

Université Mohamed BOUDIAF – M'Sila
Faculté de Technologie
Département Génie Mécanique



Support de cours

Master en Génie des Matériaux

DIFFUSION ET TRANSFORMATION DE PHASE

Pr. Younès BENARIOUA

2019 - 2020

Contenu du cours

1. Introduction
2. Diffusion
 2. 1. Introduction
 2. 2. Première loi de diffusion
 2. 3. Première loi de diffusion
 2. 4. Effet de température sur la diffusion
 2. 5. Effet du temps sur la diffusion
3. Transformation de phase
 3. 1. Introduction
 3. 2. Germination et croissance de nouvelle phase
 3. 3. Théorie de germination
 3. 4. Effet de température sur la germination
 3. 5. Transformation isotherme Diagrammes – TTT
 3. 6. Transformation anisotherme Diagramme TRC
4. Résumé

1. INTRODUCTION

Le support de cours intitulé (diffusion et transformation de phase) est destiné aux étudiants de Génie Mécanique - Master 1 en Génie des Matériaux. Cette matière pédagogique traite le phénomène de diffusion, transformation de phase et la relation entre eux.

Les étudiants de cette discipline doivent acquérir une connaissance générale sur les phénomènes de diffusion des atomes dans les matériaux cristallins. Ces phénomènes règlent la cinétique des processus métallurgiques notamment de tous les changements de phase effectués par diffusion comme le cas du l'austénite, perlite, bainite, etc. la phase de martensite est obtenue par sans diffusion.

2. DIFFUSION

2. 1. Introduction

La diffusion est un déplacement de matière dans un système donné. Le transport de la matière se fait d'une région la plus concentrée vers celle qui est moins, il résulte donc d'un gradient de concentration qui donne naissance à un flux de la matière diffusée.

Le phénomène de diffusion de matière de différent état se procède dans des milieux solides, liquides ou gazeux. De la même façon un gradient de température ou de potentiel électrique ou de contraintes peut provoquer un déplacement de la matière.

Pour l'état solide cristallisé, les transformations de phase, frittage, l'oxydation des métaux et l'homogénéisation des alliages métalliques sont contrôlés par diffusion. Ces effets peuvent aussi être contrôlés par précipitation.

Dans ce support de cours, nous décrirons les divers aspects de diffusion et nous examinerons l'influence de certains paramètres comme température sur la diffusion.

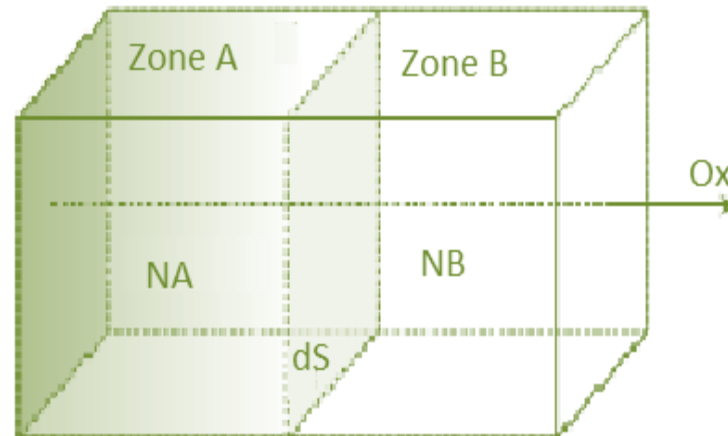
La diffusion en volume, diffusion intergranulaire, diffusion dans les dislocation et diffusion en surface, ceux sont les divers modes de diffusion. Généralement, le premier mode de diffusion qui se fait à travers le cristal est le plus utilisé.

La diffusion en volume joue un rôle essentiel dans la transformation des matériaux soit avec changement de phase ou non. Elle intervient aussi dans les traitements thermiques sauf le cas de formation de la martensite.

Elle tend aussi à homogénéiser la composition d'une solution métallique qui n'était pas chimiquement homogène. Ce type de diffusion qui est apparu surtout dans les traitements thermo-chimiques (cémentation et nitruration) est appelé diffusion chimique,

On considère un volume fermé contenant N particules. On suppose que les particules sont dirigées suivant l'axe Ox qui est séparé en deux régions A et B.

On considère que la région A est plus concentrée en particules que la région B : $N_A(t = 0) > N_B(t = 0)$. À chaque instant t , où la diffusion peut s'effectuer on a conservation du nombre total de particules : $N_A(t) + N_B(t) = N$



2. 2. Première loi de Fick

Lorsqu'il existe, dans une phase, un gradient de concentration, le transport des atomes d'une phase à l'autre entraîne un flux de matière selon une certaine direction.

on peut admettre que la quantité d'élément qui passe à travers une surface dS perpendiculaire à la direction considérée pendant une période dt est proportionnelle à dS , dt et dc/dx on peut donc donner la loi de Fick

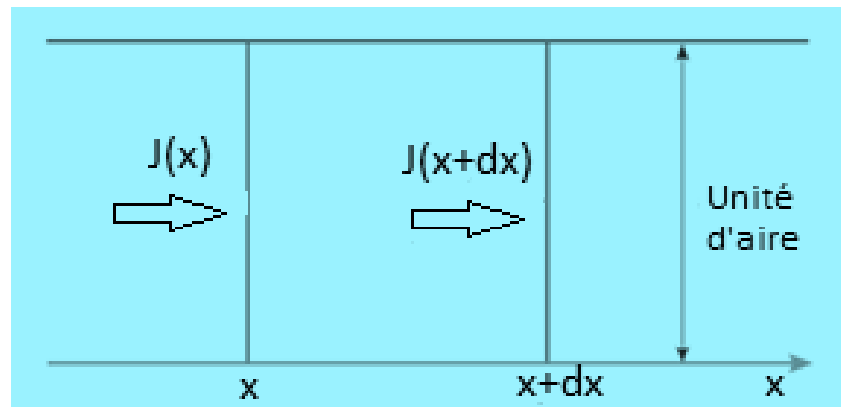
$$dn = - D \cdot dS \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dt$$

$$J = - D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

Cette loi s'appelle premier loi de Fick où J est la densité de flux atomique, c'est le quotient de nombre de moles d'atomes qui diffusent par la section et le temps considérés D est le coefficient de diffusion et peut s'exprimer en cm^2/s

