

Corrigé N° 13 — Semaine du 8 décembre 2025

Diagramme de phases, diffusion

1. Vrai ou faux ?

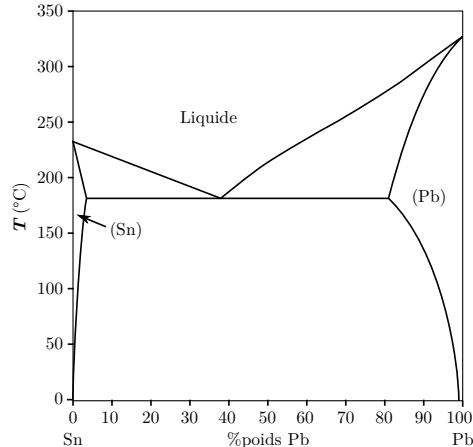
- | | Vrai | Faux |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. Si on regarde le diagramme Fe C du cours, on voit que les deux phases, ferrite et austénite peuvent coexister si l'alliage est à 1000°C <i>Faux : à 1000 °C, si on regarde sur le diagramme, on a seulement de l'austénite, ou bien austénite et cémentite, au delà de 1.5% de carbone en masse.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| b. L'eutectoïde dans un système binaire est une droite représentant un domaine où coexistent trois phases solides, contrairement à l'eutectique, pour lequel une des phases est liquide. <i>Vrai : C'est la définition de l'eutectoïde, pour faire la différence avec un eutectique.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| c. Pour un système binaire AB simple (sans intermétalliques), un péritectique se trouve entre la température de fusion du corps A pur et celle du corps B pur, alors que l'eutectique est toujours sous les températures de fusion de A pur et de B pur. <i>Vrai : C'est pour cela que lors de la solidification d'un alliage, qui passe par un péritectique, on a formation d'abord d'un liquide plus solide riche en un des éléments, puis d'un liquide plus solide riche en l'autre élément, avant d'avoir le solide.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| d. En général, dans un cas de germination homogène, la température doit descendre au-dessous de la température d'équilibre thermodynamique pour vaincre l'énergie de surface pour former un germe solide. <i>Vrai : c'est ce qu'on appelle la surfusion, et on peut éviter cela en mettant des impuretés (ou germes) dans le liquide fondu, ou en fournissant une autre énergie (en secouant, par exemple) pour baisser cette barrière d'activation.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| e. Dans un métal, les atomes substitutionnels diffusent en général plus vite que les atomes interstitiels. <i>Faux : c'est le contraire, car les atomes interstitiels peuvent sauter d'interstice en interstice, alors que les atomes de substitution doivent trouver des lacunes pour s'y déplacer.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

Vrai Faux

- f. La première loi de Fick nous indique que le flux net d'atome par unité de volume est proportionnel au gradient de concentration. *Faux : il s'agit d'un flux d'atomes par unité de surface, qui est proportionnel au gradient de concentration entre 2 surfaces proches de Δx .*

2. Diagramme étain-plomb

Les alliages étain-plomb ont été utilisés dès le Ier millénaire avant JC en Chine et en Egypte, en général sous la forme d'alliages riches en Etain avec environ 10% de Plomb en masse, et on les retrouve jusqu'au Moyen Age pour fabriquer des vases, gobelets, etc. Puis ils ont été utilisés jusqu'à récemment pour souder des circuits imprimés, cette fois avec une teneur en Plomb plus élevée, avec 37% de Plomb en masse. Ils sont maintenant progressivement interdits car le Plomb est toxique (et à potentiellement causé des maladies appelées Saturnisme quand utilisé pour des applications proches de la nourriture), même si on peut encore acheter du fil de soudure (voir photo). Le diagramme de phases du système Sn-Pb, est donné ci-dessous.



- a. Quel est le nom de l'invariant à 183 °C ? Quelle est la composition de l'alliage Sn-Pb qui fondra à la température la plus basse ?
La température de fusion de l'étain pur est $T_f = 232\text{ °C}$, et celle du plomb pur de $T_f = 327\text{ °C}$. L'invariant est un eutectique, et $T_E = 183\text{ °C}$, et la composition du point eutectique est $c_E = 38\text{ %pds}$, c'est la composition de l'alliage qui fondra à la température la plus basse, à 183 °C.
- b. Pourquoi Sn et Pb sont-ils entre parenthèses dans le diagramme ?
Quelle est la solubilité maximale du plomb dans l'étain ?
Sn et Pb sont entre parenthèses pour signaler qu'ils ne sont pas tota-

lement purs, il y a une petite solubilité de l'un dans l'autre. La limite de solubilité du plomb dans l'étain est à $c_{(\text{Sn})} = 2.5\%$.

