

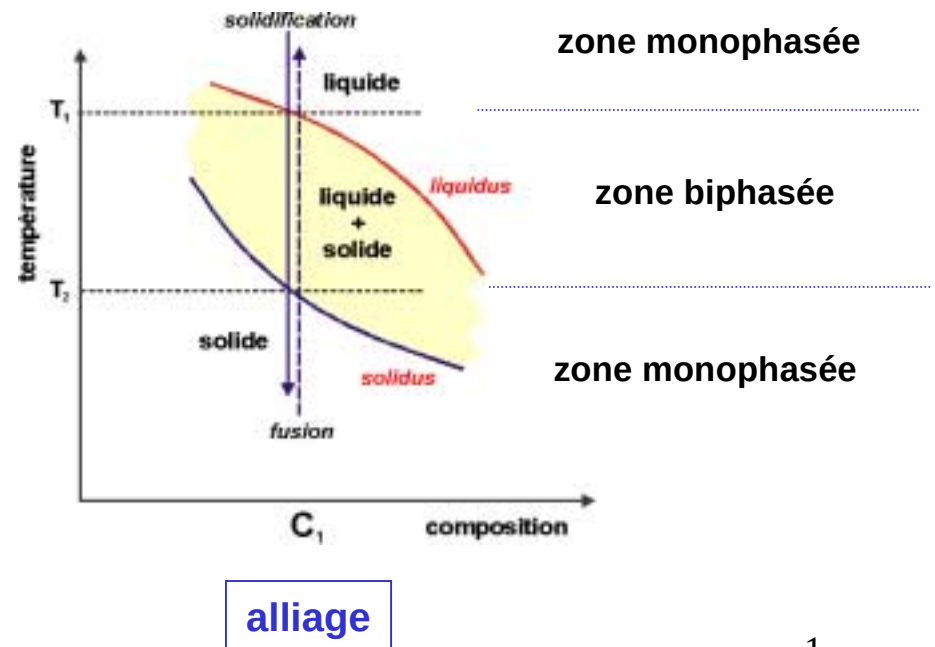
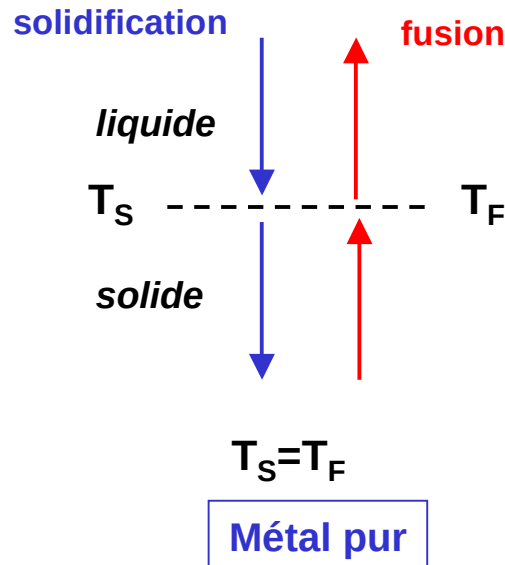
III – Les diagrammes de phases ou d'équilibre

définit la nature des phases présentes en fonction de la température et de la composition chimique

C'est un diagramme d'équilibre ce qui suppose que les variations de températures (chauffage ou refroidissement) soient infinies lentes

Ces diagrammes seront complétés par la suite par des diagrammes :

- TTT (transformations temps température)
- TRC (transformations refroidissement continu)



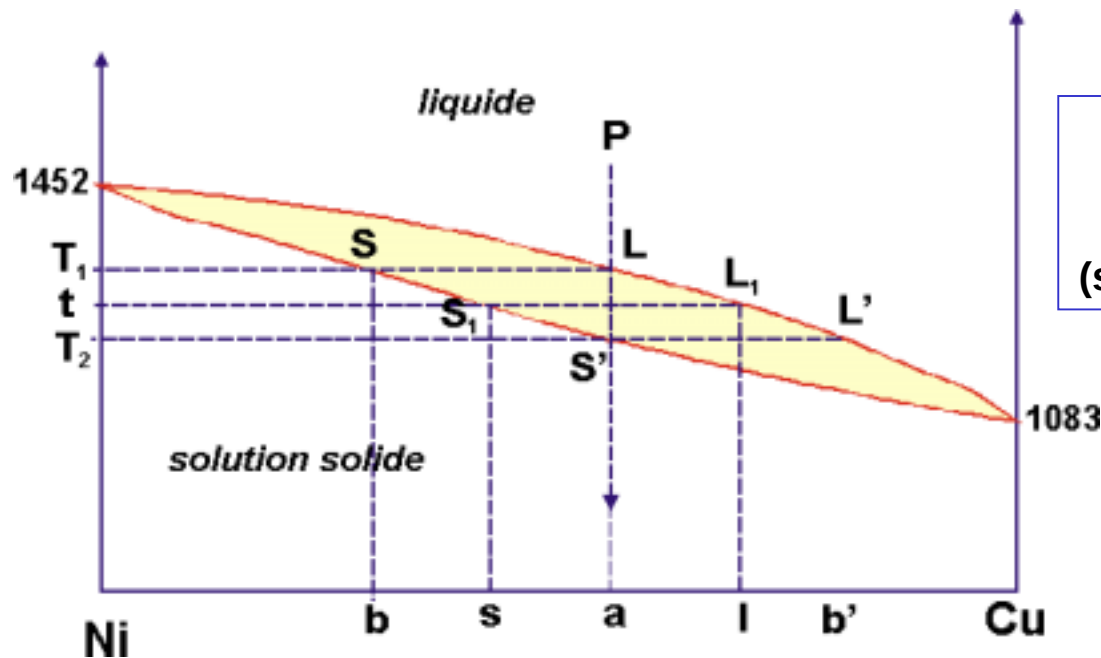


diagramme de phases
binaire
à un fuseau
(solution solide AB continue)

Alliage de composition a

$T > T_1$ liquide

$T = T_1$ apparition de cristaux solides (composition b)

au refroidissement

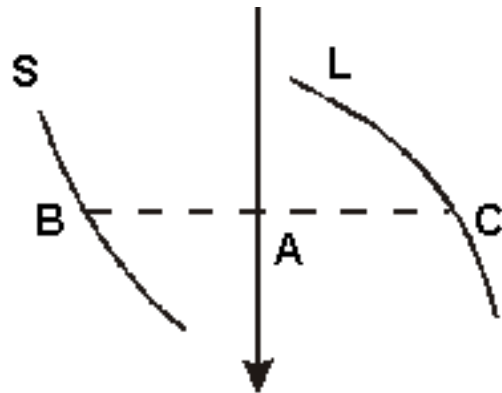
$T = t$ { liquide l
solide s

$T = T_2$ trace de liquide (composition b')

$T < T_2$ solide

➔ *purification des métaux et alliages par fusion de zone*

Proportion des phases à une température donnée :



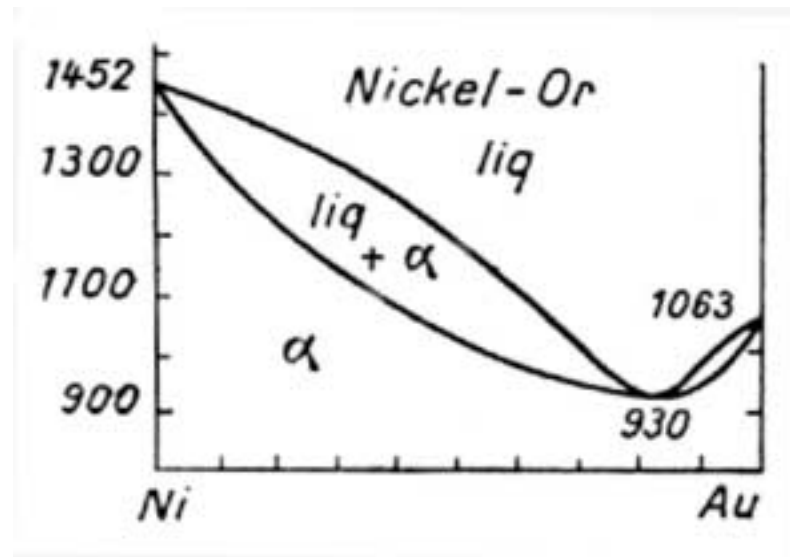
proportion liquide $\frac{AB}{BC}$

proportion solide $\frac{AC}{BC}$

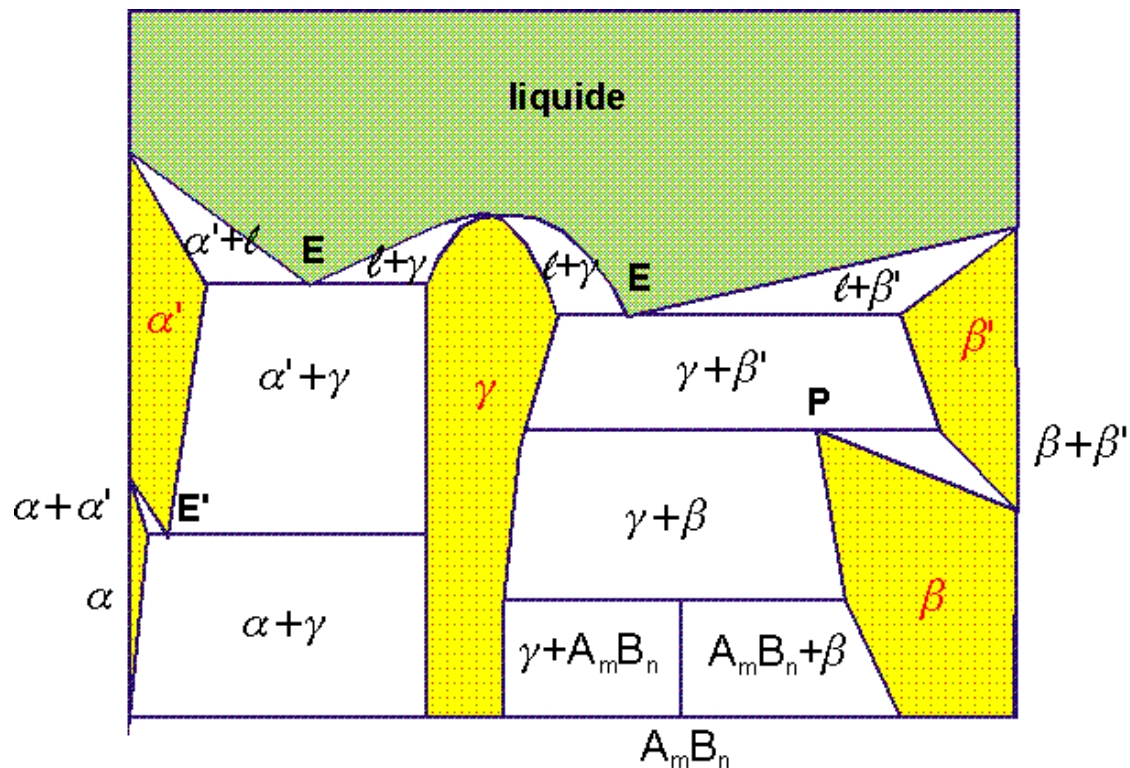
règle des segments inverses

diagramme de phases
binaire
à 2 fuseaux
(solution solide AB continue)

l'alliage à 82% d'Au (18%Cu) se comporte
comme un métal pur (température de fusion
et de solidification unique à 930/950°C)



Différentes phases rencontrées dans les diagrammes binaires



α α' γ β β' **solutions solides monophasées**

$\alpha+\gamma$ **solutions solides biphasées**

E : points eutectiques **E'** : point eutectoïde **P** : point péri-eutectoïde

A_mB_n **composé défini**

les diagrammes de phases sont régis par la règle de Gibbs qui définit la variance (c'est à dire le nombre de degré de liberté) en fonction du nombre de phases en présence...

Règle de GIBBS

$$v = n + 1 - \phi$$

n : nombre d'éléments

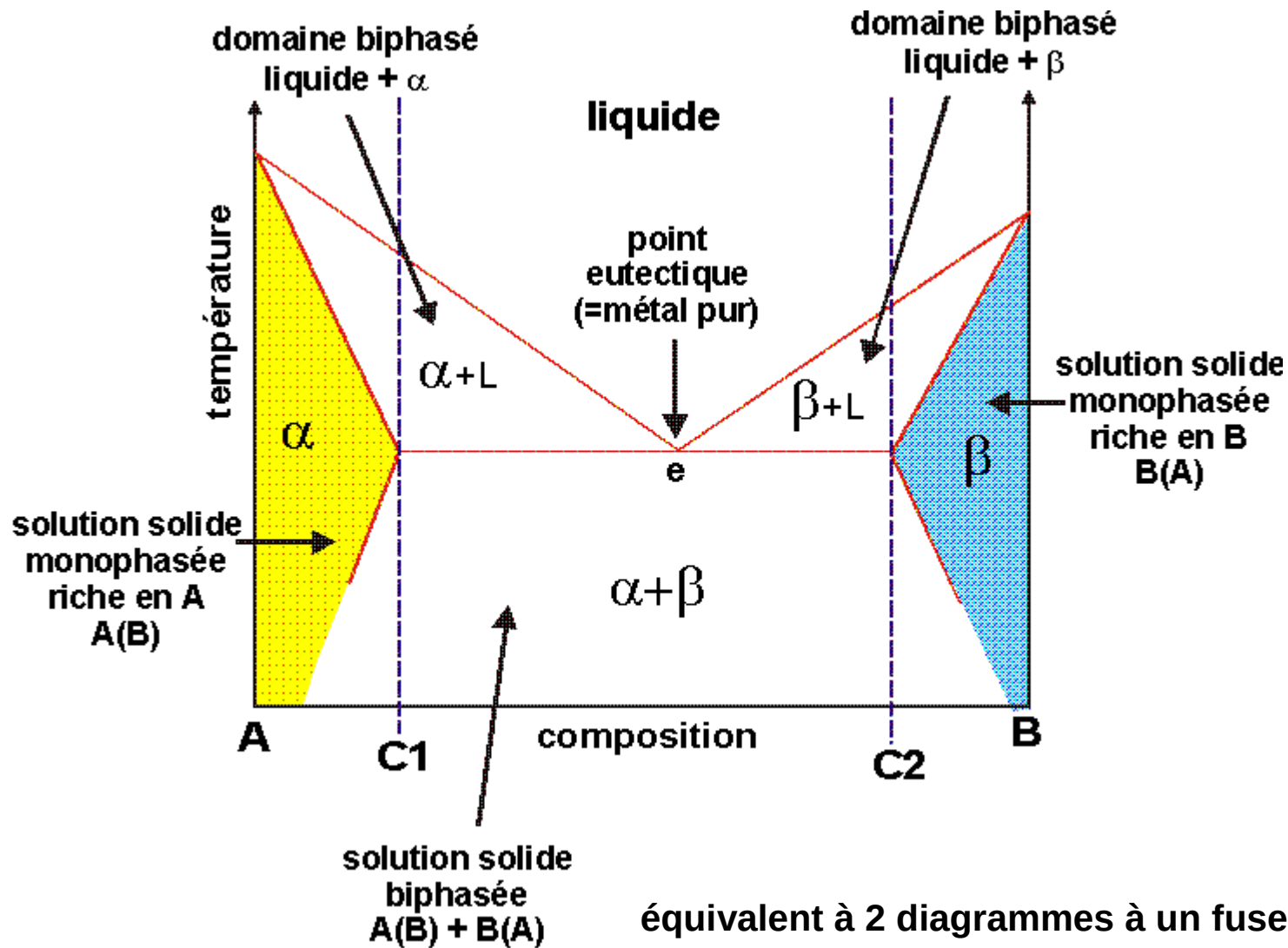
ϕ : nombre de phase

v : variance

*(température et
composition chimique)*

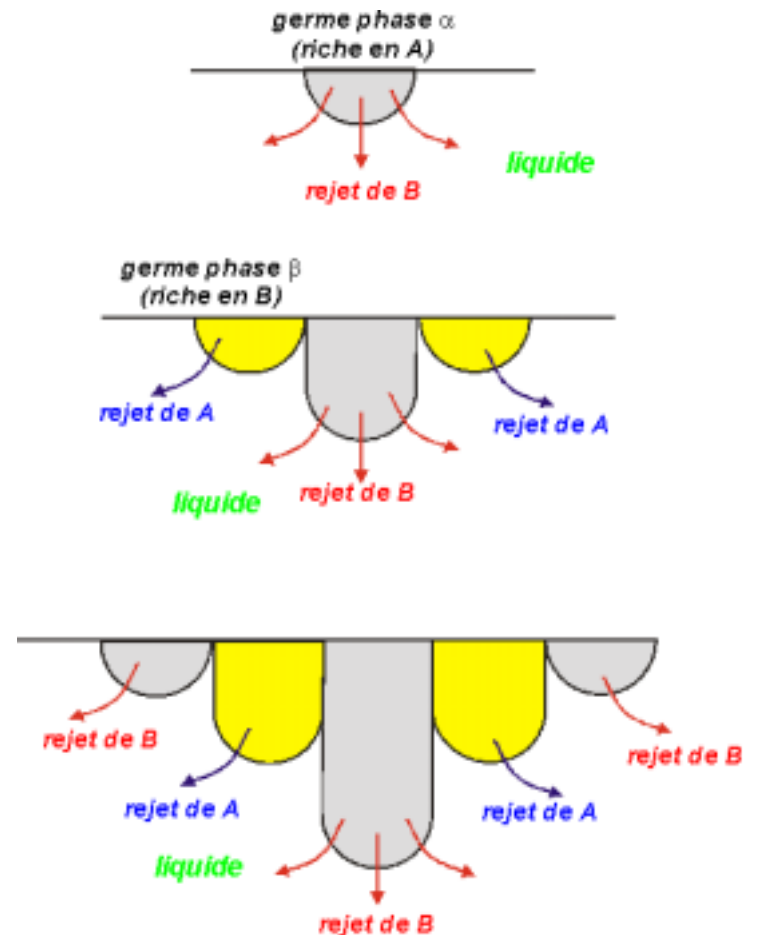
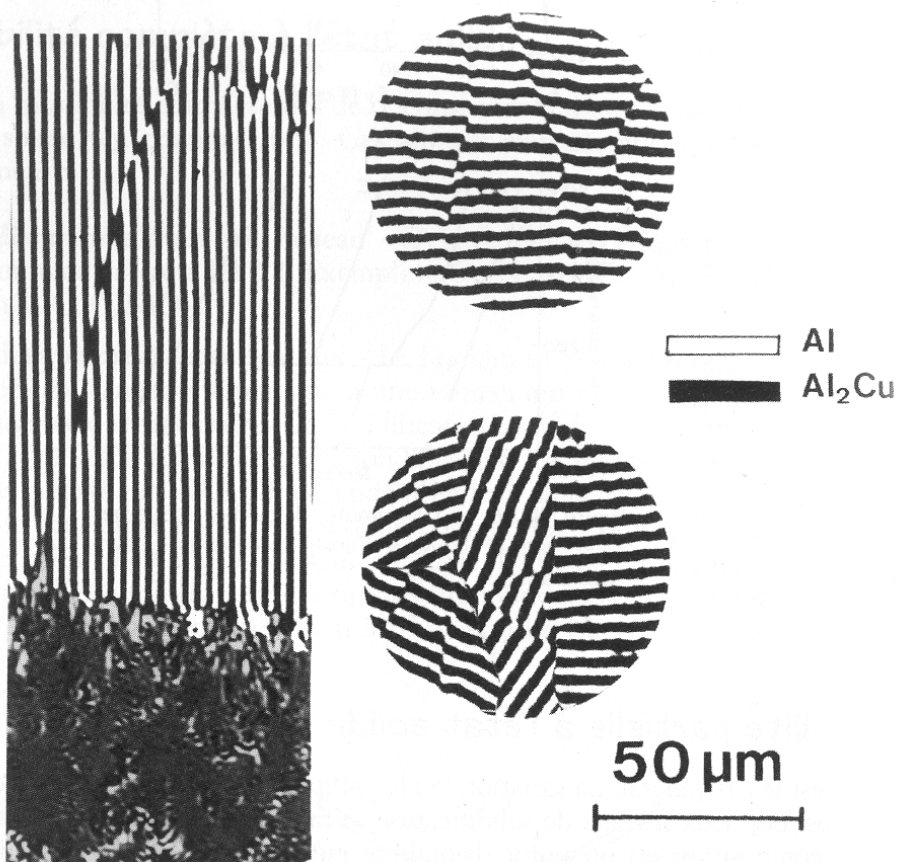
$$n=2 \rightarrow v = 3 - \phi \left\{ \begin{array}{l} \text{s.s monophasée : } v=2 \\ \text{température et composition peuvent varier} \\ \text{s.s biphasée : } v=1 \\ \text{à une température donnée la composition est fixée} \\ \text{eutectique } (\phi=3) : v=0 \\ \text{la température et la composition sont fixées} \end{array} \right.$$

diagramme de phases binaire à 2 solutions solides A(B) et B(A)

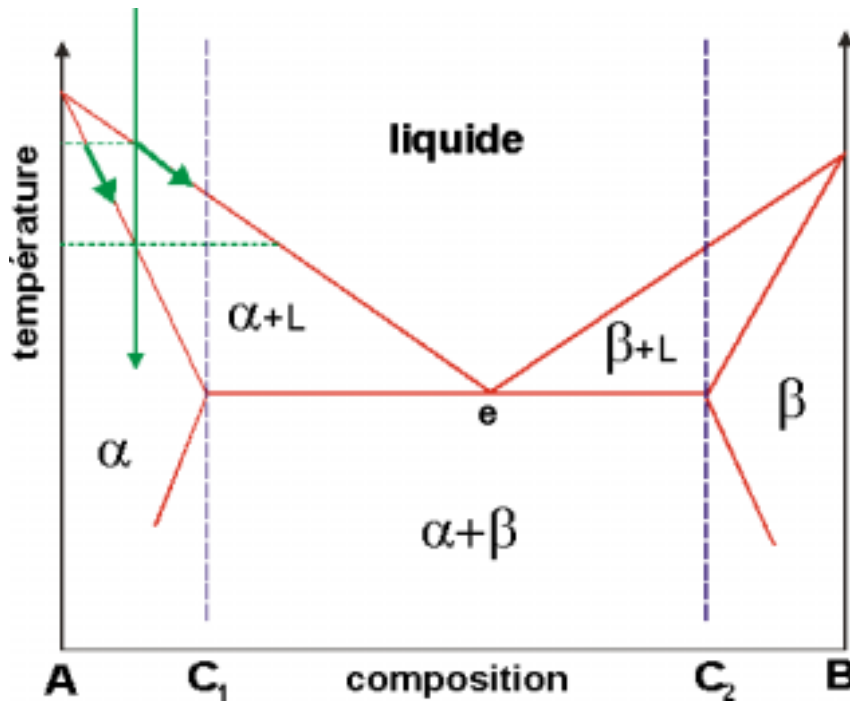


équivalent à 2 diagrammes à un fuseau
→ *point eutectique (comparable à un métal pur)*

La composition eutectique :



formation d'un eutectique lamellaire
par formation simultanée de germes
de phase α et β