2. 3. Deuxième loi de Fick

Le flux d'atome entrant dans l'élément de volume dx est $J = - D \cdot \partial c / \partial x$ celui qui en sort par la section d'abscisse $x + dx$ est : $J + \partial J / \partial x$



L'augmentation du nombre de particules de l'élément diffusant dans le volume considéré est égale à l'excès de ce qui entre sur se qui sort pendant l'intervalle de temps dt soit:

$$- (\partial J / \partial x) \cdot dx \cdot dt = (\partial (D \cdot \partial c / \partial x) / \partial x) \cdot dx \cdot dt$$

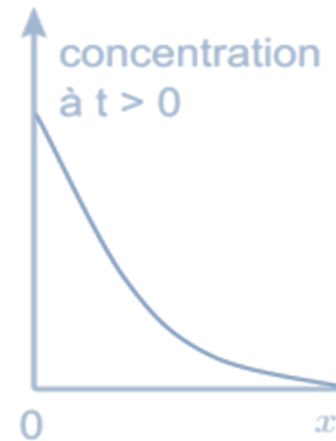
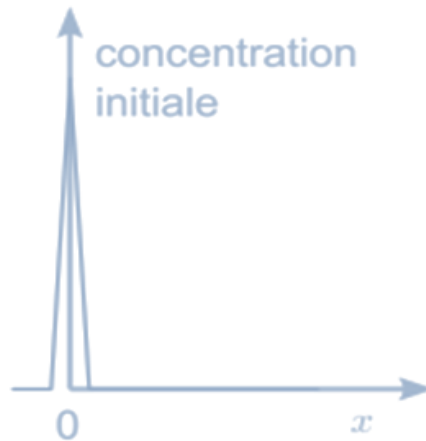
Cette augmentation de nombre de particules est aussi égale à celle qui résulte de la variation de c en fonction du temps dans l'élément de volume dx : $(\partial c / \partial t) \cdot dt \cdot dx$

Après avoir faire l'égalant ces deux dernières expressions on arrive à déterminer la deuxième loi de Fick

$$\partial c / \partial t = D \cdot \partial^2 c / \partial x^2$$

Après l'intégration de cette équation on aura l'expression de la concentration c en fonction des paramètres x et de t qui comparés aux valeurs expérimentales de c qui permettra de déterminer D .

On dépose à la surface d'un échantillon B une couche mince A (apte à se diffuser) dont on veut étudier le phénomène de diffusion de la couche dans le corps de l'échantillon qui est traité pendant un temps t à une température T .

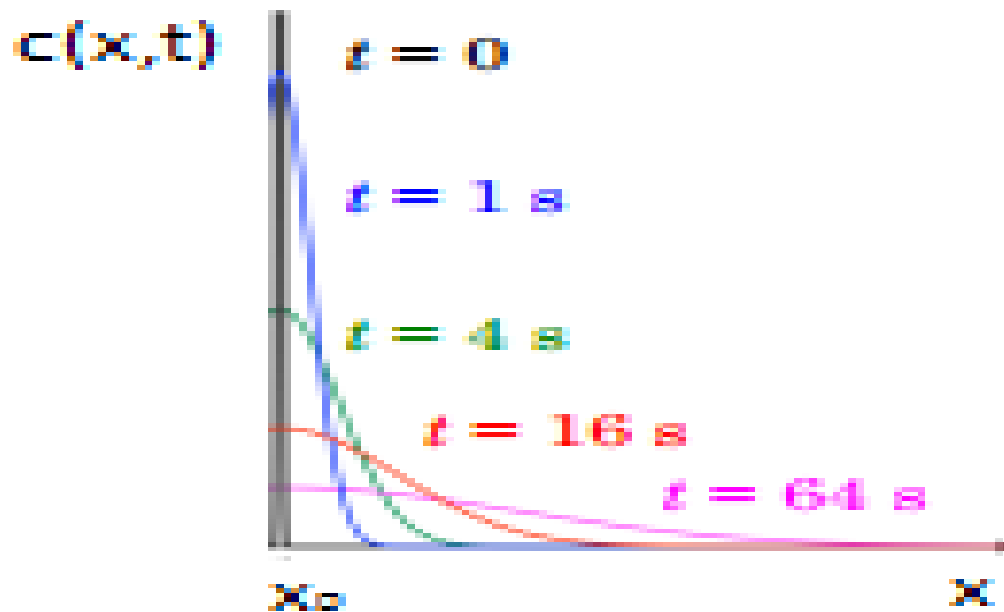


Les distances de diffusion ne dépassent pas quelques centaines de microns, si bien que c'est l'échantillon est suffisamment épais, il peut être considéré semi – infini.

Après l'intégration de cette équation on aura l'expression de la concentration c en fonction des paramètres x et de t qui comparés aux valeurs expérimentales de c qui permettra de déterminer D . la relation devient

$$c(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

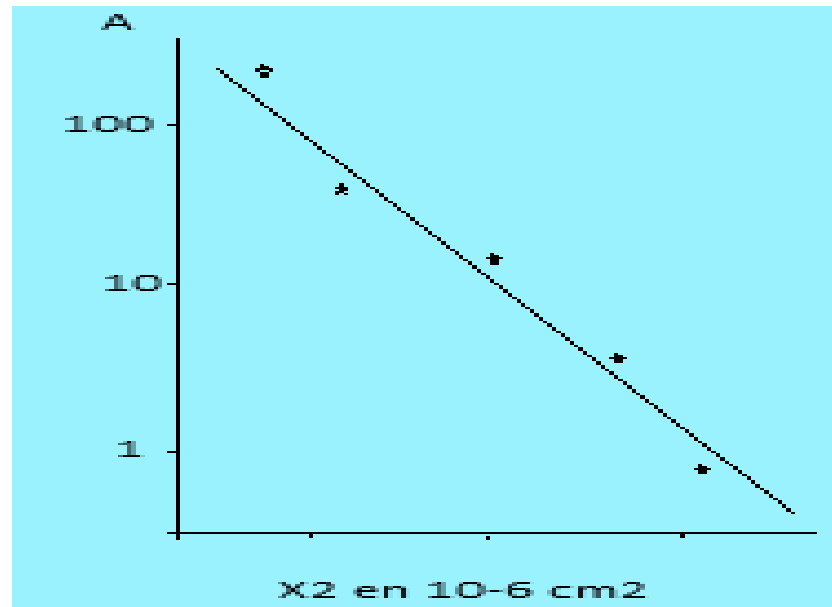
où M est la quantité de matière déposée par unité de surface et D le coefficient de diffusion à la température T .



