


**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



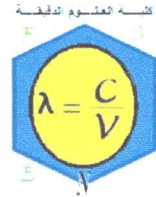
Technologie des matériaux

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE



Faculté Sciences Exactes



E-mail : Facultesciencesexactes@yahoo.fr

☎ : 031.81-11.08 📠 : 031.81-11.06/07/09

Extrait du Procès-verbal N° 57 du 09 Décembre 2017
du Conseil Scientifique de la Faculté

Le Conseil Scientifique, lors de sa session du 09 Décembre 2017, a émis un avis favorable pour l'expertise du photocopié pour dossier d'habilitation universitaire présenté par Mme **BELAMRI Zahira**, Maitre de conférences classe « B » intitulé : « **Technologie des matériaux** », et a confié l'expertise de ce photocopié aux Professeurs BOUBERTAKH Abdelhamid et CHEKOUR Lounis.

08 JAN 2018

Fait à Constantine le,

Le président du Conseil Scientifique



رئيس المجلس العلمي
أ.د. نور الدين بغيطة

Ce cours a été mis en ligne sur la plate-forme de l'université Frères Mentouri-Constantine 1 en 2013 / 2014 après une formation sur la conception, l'administration et la gestion d'un cours en ligne organisée par la cellule de télé-enseignement de l'université Frères Mentouri-Constantine 1.

Le présent cours a été amélioré avec l'appui de Z. Laarouk professeur à l'université Frères Mentouri-Constantine 1 à laquelle je présente mes remerciements.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Solutions solides

I-1- Introduction.....	2
I-2- Solution solide d'insertion.....	2
I-3- Solution solide de substitution.....	9
I-4- Solutions ordonnées.....	11
I-5- Propriétés des phases intermédiaires (composés intermétalliques).....	25
I-6- Aspects thermodynamique des solutions solides.....	26
I-7- Calcul de l'énergie libre de solution solide désordonnée.....	31
I-8- Variation de G_{sol} et ΔG_{m} en fonction de concentration des alliages binaires.....	32
I-9- Influence de la température sur les courbes de ΔG_{m} et G_{sol}	36

Chapitre II : Diagrammes de phases binaires

II- 1- Bases thermodynamiques

II-1-1- Introduction.....	38
II-1-2- Relation de Gibbs.....	38
II-1-3- Variation de l'enthalpie libre.....	40
II-1-4- Relation entre les courbes d'enthalpie et les diagrammes d'équilibre.....	41
II-1-5- Détermination de pourcentage des phases en équilibre.....	50
II-1-6- Diagrammes d'équilibres avec des réactions entre des phases solides.....	53
II-1-7- Autre cas de diagrammes de phases.....	54

II- 2- Etude expérimentale

II-2-1-	Introduction.....	57
II-2-2-	L'analyse thermique (Courbe de solidification d'un alliage A-B).....	57
II-2-3-	Diagramme de phase a un point eutectique.....	59
II-2-4-	Triangle de TAMAN	63
II-2-5-	Diagramme de phase a un point péritectique.....	65

Chapitre III: Changement de phase

III-1-	Introduction.....	68
III-2-	Diffusion.....	68
III-3-	Germination d'une nouvelle phase.....	81
III-4-	Croissance.....	83
III-5-	Description du comportement global des transformations de phases par la théorie d'Avrami.....	87
III-6-	Diagrammes TTT.....	88
III-7-	Structures de solidification.....	90
III-8-	Purification par fusion de zone.....	91
	Références.....	94

Introduction générale

La science des matériaux englobe l'élaboration et l'étude des propriétés des matériaux en une de l'utilisation. A part quelques cas particuliers, les métaux sont rarement utilisés industriellement à l'état pur. Généralement on utilise des alliages qui sont constitués de deux éléments (alliages binaires), trois éléments (alliages ternaires), etc. Les alliages sont composés d'une phase (alliages monophasés) ou de plusieurs phases (alliages polyphasés). Une phase (*solution solide*) peut être définie comme étant une partie homogène du matériau ayant une composition chimique et une structure propres.

Ces phases peuvent subir des transformations au cours de l'utilisation des matériaux qui sont basées sur le phénomène de diffusion. Ces changements de phases sont donnés par les diagrammes d'équilibre (ou *diagrammes de phases*). Toute transformation de phase entraîne une diminution d'enthalpie libre du système (principe thermodynamique pour atteindre l'équilibre) qui ne peut s'amorcer qu'à partir de germes de la nouvelle phase. Ces germes croissent pour former finalement une phase à l'équilibre. Donc dans toutes les transformations de phases on observe les deux phénomènes de *la germination* et *la croissance*.

Les mécanismes de transformation de phases obéissent à la loi d'Avrami qui donne la variation du taux de germination en fonction du temps à température constante. Pour différentes courbes on peut obtenir *les diagrammes T.T.T.* (*transformation-température-temps*), décrivent la transformation de phase en fonction du temps.

Le module de technologie des matériaux a pour objectif le choix des matériaux pour des applications précises, donc on a besoin de connaître : la nature des phases, leurs structures, leurs compositions chimiques, leurs propriétés physiques et leurs domaine de stabilité, ainsi que les mécanismes de ces transformations de phases.

Ce document est destiné aux étudiants de Master I de l'université Frères Mentouri-Constantine 1.

Chapitre I

Solutions solides

I-1- Introduction

Dans un métal pur A, on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A : les atomes de l'élément d'alliage B entrent en solution dans le métal A, il forme alors la solution A-B. Les atomes de l'élément B peuvent entrer en solution dans le métal A soit en se substituant aux atomes A aux nœuds du réseau de celui-ci, soit en se plaçant dans les interstices du réseau A, d'où deux grandes classes de solution solide que l'élément est en substitution ou en insertion dans le réseau.

Le but de rajouter un ou plusieurs éléments est d'élaborer des alliages métalliques qui ont des meilleures propriétés.

I-2- Solution solide d'insertion

Si un atome étranger occupe une position qui n'est pas un site du réseau, on dit qu'il occupe un site interstitiel (fig. I-1) et la solution formée est *une solution solide d'insertion*.

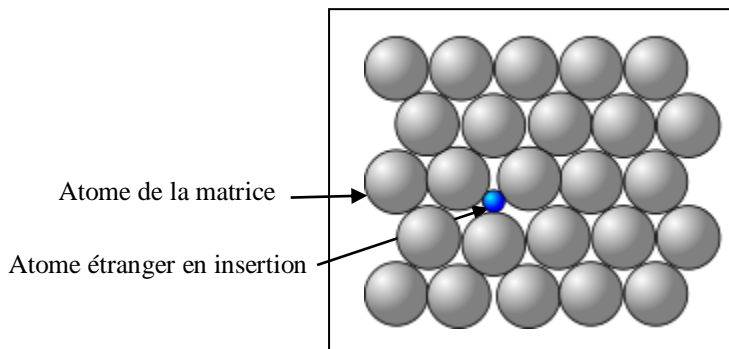


Fig. I-1 : Solution solide d'insertion.

Les sites qui sont occupés par les interstitiels dépendant de la structure de réseau :

I-2-1. Structure cubique à faces centrées (CFC)

Deux types de sites interstitiels sont possibles : les sites octaédriques (O) et les sites tétraédriques (T). Soit r_s le rayon des atomes du réseau et R_i le rayon des sites interstitiels possible que nous allons le chercher.

❖ **Les sites octaédriques**

Ils sont au centre du cube et aux milieux des arêtes $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ (fig. I-2). Chaque site a six voisins à la distance $r = \frac{a}{2}$ (a étant le paramètre de maille). Dans le réseau CFC, les atomes sont en contact suivant les directions $\langle 110 \rangle$. La dimension du site est définie par la plus petite dimension R_i de l'espace laissé libre par les atomes premiers voisins. On a :

$$r_s = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$\text{ou } R_i = a \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{4} \right) = 0,147a ,$$

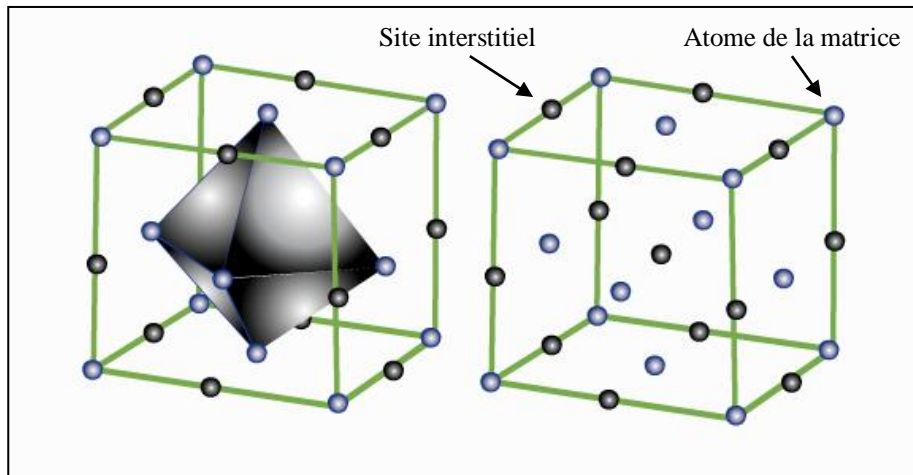


Fig. I-2 : Sites interstitiels octaédriques (CFC).

❖ **Les sites tétraédriques**

Ce sont les centres des petits cubes huitième du cube élémentaire (fig. I-3) en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$. Chaque site a quatre voisins à la distance r (quart de la diagonale de la maille) :

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\text{Son rayon est : } R_i = r - r_s = \frac{a}{4} (\sqrt{3} - \sqrt{2}) = 0,08 a$$

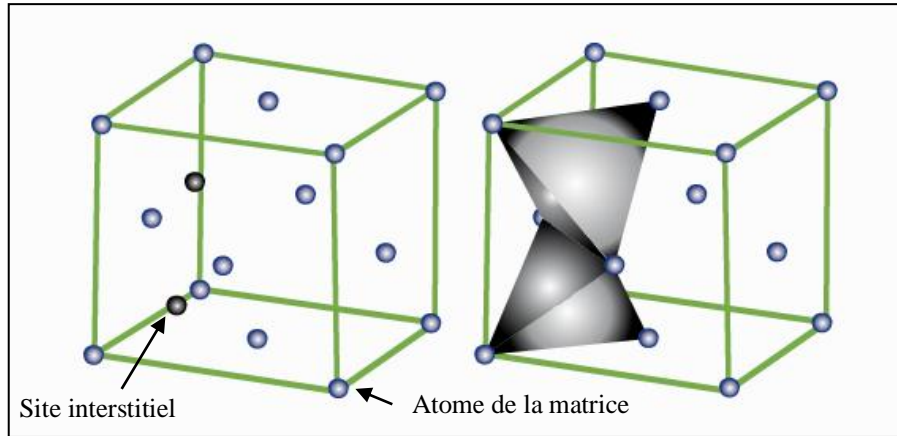


Fig. I-3 : Sites interstitiels tétraédriques (CFC).

I-2-2. Structure cubique centrée (CC)

Deux types de sites interstitiels sont possibles : les sites octaédriques (O) et les sites tétraédriques (T). On a r_s le rayon des atomes du réseau et R_i le rayon des sites interstitiels possible.

❖ Les sites octaédriques

Ce sont les centres des faces et les milieux des arêtes du cube CC en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Chaque site est entouré de 6 atomes du réseau de base (fig. I-4). On a :

$$r_s = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\text{D'où } R_i = a\left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4}\right) = 0.067a$$

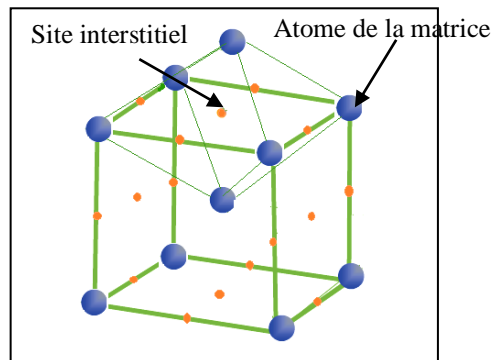


Fig. I-4 : Site interstitiel octaédrique (CC)

❖ *Les sites tétraédriques*

Ils se trouvent sur les faces à mi-distance entre deux sites octaédriques (fig. I-5) en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$. Chaque site est entouré par quatre atomes du réseau de base à la distance (équidistants) :

$$r = \frac{a\sqrt{5}}{4}$$

La dimension du site est : $R_i = r - r_s = \frac{a\sqrt{5}}{4} - r_s = 0,127a$

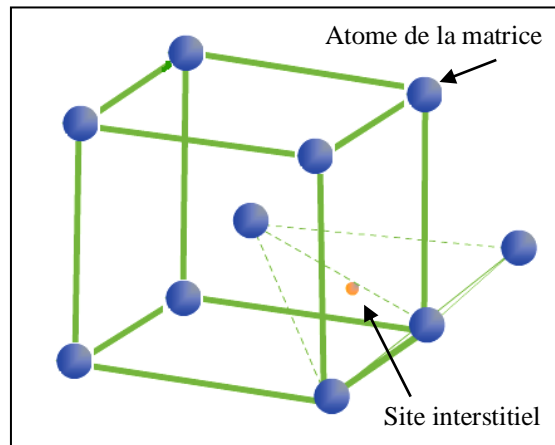


Fig. I-5 : Site interstitiel tétraédrique (CC)

I-2-3. Structure Hexagonale Compacte

Les sites sont très semblables à ceux de la maille CFC. On définit r_s le rayon des atomes du réseau et R_i le rayon des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques.

❖ *Les sites octaédriques*

Ils sont dans un plan parallèle au plan de base entre deux plans compacts et se projettent au centre d'un triangle élémentaire du plan de base $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ (fig. I-6). Ces sites sont équivalents à ceux du réseau CFC. Dans une structure idéale où $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ ils ont six premiers voisins à la distance r :

$$r = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

L'octaèdre n'est régulier que dans la structure idéale où :

$$R_i = r - r_s = a \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2} \right) = 0,207a$$

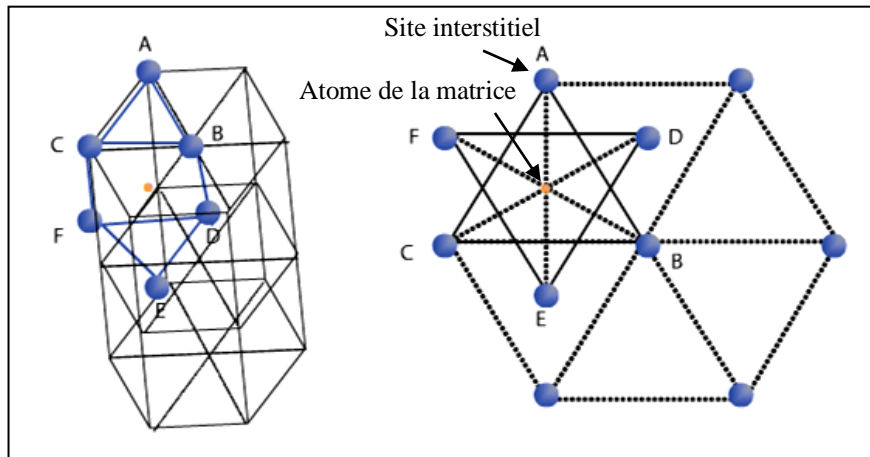


Fig. I-6 : Site interstitiel octaédrique dans la maille HC

❖ *Les sites tétraédriques*

Ce sont les centres des tétraèdres ayant pour base un triangle du réseau compact et pour sommet un atome du plan immédiatement supérieur (fig. I-7). Les tétraèdres ne sont réguliers que dans la structure idéale. Le site interstitiel a alors quatre voisins à la distance :

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$$

$$R_i = r - r_s = \frac{a}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) = 0,124a$$

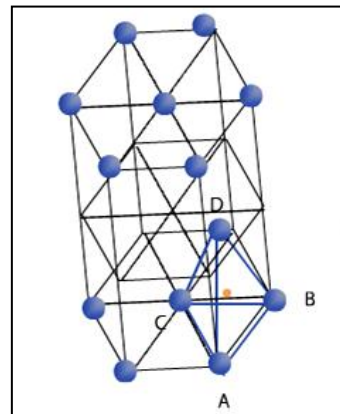


Fig. I-7 : Site interstitiel tétraédrique dans la maille HC

I-2-4. Solubilité des atomes en insertion

Les rayons des sites interstitiels n'étant que de quelques dixièmes de celui des atomes du réseau de base, seuls de petits atomes pourront entrer en solution d'insertion dans les métaux usuels : ce sont essentiellement l'hydrogène et les non métaux de la deuxième ligne de la classification périodique.

Interstitiel possible	⇒ H	O	N	C	B
Rayon atomique (Å)	⇒ 0,3	0,66	0,71	0,77	0,87

On remarque que, compte tenu des rayons atomiques des métaux usuels, tous les éléments présentés précédemment, à l'exception de l'hydrogène, ont une taille supérieure à celle des sites possibles. Ainsi, à priori, les interstitiels se placent dans les sites pour lesquels ils produiront la déformation élastique du réseau la plus faible possible. Dans les structures CFC (ou HC), ce sont les sites octaédriques. Pour les structures CC, le raisonnement est moins simple mais il semblerait que les sites octaédriques soient également les plus favorables.

➤ Exemple d'une solution interstitielle

L'exemple le plus connu est celui du système Fe-C. Il est connu que le fer a des transformations allotropiques et il cristallise dans trois structures cristallines α , γ , δ en fonction de la température (fig. I-8) :

- **Ferrite (phase α)**

Cette phase se forme après un refroidissement lent de l'austénite, la limite de solubilité de Carbone est 0.02% mass.

- **Austénite (phase γ)**

Le carbone situé dans les sites octaédriques du réseau Fe γ . La limite de solubilité du Carbone est 2,06% massique à 1174°C.

- **Ferrite (phase δ)**

Au-delà de 1390°C et jusqu'au point de fusion, on retrouve la structure cubique centrée : c'est le fer δ .

- **Martensite (phase M)**

Le refroidissement rapide (trempe) de l'austénite donne cette phase. La martensite est une solution sursaturée de Carbone dans la phase α mais la maille n'est pas cubique ; elle est quadratique (C occupe les sites octaédrique parallèlement à l'axe Oz). Le paramètre de cette phase varie en fonction de Carbone d'après la relation : $C/a=1+0.046\% \text{ mass. C}$

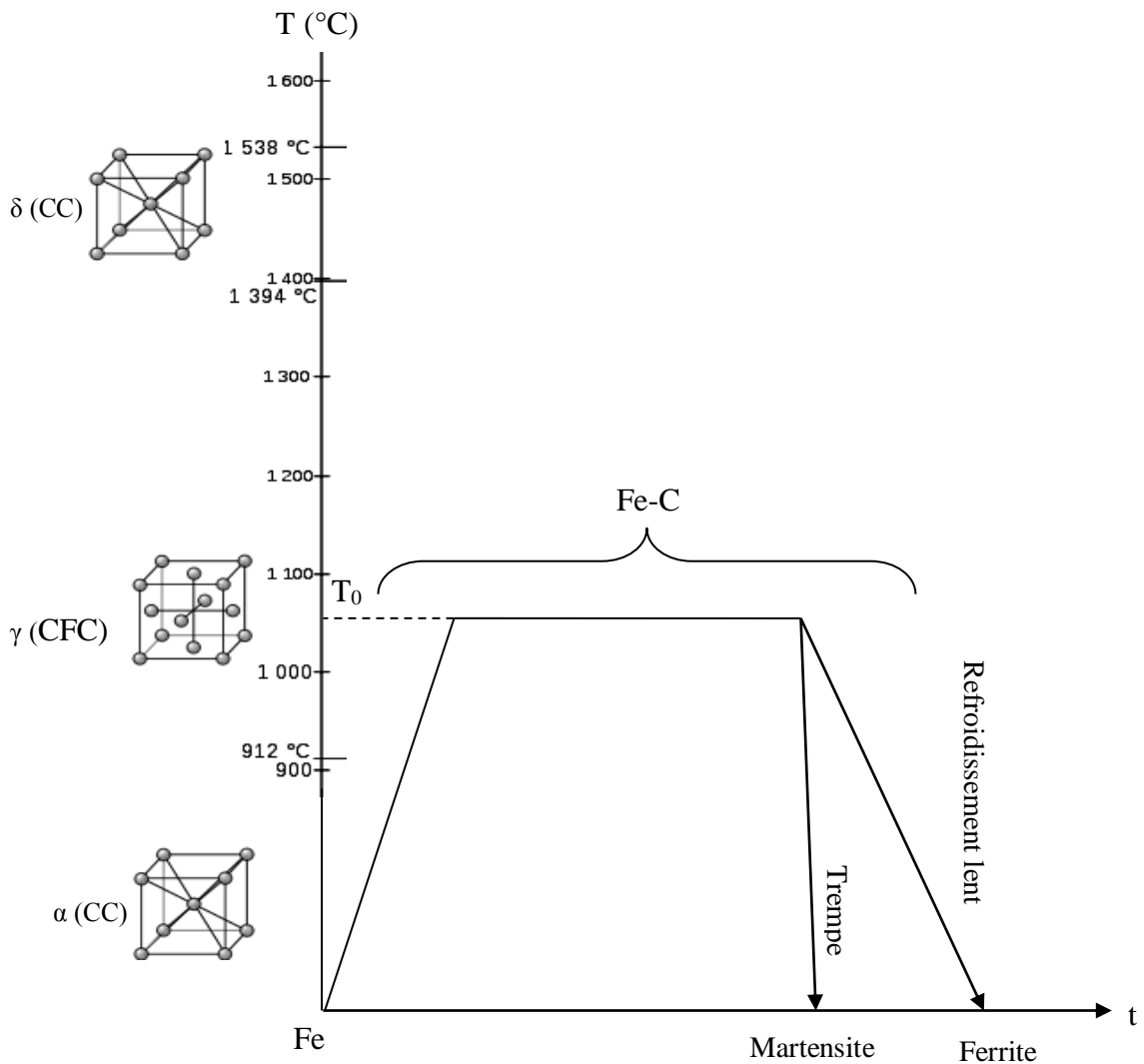


Fig. I-8 : Influence de la vitesse de refroidissement sur l'apparition de solutions interstitielles dans le système Fe-C.

I-3- Solution solide de substitution

La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution : les atomes étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de la matrice. La structure cristalline est en général inchangée mais le paramètre de maille varie avec la concentration en atomes étrangers. Les atomes de base et l'élément d'alliage peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dite désordonnée, c'est le cas quand les deux éléments constitutants sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines). Dans d'autres cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre (solution ordonnée) ou à un rassemblement d'atomes du même type comme cela est indiqué sur la figure ci-dessous.

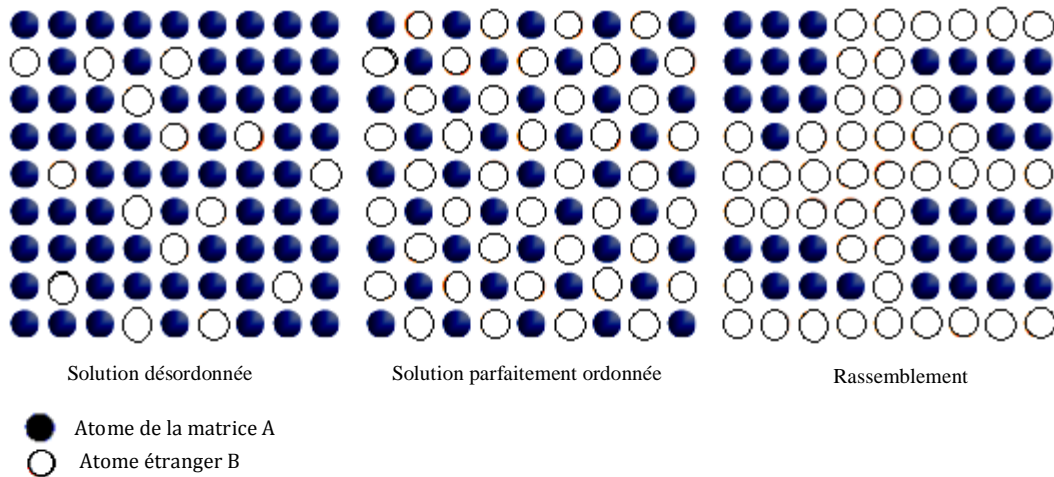


Fig. I-9 : Types de solution solide de substitution [2].

I-3-1. Solubilité

Un certain nombre de règles empiriques, appelées règles de *Hume-Rothery*, permet d'évaluer qualitativement la solubilité d'un soluté dans le solvant:

- *Effet de taille ou règle de 15%*

Cet effet est relié à la variation d'énergie élastique due à la mise en solution. Si la taille des éléments A et B diffèrent de plus de 15 %, la solubilité de B dans A sera très limitée (quelques % atomiques seulement),

- **Effet de l'électronégativité**

Si les éléments A et B ont des électronégativités très différentes, ils ont tendance à former des liaisons à caractère non métallique (ionique ou covalente), ce qui diminue considérablement la solubilité primaire,

- **Effet de valence**

La solubilité d'un élément de valence élevée est plus forte dans un solvant de valence faible que dans le cas inverse,

- **Effet de concentration électronique**

La solubilité limite est gouvernée par la concentration électronique e/a (nombre d'électrons de valence par nombre d'atomes de solution).

I-3-2. Changement des paramètres cristallins avec les concentrations des solutions solides

Le concept de volume atomique efficace conduit à admettre que les atomes ont une taille donnée par:

$$V_{sol} = V_A f_A + V_B f_B \text{ (Loi de Vegard)}$$

D'où l'on tire les deux relations suivantes :

- En fonction de paramètre de réseau :

$$a_{sol} = X_A a_A + X_B a_B$$

- En fonction de rayon atomique :

$$R_{sol} = f_A R_A + f_B R_B$$

Où :

- f_A et f_B sont respectivement les fractions atomiques de A et B,
- X_A et X_B sont respectivement les concentrations atomiques,

- V_A et V_B sont respectivement les volumes atomiques des deux éléments A et B

Ainsi le volume atomique de solution varie linéairement avec la composition, donc le volume atomique de la solution diffère de volume atomique de métal pur.

Le volume atomique efficace est lié au type de solution. La loi de Vegard est donnée aussi dans sa formule usuelle en fonction de paramètre de réseau (a) ou en fonction de rayon atomique (R). Il est noté que cette dernière loi n'est pas applicable pour tous les matériaux.

I-4- Solutions ordonnées

Considérons un alliage constitué des éléments A et B. L'arrangement régulier des atomes A et B sur le réseau se fera de façon à obtenir une structure aussi compacte que possible. D'une façon générale, il y a possibilité d'ordre, si du point de vue énergétique, les liaisons interatomiques A-B sont favorisées par rapport aux liaisons A-A et B-B : c'est l'effet d'alliage.

La figure I. 10 montre un exemple d'un alliage binaire AB (50% A-50% B) formant un système ordonné à basse température : tous les atomes de A occupent un site donné (X par exemple) et les atomes de B un autre site (Y). A haute température le système est désordonné, chaque site est occupé indifféremment par un atome ou un autre.

Supposons que l'on ait un nombre égal d'atomes différents A et B d'une part, avec deux types de sites X et Y d'autre part. Chaque site X est entouré uniquement par des sites Y et inversement. Les sites identiques (X ou Y) sont les plus proches voisins suivants. Si l'énergie d'interaction entre deux atomes voisins différents est plus basse que l'énergie moyenne d'interaction entre atomes de la même espèce on doit s'attendre à trouver le système complètement ordonné à très basse température ; tous les atomes A occupent les sites X et les atomes B occupent les sites Y car cette disposition correspond à l'énergie la plus basse pour le système. A température élevée le système devient de plus en plus désordonné.