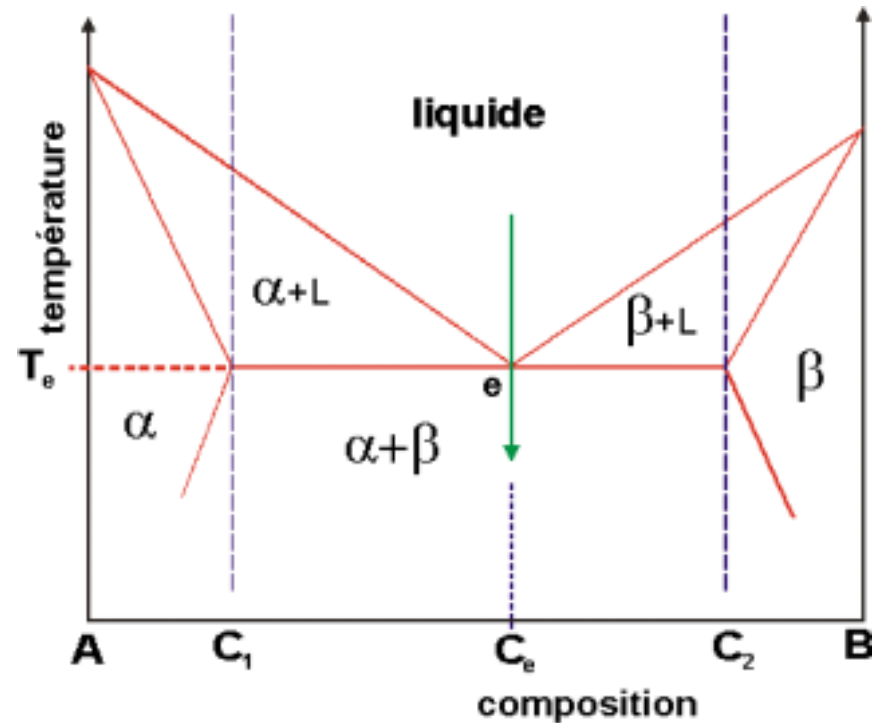
Alliage de composition inférieure à C_1
(ou supérieure à C_2)

solution solide monophasée

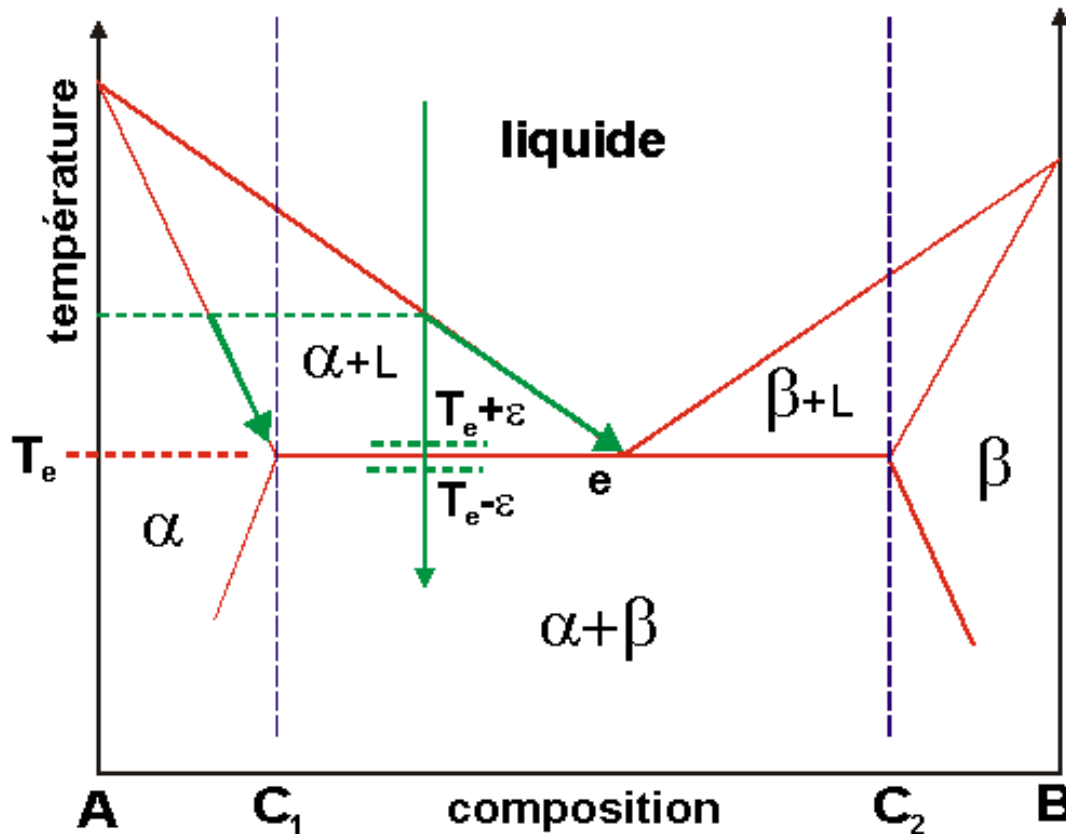
Alliage de composition égale à e
(composition eutectique)

*comme un métal pur
solution solide biphasée*

la plus basse température de fusion de l'alliage



Alliage de composition comprise entre C1 et C2)



$$T > T_e + \varepsilon$$

précipitation de la phase α

$$T = T_e + \varepsilon$$

liquide (composition e) et phase α

$$T = T_e + \varepsilon$$

le liquide se solidifie (solution solide biphasée $\alpha + \beta$)

$$T < T_e$$

solution solide biphasée $\alpha + \beta$

Proportion des différentes phases en présence

$$T = T_e + \varepsilon$$

phase α + liquide eutectique

$$\text{proportion phase } \alpha : \frac{CE}{AE} \quad (\text{proeutectique})$$

$$\text{proportion liquide : } \frac{AC}{AE}$$

$$T = T_e - \varepsilon$$

phase α + eutectique (phase α + phase β)

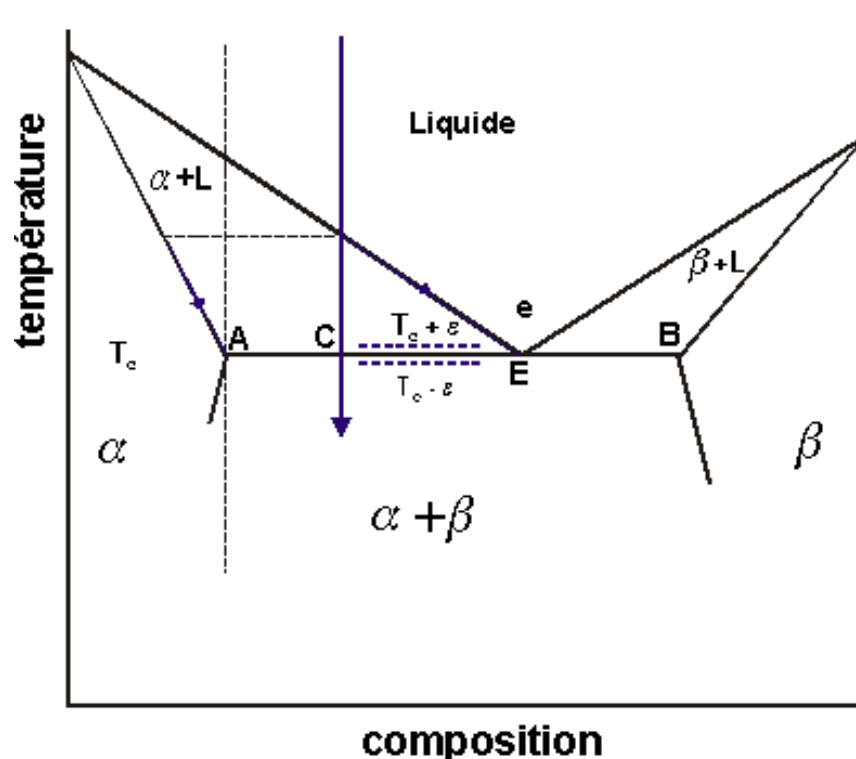
$$\text{proportion phase } \alpha : \frac{CE}{AE} \quad (\text{proeutectique})$$

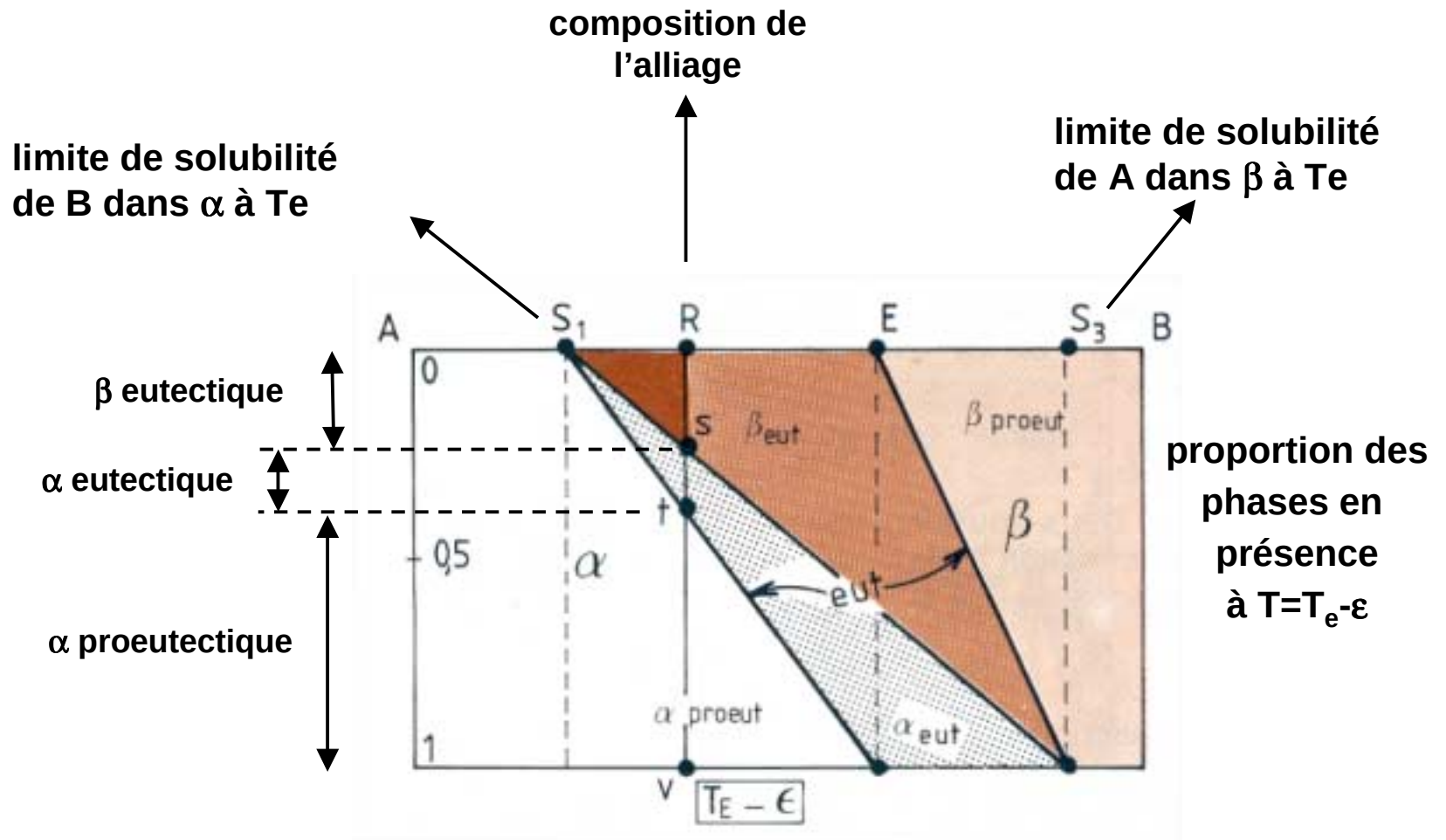
$$\text{proportion eutectique : } \frac{AC}{AE}$$

$$\text{proportion phase } \alpha \text{ totale : } \frac{CB}{AB} \quad (\text{pro et eutectique})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{proportion phase } \alpha : \frac{EB}{AB} \quad (\text{eutectique}) \\ \text{proportion phase } \beta : \frac{AE}{AB} \quad (\text{eutectique}) \end{array} \right.$$

$$\text{proportion phase } \beta \text{ totale : } \frac{CA}{AB} \quad (\text{eutectique})$$





Proportion des différentes phases en présence
visualisation graphique

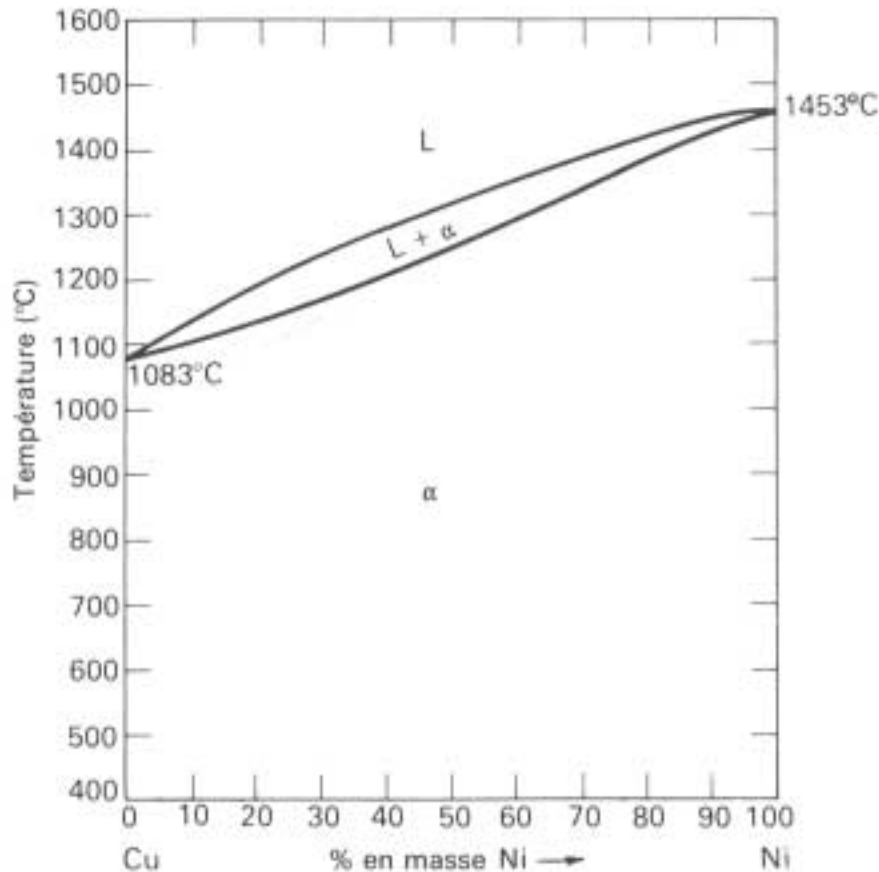


diagramme Cu-Ni
(monofuseau avec SS continue)

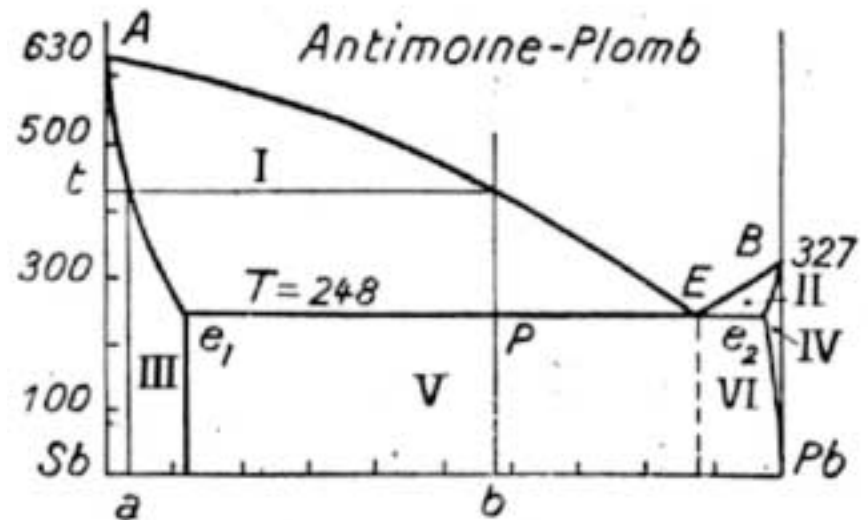
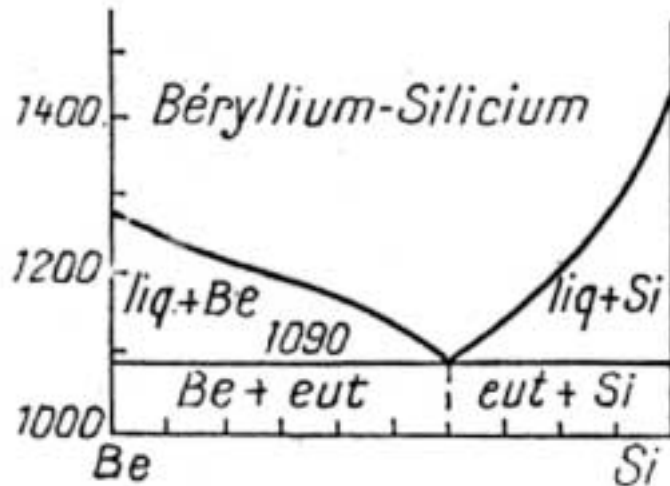


diagramme Sb-Pb
(avec point eutectique)

Cette propriété de diminuer fortement le point de fusion de l'alliage à l'eutectique (souvent très bas par rapport aux éléments purs) est utilisée pour réaliser des alliages à bas point de fusion (alliages Sn-Pb-Bi-Sb pour soudure)



les solutions solides sont réduites aux éléments purs (pas de solubilité du Si dans Be et réciproquement)

Le point eutectique coïncide avec un élément pur (Bi)

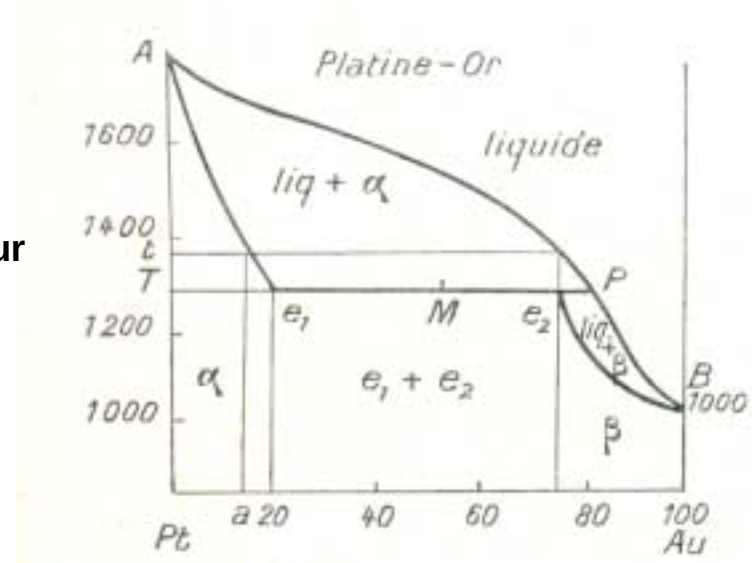
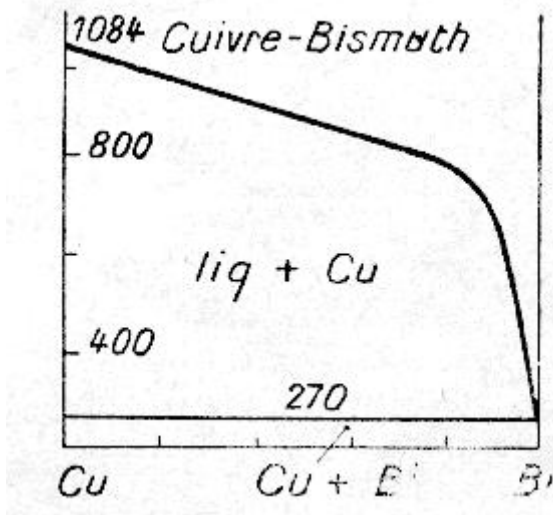


diagramme avec un point péritectique

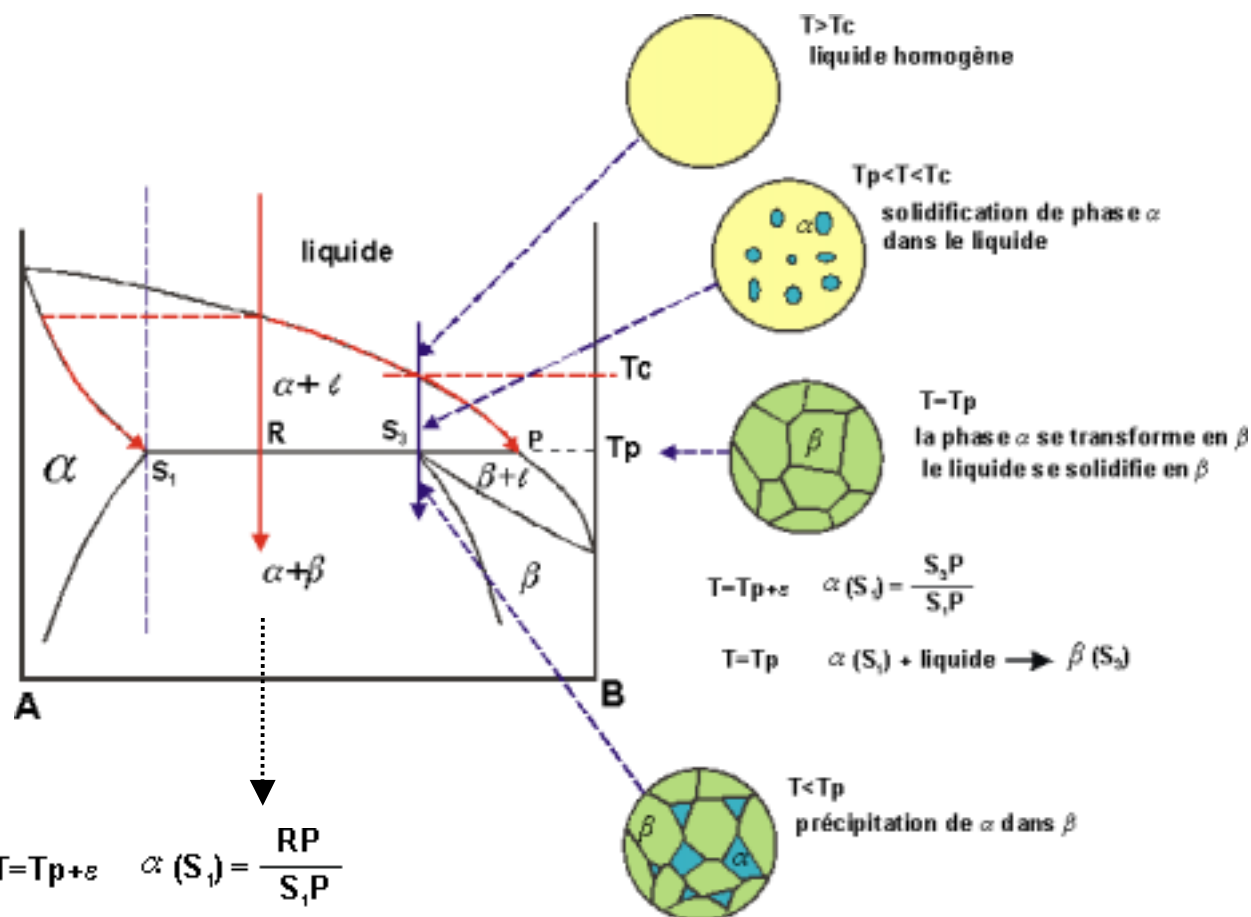
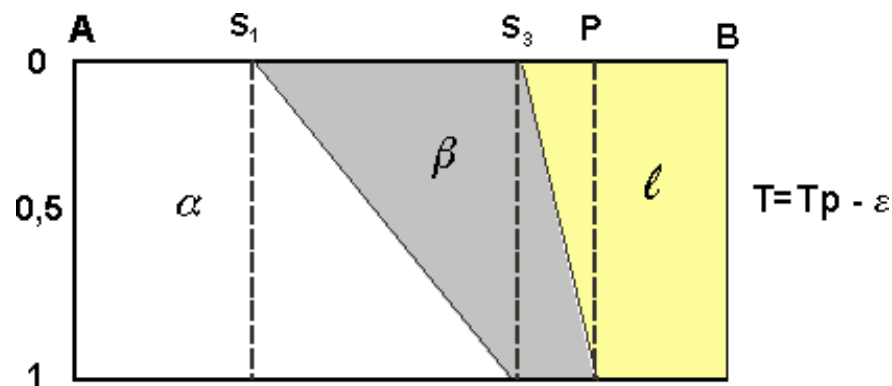
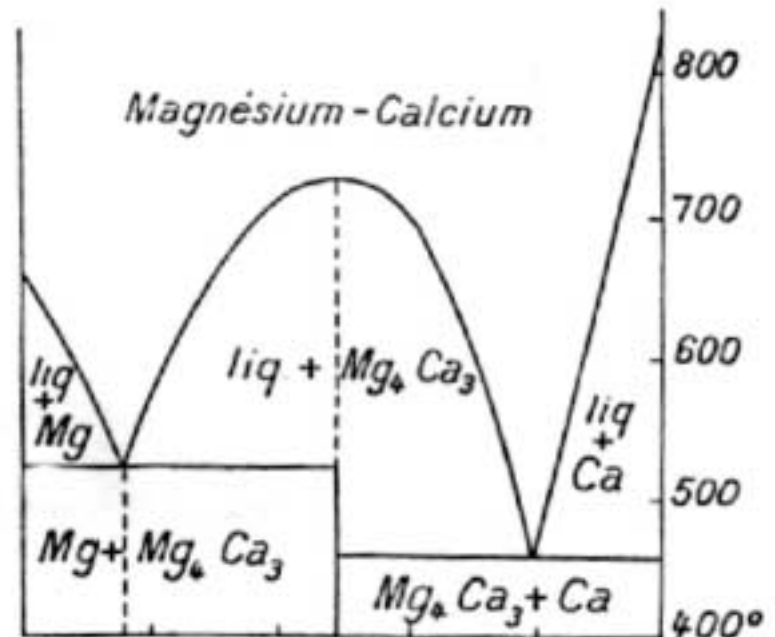
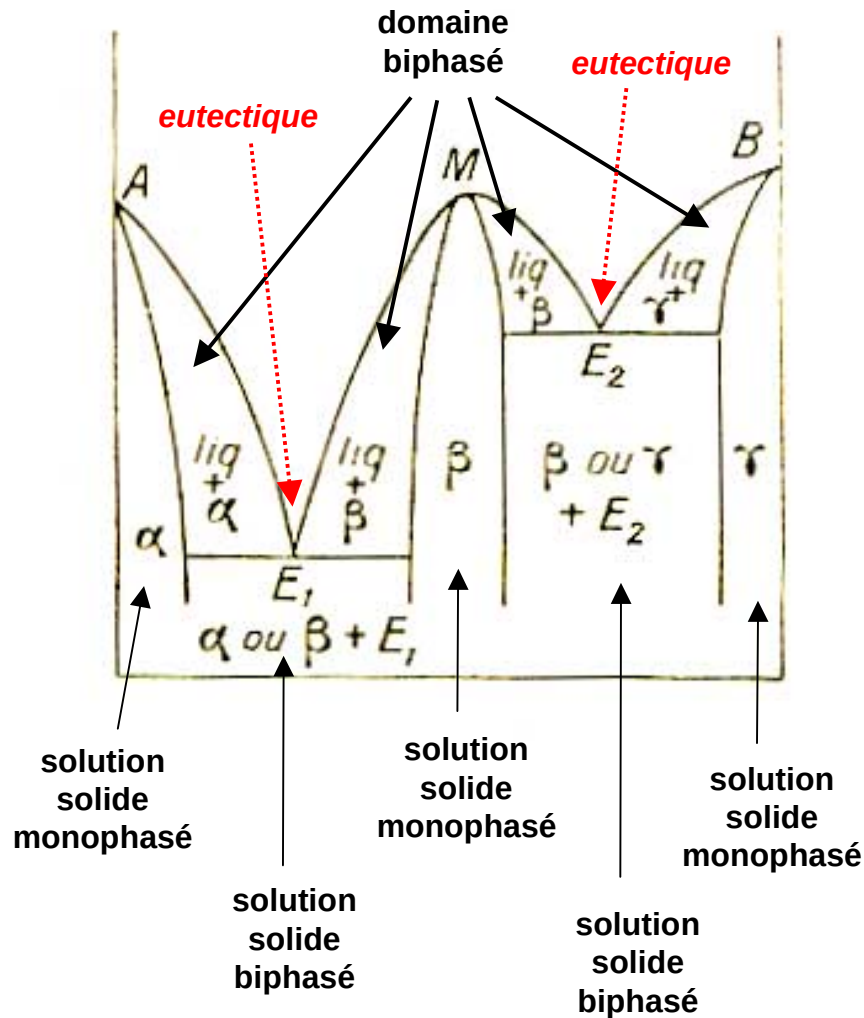


