

## Examen Bachelor « Transformation de phases »

29 juin 2023 - Solutions

### Section I Thermodynamique

#### Partie A. Questions de cours.

- a. Voir cours : évaporation de l'eau, et refroidissement de l'eau qui reste au besoin en énergie (chaleur latente) de l'évaporation ; la température suit la courbe d'équilibre liquide-gaz du diagramme de l'eau (loi de Clausius-Clapeyron). La température de l'eau baisse jusqu'à atteindre le point triple de l'eau proche de 0°, ensuite de quoi la glace est en équilibre avec la vapeur d'eau à faible pression et la glace continue à refroidir pour subvenir au besoin en énergie (chaleur latente) de la sublimation (transformation glace → vapeur d'eau). Pour info le point triple est à 0.01°C – 611 Pa.
- b. L'état amorphe est un état métastable, comme un liquide figé. La cristallisation est donc une transformation exothermique. L'enthalpie de transformation est donc  $\Delta H < 0$ . Elle est liée à la variation d'entropie par  $\Delta H = T\Delta S$ . Les auteurs comparent deux alliages 1 (bas % Cu) et l'autre 2 (haut % cuivre). Pour chacun d'entre eux nous avons  $\Delta H_1 = T_1 \Delta S_1$  et  $\Delta H_2 = T_2 \Delta S_2$ , et ils précisent que  $T_2 < T_1$  et  $|\Delta H_2| > |\Delta H_1|$ . Par conséquent,  $|\Delta S_2| = \frac{|\Delta H_2|}{T_2} > |\Delta S_1| = \frac{|\Delta H_1|}{T_1}$ . Il faut garder à l'esprit cependant que la variation est négative car l'ordre augmente lors de la cristallisation (l'entropie baisse). Il est vrai que la variation d'entropie en valeur absolue pour l'alliage 2 qui est plus grande que pour l'alliage 1. Les auteurs vont un peu vite en corrélant directement  $\Delta S$  à la valeur d'entropie de la phase amorphe (initiale) sans considérer l'entropie de la phase cristalline. Néanmoins la tendance  $|\Delta S_2| > |\Delta S_1|$  semble logique car l'alliage 2 contient plus de Cu et offre donc un nombre de complexion plus important par échange avec les atomes Ni et Ti (même idée que pour les solutions idéales).
- c. Le diagramme présente une très nette lacune de miscibilité du liquide à 200°C pour un mélange 50-50 de Hg, ce qui est le cas typique d'une solution régulière avec un coefficient d'interaction  $\Omega > 0$  entre atomes Hg et Ga, montrant que les atomes Hg et Ga tendent à se « repousser » dans la phase liquide ; le liquide se dissocie en deux liquides, un riche en Ga et l'autre riche en Hg. Le point à 17.7° et 2-3% Hg est un point de transformation  $l_1 \rightarrow Ga + l_2$  est un monotectique. Le point à -39.7°C et presque 100% de Hg correspond à un eutectique  $l_2 \rightarrow Ga + Hg$ .
- d. Voir cours, discuter du facteur  $v/G$ . En LPBF, les vitesses de solidification  $v$  et les gradients thermiques  $G$  sont importants (quelques 10000°C/mm et 100 mm/s), mais le rapport  $v/G$  montre que l'on est en général dans le régime de surfusion constitutionnelle et donc de croissance dendritique. D'après le modèle de Hunt, pour avoir une croissance dendritique équiaxe il faudrait pouvoir abaisser encore plus la vitesse ou augmenter  $G$  pour jouer sur le facteur  $\sqrt{v}/G$ , mais cela reste difficile en LPBF. Il existe malgré tout des pistes de recherche par ajout d'agent de germination ou par modification de la composition des alliages pour augmenter la valeur  $\Delta T_0$  qui est l'intervalle de solidification, c'est l'écart entre le liquidus et le solidus.

## **Part B. Interprétation d'images.**

1 = d. On voit une microstructure en lattes typique d'une martensite. On pourrait hésiter avec l'image 5 ou l'image 6 mais ces dernières ne sont pas des cartes EBSD. De plus on peut lire « Iron bcc » dans la légende. La seule réponse possible est donc d. Les couleurs de la carte correspondent à des orientations de la martensite bcc, les zones grises à l'austénite parente. Note : Les formes en zigzags de la martensite sont significatives d'une martensite « burst » autocalytique.

