

Série N° 13 — Semaine du 8 décembre 2025

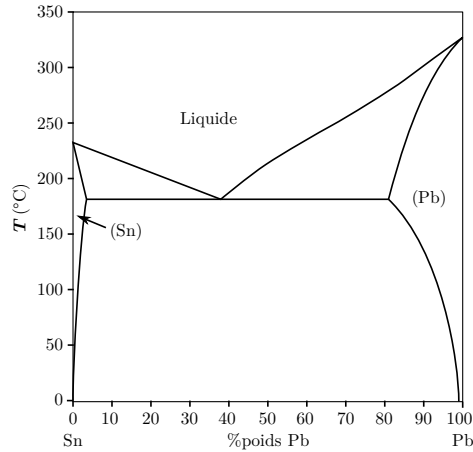
Diagrammes de phases, diffusion

1. Vrai ou faux ?

- | | Vrai | Faux |
|--|--------------------------|--------------------------|
| a. Si on regarde le diagramme de phases du Fer Carbone (transparents du cours), on voit que les deux phases, ferrite et austénite peuvent coexister si l'alliage est à 1000°C. | <input type="checkbox"/> | <input 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. | <input 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. | <input 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. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| e. Dans un métal, les atomes substitutionnels diffusent en général plus vite que les atomes interstitiels. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| f. La première loi de Fick nous indique que le flux net d'atome par unité de volume est proportionnel au gradient de concentration. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

2. Diagramme étain-plomb

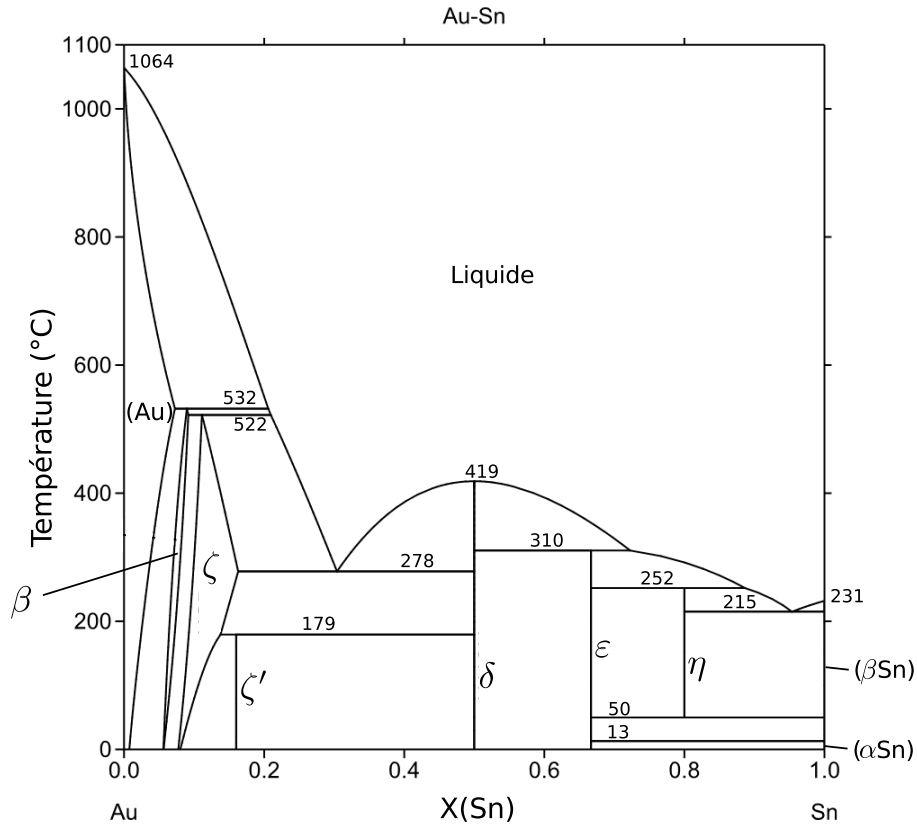
Les alliages étain-plomb ont été utilisés dès le Ier millénaire avant JC en Chine et en Égypte, en général sous la forme d'alliages riches en Etain avec environ 10% de Plomb en masse, et on les retrouve jusqu'au Moyen Age pour fabriquer des vases, gobelets, etc. Puis ils ont été utilisés jusqu'à récemment 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.



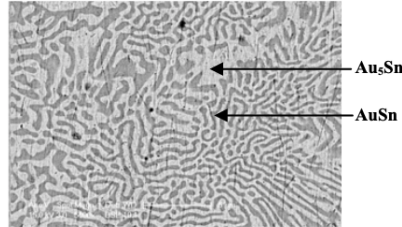
- Quel est le nom de l'invariant à 183 °C ? Quelle est la composition de l'alliage Sn-Pb qui fondra à la température la plus basse ?
- Pourquoi Sn et Pb sont-ils entre parenthèses dans le diagramme ? Quelle est la solubilité maximale du plomb dans l'étain ?
- Pourquoi, à votre avis, les alliages Sn-Pb ont-ils pu être fabriqués et utilisés déjà il y a plus de 3000 ans ?
- Pourquoi le fil de soudure a-t-il une composition avec 37% poids de Plomb ?
- Finalement calculez la fraction de **liquide** lorsqu'on atteint la température eutectique pour une composition initiale de l'alliage $c_0 = 15\%$.

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) :



- Identifiez les zones monophasées du diagramme, ainsi que les zones biphasées Au-liquide, et δ -liquide.
- Sachant que les phases intermétalliques présentes possèdent les compositions suivantes, identifiez-les sur le diagramme :
 - Au_5Sn
 - AuSn_2
 - AuSn
 - AuSn_4
- Déterminez les invariants à 278°C, à 310°C et identifiez leurs types.
- Quelle composition d'alliage serait intéressante comme remplacement des alliages Sn-Pb dans les soudures, sachant que l'on aimerait garder 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.



- 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 $M_{\text{Au}} = 197 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{Sn}} = 118 \text{ g/mol}$.
- 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.
- g.2 En utilisant la règle de levier, calculez leurs fractions molaires.
- g.3 Quelles seront les fractions des phases à température ambiante ?

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.
- 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 $T = 1227^\circ\text{C}$, comptée à partir de la surface externe de phosphore ? Pour cela, estimez la valeur de t qui donne une longueur critique L_c de $4 \mu\text{m}$.
- 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 :

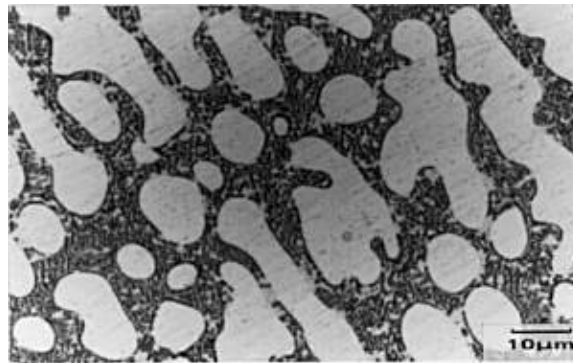
$$c(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\pi} \sqrt{Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

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.

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 ?



- 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 ?

6. Solutions

- a. Exercice 2, (a) Eutectique, 38%*pds*, (b) 2.5%, (e) 35.2%*liquide*.
b. Exercice 3, (d) 30%*at.* de Sn, (e) 60%*at.*, (f) 37.5% de phase δ .
c. Exercice 4, (a) 254.3*kJ/mol*(b) 22.2 heures (c) 0.11.