < 1.633$.

En vous basant sur ces informations, calculer :

- 1) Les paramètres de maille de la ferrite, l'austénite et de la martensite.
- 2) Le déplacement maximum des atomes μ
- 3) Les déformations produites dans le réseau du fer durant la transformation austénite martensite.
- 4) Déduire la relation cristallographique entre la martensite et l'austénite résiduelle pour les directions $[hkl]_\gamma$ et les plans $(hkl)_\gamma$.

Corrigés :

Exercice 1 :

- 1) Expression de l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) d'une phase faite de deux constituants A et B :

$$\Delta G_{Idéale} = X_A \cdot \Delta G_A^0 + X_B \cdot \Delta G_B^0$$

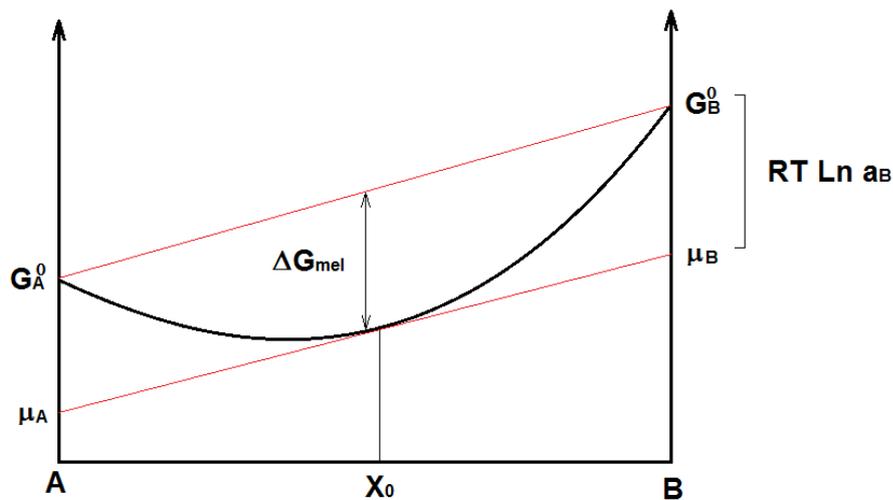
$$\Delta G_{Régulière} = \Delta G_{Idéale} + \Delta G_{Mélange}$$

$$\Delta G_{Mélange} = \Delta H_{Mélange} - T \Delta S_{Mélange}$$

$$\Delta G_{Mélange} = \Omega \cdot X_A \cdot X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta G_{Régulière} = X_A \cdot \Delta G_A^0 + X_B \cdot \Delta G_B^0 + \Omega \cdot X_A \cdot X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

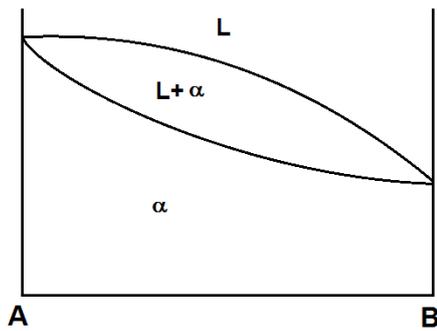
- 2) La courbe de ΔG en fonction de X:



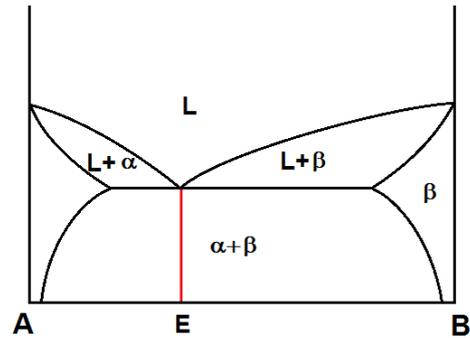
Où μ_i est le potentiel chimique (enthalpie libre partielle) de (i), et a_i l'activité de (i).

Exercice 2 :

- 1) Diagramme qui contient :

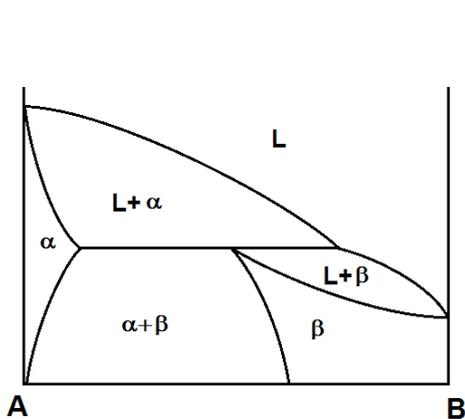


Miscibilité totale

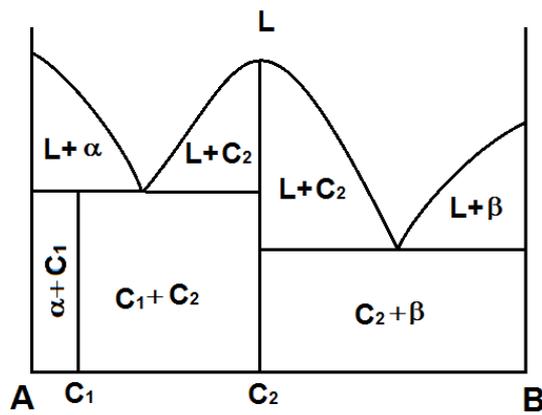


Eutectique

• :



Péritectique

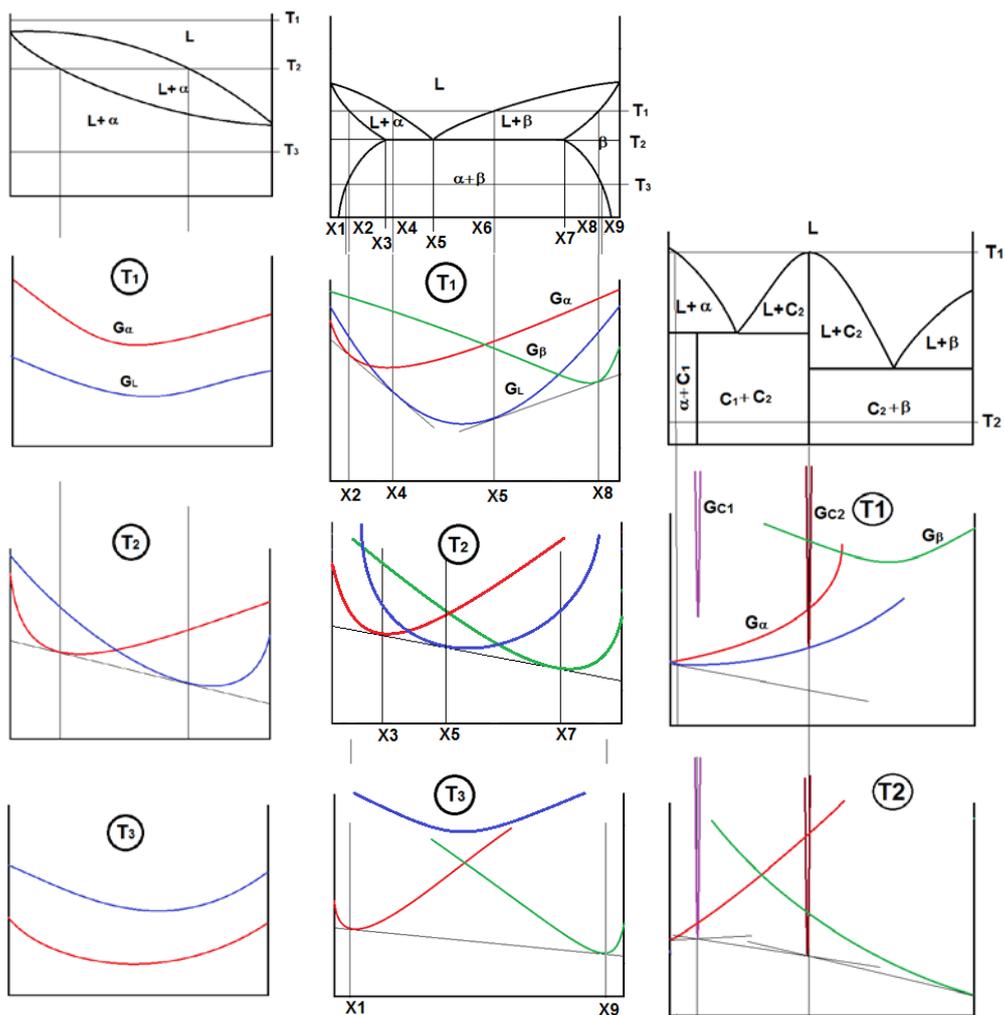


Composé défini

- Variation de l'enthalpie libre des phases en fonction de la concentration à différentes températures est donnée par les courbes ci-dessous.

A retenir :

- La phase la plus stable dans un domaine est celle avec une enthalpie libre la plus basse.
- Deux phases sont en équilibre dans un domaine si elles admettent une tangente commune dans ce domaine
- Les limites d'un domaine multiphasé sont définies par les points d'intersection de la tangente commune avec les courbes des enthalpies libres des phases en question.
- Plus la phase est stable en fonction de la température plus sa courbe descend vers le bas.

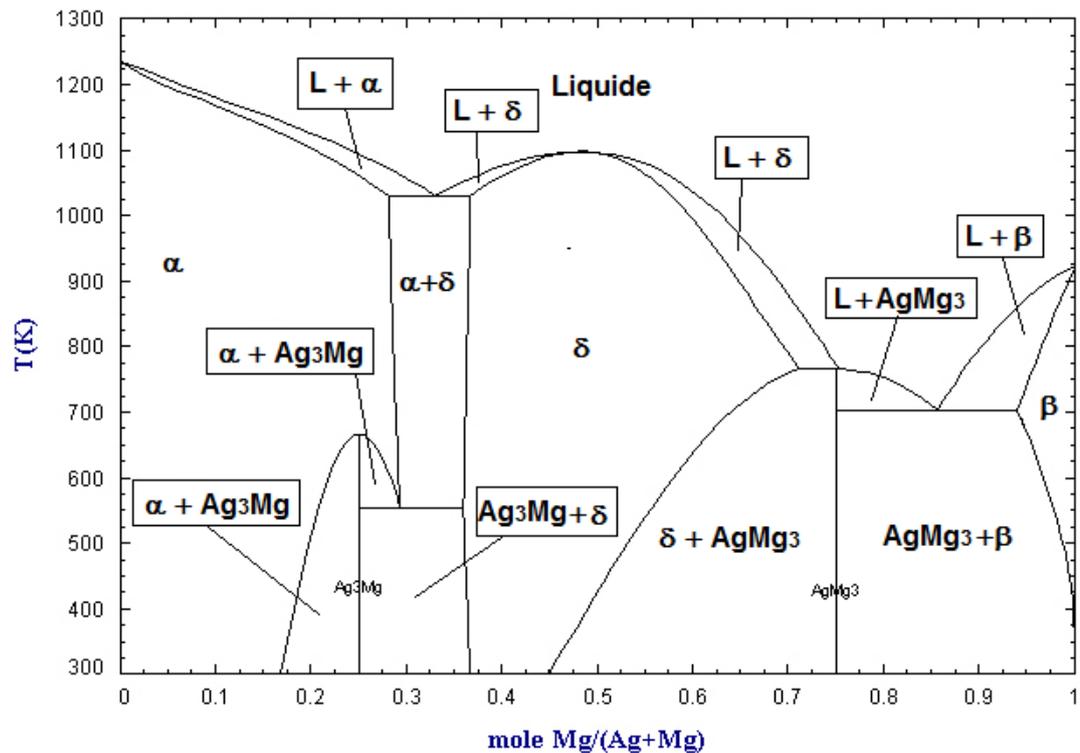


Exercice 3 :