2 = c. L'image est en niveau de gris caractéristique des images BSE. On voit les branches de dendrites. Les parties en gris foncé correspondent à la phase moins dense, ici riche en titane (note :  $Ti_3Au$ ), et les zones perlítiques faites de zébrures fines alternant phase en blanc riche en Au (note =  $AuTi$ ) et phase pauvre en Au en gris foncé ( $Ti_3Au$ ).

3 = a. L'image est colorée, typique des images optiques. On y voit les grains ferritiques en blanc et les grains perlítiques présentant des lamelles fines ferrite/cémentite. L'espacement entre les lamelles apparait différente de zone à zone par un effet de plan de coupe et projection. Note : Certaines zones apparaissent plus opaques. Elles peuvent être de la perlite corrodées (l'échantillon semble avoir été légèrement attaqué).

4 = e. Les couleurs sont propres aux cartes EBSD. La microstructure est typique d'un alliage recristallisé car les grains sont équiaxes et présentent des macles à joints très rectilignes typiquement des macles de recristallisation (note : ces macles sont aussi appelées Sigma3, ce sont des symétries miroir sur des plans {111}).

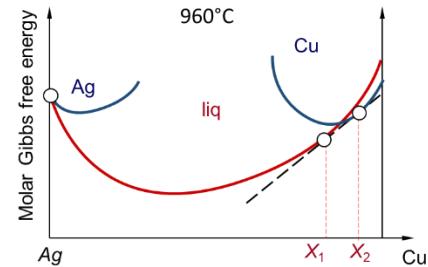
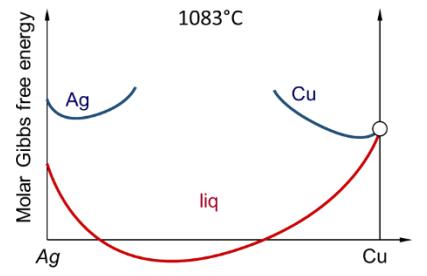
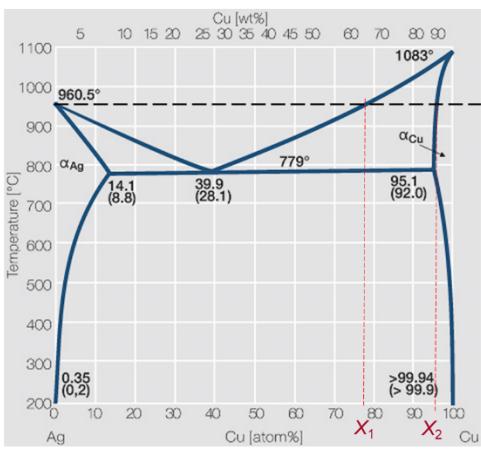
5 = f. C'est une image TEM en champ sombre. Les précipités sont très allongés car ils sont aussi de type martensitiques (partie displacive de la transformation). On voit plusieurs variants presque à 90° les uns des autres.

6 = b. L'image est en effet une image optique (note : en mode appelé DIC pour *differential interference contrast*). La différence de hauteur entre les lattes de martensite provient de l'attaque chimique. On distingue les anciens grains bcc de la phase haute température beta (le joint triple est presque au milieu).

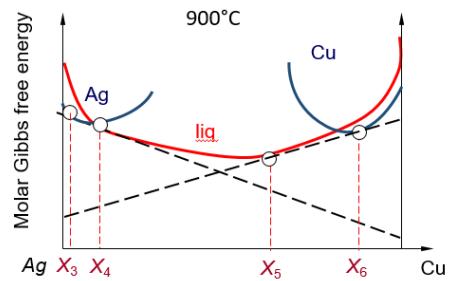
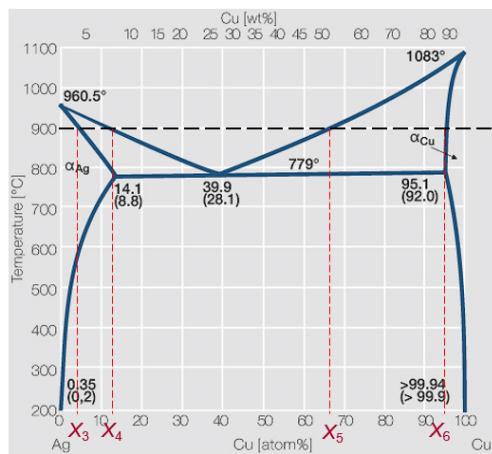
## **Part C. Exercice diagramme de phase binaire**

- a. Voici le diagramme de phase complet Ag-Cu (pris ici du web).

