

## **Cours No 10**

# **Propriétés Thermiques**

**Francesco Stellacci**

**Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne**

# Introduction

Presque tous les matériaux sont exposés à des **variations de température**, plus ou moins importantes, voire extrêmes.



<http://www.compositesworld.com/articles/resins-for-the-hot-zone-part-i-polyimides.aspx>



# Introduction

L'effet de la température sur les matériaux peut être une source de problèmes graves et d'accidents.



Explosion de la navette Columbia (1.2.2003) lors de sa rentrée dans l'atmosphère, à cause de son bouclier thermique endommagé au décollage.

[https://www.youtube.com/watch?v=e9hR2xL\\_Ylo](https://www.youtube.com/watch?v=e9hR2xL_Ylo)



Explosion de la navette Challenger au décollage (28.1.1986) due à un O-Ring défectueux et des basses températures.

**La température modifie les dimensions, les propriétés mécaniques et physiques des matériaux.**

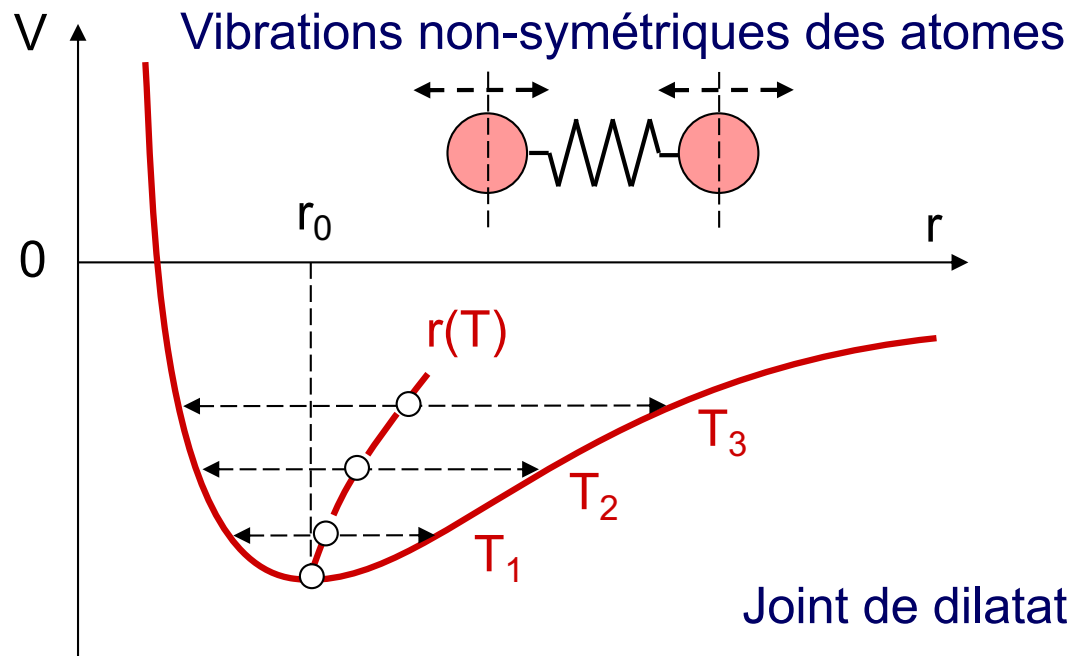


# Dilatation thermique

Sous l'effet d'une augmentation de la température, presque tous les matériaux se **dilatent**. Ce phénomène est dû à **l'asymétrie** (anharmonicité) du potentiel d'interaction entre atomes.

Le **coefficient d'expansion thermique linéaire**  $\alpha$  est défini comme:

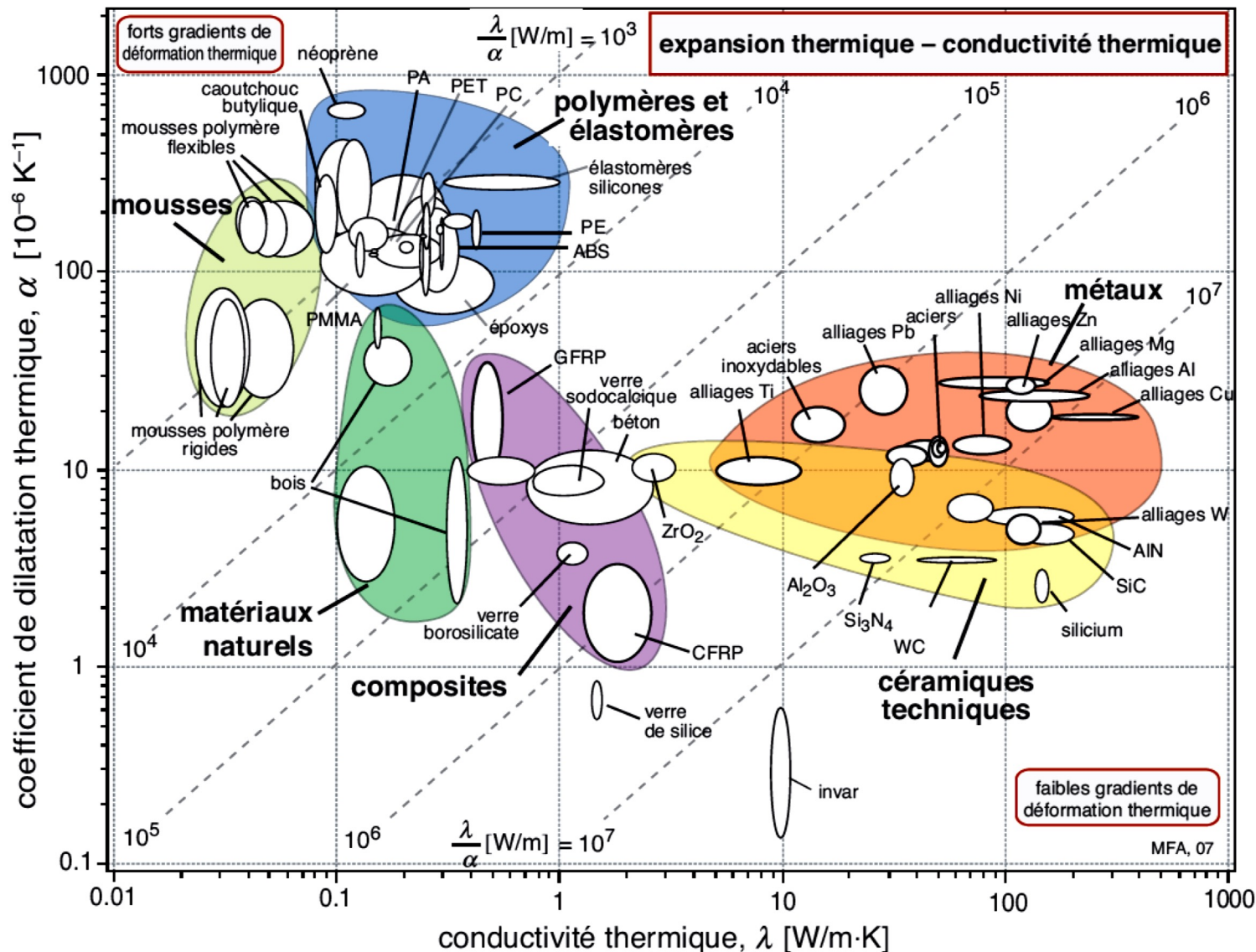
$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad \text{En K}^{-1}$$



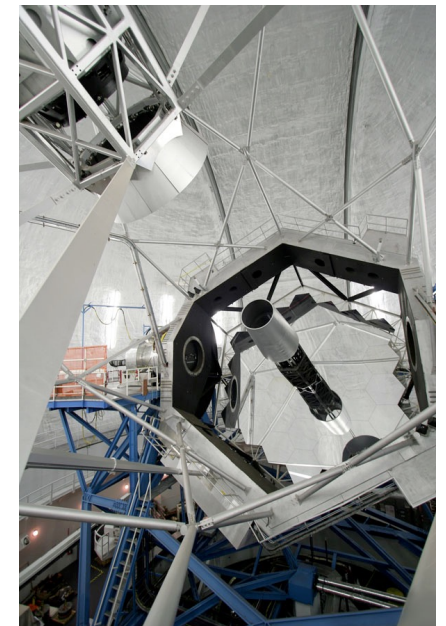
Joint de dilatation thermique d'un pont

# Dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique est une donnée du matériau.



$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$



# Dilatation thermique

Pour un matériau anisotrope, tel qu'un monocristal, la dilatation n'est pas la même dans toutes les directions. Pour un matériau isotrope (e.g. polycristallin), le **coefficient d'expansion volumique**  $\beta$  est donné par:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = 3\alpha \quad \text{En K}^{-1}$$

Puisque le volume augmente avec T (pour la plupart des matériaux), la densité diminue:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = - \frac{\Delta V}{V}$$

$$\rho(T_1) = \rho(T_0) [1 - \beta(T_1 - T_0)]$$

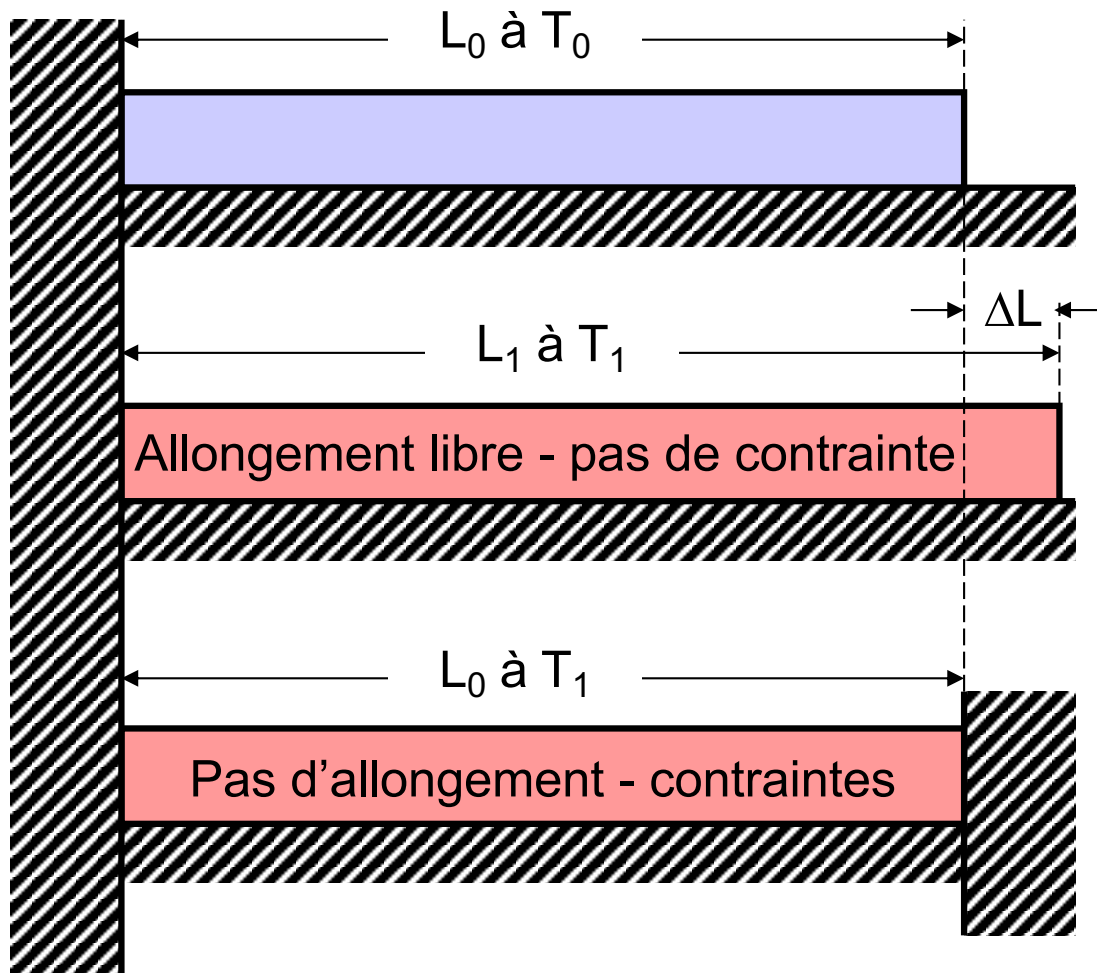
Ceci est vrai aussi pour les liquides. Les gradients de température comme ceux de composition sont donc source de **convection naturelle** et de **ségrégation** dans les liquides lors de l'élaboration des matériaux.



<http://www.physicscentral.com/explore/pictures/cup.cfm>

# Contraintes thermo-mécaniques

L'expansion thermique engendre des **déformations** et des **contraintes thermo-mécaniques** dans les solides. Considérons un cas à une seule dimension.



Une barre libre de s'allonger a une longueur initiale  $L_0$  à  $T_0$ . A  $T_1$ , elle a donc la longueur  $L_1$ :

$$L_1 = L_0 + \Delta L = L_0 [1 + \alpha (T_1 - T_0)]$$

$$\varepsilon_{xx}^{th} = \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha (T_1 - T_0)$$

Si on empêche la barre de s'allonger pendant le chauffage,  $\Delta L = 0$ , ce qui signifie:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xx}^{th} + \varepsilon_{xx}^{el} = 0$$

$$\sigma_{xx} = E \varepsilon_{xx}^{el} = -E \alpha (T_1 - T_0) < 0$$



# Fatigue thermique

---

Lors de changements de température cycliques, si un matériau est empêché de se dilater, par exemple si il est bloqué entre deux parois, ou fixé sur un autre matériau qui se dilate différemment, on peut avoir des contraintes, donc de la fatigue thermique.

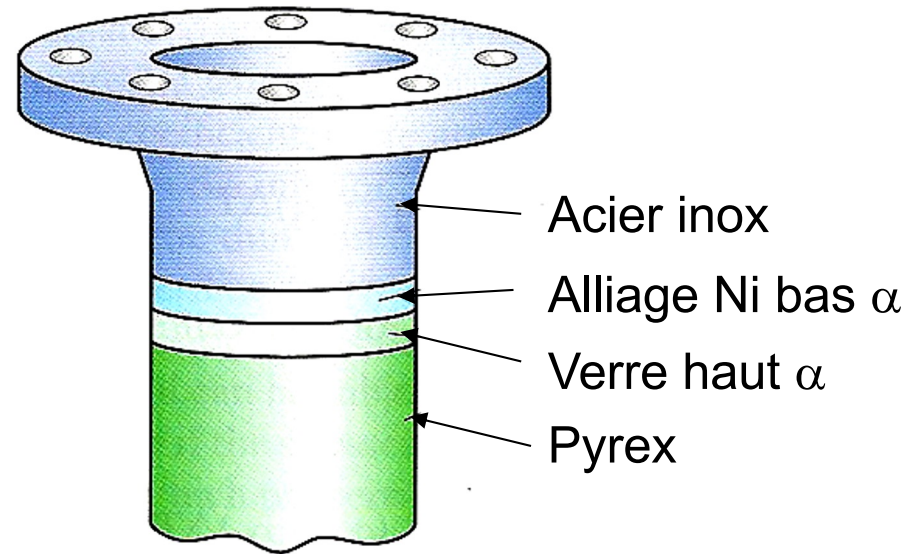


Ex: fissure tranverse sur une route



# Contraintes thermo-mécaniques

En regardant les valeurs données pour  $\alpha$  dans la carte d'Ashby, pourquoi fait-on un joint avec des **matériaux gradués**?



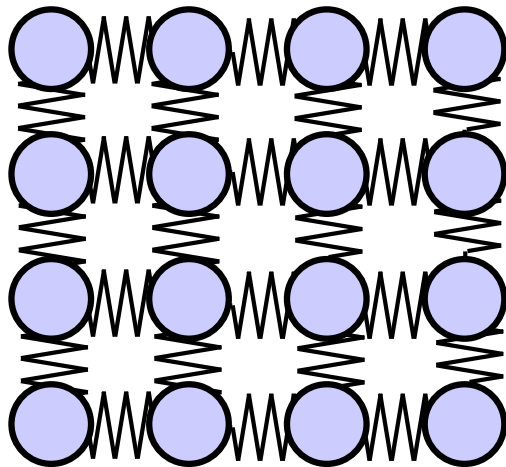
Approche alternative, laisser un espace (viaduc Chillon) ou insérer un joint caoutchouc (fenêtres de voiture)

# Chaleur spécifique

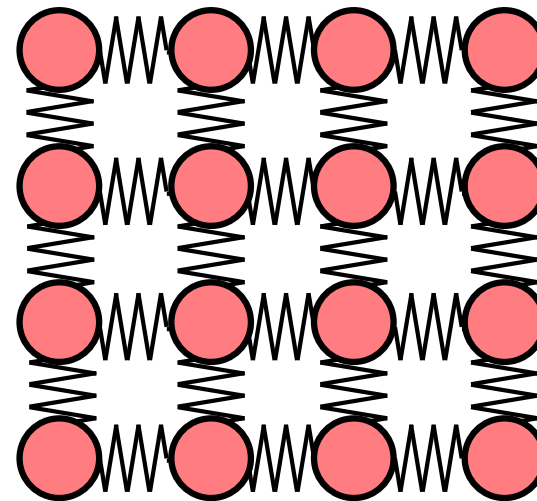
La **chaleur spécifique** (à pression constante)  $c_p$  est la quantité d'énergie  $\Delta H$  qu'il faut apporter à un corps de masse unité pour augmenter sa température de  $\Delta T = 1^\circ \text{C}$ .

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{dH}{dT} \quad [\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}]$$

A la température du 0 absolu (0 K ou  $-273.16^\circ \text{C}$ ), les atomes ne vibrent pas.



En fournissant de l'énergie au système, la vibration des atomes augmente, et donc la température.



