

# Chapitre I : Transformation de phase à l'état solide dans les alliages métalliques

## I-1 Introduction :

Certaines transformations de phase revêtent une grande importance dans le traitement des matériaux. Elles sont généralement associées à une modification de la microstructure. La plupart des transformations à l'état solide ne se produisent pas instantanément, car certains obstacles entravent le déroulement de la réaction et celle-ci progresse alors en fonction du temps. Ainsi, puisque la plupart des transformations entraînent la formation d'au moins une nouvelle phase dont la composition ou la structure cristalline diffère de celle de la phase parente, certains réarrangements atomiques par diffusion deviennent nécessaires. Or, la diffusion s'effectue en fonction du temps, la diffusion est généralement non stationnaire (Le flux de diffusion et le gradient de concentration varient en fonction du temps en un point précis d'un solide). Un deuxième obstacle à la transformation d'une nouvelle phase est l'augmentation d'énergie associée aux interfaces apparaissant entre les phases initiale et résultante. A l'échelle micro structurale, une transformation de phase s'accompagne d'abord d'une germination, c'est-à-dire de la formation dans la nouvelle phase, de particules très petites (souvent sous-microscopiques) appelées germes qui sont susceptibles de croître. La formation de ces germes est favorisée par la présence de sites d'imperfection et notamment de joints de grains. La transformation de phases passe ensuite par une croissance de la taille des germes, lors de laquelle une partie de la phase initiale disparaît. La transformation s'achève lorsque la croissance de ces nouvelles particules de phase peut se poursuivre jusqu'à ce que soit atteinte la fraction d'équilibre.

Bien entendu, le fait que la vitesse de transformation soit fonction du temps (ce phénomène est souvent appelé cinétique d'une transformation) est un facteur important qui doit être pris en compte lors du traitement thermique des matériaux. Dans de nombreuses expériences de cinétique, la fonction de la réaction qui s'est produit est mesurée en fonction du temps écoulé, à température constante. La progression d'une transformation se vérifie généralement par un examen microscopique ou à la mesure d'une propriété physique (comme la conductibilité électrique) dont la valeur caractérise précisément la nouvelle phase.

La précipitation d'une solution solide sursaturée est une transformation caractérisée par une germination et une croissance d'une ou plusieurs phases. Elle consiste en général en une décomposition de la solution solide sursaturée (la matrice mère) en une nouvelle phase (le précipité) et en une nouvelle solution solide (en fait la solution initiale appauvrie en atomes de soluté: la matrice appauvrie).

## **I-2 Différents types de transformation de phase à l'état solide :**

Les différents type de transformation de phase peuvent être classé schématiquement comme l'indique le *tableau 1*. Cette distinction à été établie par certains auteurs ,notamment Christian [1] pour différencier les deux types de processus :

- a) Une transformation homogène se produit par des processus continus mettant en jeu simultanément, et tout au cours de la transformation, l'ensemble des atomes concernés.
- b) Une transformation hétérogène se produit par des processus discontinus et localisés tels qu'à chaque instant de la transformation un nombre limité d'atomes seulement passe de l'arrangement de départ à l'arrangement produit.

Dans le second cas, il existe à la fois des domaines transformés et des domaines non transformés. On doit noter que ces définitions ne présument en rien de " l'homogénéité "des structures finales obtenues. A l'exception de certaines transformations qui peuvent intervenir dans des solutions solides instables (transformation  $\sigma$  nodale), les changements de phases dans les métaux sont toujours des transformations "hétérogènes", en raison notamment du rôle important des interfaces ou des distorsions locales consécutives à des fluctuations de quelque ampleur.