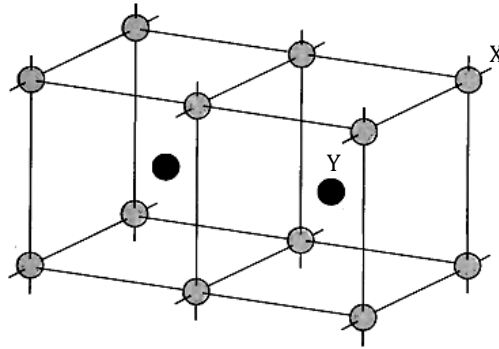


Fig. I. 10 : Structure ordonnée d'un alliage binaire.

I-4-1- Quelques structures ordonnées

- **Type AuCu (ou L10)**

La composition est équiatomique. La solution solide désordonnée initiale est cubique à faces centrées. La figure I-11, donne un schéma de cette solution solide à l'état ordonné. L'alternance des plans de deux types d'atomes mène à la perte de certains de ses éléments de symétrie, la structure ordonnée devient donc quadratique. Chaque atome a quatre premiers voisins de même espèce, huit premiers voisins de l'autre espèce. La maille élémentaire est cubique simple avec un motif :

$$2 \text{ atomes de A (Au) aux positions } \begin{cases} (0 & 0 & 0) \\ (\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0) \end{cases}$$

$$2 \text{ atomes de B (Cu) aux positions } \begin{cases} (\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2}) \\ (0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}) \end{cases}$$

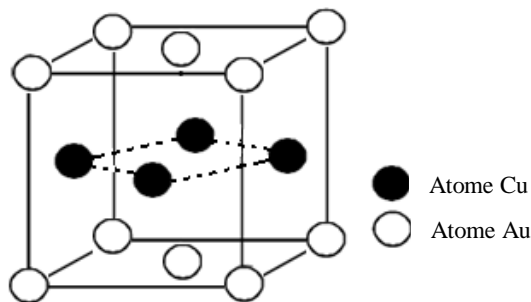


Fig. I-11 : Structure L10.

• **Type AuCu₃ (ou L12)**

Dans la phase ordonnée L12, les atomes majoritaires A occupent le centre de chaque face du cube et les atomes minoritaires B occupent chaque sommet. L'atome de l'élément majoritaire a quatre premiers voisins d'autre espèce, et huit premiers voisins de même espèce, alors que l'atome de l'élément minoritaire a 12 premiers voisins d'autre espèce seulement.

La maille élémentaire est cubique simple avec un motif de 4 atomes :

1 atome de B (Au) à la position $(0 \ 0 \ 0)$.

3 atomes de A (Cu) aux positions $\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right) \\ \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}\right) \\ \left(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right) \end{array} \right.$

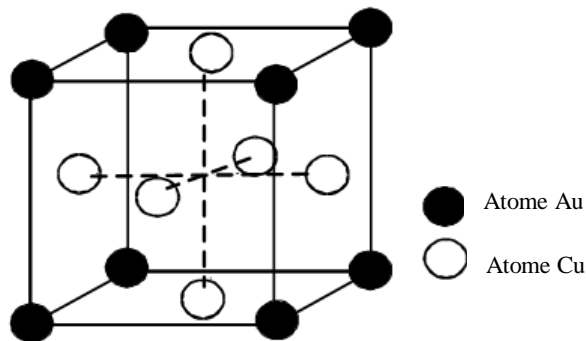


Fig. I-12: Structure L12.

• **Type CuPt (ou L11)**

On observe comme dans le type L10 une alternance de plans contenant ou du Cu ou du platine de type $\{111\}$ (fig. I-13). La symétrie de cube est détruite, la structure ordonnée a la symétrie rhomboédrique. Chaque atome a 6 premiers voisins d'une espèce et 6 premiers voisins d'autre espèce.

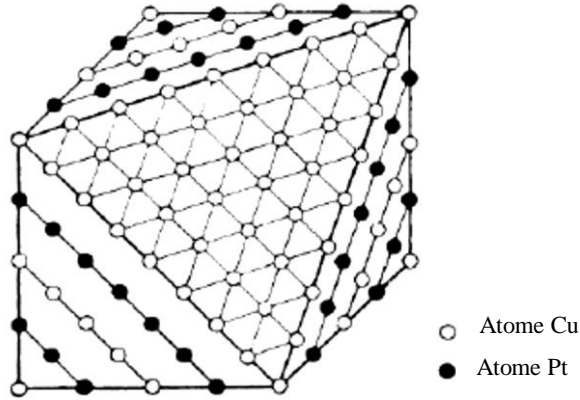


Fig. I-13: Structure L11.

• **Type CsCl ou L20 ou CuZnβ**

La composition est équiatomique, la structure de la solution désordonnée est cubique centré. Dans la solution ordonnée, une espèce d'atome occupe les sommets de cube, l'autre espèce occupe le centre (Fig. I-14). Chaque atome a huit premiers voisins d'autre espèce. La maille élémentaire est cubique simple avec un motif :

1 atome de A (Zn) à la position $\left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right)$

1 atome de B (Cu) à la position $(0 \quad 0 \quad 0)$.

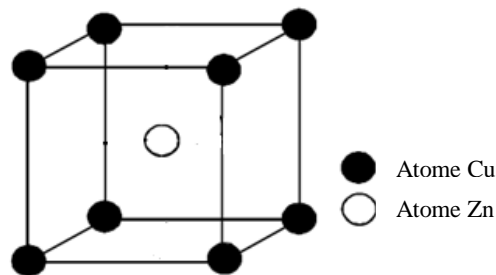


Fig. I-14: Structure L20.

• **Type Fe₃Al (L21)**

La composition stœchiométrique est la même que pour AuCu₃, mais à partir d'une structure désordonnée à réseau cubique centré. Dans la maille de côté a, les sommets sont alternativement occupés par les atomes A et B, le centre est occupé par un atome B (fig. I-

15). Les atomes majoritaires A ont 4 atomes voisins de même espèce et 4 atomes voisins de l'autre espèce. Les atomes minoritaires B ont comme voisins 8 atomes de l'autre espèce.

On dit que les atomes de l'Al se regroupent suivant une surstructure cubique à face centrée de paramètre $2a$.

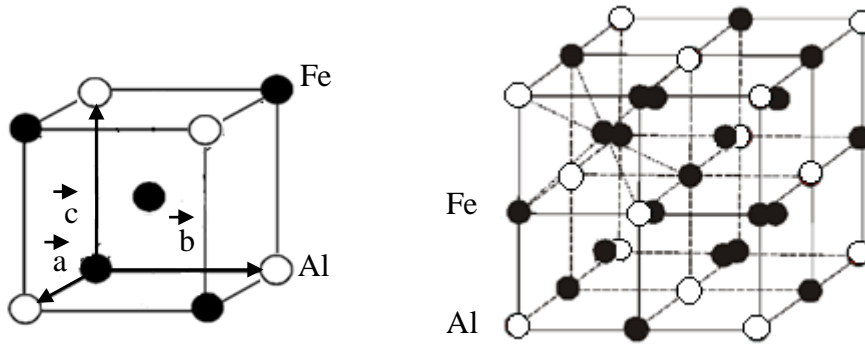


Fig. I-15: Structure L21 ou Fe_3Al .

I-4-2. Mise en évidence par diffraction de rayon X

C'est par diffraction des rayons X que l'existence d'une surstructure peut être directement mise en évidence. L'ordre se manifeste dans le diagramme de DRX par la présence de raies supplémentaires, dites raies de surstructure (fig. I-16). L'origine de ces raies se comprend facilement. On sait que dans une structure CFC on observe des raies (002), mais non (001). Si la structure est ordonnée, les réflexions sur les plans successifs (001) n'ont plus de raison de s'annuler, les plans maintenant de nature différente. Au fond ceci correspond tout simplement à la perte de symétrie corrélative à la surstructure ordonnée.

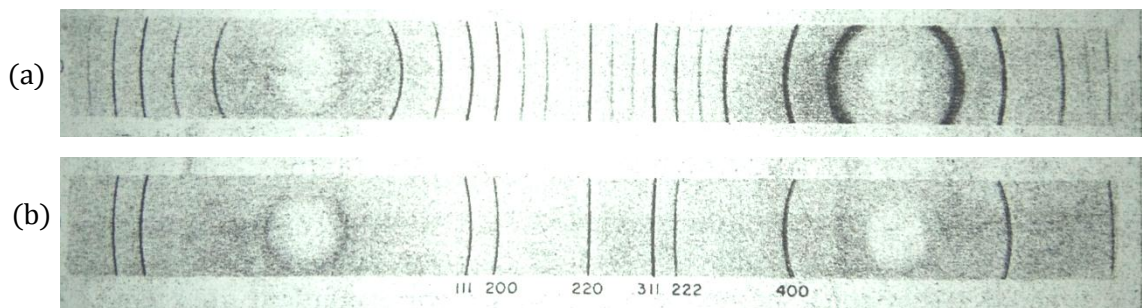


Fig. I-16 : Diagramme de Debye-Scherrer de l'alliage Cu_3Au [2] :
 (a) à l'état ordonné après refroidissement lent,
 (b) à l'état désordonné après trempe

I-4-3. Variation de paramètre d'ordre avec la température

Pour trouver la valeur de paramètre d'ordre δ à chaque température, il suffit de minimiser l'enthalpie libre ΔG par rapport à la variation de δ .

Dans le cas d'une solution solide binaire, à l'état ordonné tous les atomes A occupent des sites α , tous les atomes B occupent les sites β . Par suite de désordre la probabilité moyenne de rencontrer un atome A sur le site α est $P_A^\alpha < 1$ et pour les atomes B : P_B^β c'est la probabilité moyenne de rencontrer un atome B sur le site β .

Bragg et Williams ont défini un paramètre d'ordre à grand distance :

$$\delta = \frac{P_A^\alpha - X_A}{1 - X_A}$$

$$\text{ou } \delta = \frac{P_B^\beta - X_B}{1 - X_B}$$

Où X_A concentration atomique d'atome A en solution et $X_A + X_B = 1$

A basse température ($T \ll T_C$)

Les atomes A occupent les sites α ce qui donne $P_A^\alpha = 1$, et pour une solution AB on obtient $\delta = 1$ (ordre parfait).

A haute température ($T \gg T_C$)

Les atomes A occupent les sites α et β , donc $P_A^\alpha = P_A^\beta = X_A$. Ce qui donne $\delta = 0$ (désordre).

Pour étudier la variation de δ avec la température, il faut étudier la variation de l'énergie libre de solution G en fonction de δ et puis on calcul δ pour une valeur minimale de G ($\frac{\partial G}{\partial \delta} = 0$), et comme $G = H - TS$, il faut calculer H en fonction de δ et S aussi.

❖ Application

Le calcul se fera pour une solution ordonnée du type AB de structure (CC), plus précisément CuZn_β . Ce composé contient n atomes de Cu (A) et n atomes de Zn (B) où $n_A = n_B = n$

- **Calcul de l'enthalpie**

L'enthalpie H à $0K$ de la solution par unité de volume s'écrit :

$$H_{sol} = \overline{N_{AA}} H_{AA} + \overline{N_{BB}} H_{BB} + \overline{N_{AB}} H_{AB}$$

Où $\overline{N_{AA}}, \overline{N_{BB}}$ et $\overline{N_{AB}}$ sont les nombres moyens de liaison des paires d'atomes.

Où :

$$\overline{N_{AA}} = n_A^\alpha \times Z \times P_A^\beta$$

$$\overline{N_{BB}} = n_B^\beta \times Z \times P_B^\alpha$$

$$\overline{N_{AB}} = n_A^\alpha \times Z \times P_A^\beta + n_B^\beta \times Z \times P_B^\alpha$$

Avec Z est le nombre des atomes voisins

On suppose que seules les interactions entre plus proches voisins comptent et que celles-ci sont indépendantes de l'état de l'environnement des atomes ; soient H_{AA}, H_{BB} et H_{AB} les énergies de liaison, à $0 K$ (zéro Kelvin), des paires d'atomes premiers voisins AA, BB et AB respectivement. Pour calculer l'enthalpie du système, il suffit de compter le nombre de paires d'atomes de chaque type par unité de volume.

On considère le nombre des atomes A qui occupent les sites α par n_A^α et de même, n_A^β, n_B^α et n_B^β et on a :

$$n_A^\alpha = P_A^\alpha n_A,$$

$$n_A^\beta = P_A^\beta n_A,$$

$$n_B^\beta = P_B^\beta n_B,$$

$$n_B^\alpha = P_B^\alpha n_B$$

On considère les deux sous réseaux α et β . Dans l'état de désordre complet

$$P_A^\alpha = P_B^\beta = P_B^\alpha = P_A^\beta = X_A = X_B = \frac{1}{2}$$

et $\delta = 0$.

Dans notre cas :

$$\delta = \frac{P_A^\alpha - \frac{1}{2}}{1 - \frac{1}{2}}$$

$$\text{où } P_A^\alpha = \frac{1 + \delta}{2}$$

Avec δ serait défini de façon identique sur les sites β .

Ce dernier formule ($P_A^\alpha = \frac{1 + \delta}{2}$) nous permet de calculer facilement le nombre d'atome A et B sur les sites α et β pour toute valeur du paramètre d'ordre. On prend pour cela un atome A en un site α . Les 8 premiers voisins sont sur le réseau β . On a aussi :

$$P_A^\alpha + P_B^\alpha = 1 \Rightarrow P_B^\alpha = 1 - P_A^\alpha$$

$$P_A^\beta + P_B^\beta = 1 \Rightarrow P_A^\beta = 1 - P_B^\beta$$

On peut résumer les résultats de calcul dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1 : Résumé des résultats de calculs de nombre des atomes A qui occupent les sites α et β dans les deux états ordonné et désordonné.

Nombre d'atome dans le réseau	Etat ordonné partiellement	Etat ordonné parfaitement ($\delta=1$)	Etat désordonné ($\delta=0$)
n_A^α	$\frac{n}{2}(1 + \delta)$	n	$\frac{n}{2}$
n_B^β	$\frac{n}{2}(1 + \delta)$	n	$\frac{n}{2}$
n_A^β	$\frac{n}{2}(1 - \delta)$	0	$\frac{n}{2}$
n_B^α	$\frac{n}{2}(1 - \delta)$	0	$\frac{n}{2}$

Dans ce cas les nombres moyens de liaison des paires d'atomes sont :

$$\overline{N_{AA}} = \frac{n}{2}(1 + \delta) \frac{8}{2}(1 - \delta) = 2n(1 - \delta^2)$$

et de même :

$$\overline{N_{BB}} = 2n(1 - \delta^2)$$

$$\overline{N_{AB}} = 4n(1 + \delta^2)$$

On obtient l'enthalpie de solution :

$$H_{sol} = 2n(H_{AA} + H_{BB} + 2H_{AB}) + 4n\Delta h\delta^2$$

$$\text{Où } \Delta h = H_{AB} - \frac{(H_{AA} + H_{BB})}{2}$$

- **Calcul de l'enthalpie de désordre**

L'énergie nécessaire pour le désordre est donnée par :

$$\Delta H_d = H_{sol}(\delta) - H_0(\delta = 1)$$

$$H_0 = 8nH_{AB}$$

$$\Delta H_d = -4n\Delta h(1 - \delta^2)$$

- **Calcul de l'entropie**

On a

$$S_{sol} = K_B \ln W_{sol}$$

Avec K_B constante de Boltzman

W_{sol} nombre de configurations possibles, où :

$$W_{sol} = W_A^\alpha * W_A^\beta = W_B^\beta * W_B^\alpha$$

- W_A^α le nombre de configuration possible pour que n_A atomes de A situés sur n_α sites de sous-réseau α ,

- W_A^β le nombre de configuration possible pour que n_A atomes de A situés sur n_β sites de sous-réseau β .

On a :

$$W_A^\alpha = \frac{n_\alpha!}{n_A^\alpha!(n_\alpha - n_A^\alpha)!}$$

Où :

$$n_\alpha = n_\beta = n_A = n_B = n, (n_\alpha - n_A^\alpha)! = n_A^\beta! \text{ et } (n_\beta - n_A^\beta)! = n_A^\alpha!$$

Ce qui implique que :

$$W_A^\alpha = W_A^\beta$$

donc :

$$S_{sol} = 2K_B \ln W_A^\alpha$$

W_A^α peut être calculé en utilisant la formule de Stirling approchée suivante :

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n (2\pi n)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{12n} + \dots\right)$$

Lorsque n est très grand (ici $n \sim 10^{23}$) à $\log n! = n \log n - n$ la relation devient :

$$S_{sol} = -K_B n \left\{ (1 + \delta) \ln \left[\frac{(1 + \delta)}{2} \right] + (1 - \delta) \ln \left[\frac{(1 - \delta)}{2} \right] \right\}$$

Si :

$\delta = 1$:

$$S = 0 \text{ (ordre parfait)}$$

$\delta = 0$:

$$S = 2 k_B n \ln 2$$

La figure I-17 montre ces variations de S .

Soit $S = R \ln 2$ par mole, puisqu'il y a $2n = N$ atomes par mole de solution AB .

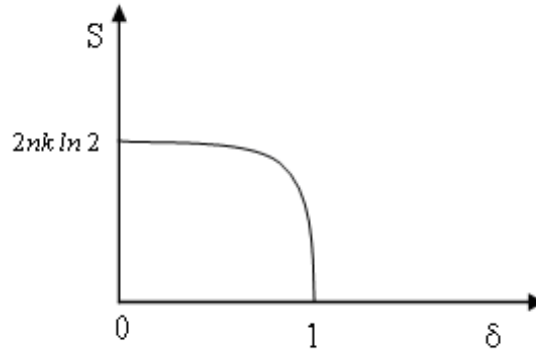


Fig. I- 17: Allure de l'entropie de configuration S en fonction du paramètre d'ordre δ .

A température constante :

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

Donc :

$$\frac{\partial H_{sol}}{\partial \delta} = T \frac{\partial S_{sol}}{\partial \delta}$$

$$\frac{\partial H_{sol}}{\partial \delta} = \frac{\partial(4n\Delta h\delta^2)}{\partial \delta} = 8n\Delta h\delta$$

$$\frac{\partial S_{sol}}{\partial \delta} = -nK_B \ln \frac{1+\delta}{1-\delta}$$

Donc :

$$8n\Delta h\delta = -TnK_B \ln \frac{1+\delta}{1-\delta}$$

$$\frac{-8\Delta h}{TK_B} = \frac{1}{\delta} \ln \frac{1+\delta}{1-\delta}$$

On peut calculer δ en fonction de T où δ prend des valeurs minimales quant T s'élève et s'annule à $T=T_c$ se calcul en levant l'indétermination :

$$\ln_{\delta \rightarrow 0} \frac{1+\delta_0}{1-\delta_0} \cong \ln(1+2\delta) \cong 2\delta$$

A $T=T_c$:

$$T_c K_B = -4\Delta h$$

$$T_C = -4\Delta h/K_B$$

La figure I-18 montre que si la température s'élève, δ varie d'abord très lentement, puis de plus en plus vite pour s'annuler très brutalement à T_C . Cette forme de variation traduit le caractère coopératif de transformation ordre-désordre tant que l'alliage est bien ordonné, il faut beaucoup d'énergie pour amener des atomes en de mauvais sites, mais à mesure que l'écart à l'ordre devient plus grand il devient de plus en plus facile d'accroître le désordre.

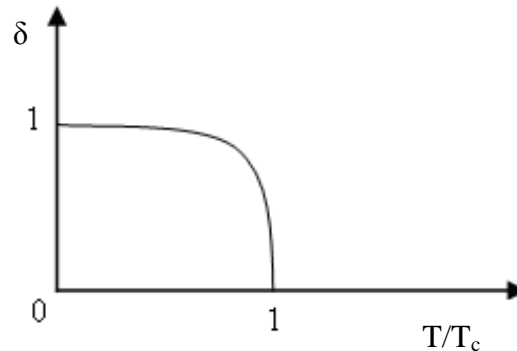


Fig. I-18 : Allure du paramètre d'ordre avec la température pour une solution de type CuZn_β

I-4-4. Influence de l'ordre sur les propriétés physiques

La variation des propriétés physiques avec l'ordre se manifeste par une modification de la plupart de ces propriétés qui dépendent sensiblement de l'ordre local ; donc des indications sur le degré d'ordre peuvent être obtenues par l'étude de ces propriétés.

✓ La chaleur spécifique

Le passage d'un état parfaitement ordonné à un état partiellement ordonné caractérisé avec l'augmentation de la température, il faut lui fournir l'enthalpie supplémentaire ΔH_d (enthalpie de désordre); donc la chaleur spécifique supplémentaire née lors du passage ordre-désordre est :

$$\partial C_p = \frac{\partial \Delta H_d}{\partial T}$$

On prend l'expression de l'enthalpie dans le cas d'une solution équiatomique du type CuZn_β . A l'état parfaitement ordonné, celle-ci vaut, en faisant $\delta = 1$:

$$H(\delta = 1) = 8nH_{AB}$$

$$\Delta H_d = -4n\Delta h(1 - \delta^2)$$

Et on a :

$$\Delta h = \frac{-K_B T_c}{4}$$

$$\Delta H_d = n(1-\delta^2)K_B T_c \text{ où } 2n = \varkappa$$

$$\Delta H_d = \frac{\varkappa(1-\delta^2)K_B T_c}{2}$$

où \varkappa : nombre d'Avogadro

Et comme :

$$\partial C_p = \left(\frac{\partial \Delta H_d}{\partial \delta} \right) \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)$$

on peut écrire :

$$\partial C_p = -R\delta \left(\frac{\partial \delta}{\partial \left(\frac{T}{T_c} \right)} \right)$$

D'après cette relation on note que ∂C_p est maximale quand $T=T_c$ c'est-à-dire quand $\delta = 0$.

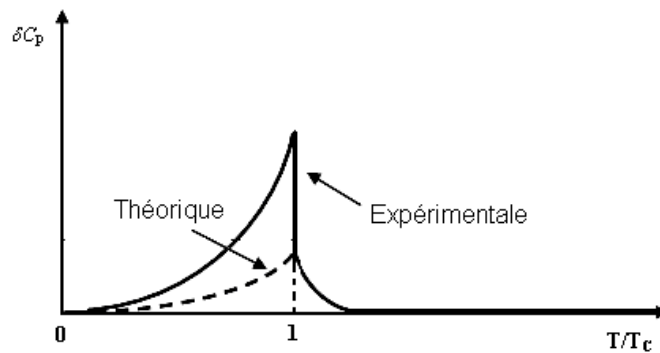


Fig. I-19: Excès de chaleur spécifique dû à la transformation ordre-désordre.

La variation expérimentale de ∂C_p est assez différente de ces prévisions théoriques. Elle montre que ∂C_p ne s'annule pas complètement à la température critique et il existe une chaleur spécifique qui subsiste au-dessus de T_c : ceci est dû à l'existence de l'ordre à courte distance au-dessus de T_c dont la disparition exige de l'énergie.

Si l'ordre à grande distance (la surstructure), a bien disparu, les atomes ne sont néanmoins pas répartis au hasard entre les divers sites dus aux forces interatomiques A-B qui causaient la mise en ordre à courte distance.

✓ Propriétés mécaniques

La surstructure se manifeste par une plus grande résistance à la déformation plastique, le passage d'une dislocation détruisant l'ordre (fig. I-20 (a)). Les dislocations doivent en fait se déplacer par paires ; la seconde rétablissant l'ordre détruit par la première. Entre les deux dislocations s'étend un ruban de paroi d'antiphase (fig. I-20 (b)). Les propriétés mécaniques sont modifiées particulièrement à cause de la difficulté de glissements déviés.

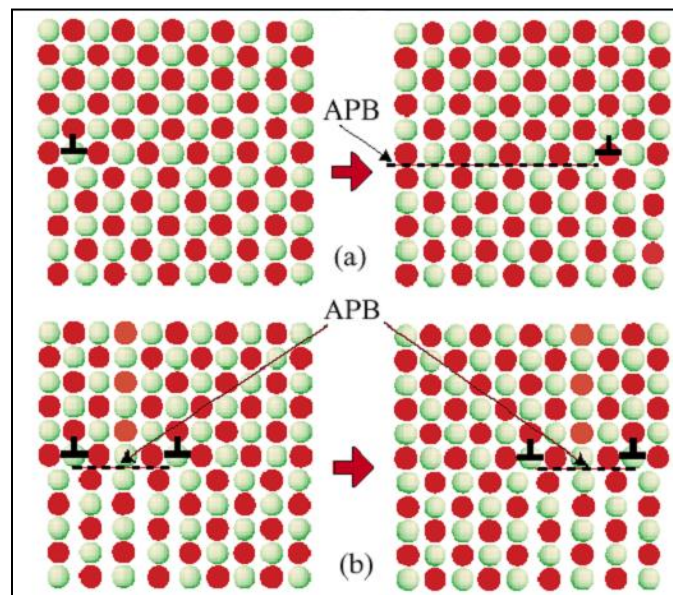


Fig. I-20 : Solution ordonnée, paroi d'antiphase limitée par des dislocations [4] :

- (a) le passage d'une dislocation crée des parois d'antiphase qui sont coûteuse énergétiquement.
- (b) les dislocations doivent circuler par paires pour annuler cet effet ce qui est coûteux au niveau du champ de contrainte élastiques.

✓ Les propriétés magnétiques

Une étude pour les alliages de Heusler, du type $\text{Cu}_2 \text{Mn Al}$ (type Fe_3Al) montre que ces alliages sont ferromagnétiques à l'état ordonné.

✓ Résistivité électrique

La résistivité électrique a pour origine la diffusion des ondes électroniques par les défauts du réseau, y compris les vibrations thermiques. Dans une structure désordonnée, les ondes seront

plus fortement diffusées que dans une solution ordonnée. L'apparition de l'ordre devrait donc se manifester par une chute de la résistivité électrique c'est bien ce qui est observé expérimentalement (fig. I-21).

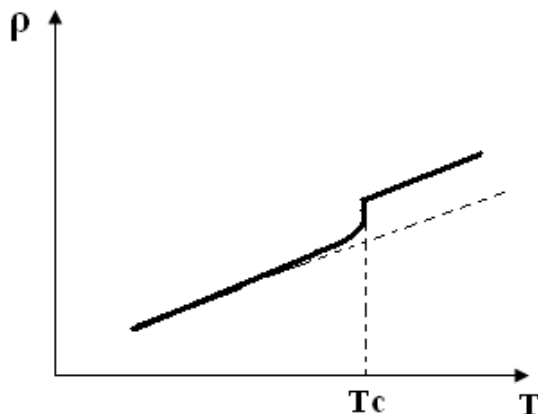


Fig. I-21 : Variation de la résistivité avec la température au cours d'une transformation ordre-désordre.

I-5- Propriétés des phases intermédiaires (composés intermétalliques)

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des surstructures. Les composés A_3B , AB , AB_3 sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires : phases de *Hume Rothery* (la structure du composé liée à la concentration électronique, ex : Cu-Zn), phases de *Laves* (facteur de taille semble prépondérant) et *composés semi-métalliques* (composés d'un métal avec un élément des sous-groupes B, ou présence des atomes interstitiels H, B, C, N, O en solution d'insertion dans un métal) la stabilité de ces derniers composés est d'autant plus élevée que le métal A est plus électropositif et que l'autre élément plus électronégatif.

Ces composés peuvent présenter des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications.

- Propriétés magnétiques

Fe_3Al et les composés analogues Ni_3Mn , MnCu_2Al sont ferromagnétiques. Citons également les composés intermétalliques sous forme finement dispersée dans les alliages à aimants permanents de type Alnico ou PtCo.

- Propriétés électroniques

Les composés covalents comme InSb, GaAs ou CdTe sont des semi-conducteurs, et les composés tels que Nb_3Sn , V_3Si ou Nb_3AlGe sont des supraconducteurs.

