

Corrigé N° 11 — Semaine du 25 novembre 2024

Diagrammes de phases/Diffusion

1. Vrai ou faux ?

- | | Vrai | Faux |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. L'invariant pour un alliage eutectique est une droite à température constante (température de l'invariant) représentant un domaine où coexistent trois phases. <i>Vrai : l'invariant est bien une droite où coexistent trois phases, par exemple une phase liquide et deux phases solides. Pour un système binaire on a : $NDL=1+NC-NP=3-NP$ et ce degré de liberté ne peut pas être négatif. On a donc au maximum trois phases en co-existence.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| b. Pour un système binaire, la règle des leviers permet de calculer la fraction des phases à l'équilibre dans les domaines biphasés. <i>Vrai : c'est bien la définition de la règle des leviers, voir slide du cours.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| c. On reconnaît un invariant eutectoïde au fait que si on baisse la température, on passe de 2 phases solides à une phase solide. <i>Faux : c'est le contraire pour un eutectoïde, et la on a donné le cas d'un péritectoïde à la place.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| d. En général, dans un cas de germination homogène, la température doit descendre suffisamment 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. Les atomes substitutionnels diffusent en général plus rapidement que les atomes interstitiels. <i>Faux : Les atomes interstitiels plus petits n'occupent pas des sites normalement occupés par les atomes du matériau et peuvent donc sauter de site interstitiel en site interstitiel car ceux-ci sont peu occupés. Les atomes substitutionnels doivent avoir un site du réseau non occupé autour d'eux pour diffuser, ce qui est plus rare et donc limite leur diffusion.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

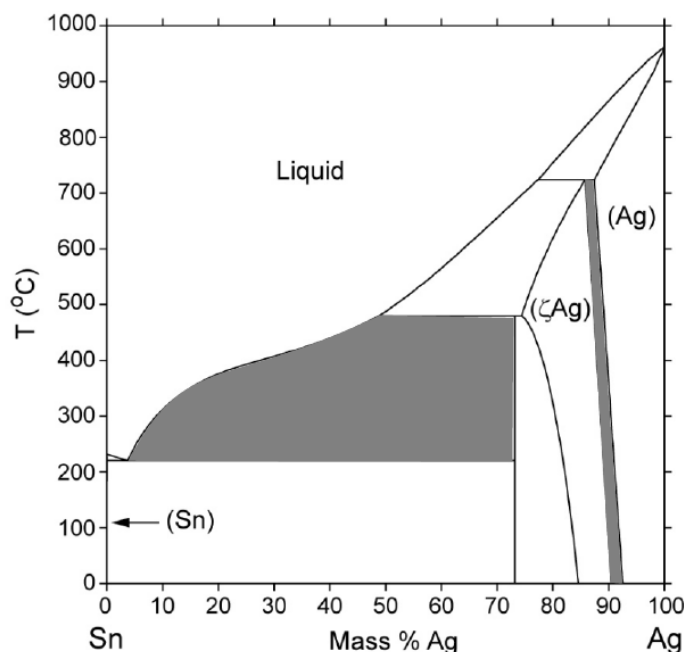
Vrai Faux

- f. A un temps t donné, et une profondeur x donnée dans le matériau, soumis à la diffusion d'une espèce chimique depuis la surface dans le matériau, si on calcule le nombre de Fourier et qu'il est très inférieur à 1, cela signifie que l'espèce diffusante n'est pas encore arrivée à ce point dans le matériau, à ce temps donné. *Vrai : Le matériau commencera à être affecté quand le nombre de Fourier atteindra des valeurs proches de 1.*



2. Diagramme binaire Argent-Etain

L'alliage AgSn est utilisé de plus en plus comme un substitut pour remplacer les alliages de soudure SnPb qui contiennent du plomb, par exemple pour la connection des cellules solaires. Son diagramme de phase est donné ci-dessous :



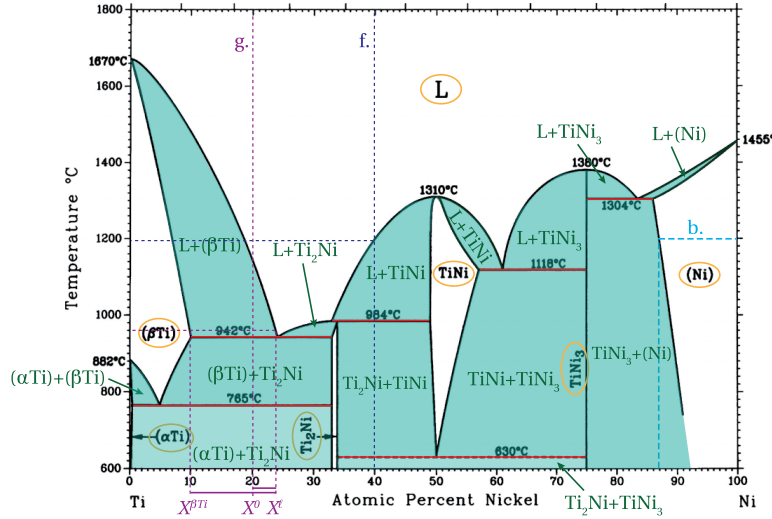
Avant de commencer de répondre aux questions, observez le diagramme. On voit qu'il y a formation de différentes phases dont une phase intermétallique de Ag_3Sn , et une phase de ζAg , repérez les sur le diagramme. Aussi, la solubilité de Ag dans Sn est très faible, et cela se voit sur le côté gauche du diagramme, alors que la solubilité de Sn dans Ag est d'environ 8% à

