

### III-3- Germination d'une nouvelle phase

La germination d'une phase nouvelle résulte des fluctuations atomiques au moléculaires qui se produisent dans la phase en transformation et il apparaît ainsi au hasard des îlots nanoscopiques instables (amas à l'échelle atomique) dont certains ont la structure de la phase en formation. La très grande majorité de ces îlots nanoscopiques, qui ont une surface spécifique élevée, sont instables et ils disparaissent au hasard des fluctuations. Il n'y en qu'un très petit nombre qui atteint une taille critique suffisante pour se développer. L'amorçage d'une nouvelle phase est, en générale, facilitée par la présence des particules étrangères de taille macroscopique (impuretés) qui sont toujours présentes en quantité plus ou moins importante dans la phase en transformation. Au voisinage de la surface d'une autre phase cristalline (une inclusion par exemple), l'enthalpie libre de formation du germe est réduite. Dès que les conditions thermodynamiques sont favorables, le démarrage de la transformation de phase se fait à la surface de la particule étrangère. On dit alors que la germination est *hétérogène*.

Le mécanisme exact de la germination induite par des particules étrangères n'est pas connu avec précision. A chaque température, il n'y a qu'une fraction très petite des impuretés qui soit active. Dès le début de la transformation, la croissance cristalline se produit sur ces germes actifs : la germination hétérogène est en générale instantanée. Sur la figure III-2 nous avons décrit, à titre d'exemple de transformation de phases, le mécanisme de la cristallisation d'un métal. La cristallisation démarre dans les deux cas sur des particules hétérogènes microscopiques.

Les germes croissent progressivement pour former des grains. Si les conditions thermodynamiques restent favorables, la transformation se fait dans tous le volume. Dans le cas simple d'un germe sphérique de rayon  $r_s$  la composante volumique à l'enthalpie libre de formation de germe est donnée par :

$$\Delta G_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v$$

La variation d'enthalpie libre engendrée par la création de l'interface s'écrit :

$$\Delta G_g = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Pour un germe sphérique, l'enthalpie libre de formation à la température T est donc égale à :

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma$$

On obtient donc :

$$\Delta G_g = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta h_v \frac{\Delta T}{T_m} + 4\pi r^2 \gamma$$

Les variations de ces valeurs ( $\Delta G_v$ ,  $\Delta G_s$ ,  $\Delta G_g$ ) en fonction de rayon de germe sont représentées sur la figure III-3.

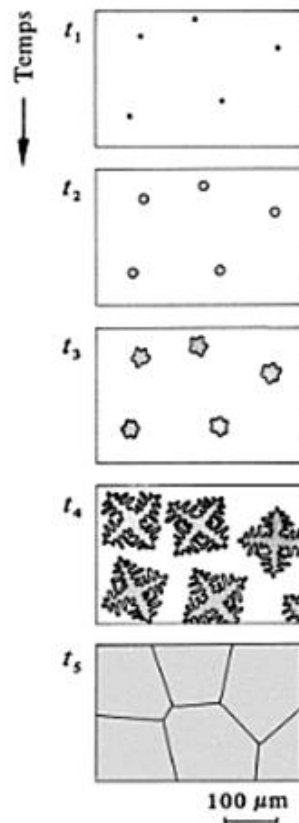


Fig. III-2 : Cristallisation d'un métal contenant un certain nombre de germes hétérogène au temps ( $t_1$ ) et croissance de ces germes au cours de temps jusqu'à  $t_5$  [6].

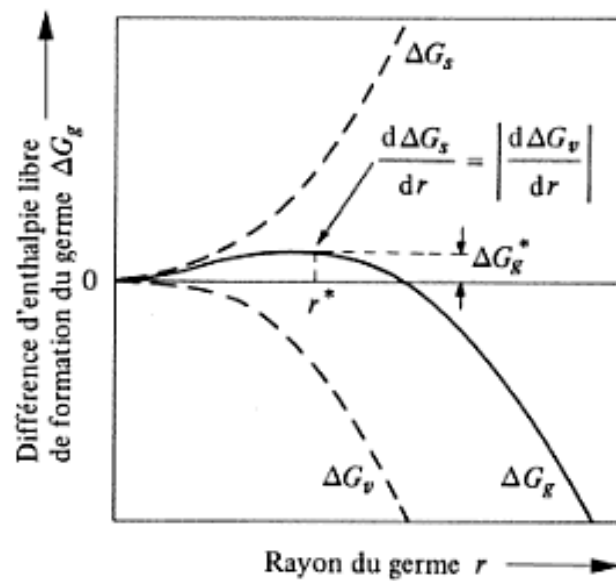


Fig. III-3- : Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique en fonction du rayon  $r$  à un  $T$  donné ( $T < T_m$ ).