# Chaleur spécifique

Pour des atomes isolés monoatomiques dans un gaz idéal, on peut relier simplement l'énergie cinétique vibrationnelle des atomes, moyenne, à la température:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad [\text{J}]$$

où  $k_B$  est la **constante de Boltzmann**  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = \frac{\mathcal{R}}{N_A}$

La chaleur spécifique molaire (à volume constant) serait donc simplement :

$$c_V^m = \frac{3}{2} N_A k_B = 1.5 \mathcal{R}$$

Pour des molécules polyatomiques ou des cristaux, on a plus de degrés de liberté et à pression constante, on a approximativement:

$$c_p^m \approx 3 \mathcal{R} \quad [\text{J mole}^{-1} \text{K}^{-1}]$$

$$c_p \approx 3 \frac{\mathcal{R}}{M_m} \quad [\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$$

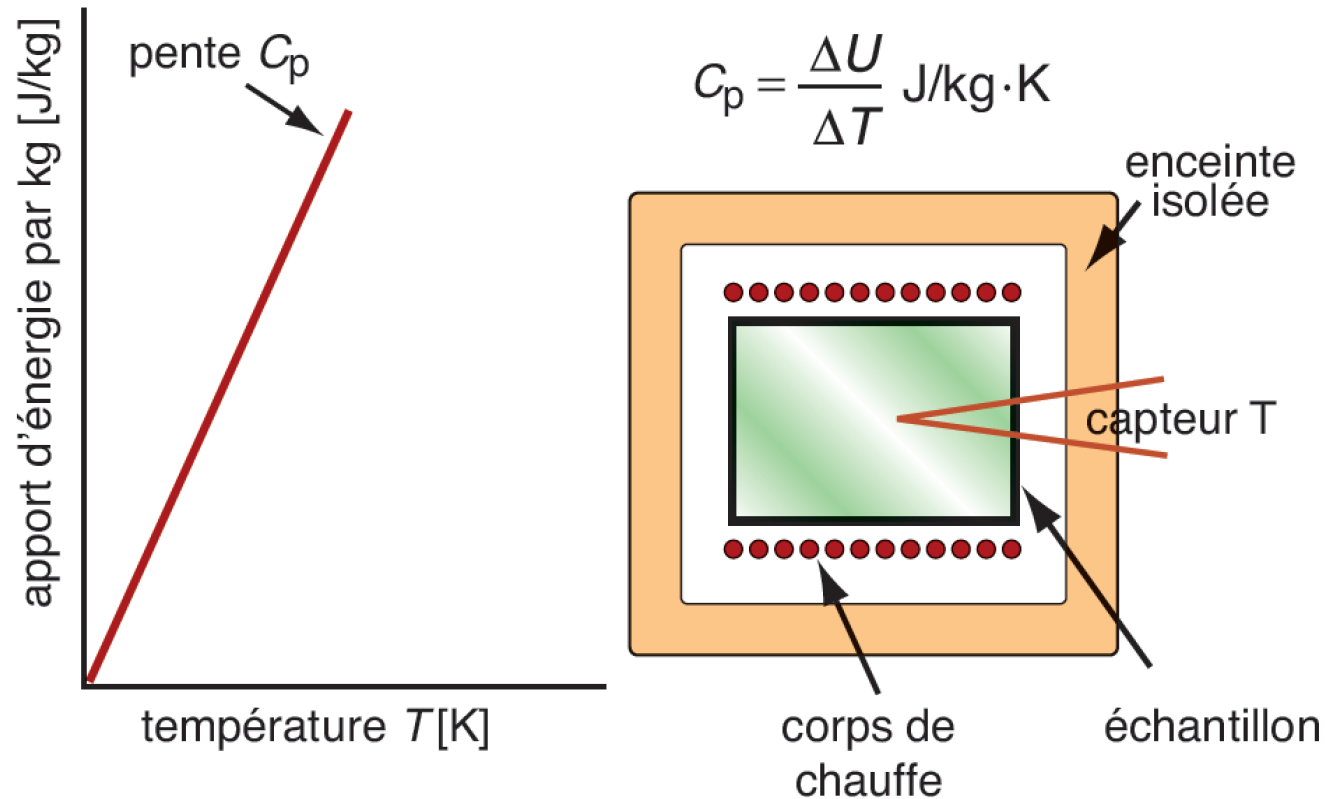
La chaleur spécifique volumique varie donc peu pour une grande partie des matériaux:

$$\rho c_p \approx 1 - 3.5 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$$



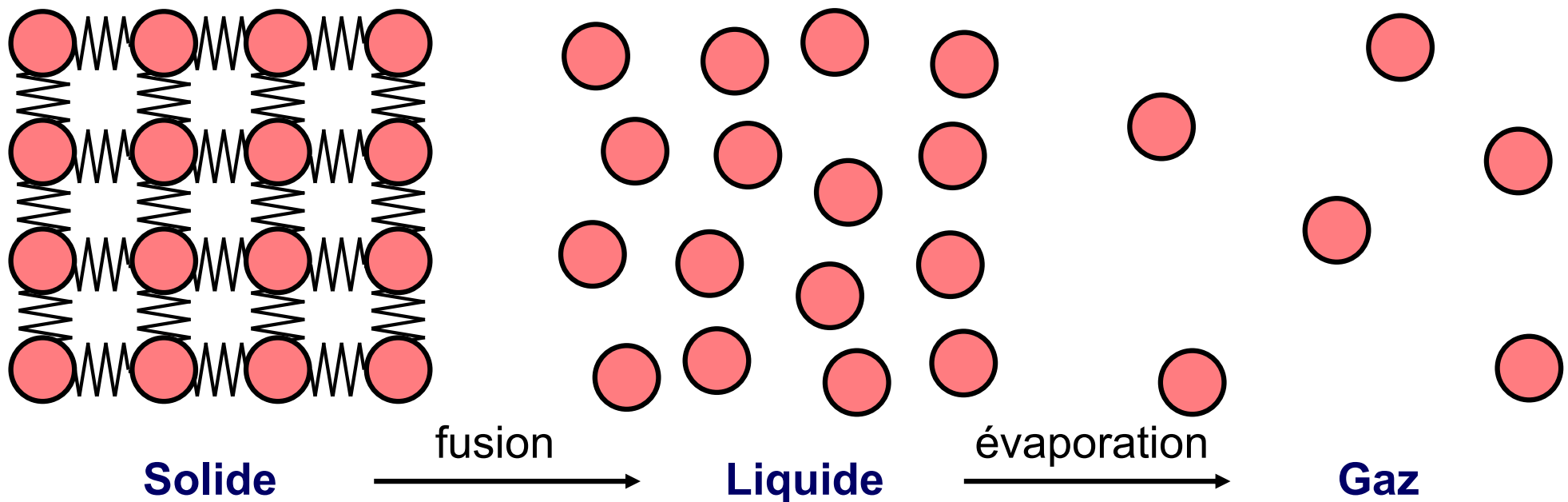
# Mesure de la Chaleur spécifique

Mesure de la quantité d'énergie nécessaire pour chauffer un échantillon de matériau, dans une enceinte isolée, et mesure de la température du matériau en simultané.



# Chaleur latente

Lors du passage de l'état solide à l'état liquide, il y a **perte de l'ordre à longue distance**, mais la distance interatomique moyenne  $\langle r \rangle \cong r_0$ . Le passage de l'état liquide à l'état gazeux est tel que  $\langle r \rangle \cong 10 \times r_0$ .

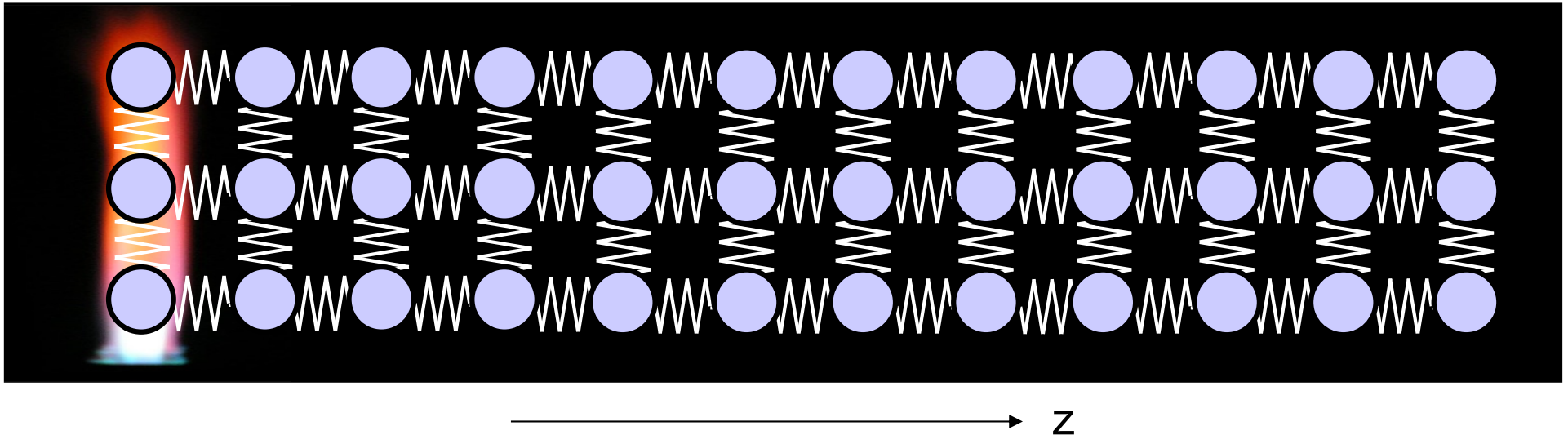


A chacune de ces transformations est associée une **chaleur latente** (de fusion, de vaporisation). Ceci sera vu la semaine prochaine (thermodynamique)

$$L = \frac{\Delta H}{m} \quad [\text{J kg}^{-1}]$$

# Diffusion thermique

Jusqu'ici, nous avons supposé que le matériau avait une température uniforme. Que se passe-t-il lorsque ce n'est plus le cas?



L'excitation des atomes (molécules) est transmise de voisins en voisins: il y a propagation ou **diffusion de la chaleur**. En plus de ce mode de propagation, les métaux transmettent aussi la chaleur grâce aux  $e^-$  qui baignent les ions.

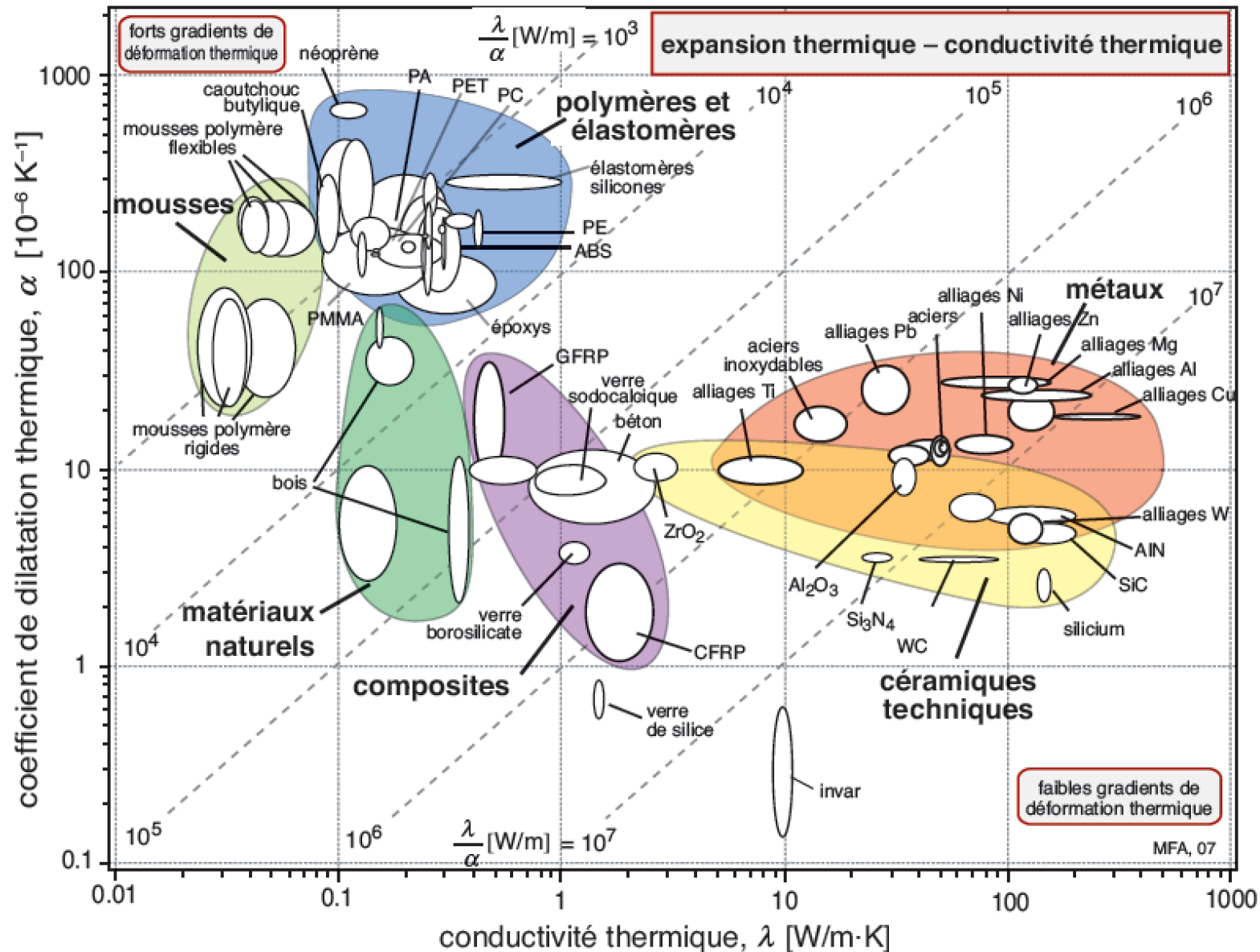
Le **flux de chaleur**  $j_T$  (ici de gauche à droite) obéit à la relation:

$$j_T = -k \frac{dT}{dz} \quad [W \, m^{-2}]$$

où  $k$  (parfois désigné par  $\lambda$ , en anglais) est la **conductivité thermique** (ou conductibilité thermique) du matériau [ $Wm^{-1}K^{-1}$ ]

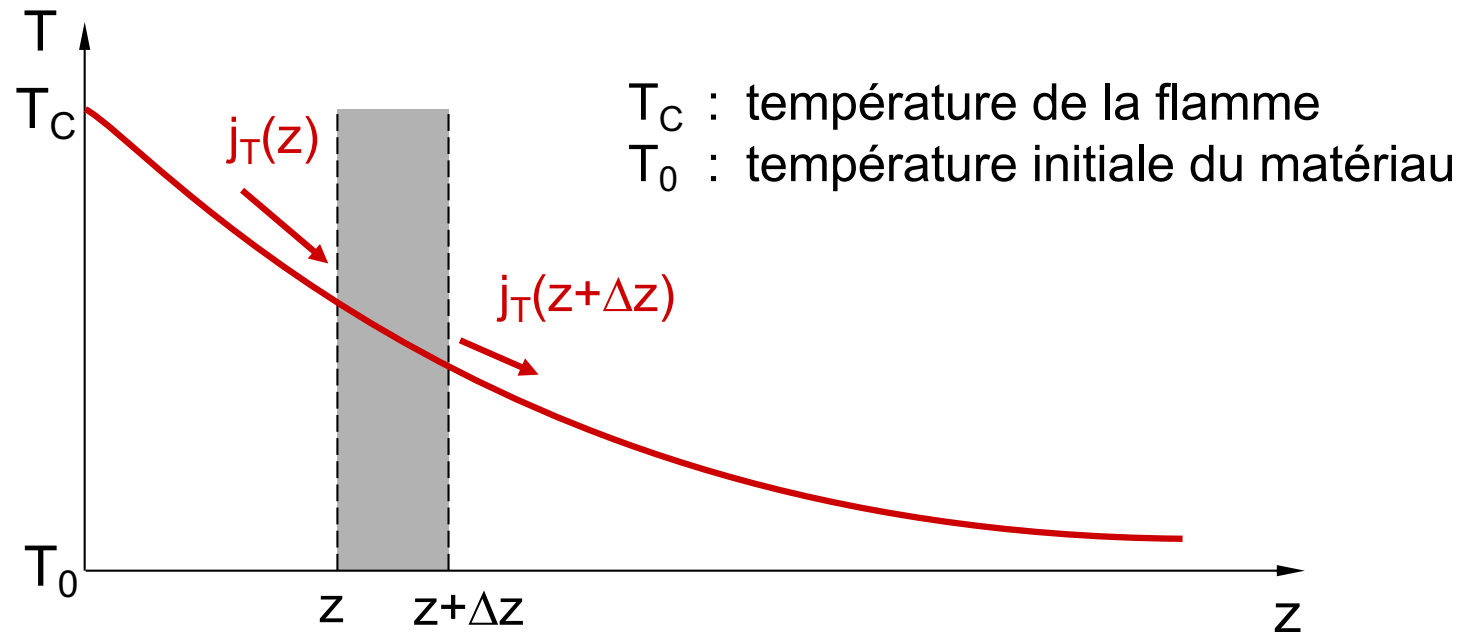


# Expansion et conductivité thermique



# Diffusion thermique

Ainsi, le profil de température  $T(z)$  à un instant donné  $t$  a l'allure:



Pour une section du matériau  $S$ , d'épaisseur  $\Delta z$ , la différence entre flux de chaleur entrant et sortant fait varier son énergie (enthalpie)  $H$ :

$$-(j_T(z+\Delta z) - j_T(z))S = \frac{dH}{dt}$$

avec  $H = h \rho(S\Delta z)$

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial j_T}{\partial z} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

sans transformations de phases

# Diffusion thermique

En divisant par  $\rho c_p$ , on obtient ainsi **l'équation de la chaleur**:

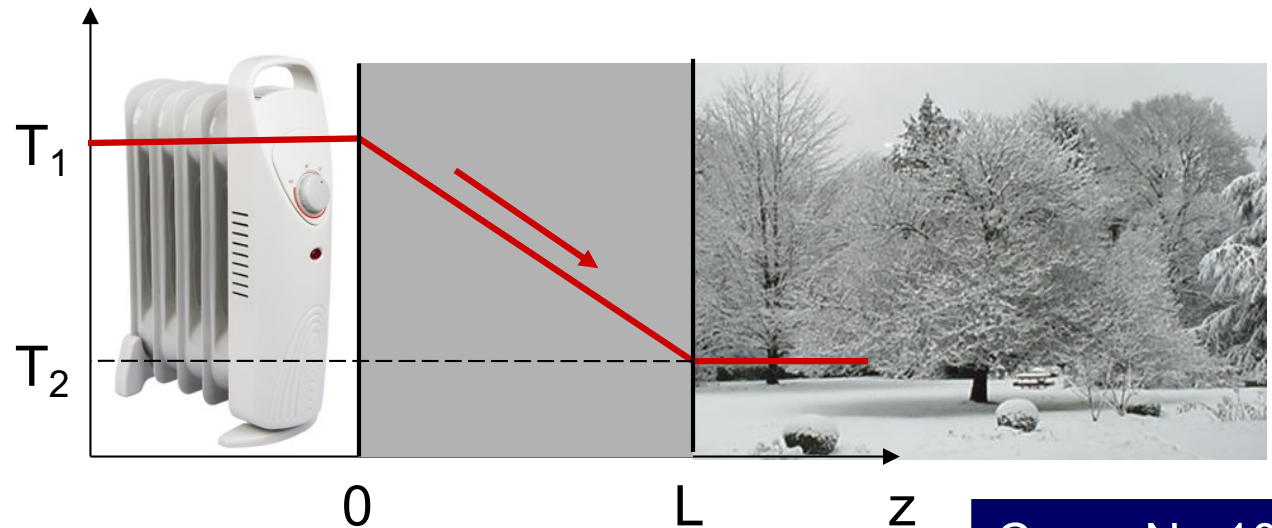
$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

où  $a = \frac{k}{\rho c_p}$  est la **diffusivité thermique** du matériau [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]

**Solution stationnaire:**

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \longrightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \longrightarrow T = T_1 + (T_2 - T_1) \frac{z}{L}$$

$$j_T = k \frac{T_1 - T_2}{L}$$



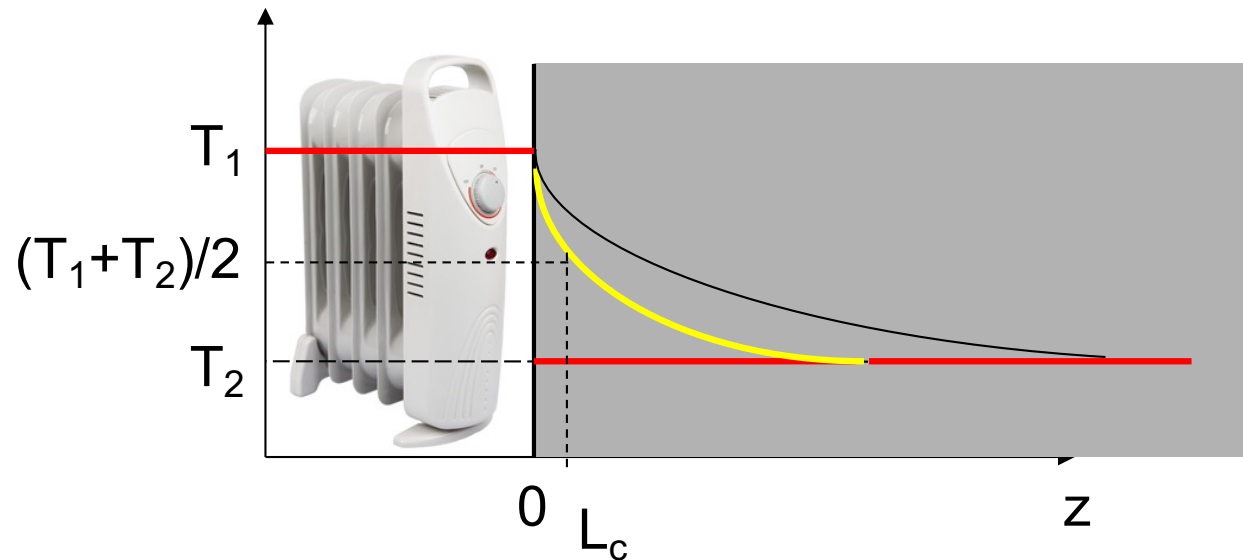


# Diffusion thermique

**Solution non stationnaire:** il faut résoudre l'équation suivante, pour trouver  $T(z,t)$ , en connaissant la condition aux limites.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

par exemple à  $t=0$ ,  
 $T(z, 0) = T_2$  pour  
 $z > 0$ , et  $T(0,0)=T_1$



A  $t$  donné, la position  $L_c$ , telle que  $T(L_c)=(T_1+T_2)/2$ , est alors donnée par:

$$L_c = \sqrt{at}$$

# Diffusion thermique: Nombre de Fourier

Il est possible de dériver l'expression de  $T(z,t)$  pour ce cas unidimensionnel simple (voir notes, cas de la diffusion atomique)

$$T(z,t) = T_1 - (T_1 - T_2) \times \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{at}}\right) \quad \text{avec} \quad \operatorname{erf}(s) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^s e^{-\tau^2} d\tau$$

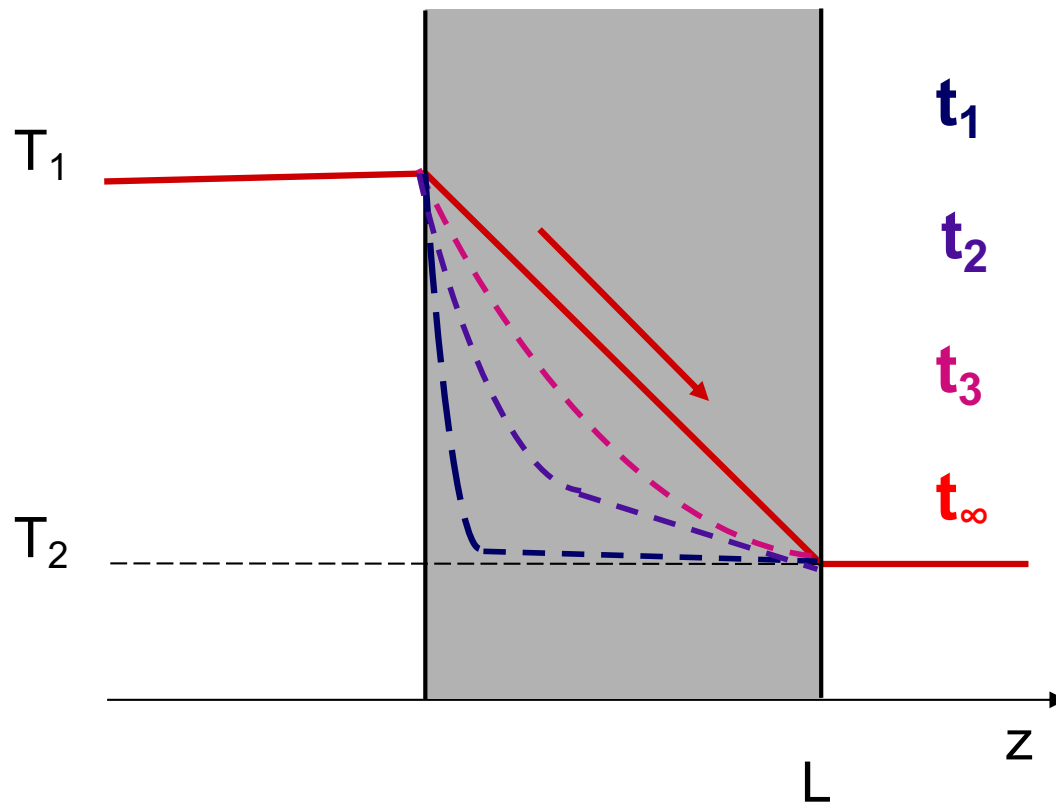
Quand et où avons nous  $T(x,t) = (T_1 + T_2) / 2$  ?

$$\text{Pour } \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{at}}\right) = \frac{1}{2} \quad \text{soit} \quad \frac{z}{\sqrt{at}} = 1$$

Pour un système avec un temps  $t_c$  et une dimension  $L_c$  caractéristiques, on peut comparer sa «vitesse» de diffusion  $\frac{L_c^2}{t_c}$  avec la diffusivité  $a$  du matériau en utilisant le nombre adimensionnel de Fourier:

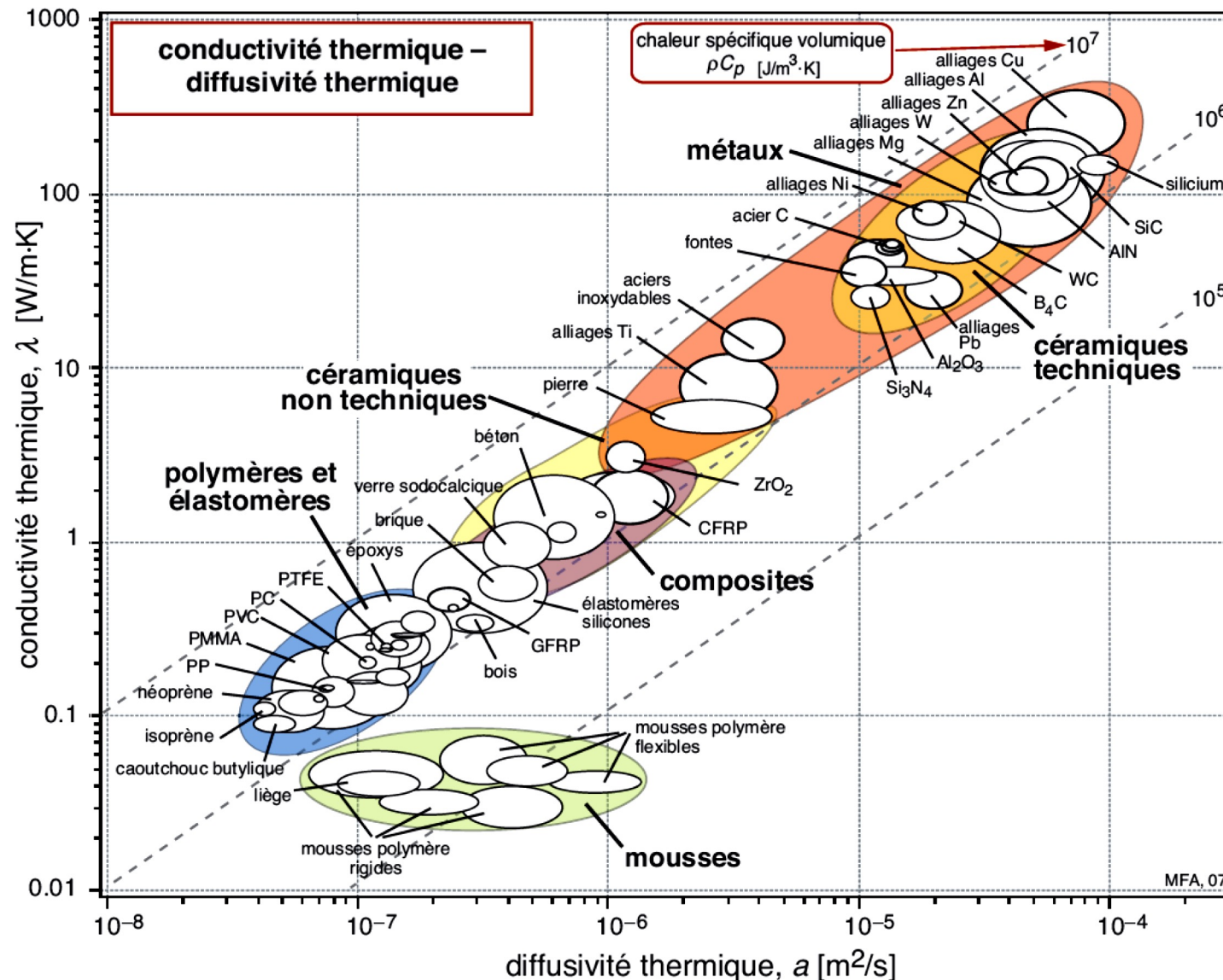
$$Fo = \frac{at_c}{L_c^2}$$

- $Fo \gg 1$  : la diffusion est très importante
- $Fo \ll 1$  : la diffusion est peu importante
- $Fo = 1$  : la distance et/ou le temps de diffusion peuvent être évalués avec  $t_c$  ou  $L_c$



# Diffusion thermique

Dans les cartes d'Ashby reliant conductivité et diffusivité thermique, tous les matériaux sont compris dans une bande de pente 1.



$$k = 2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



# Diffusion thermique

Pourquoi dans un sauna à 90° C on ne se brûle pas les pieds, alors qu'une théière en argent à cette température n'est pas touchable?



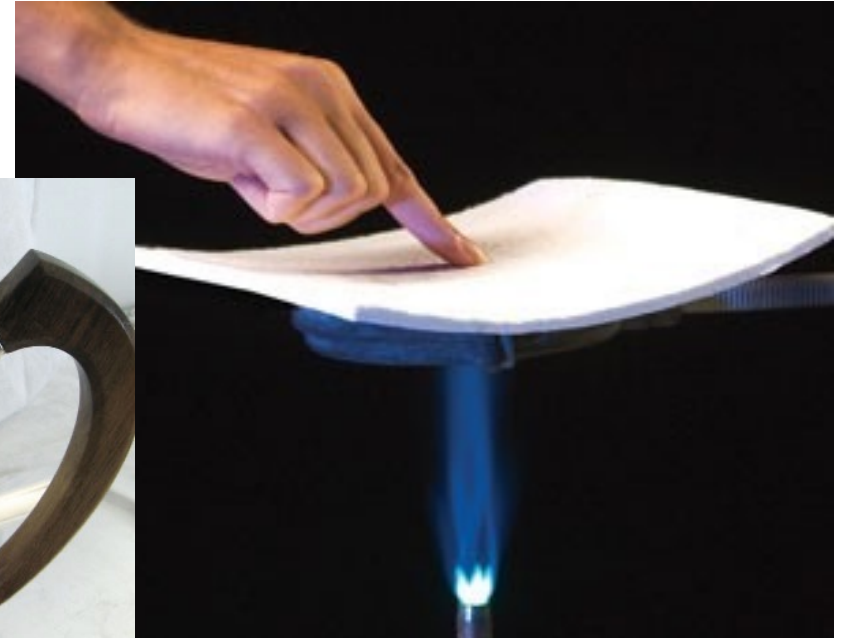
Bois

$$k = 0.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$
$$\rho c_p = 0.5 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$$



Argent

$$k = 418 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$
$$\rho c_p = 2.4 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$$

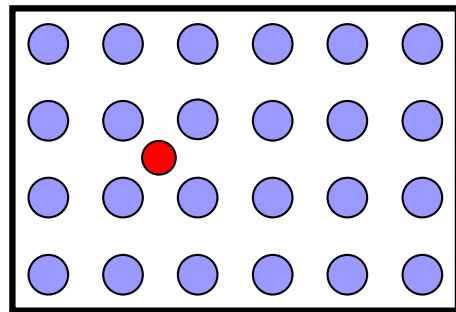


Aérogel

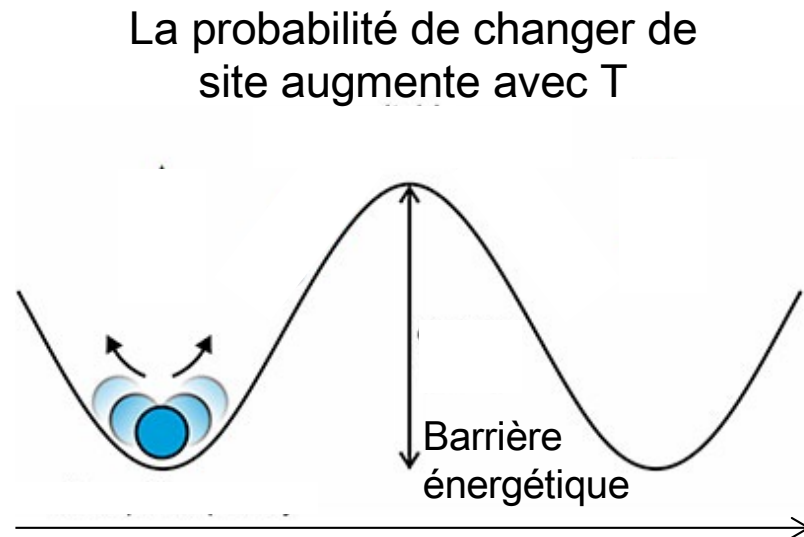
$$k = 0.012 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$
$$\rho c_p = 1.6 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$$

# Diffusion atomique

Sous l'effet de la température, les atomes et molécules peuvent non seulement vibrer, mais aussi se mettre à diffuser.



Défaut ponctuel  
(interstitiel)

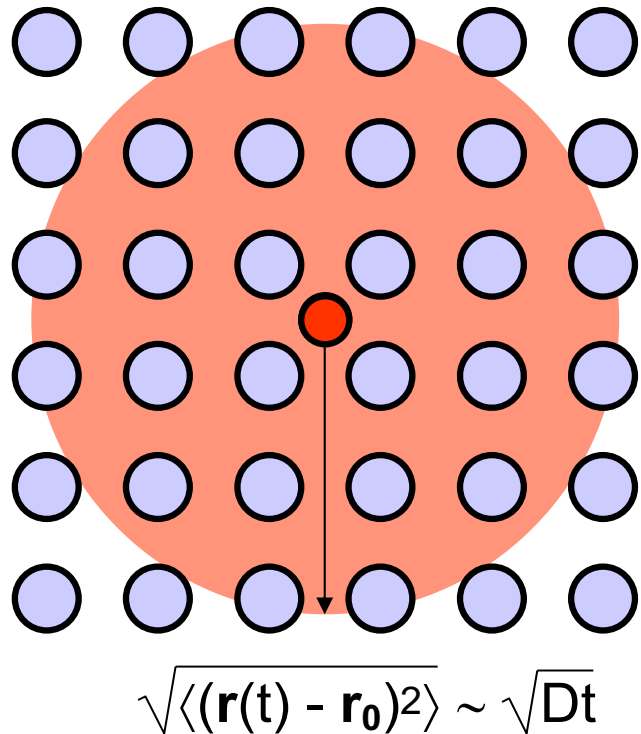


La diffusion d'atomes joue un rôle primordial dans la solidification des alliages, mais aussi pour la fabrication et le temps de vie des matériaux fonctionnels:

- Dopage de semiconducteurs
- Croissance de nanofils
- Traitement de surface, renforcement
- Usure, érosion, fluage.... Évolution des matériaux au cours du temps.

# Diffusion

Quand la température augmente, les atomes gagnent en mobilité. Leur migration engendre de la **diffusion chimique**.