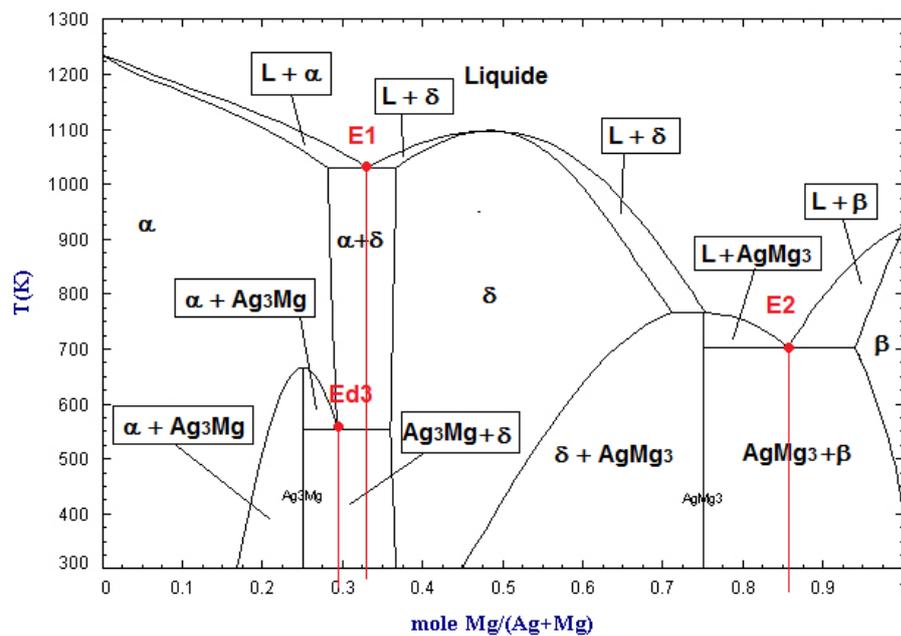
1) Remplir le diagramme :

Pour remplir le diagramme il faut toujours :

- Commencer par les extrémités, haut, droite gauche.
- Marquer les composés définis et les domaines monophasés.
- Remplir les domaines multiphasés. Sachant que dans un binaire un domaine ne doit jamais dépasser 2 phases
- Remplir le diagramme de préférence avec les phases
- Ajouter à la fin les constituants.



2) Cordonnés des points eutectiques et eutectoides et leurs réactions :

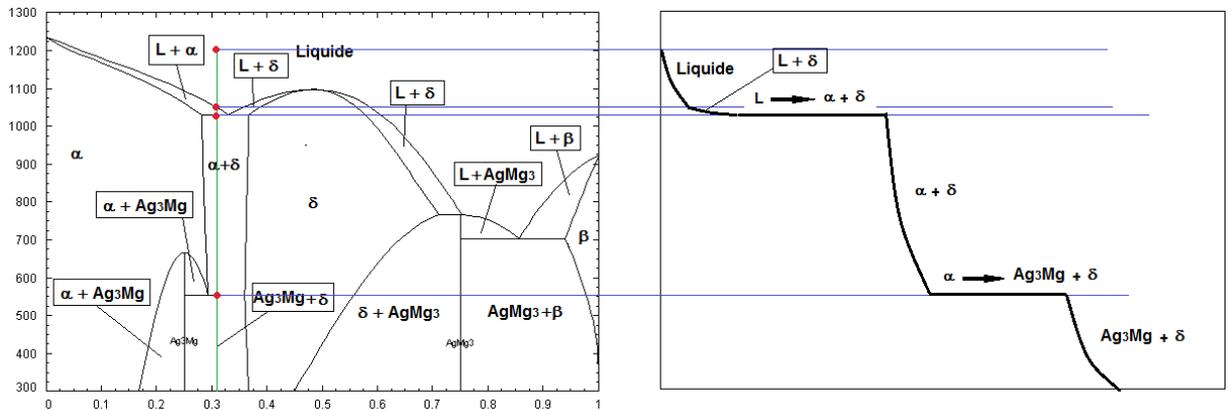


- Points eutectiques : deux points E_1 et E_2
 - ✓ Eutectique 1 : E_1
 - Cordonnés : E_1 : (1030 K, 0.33 %Mg)
 - Réaction : Liquide $\rightarrow \alpha + \delta$
 - ✓ Eutectique 2 : E_2
 - Cordonnés : E_2 : (700 K, 0.86 %Mg)
 - Réaction : Liquide $\rightarrow \beta + \text{AgMg}_3$

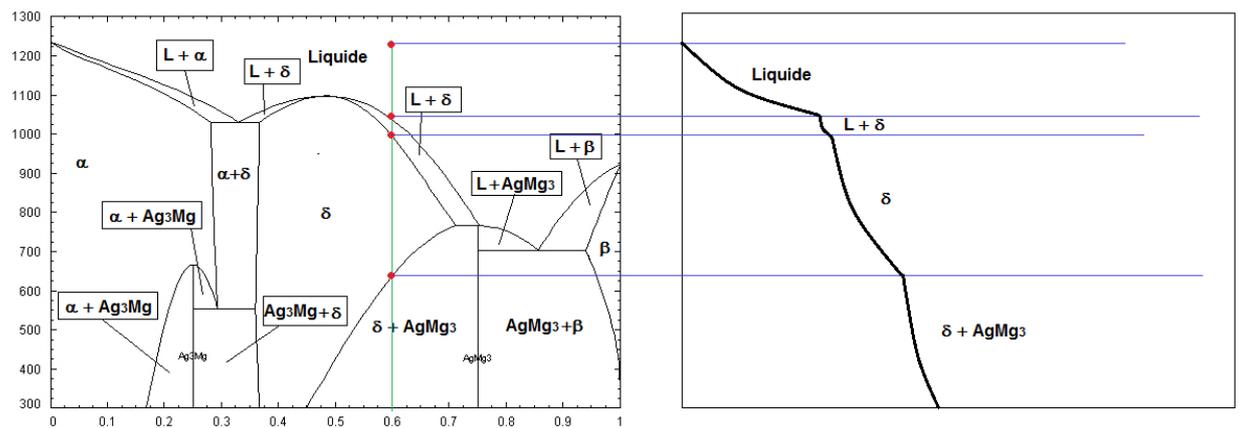
- ✓ Eutectoïde 1 : Ed_3
 - Cordonnés : Ed_3 : (555 K, 0.29 %Mg)
 - Réaction : $\alpha \rightarrow Ag_3Mg + \delta$

3) Courbes de refroidissement des alliages :

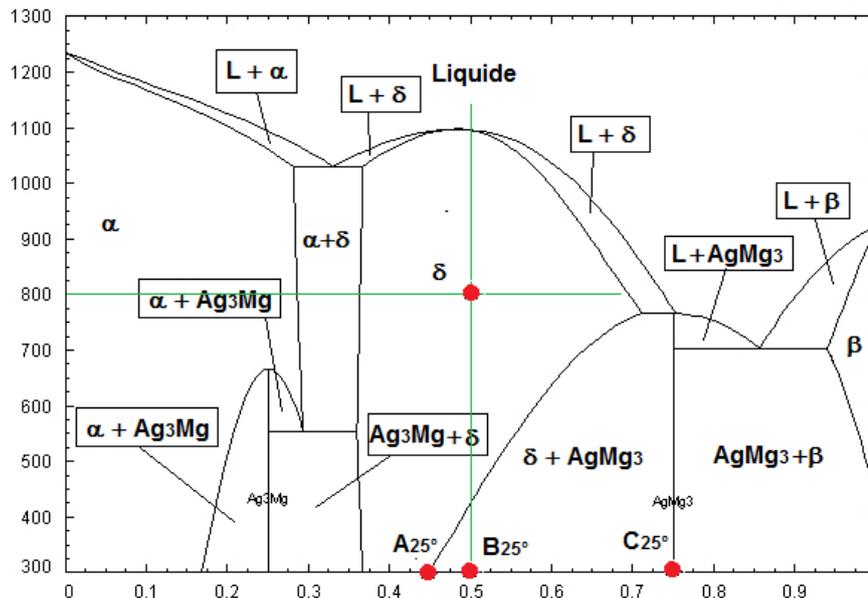
- Ag-31 %Mg :



- Ag-60 %Mg :



4) Composition d'un alliage à 50 %Mg :



On applique la règle du levier ou des segments inverses :

- A 800k : on a une seule phase δ :
 ✓ Pourcentage de la phase δ :

$$\% \delta = 100 \%$$

- A l'ambiante (25 °C) on a deux phases δ et AgMg_3 :
 ✓ Pourcentage de la phase δ :

$$\% \delta = \frac{C_{25^\circ} - B_{25^\circ}}{C_{25^\circ} - A_{25^\circ}} \cdot 100 = \frac{0.75 - 0.5}{0.75 - 0.45} \cdot 100 = 83.33 \%$$

$$\% \delta = 83.33 \%$$

- ✓ Pourcentage de la phase AgMg_3 :

$$\% \text{AgMg}_3 = \frac{B_{25^\circ} - A_{25^\circ}}{C_{25^\circ} - A_{25^\circ}} \cdot 100 = \frac{0.5 - 0.45}{0.75 - 0.45} \cdot 100 = 16.66 \%$$

$$\% \text{AgMg}_3 = 16.66 \%$$

- ✓ Vérification :

$$\% \delta + \% \text{AgMg}_3 = 83.33 + 16.66 = 99.99 \%. \text{ C'est bon}$$

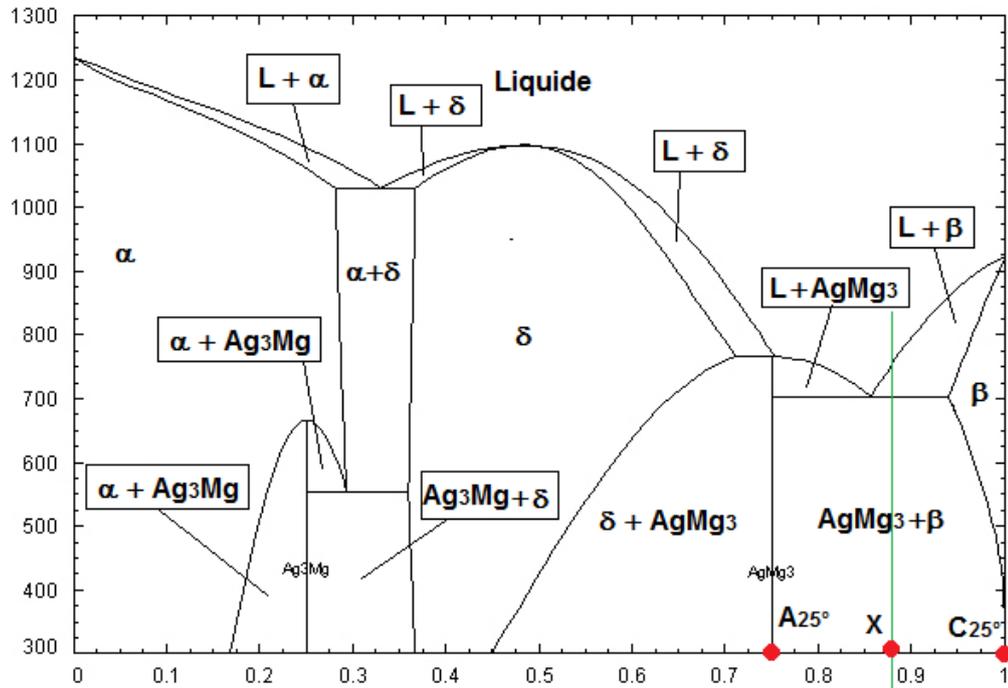
- 5) Choix de l'alliage de fonderie :

Alliage de fonderie implique température de fusion la plus basse. Donc d'après le diagramme c'est l'eutectique 2 au point E_2 .