- Propriétés mécaniques

Les composés intermétalliques sous forme de précipités ou de particules finement dispersées dans une matrice métallique peuvent conférer à cette matrice des propriétés mécaniques très intéressantes. De nombreux matériaux industriels sont durcis par précipitation : précipitation de carbures (aciers spéciaux), de composés intermétalliques (alliages légers, alliages réfractaires, aciers à hautes caractéristiques). Par ailleurs, la grande dureté et le caractère réfractaire des carbures conduit à leur utilisation sous forme de pièces frittées pour certaines applications (outils de coupe par exemple).

I-6- Aspects thermodynamique des solutions solides

L'étude thermodynamique signifie l'étude des solutions solides à l'état stable d'équilibre, donc la thermodynamique des solutions solides est liée à l'état d'équilibre des variantes de système, ils sont classés en deux catégories :

-grandeurs extensive : G, H, S, V

-grandeurs intensive : T, P

On peut définir :

- l'énergie libre par : $dG = VdP - SdT$

- l'enthalpie par : $dH = VdP + TdS$

- l'énergie interne par : $dU = TdS - PdV$

D'après ces relations on a :

$$dG = VdP + TdS - TdS + SdT$$

$$dG = dH - d(ST)$$

$$\rightarrow G = H - ST$$

Problème : On définit G pour différentes solution solides (phases) pour tracer le diagramme d'équilibre.

I-6-1. Relation entre les grandeurs spécifique molaire total et partielle

On considère Z_i une grandeur spécifique molaire partielle à T constante d'un élément (i) dans un système de (n) constituants :

$$\bar{Z}_i = \left. \frac{\partial Z_{tot}}{\partial n_i} \right|_{T, n_j}$$

Si on a une solution contient 2 constituants :

$$Z_{tot} = \sum X_i \bar{Z}_i = X_A \bar{Z}_A + X_B \bar{Z}_B$$

Ex : $Z = G$ donc $\bar{G}_i = \left. \frac{\partial G_{tot}}{\partial n_i} \right|_{T, n_j}$

\bar{G}_i : est l'énergie libre molaire partielle de l'élément (i), c'est l'énergie nécessaire pour que l'élément (i) rentre dans le système thermodynamique.

\bar{G}_i peut être donnée par :

$$\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

où :

μ_i : Potentiel chimique de l'élément (i) dans un mélange

μ_i^0 : Potentiel chimique de l'élément (i) pur

a_i : L'activité de l'élément (i).

Pour un mélange A-B :

$$G_{tot} = G_{sol} = X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B$$

Si on a une solution binaire A-B alors :

$$Z_{sol} = X_A \overline{Z}_A + X_B \overline{Z}_B \Rightarrow dZ_{sol} = X_A d\overline{Z}_A + X_B d\overline{Z}_B + dX_A \overline{Z}_A + dX_B \overline{Z}_B$$

$$X_A d\overline{Z}_A + X_B d\overline{Z}_B \quad (\text{Relation de Gibbs-Duhem})$$

A T et P constantes cette relation égale à 0 et si $Z = G$: il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système et le milieu

On a aussi : $X_A + X_B = 1$ donc $dX_A = -dX_B$

$$\begin{aligned} dZ_{sol} &= dX_A \overline{Z}_A + dX_B \overline{Z}_B \\ \Rightarrow \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= \frac{dX_A}{dX_B} \overline{Z}_A + \overline{Z}_B \\ \Rightarrow X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= \left(\frac{dX_A}{dX_B} \overline{Z}_A + \overline{Z}_B \right) X_A \\ \Rightarrow X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= -X_A \overline{Z}_A + \overline{Z}_B X_A \end{aligned}$$

Et on a :

$$Z_{sol} = X_A \overline{Z}_A + X_B \overline{Z}_B$$

La somme des deux dernières relations précédentes donne :

$$\begin{aligned} Z_{sol} + X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= (X_A + X_B) \overline{Z}_B \\ Z_{sol} + X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= \overline{Z}_B \end{aligned}$$

Si $Z = G$:

$$\begin{aligned} G_{sol} + X_A \frac{dG_{sol}}{dX_B} &= \overline{G}_B \\ G_{sol} + X_B \frac{dG_{sol}}{dX_A} &= \overline{G}_A \end{aligned}$$

On peut trouver les grandeurs spécifiques molaires partielles d'après les courbes de G en fonction de variation de concentration en élément B. Pour une solution d'une concentration X

(fig. I-22) l'intersection de la tangente au point M avec les deux axes perpendiculaire ($X_A=X_B=1$) donne les deux valeurs \overline{G}_A et \overline{G}_B .

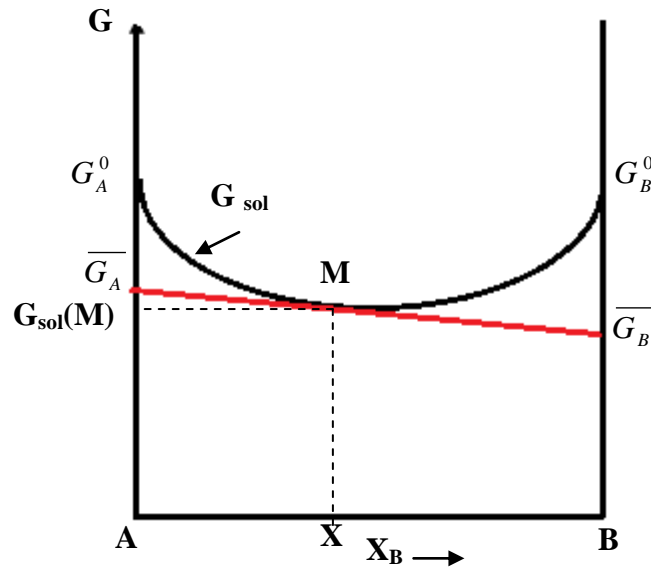


Fig. I-22 : Courbe de la variation de G en fonction de la concentration X_B .

I-6-2. L'énergie libre de système

Si on considère une solution binaire A-B où X_A et X_B sont les concentrations atomiques des deux éléments A et B respectivement (où $X_A+X_B=1$) :

$$G_A^0 = H_A^0 - TS_A^0$$

$$G_B^0 = H_B^0 - TS_B^0$$

On a deux types de mélange entre A et B :

- *mélange mécanique* : A et B proche mais il n'y a pas de réaction chimique entre A et B.

$$G_{\text{mélange}} = G_1^0 = X_A G_A^0 + X_B G_B^0$$

- Il y a une réaction chimique entre A et B donc on a une solution solide réelle.

$$G_{\text{sol}} = X_A \overline{G}_A + X_B \overline{G}_B$$

L'énergie libre du mélange est définie par : $\Delta G_m = G_{\text{sol}} - G_1^0$ où on peut montrer que :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

où :

$$\Delta H_m = H_{\text{sol}} - H_1^0$$

$$\Delta S_m = S_{\text{sol}} - S_1^0$$

où $S_1^0 = 0$ (l'entropie d'un élément pur = 0)

I-6-3. Caractéristiques des différentes solutions

Les propriétés d'un élément pur sont différentes de celle de même élément dans un mélange, à cause de la *force de l'interaction* entre les atomes. On a :

- $A \leftrightarrow B = \frac{1}{2}(A \leftrightarrow A + B \leftrightarrow B)$: cas idéal où l'activité de l'élément est $a_i^0 = X_i$
- $A \leftrightarrow B > \frac{1}{2}(A \leftrightarrow A + B \leftrightarrow B)$: cas régulier où le coefficient de l'activité de l'élément est $\gamma_i^0 = \frac{a_i}{X_i}$
- $A \leftrightarrow B < \frac{1}{2}(A \leftrightarrow A + B \leftrightarrow B)$: il n'y a pas de solution solide (ex : Fe-Pb).

❖ Solutions idéales

L'enthalpie de mélange dans ce cas est : $\Delta H_m^{id} = 0$ ce qui indique qu'il n'y a pas d'une chaleur absorbé ou dégagé pour former la solution. Mais $\Delta S_m^{id} \neq 0$

$$\Delta G_m^{id} = -T \Delta S_m^{id} \Rightarrow \Delta S_m^{id} = \frac{-\Delta G_m^{id}}{T}$$

$$\Delta G_m^{id} = G_{sol}^{id} - G_1^0$$

Comme la solution est idéale donc :

$$X_A = a_A^0 \text{ et } X_B = a_B^0 \text{ (loi de Raoult)}$$

et on a :

$$G_1^0 = X_A G_A^0 + X_B G_B^0$$

$$\Rightarrow G_{sol}^{id} = G_1^0 + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \Rightarrow \Delta S_m^{id} = \frac{-\Delta G_m^{id}}{T} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Le volume parmi les grandeurs extensives, on a $V_A^0 = V_A$ et $V_B^0 = V_B$ donc $V_{sol} = V_1^0$ ce qui implique que $\Delta V_m^{id} = 0$ où $V_{sol} = X_A V_A^0 + X_B V_B^0$. Cette dernière relation est une fonction linéaire donc la loi de Vegard est réalisée.

❖ Solutions réelles

Dans le cas des solutions réelles, les grandeurs spécifiques caractérisés par des quantités en excès ce sont les propriétés molaires en excès où

$$\begin{aligned}\Delta G_m^{exc} &= \Delta G_m - \Delta G_m^{id} = \Delta H_m^{exc} - T \Delta S_m^{exc} \\ \Delta H_m^{exc} &= \Delta H_m - \Delta H_m^{id} \Rightarrow \Delta H_m^{exc} = \Delta H_m \\ \Delta S_m^{exc} &= \Delta S_m - \Delta S_m^{id}\end{aligned}$$

On a donc deux types de solutions :

- Solution solide réelle régulière (normale) : $\Delta S_m^{exc} = 0, \Delta H_m^{exc} \neq 0$
- Solution solide réelle très régulière : $\Delta S_m^{exc} = 0, \Delta H_m^{exc} = \lambda X_A X_B$

I-7- Calcul de l'énergie libre de solution solide désordonnée

Si on a un alliage constitué de deux éléments A et B : $G_{sol} = H_{sol} - TS_{sol}$

$$H_{sol} = \overline{N}_{AA} H_{AA} + \overline{N}_{BB} H_{BB} + \overline{N}_{AB} H_{AB}$$

La solution est désordonnée : $P_A^\alpha = P_A^\beta = X_A$

$$\begin{aligned}\overline{N}_{AA} &= \frac{N}{2} * Z * X_A^2 \\ \overline{N}_{BB} &= \frac{N}{2} * Z * X_B^2 \\ \overline{N}_{Ab} &= N * Z * X_A X_B\end{aligned}$$

Donc on obtient :

$$\begin{aligned}H_{sol} &= \frac{NZ}{2} (X_A^2 H_{AA} + X_B^2 H_{BB} + 2X_A X_B H_{AB}) \\ S_{sol} &= K_B \ln \overline{\omega}_A^\alpha \overline{\omega}_A^\beta \\ S_{sol} &= -NK_B (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)\end{aligned}$$

$$G_{sol} = H_{sol} - TS_{sol} = \frac{NZ}{2} [X_A^2 H_{AA} + X_B^2 H_{BB} + 2X_A X_B H_{AB}] - NK_B [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$$\Delta H_m = H_{sol} - H_1^0$$

$$H_1^0 = X_A H_A^0 + X_B H_B^0$$

Il faut trouver la relation entre H_A^0 et H_{AA} , H_B^0 et H_{BB} , c'est-à-dire la relation entre l'enthalpie d'un élément à l'état pur et l'enthalpie du même élément à l'état de réaction.

Si la solution contient les atomes de A seulement ($X_B = 0$) on obtient :

$$H_A^0 = H_{sol}^0 (X_A = 1) = \frac{\sum Z}{2} * H_{AA}$$

$$H_B^0 = H_{sol}^0 (X_B = 1) = \frac{\sum Z}{2} * H_{BB}$$

$$\Delta H_m = \frac{\sum Z}{2} X_A X_B [2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})]$$

$$\Delta H_m = \lambda X_A X_B$$

$$\Delta S_m = S_{sol} = -\sum K_B (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta G_m = \lambda X_A X_B + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

L'étude de l'équilibre d'une solution solide réelle implique l'étude de l'équilibre des phases en fonction de concentration ce qui implique l'étude de variation de l'énergie libre de mélange en fonction de concentration donc c'est une méthode pour schématiser le diagramme d'équilibre.

I-8- Variation de G_{sol} et ΔG_m en fonction de concentration des alliages binaires

I-8-1. Variation de S_{sol} et ΔS_m

La figure I-23 montre les variations de S_{sol} et ΔS_m en fonction de concentration en élément B (X_B). On a :

$$\Delta S_m = S_{sol} = -\sum K_B (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

et comme $0 < X_B < 1$ donc $S_{sol} > 0$ et $\Delta S_m > 0$.

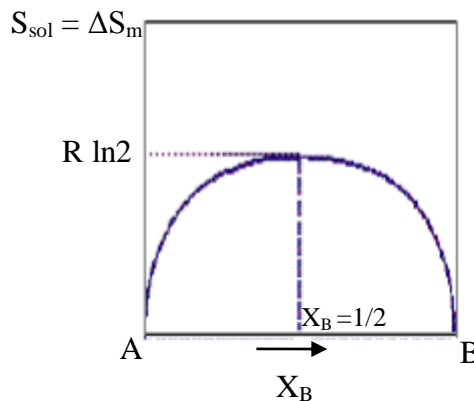


Fig. I-23 : Variation de S_{sol} et ΔS_m en fonction de concentration X_B d'une solution binaire.

I-8-2. Variation de H_{sol} , ΔH_m , ΔG_{sol} , ΔG_m

Les variations de H_{sol} , ΔH_m , ΔG_{sol} et ΔG_m sont liées par le facteur λ , où

$$\lambda = \Re Z \frac{[2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})]}{2}$$

• $\lambda = 0$

$$H_{sol} = \Re Z \frac{[X_A H_{AA} + X_B H_{BB}]}{2}$$

$$G_{sol} = H_{sol} - T S_{sol}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

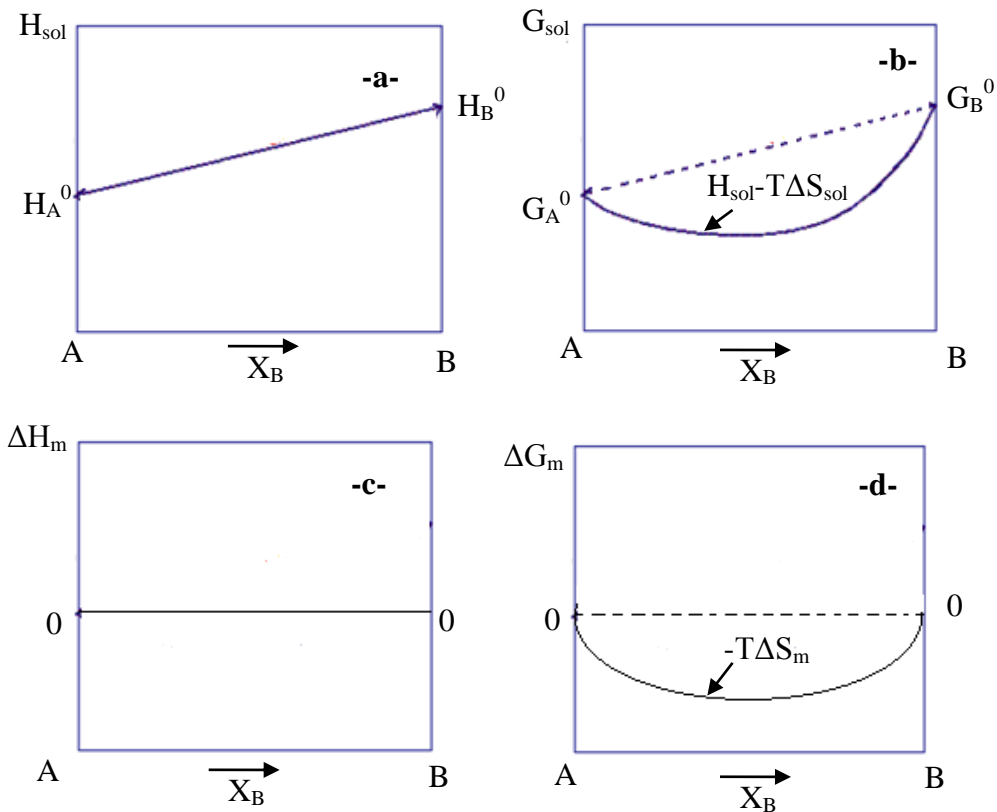


Fig. I-24 : Variation de H_{sol} (a), G_{sol} (b), ΔH_m (c) et ΔG_m en fonction de concentration X_B d'une solution binaire dans le cas de $\lambda = 0$

• $\lambda < 0$ (cas des solutions solides réelles)

Si $H_{AB} < (H_{AA} + H_{BB})/2$ cela indique que lorsqu'un atome d'une espèce s'entoure d'atomes d'espèce différentes, l'énergie mise en jeu est plus grande en valeur absolue que

lorsque celui-ci s'entoure d'atomes de même espèce. L'enthalpie est négative, ce qui est en faveur d'une plus grande stabilité de la solution solide.

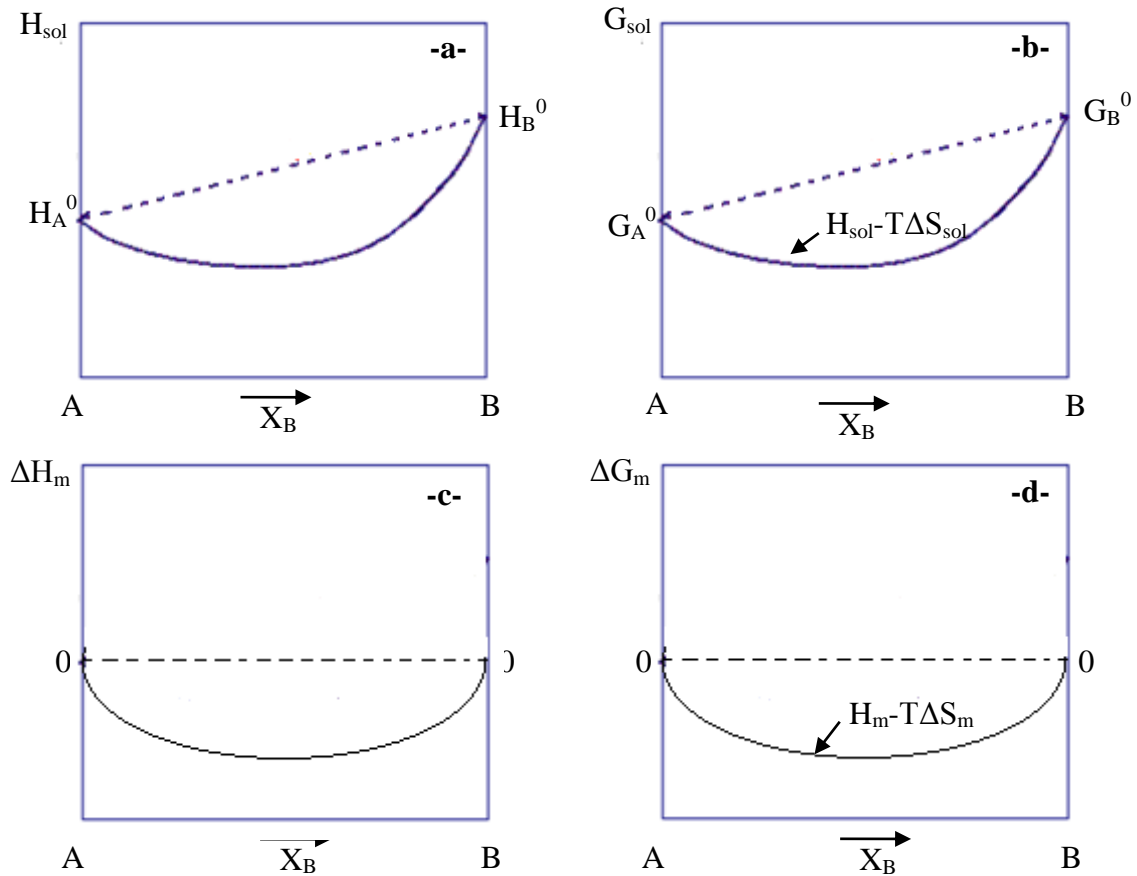


Fig. I-24 : Variation de H_{sol} (a), G_{sol} (b), ΔH_m (c) et ΔG_m en fonction de concentration X_B d'une solution binaire dans le cas de $\lambda < 0$

• $\lambda > 0$

Dans ce cas $H_{AB} > (H_{AA} + H_{BB})/2$, l'enthalpie devient positive, ce qui signifie que le système constitué par des agrégats d'atomes de même espèce tend à être plus stable. Ces conditions sont favorables à la démixtion (décomposition des solutions solides). On distingue deux cas :

- à température élevée la valeur absolue de la quantité $(-T\Delta S_m)$ est supérieur à ΔH_m , la figure I-25- montre les variations de l'énergie libre de mélange (similaire au cas de $\lambda < 0$).

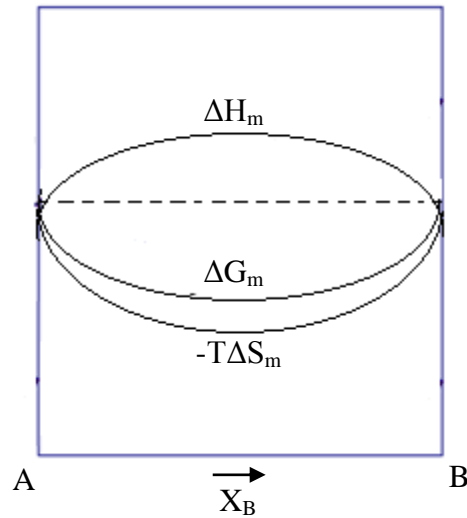


Fig. I-25 : Variation de ΔH_m , ΔG_m et ΔS_m en fonction de concentration X_B d'une solution binaire à températures élevés.

- A des basse températures la valeur absolue de la quantité $(-T\Delta S_m)$ est inférieur à ΔH_m . Il en résulte que la courbe de ΔG_m présente deux points d'inflexions comme il est indiqué dans la figure I-26-. Cette situation laisse prévoir une tendance à la démixtion de la solution dans la région centrale du diagramme.

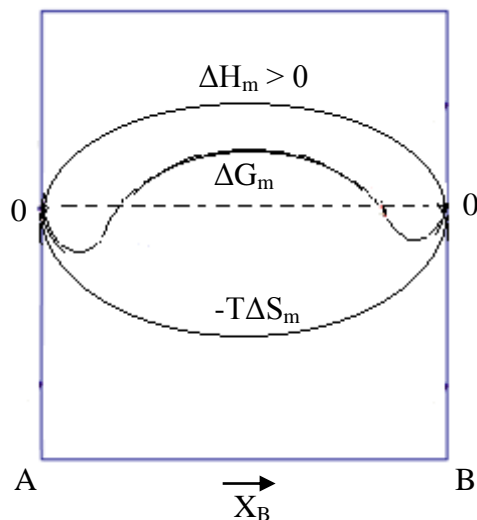


Fig. I-26 : Variation de ΔH_m , ΔG_m et ΔS_m en fonction de concentration X_B d'une solution solide binaire à des basses températures (cas d'une démixtion spinodale)

Les limites de la zone de démixtion se définissent graphiquement en traçant la tangente double $T_\alpha T_\beta$ à la courbe de ΔG , les alliages dont les compositions sont situées entre les points de tangence ($N_B(\alpha)$ et $N_B(\beta)$ qui sont les limites de solubilités) étant biphasés, tandis que les alliages extérieurs à ce domaine restent monophasés (Fig. I-27-). Il est facile de vérifier en effet que l'énergie libre, telle que ΔG_1 , d'un alliage de concentration X situé dans la région centrale du diagramme et supposé monophasé, est plus élevée que l'énergie libre ΔG_2 d'un alliage de même composition supposé constitué par un mélange de deux phases α et β dont l'énergie libre ΔG_α et ΔG_β . L'état biphasé est donc effectivement plus stable dans ce domaine que l'état monophasé.

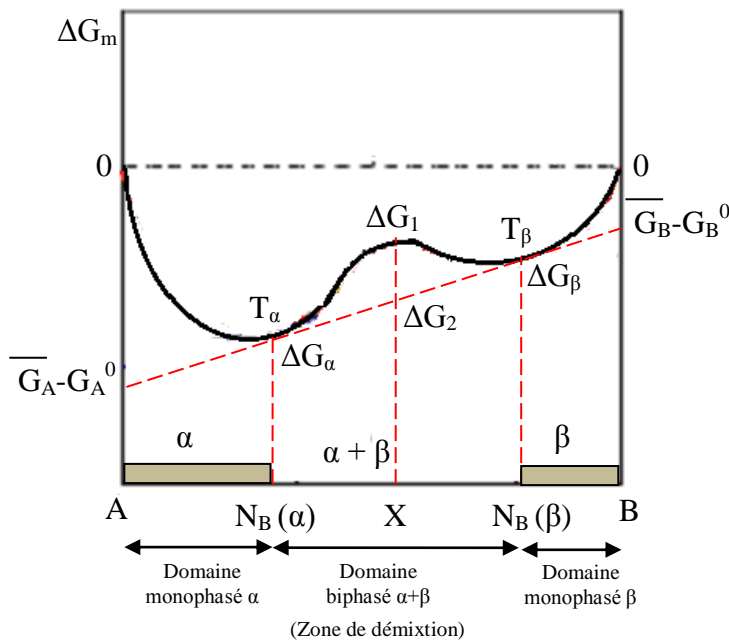


Fig. I-27 : Courbe de variation de ΔG_m en fonction de concentration X_B représente les limites de la zone de démixtion.

I-9- Influence de la température sur les courbes de ΔG_m et G_{sol}

Avec l'augmentation de la température la valeur absolue de $(-T\Delta S_m)$ est augmenté ce qui mène au changement de l'allure de la courbe de ΔG_m où on note la disparition de la zone de démixtion (fig. I-28). A des températures inférieures à T_c (une valeur critique de la température), la phase α se décompose en deux phases α_1 et α_2 ont la même structure cristalline que la phase α mais d'une composition différente.

La dérivée première de la relation de l'enthalpie libre par rapport à X_B donne la courbe de solubilité entre les deux éléments $T(X_B)$ représente une partie de diagramme d'équilibre ce qui donne :

$$\Delta G_m = \lambda X_A X_B + RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

$$d(\Delta G_m)/dX_B = \lambda(1-2X_B) + RT [\ln X_B - \ln (1- X_B)]$$

$d(\Delta G_m)/dX_B = 0$ implique que :

$$T(X_B) = \lambda(1-2X_B) / R \ln [X_B/(1-X_B)]$$

A T_c la dérivée secondaire de l'enthalpie libre par rapport à X_B est égale à zéro.

$$\frac{d^2(\Delta G_m)}{d(X_B)^2} = -2\lambda + RT \left[\frac{1}{X_B(1-X_B)} \right] = 0$$

Donc :

$$T(X_B) = \frac{2\lambda X_B(1-X_B)}{R}$$

Cette dernière relation correspond aux points d'inflexion de la courbe de l'énergie libre c'est la courbe spinodale (fig. I-28).