Ainsi, un **atome interstitiel** dans un réseau cristallin peut sauter d'un site à l'autre. Sa position moyenne  $\langle \mathbf{r}(t) \rangle$  reste centrée à son point de départ  $\mathbf{r}_0$ , mais la zone "couverte" augmente avec le temps:

$$\langle \mathbf{r}(t) \rangle = \langle \mathbf{r}_0 \rangle \quad \text{mais} \quad \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle \sim Dt$$

$D$  est le **coefficient de diffusion** [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ].  
Résultant d'un processus dit "thermalement activé", il peut s'écrire:

$Q$ : énergie d'activation [ $\text{J mole}^{-1}$ ]

$$D(T) = D_0 \exp \left[ -\frac{Q}{RT} \right]$$

# Diffusion

Considérons un problème de sauts à une dimension. A chaque incrément de temps  $\Delta t_c$ , chaque atome fait un saut aléatoire, à gauche ou à droite. Prenons 512 atomes centrés initialement en  $x = 0$ , et observons leur évolution:

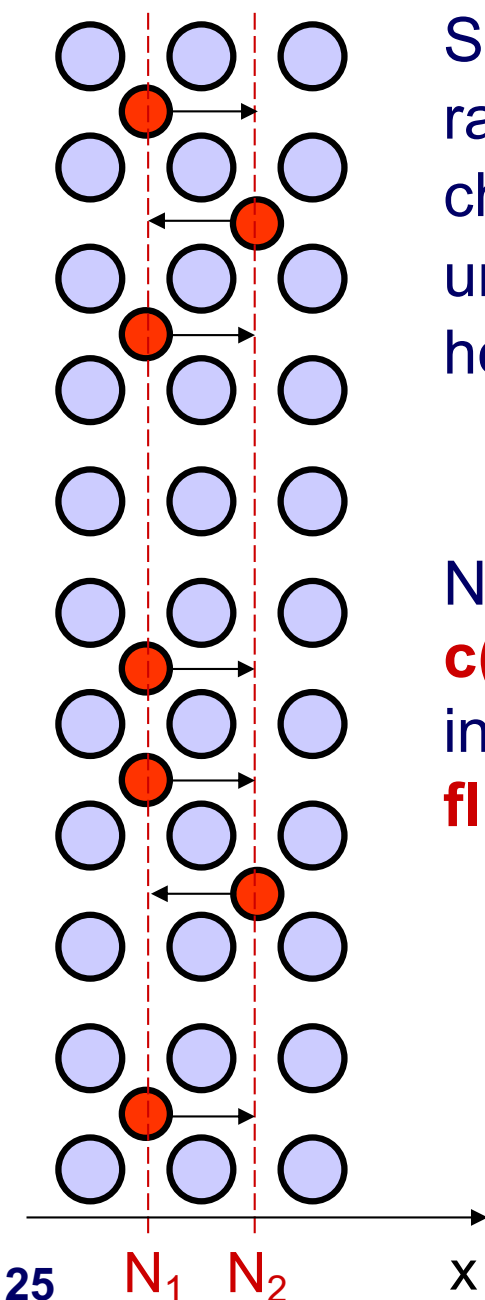
$x \longrightarrow$

$t \downarrow$

	$-6a$	$-5a$	$-4a$	$-3a$	$-2a$	$-a$	$0$	$a$	$2a$	$3a$	$4a$	$5a$	$6a$
$0$							512						
$\Delta t_c$						256	0	256					
$2\Delta t_c$					128	0	256	0	128				
$3\Delta t_c$				64	0	192	0	192	0	64			
$4\Delta t_c$			32	0	128	0	192	0	128	0	32		
$5\Delta t_c$		16	0	80	0	160	0	160	0	80	0	16	
$6\Delta t_c$	8	0	48	0	120	0	160	0	120	0	48	0	8

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum x_i^2} \sim \sqrt{Dt}$$

# Diffusion



Si  $N_1$  atomes dans une "rangée" interstitielle et  $N_2$  dans la rangée suivante peuvent sauter à gauche ou à droite à chaque intervalle de temps  $\Delta t_c$ , le nombre net de sauts par unité de temps en ne considérant que la dimension horizontale est:

$$\frac{1}{2} \frac{N_1 - N_2}{\Delta t_c}$$

$N_1$  et  $N_2$  sont proportionnels à la **concentration d'éléments  $c(x)$  [at m<sup>-3</sup>]**, et donc  $N_{1,2} = c_{1,2} (aS)$ , où  $a$  est l'espacement interatomique et  $S$  la surface dans les directions  $y$  et  $z$ . Le **flux net d'atomes  $j_c$**  (par unité de surface) vaut donc :

$$j_c = \frac{1}{2} \frac{c_1 - c_2}{\Delta t_c} a = \frac{c_1 - c_2}{a} \frac{a^2}{2\Delta t_c} = -D \frac{dc}{dx} \quad [\text{at m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$$

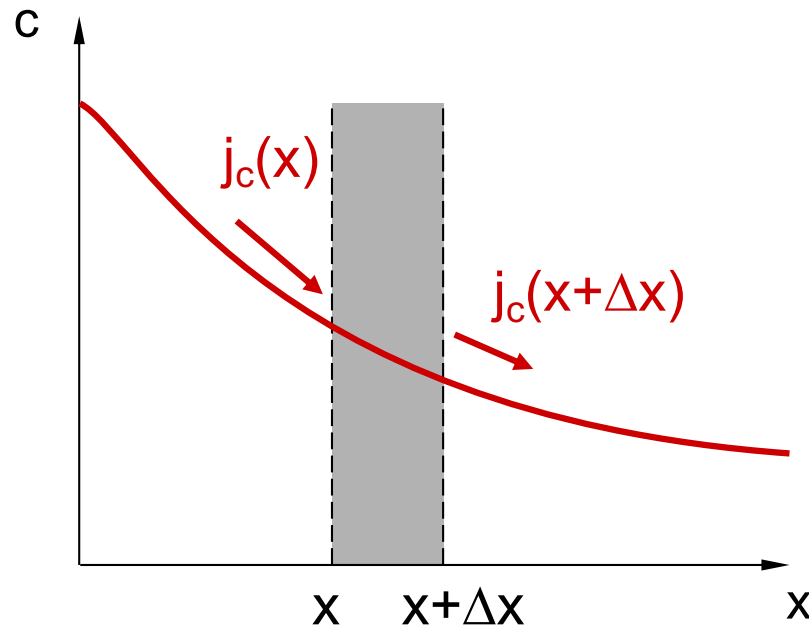
1<sup>ère</sup> loi de Fick

avec  $D = \frac{a^2}{2\Delta t_c} \quad [\text{m}^2/\text{s}]$



# Diffusion

En considérant un profil de concentration,  $c(x)$ , le nombre d'atomes interstitiels situés dans une couche  $[x, x+\Delta x]$  variera au cours du temps comme la différence des flux entrant et sortant:



Si  $j_c(x) > j_c(x+\Delta x)$ , ou  $\partial j_c / \partial x < 0$  (profil  $c(x)$  convexe), la composition locale augmente. Dans le cas contraire, elle diminue.

$$\Delta N = [j_c(x) - j_c(x+\Delta x)] \times \Delta t \times S$$

ou encore:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta N}{\Delta t} \frac{1}{\Delta x S} = \frac{j_c(x) - j_c(x+\Delta x)}{\Delta x}$$

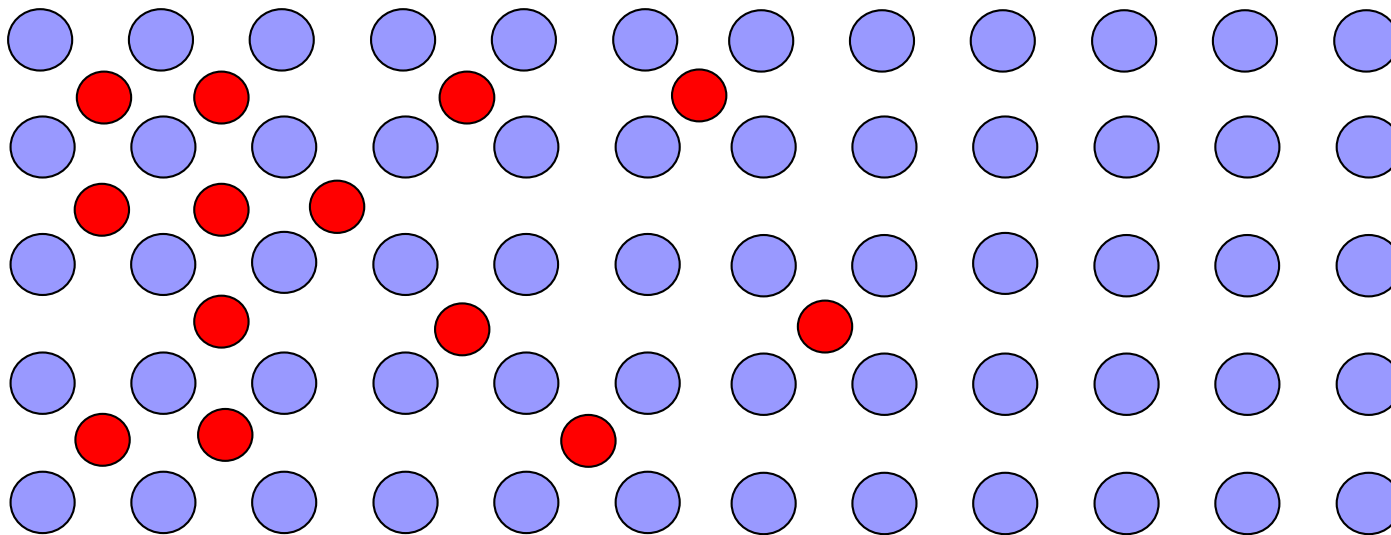
Après passage à la limite et en utilisant la 1<sup>ère</sup> loi de Fick, on a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial j_c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

2<sup>ème</sup> loi de Fick

# Diffusion

Pour des **atomes de type interstitiel**, ils diffusent en se déplaçant dans les espaces interstitiels, selon le gradient de concentration.



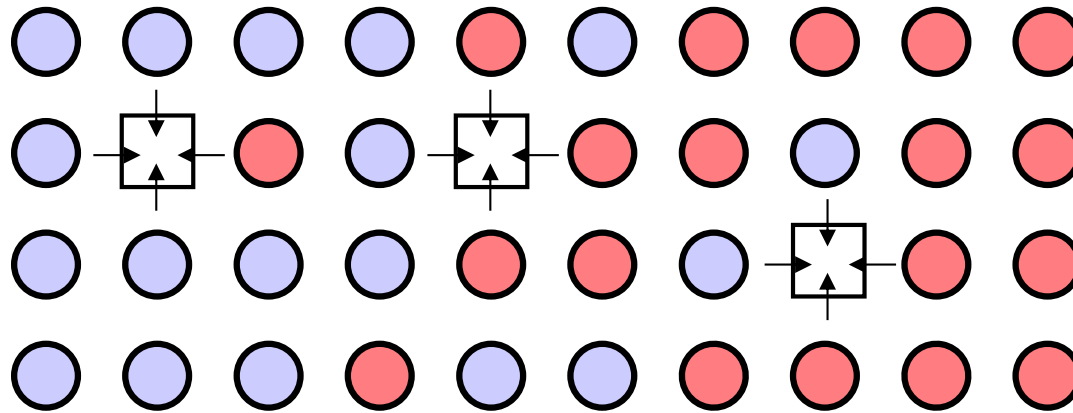
$t_1$

$t_2$

$t_3$

# Diffusion

Pour des **atomes de type substitutionnel**, la diffusion requiert la présence de **lacunes**.



Dans ce cas, la diffusion des atomes sera pondérée par la **densité de lacunes**, elle-même une fonction croissante de la température.

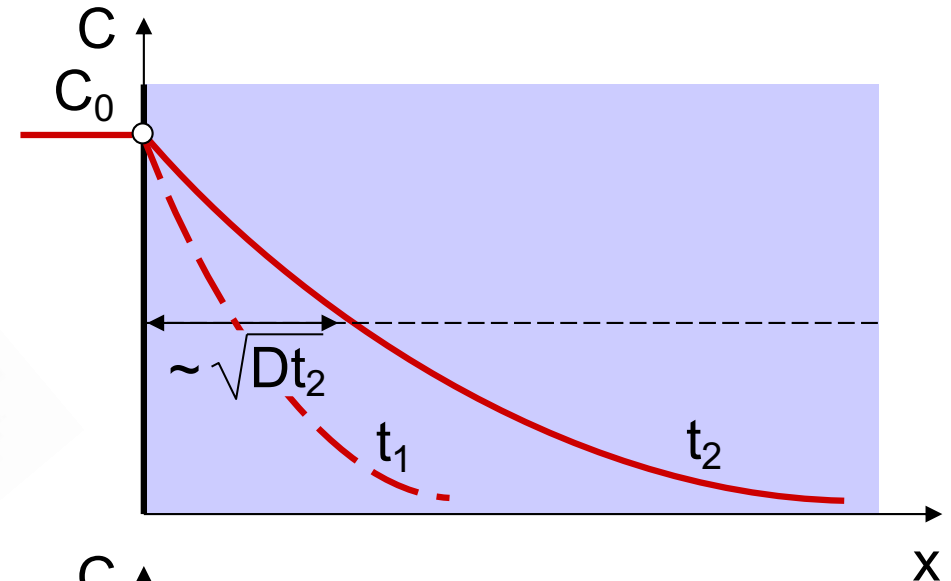
Le coefficient de diffusion pour des atomes en substitution est donc en règle générale plus faible que celui d'atomes interstitiels.

# Diffusion

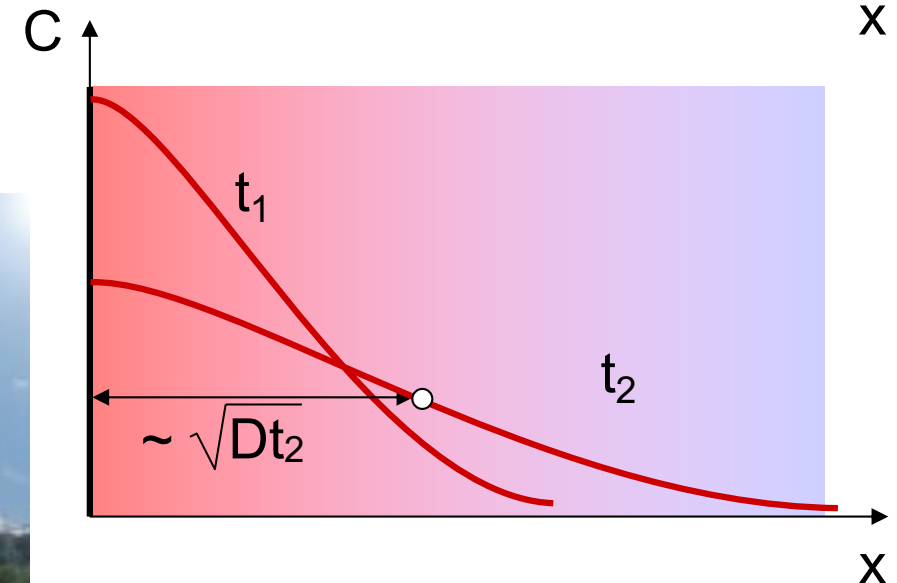
Deux exemples de diffusion utile en industrie:

- Nitration, cémentation d'une pièce,  $C_0$  reste constant (ici d'un vilebrequin dans un four à plasma)

<http://jdseyres.free.fr/t3access/t3mot.html>



- Dopage à partir d'une quantité fixe,  $C_0$  diminue avec le temps (par ex. dopage du Si avec P)



# Diffusion

Comme pour la diffusion thermique, on peut définir un nombre adimensionnel pour la diffusion, le **nombre de Fourier**, qui relie le temps  $\tau$  et la dimension caractéristique  $L$ .

$$Fo_C = \frac{D \tau}{L^2}$$

$$Fo_C = \left( \frac{\sqrt{D \tau}}{L} \right)^2$$

- $Fo_C \gg 1$  : la diffusion est importante pour  $\tau$  et  $L$  fixés
- $Fo_C \ll 1$  : la diffusion est peu importante pour  $\tau$  et  $L$  fixés
- $Fo_C = 1$  :  $L_c = \sqrt{D\tau}$  distance de diffusion, qui correspond environ à la position pour laquelle la concentration est la moyenne entre celle de la surface et celle du matériau pour une grande distance, pour un temps  $\tau$ .  
ou  $\tau = \frac{L^2}{D}$

**Exemple:** sachant que  $D = 3 \times 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , un traitement de surface par diffusion sur une profondeur de  $10 \text{ }\mu\text{m}$  requiert un temps  $\tau$ :

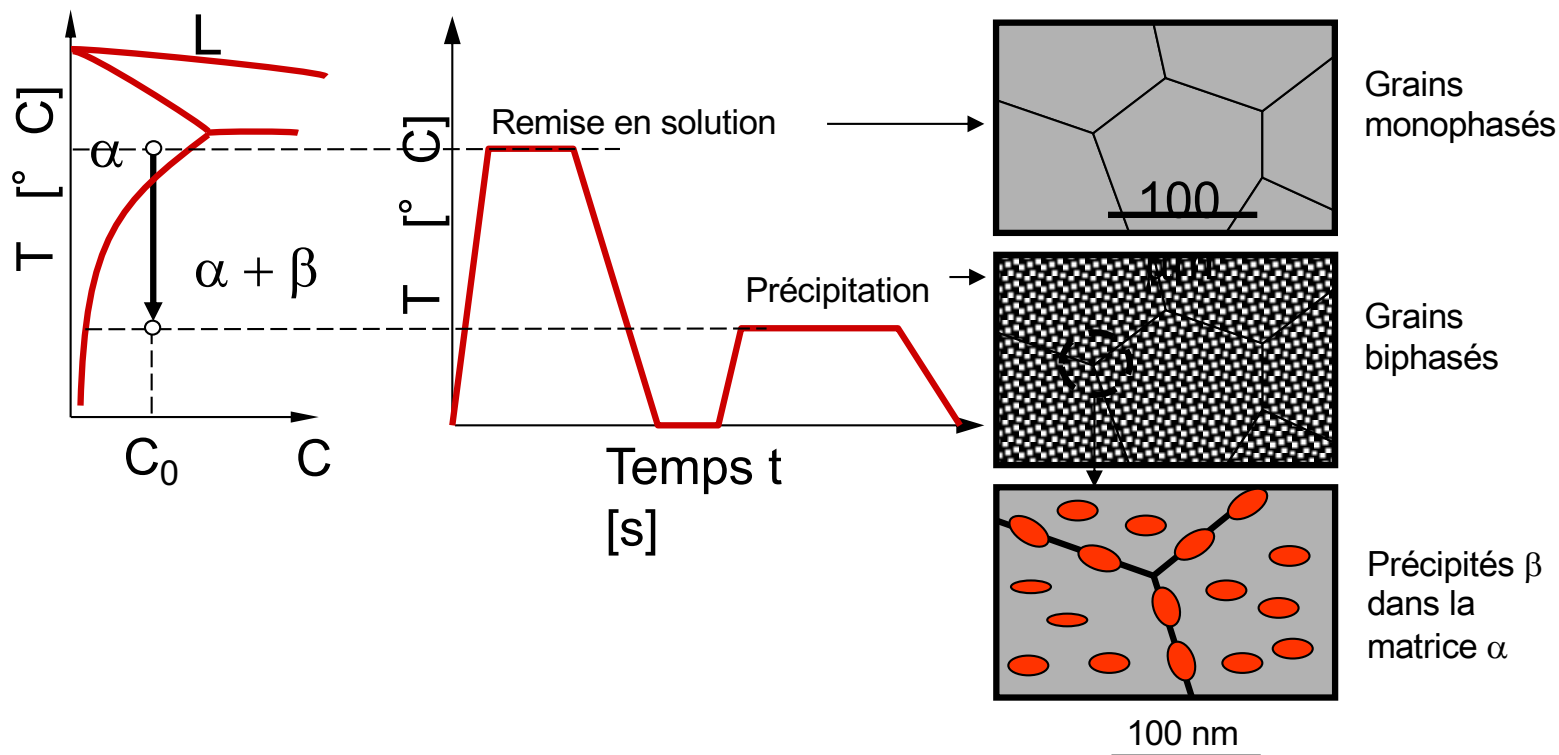
$$\tau = \frac{10^{-10}}{3 \times 10^{-14}} = 3300 \text{ s} \approx 1\text{h}$$



# Diffusion

Autre exemple, vu en semaine 12: c'est la diffusion qui intervient lors de la solidification d'un alliage A-B, pour que la phase formée atteigne l'équilibre thermodynamique.