- c. Pourquoi, à votre avis, les alliages Sn-Pb ont-ils pu être fabriqués et utilisés déjà il y a plus de 3000 ans ?

Parce que ce sont des alliages qui fondent à relativement basse température, donc ils pouvaient être mis en forme avec des fours à bois. Par ailleurs, le minerai était relativement facile à trouver car il n'était pas en grande profondeur, ce qui fait que les alliages d'étain sont probablement parmi les premiers fabriqués.

- d. Pourquoi le fil de soudure a-t-il une composition avec 37% poids de Plomb ?

Justement car pour souder, on cherche à avoir un alliage qui fond à basse température, afin de ne pas endommager les composants électroniques.

- e. Finalement calculez la fraction de **liquide** lorsqu'on atteint la température eutectique pour une composition initiale de l'alliage $c_0 = 15\%$. On peut appliquer directement la loi des leviers à la température eutectique :

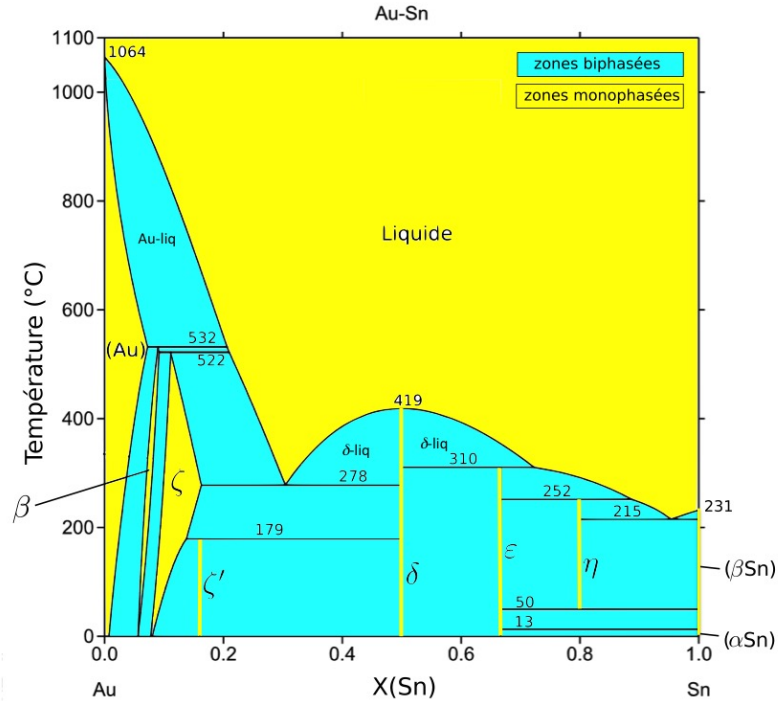
$$\chi_l = \frac{c_0 - c_{(\text{Sn})}}{c_E - c_{(\text{Sn})}} = \frac{0.15 - 0.025}{0.38 - 0.025} = 35.2\%$$

3. Alliages Au-Sn

Le système Or-étain (Au-Sn) est utilisé depuis longtemps dans l'industrie, notamment pour les composants microélectroniques hybrides, les LEDs, les diodes laser, la soudure hermétique des quartz. Grâce à ses excellentes propriétés physiques, les alliages Au-Sn sont un des candidats pour remplacer les soudures Sn-Pb (à cause de la toxicité du plomb comme vu ci-dessus).

A l'aide du diagramme de phase Au-Sn fourni à la page suivante (la proportion de Sn est donnée en fraction atomique) :

- a. Identifiez les zones monophasées du diagramme, ainsi que les zones biphasées Au-liquide, et δ -liquide. La figure ci-dessous montre les régions monophasées (en jaune) et celles biphasées (en cyan).

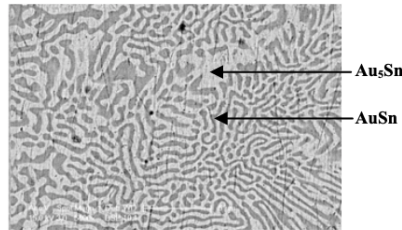


- b. Sachant que les phases intermétalliques présentes possèdent les compositions suivantes, identifiez-les sur le diagramme : voici les réponses
- $\text{Au}_5 \text{Sn} \Rightarrow \zeta'$
 - $\text{AuSn} \Rightarrow \delta$
 - $\text{AuSn}_2 \Rightarrow \varepsilon$
 - $\text{AuSn}_4 \Rightarrow \eta$
- c. Déterminez les invariants à 278°C , à 310°C et identifiez leurs types. Les invariants sont à 278°C , eutectique et à 310°C , péritectique. Pour les curieux, voici la liste totale pour cet alliage :