Donc c'est l'alliage Ag-86 %Mg.

6) L'alliage de fonderie contenant 50% de la phase AgMg_3 :

On est toujours autour de l'eutectique E_2 . Soit X le pourcentage de Mg dans l'alliage recherché on a :



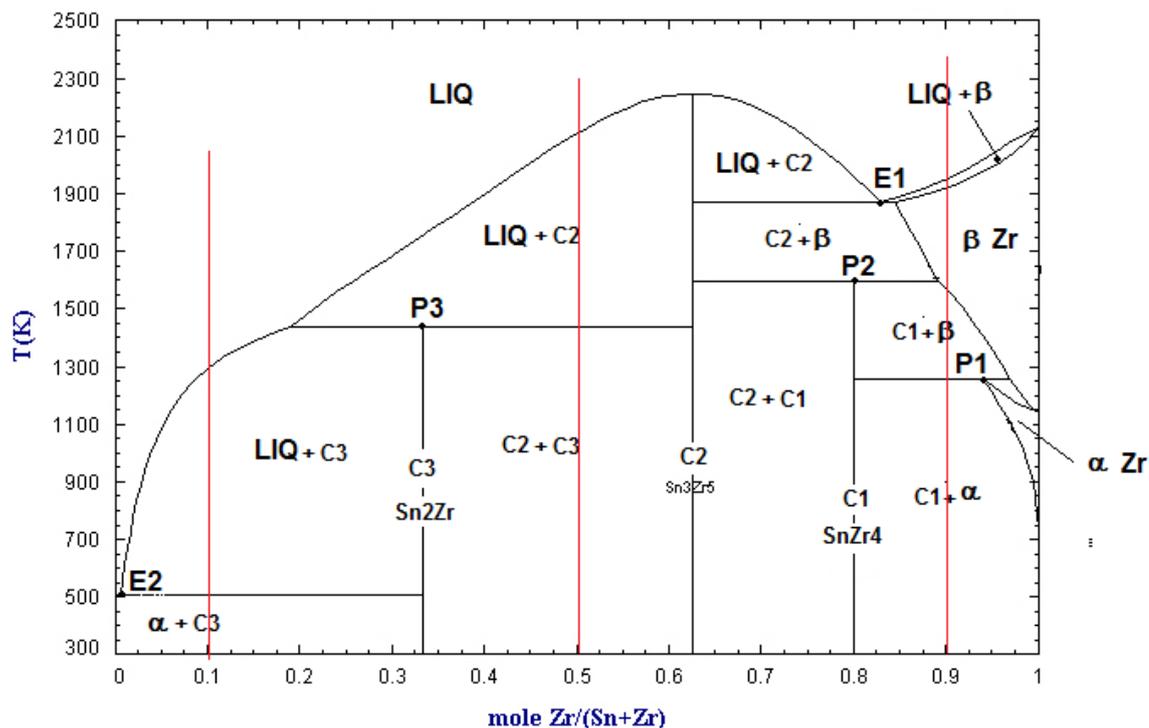
$$\% \text{AgMg}_3 = \frac{C_{25^\circ} - X}{C_{25^\circ} - A_{25^\circ}} \cdot 100 \Rightarrow -X = C_{25^\circ} - \frac{\% \text{AgMg}_3}{100} (C_{25^\circ} - A_{25^\circ})$$

$$X = 1 - \frac{50}{100} (1 - 0.75) = 0.875$$

$$X = 87.5 \%$$

Exercice 4 :

1) Remplir le diagramme



2)

Eutectique 1 : E1 (1860K, 83%) : Liquide \rightarrow β Zr+C2

Eutectique 2 : E2 (500K, 0.8%) : Liquide \rightarrow α Sn+C3

Péritectoïde1 : P1 (1250K, 94%) : C1+ β Zr \rightarrow α Zr

Péritectoïde2 : P2 (1600K, 80%) : C2+ β Zr \rightarrow C1

Péritectoïde3 : P3 (1440K, 33%) : Liq+ C2 \rightarrow C3

3) Formule chimique :

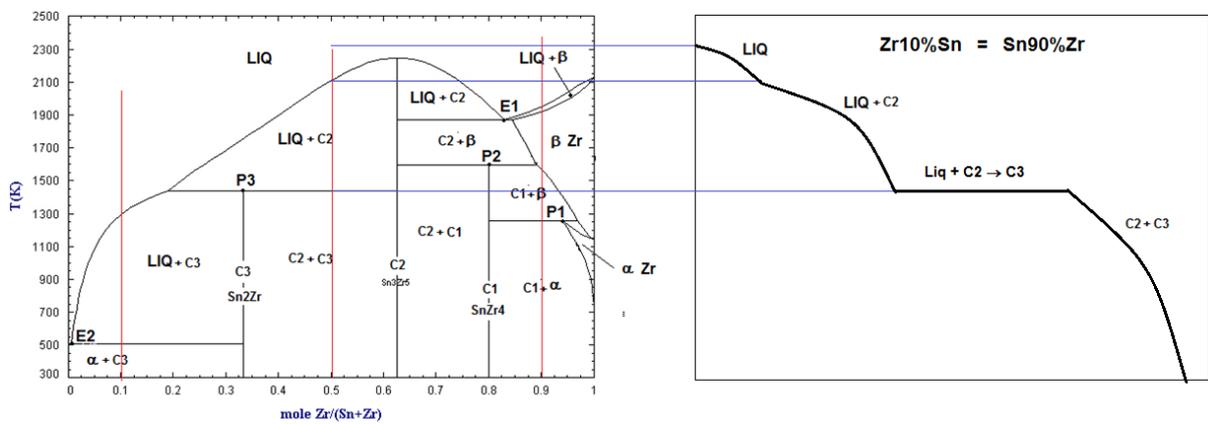
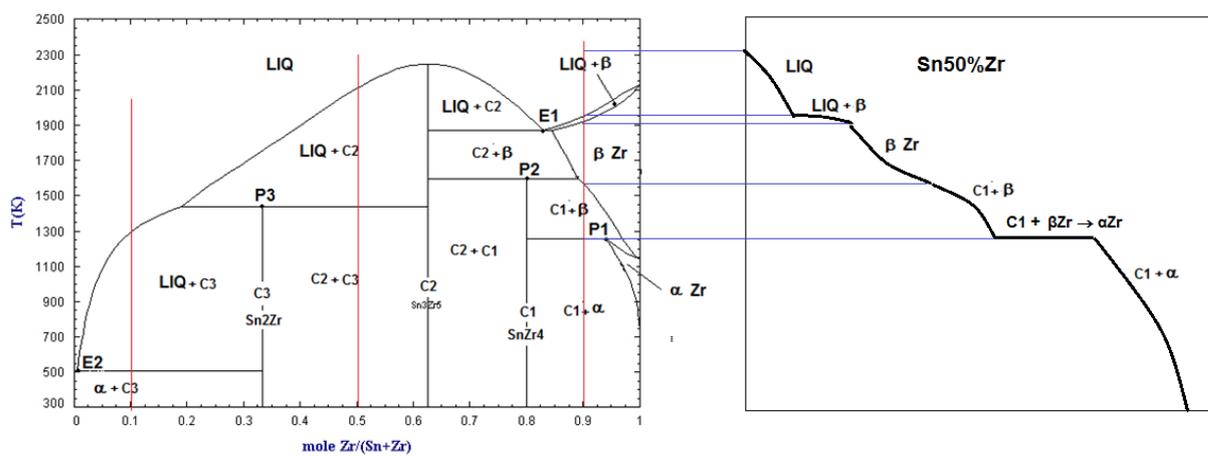
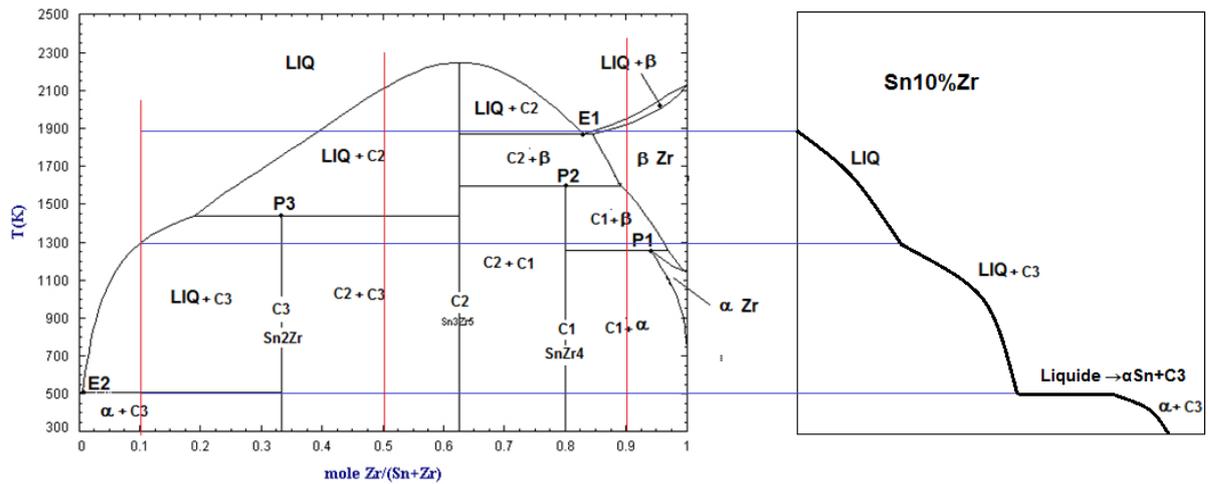
Sn_xZr_y on a %Molaire Sn/% molaire Zr=X/Y

C1 : %Zr=80, %Sn=20% donc $X/y = 1/4$ donc **SnZr4**

C2 : Sn_3Zr_5

C3 : %Zr=33, %Sn=67% donc $X/y = 2$ donc **Sn₂Zr**

4) Courbes de refroidissement des alliages 10, 50 et 90% Zr



Exercice 5 :

Enthalpie libre critique de germination homogène :

$$\Delta G_g = -V \cdot \Delta g_v + \Delta G_s = -\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \Delta g_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma \quad (1)$$

Enthalpie libre maximale donc tangente horizontale et pente =0

$$\frac{\delta G}{\delta r} = 0$$

$$(1) \Rightarrow \frac{\delta G}{\delta r} = -4\pi r^2 \cdot \Delta g_v + 8\pi r \cdot \gamma$$

$$\frac{\delta G}{\delta r} = 0 \Rightarrow (-4\pi r \cdot \Delta G_v + 8\pi \cdot \gamma) \cdot r = 0$$

$$\text{Donc } \begin{cases} r = 0 \\ \text{ou} \\ -4\pi r \cdot \Delta G_v + 8\pi \cdot \gamma = 0 \end{cases} \begin{cases} r = 0 \\ \text{ou} \\ r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \end{cases}$$

$$D'ou \quad r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad \text{avec} \quad \Delta G_v = \Delta h_v \frac{\Delta T}{T_m}$$

Donc

$$\Delta G_g^* = -\frac{4}{3}\pi \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_v}\right)^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_v}\right)^2 \cdot \gamma$$

$$\Delta G_g^* = -\frac{32}{3}\pi \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} + 16\pi \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} = 16\pi \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \left(-\frac{2}{3} + 1\right) = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

Donc

$$\Delta G_g^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

Exercice 6 :

Soit un germe de forme cubique dont la taille des arêtes est de a .

