

Au cours de cette dernière transformation apparaît un phase produit sous forme de grains rompus limités par des facettes - la diffusion de forme et de stabilité montre que l'on a affaire à une transformation par cisaillement aidée ou par la relaxation des tensions élastiques par l'introduction de dislocations et de la diffusion abougeur ou de court parcours dans la phase mère - Par cette relaxation le processus de cisaillement est facilité -

* La réaction bainitique dans la a.c.s. - la bainite est une fine dispersion de ferrite et de carbure de fer produite par la décomposition de l'austénite à des températures comprises entre la température M_s de la martensite et celle auquel la perlite se produit par diffusion. Le fait de la répartition de phases, on peut dire que la diffusion est le mécanisme de la transformation - le critère de forme dans la phase ferritique montre que le cisaillement est aussi dans le mécanisme de transformation le type de modification a lieu si l'un des constituants a une énergie d'activation beaucoup plus petite que celle de l'autre. Or la diffusion de l'acier Fe-Carbon, aux températures de l'ordre $200^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$, le carbone diffuse intentionnellement migre avec un énergie de l'ordre de 20 kcal/mole - alors que la diffusion de Fe nécessite une énergie de l'ordre de 70 kcal/mole - ainsi la formation de carbure se fait par diffusion de carbone, et la transformation des réseaux de Fe aboutit par cisaillement - Puisque l'agréger carbure - Ferrite a un énergie libre plus faible que le produit obtenu par un cisaillement sans diffusion, le composant diffusional par cette diminution utile, permet au cisaillement d'avoir lieu à une température supérieure à M_s à laquelle la seule route n'y suffisait pas -

Chapitre III: la GERMINATION

I) GERMINATIONS homogène et hétérogène : la germination se homogène, lorsqu'elle apparaît de façon complètement ou presque

à travers toute l'étendue de l'échantillon - cela suppose que le système est complètement homogène ~~de~~ en structure et en composition dans tout son volume - cela n'est possible que si l'échantillon est homogène et exempt de tout défaut de structure - de la fait, les solides ne sont pas exempts de défauts qui sont leur surface, les joints de grains, les dislocations, et les défauts ponctuels qui sont les lacunes et les interstitiels - de ce fait en pratique, l'on ne peut réaliser une germination homogène -

Si l'on considère un groupe d'atomes avec défauts, non engagé sur surface ou dans un groupe atomique sans défauts - Par conséquent il se forme par un gain si apparaît parmi un groupe d'atomes avec défauts \Rightarrow on parle alors de germination préférentielle ou sélective ou dite des défauts \Rightarrow qui se appelle germination hétérogène - l'objet de ce chapitre est de présenter les deux types de germinations.

II) Thème classique de la GERMINATION HÉTÉROGÈNE

Dans un solide, la température T impose des mouvements atomiques que l'on appelle fluctuations thermiques et qui sont responsables de réarrangements atomiques locaux dans le solide - Si on est en présence d'une phase stable, les réarrangements disparaissent, se reproduisent et disparaissent de différents endroits -

Si la phase est metastable, certains réarrangements de disparaissent par, ils forment des germes qui grossissent peu donner une autre phase plus stable - Les germes en général, sont de forme, de composition différentes - de la cas de la germination homogène de la phase produit qu'ils vont faire apparaître - Les hypothèses laissent alors la forme et la taille des germes comme paramètres - la forme est celle que minimise l'énergie de formation qu'il s'agit d'énergie nécessaire à la formation du germe - elle se compose de

* l'énergie de l'interface ** l'énergie de déformation élastique qui provient de tout effort de volume qui accompagne le changement de structure ; *** l'énergie de déformation due au réseau due à la distorsion produite par la cohérence partielle entre les deux réseaux.
La forme optimale est liée donc à l'interface et aux relations cristallographiques entre les 2 réseaux -
Pour le moment on fait l'hypothèse que l'énergie interfaciale est indépendante de l'orientation cristalline et que l'énergie de déformation est négligeable - avec en hypothèse l'énergie interfaciale minimale implique des formes sphériques pour le germe.
La dernière variable du germe est sa taille, et est déterminée par des conditions thermodynamiques de stabilité du germe - l'énergie de formation d'un embryon sphérique de rayon r de la phase β à l'intérieur de la phase α est donnée par

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad \text{IV-1}$$

(37)
 le signe tunc $4\pi r^2 \gamma$ est toujours positif - Rien est pas toujours le cas pour $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ - si le plan α est stable $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ est positif - si α est instable $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ est negatif - en consequence aux petits taille (r petit) le tunc > 0 est le plus preponderant que le tunc negatif
 $\Rightarrow \Delta G > 0 \Rightarrow$ le gene n'est pas viable et il dispaert -
 aux taille plus grands (r grand) le tunc < 0 est preponderant $\Rightarrow \Delta G < 0 \Rightarrow$ le Gene croit plus $\Rightarrow \Delta G(r)$ passe d'abord par un maximum derive par W pour $r=r_c$; ce qui donne le graphique IV.1 pour une temperature $T < T_E$ ou T_E est la temperature d'equilibre

