

Part VII : Eutectiques et Péritectiques

Plan

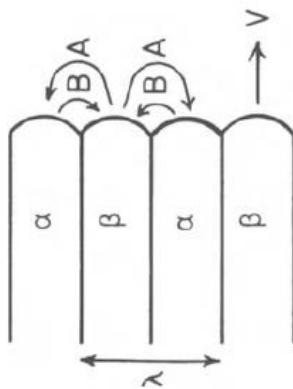
1. Deux types de croissance eutectique (régulière / irrégulière)
2. Croissance eutectique régulière
3. Croissance à une composition décalée
4. Péritectiques

Objectifs

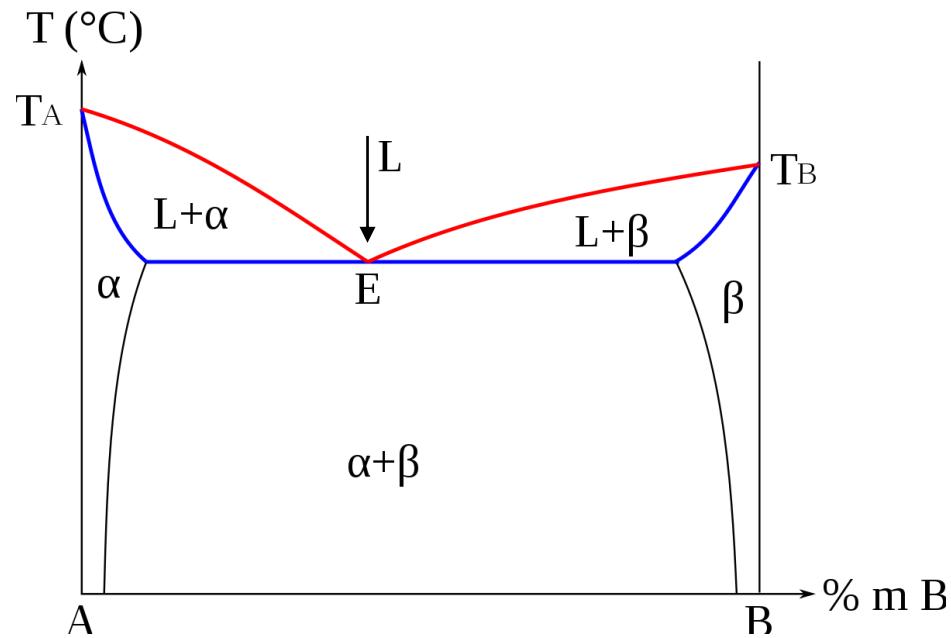
Les eutectiques interviennent dans de nombreux alliages: fonte blanche ou grise, alliages de fonderie etc. Après avoir distingué deux types de croissance eutectiques, nous allons présenter un modèle classique pour la croissance régulière (Jackson et Hunt).

De nombreux alliages présentent une transformation péritectique (Cu-Sn, Fe-C, Ni-Al, YBaCuO, ...). Cette transformation implique une diffusion à travers une phase solide; elle est donc lente et le plus souvent hors-équilibre.

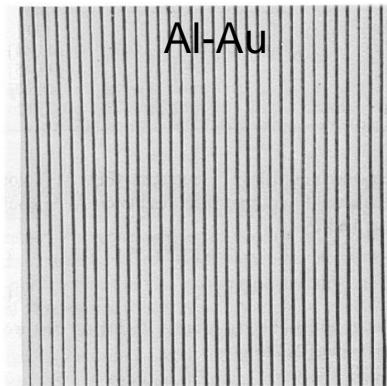
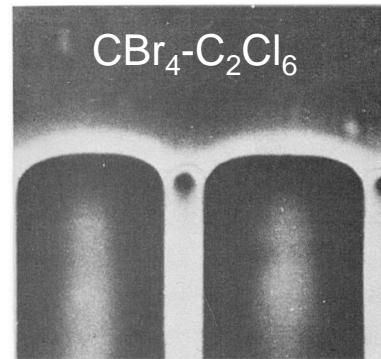
1. Les deux types de croissance eutectique



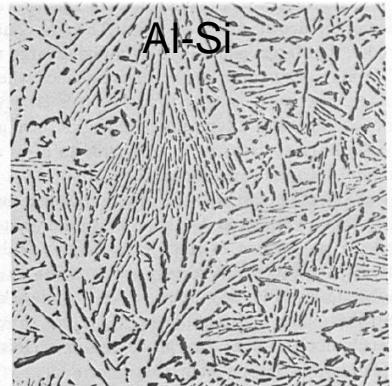
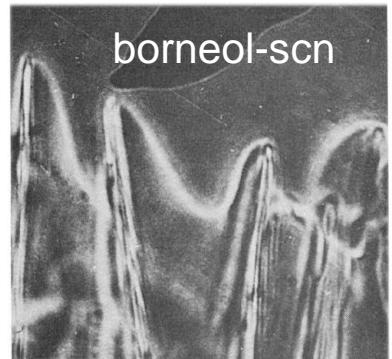
La transformation eutectique implique le plus souvent la transformation du liquide en deux phases solides α et β de manière **couplée**. La microstructure peut être formée de lamelles régulières de période λ (croissance régulière) ou de lamelles branchées (croissance irrégulière). Dans tous les cas, une double diffusion s'instaure dans le, avec α qui rejette B vers β , et β qui rejette A vers α .



Régulière



Irrégulière



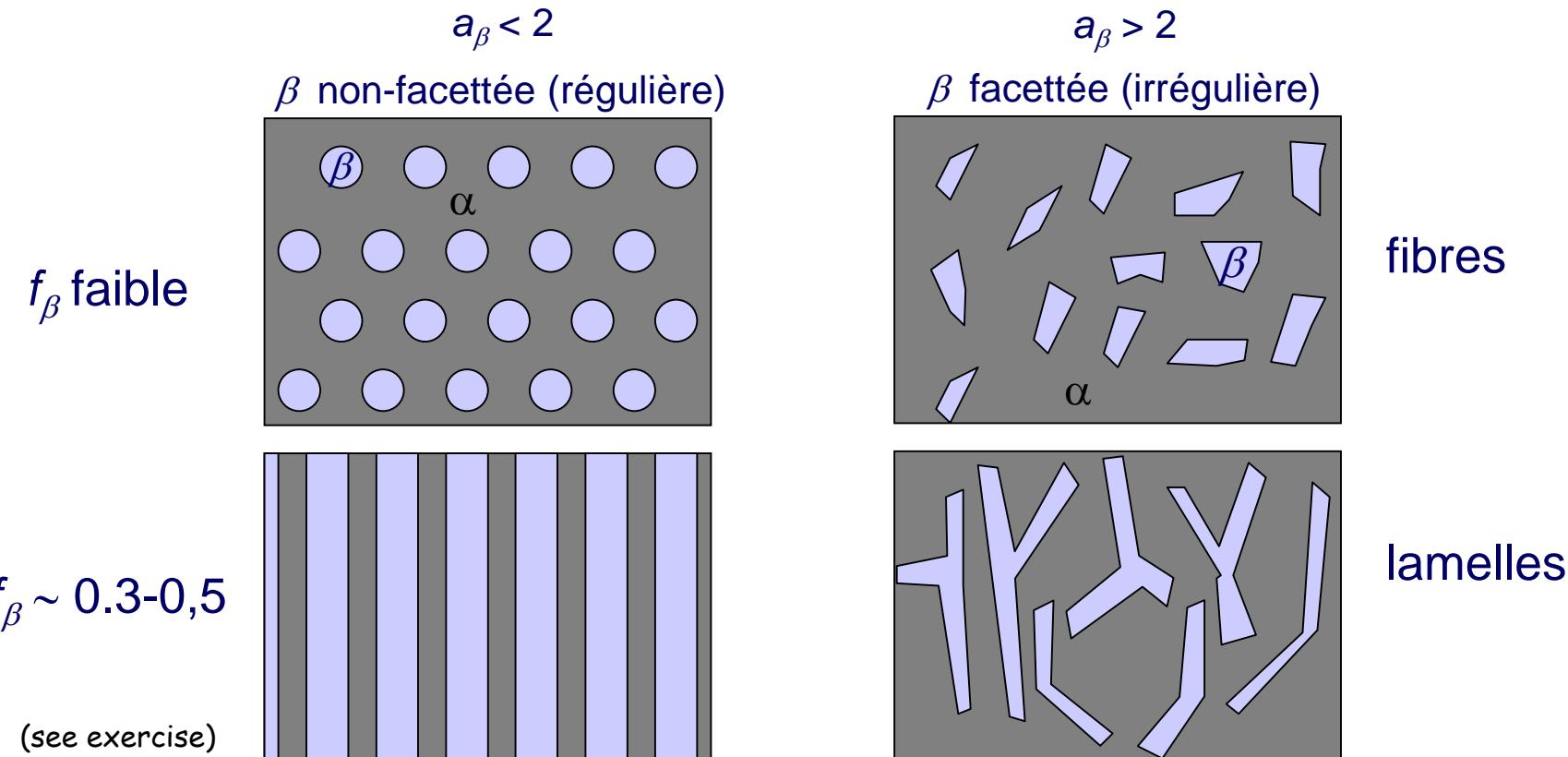
1. Les deux types de croissance eutectique