Voici un exemple de diffusion d'un colorant aqueux au sein d'un gel accompagnée d'une autodiffusion du gel. Ce type de diffusion est visible à l'adresse suivante:

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d5/Diffusion_v2_20101120.ogv

On voit que $\text{Log } c(x,t)$ est proportionnel à x^2 et la droite représentative de $\text{Log } c$ en fonction de x^2 a une pente égale à $-1/4Dt$ comme indique la figure ci-dessous.



En pratique si le dépôt est radioactif on mesure l'activité plutôt la concentration. Pour la courbe activité – pénétration on découpe l'échantillon parallèle à la face de dépôt.

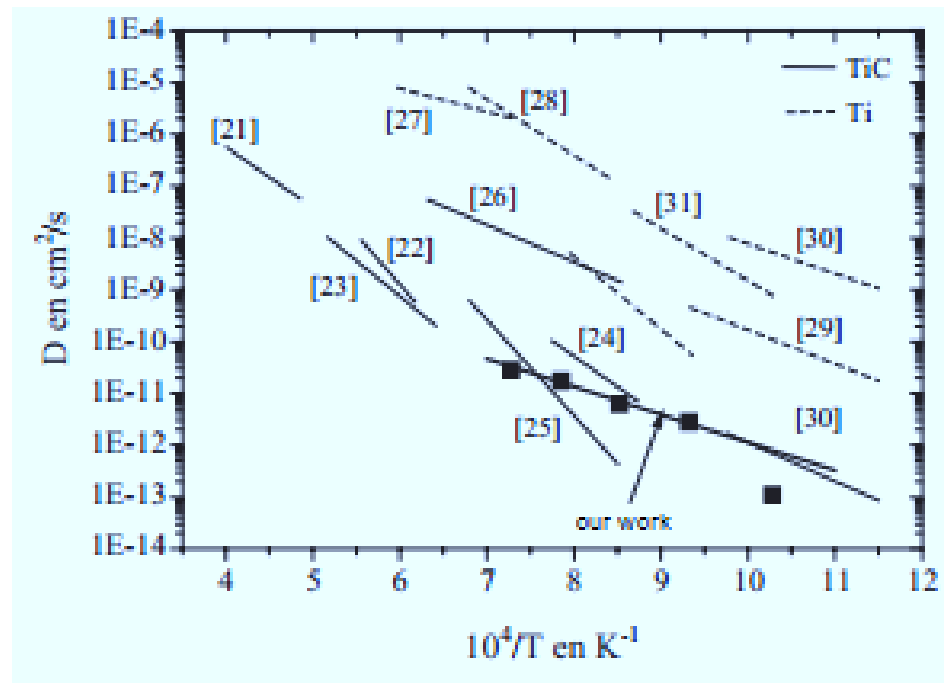
2. 4. Effet de la température sur la diffusion

Le coefficient de diffusion D est dépend de la température car le transport des particules et des atomes dans l'état solide est activé thermiquement. Tous les travaux menés la diffusion tant de point de vue théoriques que expérimentaux ont montrés une variation exponentielle de diffusion avec la température selon la loi d'Arrhenius

$$D = D_0 \cdot \exp (-Q_0/RT)$$

D_0 c'est un facteur preexponentiel et D_0 devient D lorsque la température de traitement prend des valeurs infiniment grandes , R est une constante de Boltzman égale $1,985 \text{ cal. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $8,31 \text{ Joule. mole}^{-1}$, T est la température de diffusion en °K et Q_0 est l'énergie d'activation c'est-à-dire l'énergie pour qu'un atome passe de son état d'équilibre à un état activé thermiquement (J. mole^{-1} , cal. Mole^{-1} , Ev. atme^{-1})

La relation d'Arrhenius sous forme bi-logarithmique donne une fonction linéaire ($\log D$ en fonction $1/T$) dont la pente est égale à $-Q/R$ et l'ordonnée à l'origine à $\log D_0$. La mesure de D à différentes températures permet donc de calculer facilement D_0 et Q_0 . la figure ci-dessous donne exemple de plusieurs travaux de recherche sur la diffusion de carbone dans le titane et carbure de titane.



L'exemple précédent parle de la diffusion de carbone qui est un élément non métallique qui diffuse dans un métal ou un alliage et ce type de diffusion s'appelle diffusion ***en insertion***. Dans le cas des atomes métalliques diffusent dans le métal lui-même ou diffusent dans un métal différent, le type de diffusion dans ce cas est appelé diffusion ***en substitution***. Pour ce deuxième type, le tableau suivant donne les valeurs de D_0 et l'énergie d'activation en eV pour quelques éléments métalliques diffusant dans les mêmes ou autres métaux.

crystal initial	espèce diffusante	D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	enthalpie d'activation (eV)
Cu	Cu	0,2	2,04
Cu	Zn	0,34	1,98
Si	Al	8	3,47
Ag	Au	0,28	1,98

2. 5. Effet du temps sur la diffusion

Considérons un métal en contact avec une atmosphère oxydante. Il se forme une couche d'oxyde à la surface du métal qui va croître si les ions d'oxygène diffuse dans la couche à travers la surface du métal.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique dépend l'un des deux procédés qui gouvernent cette augmentation et qui la diffusion et la précipitation.

Si on suppose que la cinétique de croissance de l'épaisseur du composé métallique de la couche dx/dt est dépend au flux d'atomes d'oxygène qui atteignent le métal.

$$dx/dt = K \cdot J_0$$

On considère que la différence de concentration en oxygène Δc reste constant, on peut appliquer la première loi de Fick

$$J_0 = D_0 \cdot \Delta c / x$$

Après avoir remplacé la valeur de J_0 dans la première relation on aura la nouvelle expression

$$dx/dt = - K \cdot D_0 \cdot (\Delta c / x) \rightarrow x = - (2KD_0\Delta c) \cdot T$$

$$x = K_t \cdot t^{1/2}$$

Cette expression montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique suit une loi parabolique en t

3. TRANSFORMATION DE PHASE

3. 1. Introduction

Il existe deux types de transformations de phases avec et sans diffusion:

les transformations par diffusion : elles mettent en jeu le mouvement lent d'atomes (ou de lacunes) sur de longues distances (supérieures à la distance interatomique).

les transformations sans diffusion : elles mettent en jeu le déplacement brusque et de faible amplitude d'atomes (inférieure à la distance interatomique). C'est le cas de la transformation martensitique.