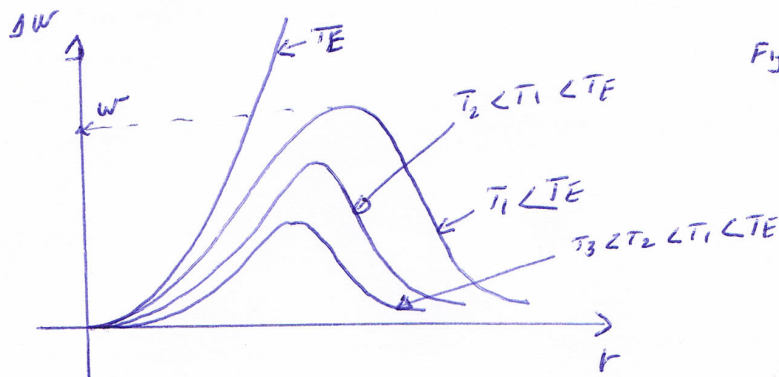


Fig (IV.1) : ENERGIE libre de formation d'un gene de rayon r à $T < T_E$

on voit que le valeur de W de r_c dependent de la forme de ΔG_v et donc de la Temperature

à $r > r_c$ le tunc negatif $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ l'emporte sur $4\pi r^2 \gamma$ et $\Delta G < 0 \Rightarrow$ le gene croit
 à $r < r_c$ le tunc $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ n'est l'emporte pas sur $4\pi r^2 \gamma \Rightarrow \Delta G > 0 \Rightarrow$ le gene devoit et dispaert - r_c est le rayon pour lequel

$$\boxed{\frac{d(\Delta G)}{dr} \Big|_{r=r_c} = 0} \quad \text{(IV.2)}$$

~~$\Rightarrow \frac{d(\Delta G)}{dr} = \frac{4(\Delta G_v) \times 3\pi r_c^2}{3\pi r_c^2} + 8\pi r_c \gamma = 0 \Rightarrow 4\pi(\Delta G_v)r_c^2 + 8\pi r_c \gamma = 0$~~

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} \Big|_{r=r_c} = \frac{4(\Delta G_v) \times 3\pi r_c^2}{3\pi r_c^2} + 8\pi r_c \gamma = 0 \Rightarrow 4\pi(\Delta G_v)r_c^2 + 8\pi r_c \gamma = 0$$

$$\Rightarrow r_c = \frac{-8\pi \gamma}{4\pi \Delta G_v} = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

$$\boxed{r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}} \quad \text{(IV.3)} \quad \text{et } W = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{-8\gamma^3}{\Delta G_v^3} \right) + 4\pi \left(\frac{4\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} \right)$$

$$W = -\frac{32\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} + \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

$$\boxed{W = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}} \quad \text{(IV.4)}$$

et de cause qu'à la temperature $T_E \Rightarrow W$ l'energy de formation d'un gene de taille critique n'est plus variable, on a un objet de plan de se produire à la temperature

Ceci est en complet accord avec le fait expérimental qu'il faut toujours une surfusion pour que la transformation ait lieu - Il faut une surchauffe ou de surrefroidissement pour que la transformation inverse ait lieu au chauffage - Que l'on chauffe ou que l'on refroidisse, la transformation a lieu à $T_c > T_E$ et $T_f < T_E$ ou de surrefroidissement - La température à laquelle les deux phases sont en équilibre est notée quelque part entre T_f et $T_c \Rightarrow T_c < T_E < T_f \Rightarrow$ le phénomène est appelé phénomène de hystérésis.

- * la première que est à la base des états de quasi-équilibre en cinétique - Elle suppose qu'il existe un équilibre virtuel qui n'est pas réalisé par le transfert de gènes de taille critique de la distribution -
 - ** la 2ème suppose qu'un groupe de taille r déterminée est indépendant des autres groupes dimensionnels de taille différente \Rightarrow cela permet le calcul du nbr d'embryon d'une certaine taille r, indépendamment des autres groupes dimensionnels -
- Si N est le nbr total de sites possible et n_r le nbr de gènes, le tout par unité de volume \Rightarrow l'équilibre entre N et n_r est réglée par la constante d'équilibre K telle que

$$K = \frac{n_r}{N} \quad (IV 5)$$

si DG est l'énergie libre de formation de l'embryon de taille r, K est alors

$$K = e^{-\frac{\Delta G_r}{k_B T}} \quad (IV 6)$$

et

si on s'intéresse aux nbr de gènes de taille critique r_c par unité de volume on a