Les phénomènes de germination homogène ou hétérogène, qui se produisent dans les matériaux lors de l'amorçage d'une transformation, sont souvent qualifiés de phénomènes de germination primaire pour les distinguer des phénomènes de germination secondaire qui interviennent dans certains cas lors de la croissance.

### III-4- Croissance

#### III-4-1. Croissance de phase à l'échelle atomique

Après formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction d'atomes ou de molécules à l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement, mais il y a également un flux d'atomes ou de molécules vers la phase en formation est plus élevé. La vitesse de croissance est en grande partie fonction de la probabilité qu'ont les atomes ou les molécules de venir se fixer (s'absorber) sur l'interface de la phase en développement.

Un atome ou une molécule se fixe sur une interface, s'il y trouve un certain nombre de sites capable de le lier préférentiellement. La probabilité de fixation dépend donc du nombre de liaisons formées par les atomes ou les molécules en venant s'absorber sur la surface. Une interface très accidentée à l'échelle atomique est favorable à l'absorption et interface lisse lui est défavorable, et le mécanisme de croissance varie en fonction de la structure de l'interface.

Une interface très accidentée (rugueuse à l'échelle atomique (fig. III-4) est caractérisée par un grand nombre de structure en coin, De lacunes de surface. Ces rugosités sont des sites qui permettent la fixation des atomes ou des molécules, c'est à dire favorisent la croissance, car les espèces qui viennent se fixer sur ces sites ont une grande probabilité d'être absorbés.

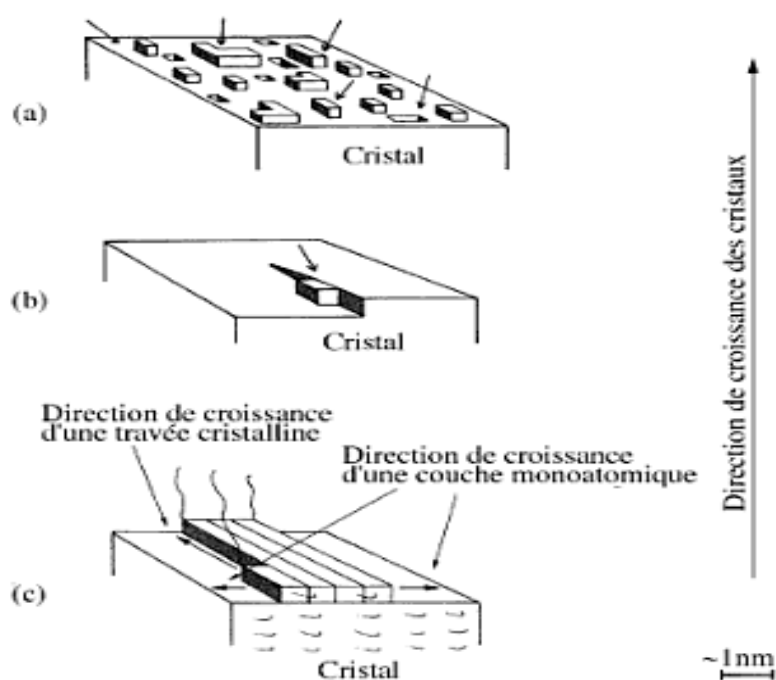


Fig. III-4 : Structure d'interface entre liquide et cristal et mécanismes de cristallisation [6] :  
(a) interface rugueuse offrant de nombreux sites pour la fixation des atomes au cristal,  
(b) une surface lisse contenant un défaut permanent (ici dislocation vis) permet une fixation relativement facile, (c) une interface lisse sans défaut. Les atomes sont représentés d'une façon schématique comme des cubes.

### III-4-2. Croissance de la phase à l'échelle observable par microscope

Dans les matériaux comme les métaux qui cristallisent rapidement, les phénomènes d'absorption qui se déroulent à l'échelle atomique ne sont en général pas limitatifs de vitesse, et ils ne représentent qu'une partie du processus de transformation de phase. L'autre partie du processus est constituée par les phénomènes de la structuration de la matière à une échelle plus grande.