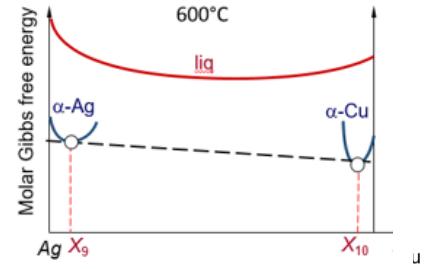
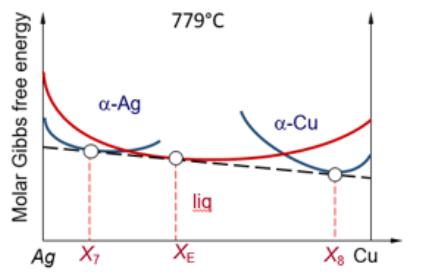
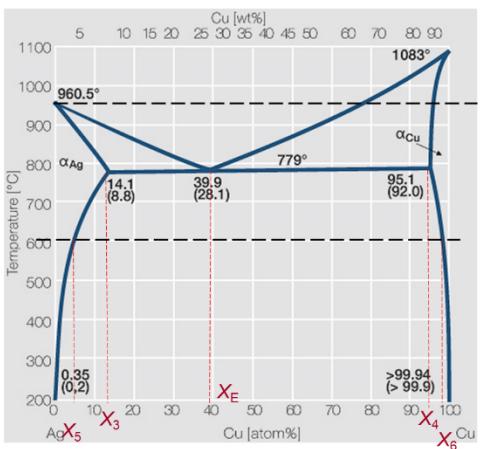
### EUTECTIC phase diagram



A

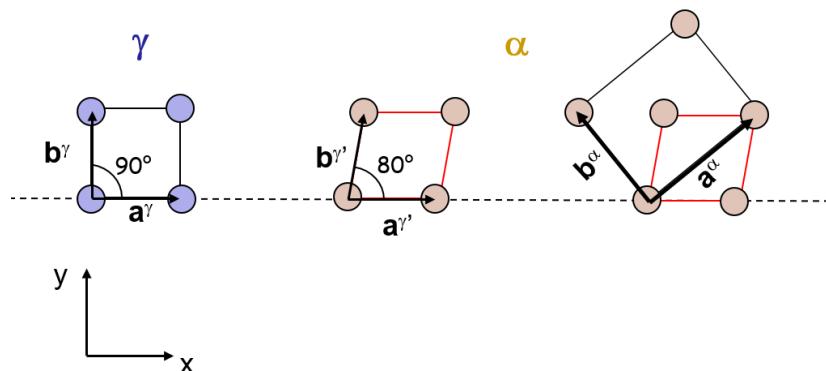


### EUTECTIC phase diagram



- b. Le pourcentage massique de cuivre est de 6 %. Par les masses molaires on trouve que le pourcentage atomique est proche de 10%. La température à atteindre est celle du liquidus, soit approximativement 910°C.
- c. Par un refroidissement très rapide on peut imaginer que tout le cuivre reste sursaturé dans la structure Ag (comme dans les alliages d'aluminium 2xxx). Par un refroidissement lent et une diffusion complète dans la phase  $\alpha$ -Ag, le dernier liquide disparait avant le point eutectique, l'unique phase est donc  $\alpha$ -Ag riche en Cu jusqu'à 720°C environ, puis cette phase s'appauvrit en Cu par précipitation de Cu presque pur. Par un refroidissement intermédiaire et une diffusion limitée dans la phase  $\alpha$ -Ag, la concentration en Cu dans cette phase ne va pas s'équilibrer et  $\alpha$ -Ag sera sous-concentrée par rapport au diagramme de phase ; le liquide lui restera plus riche en Cu et pourra subsister jusqu'au point eutectique pour former une structure eutectique lamellaire Ag/Cu à 779°C. La microstructure finale sera donc une structure  $\alpha$ -Ag primaire, que l'on peut attendre sous forme de dendrites, avec une structure eutectique entre les dendrites.