Diagramme avec point
péritectique



Diagrammes avec plus de 2 solutions solides (plusieurs points eutectiques)



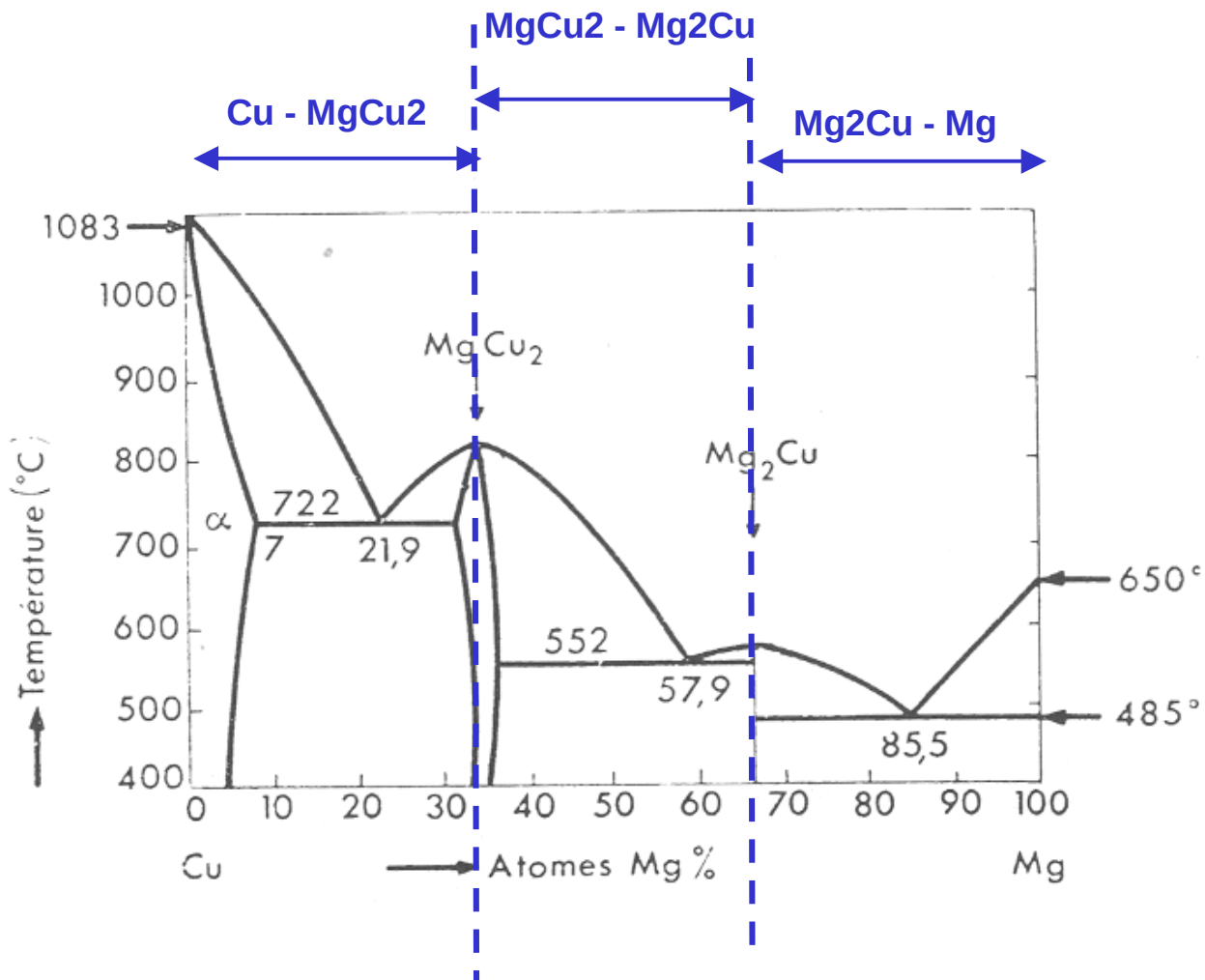
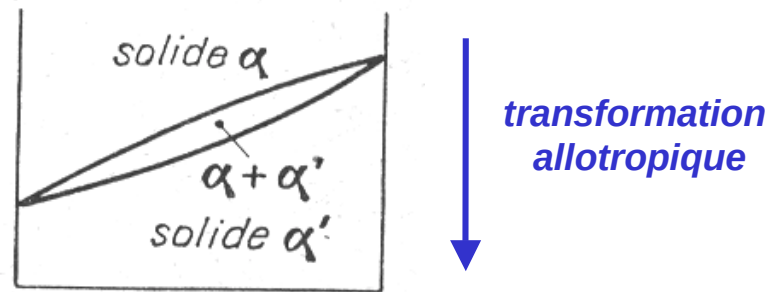


diagramme complexe : 3 diagrammes simples

Transformations dans l'état solide

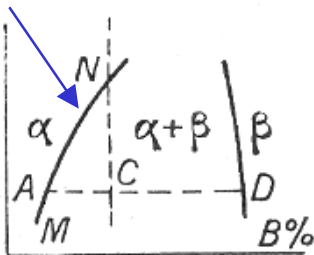
1) les courbes de solidus et liquidus deviennent les limites de solubilité d'un élément dans la phase opposée (B dans α , A dans β ...)



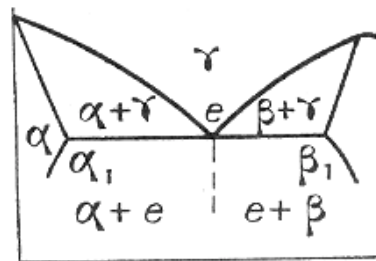
2) le point eutectique devient le point eutectoïde (transformation de phases allotropiques similaire à celles d'un métal pur)

3) le point péritectique devient le point péritectoïde

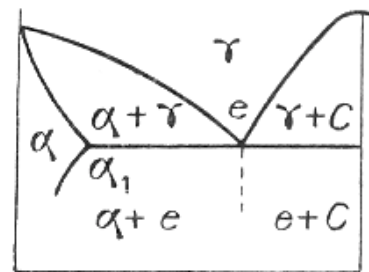
solvus



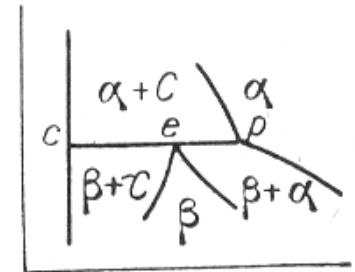
variation
de la
solubilité



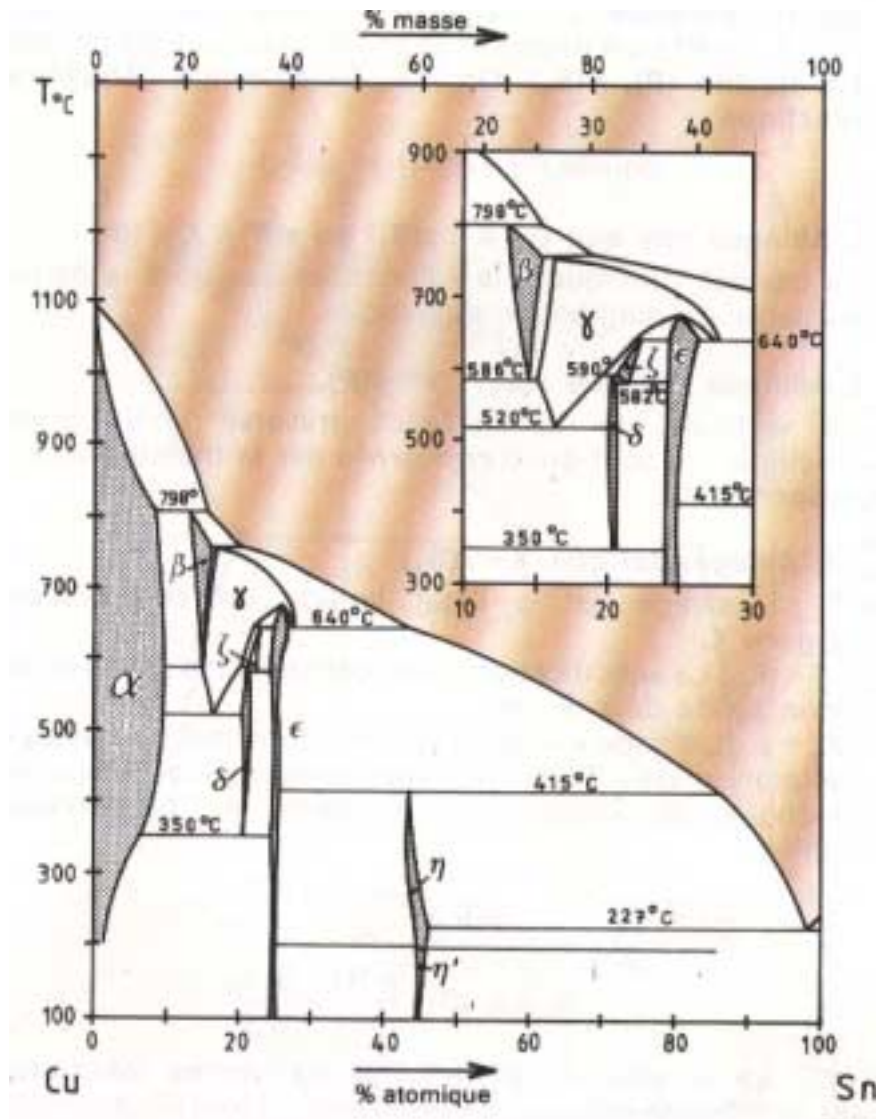
point
eutectoïde



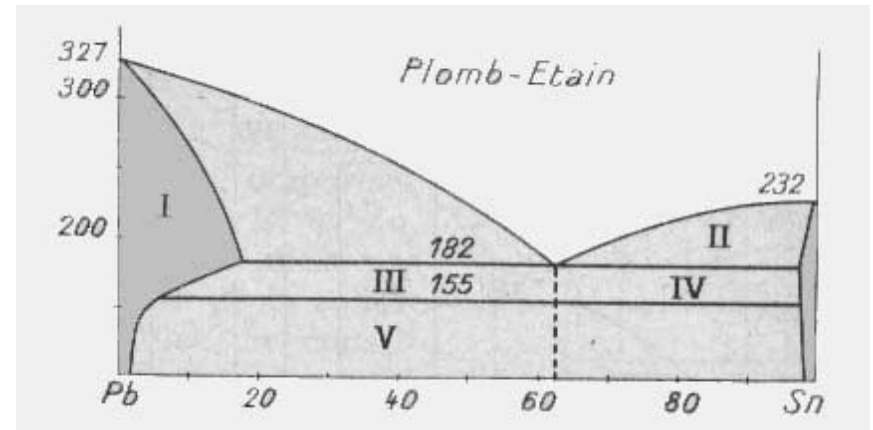
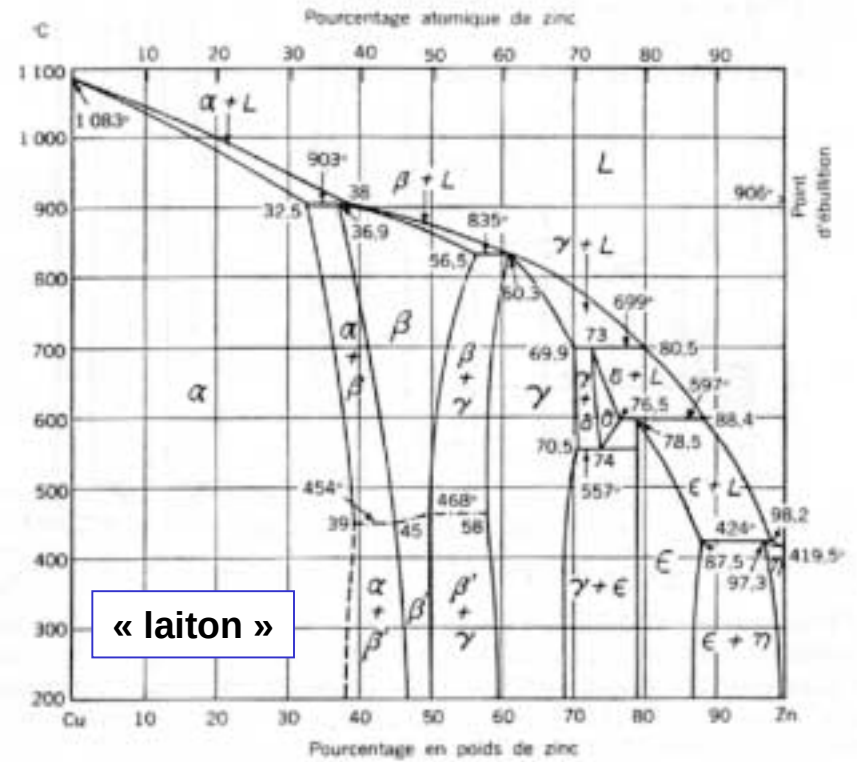
point
eutectoïde
avec un
composé défini

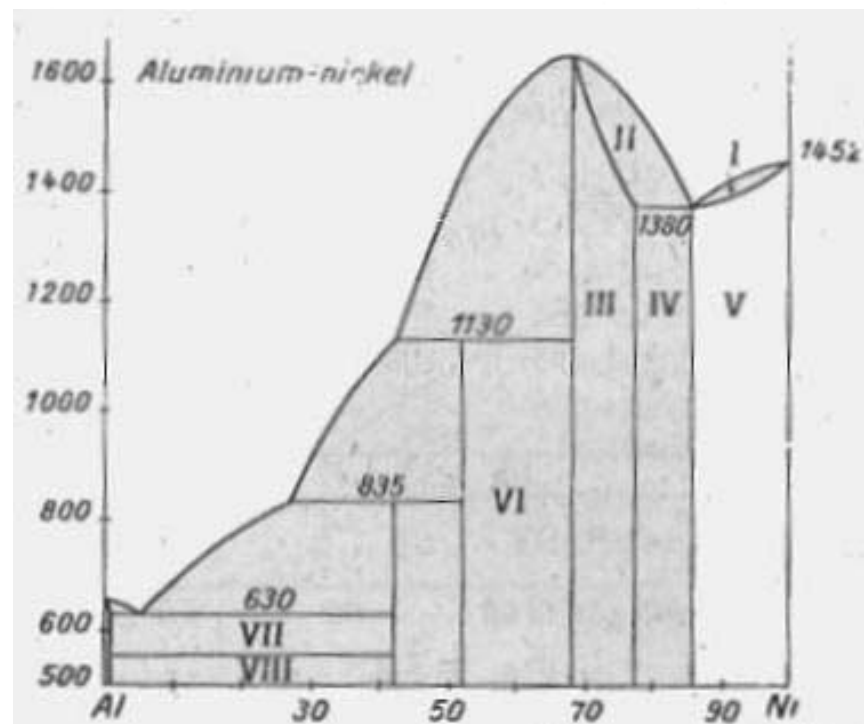
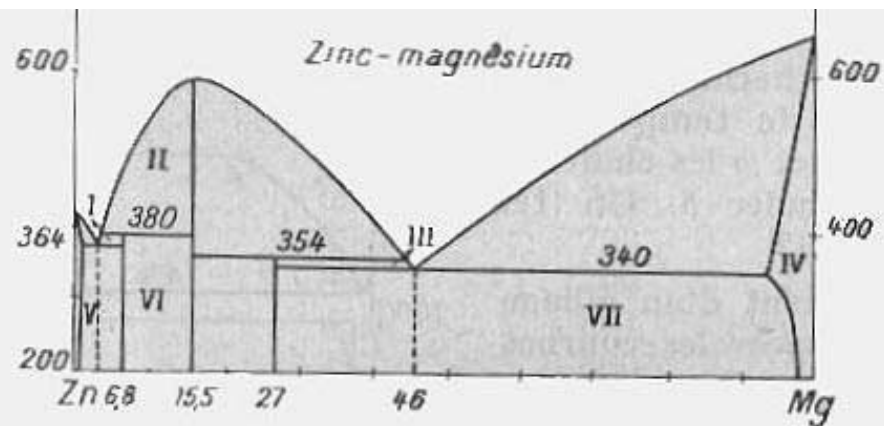
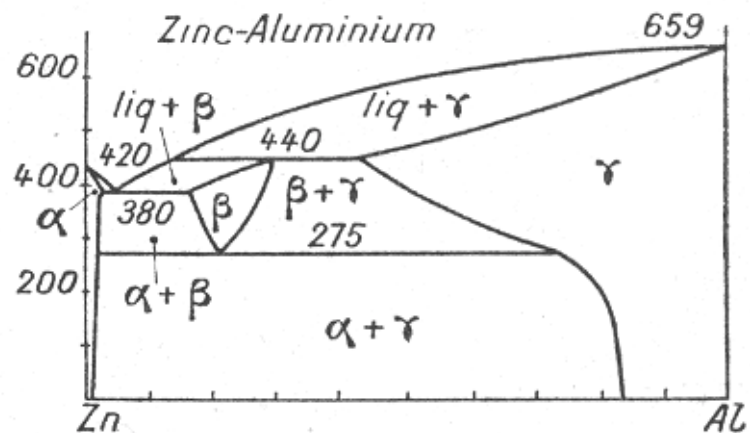
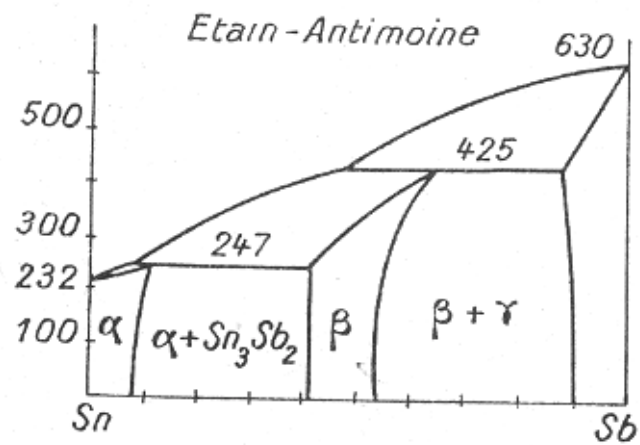


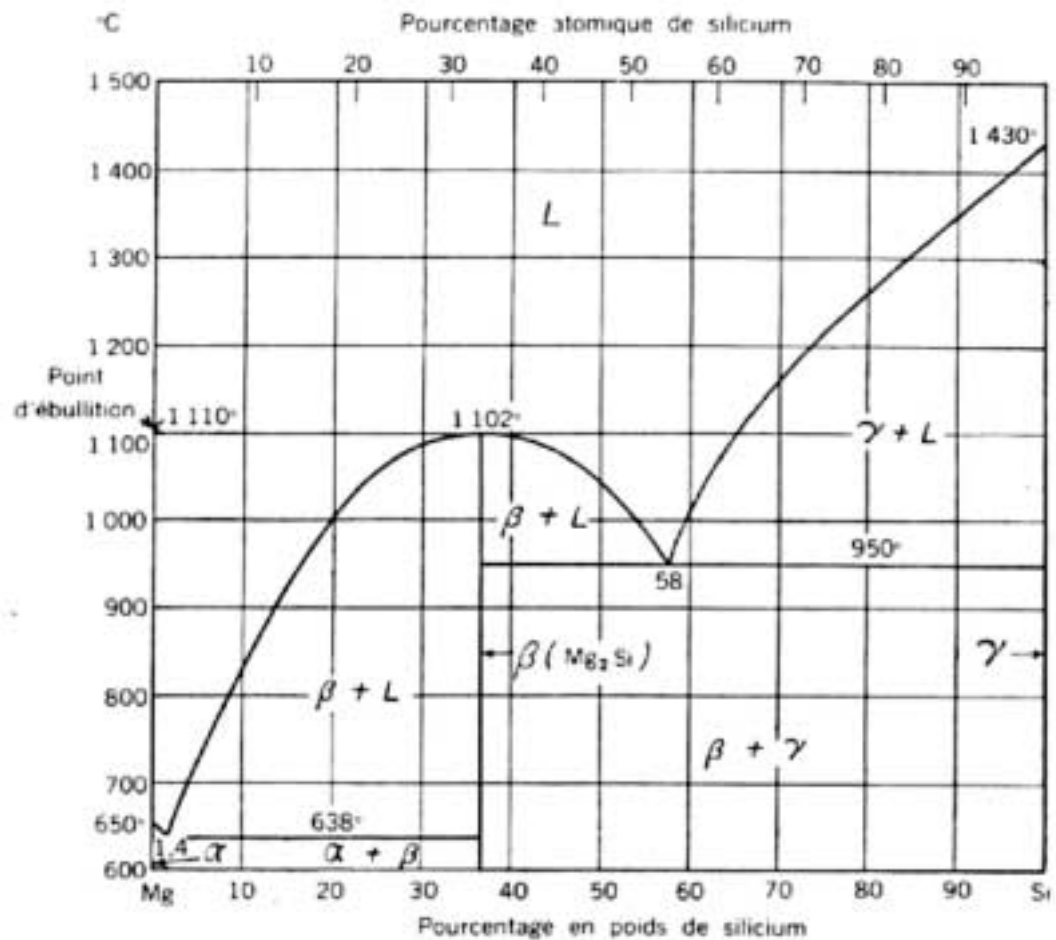
transformation
péritectoïde



« bronze »

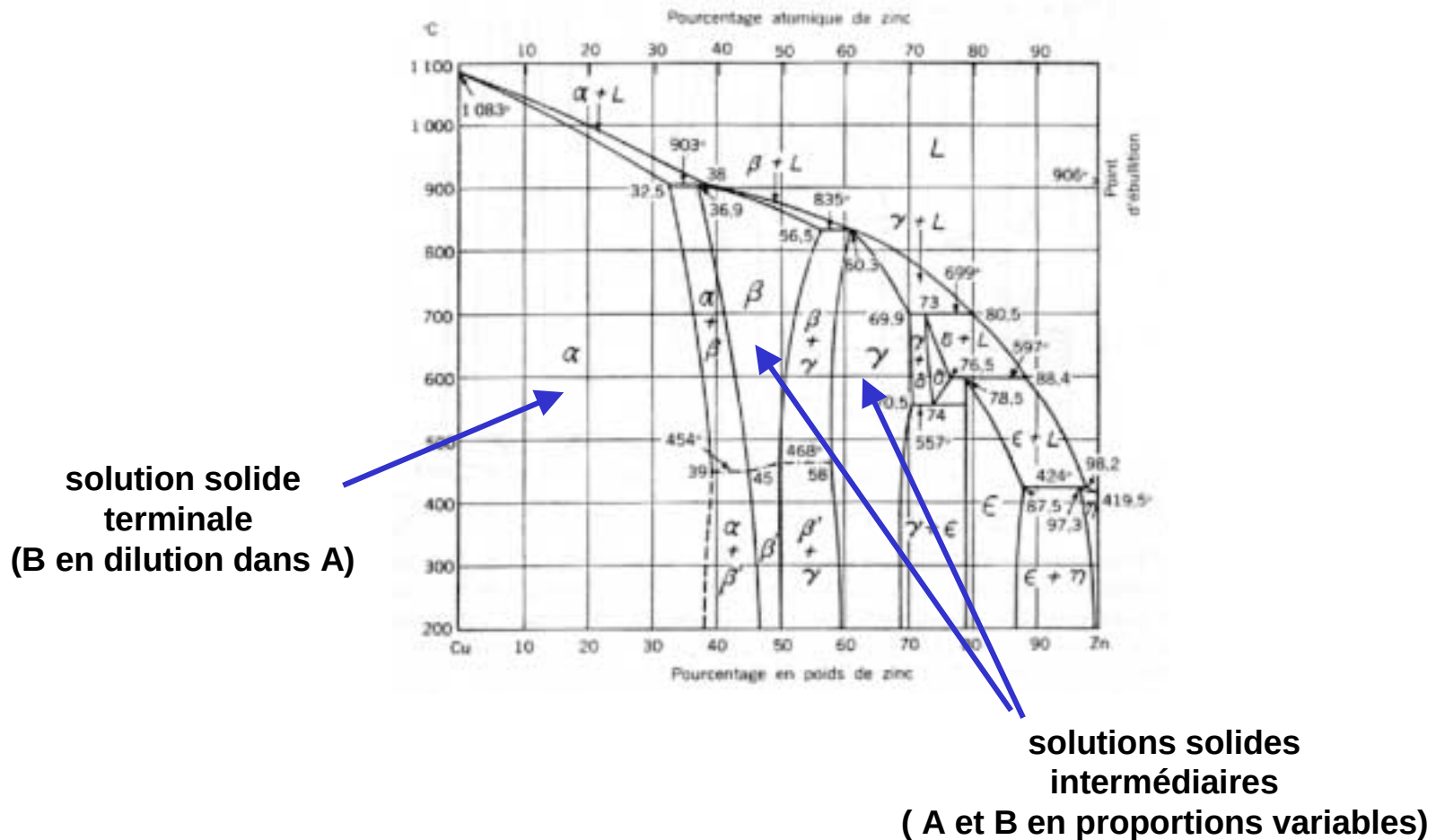






Les solutions solides

certaines solutions solides présentent une miscibilité en toute proportion des éléments A et B
d'autres présentent une limite de solubilité du soluté dans le solvant...