- Enthalpie libre critique de germination homogène :

L'expression de l'enthalpie libre de ce germe s'écrit :

$$\Delta G_g = -V \cdot \Delta g_v + \Delta G_s = -a^3 \cdot \Delta g_v + 6a^2 \cdot \gamma \quad (1)$$

Enthalpie libre maximale ou critique est obtenue au point où la tangente est horizontale où la courbe $G=f(a)$ à une pente =0.

Donc

$$\frac{\delta G}{\delta r} = 0$$

$$(1) \Rightarrow \frac{\delta G}{\delta r} = -3 \cdot a^2 \cdot \Delta G_v + 12 a \cdot \gamma$$

$$\frac{\delta G}{\delta r} = 0 \Rightarrow (-3 \cdot a \cdot \Delta G_v + 12 \cdot \gamma) \cdot a = 0$$

$$\text{Donc } \begin{cases} a = 0 \\ \text{ou} \\ -3 \cdot a \cdot \Delta G_v + 12 \cdot \gamma = 0 \end{cases} \begin{cases} r = 0 \\ \text{ou} \\ a^* = \frac{4\gamma}{\Delta G_v} \end{cases}$$

$$D'ou \quad a^* = \frac{4\gamma}{\Delta G_v} \quad \text{avec} \quad \Delta G_v = \Delta h_v \frac{\Delta T}{T_m}$$

Donc

$$\Delta G_g^* = \left(\frac{4\gamma}{\Delta G_v}\right)^3 \cdot \Delta G_v + 6 \left(\frac{4\gamma}{\Delta G_v}\right)^2 \cdot \gamma$$

$$\Delta G_g^* = -64 \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} + 96 \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} (-64 + 96) = 32 \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

Donc

$$\Delta G_g^* = 32 \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

Exercice 7 :

1) Relation ΔG^* et V^* :

D'après exo 3, on a :

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} \Rightarrow V^* = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v}\right)^3 = \frac{32}{3}\pi \frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta G_v^3} = 2 \cdot \left(\frac{16}{3}\pi \frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta G_v^2}\right) \cdot \frac{1}{\Delta G_v}$$

$$= 2 \cdot \Delta G^* \cdot \frac{1}{\Delta G_v}$$

Donc

$$V^* = 2 \cdot \Delta G^* \cdot \frac{1}{\Delta G_v} \Rightarrow \Delta G^* = \frac{1}{2} \cdot V^* \cdot \Delta G_v$$

2) Enthalpie libre critique de germination hétérogène :

Puisque quelque soit le type de germination : $r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}$

Donc pour une calotte sphérique on a :

$$V = \frac{\pi r^3 (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{3}$$

D'après la première question on a : $\Delta G_{het}^* = \frac{1}{2} \cdot V_{het}^* \cdot \Delta G_v$

Donc

$$V_{het}^* = \frac{\pi r^{*3} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{3}$$

Donc

$$\Delta G_{het}^* = \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi r^{*3} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{3} \cdot \Delta G_v = \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot \left(\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v}\right)^3 \cdot \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{3} \cdot \Delta G_v$$

Donc

$$\begin{aligned}\Delta G_{het}^* &= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta G_v^2} \cdot (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \\ &= \frac{16}{3} \cdot \pi \cdot \frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta G_v^2} \cdot \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}\end{aligned}$$

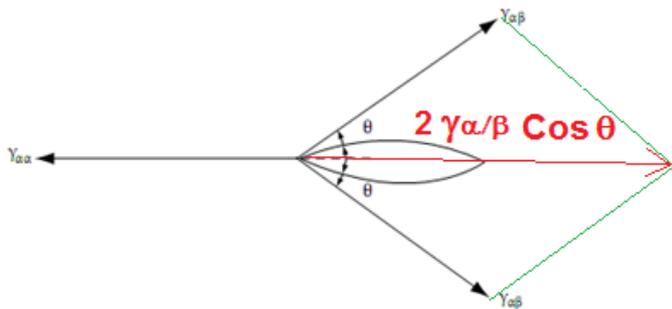
D'où :

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} = \Delta G_{hom}^* \cdot S(\theta) \quad \text{avec} \quad S(\theta) < 1$$

Exercice 8 :

1) Calcul de l'angle de contact θ :

Considérons l'équilibre des forces d'interface au point de contact des deux phases comme indiqué sur la figure.



On a :

$$\gamma_{\alpha/\alpha} = 2 \cdot \gamma_{\alpha/\beta} \cdot \cos \theta$$

Donc

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha/\alpha}}{2 \cdot \gamma_{\alpha/\beta}} \Rightarrow \theta = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_{\alpha/\alpha}}{2 \cdot \gamma_{\alpha/\beta}} \right)$$

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{600}{2 \cdot 500} \right)$$

$$\theta = 53.1^\circ$$

2) Calcul du facteur de forme $s(\theta)$:

$$S(\theta) = \frac{1}{2} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$$

$$S(\theta) = \frac{1}{2}(2 + \cos 53.1)(1 - \cos 53.1)^2$$

$$S(\theta) = 0.208$$

Exercice 9 :

1) Enthalpie libre de la transformation :

$$\Delta G_0 = RT \left[X_0 \ln \frac{X_0}{X_e} + (1 - X_0) \ln \frac{(1 - X_0)}{(1 - X_e)} \right] - \Omega (X_0 - X_e)^2$$

$$\Delta G_0 = 8.31 \cdot 600 \left[0.1 \ln \frac{0.1}{0.02} + (1 - 0.1) \ln \frac{(1 - 0.1)}{(1 - 0.02)} \right] - 0 \cdot (0.1 - 0.02)^2$$

$$\Delta G_0 = 420.3 \text{ J/mol}$$

2) Fraction volumique de β :

En applique la loi des segments inverses à T_2 on a :

$$\text{Fraction molaire } \beta = \frac{X_0 - X_e}{X_\beta - X_e}$$

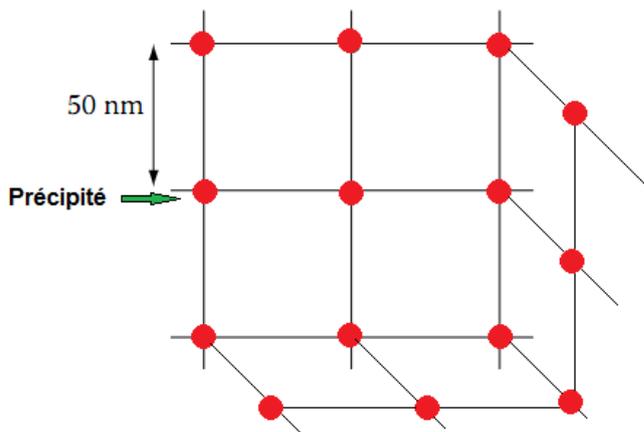
$$\text{Fraction molaire } \beta = \frac{0.1 - 0.02}{1 - 0.02}$$

$$\text{Fraction molaire } \beta = 0.08$$

Puisque on suppose que le volume molaire ne dépend pas de la composition alors la fraction volumique est égale à la fraction molaire.

3) Calcul de la surface totale de l'interface α/β :

Si l'espacement entre les particules est régulier et il est de 50 nm, alors les particules forment des cubes simple dans lesquels elles occupent les sommets (figure ci-dessous).



Donc pour un cube nous avons 8 particules qui contribuent de 1/8 dans le cube. Ce qui donne une particule par cube.

Donc :

$$N \text{ particules} = \frac{1}{\text{cube}} \Rightarrow N \text{ particules} = \frac{1}{V_{\text{cube}}}$$

$$N \text{ particules} = \frac{1}{(50 \cdot 10^{-9})^3}$$

Donc

$$N \text{ particules} = 8 \cdot 10^{21} \text{ particules/m}^3$$

Si on considère que les particules sont de forme sphérique, alors leur volume total par mètre cube est donné par :

$$V \text{ Total particules} = N \text{ particules} \cdot V \text{ particule}$$

$$V \text{ Total particules} = 8 \cdot 10^{21} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3$$

Or ce volume total des particules par mètre cube est la fraction volume calculée dans la question précédente.

Donc on écrit :

$$V \text{ Total particules} = \text{Fraction } \beta$$

$$8 \cdot 10^{21} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 = 0.08$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{0.08 \cdot 3}{4 \cdot \pi \cdot 8 \cdot 10^{21}}}$$

$$r = 13.4 \text{ nm}$$

Donc dans un mètre cube la surface totale des particules est :

$$S \text{ particules} = N \text{ particules} \cdot S \text{ particule}$$

$$S \text{ particules} = 8 \cdot 10^{21} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

$$S \text{ particules} = 8 \cdot 10^{21} \cdot 4 \cdot \pi \cdot (13.4 \cdot 10^{-9})^2$$

$$S \text{ particules} = 1.8 \cdot 10^7 \text{ m}^2$$

4) Energie d'interface totale par mètre cube de l'alliage.

