

Métallurgie du minerai au matériau

Jean Philibert, Yves Bréchet, Alain Vignes, Pierre Combrade

Dunod éditeur , Paris 2002

ISBN 2 10 006313 8

Errata et corrigés des exercices

Les auteurs remercient les lecteurs qui voudront bien leur faire des fautes typographiques et des erreurs qui ont pu se glisser dans cet ouvrage. Les remarques de fond seront aussi les bienvenues. Les lecteurs peuvent les adresser toutes ces observations à l'un des auteurs : jean.philibert@lpces.u-psud.fr. On s'efforcera d'actualiser ces pages WEB en fonction de ce courrier.

ERRATA

REMERCIEMENTS

Quelques noms ont malencontreusement « sauté » lors d'un transcodage : François d'Heurle, Charles-André Gandin, Anne-Marie Huntz.

PARTIE 2 EXERCICES

Page 521, Exercice II,22 , Réponses : pour 3) et 4) le facteur 2 (1 -) a sauté au dénominateur de μb^2 . Pour 4), il manque une distance en dénominateur dans le terme sous logarithme.

Page 521, Exercice II.24, question 3) : 7° et non 70 (faible désorientation !).

Page 523, Exercice II.27, Question 2 : est l'énergie de marche par unité de longueur

PARTIE 3,

CHAPITRE 4, page 643, § 1.3.3

Éq. (12), il manque au second membre le facteur $/RT$ (ou $/k$ suivant les unités choisies pour les concentrations)

PARTIE 3,EXERCICES

Page 765 , Ex III.3 : erreur dans la première partie de la réponse : « ne prévoit jamais » et non « toujours ».

Page 767, Ex III.8 : quelques erreurs dans les réponses . Voir la solution

Page 767, Ex III.9 : question 2 , lire 16,5 nm et non 1,65nm.

Données numériques : Enthalpie libre, lire 10^8 J.m^{-3} et non 108 .

Page 768, Ex.III.10 : Expression de : a_0 doit être porté au carré (homogénéité des dimensions).

Page 769, Ex. III.12, question 1) : renvoi à l'équation (20) du chapitre 2.3, §4..2.

Page 771, Ex.III.15 : les valeurs du tableau ont été obtenues après un recuit de 28 heures 37 min. à 125°C .

Page 774, Ex.III.20 : question 1) Signe + et non = dans la partie droite de l'équation (les deux termes s'ajoutent).

Question 3 : $G = G_0 - 2 \quad / \quad .$

Page 774, Ex. III.21 , question 1) : Mettre D devant K dans l'équation.

Réponses : dans le cosinus hyperbolique du dénominateur $a/2$ et non a .

PARTIE IV, EXERCICES

Page 944, Exercice IV.8 : dans l'énoncé manquent deux données numériques : pression de 160 bars et rayon de 10 cm.

Page 947, exercice IV.15, Triaxialité : Point 5 : erreur dans l'énoncé sur l'effet de la contrainte hydrostatique.

PARTIE V

Page 954, planche V.1. Il s'agit évidemment d'un alliage 18-10 et non 18⁻¹⁰.

SUPPLEMENTS

II. 28. Facettage d'une surface

Une surface S quelconque peut être dissociée en facettes S_1 et S_2 correspondant à des surfaces de basse énergie, d'où une structure dite en « toit d'usine » ; le phénomène est connu sous le nom de facettage.

Soit θ l'angle entre S et S_1 et $\theta' = \theta - \theta_2$ l'angle entre les facettes S_1 et S_2 .

1) Écrire la règle de conservation de l'énergie en fonctions des aires S, S_1 et S_2 et des énergies de surface correspondantes σ , σ_1 et σ_2 (par unité d'aire).

2) Écrire les équations de conservation de l'orientation moyenne de la surface.

3) En déduire la condition de formation de facettes ou de stabilité de la surface S. Discuter sur la base d'un graphe $\sigma/\cos \theta$ en fonction de θ .

4) Une surface vicinale peut-elle se facetter en faisant apparaître des marches d'une surface simple, et des contre-marches d'orientation non simple ? Supposant σ_2 et $\sigma_1 < \sigma_2$, déterminer les conditions pour que ce facettage soit possible. On admettra que la variation maximale d'énergie de surface ne dépasse pas 20%.

III.22 – GERMINATION D'UN PRECIPITE DANS UNE SOLUTION SOLIDE

On considère une solution solide binaire A-B à partir de laquelle précipite une phase riche en B. On considère les courbes d'enthalpie libre $G(X)$ des deux phases ; soit X la fraction molaire de B, X_0 sa valeur initiale dans la solution solide étudiée.

1) On trace la double tangente aux deux courbes G et G . Soit g_0 la longueur du segment vertical compris entre $G(X_0)$ et la double tangente. Pourquoi ce n'est pas cette quantité qui doit être comme enthalpie libre motrice au dénominateur de l'expression de l'énergie d'activation G^* de la germination (éq. 23, chap.III.1) ?

2) Exprimer l'enthalpie libre motrice g en fonction des potentiels chimiques μ_A et μ_B des deux phases et des activités de A et B, puis de leurs concentrations en supposant les solutions

idéales. Si la phase est constituée de B pur, montrer que g peut s'exprimer en fonction de la sursaturation de la phase σ .

3) En fait les tout premiers germes n'ont pas la composition d'équilibre. L'enthalpie libre motrice est maximale pour des valeurs de X et X légèrement différentes des valeurs d'équilibre et données par la règle des deux tangentes parallèles, la tangente à G en X_0 et la tangente à G parallèle à la première qui détermine la valeur réelle de X . Démontrer cette règle en calculant l'enthalpie libre d'un germe de volume V dans une solution de volume V_0 , puis en calculant son extremum.

SOLUTIONS DES EXERCICES

VALEURS DE QUELQUES CONSTANTES UTILES :

Charge élémentaire $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C.

Constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s

Constante de Planck réduite $h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$ J.s

Masse de l'électron : $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

Constante de Faraday : $F = N_A e = 96\,485$ C/mol

Constante de Boltzmann : $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
 $= 0,86 \cdot 10^{-4}$ eV/K

Constante molaire des gaz : $R = 8,314$ J.mol⁻¹.K⁻¹

Volume molaire normal : $V_m = 0,0224$ m³/mol.

Zéro absolu = -273,15 °C.

1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J.
 $= 23\,061$ cal/mol
 $= 96\,485$ J/mol

1 kgforce = 9,807 N
1 kgf/mm² = 9,807 MPa
1 dyne/cm² = 10^{-7} MPa
1 bar = 10^5 Pa
1 psi = $6,89 \cdot 10^{-3}$ MPa (pound per square inch)
1 torr = 133 Pa.

1 erg/cm² = 1 mJ/m²

PARTIE II

II.1 – EMPILEMENTS

Pas de difficulté

II.2 – RESISTIVITE ELECTRIQUE DU CUIVRE

On calcule d'abord la constante de proportionnalité entre ρ et $(z)^2$, soit $(5 - 1) \cdot 10^{-10} \cdot 10^3$ m. Le reste du calcul ne présente aucune difficulté.

Application : contrôle du degré de pureté du cuivre par mesure de résistivité électrique à très basse température.

II.3 – RESISTIVITE

Par trempe, si ρ_0 désigne la résistivité en l'absence de traitement thermique :

$$\rho(T) = \rho_0(T) + B C_1(T) = \rho_0(T) + B \exp(-E_f/k_B T)$$

Avec $\rho_0(T) = \rho_0(78K)$

$$\rho(T_1)/\rho(T_2) = \exp(-E_f/k_B) [(1/T_1) - (1/T_2)] = 0,4/9$$

D'où

$$(E_f/k_B) = - \ln(0,4/9) / [(1/T_1) - (1/T_2)]$$

$$E_f/k_B = 11\,556 \text{ et } E_f = 0,994 \text{ eV avec } k_B = 0,86 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

On en déduit les concentrations de lacunes $C_1 = \exp(-E_f/k_B T) =$ respectivement $3,5 \cdot 10^{-6}$ et $7,8 \cdot 10^{-5}$.

II.4 – ENERGIE SUPERFICIELLE

1) facile à dessiner. La face (110) montre des rangées parallèles qui ne se touchent pas ; la face (111) l'empilement dense.

$$2) n_V = 4/a^3 ; n_S(100) = 2/a^2 ; n_S(110) = 2/a^2 ; n_S(111) = 4/a^2 \cdot 3.$$

3) En intégrant $E \cdot n(E) dE$ entre 0 et E_F , on intègre un terme en $E^{3/2} dE$ qui donne $(2/5)E_F^{5/2}$ à diviser par l'intégrale de $n(E)dE$ qui donne un terme en $(3/2) E_F^{3/2}$. Le rapport est donc en $(3/5)E_F$. Les autres termes devant les intégrales se simplifient de sorte que l'énergie moyenne des électrons vaut $(3/5)E_F$.

$$1) \text{ Avec } N_V = 4/a^3, \text{ il vient } E_F = (h^2/2m) (3/2 n)^{2/3} = (h^2/2m) (12/a^3)^{2/3}.$$

5) En volume, la densité d'états s'évalue dans l'espace des k. Les points représentatifs des états compris entre E et E + dE, c'est à dire entre k et k + dk, sont dans le volume $4 \pi k^2 dk$. Dans un cube de côté L, les vecteurs d'onde sont des multiples de $2\pi/L$, l'espace k est maillé en éléments $(2\pi/L)^3$; il en contient donc $L^3/8\pi^3$. Le volume $4 \pi k^2 dk$ contient donc $4 \pi k^2 dk \cdot (L^3/8\pi^3)$ états. Comme $E = \hbar^2 k^2/2m$, on obtient la densité d'états :

$$n(E)dE = (L^3/4\pi^2) (2m/\hbar)^{3/2} E^{1/2} dE.$$

A deux dimensions les états k, k + dk sont contenus dans l'aire $2 \pi k dk$. La maille de l'espace k est maintenant $(2\pi/L)^2$. L'aire considérée contient donc $2 \pi k dk \cdot (L^2/4\pi^2)$ On trouve alors

$$n_S(E)dE = (L^2/2\pi) (m/\hbar^2) dE.$$

La densité d'états est constante.

$$\text{Energie de Fermi : } E_{FS} = (\hbar^2/2m) 2 n_S.$$

Energie moyenne. Intégrale entre 0 et E_{FS} de $E \cdot n(E)$ donne $(1/2)E_{FS}^2 /$ intégrale de $n(E)$ donne E_{FS} . D'où l'énergie moyenne égale à $E_{FS}/2$.

$$5) E_{FS}(100) = (\hbar^2/m)(2/a^2)$$

$$E_{FS}(110) = (\hbar^2/m)(2/a^2)$$

$$E_{FS}(111) = (\hbar^2/m)(4/a^2 \cdot 3)$$

D'où le classement :

$$E_{FS}(110) < E_{FS}(100) < E_{FS}(111) < E_{FV}$$

En unités \hbar^2/ma^2 :

$$2 < 2 < 4/3 = 2,31 < 3,84.$$

6) Le niveau de Fermi étant le même (équilibre volume/surface), on se rapporte à ce niveau commun et on compare les énergies moyennes situées respectivement à $2/5 E_{FV}$ ou

$1/2 E_{FS}$, pour obtenir la différence d'énergie moyenne des électrons entre les trois surfaces et le volume :

$$E = -(1/2) E_{FS} + (2/5)E_{FV}$$

soit respectivement 0,83 (110) ; 0,536 (100) et 0,38 (111).

Multiplions ces quantités par $h^2 / ma^2 = 2 \times 3,8 \times / (3,5)^2 = 1,95 \text{ eV}$

$$E \text{ (eV)} = 1,62 \text{ (110)} ; 1,05 \text{ (100)} \text{ et } 0,741 \text{ (111)}$$

Les valeurs de l'énergie superficielle sont égales à $n_s \times E$. Comme $1 \text{ eV} = 1,62 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, on trouve, avec les valeurs de nS calculées en 1) :

$$(110) = (1,62 \times 2 / a^2) \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 3 \text{ J/m}^2.$$

$$(100) = (1,05 \times 2 / a^2) \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 2,74 \text{ J/m}^2$$

$$(111) = (0,741 \times 4 / a^2 \cdot 3) \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 2,24 \text{ J/m}^2.$$

II.5 – SOLUTION SOLIDE

La concentration de 0,75% masse correspond à 4,2%atomique d'oxygène et 95,8% de Nb..

Hypothèse substitution : Il y a 2 atomes par maille, donc $2 \times 0,958 \times 92,9 + 2 \times 0,042 \times 16 = 179,344$ grammes pour un volume $6,02 \cdot 10^{23} \times (3,311 \cdot 10^{-8})^3$, d'où une densité égale à 8,21.

Hypothèse insertion : par maille $2 \times (92,9 + 0,042 \times 18) = 187,31$. Densité : 8,57.

Conclusion : solution d'insertion.

II.6 – SOLUBILITE

On écrit pour une mole, n atomes de soluté, X leur fraction molaire

$$G = n H + RT \{ X \ln X + (1-X) \ln(1-X) \}$$

On peut négliger $\ln(1-X)$. Tous calculs faits, il vient :

$$X = \exp(- H/kT) = \exp(- 0,22 \times 1,6 \cdot 10^{-19} / 1,38 \cdot 10^{-23} \times 500) = 6,1 \cdot 10^{-3}.$$

II.7 et II.8 -réponses données en fin des énoncés ;

II.9 -THERMODYNAMIQUE DES ALLIAGES

1) $V_A = V / n_A$, si n_A est petit et n_B pratiquement constant. Le nombre de moles de A est égal à $n_A = 100/84 = 1,19$ mole.

D'où en divisant l'expression de V par 1,19

$$V_A = 107,9 + 0,513X_A(2 - X_A)$$

2) On écrit :

$$dV = (V / T)_{p,nA} + (V / p)_{T,nA} + \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B$$

A p et T constants :

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B.$$

Mais par différentiation de $V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B + n_A d\bar{V}_A + n_B d\bar{V}_B.$$

Comparant les deux dernières équations la relation proposée se déduit immédiatement.

$$3) dV_B = -(X_A/X_B)dV = -(X_A/X_B) (1,026 - 1,026) X_A dX_A$$

Après intégration entre les limites $X_B = 1$ et X_B , on obtient

$$V_B = - 1,026 (1 - X_B)^2/2 + cste, \quad \text{avec : cste} = 96,50$$

$$V_B = 96 + 1,026 X_B - 0,513 X_B^2$$

Le volume molaire s'en déduit sans difficulté :

$$V_m = X_A V_A + X_B V_B$$

II.10 – RECUIT DE DEFANTS

La vitesse d'élimination des défauts est proportionnelle à $\exp(-E_m/kT)$.

Pour le rapport des vitesses aux deux températures :

$$v_2/v_1 = \exp[-(E_m/k)(1/T_1 - 1/T_2)]$$

D'où :

$$\begin{aligned} E_m &= k \ln(v_2/v_1) / (1/T_1 - 1/T_2) \\ &= 0,86 \cdot 10^{-4} (\text{eV}) \times \ln(27) (1/348 - 1/398) \\ &= 0,78 \text{ eV ou } 75,3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Précision sur le rapport des vitesses $y = v_2/v_1$:

$$E_m = k (y/y) / (1/T_1 - 1/T_2)$$

avec $E_m = 0,05 \text{ eV}$,

$$dy/y = 0,21$$

Précision sur les températures ; dérivons par rapport à T_1 :

$$E_m = k \ln(v_2/v_1) (dT/T^2) / (1/T_1 - 1/T_2)^2$$

D'où $T = 2,7\text{K}$.