**Exemple:** sachant que le coefficient de diffusion du Cuivre dans l'aluminium à  $550^{\circ}\text{C}$  est  $D = 1.53 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , si on reste 60 minutes à  $550^{\circ}\text{C}$ , la diffusion se fait sur une distance de  $23\mu\text{m}$ , échelle du grain.

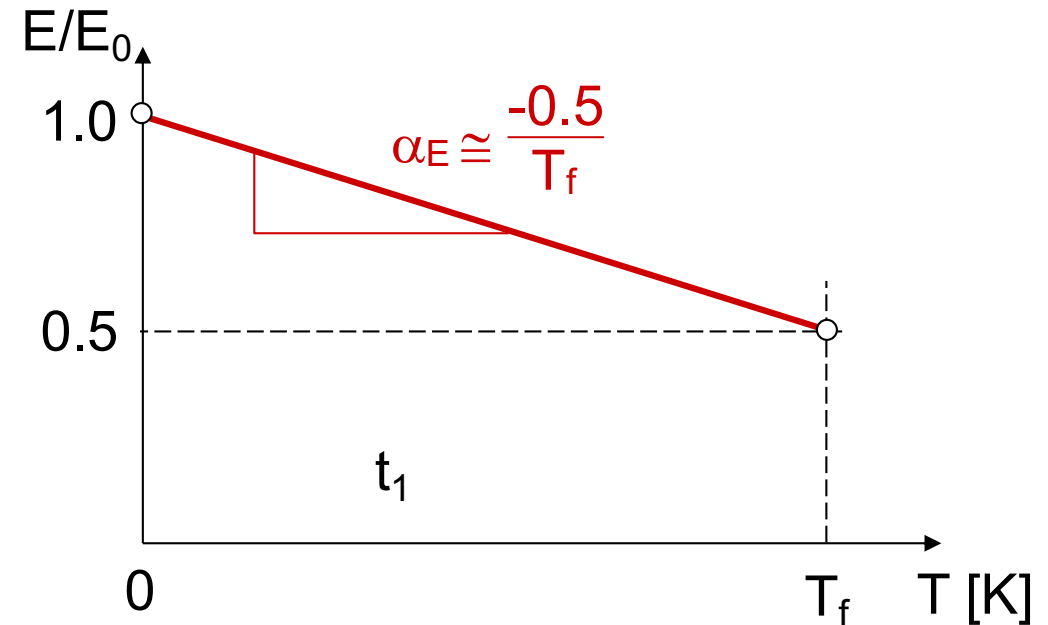
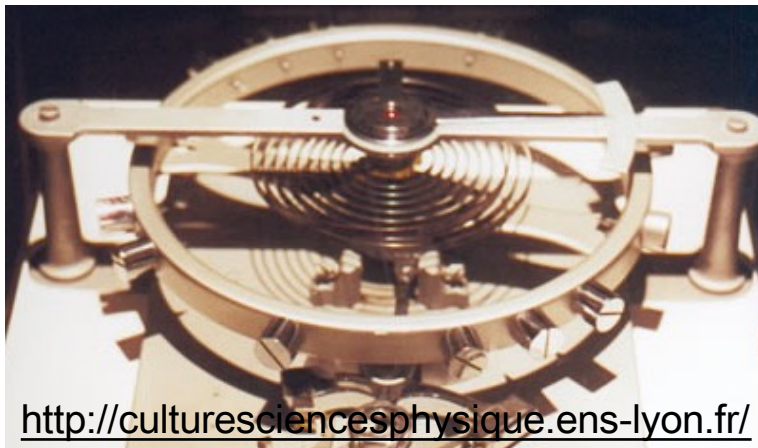


# Influence de la température sur les propriétés

**La température modifie** non seulement la densité, mais aussi toutes **les propriétés mécaniques** comme le module d'élasticité.

$$E(T) = E_0 [1 + \alpha_E (T - T_0)]$$

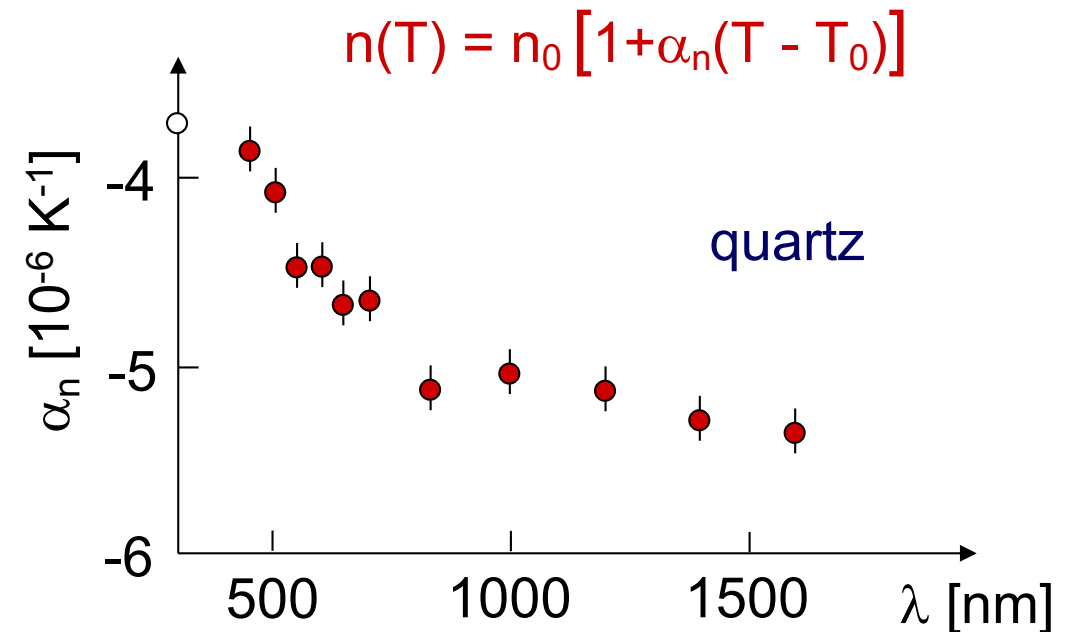
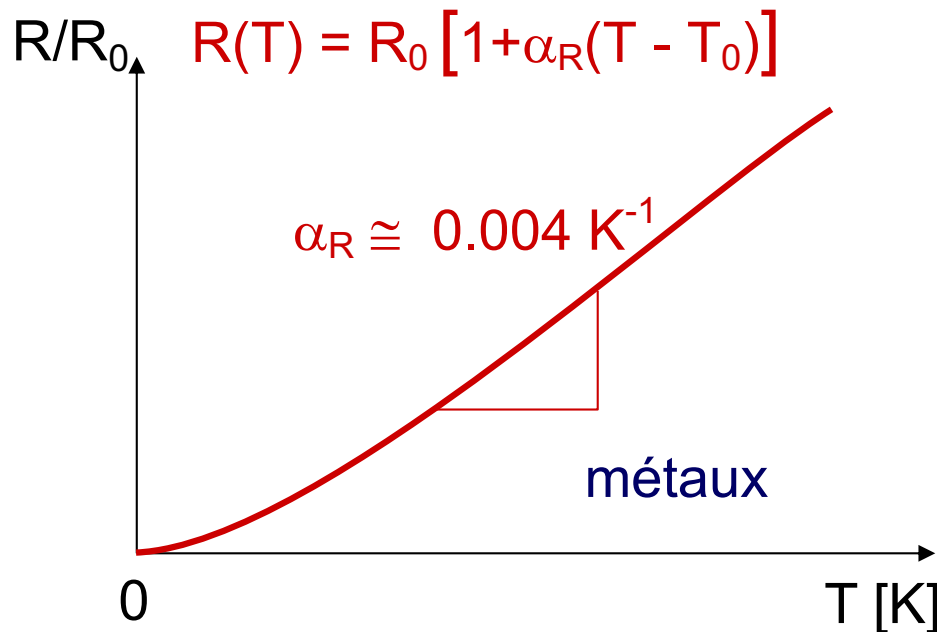
↑  
coefficient de température



Exceptionnellement, certains matériaux comme des alliages (Nb,Zr) peuvent avoir un coefficient  $E$  qui augmente avec la température au voisinage de la température ambiante. Ceci permet de compenser par exemple leur allongement pour garder la fréquence approximativement fixe d'une montre mécanique.

# Influence de la température sur les propriétés

La température modifie également de nombreuses propriétés physiques comme la résistivité électrique ou l'indice de réfraction.

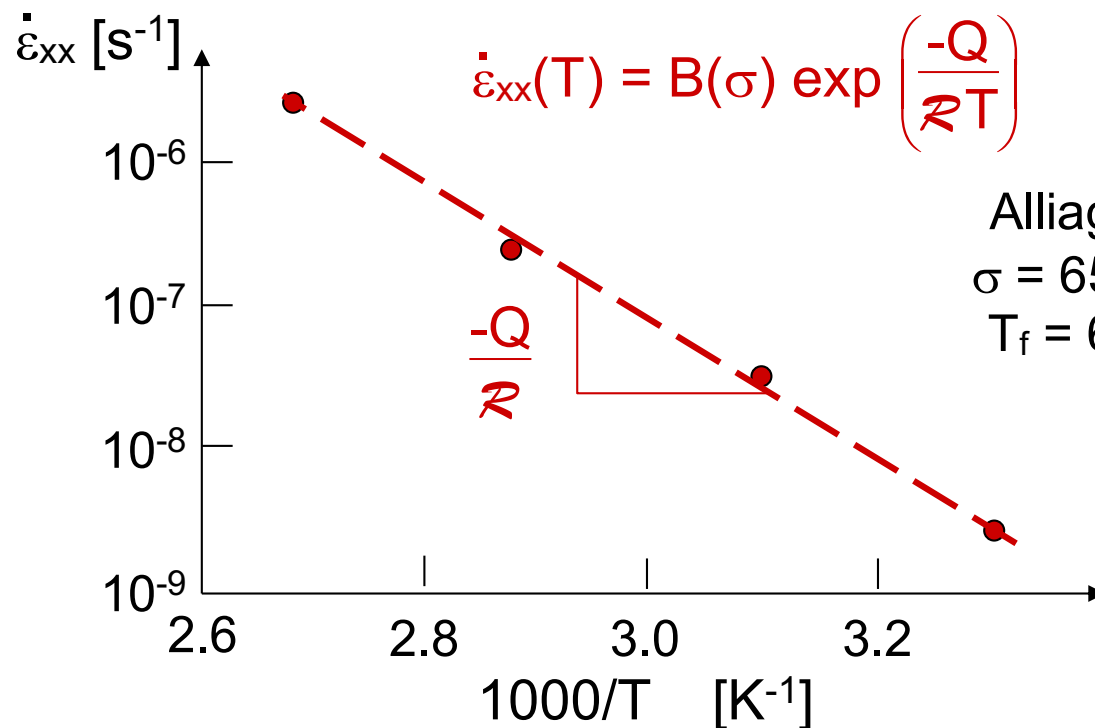


J. Phys. D: Appl. Phys., **16** (1983) L97-L100.

La dépendance en température peut ne pas être linéaire (par ex. proche de 0 K pour  $R$ ) ou peut dépendre d'autres paramètres (par ex. longueur d'onde pour  $n$ ).

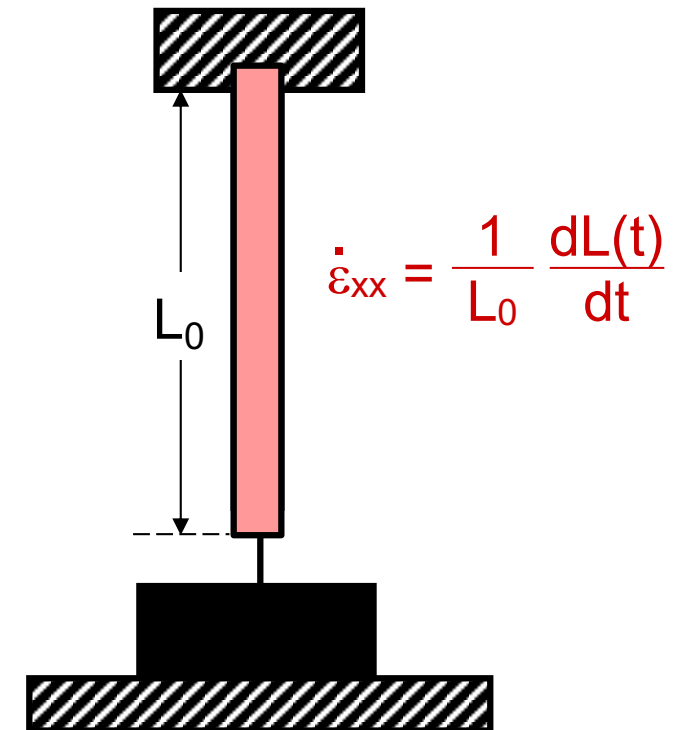
# Influence de la température sur les propriétés

Certaines propriétés, telles que la **vitesse de déformation** sous une charge donnée (**fluage**), peuvent avoir un comportement en température **hautement non-linéaire** (e.g., exponentiel).



Alliage Zn  
 $\sigma = 65 \text{ MPa}$   
 $T_f = 690 \text{ K}$

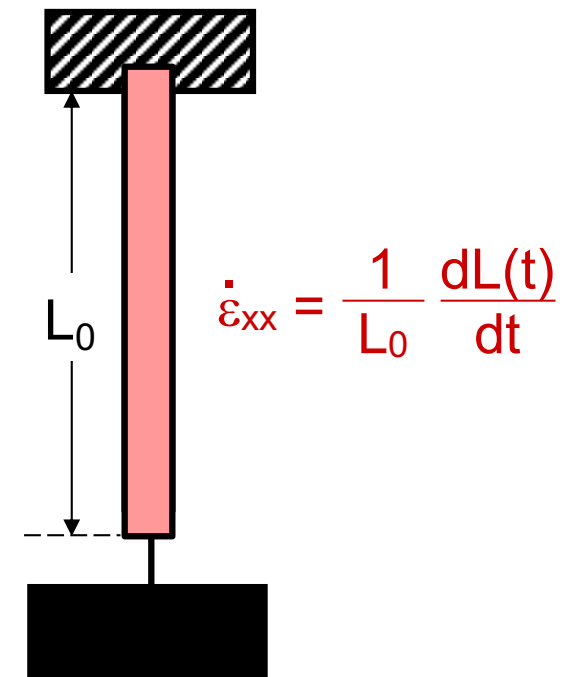
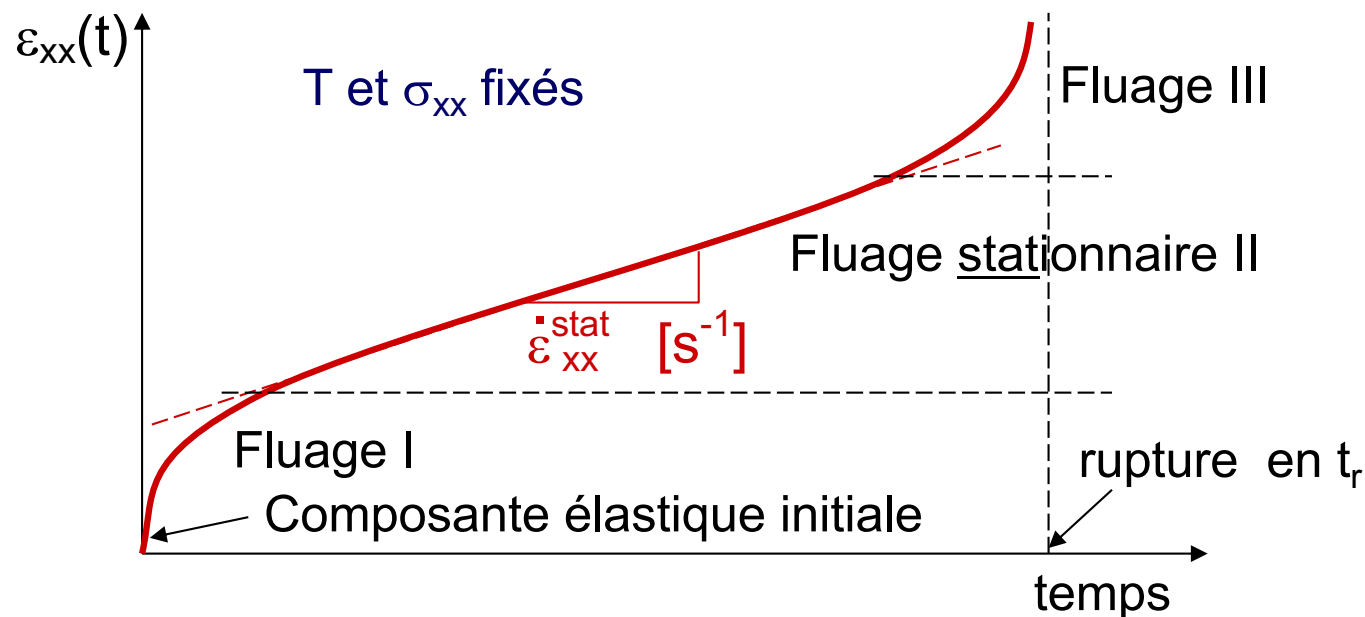
<http://www.dynacast.com/casting/zinc/creep/>



Ce comportement est lié aux mécanismes pouvant opérer à haute température, notamment la **diffusion**.