température ambiante, comme vu sur le côté droit du diagramme. Repérez aussi les température de fusion de Sn pur et Ag pur.

- a. Hachurez sur le diagramme les zones biphasées Ag-(ζ Ag) et Ag_3Sn -liquide.
Les zones biphasées Ag-(ζ Ag) et Ag_3Sn -liquide sont sur le diagramme.
- b. Indiquez la nature des trois invariants observés aux températures : $T_1 = 724^\circ\text{C}$, $T_2 = 480^\circ\text{C}$, $T_3 = 221^\circ\text{C}$.
Invariants : $T_1 = 724^\circ\text{C}$, péritectique $T_2 = 480^\circ\text{C}$, péritectique $T_3 = 221^\circ\text{C}$, eutectique.
- c. Sachant que pour faire une soudure, on recherche un alliage qui solidifie à basse température (et qui contienne quand même de l'argent, pour améliorer la résistance mécanique), quelle composition d'alliage pourriez-vous recommander ?
Sachant que pour faire une soudure, on recherche un alliage qui solidifie à basse température (et qui contienne quand même de l'argent, pour améliorer la résistance mécanique), on propose de rester dans la zone eutectique, entre 3.5 et 4.5% d'argent dans l'alliage.

3. Diagramme Nickel-Titane

L'alliage Nitinol (Ni-Ti pour environ 50%at. chacun) est un alliage dit à "mémoire de forme" : il a un comportement superélastique qui lui permet de se déformer très facilement et de revenir à sa forme initiale, qui lui donne des applications pour les appareils d'orthodontie, des montures de lunettes et des outils très flexibles, et il présente aussi un effet mémoire, c'est à dire qu'il reprend sa forme si on le chauffe, ce qui lui donne des applications dans les matériaux intelligents, les stents cardiovasculaires, et aussi des valves thermiques. Le diagramme de phase binaire du système Ni-Ti est le suivant, il n'est pas très simple car plusieurs phases intermétalliques se forment entre le Nickel et le Titane :



- Tout d'abord, trouvez sur ce diagramme les 7 phases présentes, et listez les.
Les différentes phases, entourées en orange sur le diagramme de phases ci-dessus, sont : L (liquide), (Ni), (αTi), (βTi), Ti₂Ni, TiNi et TiNi₃.
- Quelle est la limite de solubilité du titane dans la phase (Ni) à 1200 °C ?
La limite de solubilité du titane dans la phase (Ni) à 1200 °C, est de 13%at. (traitillés bleus).
- Le diagramme est donné en fraction atomique. Quelle est la composition massique de la phase TiNi₃ ($M_{\text{Ti}}=47.9 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{Ni}}=58.7 \text{ g mol}^{-1}$) ?
La composition atomique de la phase TiNi₃ vaut $X_{\text{Ni}}=75\%\text{at.}$ ($X_{\text{Ti}}=25\%\text{at.}$).
La conversion en composition massique se fait selon :

$$\begin{aligned}
 C_{\text{Ni}} &= \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{Ni}} + m_{\text{Ti}}} = \frac{N_{\text{Ni}}M_{\text{Ni}}}{N_{\text{Ni}}M_{\text{Ni}} + N_{\text{Ti}}M_{\text{Ti}}} \\
 &= \frac{X_{\text{Ni}}M_{\text{Ni}}}{X_{\text{Ni}}M_{\text{Ni}} + X_{\text{Ti}}M_{\text{Ti}}} \\
 &= 78.6\% \text{pds}
 \end{aligned}$$

