

TD 12 : SOLIDIFICATION (CORRIGE)

1 SEGREGATION MINEURE

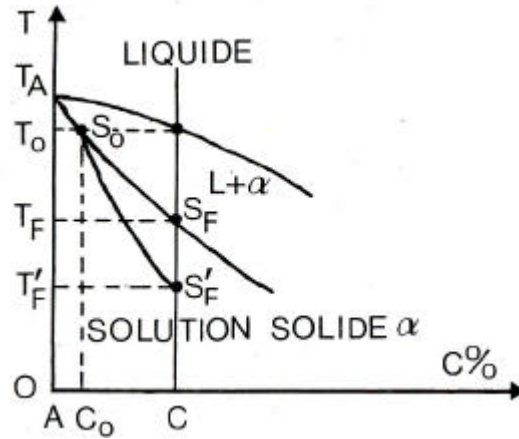


Figure 1 : Ecart à l'équilibre lors de la solidification d'un alliage binaire

Considérons la solidification d'un alliage binaire à l'aide du diagramme de phases de la figure 1. Si le refroidissement est réalisé dans des conditions quasi-réversibles, le point représentatif de la composition globale du solide décrit la courbe de solidus de S_0 à S_F . Par suite de la lenteur de la diffusion à l'état solide, la situation réelle est souvent la suivante : le premier cristal déposé a une composition proche de sa composition d'équilibre C_0 . Au cours du refroidissement, il conserve une composition plus proche de sa valeur initiale que de la valeur d'équilibre, c'est-à-dire plus riche en A. Il en résulte que la composition globale du solide se situe sur la figure 1 à gauche de la ligne de solidus idéale. La solidification s'achève donc à une température T'_F inférieure à la température de solidification réversible T_F .

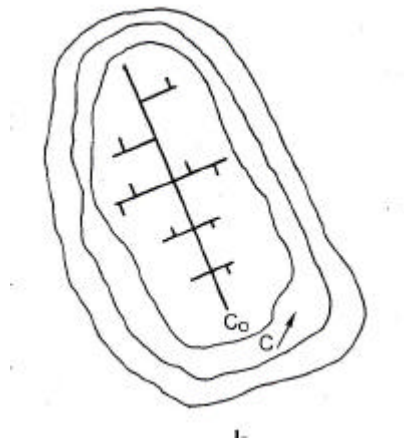


Figure 2 : Solidification en strates de compositions différentes sur une dendrite primaire

D'un point de vue microstructural, les premiers cristaux déposés à la température T_0 , de concentration C_0 , ont une morphologie dendritique. Quand la température décroît, la solidification a lieu sur les branches de la dendrite (Figure 2), en formant des stratifications qui correspondent à des concentrations différentes.

2 GERMINATION HOMOGÈNE ET HÉTÉROGÈNE

- **Germination homogène** : la variation d'enthalpie libre entraînée par l'apparition d'un germe cubique de côté a s'écrit :

$$\Delta G(a) = -\Delta g a^3 + 6a^2 \sigma$$

Rappelons que $-\Delta g$ est l'enthalpie libre de cristallisation par unité de volume.

Le côté a^* du germe critique correspond au maximum de la courbe $\Delta G(a)$, c'est-à-dire à $d\Delta G(a)/da = 0$. Cela entraîne :

$$-3\Delta g a^2 + 12a\sigma = 0$$

D'où

$$a^* = 4\sigma/\Delta g \text{ et } \Delta G^* = \Delta G(a^*) = 32 \sigma^3/\Delta g^2$$

- **Germination hétérogène** :