3. 2. Germination et croissance de nouvelle phase

La germination et croissance ce sont deux processus de transformation de par diffusion. Elles est thermiquement activées (chauffage ou refroidissement) à vitesse très lente . Elles produisent aussi la nature et le nombre de phases prévues par le diagramme d'équilibre des phases.

Généralement et sur le plan bibliographique, on sait d'établir les deux processus sur les métaux et les alliages binaire ou ternaire. Pour les alliages contenant plus de cinq éléments, les états les plus stables ne sont pas encore connus. Sur le plan industriel, les vitesses de formations des ces alliages sont élevées et ceci pour gagner du temps et augmenter la production.

Une nouvelle phase qui se développe par germination et croissance au sein d'une phase mère. Les structures qui se résultent dépendent des conditions de la transformation (vitesse, température). Ces conditions ont une grande influence sur les propriétés des matériaux obtenus, quelle que soient les étapes ultérieures de fabrication.

Les principaux paramètres qui dépendent des conditions de solidifications sont :

- la taille de grains,
- l'orientation des grains,
- la taille des particules de seconde phase,
- la dispersion et la distribution de ces particules,
- la distribution des éléments d'alliages.

3. 3. Théorie de la germination

On considère qu'un embryon ou un germe d'une phase naissante qui apparue dans une phase mère prend la forme sphérique. Ce germe généralement deux types d'énergies de volume et de surface comme nous l'avons vu dans plusieurs revues et ouvrages.

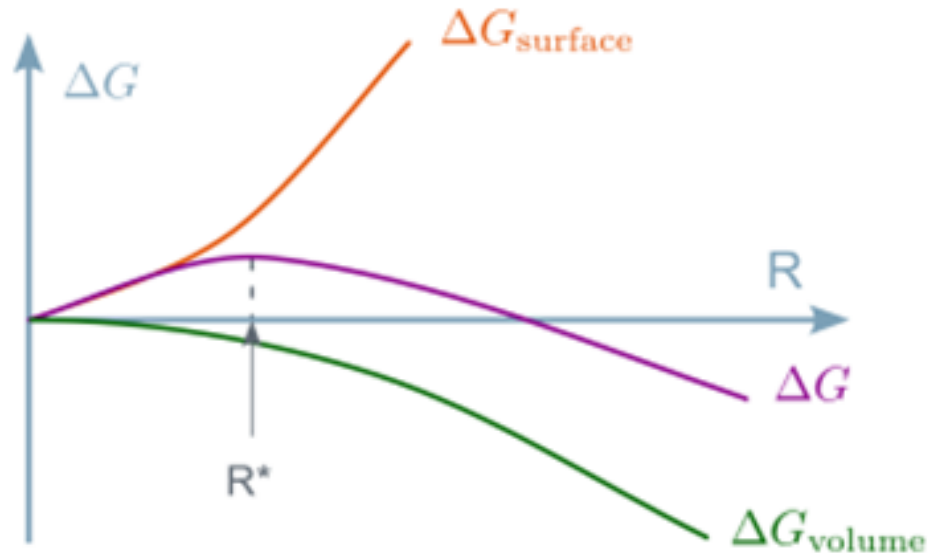
Thermodynamiquement, un très grand nombre d'embryons de phase naissante apparaissent et se rassemblent en formant un très petit volume dV dans la phase mère. Ce phénomène se produit transforme si ou l'enthalpie libre du système est diminuée c'est à dire $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{volume}} + \Delta G_{\text{surface}} < 0$$

Pour un germe sphérique, l'énergie libre provient des deux énergies de volume et de surface est:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_V + 4\pi R^2 \gamma_{LS}$$

Avec **R** rayon du germe, ΔG_V l'énergie de formation de la phase naissante par unité de volume et γ_{LS} énergie superficielle de l'interface



Dans l'état d'équilibre, la dérivé de l'enthalpie libre est nulle, le rayon critique de germe se calcule au point de vue analytique comme suit:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dR} \right)_{R^*} = 0$$

$$R^* = - \frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma_{LS}T_F}{L(T-T_F)}$$

Si des germes de la phase naissante sont présents dans la phase mère leur évolution dépend de leur rayon, Si $R > R^*$ l'enthalpie libre diminue et les germe grossissent. Dans le cas contraire l'enthalpie libre augmente et les germes se redissolvent.

3. 4. Effet de la température sur la germination

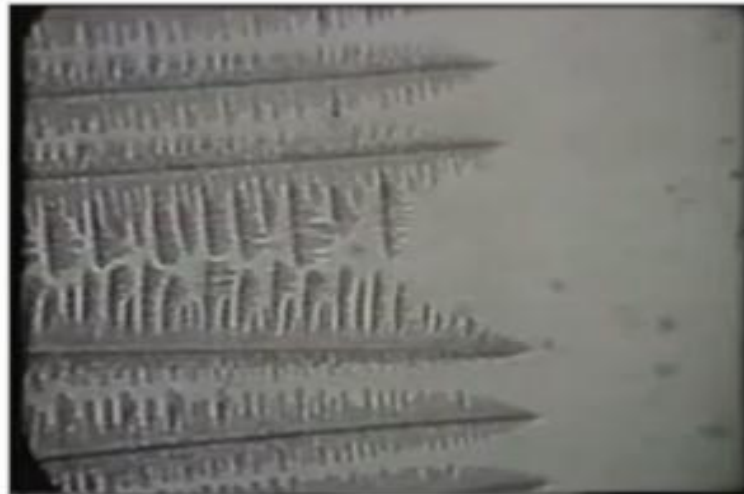
Le phénomène de germination est apparu si est seulement si les germes ont des tailles R dépassant les tailles critiques R^* . Ces germes proviennent de fluctuation provoquées par l'agitation thermique. Le nombre de germes de rayon R^* subissent des mouvement à la température T pour se réunir et se grossir est donner par la relation:

$$N_{R^*} = A. \exp (- \Delta G / Kt)$$

La cinétique de germination dépend exponentiellement de la température de traitement. Généralement le matériau à se transformer par germination dépend aussi de la température et de milieu à l'entourer. La germination d'un matériau liquide ou liquide effectuée juste à l'interface (parois ou joint de grains) n'est pas comme celle effectué en volume et ce type de germination s'appelle germination hétérogène.

