

Transformations de phase à l'état solide: les "concepts"

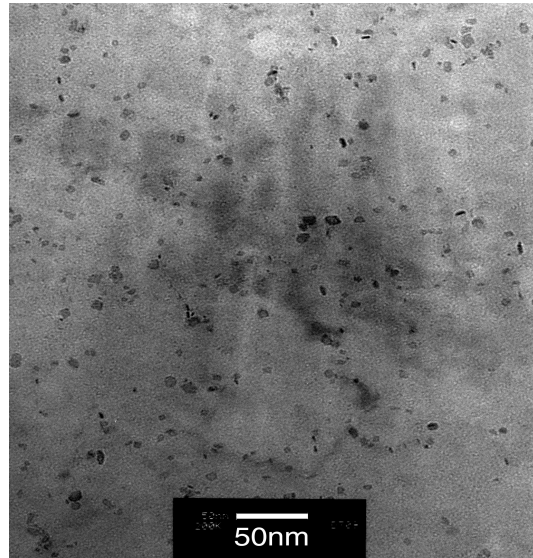
P. Maugis



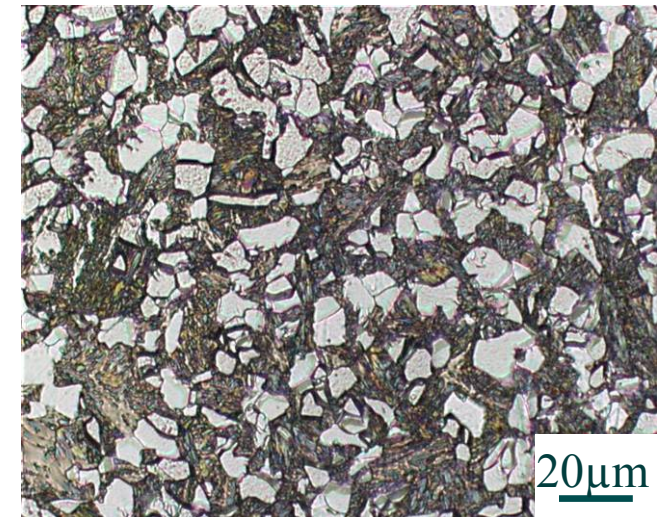
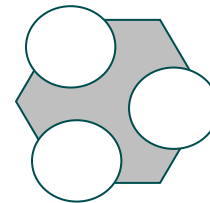
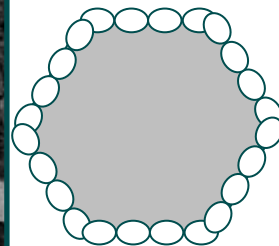
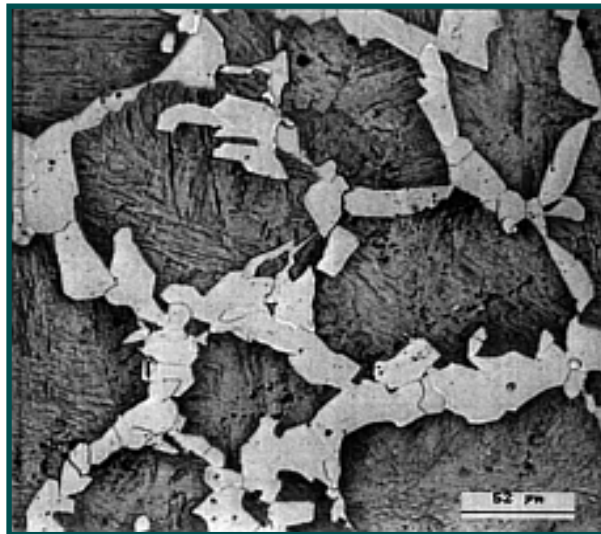
Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
UMR 6242 CNRS, Universités Paul Cézanne, Provence et Sud Toulon-Var



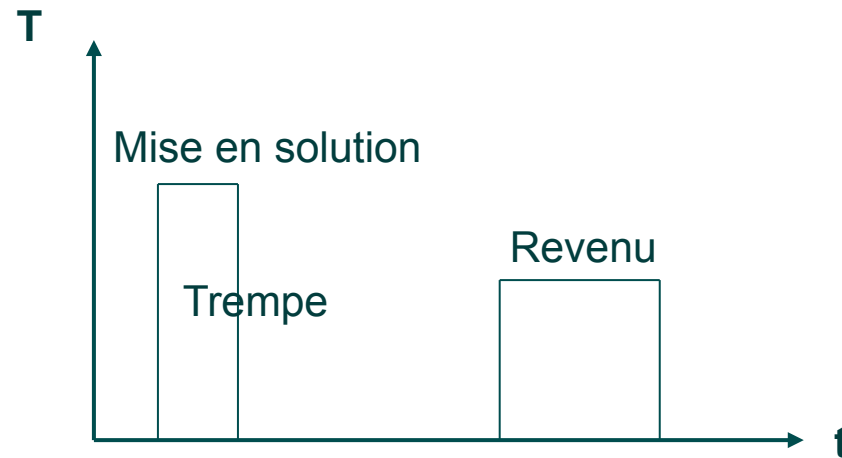
Panorama



*[Images
ArcelorMittal]*

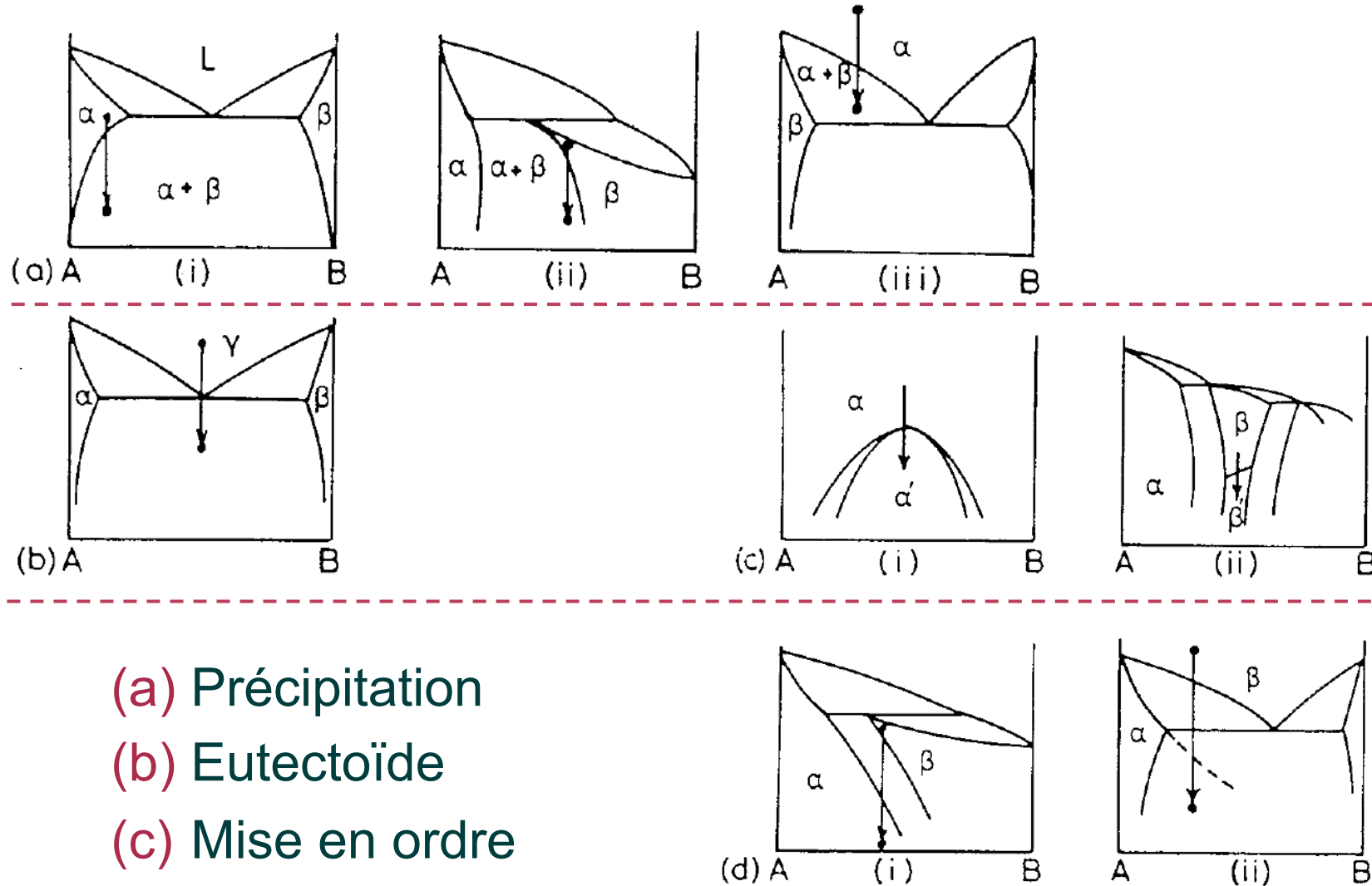


Traitements thermiques



- État metastable ou instable → état d'équilibre
- La transformation se produit par fluctuation de la composition et redistribution des éléments.
- Permet le contrôle de la microstructure.

Types de transformations de phase



- (a) Précipitation
- (b) Eutectoïde
- (c) Mise en ordre
- (d) Massive

Phénomènes mis en jeu

- Aspects métallurgiques
 - Thermodynamique
 - Cristallographie
 - Diffusion atomique
 - Morphologie
 - Contraintes mécaniques, etc.

Classification

- Diffusion à l'état solide
 - Longue distance
 - *Précipitation* (changement de compo et/ou cristallographique)
 - *Décomposition spinodale* (chg. compo sans chg. cristallographique)
 - Courte distance
 - Transformation *ordre-désordre* (chg. d'ordre chimique)
 - Transformation *massive* (chg. de cristallographie sans chg. compo)

- Transformation du réseau sans diffusion
 - Transformation *allotropique* (chg. cristallographique)
 - Transformation *martensitique* (chg. cristallographique)

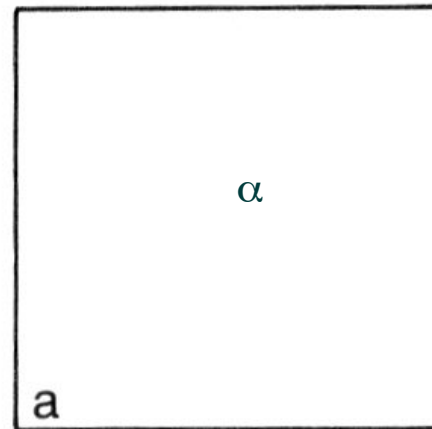
Plan du cours

1. Germination
2. Croissance
3. Coalescence
4. Cinétique globale de transformation
5. Décomposition spinodale
6. Phases de transition
7. Précipitation discontinue
8. Transformation eutectoïde
9. Transformation massive
10. Transformations ordre – désordre
11. Transformation martensitique

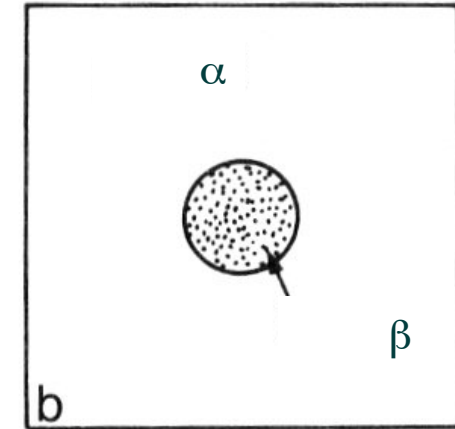
1. Germination homogène

- Précipitation de β riche en B dans α sursaturé.
- Nécessite le "rassemblement" d'atomes B par diffusion + un changement de cristallographique
- Trois termes pour la variation d'enthalpie libre:
 - Création d'un volume V de phase β <0
 - Création d'une aire A d'interface α / β >0
 - Énergie de déformation $\propto V$ >0

$$\Delta G = V \Delta g_{Ch} + A \gamma + V \Delta g_{EI}$$



G_1



$G_2 = G_1 + \Delta G$

- Hypothèse: γ est isotrope et le précipité est sphérique

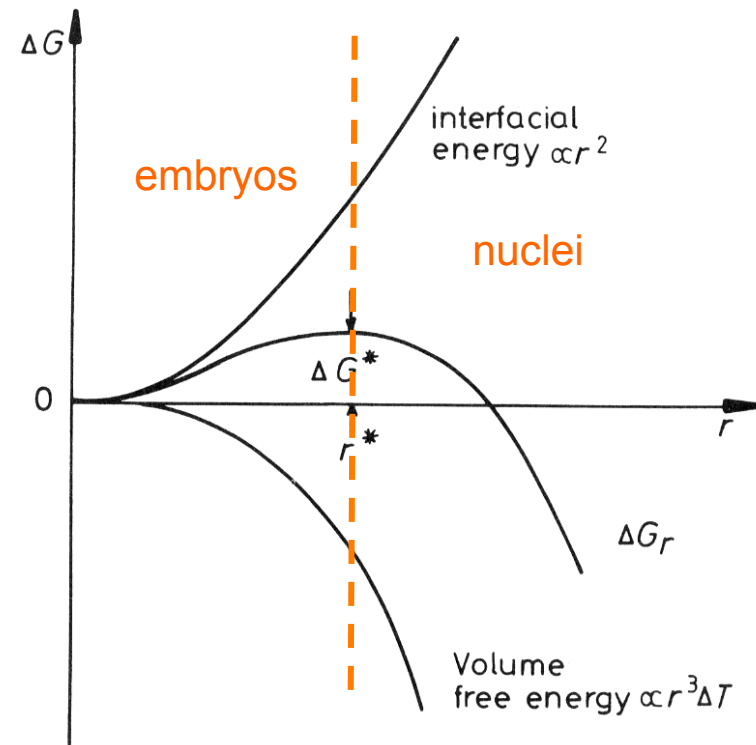
$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta g_{Ch} + \Delta g_{El}) + 4\pi r^2 \gamma$$

ΔG est la "force" motrice de germination.