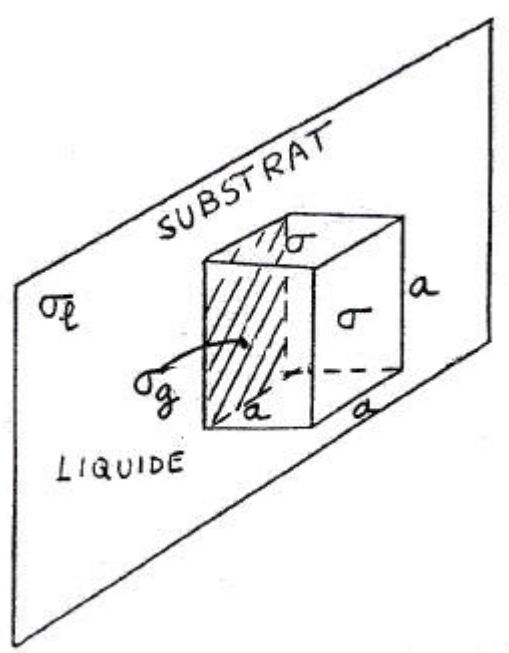


Figure 3 : Germination hétérogène sur un substrat plan. Définition des énergies de surface

$$\Delta G(a) = -\Delta g a^3 + 4a^2 \sigma + a^2 (\sigma_s + \sigma_l - \sigma) = -\Delta g a^3 + 4a^2 \sigma + a^2 \Delta \sigma = -\Delta g a^3 + a^2 (4\sigma + \Delta \sigma)$$

$$d\Delta G(a)/da = -3\Delta g a^2 + 2a(4\sigma + \Delta \sigma) = 0$$

D'où

$$a^* = \frac{2}{3} (4\sigma + \Delta \sigma) / \Delta g$$

$$\Delta G^* = \Delta G(a^*) = \left(-\frac{8}{27} + \frac{4}{9}\right) (4\sigma + \Delta \sigma)^3 / \Delta g^2 = \frac{4}{27} (4\sigma + \Delta \sigma)^3 / \Delta g^2$$

La germination hétérogène est plus favorable que la germination homogène si

$$\Delta G^*_{\text{hétéro}} < \Delta G^*_{\text{homo}}, \text{ c'est-à-dire } \frac{4}{27} (4\sigma + \Delta \sigma)^3 / \Delta g^2 < 32 \sigma^3 / \Delta g^2, \text{ ou } (4\sigma + \Delta \sigma)^3 < 216 \sigma^3, \text{ ou } (4\sigma + \Delta \sigma) < 6 \sigma$$

Finalement, la condition est $\Delta \sigma < 2\sigma$, ce qui fournit un critère thermodynamique pour la recherche d'agents de germination.

Remarque : cet exercice a un côté un peu artificiel. En effet, pour des raisons de simplicité, nous avons fixé la forme du germe et supposé qu'il est défini par un seul paramètre géométrique. En réalité, c'est la valeur des énergies de surfaces qui détermine l'extension des faces du germe.

3 CINÉTIQUE GLOBALE DE TRANSFORMATION

a)

- la vitesse de croissance G est constante (cas des polymères) :

$$\alpha'(t) = \frac{4}{3} \pi N_0 R^3 = \frac{4}{3} \pi N_0 G^3 t^3$$

Toutes les entités sont créées à l'instant 0. Si leur vitesse de croissance radiale $G = dR/dt$ est constante, $R = Gt$.

- la vitesse de croissance G est gouvernée par la diffusion (cas des métaux) : le rayon est de la forme $R = A \sqrt{t}$.
D'où

$$\alpha'(t) = \frac{4}{3} \pi N_0 R^3 = \frac{4}{3} \pi N_0 A^3 t^{3/2}$$

Dans les deux cas, $\alpha'(t)$ est de la forme : $\alpha'(t) = kt^n$.

b) Soit λ le taux de cristallinité de chaque entité. Par définition, $\alpha(t) = V(t)/V_T$ où $V(t)$ est le volume transformé et V_T le volume total. Le volume de cristal à l'instant t est

$$V_c(t) = \lambda V(t) = \lambda \alpha(t) V_T$$

D'où le taux de cristallinité en volume

$$\alpha_c(t) = V_c(t) / V_T = \lambda \alpha(t)$$

A la fin de la transformation $\alpha = 1$ et $\alpha_c = \lambda = \alpha_{cF}$, taux de cristallinité final. D'où

$$\alpha(t) = \alpha_c(t) / \alpha_{cF}$$