Solution solide d'insertion ou de substitution ?

Ω : volume de la maille élémentaire (mesuré par diffraction des RX)

M_A , M_B masses atomiques des atomes A et B

X_A , X_B fractions molaires des atomes A et B

n nombre d'atomes A (solvant) dans la maille

ρ masse volumique de la solution solide

solution solide
d'insertion

$$\rho = \frac{n}{\Omega} \left[M_A + \frac{X_A}{X_B} M_B \right]$$

solution solide
de substitution

$$\rho = \frac{n}{\Omega} [X_A M_A + X_B M_B]$$

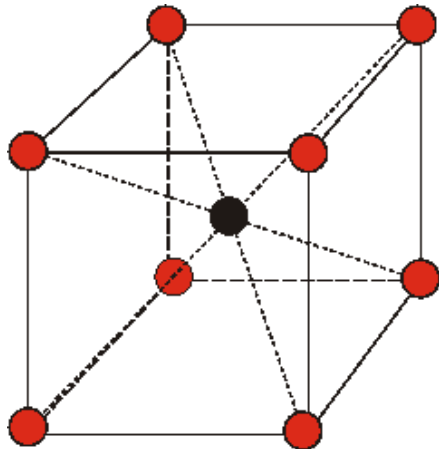
*le rayon atomique de l'atome de soluté
ne doit pas dépasser 60% du rayon
atomique du solvant*

Solutions solides de substitution :

- solution désordonnée
- solution ordonnée (courte ou longue distance)
- les amas

solutions solides ordonnées :

maille cubique centrée :



B2 (cP2)

AB (CsCl, laiton β , FeAl)

maille cubique simple

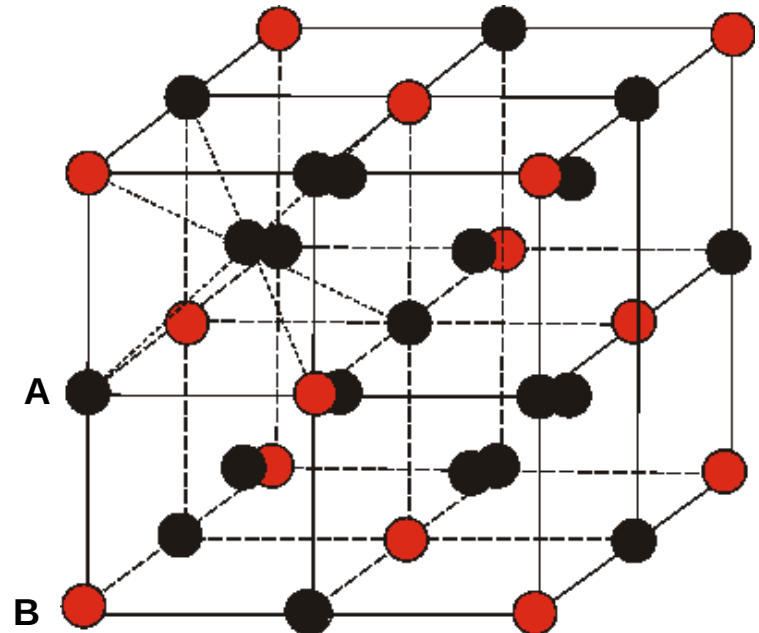
B2 (cP2)

notation de
Pearson

notation
traditionnelle

B : 2 atomes 1/1
C : 2 atomes 2/1
D : 2 atomes 3/1

...

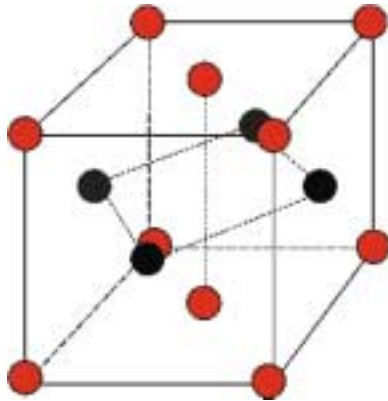


DO3 (cF16)

A3B (Fe₃Al, Fe₃Si)

super maille cfc à 16 atomes /maille
(12 A, 4 B)

maille cubique faces centrées :

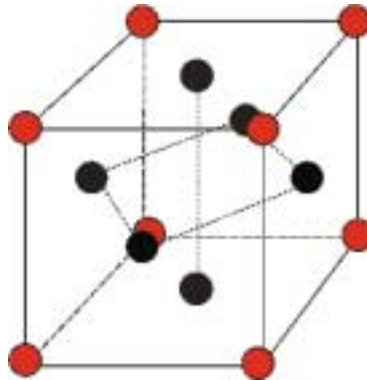


$L1_0$ (tP2)

AB (AuCu)

maille tétragonale

notation de Pearson : cP2

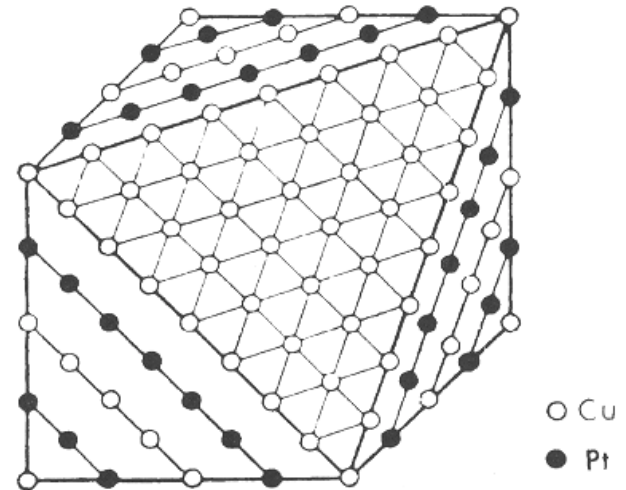


$L1_2$ (cP4)

AB₃ (AuCu₃, Ni₃Al)

maille cubique simple

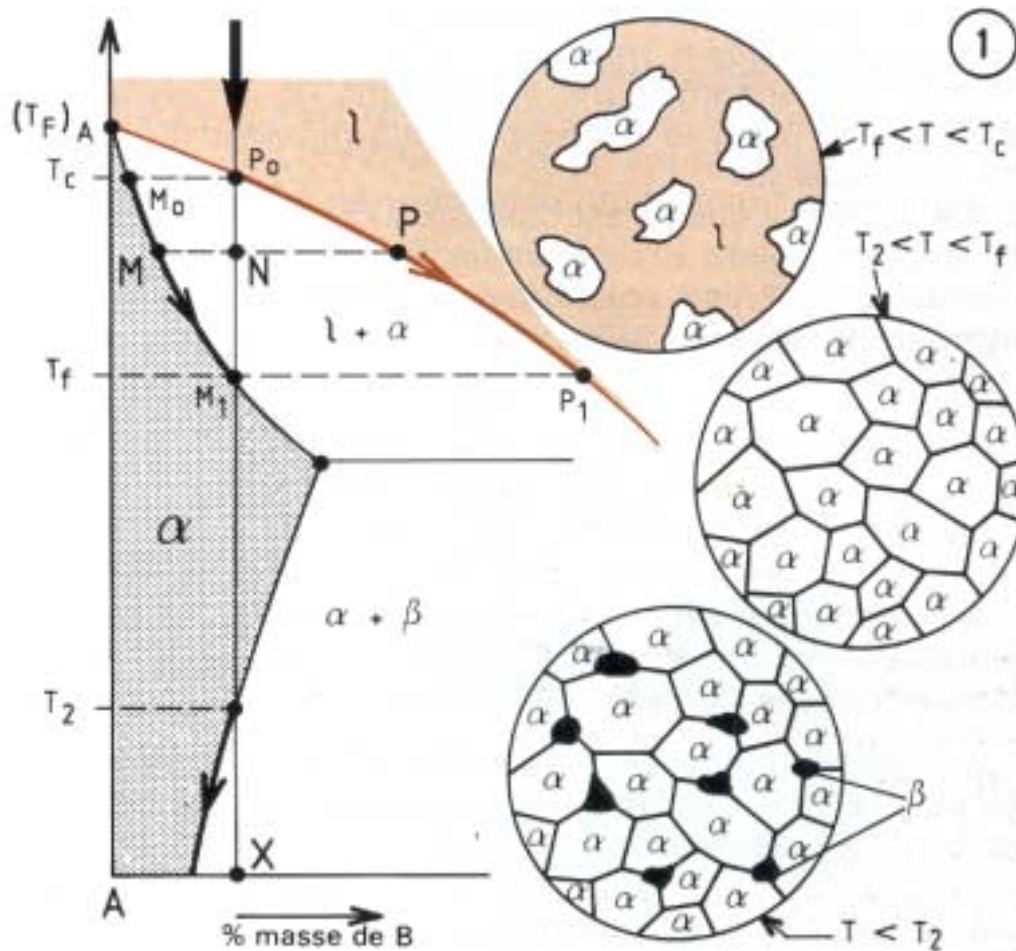
c : maille
(cubique, tétragonale, hexagonale...
P : symétrie
(Primaire, Faces centrées...)
2 : nombre d'atome/maille



$L1_1$ (hP8)

alternance des plans (111) (cuPt)

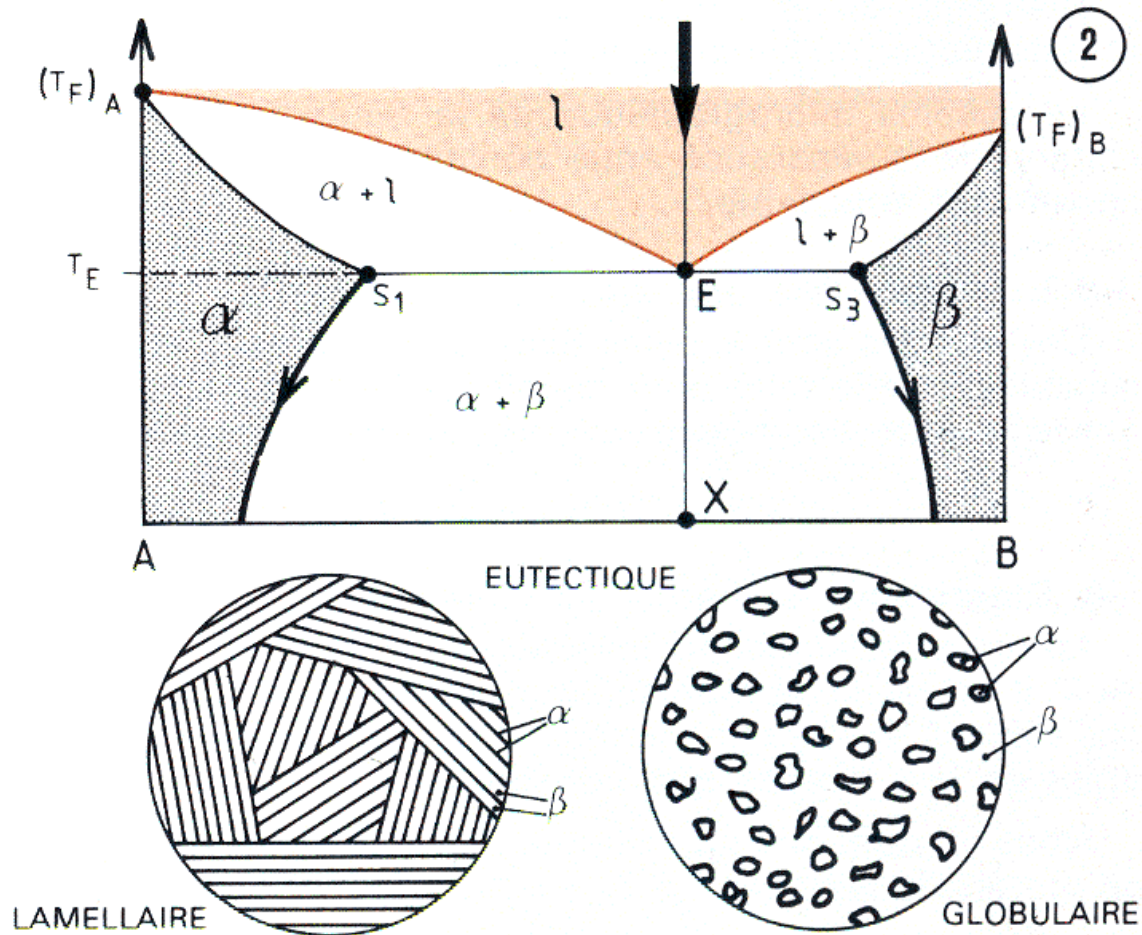
transformations de phases liquide et solides



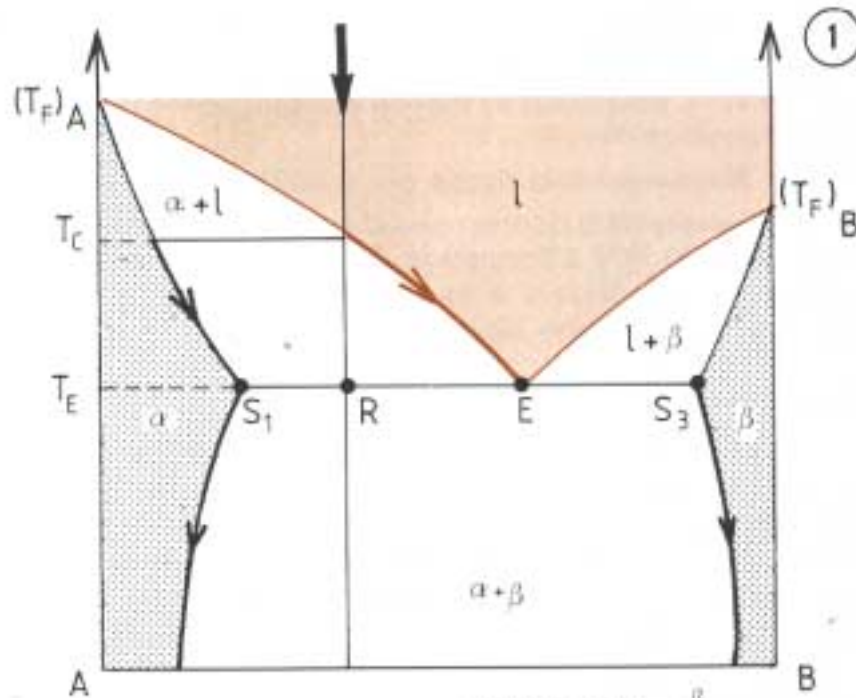
apparition des premiers cristaux de phase α dans le liquide

toute le liquide est solidifié en phase α

lorsqu'à une température donnée on atteint la limite de solubilité de B dans la phase α , apparaît des cristaux de la phase β (composition donnée par l'autre courbe de solubilité β)

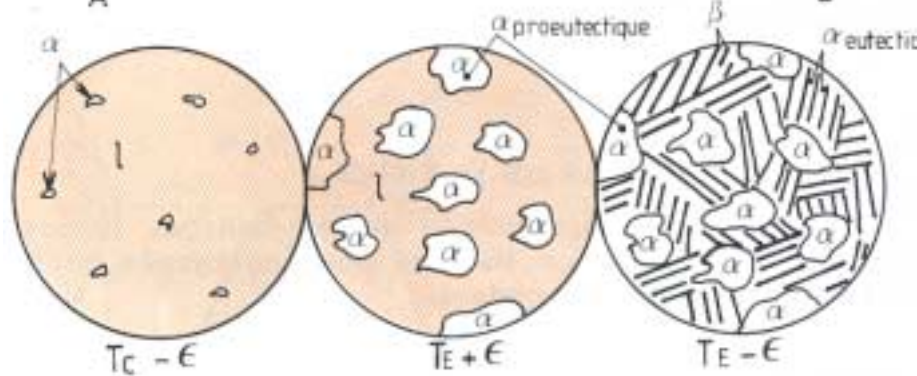


La structure de l'eutectique se présente généralement sous la forme lamellaire (juxtaposition de fines lamelles de phases α et β) et quelquefois sous une forme globulaire



1

apparition des
premiers cristaux
solide α dans le
liquide



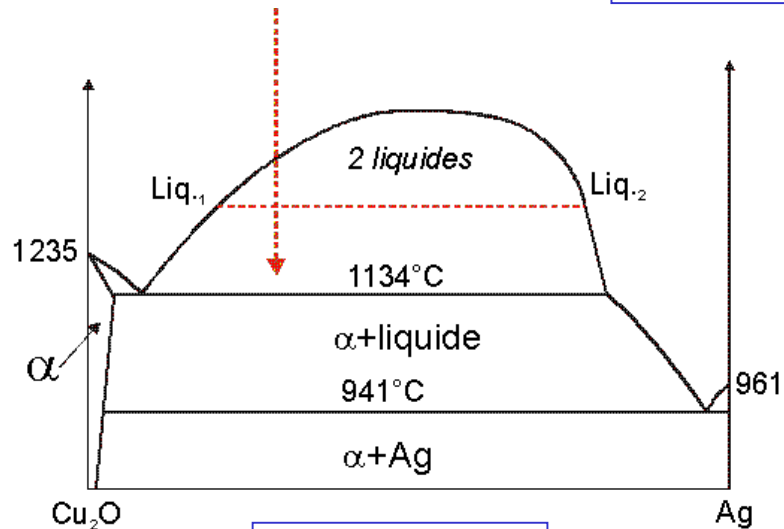
2

cristaux de phase α de
composition S_1 dans un
liquide de composition
eutectique

3

tous le liquide se
solidifie brutalement
(eutectique) :
- phase α pro-eutectique
- phases α et β eutectiques

Démixtion et lacunes de miscibilité



A l'état liquide

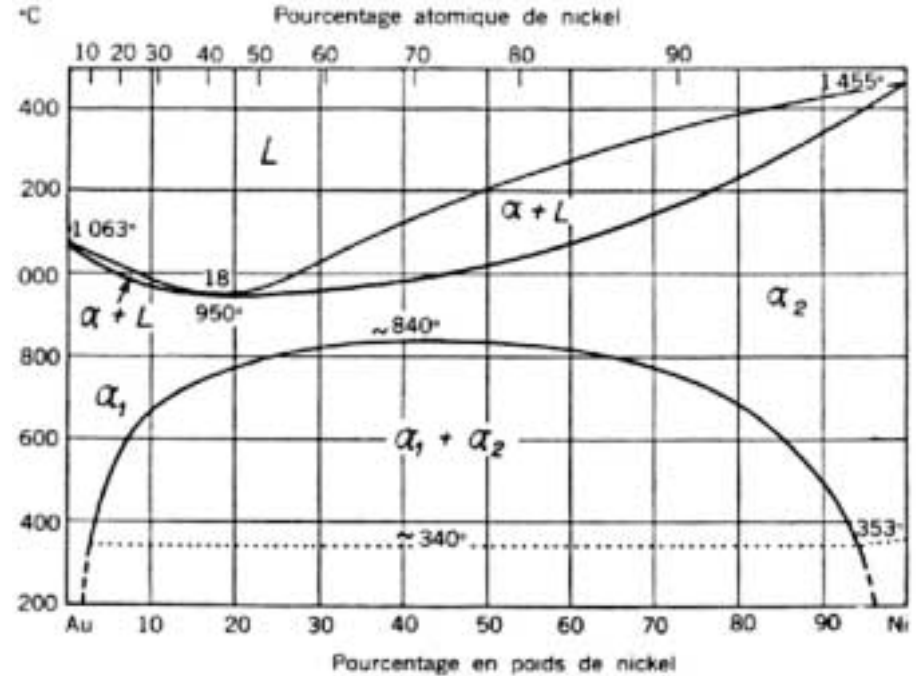


diagramme Au-Ni

démixtion à partir de 840 °C de la phase α en 2 phases solides α_1 (riche en Au) et α_2 (riche en Ni)