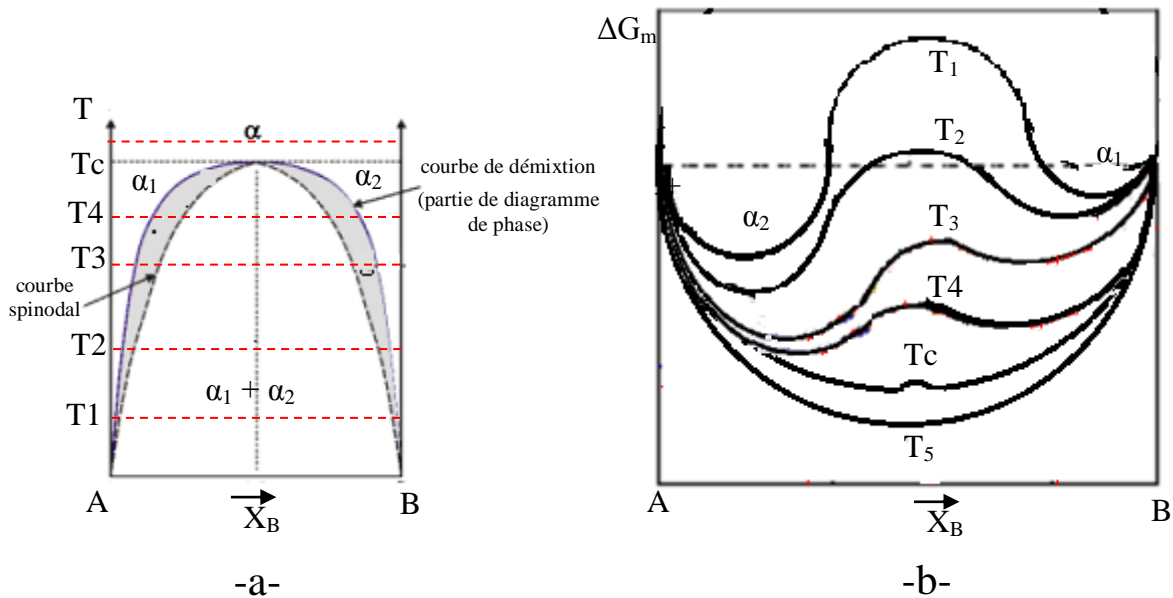


Fig. I-28 : (a) Diagramme de phase d'une solution binaire : courbe de démixtion (en traits pleins) et spinodale (en tirets).

(b) Courbes de ΔG_m en fonction de X_B d'une solution solide binaire correspond à chaque température de la figure (a).

Chapitre II

Diagrammes de phases

binaires

II- 1- Bases thermodynamiques

II-1-1- Introduction

Le problème de l'interprétation des diagrammes d'équilibre se propose sur le plan thermodynamique de la façon suivante. Soit un système chimique renfermant plusieurs constituants en proportion déterminées, quel est le nombre, la nature et la composition des phases en présence lorsque le système est amené à l'équilibre à une température donnée. Parmi toutes les possibilités qui peuvent être imaginées pour permettre au système de réaliser l'équilibre dans les conditions particulières qui lui sont imposées, une seule peut être retenue : c'est celle pour laquelle l'enthalpie libre G est minimale. Pour déterminer l'état réel de système, il convient donc d'étudier les variations de son énergie libre en fonction de la concentration, à la température considérée. L'énergie libre d'un système chimique est reliée à son enthalpie H et à son entropie S par la relation fondamentale :

$$G = H - TS$$

dans la quelle T représente la température absolue. Il désigne donc en premier lieu d'étudier séparément les variations de S et de H (comme on a déjà étudié dans le chap. I).

Dans ce chapitre on commence d'abord par l'étude thermodynamique des diagrammes de phases et puis on passe à l'étude expérimentale de ces diagrammes.

II-1-2- Relation de Gibbs

En générale, Chaque système se compose des parties homogènes dont des propriétés chimiques et physiques sont différentes. Gibbs définit ces parties par les phases c'est-à-dire chaque système se composé par des groupes de phases séparés par des joints de grains.

Dans le domaine de stabilité d'une phase, on peut faire varier la température et la pression, et la phase va continuer d'être stable. Au moment où deux phases sont en équilibre, on peut choisir ou la température ou la pression et l'autre paramètre est fixé en même temps. Enfin, le point triple ne laisse aucun degré de liberté car il se trouve à une seule température et une seule pression.

En généralisant cette observation on arrive à la règle des phases de Gibbs qui peut s'écrire :

$$V = c - r - k + n - \varphi$$

- v est le degré de liberté de système à l'équilibre (variance) c'est-à-dire le nombre de paramètres physiques ou chimiques (pression, température, composition globale, fractions massiques des phases...) qu'il est possible de faire varier arbitrairement sans changer la nature du système (nombre et identité des phases présentes),
- c est égal au nombre de corps purs en présence,
- r est le nombre d'équations chimiques indépendantes,
- k est le nombre de relations imposées par l'expérimentateur,
- n est le nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend le système ; dans la très grande majorité des cas, ce sont la température et la pression, et $n=2$, mais il arrive que la pression ne soit pas un facteur d'équilibre (auquel cas $n=1$),
- φ est le nombre de phases présentes dans le système.

Dans le cas très courant d'un mélange sans contrainte extérieure ($k=0$), dans lequel aucune réaction chimique n'a lieu ($r=0$) et pour lequel les facteurs d'équilibre sont la pression et la température ($n=2$) on obtient la relation :

$$V = c + 2 - \varphi$$

On néglige la pression et la relation devient :

$$V = c + 1 - \varphi$$

- **corps purs**

- $c=1 \rightarrow v=2-\varphi$ {
- le corps pur se trouve dans un seul état physique (phase unique) c-à-d solide ou liquide, le degré de liberté devient : $v=1$. Dans ce cas on peut varier la température seulement où l'état physique de système (corps pur) ne change pas.
 - Le corps pur se trouve dans deux états (mélange de liquide et solide à l'état d'équilibre) dans ce cas le degré de liberté est égale à 0. Cela est réalisé à la température du fusion et elle est constante. On trouve ce phénomène aussi à la température des transformations allotropique où les deux phases solides de structure différentes ont à l'équilibre.

- **Alliages binaires**

- $c=2 \rightarrow v=3-\varphi$
- $\varphi=3$: c-à-d il y a trois phases à l'équilibre à température constante (ex : transformation eutectique) où une faible variation de la température mène à la disparition de l'une des phases.
 - $\varphi=2$: il y a un seule degré de liberté, c-à-d dans le domaine biphasé (liquide et solide) on peut varier la température seulement ou les concentrations des alliages seulement.
 - $\varphi=1$: dans ce cas les alliages binaires ont une seule phase, pour réaliser cela on peut varier la température et la concentration séparément.

II-1-3- Variation de l'énergie libre

Nous sommes maintenant en possession des éléments qui vont permettre d'évaluer la variation de l'énergie libre correspondant à la formation d'une solution dans la série des phases homogènes comprises entre A et B, grâce à la relation fondamentale :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Cette évaluation peut se faire qualitativement par voie graphique dans un certain nombre de cas typiques (comme on a déjà expliqué dans le chapitre I). On remarquera que l'entropie ΔS étant positive, le terme $(-T\Delta S)$ est toujours négatif. Le terme ΔH au contraire prend, suivant les cas distingués (chap. I), des valeurs positives, nulles ou négatives.

a- Solution idéale

La courbe de variation de ΔG est dans ce cas une courbe à minimum.

b- Solution à enthalpie de mélange négative

La courbe de variation de ΔG_m est une courbe dont le minimum est plus accusé que dans le cas précédent puisque les écarts de ΔH par rapport à l'idéalité s'ajoutent aux écarts négatifs du terme $(-T\Delta S_m)$.

c- Solution à enthalpie de mélange faiblement positive

La courbe de variation de ΔG_m est une courbe dont le minimum très peu accusé, puisque les écarts de ΔH_m par rapport à l'idéalité compensent au moins partiellement ceux de $(-T\Delta S_m)$.

d- Solution à enthalpie de mélange fortement positive

Les variations positives de ΔH_m surpassent les variations négatives de $(-T\Delta S_m)$ sauf au voisinage des corps purs où ces dernières sont très rapides. Il en résulte que la courbe de ΔG_m présente deux inflexions. Cette situation, entièrement nouvelle par rapport aux précédentes, laisse prévoir une tendance à la démixtion de la solution dans la région centrale du diagramme.

II-1-4- Relation entre les courbes de l'énergie et les diagrammes d'équilibre

La connaissance maintenant acquise des courbes de l'énergie libre des différentes phases qui sont susceptibles de prendre naissance dans un alliage, permet en principe de justifier le nombre et la composition des phases qui coexistent dans cet alliage lorsque celui-ci est dans un état d'équilibre à une température donnée. Il suffit de superposer sur un même diagramme les courbes de l'énergie libre des différentes phases et de tracer les tangentes communes qui délimitent l'étendue des domaines mono-, di-, ou triphasés.

a. Diagrammes à miscibilité complète

Dans certains cas, les deux éléments forment une solution solide de même structure cristalline. C'est le cas si :

- les éléments pur cristallisent dans le même réseau ;
- ont des rayons atomiques proches (écart inférieur à 15 %) ;
- et ont des propriétés physiques et chimiques proches, en particulier des électronégativités (capacité à attirer les électrons) proches.

C'est par exemple l'or et l'argent (Au-Ag) ou le cuivre et le nickel (Cu-Ni). On a typiquement un diagramme de phase à un seul fuseau (fig. II-1). On a donc une solution solide unique, qui évolue de manière continue avec la composition.

La figure suivante montre la variation de l'énergie libre des solutions A-B, solide et liquide, aux trois températures T_1 (fig. II-2-a), T_2 (fig. II-2-b) et T_3 (fig. II-2-c). Les domaines homogènes

sont matérialisés par une bande grise. On remarque que pour la température supérieure à la température de fusion de l'un des constituants le plus fusible, la courbe de ΔG_m du liquide est au-dessous de celle de solide, et inversement pour la température inférieure à la température de fusion de l'autre élément le moins fusible.

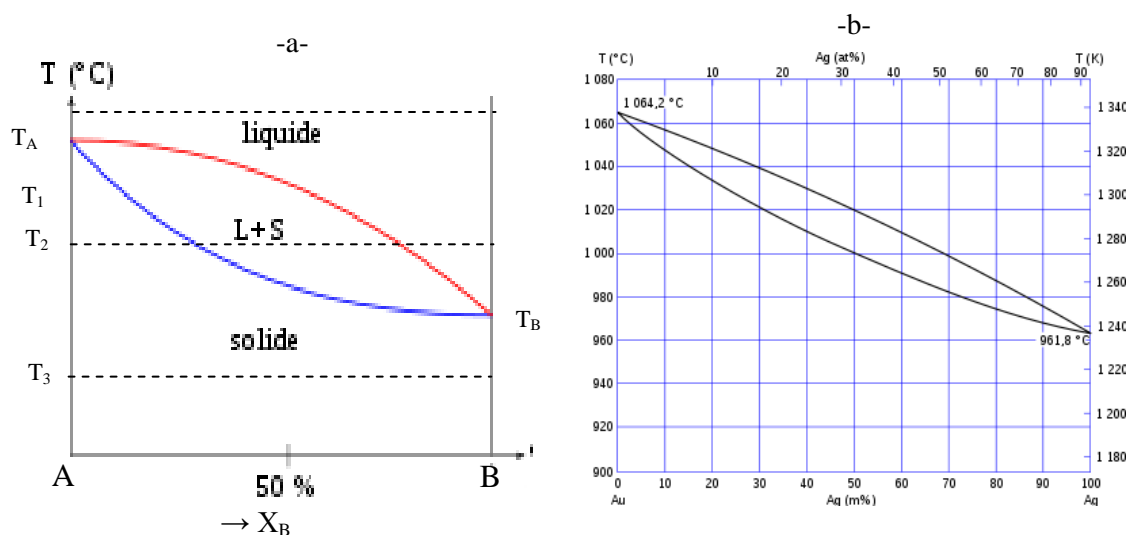


Fig. II-1 : Diagramme de phase à miscibilité totale (a) et un exemple de ce type de diagramme de phase (Au-Ag) (b).

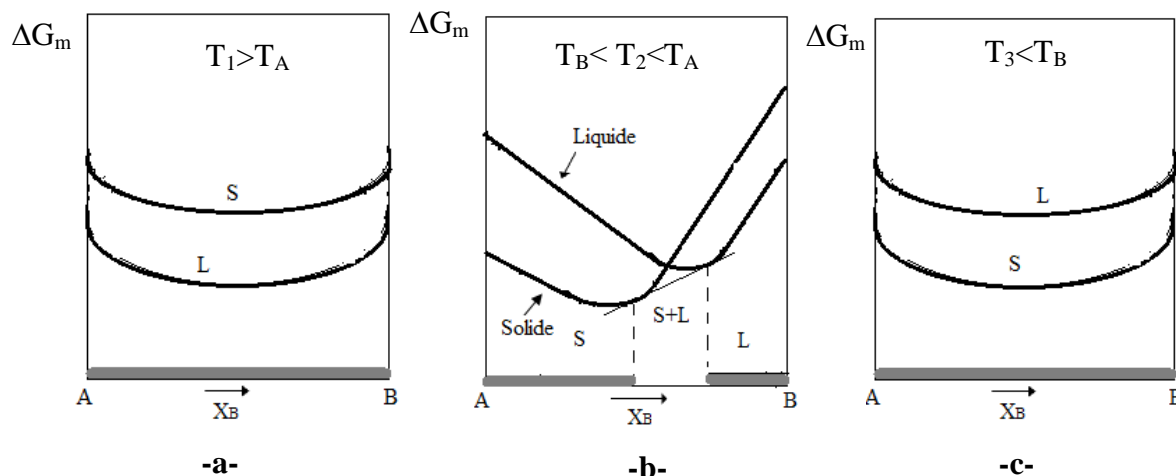


Fig. II-2 : Variation de l'énergie libre des solutions A-B, solides et liquides en fonction de la composition de l'alliage à différentes températures : T_1 (a), T_2 (b), T_3 (c), dans le cas où le diagramme d'équilibre à un seul fuseau (les températures sont indiquées sur la figure I-1).

b. Diagramme à miscibilité partielle

Dans la plupart des cas, la solubilité d'un élément dans un autre est limitée. Le principe est le même que pour la saturation des solutions aqueuses : si l'on dépasse une certaine teneur, appelée limite de solubilité, on observe de la précipitation, les atomes se réorganisent localement pour former des « composés définis », c'est-à-dire ayant une composition fixe (ou tout du moins admettant peu d'écarts). On va donc avoir des « lignes verticales » sur le diagramme binaire, correspondant aux limites de solubilité.

❖ Cas de la Transformation Eutectique

Les composés eutectiques ont souvent des applications technologiques importantes en raison de leur température de fusion qui est inférieure de leurs composants. C'est le cas des alliages de brasage (le brasage est un soudage où seul le métal d'apport est fondu, les pièces à assembler restant à l'état solide) tels que les eutectiques Ag-Cu et Pb-Sn. L'alliage Pb-Sn est couramment utilisé pour l'assemblage en électronique et en plomberie. Par ailleurs, en fonderie les alliages eutectiques présentent l'avantage de ne pas comporter d'intervalle de solidification. Ceci limite fortement l'apparition de défauts tels que les ségrégations et le retrait volumique.

Une telle transformation est schématisée sur le diagramme binaire de la figure II-3. Ce diagramme présente trois domaines monophasés :

- le domaine liquide L,
- le domaine de solution solide primaire α de B dans A,
- le domaine de solution solide primaire β de A dans B.

À la température T_E , les alliages X % masse de B tels que $X_{(S1)} \leq X \leq X_{(S2)}$ sont triphasés et composés de $\alpha_{(S1)}$, de liquide (E) et de $\beta_{(S2)}$. On met en évidence l'équilibre eutectique :



On peut schématiser les diagrammes de phases basant sur les courbes de l'énergie libre de mélange en fonction de concentration à différentes températures.

La figure II-4 montre les différents microstructures dans chaque diagramme de phase a un point eutectique :

- Dans la zone α , on a une solution solide unique,

- Hors de la (zone d'influence de l'eutectique), des cristaux de α et quelques cristaux de β ,
- A gauche de la zone d'influence de l'eutectique (zone dite hypereutectique), des cristaux de d'eutectique et des cristaux de phase α ,
- A la composition eutectique E, on a bien entendue que de l'eutectique ;
- A droite de l'eutectique - zone dite hypereutectique (zone d'influence de l'eutectique) des cristaux d'eutectique et de phase β ,
- Hors de la zone d'influence de l'eutectique, des cristaux de β et quelques cristaux de α ,
- Dans la zone β , on a une solution solide unique.

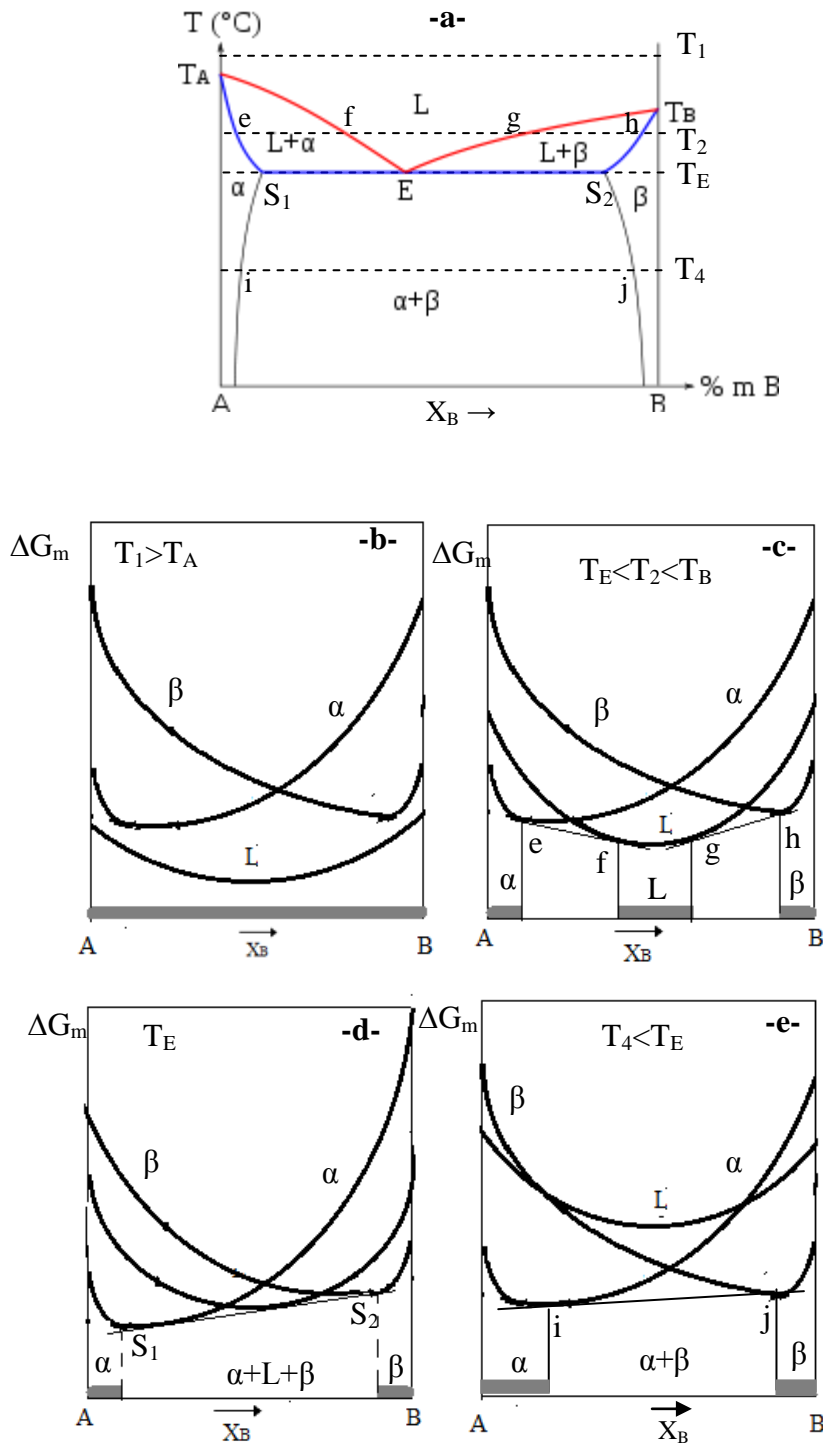


Fig. II-3: Diagramme de phase binaire comportant une réaction eutectique (a) et courbes de variation de l'énergie libre des solutions A-B, solides et liquides en fonction de la composition de l'alliage à différentes températures : T_1 (b), T_2 (c), T_3 (d), T_4 (e).

Les microstructures eutectiques se distinguent par la morphologie des phases solides α et β . L'apparition de l'une ou l'autre de ces formes dépend des facteurs suivants :

- Composition de l'alliage
- Vitesse de refroidissement
- Présence d'impuretés

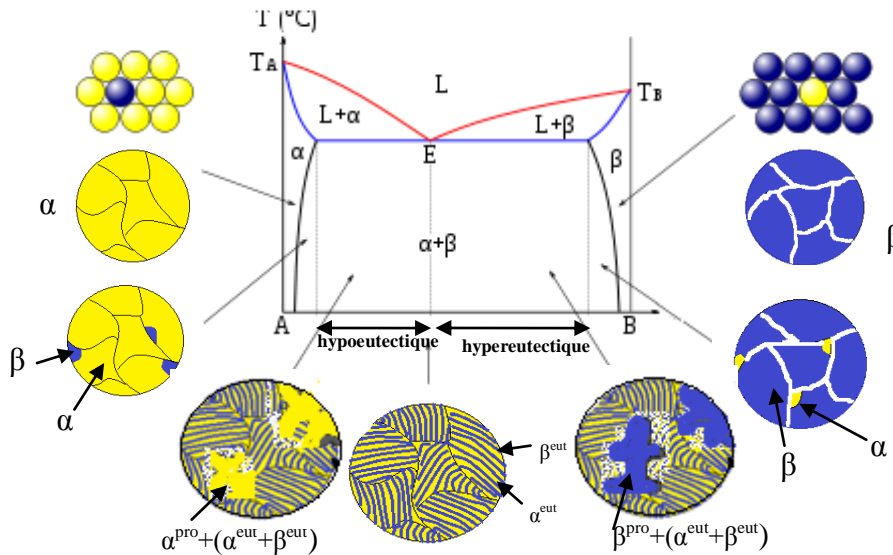


Fig. II-4 : Diagramme binaire à un point eutectique et des schémas représentatifs des structures cristallines pour différentes zones de diagramme de phase.

Les microstructures eutectiques se distinguent par la morphologie des phases solides α et β . L'apparition de l'une ou l'autre de ces formes dépend des facteurs suivants :

- Composition de l'alliage
 - Vitesse de refroidissement
 - Présence d'impuretés
- **Eutectique lamellaire** : C'est la forme la plus courante. On la rencontre dans les systèmes présentant une composition eutectique située à égale distance des compositions des phases α et β . C'est le cas des systèmes Al-Zn ou Pb-Sn (fig. II-5-a).
 - **Eutectique globulaire** : Peu courant. C'est le cas du système Cu - Cu₂O dans lequel la phase Cu₂O est sous forme de globules (fig. II-5-b).
 - **Eutectique aciculaire (aigu)** : Une des phases apparaît sous une forme irrégulière, souvent en aiguilles réparties dans une phase continue. C'est le cas de l'eutectique Al-Si. Ce type de structure ne présente pas une bonne ductilité. Cependant, la structure aciculaire peut être modifiée en agissant sur la vitesse de solidification ou bien en ajoutant un inoculant spécifique. (fig. II-5-c).

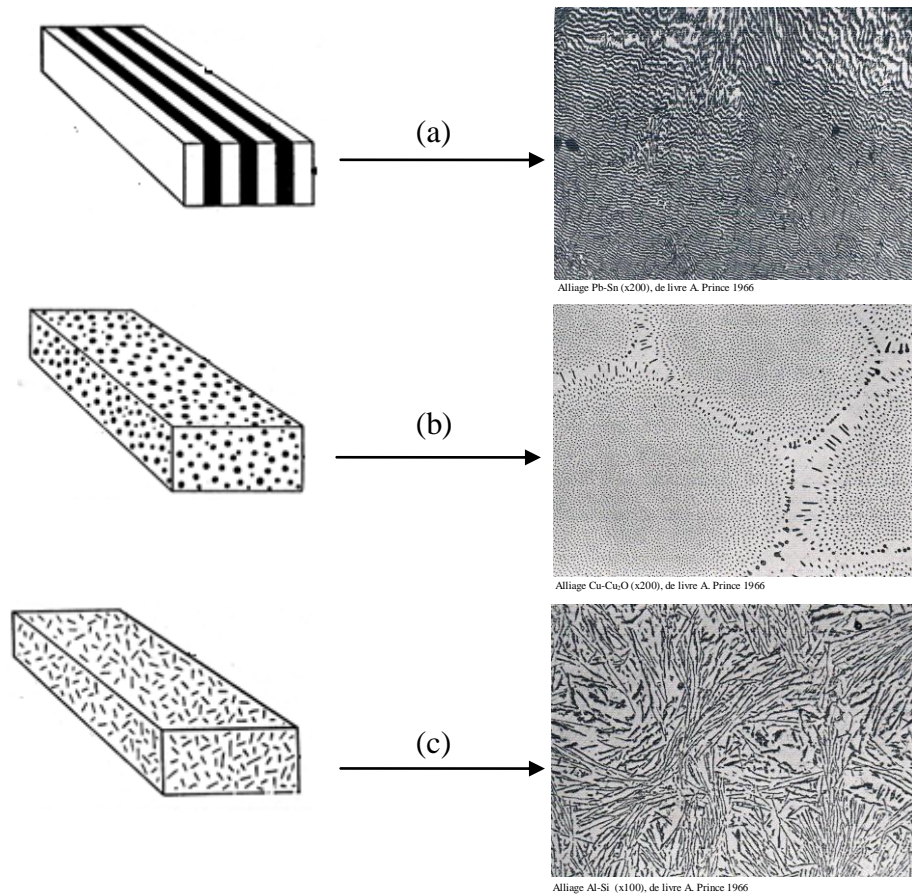
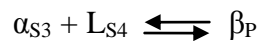


Fig. II-5 : Les différentes morphologies de la structure eutectique [16] :
 a) lamelles b) globules c) aiguilles

❖ Cas de la transformation péritectique

Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique (point P, figure II-6) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases.



La figure II-6 illustre l'aspect typique d'une transformation du type péritectique. Juste au-dessus de palier coexiste deux phases, une phase α solide et une phase liquide. À T_P ces deux phases se transforment brutalement en une seule phase solide β .

❖ Cas des diagrammes contient des phases intermédiaires

Lors du refroidissement des alliages métalliques des composés intermétalliques peuvent apparaître. Il y a des réactions péritectique donnent une phase intermédiaire ou un composé intermétallique ce qui est représenté dans la figure II-7-a et la figure -b. Ces composés se comportent comme des corps pur.

On observe que le composé intermétallique peut s'allonger dans un intervalle de concentration puis se réduit jusqu'on arrive à un alliage de composition A_xB_y . Dans ce cas il fonde en se décompose, on dit qu'il a un point de *fusion non congruent* (fig. II-7-a- et -b-).

On trouve aussi un composé intermétallique résultant d'une solidification directe d'un liquide : $L \leftrightarrow \gamma$, dans ce cas il fonde normalement, on dit qu'il a un point de *fusion congruent* (fig. II-7-c).

C'est par une réaction eutectoïde qu'on note la disparition de ces phases intermédiaires (fig. II-8 (b)).