- peritectique :	$(\text{Au}) + \text{L} \rightarrow (\beta\text{Au})$	à 532°C
- peritectique :	$(\beta\text{Au}) + \text{L} \rightarrow \zeta$	à 522°C
- fusion congruente (vous n'êtes pas supposé savoir cela) :	$\text{L} \rightarrow \delta$	à 419°C
- peritectique :	$\delta + \text{L} \rightarrow \varepsilon$	à 310°C
- eutectique :	$\text{L} \rightarrow \zeta + \delta$	à 278°C
- peritectique :	$\text{L} + \varepsilon \rightarrow \eta$	à 252°C
- eutectique :	$\text{L} \rightarrow \eta + (\beta\text{Sn})$	à 215°C
- peritectoïde :	$\zeta + \delta \rightarrow \zeta'$	à 179°C
- eutectoïde :	$\eta \rightarrow \varepsilon + (\beta\text{Sn})$	à 50°C

- d. Quelle composition d'alliage serait intéressante comme remplacement des alliages Sn-Pb dans les soudures, sachant que l'on aimerait gar-

der une température de fusion inférieure à 300°C pour préserver les substrats à souder, mais qu'on veut aussi garder une bonne quantité d'or pour préserver les propriétés mécaniques et thermiques de la soudure ? Pour vous aider, voici une microstructure d'un alliage de soudure Au-Sn.



Il faut un alliage de composition eutectique, donc celui à 30%at. de Sn. L'avantage est de solidifier complètement l'alliage liquide à une seule température bien définie, alors que pour un alliage non-eutectique il existe toute une région de température où les particules solides formées coexistent avec du liquide ; lors du refroidissement cette "zone pâteuse" pourrait diminuer la conduction électrique finale ou la stabilité de la soudure. Et on vérifie bien sur la microstructure donnée que l'on a une structure typique pour un eutectique, qui contient bien les phases attendues.

- e. On considère maintenant un alliage qui contient 47% en masse de Sn. Déterminez la composition molaire de l'alliage, sachant que les masses atomiques des deux éléments valent $M_{Au} = 197$ g/mol et $M_{Sn} = 118$ g/mol.

La composition molaire de Sn se calcule, à partir des masses atomiques, par :

$$X_{Sn} = \frac{N_{Sn}}{N_{Sn} + N_{Au}} = \frac{C_{Sn}/M_{Sn}}{C_{Sn}/M_{Sn} + C_{Au}/M_{Au}}$$

$$X_{Sn} = \frac{C_{Sn}M_{Au}}{C_{Sn}M_{Au} + C_{Au}M_{Sn}}$$

$$= \frac{0.47 \times 197 \text{ g/mol}}{0.47 \times 197 \text{ g/mol} + 0.53 \times 118 \text{ g/mol}} = 0.5968 \simeq 60\% \text{at.}$$

- f. A partir de la phase liquide, cet alliage est solidifié très lentement jusqu'à 100°C, où il est laissé longtemps pour atteindre l'équilibre thermodynamique.
- g.1 Identifiez les phases présentes à l'équilibre à cette température et leurs compositions. Selon le diagramme de phase, à 100°C, il y aura le domaine biphasé $\delta + \epsilon$.

- g.2 En utilisant la règle de levier, calculez leurs fractions molaires. Les deux phases δ et ε ont des compositions constantes, égales (en atomique) à 50% Sn et 66% Sn respectivement. En utilisant l'expression $C_{\text{Sn}} = (X_{\text{Sn}}M_{\text{Sn}})/(X_{\text{Sn}}M_{\text{Sn}} + X_{\text{Au}}M_{\text{Au}})$. Pour la règle des leviers, nous avons :

$$\chi_{\delta} = \frac{0.66 - 0.6}{0.66 - 0.5} = 0.375 = 37.5\%$$

$$\chi_{\varepsilon} = 100 - 37.5 = 62.5\%$$

- g.3 Quelles seront les fractions des phases à température ambiante ? Etant donné que la composition de l'alliage est la même et que les deux phases intermétalliques ne changent pas de composition à T ambiante, les fractions à l'équilibre seront exactement les mêmes.