Sachant que $\gamma_{\alpha/\beta} = 200 \text{ mJ/m}^2$

Donc

$$\Delta G_s = S \cdot \gamma_{\alpha/\beta}$$

Donc

$$\Delta G_s = 1.8 \cdot 10^7 \cdot 200$$

$$\Delta G_s = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3 \text{ de l'alliage}$$

ΔG_s par mole on a :

$$\Delta G_s = \Delta G_s (\text{volumique}) \cdot V_m$$

Donc

$$\Delta G_s = 3.6 \cdot 10^6 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta G_s = 36 \text{ J/mole de l'alliage}$$

5) Fraction de l'énergie d'interface par rapport à l'énergie totale :

$$\text{Fraction} = \frac{\Delta G_s}{\Delta G_0}$$

$$\text{Fraction} = \frac{36}{420.3}$$

$$\text{Fraction} = 9 \%$$

6) Si les précipités ont une taille de $1 \mu\text{m}$:

- Nombre de particules par mètre cube :

$$N \text{ particules} = \frac{1}{(1 \cdot 10^{-6})^3}$$

$$N \text{ particules} = 1 \cdot 10^{18} \text{ particules/m}^3 \text{ de l'alliage}$$

- De la même façon que pour la 3eme question :

$$r = 267 \text{ nm}$$

- La surface totale de l'interface :

$$S_{\text{particules}} = 1.10^{18} \cdot 4 \cdot \pi \cdot (2.67 \cdot 10^{-7})^2$$

$$S_{\text{particules}} = 8.96 \cdot 10^5 \text{ m}^2$$

- L'énergie d'interface totale :

$$\Delta G_s = 1.8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3 \text{ de l'alliage}$$

$$\Delta G_s = 18 \text{ J/m}^3 \text{ de l'alliage}$$

- Fraction de l'énergie d'interface par rapport à l'énergie totale :

$$\text{Fraction} = \frac{36}{420.3}$$

$$\text{Fraction} = 0.4 \%$$

Exercice 10 :

- 1) Calcul du rayon critique du germe :

On a déjà montré que :

$$r_c = \frac{2\gamma_{l/s} \cdot T_f}{\Delta H_f \Delta T}$$

Donc :

$$r_c = \frac{2(204 \cdot 10^{-7}) 1811}{(1737)(420)}$$

$$r_c = 1.10 \text{ nm}$$

- 2) L'énergie de Gibbs critique :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \cdot \gamma_{l/s}^3}{3(\Delta H_f)^2} \left(\frac{T_f}{\Delta T} \right)^2$$

Donc :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \cdot (204 \cdot 10^{-7})^3}{3(1737)^2} \frac{1811}{420}$$

$$\Delta G^* = 8.77 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- 3) Le nombre de mailles ou cellules unitaires N_{cell} dans le germe:

- Volume du germe sphérique:

$$V_c = \frac{4}{3} \pi r_c^3$$

Donc

$$V_c = \frac{4}{3} \pi (1.01)^3$$

$$V_c = 4.32 \text{ nm}^3$$

- Volume de la maille ou de la cellule :

$$V_{cell} = a^3$$

Donc

$$V_{cell} = (0.287)^3$$

$$V_{cell} = 2.36 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$$

- Nombre de cellules :

$$N_{cell} = \frac{V_c}{V_{cell}}$$

Donc

$$N_{cell} = \frac{4.32}{2.36 \cdot 10^{-2}}$$

$$N_{cell} = 183 \text{ cellules}$$

- 4) Le nombre d'atomes dans le germe critique :

Nous avons 4 atomes par mailles pour le CFC. Donc :

$$N_{atm} = 4 \cdot N_{cell}$$

$$N_{atm} = 4 \cdot 183$$

$$N_{atm} = 732 \text{ atomes}$$

Exercice 11:

- 1) Calcule du nombre de mailles ou de cellules dans un germe de taille critique :

- Volume du germe sphérique:

$$V_c = \frac{4}{3} \pi r_c^3$$

Donc

$$V_c = \frac{4}{3}\pi (1.2512)^3$$

$$V_c = 8.20 \text{ nm}^3$$

- Volume de la maille ou de la cellule :

$$V_{cell} = a^3$$

Donc

$$V_{cell} = (0.362)^3$$

$$V_{cell} = 4.7438 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$$

- Nombre de cellules :

$$N_{cell} = \frac{V_c}{V_{cell}}$$

Donc

$$N_{cell} = \frac{8.20}{4.7438 \cdot 10^{-2}}$$

$$N_{cell} = 173 \text{ cellules}$$

- 2) Le nombre d'atomes dans le germe critique:

Nous avons 4 atomes par mailles pour le CFC. Donc :

$$N_{atm} = 4 \cdot N_{cell}$$

$$N_{atm} = 4 \cdot 173$$

$$N_{atm} = 692 \text{ atomes}$$

- 3) L'entropie de fusion du germe cuivre :

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

$$\Delta S_f = \frac{1628}{(1085 + 273)}$$

$$\Delta S_f = 1.20 \text{ J/cm}^3 \cdot K$$

Donc pour le germe de volume V_c nous avons :

$$\Delta S_f = 1.20 \cdot V_c = 1.20 \cdot 8.20 \cdot 10^{-21}$$

$$\Delta S_f = 9.84 \cdot 10^{-21} \text{ J/K}$$

4) L'enthalpie libre de solidification du germe :

$$\Delta G_c = \Delta H_f - T_f \cdot \Delta S_f$$

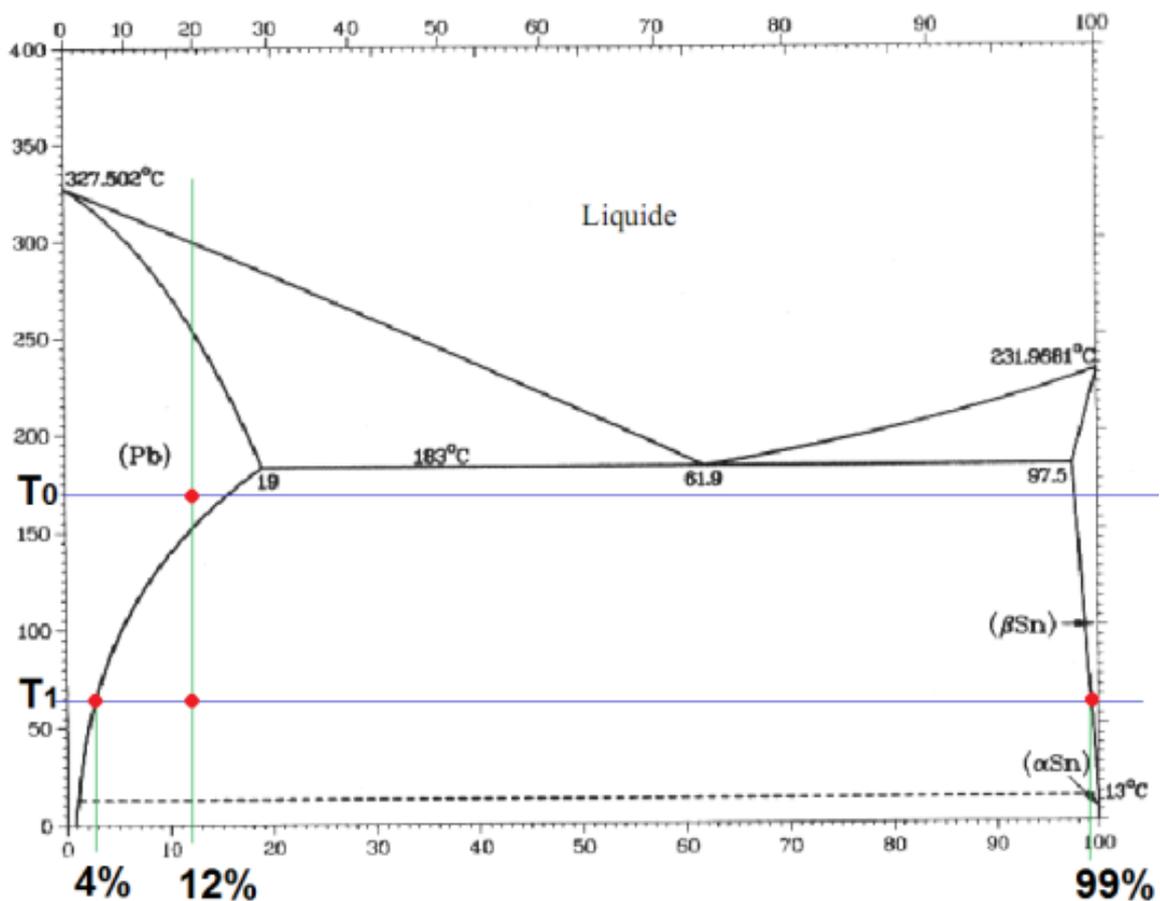
$$\Delta G_c = 1628 \cdot (8.20 \cdot 10^{-21}) - (1085 + 273) \cdot 9.84 \cdot 10^{-21}$$

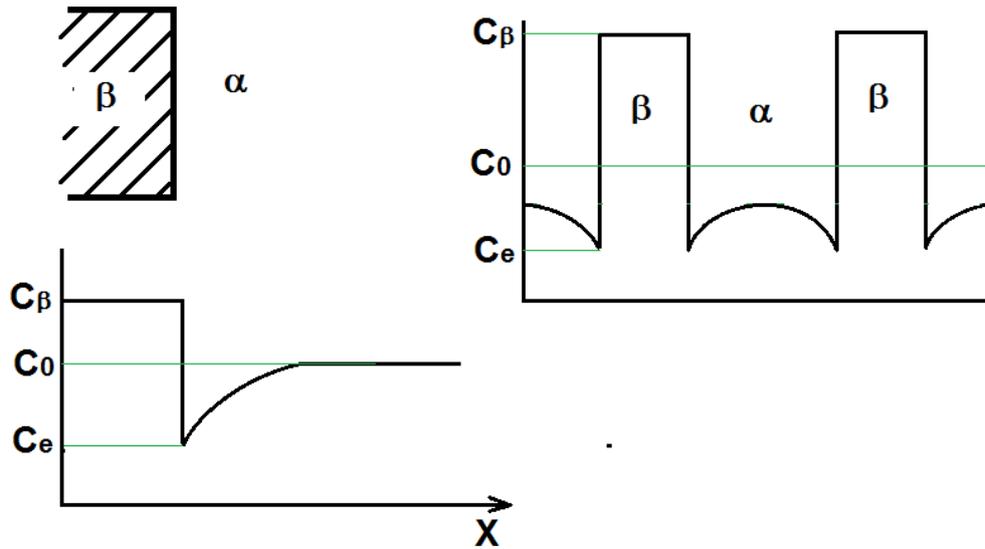
$$\Delta G_c = -1.312 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Exercice 12:

On peut lire sur le diagramme que :

$X_0 = C_0 = 12\%$, $X_\beta = C_\beta = 99\%$ et $X_e = C_e = 4\%$





1) Vitesse de croissance de la phase β dans α si :

a) Interface est plane :

La vitesse de croissance de l'interface plane est donnée par :

$$v = \frac{\Delta X_0}{2(X_\beta - X_e)} \sqrt{\frac{D}{t}}$$

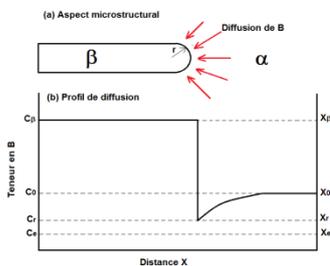
Avec

$$\Delta X_0 = X_0 - X_e$$

Alors :

$$v = \frac{12 - 4}{2(99 - 4)} \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-14}}{10}} = 4.04 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) Vitesse de croissance longitudinale (en aiguille) :



Elle est proportionnelle au rayon de la pointe de l'aiguille :

$$v = \frac{D \cdot \Delta X_0}{k(X_\beta - X_r)} \cdot \frac{1}{r} \left(1 - \frac{r^*}{r}\right) \quad (1)$$

On donne

$$\begin{cases} C_r = C_e (1 - 10/r) \\ r = 200 \cdot r^* \end{cases}$$

Donc en remplaçant X_r dans (1) on a :

$$v = \frac{D \cdot \Delta X_0}{k (X_\beta - X_e (1 - 10/r))} \cdot \frac{1}{r} \left(1 - \frac{r^*}{r}\right) \quad (2)$$

Et en remplaçant r dans (2) on a :

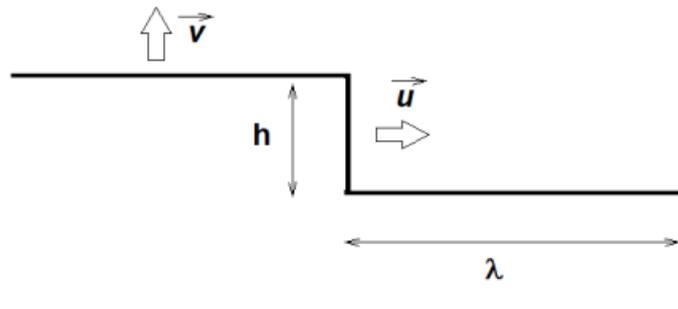
$$v = \frac{D \cdot (X_0 - X_e)}{k \left(X_\beta - X_e \left(1 - \frac{1}{20 \cdot r^*}\right) \right)} \cdot \frac{1}{200 \cdot r^*} \left(1 - \frac{1}{200}\right)$$