$$n_c = N e^{-\frac{W}{k_B T}} \quad (IV 7)$$

un embryon de taille r_c ne peut continuer à croître que si il capte des atomes de la surface qui se trouvent; si l'on suppose que les atomes vers l'interface sont gouvernés par une énergie d'activation U_I , la vitesse de déplacement de l'interface est alors proportionnelle à $e^{-U_I/k_B T}$ et la fréquence avec laquelle les gènes deviennent stables est alors

$$n_s^* p v e^{-\frac{U_I}{k_B T}} \quad (IV 8)$$

- où n_s^* est le nbr d'atomes de la surface situés à l'interface de l'embryon, v la fréquence de vibrations de ces atomes et p la probabilité que la vibration des atomes se fait dans la direction de l'interface corrigée par un facteur qui exprime le fait que ces atomes ne peuvent se fixer qu'en certains pts de cette interface. si on suppose que
- la perte des nbr de gènes de taille critique r_c est compensée par l'apparition de nouveaux gènes de taille r_c
 - le nbr de gènes de taille r_c dans le nouvel équilibre est toujours n_c
 - l'annihilation des gènes supérieurs à r_c est négligeable, alors le nbr de gènes par unité de temps et unité de volume dans ces conditions

$$n_c \frac{U_I}{k_B T} e^{-\frac{W}{k_B T}}$$

(35)

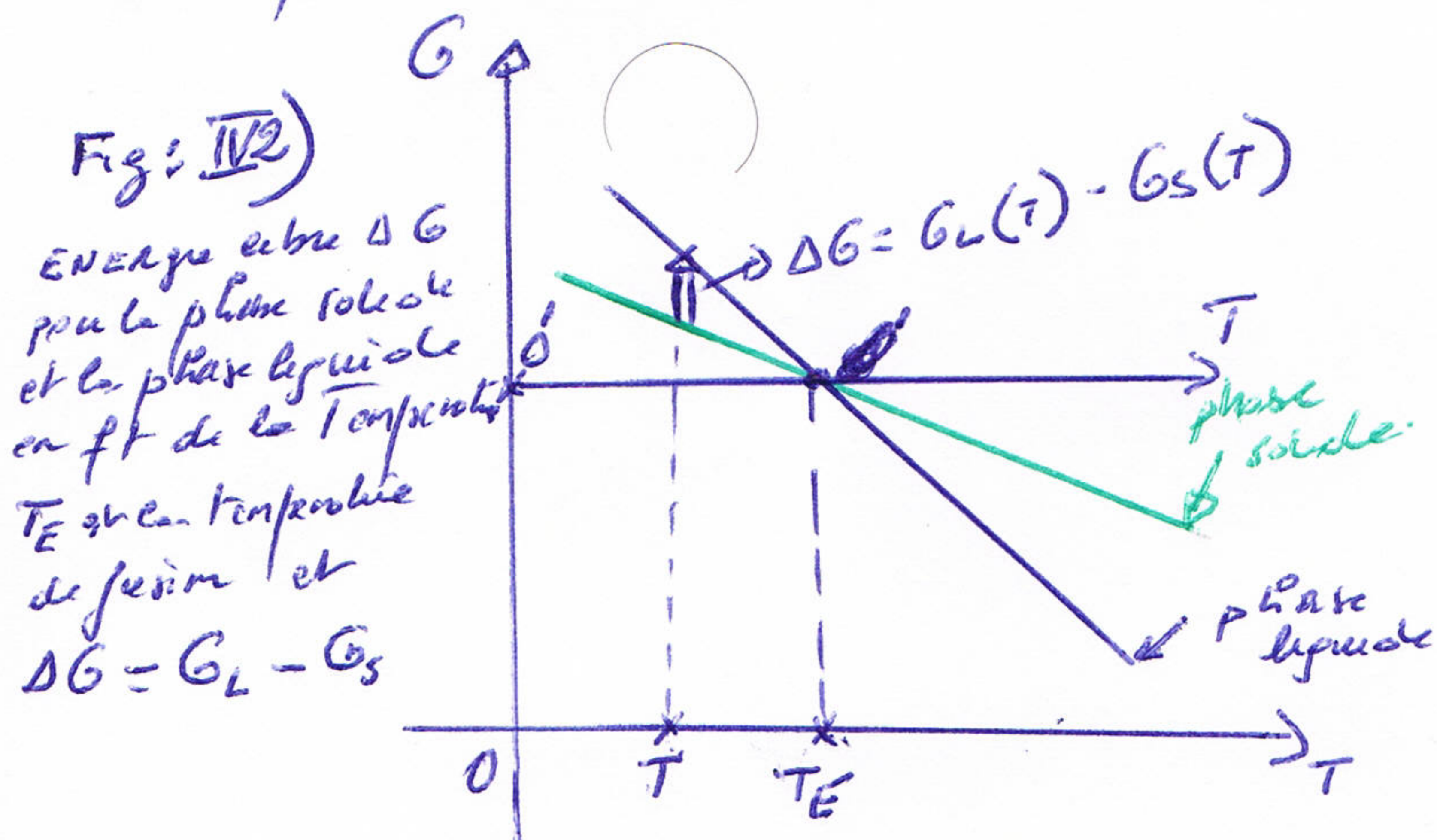
$$I = A \exp \left(- \frac{U_I + W}{k_B T} \right) \quad \text{IV 10}$$