4. Dépôt et diffusion

Pour fabriquer des cellules photovoltaïques à base de silicium (Si), il faut doper le silicium avec du phosphore (P). Pour ce faire, on fait évaporer une couche de phosphore par PVD (Physical Vapor Deposition) de $e=1 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur un wafer de silicium, puis on laisse cette couche fine superficielle se propager par diffusion en gardant le wafer dans le four à haute température pendant le temps nécessaire. Le coefficient de diffusion de P dans Si est $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $T = 1227^\circ\text{C}$, et $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $T = 1100^\circ\text{C}$.

- a. A partir de ces deux valeurs à deux températures différentes, et grâce à la loi d'Arrhénius, estimez l'énergie d'activation de la diffusion du Phosphore dans le Silicium.

La loi d'Arrhénius nous dit que $D = D_0 \exp(\frac{-Q}{RT})$, où Q est l'énergie d'activation en joules par moles, et R la constante des gaz parfaits (et T la température en K). On peut donc écrire que : $D_1 = D_0 \exp(\frac{-Q}{RT_1})$ et $D_2 = D_0 \exp(\frac{-Q}{RT_2})$, en divisant l'une par l'autre, on trouve que :

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\exp(\frac{-Q}{RT_1})}{\exp(\frac{-Q}{RT_2})} = \exp(\frac{-Q}{RT_1} - \frac{-Q}{RT_2})$$

donc $\frac{D_1}{D_2} = \exp(\frac{-Q}{R}(1/T_1 - 1/T_2))$ Et comme cela on trouve : $\ln(\frac{D_1}{D_2}) = \frac{-Q}{R}(1/T_1 - 1/T_2)$

$$Q = -R \ln\left(\frac{D_1}{D_2}\right) \frac{1}{(1/T_1 - 1/T_2)} = -8.32 \cdot \ln\left(\frac{2 \cdot 10^{-12}}{3 \cdot 10^{-13}}\right) \frac{1}{1/(1227 + 273) - 1/(1100 + 273)}$$

$$Q = 254.3 \text{ kJ/mol}$$

- b. Quel temps en première approximation devez-vous laisser ce wafer dans le four pour diffuser sur une distance de $4\ \mu\text{m}$, à $T = 1227\ \text{°C}$, comptée à partir de la surface externe de phosphore? Pour cela, estimez la valeur de t qui donne une longueur critique L_c de $4\ \mu\text{m}$. La distance caractéristique de diffusion est donnée par :

$$\Delta L = \sqrt{D \cdot \Delta t}$$

Le temps pour diffuser l'espèce jusqu'à une profondeur de $4\ \mu\text{m}$ se calcule donc en première approximation par :

$$\Delta t = \frac{\Delta L^2}{D} = \frac{(4\ \mu\text{m})^2}{2 \times 10^{-16}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}} = 8 \times 10^4\ \text{s} = 22.2\ \text{h}$$

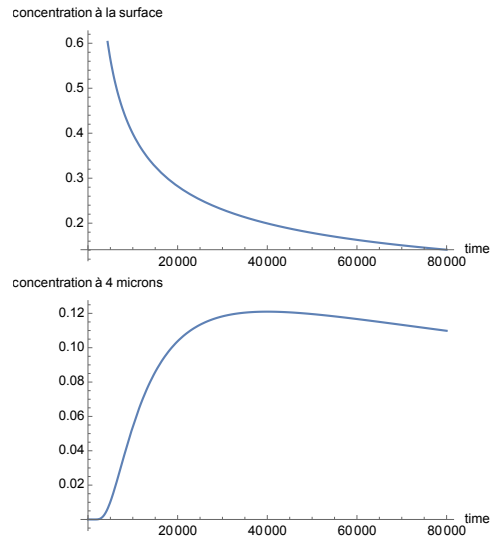
- c. Vous trouvez dans un livre qu'à tout instant, la concentration de P dans le wafer est décrite par la fonction suivante, pour autant que la couche soit mince et donc d'épaisseur négligeable par rapport à l'épaisseur totale du wafer :

$$c(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\pi} \sqrt{Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

Le coefficient A correspond à la quantité de phosphore dans la couche, et est donc donné par $A = C_0 \cdot e$, où C_0 est la concentration initiale de phosphore dans la couche, donc 1 dans notre cas, puisque la couche déposée initialement ne contient que du phosphore et e est l'épaisseur initiale de la couche. Calculez la concentration en phosphore, à la position $4\ \mu\text{m}$ dans le wafer, au temps t estimé précédemment. On remplace dans l'équation :

$$c(4 \cdot 10^{-6}, 8 \cdot 10^4) = \frac{10^{-6}}{\sqrt{\pi} 4 \cdot 10^{-6}} \exp\left(\frac{-1}{4}\right) = 0.11$$