- Rayon critique r^* et barrière de germination ΔG^*

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g_{Ch} + \Delta g_{El}}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta g_{Ch} + \Delta g_{El})^2}$$



Cinétique de germination homogène

- Nombre d'embryons ayant la taille critique r^*

$$C^* = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) \quad \text{embryons m}^{-3}$$

C_0 = nombre atomes par unité de volume

- Un germe critique devient instable par absorption d'un atome B. Cet atome arrive par diffusion dans α avec une fréquence

$$f \propto \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad \text{en s}^{-1}$$

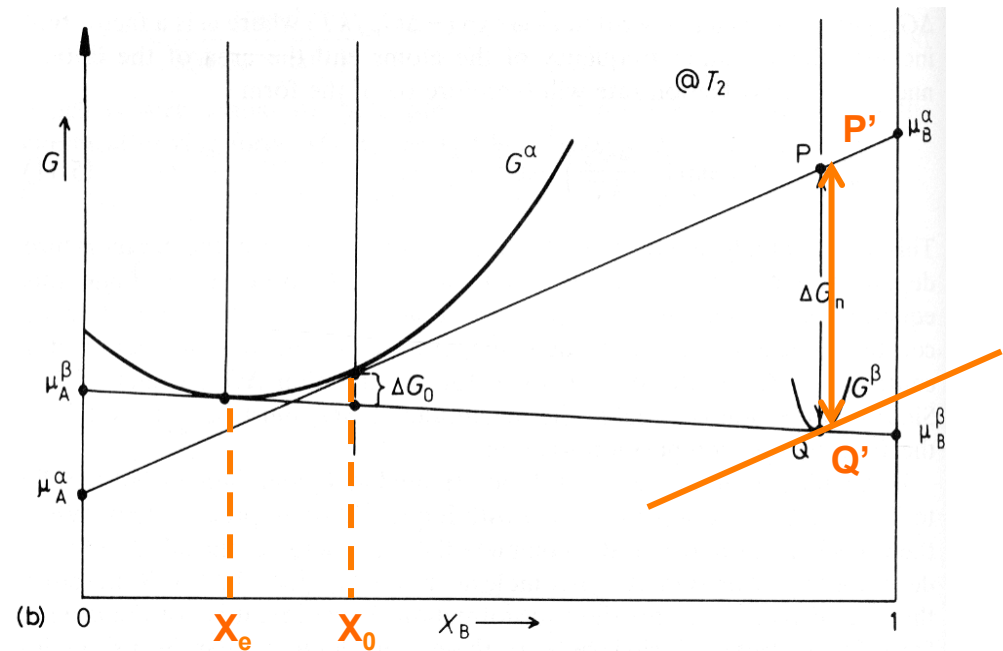
ΔH_m = enthalpie de migration

- D'où la vitesse de germination homogène

$$N_{\text{hom}} \propto C_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) \quad \text{germes m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

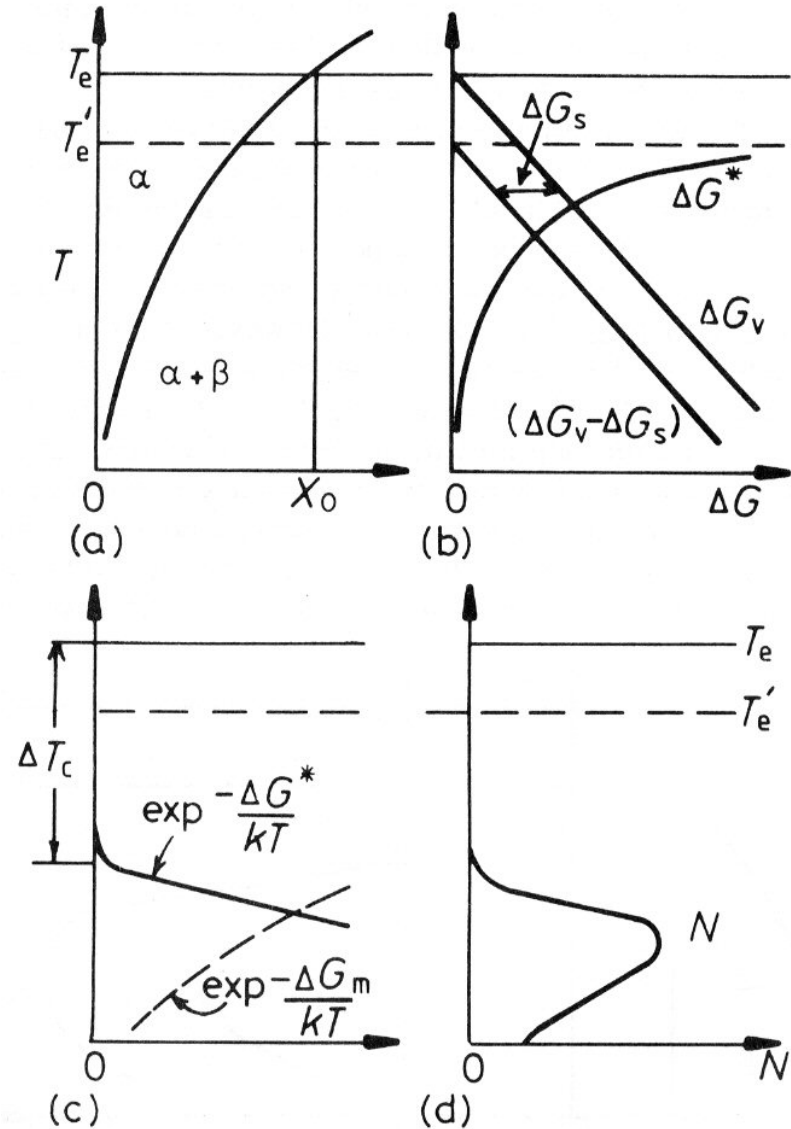
Barrière de germination

- Influence de la composition de l'alliage?
- Énergie motrice totale $\Delta G_0 \neq$ Énergie motrice *de germination* ΔG_n , car la composition de α reste inchangée au cours de la germination.
- Extraire une mole d'atomes de la solution solide, de même composition que les germes: point P.
- Transformer cette mole en phase β : point Q.
- $\Delta g_{Ch} \propto X_0 - X_e$
- Transformation spontanée si $\Delta g_{Ch} < 0$ cad $X_0 > X_e$



Influence de la température

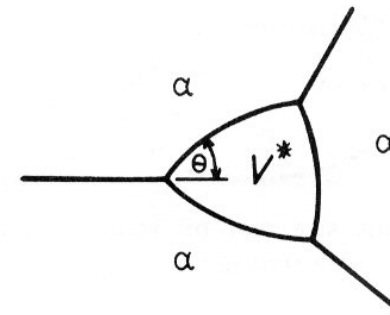
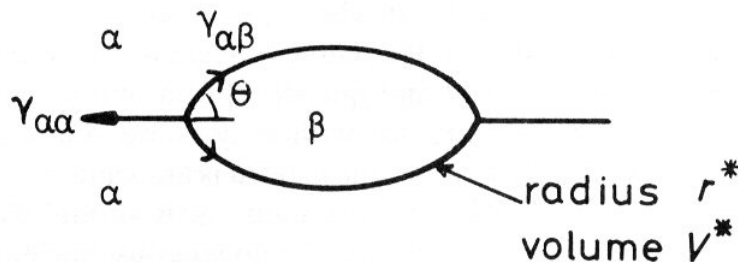
- $|\Delta g_{Ch}| \propto \Delta T$
- Énergie élastique: $T_e \rightarrow T'_e$
- Températures proches de T'_e
 - énergie motrice faible
 - germination lente
 - gros précipités, en faible nombre
- Températures basses
 - faible vitesse de diffusion
 - germination lente
 - petits précipités, en faible nombre
- Il existe une température optimale pour la germination
 - germination rapide
 - nombre maximum de précipités



2. Germination hétérogène

- La germination hétérogène sur les défauts structuraux permet de relâcher une partie de l'énergie de ces défauts, ΔG_d .
- La barrière de germination est abaissée

$$\Delta G = V \Delta g_{Ch} + A \gamma + V \Delta g_{El} + \Delta G_d \quad \Delta G_d < 0$$



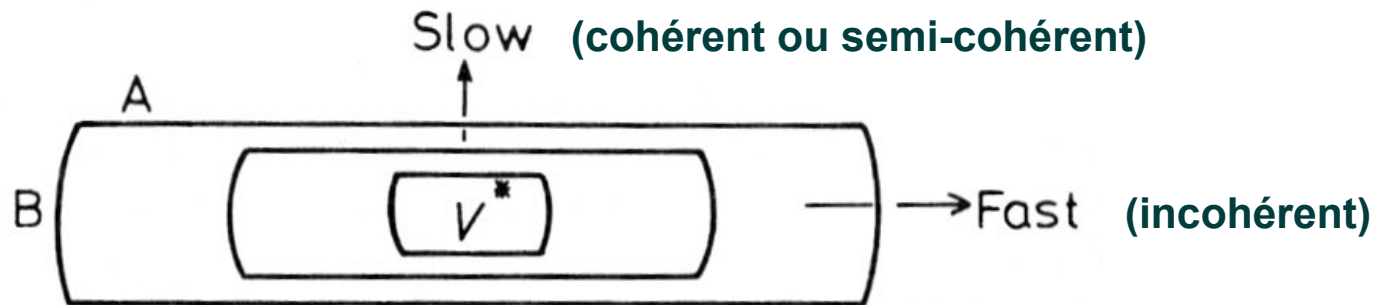
Influence de la force motrice

$$\frac{N_{het}}{N_{hom}} = \frac{C_1}{C_0} \exp\left(\frac{\Delta G_{hom}^* - \Delta G_{het}^*}{kT}\right)$$

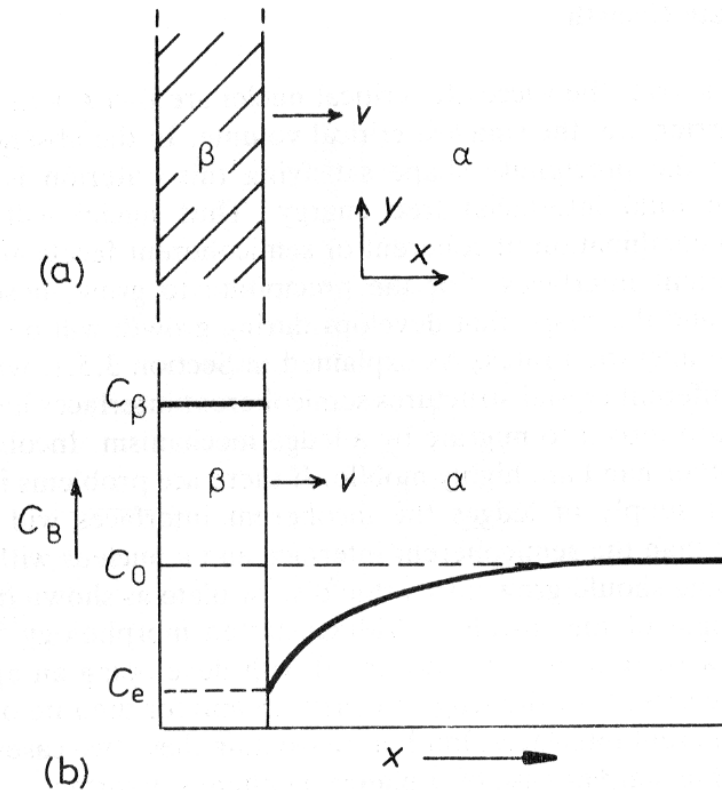
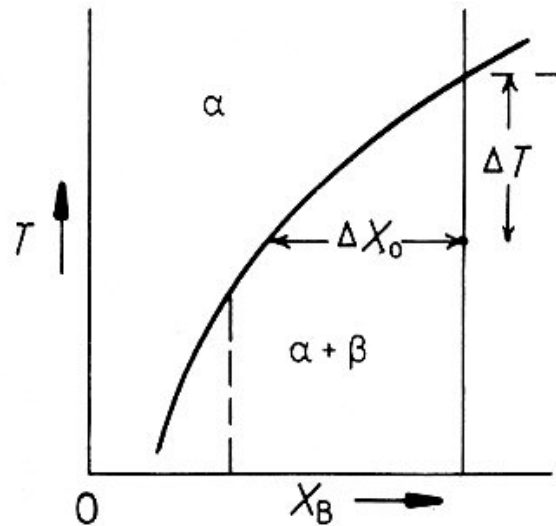
- En général, $|\Delta G_{hom}^*| > |\Delta G_{het}^*|$, mais $C_1 < C_0$
 - Faible force motrice: germination uniquement sur les sites les plus favorables.
 - Force motrice croissante: germination aussi sur les sites moins favorables.
 - Grande force motrice: la germination homogène devient possible.

3. Croissance de précipités

- La forme d'un précipité critique dépend de
 - énergies d'interface
 - énergie élastique
- La forme de croissance du précipité dépend de la nature de ses interfaces. Ex:



3.1 Cinétique des interfaces planes

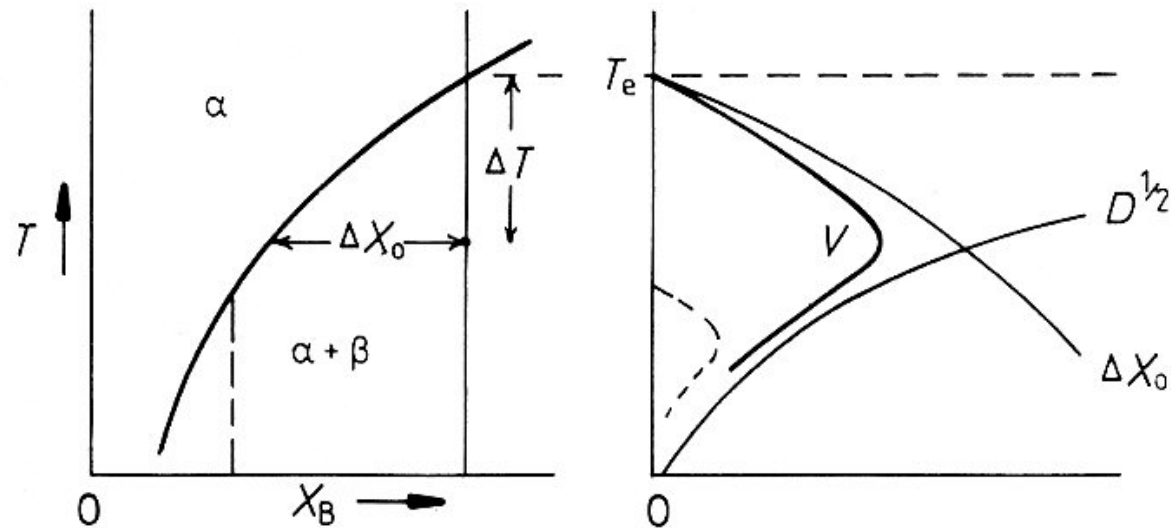


- Le gradient de concentration contrôle la vitesse $v(t)$.
- Bilan de matière à l'interface: $(C_\beta - C_e)\delta x = -J\delta t$.
- Vitesse $v = D\nabla C / (C_\beta - C_e)$

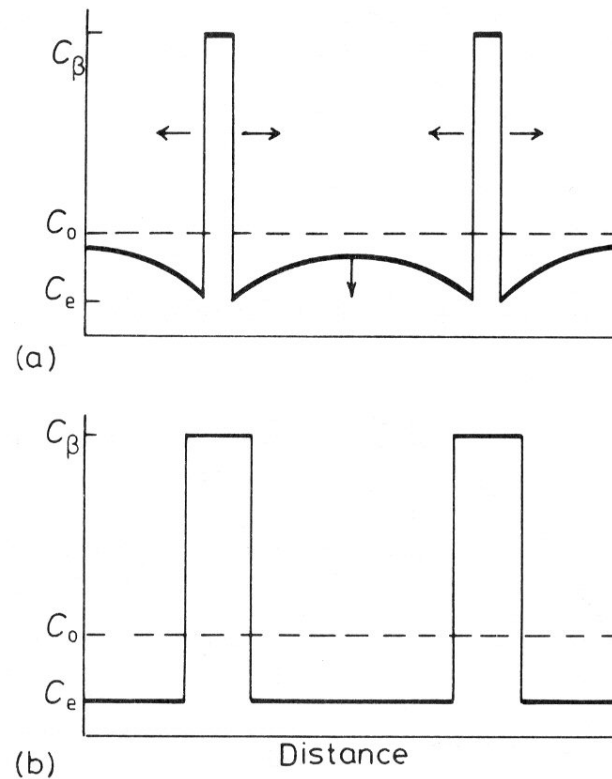
- Lorsque l'interface avance, ∇C décroît: $\nabla C \propto 1/x$

$$x(t) = \frac{\Delta X_0}{(X_\beta - X_e)} \sqrt{Dt} \quad x^2 \propto t$$

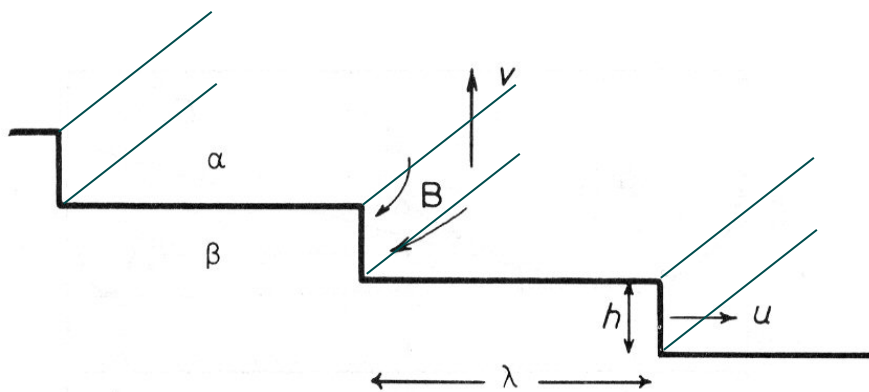
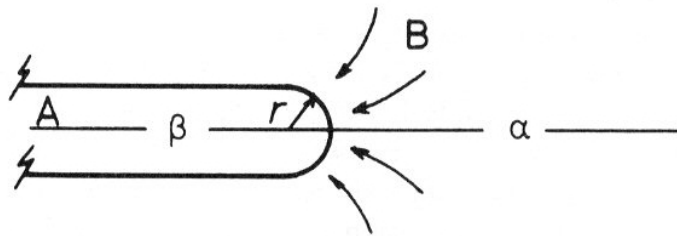
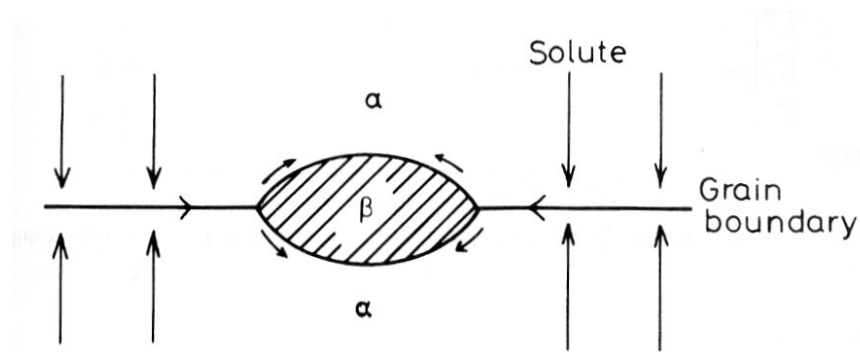
- La croissance est *parabolique*, la vitesse décroît avec t .
- La vitesse est proportionnelle à la sursaturation.
- \exists température où la vitesse est maximum.