Ces phénomènes produisent des grains cristallins de microstructure variée, dont les dimensions varient, en général, d'une fraction de  $\mu\text{m}$  au  $\text{mm}$  et qui sont visibles au microscope optique ou électronique : dendrites, grains eutectique, structures en plaquettes formées lors de transformation de phase à l'état solide. Sur la figure III-5, ces microstructures sont représentées schématiquement à un stade intermédiaire de leur formation entre la germination et la fin de la croissance.

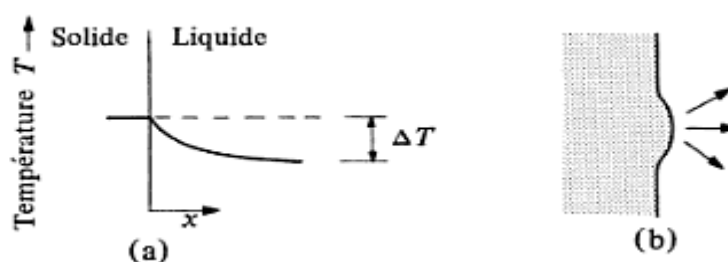


Fig. III-6 : Mécanisme de développement d'une protubérance à l'interface solide-liquide le liquide se trouve à une température inférieure à celle du solide : (a) courbe de distribution de température ; (b) formation d'une protubérance.

Dans les métaux, la croissance se produit de manière également probable dans toutes les directions de l'espace (croissance équiaxe) lorsque le métal liquide est en surfusion pendant la transformation, ce qui se produit fréquemment à cause de la surfusion nécessaire à la germination. Pendant la croissance, le cristal libère la chaleur latente, ce qui augmente sa température. Il s'établit un gradient de température négatif en avant de l'interface (Fig. III-6- a). Ce gradient permet l'évacuation de la chaleur. Si une protubérance se forme (fig. III-6-b), la chaleur résultant de la transformation sera évacuée plus facilement à l'apex qui va croître à une vitesse plus rapide. On peut donc dire que l'interface solide-liquide en état de surfusion est morphologiquement instable.

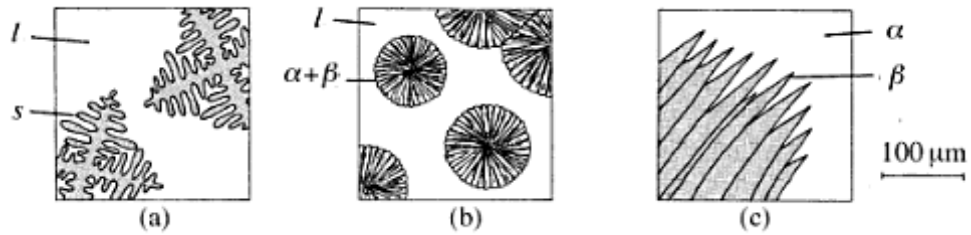


Fig. III-6 : Quelques morphologie importantes de croissance de cristaux métalliques : (a) dendrites en formation dans un métal pendant la solidification, (b) grains eutectique sphérolithiques en formation, (c) plaquettes de cristaux formées dans une transformation de phase à l'état solide.

Dans la croissance eutectique normale comme celle de l'alliage Ag-Cu, il y a formation simultanée de deux phases solides  $\alpha$  et  $\beta$  aux dépens de la phase liquide. La microstructure la plus courante dans le cas de la solidification eutectique a une morphologie lamellaire qui résulte du mécanisme de croissance schématisé sur la figure III-7. Celui-ci implique un échange constant d'atomes entre les fronds de croissance des lamellaires  $\alpha$  et  $\beta$  des constituants A et B du système. Le carré de la vitesse de croissance  $v$  et la distance interlamellaire  $\lambda$  sont inversement proportionnelle ( $\lambda^2 v = \text{const}$ ). Cette vitesse augmente foretement avec le degré de surfusion jusqu'au moment où les phénomènes diffusionnels ralentissent à nouveau le processus.

