

Si l'expérience  $y = f(x)$  et l'on mesure en fct de la température  $\theta$ , le temps  $t_{DR,y}$   
 et l'on plot  $\log(t_{DR,y})$  en fct de  $\frac{1}{T}$  qui devrait être une droite  
 si l'on mesure  $DR(\theta)$  à  $y=0$  on détermine la constante  $\frac{L}{S} \left( \frac{df}{dy} \right)$   
 $DR(\theta)$  à  $y=1$   
 ce qui permet d'obtenir la valeur de EA mesurée à la concentration fractionnaire  $y$

VIII 3 la méthode de la variation de vitesse

Considérons  $\frac{dy}{dt}$  à deux températures données  $T_1$  et  $T_2$  et pour la même fraction transformée  $y$ .  
 Si dans l'intervalle  $T_1, T_2$ , la fct  $f(y)$  reste constante de l'équation  $\frac{dy}{dt} = k f(y) \Rightarrow \frac{dy}{dt}(T_1, y) = k_{T_1} f(y)$

$$\frac{dy}{dt}(T_2, y) = k_{T_2} f(y)$$

$$\Rightarrow \frac{\left( \frac{dy}{dt} \right)_{T_1, y}}{\left( \frac{dy}{dt} \right)_{T_2, y}} = \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \quad \text{II 34} \quad \text{ce en généralisant}$$

$$\left( \frac{dy}{dt} \right)_{T, y} = k_T \quad \text{II 35}$$

$$\Rightarrow \log \left( \frac{dy}{dt} \right)_{T, y} = \text{constante} + \log A - \frac{EA}{2.3 k_B} \left( \frac{1}{T} \right) \quad \text{II 36}$$

Ce résultat peut être exploité expérimentalement de deux manières et procédures

\* Si la 1<sup>re</sup> expérience est faite à plusieurs températures dans laquelle on mesure  $y(t)$  - on détermine  $\frac{dy}{dt}$  graphiquement pour plusieurs valeurs de  $y$

On fait ces mesures pour plusieurs températures - Pour chaque valeur de  $y$  on mesure  $\log \left( \frac{dy}{dt} \right)_y$  dont la pente est  $-\frac{EA}{2.3 k_B} \Rightarrow$  il en résulte une mesure de EA pour chaque valeur de  $y \Rightarrow$  la variation de EA avec  $y$  peut être déterminée sans aucune ambiguïté  $\Rightarrow$  ce qui donne naissance à l'interprétation sur la mécanisme microscopique de la transformation -

AA ne peut être calculée à cause de la constante de proportionnalité dans  $\frac{dy}{dt} \propto k f(y)$ .

\*\* Si une deuxième procédure on fait la réaction pour un échantillon à la température  $T_1$ , puis on fait brusquement la température de  $T_1$  à  $T_2$  -

(30)

de l'instant de changement de température on a  $y$  et  $f(y)$  est le même pour les deux températures

$\Rightarrow$  donc

$$\left[ \log \left( \frac{dy}{dt} \right)_{T_2, y} - \log \left( \frac{dy}{dt} \right)_{T_1, y} = \frac{E_a}{2,3 R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \right] \quad \text{II 37 en}$$

supposant le facteur de fréquence  $A$  varie très peu avec la température - si l'on mesure la constante on doit choisir et vérifier pour  $T_1$  et  $T_2$  le fait que

$$\left( \frac{df}{dy} \right)_{T_1} = \left( \frac{df}{dy} \right)_{T_2}$$

cependant  $T_2 - T_1 \approx 10^\circ C \Rightarrow$  ce qui rend la variation  $\left( \frac{df}{dy} \right)_{T_1}$  et  $\left( \frac{df}{dy} \right)_{T_2}$  négligeable

$\Rightarrow$  on voit que l'avantage de cette méthode réside dans le fait ~~conceptuelle~~ que l'on utilise seulement un échantillon et qu'il n'est pas nécessaire d'étudier la réaction jusqu'à  $y$  à plusieurs températures nécessitant plusieurs échantillons. Pour les deux méthodes, la précision des mesures est conditionnée par la précision de mesure des pentes  $\frac{dy}{dt}$ .