Pour ces transformations eutectiques couplées, le type régulier ou irrégulier ne dépendra que du paramètre:

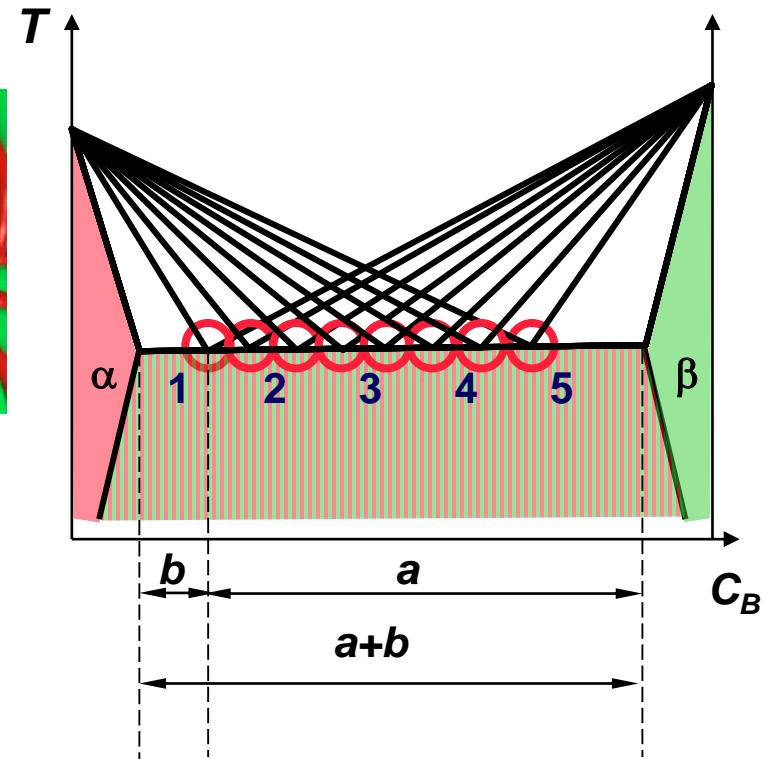
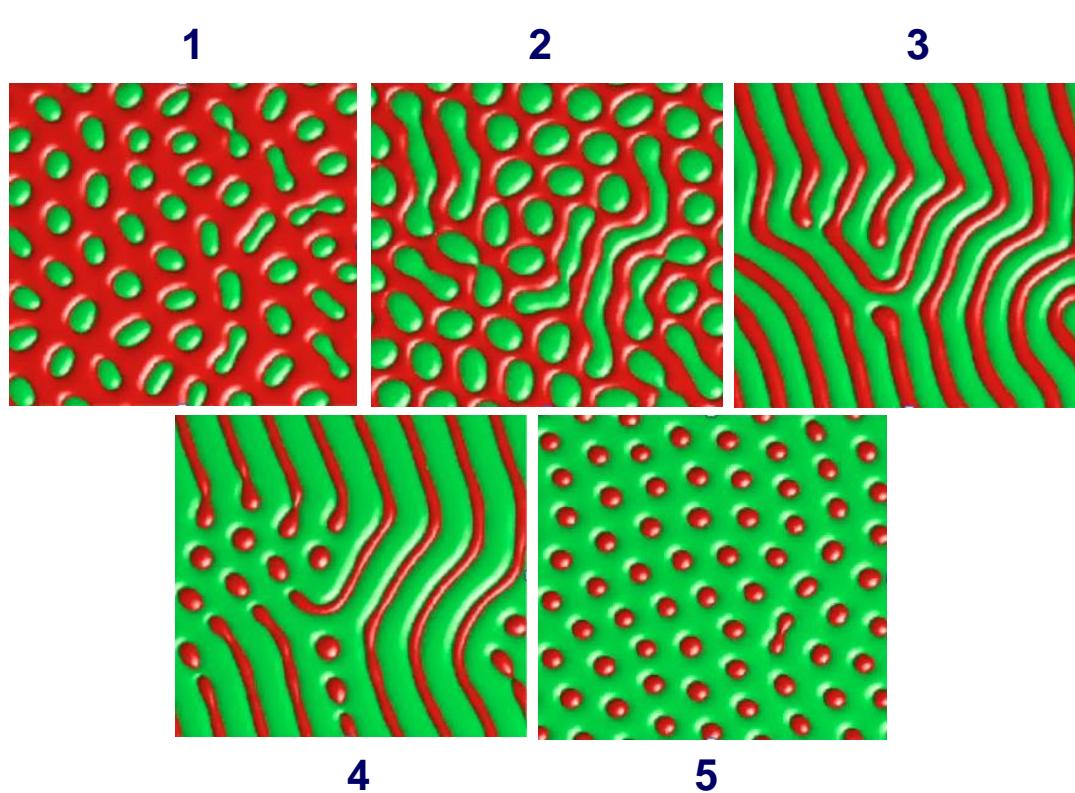
$$a_\beta = \frac{\Delta S_{f,\beta}^m}{R}$$

Lecture 4 slide 20

De plus on peut distinguer deux sous-types de morphologies selon la fraction volumique des deux phases solides formées. On suppose ici que β est la phase minoritaire (et donc α la matrice)

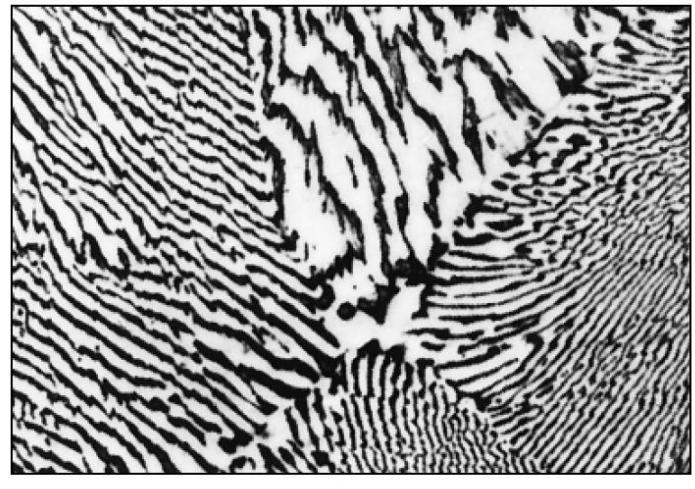
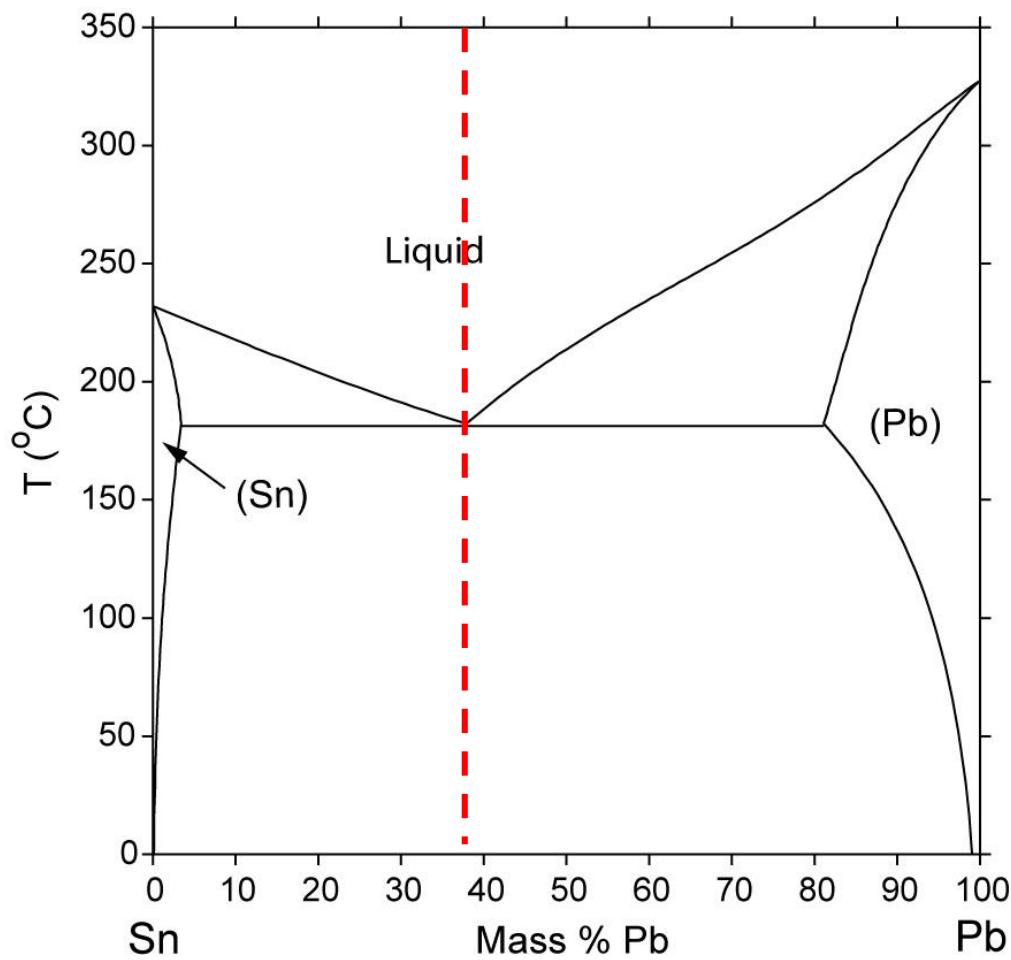