## Section II Cristallographie



### Partie A

Note : La base  $(\mathbf{a}^\alpha, \mathbf{b}^\alpha)$  est utilisée pour la cristallographie de la phase  $\alpha$  plutôt que la base formée par les vecteurs  $(\mathbf{a}^\gamma, \mathbf{b}^\gamma)$  car elle possède les symétries du cristal. La cellule centrée (2 atomes par maille) est possédée en effet deux symétries miroir (en plus de l'identité et de l'inversion).

- a. Matrices de transformations :

- Matrice de correspondance  $\mathbf{C}^{\alpha \rightarrow \gamma}$

$$\mathbf{a}^\gamma \rightarrow \mathbf{a}^\gamma = \frac{1}{2} \mathbf{a}^\alpha - \frac{1}{2} \mathbf{b}^\alpha \text{ donc le vecteur } [1/2, -1/2] \text{ dans la base } (\mathbf{a}^\alpha, \mathbf{b}^\alpha)$$

$$\mathbf{b}^\gamma \rightarrow \mathbf{b}^\gamma = \frac{1}{2} \mathbf{a}^\alpha + \frac{1}{2} \mathbf{b}^\alpha \text{ donc le vecteur } [1/2, 1/2] \text{ dans la base } (\mathbf{a}^\alpha, \mathbf{b}^\alpha)$$

Donc en écrivant ces vecteurs en colonne nous avons

$$\mathbf{C}^{\alpha \rightarrow \gamma} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}.$$

Nous pouvons déjà calculer son inverse qui nous sera utile plus tard

$\mathbf{C}^{\gamma \rightarrow \alpha} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ . A noter que cette matrice correspond avec vecteurs  $(\mathbf{a}^\alpha, \mathbf{b}^\alpha)$  écrits dans la base  $(\mathbf{a}^\gamma, \mathbf{b}^\gamma)$ .

- Matrice de distorsion  $\mathbf{F}^\gamma$

Il faut écrire les coordonnées de  $\mathbf{a}^\gamma$  et  $\mathbf{b}^\gamma$  dans la base initiale  $(\mathbf{a}^\gamma, \mathbf{b}^\gamma)$ . Donc directement

$$\mathbf{F}^\gamma = \begin{pmatrix} 1 & \cos 80^\circ \\ 0 & \sin 80^\circ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \sin 10^\circ \\ 0 & \cos 10^\circ \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 & 0.173 \\ 0 & 0.984 \end{pmatrix}$$

- Matrice de passage  $\mathbf{T}^{\gamma \rightarrow \alpha}$

Elle est donnée par les coordonnées des vecteurs  $(\mathbf{a}^\alpha, \mathbf{b}^\alpha)$  dans la base  $(\mathbf{a}^\gamma, \mathbf{b}^\gamma)$ . Le plus simple est d'appliquer la formule du cours

$$\mathbf{T}^{\gamma \rightarrow \alpha} = \mathbf{F}^\gamma \mathbf{C}^{\gamma \rightarrow \alpha} = \begin{pmatrix} 1 & \sin 10^\circ \\ 0 & \cos 10^\circ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \sin 10^\circ & -1 + \sin 10^\circ \\ \cos 10^\circ & \cos 10^\circ \end{pmatrix}$$

b. Le changement de volume est donné par  $\text{Det } \mathbf{F}^\gamma = \cos 10^\circ \approx 0.984$  soit une diminution du volume d'environ 0.16 %.

c. La direction  $\mathbf{u} = [1,1]_\gamma$  devient la direction  $\mathbf{u}' = \mathbf{F}^\gamma \mathbf{u} = [1 + \sin 10^\circ, \cos 10^\circ]_\gamma$  dans la base  $(\mathbf{a}^\gamma, \mathbf{b}^\gamma)$  et ses coordonnées sont données par  $\mathbf{C}^{\alpha \rightarrow \gamma} \mathbf{u} = [1,0]_\alpha$  dans la base  $(\mathbf{a}^\alpha, \mathbf{b}^\alpha)$ .