- Au bout d'un certain temps, les profils de diffusion se rejoignent → la croissance ralentit.
- La concentration moyenne de la matrice décroît jusqu'à atteindre sa valeur d'équilibre.



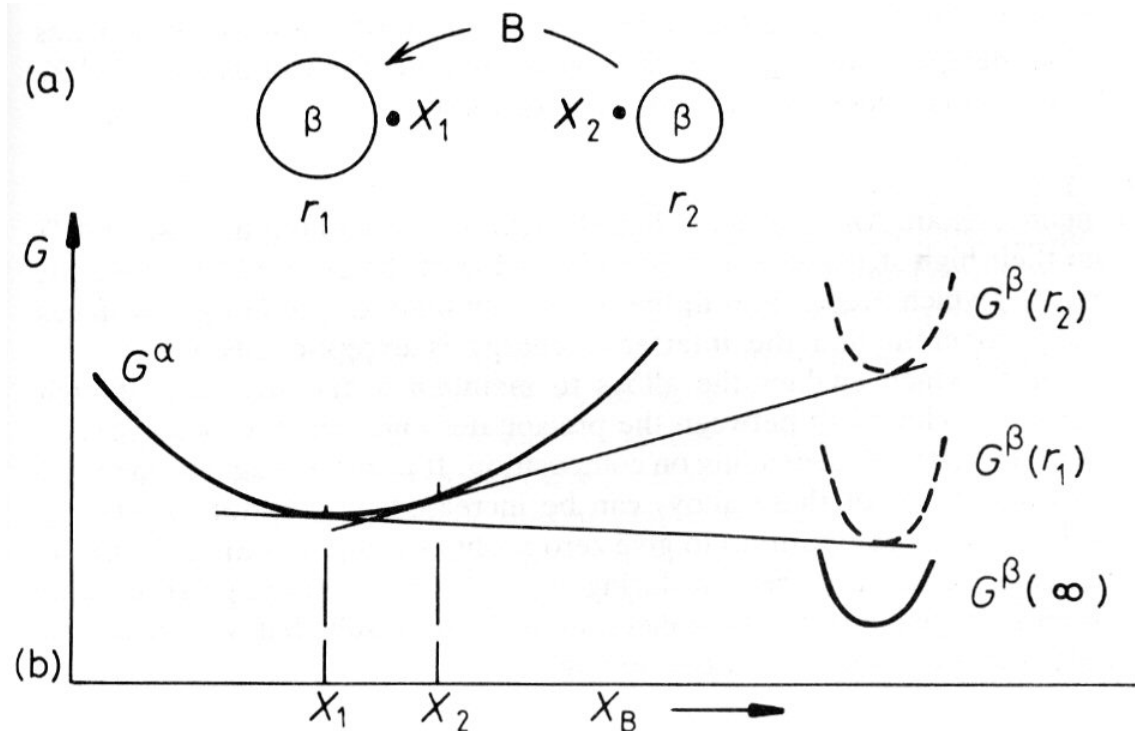
3.2 Autres cas



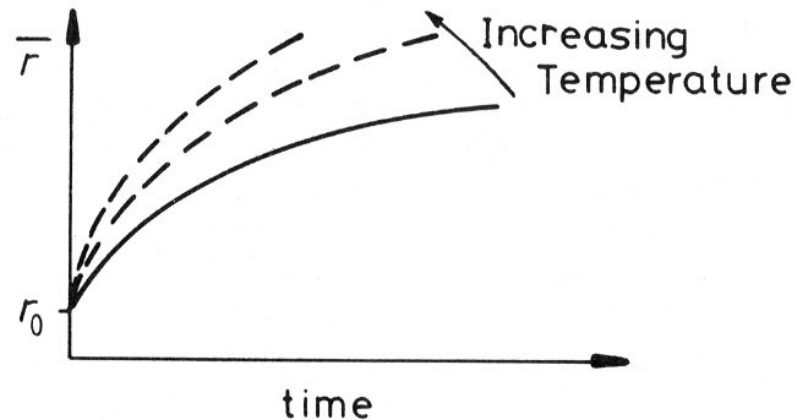
- Croissance sur un joint de grain.
- Croissance de plaquelette ($x \propto t$).
- Epaissement de plaquelette (croissance par marches).

4. Coalescence

- Une microstructure, même proche de l'équilibre, est instable tant que l'énergie d'interface totale n'est pas minimum.
- En température, une microstructure de nombreux précipités fins → précipités plus gros et moins nombreux (coalescence)
→ perte de dureté et/ou instabilité des joints de grains
- Effet Gibbs-Thomson → diffusion du soluté, des petits précipités vers les gros:



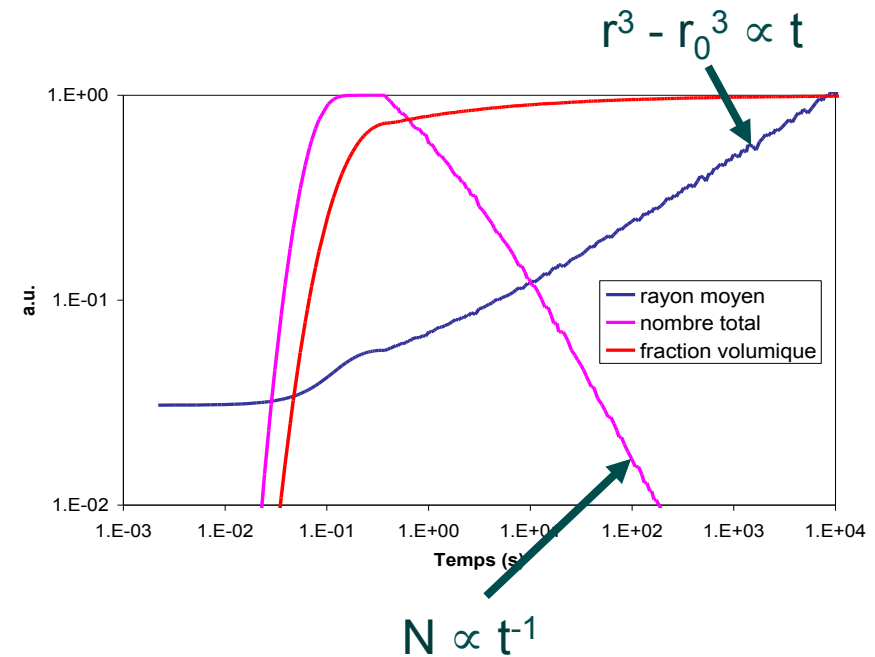
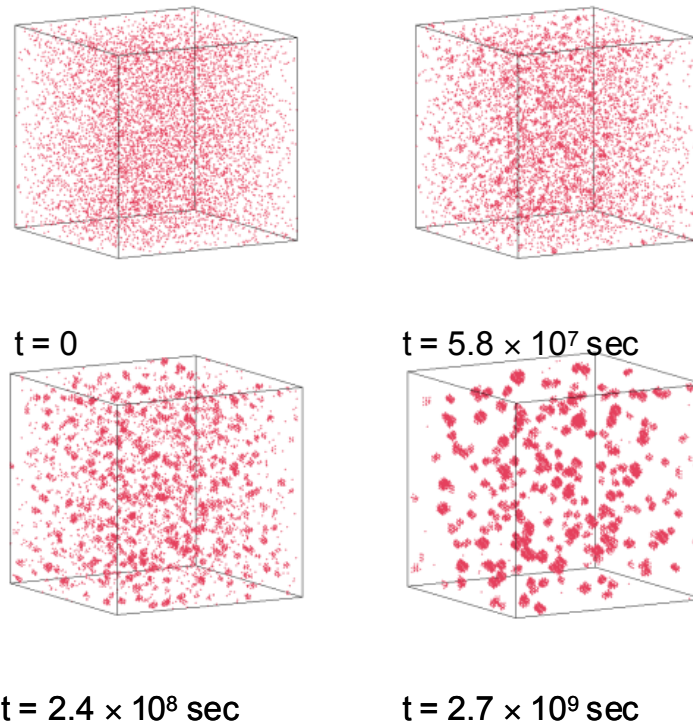
- Le rayon moyen des précipités augmente, selon une loi *cubique* (théorie LSW): $r^3 - r_0^3 \propto D_\gamma X_e t$
- La force motrice est faible, mais la vitesse augmente rapidement avec la température:



- Le nombre de précipités décroît. La fraction volumique reste approximativement constante.

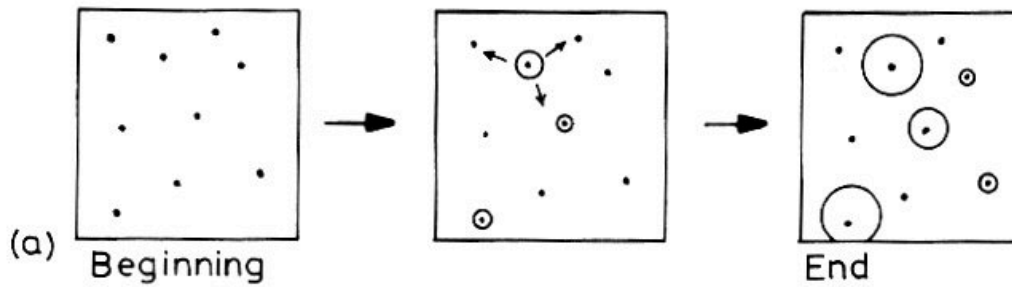
5. Cinétique globale de transformation

- Exemple: précipitation du cuivre dans l'acier

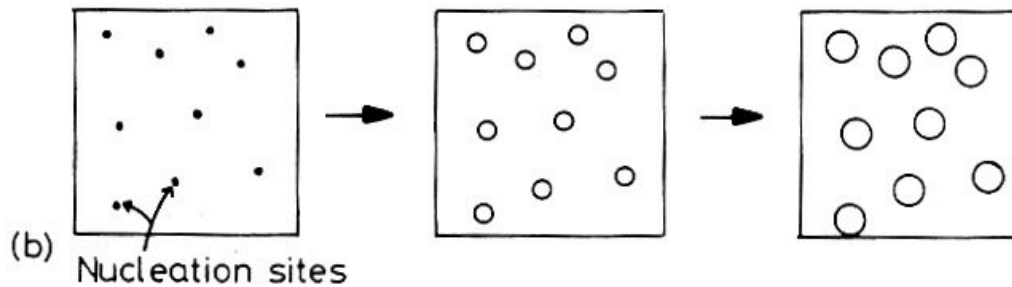


- L'état de précipitation en fonction du temps est décrit par $r(t)$, $N(t)$ et $f_v(t)$

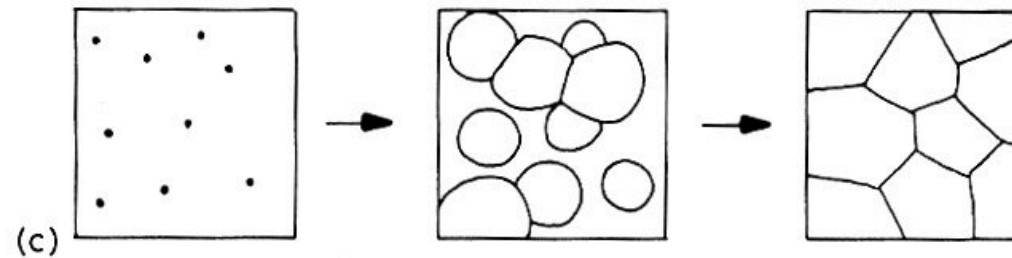
Quelques types de transformation



Germination progressive

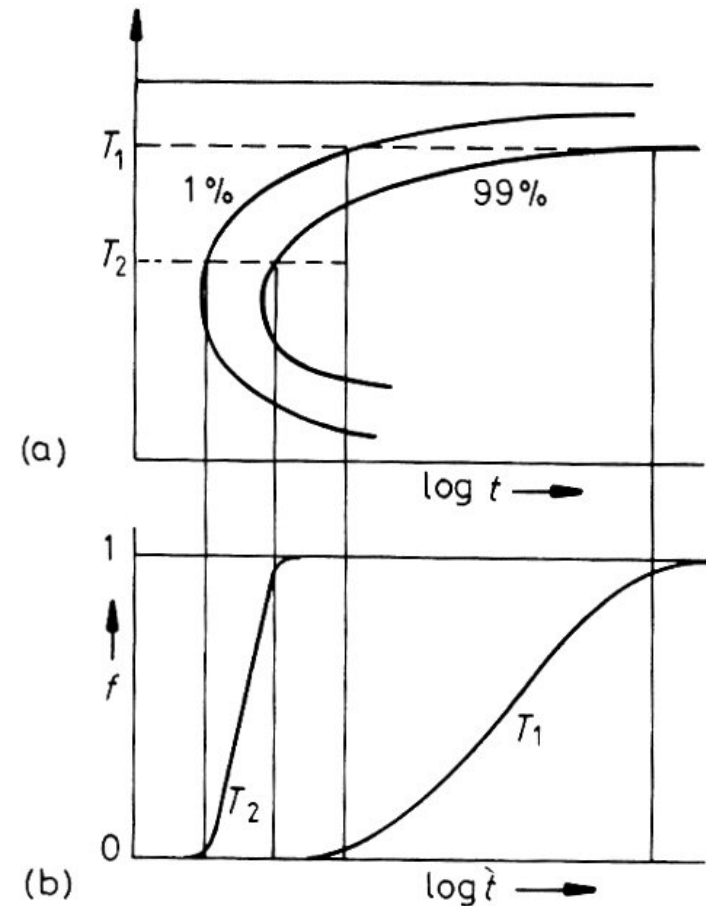


Saturation de site



Transformation complète

- Si on se restreint à l'information sur la fraction transformée f , on peut tracer des *diagrammes TTT* (Temps – Température – Transformation).
- $f = f_v/f_v^{eq}$, $0 < f < 1$.
- « nez » de transformation
- $f(T,t)$ dépend de:
 - Vitesse de germination
 - Vitesse de croissance
 - Recouvrement des profils de diffusion
 - Coalescence
 - ou rencontre des phases formées.
- $f(T,t)$ a une forme « sigmoïde »



Loi de Johnson-Mehl-Avrami

- On peut montrer que la cinétique de transformation adopte la forme de JMA:

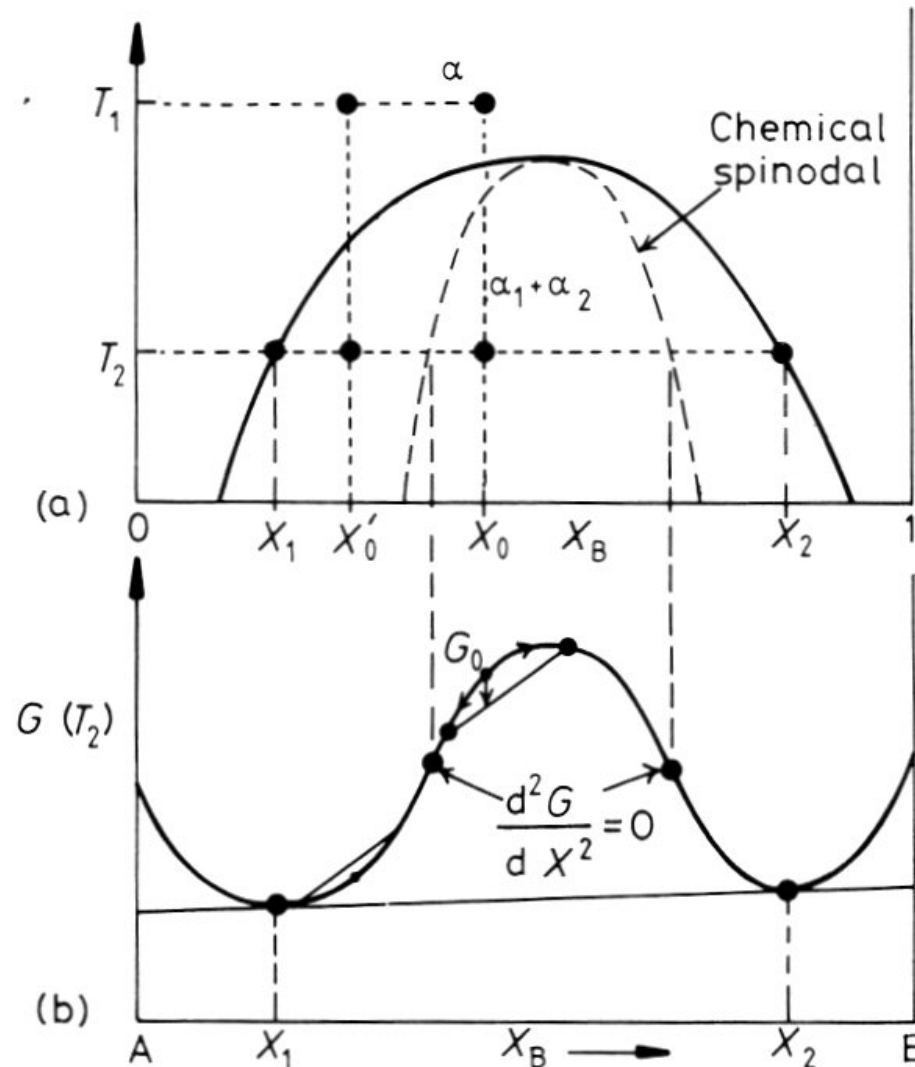
$$f = 1 - \exp(-kt^n)$$

- k dépend de
 - Mode et vitesse de germination (homogène / hétérogène, progressive / saturation de site)
 - Vitesse de croissance (linéaire, parabolique, etc.)
- $0 < n < 4$. n dépend en plus de
 - Géométrie de croissance (1D, 2D ou 3D)
- Expérimentalement, on détermine $k(T)$ et n à partir de $f(t, T)$:

$$\log \left[\log \frac{1}{1-f} \right] = \log k + n \log t$$

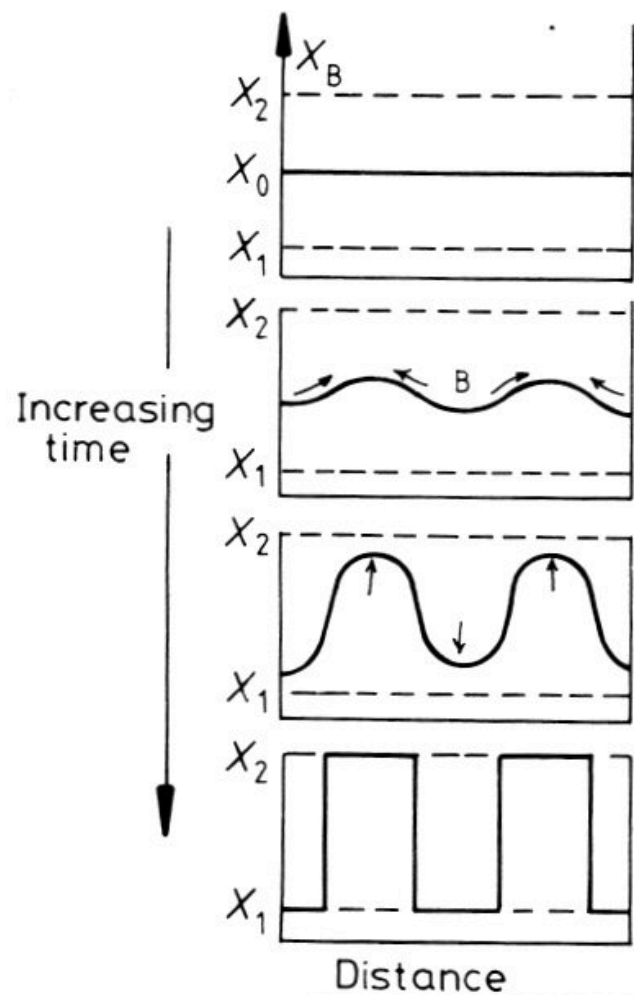
6. Décomposition spinodale

- C'est une transformation sans germination.

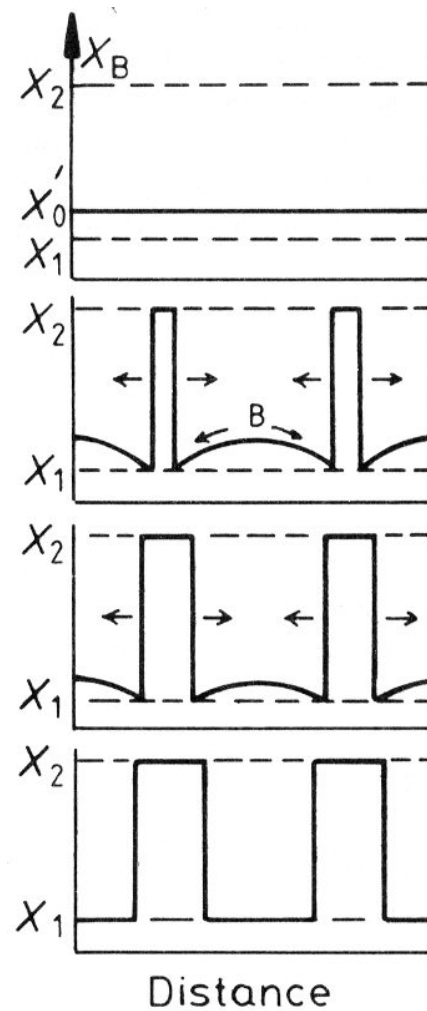


ex. Al-Zn, Fe-Cr

Décomposition spinodale



Germination - croissance



Microstructure

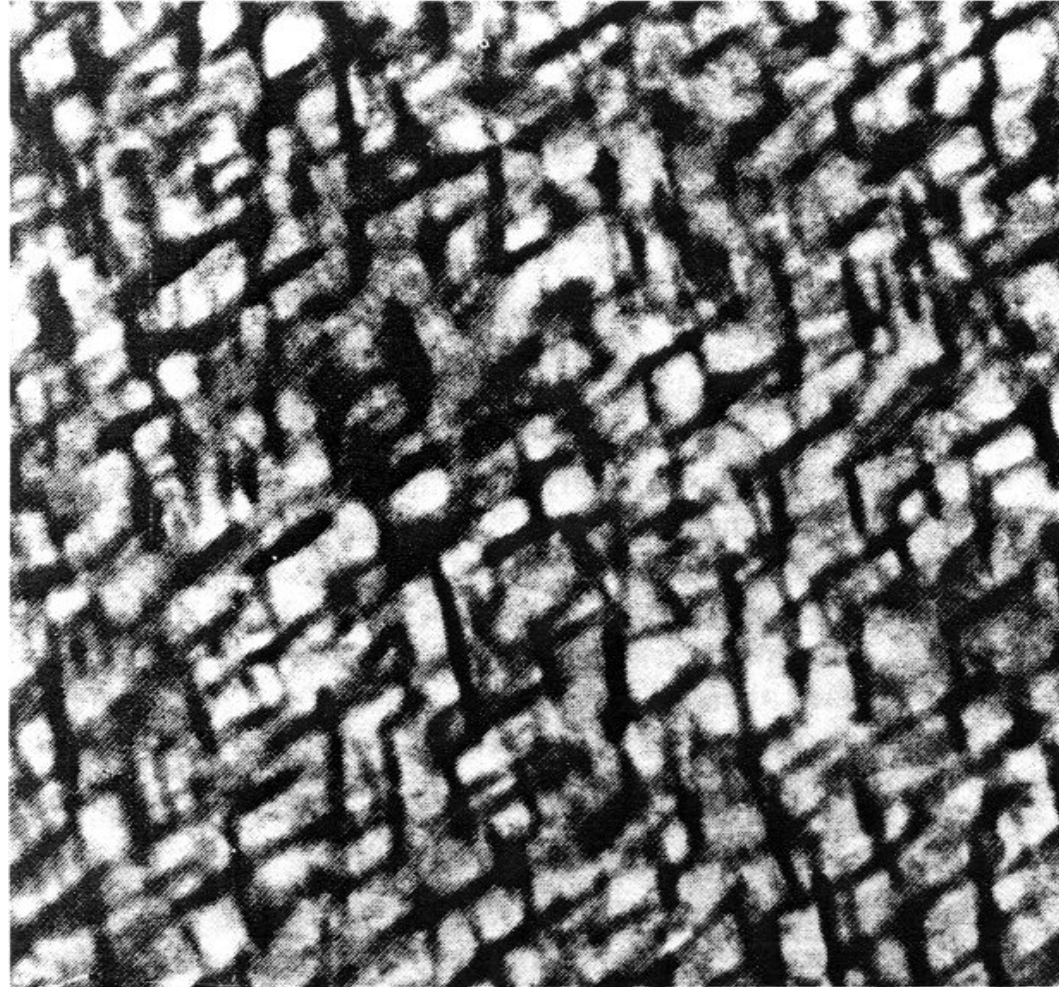


Fig. 5.42 A coarsened spinodal microstructure in Al-22.5 at% Zn-0.1 at% Mg solution treated 2 h at 400 °C and aged 20 h at 100 °C. Thin foil electron micrograph ($\times 314\,000$). (After K.B. Rundman, *Metals Handbook*, 8th edn., Vol. 8, American Society for Metals, 1973, p. 184.)

- Vitesse de transformation limitée par la diffusion
 - Coefficient de diffusion $D < 0$
 - Temps caractéristique $\tau = -\lambda^2 / 4\pi^2 D$
 - Il y a une limite inférieure à la longueur d'onde λ . $\lambda = ?$

- Trois facteurs déterminent la taille caractéristique de la microstructure
 - Le terme chimique de l'énergie motrice
 - L'énergie d'interface
 - Les contraintes de cohérence (négligé ici)

- Somme des deux effets

$$\Delta G = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 G}{dX^2} + \frac{2\kappa}{\lambda^2} \right) \Delta X^2$$

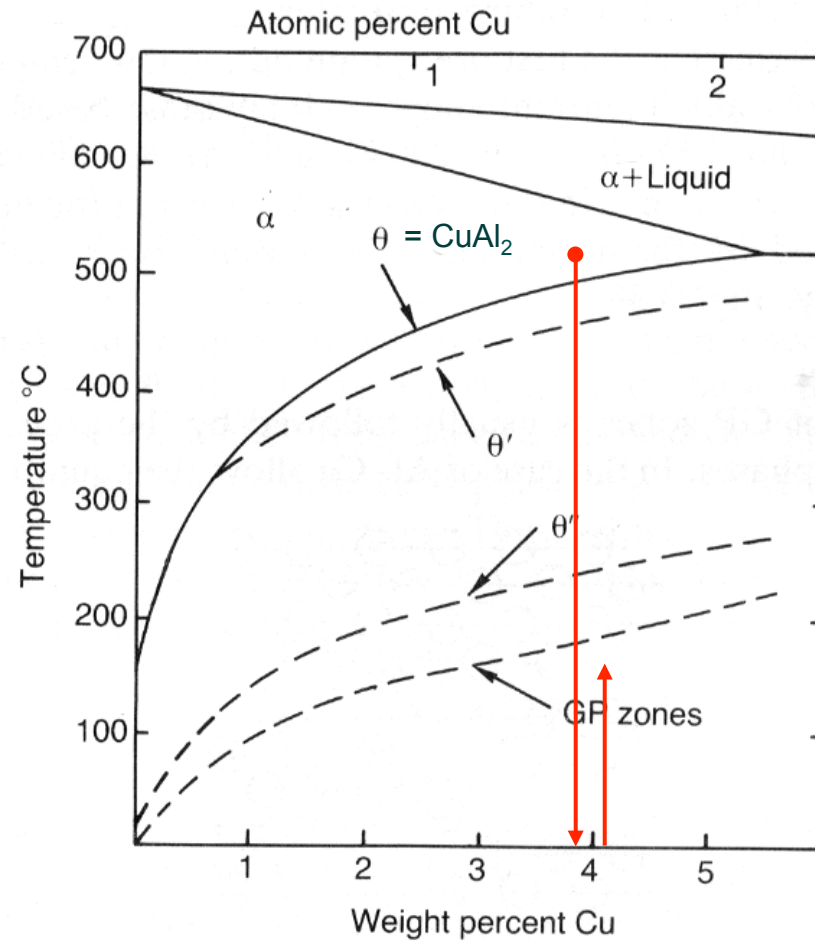
- La solution solide est instable si $\Delta G < 0$. La spinodale cohérente est délimitée par la condition $\Delta G = 0$ pour $\lambda = \infty$, soit

$$d^2 G / dX^2 = 0$$

- La longueur d'onde minimum diminue quand la sursaturation augmente (typiquement $\lambda < 100$ nm).
- Les contraintes mécaniques réduisent le domaine de la *spinodale cohérente* par rapport à la spinodale.

7. Phases de transition (ex. Al-Cu)

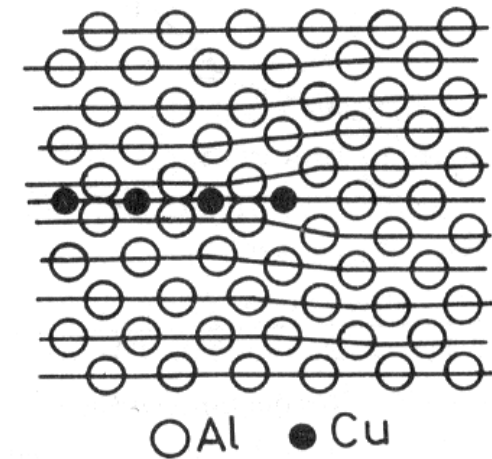
- Alliages à matrice d'aluminium, durcis par précipitation ($f_v = qq \%$)



Zones GP

- Les zones GP se forment grâce à une faible barrière de germination / précipité d'équilibre θ .
- Comparaison GPZ / θ
 - GPZ cohérent \rightarrow faible γ ,
 - θ (tetragonal) incohérent \rightarrow fort γ
 - GPZ disque mince $\perp <100>$ \rightarrow faible E_{el}
- Malgré une plus faible force motrice, la barrière de germination est plus faible que pour θ
 \rightarrow les GPZ germent plus vite que θ .