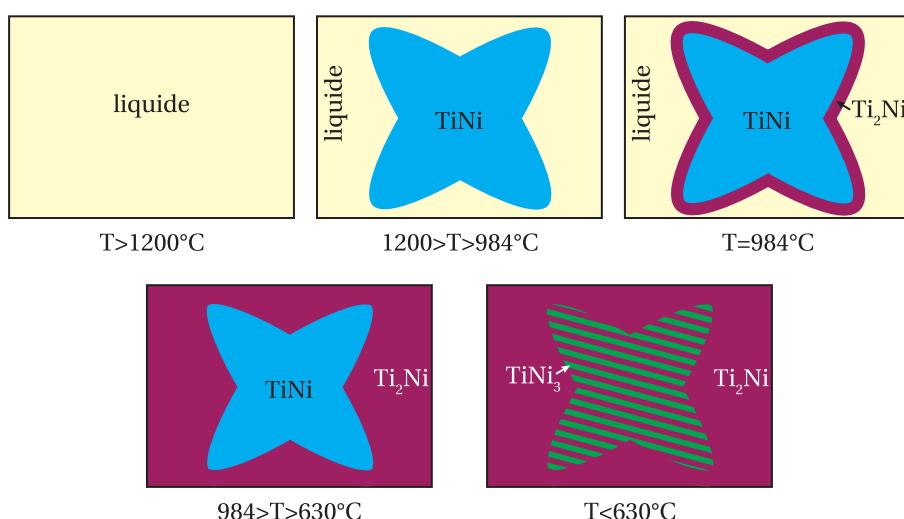
- Identifiez les domaines biphasés du diagramme et indiquez pour chacun les phases présentes (vous pouvez les colorier directement sur le diagramme).
Les domaines biphasés du diagramme et les phases présentes dans chaque domaine sont indiqués en vert sur le diagramme. Dans chaque domaine biphasé, les phases présentes sont celles situées directement à gauche et à droite.
- Listez les 6 invariants, en indiquant la température de chaque, les phases présentes et le type d'invariant (eutectique, peritectique, eu-

tectoïde, peritectoïde). Sur un diagramme de phases binaire, les invariants correspondent aux lignes horizontales. Ils sont listés dans le tableau ci-dessous et indiqués en rouge sur le diagramme.

T [°C]	phases	type
1304	$L \rightleftharpoons \text{TiNi}_3 + (\text{Ni})$	eutectique
1118	$L \rightleftharpoons \text{TiNi} + \text{TiNi}_3$	eutectique
984	$L + \text{TiNi} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{Ni}$	péritectique
942	$L \rightleftharpoons (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$	eutectique
765	$(\beta\text{Ti}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$	eutectoïde
630	$\text{TiNi} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}_3$	eutectoïde

- f. On considère un alliage contenant 40%at. de nickel porté à l'état liquide puis refroidi jusqu'à 600 °C. A quelle température la première phase solide est-elle formée et de quelle phase s'agit-il? Quelles phases sont ensuite formées tout au long du refroidissement ?

Le premier solide apparaît vers 1200 °C ; il s'agit de la phase TiNi. Jusqu'à 984 °C, cette phase est la seule phase solide présente et elle croît au fur et à mesure que la température diminue. A 984 °C, on arrive au palier péritectique et le liquide restant ainsi qu'une partie de la phase TiNi sont transformés en Ti₂Ni. Finalement, à 630 °C, on rencontre un invariant de type eutectoïde et la phase TiNi est alors entièrement transformée en Ti₂Ni et TiNi₃.



4. Cémentation

La surface d'un acier faiblement allié est durcie par la diffusion d'atomes de carbone dans les sites interstitiels du fer. Pour cela, l'acier est placé dans une atmosphère de carbone à une température de 1000 °C. La constante de diffusion du carbone dans l'acier vaut $D_0 = 8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ et l'énergie d'activation vaut $Q_d = 131 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- a. Le coefficient de diffusion à 1000 °C vaut :

$$D = 8 \cdot 10^{-6} \times \exp\left(-\frac{131000}{8.31 \times 1273}\right) = 3.35 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

- b. N'ayant pas plus d'informations, on peut estimer le temps nécessaire pour diffuser à une profondeur de $x=0.2 \text{ mm}$ en disant que c'est le temps pour lequel le nombre de Fourier vaut 1 à cette distance donnée. Cela voudra dire que la concentration à cet endroit sera la moitié de la concentration imposée à la surface de la pièce :

$$t \simeq \frac{x^2}{D} = \frac{4 \cdot 10^{-8}}{3.35 \cdot 10^{-11}} \simeq 20 \text{ minutes}$$