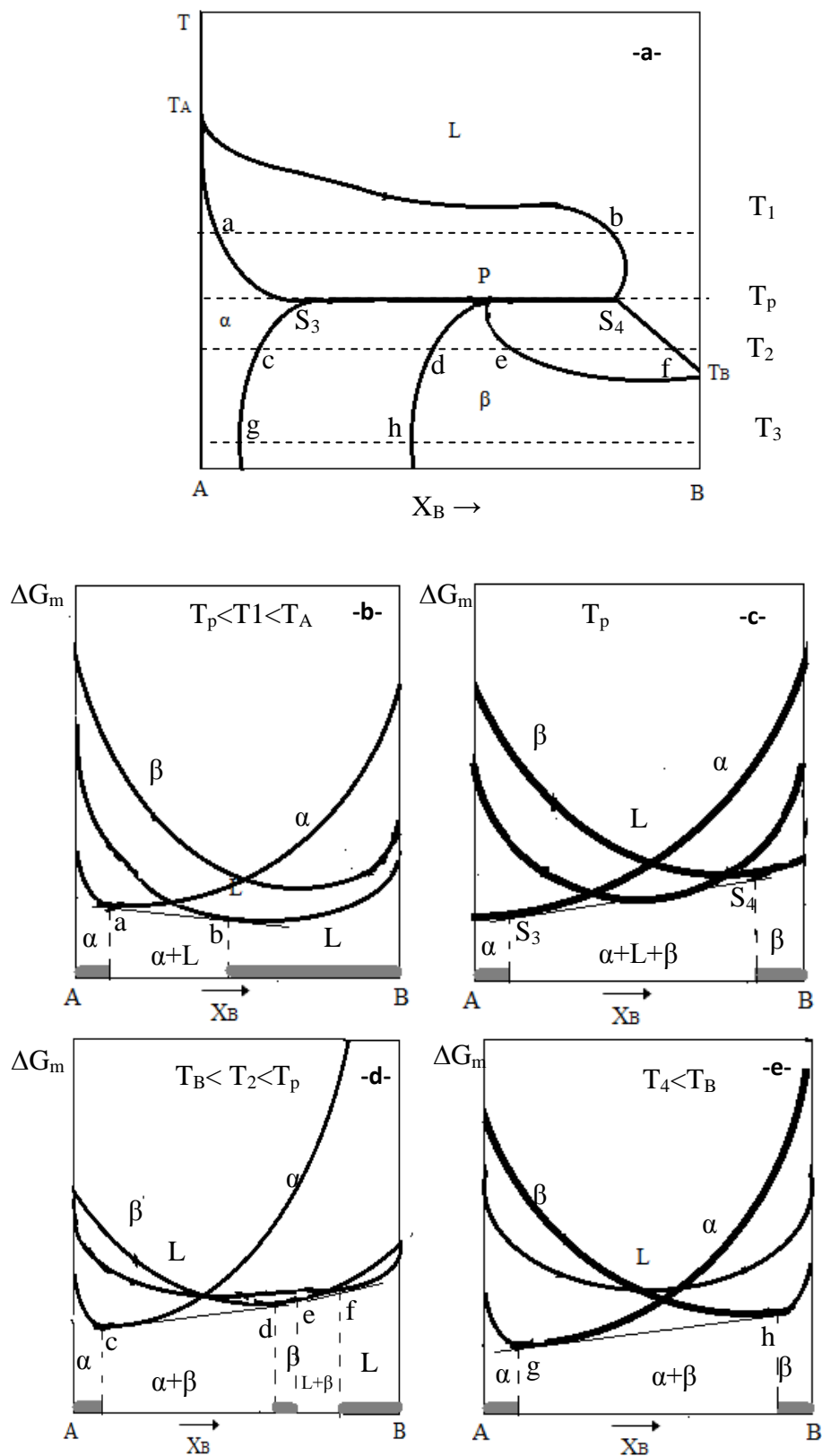


Fig. II-6 : Diagramme de phase binaire comportant une réaction péritectique (a) et courbes de variation de l'énergie libre des solutions A-B, solides et liquides en fonction de la composition de l'alliage à différentes températures : T_1 (b), T_2 (c), T_3 (d), T_4 (e).

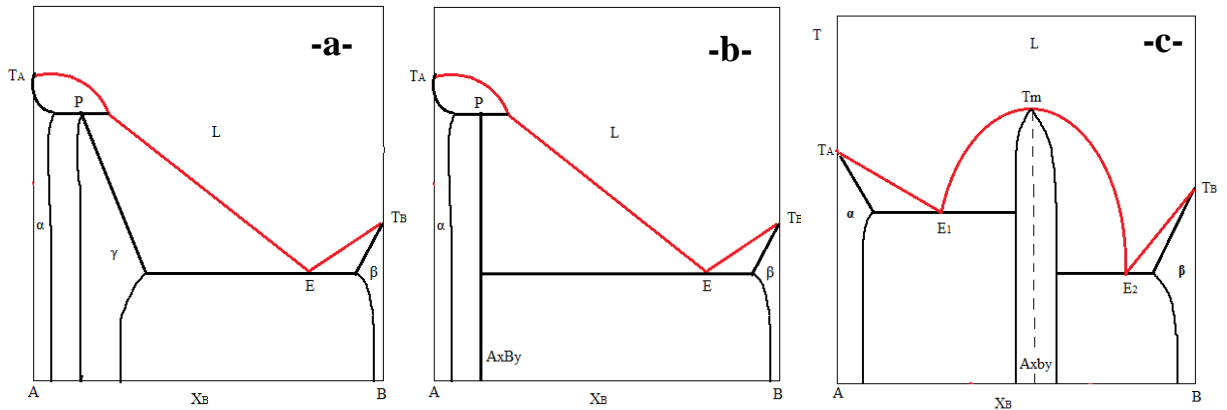


Fig. II-7 : Diagrammes de phases montre l'apparition d'un composé intermétallique résultant d'une réaction péritectique (a) et (b) ou d'une solidification directe (c).

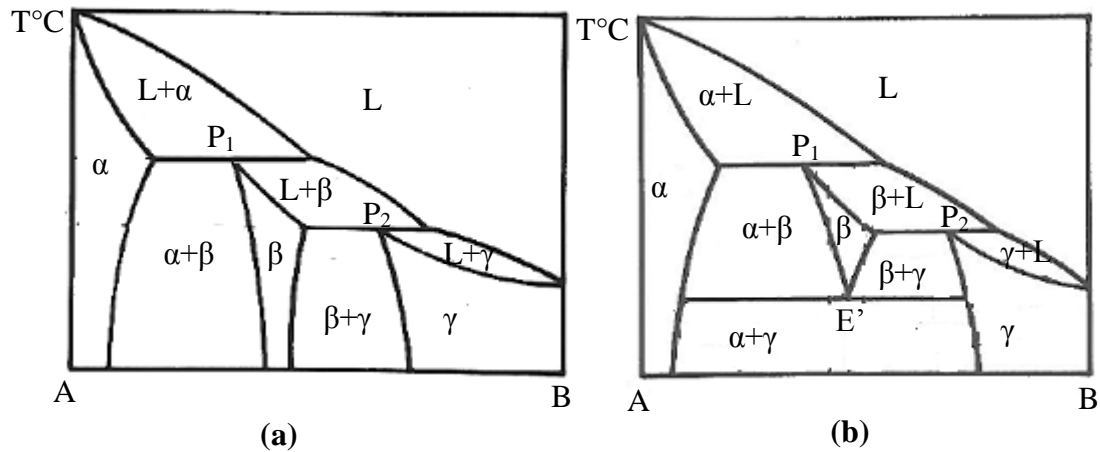


Fig. II-8 : Diagrammes de phases :
 (a) diagramme de phase montre l'apparition d'une phase intermédiaire,
 (b) diagramme de phases montre la disparition de la phase intermédiaire par une transformation eutectique

II-1-5- Détermination de pourcentage des phases en équilibre

Dans les domaines biphasés, les compositions des deux phases en équilibre sont parfaitement déterminées à une température donnée. Deux règles simples permettent de les déterminer.

✓ La règle de l'horizontale

À la température T_0 (Fig. II-9-) tous les alliages A-B de composition X tels que $X_B^\alpha < X < X_B^\beta$ sont constitués de deux phases α et β où X_B^α et X_B^β sont les concentrations en élément B dans les deux phases α et β respectivement, correspond aux deux points de limite de solubilité M

et P respectivement (limites du domaine biphasé) (fig. II-9-). La règle de l'horizontale précise donc la nature et la composition chimique des phases en équilibre à toutes les températures où le domaine biphasé existe.

✓ **La règle des segments inverses**

À la température T_0 (fig. II-9-), l'alliage particulier de composition X en élément B est caractérisé par une fraction $(1 - \chi)$ de phase α et par une fraction (χ) de la phase β . Les écarts de concentration sont les segments algébriques m et n.

On considère que l'alliage de concentration X contient N atomes, et que n_B^x , n_B^α et n_B^β sont les nombres des atomes B dans l'alliage considéré, la phase α et la phase β respectivement. Connaissant bien que :

$$n_B^x = n_B^\alpha + n_B^\beta$$

ce qui donne :

$$NX_B = NX_B^\alpha(1 - \chi) + NX_B^\beta(\chi)$$

On trouve donc :

$$\% \beta = \chi = \frac{(X_B - X_B^\alpha)}{(X_B^\beta - X_B^\alpha)} = \frac{m}{(m + n)}$$

$$\% \alpha = (1 - \chi) = \frac{(X_B^\beta - X_B)}{(X_B^\beta - X_B^\alpha)} = \frac{n}{(m + n)}$$

et $\frac{\chi}{(1-\chi)} = \frac{m}{n}$ (Loi de Levier).

Cette loi exprime aussi qu'une balance qui repose sur un couteau placé à la concentration moyenne est équilibrée lorsque les masses suspendues à ses extrémités sont celles de phases voisines. Le segment xM correspond à la fraction massique m_α et le segment xP correspond à la fraction massique m_β .

$\frac{m_\beta}{m_\alpha} = \frac{m}{n}$ ce qui donne la balance de levier (fig. II-11) où $m_\beta n = m_\alpha m$

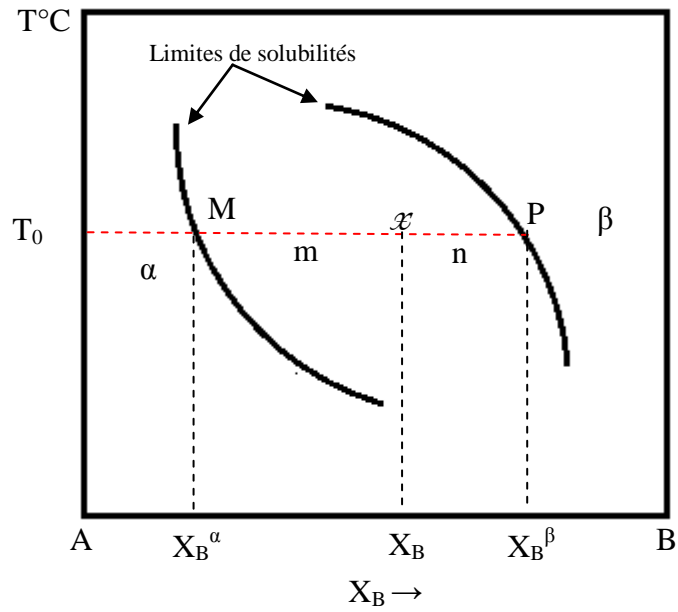


Fig. II-10 : La règle de l'horizontale et de segments inverses dans un domaine biphasé de diagramme de phase.

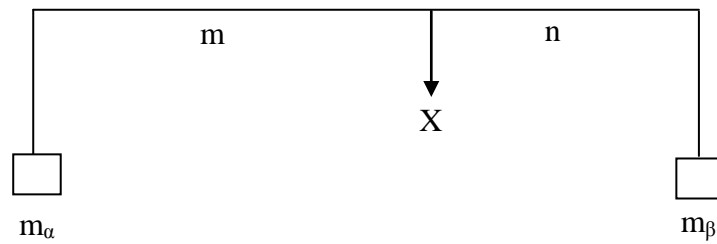


Fig. II-11 : Balance de Levier

II-1-6- Diagrammes d'équilibres avec des réactions entre des phases solides

❖ Cas de la Transformation eutectoïde

Le mécanisme de la transformation eutectoïde est très ressemblant à la transformation eutectique, mais au cours de cette transformation, c'est une phase solide qui se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides (le point E' sur la figure II-12-).

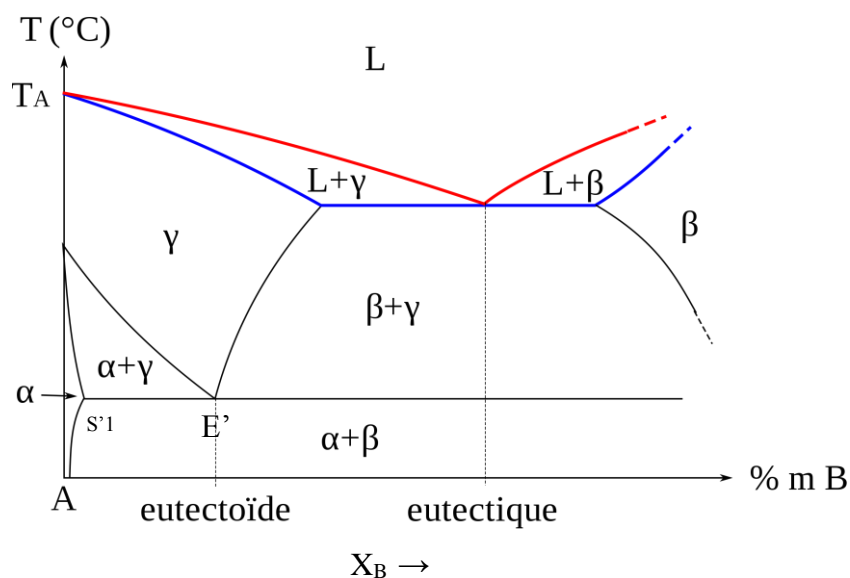
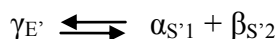
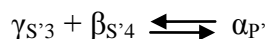


Fig. II-12-: Diagramme de phase avec un eutectique (point E) et un eutectoïde (point E').

❖ Cas de la transformation péritectoïde

Le mécanisme de la transformation péritectoïde est très ressemblant à la transformation péritectique, mais au cours de cette transformation solide, ce sont deux phases solides qui se transforment simultanément en une nouvelle phase solide (fig. II-13).



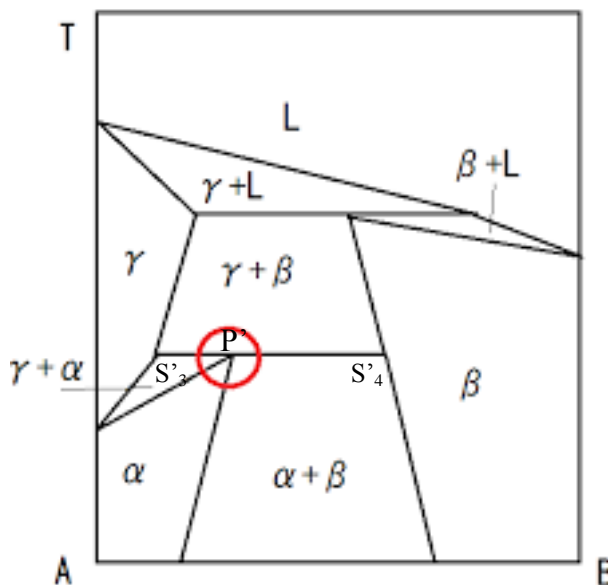


Fig. II-13 : Diagramme de phase avec un point péritectique

II-1-7- Autre cas de diagrammes de phases

❖ Transformation monotectique

La figure II-14 représente le cas d'une transformation monotectique, dont la particularité tient à l'existence d'une lacune de miscibilité, domaine où se séparent deux phases liquides non miscibles L_1 et L_2 . Cette transformation est caractérisée par la réaction suivante :

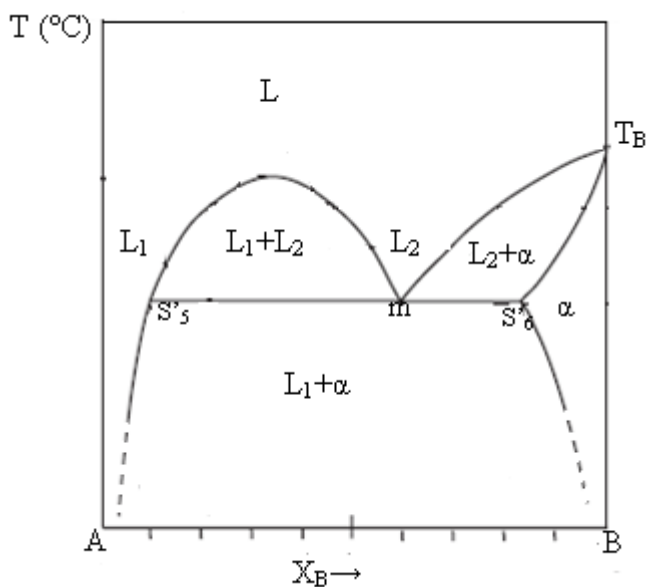
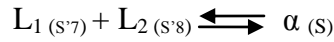


Fig. II-14 : Diagramme de phase représente une transformation monotectique.

❖ **Transformation syntectique :**

Cette transformation est caractérisée par la réaction suivante:



Dans ce type de diagramme d'équilibre, après la décomposition d'une phase liquide L en deux autres phases liquides L₁ et L₂, ces deux dernières phases donnent une phase solide à température constante T_s.

La figure II-15 montre une telle transformation. Les systèmes K-Zn et Na-Zn ont des diagrammes de phases contiens ce type de transformation.

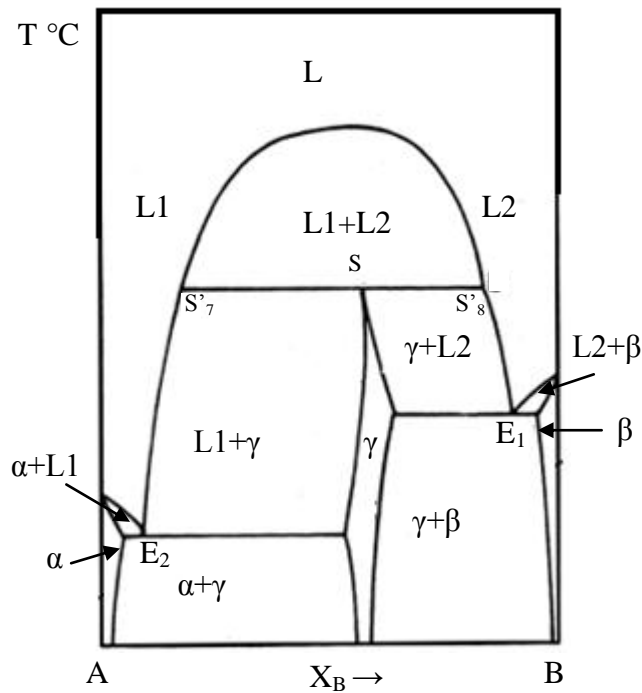


Fig. II-15 : Diagramme de phase a une transformation syntectique

❖ **Transformation métatectique :**

Il s'agit également d'un équilibre à trois phases, une phase liquide et deux phases solides. Le palier est analogue à un palier péritectique qui serait dessiné à l'envers dans l'échelle des températures. La figure II-16 illustre schématiquement cette disposition : la phase β se transforme au refroidissement à une phase liquide et une phase solide α . On rencontre cette disposition dans le système Cu-Sn.

Cette transformation est caractérisée par la réaction suivante:

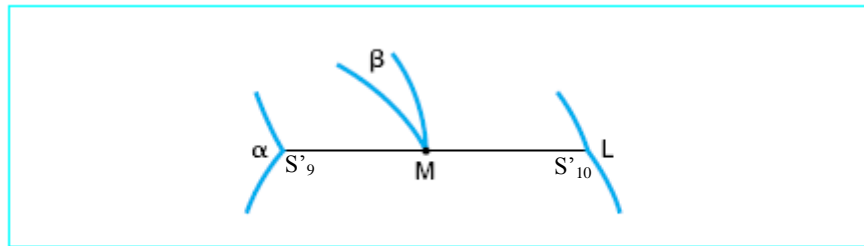
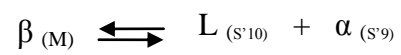


Fig. II-16 : Schéma représente un diagramme de phase dans le cas d'une transformation métatectique à trois phase α , β et L .

II- 1- Etude expérimentale de diagrammes de phases

II-1-1- Introduction

Les diagrammes de phases sont des représentations, dans le plan isobare (T, X) (température - composition), de la constitution physico-chimique d'un alliage dans son état thermodynamique d'équilibre. Il fournit en fonction de la température la nature, la composition chimique et les fractions massiques des phases en présence pour un alliage de concentration déterminée. Les diagrammes de phases décrivent les équilibres : liquide ↔ solide et solide ↔ solide qui régissent la solidification des alliages. Il y a méthodes complémentaires plus pratique qui permet de donner des informations globales sur le type de ces réactions physiques et chimiques entre les matériaux comme :

- La diffraction des rayons X (détermination de paramètre de réseau et la structure de la phase).
- Etude de variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration dans une phase homogène à température donnée.
- L'observation optique ou électronique.
- Les traitements thermiques (ou la méthode de trempe)
- La dilatation thermique.
- L'analyse thermique qui est la méthode la plus pratique.

II-2-2- Courbe de solidification d'un alliage A-B

On prépare un certain nombre d'échantillons avec des masses connus. Un échantillon est ensuite placé dans une étuve qui le porte à l'état liquide. Puis on étudie sa courbe d'analyse thermique, les deux changements de pente fournissent les points de diagramme de phase isobare, ainsi de proche en proche, on construit l'ensemble des courbes du liquidus et de solidus. Lors d'un refroidissement, le passage d'une phase à une autre provoque un fort dégagement d'énergie (chaleur latente de solidification) qui ralentie la diminution de la température et on observe sur la courbe d'analyse thermique (Fig. II-17) une bosse (expansion). Pour les transformations qui sont fait à température constante (eutectique), ces réactions apparaissent sur les courbes d'analyse thermique par un palier.

La courbe théorique représentée dans la figure II-17 pour un échantillon qui ne donne aucune transformation de phase a une équation :

$$T = T_0 e^{\left(\frac{-Kt}{c}\right)}$$

Où K : un constante

T₀ : la température initiale

C : la capacité calorifique

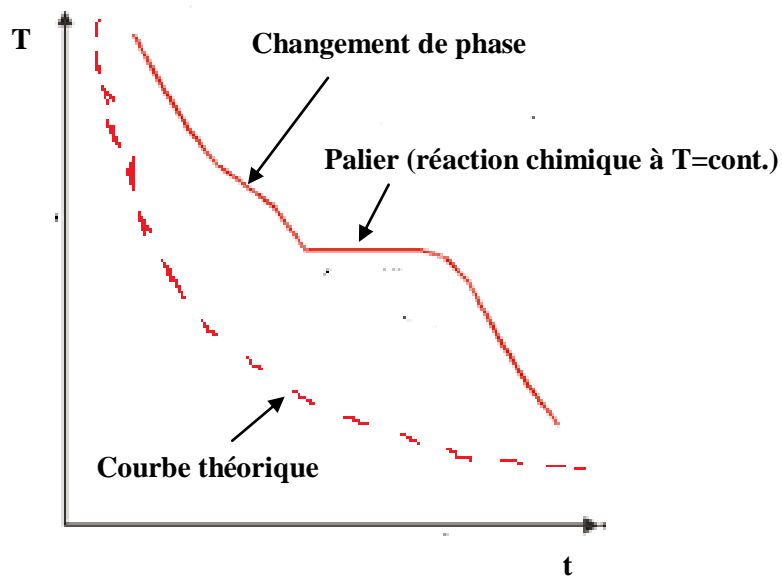


Fig. II-17 : Courbe de solidification d'un alliage A-B.

Étudions quelques cas de transformations subies par les alliages A-B pour des refroidissements lents depuis l'état liquide de façon à ce que l'équilibre soit constamment réalisé et que l'homogénéité de chacune des phases soit atteinte à chaque instant. Les figure micrographie présentent dans les figures : II-18, II-19, II-21, II-22 obtenus au cours de l'étude de diagramme de phase Pb-Sn en travaux pratiques de métallurgie de promotion des étudiants de l'année 2013 / 2014.

II-2-3- Diagramme de phase a un point eutectique

- *Alliages tels que $0 \leq X \leq X_{S1}$*

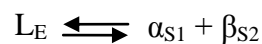
La verticale sur le diagramme d'équilibre caractéristique de ces alliages ne traverse pas le palier eutectique et ils ne sont donc pas concernés par la transformation eutectique (fig. II-18). Au cours du refroidissement, l'alliage subit les transformations suivantes :

- $T > T_c$: l'alliage est à l'état liquide à la composition homogène X.
- $T = T_c$: ce point correspond au début de la solidification, les premiers cristaux de la phase solide α formés ont une composition X (α_1) qui correspond à la composition de liquide X (l_1).
- $T_c < T < T_1$: la proportion de la phase solide α croît au détriment de celle du liquide.
- $T = T_1$: ce point correspond à la fin de la solidification, les dernières gouttes de liquide ont la composition X (l_2). L'intervalle $[T_c-T_1]$ s'appelle intervalle de solidification.
- $T = T_2$: l'alliage est à l'état solide d'une composition X (α_3), ce point correspond à la limite de solubilité de B dans A où on note la précipitation de la phase β (c'est-à-dire l'excès de B donne naissance à une solution solide β).
- $T < T_2$: Il y a une augmentation de pourcentage de la phase β dont leur proportion peut être déterminé grâce à la règle des segments inverses appliquée au domaine biphasé $\alpha + \beta$.

- *Alliages tels que $X = X_E$*

La composition de l'alliage est égale à celle du point eutectique : c'est l'alliage eutectique (fig. II-19).

- $T > T_E$: l'alliage est à l'état liquide à la composition homogène X.
- $T = T_E$: deux nouvelles phases solides $\alpha_{(S1)}$ et $\beta_{(S2)}$ apparaissent par germination à partir du liquide suivant la réaction :



A ce point il y a trois phases : la phase liquide et les deux phases solides α et β .

- $T < T_E$: la composition et la proportion des deux phases α et β de l'alliage eutectique évoluent selon la règle des segments inverses.

