

# Examen Bachelor « Transformation de phases »

## Solutions

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

a. La capacité thermique  $c_p$  du cuivre (Cu) peut être approximée par une fonction linéaire de la température  $T$  de la manière suivante  $c_p = 22.64 + 6.28 \times 10^{-3} T$  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  $63.5 \text{ g/mol}$ , déterminez  $T_m$ .

Réponse :

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_m} c_p dT = \int_{T_0}^{T_m} (aT + b) dT = \left[ aT + \frac{1}{2} bT^2 \right]_{T_0}^{T_m}$$

Reste juste à résoudre cette équation de degré 2

```
Print["=====1a====="]
(*coef de cp *)
a = 22.64;
b = 6.28*10^-3;
dHchauf = 214431 (*J/kg*);
T0 = 900 (*K*);
massmol = 0.063 (*kg/mol*);

Solve[a T + 1/2 b T^2 - (a T0 + 1/2 b T0 T0) == dHchauf * massmol, T]
Tm = 1354.5580616874886 (*K*)
Print["melting temperature in degree Celsius"]
Print[Tm - 273] (*°C*)
```

=====1a=====

$\{(T \rightarrow -8564.75), (T \rightarrow 1354.56)\}$

1354.56

melting temperature in degree Celsius

1081.56

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  $1080 \text{ °C}$ )

- 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  $205 \text{ kJ/kg}$  et que le coefficient de Gibbs-Thomson ( $\Gamma_{\text{sl}}$ ) 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  $T = T_m^*$ ?

Réponses :

La température de fusion décroît avec la taille de la particule. L'effet collectif de atomes (addition des tous les potentiels atomiques) se fait en effet de moins en moins sentir sur des ensembles contenant peu d'atomes. Pour décrire cet effet collectif on peut par exemple citer le modèle d'Ising et le papier sur la renormalisation. On peut aussi parler de la pression interne qui augmente avec la taille à cause de la tension de surface qui devient prépondérante sur l'énergie de Gibbs de volume.

Les deux autres points consistent à appliquer la formule du cours 2.

$$\Delta T_R = T_{ab}^* - T_{ab}^R @ \frac{\Delta G_R^{m,b}}{S^{m,a} - S^{m,b}} = \frac{2 g_{ab} V^{m,b}}{R \Delta S^{m,ab}} = \frac{2 G_{ab}}{R}$$

```
Print["=====1b====="]
dH = 205000 (*J/kg*);
GT = 5*10^-8 (*m.K*);
R = 2.5*10^-9 (*m*);
Print["Delta T induced by R"]
dT = 2 GT / R
Print["Delta G induced by R in J/kg"]
dG = (2 GT dH / Tm) / R (*per kg*)
Print["Delta G induced by R in J/mol"]
dGmol = dG * massmol
```

```
=====
Delta T induced by R
40.

Delta G induced by R in J/kg
6053.63

Delta G induced by R in J/mol
381.379
```

**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  $1 \text{ cm}^3$  ?

Réponses :

$$G_{ab} = \frac{g_{ab} V^{m,b}}{\Delta S^{m,ab}}$$

Pour le 1<sup>er</sup> point, (i), il faut utiliser la définition du coefficient de Gibbs-Thomson

Pour (ii) il faut se rappeler qu'une structure FCC a 4 atomes par maille.

Pour le 2d point il faut appliquer la formule du cours 4

Pour le 3eme point

$$I(T) = I_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_n}{kT}\right)$$

$$\Delta G_n^* = \frac{16p}{3} \frac{g_{sl}^3}{\Delta S_f^{\nu^2} \Delta T^2}$$

Les calculs sont assez directs, mais rendus périlleux il est vrai par les changements d'unités

```

Print["=====1c====="]      NA = 6.02 x 1023
gs = 0.0763 (*J/m2*) ;   kB = 1.38 x 10-23
dT = 40 (*K*) ;
dHmol = dH*massmol;
dSmol = dHmol / Tm;
Print["molar volume in m3/mol"]
Vm = dSmol GT / gs
Print["molar volume in m3/mol, my way"]
aCu = 3.6 x 10-10;
Vmbis = (aCu3) / (4 NA)
Print["Delta G gap in J/mol"]
dSvol = dSmol / Vm;
dGGap = (16 π / 3) * (gs3 / (dSvol2 dT2))
I0 = 1 x 1048; (*nuclei/s*)
Print["Time in s"]
IT = I0 Exp[-dGGap / (kB Tm)]
t = 106 / IT
Print["Time in hours"]
t / 3600