Dans le cas pratique, les particules étrangères aux matériaux appartiennent à la surface du récipient ou en suspension vont aider à la formation des germes bien avant ces grandes surfusions. On parle alors de germination hétérogène.

Une fois apparu dans cette zone, un germe va croître et sa croissance va dépendre elle aussi de la température de surfusion. Pour un alliage, la croissance d'une nouvelle phase solide va prendre la forme dendritique.



H. Esaka et al, Thèse et film EPFL

3. 5. Transformation isotherme Diagrammes - TTT

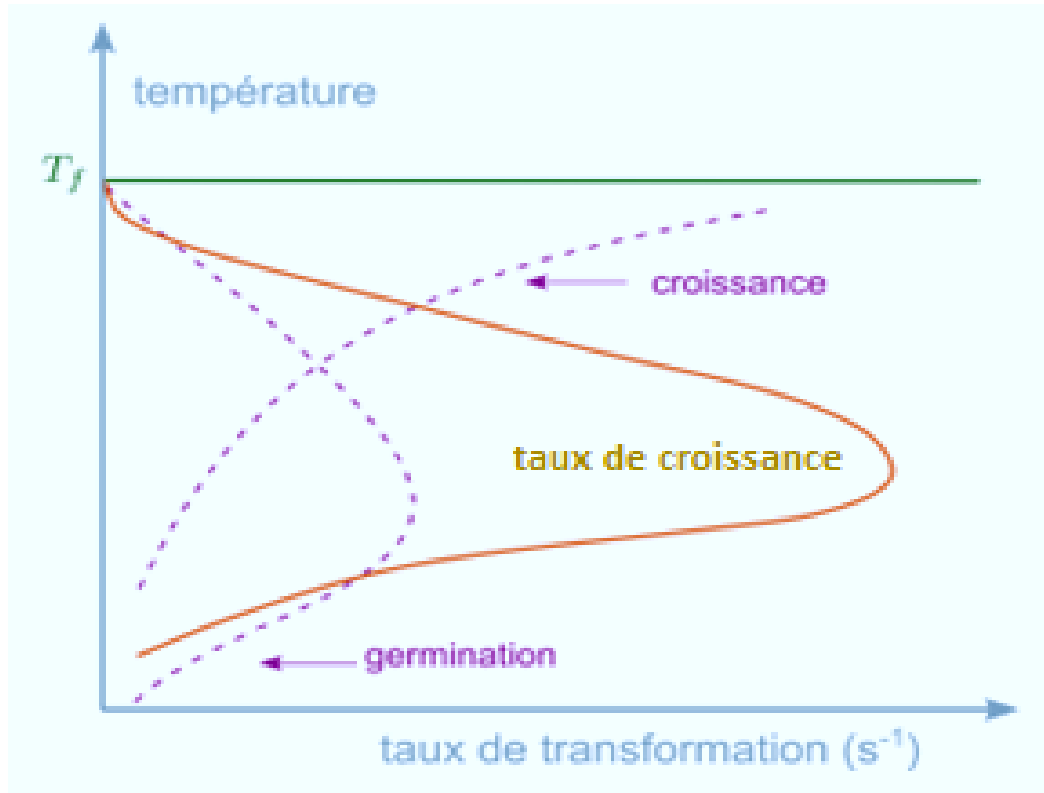
La transformation par traitement isotherme permet d'étudier séparément l'influence des facteurs temps et température sur la transformation d'une phase à l'autre.

Les diagrammes permettent de prévoir la cinétique de transformation des phases par diffusion à une température donnée. Il s'agit d'une allure indiquant en fonction de la température et du temps la nature des phases transformées en présence (diagramme TTT).

Les transformations par diffusion d'une phase mère vers une phase naissante, par solidification ou par précipitation, résultent de la germination et de la croissance de cette dernière.

Le taux de transformation d'une nouvelle phase qui est lié au temps de transformation dépend aussi de la température. Ce taux croît d'une valeur proche de 0 à la température de transformation de phase (où il n'y a pas de surfusion) jusqu'à une valeur donnée (à $T < T_t$) puis décroît quand la température baisse.

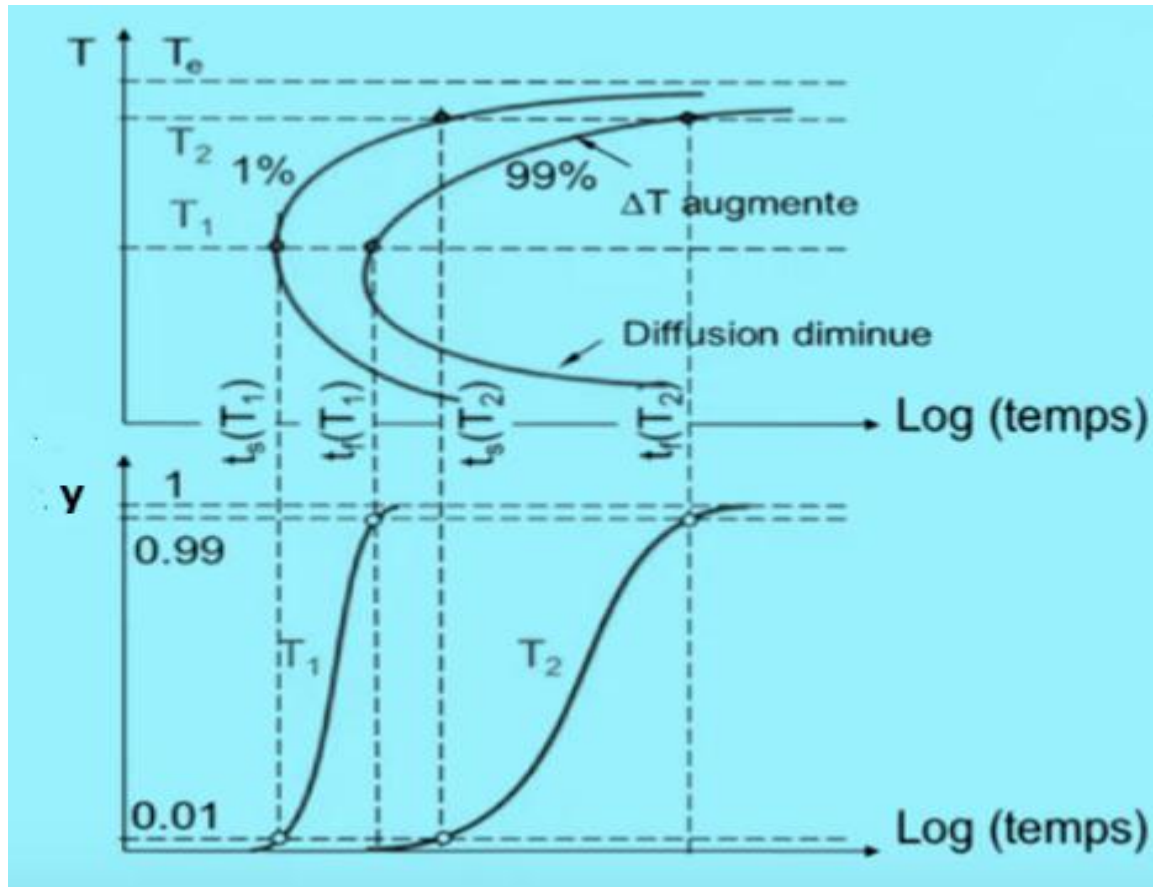
La germination et la croissance sont deux effets sur le taux de transformation de la phase naissante comme indique la figure ci-après. La germination qui est fortement dépendante de l'agitation thermique domine la transformation pour des températures faibles alors que la croissance a une domination pour des températures relativement élevées et décroît exponentiellement quand la température baisse.