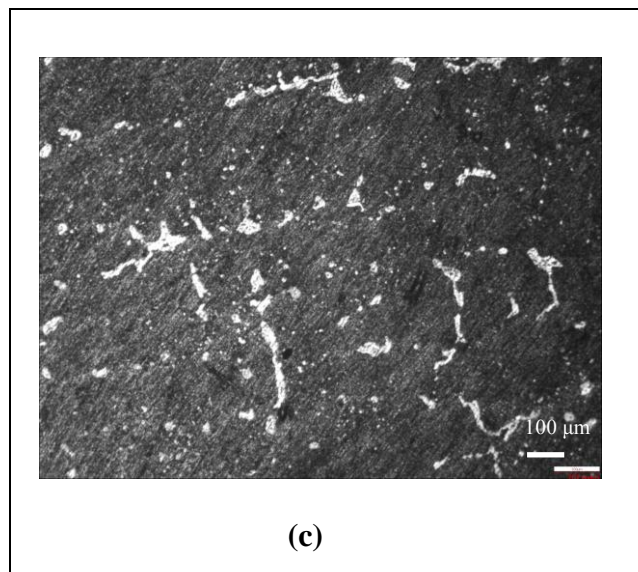
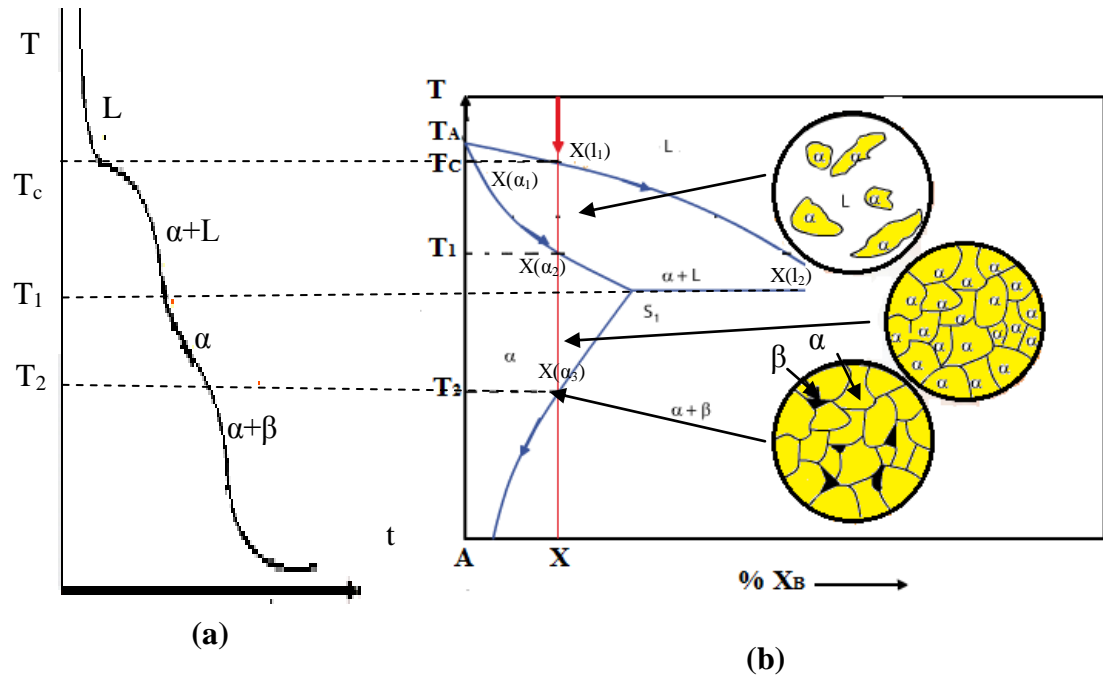


Fig. II-18 : Cas d'un diagramme a un point eutectique : solidification d'un alliage de composition X telle que $0 \leq X \leq X_{S1}$

- (a) courbe de refroidissement du même alliage
- (b) partie de diagramme de phase contient l'alliage de composition X
- (c) micrographie de l'alliage Pb-3 % mass. Sn refroidit jusqu'à l'ambiante

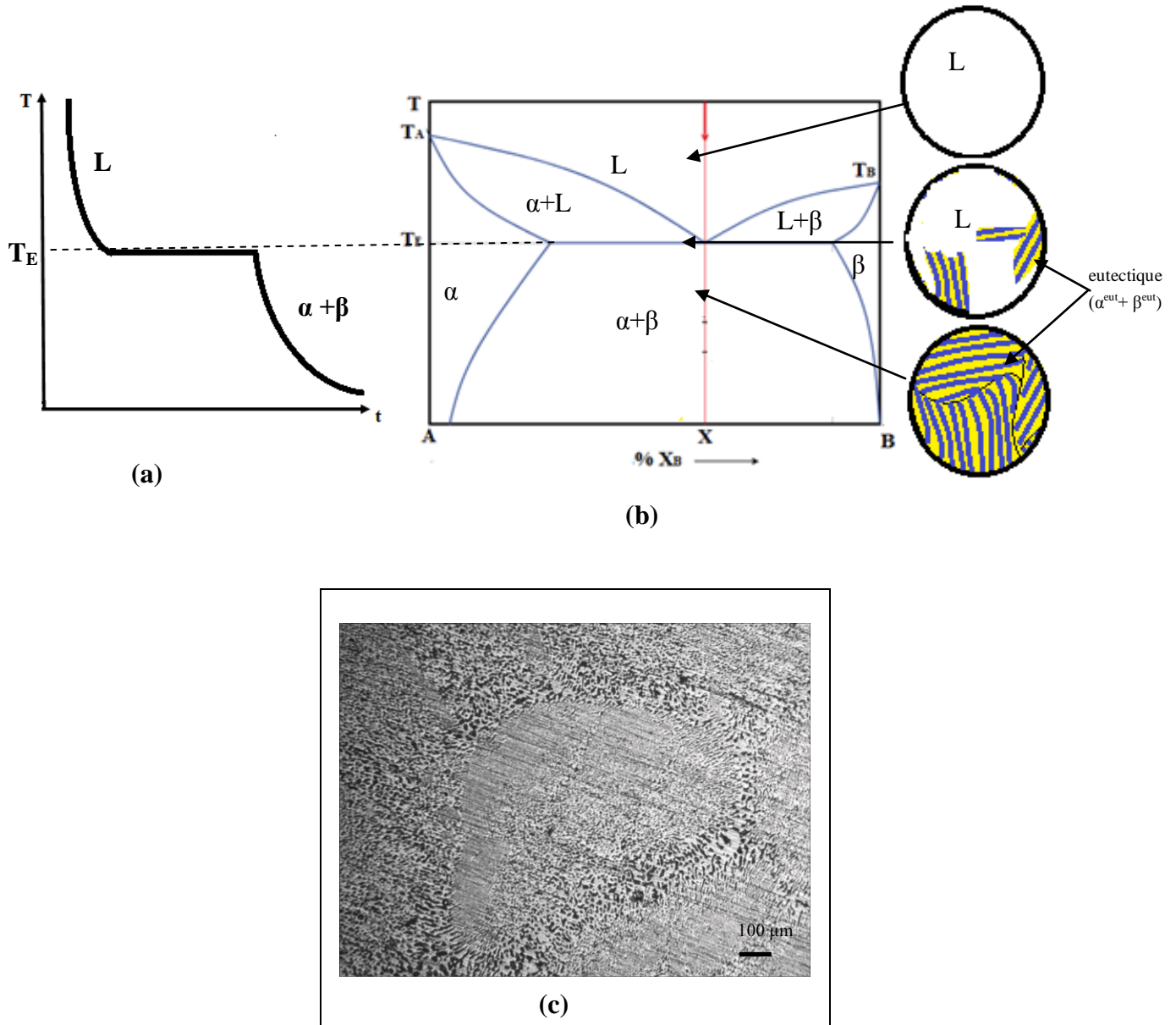


Fig. II-19 : Cas d'un diagramme a un point eutectique : solidification d'un alliage de composition X telle que $X = X_E$

- (a) courbe de refroidissement du même alliage
- (b) partie de diagramme de phase contient l'alliage de composition X
- (c) micrographie de l'alliage Pb-61,9 % mass. Sn refroidit jusqu'à l'ambiante

❖ Mécanisme de solidification de l'alliage eutectique ($X=X_E$)

Pendant la réaction eutectique, deux solides, l'un pauvre et l'autre riche en soluté, se forment à partir d'un liquide de composition homogène X_E . Au niveau de l'interface de solidification dans le liquide, il doit donc se produire une redistribution du soluté. Ainsi, si un germe de solide α , de composition $X_{S1} < X_E$ apparaît dans le liquide, il devra rejeter du soluté dans le liquide, favorisant ainsi l'apparition d'une phase β , de composition $X_{S2} > X_E$, dans son voisinage. La formation de cette phase β appauvrit le liquide avoisinant en soluté, favorisant ainsi à son tour la formation de nouveaux germes α . Cette transformation, schématisée à la figure II-20, se produit par un mécanisme coopératif de croissance simultanée des deux phases α et β .

Ce mécanisme de formation explique le fait que la microstructure eutectique soit un mélange intime et souvent régulier des deux phases dont il est constitué. Selon les conditions de solidification, la nature du système et son niveau d'impuretés, un constituant eutectique peut avoir plusieurs types de morphologie : structures en lamelles, en bâtonnets, en globules ou aciculaire comme on a indiqué précédemment.

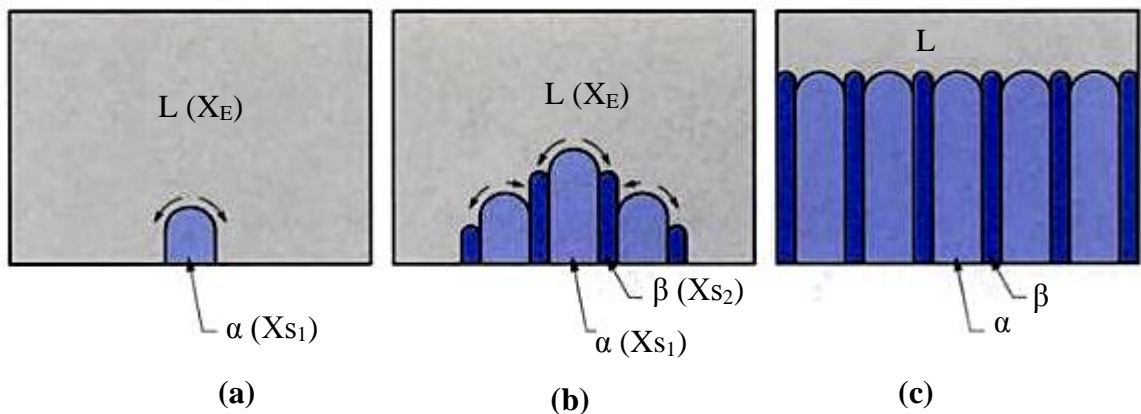


Fig. II-20 : Schéma de la formation et de la croissance d'un constituant eutectique [15] :

- (a) formation, au sein du liquide de composition X_E , d'un germe de la phase α de composition X_{S1} . les flèches représentent le rejet du soluté devant le germe α
- (b) croissance latérale de l'eutectique par formation de la phase β ,
- (c) croissance plane du front de solidification

- **Alliages tels que $X_{S1} < X < X_E$ (alliage hypoeutectique)**

Ces alliages sont appelés alliages hypoeutectiques et leur refroidissement depuis l'état liquide peut être décrit de la manière suivante (fig. II-21) :

- $T = T_c$: ce point correspond au début de la solidification, les premiers cristaux de la phase solide α formés ont une composition $X (\alpha_1)$.
- $T = T_E + \varepsilon$: l'alliage est biphasé, il est constitué de cristaux de la phase α de composition chimique $X (s_1)$ et de liquide eutectique de composition X_E . Les grains de la phase α formés avant l'eutectique sont dites proeutectiques.
- $T = T_E$: la solution solide proeutectique ne subit aucune transformation. Seul le liquide eutectique subit la transformation isotherme : $L_E \rightleftharpoons \alpha_{S1} + \beta_{S2}$
- $T = T_E - \varepsilon$: l'alliage est biphasé, il comporte des cristaux de la phase α de composition chimique $X (s_1)$ et des cristaux de la phase β de composition chimique $X (s_2)$ (c'est l'eutectique) ainsi que des grains de la phase α proeutectique.

- **Alliages tels que $X_E < X < X_{S3}$ (alliage hypereutectique)**

Ces alliages sont appelés alliages hypereutectiques et leur description est similaire à celle des alliages hypoeutectiques (Fig. II-22-), où la phase qui est formée avant la formation de l'eutectique c'est la phase β proeutectique.

II-2-4- Triangle de TAMMAN

On mesure sur la courbe d'analyse thermique la durée du palier eutectique que l'en reporte verticalement à partir de la température de l'eutectique sur chaque état étudiée (fig. II-23) les points obtenus appartiennent aux cotés d'un triangle dite *triangle de Tamman*, dont l'abscisse du troisième sommet nous donne l'état de l'eutectique.

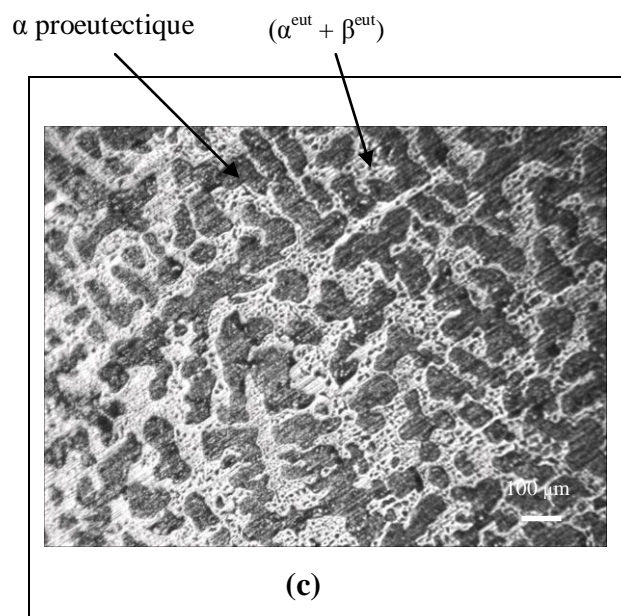
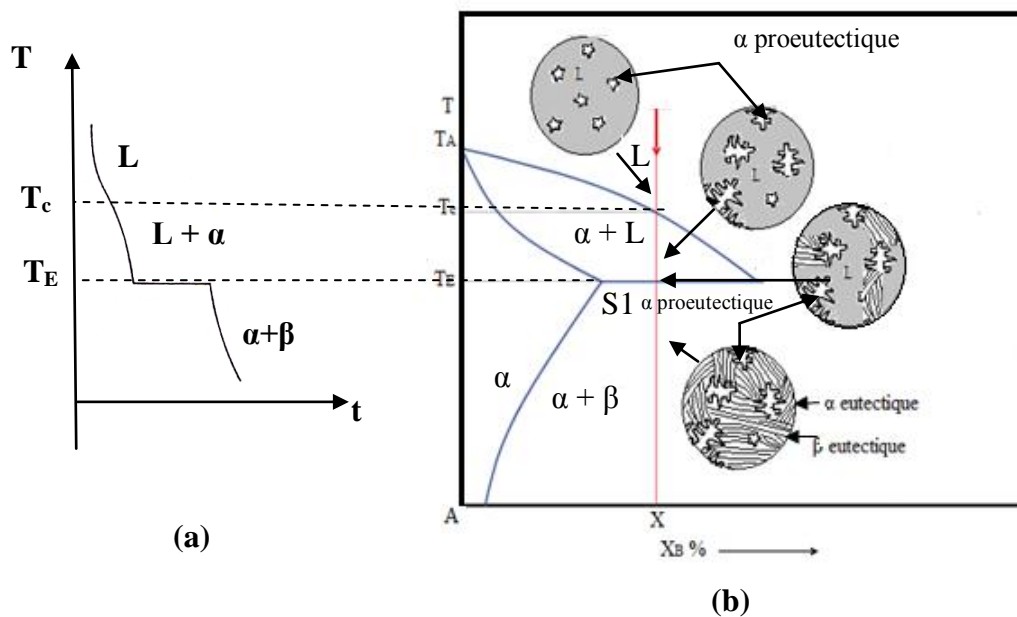


Fig. II-21 : Cas d'un diagramme a un point eutectique : solidification d'un alliage de composition X telle que $X_{S1} \leq X \leq X_E$

(a) courbe de refroidissement de cet alliage

(b) partie de diagramme de phases contenant l'alliage hypoeutectique

(c) micrographie d'un alliage hypoeutectique $Pb-35 \%$ mass. Sn

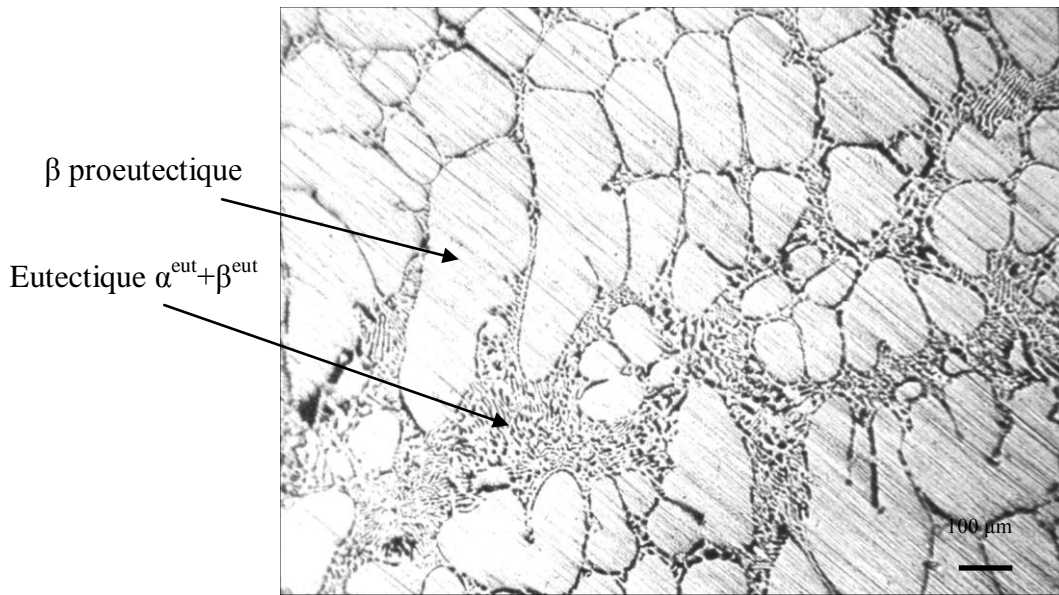


Fig. II-22 : Alliage hypereutectique Pb-84 % mass. Sn

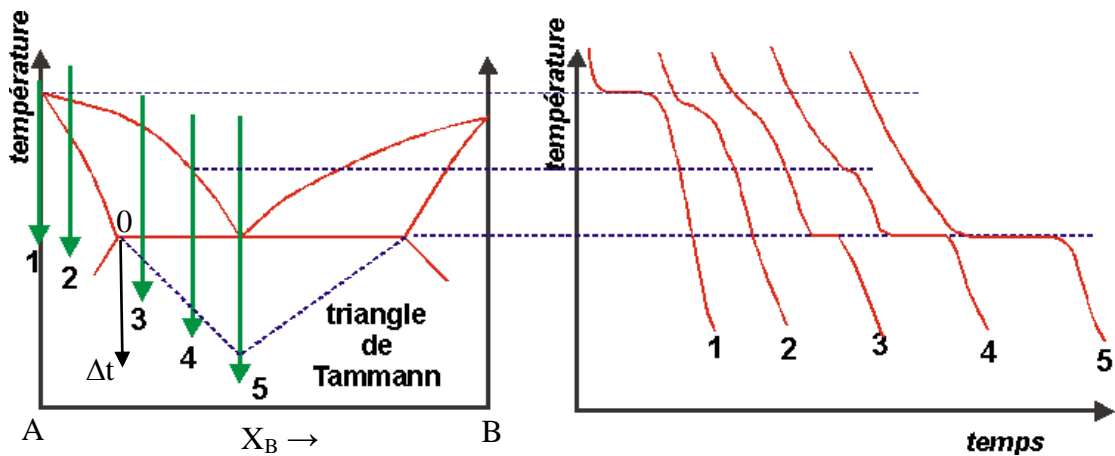
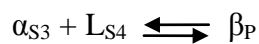


Fig. II-23 : Principe de tracer le triangle de TAMMANN

II-2-5- Diagramme de phases a un point péricectique

Une transformation péricectique implique la transformation d'une phase solide et d'une phase liquide en une nouvelle phase solide unique de composition parfaitement définie cette réaction peut s'écrire :



❖ Mécanisme de la transformation péritectique

Le déroulement de la réaction péritectique a été observé expérimentalement en solidification dirigée sur un alliage Cu-70% mass. Sn. Dans les premiers stades de la solidification, les trois phases restent en contact, et la croissance de β s'accompagne de la dissolution de la phase α .

Le premier stade de la croissance péritectique (réaction péritectique), se termine lorsque la couche β entoure complètement la phase primaire α . Peut alors commencer le second stade de la croissance péritectique correspondant à l'épaississement de la couche β entre α et le liquide (transformation péritectique).

La transformation péritectique étant définie comme l'épaississement de la couche β entre la phase primaire α et le liquide, elle s'opère donc par un mécanisme de diffusion à travers la couche β . La figure II-24 de (a) à (c) montre le développement de la microstructure au cours de solidification d'un alliage péritectique (représenté par un verticale sur la figure II-24)

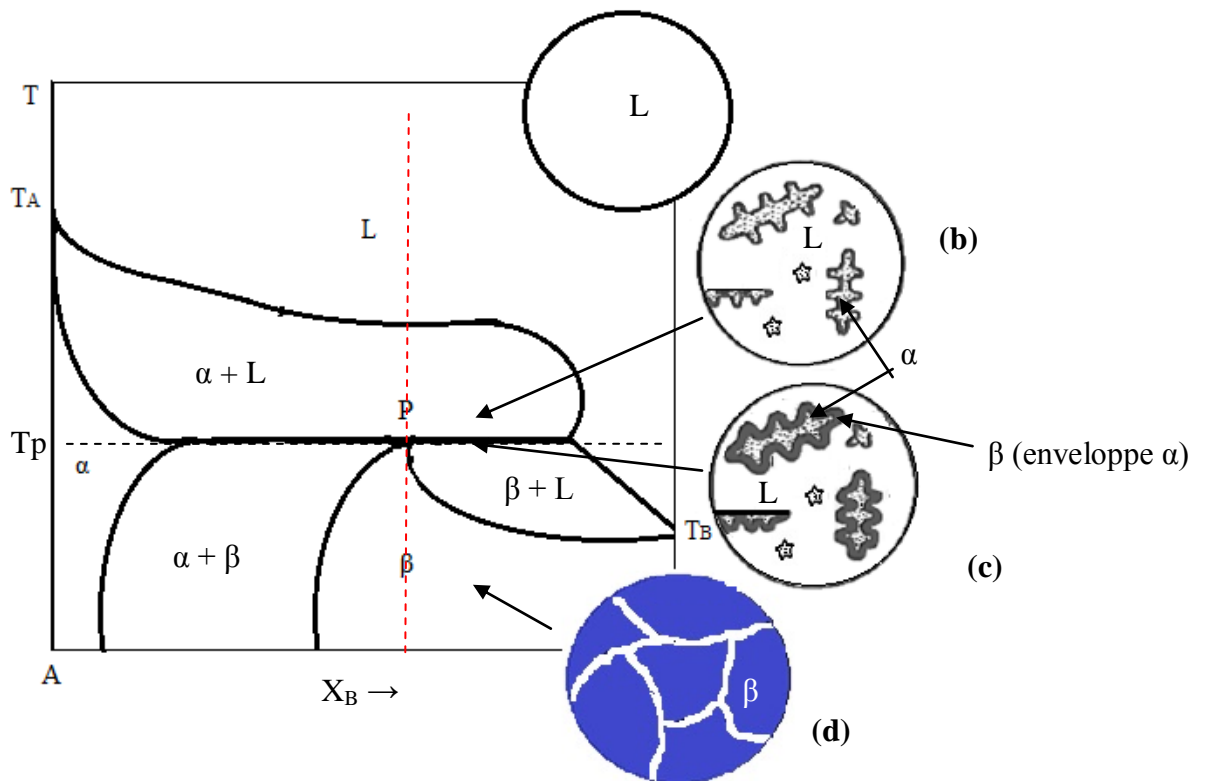


Fig. II-24: Schéma de la formation et de la croissance d'un alliage péritectique :

- (b) formation de la phase α au dépend de la phase liquide L
- (c) formation de la phase β au dépend de la phase α (β enveloppé α) et de la phase liquide.
- (d) développement de la phase β

La figure II-25 représente des courbes de refroidissement typiques des trois différents alliages appartenant d'un diagramme a un point péritectique.

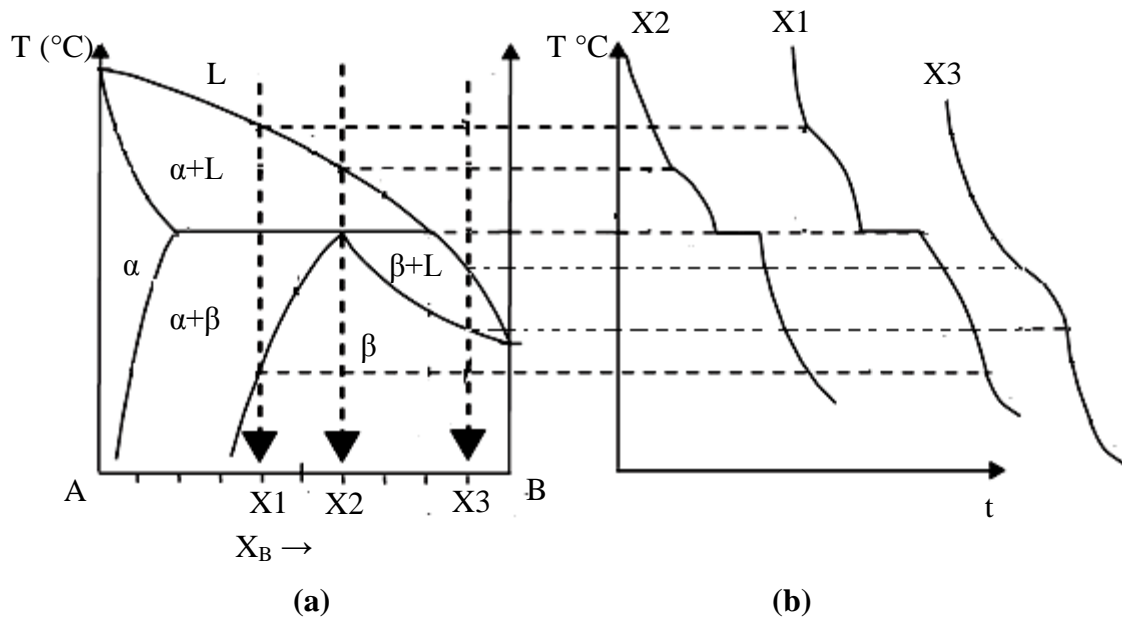


Fig. II-25 : (a) diagramme de phase a une transformation péritectique
(b) courbes de refroidissement de trois différents alliages.

Chapitre III

Changement de phase

III-1- Introduction

Pourquoi étudier la diffusion ?

L'étude thermodynamique des équilibre de phases établit la composition des phases à l'équilibre, mais elle ne donne aucune indication, ni sur la cinétique des transformations de phases, ni sur la microstructure formée (en particulier sur la taille et la morphologie des phases).

Pour qu'une transformation de phases puisse s'effectuer, il est nécessaire que l'enthalpie libre de système diminue lors de la transformation. Cette condition est cependant loin d'être suffisante. En effet, la transformation d'une phase dans une autre se fait en général par un mécanisme de germination et de croissance.

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 (diffusion des atomes) ou des molécules à l'état liquide et à l'état solide qui contrôle, dans une large mesure, la formation des microstructures.

III-2- Diffusion

La diffusion est un déplacement aléatoire d'atomes ou de lacunes dans le réseau cristallin (migration), provoqué par l'agitation thermique, dont la longueur est au moins égale à une distance interatomique. Les phénomènes de diffusion régissent la cinétique de nombreux processus métallurgiques tels que :

- la solidification,
- l'homogénéisation par recuit des alliages,
- les transformations de phases (à l'exception des transformations martensitiques),
- la précipitation,
- la restauration,
- la recristallisation.

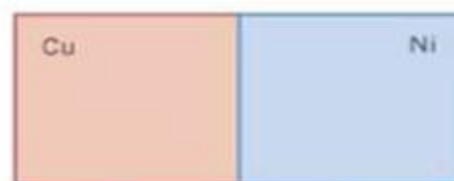
Comment on peut réaliser la diffusion ?

Les phénomènes de diffusion sont relativement complexes à modéliser mathématiquement et nous envisagerons dans la suite le cas de la diffusion unidirectionnelle et binaire (entre deux éléments chimiques A et B). L'expérience la plus classique consiste à plaquer deux métaux A et B, à chauffer l'ensemble (*couple de diffusion*) pour étudier l'interpénétration des deux métaux.

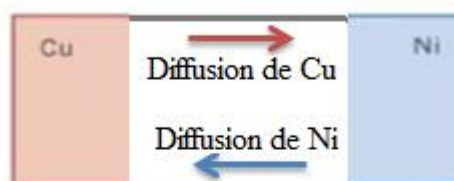
Qualitativement, il apparaît que les atomes de chaque élément se déplacent depuis les régions

riches en cet élément vers les régions pauvres en cet élément, plus précisément sous l'influence d'un gradient de concentration qui est la force motrice du phénomène. Ce processus est tout à fait similaire au déplacement de charges électriques sous l'influence d'un gradient de potentiel ou au transfert de chaleur sous l'influence d'un gradient de température.

