

CHAPITRE XII : SOLIDIFICATION (TD)

J.-M. HAUDIN

1 SEGREGATION MINEURE

Montrer à l'aide d'un diagramme de phases que du fait de la lenteur de la diffusion à l'état solide, la solidification réelle d'un alliage binaire se produit à une température inférieure à celle prévue par le diagramme d'équilibre. Quelle est la conséquence sur la microstructure dendritique ?

2 GERMINATION HOMOGENE ET HETEROGENE

- **Germination homogène** : on suppose que le germe a la forme d'un cube. Calculer les dimensions et l'enthalpie libre du germe critique. On appellera ΔG_v l'enthalpie libre de fusion par unité de volume et γ l'énergie de surface.
- **Germination hétérogène** : on ajoute très fréquemment des agents de germination pour réduire la taille des entités morphologiques (grains métalliques, sphérolites). La germination se produit alors au contact d'un substrat. Le but de l'exercice est de montrer que dans ce cas la germination est en général plus facile. On considérera un germe cubique. On introduit deux énergies de surface supplémentaires : γ_l associée à l'interface entre le substrat et le liquide et γ_g associée à l'interface entre le germe et le substrat.

3 CINETIQUE GLOBALE DE TRANSFORMATION

La théorie d'Avrami permet d'exprimer la cinétique globale de transformation d'un milieu en entités morphologiques d'une géométrie donnée (sphères par exemple). En ce sens, elle est donc universelle, et particulièrement utilisée pour traiter les problèmes de cristallisation. Sous sa forme la plus générale, la fraction volumique transformée en entités s'écrit :

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-\alpha'(t)] \quad [1]$$

où $\alpha'(t)$ serait la fraction volumique transformée si les entités pouvaient apparaître et croître complètement indépendamment les unes des autres (les germes peuvent être activés dans des zones déjà transformées et les entités peuvent s'interpénétrer en conservant leur forme).

a) On considérera un cas simple. Les entités sont des sphères qui apparaissent instantanément à partir de N_0 germes par unité de volume, avec deux types de croissance :

- la vitesse de croissance G est constante (cas des polymères),
- la vitesse de croissance G est gouvernée par la diffusion (cas des métaux).

Donner dans les deux cas l'expression de $\alpha(t)$. Montrer que l'on obtient l'expression classique :

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-kt^n] \quad [2]$$

b) Dans le cas d'un matériau totalement cristallin, $\alpha(t)$ représente le taux de cristallinité en volume $\alpha_c(t)$ à l'instant t . Ce n'est plus le cas lorsque les entités morphologiques sont que partiellement cristallisées. Montrer que si le taux de cristallinité est constant à l'intérieur des entités, on peut établir une relation simple entre $\alpha(t)$ et $\alpha_c(t)$.

CHAPITRE XII : SOLIDIFICATION (CORRIGE)

J.-M. HAUDIN

1 SEGREGATION MINEURE

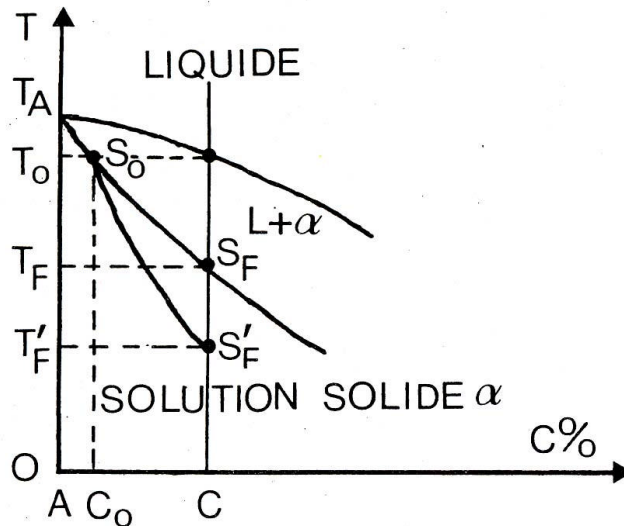


Figure 1 : Ecart à l'équilibre lors de la solidification d'un alliage binaire

Considérons la solidification d'un alliage binaire à l'aide du diagramme de phases de la figure 1. Si le refroidissement est réalisé dans des conditions quasi-réversibles, le point représentatif de la composition globale du solide décrit la courbe de solidus de S_0 à S_F . Par suite de la lenteur de la diffusion à l'état solide, la situation réelle est souvent la suivante : le premier cristal déposé a une composition proche de sa composition d'équilibre C_0 . Au cours du refroidissement, il conserve une composition plus proche de sa valeur initiale que de la valeur d'équilibre, c'est-à-dire plus riche en A.

Il en résulte que la composition globale du solide se situe sur la Figure 1 à gauche de la ligne de solidus idéale. La solidification s'achève donc à une température T'_F inférieure à la température de solidification réversible T_F .

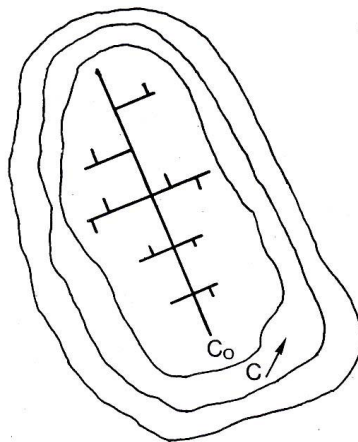


Figure 2 : Solidification en strates de compositions différentes sur une dendrite primaire

D'un point de vue microstructural, les premiers cristaux déposés à la température T_0 , de concentration C_0 , ont une morphologie dendritique. Quand la température décroît, la solidification a lieu sur les branches de la dendrite (Figure 2), en formant des stratifications qui correspondent à des concentrations différentes.