avec $A = N_s N_s^* p \cdot V$

III) GERMINATION à PARTIR d'un métal pur LIQUIDE

Pour essayer de juger de la validité de la théorie classique de la germination homogène nous allons analyser la solidification d'un métal pur par abaissement de la température - nous allons nous intéresser de noter que dans cette transformation, il n'y a aucun effet de composition, que les contraintes élastiques à l'interface liquide-solide (Énergie de déformation élastique) sont négligeables et qu'il n'y a pas lieu de parler de relations cristallographiques (pb de cohérence) entre solide et liquide.

ds la figure (IV 2) nous observons l'évolution de l'Énergie libre ds le solide et le liquide ds un petit domaine autour de la température de fusion T_E



comme le montre la figure IV 2, G_L et G_S sont fct de la température et ds un petit domaine T autour de T_E , ces fonctions sont pratiquement linéaires par rapport à la surfusion $(T_E - T)$; ce que l'on peut écrire par

$$\text{IV 10} \quad \Delta G_v(T) = G_S(T) - G_L(T) = k(T_E - T)$$

où $\Delta G_v(T)$ est la variation de l'énergie libre lors de la solidification si l'on place l'origine de l'axe ΔG_v en 0

si $T < T_E \Rightarrow T_E - T > 0$ Comme $G_S < G_L \Rightarrow \Delta G_v(T) < 0 \Rightarrow k = \text{cte} < 0$

si $T > T_E \Rightarrow T_E - T < 0$ $G_S > G_L \Rightarrow \Delta G_v(T) > 0 \Rightarrow k = \text{cte} < 0$

Donc ds la relation (IV 10) k est une constante négative

On sait que l'expression standard thermodynamique de ΔG_v est

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T \Delta S_v \quad \text{IV 11}$$

où ΔH_v et ΔS_v sont les variations d'enthalpie et d'entropie lors du passage liquide \rightarrow solide. Comme les variations de volume sont négligeables et comme $H = U + pV \Rightarrow \Delta H_v \approx \Delta U_v$ on peut donc remplacer la variation ΔH_v de l'enthalpie à celle de l'énergie interne des systèmes ΔU_v .

si on choisit l'origine de l'axe ΔG_v à $T = T_E$ $\Delta G_v(T_E) = 0 \Rightarrow \Delta S_v(T_E) = \frac{\Delta H_v(T_E)}{T_E}$

$$\Rightarrow \Delta G_v(T) = \Delta H_v(T) - T \frac{\Delta H_v(T)}{T_E} = \frac{\Delta H_v(T)}{T_E} (T_E - T) \Rightarrow$$

$$\Delta G_v(T) = \frac{\Delta H_v(T)}{T_E} (T_E - T) \quad \text{IV 12}$$

$$\Rightarrow n_c = N \exp \left[- \frac{16}{3} \pi \gamma^3 \frac{\Delta H_v^2}{T_E^2 (T_E - T)^2 k_B T} \right] \Rightarrow n_c = N \exp \left[- \frac{16}{3} \pi \gamma^3 \frac{T_E^2}{\Delta H_v^2 (T_E - T)^2 k_B T} \right] \quad \text{IV.12}$$

Peut-on ESTIMER la surfusion (hysteresis) à partir de cette formule. Cette surfusion se lie lors du refroidissement continu à partir d'une température où le métal est liquide. On peut ESTIMER l'apport de la surfusion pour $n_c = 1$ (apparition du 1^{er} GERME) \Rightarrow

$$\text{en utilisant (IV.12)} \Rightarrow \ln 1 = \ln N - \frac{16}{3} \pi \gamma^3 \frac{T_E^2}{\Delta H_v^2 k_B T (T_E - T)^2} = 0$$

$$\Rightarrow \ln N = \frac{16}{3} \pi \gamma^3 \frac{T_E^2}{\Delta H_v^2 k_B T (T_E - T)^2} \quad \text{IV.13} \quad \text{si l'on prend } N = 10^{23} \text{ et } \gamma = 200 \text{ erg/cm}^2 \text{ et } \Delta H_v$$

adequats on trouve $\Delta T = |T_E - T| \approx 200^\circ \text{K}$ de surfusion nécessaire à la solidification.