1. Croissance eutectique régulière



Simulations en champ de phase d'une microstructure eutectique régulière en fonction de la composition du point eutectique, et donc de la fraction volumique de phase α et β .

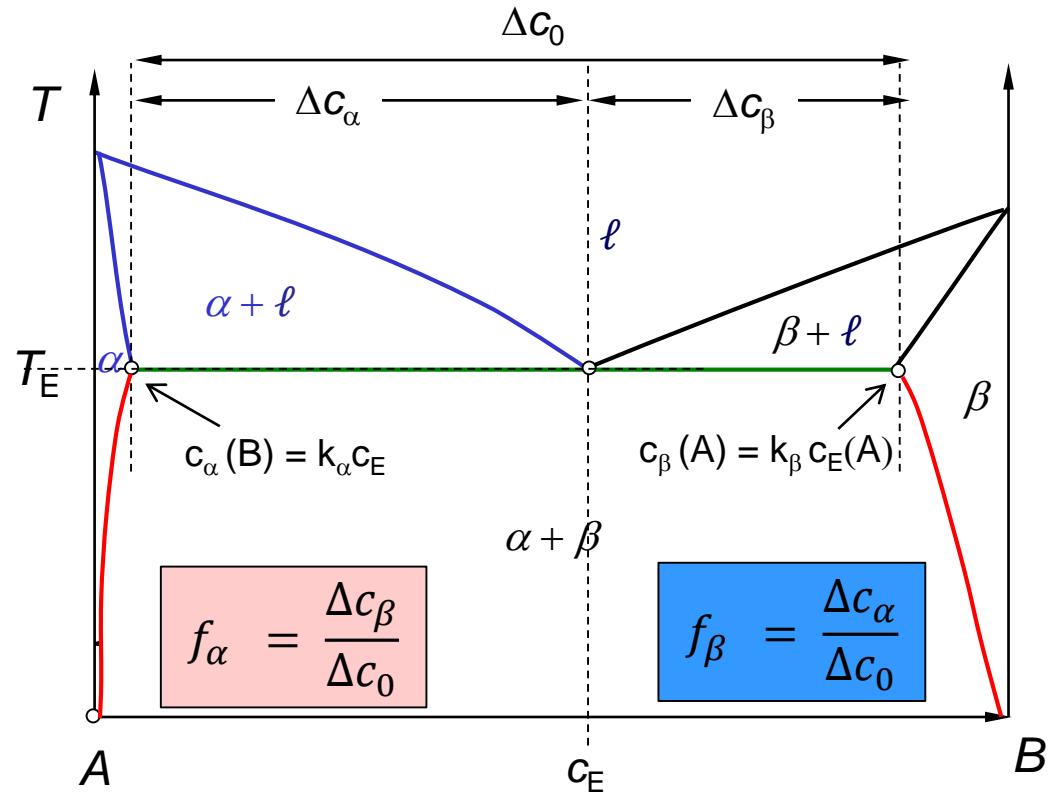
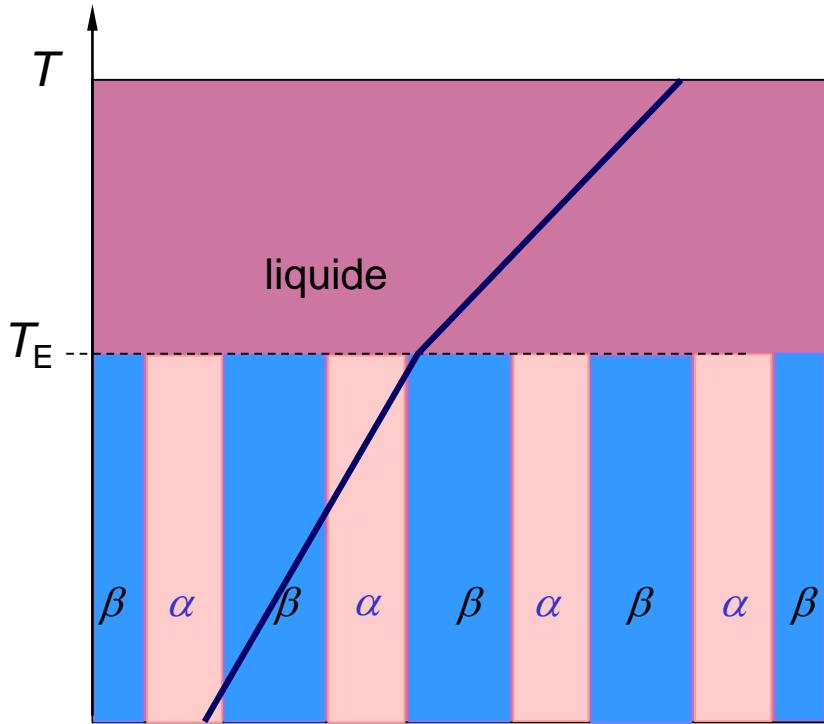
1. Croissance eutectique régulière



Structure lamellaire eutectique dans un alliage Pb-Sn.

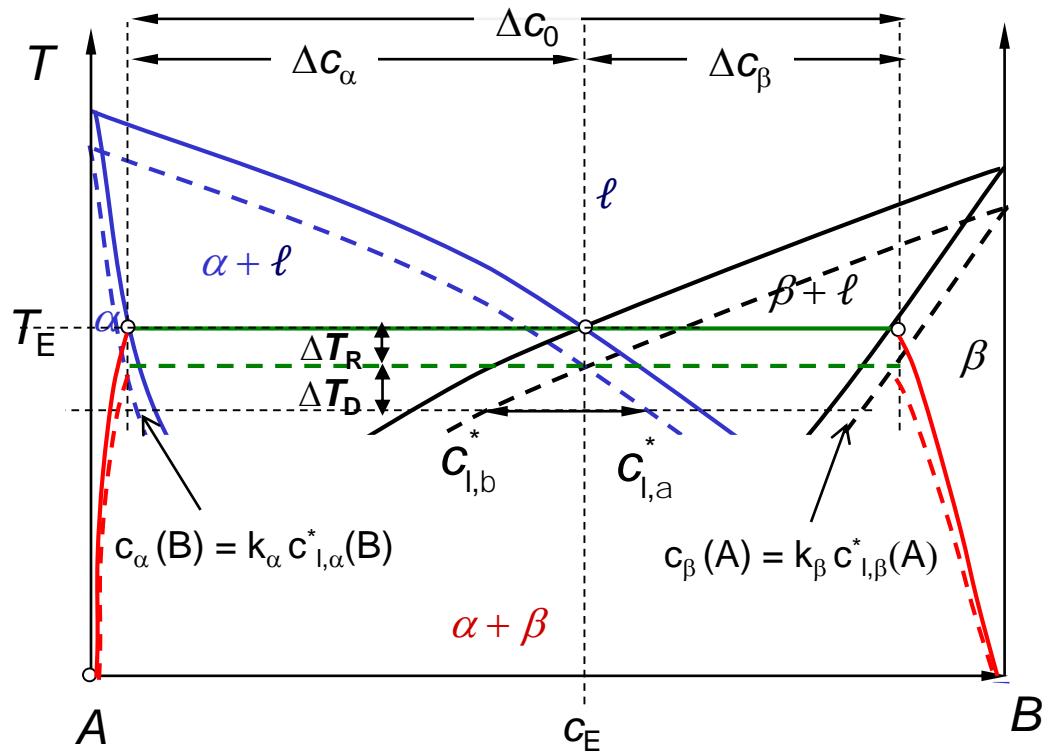
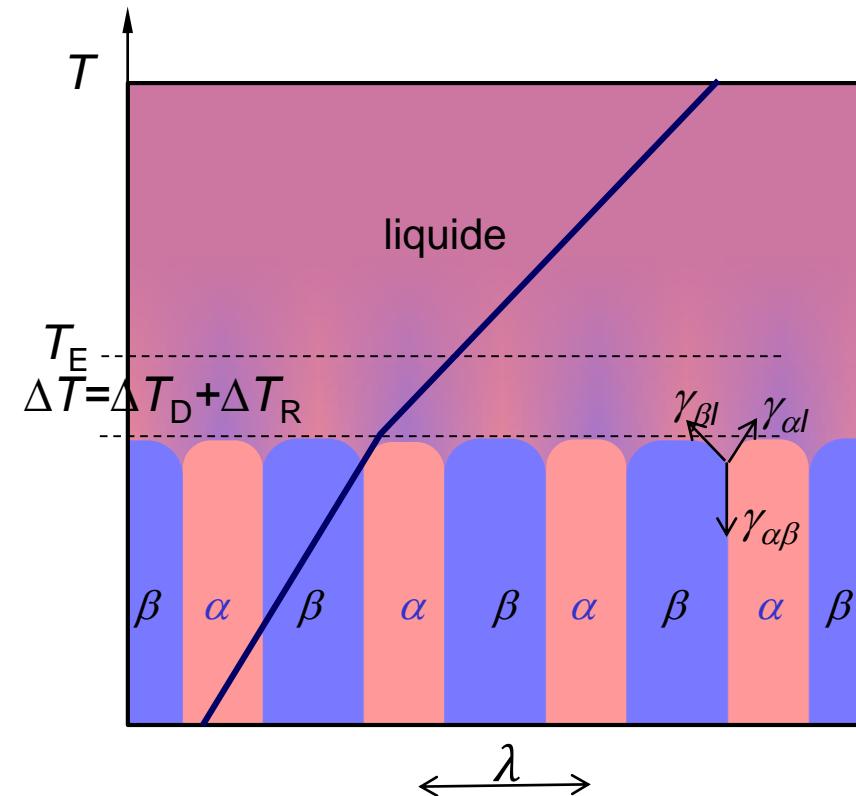
Pourquoi l'espacement des lamelles semble différent d'un grain à un autre?