II.11 – INTERDIFFUSION : FACTEUR THERMODYNAMIQUE

D'après la définition du potentiel chimique, avec X pour X_A :

$$= 1 + (\ln / \ln X) = (X/k_B T) (\mu / X)$$

Par ailleurs (chap.II.3, éq.13) :

$$\mu = G(X) + (1 - X) (dG/dX)_T$$

Définissant :

$$G'' = d^2G/dX^2,$$

Il vient :

$$= X(1 - X) G'' / k_B T.$$

II.12 – ELIIMINATION DE LACUNES D'IRRADIATION

On considère un cylindre creux axé sur la ligne de dislocation de rayon extérieur R , de rayon intérieur b . Les conditions aux limites sont :

$$C(R_\infty) = C_\infty$$

$$C(R_b) = C_L$$

1) En coordonnées cylindriques l'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r D \frac{\partial C}{\partial r}$$

En régime stationnaire avec D constant, cet equation se réduit à :

$$\frac{d}{dr} r \frac{dC}{dr} = 0$$

La solution est de la forme :

$$C = A + B \ln r$$

Avec les conditions aux limites ci-dessus :

$$C - C_L = \frac{C - C_L}{\ln(R/R_c)} \ln(r/R_c)$$

2) Le flux total de lacunes arrivant sur la dislocation par unité de longueur vaut :

$$\begin{aligned} &= 2\pi R_c \times D(dC/dr)_{R_c} \\ &= 2\pi D \frac{C - C_L}{\ln(R - R_c)} \end{aligned}$$

II.13 – AUTODIFFUSION DU SILICIUM

a) Nombre de coordination 4, donc 4 sauts possibles de longueur telle que $a^2 = 3(a/4)^2$.

D'où $D = (1/6) \nu_s a^2 = 3(a/4)^2$

= (1/8) $\nu_s a^2$ en introduisant le facteur de corrélation f.

b) Calcul de D à 1000°C : $5,8 \exp(-4,1 / 8,65 \cdot 10^{-5} \times 1273) = 3,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$

D'où $\nu_s = 8D/f a^2 = 1,9 \text{ s}^{-1}$.

c) Fréquence totale de sauts $\nu = 4 \nu_s = 7,6 \text{ s}^{-1}$ et temps de résidence $\tau = (1/6) = 0,13 \text{ s}$.

d). Avec 8 atomes par maille, il y a $8/(4,53 \cdot 10^{-8})^3 = 8,6 \cdot 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$ Fraction molaire de lacunes $N_l = 10^{16}/8,6 \cdot 10^{22} = 1,16 \cdot 10^{-7}$. D'où la fréquence de saut $w_l = \nu/N_l = 1,6 \cdot 10^7$.

II.14 – RECUIT D'HOMOGENEISATION D'UN ACIER

1) Les dendrites sont écrasées et allongées par le laminage à chaud. La différence de composition entre bandes riches et pauvres entraîne une différence de trempabilité, donc des microstructures différentes après traitement thermique adéquat, différences révélées par attaque métallographique.

2) on pose (méthode de séparation des variables) $c(t,x) = (c_m^0/2) \sin(x/\lambda) \cdot (t)$.

Portant dans l'équation de diffusion, il vient :

$$dt/dt = - D/\lambda^2$$

$$(t) = \exp(- D t / \lambda^2)$$

D'où la solution :

$$(c,t) = (c_m^0/2) \sin(x/\lambda) \cdot \exp(- D t / \lambda^2)$$

1) On veut réduire l'amplitude de ségrégation d'un facteur 4 : $\exp(- D t / \lambda^2) = 1/4$ ou :

$$t = (\lambda^2 / D) \ln 4$$

A 1300°C, $D = 1,85 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. D'où : $t = 1,9 \cdot 10^3 \text{ s}$ (près d'une demi-heure)

A 1100°C, $D = 8,5 \cdot 10^{-11}$ et $t = 41 \cdot 10^3 \text{ s}$, soit un peu plus de 11 heures.

II.15 – HOMOGENEISATION D'UN ALLIAGE CU-MG

Réponses données sans besoin de calculs.

II.16 – INTERDIFFUSION DANS DES FILMS MINCES

Comme l'épaisseur h du dépôt d'or est 1000 fois plus petite que celle de la feuille d'argent L, la solution de l'équation de Fick s'écrit :

$$c(x,t) = \frac{c_0 h}{L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi x/L) \cdot \exp(-n^2 \pi^2 D t / L^2) \right]$$

L'application numérique donne ${}^2Dt/L^2 = 7,12$. Calculons pour $x=0$ les deux premiers termes de la série :

$$\begin{aligned} n=1 & ; \exp(-7,12) = 8,09 \cdot 10^{-4}, \\ n=2 & , \exp(-28,48) = 4,27 \cdot 10^{-13}. \end{aligned}$$

Ce terme ainsi que les suivants sont négligeables devant le premier. De même pour $x=1$. Le calcul des concentrations superficielles est alors immédiat :

$$\begin{aligned} C(0,t) & = 10^{-3}C_0(1 + 2 \times 8,09 \cdot 10^{-4}) = 1,00162 \cdot 10^{-3}C_0 = 0,0016 \%(\text{masse}) \\ C(L,t) & = 10^{-3}C_0(1 - 2 \times 8,09 \cdot 10^{-4}) = 0,9984 \cdot 10^{-3}C_0 = 0,998 \%(\text{masse}). \end{aligned}$$

Après homogénéisation totale, la concentration est $C_m = C_0 h/L = 10^{-3} \cdot C_0$, soit 0,1 % masse. Si l'homogénéisation a été réalisée à $\pm 1\%$ près :

$$C(0,t) = C_m \times 1,01 \text{ et } C(L,t) = C_m \times 0,99.$$

Soit $C(0,t) - C(L,t) = 0,02 C_m$. D'où la durée du traitement nécessaire :

$$C(0,t) - C(L,t) = 4(C_0 h/L) \exp(-{}^2Dt/L^2) = 4C_m \exp(-{}^2Dt/L^2) = 0,02 C_m$$

$${}^2Dt/L^2 = \ln(4/0,02) = 5,3$$

$$\text{Comme } {}^2D/L^2 = 1,98 \cdot 10^{-4}, t = 2,67 \cdot 10^4 \text{ s} = \text{environ } 7\text{h}1/2.$$

II.17 – PERMEATION DE L'HYDROGENE

La solution de l'équation de diffusion est donnée dans les livres spécialisés. Elle peut être retrouvée par la méthode de séparation des variables :

$$C(x,t) = X(x) \cdot T(t)$$

L'équation de diffusion devient :

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D$$

$$\frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} = -\lambda^2$$

Les solutions de ces équations sont de la forme :

$$T = \exp(-\lambda^2 Dt)$$

$$X = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x$$

D'où :

$$C(x,t) = \sum_{m=0} (A_m \sin \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) \exp(-\lambda_m^2 Dt)$$

Conditions aux limites :

$$C(0,t) = C_1$$

$$C(L,t) = 0$$

On exprime les conditions initiales, et multipliant par $\sin(n\pi x/L)$ et intégrant par parties, après quelques calculs, on arrive à l'expression proposée

$$\frac{C(x,t)}{C_1} = 1 - \frac{x}{\ell} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{\ell} \exp - \frac{n^2 \pi^2 Dt}{\ell^2}$$

Le flux de sortie est donné par :

$$J = -D \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=L}$$

$$dC/dx = C_1 \left[-\frac{1}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\pi}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} \exp -\frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right]$$

soit :

$$-(dC/dx)_{x=L} = C_1 \left[\frac{1}{L} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp -\frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right]$$

La fonction exponentielle décroît très vite avec n : le rapport du premier terme au second vaut $\exp(3^{-2}Dt/L^2)$, supérieur à 10 pour un gaz comme l'hydrogène ($D = 10^{-7}-10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ et t quelques dizaines d'heures, L millimétrique). D'où le flux de sortie:

$$J = \frac{DC_1}{L} \left[1 - 2 \exp -\frac{\pi^2 Dt}{L^2} \right]$$

Pour des temps très longs (t → ∞) :

$$J = \frac{DC_1}{L}$$

Il s'agit alors d'un régime stationnaire, le flux étant indépendant du temps.

3) Calcul du flux intégré, à partir de l'expression du flux de sortie :

$$\begin{aligned} Q(t) &= \int_0^t J(L,t) dt \\ &= \frac{DC_1}{L} t - \frac{2L^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp -\frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2} \\ &= \frac{DC_1}{L} t + \frac{2L^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \left[1 - \exp -\frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right] \end{aligned}$$

Pour des temps assez longs, on peut négliger l'exponentielle par rapport à l'unité :

$$Q(t) = \frac{DC_1}{L} t + \frac{2L^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2}$$

On rappelle que :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = -1 + \frac{1}{4} - \frac{1}{9} + \dots = -\frac{\pi^2}{12}$$

Par suite :

$$Q(t) = \frac{DC_1}{L} t - \frac{L^2}{6D}$$

La courbe $Q(t)$ est donc asymptote à la droite de pente DC_1/L , qui coupe l'axe des temps en

$$= L^2/6D$$

Sur le graphe $Q(t)$ on trace cette droite asymptotique, on détermine ainsi $L^2/6D$, d'où l'on déduit le coefficient de diffusion D .

II.18 – PERMEATION DE L'HYDROGENE/APPLICATION NUMERIQUE

1) D'après la réaction d'oxydation $(1/2)H_2 \rightarrow H^+ + e^-$, un Faraday correspond à une demi-mole d'hydrogène gazeux. Par suite, pour 1 μCb , on aura $10^{-6} \times 0,5/96\ 500$ mole, c'est à dire un volume

$$10^{-6} \times 0,5 \times 22\ 400 / 96\ 500 = 1,161 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 H_2 \text{ TPN.}$$

D'où la correspondance entre flux volumique d'hydrogène et courant :

$$J(\text{cm}^3 H_2 \text{ TPN. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 1,161 \cdot 10^{-7} i (\mu A \cdot \text{cm}^{-2}).$$

2) Pas de difficulté pour tracer les courbes $J(t)/J$ en normalisant par rapport à l'état stationnaire $i(\infty) = 0,93$, soit $J = 1,08 \cdot 10^{-7}$. Par intégration graphique (la vieille méthode des pesées reste valable ! ou par la méthode des trapèzes, ou par un quelconque logiciel) on obtient la courbe du flux intégré $Q(t)$.

3) trois évaluations de D sont alors possibles

a) la courbe $J(t)$ montre un temps de sortie $t_1 = 0,0151 L^2/D$ voisin de 30 min. . D'où $D = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

b) $J(t)/J(\infty) = 0,529$ pour $t_2 = 0,167 L^2/D$. avec $t_2 = 3,75 \text{ h} = 225 \text{ min}$, $D = 6,95 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

c) $Q(t)$ peut sur sa plus grande partie être assimilée à une droite dont l'intersection avec l'axe t fournit une détermination de t_2 . On trouve $t_2 = 198 \text{ min}$, d'où $D = 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

4) la solution approchée pour les temps courts ($= Dt/L^2 < 0,3$)

$$\frac{J(t)}{J} = \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \exp -\frac{1}{4\tau}$$

permet de tracer le graphe théorique et de le comparer à la courbe expérimentale en prenant $D=7$ ou $8 \cdot 10^{-8}$ pour encadrer la courbe théorique pour des durées inférieures à 400 min. L'accord n'est pas très bon. Le désaccord peut-être attribué à des pièges internes et/ou de surface. Il explique la dispersion des valeurs de D obtenues par les trois méthodes. En principe la courbe de seconde polarisation devrait être plus proche du profil théorique, les pièges se trouvant alors saturés.

5) Avec $J = 1,08 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, et $D = 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on calcule la concentration à la face d'entrée :

$$C_1 = J L/D = 0,103 \text{ cm}^3 H_2 \text{ TPN par cm}^3 \text{ de métal.}$$

Le paramètre du fer valant $2,86 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, on a par cm^3 : $1/(2,86)^3 \cdot 10^{-24} = 4,27 \cdot 10^{22}$ mailles cristallines, soit avec 12 sites tétraédriques (T) par maille, $5,13 \cdot 10^{23}$ sites T par cm^3 .

A la quantité $0,103 \text{ cm}^3 H_2 \text{ TPN}$ correspond $0,103/22\ 400$ mole, soit $(0,103/22\ 400) \times 10^{23} = 4,6 \cdot 10^{18}$ molécules d'hydrogène, soit $9,2 \cdot 10^{18}$ atomes. La concentration atomique de l'hydrogène sur les sites T vaut donc

$$9,2 \cdot 10^{18} / 5,13 \cdot 10^{23} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

II.19- MODELE DE MARTIN

1) Le flux de diffusion d'un constituant est d'après les équation phénoménologiques proportionnel au gradient de potentiel chimique de ce constituant, si l'on néglige les terme croisés (c'est à dite les gradients des potentiels chimiques des autres constituants). Par définition du potentiel chimique (Chap2.3, éq.(1) :

$$J_{th} = -L \mu = -L (\partial F / \partial C)$$

et en explicitant le gradient de concentration :

$$J_{th} = -L \frac{\partial}{\partial C} \frac{\partial F}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$J_{th} = -L \frac{\partial^2 F}{\partial C^2} C$$

2) A ce flux « thermique », c'est à dire dû aux sauts atomiques par activation thermique, s'ajoute sous irradiation un flux « balistique », qui force les atomes à descendre leur gradient de potentiel. On donne à ce flux une forme très simple en le supposant proportionnel au gradient de concentration :

$$J_{bal} = -D_{bal} C$$

Ajoutant les deux contributions :

$$J = -L \frac{\partial^2 F}{\partial C^2} + \frac{D_b}{L} C.$$

3) L'expression de l'énergie libre d'une solution régulière est dérivée deux fois :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial C^2} = -2A + kT \frac{1}{C(1-C)}$$

D'où :

$$D_{th} = L \frac{\partial^2 F}{\partial C^2} = L (-2A + kT \frac{1}{C(1-C)})$$

Nous écrivons une expression semblable pour le coefficient de diffusion effectif, avec une température effective T_{eff} . mais d'après l'expression du flux total démontrée en 2) :

$$D_{eff} = L \frac{\partial^2 F}{\partial C^2} + D_b = D_{th} + D_b$$

Il vient :

$$-2AL + LkT_{eff} \frac{1}{C(1-C)} = -2AL + LkT \frac{1}{C(1-C)} + D_b$$

Comme

$$\frac{1}{C(1-C)} = \frac{1}{kT} \frac{L}{2A} + D_{th}$$

Il vient :

$$\frac{T_{eff}}{T} = \frac{D_b + D_{th}}{D_{th}} \quad \text{ou} \quad T_{eff} = T \left(1 + \frac{D_b}{D_{th}} \right)$$

II.20 – DISSOCIATION DES DISLOCATIONS

La formule bien connue devient avec $b = a/2$ pour la structure CFC :

$$d = a^2 \mu / 4$$

On calcule en nm respectivement : 1,76 ; 4,86 ; 9,96 ; 13,3 ; 42,6.

II.21- SOURCE DE FRANK-READ

1) Sous l'effet de la cission sur le plan de glissement de la boucle de vecteur de Burgers b , un glissement d'amplitude b s'effectue sur une aire égale à r^2 . Le travail de la contrainte est égal

à $\times b \times r^2$. La boucle de dislocation de rayon r représente une énergie élastique, que l'on évalue à l'aide de la valeur de l'énergie de ligne par unité de longueur de dislocation : $2 r \times (1/2)\mu b^2$.

$$W = \times b \times r^2 - 2 r \times (1/2)\mu b^2$$

Le rayon d'équilibre de la boucle est donné par la valeur extrême de W :

$$dW/dr = 2 r b - \mu b^2 = 0$$

soit :

$$r = \mu b/2 .$$

2) Moulin de Frank-Read. Le raisonnement est analogue, en considérant un segment de boucle de rayon r , de centre O , s'appuyant sur le segment linéaire $AB = L$. Soit θ l'angle qui définit le segment de boucle de longueur r . Son énergie de ligne vaut $r \times (1/2)\mu b^2$. Le travail de la cisson est donné par $b \times$ (aire définie par le cercle de rayon r est le segment L). Cette aire vaut :

$$r^2(\theta/2) - \text{aire du triangle } OAB = (r^2/2)(1 - \sin \theta)$$

D'où :

$$W = r \times (1/2)\mu b^2 - (b) \times (r^2/2)(1 - \sin \theta)$$

On cherche l'extremum de W en dérivant cette expression. Pour cela il nous faut une seule variable, et donc exprimer $R = L/\sin(\theta/2)$. Après quelques lignes de calcul élémentaire on trouve l'extremum pour $\theta = \pi/2$, soit $r = \mu b/L$.