### VIII 4 Autres méthodes

\* En peut être déterminé à partir de la pente de la représentation graphique  $\ln \left[ \left( \frac{1}{y} \right) \left( \frac{dy}{dt} \right) \right] = f(1/T)$

comme  $y$  est fixe  $\Rightarrow d \ln \left[ \left( \frac{1}{y} \right) \left( \frac{dy}{dt} \right) \right] = \frac{1}{y} d \ln \left( \frac{dy}{dt} \right) \Rightarrow$  la mesure revient à la méthode (VIII 3)

### IX Les Diagrammes "Temps - Température - Transformation" ou de "grannes" T-T-T

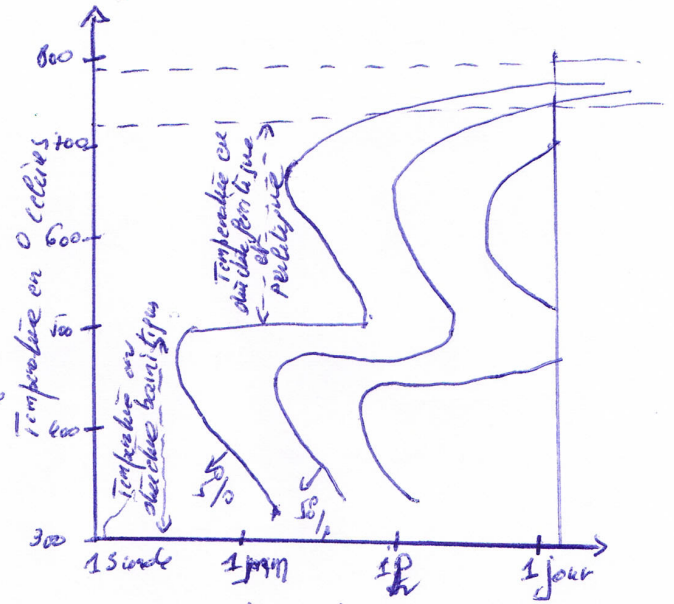
Dans tout ce qui précède, nous avons vu que le paramètre le plus important dans les transformations de phase est la température - le taux de transformation en ft de temps représente l'étude cinétique en conditions isothermes - le regroupement de la température, du taux de transformation et du temps permet de tracer ce que l'on appelle Diagrammes "T-T-T" ou diagrammes "Temps - Température - Transformation" qui consistent dans un repère semi-logarithmique à tracer en Température (ordonnée) et temps (abscisse logarithmique) les courbes 0%, 20%, 50%, 70%, 100% de transformation. Comme il est très difficile de déterminer avec exactitude les temps de début et de fin de réaction, on les remplace par les temps à 5% et à 95% de réaction.

si on considère, dans les réseaux et alliages une transformation qui fait passer l'alliage d'une phase à haute température à une autre phase à basse température en passant par un alliage biphasé aux températures intermédiaires, les diagrammes T-T-T donnent des courbes de type de la courbe II 4) que l'on appelle courbe en C. La réaction demande un long temps d'incubation et à

une température intermédiaire au point de la base de la courbe en C

courbe II 5

Diagramme temps-temperature -  
transformation relative à la  
decomposition de l'austénite  
dans un acier faiblement allié -  
On voit que deux transformations  
sont possibles, chacune donnant une  
courbe en C.

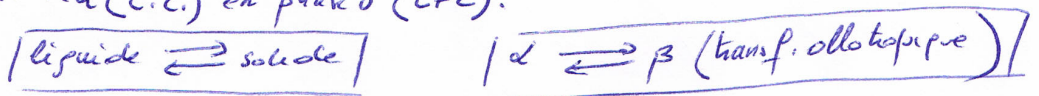


Remarquons que le choix de l'axe de température en  $\frac{1}{T}$  permet de voir dans la partie linéaire de la courbe de déterminer par la relation  $T = \frac{EA}{R \ln \tau}$  l'énergie d'activation EA du phénomène physique à l'échelle de la transformation - Par ailleurs toute variation de EA va être révélée par le non parallélisme des courbes en fonction des différents valeurs de y.