1. Croissance eutectique régulière



A l'équilibre, le liquide de composition c_E est en contact avec une surface plate faite du solide α de composition B égale à $c_\alpha(B) = k_\alpha c_E$, et du solide β de composition en A égale à $c_\beta(A) = k_\beta(1-c_E)$. Quand l'interface se déplace (ici vers le haut) le liquide en contact avec la phase α qui vient de se former devient plus riche en B et appauvri en A, et le liquide en contact avec la phase β qui vient de se former devient plus riche en A et appauvri en B.

1. Croissance eutectique régulière

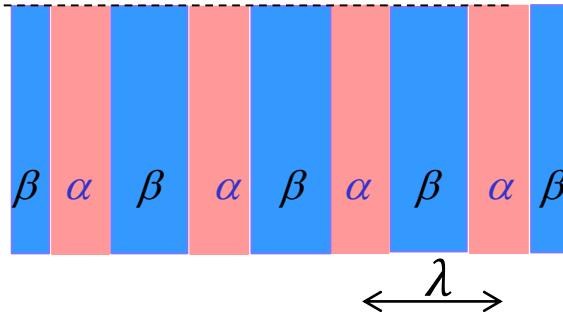


Pour faire le bilan il faut aussi prendre en compte la surfusion qui provient de deux effets:

- ΔT_R , qui vient de l'énergie d'**interface** α/β et de la **courbure** en bout de lamelle.
- ΔT_D , qui la surfusion cinétique de **diffusion de A et B**

1. Croissance eutectique régulière

Interface α/β



Pour une périodicité de lamelle λ il y a $2/\lambda \text{ m}^2$ d'interface α/β par m^3 d'eutectique. L'augmentation de l'énergie de Gibbs molaire liée à ce terme est donc:

$$\Delta G(\lambda) = \Delta G(\infty) + \frac{2\gamma_{\alpha\beta} V^m}{\lambda} \Rightarrow \Delta T_{Ri} = \frac{2\Gamma_{\alpha\beta}}{\lambda}$$

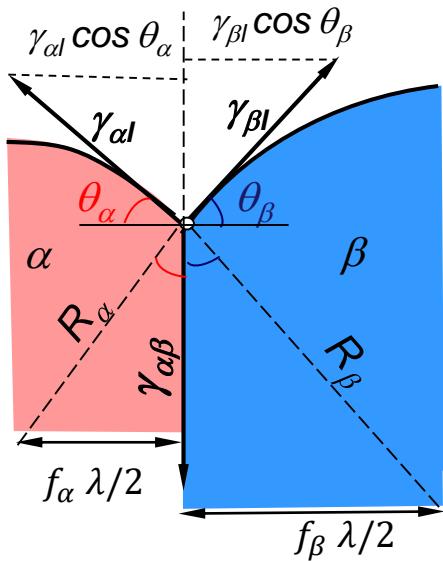
$$V^m \text{ volume molaire de l'eutectique}$$

$$\Gamma_{\alpha\beta} = \frac{\gamma_{\alpha\beta} V^m}{\Delta S_f^m}$$

Lecture 2 slide 38

Courbures α/l et β/l

Pour le terme de courbure, il faut considérer l'équilibre entre les trois phases:



Et la géométrie du problème:

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha l} \sin \theta_\alpha + \gamma_{\beta l} \sin \theta_\beta &= \gamma_{\alpha\beta} \\ \gamma_{\alpha l} \cos \theta_\alpha &= \gamma_{\beta l} \cos \theta_\beta \end{aligned}$$

$$R_\alpha \sin \theta_\alpha = \frac{f_\alpha \lambda}{2}$$

$$R_\beta \sin \theta_\beta = \frac{f_\beta \lambda}{2}$$

$$\begin{aligned} \Delta T_{R\alpha} &= \frac{\Gamma_{\alpha l}}{R_\alpha} = \frac{2\Gamma_{\alpha l} \sin \theta_\alpha}{f_\alpha \lambda} \\ \Delta T_{R\beta} &= \frac{\Gamma_{\beta l}}{R_\beta} = \frac{2\Gamma_{\beta l} \sin \theta_\beta}{f_\beta \lambda} \end{aligned}$$

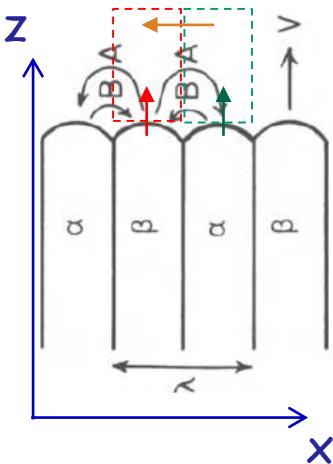
(bord rond des lamelles, pas de sphère comme en lecture 2 slide 34, équation de Gibbs-Thomson : $1/R_1 + 1/R_2 \rightarrow 1/R_1$)

Sans rentrer plus dans le modèle de Jackson et Hunt, le terme de surfusion ΔT_r dû aux rayons de courbures est :

$$\Delta T_r = \frac{\text{fonct}(\Gamma_{\alpha\beta}, \Gamma_{\alpha l}, \Gamma_{\beta l}, \theta_\alpha, \theta_\beta, f_\alpha, f_\beta)}{\lambda}$$

1. Croissance eutectique régulière

Diffusion $\alpha \leftrightarrow l \leftrightarrow \beta$



Les flux le long de x entre les lamelles α et β via le liquide sont:

Ces flux sont compensés par la transformation le long de z avec un front de solidification qui avance de à la même vitesse pour α et β :

$$\text{Pour B incorporé dans } \beta: c_{\beta} - c_{l,\beta}^* \approx c_{\beta} - c_E = \Delta c_{\beta}$$

$$\text{Pour B rejeté de } \alpha: c_{l,\alpha}^* - c_{\alpha} \approx c_E - c_{\alpha} = \Delta c_{\alpha}$$

Le diagramme de phase permet de convertir les compositions du liquide en températures d'équilibre (liquidus):

$$\rightarrow D_l \frac{c_{l,\alpha}^* - c_{l,\beta}^*}{\lambda/2} = D_l \frac{\frac{\Delta T_D}{|m_{l\alpha}|} + \frac{\Delta T_D}{|m_{l\beta}|}}{\lambda/2} = \nu \frac{\Delta c_{\alpha} \Delta c_{\beta}}{\Delta c_0}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} j_z(B, \text{diff}) \approx 0 \\ j_x(B, \text{diff}) \approx D_l \frac{c_{l,\alpha}^* - c_{l,\beta}^*}{\lambda/2} \end{array} \right.$$

$$\nu f_{\beta} \Delta c_{\beta} = \nu f_{\alpha} \Delta c_{\alpha} = \nu \frac{\Delta c_{\alpha} \Delta c_{\beta}}{\Delta c_0}$$