A l'état solide

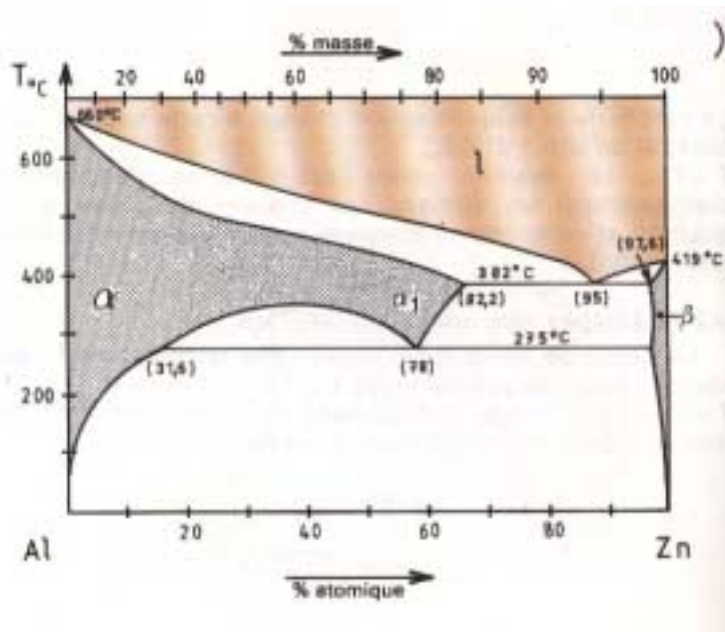


diagramme Al-Zn

Les ségrégations

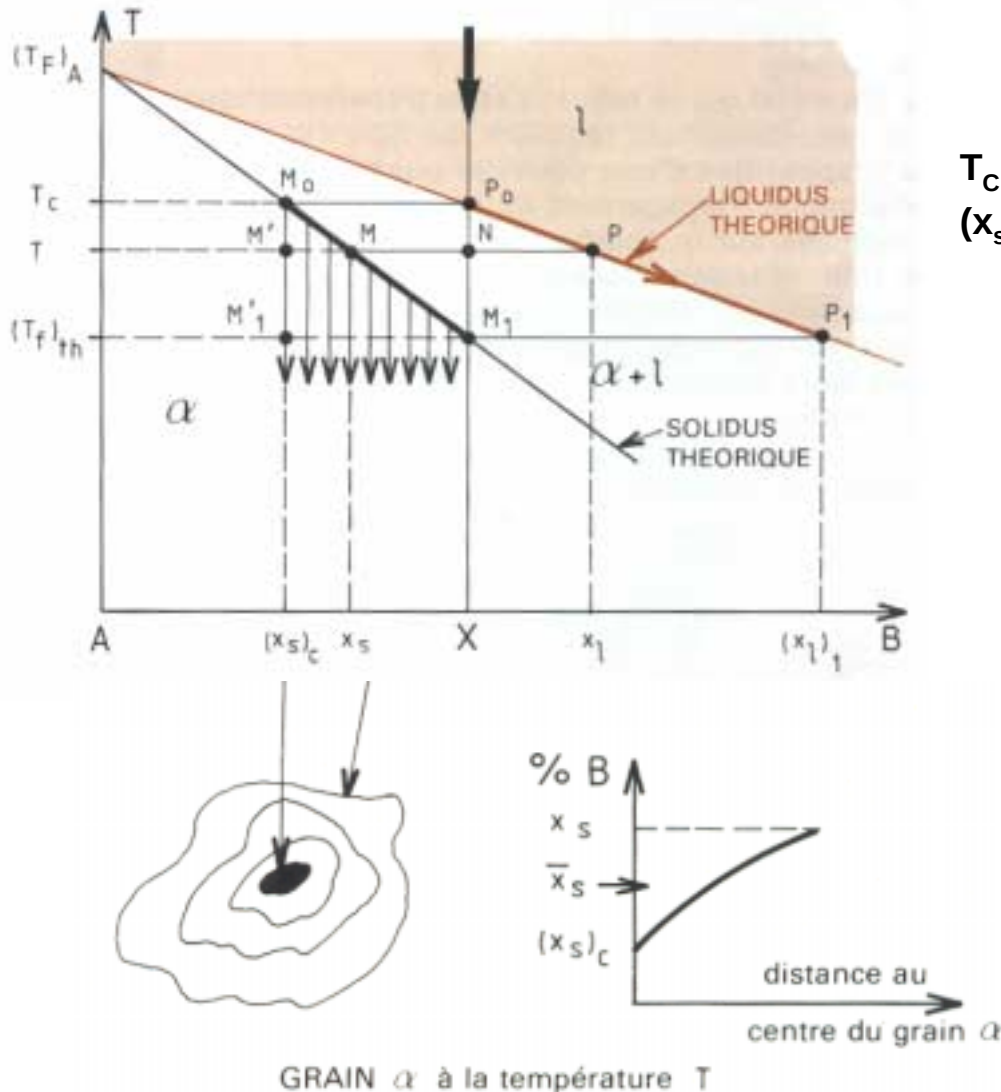
T_c : température de début de solidification
 $(x_s)_c$: composition de la phase solide

si la diffusion en phase solide était aussi élevée que dans le liquide :
 homogénéisation instantanée de la composition et x_s suivrait le solidus...

or, la diffusion en phase solide est très faible, donc la composition des différentes couches solides reste inchangée

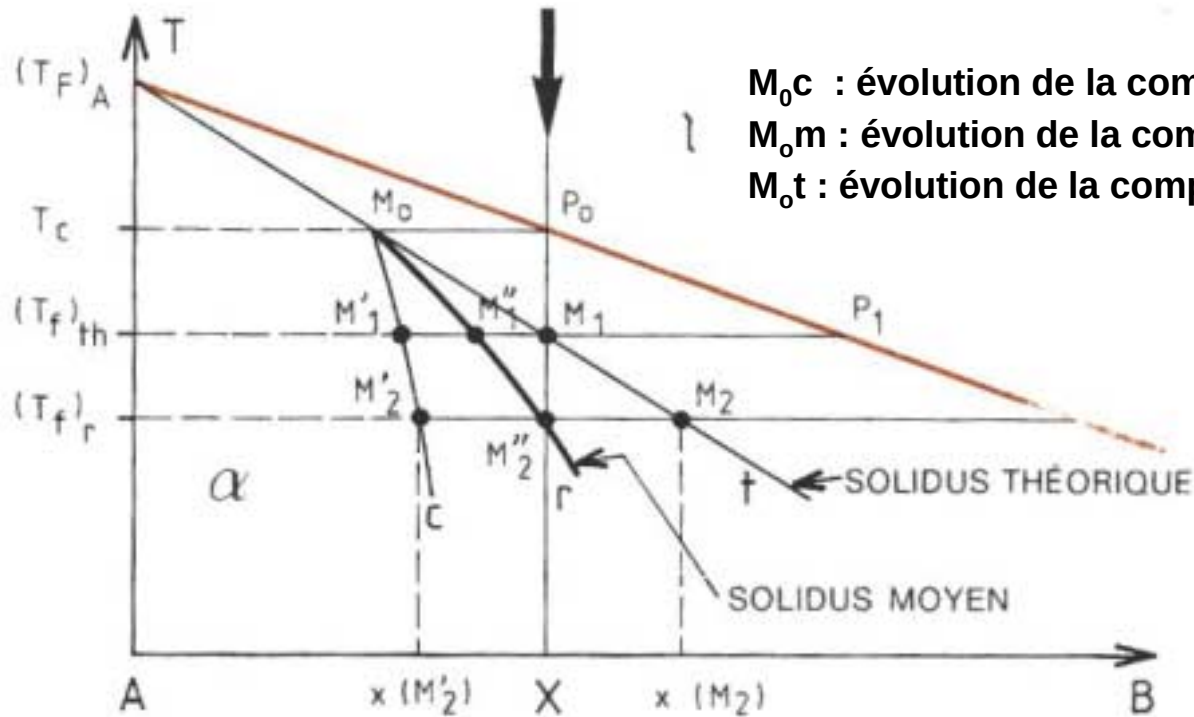
l'équilibre thermodynamique n'existe qu'à l'interface solide-liquide.

A $T^\circ\text{C}$, il y a équilibre entre le liquide de composition x_l et des grains solides de composition comprise entre $(x_s)_c$ au centre et x_s en surface



la composition moyenne du solide n'est pas x_s mais $\bar{x}_s$, plus faible...

Mais la diffusion à l'état solide n'est pas totalement nulle...



A la température théorique de solidification $(T_s)_{th}$
il reste du liquide :

proportion : $\frac{M_1''M_1}{M_1''P_1}$

la solidification ne sera effective qu'à $(T_s)_r$

La composition du solide évolue à l'intérieur
des grains : ségrégations mineures

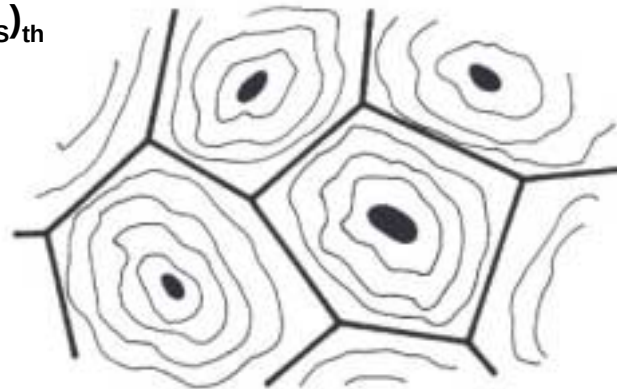
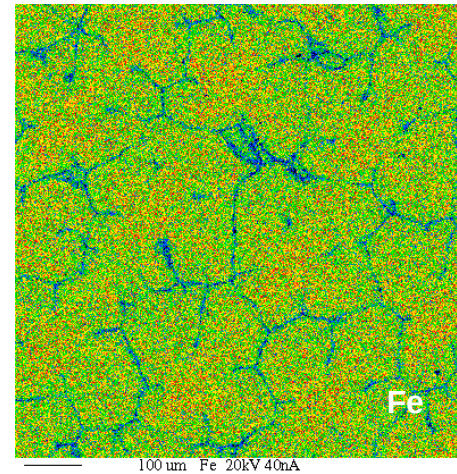
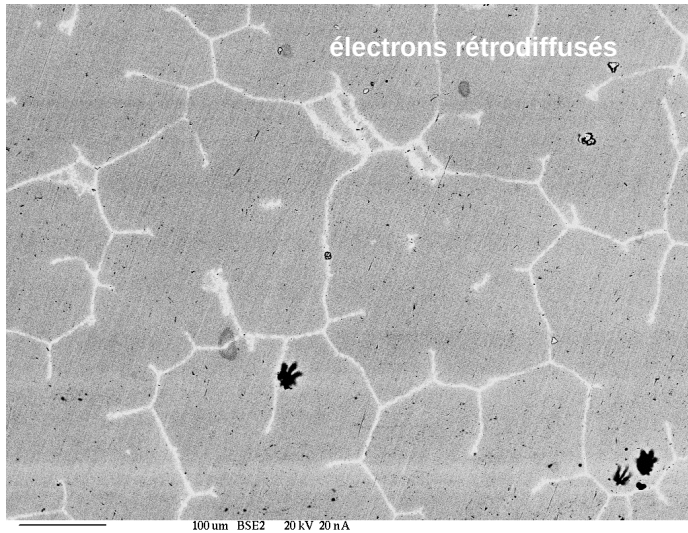
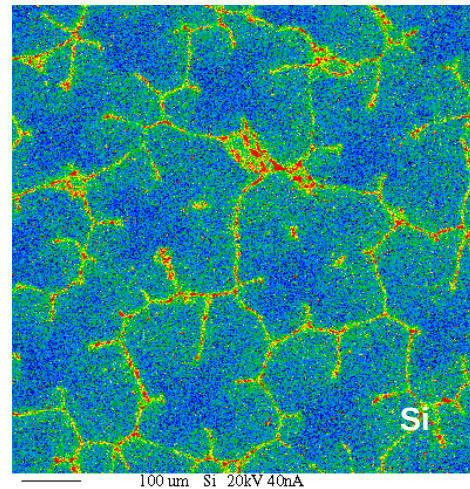
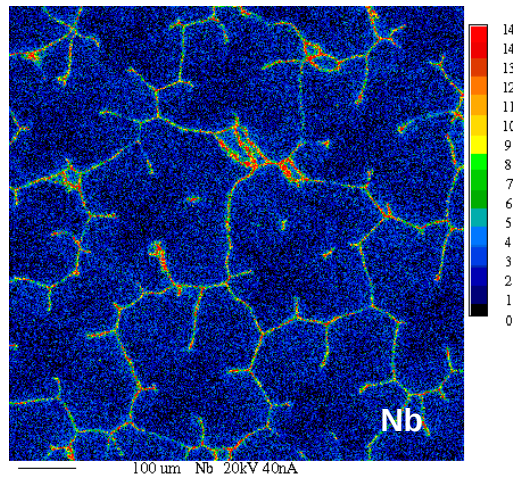
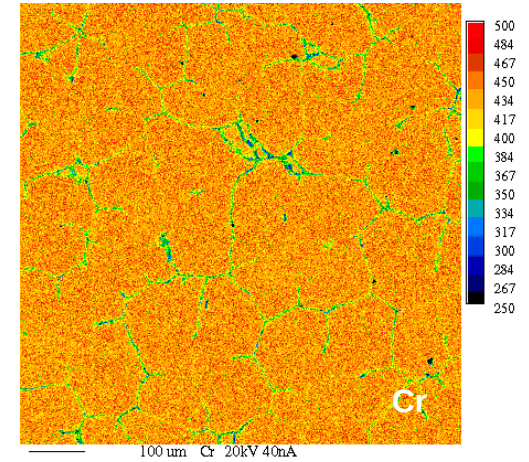


Schéma des lignes
d'isocomposition
dans un alliage
monophasé avec
ségrégation mineure.

**Structure de solidification : métal fondu, base Ni
(28,7% Cr - 9,4% Fe - 3,87% Mn - 1,75 Nb - 0,46% Si)**



éléments majoritaires :
le cœur de la dendrite
est plus riche

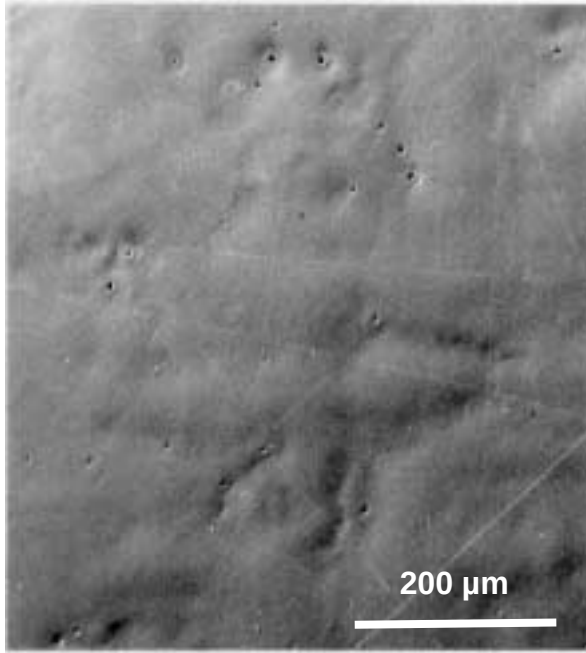


éléments minoritaires :
enrichissement du liquide
inter dendritique

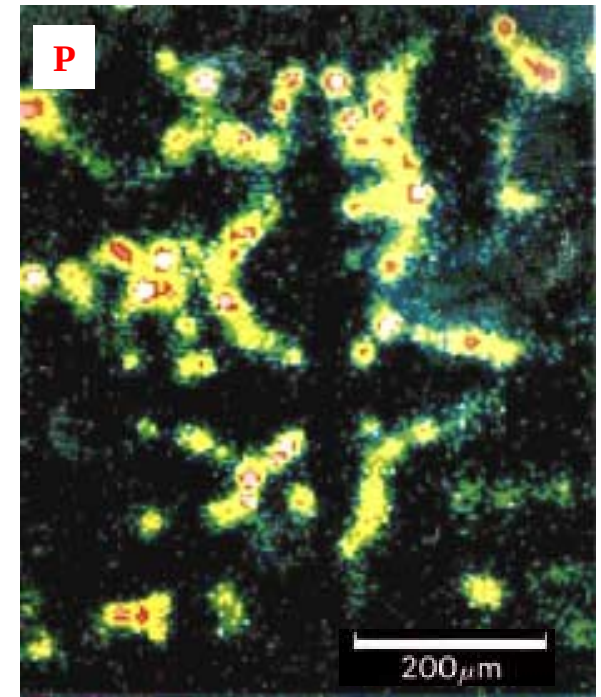
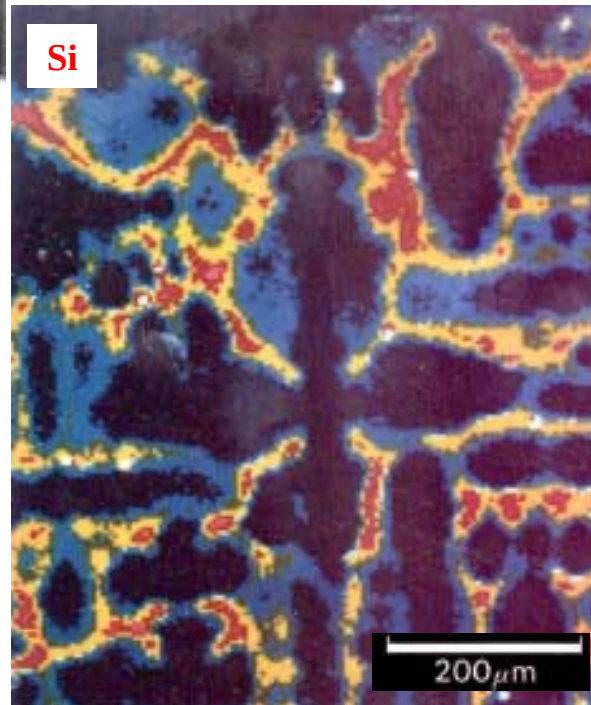
**Cartographies X
(répartition des éléments)
obtenues par microanalyse X**

Autre exemple :
dendrites de solidification dans un acier austénitique

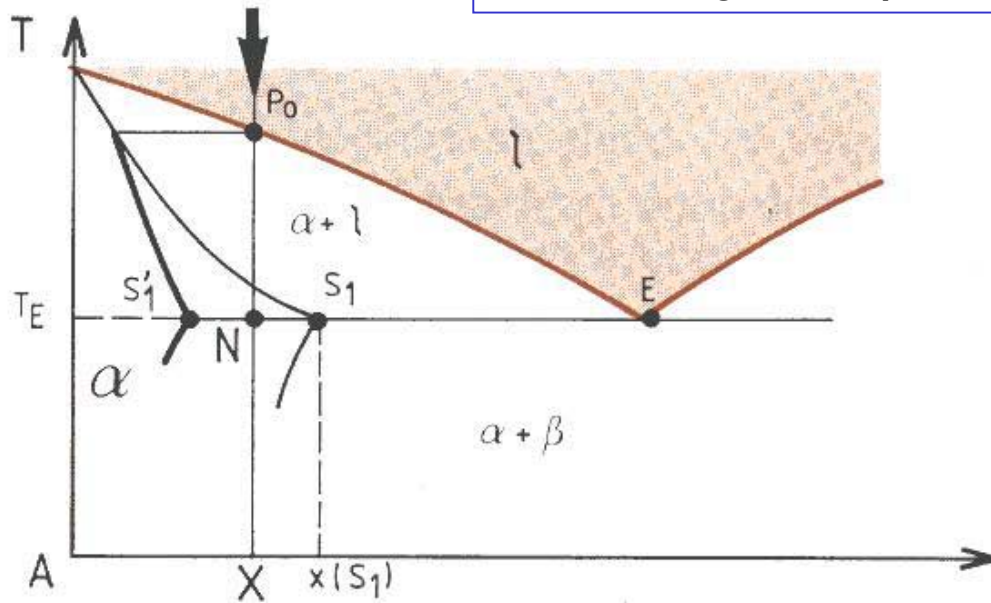
Images X du P (0,027%) et du Si (0,6%)



électrons secondaires

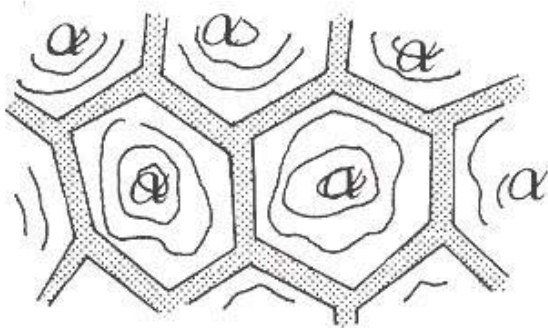


cas des alliages avec point eutectique



Dans le cas où le diagramme présente un point eutectique, le décalage du solidus peut entraîner l'apparition de la phase eutectique en bord de grain pour des compositions théoriquement hors eutectique...

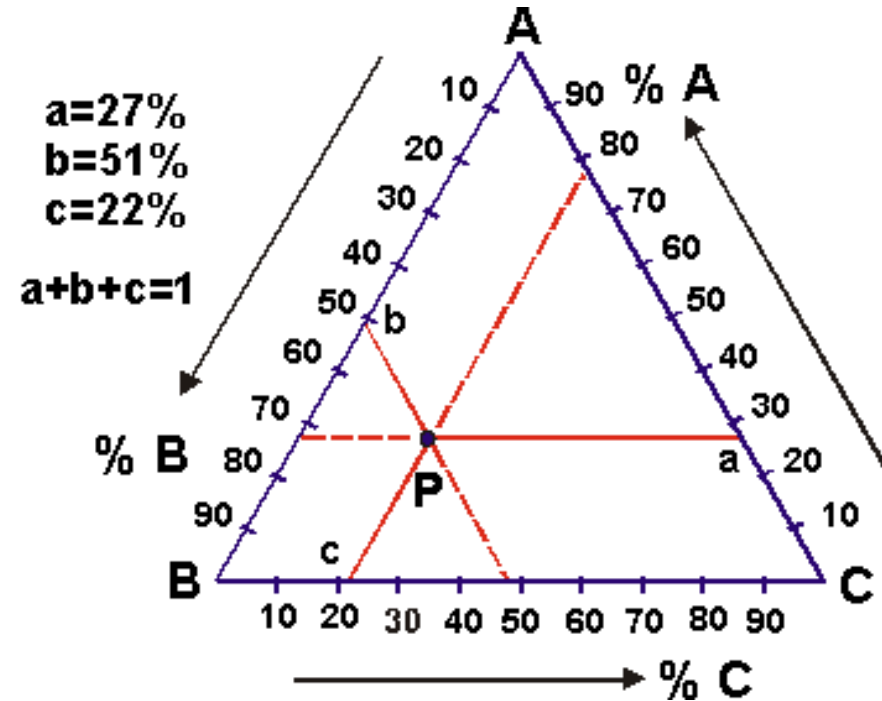
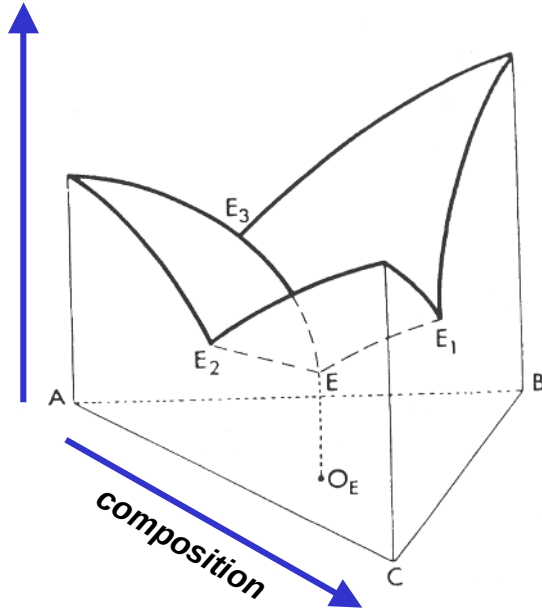
d'où apparition inattendue d'une phase à bas point de fusion et risque de fusion locale dans des conditions d'utilisation a priori sans risque, fusion au niveau des joints de grains entraînant la ruine du matériau...