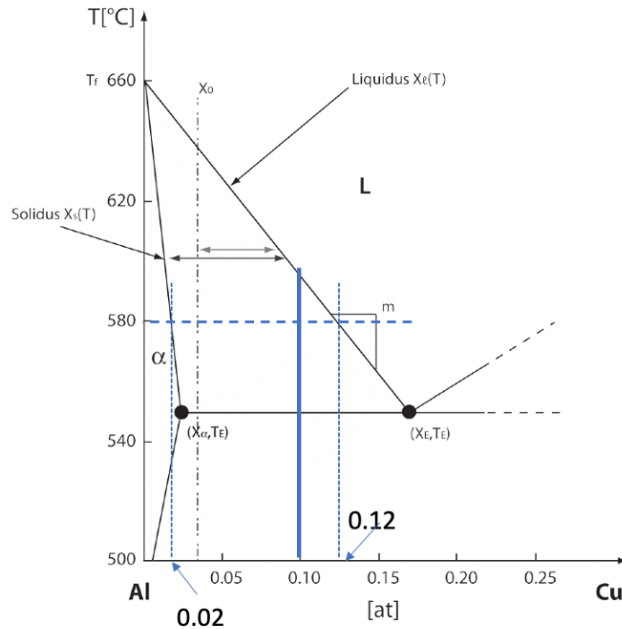
5. Loi des leviers

Dans le système Al-Cu, dont on montre ci-dessous un extrait du diagramme de phase, l'eutectique entre la phase α et θ se situe à $X_E = 17\%$ et $T_E = 548 \text{ °C}$. La limite de solubilité du cuivre dans l'aluminium est à $X_\alpha = 2.5\%$ et la température de fusion de l'aluminium pur est $T_f = 660 \text{ °C}$.

- a. Calculez la fraction de **solide** à la température de 580°C pour un alliage de composition initiale atomique de $X_0 = 10\%$
Pour trouver la fraction de solide à une température et une concentration donnée, la loi des leviers, comme illustrée ci-dessous, nous donne :

$$f_s = \frac{X_\ell - X_0}{X_\ell - X_s}$$

où X_0 est la composition nominale, X_ℓ celle du liquidus et X_s la composition du solidus.



Pour cela il faut lire les compositions du solidus et du liquidus sur la courbe, à la température donnée, on trouve : $X_\ell = 0.12$ et $X_s = 0.02$ On a donc :

$$f_s = \frac{0.12 - 0.1}{0.12 - 0.02}$$

, on trouve donc : $0.02/0.10 = 0.20$

- b. Calculez la fraction de **liquide** à la température eutectique pour une composition initiale massique de l'alliage $C_0 = 8\%$.
On doit convertir la concentration massique en concentration atomique :

$$X_0 = \frac{\frac{C_0}{M_{Cu}}}{\frac{C_0}{M_{Cu}} + \frac{1-C_0}{M_{Al}}} = \frac{\frac{0.08}{63.5 \text{ g mol}^{-1}}}{\frac{0.08}{63.5 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{0.92}{27 \text{ g mol}^{-1}}} = 3.56\%$$

On applique la loi des leviers à la température eutectique :

$$f_\ell = \frac{X_0 - X_\alpha}{X_E - X_\alpha} = \frac{0.0356 - 0.025}{0.17 - 0.025} = 7.32\%$$

Attention, à noter que c'est une fraction calculée à partir des fractions molaires des éléments, donc une fraction molaire de liquide, et non une fraction massique. Pour avoir la fraction massique de liquide (c'est à dire si on considère la masse totale de matière,

quelle fraction de cette masse est liquide), il faut alors passer par la loi des leviers mais en massique :

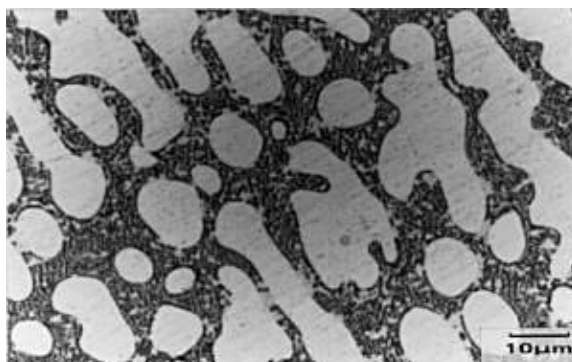
$$f_{\ell}^{mass} = \frac{C_0 - C_{\alpha}}{C_E - C_{\alpha}}, \text{ avec } C_{Cu} = \frac{X_{Cu}M_{Cu}}{X_{Cu}M_{Cu} + X_{Al}M_{Al}}$$

Ce qui donne pour la phase alpha : 5.7%pds, et pour la phase eutectique : 32.5%pds. Finalement la fraction massique de liquide est : $f_{\ell}^{mass} = \frac{C_0 - C_{\alpha}}{C_E - C_{\alpha}} = \frac{8 - 5.7}{32.5 - 5.7} = 0.08$, donc 8%pds.

6. Exercice facultatif : Microstructure

On considère le système Al-Cu, donné à l'exercice précédent.

- 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.

- 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

passé-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, on verra cela la semaine prochaine) 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 (~150°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.