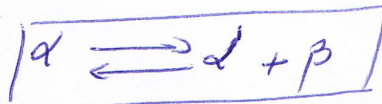
Chapitre III : Divers type de chgt de phase dans les  
retoux et alliages

III (I) Introduction : nous allons nous intéresser aux chgts de phase qui ont lieu à partir de l'alliage non pur (phase  $\alpha$ ) à toute température, jusqu'à une autre température où l'alliage commence à avoir :

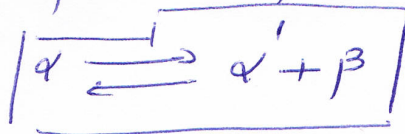
(a) une autre phase complètement différente de  $\alpha$  - par exemple solide / solide d'un liquide ou transformation d'un retou de la phase  $\alpha$  en une phase  $\beta$  (transformations allotropiques dans le retoux) ex:  $\text{Fe}(\text{C.C.})$  en phase  $\delta$  (CFC).



(b) soit en deux phases, l'une étant  $\alpha$  dont la composition chimique est  $\neq$  de celle de  $\alpha$ , et une autre  $\beta$  (Ex: précipitation à partir d'une solution solide saturée)



(c) soit en deux phases complètement différents de la phase initiale et qui apparaissent en même temps par de composition de la phase mère (par ex: transformations eutectiques dans les alliages métalliques)



Une façon très grossière d'imaginer la transformation d'une phase  $\alpha$  en une nouvelle phase  $\beta$  est la suivante. Juste avant de l'atteindre la température de transformation, le retou est dans la phase mère où les atomes occupent des positions (nœuds) du réseau de BRAVAIS de la phase mère. Une fois atteinte la température de la transformation et si l'on suppose le retou non déformé cristallin, dans un certains points de volume de la phase mère, apparaît la nouvelle phase par un mouvement global des atomes, cette nouvelle phase a un réseau de BRAVAIS différents de celui de la phase mère - l'apparition de cette nouvelle phase, fait ~~naître~~ naître des interfaces entre la phase mère et la phase fille - cette interface introduit une énergie positive qui est l'énergie de la transformation négative, dans le bilan énergétique entre l'énergie interfaciale positive et l'énergie libre pour les petite taille d'énergie interfaciale volumique  $E_s > |E_t|$  où  $E_t$  est l'énergie volumique de la transformation  $\Rightarrow E_s + E_t > 0 \Rightarrow$  l'énergie libre augmente, la phase nouvelle va s'étendre; si  $E_s + E_t < 0 \Rightarrow$  l'énergie libre diminue la nouvelle phase va naître; si  $E_s + E_t = 0$ , on dit que l'embryon de la nouvelle phase a atteint un volume critique à partir duquel il peut croître - l'embryon de la

De ce schéma, une fois le germe atteint la taille critique, celui croît plus facilement en déplaçant son interface ou détachement de la phase mère sans avoir besoin d'un autre germe - cette augmentation de la taille des austénite de la phase fille et favorisée par la tendance du système à minimiser la position de matière présente dans la région interphasiale à haute énergie. Il résulte que la transformation de matière dans un volume considérable entourant un germe se fait plutôt par le développement de celui-ci que par une nouvelle germination - la plupart des transformations se fait par la croissance d'un nombre limité de germes - ce que introduit l'étude des mécanismes de croissance en volume de la nouvelle phase.

### III) Les transformations par diffusion

Les transformations avec diffusion sont celles au cours desquelles l'interface entre la phase mère et celle se fait grâce au mouvement thermique des atomes à travers l'interface - ce mouvement est appelé diffusion dans laquelle les atomes avancent en passant d'un site atomique vers un autre site atomique - l'avancement se fait à travers des sauts atomiques de site en site - Elles s'accompagnent en général d'un changement de composition chimique - les différents types d'atomes avancent au voisinage de l'interface à travers la phase mère et la phase fille et cela sans de distance très grande par rapport à la distance interatomique.

Les réactions eutectoïdes et les réactions de précipitation sont des exemples de ce type de transformation - les transformations allotropiques dans les réseaux sont probablement de ce type bien qu'il n'y ait pas de changement de composition au cours de la transformation. Dans ce cas aussi les atomes se meuvent sur de longues distances et pour se produire la réaction interfaciale doit être thermiquement activée.

On peut diviser les transformations avec diffusion en deux grandes catégories -

\* 1<sup>ère</sup> catégorie: appelées « Précipitations discontinues »: Ce sont des transformations où le changement de structure et le changement de composition se font uniquement proche de l'interface ou niveau de la phase mère où les zones où les germes et l'interface sont complètement transformés - Si un état stable est atteint en général lorsque la zone de produits se rencontre, le taux de croissance tombe brusquement à zéro. Les transformations eutectoïdes rentrent dans cette catégorie ainsi bien que la transformation allotropique dans les réseaux qui en sont des cas limites sans changement de composition - où le changement de structure se fait à l'interface.

