

Examen Bachelor « Transformation de phases »

10 aout 2020

Enseignant : Dr Cyril Cayron

Assistants : Céline Guidoux et Nicolò Della Ventura

Durée : 3 heures 08h15 – 11h15

Salle : DIA 004

Matériel autorisé : une calculatrice et toutes vos notes manuscrites sans restriction du nombre de pages

Consignes : Répondre sur feuilles libres en marquant votre nom et n° Sciper en haut de toutes les pages et en les numérotant. Les questions en italique souligné sont des questions de cours. Les questions « à tiroir » contiennent des aides marquées par (**Si vous n'avez pas réussi à trouver la réponse**) qui visent à éviter les blocages. Les réponses peuvent être données en français ou en anglais. Indiquer le nombre de pages totales à la fin. Les feuilles d'énoncés doivent être rendues en même temps que les feuilles de réponses.

Barème : Le but est de vous permettre de répondre à un maximum de questions, c'est pour cela que l'examen est long, et il peut donc être difficile de répondre à toutes les questions en 3h. Aussi le barème prévu est le suivant : Partie 1 - 4 points, Partie 2 - 4 points. Donc 8 points au maximum sur 6 !

Partie 1 : $a = 0.25$, $b = 0.75$, $c = 1$, $d+e = 1$, $f = 1$

Partie 2 : $a+b = 1$, $c = 0.5$, $d = 1$, $e = 1.5$

Une approche justifiée menant à une équation posée correctement mais entachée d'une erreur de calcul numérique sera comptée pour $\frac{3}{4}$ du point.

Quelques rappels qui pourront (ou non) être utiles :

$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N.m}$, $0\text{K} = -273^\circ\text{C}$

Constante de Boltzmann $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

wt.% = pourcentage massique

Partie 1 Thermodynamique du Cu et de l'alliage Cu-Ag

a. La capacité thermique c_s du cuivre (Cu) peut être approximée par une fonction linéaire de la température T de la manière suivante $c_s = 22.64 + 6.28 \times 10^{-3} T$ en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

- Sachant que la variation d'enthalpie entre $T_0 = 900 \text{ K}$ et la température de fusion T_m est de $\Delta H = 214 \text{ kJ/kg}$ et que la masse molaire du cuivre vaut 63.5 g/mol , déterminez T_m .

b. (Si vous n'avez pas réussi à trouver la réponse à la question précédente, prenez comme approximation de la température de fusion du cuivre la valeur de 1080 °C)

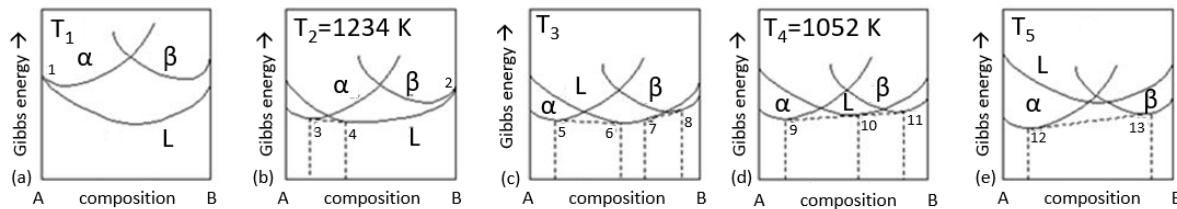
- *Tracer schématiquement le graph représentant la température de fusion d'une particule de cuivre en fonction de sa taille. Expliquer en quelques phrases le phénomène physique.*
- Considérons une particule de cuivre sphérique de rayon $2.5 \times 10^{-9} \text{ m}$. Quelle est sa température de fusion T_{m*} sachant que la chaleur latente de fusion du cuivre massif est de 205 kJ/kg et que le coefficient de Gibbs-Thomson (Γ_{sl}) est de $5 \times 10^{-8} \text{ m.K}$.
- Quelle est la valeur de l'énergie libre de Gibbs molaire (G_m) de cette particule solide à $T=T_{m*}$?

c. (Si vous n'avez pas réussi à trouver la réponse à la question précédente, prenez comme approximation de $\Delta T = T_m - T_{m*}$ la valeur de 50 K)

La tension de surface liquide-solide du cuivre vaut $\gamma_{sl} = 0.0763 \text{ J/m}^2$

- Calculer le volume molaire du cuivre V_m de deux manières différentes: (i) en utilisant les valeurs données et obtenues à la question **b**, et (ii) sachant que le cuivre a une structure cubique faces centrées avec un paramètre de maille $a = 3.6 \text{ \AA}$. Les deux valeurs doivent différer de moins de 20%.
- Quelle est la barrière d'activation pour la germination homogène du cuivre solide dans son bain liquide ?
- Quel est le taux de germination I sachant que $I_0 = 10^{48} \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$? Quel est le temps d'apparition typique t_n d'un germe dans un volume de 1 cm^3 ?

d. Considérez ci-dessous les courbes d'énergie libre de Gibbs d'un mélange cuivre (Cu) – Argent (Ag) à différentes températures.