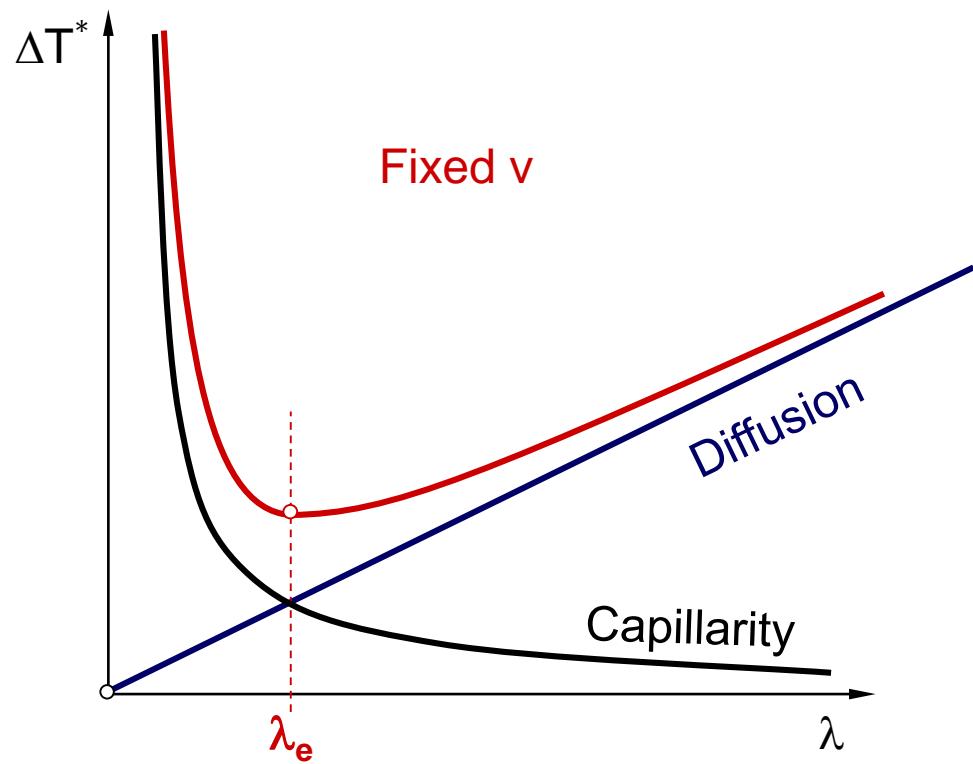
Bras de levier:
 $f_{\alpha} = \Delta c_{\beta} / \Delta c_0$
 $f_{\beta} = \Delta c_{\alpha} / \Delta c_0$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{l,\alpha}^* - c_E = \frac{\Delta T_D}{-m_{l\alpha}} \\ c_E - c_{l,\beta}^* = \frac{\Delta T_D}{m_{l\beta}} \end{array} \right.$$

$$\Delta T_D = \frac{\nu \lambda}{2D_l} \frac{|m_{l\alpha}| \cdot |m_{l\beta}|}{|m_{l\alpha}| + |m_{l\beta}|} \frac{\Delta c_{\alpha} \Delta c_{\beta}}{\Delta c_0} = K_D \nu \lambda$$

1. Croissance eutectique régulière

De ces équations on peut prédire $(\lambda, \Delta T^*, v)$ pour un eutectique régulier en supposant que la croissance se fera pour la **surfusion minimum** :

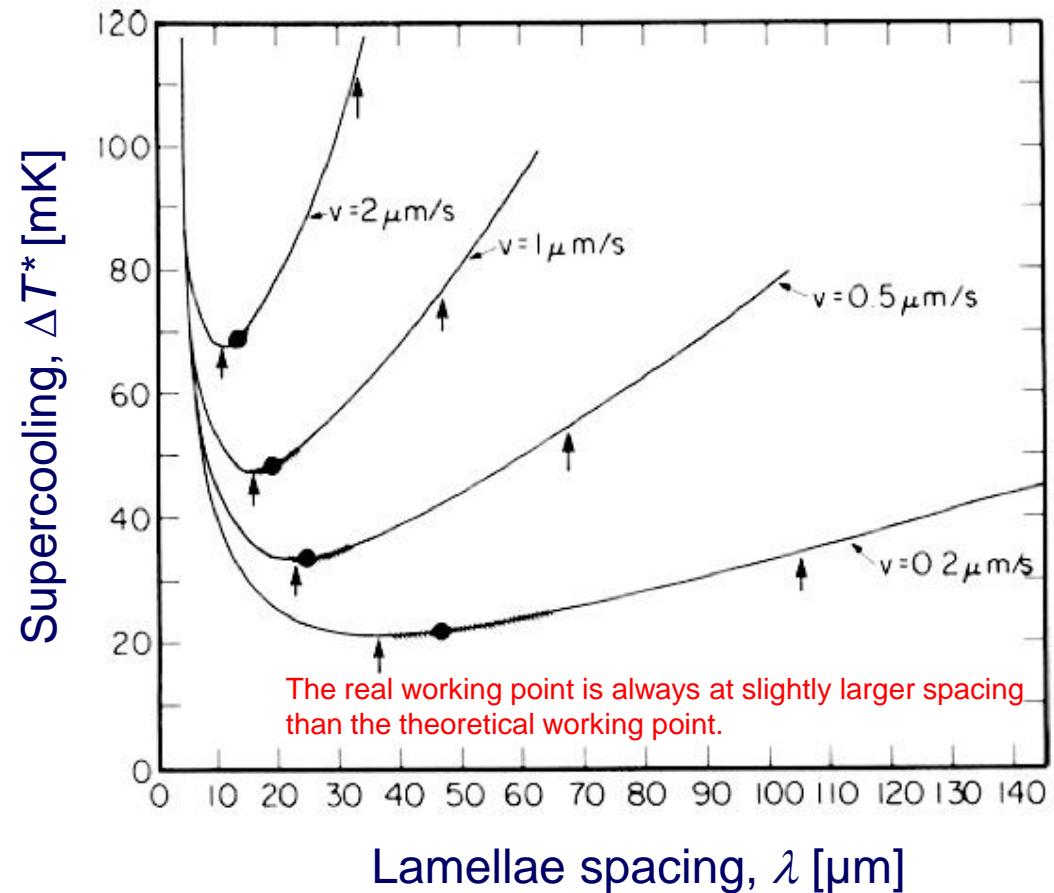


$$\Delta T^* = \Delta T_R + \Delta T_D = \frac{K_R}{\lambda} + K_D v \lambda$$

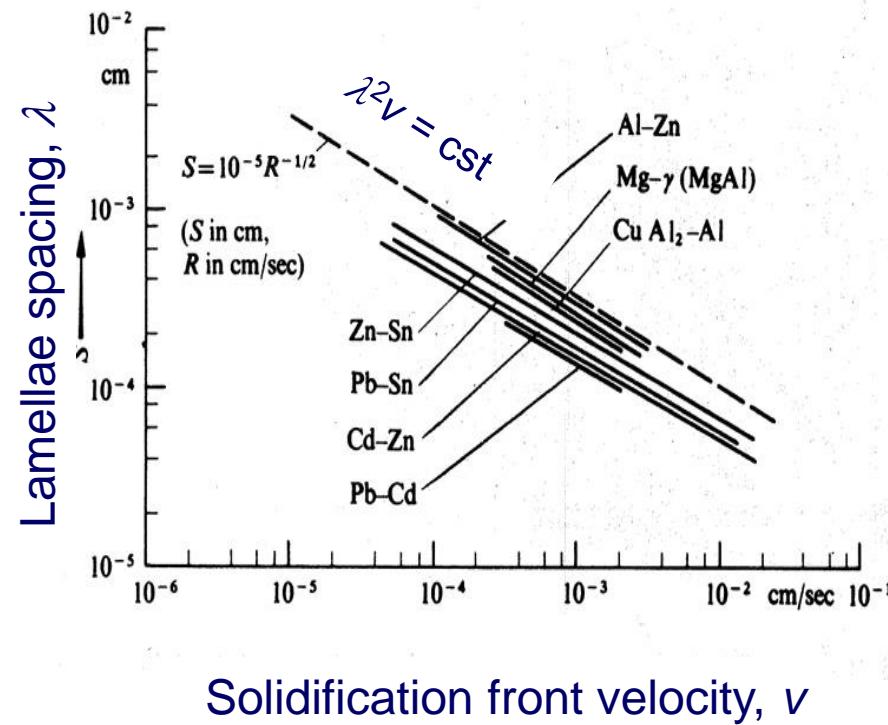
$$\frac{\partial \Delta T^*}{\partial \lambda} = 0 \rightarrow \lambda^2 v = \frac{K_R}{K_D} = \text{cst}$$