Eutectique formé aux joints de grains pour $X < x(S_1)$

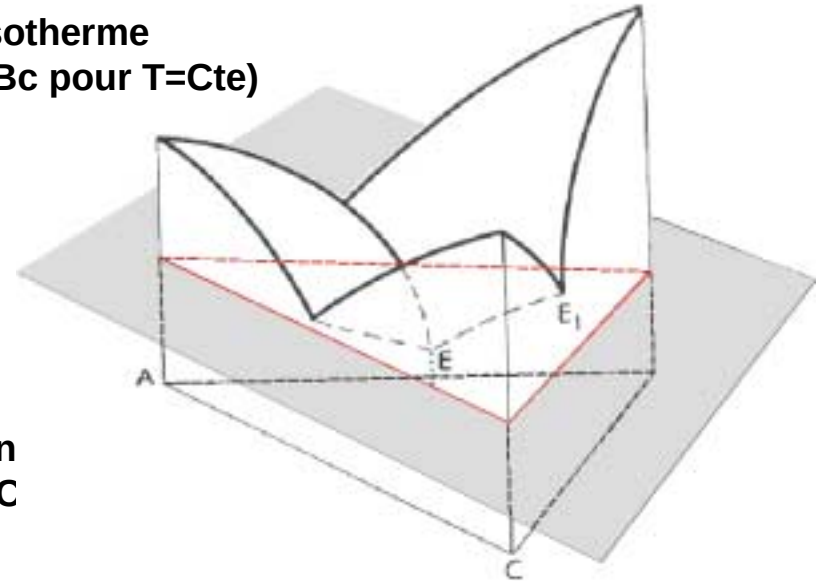
Les diagrammes de phases ternaires

température

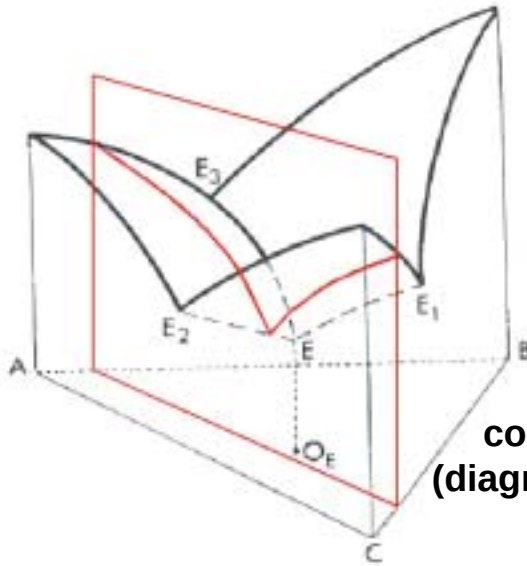


composition d'un alliage ternaire P
à une température donnée constante T

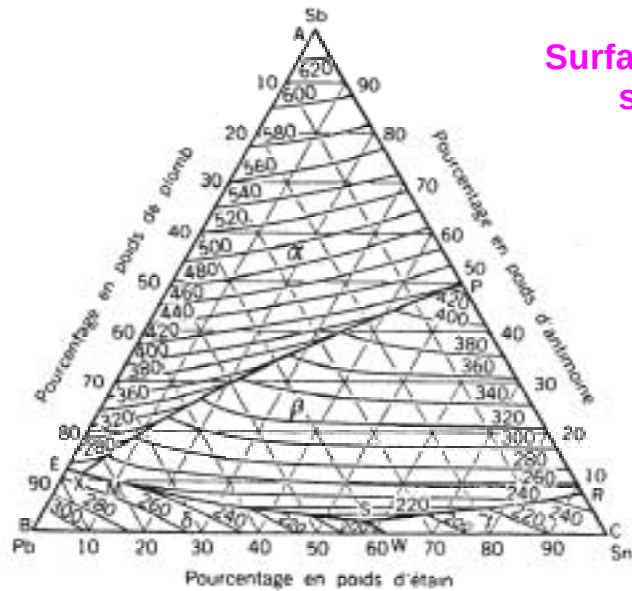
coupe isotherme
(diagramme ABc pour $T=Cte$)



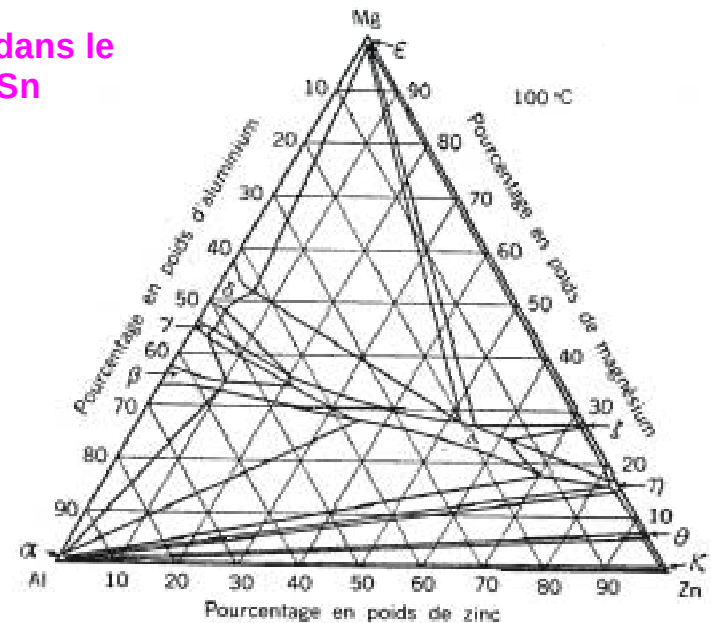
coupe iso-concentration
(diagramme AB pour $\%C=C$)



Surface de liquidus dans le
système Pb-Sb-Sn



Projection des isothermes



Section isotherme à 100°C
du système Al-Mg-Zn

Coupe isotherme : phases en présence

Composition de l'alliage en un point P de la surface
(loi de Gibbs)

$$v = n + 1 - \phi = 4 - \phi = 3 - \phi \text{ (si } T = \text{Cte)}$$

- domaines monophasés
(phases α , β et γ aux sommets)
toutes les compositions sont possibles

$$v = 2$$

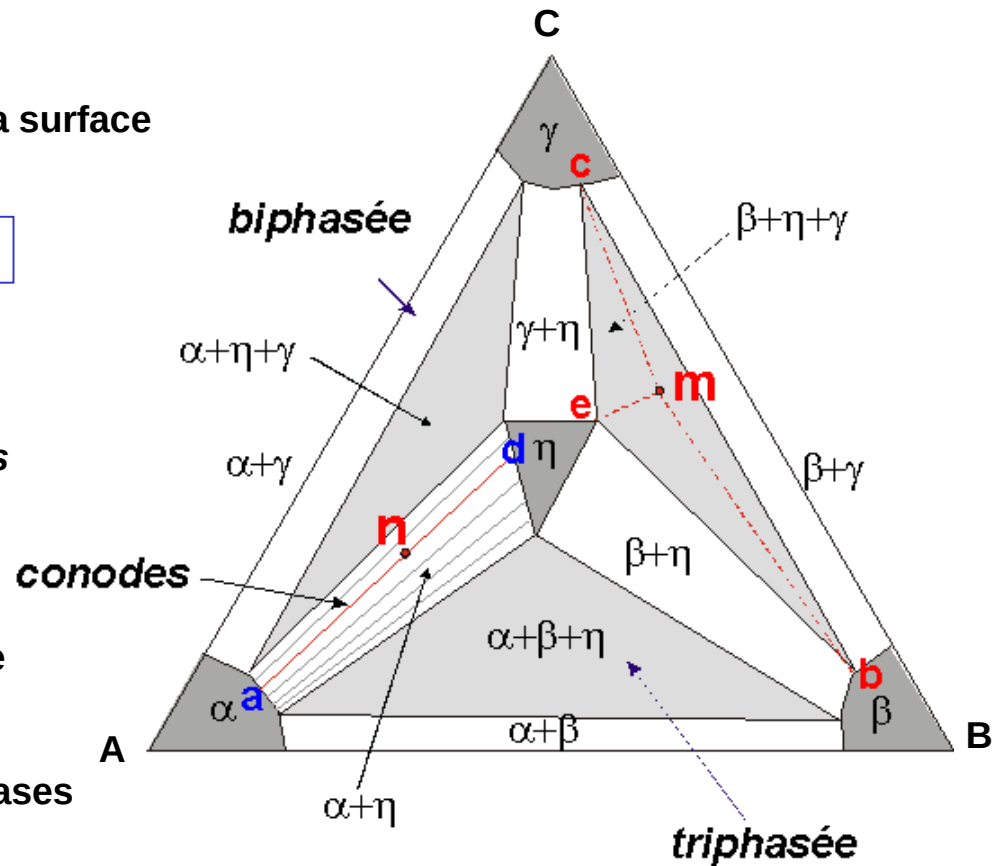
- domaines biphasés
la composition des phases en présence
est donnée par le faisceau de conodes
(exemple : a et d pour n)
la composition et la proportion des phases
peuvent varier

$$v = 1$$

Il est nécessaire de connaître les conodes pour déterminer la composition...

- domaines triphasés
la composition des phases en présence est celle des extrémités monophasées
(exemple : b, c et e pour m)
seule la proportion des phases peut varier

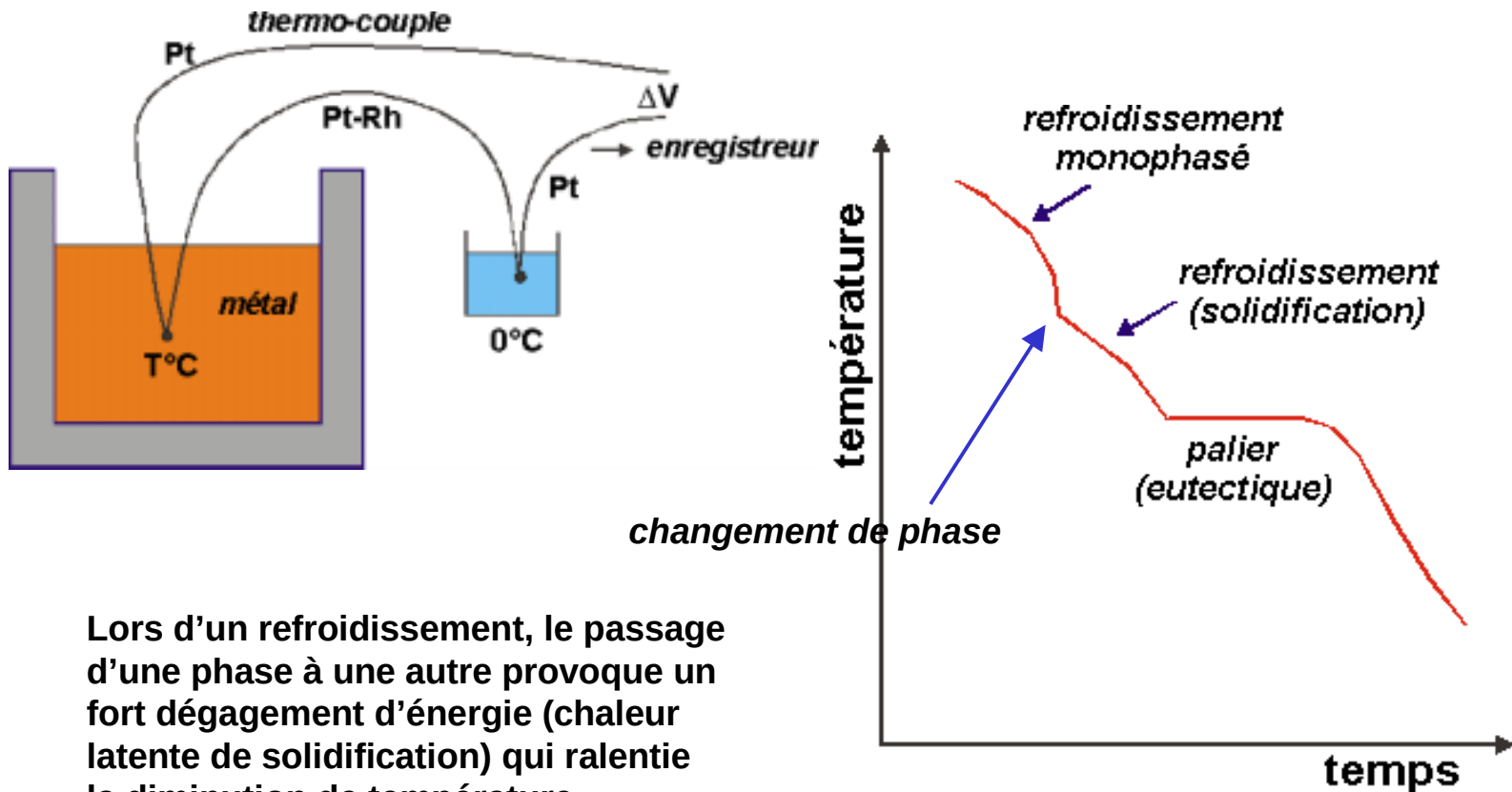
$$v = 0$$



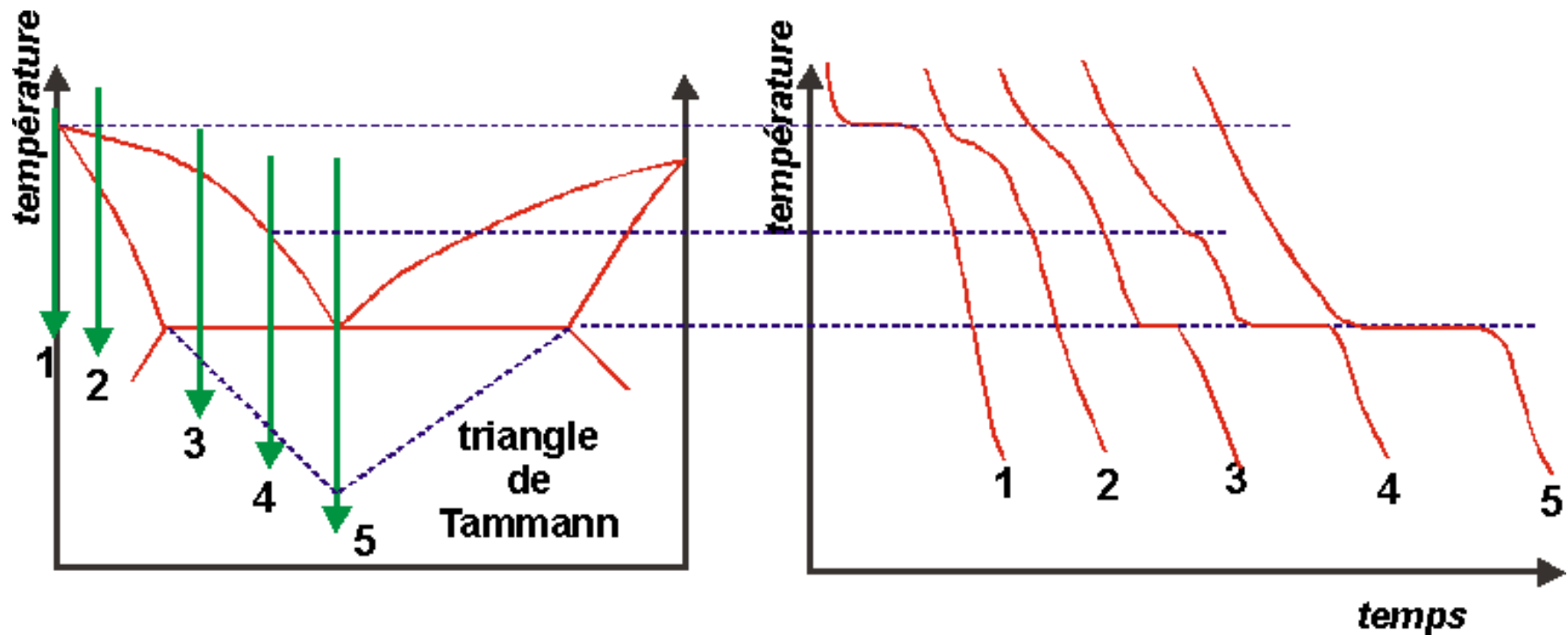
Détermination des diagrammes de phases

par analyse thermique simple ou différentielle

On enregistre la courbe de refroidissement d'un alliage



Lors d'un refroidissement, le passage d'une phase à une autre provoque un fort dégagement d'énergie (chaleur latente de solidification) qui ralentie la diminution de température...



la durée du palier de refroidissement eutectique est linéairement proportionnel à la composition (triangle de Tammann)
 Ceci permet de connaître avec précision la composition de l'eutectique (sommet du triangle obtenu par l'intersection des 2 côtés du triangle)

Moteur des transformations de phase, de la germination, croissance ...

l'enthalpie libre de Gibbs

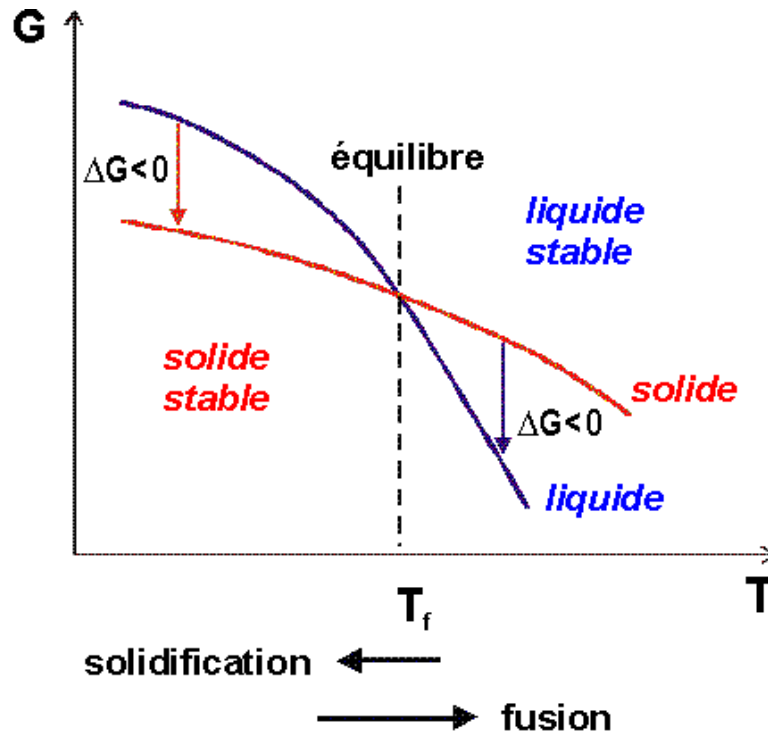
enthalpie libre

$$G = H - TS$$

entropie

U : énergie interne

enthalpie $H = U + pV$



Un système évolue spontanément lorsque la différence d'enthalpie libre entre l'état final et l'état initial est négatif :

$$\Delta G < 0$$

l'état stable correspond au minimum d'enthalpie libre

diagramme à un fuseau

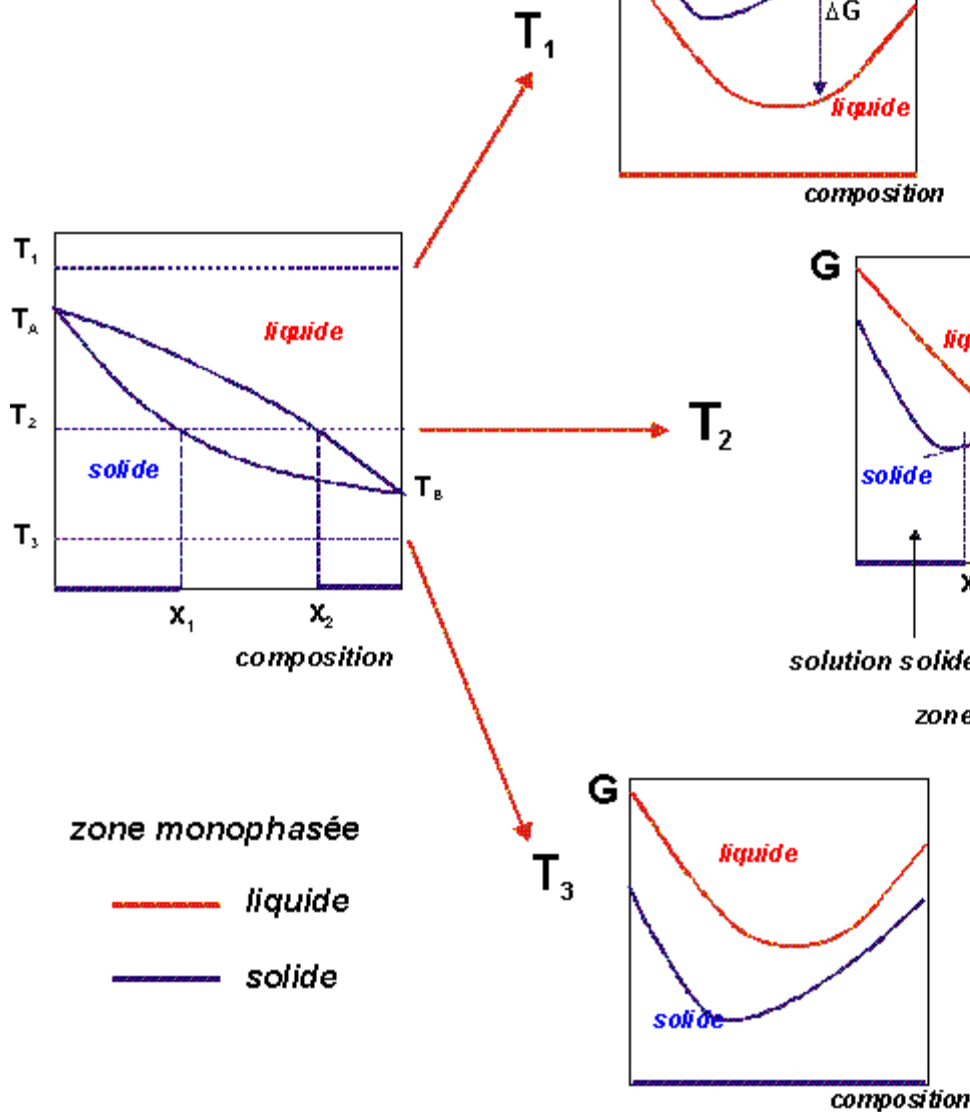
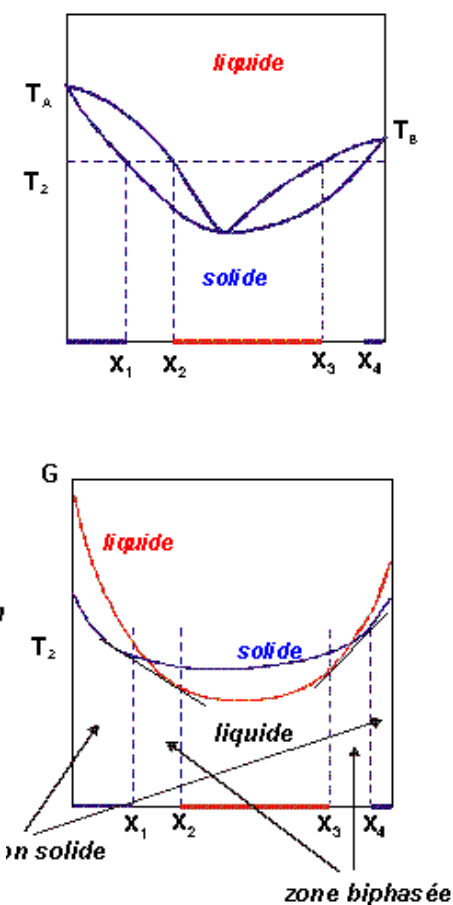
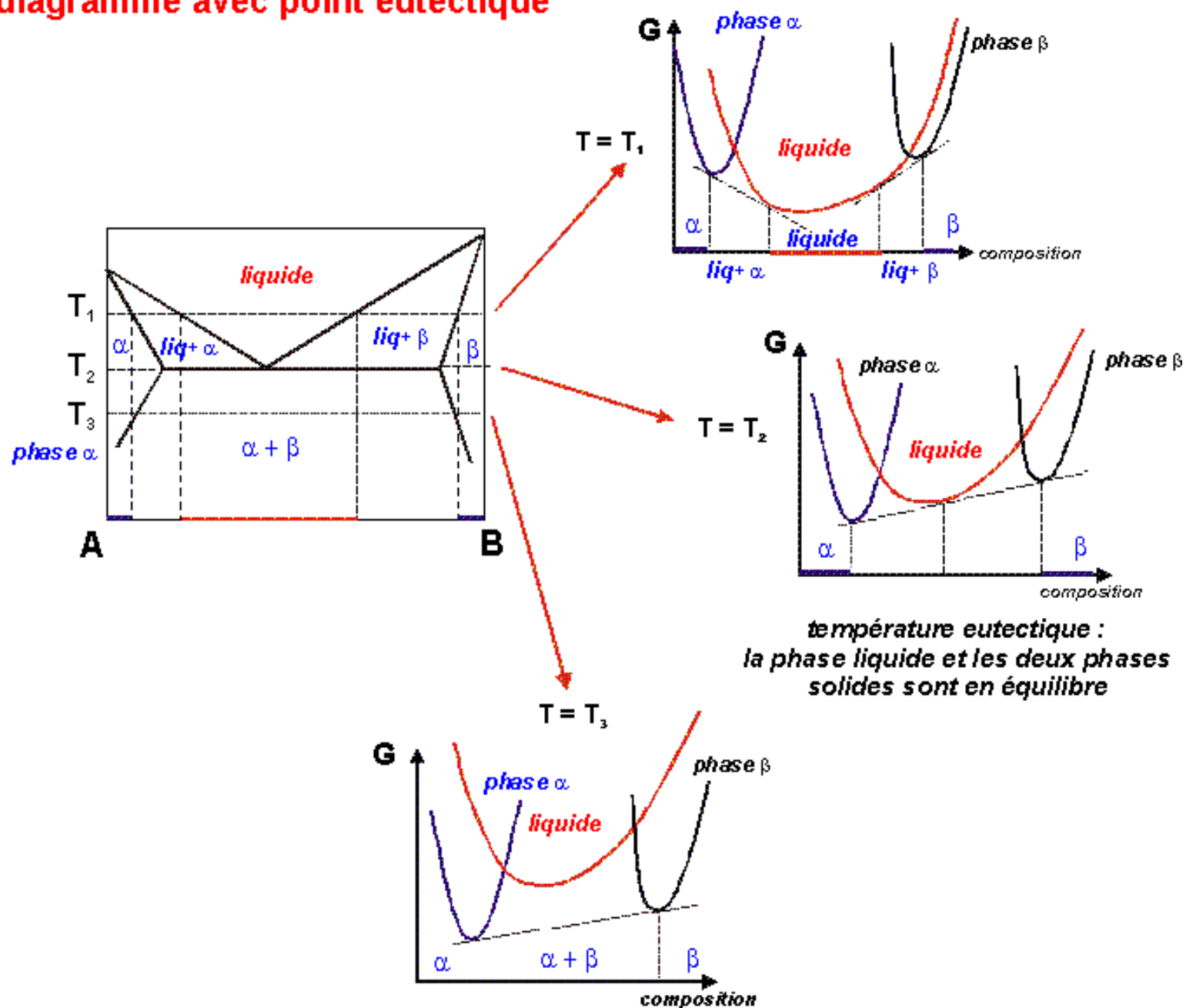