Les figures ci-après rendent de ces éléments cinétiques pour transformation de phase. On définit correspondamment à des taux de transformation de 0% à 100%.

Pour une température défini, lorsque la surfusion est suffisante la transformation s'initie après un temps d'incubation et se poursuit pendant une durée donnée.

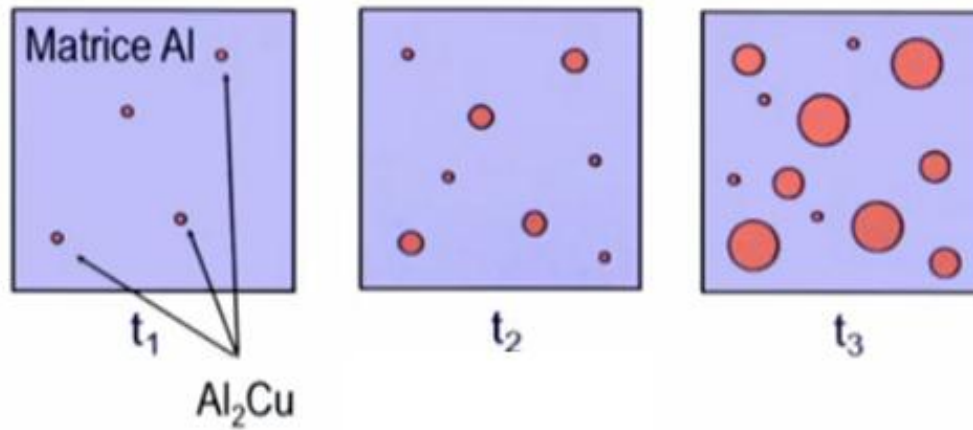
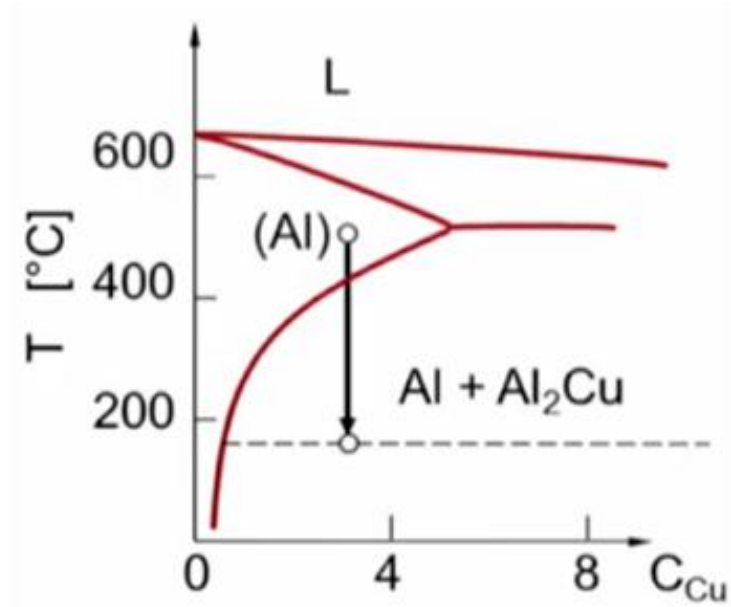
En conséquence, on définit des courbes correspondant au début et à la fin de la transformation. L'évolution de la fraction volumique de phase transformée par rapport au temps prend d'une allure sigmoïdale.