II.22 – DISLOCATIONS PHASE L12

1) La maille L_{12} est dérivée d'une maille cubique à faces centrées (fig. II.2.23). Le passage d'une dislocation $(1/2)(110)$ de la structure CFC crée une faute d'ordre, puisque ce vecteur fait passer d'un atome A à un atome B . Une seconde dislocation de même vecteur de Burgers fait passer de B à A et rétablit l'ordre. D'où un ruban de paroi d'antiphase entre la paire.

2) Soit d la distance entre les deux dislocations de cette paire : l'énergie de la faute d'ordre vaut d par unité de longueur de dislocation, si ϵ est l'énergie de faute par unité d'aire. Soit f la fraction volumique dans les précipités de structure L_{12} et R leur rayon. Deux cas sont à distinguer :

a) $d \gg R$. Le ruban de faute de largeur d englobe f petits précipités par unité d'aire, d'où une aire de précipités fd et une énergie fd par unité de longueur de dislocations.

b) $R > d$. La paire de dislocations coupe un certain nombre de précipités dans lesquels elles créent un ruban de défaut. Les particules coupées sont comprises dans un cylindre d'axe situé entre les deux dislocations et de rayon R . dans ce volume R^2 par unité de longueur de dislocations, se trouvent présentes $n R^2$ particules. Comme $1/f = n (4/3) R^3$ (hypothèse de particules sphériques), cela fait $(3/4)(f/R)$ particules coupées par la paire. Mais ces particules sont coupées suivant des sections plus ou moins grandes de rayon compris entre 0 et R . le rayon moyen d'une sphère se calcule facilement : $\langle R \rangle = R/2^{1/3} = 0,79 R$. Le ruban de largeur d occupe donc une aire égale à $2 \langle R \rangle d = 1,6 R d$. D'où l'énergie

$$E_{\text{paroi}} = (3/4)(f/R) \times 1,6 R d \times \epsilon = 1,2 f d \epsilon .$$

3) La force d'interaction (répulsion) entre deux dislocations coin parallèles est donnée par l'expression (20) page 457 (chap. II.6). Soit x la distance entre les deux dislocations :

$$F_{\text{rép}} = [(\mu b^2)/2 (1 - \nu)](1/x).$$

Pour calculer l'énergie élastique répulsive, intégrons cette force depuis une distance assez grande D où elle est négligeable (la taille de grains, ou la distance moyenne entre particules dans le cas de gros précipités) jusqu'à leur distance d'équilibre d :

$$E_{\text{irrôlé}} = [(\mu b^2)/2 (1 - \nu)] \ln (d/D).$$

4) pour calculer la distance d'équilibre, écrivons que la force de répulsion ci-dessus est égale à la force d'attraction due à la faute. Cette dernière tend à réduire la largeur du ruban de défaut ; elle est donnée par la dérivée de l'énergie calculée en 2), soit $dE_{\text{paroi}}/dd = f$ à un facteur numérique près, égal à 1 ou proche de 1. Il vient :

$$d = [(\mu b^2)/2 (1 - \nu)] (1/f).$$

5) Une contrainte extérieure appliquée peut déplacer les dislocations, mais ne modifie pas l'équilibre calculé ci-dessus, donc ne change pas la valeur de d .

6). La microscopie électronique en transmission permet l'observation de ces accouplements de dislocations par suite de la présence de paroi d'antiphase.. Il faut éventuellement recourir à la techniques du champ faible pour avoir la résolution nécessaire vu la faible distance entre les dislocations de la paire. Des exemples en ont été donnés dans le livre (fig . II.6.44 , et II.6.61).

II.23 – ATTAQUE DES JOINTS DE GRAINS

1) Le profil de la surface à l'aplomb des joints de grains est imposé par l'équilibre des trois forces : tensions superficielles σ_s de part et d'autre et tension interfaciale σ_j du joint de grains.

2) Soit 2θ la valeur de l'angle dièdre formé par le sillon intergranulaire. La relation d'équilibre des tensions superficielles s'écrit

$$\sigma_j = 2 \sigma_s \cos \theta.$$

D'où $\cos \theta = 0,5/3,2 = 0,156$, et $\theta = 81^\circ$.

L'angle dièdre vaut $2\theta = 162^\circ$.

II.24 – ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS

1) Equilibre des tensions interfaciales entre particule et joint de grain :

$$\sigma_j = 2 \sigma_i \cos \theta/2$$

Où σ_i désigne la tension interfaciale entre particule et métal et θ l'angle formé par les tangentes au point triple (particule-joint de grains). La particule à l'équilibre n'est donc pas sphérique, elle s'aplatit sous forme de deux calottes sphériques accolées pour respecter la condition ci-dessus. Sa forme dépend donc de la nature du joint de grains où elle se situe.

2) Les particules de silice n'étant pas cristallisées, il est raisonnable de prendre une tension interfaciale σ_i constante. En effet celles qui se trouvent à l'intérieur des grains sont bien sphériques.

3) Joints de faible désorientation $\cos \theta/2 = (1/2) 0,17$ à $0,25$ soit $\theta/2 = 85$ à 83° .

Joints de forte désorientation $\cos \theta/2 = 0,35/2$, soit $\theta/2 = 80^\circ$.

On en déduit le rapport diamètre a / épaisseur b des particules. Un peu de géométrie montre que

$$a/b = \sin \theta/2 / (1 - \cos \theta/2)$$

soit respectivement $a/b = 1,09$, $1,15$ et $1,194$. Les mesures sont donc assez délicates, vu les faibles différences de forme.

II.25 - SEGREGATION INTERGRANULAIRE

a) teneur en C : $40 \cdot 10^{-6}$ g de C par g de Fe, soit $(40 \cdot 10^{-6}/12)/(1/55,85) = 186$ ppm atomiques.

Surface totale de joints de grains dans 1 cm³ : Supposons des grains cubiques de $20 \cdot 10^{-4}$ cm. Nous avons $3 \times (1/20 \cdot 10^{-4})$ surfaces de 1 cm² chacune de joints, soit $1,5 \cdot 10^3$ cm².

Nombre de sites . La maille compte 2 atomes. Nombre de mailles par cm³ : $1/(2,87 \cdot 10^{-8})^3 = 4,23 \cdot 10^{22}$, soit $8,46 \cdot 10^{22}$ atomes/cm³ ; d'où, en prenant la puissance 2/3 : $19,3 \cdot 10^{14}$ sites/cm².

Au total $19,3 \cdot 10^{14} \times 1,5 \cdot 10^3 = 2,89 \cdot 10^{18}$ sites par cm³.

Par cm^3 on a $8,46 \cdot 10^{22} \times 186 \cdot 10^{-6}$ atomes de C = $1,57 \cdot 10^{19}$. Si tous ces atomes ségrègent aux joints, le taux de couverture est égal à $1,57 \cdot 10^{19} / 2,89 \cdot 10^{18} = 5,44$.

b) teneur en Ti requise 186 ppm at., soit $186 \cdot 10^{-6} \times 47,9 / 55,85 = 159,5$ ppm masse.

c) teneur en N : 30 ppm masse, soit $(30 \cdot 10^{-6} / 14) / (1 / 55,85) = 120$ ppm at.

Si cet azote se combine préférentiellement à Ti dans TiN, il reste $186 - 120 = 46$ ppm Ti qui peuvent se combiner à 46 ppm de C ; reste en solution $186 - 46 = 140$ ppm C. Le taux de couverture du C ségrégré serait alors égal à $5,44 \times 140 / 186 = 4,1$.

d) nouveau bilan en présence d'aluminium. 40 ppm masse d'Al = $(40 / 27) (1 / 55,85) = 82,7$ ppm at.

Cet aluminium se combine à 82,7 ppm N sous forme AlN, il reste libre $120 - 82,7 = 37,3$ ppm N ? Si celui-ci se combine au Ti, il reste libre $186 - 37,3 = 148,7$ ppm qui peuvent se combiner à la même quantité de C. rest en solution $186 - 148,7 = 37,3$ ppm C qui peut ségréger aux joints avec un taux de couverture $5,44 \times 37,3 / 186 = 1,1$.

II.26 – CONTAMINATION DES SURFACES

Soit une aire de 1 m^2 : elle sera frappée en moyenne par la sixième des molécules contenues dans le volume $1 \times vt$, si v est la vitesse moyenne des molécules (agitation thermique), puisque celles qui ont une composante de vitesse suivant la normale à la surface ont autant de chances de s'approcher que de s'éloigner de la surface. La vitesse est donnée par la relation $(1/2)mv^2 = (3/2)RT$.

Si l'on admet un taux de collage égal à l'unité (toutes les molécules qui frappent la surface restent adsorbées), le nombre de molécules adsorbées par unité d'aire vaut :

$$n = (1/6) (3RT / m)^{1/2} \cdot N \cdot t$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume.

Avec $T = 300\text{K}$ et $m = 0,030 \text{ kg/mol}$ (valeur moyenne de l'azote et de l'oxygène), $n = 83,24 \cdot N \cdot t$. À la pression atmosphérique, il y a $6 \cdot 10^{23} / 22,4 \cdot 10^{-3} = 0,27 \cdot 10^{26}$ molécules par m^3 . À la pression p (mmHg), $2,7 \cdot 10^{25} \times (p/760)$:

$$N = 83,24 \times 0,27 \cdot 10^{26} \times (p/760) \times t = 2,96 \cdot 10^{25} \text{ p.t.}$$

Évaluons le nombre de sites d'adsorption par unité d'aire. Pour un métal de masse molaire 60 g et de densité 8 (soit $8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$), le nombre d'atomes par m^3 vaut $(6 \cdot 10^{23} / 60 \cdot 10^{-3}) \times 8 \cdot 10^3 = 8 \cdot 10^{28}$. Par m^2 , $(8 \cdot 10^{28})^{(2/3)} = 1,86 \cdot 10^{19}$. Comptons deux sites atomiques pour une molécule adsorbée. Pour former une monocouche :

$$2,96 \cdot 10^{25} \text{ p.t.} = 1,86 \cdot 10^{19} / 2$$

$$t = 3,1 \cdot 10^{-7} / p$$

D'où :

p(mmHg)	t (seconde)
1	$3 \cdot 10^{-7}$
10^{-3}	$3 \cdot 10^{-4}$
10^{-6}	0,3
10^{-9}	300

II.27 – TRANSITION RUGUEUSE

Considérons sur une surface plane une marche de longueur L . Cette marche peut affecter une forme quelconque par suite de la présence de décrochements.

1) La configuration de la marche est donc un zigzag fait de petits segments linéaires. A chaque tronçon de longueur L , la marche peut changer de direction suivant n directions. Comme

il y a sur la marche un nombre L/ζ de telles possibilités, le nombre de configurations possibles vaut

$$W = n^{(L/\zeta)}$$

D'où la valeur de l'entropie de configuration :

$$S = k_B \ln W = k_B (L/\zeta) \ln n$$

2) Si ϵ est l'énergie de marche par unité de longueur,

$$F = L[\beta - (k_B T/\zeta) \ln n]$$

3) L'énergie libre devient négative au-dessus d'une température

$$T_R = \frac{\beta \zeta}{k_B \ln n}$$

appelée température de transition rugueuse. Au dessus de cette température, il est avantageux de créer des marches de longueur L quelconque, ce qui diminue l'énergie libre du système. Au contraire à basse température les marches affectent la forme la plus simple possible (uniquement des marches géométriquement nécessaires).

II. 28. — FACETTAGE D'UNE SURFACE

1) $S_1 + S_2 < S$. (1)

2) Comme l'angle de la facette S_2 avec la surface primitive vaut θ_2 , par projection sur le plan S et le plan perpendiculaire

$$\begin{aligned} S &= S_1 \cos \theta_2 + S_2 \cos(\theta_2 - \theta_1) \\ S_1 \sin \theta_1 &= S_2 \sin(\theta_2 - \theta_1) \end{aligned} \quad (2)$$

On en déduit les valeurs de S_1 et S_2 :

$$\begin{aligned} S_1/S &= \sin(\theta_2 - \theta_1) / \sin \theta_2 \\ S_2/S &= \sin \theta_1 / \sin \theta_2 \end{aligned} \quad (3)$$

3) Reportant ces deux expressions dans le bilan d'énergie (1) :

$$\gamma > \gamma_1 \sin(\theta_2 - \theta_1) / \sin \theta_2 + \gamma_2 \sin \theta_1 / \sin \theta_2.$$

Utilisant les relations trigonométriques classiques, on arrive à :

$$\frac{\gamma}{\cos \theta} > \gamma_1 \left(1 - \frac{\text{tg} \theta}{\text{tg} \theta_2} \right) + \gamma_2 \frac{\text{tg} \theta}{\text{tg} \theta_2} \frac{1}{\cos \theta_2} \quad (4)$$

Sur un graphe $y = \gamma / \cos \theta$ vs. $\text{tg} \theta$, on trace la droite représentative de (4), de pente $(\gamma_2 / \cos \theta_2 - \gamma_1) / \text{tg} \theta_2$ et d'ordonnée à l'origine γ_1 . Le facettage sera possible pour tous les cas représentés par des points situés au-dessus de cette droite ; par contre, au-dessous on s'attend à une surface rugueuse à l'échelle atomique, puisque par hypothèse S n'est pas une surface de basse énergie. Le facettage sera favorisé la plupart du temps si la pente de cette droite est négative, soit pour $\gamma_1 > \gamma_2 / \cos \theta_2$, soit θ_1 nettement supérieur à θ_2 (on s'attend en effet à $\theta_2 < \theta_1/2$).

4) Posons $\gamma_1 = k$ avec $0,8 < k < 1$, l'inéquation (4) donne :

$$\frac{\text{tg} \theta}{\text{tg} \theta_2} < \frac{\frac{1/k}{\cos \theta} - 1}{\frac{1/k}{\cos \theta_2} - 1}$$

Supposons $\alpha_2 < \alpha_1$, donc $\cos \alpha_1 > \cos \alpha_2$. comme $1,2 > 1/k > 1$, au second membre le numérateur est inférieur au dénominateur, il s'en suit que $\tan \alpha_1 / \tan \alpha_2 < 1$, en conformité avec l'hypothèse de départ. Le facetage suggéré est donc possible.

PARTIE III

III.1 - CARBURATION/NITRURATION DU FER

Les calculs numériques ne présentent aucune difficulté.

Les réactions sont au voisinage du point A_3 environ 3 fois plus rapides ($\sim D$) dans la ferrite que dans l'austénite. Les diffusivités de C et N sont quasi égales. Dans un traitement de carbo-nitruration, les profondeurs affectées par ces deux éléments durcissants sont pratiquement égales.

III.2 - LOI CINÉTIQUE JMA

1° On calcule le taux d'avancement X par le rapport des valeurs de l/l_0 au temps t et 400 s (réaction terminée) : $X = (l/l_0)/8 \cdot 10^{-3}$.

La loi JMAK peut s'écrire sous la forme

$$\ln[-\ln(1-X)] = n \ln t + \ln K.$$

D'où la construction graphique : $\ln[-\ln(1-X)]$ en fonction de $\ln t$. On peut tracer une droite de pente $n=3$.

2) Un logiciel d'interpolation donne exactement $n = 3,003$ et $\ln K = -15,42$. D'où la constante $K = \exp(-15,42) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

3) le « temps d'incubation » dépend de la sensibilité des mesures. Pour les deux valeurs proposées, $X = 1,25 \cdot 10^{-2}$ et $1,25 \cdot 10^{-3}$. Dans ces conditions $\ln(1-X) \approx -X$. Donc

$$n \ln t = \ln X - \ln K$$

On calcule : $t = 39,6$ et $18,4$ s respectivement.

4) On applique à nouveau la formule avec $X = 1/2$. on calcule : $t_{1/2} = 151$ s.

5) Achèvement de la transformation pour $X = 1 - 1,25 \cdot 10^{-2}$ ou $X = 1 - 1,25 \cdot 10^{-3}$.

Le calcul semblable aux précédents donne respectivement 280 et 321 s.

6) Calcul de l'énergie d'activation. Par définition :

$$n \ln t_{1/2} = \ln(\ln 2) - \ln K = -0,3665 - \ln K$$

D'où la valeur de K à 574 °C où $t_{1/2} = 205$ s : $K = 1,675 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Si K suit une loi d'Arrhenius :

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Avec $T_1 = 888$ K et $T_2 = 847$ K :

$$Q/R = (-15,422 + 15,602)/1,45 \cdot 10^{-5} = 0,124 \cdot 10^5.$$

D'où $Q = 8,314 \times 0,124 \cdot 10^5 = 103\,000$ J/mol.