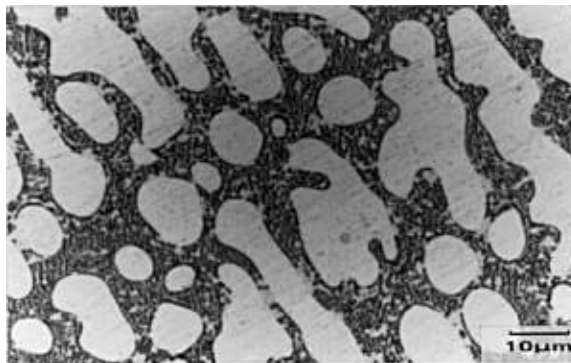
A ce temps là, on a donc une diffusion de l'espèce chimique à la profondeur de 4 micromètres donnant une concentration de 10 pour cent atomique. Mais attention, dans ce cas, la concentration en position $x=0$ a aussi baissé, puisque il y a une quantité finie d'atomes de Phosphore, et on peut la calculer, cela donne $C(0, 8 \times 10^4\ \text{s}) = 0.14$. On voit donc que l'approximation de Fourier donne simplement une indication, mais qu'il faut faire des calculs plus poussés si on veut vraiment avoir le profil de concentration en fonction du temps. Pour info, les graphes suivants donnent les valeurs de la fonction concentration, en fonction du temps, pour la surface, et pour la position a 4 micromètres. On voit qu'en fait, c'est plutôt au quart du temps calculé ci dessus que la concentration augmente bien à 4 micromètres, puis elle stagne et diminue si on laisse encore diffuser très longtemps.



5. Exercice facultatif sur les microstructures

On considère le système Al-Cu.

- a. La micrographie ci-dessous représente une coupe d'une pièce faite en alliage Al-10at.%Cu. Identifier les phases claires et sombre à partir du diagramme de phase. Pourquoi a-t-on cette structure ?



L'alliage Al-10at.%Cu est hypoeutectique, et sa microstructure se compose de la phase primaire α (Al cfc) (formée entre environ 650°C et 550°C) entourée par de l'eutectique (formé juste en-dessous de 550°C à partir du liquide résiduel) composé de fines lamelles alternées α (Al cfc) et θ (Al₂Cu). Une fine dispersion de précipités θ (Al₂Cu) formée entre 550°C et l'ambiante est présente dans la phase primaire α car la solubilité en Cu de cette phase est faible sous la température eutectique. On voit donc en clair les dendrites de Al et entre elles, l'eutectique composé de Al et de Al₂Cu.

- b. Le Duralumin, qui subit un traitement thermique pour améliorer sa

résistance à rupture (comme vu en cours sur la plasticité), a une composition en cuivre comprise entre $X_{Cu} = 1\%$ et $X_{Cu} = 2.5\%$. Après solidification de la pièce coulée, on la réchauffe pendant un moment à 550°C . Que se passe-t-il alors, et pourquoi doit-on limiter la composition en cuivre à 2.5% maximum ? Puis, on refroidit très rapidement la pièce en la trempant dans l'eau. Que se passe-t-il alors ? Ensuite, on réchauffe la pièce à une température modérée, environ 150°C . A votre avis, à quoi ressemble la microstructure finale ?

Le Duralumin, qui est durci par précipitation pendant un traitement thermique, a une composition de cuivre comprise entre $X_{Cu} = 1\%$ et $X_{Cu} = 2.5\%$, c'est-à-dire inférieure à la limite de solubilité du cuivre dans l'aluminium. On choisit une telle composition pour avoir d'une part suffisamment de précipités θ à température ambiante avec tout de même la possibilité de remettre en solution solide tout le cuivre à haute température.

Après coulée, le traitement thermique consiste en :

- une mise en solution (entre 500 et 550°C) pour diminuer les ségrégations issues de la solidification (par diffusion) et remettre en solution certaines phases précipitées lors de la coulée,
- une trempe suffisamment rapide pour maintenir les atomes de soluté en solution solide, créant ainsi à l'ambiante une solution solide sursaturée,
- un vieillissement à température modérée ($\sim 150^\circ\text{C}$) pour former des fins précipités de type (Al_2Cu) pour durcir le matériau (obstacles au mouvement des dislocations).

La microstructure finale à l'état revenu est constituée de grains d'aluminium primaire α dans lesquels de fins (diamètre de l'ordre de quelques dizaines-centaines de nanomètres) précipités durcissants sont présents. Des précipités plus grossiers sont aussi présents aux joints de grains et éventuellement dans les grains pour des temps de revenu trop longs.