On a donc :

$$v = \frac{5 \cdot 10^{-14} \cdot (12 - 4)}{1 \cdot \left(99 - 4 \left(1 - \frac{1}{20 \cdot 5 \cdot 10^{-10}}\right) \right)} \cdot \frac{1}{200 \cdot 5 \cdot 10^{-10}} \left(1 - \frac{1}{200}\right)$$

$$v = \frac{4 \cdot 10^{-13}}{1 \cdot 4 \cdot 10^8} \cdot \frac{1}{10^{-7}} 9.95 \cdot 10^{-1}$$

Vitesse de croissance transversale :



On a la relation qui lie la vitesse de croissance longitudinale (v) à la vitesse de croissance transversale (u), où λ est la longueur de la marche et h sa hauteur.

$$v = \frac{uh}{\lambda}$$

$$\begin{cases} v = \frac{D \Delta X_0}{k (X_\beta - X_e) \lambda} \\ u = \frac{D \Delta X_0}{k (X_\beta - X_e) h} \end{cases}$$

Donc :

$$v = \frac{5 \cdot 10^{-14} \cdot (12 - 4)}{1(99 - 4) \cdot 100 \cdot 10^{-9}}$$

$$v = 4.21 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$$

La vitesse de croissance transversale est supérieure à la vitesse longitudinale à partir d'un certain rayon.

2) Si on fait refroidir rapidement l'alliage de T_0 à T_1 on aura une transformation massive hors d'équilibre.

Exercice 13:

- 1) D'après l'axe y c'est porté perlite/ austénite et % perlite augmente quand le temps augmente donc c'est l'austénitisation d'un acier eutectoïde donc transformation perlite \rightarrow austénite.
- 2) Temps d'incubation τ , c'est le temps que prend la transformation pour avoir lieu (commencer). Il est relié à la surfusion par une fonction $f(1/\Delta T^2)$.

$$\dot{N}_c = f\left(\exp\left(-\frac{1}{\Delta T}\right)\right) \text{ donc si } \Delta T \nearrow \Rightarrow \dot{N}_c \text{ (vitesse de germination)} \nearrow$$

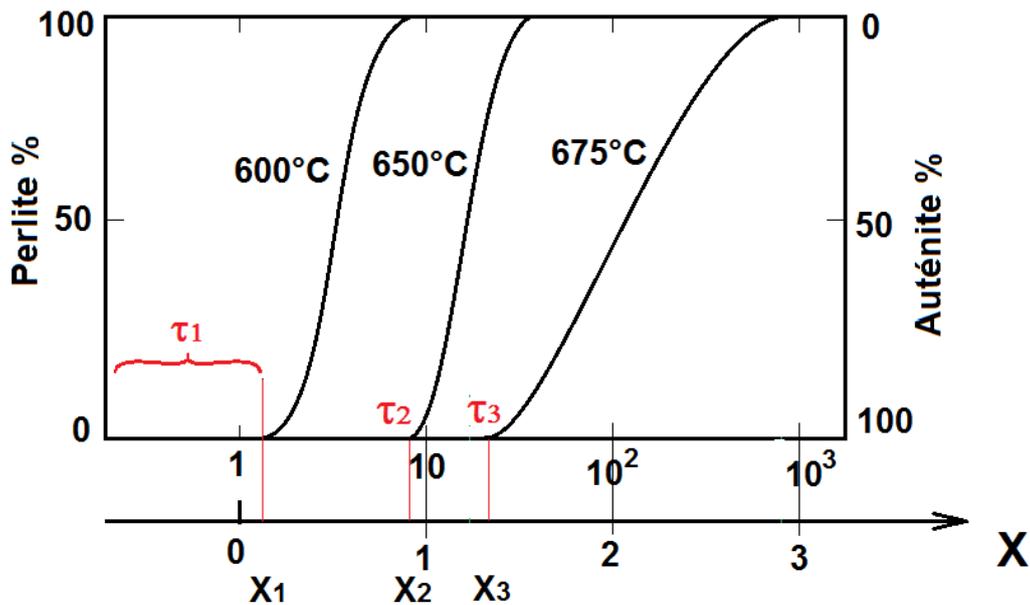
- 3) Les temps d'incubation à 600, 650 et 675 °C?

Pour la lecture de l'axe X, l'axe des temps en échelle logarithmique, on trace un deuxième axe X : $\log_{10}(t) \Rightarrow \log_{10}(1)=0$; $\log_{10}(10)=1$; $\log_{10}(100)=2$... comme indiqué sur la figure ci-dessous.

$$\text{Puisque : } X = \log_{10}(t) \Rightarrow t = \exp(X \cdot \log(10)) = \exp(2.3 \cdot X) \quad (1)$$

- Temps d'incubation : $\tau_1, \tau_2, \tau_3 = ?$
 - ✓ Mesurer $0 \rightarrow 1$ à la règle pour avoir l'échelle (voir figure).
 - ✓ Mesurer à la règle X_1, X_2, X_3 correspondant à τ_1, τ_2, τ_3 .
 - ✓ Appliquer la règle de trois :

1	\rightarrow	23 mm
X_1	\rightarrow	$X_1(\text{mesuré})$ donc $X_1 = \frac{X_1(\text{mesuré})}{23}$
 - ✓ Convertir le X en temps (t) en utilisant la formule (1).



On Obtient ainsi :

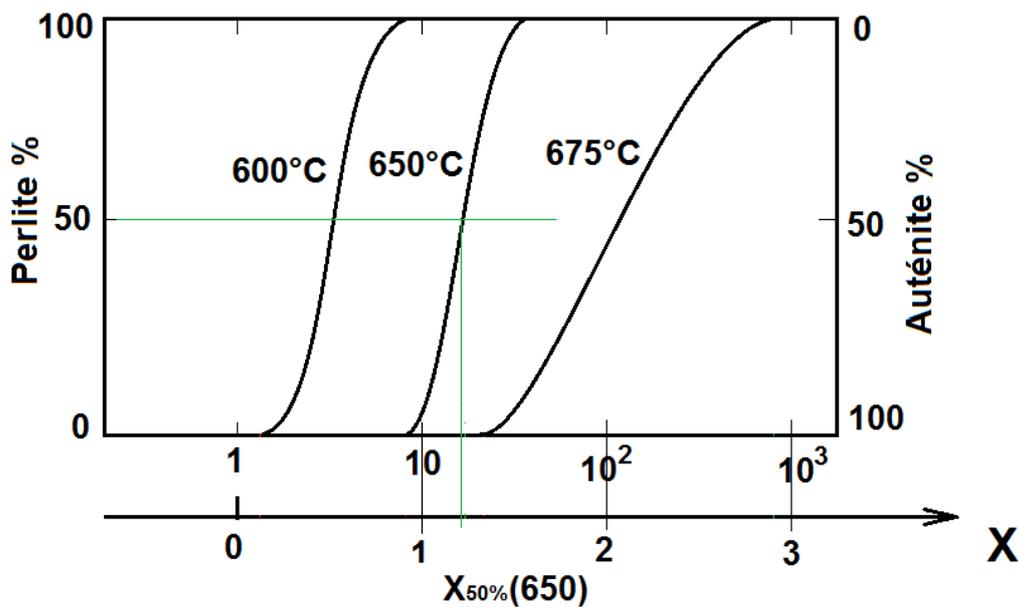
$$X_1 = 3 \text{ mm} \rightarrow X_1 = 0.130 ; \Rightarrow \tau_1 = \exp(2.3 \cdot X_1) \Rightarrow \tau_1 = 1.35 \text{ s,}$$

$$X_2 = 21 \text{ mm} \rightarrow X_2 = 0.913 ; \Rightarrow \tau_2 = \exp(2.3 \cdot X_2) \Rightarrow \tau_2 = 8.16 \text{ s,}$$

$$X_3 = 25 \text{ mm} \rightarrow X_3 = 1.087 ; \Rightarrow \tau_3 = \exp(2.3 \cdot X_3) \Rightarrow \tau_3 = 12.18 \text{ s.}$$

4) Temps de maintien à 650 °C pour avoir 50% d'austénite?

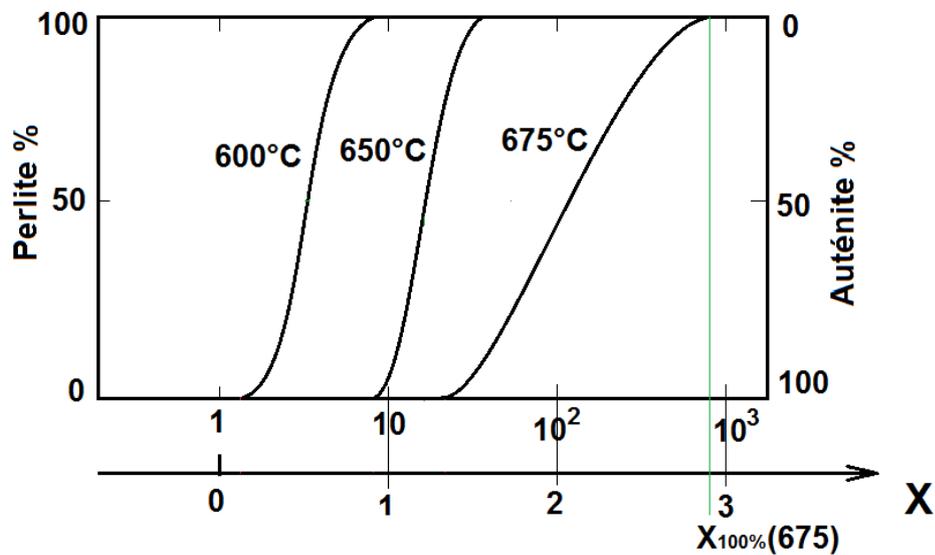
On trace l'horizontale passant par 50% et le point d'intersection avec la courbe de transformation 650 on trace la verticale et on relève le temps



D'après le graphe :

$$50\% \gamma \text{ à } 650 \text{ °C} \Rightarrow X_{50\%}(650) = 1.043 \Rightarrow t_{X_{50\%}(650)} = 11.01 \text{ s}$$

5) Temps pour la transformation complète à 675 °C ?
Lecture de $t_{100\%}(675)$ sur la fin de la courbe de transformation 675 °C.