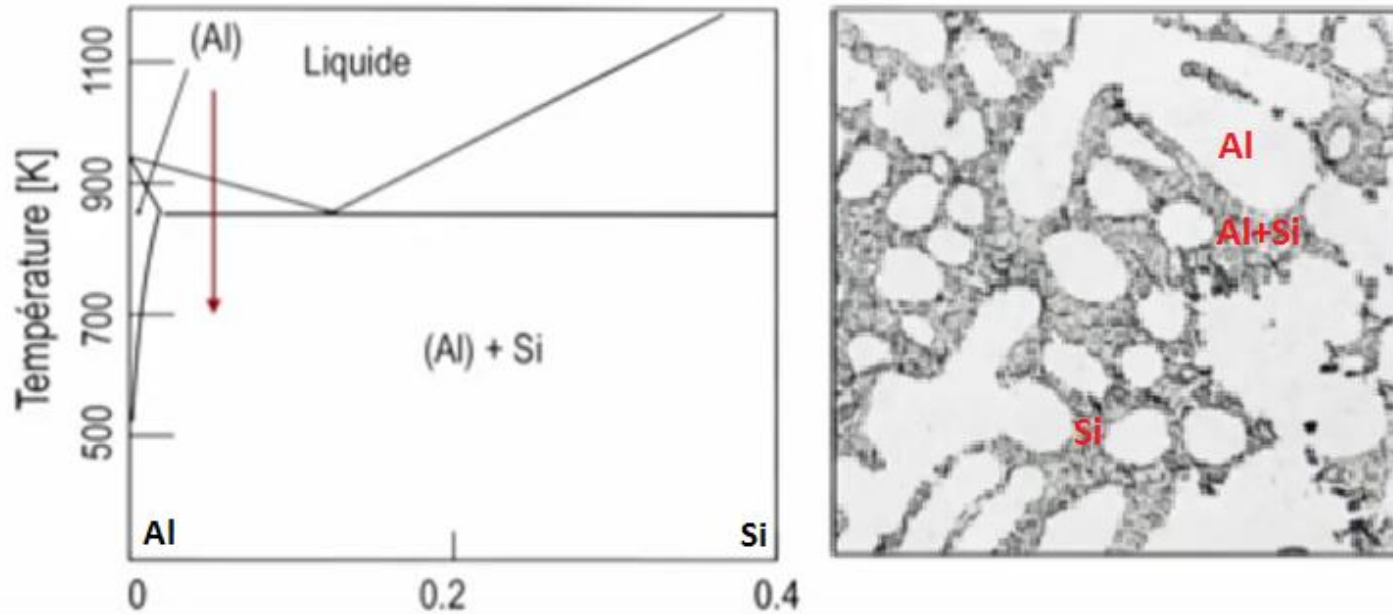


Si on maintient le matériau à une température à T_1 et à T_2 après un refroidissement on aura le début et la fin de transformation puis on aura une augmentation accélérée des deux courbes suivie d'un ralentissement de transformation.

Une approche très souvent utilisée pour modéliser la germination et croissance en transformation de phases est basé sur les diagrammes TTT qui appelée Température-Temps- Transformation. Cette approche est appelée aussi approche (Kolmogorov - Johnson Mehl - Avrami ceux sont des Russe, Américain et Français).

Elle consiste à partir d'une température où il avait la phase naissante se forme. La transformation progresse jusqu'à ce que l'on atteigne la fraction de la nouvelle phase correspondant à ce qui est attendu à l'équilibre.

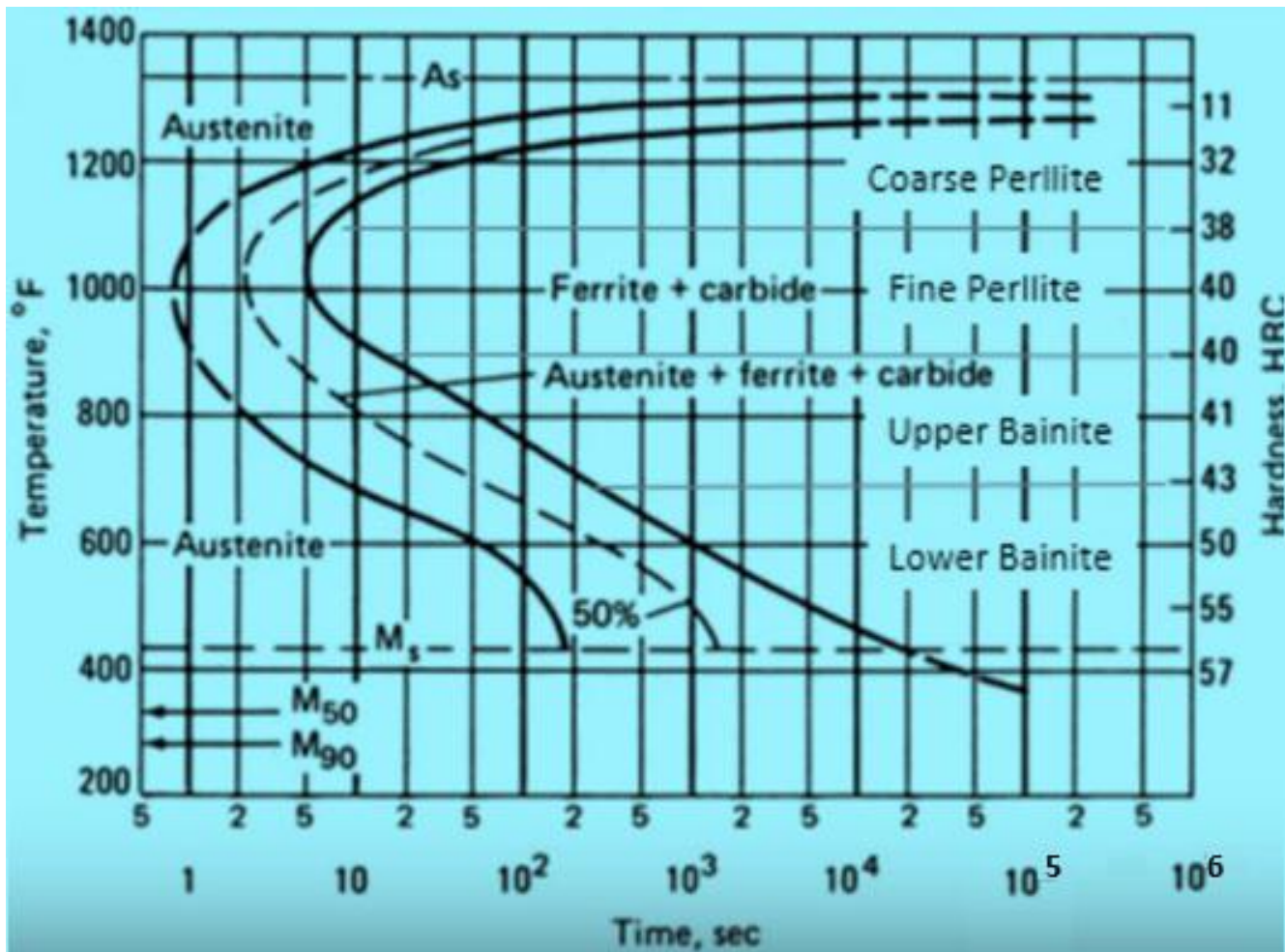




Exemple d'un alliage de moulage de type Al - Si

La structure obtenue est une structure hypoeutectique dont on aura un taux élevé en aluminium qui se présente en couleur blanche, quelques points dans la structure correspond au silicium alors le composé métallique correspond à la nouvelle phase de perlite (entre lamellaire et sphéroïdale) se présente en couleur grise.