# Fluage

A "haute température », pour  $T$  près de  $T_f$ , un matériau soumis à une charge constante  $\sigma_{xx}$  s'allonge avec le temps, alors qu'à  $T$  ambiant, la même contrainte produirait une déformation constante (élastique ou plastique).



Une **loi de fluage** relie la vitesse de déformation stationnaire et la contrainte appliquée :

$$\dot{\epsilon}_{xx}^{stat} = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \sigma^{n(T)}$$

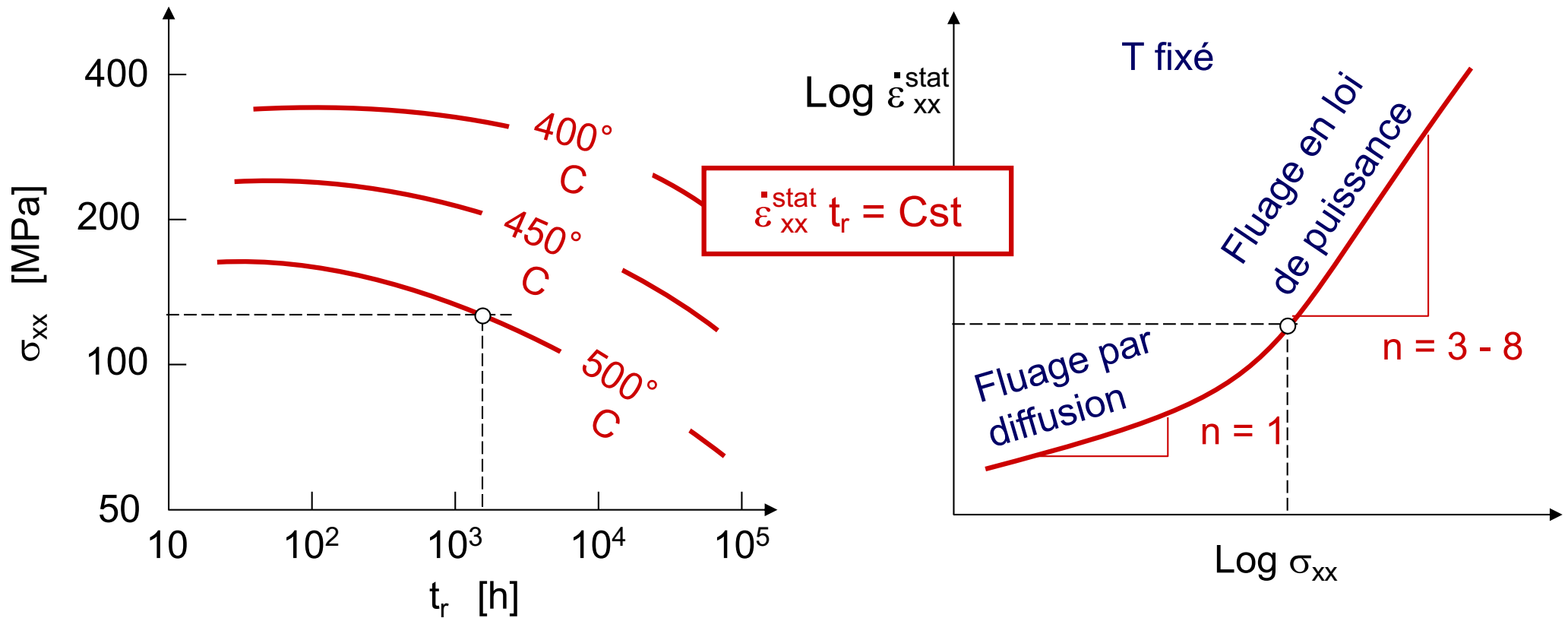
Parfois on rassemble les termes hors exponentielle

$$B(\sigma) = A\sigma^{n(T)}$$



# Fluage

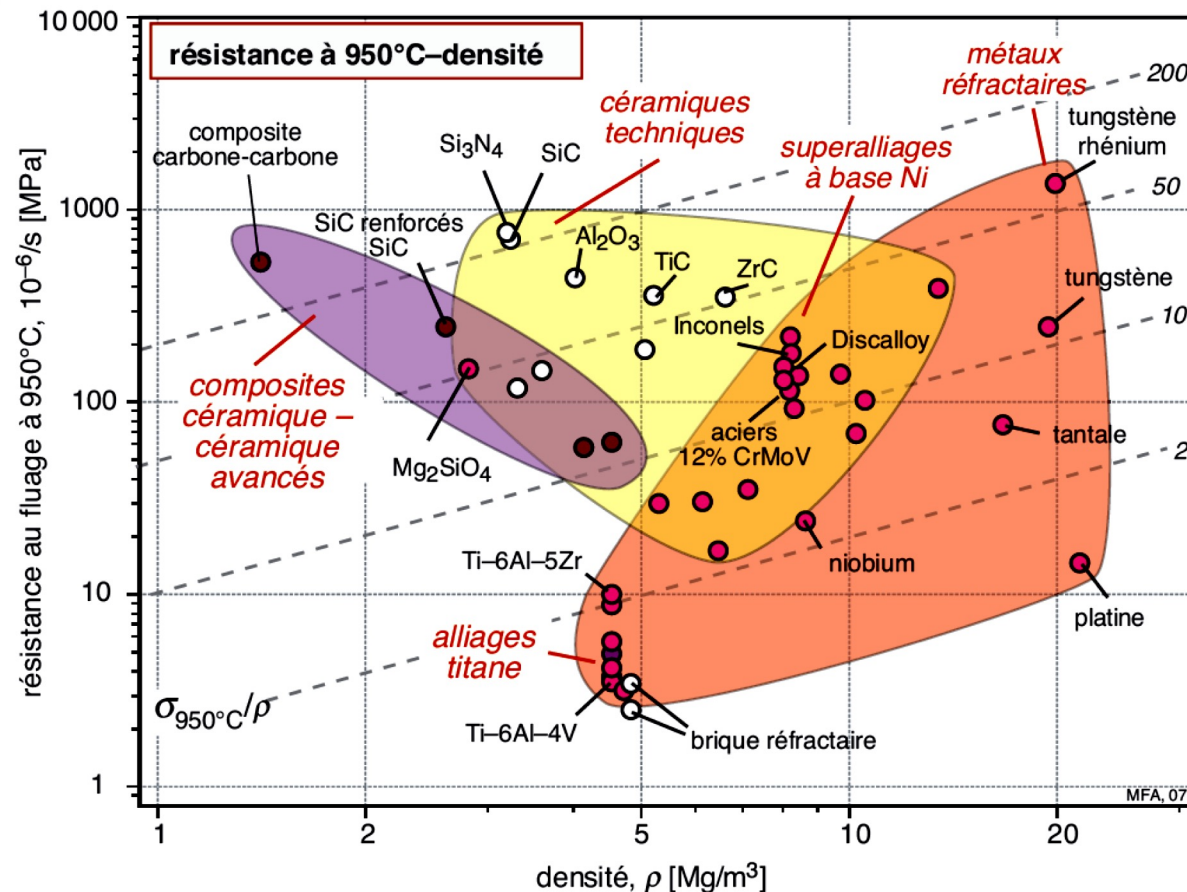
Le temps  $t_r$  nécessaire pour atteindre la rupture est fonction de la contrainte appliquée et de la température.



Dans le régime stationnaire, on distingue deux régimes de fluage suivant la contrainte appliquée: le **fluage par diffusion** et le **fluage par montées de dislocations (power-law creep)**, qui va être expliqué dans les prochaines

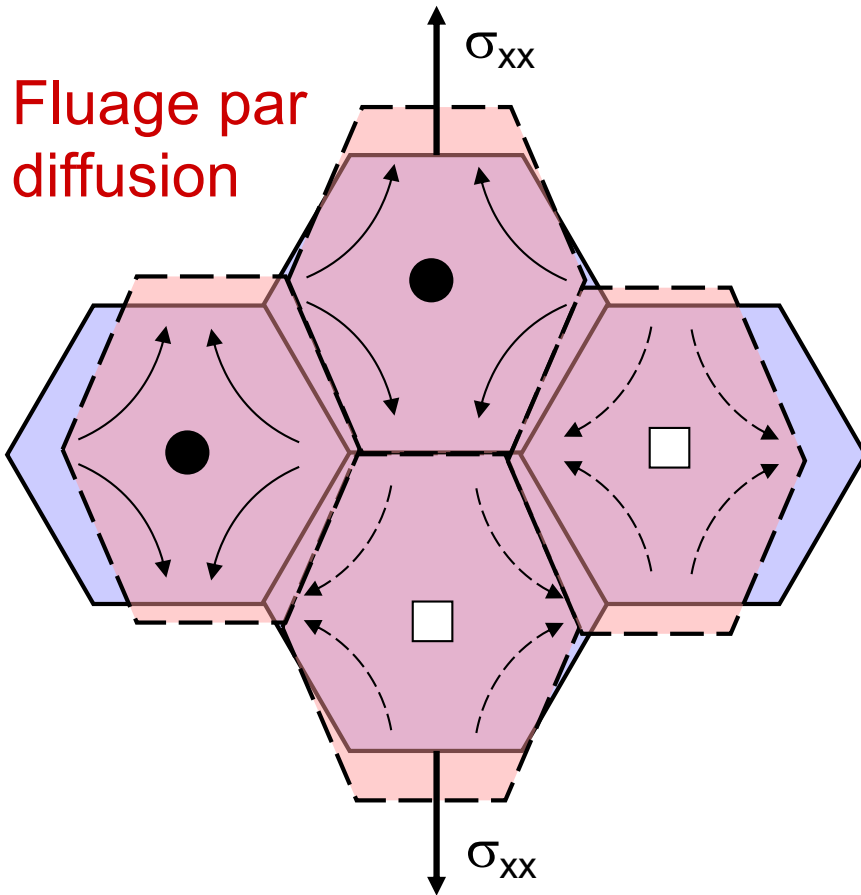
# Fluage

Ainsi si on fixe  $T = 950^\circ \text{C}$ , et une vitesse de déformation maximale de  $10^{-6} \text{s}^{-1}$ , les cartes d'Ashby donnent la résistance  $\sigma$  au fluage. C'est la valeur de contrainte maximale à respecter pour rester en dessous de la vitesse de déformation acceptée de  $10^{-6} \text{s}^{-1}$ .



# Fluage

Les mécanismes responsables du fluage sont les suivants.

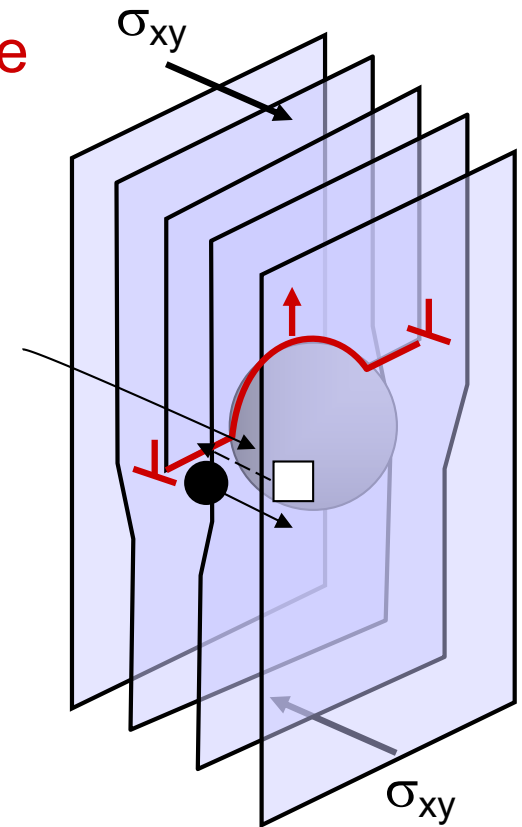


Sous l'effet de la contrainte appliquée, les atomes diffusent... ainsi que les lacunes. Les joints de grains sont sources et puits de lacunes.

Fluage par montée des dislocations

Précipité bloquant la dislocation

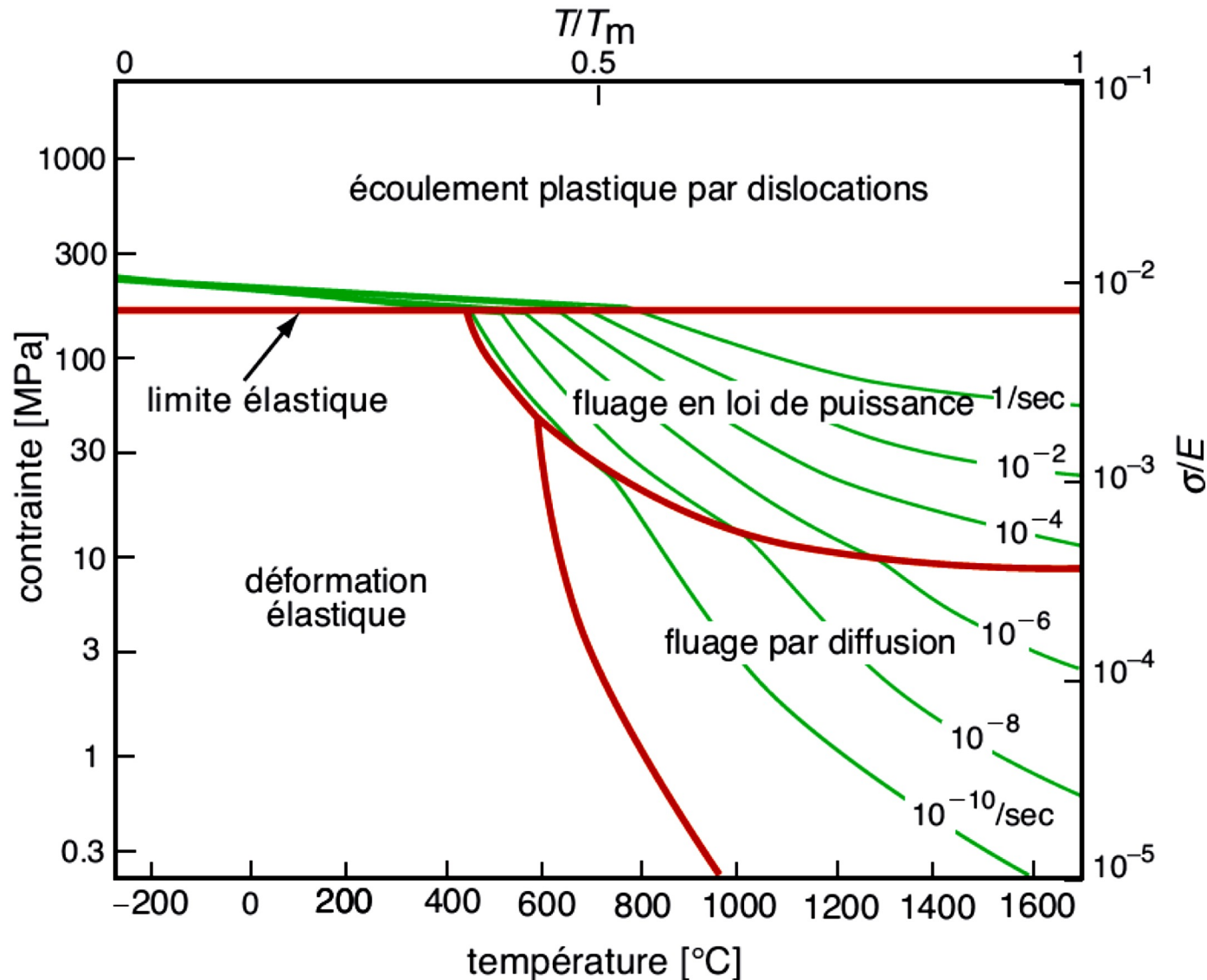
● → mouvement atome  
□ → mouvement lacune



La dislocation monte par absorption de lacunes et l'émission d'atomes, contournant ainsi l'obstacle.

# Fluage

Les différents **mécanismes de déformation** pour un matériau cristallin sont résumées dans cette carte.



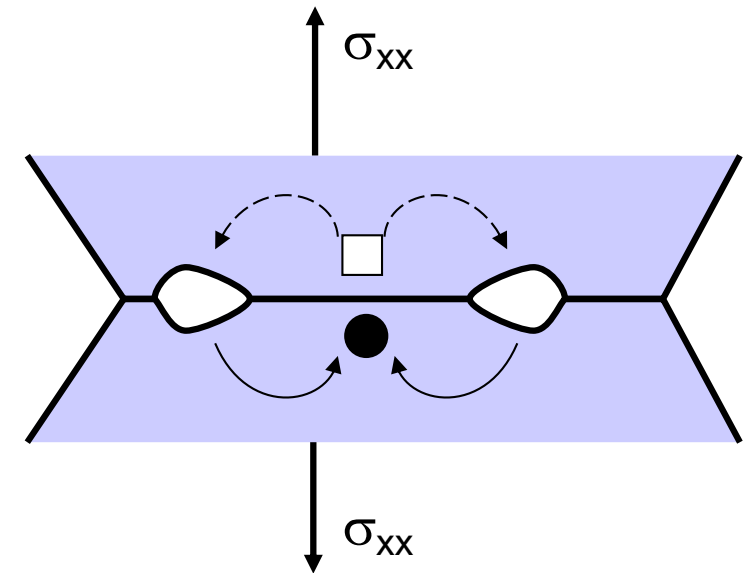
# Fluage

La rupture des matériaux cristallins à  $t_r$  a lieu par **accumulation et percolation de lacunes** le long des joints de grains.