```

```

=====1c=====
molar volume in m3/mol
6.24802 x 10-6

molar volume in m3/mol, my way
7.02173 x 10-6

Delta G gap in J/mol
1.99753 x 1018

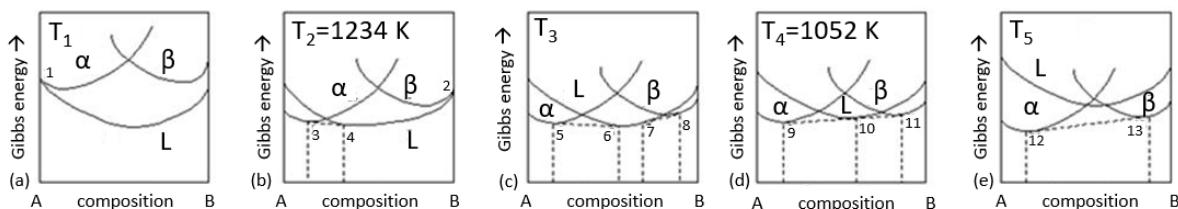
Time in s
39.0081

25.635.7

Time in hours
7.12103

```

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  $\alpha$  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  $w_\beta = 76.8\%$ . Tracez le diagramme de phase Cu-Ag en approximant toutes les lignes d'équilibre par des droites. 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.%).

Réponses :

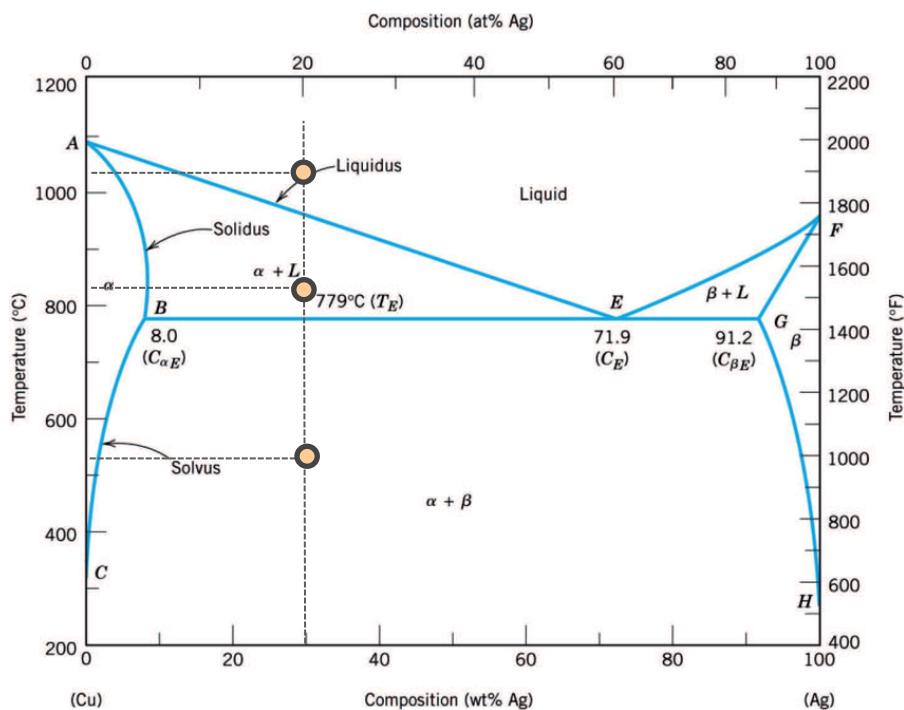
Il s'agit du diagramme d'un eutectique. Le point (X10,T4) est le point triple d'équilibre entre les deux phases solide et le liquide, c'est le point eutectique.

D'après les indications on comprend que A=Cu et B = Ag. La température  $T_1$  est donc la température de fusion du cuivre, soit 1081°C. La température  $T_2$  est donc celle de l'argent, soit 1234-273 = 961°C. La température de l'eutectique est  $T_4 = 1052-273 = 779^\circ\text{C}$ . La composition de l'eutectique est  $X_E = X_{10} = 71.9$  wt.% Ag. La valeur de  $X_9$  est 8%. La valeur de  $X_{11}$  résulte de l'équation des bras de levier sachant que  $w_\alpha = 23.2\%$  and  $w_\beta = 76.8\%$ .

```
Print["=====1d====="]
fa = 0.232;
fb = 1 - fa;
x0 = 0.08;
xE = 0.719;
Print["compo Ag, x11"]
xAg = (xE - fa x0) / fb
```

```
=====1d=====
compo Ag, x11
0.912031
```