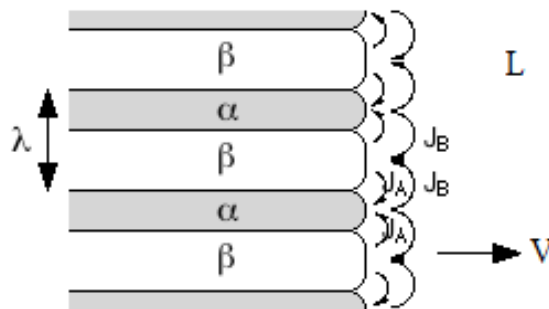


Fig. III-7 : Mécanisme de développement d'une structure eutectique :  $\lambda$  représente la distance entre l'axe des lamelles d'une même phase. Les flux d'atomes A et B entre les lamelles à travers le liquide sont indiqués par les flèches JA et JB

### III-5 : Description du comportement global des transformations de phases par la théorie d'Avrami

Les cinétiques de transformation de phases (liquide-solide et solide-solide) qui procèdent par un mécanisme de germination obéissent généralement à une loi de transformation proposée par Avrami. Le traitement d'Avrami donne une équation qui permet de calculer le degré d'avancement de la transformation de phases en fonction de temps.

L'apparition et le développement d'une nouvelle phase  $\beta$  au sein d'une phase  $\alpha$  peuvent être imaginés de la manière suivante : initialement, un germe apparaît au sein de la phase mère  $\alpha$ . Ce germe constitue un élément de la phase  $\beta$ . Dans une deuxième étape, les germes croissent aux dépens de la phase  $\alpha$  et contribuent à l'avancement de la transformation (Fig. III-8) la croissance de la phase nouvelle ne procède pas nécessairement à la même vitesse dans toutes les directions de l'espace. Dans les cas les plus simples on peut imaginer une croissance uniforme (croissance sphérolithique) suivant trois directions de l'espace. Un germe apparu au temps  $t=0$  aura atteint, au temps  $t > 0$ , un volume égal à :

$$V = \left(\frac{4}{3}\right)\pi(vt)^3 = \left(\frac{4}{3}\right)\pi v^3 t^3$$

$V$  est la vitesse de croissance et  $vt$ , le rayon de la sphère au temps  $t$ . un grain  $\beta$  qui commence à se développer après un temps  $t = \tau$  aura atteint, au temps  $t > \tau$ , un volume :

$$V' = \left(\frac{4}{3}\right)\pi v^3 (t - \tau)^3$$

La croissance de la phase nouvelle s'effectue librement durant les premiers temps de la transformation. Ce comportement se modifie à un certain taux de conversion, lorsque les phases en croissance entrent en contact les unes avec les autres. En tenant compte de cette caractéristique et en se basant sur les lois de germination et de croissance, on obtient une équation générale qui donne le taux de conversion (fraction volumique  $f$ ) en fonction du temps de transformation :

$$f = 1 - \exp(-Kt^n)$$

C'est l'équation d'Avrami,  $n$  varie de 1 à 4 suivant le type de transformation, et  $K$  est fonction des processus de germination et de croissance qui sont fortement dépendants de la température. Connaissant  $K$  en fonction de la température, on calcule le temps nécessaire pour atteindre à une température donnée un taux de conversion déterminé (1, 50, 90%.....).

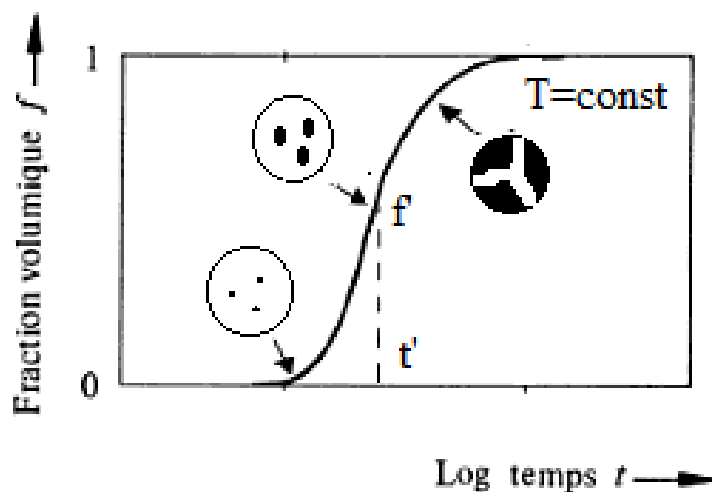


Fig. III-8 : Variation isotherme de la fraction volumique  $f$  de la phase transformée en fonction du logarithme du temps  $t$  selon l'équation d'Avrami.  $f$  correspond à la fraction de  $\beta$  transformée à  $t$  et  $(1-f)$  est la fraction de la phase  $\alpha$  non transformée.