<http://rt.grc.nasa.gov/main/featured-innovators/dr-rebecca-a-mackay/>



Aube de turbine monocristalline en alliage base-Ni



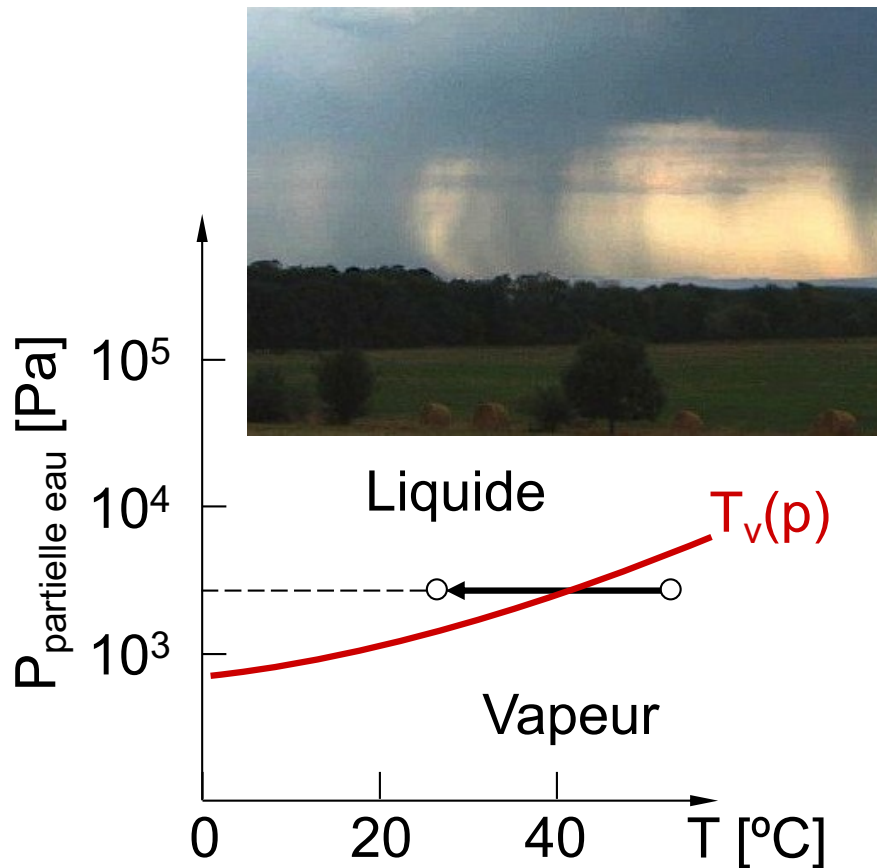
**Pour limiter le fluage** par diffusion, on essaiera d'augmenter la taille des grains (**monocristal**). Pour limiter le fluage par montées de dislocations, on prendra un matériau où la diffusion est limitée ( **$T_f$  élevé**).

Quant aux **polymères**, le fluage se manifeste à relativement basse température lorsqu'ils approchent la transition vitreuse à  $T_g$ . On le décrit par une loi visco-élastique.

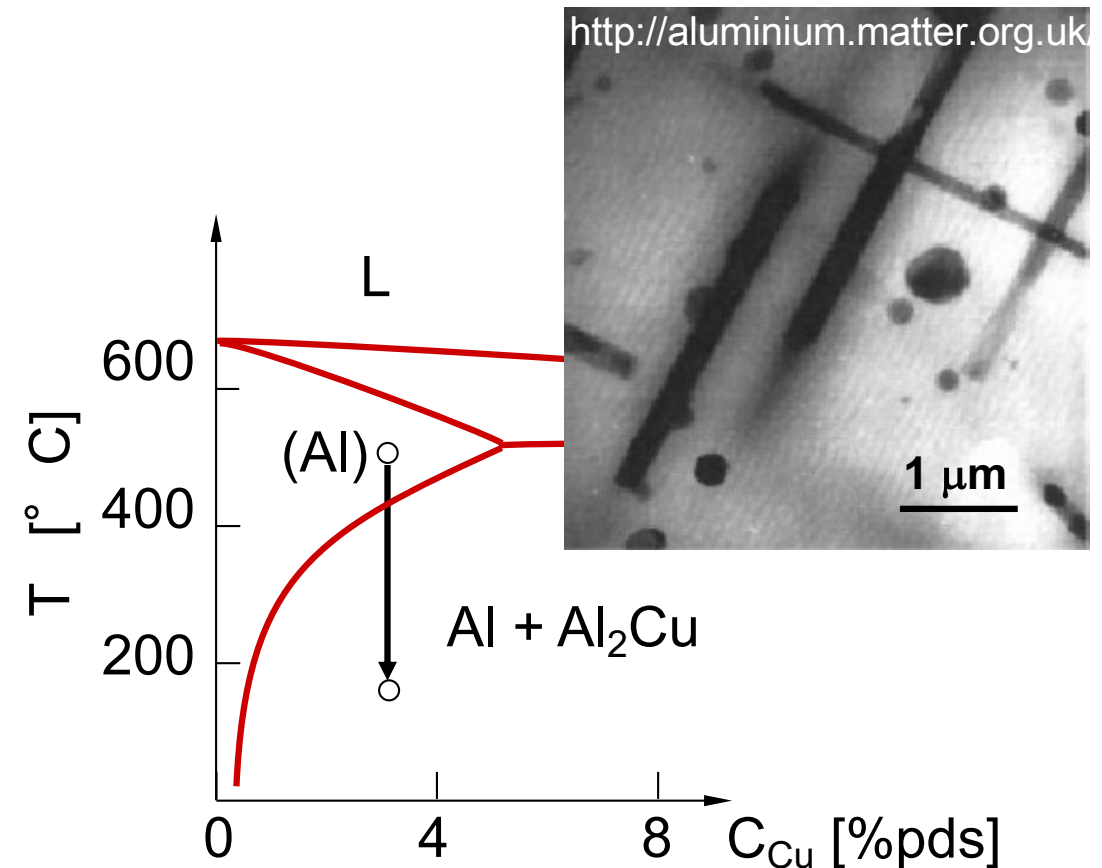


# Formation des microstructures

Lorsque l'on amène un système d'un domaine d'équilibre dans un autre, il doit y avoir **formation d'une nouvelle phase**.



Un front chaud humide rencontrant un front froid donne ... **des précipitations!**



Un alliage Al-Cu refroidi forme des **précipités Al<sub>2</sub>Cu**

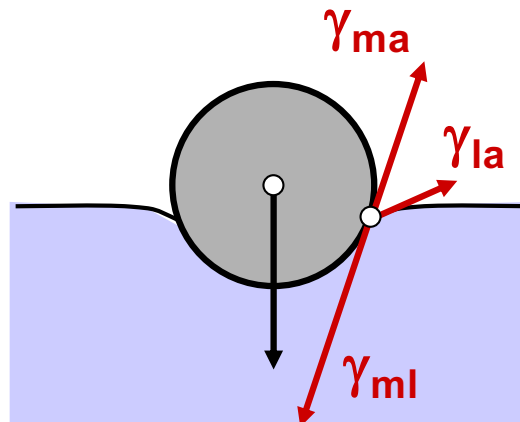
# Energie de surface

Pourtant, la transformation n'a pas lieu directement sur la ligne séparant les domaines (voir par exemple l'eau liquide en dessous de 0° C). Pourquoi?

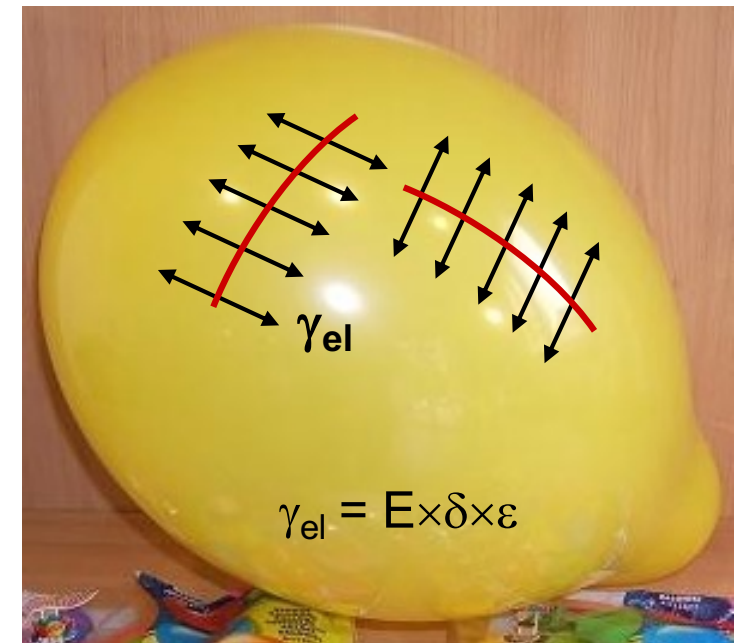
Parce qu'en précipitant, il y a **création d'une interface  $\alpha\beta$**  et donc **d'une énergie de surface  $\gamma_{\alpha\beta}$  [Jm<sup>-2</sup>]**. Pour des situations simples, on peut évaluer l'énergie de surface et **la tension de surface [Nm<sup>-1</sup>]**.



La tension de surface permet au moustique de se tenir sur l'eau.



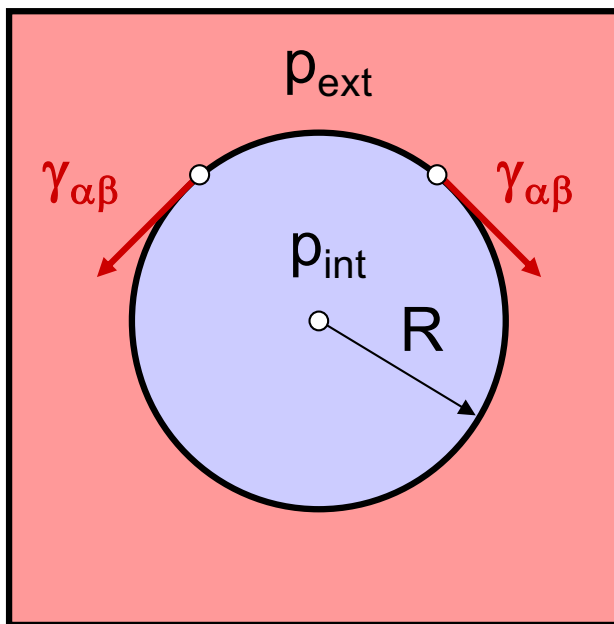
La membrane d'un ballon gonflé est soumise à une tension de surface.



# Energie de surface

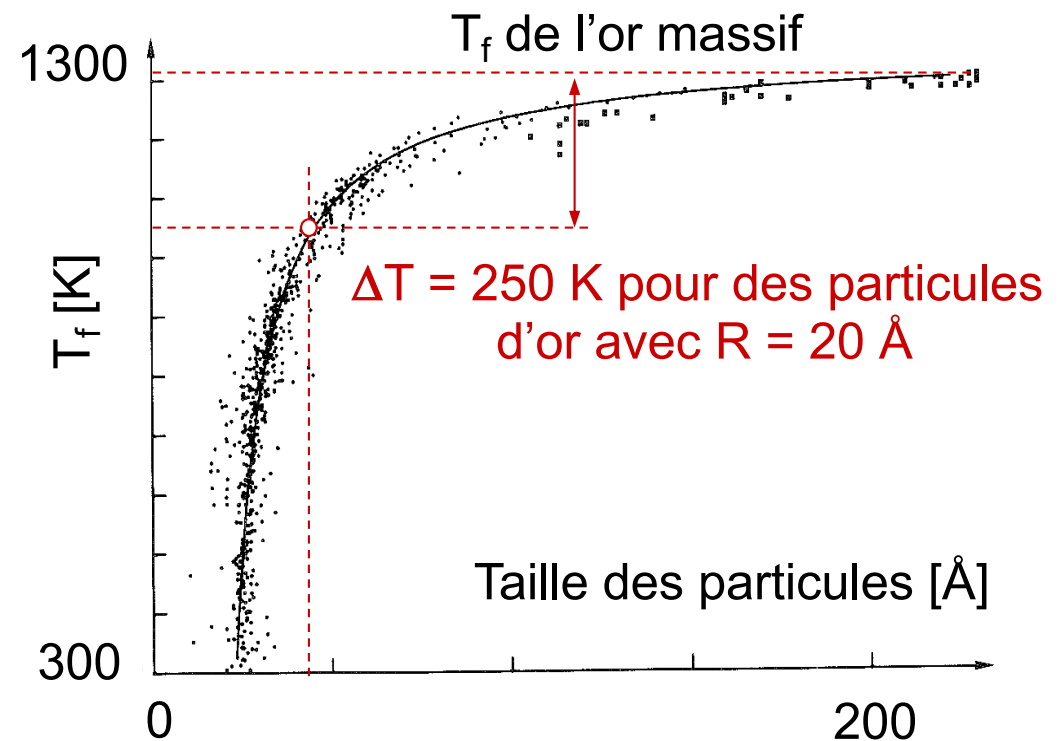
Ainsi, la tension de surface modifie l'équilibre mécanique d'une sphère:

$$\Delta p = p_{\text{int}} - p_{\text{ext}} = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{R}$$



Elle change aussi l'équilibre thermodynamique, comme le point de fusion:

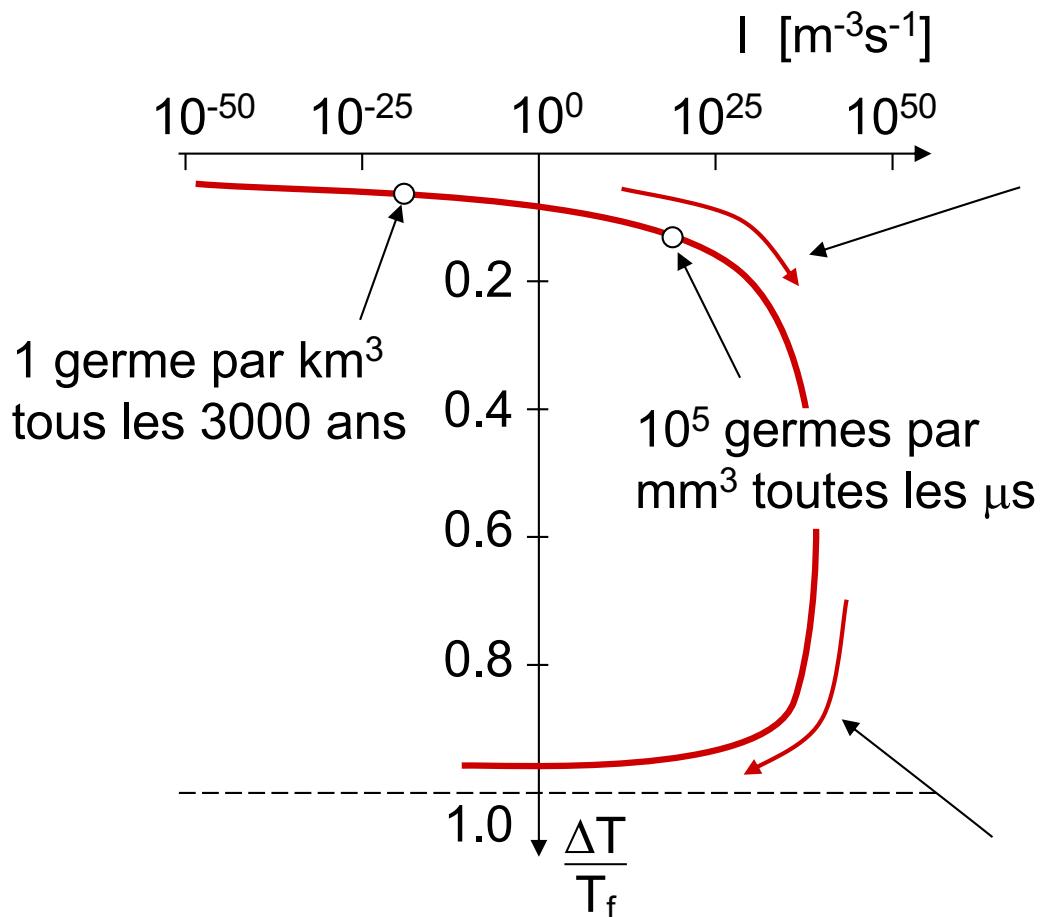
$$\Delta T = T_f - T = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{R} \frac{T_f}{\rho L_f}$$



Mesures Ph. Buffat, thèse EPFL (1976)

# Germination - croissance

La formation d'un germe de rayon  $R$  nécessite de descendre à une température  $\Delta T$  en dessous de la température d'équilibre pour vaincre l'énergie de surface. Le **taux de particules  $I$  [ $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ]** se formant par unité de temps et par unité de volume a l'allure suivante pour la solidification:



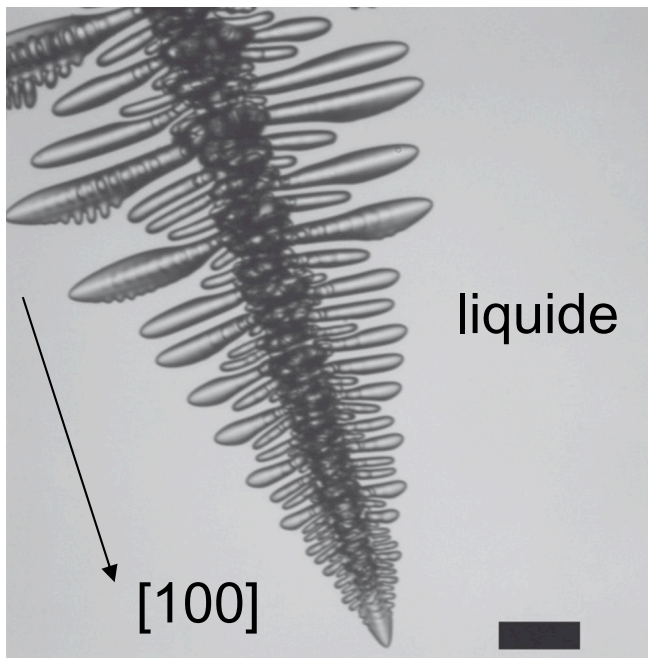
Le taux de germination augmente car la force motrice,  $\Delta T$ , augmente

En fait, avant d'atteindre  $\Delta T \approx 0.1T_f$ , des particules étrangères dans le liquide ou la surface du récipient vont aider à former la nouvelle phase. On parle de **germination hétérogène**.