Le diagramme de phase à tracer doit être une approximation par des droites de celui-ci :

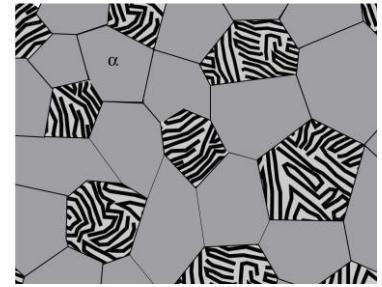


e. Considérons un liquide de composition 30 wt% Ag-70 wt% Cu que l'on refroidit de 1300 K. Dessinez schématiquement et décrivez les microstructures formées attendues à:

1.  $T = 1300$  K
2.  $T = 1100$  K
3.  $T = 800$  K

Réponses :

A 1300K (1027°C), l'alliage est dans sa phase liquide,  
à 1100K (827°C), l'alliage est un mélange liquide – phase  $\alpha$   
à 800K (527°C), l'alliage est u mélange des deux phases solides. La  
microstructure est celle typique d'un hypo-eutectique :



**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  $m_{BL}$  et du solidus  $m_{BS}$ ?
- 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  $T = 1110$  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 ?](#)

Réponses :

```
=====1f=====

Slope ml
650.

slope ms
2022.22

Partitionning coef k
0.313056

temp start solid in K
1182.

temp start solid in °C
909.

compo Ag liquidus at T = 1110K
0.809231

compo Ag solidus at T = 1110K
0.938681

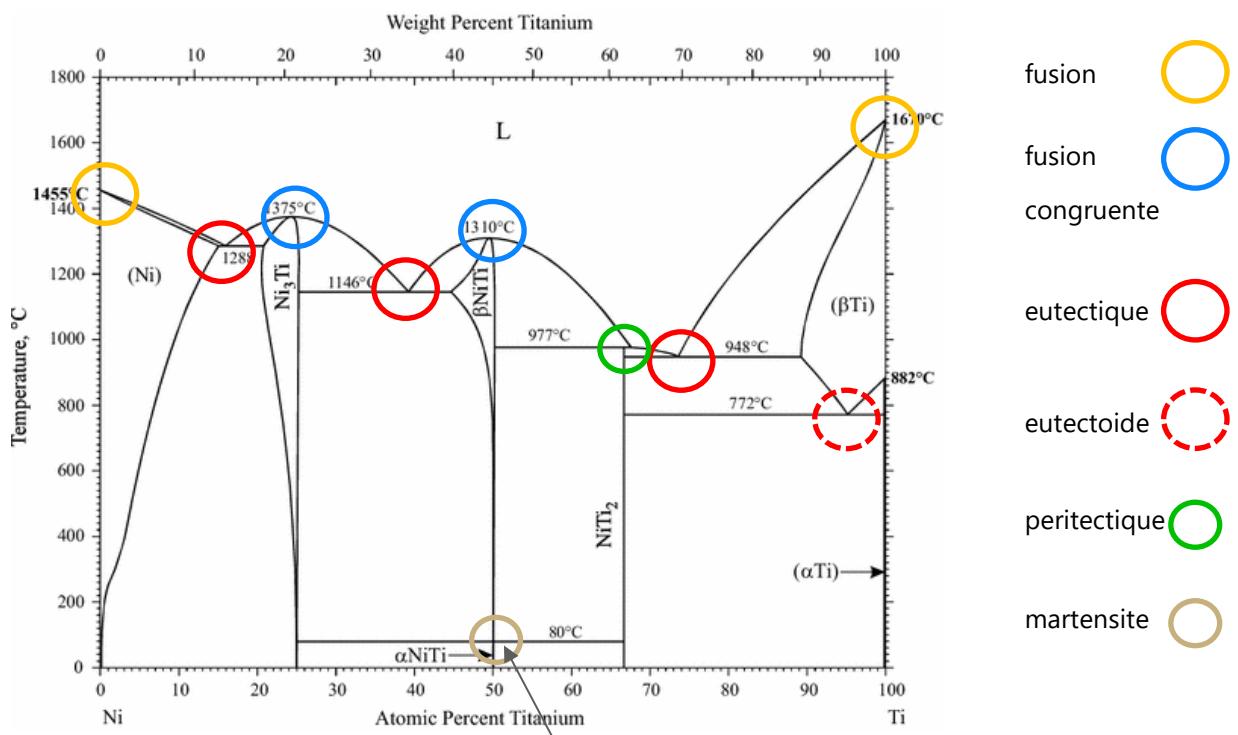
fraction of solid T = 1110K
0.855688

compo Ag liquidus at T = 1110K with Scheil-Gulliver
0.697586
```