- Quel est le type de diagramme de phase Cu-Ag ? Comment s'appelle le point à la température T_4 et à la composition X_{10} ?
- A la température T_4 la solubilité de l'argent dans la phase α est de 8 wt.%, la valeur X_{10} est 71.9 wt.% Ag et les fractions massiques des phases solides en X_{10} sont $w_\alpha = 23.2\%$ and $w_\beta = 76.8\%$. Spécifiez à quels éléments (Cu ou Ag) correspondent A et B. Donnez les valeurs de T_1 , ainsi que X_9 , et X_{11} (en wt.%). Tracez le diagramme de phase Cu-Ag en approximant toutes les lignes d'équilibre par des droites et en supposant qu'à température ambiante la solubilité de B dans la phase α et la solubilité de A dans la phase β sont nulles.

e. Considérons un liquide de composition 30 wt% Ag-70 wt% Cu que l'on refroidit de 1300 K à 700 K. Dessinez schématiquement et décrivez les microstructures formées attendues à:

1. $T = 1300\text{ K}$
2. $T = 1100\text{ K}$
3. $T = 800\text{ K}$

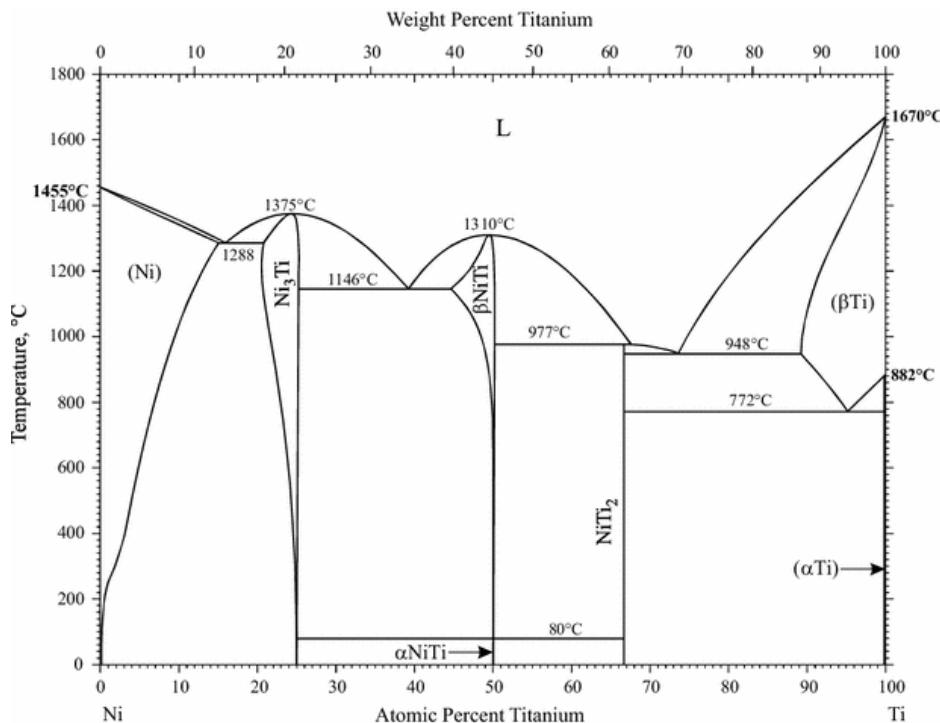
f. (Si vous n'avez pas réussi à trouver la réponse à la question d, prenez comme approximation pour X_{11} la valeur de 0.90)

- Quelles sont les valeurs des pentes des lignes de liquidus $m_{\beta L}$ et du solidus $m_{\beta S}$?
- Calculer le coefficient de partition k_{SL} .
- Nous refroidissons un liquide de composition 92 wt.% Ag-8 wt.% Cu de 1200 K à 1110 K. A quelle température la solidification commence-t-elle?
- A $T = 1110\text{ K}$, calculez la fraction massique solide g_s . Supposons que la solidification obéit à l'équation de Scheil-Gulliver. Expliquer les hypothèses sur lesquelles repose cette équation. Déterminez la composition de la phase liquide. Est-elle plus élevée ou plus basse que celle déterminée par la règle de bras de levier ? Pourquoi ?

Partie 2 Thermodynamique et cristallographie des alliages Ni-Ti

a. Le diagramme de phase Nickel (Ni) – Titane (Ti) est donné dans la figure ci-dessous.

- Numérotez sur ce schéma et nommez tous les points particuliers (eutectiques etc ...).

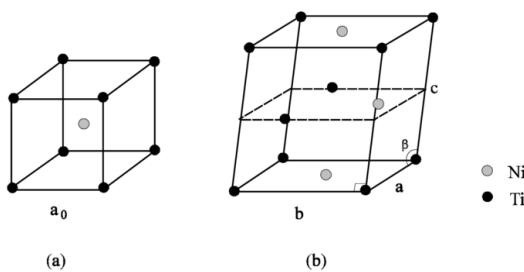


b. Ce diagramme montre une transition de phase de l'austénite NiTi B2 en martensite NiTi B19' (ces deux phases sont équatomiques).