Zones de Guinier-Preston cohérentes (GPZ)



- Séquence de précipitation:

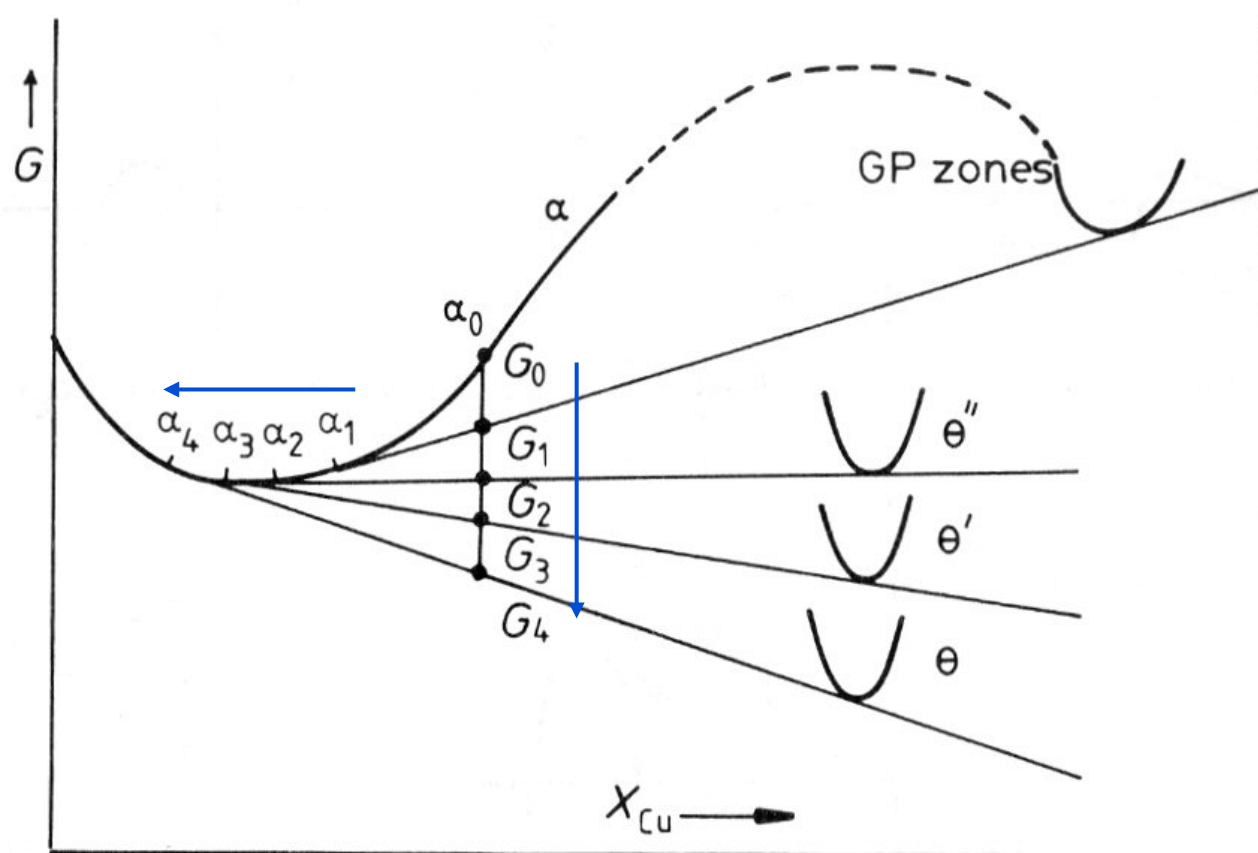
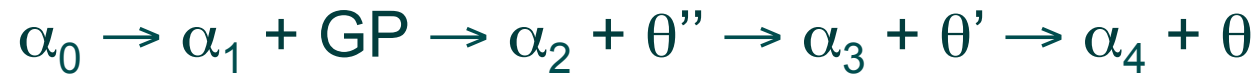
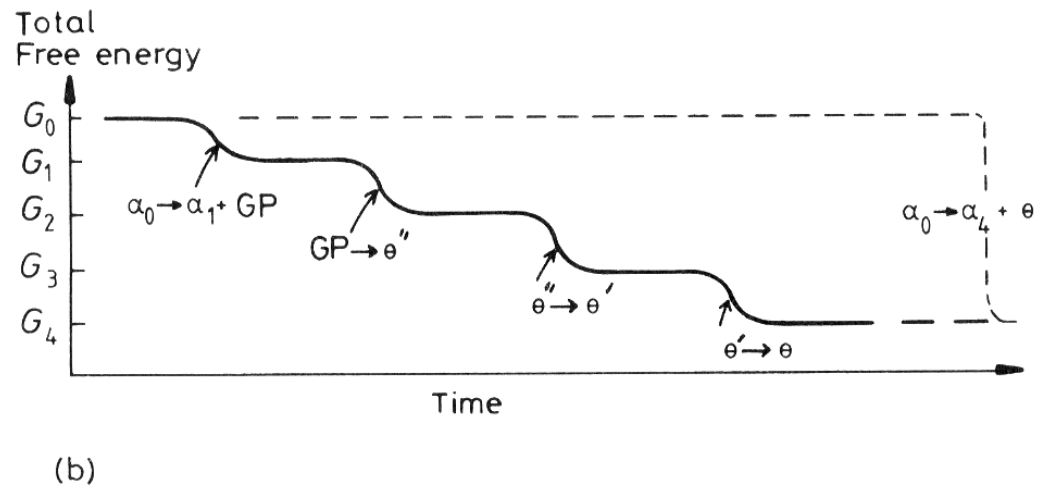
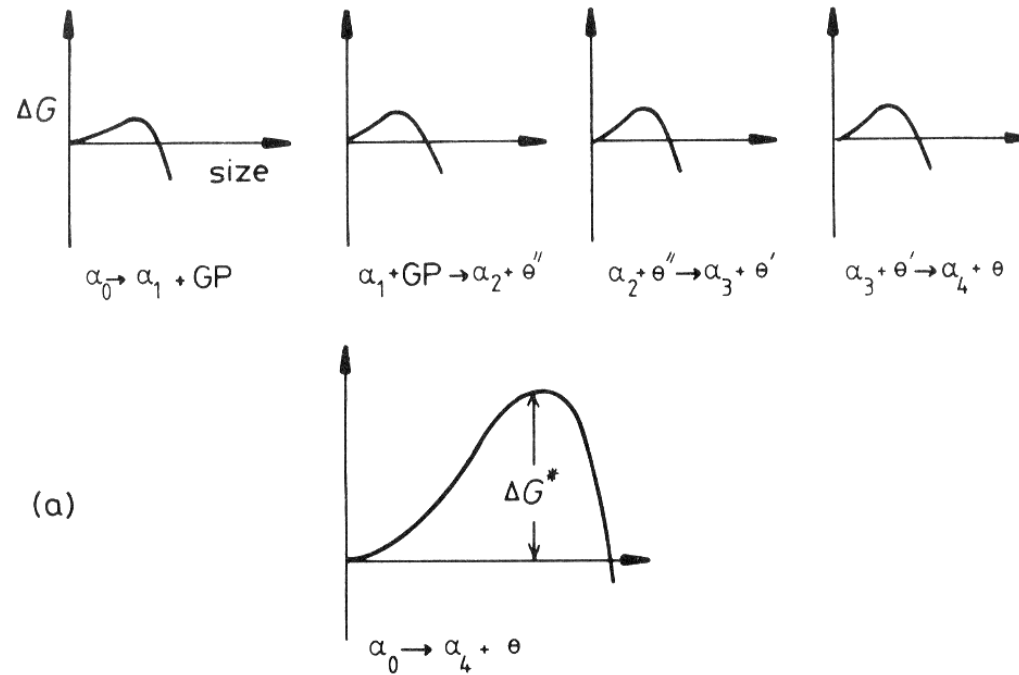


Fig. 5.27 A schematic molar free energy diagram for the Al-Cu system.

- Les phases de transition ont une barrière de germination plus faible que la phase d'équilibre.



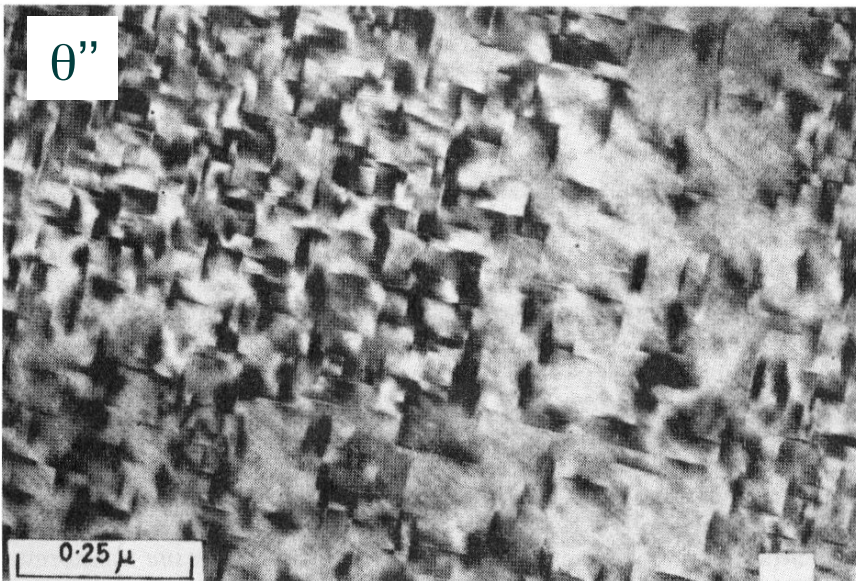
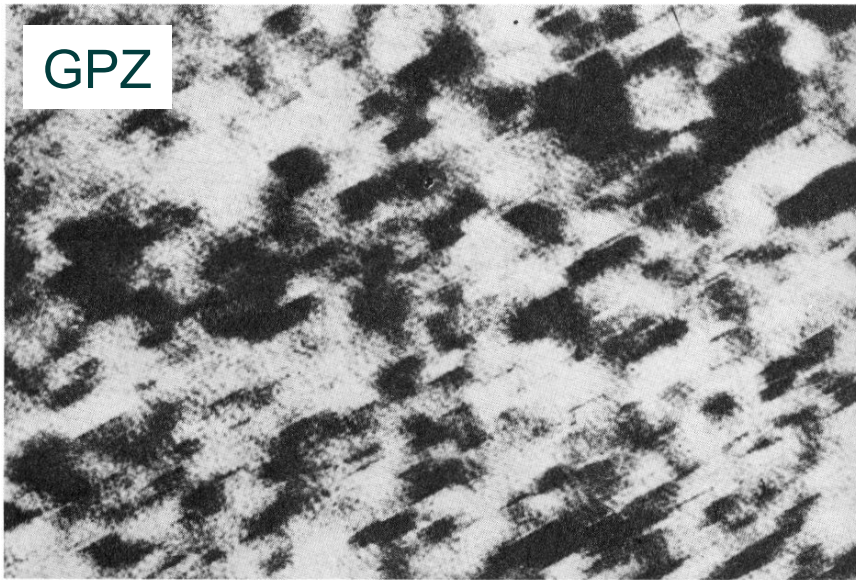
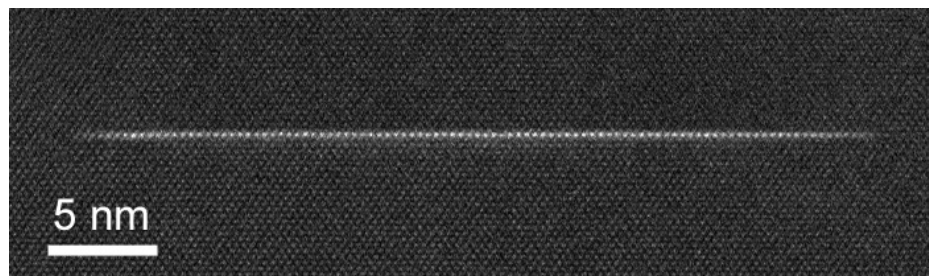
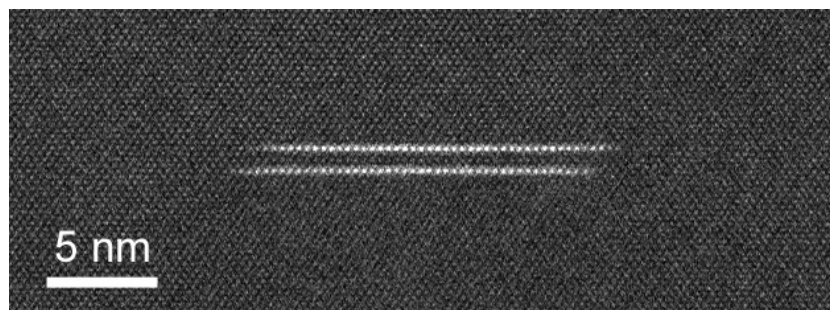


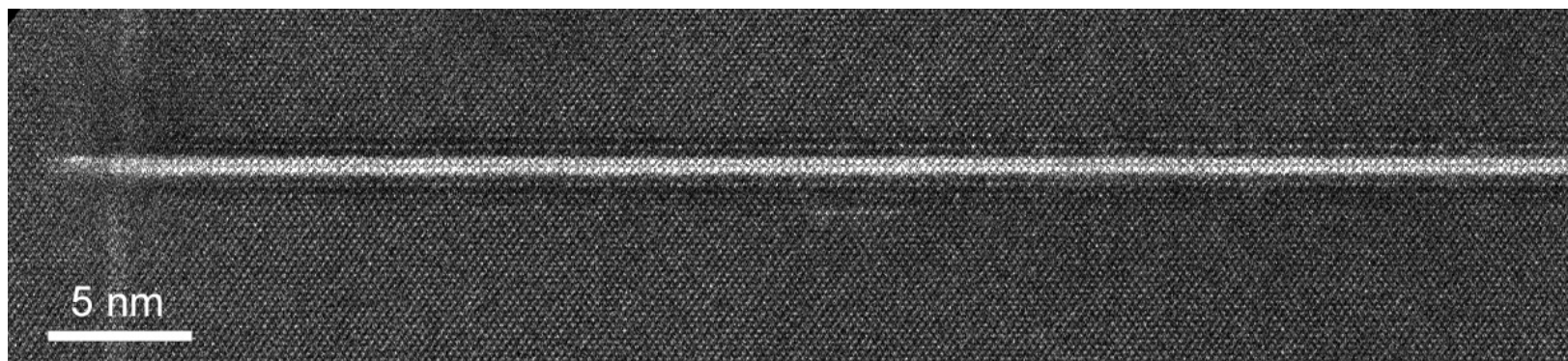
Fig. 5.30 Microstructures at different stages during ageing of Al-Cu alloys. (a) GP zones $\times 720\,000$. (b) $\theta'' \times 63\,000$. (c) $\theta' \times 18\,000$. (d) $\theta \times 8\,000$. [(a) After R.B. Nicholson and J. Nutting, *Philosophical Magazine* **3** (1958) 531. (b) R.B. Nicholson, G. Thomas and J. Nutting, *Journal of the Institute of Metals* **87** (1958–1959) 431. (c) G.C. Weatherly and R.B. Nicholson, *Philosophical Magazine* **17** (1968) 813. (d) G.A. Chadwick, *Metallography of Phase Transformations*, Butterworths, London, 1972, from C. Laird.]



GP



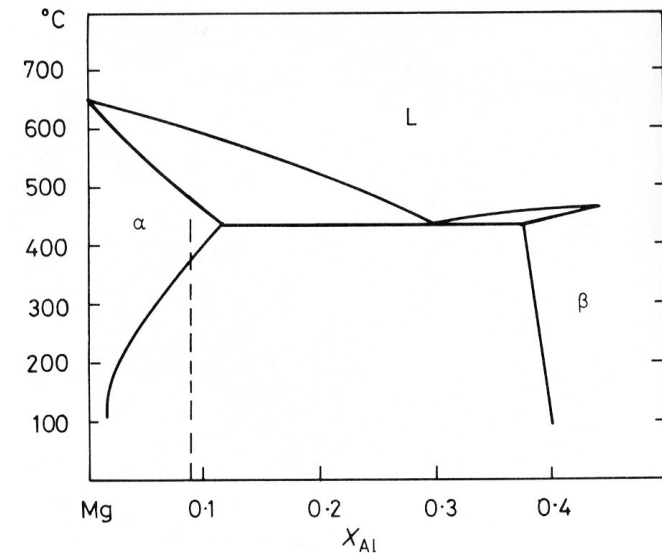
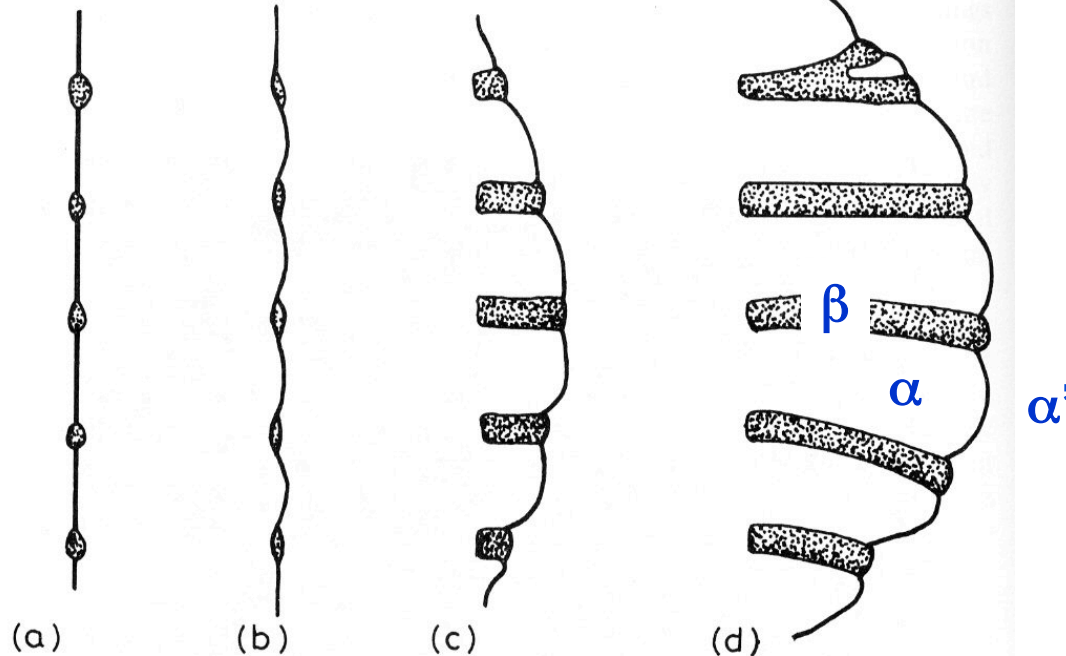
θ''



θ'

8. Précipitation discontinue (cellulaire)

- Le joint de grain est entraîné par l'extrémité des précipités.
- $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$,
 $\alpha' = \alpha$ sursaturé.