III.3 - LOI JMAK SUPERFICIELLE .

Soit \dot{N} le taux de germination supposé constant et G la vitesse de croissance radiale
Aire d'une particule $r^2 = G^2 t^2$. Si la particule a germé au temps t_0 , son aire au temps t vaut :

$$A = G^2 (t - \tau)^2.$$

Le nombre de germes formés pendant $d\tau$ vaut $\dot{N}d\tau$ par unité d'aire non transformée. Si les particules sont en nombre assez faible pour rester isolées, la fraction superficielle couverte de particules au temps t sera :

$$f = \pi \dot{N} G^2 \int_0^t (t - \tau)^2 d\tau = (\pi/3) \dot{N} G^2 t^3$$

Afin de tenir compte des interférences entre particules, on écrit une forme exponentielle :

$$f = 1 - \exp -(\pi/3) \dot{N} G^2 t^3.$$

III.4 – CINÉTIQUE ISOTHERME

Dérivant deux fois l'expression

$$f = 1 - (1/2)^{t/\tau}$$

on observe que la vitesse de transformation est continûment décroissante.

Au contraire, avec la relation JMAK, le point d'inflexion est obtenu pour

$t = (n-1)/Kn$. Il n'existe donc que pour $n > 1$. Expérimentalement et par simulation, on connaît des cas où $n < 1$. En outre cette valeur ne correspond pas à $f=1/2$. On trouve le temps pour 50% de transformation :

$$= (0,69/1/n)^{1/n}$$

L'équation JMAK peut donc se mettre sous la forme :

$$f = 1 - \exp[-0,69 (t/\tau)^n]$$

L'équation JMAK est donc plus souple, ce qui n'est pas étonnant, car elle contient deux paramètres ajustables.

La représentation graphique classique $\ln[\ln(1-f)]$ vs. $\ln t$ prévoit dans un cas une pente égale à 1, et dans l'autre égale à n .

III.5 - GERMINATION HOMOGENE/HETEROGENE

1) Reprenons les relations relatives au germe critique sphérique:

$$r = \frac{2\gamma}{g_\beta - g_\alpha}$$

$$G = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(g_\beta - g_\alpha)^2}$$

Le volume du germe critique $V_1^* = (4/3)r^{*3}$ est substitué dans la seconde expression ; il vient

$$G_1^* = (1/2)V_1^* (g_\beta - g_\alpha) = (1/2) V_1^* g_v.$$

2) pour un germe hétérogène en forme de calotte sphérique on montre dans le cours que

$$G_2^* = G_1^* (1/4)(2 - 3\cos\alpha + \cos^3\alpha)$$

où α est l'angle de mouillage. Le volume de la calotte sphérique peut s'écrire, avec R rayon de la sphère :

$$V_2 = \pi R^3 \int_0^\alpha \sin^3\alpha d\alpha$$

qui s'intègre facilement en posant $\cos \theta = t$ et $\sin \theta d\theta = -dt$

On obtient

$$V_2 = \left(\frac{R^3}{3}\right)[2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta] = \left(\frac{R^3}{3}\right)(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$$

Comme $V_1 = \frac{4R^3}{3}$, $V_2/V_1 = [2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta]/4$, d'où :

$$G_2^*/G_1^* = V_2/V_1.$$

NB. a) De la même façon que pour V_2 il est facile de calculer l'aire de la surface courbe de la calotte sphérique : $A = 2 R^2 (1 - \cos \theta)$.

b) Attention, suivant les ouvrages R désigne soit le rayon de courbure, soit le rayon du cercle de la partie plane de la calotte. Dans cet exercice, la notation est R pour le rayon de courbure et r pour le rayon du cercle dans le plan de la calotte.

3) Avec $\theta = 30^\circ$, $G_2^*/G_1^* = V_2/V_1 = 0,013$, soit un facteur considérable. Le rayon de courbure R^* est le même dans les deux cas, mais le rayon du plan de la calotte vaut $r_2^* = R^* \sin \theta = (1/2) R_1^*$ et sa hauteur $h^* = R^*(1 - \cos \theta) = 0,13 R^* = 0,26 r_2^*$. En germination hétérogène, le germe critique est donc beaucoup plus petit qu'en germination homogène.

Application numérique : $R^* = 2 \times 0,2 / 3,5 \cdot 10^{-8} = 1,14 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,14 \text{ nm}$. Pour le rayon du plan de la calotte $r_2^* = 0,57 \text{ nm}$.

III.6 - GERMINATION HETEROGENE

1) Calculons le G de formation d'un germe.

Terme de volume : $g_v \times R^2 h$, où g_v est la différence d'enthalpie libre des phases et par unité de volume. Supposons la température telle que g_v soit négative.

Terme de surface : une grande face cohérente, une grande face semi-cohérente, le chant incohérent ; moins la suppression de l'aire correspondante de joint de grains, soit $R^2(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3) + 2 Rh \gamma_3$:

$$G = -g_v \times R^2 h + R^2(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3) + 2 Rh \gamma_3$$

Le rayon critique est donné par

$$G/R = 0 \text{ et } G/h = 0$$

$$G/R = -2 Rh \gamma_3 + 2 R(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3) + 2 h \gamma_3$$

$$G/h = -R^2 \gamma_3 + 2 R \gamma_3$$

Cette dernière expression s'annule pour

$$R^* = 2 \gamma_3 / g_v$$

Portant cette valeur dans G/R , il vient

$$h^* = 2(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3) / g_v$$

D'où :

$$G^* = 4 \gamma_3^2 (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3) / g_v^2.$$

2) On suppose tous les termes d'énergie de surface égaux. Les expressions ci-dessus deviennent :

$$R^* = 2 \gamma / g_v$$

$$G^* = 4 \pi r^2 \gamma_v$$

Ces expressions sont identiques à un facteur près (4 au lieu de $16\pi/3$ pour G^*) à celles du germe sphérique (chapitre III.1, éq. (22) et (23)).

3) La germination dans ce modèle ne pourra être spontanée (c'est à dire il existera une barrière d'activation) si R^* et h^* sont positifs, aux températures où γ_v est bien négatif. Cette condition est remplie si $\gamma_1 + \gamma_2 > \gamma$. Cette condition s'interprète fort bien, par le coût en énergie interfaciale due à la substitution d'une aire de joints de grains par les deux interfaces γ .

III.7 – SOLIDIFICATION DU CUIVRE

1) A la température d'équilibre solide/liquide, la différence d'enthalpie libre des deux phases est nulle. L'enthalpie libre de formation d'un amas solide se réduit donc au terme d'énergie de surface. Pour un amas sphérique de rayon r :

$$G(r) = 4\pi r^2 \gamma$$

Cet amas de volume $(4/3)\pi r^3$ contient n atomes. La probabilité de former un amas solide de n atomes - c'est-à-dire de rayon r - dans un volume de cuivre liquide contenant n_0 atomes est donné par la relation de Boltzmann : $n_0 \exp[-G(r)/k_B T_F]$. Elle est égale à 1 pour :

$$n_0 = \exp[G(r)/k_B T_F] = \exp[4\pi r^2 \gamma / k_B T]$$

Négligeons la différence de volume molaire du solide et du liquide. Le volume de l'amas vaut $(4/3)\pi r^3 = 200$, d'où :

$$r = [600 / 4\pi]^{1/3}$$

et

$$n_0 = \exp\{4\pi [600 / 4\pi]^{2/3} \gamma / k_B T_F\}$$

Avec les valeurs numériques données, on calcule $n_0 = 8,9 \cdot 10^{30}$ atomes, soit un volume de cuivre liquide de 142 m^3 !

2) Même calcul pour des amas de 100 et 10 atomes : des volumes respectivement égaux à $3,6 \cdot 10^{19}$ et $1,6 \cdot 10^{10}$ atomes, soit 0,5 et $2,58 \cdot 10^{-16} \text{ mm}^3$ de liquide.

Un mm^3 de liquide contient donc en moyenne 2 amas solides de 100 atomes et $1/2,58 \cdot 10^{-16} = 4 \cdot 10^{15}$ amas de 10 atomes. La probabilité d'amas de 200 atomes est pratiquement nulle.

3) A température inférieure à T_F , G contient 2 termes :

$$G(r) = (4/3)\pi r^3 (G_{\text{solide}} - G_{\text{liquide}}) + 4\pi r^2 \gamma$$

Comme à l'équilibre $G = H - T \Delta S = 0$, il vient :

$$G_{\text{solide}} - G_{\text{liquide}} = H[1 - (T/T_F)]$$

Où H est la chaleur latente de solidification qui vaut $-1,88 \cdot 10^9 \text{ J/m}^3$. Pour une surfusion de 100°C , c'est-à-dire $T = 1256 \text{ K}$

$$G_{\text{solide}} - G_{\text{liquide}} = -0,139 \cdot 10^9 \text{ J/m}^3$$

Un amas de 100 atomes occupe un volume $1,6 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ et une surface de $6,59 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. D'où :

$$G(r) = 1,6 \cdot 10^{-27} \times (-0,139 \cdot 10^9) + 6,59 \cdot 10^{-18} \times 0,127 = 0,613 \cdot 10^{-18}$$

Dans 1 mm^3 , il y a $10^{-9} / 1,6 \cdot 10^{-29} = 6,25 \cdot 10^{20}$ atomes. D'où le nombre d'amas de 100 atomes par mm^3 à 1256 K :

$$6,25 \cdot 10^{20} \exp\{-0,613 \cdot 10^{-18} / 1,38 \cdot 10^{-23} \times 1256\} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ amas/mm}^3$$

Valeur à comparer à 2 au point de fusion.

III.8 – SOLIDIFICATION

- 1) En supposant les courbes de solidus et liquidus linéaires, le coefficient de partage entre solide et liquide du cuivre dans l'aluminium vaut $k = 5,66/33 = 0,712$.
- 2) Le profil de concentration dans un barreau solidifié à vitesse constante est donné par la courbe b de la figure III.2.32 (diffusion seulement dans le liquide). Le rapport V/D vaut $5 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-9} = (5/3) \cdot 10^3$.

En tête du front de diffusion le profil de concentration du cuivre obéit à l'équation (2). La largeur d de la zone enrichie en soluté Al peut être évaluée en se donnant une valeur de la concentration, par exemple C_0 à 10% près.

$$\frac{C - C_0}{C_0} = \frac{1 - k}{k} \exp -\frac{V}{D} d$$

Avec $(C - C_0)/C_0 = 10\%$, on calcule $d = 0,83$ mm.

Autre calcul par l'intersection avec l'horizontale C_0 de la tangente au profil en son point maximum, ce qui revient à linéariser l'équation ci-dessus. Comme $(C_{\max} - C_0)/C_0 = (1 - k)/k$ et la pente en $x=0$ vaut $-(1 - k)/k (V/D)$, la valeur de d est approchée par $D/V = 0,6$ mm. Enfin on peut considérer la distance à laquelle le pic d'enrichissement local est réduit à $1/e$ de sa valeur, c'est à dire $(V/D)d = 1$, soit $d = 0,6$ mm.

- 3) Remarquons que k_e peut varier entre k_0 et 1 suivant l'épaisseur de la couche stagnante. Le liquide est plus riche qu'en l'absence de convection, comme on s'y attend. Si l'on prend pour épaisseur de la couche stagnante, la valeur déterminée ci-dessus D/V , le terme dans l'exponentielle est égal à -1 . D'où :

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) / e} = 0,87$$

Dans le cas d'une forte convection dans le liquide, $k_e = k_0$ (courbe c de la figure III.2.32). Si la convection est négligeable, l'épaisseur de la couche stagnante est grande et $k_e \rightarrow 1$. Le profil de concentration est plat (courbes b ou a).

III.9 - TRANSFORMATION - DU FER.

- 1) L'accolement des plans (110) et (111) est décrit par la figure III.5.11. La cohérence est assurée par les arrangements hexagonaux ou pseudo-hexagonaux des atomes. La distance entre proches voisins (côté de l'hexagone) vaut $a \sqrt{2}/2 = 0,3564 \sqrt{2}/2 = 0,2520$ nm en phase et $a \sqrt{3}/2 = 0,2866 \sqrt{3}/2 = 0,2482$ nm en phase.

Le degré de cohérence ou écart paramétrique par accolement des plans (110) et (111) vaut : $(0,2520 - 0,2482)/0,2482 = 1,53\%$.

- 2) Dans le plan d'accolement, la cohérence est assurée suivant la condition :

$$(n + 1) \times 0,2482 = n \times 0,2520$$

d'où $n = 65$. Sur la distance $n \times 0,2520 = 16,4$ nm il y a un plan supplémentaire côté, c'est à dire une dislocation de vecteur de Burgers $a \sqrt{3}/2 = 0,2866 \sqrt{3}/2 = 0,2482$ nm.

Manifestement il s'est glissé une erreur dans la donnée ; il faut lire pour la distance entre dislocations 16,5 nm et non 16,4 nm.

- 3) Enthalpie libre de formation d'un germe en forme de disque

$$\begin{aligned} G &= (\frac{r^2}{10} \times r/10) g_v + 2 \frac{r^2}{10} \sigma_i + 2 \frac{r}{10} \times (\frac{r}{10}) \times \sigma_3 \\ &= (\frac{r^3}{10}) g_v + 2,6 \frac{r^2}{10} \sigma_i \\ &= - 2,5 \cdot 10^{-19} + 65,5 \cdot 10^{-19} = 62,7 \cdot 10^{-19} \text{ J.} \end{aligned}$$

Cette valeur est considérable. En effet la dimension choisie ($r = 2 \text{ nm}$) est très inférieure au rayon critique que l'on calcule facilement en annulant la dérivée de G en fonction de r :

$$r^* = (52/3) \left(\frac{\gamma_i}{g_V} \right) = 34,6 \text{ nm.}$$

4) La germination d'une aussi petite plaquette peut être favorisée à l'aplomb d'une dislocation, si l'on suppose que ceci relaxe l'énergie élastique de la dislocation sur une distance de l'ordre de r .

$$E = (\mu b^2/2) \times r = (1/2) 83 \cdot 10^9 (0,2482)^{-1} \times 2 \cdot 10^{-9} = 50 \cdot 10^9 \text{ J.}$$

Cette valeur devient comparable à l'enthalpie de formation du germe.

III.10 - DEMIXTION SPINODALE.

1) La température de démixtion est donnée par l'expression (40) du chapitre II.3 : $T_c = \frac{\gamma}{2R}$.
D'où :

$$\gamma = 2 RT_c = 2 \times 8,314 \times (700 + 273) = 1348 \text{ J/mol}$$

2) Le facteur du terme d'énergie de gradient vaut ¹ :

$$= \frac{a_0^2}{6} = (RT_c/3)a_0^2 = (8,315 \times 900/3) \times (0,25 \cdot 10^{-9})^2 = 1,56 \cdot 10^{-16} \text{ J.m}^2/\text{mol}$$

Calcul de g'' :

$$G = -X(1-X) + RT[X \ln X + (1-X) \ln (1-X)]$$

$$G' = -2X + RT [\ln X - \ln(1-X)]$$

$$G'' = -2 + RT \left[\frac{1}{X} + \frac{1}{(1-X)} \right]$$

Pour un alliage équiatomique :

$$G'' = -2 + 4 RT$$

Avec $\gamma = 2 RT_c$:

$$G'' = -4R(T_c - T) = -4 \times 8,314 \times 400 = -13300 \text{ J/mol}$$

Les deux termes du rapport γ/G'' ont tous deux été calculés par mole. Il n'y a donc pas lieu de passer aux énergies par unité de volume. D'où, en négligeant le terme d'énergie élastique :

$$= \left[\frac{\gamma^2}{G''} \right]^{1/2} = 9,6 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,95 \text{ nm.}$$

A 500°C, on trouverait 1,4 nm.