$$\Delta T_{min}^* = \frac{2K_R}{\lambda} = 2\sqrt{K_R K_D} \sqrt{v}$$

1. Croissance eutectique régulière

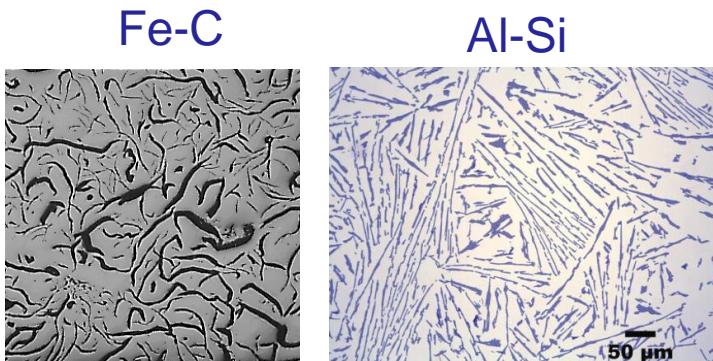


Seetharaman,V.; Trivedi, R.: *Metall. Trans A* **19** (1988) 2955



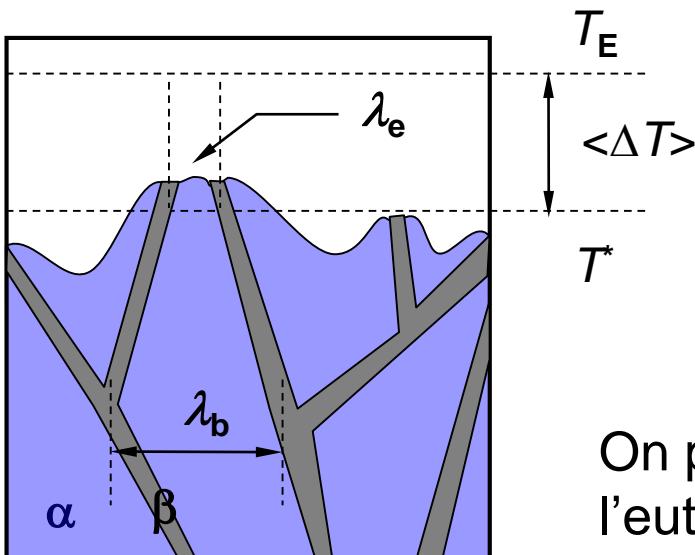
Haasen, P: *Physical Metallurgy*, 3rd ed.
Cambridge University press 1996

1. Croissance eutectique irrégulière



Fe-C

Al-Si



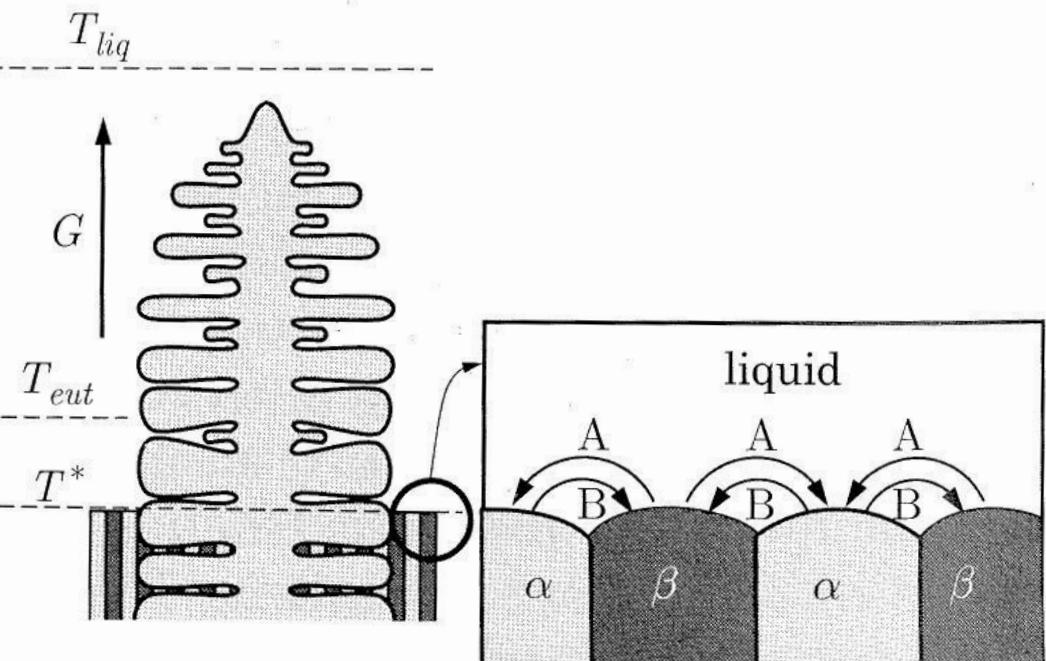
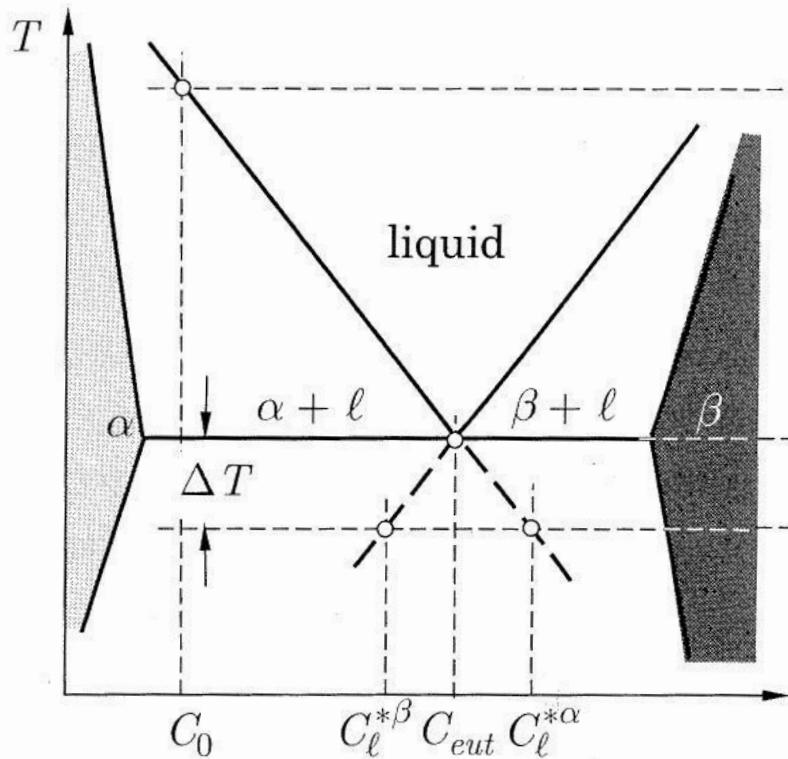
Dans les eutectiques irréguliers comme Fe-C ou surtout Al-Si, une des phases est facettée et croît selon des directions cristallographiques simples. Les bilans de soluté et le calcul de la surfusion sont plus compliqués:

- Quand deux lamelles β **convergent**, leur rapprochement s'arrête pour une distance, λ_e , car les énergies d'interfaces deviennent trop grandes.
- Quand les lamelles β **divergent**, la largeur de α augmente et la diffusion entre la phase α et β devient plus difficile. Une courbure négative apparaît pour la phase α , et quand celle-ci devient trop importante, pour une distance λ_b , des branches latérales se forment.

On peut montrer que λ_e correspond à la périodicité de l'eutectique régulier, et que λ_b est un multiple de λ_e .

3. Croissance eutectique à composition décalée

Pour une composition hypo-eutectique la phase primaire α rejette le soluté B dans le liquide jusqu'à ce que celui-ci atteigne la composition c_E . L'eutectique se forme alors en contact avec la dendrite. Si la phase primaire α_P n'influence pas la formation de l'eutectique, la croissance reste **couplée** α_E/β_E , mais il se peut aussi que α_E se forme en épitaxie sur la phase primaire α_P , et dans ce cas la croissance α_E/β_E est dite **divorcée**.