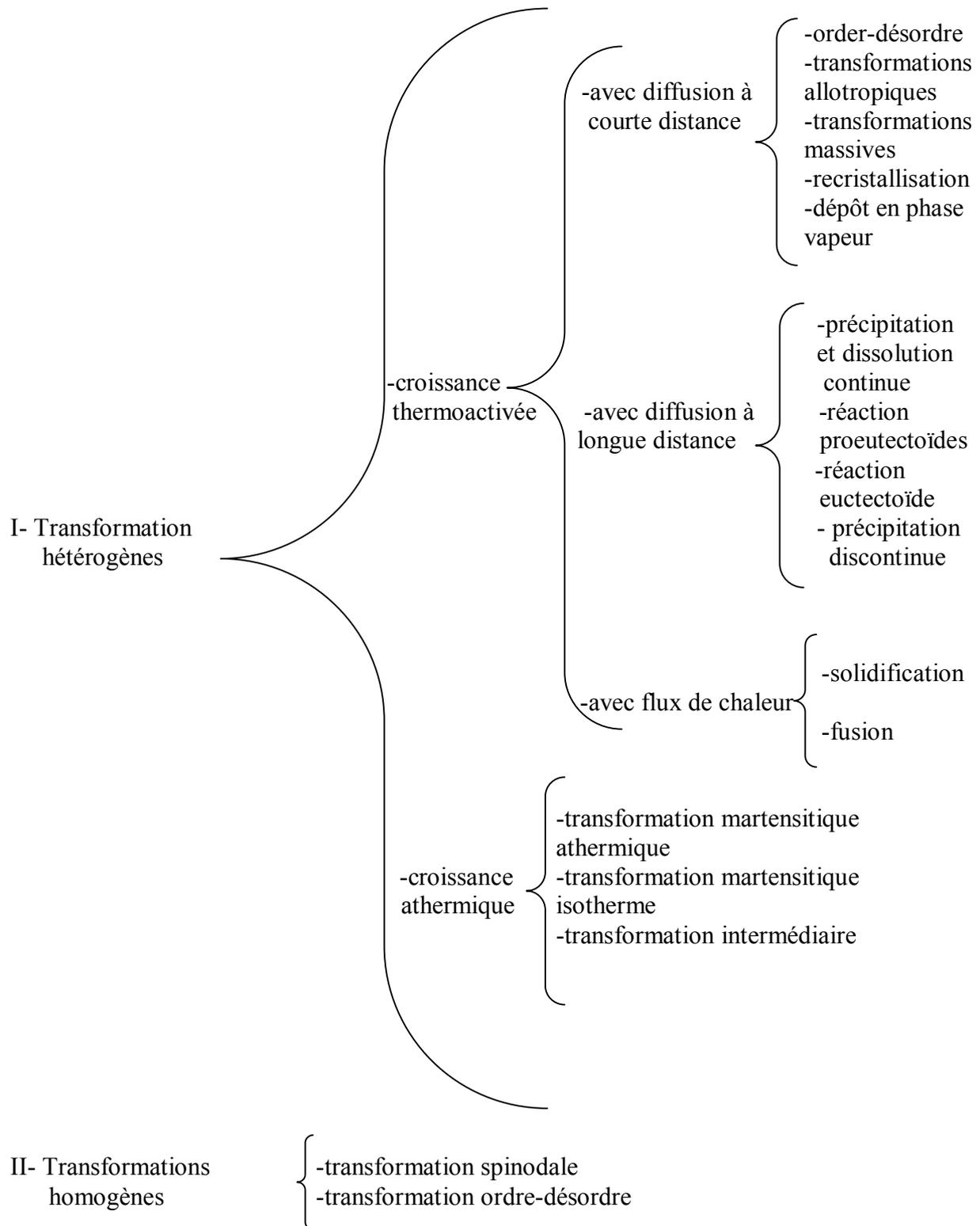


Tableau 1 : Différents types de transformation de phase[1].

### I-3 Transformation avec diffusion à longue distance :

#### *Conditions d'apparition de la précipitation :*

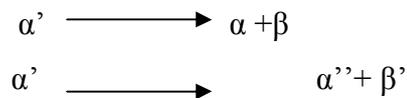
L'apparition d'une phase dans une solution solide sursaturée présente un intérêt pratique évident par suite du durcissement important qui se produit dans certaines conditions. Les conditions à remplir pour obtenir la précipitation d'une deuxième phase dans une solution solide AB sont bien connues :

1-Solubilité de B dans A croissant avec la température.

2-Recuit en phase  $\alpha$  possible (point M de la figure 1).

3-Trempe de M en N pour obtenir une solution sursaturée en l'élément B.