d. Le plan  $\mathbf{p} = (1,1)_\gamma$  devient par distorsion  $\mathbf{p}' = \mathbf{F}^{\gamma^*} \mathbf{p} \approx (1, 0.839)_\gamma$  dans la base  $(\mathbf{a}^\gamma, \mathbf{b}^\gamma)^*$  et ses coordonnées sont données par  $(\mathbf{C}^{\alpha \rightarrow \gamma})^* \mathbf{p} = (2,0)_\alpha$  dans la base  $(\mathbf{a}^\alpha, \mathbf{b}^\alpha)^*$ . Les matrices avec \* sont les matrices du réseau réciproque et se calculent en prenant l'inverse de la transposée.

## Partie B

a. Le tenseur métrique de la phase  $\alpha$  est directement donné par

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}^\alpha \mathbf{a}^\alpha & \mathbf{a}^\alpha \mathbf{b}^\alpha \\ \mathbf{a}^\alpha \mathbf{b}^\alpha & \mathbf{b}^\alpha \mathbf{b}^\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (2 \cos 40^\circ)^2 & 0 \\ 0 & (2 \sin 40^\circ)^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.347 & 0. \\ 0. & 1.653 \end{pmatrix}.$$

Son inverse est le tenseur

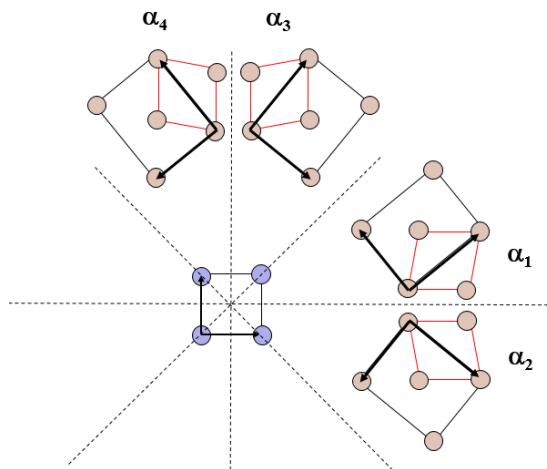
$$\mathbf{G}^* = \begin{pmatrix} 0.426 & 0. \\ 0. & 0.605 \end{pmatrix}.$$

b. L'angle entre les directions  $\mathbf{u} = [1,1]_\alpha$  et  $\mathbf{v} = [1,2]_\alpha$  est obtenu en calculant la norme des vecteurs,  $\sqrt{\mathbf{u}^t \mathbf{G} \mathbf{u}} = 2$ ,  $\sqrt{\mathbf{v}^t \mathbf{G} \mathbf{v}} = 2.993$ , et le produit scalaire est  $\mathbf{u}^t \mathbf{G} \mathbf{v} = 5.653$ . Le cosinus de l'angle est donc de 0.944, et l'angle est de  $19.2^\circ$

c. L'angle entre les plans  $(1,1)_\alpha$  et  $(1,2)_\alpha$  est obtenu en calculant la norme des vecteurs du réseau réciproque  $\sqrt{\mathbf{p}^t \mathbf{G}^* \mathbf{p}} = 1.015$ ,  $\sqrt{\mathbf{q}^t \mathbf{G}^* \mathbf{q}} = 1.687$  et le produit scalaire est  $\mathbf{p}^t \mathbf{G}^* \mathbf{q} = 1.031$ . Le cosinus de l'angle est donc de 0.955, et l'angle est de  $17.2^\circ$

## Partie C

a. Pour énumérer le nombre de variants d'orientation il faut considérer le nombre de symétries communes. De par la relation d'orientation entre les deux phases, nous voyons que même s'il existe toujours des symétries miroir dans la phase  $\alpha$  celles-ci ne coïncident pas avec celles de la phase parent  $\gamma$ . Il n'existe donc que 2 symétries communes, l'identité et l'inversion,  $|\mathbb{H}^\gamma| = 2$  et donc le nombre de variants est  $N^\alpha = \frac{|\mathbb{G}^\gamma|}{|\mathbb{H}^\gamma|} = 4$ .



b. Si on applique une contrainte de compression le long de l'axe  $\mathbf{x}$ , Le tenseur de contrainte est  $\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$  avec  $\sigma_x < 0$  (compression). Pour déterminer quel variant sera sélectionné il faut calculer pour chacun des variants, le travail d'interaction.