L'abaque ci-dessous représente le diagramme TTT des aciers. Il porte les différents constituants de l'acier et leurs duretés.



3. 6. Le transformation anisotherme Diagramme TRC

Dans le cas où la vitesse de refroidissement est suffisamment rapide, les phénomènes de diffusion à l'origine des transformations de phases ne peuvent pas se produire car les équilibres thermodynamiques ne sont pas continûment atteints. Ce type de transformation sans diffusion, s'appelle transformation martensitique qui est basé sur le diagramme TRC.

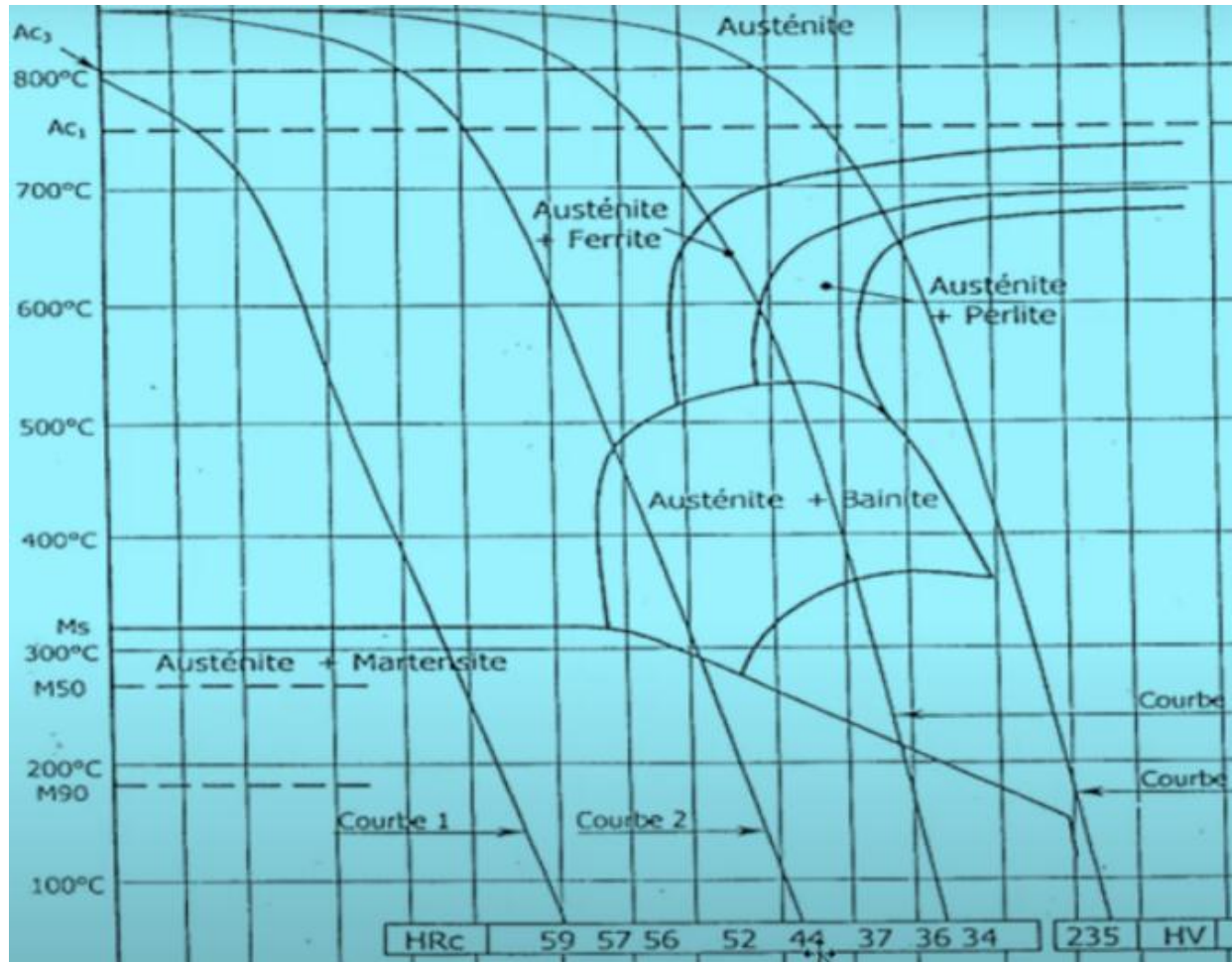
Ce type de transformation donne naissance à des composés hors d'équilibre (qui ne figurent pas sur les diagrammes de phases). Ces transformations correspondent à des mouvements collectifs d'atomes sur des distances inférieures à la distance interatomique. On les appelle aussi transformations par cisaillement ou par déplacement.

Dans ce type de transformation il n'y a de phénomène de diffusion ni de germination ou de croissance la totalité de la phase mère qui se transforme sans diffusion pendant un temps très court.

Le matériau garde la structure de la phase mère qui est instable avec une légère déformation à cause des contraintes internes. La structure totale produite lors de cette transformation dans le cas des aciers est composée de la martensite et l'austénite résiduel.

La structure résultante dépend fortement de la vitesse de refroidissement, comme indique la figure ci-après, le vitesse très rapide donne une structure de (martensite + austénite), dans le cas contraire la structure produite devient(la ferrite + austénite).

L'abaque ci-dessous représente le diagramme TRC des aciers. Il porte les différents constituants de l'acier et leurs duretés.



RESUME

- Les transformations de phase sont fonction de plusieurs paramètres comme composition du matériau, évolution de la température et évolution de contraintes dans le cas de traitement mécanique
- L'apparition d'une nouvelle phase dépend fortement de son énergie de surface ou de l'interface c'est l'étape de la germination. Si la germination n'a pas le temps de se faire, le matériau garde sa phase mère dans son état métastable
- La croissance de la nouvelle phase nécessite une force motrice, donc une surfusion pour activé le processus . La cinétique de croissance dépend du phénomène de diffusion et de précipitation
- L'approche Température- Temps-Transformation est générale et permet de tenir compte en considération ces divers es notions