### III-6- Diagrammes TTT

A partir de l'expression d'Avrami, on calcule les courbes de transformation des phases en fonction du temps et de la température pour différentes valeurs du taux de conversion (diagrammes TTT). En général, on choisit pour effectuer ce calcul deux valeurs du taux de conversion, qui sont encore déterminables expérimentalement et caractérisant le début (1% de conversion) et la fin de la réaction (99% de taux de conversion). Ce calcul est illustré sur la figure III-9- a. Cette figure montre le principe du calcul et montre comment on détermine, à la température  $T=T_1$  comprise dans l'intervalle de transformation, la valeur de  $t_d$  et  $t_f$ . La courbe III-9- b établit la relation entre le diagramme TTT et l'isotherme à la température  $T=T_1$ . Ces diagrammes TTT permettent d'établir le type de traitement thermique qu'il convient d'appliquer à un matériau pour obtenir un état structural déterminé.



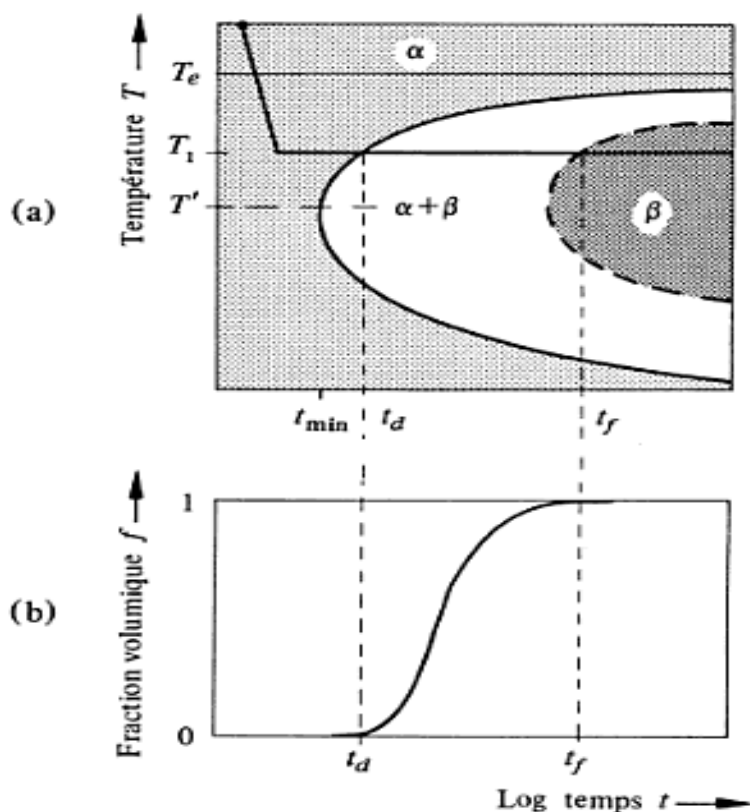


Fig. III-9 : Allure schématique du diagramme TTT d'une transformation de phases. (a) Courbes de transformation des phases en fonction du temps et de la température pour deux valeurs du taux de conversion caractérisant le début (1% de conversion) ( $t_d$ ) et la fin de la réaction (99% de taux de conversion) ( $t_f$ ) :  $t_{min}$  correspond au temps minimum pour que la transformation démarre effectivement. (b) Relation entre le diagramme TTT et l'isotherme de transformation à la température  $T=T_i$ .

Bien que de tels diagrammes puissent en principe être obtenus pour toute transformation de phases, ils sont difficiles à déterminer expérimentalement pour la cristallisation des métaux et des alliages métalliques à cause de la rapidité de transformation. En raison de ces contraintes expérimentales, les diagrammes TTT sont surtout utilisés pour la caractérisation des transformations relativement lentes comme les transformations de phases des métaux à l'état solide.

La figure III-14 montre que le temps de transformation tend vers l'infini pour une température  $T=T_e$ . Aux basses températures, c'est le terme de transport qui limite la vitesse et augmente le temps de transformation. Ces caractéristiques des diagrammes TTT se justifient sur la base de la théorie de la germination et de la croissance. A la température d'équilibre

thermodynamique  $T_e$  l'enthalpie libre de formation des germes est infinie (Fig. III- 9) et la transformation est impossible. Celle-ci ne peut donc s'amorcer qu'à une température  $T < T_e$ .