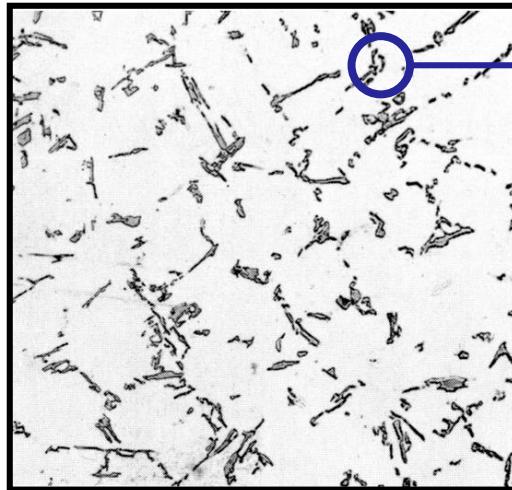


Exemple de croissance eutectique couplée hypo-eutectique.
Danzig, J.A., Rappaz, M.: Solidification, EPFL Press (2009)

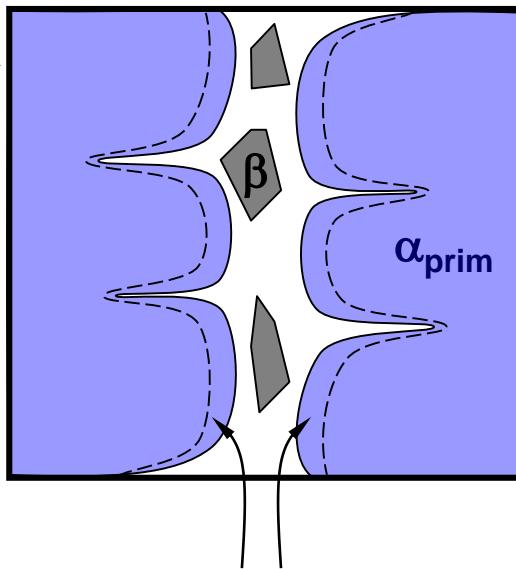
3. Croissance eutectique à composition décalée

Dans le cas d'un **eutectique divorcé**, la cinétique de croissance est difficile à prédire car elle implique la diffusion du soluté sur de grandes distances.

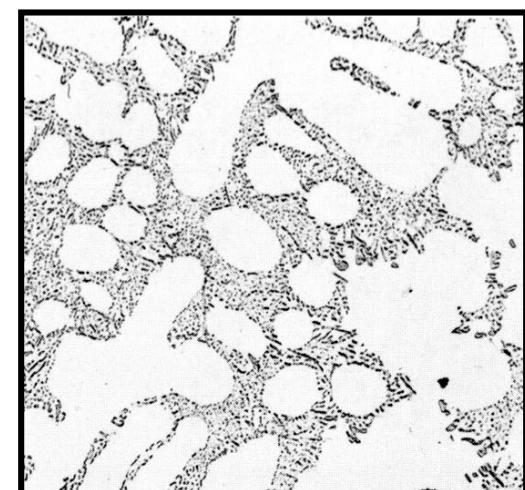
A noter que les éléments additionnels **ternaires** peuvent changer une croissance divorcée en une croissance couplée.



Al-Si alloy Na-free
(divorced)

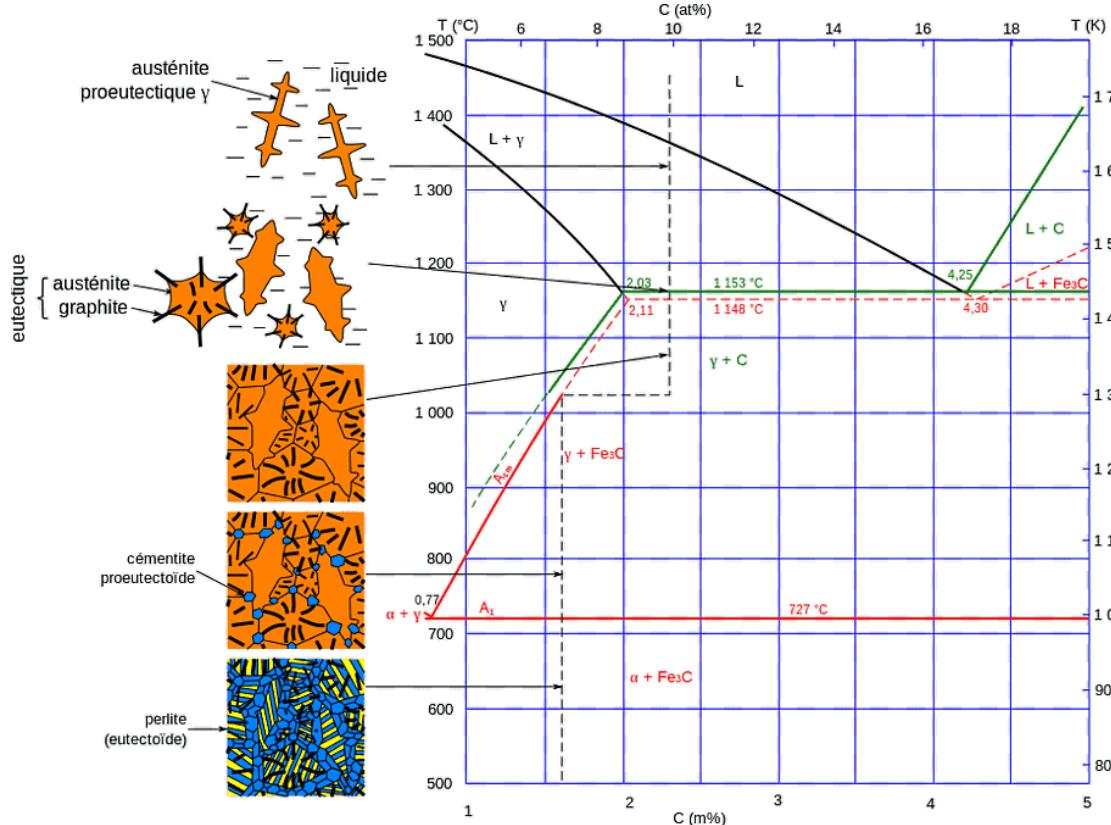
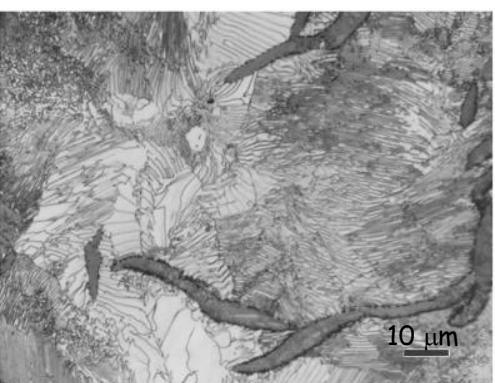
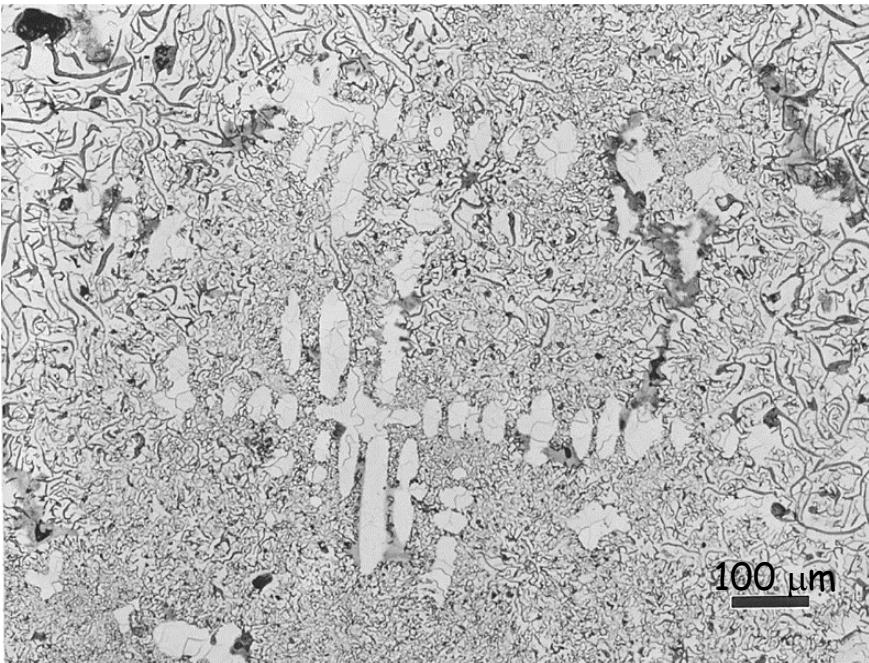