diagramme à deux fuseaux



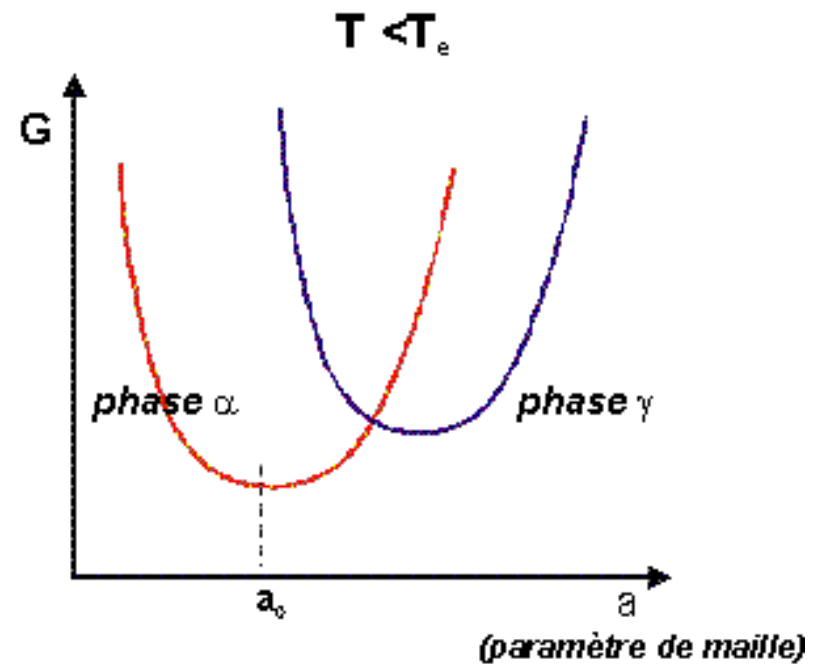
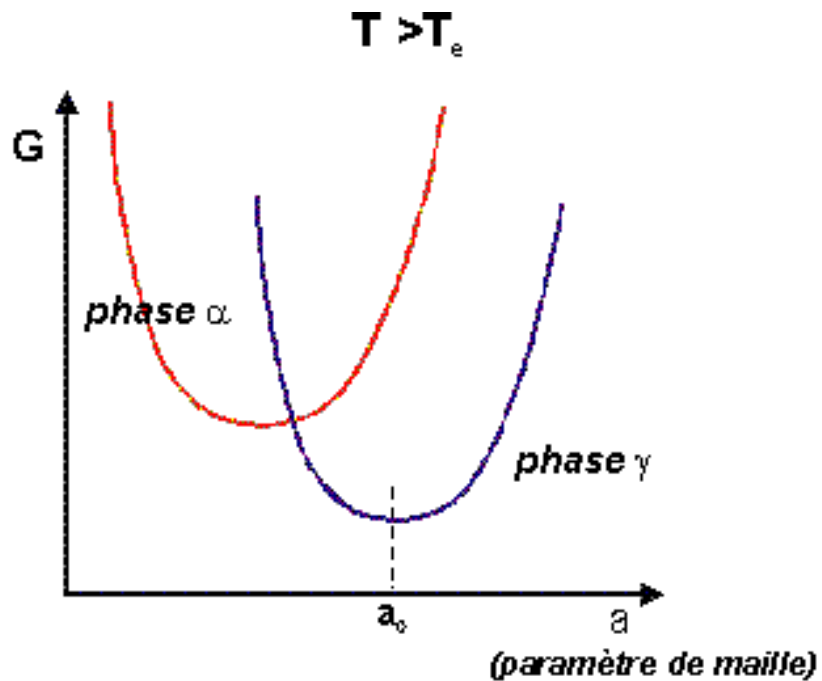
Le diagramme de phase en terme d'enthalpie libre

diagramme avec point eutectique

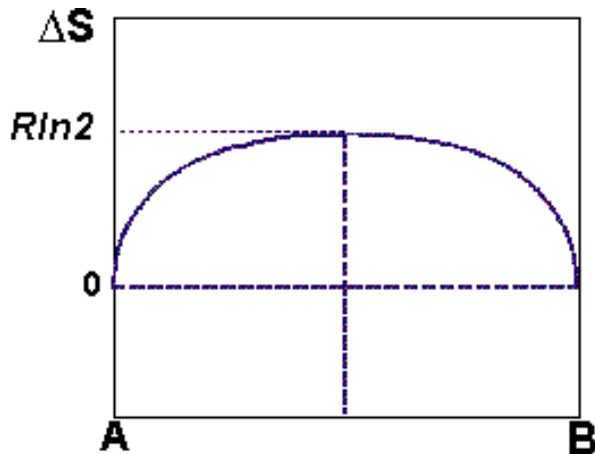


Pour les transformations dans l'état solide, la stabilité d'une forme allotropique etc...

la règle du minimum d'enthalpie libre s'applique également...



variation d'enthalpie libre d'une solution solide



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

variation d'entropie d'une solution solide
homogène désordonnée :

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{n!}{n_A!(n - n_A)!}$$

variation d'enthalpie d'une solution solide
homogène désordonnée :

$$\Delta H = n_{AB} [H_{AB} - 0,5(H_{AA} + H_{BB})]$$

1 – solution idéale $\Delta H = 0$

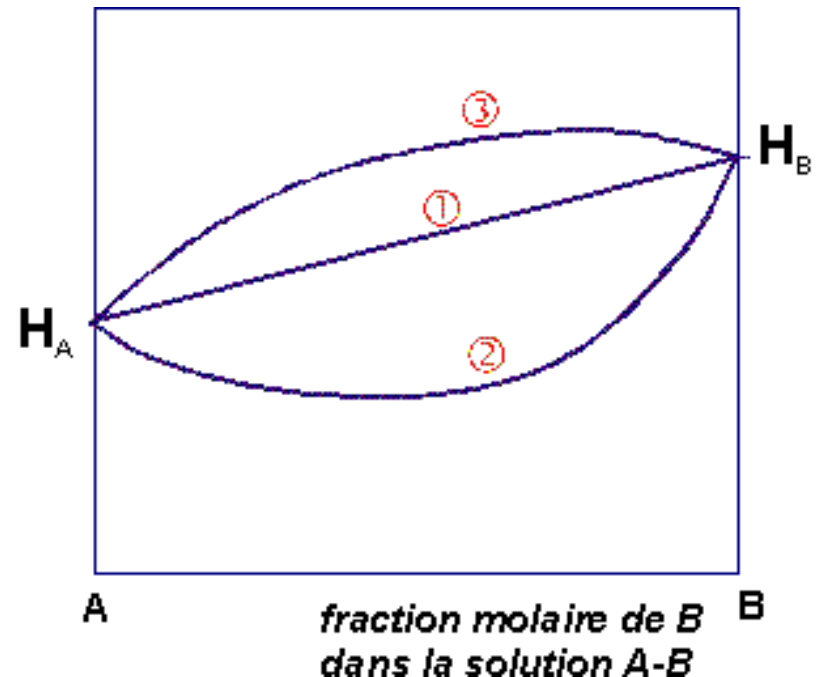
*les atomes A et B sont identiques et
s'entourent indifféremment de A ou de B*

2 – $\Delta H < 0$

*les atomes d'une espèce préfèrent
s'entourer de ceux de l'autre espèce
(très grande stabilité de la solution solide)*

3 – $\Delta H > 0$

*les atomes d'une espèce préfèrent
s'entourer de ceux de la même espèce
(tendance à la démixtion)*



**Solutions solides
de substitution**

$\Delta H=0$ solution idéale
 $\Delta H \neq 0$ solution régulière
 $\Delta H > 0$ solution exothermique
 $\Delta H < 0$ solution endothermique

$$G = X_A G_A + X_B G_B + \Delta G_m \longrightarrow \text{terme de mélange}$$

$$\Rightarrow \Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

avec $\Delta S_m = -R [X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)]$

solution idéale : $\Delta H_m = 0$ $\Delta G_m = RT [X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)]$

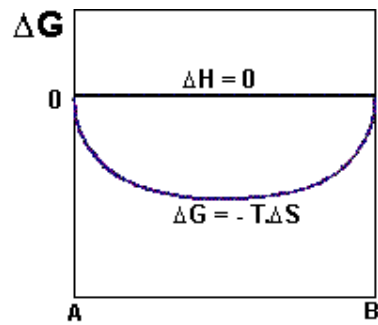
loi de Vegard ($\Delta V_m = 0$)

solution régulière : $\Delta H_m \neq 0$

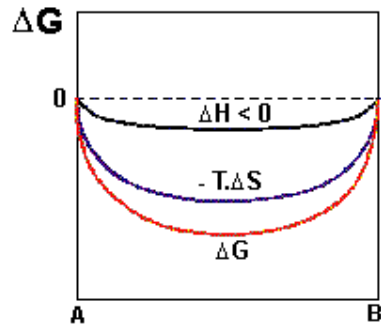
solution strictement régulière : $\Delta H_m = \Lambda X_A (1 - X_A)$ (symétrique en X)

Λ : paramètre caractéristique de la force d'interaction
entre les atomes A et B

forme plus élaborée... $\Delta H_m = \Lambda X_A X_B (1 + a X_A + b X_A^2 + \dots)$



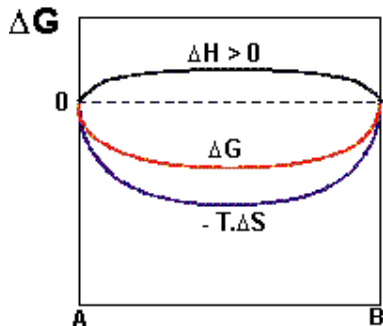
solution solide idéale



solution solide à enthalpie de dissolution négative

forte diminution de ΔG

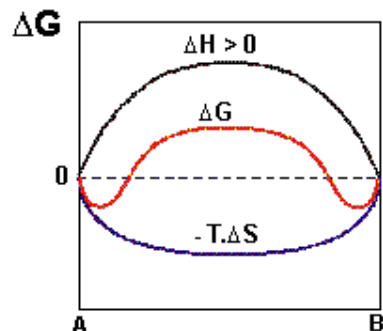
la solution solide est stable



solution solide à enthalpie de dissolution faiblement positive

faible diminution de ΔG

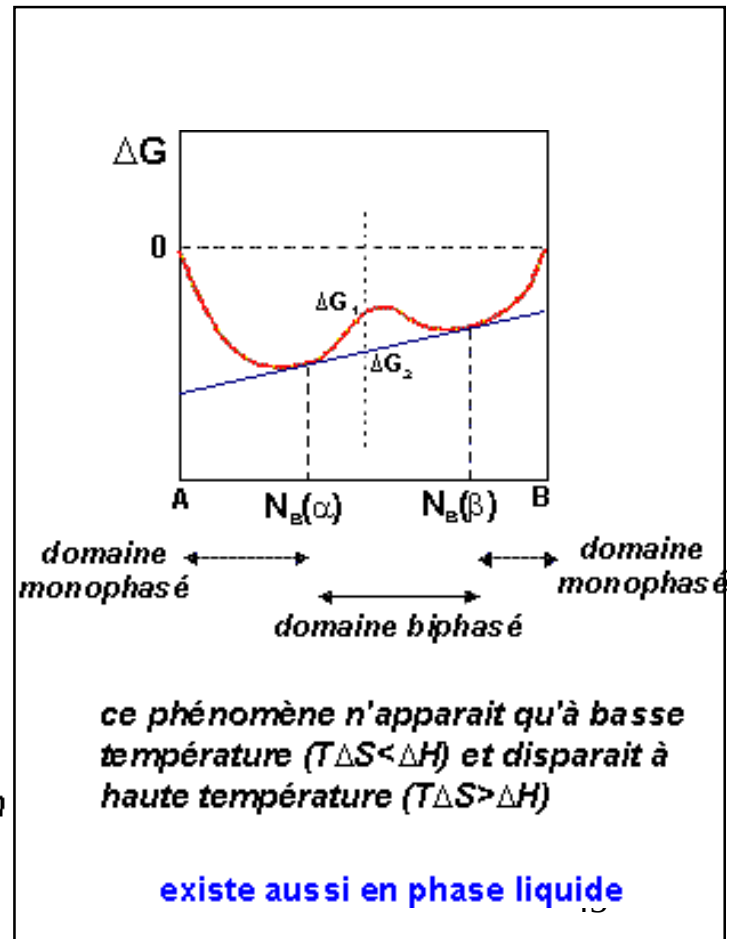
la solution solide est stable



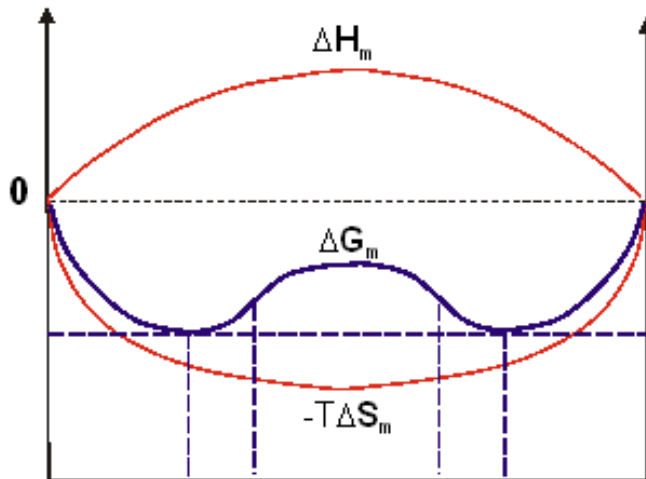
solution solide à enthalpie de dissolution fortement positive

apparition de minimum

→ démixtion



$$\Delta G_m = \Lambda X_A (1 - X_A) + RT [X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)]$$



calcul des limites de solubilité

$$\frac{d(\Delta G_m)}{dX_A} = 0$$

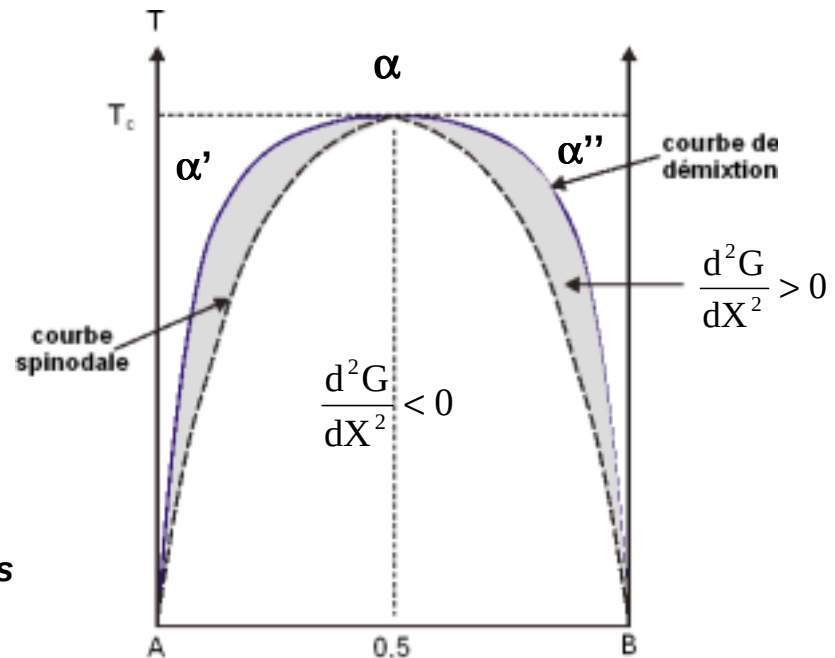
$$\Rightarrow \frac{1 - 2X_A}{\ln \left[\frac{X_A}{1 - X_A} \right]} = -\frac{RT}{\Lambda}$$

courbe de démixtion $X=f(T)$

température critique :

$$T_c = \frac{\Lambda}{2R}$$

solution strictement régulière :
spinodale symétrique (parabole)
solution réelle :
courbes de démixtion asymétriques



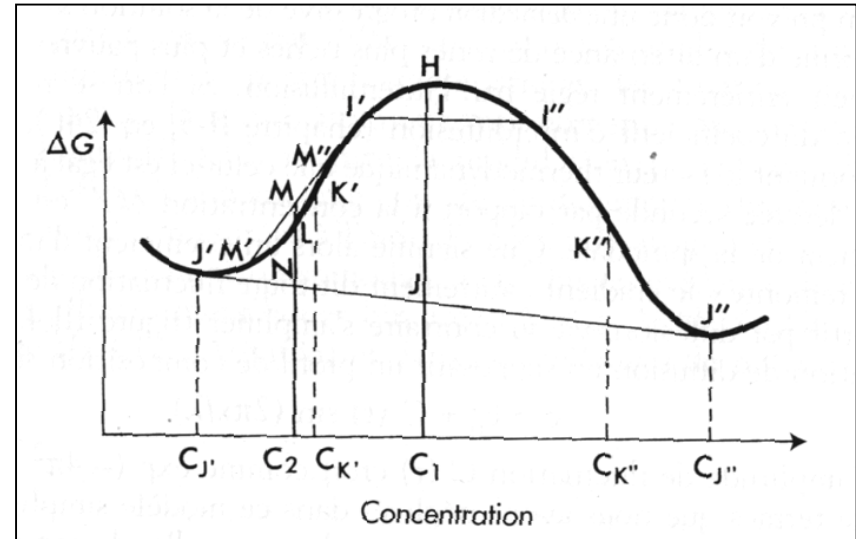
la décomposition spinodale

1) alliage de composition C1

Toute fluctuation de composition conduit à l'apparition immédiate de phases I' et I'' (qui diminuent l'enthalpie libre) jusqu'à la position J (enthalpie libre minimale) avec les phases J' et J'' :

alliage instable et démixtion immédiate

⇒ **décomposition spinodale**



2) alliage de composition C2

Le passage de L (état initial) à N (état final de plus faible énergie libre) demande des variations de composition $L \rightarrow M$ de plus forte énergie libre

Des faibles fluctuations sont donc peu probables et il faudra des fluctuations très grandes pour abaisser réellement l'énergie libre :

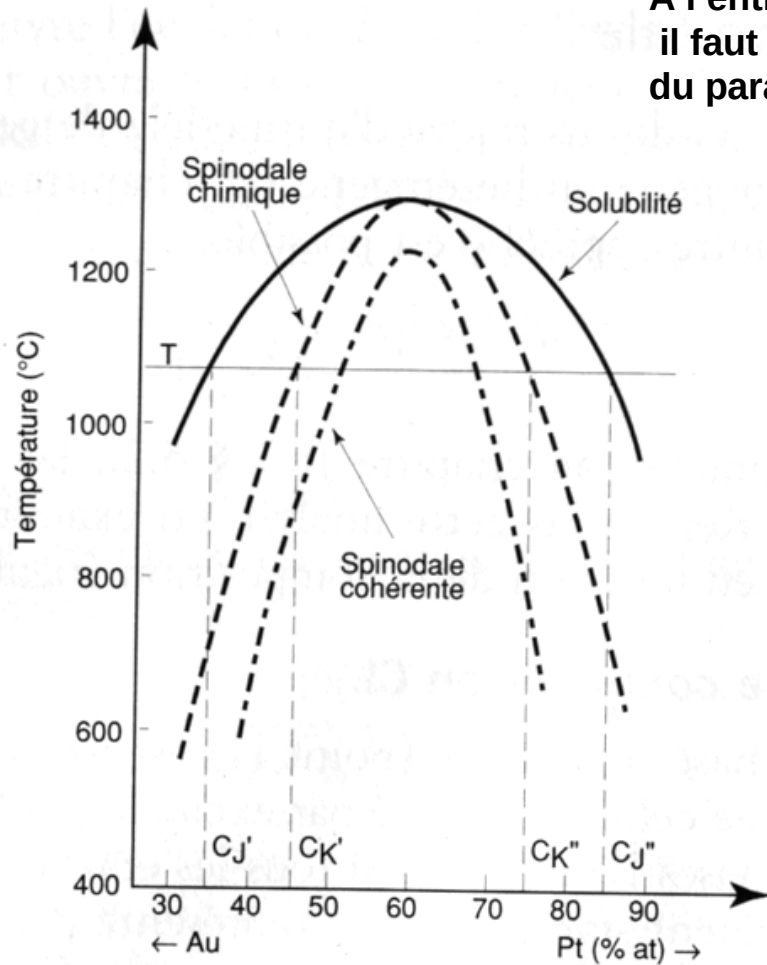
alliage métastable avec fort temps d'incubation

⇒ **démixtion par « germination-croissance »**

La limite entre ces deux domaines de composition est donnée par $\frac{d^2G}{dX^2} = 0$

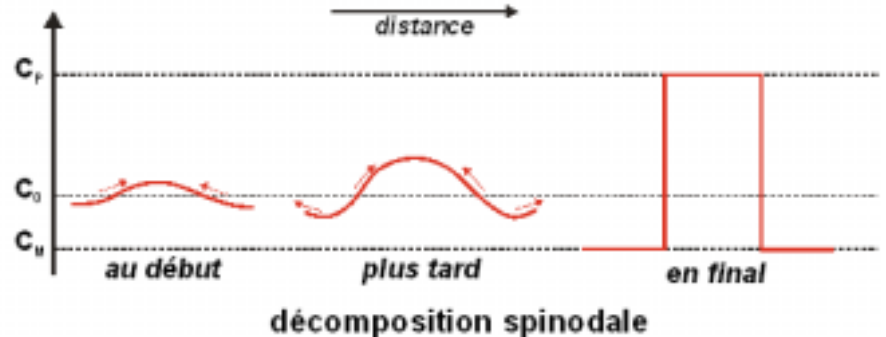
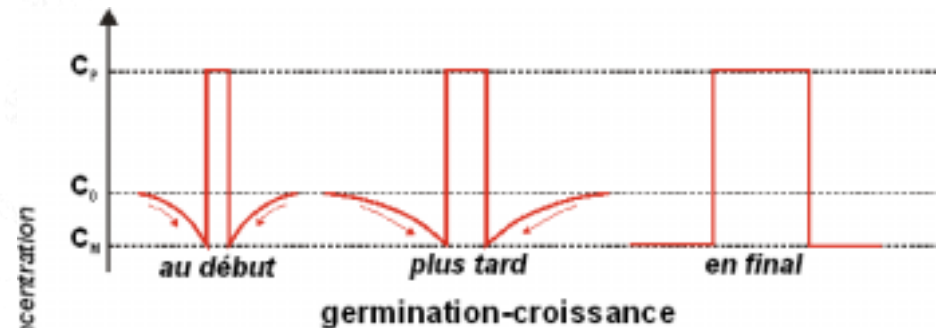
sa variation en fonction de la température représente la courbe spinodale

A l'enthalpie libre de mélange (courbe spinodale chimique)
il faut ajouter des contraintes élastiques dues à la variation
du paramètre de maille (spinodale cohérente)

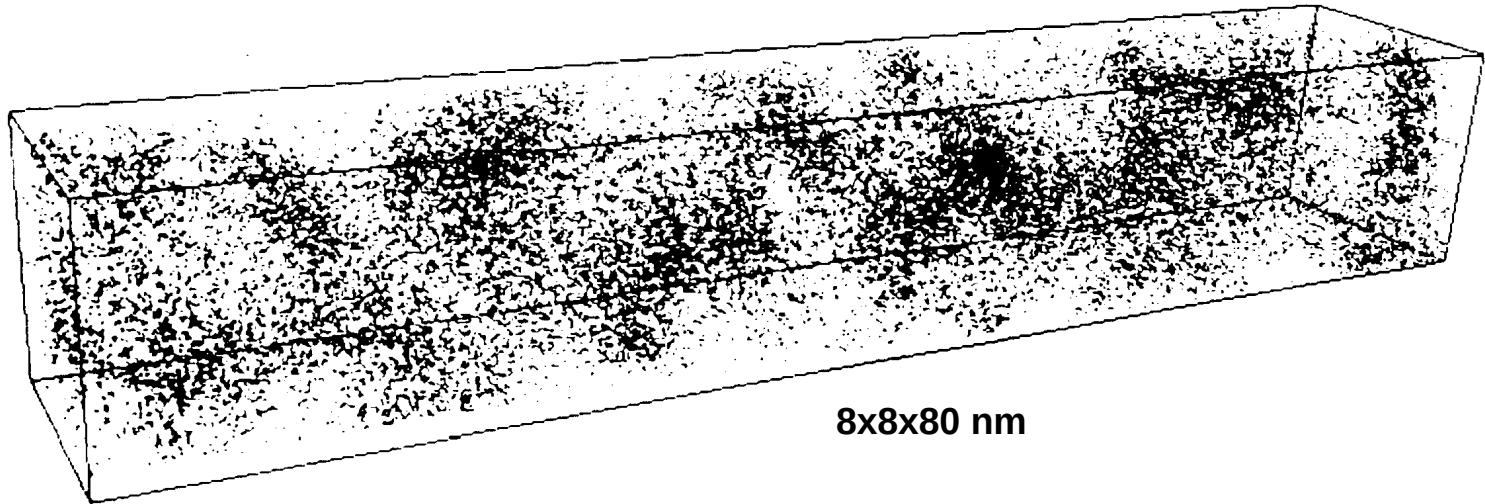


Le domaine où la dérivée seconde est négative
possède un coefficient de diffusion négatif :

le flux « remonte » le gradient de concentration !
(contrairement aux lois de la diffusion classiques
applicables à la germination-croissance)



observation à la sonde atomique tomographique de la démixtion dans un
alliage Fe25%Cr, vieilli 30.000 heures à 400°C