Pendant la précipitation il apparaît dans la matrice des phases qui sont plus riches en atomes dissous que la phase mère et la décomposition peut se schématiser par les deux relations :



où  $\alpha'$  représente la matrice sursaturée de concentration  $C_0$ ,  $\alpha$  la matrice en équilibre à la température  $\theta_N$  (concentration  $C_E$ ) avec la phase  $\beta$  donnée par le diagramme d'équilibre.  $\alpha''$  et  $\beta'$  sont des phases métastables;  $\alpha''$  est une solution solide de concentration  $C_m$  intermédiaire entre  $C_0$  et  $C_E$ ,  $\beta'$  est une phase intermédiaire dont l'évolution conduit directement ou non au précipité d'équilibre  $\beta$  [2].

#### *Type de précipitation :*

Généralement les réactions de précipitation à l'état solide peuvent se produire soit par le mode continu ou discontinu (Figure 2).

On distingue la précipitation «continue» pendant la quelle la concentration en soluté de la phase mère diminue continûment jusqu'à sa valeur d'équilibre.

Par contre si le processus de précipitation donne des colonies composées d'un agrégat avec une matrice appauvrie et d'un précipité avec un gradient de concentration discontinue qui apparaît avec la matrice mère, ce mode est dit discontinu.

La formation directe de phase d'équilibre à partir de la matrice sursaturée est représentée sur la *figure 2* où on peut voir que la matrice  $\alpha_0$  de composition  $x_2^0$  peut se transformer en particules discrètes (mode discontinu) [3].

En réalité, une ou plusieurs de transition métastable qui peuvent apparaître, sont difficiles à distinguer par métallographie, de la phase stable; aussi diverses complications peuvent apparaître [4].

La précipitation discontinue n'intervient que pour les sursaturations importantes (ex : perlite de l'alliage Fe-0.8C, alliage formant à haute température des solution solides étendues, tels que Au-Ni, Ni-Ti, Fe-Zn). La précipitation discontinue est, dans certains de ces alliages, plus rapide à basse température tandis que la précipitation continue s'observe à plus haute température où les deux types sont en compétition.

Pendant la précipitation continue la réaction peut être «générale»s'il existe une répartition uniforme des précipités dans le volume de la phase mère. Elle est au contraire dit «localisée » si la répartition des produits n'est plus uniforme avec une préférence marquée pour certains sites tels que les joints de grains ou les dislocation. La précipitation discontinue pour sa part est toujours « localisée».

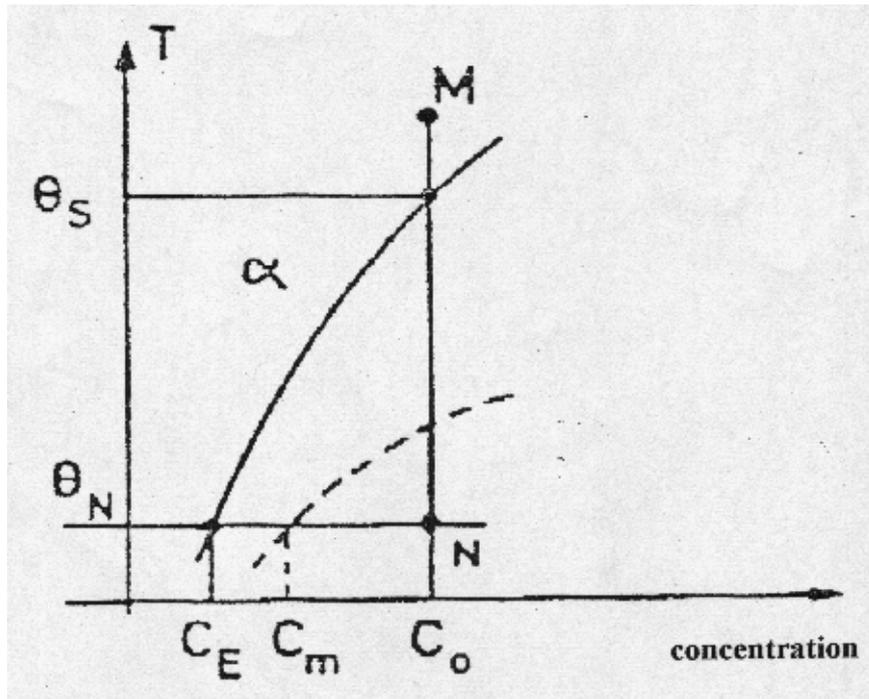


Figure 1: Portion de diagramme d'équilibre [2].