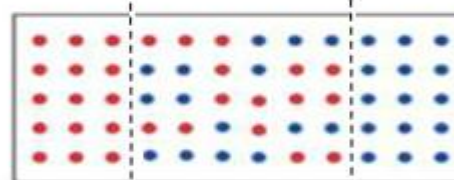
Couple de diffusion Cu-Ni **avant** traitement thermique.



Couple de diffusion Cu-Ni **après** traitement thermique à T élevé (<T fusion de Cu et Ni).



Représentation schématique de la position des atomes de Cu et de Ni au sein de couple de diffusion.



Concentration de Cu et Ni en fonction de la position des deux côtés de couple.

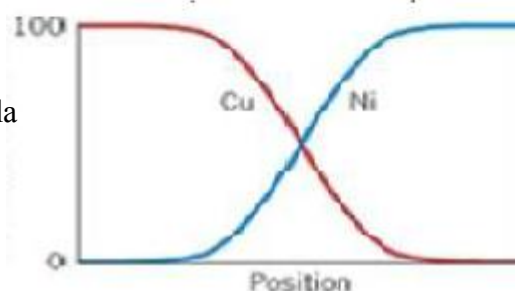


Fig. III-1 : Couple de diffusion cuivre – nickel (interdiffusion de Cu et de Ni)

III-2-1. Mécanismes de diffusion

Un solide cristallin est un arrangement régulier d'atomes, mais il présente des défauts. Ce sont ces défauts qui permettent la diffusion, et essentiellement les défauts ponctuels. On distingue essentiellement deux mécanismes (fig. III-2):

- le mécanisme lacunaire : le cristal présente des lacunes, c'est-à-dire que certains sites sont vides ; un atome voisin de la lacune peut donc sauter cette place vide et se déplacer d'une position à l'autre (cas des solutions solides de substitution),
- le mécanisme interstitiel : si l'on représente les atomes comme des sphères dures,

un cristal est un empilement de sphères dures et il reste de l'espace vide entre les sphères ; un petit atome peut donc se glisser dans un de ces interstices, et sauter d'un interstice vers un interstice voisin (cas des solutions solides d'insertion).

Dans tous les cas, il s'agit de sauts atomiques d'une position vers une position voisine, sous l'effet de l'agitation thermique.

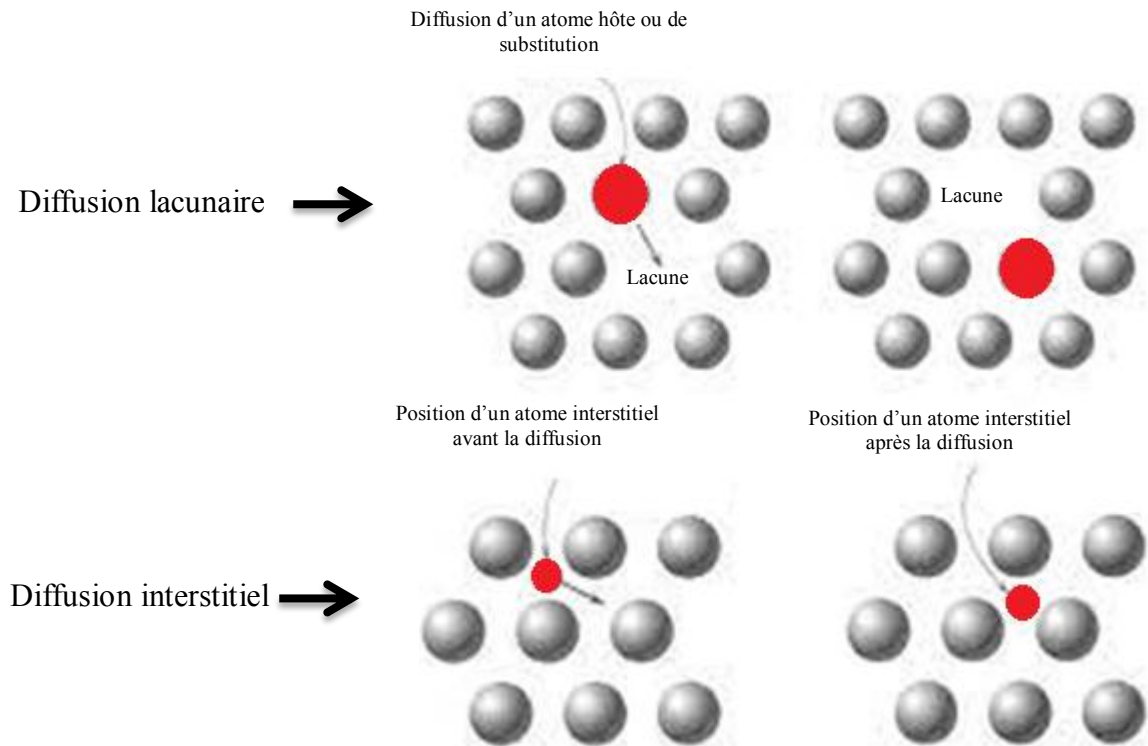


Fig. III-2 : Mécanismes de diffusion

Dans la plupart des alliages métalliques, la diffusion interstitielle s'effectue beaucoup plus rapidement que la diffusion lacunaire, car les atomes interstitiels sont plus petit et par conséquent, plus mobiles. De plus, le fait que les sites interstitiels vides soient plus nombreux que les lacunes confère à la diffusion interstitielle une probabilité supérieure à celle de la diffusion lacunaire.

III-2-2. Diffusion dans les alliages et diffusion chimique

❖ Diffusion homogènes : diffusion de traceurs

La mesure des coefficients d'autodiffusion d'un traceur A^* dans le cristal A pur, peut être appliqué à l'étude de la diffusion d'un traceur quelconque dans un système homogène, métal pur ou alliage. En effet, la sensibilité de détection des atomes radioactifs est telle que le traceur peut être introduite en quantités infinitésimales, sans modifier la composition du cristal. Pour un système AB on peut étudier :

- L'autodiffusion de A (A^* dans A)
- L'hétérodiffusion à dilution infinie de B dans A pur (le traceur B^* remplaçant le traceur A^* de l'autodiffusion)
- L'influence de traces de B sur l'autodiffusion de A et l'hétérodiffusion de B (A^* et B^* dans un alliage à base de A contenant de 0 à quelque % atomique de B)
- La diffusion de des traceurs A^* et B^* dans des alliages AB de toutes compositions.

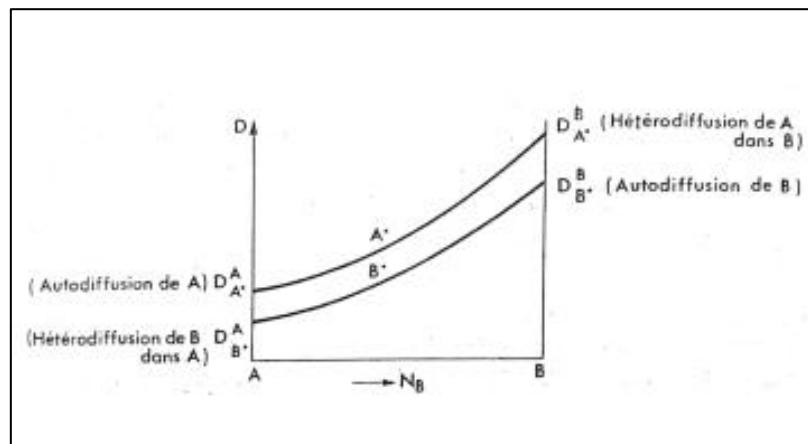


Fig. III-3 : Diffusion de traceur A^* et B^* dans les alliages AB

❖ Systèmes hétérogènes : diffusion chimique (interdiffusion)

Dans ce cas le système est hétérogène. Ce processus est considéré complexe puisque la composition varie continûment. La complexité vient des interactions chimiques entre atomes des espèces A et B. L'interdiffusion s'opère sous l'effet de deux types de forces :

- L'entropie de mélange d'une solution idéale (comme le cas d'un traceur A^* dans A pur)

- D'une part le gradient d'activité thermodynamique qui favorise les sauts des atomes d'une espèce dans un sens, vers les régions de composition telle que son activité γ est plus faible.

Il est démontré que le flux de A (ou de B) peut toujours s'exprimer sous forme d'une loi de proportionnalité au gradient de concentration (relation de Darken) :

$$D_A = D_A^* \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln X} \right]$$

Où D_A et D_A^* les coefficients de l'autodiffusion dans un alliage homogène de même composition que celle du couple de diffusion au point considéré.

III-2-3. Diffusion en régime stationnaire

La diffusion est un processus lié au temps, ce qui signifie, en termes macroscopiques, que la quantité d'un élément qui se déplace au sein d'un autre est fonction du temps. Il est souvent nécessaire de connaître la vitesse de la diffusion, c'est-à-dire la vitesse du déplacement de masse. Cette vitesse s'exprime fréquemment sous la forme d'un flux de diffusion (J), correspondant à la masse (ou encore au nombre d'atomes) M qui diffuse perpendiculairement à l'unité de surface d'une section d'un solide par unité de temps. Elle peut être représentée par l'équation suivante :

$$J = \frac{M}{St}$$

Où S est l'aire de la section dans laquelle la diffusion se produit et t est la durée de la diffusion. Cette équation peut aussi prendre une forme différentielle :

$$J = \frac{1}{S} \frac{dM}{dt}$$

Les unités utilisées pour J sont : $\text{Kg/m}^2 \cdot \text{s}$ ou $\text{atomes/m}^2 \cdot \text{s}$.

Lorsque le flux de diffusion ne varie pas avec le temps, il est dans un état dit *stationnaire*. Parmi les exemples Courants de diffusion en régime stationnaire, on retrouve la diffusion des atomes d'un gaz dans une plaque de métal ou la concentration (ou la pression) des espèces diffusantes demeure constante sur les deux surface de la plaque, ce qu'illustre la figure III-4.

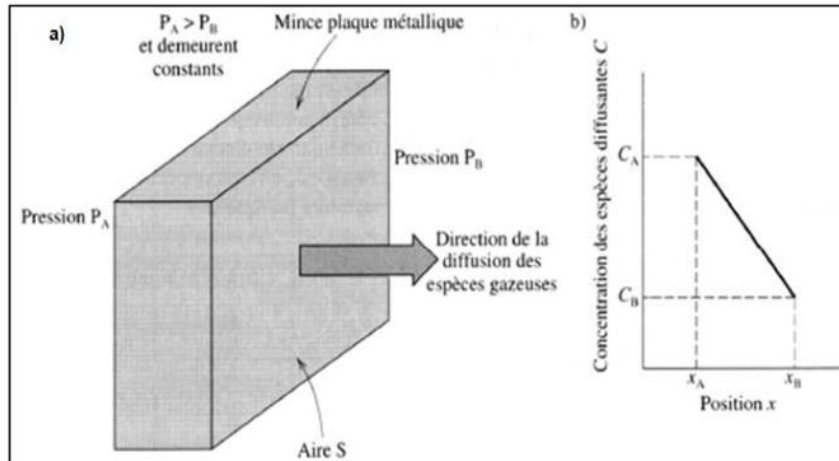


Fig. III-4 : a) Diffusion en régime stationnaire dans une plaque mince.
 b) Profil de concentration linéaire correspondant à la diffusion illustrée en a)

Lorsqu'on indique sur un graphique les différentes valeurs de la concentration C en fonction de la position (ou de la distance) dans un solide X , il en résulte une courbe appelée profil de concentration, et la pente relevée en tout point de cette courbe porte le nom de gradient de concentration :

$$\text{Gradient de concentration} = \frac{dC}{dx}$$

Dans le cas présent, le profil de concentration est présumé être linéaire, comme le montre la figure III-4-b.

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$

Dans certains problèmes de diffusion, il est pratique d'exprimer la concentration en masse des espèces diffusantes par unité de volume du solide (Kg/m^3 ou g/cm^3). La relation mathématique propre à la diffusion en régime stationnaire dans une seule direction (x) est relativement simple, puisque le flux est proportionnel au gradient de concentration selon l'équation suivante :

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

Cette équation est connue sous le nom de *première loi de Fick*. La constante de

proportionnalité D est appelée coefficient de diffusion et s'exprime m^2/s . Le signe négatif présent dans cette équation indique que la diffusion est orientée vers le bas du gradient de concentration, c'est-à-dire d'une concentration plus élevée vers une concentration plus faible. $\frac{dC}{dx}$ est la force motrice de la diffusion.

III-2-4. Diffusion en régime non stationnaire

En pratique, la diffusion est généralement non stationnaire. En effet, le flux de diffusion et le gradient de concentration varient en fonction du temps en un point précis d'un solide, et il en résulte une accumulation ou une diminution nette de l'espèce diffusante. C'est ce que montre la figure III-5, où apparaissent les profils de concentration correspondant à trois temps différents. Lorsqu'il s'agit d'une diffusion en régime non stationnaire ou transitoire, il n'est plus indiqué d'utiliser de la première loi de Fick et il faut plutôt recourir à l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Cette équation représente **la seconde loi de Fick**. Lorsque le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration (ce qui doit être vérifié pour toute diffusion). Cette équation est simplifiée ainsi :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

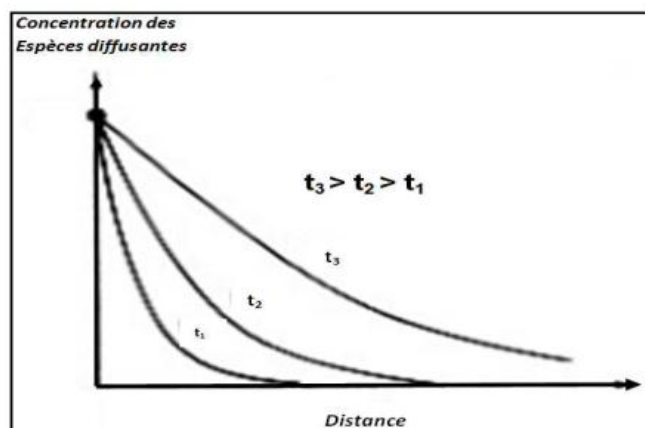


Fig. III-5 : Profils de concentration établis à trois temps différents t_1 , t_2 et t_3 dans le cas d'une diffusion en régime non stationnaire

La solution de cette équation pour un solide semi-infini dans lequel la concentration superficielle demeure constante. De plus les hypothèses suivantes sont posées :

- Avant la diffusion, tous les atomes du soluté qui diffusent dans le solide sont uniformément répartis selon une concentration C_0 .
- La valeur de x à la surface est égale à zéro et elle augmente avec la distance parcourue dans le solide.
- Le temps zéro représente l'instant précédent immédiatement le début de la diffusion.

Les conditions aux frontières sont simplement les suivantes :

Si $t = 0$, $C = C_0$ lorsque $0 \leq x \leq \infty$

Si $t > 0$, $C = C_s$ (concentration superficielle constante) lorsque $x = 0$

$C = C_x$ lorsque $x = \infty$

L'application de ces données à l'équation précédente donne la solution suivante :

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

C_x est la concentration à une distance x , et **erf (z)** est la fonction erreur de Gausse, elle est définie par:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

Cette relation reflète la relation entre la concentration, la position et le temps (C_x) étant fonction du paramètre sans dimension $\frac{x}{\sqrt{Dt}}$ peut être déterminée pour toute position et pour tout temps si C_0 , C_s et D sont connus.

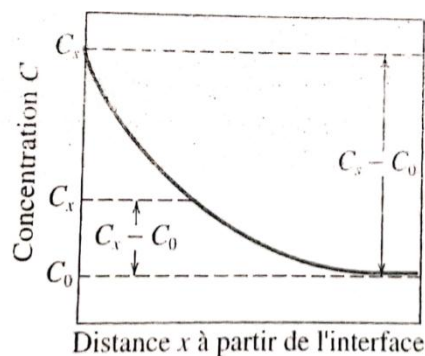


Fig. III-6. : Profil de concentration dans le cas d'une diffusion en régime non stationnaire

Dans l'hypothèse où il est souhaitable d'obtenir une concentration déterminée pour le soluté C_1 dans un alliage :

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{constant}$$

Dans ce cas :

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constant}$$

Et

$$\frac{x^2}{Dt} = \text{constant}$$

III-2-4. Facteur influant sur la diffusion

❖ Espèces diffusantes

La valeur du coefficient de diffusion D donne un aperçu de la vitesse de diffusion des atomes. Le tableau ci-dessous regroupe les coefficients, tant en ce qui concerne l'autodiffusion que l'interdiffusion, de plusieurs systèmes métalliques.

Les espèces diffusantes et le matériau hôte ont une incidence sur le coefficient de diffusion. Par exemple, l'autodiffusion dans le fer- α et l'interdiffusion du carbone dans le fer- α à 500°C caractérisent par des valeurs très différentes, qui sont respectivement de $3,0 \cdot 10^{-21}$ et de $2,4 \cdot 10^{-12}$ m²/s. Cette comparaison révèle également le contraste marqué entre la vitesse de diffusion lacunaire et la vitesse de diffusion interstitielle. L'autodiffusion procède selon un mécanisme lacunaire, tandis que la diffusion du carbone dans le fer est plutôt de nature interstitielle.

Tableau III-1 : Valeurs relatives de D

Espèces diffusantes	Métal hôte	D_0 (m ² /s)	Énergie d'activation Q_d		Valeurs calculées	
			kJ/mol	eV/atome	T(°C)	D (m ² /s)
Fe	Fe- α (CC)	$2,8 \times 10^{-4}$	251	2,60	500	$3,0 \times 10^{-21}$
					900	$1,8 \times 10^{-15}$
Fe	Fe- γ (CFC)	$5,0 \times 10^{-5}$	284	2,94	900	$1,1 \times 10^{-17}$
					1100	$7,8 \times 10^{-16}$
C	Fe- α	$6,2 \times 10^{-7}$	80	0,83	500	$2,4 \times 10^{-12}$
					900	$1,7 \times 10^{-16}$
C	Fe- γ	$2,3 \times 10^{-5}$	148	1,53	900	$5,9 \times 10^{-12}$
					1100	$5,3 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7,8 \times 10^{-5}$	211	2,19	500	$4,2 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$2,4 \times 10^{-5}$	189	1,96	500	$4,0 \times 10^{-18}$
Al	Al	$2,3 \times 10^{-4}$	144	1,49	500	$4,2 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6,5 \times 10^{-5}$	136	1,41	500	$4,1 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1,2 \times 10^{-4}$	131	1,35	500	$1,9 \times 10^{-13}$
Cu	Ni	$2,7 \times 10^{-5}$	256	2,65	500	$1,3 \times 10^{-22}$

❖ Température

La température exerce une influence très prononcée sur le coefficient et la vitesse de diffusion. Ainsi, dans le cas de l'autodiffusion du fer dans le Fe- α , le coefficient de diffusion devient environ 10^6 fois plus élevé, passant de $3,0 \times 10^{-21}$ et de $1,8 \times 10^{-15}$ m²/s, lorsque la température augmente de 500°C à 900°C. Le rapport entre la température et le coefficient de diffusion s'établit conformément à l'équation suivante appelée *loi Arrhenius*:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right)$$

Avec :

Q_d : l'énergie d'activation du phénomène exprimé par eV/mole ou, cal/mole,

R : constante molaire des gaz ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),

T (K) : température absolue de diffusion,

D_0 : facteur de fréquence (facteur préexponentiel): il a les mêmes dimensions que D, et sa valeur est celle du coefficient de diffusion pour $1/T = 0$, c'est-à-dire pour une température infinie.

III-2-5. Effet Smigelskas-Kirkendall

L'inégalité des flux de diffusion dans un couple binaire A-B, liée à la différence des coefficients de diffusion intrinsèques D_A et D_B des deux éléments, provoque un déplacement de matière plus important vers l'un des côtés du couple par rapport à l'interface d'origine $x = 0$. Il s'ensuit que le réseau qui perd le plus d'atomes devient lacunaire (A par exemple), puisque les atomes de l'autre partie du couple (B) n'ont pas eu le temps de venir occuper les sites du réseau A. Dans la zone de diffusion, le côté A du couple a donc tendance à se contracter, tandis que le côté B tend à se dilater ; il y a par suite un déplacement de l'interface initiale.

Le déplacement de l'interface a été clairement mis en évidence pour la première fois par Smigelskas et Kirkendall sur des couples de cuivre-laiton (70-30 % masse), l'interface d'origine étant repérée par des fils de molybdène. Pour bien mettre en évidence l'effet Kirkendall, c'est-à-dire le déplacement des plans du réseau, qui se produit lors de la diffusion chimique, on soude les deux métaux étudiés A et B, en plaçant à l'interface une petite feuille de métal réfractaire (tungstène) très mince (10 μm environ) sur une partie seulement de l'interface $x = 0$, et dans le prolongement des fils de tungstène également très fins (fig. III-7).

Pendant le traitement de diffusion, la feuille de tungstène joue le rôle d'un écran et empêche le déplacement des atomes A et B : elle constitue donc un repère fixe pour les régions où la diffusion reste possible. Les fils, au contraire, du fait de leur faible diamètre, ne perturbent pas les flux de diffusion et vont donc se déplacer avec la vitesse des plans du réseau. La mesure micrographique du déplacement des fils par rapport à la feuille permet de déterminer cette vitesse v . On montre théoriquement que v s'exprime par la relation suivante :

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial c}{\partial x}$$

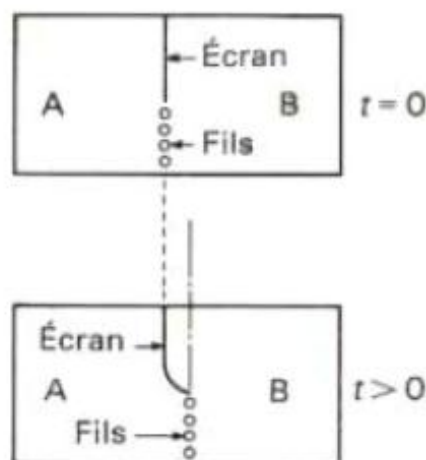


Fig. III-7 : Préparation d'un couple de diffusion montre le phénomène Smigelskas-Kirkendall

III-2-6. Diffusion en système ternaire ou quaternaire (équation de Darken) : Diffusion inverse

Considérons non plus un couple de diffusion binaire A-B mais un couple formé par deux alliages dont l'un contiendrait un élément supplémentaire. C'est le cas par exemple d'un couplage qui serait réalisé entre un acier au carbone et un acier au chrome (quelques pour-cent) ayant la même teneur en carbone (0,45 % masse) (fig. III-8).

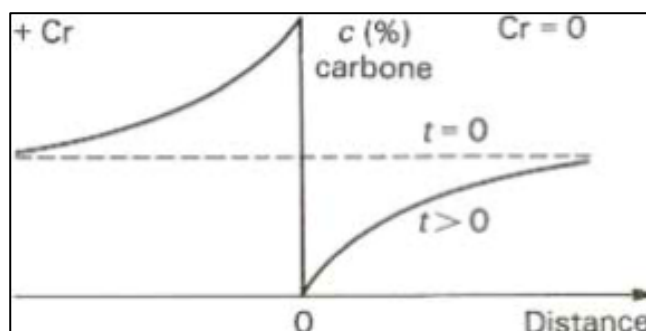


Fig. III-8 : Distribution de la concentration dans le cas de diffusion inverse dans le cas d'un couple où interviennent les affinités chimiques entre le chrome et le carbone

Dans un tel ensemble, puisque la teneur en carbone est la même dans les deux parties du couple, la répartition de cet élément devrait rester constante au cours d'un traitement thermique. Seul, le chrome devrait diffuser vers l'acier au carbone. Or, la présence de l'élément Cr, dans une partie du couple, a pour effet de produire une migration du carbone vers l'acier au chrome : il s'ensuit un enrichissement en carbone d'un côté et un appauvrissement de l'autre. Ainsi, la diffusion, au lieu de produire une homogénéisation des compositions, a un effet inverse, entraînant une déshomogénéisation en carbone : c'est ce que l'on appelle *un effet de diffusion inverse*.

Ce phénomène n'est que transitoire dans le temps en raison de la migration du chrome, mais à des vitesses beaucoup plus faibles que le carbone, compte tenu de la différence de taille et des mécanismes (C : mécanisme interstitiel, Cr : mécanisme lacunaire).

Darken a montré que l'équilibre vers lequel tend le couple n'est pas défini par une distribution uniforme de la concentration mais par celle des potentiels chimiques. Cela conduit donc à reprendre totalement les équations de Fick, dans lesquelles il faut faire intervenir l'activité thermodynamique a . En désignant par D_1 le coefficient relatif à l'activité a , par D le coefficient relatif à la concentration C , sachant que l'on a la relation :

$$a = \gamma * C$$

γ étant le coefficient d'activité, on montre que:

$$D = D_1 \left(\gamma + c \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)$$

Cette relation est importante car elle permet de vérifier que si le coefficient de diffusion D ne reste pas constant quand change la concentration d'un alliage, le coefficient D_1 au contraire est bien une caractéristique intrinsèque du système.

III-3- Germination d'une nouvelle phase

La germination d'une phase nouvelle résulte des fluctuations atomiques au 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 des fluctuations. Il n'y en qu'un très petit nombre qui atteint une taille critique suffisante pour se développer. L'amorçage d'une nouvelle phase est, en générale, facilitée par la présence des particules étrangères de taille macroscopique (impuretés) qui sont toujours présentes en quantité plus ou moins importante dans la phase en transformation. 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 générale instantanée. Sur la figure III-2 nous avons décrit, à titre d'exemple de transformation de phases, le mécanisme de la cristallisation d'un métal. La cristallisation démarre dans les deux cas sur des particules hétérogènes microscopiques.

Les germes croissent progressivement pour former des grains. Si les conditions thermodynamiques restent favorables, la transformation se fait dans tous le volume. Dans le cas simple d'un germe sphérique de rayon r_g la composante volumique à l'énergie libre de formation de germe est donnée par :

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

La variation de l'énergie libre engendrée par la création de l'interface s'écrit :

$$\Delta G_g = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Pour un germe sphérique, l'énergie libre de formation à la température T est donc égale à :

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

On obtient donc :

$$\Delta G_g = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta h_v \frac{\Delta T}{T_m} + 4\pi r^2 \gamma$$

Les variations de ces valeurs (ΔG_v , ΔG_s , ΔG_g) en fonction de rayon de germe sont représentées sur la figure III-3.

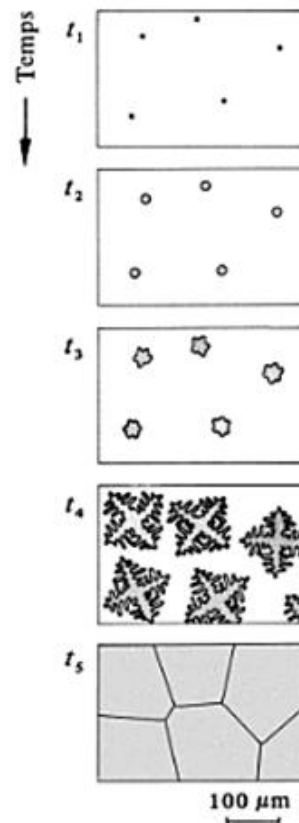


Fig. III-2 : Cristallisation d'un métal contenant un certain nombre de germes hétérogène au temps (t_1) et croissance de ces germes au cours de temps jusqu'à t_5 [6].