α deposited during β
precipitation



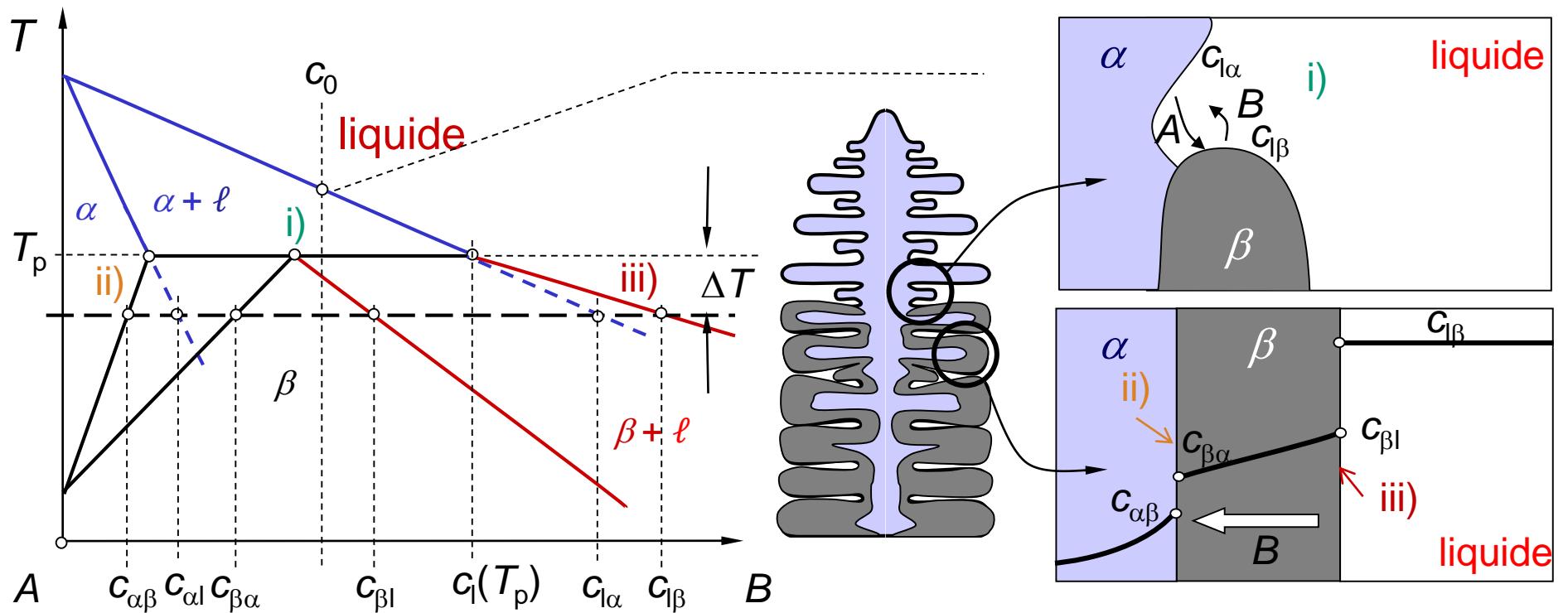
Al-Si alloy with Na
(coupled)

3. Croissance eutectique à composition décalée



Images from George F. Vander Voort, *Microstructure of Ferrous Alloys*

4. Péritectiques



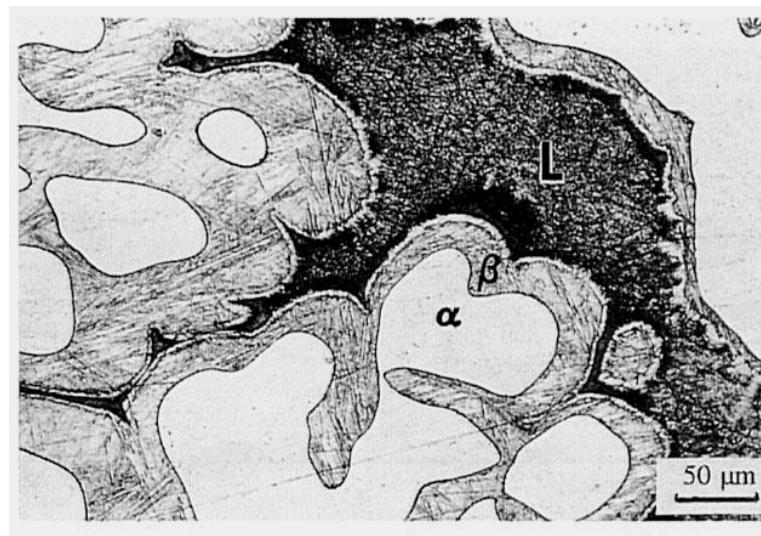
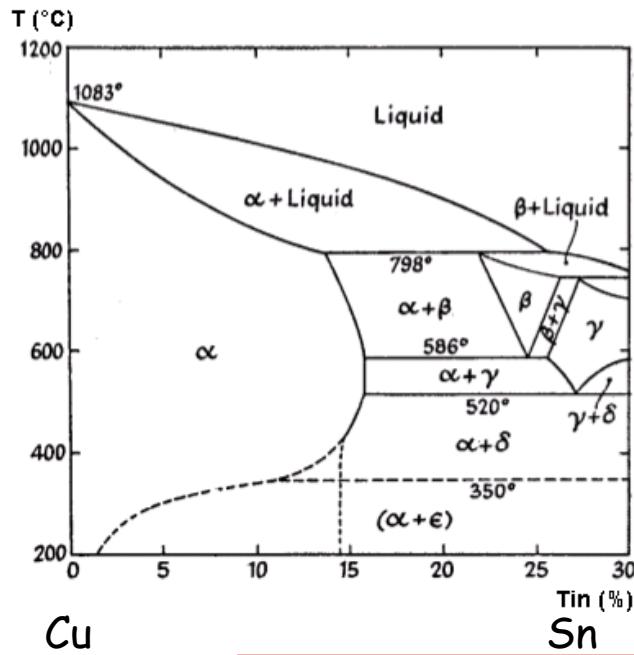
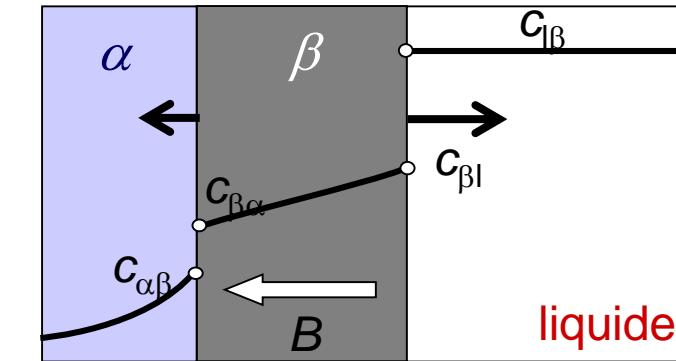
Dans des conditions normales de solidification, l'alliage de composition c_0 ci-dessus forme des dendrites α . Quand le liquide ℓ atteint la composition $c_l(T_p)$, la phase β se forme à l'interface $\alpha-\ell$, autour de la phase α primaire. Trois mécanismes sont mis en jeu: d'abord **i) « réaction » péritectique** ($\ell + \alpha \rightarrow \beta$), puis **ii) « transformation » péritectique** ($\alpha \rightarrow \beta$), et **iii) solidification de β directement depuis le liquide** ($\ell \rightarrow \beta$).

4. Peritectiques

Une fois la couche β formée par **réaction péritectique**, elle continue à croître par:

- La transformation péritectique et la dissolution de α
- Solidification directe de β depuis le liquide

La vitesse de croissance β/ℓ et α/β est contrôlée par le bilan de masse du soluté. Comme la diffusion à travers la couche est en général lente, la conversion de α en β par la transformation péritectique est le plus souvent **incomplète**.



H. Kerr, W. Kurz, *Int. Mat. Rev.* 41 (1996) 129.
The micrograph shows the α - β structure in a Cu-20%Sn specimen that was quenched during solidification (quenched liquid is dark). A rim of β separates α from the liquid.

Résumé

- Le type de microstructure eutectique dépend de la chaleur latente de transformation (force des liaisons entre atomes). Si β est la phase minoritaire dans la transformation eutectique $\ell \rightarrow \alpha + \beta$:
 - $\frac{\Delta S_{f,\beta}^m}{R} < 2 \rightarrow$ interfaces “douces”, microstructure régulière et périodique
 - $\frac{\Delta S_{f,\beta}^m}{R} > 2 \rightarrow$ interfaces facettées, microstructure irrégulière et branchée
- La morphologie de β , dépend de la fraction volumique de β :
 - faible \rightarrow fibres, proche de 50% \rightarrow lamelles.
- Pour une structure régulière la surfusion et la période des lamelles dépend de la vitesse d'avancée du front v par $\Delta T^* \propto \frac{1}{\lambda} \propto \sqrt{v}$.
- La phase β formée par une « réaction » péritectique $\ell + \alpha \rightarrow \beta$ se forme autour des dendrites α primaires, puis croît par une « transformation » péritectique $\alpha \rightarrow \beta$, ainsi que par la formation de β depuis le liquide $\ell \rightarrow \beta$. The transformation péritectique est rarement aboutie à cause de la diffusion limitée du soluté à travers la couche β .