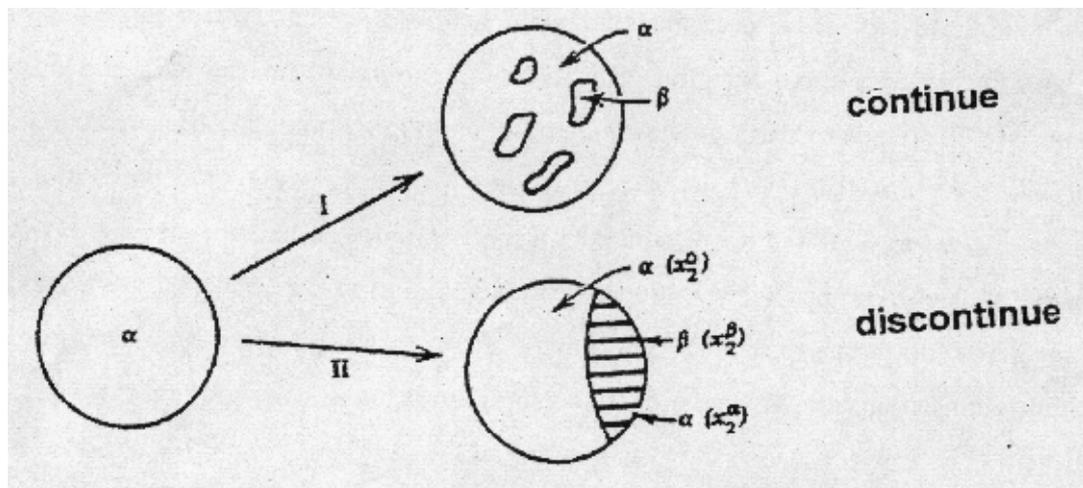


Figure 2 : Illustration schématique de deux types de réaction de précipitation [3].

## I-4 Les différents types de précipitation discontinue :

### *a- Précipitation interfaciale :*

Le produit de la précipitation présente une structure cellulaire contenant des lamelles alternées derrière un front de réaction qui est identique à un joint de grain incohérent (*Figure 3*). Pour un recuit isotherme la distance interlamellaire reste approximation constante, mais dans leurs travaux Gust et al [5] ont montré que dans certaines zones la distance interlamellaire de précipités formés isothermiquement n'a pas une valeur constante mais varie suivant une distribution Gaussienne. Dans ce type de réaction le transport de la matière est assuré par la diffusion interfaciale le long du front de réaction qui est un joint de grain de forte désorientation.

### *b- Précipitation sur les dislocations :*

Les dislocations jouent un grand rôle dans les processus de germination et de croissance des précipités, car elles forment des régions préférentielles pour la précipitation (*Figure 4*). Ce type interfaciale (en plus de ces caractéristiques de germination à l'intérieur des grains) par :

- L'orientation de la matrice appauvrie qui est la même que celle de la solution solide sursaturée.
- Les particules précipitées ne sont pas lamellaires mais de petites plaquettes de structure cristallographique bien déterminée.
- La diffusion en l'élément soluté.

La précipitation sur les dislocations se produit dans les systèmes où le volume spécifique de la matrice initial et celui du produit de la réaction sont très différents. Il est supposé que dans le processus de développement de la particule  $\beta$  les dislocations produites agissent comme de nouveaux sites de germination. Le front de réaction peut à nouveau migrer suivant un mode autocatalytique, et dans des conditions isothermes, la vitesse de migration est constante[6]. Ce type de précipitation sur les dislocations n'apparaît pas fréquemment. Cependant, dans plusieurs solutions solides, les deux types peuvent être observés simultanément.

### *c- Précipitation aux joints d'interphases :*

Les théories de la germination en phase solide, dans leurs formes les plus simplifiées, établissant une relation entre la taille critique des germes et l'énergie interfaciale mise en jeu dans la réaction montrent ainsi que la formation d'interfaces de faible énergie est généralement favorisée.