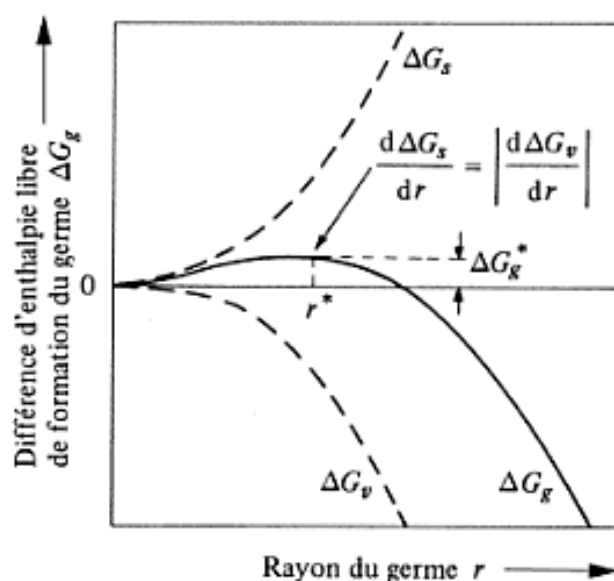


Fig. III-3- : Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique en fonction du rayon r à un T donné ($T < T_m$).

Les phénomènes de germination homogène ou hétérogène, qui se produisent dans les matériaux lors de l'amorçage d'une transformation, sont souvent qualifiés de phénomènes de germination primaire pour les distinguer des phénomènes de germination secondaire qui interviennent dans certains cas lors de la croissance.

III-4- Croissance

III-4-1. Croissance de la phase à l'échelle atomique

Après formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction d'atomes ou de molécules à l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement, mais il y a également un flux d'atomes ou de molécules vers la phase en formation est plus élevé. La vitesse de croissance est en grande partie fonction de la probabilité qu'ont les atomes ou les molécules de venir se fixer (s'absorber) sur l'interface de la phase en développement.

Un atome ou une molécule se fixe sur une interface, s'il y trouve un certain nombre de sites capable de le lier préférentiellement. La probabilité de fixation dépend donc du nombre de

liaisons formées par les atomes ou les molécules en venant s'absorber sur la surface. Une interface très accidentée à l'échelle atomique est favorable à l'absorption et interface lisse lui est défavorable, et le mécanisme de croissance varie en fonction de la structure de l'interface.

Une interface très accidentée (rugueuse à l'échelle atomique (fig. III-4) est caractérisée par un grand nombre de structure en coin, de lacunes de surface. Ces rugosités sont des sites qui permettent la fixation des atomes ou des molécules, c'est à dire favorisent la croissance, car les espèces qui viennent se fixer sur ces sites ont une grande probabilité d'être absorbés.

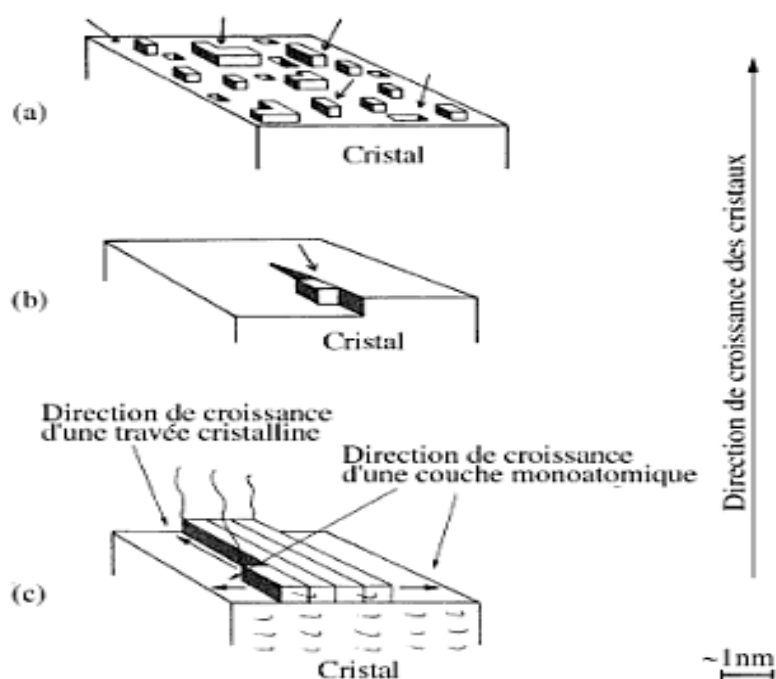


Fig. III-4 : Structure d'interface entre liquide et cristal et mécanismes de cristallisation [6] :
(a) interface rugueuse offrant de nombreux sites pour la fixation des atomes au cristal,
(b) une surface lisse contenant un défaut permanent (ici dislocation vis) permet une fixation relativement facile, (c) une interface lisse sans défaut. Les atomes sont représentés d'une façon schématique comme des cubes.

III-4-2. Croissance de la phase à l'échelle observable par microscope

Dans les matériaux comme les métaux qui cristallisent rapidement, les phénomènes d'absorption qui se déroulent à l'échelle atomique ne sont en général pas limitatifs de vitesse, et ils ne représentent qu'une partie du processus de transformation de phase. L'autre partie du

processus est constituée par les phénomènes de la structuration de la matière à une échelle plus grande.

Ces phénomènes produisent des grains cristallins de microstructure variée, dont les dimensions varient, en général, d'une fraction de μm au mm et qui sont visibles au microscope optique ou électronique : dendrites, grains eutectique, structures en plaquettes formées lors de transformation de phase à l'état solide. Sur la figure III-5, ces microstructures sont représentées schématiquement à un stade intermédiaire de leur formation entre la germination et la fin de la croissance.

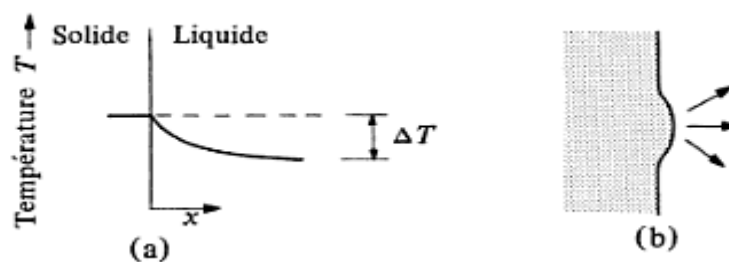


Fig. III-6 : Mécanisme de développement d'une protubérance à l'interface solide-liquide le liquide se trouve à une température inférieure à celle du solide : (a) courbe de distribution de température ; (b) formation d'une protubérance.

Dans les métaux, la croissance se produit de manière également probable dans toutes les directions de l'espace (croissance équiaxe) lorsque le métal liquide est en surfusion pendant la transformation, ce qui se produit fréquemment à cause de la surfusion nécessaire à la germination. Pendant la croissance, le cristal libère la chaleur latente, ce qui augmente sa température. Il s'établit un gradient de température négatif en avant de l'interface (Fig. III-6- a). Ce gradient permet l'évacuation de la chaleur. Si une protubérance se forme (fig. III-6-b), la chaleur résultant de la transformation sera évacuée plus facilement à l'apex qui va croître à une vitesse plus rapide. On peut donc dire que l'interface solide-liquide en état de surfusion est morphologiquement instable.

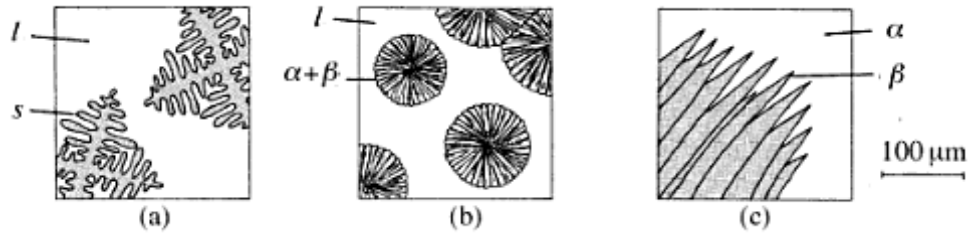


Fig. III-6 : Quelques morphologie importantes de croissance de cristaux métalliques : (a) dendrites en formation dans un métal pendant la solidification, (b) grains eutectique sphérolithiques en formation, (c) plaquettes de cristaux formées dans une transformation de phase à l'état solide.

Dans la croissance eutectique normale comme celle de l'alliage Ag-Cu, il y a formation simultanée de deux phases solides α et β aux dépens de la phase liquide. La microstructure la plus courante dans le cas de la solidification eutectique a une morphologie lamellaire qui résulte du mécanisme de croissance schématisé sur la figure III-7. Celui-ci implique un échange constant d'atomes entre les fronds de croissance des lamellaires α et β des constituants A et B du système. Le carré de la vitesse de croissance V et la distance interlamellaire λ sont inversement proportionnelle. Cette vitesse augmente foretement avec le degré de surfusion jusqu'au moment où les phénomènes diffusionnels ralentissent à nouveau le processus.

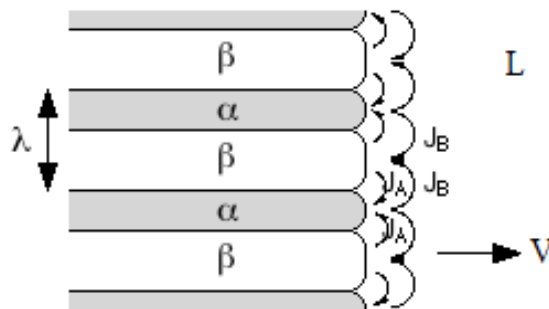


Fig. III-7 : Mécanisme de développement d'une structure eutectique : λ représente la distance entre l'axe des lamelles d'une même phase. Les flux d'atomes A et B entre les lamelles à travers le liquide sont indiqués par les flèches J_A et J_B

III-5 : Description du comportement global des transformations de phases par la théorie d'Avrami

Les cinétiques de transformation de phases (liquide-solide et solide-solide) qui procèdent par un mécanisme de germination obéissent généralement à une loi de transformation proposée par Avrami. Le traitement d'Avrami donne une équation qui permet de calculer le degré d'avancement de la transformation de phases en fonction du temps.

L'apparition et le développement d'une nouvelle phase β au sein d'une phase α peuvent être imaginés de la manière suivante : initialement, un germe apparaît au sein de la phase mère α . Ce germe constitue un élément de la phase β . Dans une deuxième étape, les germes croissent aux dépens de la phase α et contribuent à l'avancement de la transformation (Fig. III-8). La croissance de la phase nouvelle ne procède pas nécessairement à la même vitesse dans toutes les directions de l'espace. Dans les cas les plus simples on peut imaginer une croissance uniforme (croissance sphérolithique) suivant trois directions de l'espace. Un germe apparu au temps $t=0$ aura atteint, au temps $t > 0$, un volume égal à :

$$V = \left(\frac{4}{3}\right) \pi (vt)^3 = \left(\frac{4}{3}\right) \pi v^3 t^3$$

v est la vitesse de croissance et vt , le rayon de la sphère au temps t .

Un grain β qui commence à se développer après un temps $t = \tau$ aura atteint, au temps $t > \tau$, un volume :

$$V' = \left(\frac{4}{3}\right) \pi v^3 (t - \tau)^3$$

La croissance de la phase nouvelle s'effectue librement durant les premiers temps de la transformation. Ce comportement se modifie à un certain taux de conversion, lorsque les phases en croissance entrent en contact les unes avec les autres. En tenant compte de cette caractéristique et en se basant sur les lois de germination et de croissance, on obtient une équation générale qui donne le taux de conversion (fraction volumique f) en fonction du temps de transformation :

$$f = 1 - \exp(-Kt^n)$$

C'est l'équation d'Avrami, n varie de 1 à 4 suivant le type de transformation, et K est fonction des processus de germination et de croissance qui sont fortement dépendants de la température. Connaissant K en fonction de la température, on calcule le temps nécessaire pour

atteindre à une température donnée un taux de conversion déterminé (1, 50, 90%.....).

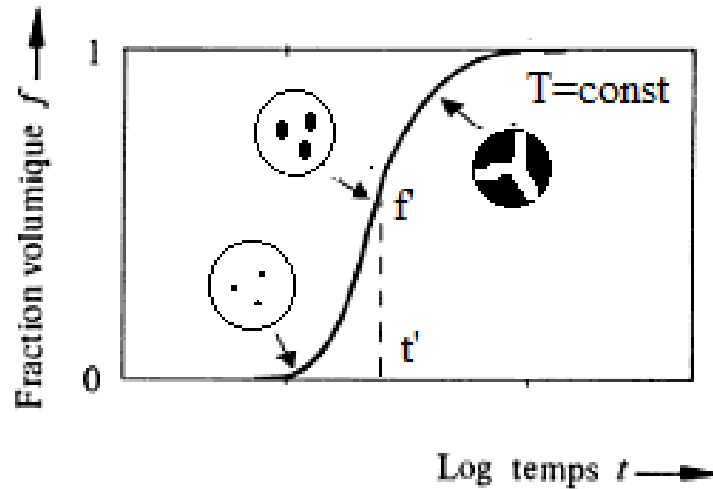


Fig. III-8 : Variation isotherme de la fraction volumique f de la phase transformée en fonction du logarithme du temps t selon l'équation d'Avrami. f correspond à la fraction de β transformée à t et $(1-f)$ est la fraction de la phase α non transformée.

III-6- Diagrammes TTT

A partir de l'expression d'Avrami, on calcule les courbes de transformation des phases en fonction du temps et de la température pour différentes valeurs du taux de conversion (diagrammes TTT). En général, on choisit pour effectuer ce calcul deux valeurs du taux de conversion, qui sont encore déterminables expérimentalement et caractérisant le début (1% de conversion) et la fin de la réaction (99% de taux de conversion). Ce calcul est illustré sur la figure III-9- a. Cette figure montre le principe du calcul et montre comment on détermine, à la température $T=T_1$ comprise dans l'intervalle de transformation, la valeur de t_d et t_f . La courbe III-9- b établit la relation entre le diagramme TTT et l'isotherme à la température $T=T_1$. Ces diagrammes TTT permettent d'établir le type de traitement thermique qu'il convient d'appliquer à un matériau pour obtenir un état structural déterminé.

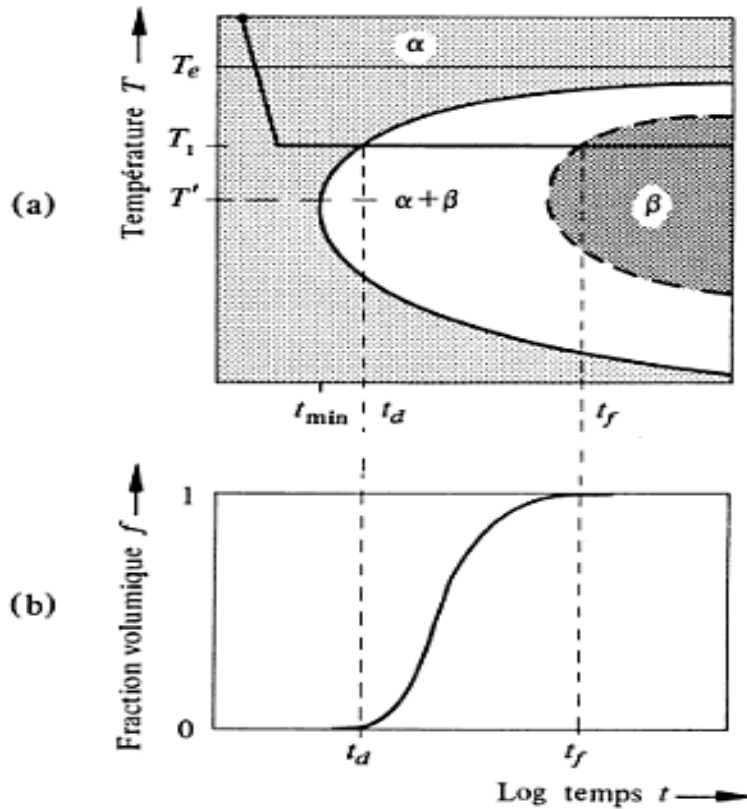


Fig. III-9 : Allure schématique du diagramme TTT d'une transformation de phases. (a) Courbes de transformation des phases en fonction du temps et de la température pour deux valeurs du taux de la conversion caractérisant le début (1% de conversion) (t_d) et la fin de la réaction (99% de taux de conversion) (t_f) : t_{min} correspond au temps minimum pour que la transformation démarre effectivement. (b) Relation entre le diagramme TTT et l'isotherme de transformation à la température $T=T_i$.

Bien que de tels diagrammes puissent en principe être obtenus pour toute transformation de phases, ils sont difficiles à déterminer expérimentalement pour la cristallisation des métaux et des alliages métalliques à cause de la rapidité de transformation. En raison de ces contraintes expérimentales, les diagrammes TTT sont surtout utilisés pour la caractérisation des transformations relativement lentes comme les transformations de phases des métaux à l'état solide.

La figure III-9 montre que le temps de transformation tend vers l'infini pour une température $T=T_e$. Aux basses températures, c'est le terme de transport qui limite la vitesse et augmente le temps de transformation. Ces caractéristiques des diagrammes TTT se justifient sur la base de la théorie de la germination et de la croissance. A la température d'équilibre

thermodynamique T_e l'enthalpie libre de formation des germes est infinie (Fig. III- 9) et la transformation est impossible. Celle-ci ne peut donc s'amorcer qu'à une température $T < T_e$.

III-7- Structures de solidification

Lors de l'élaboration d'un alliage, le matériau est porté à l'état liquide puis il est coulé dans une lingotière ou moule pour obtenir une pièce de forme. Dans le cas de la coulée statique en lingotière, la structure macroscopique de l'alliage dépend à la fois de la vitesse de germination et de la vitesse des échanges thermiques (nature et épaisseur de la paroi de la lingotière). Si on considère une tranche à mi-hauteur de la lingotière on observe généralement trois zones de cristallisation différentes, comme cela est présenté sur l'illustration suivante :

Zone de peau : Quand le métal en fusion entre en contact avec un moule dont la température est de loin inférieure à celle de liquidus, il est brusquement refroidi, et la germination s'y fait rapidement. Il se forme alors dans le métal un réseau de nombreux cristaux dendritiques orientés au hasard.

Zone basaltique : une fois la zone de peau formée, le gradient de température dans le liquide diminue. La croissance dendritique des grains se poursuit, mais ceux dont les dendrites ont un axe parallèle au flux de chaleur croissent plus rapidement que les autres, dans la zone basaltique, les grains ont tous, à peu de chose près, la même orientation et la même section. La longueur des grains basaltiques peut atteindre plusieurs centimètres.

Zone équiaxe : en fin de solidification, l'évolution de la zone basaltique est limitée par germination de nombreux cristaux au sein du liquide restant, qui est totalement en surfusion. Cette germination est hétérogène et se produit très souvent sur des débris de dendrites. Dans cette zone, les grains sont orientés au hasard, d'où le qualificatif d'équiaxe.

La figure III-10 illustre cet effet dans le cas d'un lingot.

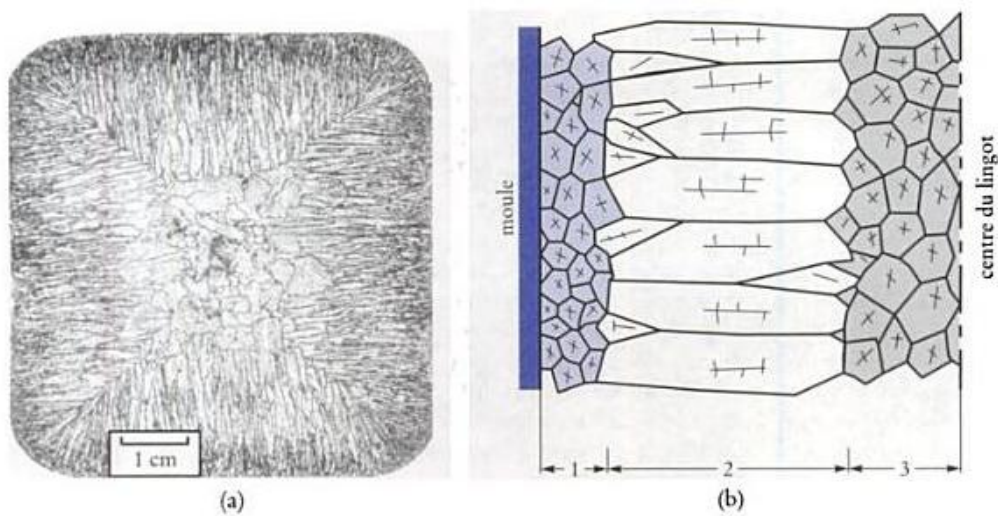


Fig. III-10 : (a) Photographie de la coupe transversale d'un lingot d'acier montrant les structures de solidification. (b) Schéma des diverses zones de solidification, de la surface en contact avec le moule au centre du lingot : 1- zone de peau, 2- zone basaltique, 3- zone équiaxe.

III-8- Purification par fusion de zone

Le progrès technologique a exigé la recherche de matériaux de pureté extrême. Dans le domaine des semi-conducteurs, par exemple, emploi du silicium ou du germanium presque parfaitement pur. La méthode de la fusion de zone (aussi appelée méthode de Pfann) rend possible la purification de ces matériaux par la redistribution du soluté entre les phases liquide et solide.

Cette méthode consiste à déplacer, à vitesse contrôlée, une zone liquide le long du barreau de métal à purifier. La figure III-11-a illustre cette méthode, le métal est chauffé dans une zone de quelques millimètres de longueur jusqu'elle soit fondue ; cette zone est déplacée vers l'extrémité du barreau. On a ainsi un déplacement du soluté du début vers la fin du barreau et afin de purifier encore plus le matériau, on peut reprendre l'opération (toujours dans le même sens) un grand nombre de fois. Les impuretés s'accumulent au bout du barreau et peuvent être éliminées. On peut calculer la concentration C_s dans une section d'un cylindre de longueur a et d'abscisse x après une fusion comme suit :

Considérons une solution solide A-B à faible teneur en soluté B (B comme impureté) de concentration C_0 . Supposons que la longueur l de la zone fondue reste constante. Soit x l'abscisse de l'extrémité gauche de la zone fondue (Fig. III-11-a). Pour simplifier on admet les hypothèses suivantes :

- la diffusion dans le liquide est parfaite (le liquide est homogène de concentration C_L),
- l'équilibre entre les deux phases liquides et solide est réalisé à l'interface solide/liquide,
- le rapport C_s / C_L est constant est égale à k (généralement inférieur à 1) c'est-à-dire que les courbes de liquidus et de solidus sont des droites (Fig. III-11-b)

Un déplacement de longueur dx du four entraîne la formation d'une couche solide l'épaisseur dx d'une concentration $C_{sol} = k C_L$. La loi de conservation de la masse nous donne l'équation suivante :

$$(x + 1)C_0 = \int_0^x C_{sol} dx + lC_L$$

Si $C_L = C_{sol}/k$ et par différenciation par rapport à dx on obtient :

$$\frac{dC_{sol}}{(C_s - C_0)} = -\left(\frac{k}{l}\right) dx$$

Intégrons entre la position initiale ($x = 0, C_{sol} = k C_L = k C_0$) :

$$\frac{\ln(C_{sol} - C_0)}{(k - 1)} C_0 = -\left(\frac{k}{l}\right) x$$

$$C_{sol} = C_0 \left[1 + (k - 1) \exp\left(-\frac{k}{l} x\right) \right]$$

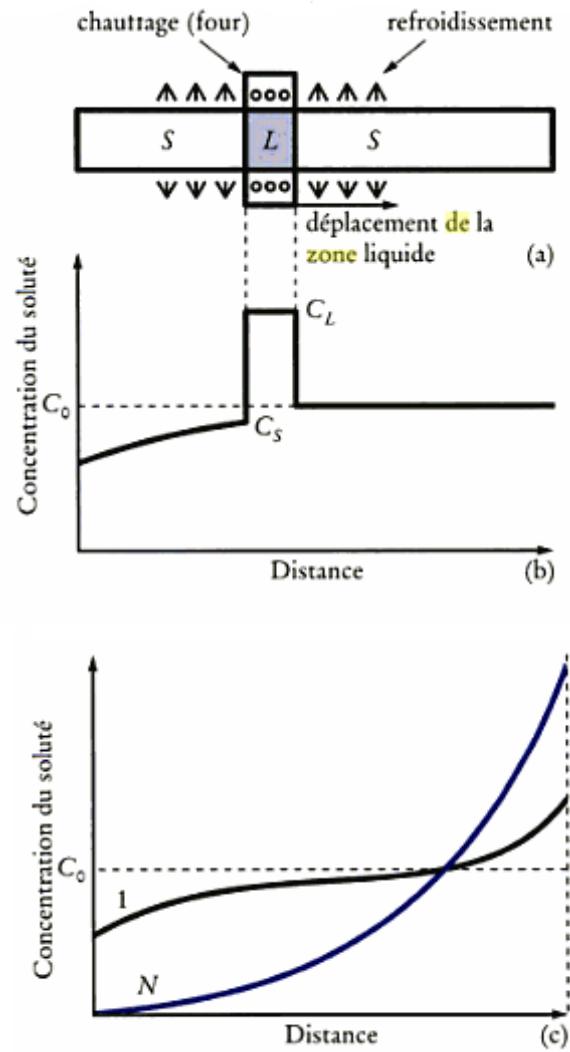


Fig. III-11 : Purification par fusion de zone : (a) déplacement de la zone liquide dans le barreau à purifier ; (b) profil de concentration du soluté au cours du premier passage ; (c) profils de concentration du soluté après le premier et le N ème passage.

Références

- (1) P. Papon, J. Leblond, P. H.E. Meijer, Physique des Transitions de phases, Dunod, Paris, (1999).
- (2) J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, Masson et C^{ie}, Editeurs, Paris VI, (1969).
- (3) J. Lévy, Introduction à la métallurgie générale, Éditeur : Presses des mines, Paris, (1999).
- (4) A. Porter, K. E. Eastoring. Phase Transformation in Metals end Alloys, second edition, Chapman et Hall, London, (1992).
- (5) J. Lévy, Introduction à la métallurgie générale, Éditeur : Les Presses de l'école des mines de Paris, (2002).
- (6) J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, Introduction à la Sciences des matériaux, 3ème édition, Lausanne, (1985).
- (7) Z. Laarouk, Introduction à la Métallurgie, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2001).
- (8) U. Mizutani, Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases, CRC Press, (2010).
- (9) Y. Quréré, Physique des Matériaux, Edition marketing, (1988).
- (10) J. Mesplède, Thermodynamique-Matériaux PC, Editions Bréal, (2004).
- (11) P. Haasen, Physical Metallurgy, Cambridge University Press, (1978).
- (12) J. Barralis, G. Maeder, Précis de Métallurgie (1995).
- (13) P. W. Atkins, Éléments de chimie physique, Bruxelles, 1998
- (14) H. Fredriksson, G. Nylén, Metal Science, 16, 283-294, (1982)
- (15) J-M. Dorlot, J-P. Bailon et J. Masounav, Des materiaux, Ecole Polytechnique de Montreal, Canada, 1986.

Références

- (16) A. Prince, Alloy phase equilibrium, Elsevier publishing company, New York, 1966.
- (17) B. Chalmers, Métallurgie Physique, Dunod, Paris, 1963.
- (18) A. Cornet, F. Hlawka, Propriété et Comportements des Matériaux, Ellipses édition Marketing, SA, Paris, 2010.
- (19) B. D. Culluty, Elements of X-ray Diffraction, Second edition, London, 1978.
- (20) G. Lesoult, Thermodynamique des Matériaux, Traité des Matériaux, Presses polytechniques et universitaire romandes, Italie, 2010.
- (21) P. G. Shewmon, Transformations in Metals, Materials Science and Engineering series, united states of American, 1969.
- (22) W. Rastoker, J. R. Dvorak, Interpretation of Metallographie Structures, Acadimic press, London, 1965.
- (23) J. Philibert, A. Vignes, Y. Béchet, P. Combrade, Metallurgie, du Minerai au Matériau, Mason, Paris, 1998.