## 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 ...).

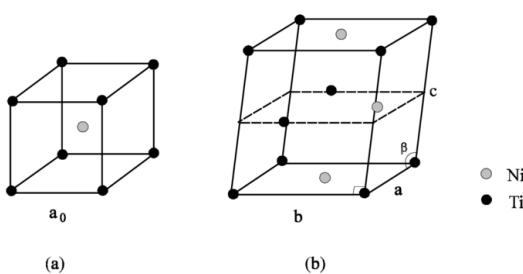


b. Ce diagramme montre une transition de phase de l'austénite NiTi B2 en martensite NiTi B19' (ces deux phases sont équatomiques).

- 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  $\beta$  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  $V_m$



Réponses :

```

Print["=====2c====="]
aB2 = 3.015*10-10;
aB19p = 2.89*10-10;
bB19p = 4.12*10-10;
cB19p = 4.62*10-10;
beta = 96.8 Degree;
Print["molecular volume B2, m3/mol"]
VmB2 = 
$$\left( \frac{aB2^3}{2} \right) NA$$

Print["molecular volume B19, m3/mol"]
VmB19p = 
$$\left( \frac{aB19p bB19p cB19p \sin[\beta]}{4} \right) NA$$


```

```

=====2c=====
molecular volume B2, m3/mol
8.24952*10-6

molecular volume B19, m3/mol
8.22068*10-6

```

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

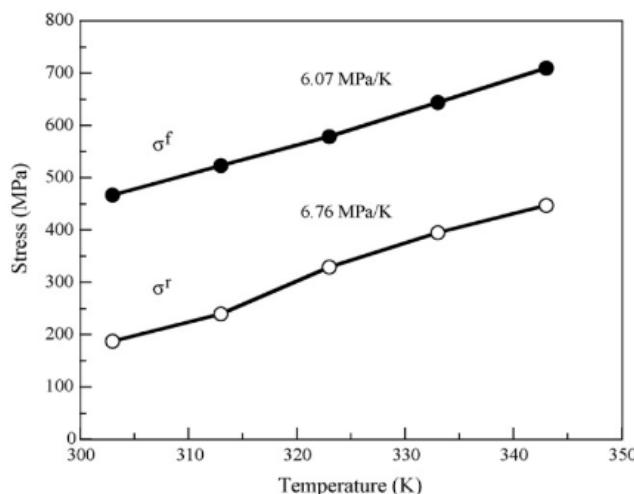
L'alliage Ni-Ti à une composition proche de 50 at-%. Ni - 50 at-%. Ti est un alliage à mémoire de forme. La formule de Clausius-Clapeyron généralisée établit un lien entre la contrainte appliquée et le décalage de la température de transition comme indiquée ci-dessous:

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

- Que représente  $\Delta S_m^{A \rightarrow M}$  et  $\varepsilon$ ? 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  $\sigma^f$ ) et durant la décharge (courbe  $\sigma^r$ ).

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



### Réponses :

$\Delta S_m^{A \rightarrow M}$  est le changement d'entropie molaire lors de la transformation Austenite-Martensite.

Multipliée par la température de transition, elle devient le changement d'enthalpie molaire, encore appelée chaleur latente.

$\varepsilon$  est l'allongement du matériau lors de la transformation de phase. Cet allongement provient de la formation d'un ou plusieurs variants de martensite orientés de telle sorte que la contrainte effectue un travail (contrainte  $x$  déplacement).

La superélasticité est un allongement important d'un matériau rendu possible par la transformation de phase austenite-martensite lors de la déformation. Dans l'état initial, avant déformation le matériau est austénitique. Sous l'effet de la contrainte, à partir d'une contrainte seuil, l'austénite devient instable car la température de transition est diminuée par la contrainte et devient plus basse que la température de transition ; l'austénite se transforme en martensite. Seuls les variants bien orientés se forment.

L'effet à mémoire de forme est différent car dans l'état initial le matériau est martensitique et il reste martensitique lors de la déformation. La déformation se fait par ré-orientation des variants.