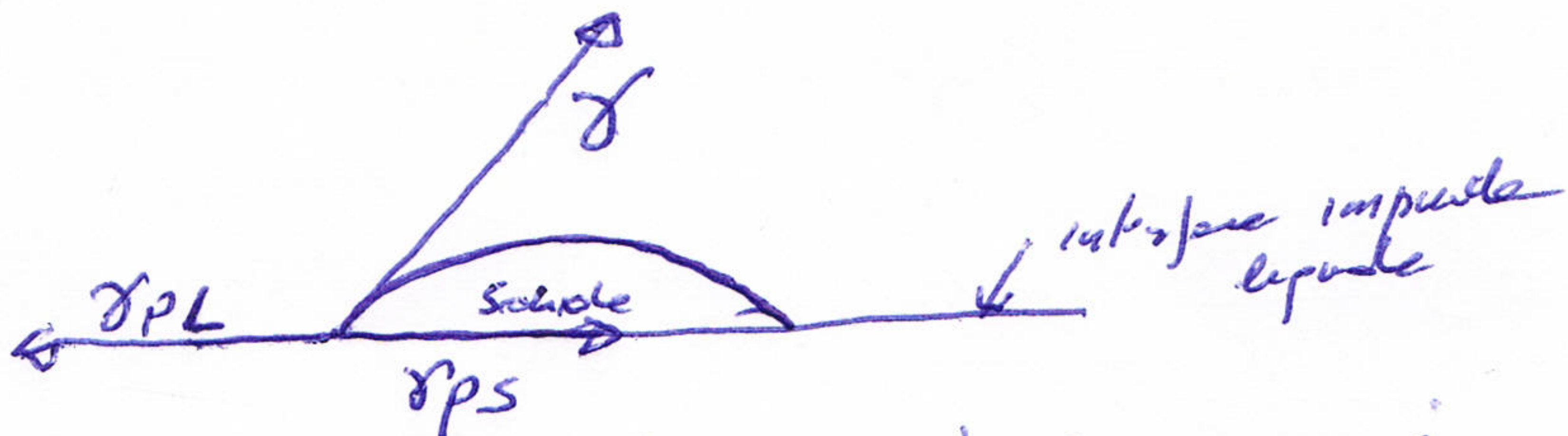
En pratique pour des échantillons macroscopiques (de volume $> 1 \text{cm}^3$) la surfusion réelle ne peut dépasser 5K - la raison principale de cette grande différence provient de l'existence de sites préférentiels de solidification abondants qui font que la germination est hétérogène - de ce titre pour pouvoir TESTER la thèse classique de la germination, il faut imaginer des expériences qui peuvent éviter la germination hétérogène - TURNBULL [D. TURNBULL, J. chem. physics, 1950, (18), 769] et [J. Appl. Physics, 1950, (21), 1022]

[Ibide, 1949, (16), 817] et [Acta-Met., 1953, (1) 8] en a imaginé une, que est la suivante : (cf en TD)

IV) GERMINATION Hétérogène durant la solidification

Le fait précédent que la solidification des métaux purs se fait avec une surfusion de 5K, loin de 200K que donne le thème de la germination homogène et une indication du rôle joué par les défauts en tant que lieux préférentiels de la germination \Rightarrow cela donne lieu à la thèse de la germination hétérogène qui n'est en fait qu'une extension de celle homogène décrite dans le paragraphe précédent. Considérons la formation d'un germe solide à l'interface d'une impureté en suspension dans un liquide Fig IV.3 où l'on doit considérer les énergies de l'interface solide/impureté et liquide/impureté qui sont respectivement δ_{ps} et δ_{pl} . si θ est l'angle de contact, l'équilibre de composantes horizontales de tension fait que

$$\delta_{pl} = \delta_{ps} + \gamma \cos \theta \quad \text{IV.12}$$



et ce est l'énergie libre de formation d'un germe critique et donnée par

$$W = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} \left[\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right]$$

on voit qu'à la ft entre un pt et il s'agit de la même expression obtenue dans le cas de la génération homogène (41)
 si $\theta = 180^\circ$ la ft $= \left[\frac{(2+4\theta)(1+4\theta)}{4} \right] = \frac{6}{4} = 1.5$ et W a la même expression que celle pour la Génération homogène \Rightarrow physiquement cela veut dire que le goutte solide ne recouvre pas complètement la surface de l'impureté et il a un pt de contact avec elle. Cela sous entend que ~~recouvrement~~ la présence de l'impureté ne catalyse pas la génération -

si $\theta = 0^\circ$ $f(\theta) = \left[\frac{(2+4\theta)(1+4\theta)}{4} \right] = 0 \Rightarrow W = 0$; physiquement cela veut dire qu'il n'y a pas de barrière à la génération \Rightarrow cela implique un revêtement parfait de goutte solide sur toute la surface de l'impureté en un film mince - cela est parfaitement réalisable. L'impureté est un cristal solide de métal envisagé - pour les valeurs intermédiaires de θ , $0 < \theta < 180^\circ$, W décroît avec θ et plus W est petit, plus faible est la surfusion requise pour amorcer la solidification -