Le taux de germination baisse car les atomes ne sont plus mobiles

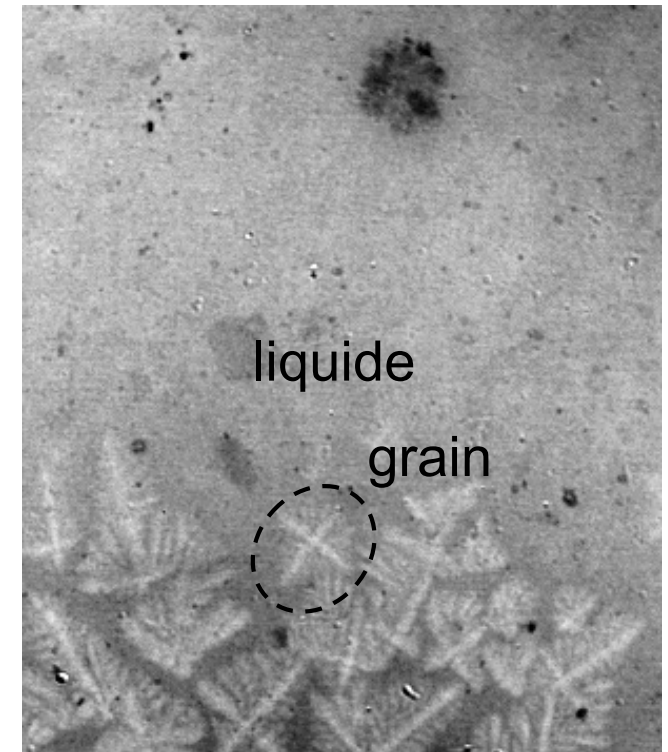
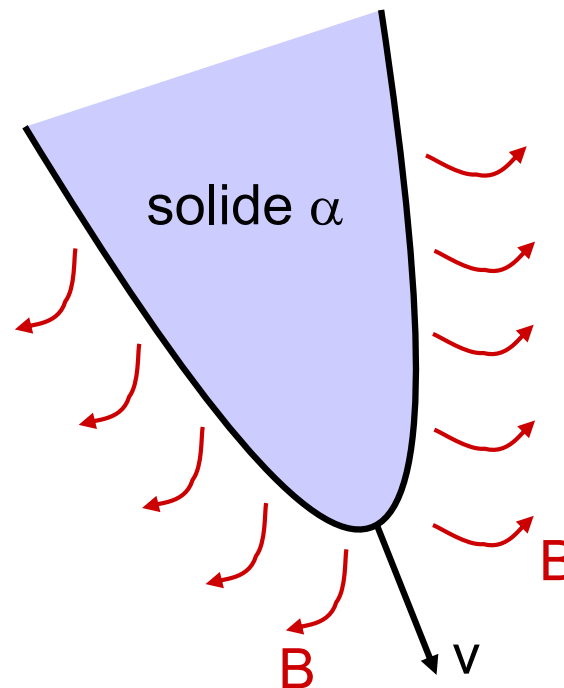
# Germination - croissance

Une fois germés, les nouveaux grains croissent avec une **vitesse  $v(\Delta T)$**  qui augmente aussi avec la **surfusion  $\Delta T$** . En général, l'interface du grain n'est pas stable: **formation de dendrites** lors de la solidification.



Croissance d'une dendrite organique  
en thermique uniforme

C. Beckermann, Uni. Iowa.



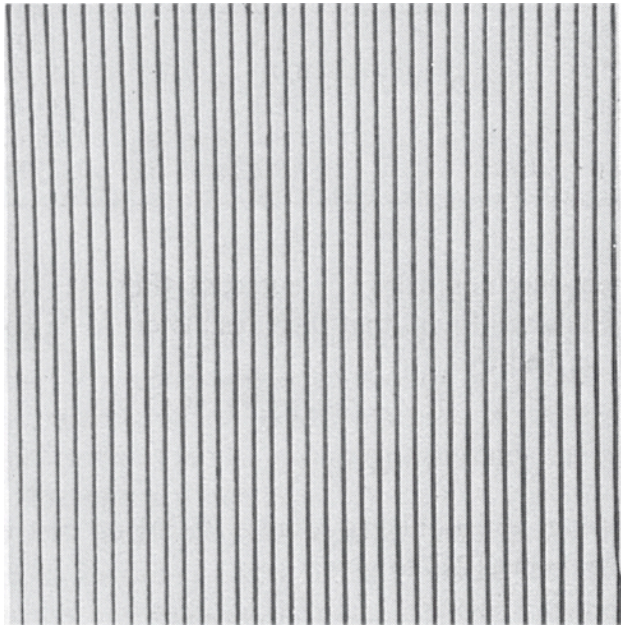
Croissance de grains dendritiques  
Al-Ni dans un gradient thermique

G. Reinhardt, B. Billia, Uni. Marseille.



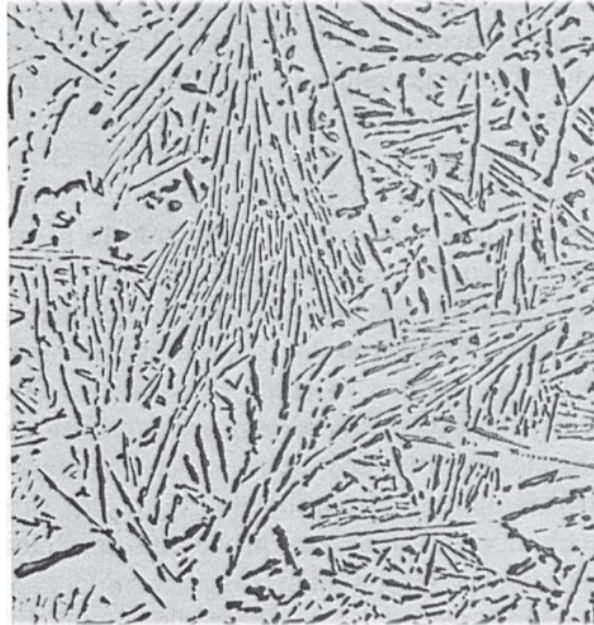
# Germination - croissance

Dans le cas d'alliages eutectiques, il y a formation de **deux phases** qui croissent de manière **couplée** au détriment de la phase-mère.

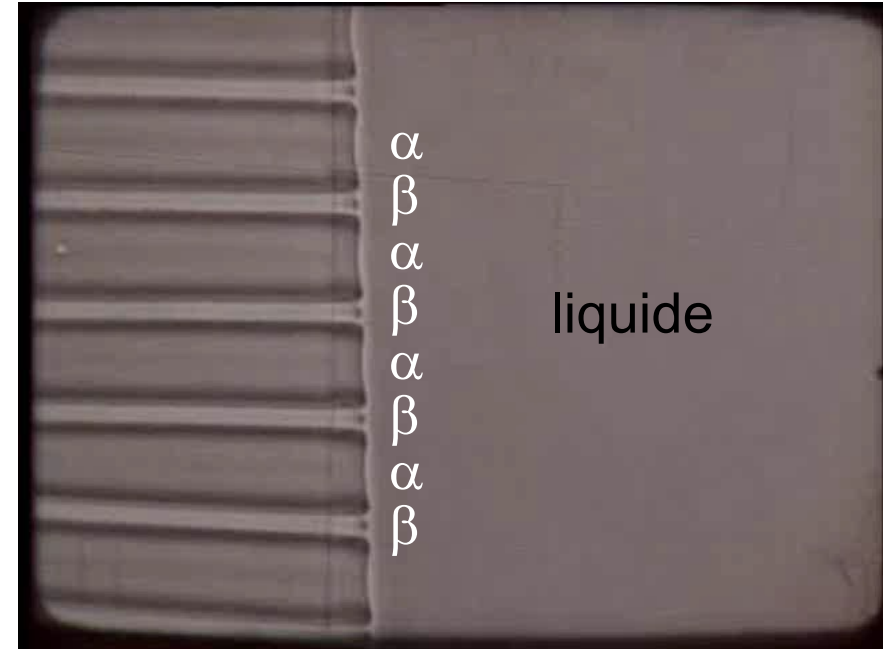


Eutectique régulier  
Al-Au

W. Kurz – D. Fisher, EPFL



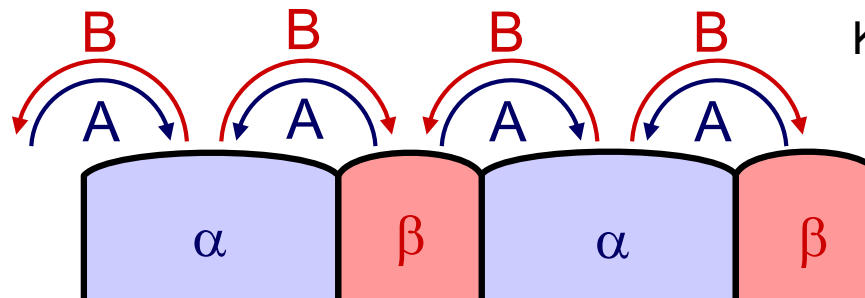
Eutectique irrégulier  
Al-Si



Croissance de  
l'eutectique  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$

K. Jackson – J. Hunt  
Bell Labs.

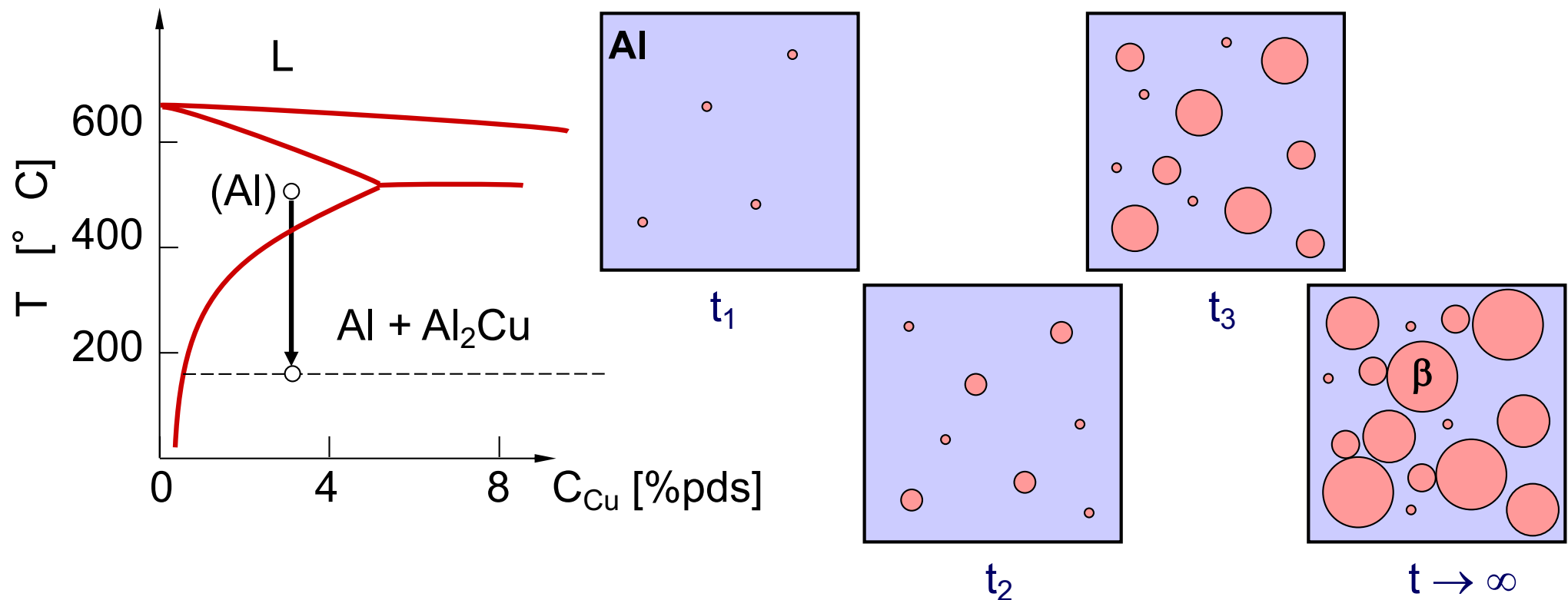
La phase  $\alpha$  rejette du B alors  
que la phase  $\beta$  rejette du A:  
Intérêt à se mettre ensemble.





# Germination - croissance

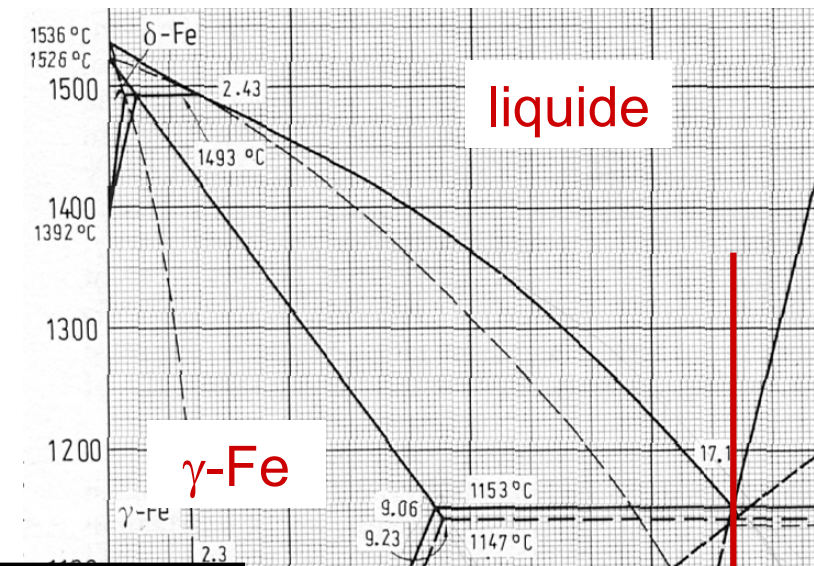
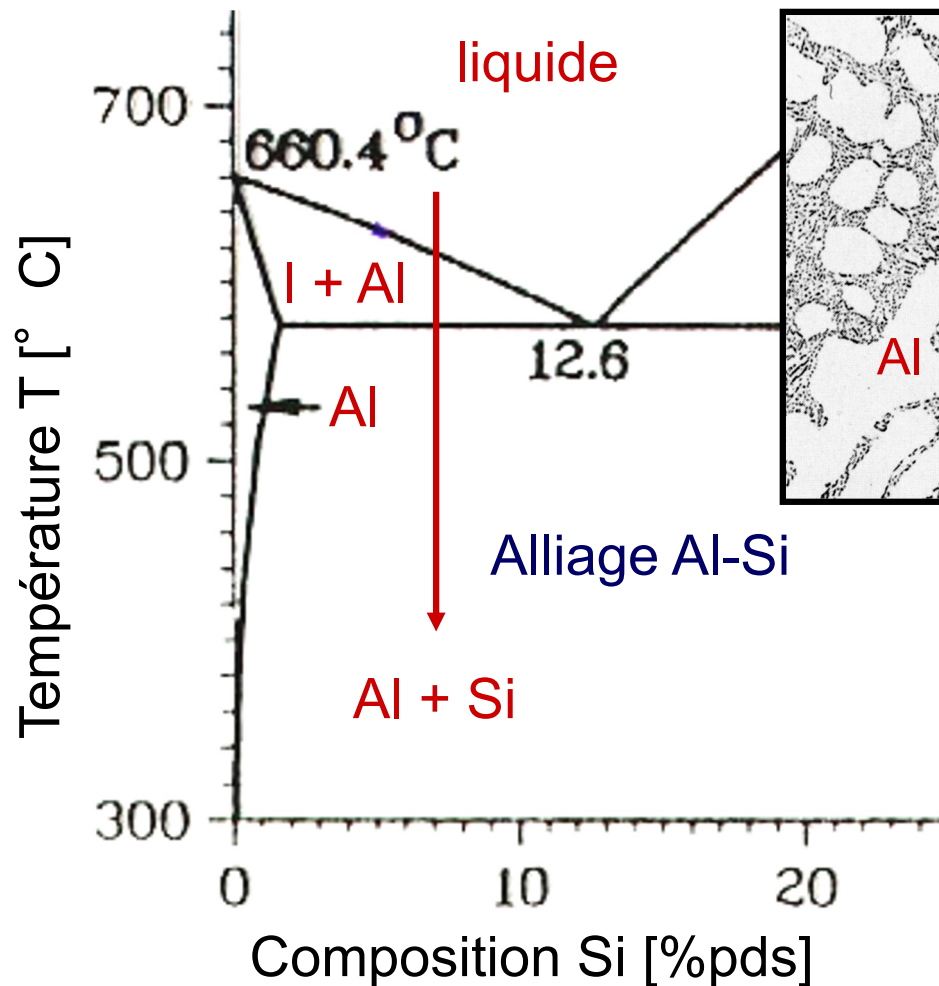
L'énergie de surface étant la principale barrière à la **germination** de la nouvelle phase et la diffusion limitant sa **croissance**, on a la situation suivante à température constante dans un volume  $\Delta V$ :



Les premiers germes apparaissent en  $t_1$ , croissent alors que de nouveaux germes apparaissent en  $t_2$  et  $t_3$ . Pour de grands temps, on atteint la fraction d'équilibre  $f_\beta$  donnée par le diagramme de phase (règle des leviers).

# Transformations des métaux

Les **alliages métalliques moulés** présentent une structure hétérogène faite de dendrites et d'eutectique.



Fonte grise

(Fonte blanche  
 $\gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ )

# Transformations des métaux

Pour de nombreux alliages, l'alliage après coulée subit un **traitement thermique d'homogénéisation – précipitation**.