2 GERMINATION HOMOGENE ET HETEROGENE

- **Germination homogène** : la variation d'enthalpie libre entraînée par l'apparition d'un germe cubique de côté a s'écrit :

$$\Delta G(a) = -\Delta G_v a^3 + 6a^2\gamma \quad [1]$$

Rappelons que $-\Delta G_v$ est l'enthalpie libre de cristallisation par unité de volume. Le côté a^* du germe critique correspond au maximum de la courbe $\Delta G(a)$, c'est-à-dire à $d\Delta G(a)/da = 0$. Cela entraîne :

$$-3\Delta G_v a^2 + 12a\gamma = 0 \quad [2]$$

D'où :

$$a^* = 4\gamma/\Delta G_v \text{ et } \Delta G^* = \Delta G(a^*) = 32 \gamma^3/\Delta G_v^2 \quad [3]$$

- **Germination hétérogène** :

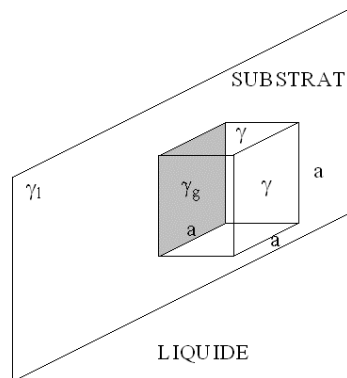


Figure 3 : Germination hétérogène sur un substrat plan. Définition des énergies de surface

$$\begin{aligned} \Delta G(a) &= -\Delta G_v a^3 + 4a^2\gamma + a^2(\gamma + \gamma_g - \gamma_1) \\ &= -\Delta G_v a^3 + 4a^2\gamma + a^2\Delta\gamma = -\Delta G_v a^3 + a^2(4\gamma + \Delta\gamma) \end{aligned} \quad [4]$$

$$d\Delta G(a)/da = -3\Delta G_v a^2 + 2a(4\gamma + \Delta\gamma) = 0 \quad [5]$$

D'où :

$$a^* = \frac{2}{3} (4\gamma + \Delta\gamma) / \Delta G_v \quad [6]$$

$$\Delta G^* = \Delta G(a^*) = \left(-\frac{8}{27} + \frac{4}{9}\right) (4\gamma + \Delta\gamma)^3 / \Delta G_v^2 = \frac{4}{27} (4\gamma + \Delta\gamma)^3 / \Delta G_v^2 \quad [7]$$

La germination hétérogène est plus favorable que la germination homogène si $\Delta G^*_{\text{hétéro}} < \Delta G^*_{\text{homo}}$, c'est-à-dire :

$$\frac{4}{27} (4\gamma + \Delta\gamma)^3 / \Delta G_v^2 < 32 \gamma^3 / \Delta G_v^2, \quad [8]$$

ou $(4\gamma + \Delta\gamma)^3 < 216\gamma^3$, ce qui entraîne $(4\gamma + \Delta\gamma) < 6\gamma$. [9]

Finalement, la condition est $\Delta\gamma < 2\gamma$, ce qui fournit un critère thermodynamique pour la recherche d'agents de germination.

Remarque : cet exercice a un côté un peu artificiel. En effet, pour des raisons de simplicité, nous avons fixé la forme du germe et supposé qu'il est défini par un seul paramètre géométrique. En réalité, c'est la valeur des énergies de surfaces qui détermine l'extension des faces du germe.

3 CINETIQUE GLOBALE DE TRANSFORMATION

a) Si la vitesse de croissance G est constante (cas des polymères) :

$$\alpha'(t) = \frac{4}{3} \pi N_0 R^3 = \frac{4}{3} \pi N_0 G^3 t^3 \quad [10]$$

Toutes les entités sont créées à l'instant 0. Si leur vitesse de croissance radiale $G = dR/dt$ est constante, $R = Gt$.

Si la vitesse de croissance G est gouvernée par la diffusion (cas des métaux) : le rayon est de la forme $R = A\sqrt{t}$, et :

$$\alpha'(t) = \frac{4}{3} \pi N_0 R^3 = \frac{4}{3} \pi N_0 A^3 t^{3/2} \quad [11]$$

Dans les deux cas, $\alpha'(t)$ est de la forme : $\alpha'(t) = kt^n$.

b) Soit λ le taux de cristallinité en volume de chaque entité. Par définition, $\alpha(t) = V(t)/V_T$ où $V(t)$ est le volume transformé et V_T le volume total. Le volume de cristal à l'instant t est :

$$V_c(t) = \lambda V(t) = \lambda \alpha(t) V_T \quad [12]$$

Le taux de cristallinité en volume s'écrit :

$$\alpha_c(t) = V_c(t) / V_T = \lambda \alpha(t) \quad [13]$$

A la fin de la transformation $\alpha = 1$ et $\alpha_c = \lambda = \alpha_{cF}$, taux de cristallinité final. D'où :

$$\alpha(t) = \alpha_c(t) / \alpha_{cF} \quad [14]$$