Donc on peut caractériser une impureté (defaut) comme catalyseur par une valeur de θ - les catalyseurs les plus efficaces sont ceux dont θ est faible -

cette thèse a été développée par TURNBULL (1) par la méthode de gouttes (cf en TD) -

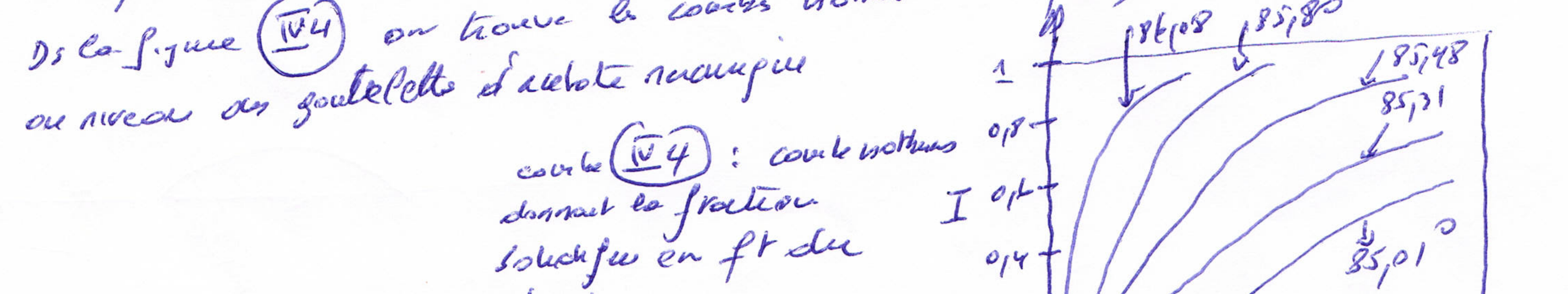
En combinant les équations (IV 9), (IV 11) et (IV 13) on a:

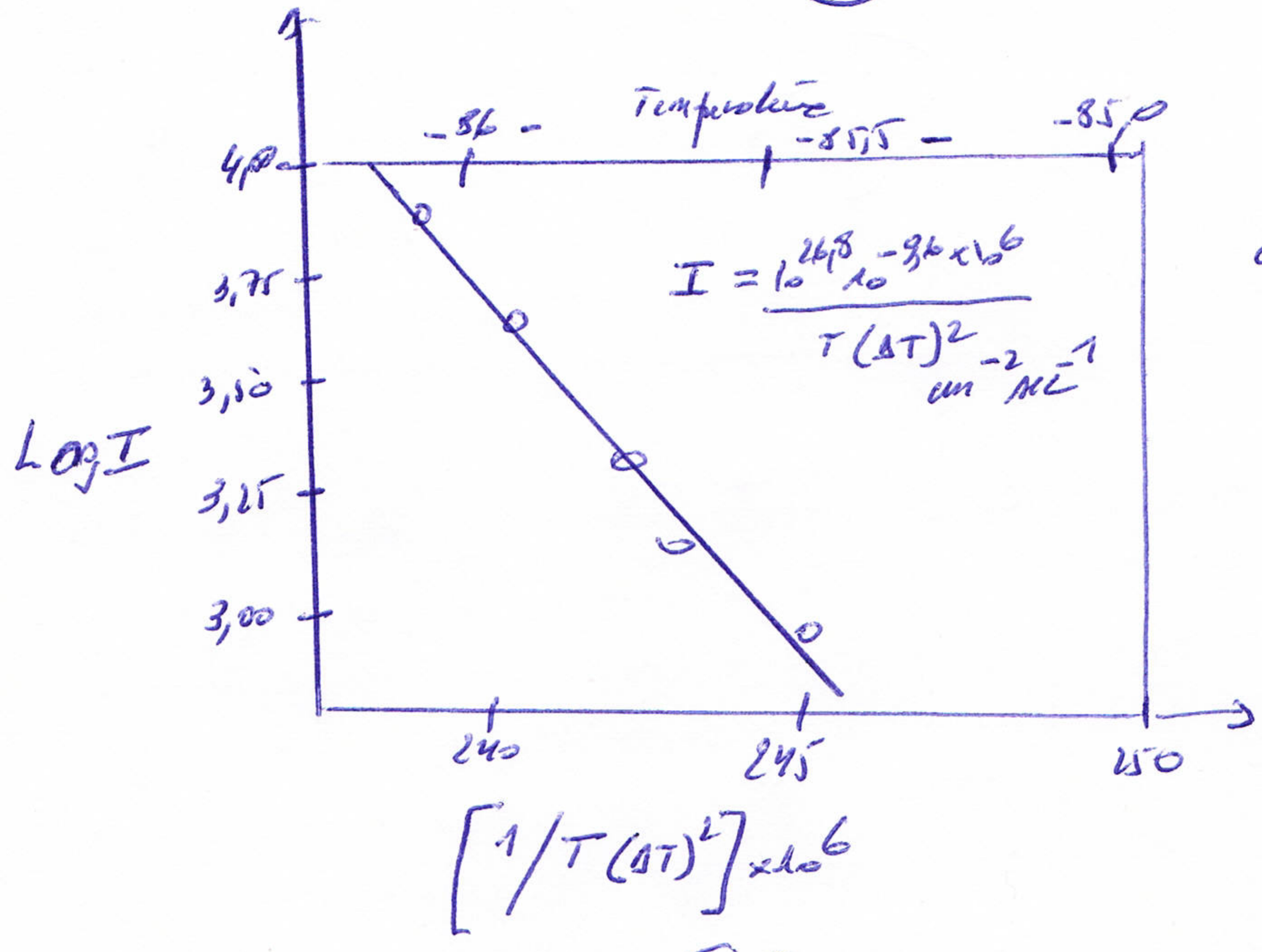
$$(IV 14) \quad I = n_s^* N \rho V_L \exp \left[- \frac{16\pi \gamma^3}{3} \frac{T_E^2}{(\Delta H_v)^2 (T_E - T)^2 k_s T} f(\theta) + \frac{U_I}{k_s T} \right]$$