\* 2<sup>ème</sup> catégorie: appelées « Précipitations continues »: de laquelle la transformation se fait par diffusion atomique sur de longues distances dans la phase mère vers des germes où le changement de structure est effectué - la composition de la phase mère change de manière continue jusqu'à atteindre sa concentration d'équilibre - ~~le~~ cette transformation dépend de la vitesse de diffusion, non seulement de la réaction à l'interface (changement de structure) - la vitesse de transformation est contrôlée par la vitesse de diffusion réaction à l'interface est limitée par rapport à celle de diffusion - Les précipitations dans de nombreuses solutions solides intermétalliques sont solaires appartenant à cette catégorie - en général les transformations avec diffusion ont lieu à haute température (où l'effet atomique aux germes par diffusion) - la vitesse de ces transformations dépend beaucoup de la température car avec la vitesse elle-même suit de  $T$ , que l'énergie d'activation de  $T$  -  $D_0 \exp(-Q/RT)$  où  $D_0$  est un facteur complexe.

Ces transformations se réalisent à haute température, et si plus possible de la supprimer par complètement ou partiellement par refroidissement rapide (température).  
Notons que les transformations par diffusion ne produisent pas nécessairement l'arrangement le plus stable - la condition thermodynamique pour l'obtention est que l'énergie libre diminue - souvent, plusieurs transformations avec diffusion atteignent l'état stable en passant par plusieurs états métastables de stabilité croissante.

III 3) Les transformations MARTENSITIQUES ou transformations par cisaillement

Si d'une transformation par diffusion, on fait bloquer cette dernière par temps à basse température, le système se met dans un état d'équilibre - Si certains cas la force motrice de la transformation (qui augmente quand la température diminue) devient si importante qu'elle peut induire une autre type de transformation - Si celle-ci, lorsqu'un germe se développe et dépasse sa taille critique, l'interface se propage par cisaillement de plus et de directions, déterminées qui se fait dans de grandes régions de la phase mère et qui induit la formation d'une autre phase différent de celle de la phase mère - Si cette transformation qui implique un très grand nombre d'atomes, le déplacement de ces derniers et se fait à la distance interatomique dans la direction de cisaillement - Comme si il y a un réarrangement atomique sans aucun échange de position entre atome et la composition de la phase mère si la phase fille reste inchangée - Ce genre de transformations qui ne font pas diffusion sont appelées transformations par cisaillement ou on les appelle aussi transformations MARTENSITIQUES - cette opération provient de fait que la transformation de l'austénite tempérée à basse température en MARTENSITE est une transformation de ce genre - ce constituant (la MARTENSITE) est responsable de la haute dureté et de la microstructure des aciers tempérés.

Comme au cours de ces transformations, on fait changer de structure cristallographique à un très grand nombre d'atomes, ce changement s'accompagne d'un changement important de volume et qui se traduit par des contraintes élastiques. Cette énergie élastique volumique résulte de la différence d'énergie libre entre les deux phases - de fait se peut avoir lieu que si ce changement d'énergie libre est important - (faire note) - En général il y a une température Ms ou - dessous de laquelle la transformation martensitique n'a pas lieu - En dessous de Ms la transformation n'a pas lieu à cause de la faiblesse de la force motrice - la martensite est un système métastable, hors équilibre qui se diffuse en ~~compétition~~ avec la structure de la phase d'équilibre - Il existe d'autres systèmes où il y a à haute température une transformation sans diffusion par lequel un équilibre à point de la phase - la température se l'expérience aboutit supérieure à la température d'équilibre à deux phases -

III 4) MÉCANISMES des transformations intermédiaires entre les CAT limites précédentes

La diffusion pure ou la transformation par cisaillement sont de ces limites qui ont lieu à haute température (diffusion) ou la stabilité atomique est importante et la diffusion est la force motrice faible, le second à basse température (cisaillement) où la stabilité atomique est faible et la force motrice très grande - dans températures intermédiaires où la stabilité atomique est moyenne, on se peut attendre à ce qu'il y ait des transformations intermédiaires - On peut en citer deux d'entre elles qui sont :

- \* la réaction martensite qui a lieu dans quelques alliages Cu-Fe - Fe - à haute température
- \* une transformation par diffusion - à basse température et intermédiaire