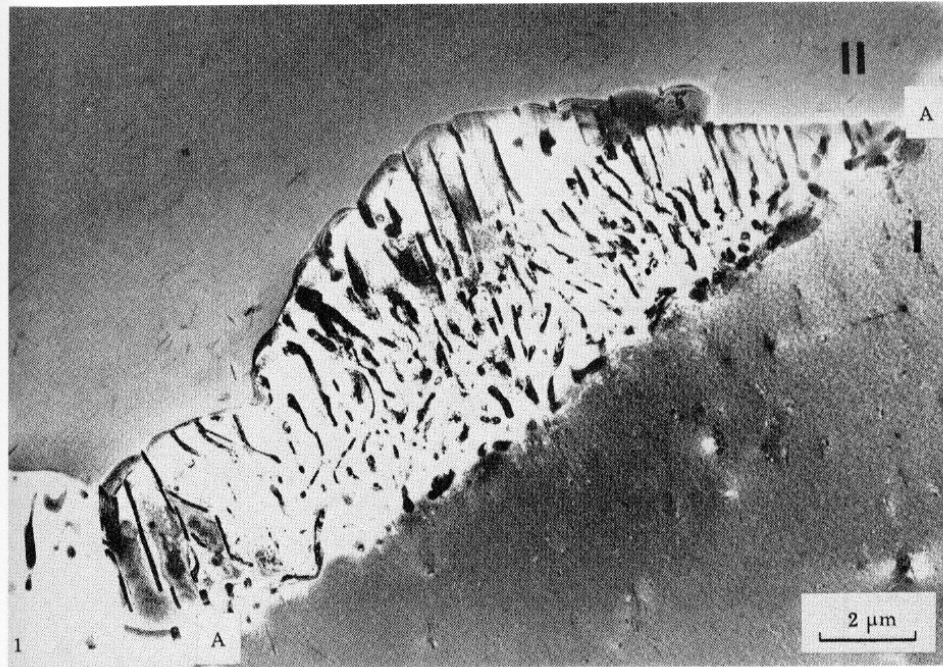


Fig. 5.51 Cellular precipitation of $Mg_{17}Al_{12}$ in an Mg-9 at% Al alloy solution treated and aged 1 h at 220 °C followed by 2 min at 310 °C. Some general $Mg_{17}Al_{12}$ precipitation has also occurred on dislocations within the grains.

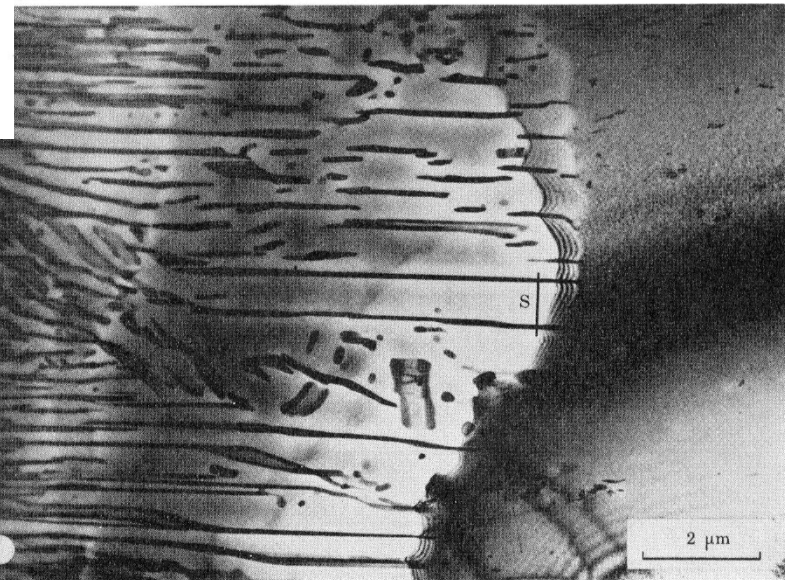
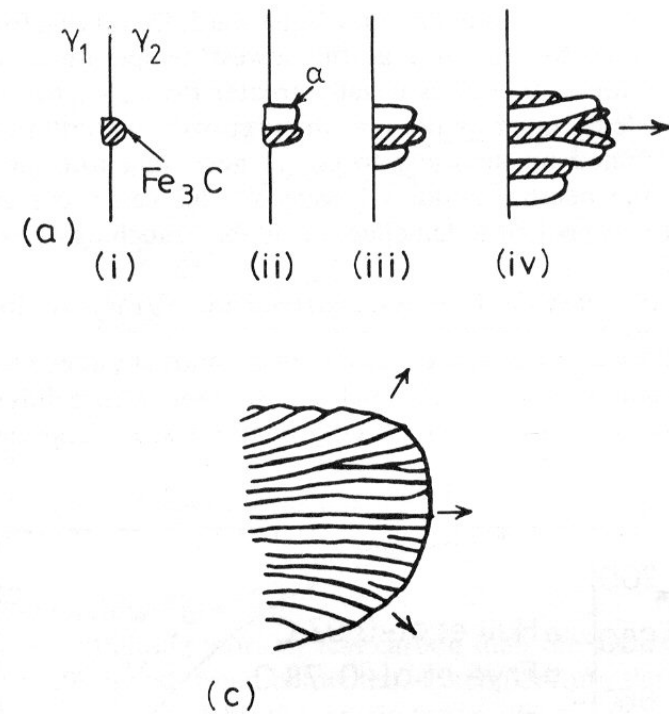
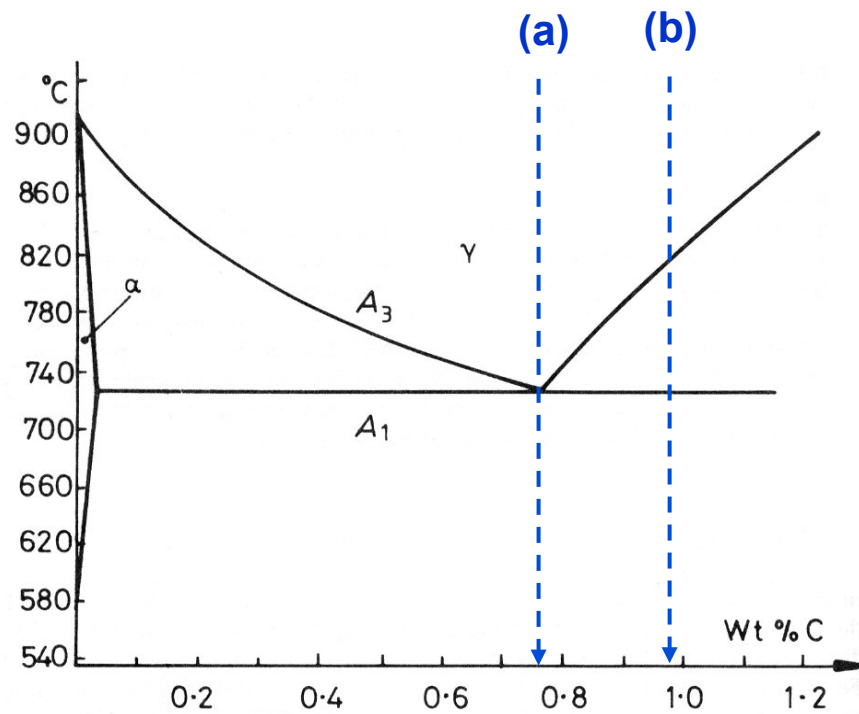


Fig. 5.53 A cell formed during ageing at two temperatures; 30 min at 220 °C followed by 30 min at 277 °C and water quenched. Note the change in interlamellar spacing caused by the change in undercooling.

9. Transformation eutectoïde

- Cas des alliages Fe-C,
transformation perlitique:
 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$



La perlite

- Germination sur les joints de grains
- Espacement inter-lamellaire: $S \propto \Delta T^{-1}$
- Croissance linéaire: $v \propto D_C \gamma \Delta T^2$
- Grande dureté

Acier pour rails.

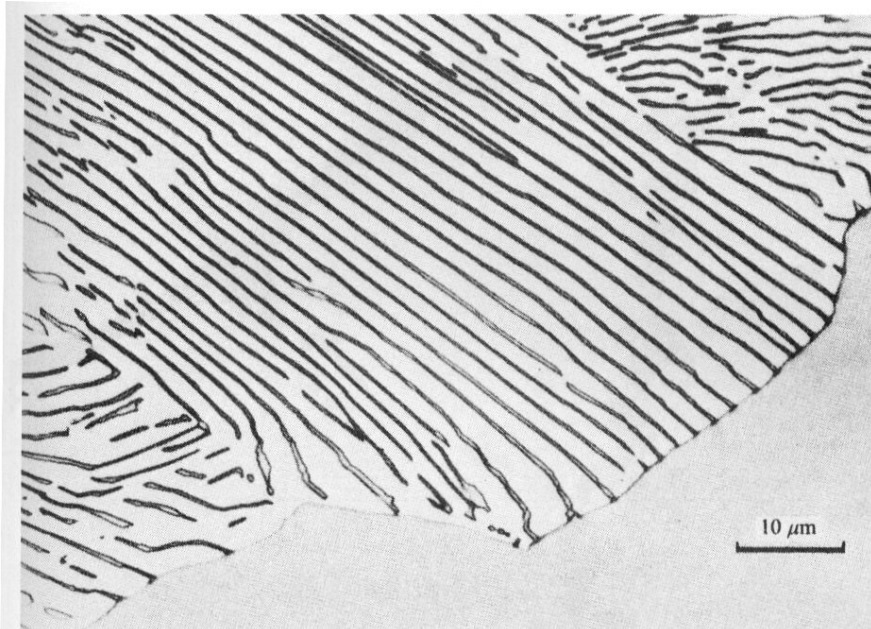
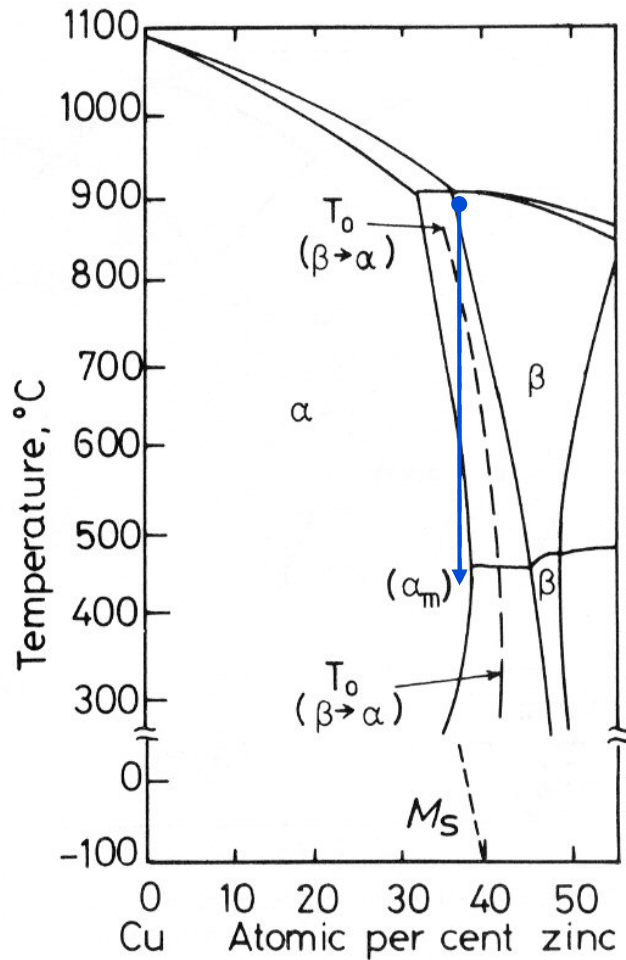


Fig. 5.55 A pearlite colony advancing into an austenite grain. (After L.S. Darken and R.M. Fisher in *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, V.F. Zackay and H.I. Aaronson (Eds.), by permission of The Metallurgical Society of AIME.

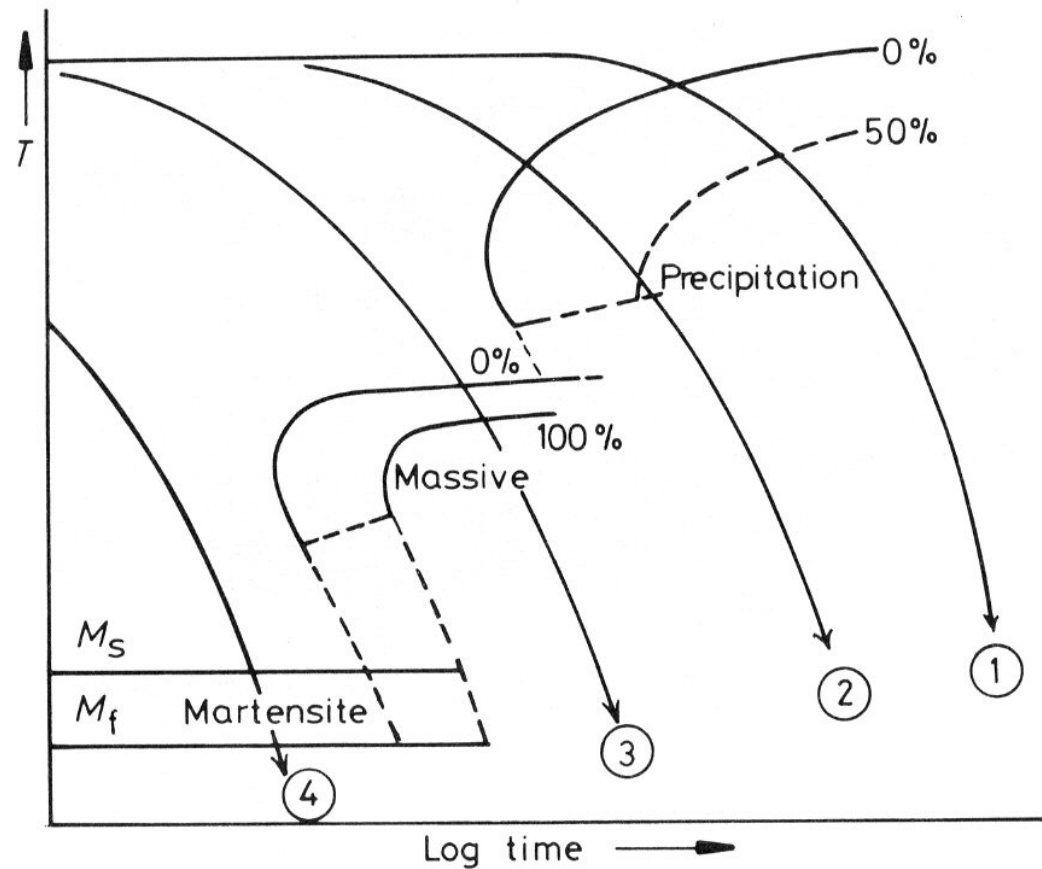


10. Transformation massive

- Transformation sans diffusion à longue distance.