comme U_I est de très petite valeur que l'énergie d'activation de diffusion d'un liquide, elle est extrêmement faible donc négligeable \Rightarrow

$$(IV 15) \quad \ln I = \ln (n_s^* N \rho V_L) - \frac{16\pi \gamma^3}{3} \frac{T_E^2}{(\Delta H_v)^2 (T_E - T)^2 k_s T} f(\theta)$$

la vitesse de croissance de cristallites dans les liquides est très rapide et on peut la supposer égale à la vitesse de Génération - Pour un agent catalyseur donné, et pour une température donnée, elle est reliée à la taille de la goutte, car le nombre de Gouttes augmente avec le nombre de sites possibles que leur proportionnel à la surface externe de la goutte.





courbe (IV 5) valeurs de la vitesse de germination I de gouttes des courbes mathématiques de la figure (IV 4)
 $\Delta T = T_E - T$: surfusion

en accord avec l'équation (IV 5) on trouve un décalé dont la partie et dans

$$\frac{16\pi r_0^3}{3} \frac{T_E}{(\Delta H_v)^2 k_B} f(\theta)$$

expression à partir de laquelle on peut déterminer θ si l'on connaît γ qui est déterminé à partir d'expérience similaire effectuée avec des gouttes de la même substance de LAURATE de MERCURE. Dans ce cas on a trouvé que la solidification apparaît uniquement lorsque la surfusion $T_E - T$ est supérieure à $+75^\circ$ ($T_E - T > 75^\circ$) et que la vitesse de solidification est proportionnelle au volume de la goutte, ce qui dénote une germination homogène et que $\theta = 180^\circ$ la combinaison de 2 résultats a donné $\theta = 72^\circ$ pour l'angle de contact entre le noyau solide et le revêtement d'acétate MERCURIQUE

(V) Quelques résultats de la partie classique de la germination

(IV 3) Influence de la température sur le pouvoir de germination : on peut voir cette influence