Pour le variant 1,  $\mathbf{F}_1^\gamma = \begin{pmatrix} 1 & \sin 10^\circ \\ 0 & \cos 10^\circ \end{pmatrix}$ .

Pour les autres variants, il faut effectuer un changement de repère.

Le variant 2 est obtenu par symétrie miroir par le plan horizontal,  $\mathbf{m}_x^\gamma = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ .

Nous avons donc  $\mathbf{F}_2^\gamma = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{F}_1^\gamma \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\sin 10^\circ \\ 0 & \cos 10^\circ \end{pmatrix}$ .

Le variant 3 est obtenu par symétrie miroir par le plan diagonal,  $\mathbf{m}_{xy}^\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ .

Nous avons donc  $\mathbf{F}_3^\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{F}_1^\gamma \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 10^\circ & 0 \\ \sin 10^\circ & 1 \end{pmatrix}$ .

Le variant 4 est obtenu de  $\mathbf{F}_3^\gamma$  par symétrie miroir par le plan vertical,  $\mathbf{m}_y^\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ .

Nous avons donc  $\mathbf{F}_4^\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{F}_3^\gamma \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 10^\circ & 0 \\ -\sin 10^\circ & 1 \end{pmatrix}$ .

c. Le travail d'interaction des variants avec le champ de contrainte est donné par  $\mathbf{W}_i = (\mathbf{F}_i^\gamma - \mathbf{I}) : \boldsymbol{\sigma}$ .

Nous avons directement  $\mathbf{W}_1 = \mathbf{W}_2 = 0$  et  $\mathbf{W}_3 = \mathbf{W}_4 = \sigma_x (\cos 10^\circ - 1) > 0$

Donc les variants 3 et 4 seront formés par transformation sous contrainte de la phase  $\gamma$ .

Pour une contrainte de cisaillement parallèle à l'axe  $\mathbf{x}$ , le tenseur de contrainte, qui doit être symétrique, est  $\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & \tau \\ \tau & 0 \end{pmatrix}$  avec  $\tau > 0$  (cisaillement vers la droite pour la partie supérieure au plan de cisaillement) ou  $\tau < 0$  (cisaillement vers la gauche pour la partie supérieure au plan de cisaillement). Nous avons

$$\begin{aligned}\mathbf{W}_1 &= \mathbf{W}_3 = \sin 10^\circ \tau \\ \mathbf{W}_2 &= \mathbf{W}_4 = -\sin 10^\circ \tau\end{aligned}$$

Si  $\tau > 0$ ,  $\mathbf{W}_1$  et  $\mathbf{W}_3 > 0$ ,  $\mathbf{W}_2$  et  $\mathbf{W}_4 < 0$ , donc seuls les variants 1 et 3 se forment.

Si  $\tau < 0$ ,  $\mathbf{W}_1$  et  $\mathbf{W}_3 < 0$ ,  $\mathbf{W}_2$  et  $\mathbf{W}_4 > 0$ , donc seuls les variants 2 et 4 se forment.

d. La réversibilité de l'effet de superélasticité obéit aux mêmes règles que la réversibilité par déformation-chauffage de l'effet à mémoire de forme. Il faut donc voir si les variants de martensite vont donner par la transformation inverse à juste 1 variant d'austénite ou à plusieurs. Dans le 1<sup>er</sup> cas, la transformation est réversible, et donc superélastique, et dans le second cas non. Avec la relation d'orientation de l'exercice nous avons  $|\mathbb{H}^\gamma| = |\mathbb{H}^\alpha| = 2$  et donc le nombre de variants est  $N^\gamma = \frac{|\mathbb{G}^\alpha|}{|\mathbb{H}^\alpha|} = \frac{4}{2} = 2$ . Donc la martensite par transformation inverse pourra donner naissance à d'autres orientations de l'austénite que l'orientation initiale, la transformation n'est pas réversible.