Influence de la vitesse de refroidissement (TRC):



La transformation peut se produire dès que $T < T_0$:

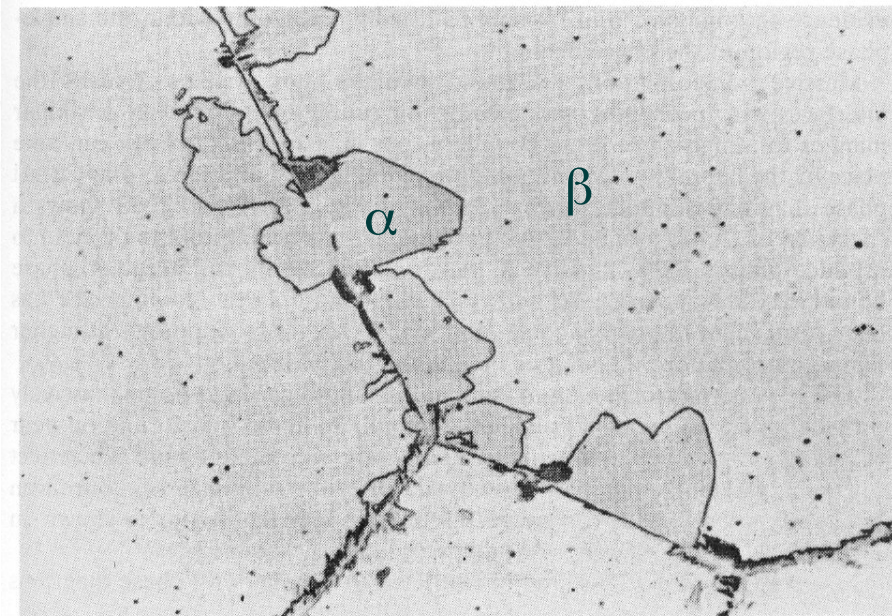
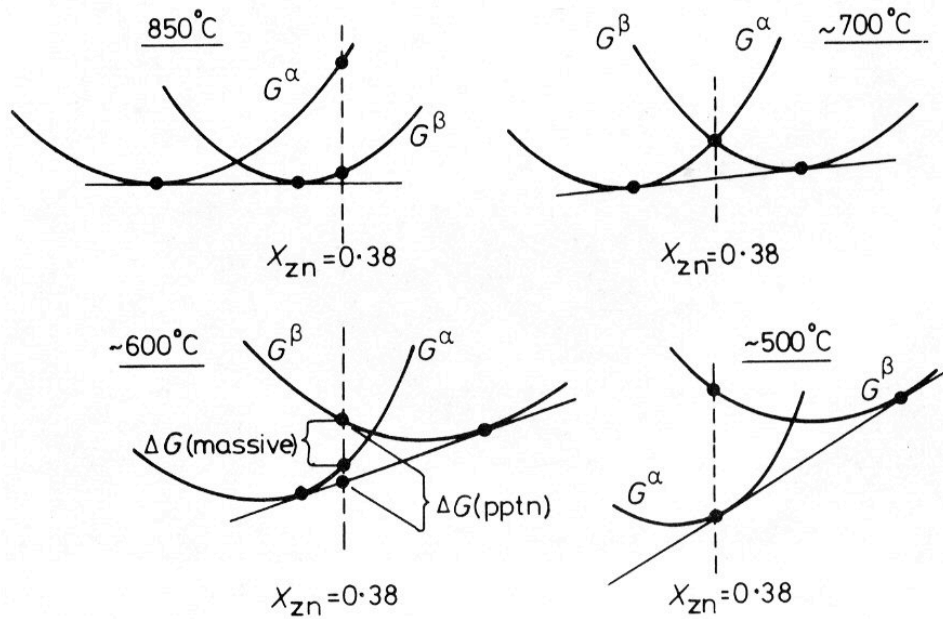
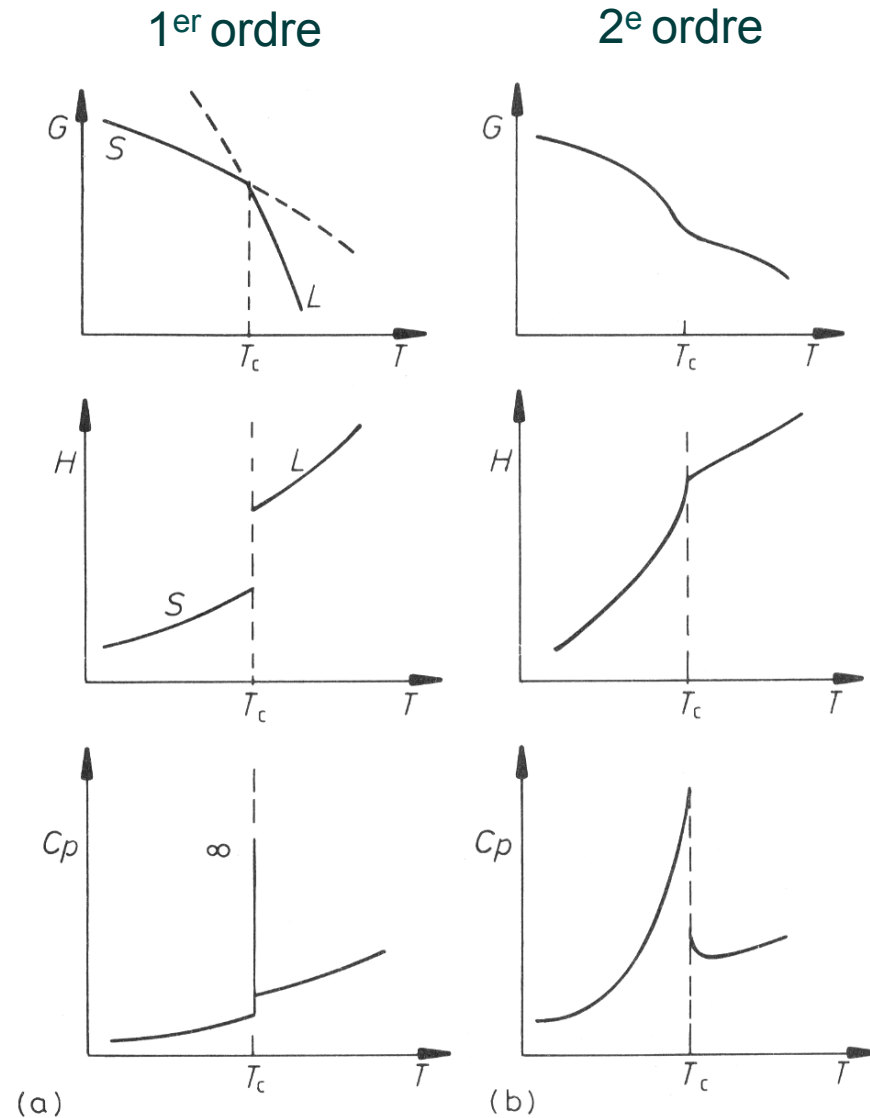


Fig. 5.76 Massive α formed at the grain boundaries of β in Cu-38.7 wt% Zn quenched from 850°C in brine at 0°C . Some high temperature precipitation has also occurred on the boundaries. (From D. Hull and K. Garwood, *The Mechanism of Phase Transformations in Metals*, Institute of Metals, London, 1956.)

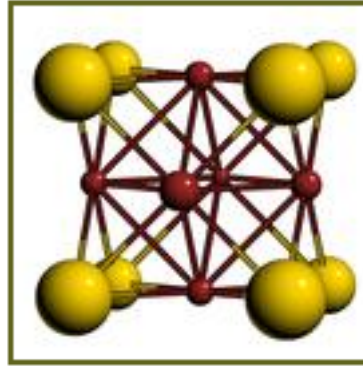
Germination sur les jdg
Interfaces irrégulières

11. Transformations ordre - désordre

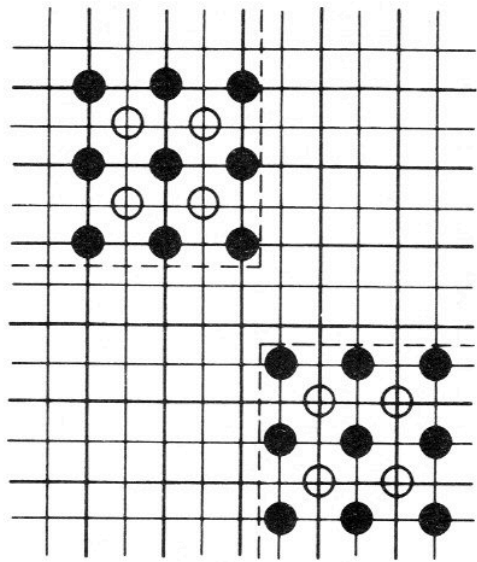
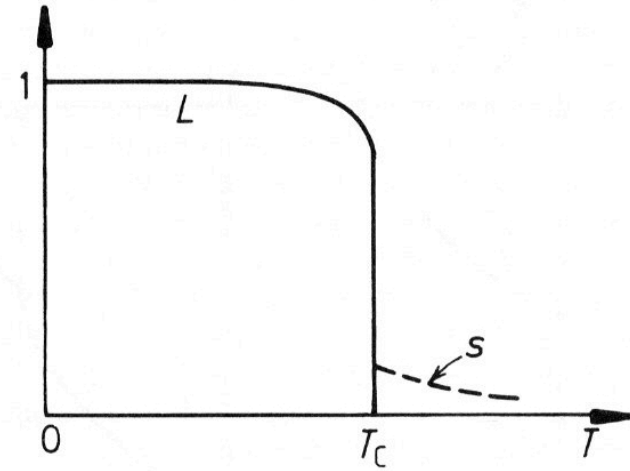
- Préférence pour les paires A-B → ordre à basse température.
- Paramètre d'ordre à longue distance 'L':



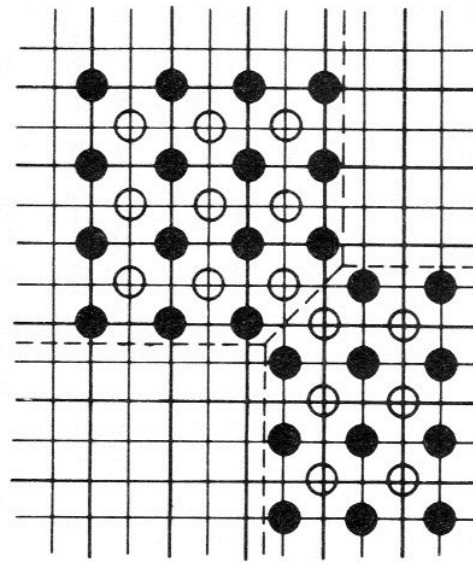
1^{er} ordre



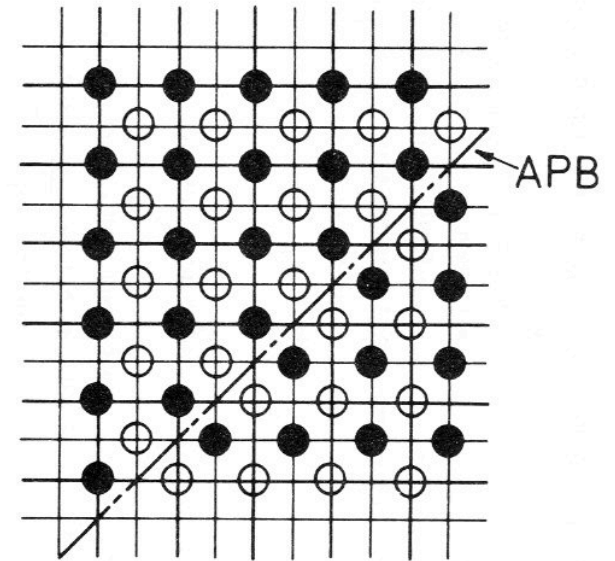
Au
Cu



Stage I



Stage II



Stage III

Formation d'une *paroi d'antiphase* (APB) dans Cu_3Au .

(010)
(100)

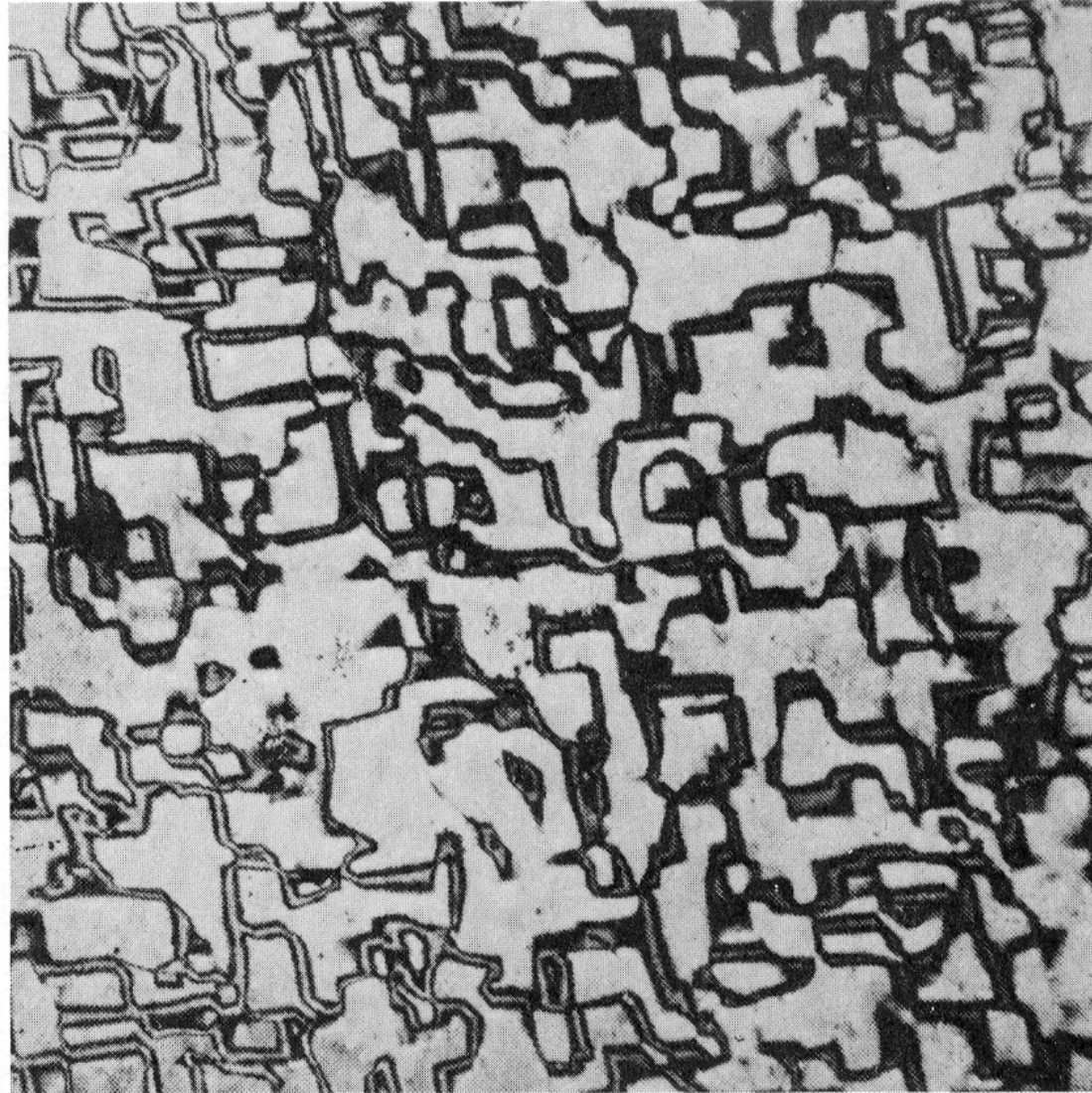
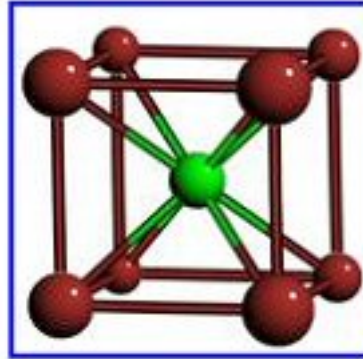


Fig. 5.86 APBs in ordered Cu_3Au . Thin-foil electron micrograph $\times 53\,000$. Note that due to the method of imaging about one third of the APBs are invisible. (After M.J. Marcinkowski in *Metals Handbook*, 8th edn., Vol. 8, American Society for Metals. 1973, p. 205.)