Dans la mesure où les réseaux du germe et de la matrice présentent certaines compatibilités géométriques, ils tendent donc à s'orienter rationnellement l'un par rapport à l'autre.

Dans ces conditions, pour quelques orientations de l'interphase, l'accord entre les deux réseaux peut être suffisant pour permettre l'établissement de relations de cohérence partielle entre les phases dont les différences de paramètre sont alors accommodées par formation d'un réseau de dislocations d'interface. Pour toute autre orientation en revanche aucun accord n'est possible, l'interphase possède une structure totalement désordonnée et son énergie est maximale [7].

Le problème de la précipitation à partir des joints d'interphases a fait l'objet de nombreuses études théoriques [8]. L'idée qu'un joint d'interphase immobile peut fournir des sites favorables pour la germination des particules d'une nouvelle phase à basse température, est bien acceptée [9].

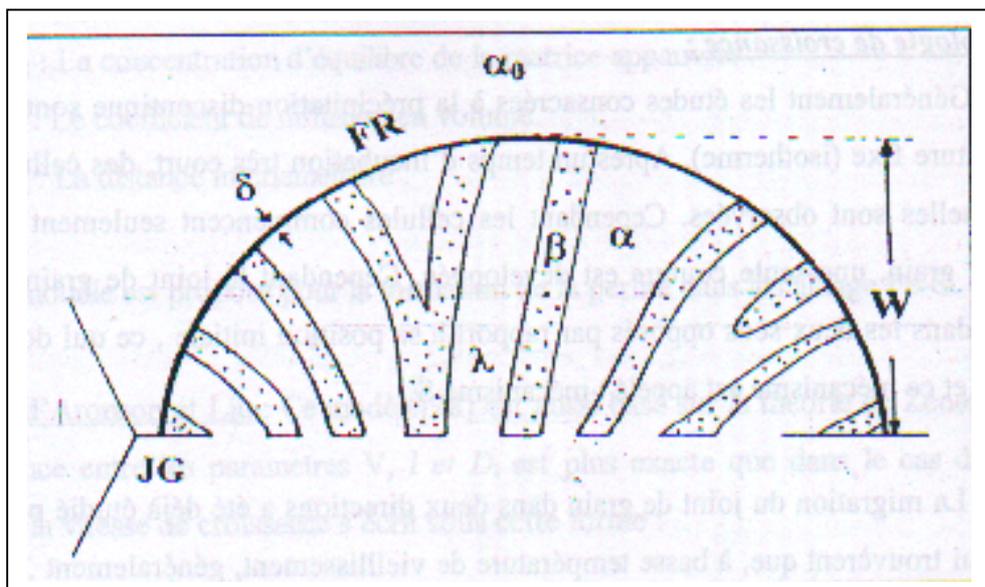


Figure 3 : Représentation schématique d'une réaction de type interfaciale.

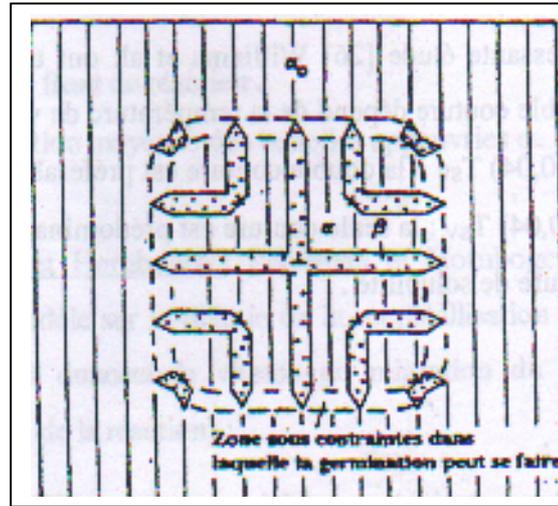


Figure 4 : Représentation schématique d'une réaction se produisant sur des dislocations.

### I-5 Evaluation de la force motrice:

« Pour la réaction de précipitation discontinue (première réaction discontinue) tout le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G_1$ , est égal à la diminution de l'énergie libre chimique ( $\Delta G_1^c$ ) plus l'augmentation de l'énergie libre de surface ( $\Delta G_1^\sigma$ ).