### III-7- Structures de solidification

Lors de l'élaboration d'un alliage, le matériau est porté à l'état liquide puis il est coulé dans une lingotière ou moule pour obtenir une pièce de forme. Dans le cas de la coulée statique en lingotière, la structure macroscopique de l'alliage dépend à la fois de la vitesse de germination et de la vitesse des échanges thermiques (nature et épaisseur de la paroi de la lingotière). Si on considère une tranche à mi-hauteur de la lingotière on observe généralement trois zones de cristallisation différentes, comme cela est présenté sur l'illustration suivante :

**Zone de peau :** Quand le métal en fusion entre en contact avec un moule dont la température est de loin inférieure à celle de liquidus, il est brusquement refroidi, et la germination s'y fait rapidement. Il se forme alors dans le métal un réseau de nombreux cristaux dendritiques orientés au hasard.

**Zone basaltique :** une fois la zone de peau formée, le gradient de température dans le liquide diminue. La croissance dendritique des grains se poursuit, mais ceux dont les dendrites ont un axe parallèle au flux de chaleur croissent plus rapidement que les autres, dans la zone basaltique, les grains ont tous, à peu de chose près, la même orientation et la même section. La longueur des grains basaltiques peut atteindre plusieurs centimètres.

**Zone équiaxe :** en fin de solidification, l'évolution de la zone basaltique est limitée par germination de nombreux cristaux au sein du liquide restant, qui est totalement en surfusion. Cette germination est hétérogène et se produit très souvent sur des débris de dendrites. Dans cette zone, les grains sont orientés au hasard, d'où le qualificatif d'équiaxe.

La figure III-10 illustre cet effet dans le cas d'un lingot.

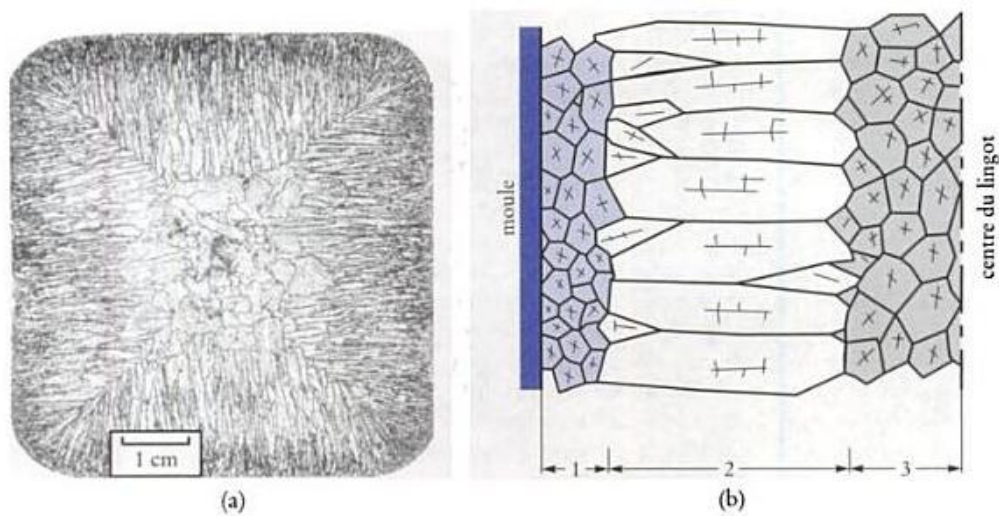


Fig. III-10 : (a) Photographie de la coupe transversale d'un lingot d'acier montrant les structures de solidification. (b) Schéma des diverses zones de solidification, de la surface en contact avec le moule au centre du lingot : 1- zone de peau, 2- zone basaltique, 3- zone équiaxe.

### III-8- Purification par fusion de zone

Le progrès technologique a exigé la recherche de matériaux de pureté extrême. Dans le domaine des semi-conducteurs, par exemple, emploi du silicium ou du germanium presque parfaitement pur. La méthode de la fusion de zone (aussi appelée méthode de Pfann) rend possible la purification de ces matériaux par la redistribution du soluté entre les phases liquide et solide.