4) Évaluons l'importance des effets élastiques : $\frac{2}{3} E/(1-\nu) = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ J/m}^3$. Nous devons l'évaluer par mole pour rester homogène. Dans 1 m^3 , il y a $4/(0,25 \cdot 10^{-9})^3$ atomes, à diviser par $6,02 \cdot 10^{23}$ pour obtenir le nombre de moles par m^3 : soit $42,5 \cdot 10^4 \text{ moles/m}^3$. Le terme élastique vaut donc $1,5 \cdot 10^9 / 42,5 \cdot 10^4 = 3538 \text{ J/mol}$.

Ce terme est d'un ordre de grandeur comparable à G'' . Le terme au dénominateur est $G'' + 2 \cdot \frac{2}{3} E = -13300 + 3538 = -9762 \text{ J/mol}$. D'où

$$= \left[\frac{\gamma^2}{G'' + 2 \cdot \frac{2}{3} E} \right]^{1/2} = 1,12 \text{ nm.}$$

A 500°C, $r_c = 3,06 \text{ nm}$: l'effet est très sensible.

L'effet de cohérence accroît légèrement la longueur critique.

III.11 - PRECIPITATION DE LA FERRITE

1) On se reporte à un diagramme de phase Fe-C, par exemple à la figure III. 3.5. A 800 °C, l'austénite contenant 0,15% masse de carbone est en sursaturation : il se forme de la ferrite. Sa composition peut être évaluée en supposant que la ligne d'équilibre γ/α est une droite, passant par les points 0% à 912 °C et 0,022% à 727 °C : on trouve par interpolation $0,022 \times (912-800)/(912-727) = 0,013 \% = C_1$. Cette ferrite est supposée en équilibre avec une austénite contenant 0,46 % C d'après une évaluation analogue (valeur un peu en excès, car la ligne γ/α est légèrement concave). La croissance de la ferrite va se produire par rejet du carbone excédentaire dans l'austénite : il s'ensuit un enrichissement de celle-ci au voisinage de l'interface

¹ Vu l'expression de γ , on note que γ doit avoir des dimensions en J.m^2 . il doit donc y avoir une erreur dans l'énoncé pour la valeur de γ : il faut mettre le paramètre de réseau au carré.

ferrite/austénite. En supposant l'équilibre local à l'interface, le profil de carbone varie de $C_2 = 0,46\%$ à $C_0 = 0,15\%$ suivant une loi en fonction erreur. La croissance de la ferrite est régie par la diffusion de ce carbone excédentaire dans l'austénite.

2) La solution du problème de diffusion est un peu compliquée, puisque l'interface / est mobile. A la suite de Zener on peut choisir une solution approchée en supposant un profil linéaire.

Calculons la vitesse de croissance. Soit C_1 et C_2 les compositions à l'interface et x l'épaisseur de la plaquette de ferrite. Pour que l'interface avance de dx , il faut évacuer $(C_2 - C_1)dx$ moles de carbone dans la phase . Ce carbone diffuse dans l'austénite sous l'effet du gradient dC/dx à l'interface, soit un flux $D(dC/dx)$ et pendant le temps dt

$$D(dC/dx)dt = (C_2 - C_1)dx . \text{ D'où}$$

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{C_2 - C_1} \frac{dC}{dx}$$

Avec un profil linéaire entre C_2 et C_0 sur une distance , $dC/dx = (C_2 - C_0)/$. Pour déterminer , on écrit la conservation de la quantité de carbone qui est passée de la ferrite à l'austénite :

$$(C_0 - C_1) x = (C_2 - C_0)/2$$

La vitesse de croissance devient :

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D(C_2 - C_0)^2}{2(C_2 - C_1)(C_0 - C_1)} \frac{1}{x}$$

D'où en intégrant :

$$x = \frac{(C_2 - C_0)}{(C_2 - C_1)^{1/2}(C_0 - C_1)^{1/2}} \sqrt{Dt}$$

Avec les valeurs des concentrations le facteur devant la racine carrée vaut 1,25. Donc

$$x = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ t cm.}$$

Par exemple 130 μm au bout d'une heure. Noter que la vitesse de croissance varie comme $1/\text{t}$: elle est continûment décroissante.

III.12 - PRECIPITATION

1) L'énergie motrice de précipitation est donnée par la différence pour la composition X_0 entre l'ordonnée du point de la courbe $G(X_0)$ et l'intersection de la tangente à la courbe $G(X)$ à l'abscisse X_e avec la verticale en X_0 .

L'ordonnée de ce point d'intersection vaut $G(X_e) + (X_0 - X_e)(dG/dX)_{X_e}$. L'énergie motrice de précipitation vaut donc :

$$G = G(X_0) - G(X_e) - (X_0 - X_e)(dG/dX)_{X_e}$$

Reprenons l'expression de l'enthalpie libre G d'une solution régulière :

$$G(X) = X(1 - X) + RT [X \ln X + (1 - X) \ln (1 - X)]$$

D'où

$$dG/dX = -2 X + RT [\ln X - \ln(1 - X)]$$

Par substitution dans la première équation, on trouve aisément

$$G = -2 (X_0 - X_e)^2 + RT \{X_0 \ln(X_0/X_e) + (1 - X_0) \ln [(1 - X_0)/(1 - X_e)]\}.$$

2) Ignorant la valeur de X_e , le calcul ne peut être effectué que pour une solution idéale ($X_e = 0$)

$$G = 8,314 \times 873 \times \{0,1 \ln (0,1/0,02) + 0,9 \ln (0,9/0,98)\} \\ = 612 \text{ J/mol}$$

Pour une solution régulière la valeur de G serait plus faible. Avec $X_e = 0,02$, le terme en X_e est égal -93,4 J/mol de sorte que $G = 520 \text{ J/mol}$.

3) Si les volumes molaires des deux phases sont égaux les fractions volumiques sont données par la règle du levier appliquée aux fractions molaires X . Si la phase précipitée est pure, $X=1$ et la fraction précipitée vaut $f = (X_0 - X_e)/(1 - X_e) = 8,2 \%$.

4) Si les précipités forment un réseau cubique, un volume de 1 m^3 en contient $N = (1/50 \cdot 10^{-9})^3$. Supposons les précipités de forme cubique de côté a . La fraction volumique vaut $f = Na^3$, l'aire totale $S = 6Na^2 = 6 N^{1/3} f^{2/3} = 6 \cdot (1/50)10^9 (0,082)^{2/3} = 2,26 \cdot 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ soit $2,26 \cdot 10^7 \times 10^{-5} = 226 \text{ m}^2/\text{mol}$. En supposant des précipités sphériques on trouverait $1,83 \cdot 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ soit $183 \text{ m}^2/\text{mol}$.

D'où l'énergie interfaciale : $226 \times 0,2 = 45,2 \text{ J/mol}$.

Valeur à comparer à $G = 612 \text{ J/mol}$. La contribution à l'énergie interfaciale est de 7,4 %.

5) pour des précipités équidistants de $1 \mu\text{m}$, $N = (1/10^{-6})^3$ et $S = 1,13 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3 = 11,3 \text{ m}^2/\text{mol}$ et une énergie interfaciale $2,26 \text{ J/mol}$.

III.13 - CROISSANCE D'UN PRECIPITE

1) On détermine l'épaisseur de la couche appauvrie autour de la particule sphérique de rayon R en appliquant la loi de conservation du soluté. La concentration dans le précipité est passée de C_0 à C'' , soit une quantité $(4/3) R^3 (C'' - C_0)$, quantité égale à celle contenue dans la couronne sphérique d'épaisseur ΔR de concentration variant de C' à C_0 , de concentration moyenne $(1/2) (C_0 - C')$:

$$(4/3) R^3 (C'' - C_0) = 4 R^2 \Delta R \times (1/2) (C_0 - C') \\ = (2/3) R (C'' - C_0) / (C_0 - C').$$

2) Croissance par diffusion : le flux sur la surface $4 R^2$ est égal en valeur absolue à $D (dC/dx) = D (C_0 - C') / \Delta R$. La quantité correspondante de soluté fait grossir le précipité de dR pendant le temps dt , soit la quantité de soluté $4 R^2 dR \times (C'' - C')$. D'où :

$$4 R^2 dR \times (C'' - C') = 4 R^2 D (C_0 - C') / \Delta R \times dt$$

Avec la valeur de ΔR déterminée plus haut, il vient :

$$2R dR = 3 (C_0 - C')^2 / (C'' - C_0) (C'' - C') D dt.$$

$$R = M (Dt)^{1/2}$$

Avec

$$M^2 = 3 (C_0 - C')^2 / (C'' - C_0) (C'' - C')$$

Le rayon croît comme \sqrt{Dt} et la vitesse comme $1/\sqrt{Dt}$.

3) le coefficient de diffusion dans cette expression est soit le coefficient de diffusion de l'interstitiel (cas de C ou N), soit pour une solution de substitution binaire le coefficient d'interdiffusion puisque les atomes d'une espèce se substituent à ceux de l'autre espèce pour former le précipité.

4) Application numérique

$$M = 3 \times 8 / 65 \cdot 73 = 0,20.$$

$$dR/dt = (M/2) \sqrt{D/t} = 1,4 \cdot 10^{-8} / \sqrt{t} \text{ (cm/s)} = 1,4 \cdot 10^{-4} / \sqrt{t} \text{ (\mu m/s)}$$

Pour une durée de précipitation d'une heure

$$dR/dt = 2,3 \cdot 10^{-6} \mu\text{m/s} = 8,4 \text{ nm/heure.}$$

III.14 – ZONE DENUDEE AUTOUR DES JOINTS DE GRAINS

1)- On vérifie facilement que l_0^2 varie linéairement en fonction du temps . Comme

$$l_0^2 = 2(Dt)^{1/2}$$

une régression linéaire donne la pente de cette droite égale à $1,218 \cdot 10^{-14}$ avec un coefficient de régression: 0,998.

$$D = (1/4) 1,218 \cdot 10^{-14} = (3,05 \pm 0,15) 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}.$$

2)- On prévoit un profil de concentration en fonction erreur avec les valeurs fixées de la concentration initiale c_0 (ici pour $x = 0$) et c_1 au joint de grains:

$$(c - c_1)/(c_0 - c) = \text{erf}(x/2 \sqrt{Dt})$$

D'après les données $c_0 = 7.5\%$ et $c_1 = 0\%$. La solution ci-dessus devient:

$$x/2 \sqrt{Dt} = \text{erf}^{-1}(c/c_0)$$

Le détail des calculs est donné dans le tableau ci-dessous , la troisième colonne a été calculée à l'aide d'une table de la fonction erreur.

x (cm x10 ⁷)	c/c ₀	erf ⁻¹ (c/c ₀)
0	0-0.06	0-0.055
38	8.3 10 ⁻²	0.07
100	0.187	0.17
145	0.38	0.35
205	0.29-0.42	0.26-0.39
250	0.38	0.35
300	0.466-0.653	0.44-0.665
350	0.483	0.46
405	0.42-0.587	0.39-0.58
460	0.673	0.69
500	0.653	0.665
560	0.84	0.99
750	0.82	0.95
760	0.987	1.76
810	0.97	1.54
850	1.05	-
910	-	-

Une régression linéaire :

$$x = A \text{erf}^{-1}(c/c_0)$$

donne $A = (4,92 \pm 0,48) 10^{-5}$ avec un facteur de corrélation peu satisfaisant: 0,9268.

On calcule ensuite:

$$D = (A/2)^2/t = (4,92/2)^2 10^{-10} / 48 \times 3600$$

$$D = (3,5 \pm 0,7) 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1},$$

valeur comparable à celle qui avait été déterminée en 1.

3) Du fait de la dispersion des points, on peut tenter une méthode simplifiée. On remarque que la première partie de la courbe en erf peut être assimilée à une droite de pente $2/\sqrt{Dt}$; on trace donc une droite à travers les premiers points du c/c_0 vs. x . Sa pente vaut $p = 1,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$; celle-ci est égale à $0,2/\sqrt{Dt}$ en unités sans dimension (c/c_0 , $u = x/2 \sqrt{Dt}$) :

$$p = (c/c_0)/x = (c/c_0)/(u \cdot 2 \sqrt{Dt}) = (2/\sqrt{Dt}) (1/2 \sqrt{Dt})$$

$$D = 1/p^2 t = 1/ (1,8 \cdot 10^4)^2 \times 48 \times 3600 = 5,55 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}.$$

4) Une autre explication du phénomène suppose qu'après trempe les lacunes ont été pompées par les joints de grains, ce qui crée une zone de part et d'autre des joints appauvrie en lacunes, donc à faible coefficient de diffusion, d'où une précipitation ralentie dans cette zone. Suivant les cas les deux mécanismes sont plus ou moins importants.

III.15 – PRECIPITATION INTERGRANULAIRE

La solution est de la forme :

$$\frac{c - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Les valeurs de c_0 et c_s doivent être soigneusement choisies. Ici $c_0 = 4,5\%$ selon la composition nominale de l'alliage ou $4,6\%$ d'après les mesures expérimentales. Par ailleurs c_s est la concentration à l'aplomb du joint de grains.

Les profils de concentration obéissent à une fonction erreur de chaque côté du joint. Posons donc $|x|$ dans l'argument de la fonction erreur et choisissons correctement l'origine des abscisses en notant que les x doivent être décalés par rapport aux valeurs de d lues sur le graphe (origine choisie arbitrairement pour d au cours des mesures). Pour c_s deux valeurs peuvent être choisies en première approximation, soit 0 ou $2,7\%$ (la plus petite valeur expérimentale).

Provisoirement laissons l'origine des x non déterminée et traçons deux droites suivant la loi $\operatorname{erf}^{-1}[(c-c_s)/(c_0-c_s)]$ vs. d : l'intersection de ces deux droites définit l'origine des x et leur pente est égale à $1/2 \sqrt{Dt}$. Sur le côté gauche $Dt = 6,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ et sur le côté droit : $14 \cdot 10^{-12}$; prenons la valeur moyenne des résultats : $Dt = (1/2) (6,25 + 14) \cdot 10^{-12}$.

$$D = \frac{1}{2} \frac{(6,25 + 14) \cdot 10^{-12}}{[(28 \times 60) + 37] \times 60} = (9,8 \pm 4) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Grâce à l'origine des x déterminée par le graphe nous pouvons calculer les profils théoriques. Quelques ajustements de la valeur choisie initialement pour c_s permettent un meilleur ajustement. La forme un peu arrondie du profil au joint est probablement due à la résolution insuffisante de l'instrument de mesure (10 nm).

III.16 – CROISSANCE D'UN PRECIPITE

Le profil de concentration $C(R)$ est un palier C dans la phase ; à l'interface la concentration chute à C_0 (équilibre local) et remonte linéairement sur une distance R pour atteindre le palier C_0 , concentration initiale de l'alliage.

1) Conservation du soluté :

$$(C - C_0) \times R = (1/2) (C_0 - C) \times d$$

$$R = 2d (C - C_0) / (C_0 - C)$$

2) Le flux de diffusion dans la matrice vaut en valeur absolue $J = D (C_0 - C) / R$, qui apporte une quantité $J dt$ de soluté par unité d'aire. Cette quantité de soluté permet de faire grossir le précipité d'une épaisseur dR , la concentration passant de C à $C + dC$, ce qui exige, par unité d'aire une quantité de soluté $(C - C_0) dR$. D'où en égalant ces deux quantités :

$$D (C_0 - C)^2 / (C - C_0) dt = 2R dR (C - C_0)$$

$$R = (C_0 - C) / (C - C_0)^{1/2} (C - C_0)^{1/2} (Dt)^{1/2}.$$

La loi de croissance est en racine carrée du temps, sa vitesse en inverse de cette racine carrée. La dépendance en température suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation égale à la moitié de celle de la diffusion.

3) Le coefficient D est à première vue le coefficient de diffusion du soluté. Mais en réalité il s'agit du coefficient d'interdiffusion soluté/solvant. Pour une solution assez diluée, celui-ci est pratiquement égal au coefficient d'hétérodiffusion du soluté (d'après la relation de Darken, Chap.II.5 éq.24).

4) Application numérique.

$$\begin{aligned} R &= (10 - 2) / (65 \times 73)^{1/2} (5 \cdot 10^{-19})^{1/2} t \\ &= 0,12 \times 7,07 \cdot 10^{-10} t = 0,85 \cdot 10^{-10} t \text{ m} \\ dR/dt &= 0,424 \cdot 10^{-10} / t \text{ (m/s)} \end{aligned}$$

Au bout d'une minute de précipitation, cette vitesse vaut $5,47 \cdot 10^{-12}$ m/s, soit 0,3 nm/min. Au bout d'une heure, elle vaut $7,1 \cdot 10^{-13}$ m/s, soit 2,5 nm/h.