Pour le calcul de  $\Delta S_m^{A \rightarrow M}$ , on prend la valeur d'une des deux pentes (leurs valeurs sont très proches).

```
Print["=====2d====="] =====2d=====  
Print["Delta molar entropy J/mol"] Delta molar entropy J/mol  
dGBm = 6.07 × 106 × 0.045 VmB2 2.25336
```

**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)?

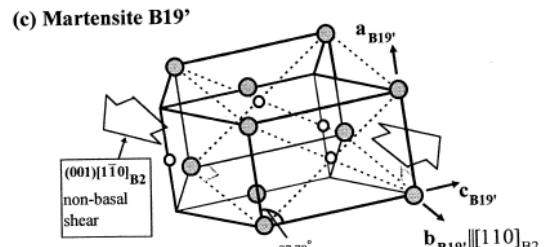
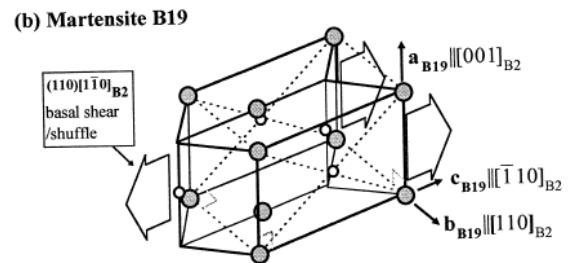
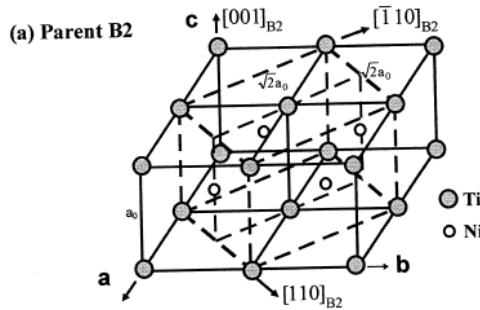
**iii)** Que vaut la matrice d'orientation entre la phase  $B2$  et la phase  $B19$  (ou son inverse, les deux sont acceptées)?

**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 ?



Réponses :

- i) Voir définitions pour la question de cours.
- ii) Par correspondance  $a_{B19} \leftarrow [001]_{B2}$ ,  $b_{B19} \leftarrow [110]_{B2}$ ,  $c_{B19} \leftarrow [-110]_{B2}$ , la matrice de correspondance est donc

$$\mathbf{C}^{B2 \rightarrow B19} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

- iii) La matrice d'orientation est

$$\mathbf{T}^{B2 \rightarrow B19} = [\mathbf{B}^{B2} \rightarrow \mathbf{B}^{B19}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{b_{B19}}{a_{B2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \frac{c_{B19}}{a_{B2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{b_{B19}}{a_{B2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{c_{B19}}{a_{B2}} \\ \frac{a_{B19}}{a_{B2}} & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0.9662 & -1.0835 \\ 0 & 0.9662 & 1.0835 \\ 0.9585 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

- iv) Comme  $\mathbf{C}^{B19 \rightarrow B19'} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ , donc  $\mathbf{C}^{B2 \rightarrow B19'} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

- v) La correspondance entre B19 et B19' étant l'identité, les matrices d'orientation et de distorsion de la transformation B19 à B19' sont égales. Elles valent

$$\mathbf{T}^{B2 \rightarrow B19} = \mathbf{F}^{B2} = [\mathbf{B}^{B19} \rightarrow \mathbf{B}^{B19'}] = \begin{bmatrix} \sin(\beta_{B19}) & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \cos(\beta_{B19}) & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.993 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0.118 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- vi) Pour la matrice d'orientation, il faut composer les deux matrices d'orientation trouvées aux questions précédentes

$$\mathbf{T}_A^{B2 \rightarrow B19'} = [\mathbf{B}^{B2} \rightarrow \mathbf{B}^{B19}] [\mathbf{B}^{B19} \rightarrow \mathbf{B}^{B19'}] = \begin{bmatrix} 0.128 & 0.966 & -1.084 \\ -0.128 & 0.966 & 1.0834 \\ 0.951 & 0. & 0. \end{bmatrix}$$

Pour la matrice de distorsion, il faut appliquer la formule qui la donne en fonction de la matrice de correspondance et de la matrice d'orientation

$$\mathbf{F}_A^{B2} = \mathbf{T}^{B2 \rightarrow B19'} \mathbf{C}^{B19' \rightarrow B2}$$

$$\text{avec } \mathbf{C}^{B19' \rightarrow B2} = (\mathbf{C}^{B2 \rightarrow B19'})^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{et les calculs donnent } \mathbf{F}_A^{B2} = \begin{bmatrix} 1.025 & -0.059 & 0.128 \\ -0.059 & 1.025 & -0.128 \\ 0. & 0. & 0.951 \end{bmatrix}$$

- vii) Les valeurs de la **Identity** –  $\mathbf{F}_A^{B2}$  sont entre -13 et 2% donc une valeur de 4.5% d'allongement pour des variants bien orientés semble réaliste.