Cette méthode consiste à déplacer, à vitesse contrôlée, une zone liquide le long du barreau de métal à purifier. La figure III-11-a illustre cette méthode, le métal est chauffé dans une zone de quelques millimètres de longueur jusqu'elle soit fondue ; cette zone est déplacée vers l'extrémité du barreau. On a ainsi un déplacement du soluté du début vers la fin du barreau et afin de purifier encore plus le matériau, on peut reprendre l'opération (toujours dans le même sens) un grand nombre de fois. Les impuretés s'accumulent au bout du barreau et peuvent être éliminées. On peut calculer la concentration  $C_s$  dans une section d'un cylindre de longueur  $a$  et d'abscisse  $x$  après une fusion comme suit :

Considérons une solution solide A-B à faible teneur en soluté B (B comme impureté) de concentration  $C_0$ . Supposons que la longueur  $l$  de la zone fondue reste constante. Soit  $x$  l'abscisse de l'extrémité gauche de la zone fondue (Fig. III-11-a). Pour simplifier on admet les hypothèses suivantes :

- la diffusion dans le liquide est parfaite (le liquide est homogène de concentration  $C_L$ ),
- l'équilibre entre les deux phases liquides et solide est réalisé à l'interface solide/liquide,
- le rapport  $C_s / C_L$  est constant est égale à  $k$  (généralement inférieur à 1) c'est-à-dire que les courbes de liquidus et de solidus sont des droites (Fig. III-11-b)

Un déplacement de longueur  $dx$  du four entraîne la formation d'une couche solide d'épaisseur  $dx$  d'une concentration  $C_s = k C_L$ . La loi de conservation de la masse nous donne l'équation suivante :

$$(x + 1)C_0 = \int_0^x C_s dx + lC_L$$

Si  $C_L = C_s/k$  et par différenciation par rapport à  $dx$  on obtient :

$$\frac{dC_s}{(C_s - C_0)} = -\left(\frac{k}{l}\right) dx$$

Intégrons entre la position initiale ( $x = 0, C_s = k C_L = k C_0$ ) :

$$\frac{\ln(C_s - C_0)}{(k - 1)} C_0 = -\left(\frac{k}{l}\right) x$$

$$C_s = C_0 \left[ 1 + (k - 1) \exp\left(-\frac{k}{l} x\right) \right]$$

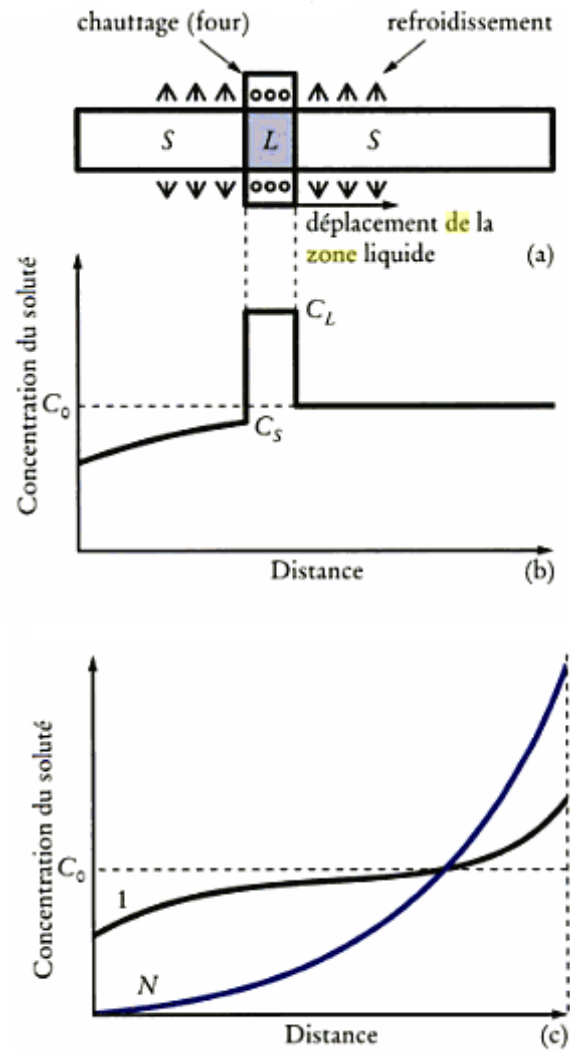


Fig. III-11 : Purification par fusion de zone : (a) déplacement de la zone liquide dans le barreau à purifier ; (b) profil de concentration du soluté au cours du premier passage ; (c) profils de concentration du soluté après le premier et le  $N$ ème passage.