III.17- COALESCENCE

1)- Appliquons la relation de Gibbs-Thomson² à la particule « moyenne » :

$$c - \bar{c}_\alpha = \frac{2\gamma \bar{c}_\alpha}{\langle R \rangle kT}$$

où \bar{c}_α est la concentration en soluté à l'équilibre, c'est à dire dans le cas d'une interface plane ($\langle R \rangle = \infty$). D'où :

$$\langle R \rangle = \frac{2\gamma \bar{c}_\alpha}{kT} \frac{1}{c - \bar{c}_\alpha}$$

En substituant dans l'équation (13) du chapitre III.4 :

$$\frac{1}{(c - \bar{c}_\alpha)^3} - \frac{1}{(c_0 - \bar{c}_\alpha)^3} = \frac{1}{9} \frac{kT^2}{\gamma^2} \frac{Dt}{\bar{c}_\alpha^2}$$

Pour les temps longs $c - \bar{c}_\alpha < c_0 - \bar{c}_\alpha$, et l'on retrouve bien l'équation (14) de ce même chapitre.

2)- Ce problème implique en fait trois inconnues : l'énergie interfaciale, la composition à l'équilibre, c'est à dire la solubilité \bar{c}_α , et le coefficient de diffusion effectif. Il ne peut donc être complètement résolu qu'avec une troisième donnée, par exemple le nombre de particules par unité de volume en fonction du temps, qui obéit à la relation :

$$\frac{n(t)}{n(0)} = \frac{kT}{4D\gamma^2 \bar{c}_\alpha} \frac{1}{t}$$

3) L'évolution de la composition de la matrice peut être suivie par microscopie électronique en transmission (pertes d'énergie des électrons ou spectrométrie de rayons X ou EDS), soit par des méthodes indirectes telles que la résistivité électrique, le pouvoir thermoélectrique ou le moment magnétique, toutes quantités sensibles à la composition de la matrice.

III.18- ZONES DENUDEES DE PRECIPITES AU VOISINAGE DES JOINTS DE GRAINS

² Dans l'équation (12) page 643, le facteur γ/kT a malencontreusement disparu du second membre.

La largeur de la zone dénudée est de l'ordre de $(2Dt)^{1/2}$. Revoir les exercices III.14 et III.15.

III.19 - PRECIPITATION SUR LES DISLOCATIONS : CINÉTIQUE DE COTTRELL-BILBY ET MODÈLE DE HARPER

1) L'énergie élastique d'interaction entre une dislocation coin et un atome de soluté due à l'effet de taille du soluté dans le champ de contrainte de la dislocation est de la forme $W = A/r$, où A dépend de l'angle polaire. La force qui s'exerce sur le soluté vaut $F = -dW/dr = A/r^2$. D'après la relation de Nernst-Einstein (éq. 44 du chap. II.5)

$$v = FD/kT = - (AD/kT)(1/r^2).$$

2) Il faut calculer le rayon $r(t)$ du cylindre dans lequel seront collectés sur la dislocation les atomes de soluté. Puisque $v = dr/dt$, intégrons de $t=0$ à t l'expression :

$$dr/dt = (AD/kT)(1/r^2).$$

$$r = (3AD/kT)^{1/3} t^{1/3}.$$

Le nombre d'atomes de soluté $n(t)$ ségrégués par unité de longueur de dislocation vaut $r^2 \times C$ où C est donnée en nombre d'atomes par unité de volume :

$$n(t) = C (3AD/kT)^{2/3} t^{2/3}.$$

On trouve la célèbre loi cinétique en puissance 2/3 du temps.

3) Si la densité de dislocations est ρ , les solutés sont ségrégués dans une longueur totale de cylindre égale à $\rho n(t)$. Comme dans une unité de volume il y a C atomes de soluté, la fraction volumique ségréguée est égale à

$$y = n(t) \rho / C = (3AD/kT)^{2/3} t^{2/3} \rho.$$

4) En fait le volume disponible pour le drainage du soluté se réduit progressivement. On traite ce problème en considérant une concentration effective qui se réduit progressivement suivant $C(1-y)$. La vitesse $dn(t)/dt$ sera proportionnelle non pas à C mais à $C(1-y)$; d'où :

$$dy/(1-y) = (3AD/kT)^{2/3} t^{(2/3)-1} dt$$

Intégrant, on obtient la loi de Harper :

$$y = 1 - \exp[- (3AD/kT)^{2/3} t^{2/3}]$$

III.20.- VITESSE DE CROISSANCE DES STRUCTURES LAMELLAIRES: MODÈLE DE ZENER & TURNBULL

On suppose que le processus de croissance est gouverné par la diffusion dans l'interface entre la phase mère de concentration C_0 et la lamelle de concentration $C < C_0$.

1) Le problème est semblable à celui de la diffusion intergranulaire, dans le cas d'un joint de grains mobile. On écrit l'équation de diffusion dans l'interface suivant la loi classique avec un coefficient de diffusion approprié (interdiffusion solvant-soluté dans l'interface) et l'on retranche la perte de soluté due au changement de phase. Avec l'épaisseur conventionnelle δ de l'interface, comme c'est un volume $1 \times \delta$ qui perd la quantité du volume v (v , vitesse de déplacement de l'interface) par unité de temps, mettant en jeu un changement de composition $C_0 - C$, cette quantité vaut par unité de volume d'interface : $v(C_0 - C)/\delta$. D'où, l'axe des x étant choisi le long de l'interface, avec la convention de signe choisie :

$$C/t = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + v(C_0 - C) \quad .$$

2) En régime de croissance, le profil de concentration est stationnaire : $C/t = 0$. L'équation :

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + v(C_0 - C) = 0$$

peut être résolue de manière approchée. Le gradient de concentration s'applique symétriquement entre le milieu de la lamelle et l'interface x/l , c'est à dire sur une distance $l/2$. Nous pouvons approcher $\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$ par $-C / (l/2)^2$ avec $C = C_0 - C_l$: d'où :

$$v = (C_0 - C_l) / (C_0 - C) \times (4 D / l^2).$$

3) Sur une distance l , on rencontre deux interfaces qui limitent une lamelle de phase β . Par unité de longueur perpendiculairement aux lamelles, il y a $2/l$ interfaces d'énergie 2σ par unité de volume, soit $2\sigma/l$ par mole. Le bilan d'enthalpie libre s'écrit donc :

$$G_{\text{eff}} = G - 2\sigma/l$$

où G est l'enthalpie libre molaire de la transformation. L'espacement minimal est obtenu lorsque G_{eff} est nul :

$$l^* = 2\sigma / G_0.$$

4) Les relations ci-dessus donnent :

$$G_{\text{eff}} / G_0 = 1 - (\sigma / G_0 l)$$

Admettant que G_0 est proportionnel à la sursaturation prévue par le diagramme d'équilibre $(C_0 - C_{\text{eq}})$ et G_{eff} à la sursaturation effectivement réalisée à l'interface $(C_0 - C_l)$, l'expression de v devient :

$$v = \left\{ (C_0 - C_{\text{eq}}) / (C_0 - C_l) \right\} \times (4 D / l^2) \times [1 - (\sigma / G_0 l)]$$

III.21 - MODELE DE CAHN DE LA DISTRIBUTION DE SOLUTE ENTRE LAMELLES DE LA PRECIPITATION DISCONTINUE

1) Nous reprenons l'équation de diffusion de l'exercice précédent, avec l'hypothèse supplémentaire d'une ségrégation de soluté à l'interface mobile, ce qui affecte le terme diffusif de l'équation. Pour un régime stationnaire celle-ci devient donc :

$$KD \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + v(C_0 - C) = 0$$

Dans la lamelle β , $C(x)$ varie entre une valeur maximale au centre de la lamelle, que nous prendrons pour origine des x à C_l à l'interface x/l pour $x = \pm S/2$, où S est l'épaisseur de la lamelle.

Pour résoudre cette équation différentielle du second ordre posons :

$$C' = (C_0 - C)$$

et effectuons le changement de variable $C' = \exp(ux)$, $\frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} = u^2 \exp(ux)$. Comme $\frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} = -\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$, l'équation différentielle devient avec $A = v/KD$:

$$\frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} = u^2 \exp(ux) = A C' = a \exp(ux)$$

c'est à dire $u^2 = A$, d'où $u = \pm \sqrt{A}$. La solution est de la forme

$$C' = M \exp(\sqrt{A}x) + N \exp(-\sqrt{A}x)$$

La solution doit être symétrique : $C(x) = C(-x)$, donc $M=N$ et

$$C' = 2M \operatorname{ch}(Ax)$$

Avec la condition $C = C_0$ pour $x = \pm S/2$, on trouve $M = (C_0 - C')/2 \operatorname{ch}(AS/2)$. Finalement

$$(C_0 - C)/(C_0 - C') = \operatorname{ch}(Ax)/\operatorname{ch}(AS/2)$$

ou avec $a = \sqrt{DS^2/KD}$, $AS = AS^2$

$$(C_0 - C)/(C_0 - C') = \operatorname{ch}(x a/S)/\operatorname{ch}(a/2)$$

3) Pour tester cette théorie, il faut effectuer des mesures de concentration de soluté à travers les lamelles, par spectroscopie de rayons X émis à l'impact d'une sonde électronique de résolution nanométrique dans un microscope électronique en transmission. De telles mesure sont été effectuées sur des alliages Mg-9Al ($S = 288 \text{ nm}$) et Al-22Zn ($S = 175 \text{ nm}$) (voir par exemple l'ouvrage de I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust « Fundamentals of grain and interphase boundary Diffusion » J.Wiley, third edition, 1995).

III.22 – GERMINATION D'UN PRECIPITE DANS UNE SOLUTION SOLIDE

1) Dans cette formule doit entrer l'enthalpie libre par unité de volume de la phase β . Le g_0 est donné par mole de la phase β de composition X_0 . Pour une mole de solution solide initiale X_0 , il se forme $(X_0 - X_\beta)/(X_\beta - X_\alpha)$ moles de phase β , en désignant par X_β et X_α les fractions molaires des deux phases à l'équilibre déterminées par la tangente commune. D'où avec V le volume molaire de la phase β :

$$g = (g_0/V) \times (X_\beta - X_\alpha) / (X_0 - X_\alpha).$$

Par la suite nous omettrons l'indice β , pour alléger l'écriture.

2) Pour former un germe de β nous prenons X moles B de solution initiale dont le potentiel chimique passe de $\mu_B(X_0)$ à $\mu_B(X) = \mu_B(X)$, à l'équilibre (double tangente) et $(1 - X)$ moles de A dont le potentiel chimique passe de $\mu_A(X_0)$ à $\mu_A(X)$. Passant des potentiels chimiques aux activités de A et B :

$$g = -\frac{RT}{V_\beta} X_\beta \ln \frac{a_B(X_0)}{a_B(X_\alpha)} + (1 - X_\beta) \ln \frac{a_A(X_0)}{a_A(X_\alpha)}$$

ou, en remplaçant les activités par les fractions molaires (hypothèse forte !):

$$g = -\frac{RT}{V_\beta} X_\beta \ln \frac{X_0}{X_\alpha} + (1 - X_\beta) \ln \frac{1 - X_0}{1 - X_\alpha}$$

On peut encore simplifier si la phase β consiste en B quasiment pur : $X_\beta \approx 1$:

$$g = -\frac{RT}{V_\beta} \ln \frac{X_0}{X_\alpha}$$

Cete expression donne l'enthalpie libre motrice en fonction de la sursaturation.

3) Considérons uniquement les termes chimiques (sans écrire les termes de surface). Dans le volume V de phase β , la composition passe de X_0 à X ; dans le volume restant $V_0 - V$, elle varie de X :

$$X(V_0 - V) = (X - X_0)V$$

D'où le bilan énergétique:

$$g = [G(X) - V + G(X_0 + X)(V_0 - V) - G(X_0)V_0]$$

Un développement limité de G :

$G(X_0 + X) = G(X_0) + X \left(\frac{G}{X} \right)_{X_0}$
 permet de réécrire l'expression de g , en négligeant les termes en X^2 : V :

$$g = V[G(X) - G(X_0)] + V_0 X \left(\frac{G}{X} \right)$$

Et d'après l'expression de X :

$$g = \frac{V[G(X) - G(X_0)] + V_0 \left(\frac{G}{X} \right) (X - X_0)}{V[G(X) - G(X_0)] + \left(\frac{G}{X} \right) (X - X_0)} V / (V_0 - V)$$

Maximisons cette expression :

$$d g/dX = 0 = V \left[\left(\frac{G}{X} \right) - \left(\frac{G}{X} \right) \right]$$

c'est-à-dire :

$$\frac{G}{X} = \frac{G}{X}$$

Ceci exprime la règle des tangentes parallèles, en rappelant que la dérivée $\frac{G}{X}$ a été calculée pour $X = X_0$. La construction graphique est immédiate : g est déterminée par la distance verticale entre ces deux tangentes. On voit que suivant les cas cette enthalpie libre motrice peut être très différente de la valeur déduite des compositions à l'équilibre.

PARIE IV

IV.1 - On rappelle que $\epsilon = \ln(1 + l/l_0)$, d'où

en traction uniaxiale : pour 50%, $\epsilon = \ln(1,5) = 0,405$, et pour 100% : $\epsilon = \ln 2 = 0,693$.
 en compression uniaxiale : pour 50%, $\epsilon = \ln(0,5) = -0,69$, et 100% n'a pas de sens physique !

IV.2 - On complète le tableau en calculant la déformation rationnelle $\epsilon = \ln(1 + h/h_0)$.

Puis, pour les mêmes valeurs absolues de ϵ , on calcule les allongements en traction, tels que $\epsilon = \ln(1 + l/l_0)$, soit $l/l_0 = \exp(\epsilon) - 1$

(M Pa)	0	50	80	110	160	200	270	340	410
h/h_0 (%)	0	2,5	5	10	20	30	40	50	60
		-	-	-	-	-	-	-	-
		0,025	0,051	0,105	0,22	0,36	0,51	0,69	0,92
l/l_0 (%)		2,53	5,23	11,1	24,6	33,3	65	94	151

On
tracer la

peut alors
courbe de

traction : contrainte en fonction de l'allongement $\sigma = E \cdot \epsilon$.

Pour déterminer l'allongement où s'amorce la striction, on applique le critère de Considère (éq. 36 du chapitre IV.2) : $d\sigma/d\epsilon = \sigma$. Posons $\epsilon = \Delta l/l_0$, alors $d = d_0/(1+\epsilon)$, de sorte que le critère devient

$$d\sigma/d\epsilon = \sigma/(1+\epsilon)$$

Par le point d'abscisse $\epsilon = -1$, on trace la tangente à la courbe σ vs. $\epsilon = \Delta l/l_0$, et on trouve un allongement de 40% pour une contrainte de résistance à la traction égale à 185 MPa. Comme la section de l'éprouvette s'est réduite de 40% (conservation du volume), la charge appliquée au moment du début de striction vaut $185 \times 60\% = 110$ MPa.

Si les faces d'appui en compression n'étaient pas lubrifiées, la déformation plastique ne serait pas homogène, l'éprouvette prenant une forme de barillet. Le calcul ci-dessus n'aurait de sens qu'aux très faibles déformations.

IV.3- ÉNERGIE EMMAGASINÉE

a) l'énergie mécanique est donnée par l'intégrale définie de dW entre 0 et $\epsilon_1 = 1$:

$$W = \int_0^1 \sigma d\epsilon = \int_0^1 600 \epsilon^{1,7} d\epsilon$$

$$W = 300 + 600 \times 1 / 1,7 = 653 \text{ MJ/m}^3, \text{ soit } 4636 \text{ J/mol.}$$

b) énergie par unité de longueur de dislocation, avec $\mu = 2.10^{16} \text{ m}^{-2}$ et $b = a \cdot 3/2 = 0,247 \text{ nm}$

$$(\mu b^2/4) \ln(\mu b^2/4) = 2,66 \mu b^2/4 = 0,21 \mu b^2 = 1,07 \cdot 10^{-9} \text{ J.m}^{-1}$$

Ce qui donne 1,65 eV par longueur b de dislocation.