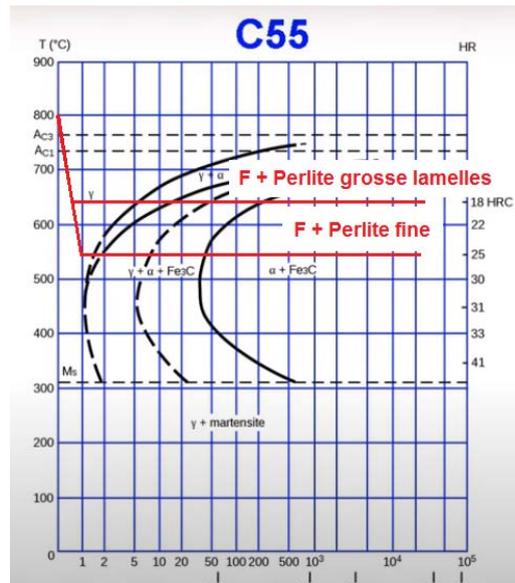


On a :

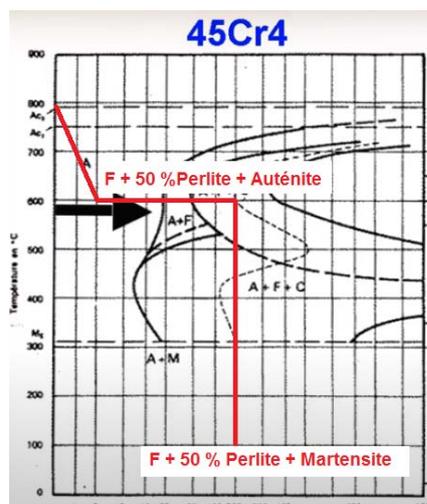
$$100\% \gamma \text{ à } 675 \text{ °C} \Rightarrow X_{100\%}(675) = 2.91 \Rightarrow t_{100\%}(675) = 806.73 \text{ s} = 13.44 \text{ min}$$

Exercice 14 :

- 1) La différence entre les deux alliages :
 - C55 acier au carbone 0.55 %C
 - 45Cr4 Acier faiblement allié au chrome 0.45 %C et 1 %Cr.
- 2) Différences entre les deux courbes :
 - 45Cr4 décalée vers la droite par rapport à C55.
 - 45Cr4 double nez (nez de la perlite + nez de la bainite) par rapport à C55 un seul nez.
 - 45Cr4 contient plus de ferrite (600-500 °C) à cause de l'effet alphagène du chrome.

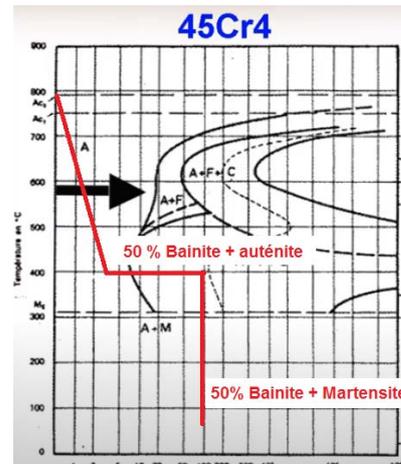


- 3) D'après le diagramme à partir de 500 °C on a plus de ferrite préeutectoïde donc on peut avoir la transformation 100% Bainitique.
- 4) Si on fait un maintien à 600 °C pendant 20 secondes on forme la ferrite préeutectoïde et on est sur la courbe de transformation perlitique à 50% (en pointillés). La structure en ce point (600 °C, 20s) est faite de ferrite + perlite 50% + austénite. Un refroidissement rapide arrête la transformation de l'austénite en perlite et la transforme, et l'austénite restante va se transformer en martensite. La structure finale qu'on obtient est donc Ferrite+50% Perlite + Martensite.
- 5) Si on fait un maintien à 600 °C pendant 200 secondes on obtient on forme la ferrite préeutectoïde et on est sur la courbe de transformation perlitique à 50% (en pointillés). Donc les mêmes phases que la question précédente mais avec un temps de maintien 10 fois plus grand. Un refroidissement rapide va transformer l'austénite en martensite, on aura donc Ferrite+50% Perlite + Martensite.



Pour un maintien à 400 °C pendant un temps 100 secondes, on est dans le domaine bainitique et on frôle la transformation bainitique à 50%. Donc 50 %

de l'austénite va se transformer en bainite pendant les 100 secondes et le reste de l'austénite va se transformer en martensite après refroidissement rapide.



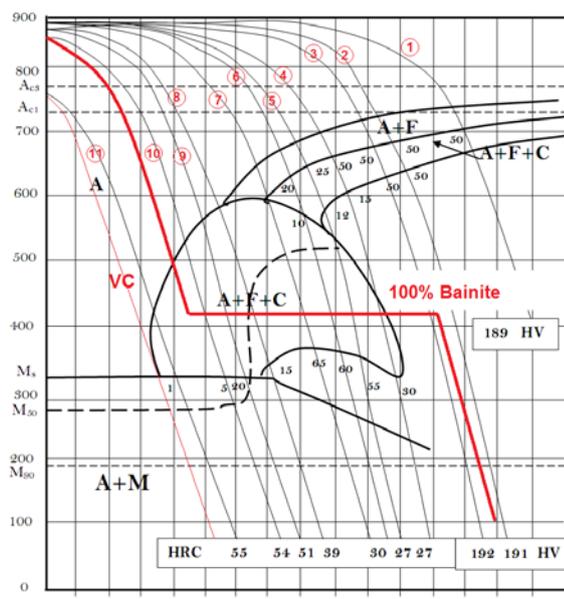
Exercice 15 :

- 1) A des vitesses V_1 , V_2 et V_3 on a une microstructure faite de deux phases d'équilibre 50% ferrite + 50% perlite. Haut de là de ces vitesses on touche au domaine bainitique.
- 2) Non on ne peut pas avoir une structure 100% bainitique par un refroidissement continu de cet alliage.

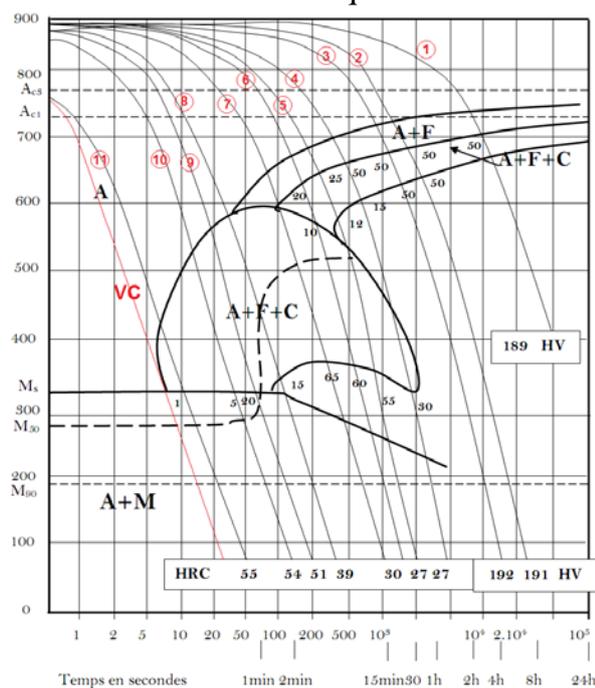
Le pourcentage maximum de bainite qu'on peut obtenir est obtenu avec une vitesse V_7 . Il est de 65% bainite avec une composition de l'alliage d'environ 20% ferrite + 65 % bainite + 15 Martensite (le reste).

Pour obtenir une structure 100% bainitique il faut faire une trempe étagée. Avec deux conditons :

- Ne pas toucher le domaine de la précipitation de la ferrite ni de la perlite donc $V > V_9$.
- Un maintien jusqu'à franchir complètement le domaine de la bainite suivi d'un refroidissement comme il est indiqué sur la figure ci-dessous.



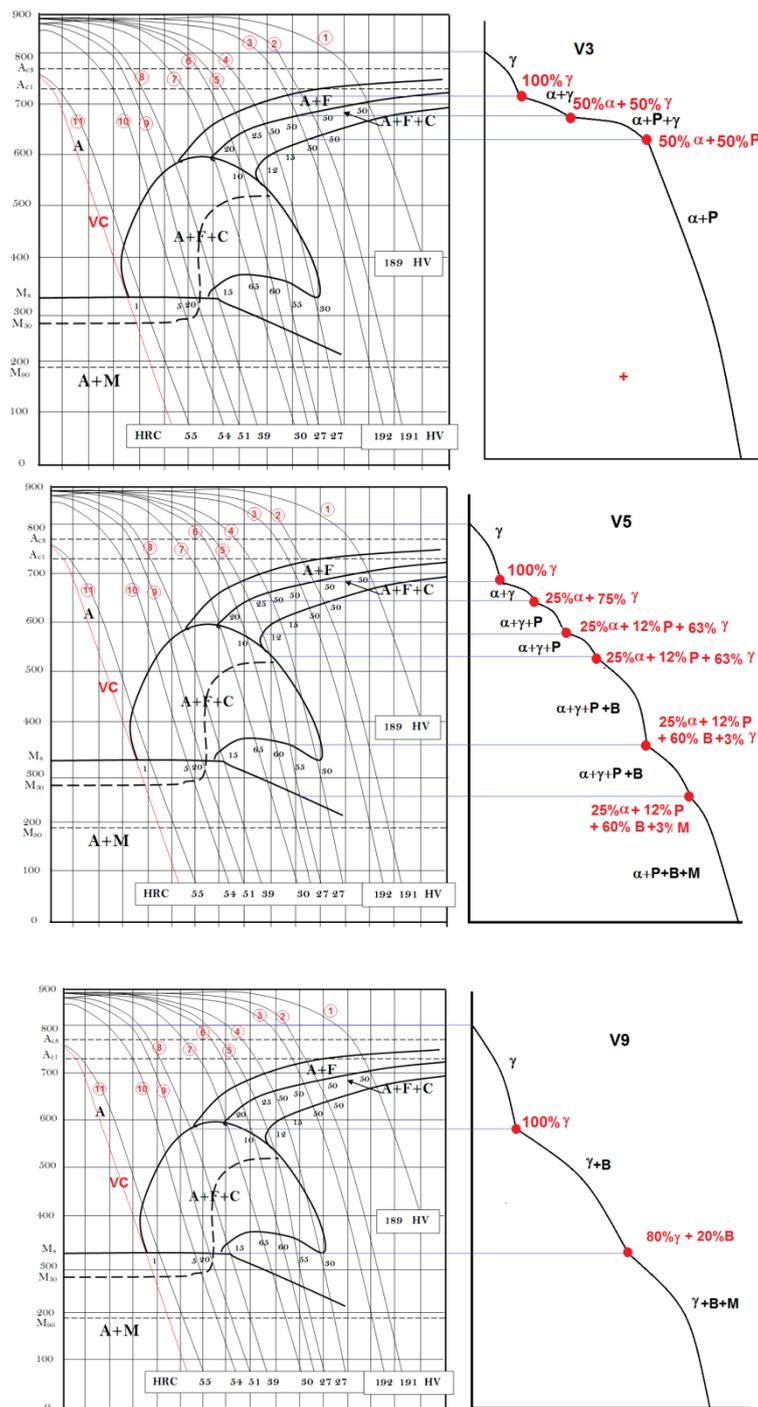
3) Vitesse critique de trempe V_c c'est la courbe de vitesse qui ne touche aucune courbe de transformation comme il est indiqué sur la figure ci-dessous. Elle permet d'obtenir une structure 100% martensitique.



Calcul de V_c :

$$V_c = \frac{T_\gamma}{temps} = \frac{775}{35} = 22 \text{ } ^\circ\text{C/s}$$

4) Courbes de refroidissement des alliages refroidis à V_3 , V_5 et V_9 . Voir figures ci-dessous.