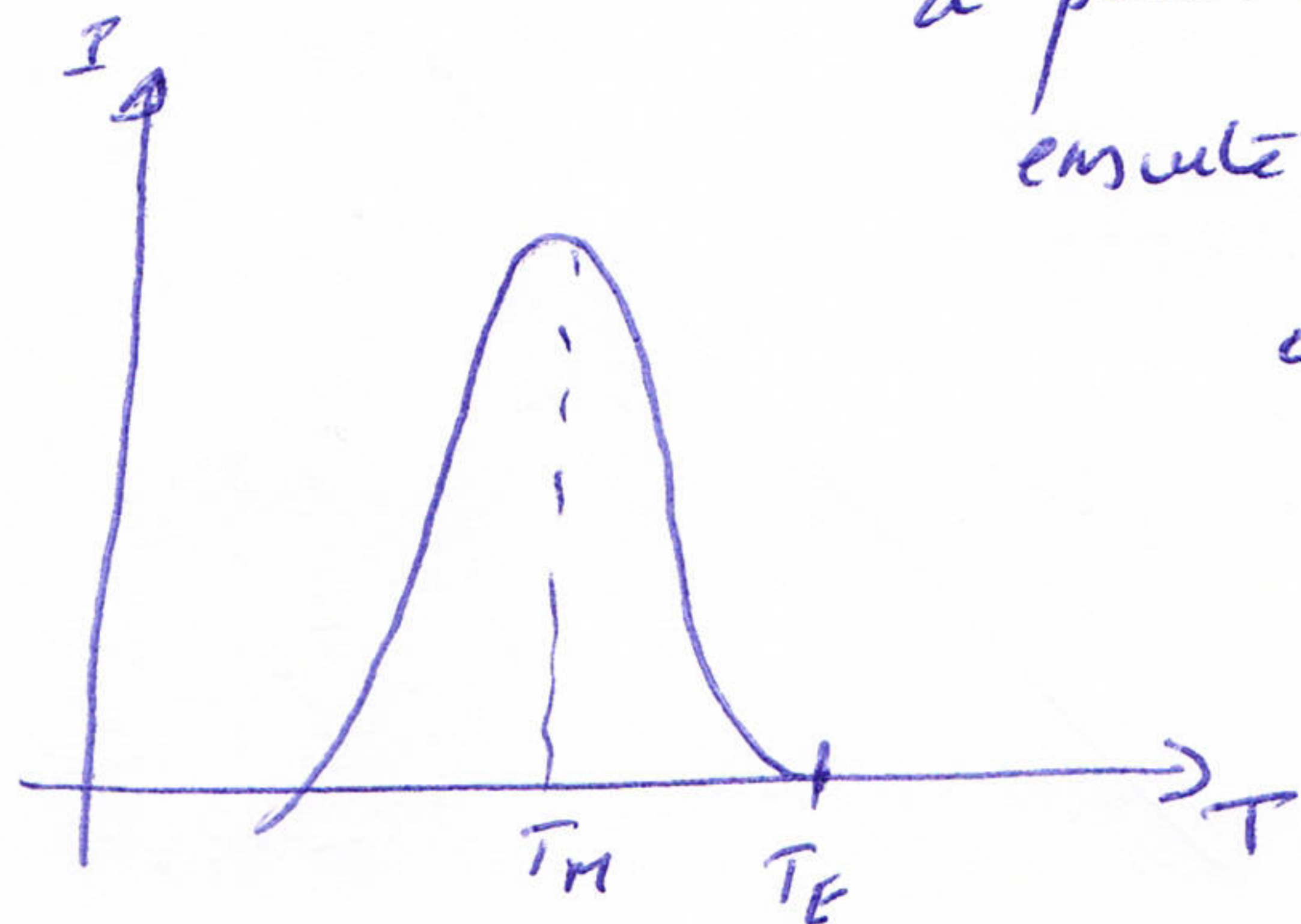
à travers de l'équation (IV 9) où apparaît plusieurs facteurs :

- * la variation de A_5^* - elle est négligeable devant l'influence de la température sur les termes exponentielle
- ** le terme $e^{-w_2/k_B T}$ comme $w_2 = \text{cte}$, devient rapidement avec la température et devient nul à $T = 0K$.

*** le terme $e^{-w/k_B T}$ où w est donnée par l'expression (IV 4) - comme γ varie peu avec la température, on peut le considérer comme constant - θ est fort de la surfusion et devient de plus en plus négatif quand la température s'éloigne de T_E . w est proportionnel à $(T_E - T)$, alors $w = \text{proportionnel à } \frac{1}{(T_E - T)^2}$

(43)

En combinant (II) et (III) on voit que $I = f(T)$ varie comme le montre la figure (IV.5) : on voit que si $T < T_E$, le Pouvoir de Germation I croît à partir de 0, passe par un MAXIMUM à $T = T_M$ et ensuite décroît jusqu'à 0 à $T = T_E$.



on détermine T_M de la façon suivante - à partir de l'équation

(IV.9) ma

$$\ln I = \ln N N_s^* p^2 - \frac{U_I}{k_3 T} - \frac{W}{k_3 T}$$

comme (IV.5) : variation du Pouvoir de germination I en fct de la Température

(IV.16)

$$\frac{d(\ln I)}{dT} = \frac{U_I}{k_3 T^2} + \frac{W}{k_3 T^2} = \frac{1}{k_3 T} \left(\frac{dW}{dT} \right) \quad (IV.17)$$

T_M est telle que $\frac{d(\ln I)}{dT} = 0 \Rightarrow$

$$T_M = \frac{W + U_I}{\left(\frac{dW}{dT} \right)_{T_M}} \quad (IV.18)$$

cf TD : détermination graphique de T_M