D'où $E = 2.10^{16} \times 1,07 \cdot 10^{-9} = 21,4 \text{ MJ/m}^3$ soit 158 J/mol. Cette évaluation paraît d'un ordre de grandeur raisonnable, quoique un peu fort.

Et $E/W = 3,4\%$.

La majeure partie de l'énergie mécanique est dissipée en chaleur.

c) Chaleur spécifique $37/55,8 = 0,66 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ d'acier faisant $7,86 \cdot 10^6$ grammes, l'élévation de température serait égale à :

$$T = (4636-158)/37 = 121 \text{ }^\circ\text{C}$$

IV.4— MATERIAUX FRAGILES

Appliquons la formule de la contrainte équivalente avec $\sigma_2 = \sigma_3 = -k \sigma_1$, avec $k < 1$. Il vient :

$$\sigma_{\text{eq}} = \sigma_1 (1-k^2)^{(1/2)}$$

La déformation plastique commence pour

$$\sigma_{\text{eq}} = R_e$$

c'est à dire pour $\sigma_1 = R_e / (1-k^2)^{(1/2)} < R_e$.

et donc pour une contrainte inférieure à la limite d'élasticité en traction simple.

On retrouve ce résultat géométriquement sur la base du cercle de Von Mises. La mise en œuvre d'un tel essai requiert l'application de charges progressives suivant trois directions orthogonales, grâce à un système de vérins hydrauliques par exemple. De telles machines sont notamment utilisées pour les essais mécaniques sur les roches.

IV.5 – INSTABILITE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE

Loi de Hollomon : $\sigma = k \epsilon^n$ (1)

$d\sigma/d\epsilon = n k \epsilon^{n-1} = \sigma/n$ (2), d'après le critère de Considère. Donc à la striction, en égalant (1) et (2):

= n.

IV.6 – INSTABILITE DE LA DEFORMATION.

1) Soit F la charge de traction et S la section de l'éprouvette.

$$= F/S$$

Loi de comportement :

$$\sigma = \sigma_0 \dot{\epsilon}^m$$

$$m = (\partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon})_{\epsilon, T}$$

En combinant ces équations, on arrive à :

$$dS/dt = - (F/\sigma_0)^{1/m} \cdot S^{-(1-m)/m}$$

Pour $m < 1$, instabilité, car dS/dt négatif et croissant en valeur absolue quand S décroît.
Pour $m=1$, $dS/dt = -F/\sigma_0$, indépendant de la section : stabilité.

2) Reprenons la dérivée de la charge :

$$\frac{dF}{d\ell} = \sigma \frac{dS}{d\ell} + S \frac{d\sigma}{d\ell} + S \frac{d\sigma}{d\dot{\epsilon}} \frac{d\dot{\epsilon}}{d\ell}$$

Comme $S\ell = \text{cste}$, l'expression ci-dessus devient pour l'extremum de F:

$$\frac{dF}{d\ell} = \left(\sigma - \frac{d\sigma}{d\epsilon} \right) \frac{ds}{d\ell} + S \frac{d\sigma}{d\dot{\epsilon}} \frac{d\dot{\epsilon}}{d\ell} = 0.$$

Que l'on peut ré-écrire :

$$\left(\sigma - \frac{d\sigma}{d\epsilon} \right) - \frac{d\sigma}{d\dot{\epsilon}} \frac{d\dot{\epsilon}}{d\epsilon} = 0$$

On retrouve bien en premier terme le critère de Considère. En fait selon Rossard (Revue de Métallurgie, mars 1966, pages 225-234), il faut distinguer pour un allongement $d\ell$, la déformation uniforme qui se ferait sous l'accroissement de charge dF_1 et la déformation localisée correspondant à un accroissement de charge dF_2 . Le critère de déformation localisée (striction) s'écrit donc :

$$\frac{dF}{d\ell} - \frac{dF}{d\ell} = 0$$

On applique ce critère avec l'expression calculée ci-dessus pour $\frac{dF}{d\ell}$. En introduisant la différence des variations de section dans les deux cas : $d\eta = dS_1 - dS_2$, le critère devient :

$$R (d\eta / d\ell) = 0.$$

La striction sera possible pour $R > 0$, avec

$$R = \sigma - \frac{d\sigma}{d\epsilon} - \frac{d\sigma}{d\dot{\epsilon}} \frac{d\dot{\epsilon}}{d\epsilon}$$

Sur la base de la loi de comportement

$$\sigma = \sigma_0 \epsilon^n \dot{\epsilon}^m$$

On calcule la déformation ϵ_s à laquelle $R=0$ (apparition de l'instabilité) :

• pour une vitesse de traction imposée, $d\ell/dt = \text{cste}$

$$\epsilon_s = n/(1-2m).$$

Si $m > 1/2$, on n'atteint jamais la valeur ϵ_s et la déformation reste stable.

• pour une vitesse de déformation vraie imposée, c'est à dire $d\epsilon/dt = \text{cste}$,

$$s = n/(1-3m).$$

La stabilité est réalisée pour $m > 1/3$.

3) critère de Hart. Le critère de stabilité s'écrit :

$$\frac{\delta \dot{S}}{\delta S} > 0$$

avec $\delta \dot{S} = \delta(dS/dt)$. Autrement dit la stabilité exige que la vitesse de diminution d'aire de la section droite de l'éprouvette varie en sens inverse de la diminution de cette aire. En outre :

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{\ell} \frac{d\ell}{dt} = -\frac{\dot{S}}{S}$$

Comme le deuxième membre est positif en traction, le critère peut être écrit sous la forme :

$$\frac{\delta \ln \dot{S}}{\delta \ln S} > 0.$$

Introduisons le taux de durcissement $m = (1/\sigma)(d\sigma/d\epsilon)$ et la sensibilité à la vitesse de déformation

$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}}$$

le critère ci-dessus s'écrit :

$$\theta + m > 1.$$

En effet la loi de comportement peut s'écrire avec les paramètres θ et m :

$$\delta \ln \sigma = \theta \delta \ln \dot{\epsilon} + m \delta \ln \epsilon$$

Mais selon Considère, $\delta \ln \sigma = \delta \epsilon$, d'où

$$(1 - \theta) \delta \epsilon = m \delta \ln \dot{\epsilon}$$

Comme $\delta \epsilon = -\delta S/S$, d'où

$$\delta \dot{\epsilon} = -\frac{\delta \dot{S}}{S} + \frac{\dot{S}}{S^2} \delta S$$

finalement :

$$\frac{\delta \ln \dot{S}}{\delta \ln S} = \frac{\theta + m - 1}{m}$$

D'où le critère de stabilité $\theta + m > 1$.

IV.7 – CUVE DE REACTEUR NUCLEAIRE

1°) Pression exercée par le sodium liquide :

$$p = \rho gh = 0,97.10^3 \times 9,81 \times 8 = 7,6.10^4 \text{ Pa.}$$

On vérifie la masse de sodium :

$$M = \rho V = 0,97.10^3 \times 62 \times 8 = 0,88.10^6 \text{ kg}$$

2°) La paroi est en état plan de contraintes :

$$\sigma_1 = pR/2e \text{ (longitudinal)}$$

$$\sigma_2 = pR/e \text{ (tangential)}$$

La contrainte maximale est σ_2 à fond de cuve : $7,6.10^4 \times 6/0,0125 = 36 \text{ MPa.}$

3°) Le fluage visqueux est dû à un transport de matière par diffusion dans le volume des grains et aux joints de grains.

$$\text{En volume : } D = 3,14.10^{-27} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Aux joints de grains : $D' = 1,37 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

$D_{\text{eff}} = 3,14 \cdot 10^{-27} + (/50 \cdot 10^{-6}) 1,37 \cdot 10^{-25} = 8,6 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Calcul du volume atomique . CFC distance interatomique $a / \sqrt{2} = 0,365 / \sqrt{2} = 2,58 \cdot 10^{-10}$

m

D'où $V = (4/3) (2,58 \cdot 10^{-10} / 2)^3 = 9 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$.

On calcule

$$\dot{\epsilon} = 4,9 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$

4°) Déformation maximale :

$$= 4,9 \cdot 10^{-12} \times 10 \times 265 \times 24 \times 3600 = 0,15\%$$

$$\text{soit } 8 \times 0,15 / 100 = 1,2 \text{ cm.}$$

IV.8- CONCEPTION D'UNE CANALISATION SOUS PRESSION

1) <Si l'on augmente de dR le rayon R d'un cylindre de longueur L , le travail de la pression p sur cette face vaut $2 \pi R L \times p \times dR$. L'augmentation de rayon dR entraîne une augmentation de circonférence $2 \pi dR$, donc une déformation : $d\epsilon = 2 \pi dR / 2 \pi R = dR / R$. L'augmentation d'énergie élastique est $dW = \frac{1}{2} \times 2 \pi R e L = \pi e L dR$.

En identifiant le travail de la pression et l'augmentation de l'énergie élastique, on obtient :

$$pR = e \epsilon$$

2) On doit avoir $\epsilon < \epsilon_{\text{el}}$, d'où :

$$e > pR / \epsilon_{\text{el}}$$

Avec $p = 160 \text{ bars} = 1,6 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ et $R = 10 \text{ cm}$, il vient :

$$e > 1,6 \cdot 10^7 \times 0,1 / 400 \cdot 10^6 = 4 \text{ mm.}$$

3) La condition est maintenant $(a / \epsilon) < K_c$ pour toute fissure de longueur a inférieure à e , soit :

$$pR / e (\epsilon) < K_c$$

donc :

$$e > (pR / K_c)^2$$

Avec $K_c = 50 \text{ MPa} \cdot \text{m}$, on trouve $e > 3,2 \text{ mm}$.

IV.9 – PROPRIETES DES ALLIAGES DE MOULAGE D'ALUMINIUM

1) La dilatation du silicium et la contraction de l'aluminium à la solidification se compensent partiellement. Les alliages AlSi ont donc un retrait à la solidification moindre et donc les moules sont remplis plus facilement, les retassures moindres et les contraintes résiduelles limitées.

2) La limite d'élasticité varie comme $M (\mu b / L)$ où L est la distance entre obstacles dans le plan et M le facteur de Taylor. Soit f la fraction volumique de précipités. L'aire moyenne d'un précipité se calcule en considérant le cercle résultant de la coupure de la sphère de rayon R par un plan situé à la distance $\pm h (< R)$ du centre ; son rayon vaut $\sqrt{R^2 - h^2}$; d'où l'aire moyenne :

$$\langle A \rangle = \int_0^R \pi (R^2 - h^2) (dh / R) = \frac{2\pi}{3} R^2$$

La fraction de précipités dans un aire unité est égale à la fraction volumique f :

$$f = (2 / 3) \pi R^2 / L^2$$

$$L / R = (2 / 3) f^{-1/2}$$

La limite d'élasticité peut donc s'écrire :

$$= M (3/2) f^{1/2} (\mu b / R)$$

3) Un traitement thermique prolongé à 200 °C conduit à une coalescence des précipités : f constante et R augmente : la limite d'élasticité va diminuer.. Par contre un traitement à 150 °C va provoquer une précipitation supplémentaire : f et donc vont alors tous deux augmenter.

4) Alliage Al-Si-Mg refroidi rapidement : une précipitation se produira au cours du fluage : il est donc plus résistant au fluage que l'alliage Al-Si.

Alliage Al-Si-Mg vieilli : la coalescence des précipités affaiblira l'alliage en cours de fluage ; le fluage tertiaire apparaîtra plus tôt.

5) Les contraintes liées à la dilatation thermique différentielle entre Al et Si provoquent la rupture des particules de silicium.

6) Les fissures servent de germes à l'endommagement en fatigue. On peut contrecarrer cet effet par un grenailage de surface.

IV.10 – FATIGUE D'UN CHASSIS DE BOGGIE DE TRAIN

1) Appliquons la loi de Manson-Coffin :

$$N = (A/\sigma)^{1/b} = (2 \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-6})^2 = 10^8 \text{ cycles.}$$

2) La règle de Milner s'écrit :

$$\frac{N_1}{N_1^R} + \frac{N_2}{N_2^R} = 1$$

où N_1^R est le nombre de cycles à rupture sous une amplitude σ_1 et N_2^R sous une amplitude σ_2 . Avec $\sigma_1 = 2 \cdot 10^{-6}$, d'après la loi de Manson-Coffin, $N_1^R = 10^8$, avec $\sigma_2 = 3 \cdot 10^{-6}$, $N_2^R = 0,4 \cdot 10^8$. il s'ensuit $N = 3 \cdot 10^7$ cycles.

Si l'on estime le diamètre d'une roue $2R = 0,5$ m, un tour de roue fait environ 1,5 m, soit pour $3 \cdot 10^7$ tours une distance parcourue de 45 000 km.

IV.11 - CORDES DE PIANO

1) Le volume entre deux lamelles, espacées de d , de longueur l et de largeur unitaire est

$$V = l \times d$$

Une déformation d mesure un allongement $dl/l = d$. Si V est constant, on a :

$$d/l + dl/l = 0$$

Donc :

$$d/l = -d$$

D'où par intégration :

$$d = d_0 \exp(-\epsilon)$$

2) Au microscope optique on observe $d_0 = 5 \mu\text{m}$. Après une déformation de 500%, on aura $d = 5 \cdot 1000 \exp(-5) = 30 \text{ nm}$.

3) La force de Peach-Koehler sur un segment de dislocation transverse à une lamelle

$F = b \cdot \sigma$. Un déplacement dx de ce segment correspond à un accroissement d'énergie de ligne $(\mu b^2/2) \times 2 dx$ et un travail de la force $F \cdot dx = b \cdot \sigma \cdot dx$. En égalant ces deux quantités :

$$\mu b^2 / 2 = b \cdot \sigma$$

4) La couche de laiton favorise l'adhésion avec le caoutchouc.

IV.12 – EFFET DE LA TEMPERATURE ET DE L'ECROUISSAGE SUR LA LIMITE D'ELASTICITE D'UN ACIER FERRITIQUE

1) Calcul de l'accumulation des dislocations. Pendant une durée dt , les dislocations parcourent une distance vdt et, par définition du libre parcours moyen L , une fraction $d\rho = vdt/L$ est stockée. Suivant la loi d'Orowan, $d\rho = bvd t$, d'où :

$$(d\rho/d\varepsilon)^+ = 1/bL.$$

Calcul de l'annihilation des dislocations. Sur le parcours vdt , la distance d'annihilation y définit un volume contenant $\rho vdt y$ dislocations qui peuvent annihiler une dislocation donnée. On en déduit :

$$(d\rho/d\varepsilon)^- = -\rho^2 v y dt / b v dt = -\rho y/b.$$

Comme par définition du facteur de Taylor, $d\rho = M d\varepsilon$,

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = M \left(\frac{1}{bL} - \rho \frac{y}{b} \right).$$

2) L'équation $d\rho + M(y/b)\rho = M/bL$ sans second membre admet une solution en $\rho = C \exp(-My/b)$. par le méthode de la variation de la constante $C(\varepsilon)$, on arrive à :

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{yL} - \frac{1}{yL} - \rho_0 \exp \left(-\frac{My}{b} \varepsilon \right).$$

On en déduit :

$$\rho(\varepsilon) = \rho_0(T) + M \mu b \left(\frac{1}{yL} - \rho_0 \right).$$

4) Aux très grandes déformations, $\varepsilon \gg 1/yL$, on en déduit :

$$\rho = \rho_0 + M \mu b (1/yL).$$

D'où :

$$y = \frac{1}{L} \frac{1}{\frac{\sigma - \sigma_0}{M \alpha \mu b}} = 2,4 \cdot 10^{-10} m \quad b.$$

Donc $f \approx 1$.

5) Quand la température T diminue, $\rho_0(T)$ augmente. On s'attend à une augmentation linéaire avec T pour $\rho(\varepsilon, T)$, mais on peut aussi s'attendre à ce que y diminue avec l'abaissement de la température, car l'annihilation est thermiquement activée, et par suite à ce que l'écrouissage lui-même augmente.