Exercice 16 :

1) Domaine de la spinodale :

On a l'enthalpie libre de la spinodale faite de trois termes, énergie chimique, d'interface et élastique:

$$\Delta G = \left[\frac{d^2 G}{dX^2} + \frac{2K}{\lambda^2} + 2\eta^2 E' V_m \right] \frac{(\Delta X)^2}{2}$$

Si on néglige l'énergie élastique on a :

$$\Delta G = \left[\frac{d^2 G}{dX^2} + \frac{2K}{\lambda^2} \right] \frac{(\Delta X)^2}{2}$$

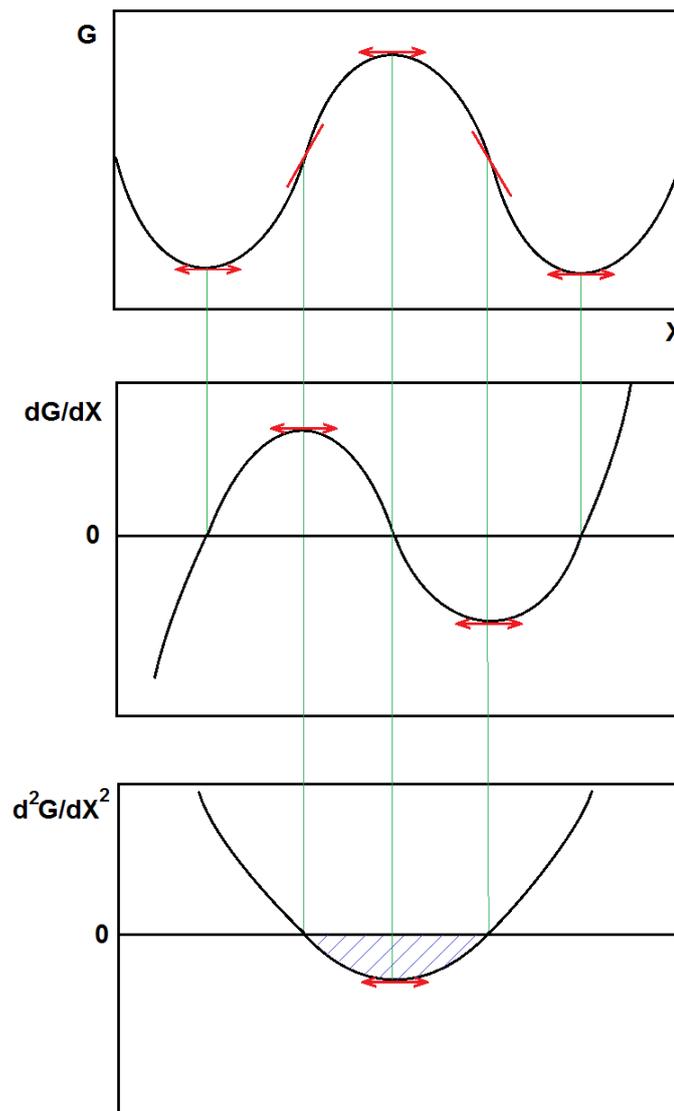
A l'équilibre (aux points de la courbe de la spinodale) on a :

$$\Delta G=0 \text{ et donc } \frac{d^2 G}{dX^2} = -\frac{2K}{\lambda^2}$$

La spinodale est stable pour $\Delta G < 0$

$$\text{donc } \frac{d^2 G}{dX^2} + \frac{2K}{\lambda^2} < 0 \text{ et } \frac{d^2 G}{dX^2} < -\frac{2K}{\lambda^2} \text{ puisque } \frac{2K}{\lambda^2} > 0 \text{ donc } \frac{d^2 G}{dX^2} < 0$$

2) Tracer de la deuxième dérivée de l'énergie de Gibbs de la spinodale :



Exercice 17 :

1) Calcul des paramètres des mailles de α, γ et α' :

Sachant que :

$$a_\gamma = 0.35457 + (4.902 \cdot 10^{-3})(\%C)$$

$$c_{\alpha'} = 0.28675 + (0.01125)(\%C)$$

$$a_{\alpha'} = 0.28637 + (1.3158 \cdot 10^{-3})(\%C)$$

$$c/a = 1.0012 + (4.4267 \cdot 10^{-2})(\%C)$$

Donc pour $\%C=0.40$ on a :

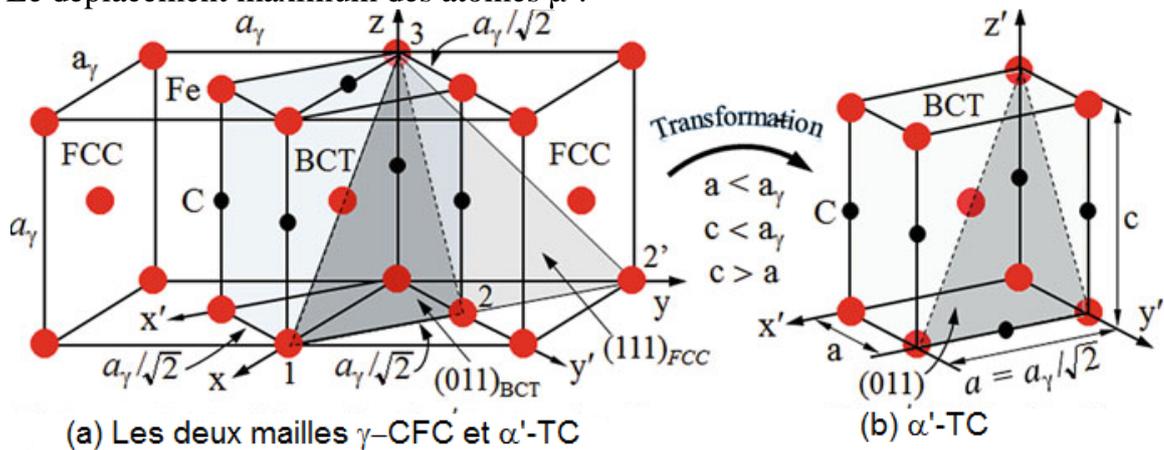
$$a_\gamma = 0.356 \text{ nm}$$

$$c_{\alpha'} = 0.291 \text{ nm}$$

$$a_{\alpha'} = 0.286 \text{ nm}$$

$$c/a = 1.018$$

2) Le déplacement maximum des atomes μ :



Si on se réfère la maille la martensite (TC) avant transformation qui existe déjà dans l'austénite. La transformation va donner le changement de paramètres de maille suivant (voir figure ci-dessous):

$$\text{Avant} \begin{cases} a = \frac{a_\gamma}{\sqrt{2}} \\ b = \frac{a_\gamma}{\sqrt{2}} \\ c = a_\gamma \end{cases} \quad \text{Après} \begin{cases} a = a_{\alpha'} \\ b = a_{\alpha'} \\ c = c_{\alpha'} \end{cases}$$

- Le changement dans les paramètres de maille est donc donné par :

$$\text{Ox et Oy} : \Delta a = a_{\alpha'} - \frac{a_\gamma}{\sqrt{2}}$$

$$\text{Oz} : \Delta c = a_\gamma - c_{\alpha'}$$

Donc

$$\Delta a = 0.286 - \frac{0.356}{\sqrt{2}} = 0.034 \text{ nm}$$

$$\Delta c = 0.356 - 0.291 = 0.065 \text{ nm}$$

- Le déplacement maximum des atomes μ :

Si on fait la somme vectorielle des déplacement selon les deux direction vertical et horizontale, le déplacement μ serait:

$$\mu = \sqrt{(\Delta c)^2 + (\Delta a)^2}$$

$$\mu = \sqrt{(0.065)^2 + (0.034)^2}$$

$$\mu = 0.073 \text{ nm}$$

- 3) Les déformations en compression et en traction dans la maille :

$$\text{suivant } ox \text{ et } oy : \varepsilon[100]_\gamma = \varepsilon[100]_\gamma = \frac{\sqrt{2} a_{\alpha'} - a_\gamma}{a_\gamma}$$

Donc

$$\varepsilon[100]_\gamma = \frac{\sqrt{2} (0.286) - 0.356}{0.356}$$

$$\varepsilon[100]_\gamma = 0.14$$

$$\text{suivant } oz : \varepsilon[001]_\gamma = \frac{c_{\alpha'} - a_\gamma}{a_\gamma}$$

$$\varepsilon[001]_\gamma = \frac{0.291 - 0.356}{0.356}$$

$$\varepsilon[001]_\gamma = -0.18 \text{ (compression)}$$

- 4) Relation d'orientation entre lautenite et la martensite :

$$(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}$$

$$(010)_\gamma // (1\bar{1}0)_{\alpha'}$$

$$[001]_\gamma // [001]_{\alpha'}$$

$$[100]_\gamma // [110]_{\alpha'}$$

Références bibliographiques:

A. Reisman. Phase equilibria. Academic Press New York and London 1970. 449 p

A.P. Stebner, G.B. Olson. Proceeding of the International conference on martensitic transformations .The Minerals, Metals & Materials Series. 2018

A.Prince. Alloy phase equilibria. Elsevier Science LTD. 1966. 290 p

B.Predel· M.Hoch . M.Pool. Phase diagrams and heterogeneous equilibria a practical introduction. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004. 356 p

D.A. Porter, k.e. Easterling,m.y. Sherif. Phase Transformations in Metals and Alloys. CRC Press Taylor & Francis Group. 3eme edition. 2009. 538 p

D. Kinderlehrer, R.James, M.Luskin, J.L. Ericksen. Microstructure and phase transition. Springer-Verlag. 1993. 215 p

D.T. Llewellyn and R.C. Hudd. Steels: Metallurgy and Applications. Butterworth-Heinemann 3eme edition 2000. 403 p

G.Hu, X. Cai, Y. Rong. Materials science. Volume 2. Shanghai Jiao Tong University Press 2021. 352 p

G.Kostorz. Phase Transformations in Materials. Wiley-Vch Verlag. 2001. 721 p

H.A.J. Oonk. M.T. Calvet. Equilibrium Between Phases of Matter, Phenomenology and Thermodynamics. Published by Springer 2008. 413 p

H.I. Aaronson. Mechanisms of the massive transformation. Metallurgical and materials transactions A volume 33A, August 2002. 2285-2297 pp

J.W Mullin. Crystallization. Butterworth-Heinemann, 4eme edition 2001. 610 p

M. Hillert. Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations their thermodynamic basis. Cambridge University Press 2eme edition 2008. 506 p.

N. Perez. Phase Transformation in Metals. Springer Nature Switzerland AG 2020. 553P

R. Abbaschian, L. Abbaschian, R E. Reed-Hill. Physical metallurgy principles. Cengage Learning 4eme edition 2009. 769 p

R. Currat. Transitions de phase structurales. Collection SFN 10. EDP Sciences(2010). 563–588 pp

R. E. Smallman, A. H.W. Ngan. Physical metallurgy and advanced materials. Elsevier Ltd 7eme edition 2007. 673 p

R.W. Balluffi, S. M. Allen, W.Craig. Carter. Kinetics of materials. A John Wiley & Sons, Inc., Publication 2005. 665 p

S. Lubin. Etude des mécanismes de la transformation de phase bainitique dans les aciers bas carbone. Thèse Doctorat. Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Paris. 2009. 239 p.

W.C. Robert, H. Peter. Physical metallurgy volume III. Elsevier Science B.V. 1996. 1024 p

X. Zhang, M. Qian. Magnetic shape memory alloys. Harbin Institute of Technology Press 2022. 273 p