2^e ordre



Al
Fe

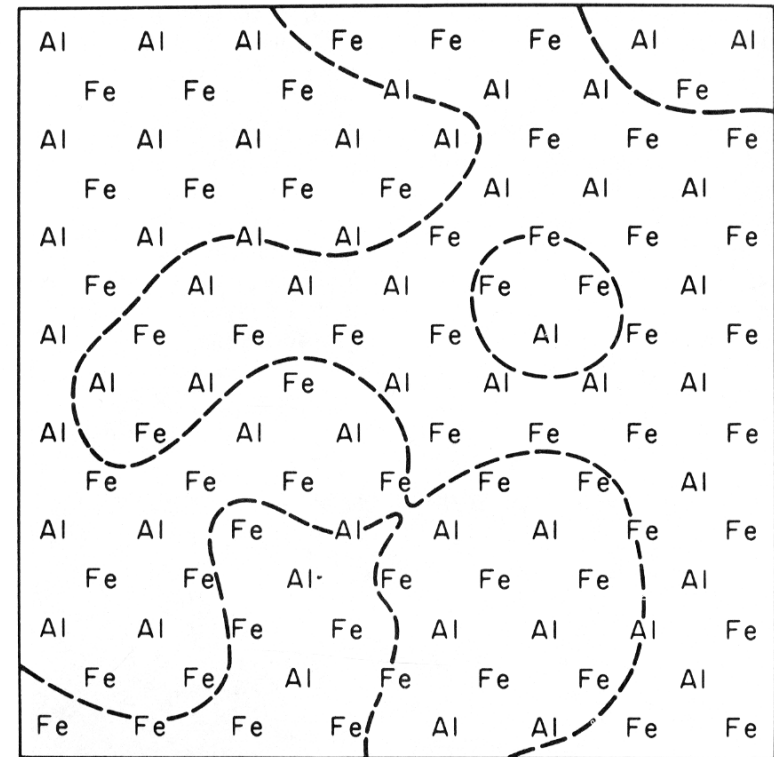
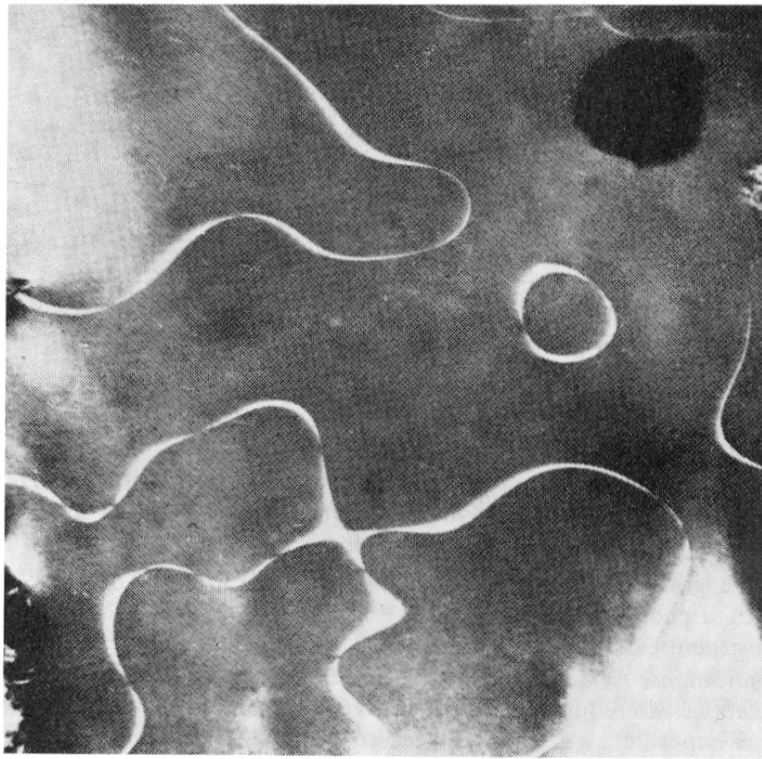
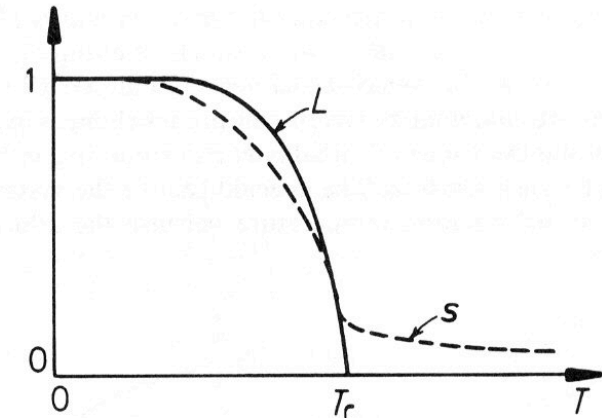
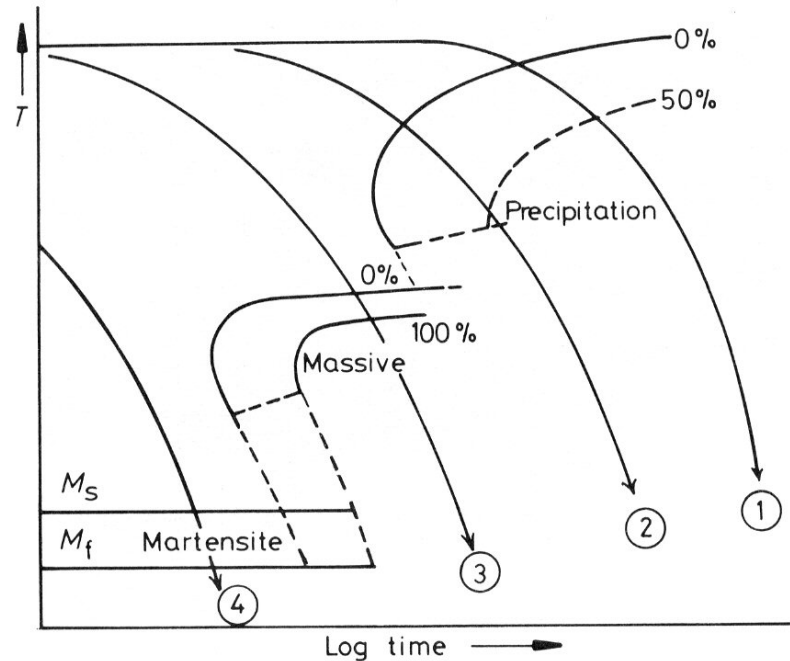


Fig. 5.85 (a) A thin-foil electron micrograph showing APBs in an ordered AlFe alloy ($\times 17\,000$). (b) A schematic representation of the atomic configurations comprising the APB structure in (a). (After M.J. Marcinkowski in *Metals Handbook*, 8th edn., Vol. 8, American Society for Metals, 1973, p. 205.)

Transformation martensitique

- La transformation martensitique se produit en général lors de grandes vitesses de refroidissement:

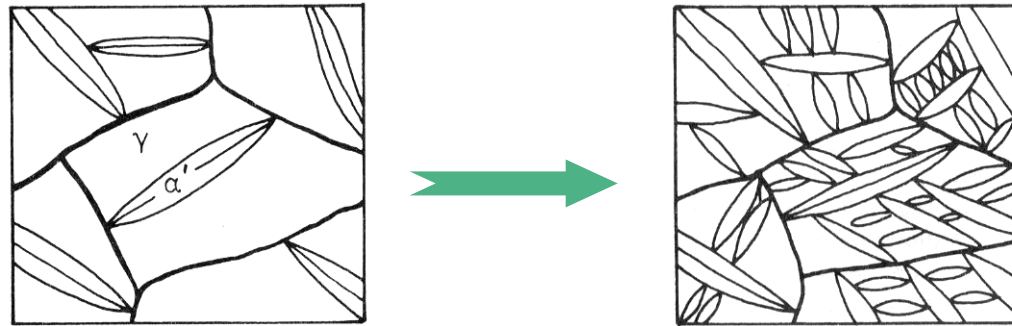
Diagramme TRC :



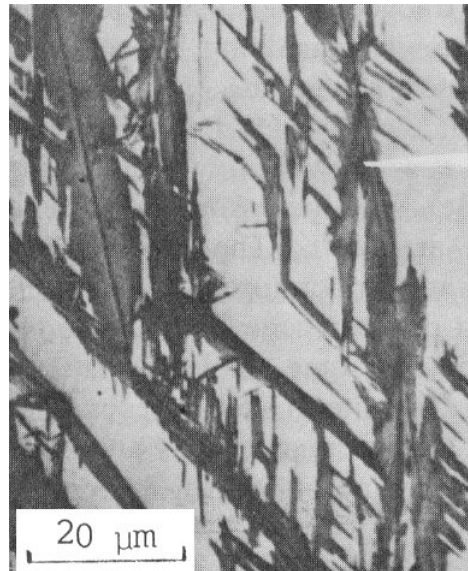
- Transformation *sans diffusion*, cad que les déplacements atomiques sont inférieurs à la distance interatomique.

Martensite dans les aciers

- Processus aléatoire qui produit *aiguilles* ou *plaquettes*



Acier bas C: aiguilles

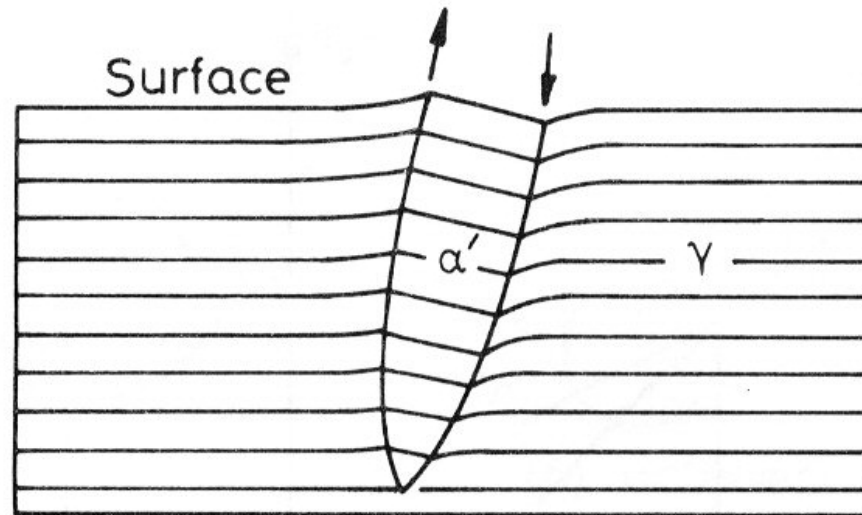


Moyen C: plaquettes



Fe-Ni: plaquettes

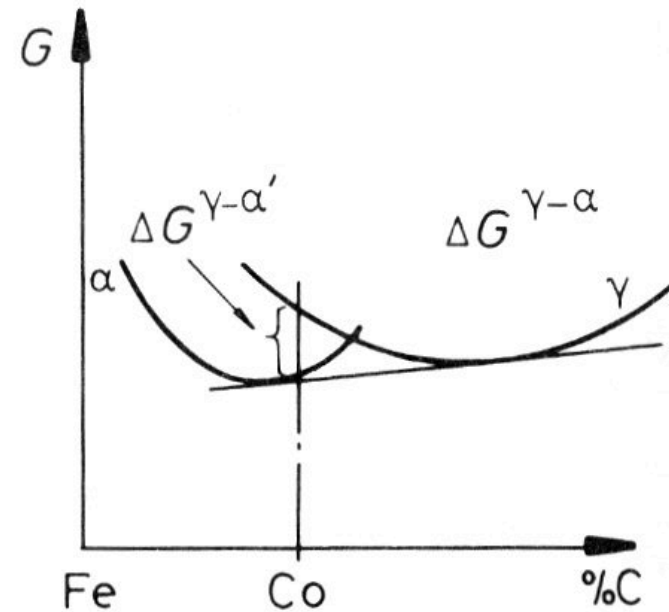
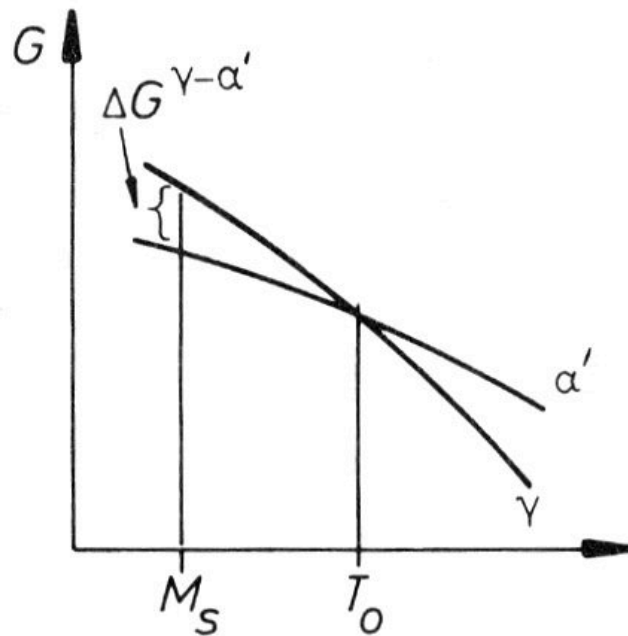
- S'accompagne d'une *déformation élastique*
 - L'interface α'/γ est cohérente
 - Pas de discontinuité à la surface



- Grande *vitesse* de transformation
 - Grain traversé en $\sim 10^{-7}$ s. L'interface atteint la vitesse du son
 - Pas d'activation thermique en général.
 - Pas de diffusion \rightarrow pas de changement de composition.

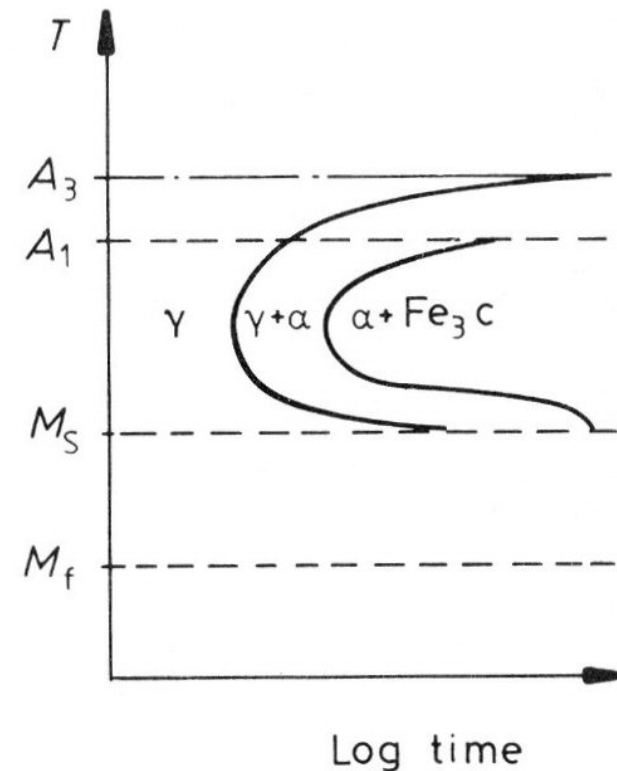
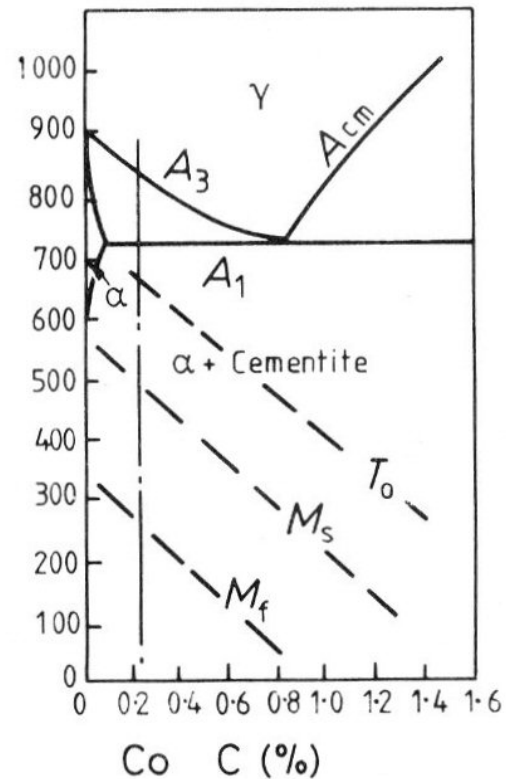
■ Début de transformation

- La transformation débute en dessous d'une certaine température: M_s (martensite start).
- $M_s \downarrow$ quand $C \uparrow$.
- Cette température correspond à une force motrice ΔG
- $\Delta G = \Delta H (T_0 - M_s) / T_0$



■ Fraction transformée:

- Elle ne dépend que de la température de fin de trempe.
- On obtient martensite + austénite « résiduelle ».
- Fin de transformation à la température M_f .
- M_f peut être $<$ température ambiante \rightarrow 10-15% γ_{res} dans des aciers à haut carbone (ex. pour roulements).



Défis

- Pour une modélisation quantitative et prédictive, les données physiques suivantes sont nécessaires, mais pas toujours disponibles:
 - Coefficients de diffusion, notamment à basse température
 - Enthalpies libres de formation des phases, en particulier metastables
 - Energies (libres) d'interfaces
 - Le tout sur une large gamme de température et de composition (systèmes poly-constitués).