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^c + \Delta G_1^\sigma \dots\dots\dots (I.1)$$

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^c + 2\sigma V_m / \lambda_1 \dots\dots\dots (I.2)$$

$\sigma$  est l'énergie libre par unité de surface de l'interface  $\alpha/\beta$ ,  $V_m$  est le volume molaire et  $\lambda_1$  l'espacement interlamellaire. Si l'équilibre est atteint à la réaction le changement de l'énergie libre de Gibbs [6] s'écrit :

$$\Delta G_e^c = -RT \left[ x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1-x_0) \ln \frac{1-x_0}{1-x_e} \right] \dots\dots\dots (I.3)$$

où: R: constante des gaz parfaits.

$x_0$  : la concentration initiale de la solution solide sursaturée  $\alpha_0$ .

$x_e$  : la concentration d'équilibre du lamelle  $\alpha$ .

Selon Cahn[10], l'expression de  $\Delta G_e^c$  à l'état hors d'équilibre peut être représentée pour les basses sursaturations par :

$$\Delta G_1^c = \Delta G_e^c \left[ 1 - \left( \frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (I.4)$$

où :

$$\Delta G_1^c = -RT \left[ x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1-x_0) \ln \frac{1-x_0}{1-x_e} \right] \left[ 1 - \left( \frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (I.5)$$

Avec  $x_1$  : la concentration de la lamelle  $\alpha$  formée.

Enfin, la force motrice totale de la réaction de précipitation discontinue peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G = -RT \left[ x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1-x_0) \ln \frac{1-x_0}{1-x_e} \right] \left[ 1 - \left( \frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \right] + \frac{2\sigma V_m}{\lambda_n} \dots\dots\dots (I.6)$$

α Pour la réaction de coalescence discontinue, la force motrice se compose d'une contribution chimique et surfacique.

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^c + \Delta G_2^\sigma \dots\dots\dots (I.7)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^c + 2\sigma V_m \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \dots\dots\dots (I.8)$$

La force motrice chimique de la réaction est la différence entre la force motrice chimique d'équilibre,  $\Delta G_e^c$ , et la force motrice chimique de la première réaction discontinue,  $\Delta G_1^c$ , comme suit :

$$\Delta G_2^c = \Delta G_e^c - \Delta G_1^c \left[ 1 - \left( \frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (I.9)$$

$$\Delta G_2^c = \Delta G_e^c \left( \frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \dots\dots\dots (I.10)$$

$$\Delta G_2^c = -RT \left[ x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1 - x_0) \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_e} \right] \left( \frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \dots\dots\dots (I.11)$$

α Dans le processus de dissolution discontinue il y a également une contribution chimique et surfacique pour la force motrice :

$$\Delta G_{DD} = \Delta G_{DD}^c + \Delta G_{DD}^\sigma \dots\dots\dots (I.12)$$

$$\Delta G_{DD} = \Delta G_{DD}^c - 2 \frac{\sigma V_m}{\lambda_1} \dots\dots\dots (I.13)$$

Contrairement au processus de précipitation discontinue, la contribution de surface est négative, parce que le terme surfacique est réduit par la contribution chimique suivant la relation [11] :

$$\Delta G_{DD}^c = \frac{T_{DD}}{T_{PD}} \Delta G_{PD}^c \dots\dots\dots (I.14)$$

où:  $T_{DD}$  et  $T_{PD}$  : sont les températures absolues de vieillissement pour le processus discontinu de dissolution et de précipitation, et  $\Delta G_{DD}^c$  ( $=\Delta G_1^c$ ) est la partie chimique de la force motrice pour la réaction de précipitation discontinue

$$\Delta G_{DD}^c = \frac{T_{DD}}{T_{PD}} \Delta G_{PD}^c - 2 \frac{\sigma V_m}{\lambda_n} \dots\dots\dots (I.15)$$

$$\Delta G_{DD} = \frac{T_{DD}}{T_{PD}} \Delta G_{PD} - \left( \frac{T_{DD}}{T_{PD}} + 1 \right) \frac{2\sigma V_m}{\lambda_1} \dots\dots\dots (I.16)$$