- Quelle est la température de transformation ?

c. Les structures cristallographiques des phases B2 et B19' sont données dans la figure ci-dessous en (a) et (b) respectivement. La phase B2 est cubique de paramètre $a = 3.015 \text{ \AA}$, et B19' est monoclinique avec $a = 2.89 \text{ \AA}$, $b = 4.12 \text{ \AA}$, $c = 4.62 \text{ \AA}$, $\beta = 96.8^\circ$. Nous rappelons que dans une structure monoclinique l'axe b est perpendiculaire aux axes a et c et que β est l'angle entre les axes a et c .

- Calculer le volume molaire des deux phases. Les deux valeurs trouvées doivent être assez proches. Nous les considérerons égales par la suite et les noterons V_m



- d. (Si vous n'avez pas réussi à trouver la réponse à la question c, prenez comme approximation pour V_m la valeur de $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

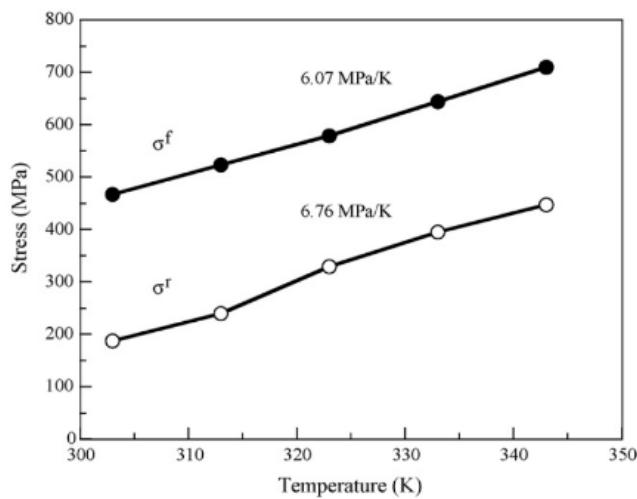
L'alliage Ni-Ti à une composition proche de 50 at-%. Ni - 50 at-%. Ti est un alliage à mémoire de forme. La formule de Clausius-Clapeyron généralisée établit un lien entre la contrainte appliquée et le décalage de la température de transition comme indiquée ci-dessous:

$$\frac{d\sigma^{A \rightarrow M}}{dT} = \frac{-\Delta S_m^{A \rightarrow M}}{\varepsilon V_m}$$

- Que représente $\Delta S_m^{A \rightarrow M}$ et ε ? Pourquoi cette équation est-elle dimensionnellement correcte?
- Expliquez qualitativement cette équation en quelques phrases avec des notions de cristallographie. Pourquoi cette équation décrit-elle bien l'effet de superélasticité ? En quoi cet effet diffère-t-il de l'effet à mémoire de forme ?

Dans certaines orientations l'allongement superélastique d'un alliage NiTi peut atteindre 4.5%. Le graphique ci-dessous montre l'évolution de la contrainte critique de l'effet superélastique en fonction de la température lors d'un essai de traction, durant la charge (courbe σ^f) et durant la décharge (courbe σ^r).

- Déduisez de ces droites la valeur approximative de $\Delta S_m^{A \rightarrow M}$.



e. Les cristallographes ont imaginé pour expliquer la transformation $B2 \rightarrow B19'$ transformation une phase intermédiaire orthorhombique $B19$ représentée dans la figure ci-dessous. Rappelons qu'une phase orthorhombique est définie par la perpendicularité entre les trois axes a , b et c . Nous allons faire l'hypothèse que ses paramètres de maille a , b , c sont les mêmes que ceux de la phase $B19'$, c'est à dire $a = 2.89 \text{ \AA}$, $b = 4.12 \text{ \AA}$, $c = 4.62 \text{ \AA}$. En d'autres termes, la phase $B19$ est comme la phase $B19'$ exceptée que $\beta = 90^\circ$.

i) Expliquer les notions de matrices de correspondance

C, orientation **T** et distorsion **F** en quelques phrases.

ii) Considérez les axes marqués par les flèches fines noires Fig (b). Que vaut la matrice de correspondance entre les phases $B2$ et $B19$ (ou son inverse, les deux sont acceptées)?

iii) Que vaut la matrice d'orientation entre la phase $B2$ et la phase $B19$ (ou son inverse, les deux sont acceptées)?

iv) Considérez les axes marqués par les flèches en Fig (b) and Fig (c). Que vaut la matrice de correspondance entre les phases $B19$ et $B19'$? Déduisez la matrice de correspondance entre $B2$ et $B19'$.

v) Calculer les matrices d'orientation et de distorsion entre les phases $B19$ to $B19'$.

vi) Déduire des questions précédentes les matrices d'orientation et de distorsion entre la phase $B2$ et $B19'$ (le résultat écrit comme produit de deux matrices est accepté).

vii) L'ordre de grandeur de la valeur donnée à la question **d** (4.5%) vous paraît-elle correcte ?