6) La contrainte de clivage est donnée par la formule de Griffith :

$$\sigma_c = (2E \gamma / a)^{1/2}.$$

Où a est la longueur du germe de fissure. Celui-ci vaut $20\mu\text{m}$ ou 1 mm suivant que la matériau est sollicité dans le plan de laminage ou perpendiculairement. On calcule donc $\sigma_c = 1800$ ou 252 MPa suivant le cas.

La transition ductile-fragile se produira lorsque $\sigma(T) = \sigma_c$, donc à plus haute température pour une sollicitation perpendiculaire au plan de laminage.

IV.13 – LOI D'AMONTON POUR LE FROTTEMENT SOLIDE

1) Dans l'hypothèse d'Amonton, la contrainte locale vaut P/A . Elle est égale à la limite d'élasticité en compression des aspérités $P/A = R_p$.

2) Dédution immédiate. Pour la vérifier, on peut mesurer la résistance électrique de contact.

3), 4) Chaque aspérité cèdera en cisaillement à la contrainte $R_p/2$. L'aire totale de contact est $A = P/R_p$. La force nécessaire pour provoquer le cisaillement de toutes les aspérités est :

$$F = (R_p/2) \times (P/R_p) = P/2.$$

Elle est indépendante de la surface apparente de contact et est proportionnelle à la charge : c'est la loi d'Amonton.

IV.14 - LONGUEUR DES CLOUS

La force de friction pour enfoncer un clou est proportionnelle à sa circonférence, donc à son diamètre d . La force pour le faire flamber est proportionnelle à d^4 . Aux faibles diamètres, la contrainte de flambement est la plus faible : la courbe en d^4 est en-dessous de la droite (courbe en d), alors que c'est la contrainte de friction qui est la plus faible aux fortes valeurs de d (la courbe en d^4 passe au-dessus de la droite en d). La plus petite valeur admissible pour d sera celle qui se trouve à la limite du flambement. On a donc :

$$k d^* = E d^{*4}/L^2$$

D'où :

$$L = (E/k).d^{3/2}.$$

IV.15 – TRIAXIALITE

1- En posant $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 0$, il vient de suite $\epsilon_{eq} = \epsilon_1$, ce qui rend compte du facteur $1/2$. En posant $\epsilon_2 = \epsilon_3 = -(1/2)\epsilon_1$ (conservation du volume en déformation plastique), il vient

$$\epsilon_{eq} = \epsilon_1.$$

2 – En traction uniaxiale, on se trouve dans la situation de la ligne précédente.

Pour des essais sur des tôles minces, si l'éprouvette est tractionnée suivant la direction 1 de la tôle, avec une éprouvette large et courte, on aura $\epsilon_1 > 0$ et $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 0$ à cœur, puisque l'environnement d'un élément de volume sera contraint par son voisinage. Pour une éprouvette carré tractionnée suivant sa diagonale, on aura $\epsilon_1 = \epsilon_2$. Si $\epsilon_1 = -\epsilon_2$, alors $\epsilon_3 = 0$ (conservation du volume) : on est en état de déformation plane, qui exige une éprouvette épaisse. Mais en rétreint, par exemple par traction à travers une filière plane, on aura $\epsilon_1 > 0$ et $\epsilon_2 < 0$, et $\epsilon_3 < 0$ ou > 0 .

3- Posons $\epsilon_2 = k_2 \epsilon_1$ et $\epsilon_3 = k_3 \epsilon_1$, avec $k_3 < k_2 < 1$. L'expression de la contrainte équivalente devient

$$\epsilon_{eq} = (1/2) \epsilon_1 [(1-k_2)^2 + (k_2-k_3)^2 + (k_3-1)^2]^{(1/2)}$$

Le terme entre crochets vaut $2(1+k_2^2 + k_3^2 - k_2-k_3 - k_2k_3) < 2$.

D'où $\epsilon_{eq} < \epsilon_1$ et $\epsilon_1 > R_e$, puisque selon l'hypothèse de Von Mises, la déformation plastique se produira dès que la contrainte équivalente atteint le seuil de plasticité défini en traction simple.

La construction du cylindre de Von Mises permet une démonstration géométrique. Si la projection du vecteur σ_1 sur la section du cylindre (le cylindre de Von Mises est dessiné dans l'espace tridimensionnel des contraintes) se trouve sur les cercles de V.M. (limite d'élasticité), l'existence de contraintes σ_2 et σ_3 fait que la résultante des projections des trois contraintes passe l'intérieur du cercle. Il faut donc accroître σ_1 pour atteindre la limite d'élasticité.

4- Causes de triaxialité : 1) la striction, 2) une entaille orientée transversalement à l'éprouvette, 3) une cavité ou une inclusion à cœur causent une triaxialité locale. Ceci est dû au fait que la section de l'éprouvette étant localement réduite, les lignes d'écoulement de matière ne sont plus parallèles, elles sont plus rapprochées localement ; cette tendance à une déformation locale engendre des contraintes orthogonales à l'axe de traction.

5- Non, la limite d'élasticité n'est pas affectée par la contrainte hydrostatique, comme on le vérifie en ajoutant $-p$ aux trois composantes de la contrainte ou en considérant le cylindre de Von Mises. Par contre, l'addition d'une pression hydrostatique réduit le degré de triaxialité (définie comme la somme des trois contraintes principales divisée par trois fois la contrainte maximale) et améliore la ductilité. Ce qui permet des mises en forme plus importantes, ainsi que de tractionner des matériaux fragiles : l'application de cette pression entrave le développement des fissures qui se traduirait par des dilatations locales.

PARTIE V

V.8 - OXYDATION DU NICKEL

Supposons que la diffusion du nickel est purement « en volume ».

A 1000°C , $D^* = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ d'où $K_p = 1,02 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en excellent accord avec la mesure thermogravimétrique.

Par contre à 700°C , $D^* = 1,2 \cdot 10^{-15}$, d'où $K_p = 7,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ inférieure d'environ 1 000 fois à la valeur expérimentale. A cette température, la diffusion intergranulaire doit jouer un rôle important.

Considérons le film constitué de deux milieux en parallèle : des grains prismatiques de diamètre d et de diffusivité D , des joints de grains modélisés par une tranche d'épaisseur δ et de diffusivité D' . Par unité d'aire de film il y a pratiquement 1 cm^2 de grains et

$(1/d^2) 4(d/\delta) = (2/\delta d) \text{ cm}^2$ de section de joints de grains (il y a $1/d^2$ grains entourés d'un ruban d'épaisseur $\delta/2$ et de périmètre $4d$).

Le flux total de cations est donc :

$$J = - (1 \times D + (2/\delta d)D') (dc/dx) = - D_{\text{eff}} (dc/dx)$$

On calcule à 700°C :

$$D' = 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{eff}} = 1,2 \cdot 10^{-15} + 2 \times 2 \cdot 10^{-17} / 1 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_p = 6,4 \times 4 \cdot 10^{-13} = 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ce résultat est du bon ordre de grandeur, environ 1/3 de la valeur expérimentale, ce qui est satisfaisant vu la simplicité du modèle. Une incertitude sur la valeur du coefficient de diffusion intergranulaire ainsi qu'une proportion de grains plus fins que $1 \mu\text{m}$ pourrait expliquer cette différence

V.9.- OXYDATION DU NICKEL

1 - Le nombre de sites Ni par unité de volume vaut $4 \times (1/0,418 \cdot 10^{-7})^3 = 5,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

D'où les concentrations de lacunes

$$\text{interface NiO/air : } n'_v = 5,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

interface NiO/Ni : $n''_v = 2,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Si les lacunes sont créées et annihilées uniquement aux interfaces, la loi de conservation dans le film s'écrit $n_v / t = J / x = 0$, c'est-à-dire $J = \text{cste}$ (régime stationnaire). Comme les diffusivités des lacunes ne varie pas avec leur concentration, la loi de Fick pour un flux constant prédit un gradient constant : $n_v / x = 0$: la concentration de lacunes varie linéairement à travers l'épaisseur du film.

2- Le champ, électrique est dû à la nature ambipolaire de la diffusion : trous positifs et lacunes négatives.

$$E = (kT/n_v e)(dn_v/dx)$$

La variation de E a donc la forme d'une hyperbole équilatère. Comme $n'_v \gg n''_v$, à la surface

$$E = (kT/e)(1/x) = [1,38 \cdot 10^{-23} \times 1273 / 1,6 \cdot 10^{-19}](1/x) = 0,11/x.$$

À l'interface interne :

$$E = (kT/e)[(n' - n'')/n''](1/x) = 0,11 \times 24 (1/x)$$

le champ électrique est 24 fois plus élevé à l'interface interne qu'à la surface. Pour un film d'épaisseur $20 \mu\text{m}$, E varie $5,5 \text{ kV/m}$ à 132 kV/m .

3 - Suivant l'équation de Poisson :

$$dE/dx = (x)/\epsilon_0$$

Dérivant l'équation ci-dessus, la dérivée seconde de n_v étant nulle, il vient :

$$(x) = -kT(\epsilon_0/e)(1/n_v)^2 (dn_v/dx)^2$$

la concentration de porteurs équivalente vaut

$$n(x) = (x)/e = -kT(\epsilon_0/e^2)(1/n_v)^2 (dn_v/dx)^2 = -(E/e)(1/n_v)(dn_v/dx).$$

On calcule :

interface	épaisseur	n (cm ⁻³)
externe	20 μm	$1,37 \cdot 10^{11}$
externe	20 nm	$1,37 \cdot 10^{17}$
interne	20 μm	$8,2 \cdot 10^{13}$
interne	20 nm	$8,2 \cdot 10^{19}$

V.10.- DECARBURATION ET OXYDATION.

1- Cherchons une solution de la forme

$$c(x) = A + B \operatorname{erf}(x/2 \sqrt{Dt})$$

Avec D coefficient de diffusion du carbone. Soit X la profondeur de l'interface oxyde/métal.

Conditions initiale et aux limites :

$$t = 0, \quad x > 0, \quad C = C_0$$

$$t, \quad x = X, \quad C = 0.$$

On suppose le processus gouverné par la diffusion du carbone :

$$X = (2K_p t)^{1/2}$$

Il vient

$$C_0 = A + B$$

$$0 = A + B \operatorname{erf}(X/2 \sqrt{Dt})$$

Soustrayant :

$$C_0 = B \operatorname{erfc}(X/2 \sqrt{Dt}) = B \operatorname{erfc}[(K_p/2D)^{1/2}]$$

Finalement

$$(C_0 - C)/C_0 = \operatorname{erfc}(x/2 \sqrt{Dt}) / \operatorname{erfc}[(K_p/2D)^{1/2}]$$

2 - Pour $C = 0,92 C_0$, $x =$:

$$\operatorname{erfc}(x/2 \sqrt{Dt}) = 0,087 \operatorname{erfc}(-2100/T)$$

N.B. On a exprimé K_p en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ puis calculer le rapport K_p/D et sa racine carrée.

A 900°C , $x/2 \sqrt{Dt} = 1,28$

A 1300°C , $x/2 \sqrt{Dt} = 1,33$

Entre 900 et 1300°C , on peut écrire $x = 2 \sqrt{Dt}^{1/2}$ avec $\alpha = 1,3$.

3 - Épaisseur de la zone décarburée :

$$d = x - X = (2 \sqrt{Dt} - 2K_p) t^{1/2}$$

Le calcul numérique donne ;

$$d \text{ (cm)} = \{1,3 \exp(-8780/T) - 1,07 \exp(-10860/T)\} t^{1/2}.$$

Soit :

$$d \text{ (cm)} = 1,3 \exp(-8780/T) \{1 - 0,82 \exp(-2080/T)\} t^{1/2}.$$

ou, dans l'intervalle de température considéré :

$$d \text{ (cm)} = 1,1 \exp(-8780/T) t^{1/2}.$$

V.11.- OXYDATION INTERNE

1 - Voir le chap. V.8, § 4.1.1.

2 - Le modèle s'applique aussi bien à d'autres traitements de surface : carburation, nitruration, sulfuration, etc.. à condition de tenir compte, s'il y a lieu, du film superficiel.

3 - Calcul de la solubilité de l'oxygène à 1350°C :

$$\log_{10}(5 [\%O]) = -2,555$$

D'où $[\%O] = 5,57 \cdot 10^{-4}$.

L'expression de K_p contient des concentrations de O et de Mn au numérateur et au dénominateur. On peut donc garder leurs valeurs en % massiques et confondre le % massique de l'oxygène dans le fer et dans l'alliage, les masses atomiques de Fe et Mn étant très voisines.

D'autre part $\gamma = 1$ pour MnO.

$$K_p = 5,57 \cdot 10^{-4} / 2 \times 1 = 2,79 \cdot 10^{-4}.$$

et

$$d = 2 \sqrt{D(O)t}^{1/2} = 3,34 \cdot 10^{-2} [1,9 \cdot 10^{-5} \times 3600]^{1/2} = 873 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

$$= 87 \text{ } \mu\text{m}.$$

V.12. - OXYDATION SELECTIVE

Le mouvement de l'interface alliage AX / oxyde de X obéit à la relation :

$$= 2 (Dt)^{1/2}$$

On cherche pour la concentration de l'élément oxydable X une solution de l'équation de diffusion de la forme :

$$C(x,t) = A + B \operatorname{erf}(x/2 \sqrt{Dt})$$

D désignant le coefficient de diffusion de X dans A.

Conditions initiales :

$$t = 0, \quad x, \quad C = C_0$$

Conditions aux limites, à gauche et à droite de l'interface :

$$x = - \quad C = 0$$

$$x = + \quad C = C_1$$

La solution s'écrit :

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_0} = \frac{\sqrt{\pi}\gamma \exp\gamma^2 \operatorname{erfc}\gamma}{1 - F_w(\gamma)} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

où F_w désigne la fonction de Wagner :

$$F_w = \sqrt{\pi}\gamma \exp\gamma^2 \cdot \operatorname{erfc}\gamma$$

Le facteur d'enrichissement à la surface vaut donc :

$$\frac{C_1 - C_0}{C_0} = \frac{F_w(\gamma)}{1 - F_w(\gamma)}$$

Remplaçant $\operatorname{erfc}(\)$ par son expansion asymptotique valable si $\gg 1$, il vient

$$C_1/C_0 = 2 \gamma^2.$$

Applications numériques

1 - Le fer est plus oxydable que le nickel ; il se forme une zone enrichie en nickel sous le film d'oxydes de fer. Comme $V = d / dt = (D/t)^{1/2}$

$$= V/(D/t)^{1/2} = 7,1 \cdot 10^{-5} / 1,5 \cdot 10^{-11} = 18,1.$$

Enrichissement :

$$C_1/C_0 = 2 (18,1)^2 = 655.$$

La phase apparaît aussitôt que $C_1 = 1\%$, c'est -à dire pour des alliages Fe-Ni de concentration en nickel supérieure à $1\% / 655 = 0,0015\%$ ou 15 ppm masse.

Cette très basse valeur est due à la petitesse de D par comparaison avec la vitesse d'oxydation.

2 - Alliage Fe-As

L'épaisseur du film d'oxyde obéit à la relation : $= 2 (Dt)^{1/2}$ multipliée par le rapport des volumes massiques de l'oxyde de fer et du fer., soit

$$= 3,4 \times (Dt)^{1/2}$$

Comme

$$C_1/C_0 = 2^2,$$

il vient :

$$D = 2^2 / [(3,4)^2 (C_1/C_0)t] = 2 (5,8)^2 10^{-4} / [(3,4)^2 \times (3,5/0,75) \times 24 \times 3600]$$

$$D = 1,44 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

V.13.- OXYDATION DU SILICIUM

1) On calcule

$$dx/dt = B/(2x+A)$$

Comme dans les deux cas, A est négligeable devant 2x, la vitesse vaut B/2x (régime parabolique) soit $2,2 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-3} respectivement.

- 2) Le régime est parabolique : la réaction d'oxydation est donc régie par la diffusion de l'oxygène à travers la couche de SiO_2 .
- 3) Le flux d'oxygène est proportionnel au gradient de $p(\text{O}_2)$. D'après le diagramme d'Ellingham, on trouve que la pression d'équilibre Si/SiO_2 à 1200K vaut 10^{-22} atm. Elle est négligeable devant la pression externe. Le flux d'oxygène, et donc la vitesse d'oxydation, varie donc comme la $p(\text{O}_2)$ du four.