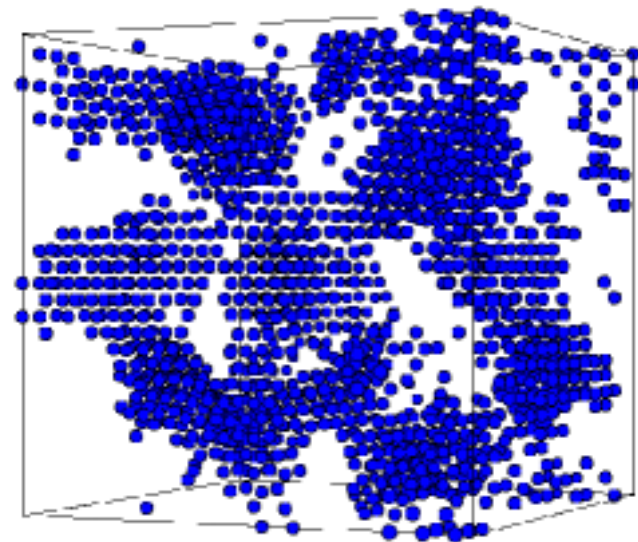


8x8x80 nm

simulation par une méthode de
Monte Carlo de la décomposition
spinodale dans un alliage Fe25%Cr
(350°C)

6750 atomes

boîte de 4,3 nm de côté



« moteur » des transformations : force motrice de réaction

Au point de transformation ($T=T_f$) :

$$\Delta G = \Delta H_f - T_f \Delta S = 0$$

ΔH_f : chaleur latente de solidification (ou de transformation)

d'où :

$$\Delta S = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

Au voisinage de T_f (en négligeant les variations de ΔS et ΔH_f)

$$\Delta G = \Delta H_f - T \Delta S = \Delta H_f \frac{T_f - T}{T_f}$$

On définit la force motrice c'est à dire le « travail » ou l'énergie nécessaire à la transformation :

$$\Delta W = -\Delta G = -\Delta H_f \frac{T_f - T}{T_f} = -\Delta H_f \frac{\Delta T}{T_f}$$

si $\Delta W < 0$ il faut fournir de l'énergie au système, si $\Delta W > 0$ c'est le système qui fournit l'énergie

$$\Delta W = -\Delta G = -\Delta H_f \frac{T_f - T}{T_f} = -\Delta H_f \frac{\Delta T}{T_f}$$

- 1) $T < T_f$ (solide $\rightarrow$ liquide) $\Delta T > 0$ $\Delta W < 0$
 $\Delta S > 0$ (le liquide est plus désordonné que le solide)

Il faut fournir de l'énergie au système pour « fondre »

- 2) $T > T_f$ (liquide $\rightarrow$ solide) $\Delta T < 0$ $\Delta W > 0$
 $\Delta S < 0$ (le solide est plus ordonné que le liquide)

le système libère de l'énergie pour se solidifier

exemple : chaleur latente de fusion de l'eau 334kJ/kg

entre 20°C et 0°C, 1 litre d'eau dégagera environ 80kJ, mais lors de la transformation eau-glace, c'est 334 kJ soit 0,1kWh... 10 litres d'eau = 1 radiateur de 1kW pendant 1 h...

- 3) $T = T_f$ $\Delta W = 0$ la réaction ne peut se produire...

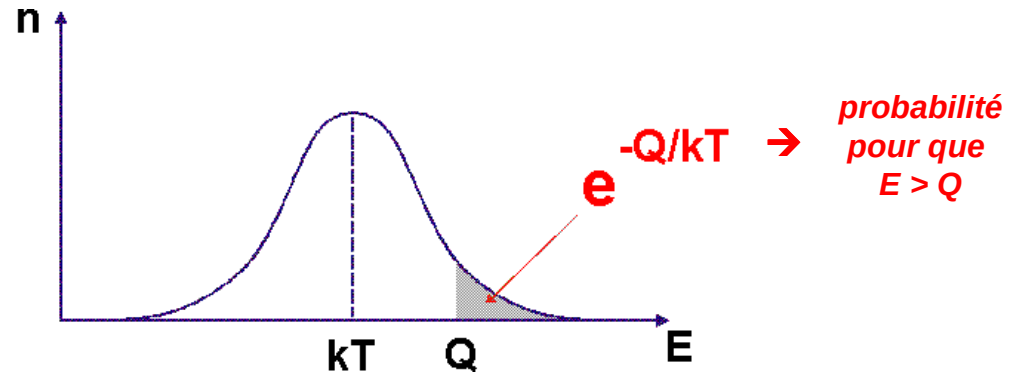
Pour qu'une transformation puisse se produire, il doit y avoir une différence de température

Solidification, fusion, transformation de phases... → transformations diffusives
(transport de matière par diffusion)

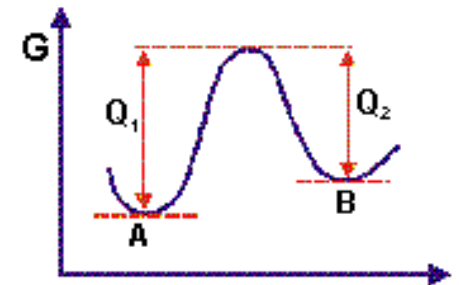
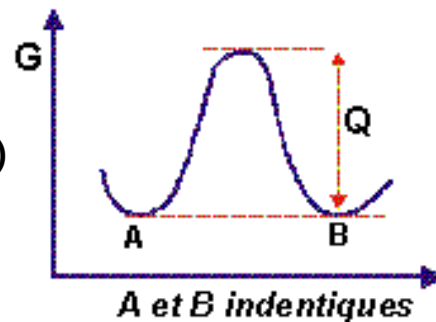
la vitesse de transformation dépend :

- la force motrice ΔW
- l'agitation thermique qui permet la diffusion (« phénomène thermiquement assisté »)

l'agitation thermique est caractérisée par kT , la distribution de l'énergie cinétique étant donnée par une loi de Boltzmann :



le passage d'une position atomique à une autre (diffusion) dépend de l'énergie de col Q (énergie d'activation)



$B \rightarrow A$ plus probable que $A \rightarrow B$

Q : énergie d'activation (énergie de col)

Lois de Fick de la diffusion :

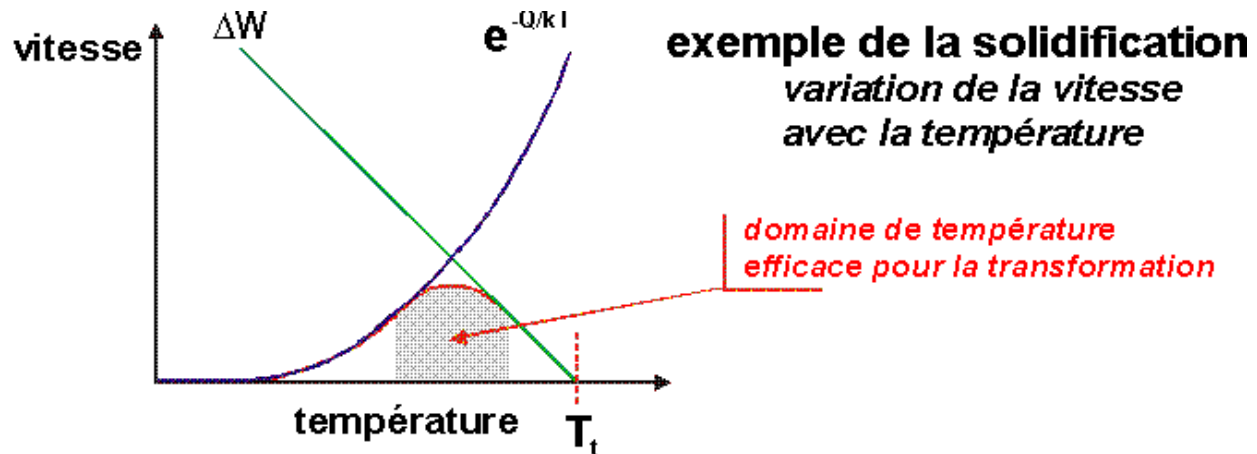
flux : $J = -D \frac{dc}{dx}$ *gradient de concentration*

$\downarrow$

coefficient de diffusion $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

la vitesse (ou la probabilité) de réaction de transformation dépend donc de 2 termes antagonistes dont l'un (force motrice) croît lorsque la température décroît et l'autre (le coefficient de diffusion) qui décroît avec la température...

Il existe donc un domaine étroit de température, inférieur à la température de transformation où les conditions sont optimales pour que la réaction de transformation se produise...



Mais pour que cette réaction se produise, il faut que des germes stables de la nouvelle phase apparaissent...

Germination -croissance

germination homogène ou hétérogène (sur support)

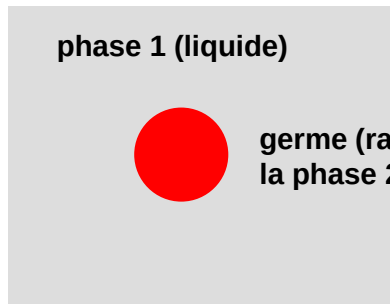
germination homogène

solidification :

apparition au sein du liquide de petits germes solides

si $T > T_f$ ils disparaissent spontanément

si $T < T_f$ ils ont une chance de subsister et de croître si...



ΔG :

diminution de l'enthalpie libre par création d'un volume solide

$$\Delta G_v = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta H \frac{T_f - T}{T_f}$$

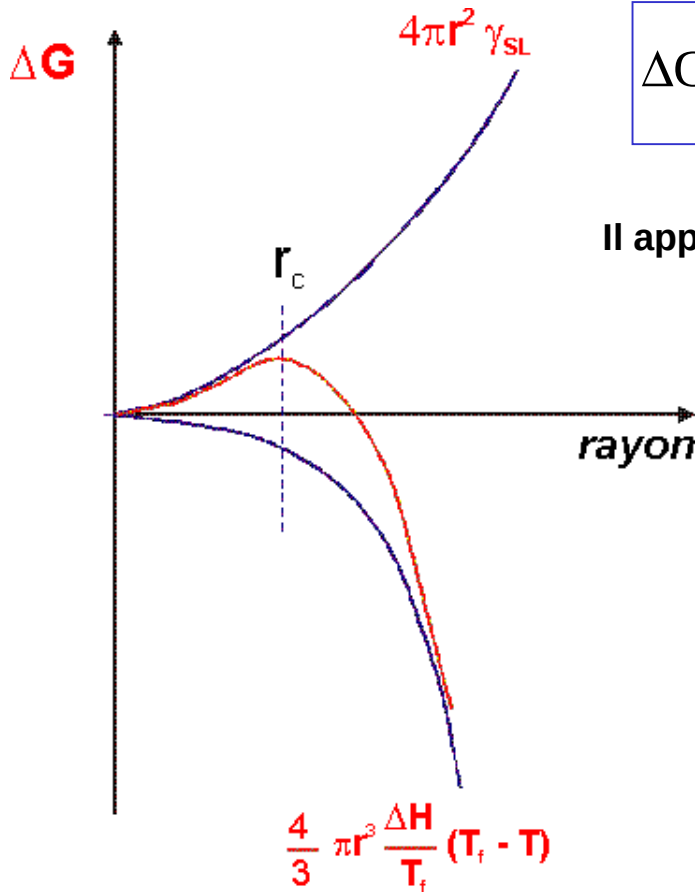
augmentation de l'enthalpie libre par création d'une surface supplémentaire

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma_{SL}$$

énergie superficielle

d'où au total :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta H \frac{T_f - T}{T_f}$$



$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta H \frac{T_f - T}{T_f}$$

Il apparaît un rayon critique r_c

$$r_c = 2\gamma_{SL} \frac{T_f}{\Delta H(T_f - T)} = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_{sol}}$$

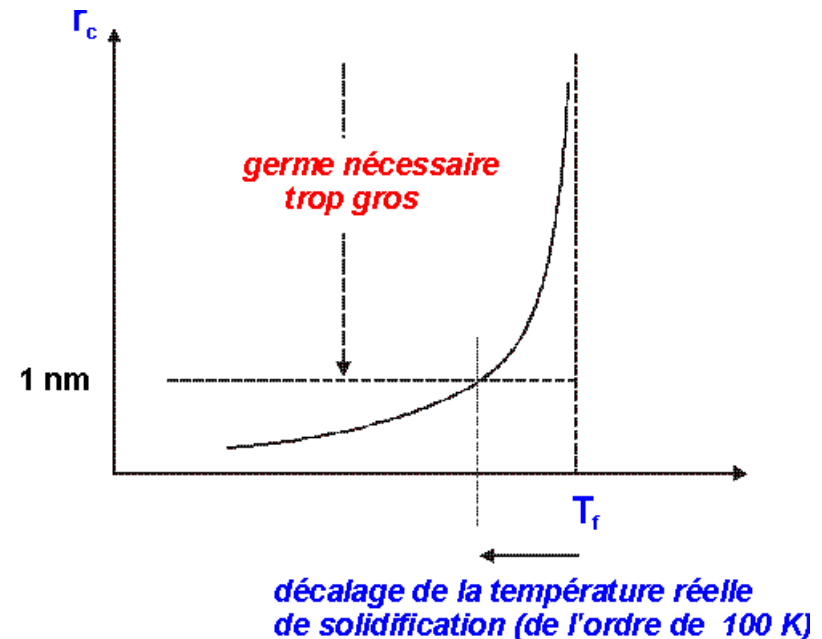
le rayon critique dépend de ΔT

- si $r < r_c$, le germe n'est pas stable :
 ΔG diminue si r diminue
- si $r > r_c$, le germe est stable :
 ΔG diminue si r augmente

Un germe ne doit pas être trop gros (difficile à créer), ni trop petit (instable)...

Une taille raisonnable est de l'ordre d'une centaine d'atomes, soit 1 nm de rayon environ...

Ce qui implique un décalage de la température de transformation d'une centaine de degré environ...



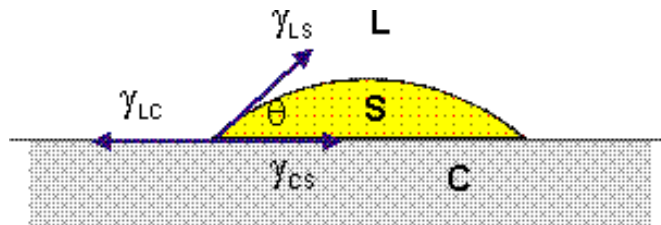
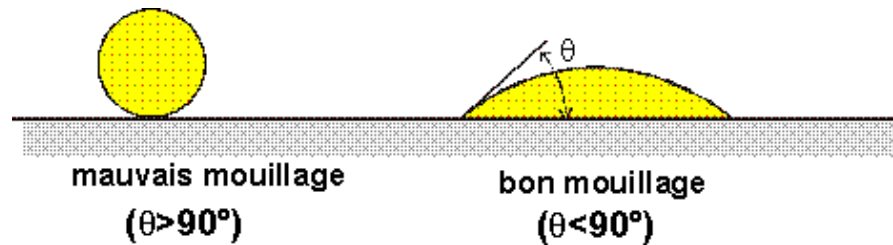
germination hétérogène

En réalité ΔT est de l'ordre de quelques degrés seulement...

la germination homogène n'est pas le mécanisme principal de la germination

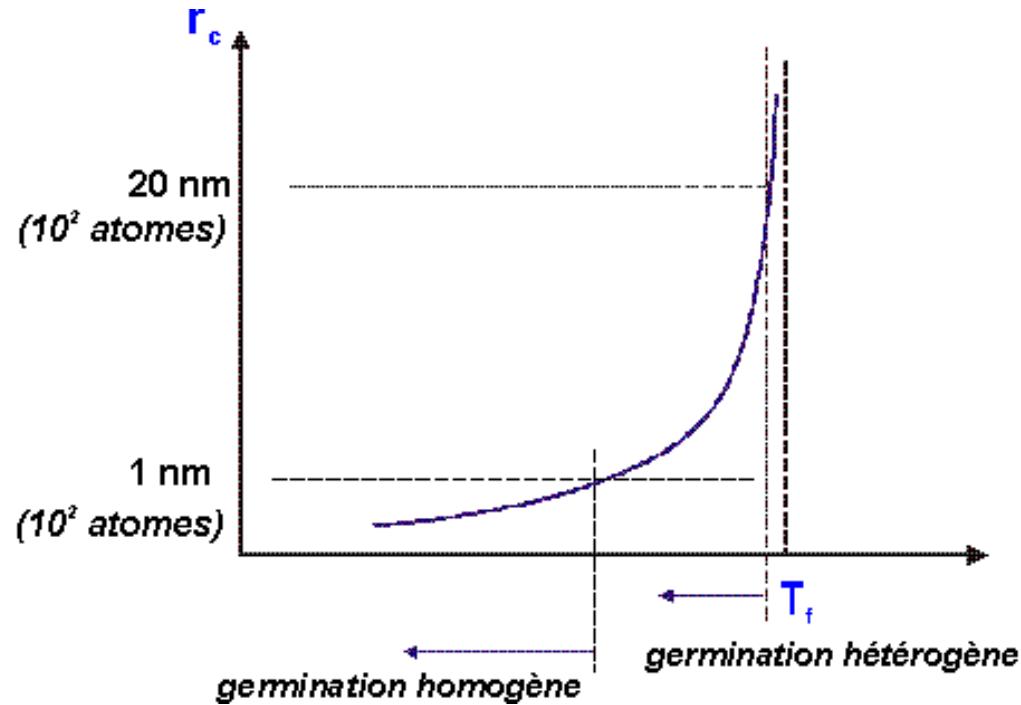
→ germination assistée ou hétérogène

- utilisation d'un support
- dépend des conditions de mouillage et de l'état de surface



avec le même nombre d'atomes (une centaine) on peut obtenir un germe de rayon apparent plus grand et donc réduire la différence ΔT nécessaire

$$r_c^* = \frac{r_c}{0,5(1 - 3\cos\theta + 0,5\cos^3\theta)^{1/3}}$$



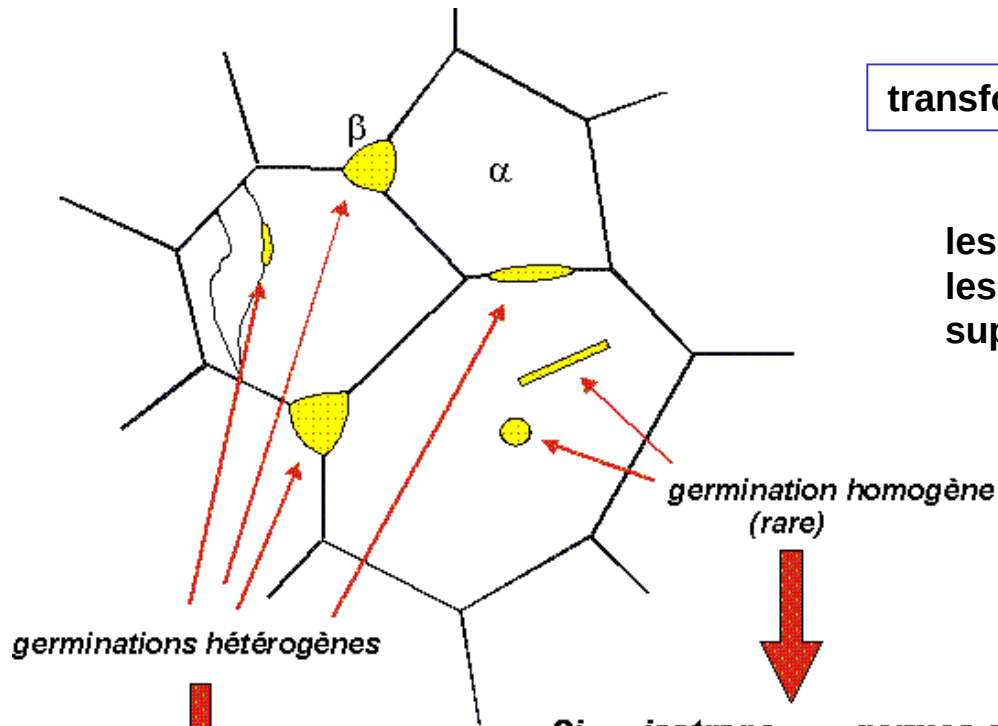
phénomène très courant :

- condensation en pluie
- bulles de champagne...

L'état liquide à des température très inférieures à la température de fusion s'appelle la surfusion. C'est un état instable et la présence d'un support de germination hétérogène peut entraîner un changement de phase brutal (Cf les chevaux du lac Ladoga)

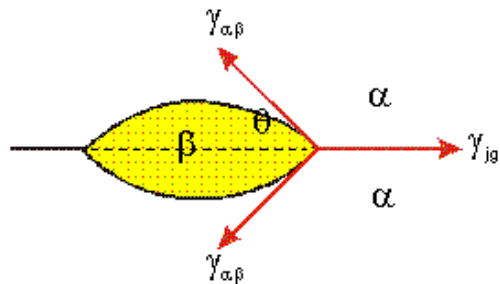
transformation de phase dans l'état solide

les joints de grains, les joints de phases, les dislocations... peuvent servir de support à la germination hétérogène



Si $\gamma_{\alpha\beta}$ *isotrope* $\rightarrow$ germes sphériques

Si $\gamma_{\alpha\beta}$ *anisotrope* $\rightarrow$ plaquettes



$$2\gamma_{\alpha\beta} \cos \theta = \gamma_{jg}$$

$$\text{si } \gamma_{\alpha\beta} > 0,5 \gamma_{jg}$$

$\rightarrow \theta = 0$ et β forme un film mince à l'intérieur du joint

$\rightarrow$ risque de décohésion

taux de germination :

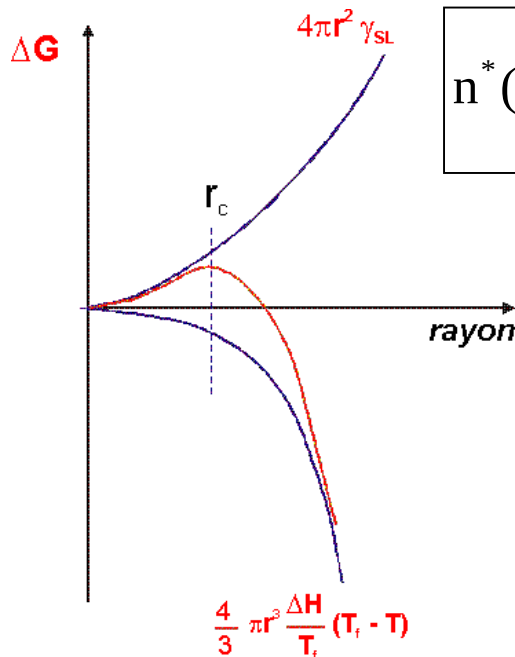
nombre de noyaux de rayon r :

$$n(r) = n_0 \exp\left[-\frac{\Delta G(r)}{k_B T}\right] \quad (\text{Statistique de Boltzmann})$$

n_0 : nombre de sites de germination (10^{28} sites/cm³)

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta H \frac{T_f - T}{T_f} \quad \Delta G_{vol} = \Delta H \frac{T_f - T}{T_f}$$

nombre de noyaux de rayon critique (« germes ») :



$$n^*(r_c) = n_0 \exp\left[-\frac{\Delta G^*(r_c)}{k_B T}\right]$$

avec :

$$\begin{cases} \Delta G^*(r_c) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_{vol}} \\ r_c = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_{sol}} \end{cases}$$

$$\Delta G^*(r_c) = \frac{16\pi}{3} \frac{T_c^2}{\Delta T^2} \frac{\gamma^3}{\Delta H^2} \quad \Rightarrow \quad \ln(n^*) = 28 - \frac{Cte}{\Delta T^2}$$

une variation de 10% de la température peut entraîner une variation de 10^6 du nombre de germes critiques !

un noyau de rayon critique deviendra un germe s'il dépasse légèrement cette valeur...

Le calcul du taux de germination doit faire intervenir :

- le nombre de noyaux critiques

- la probabilité de croissance (coalescence)

- la probabilité de disparition par évaporation

$$I_s = n_0 \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] A^* \bar{v} \exp\left[-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right] \left(\frac{1}{Z}\right)$$

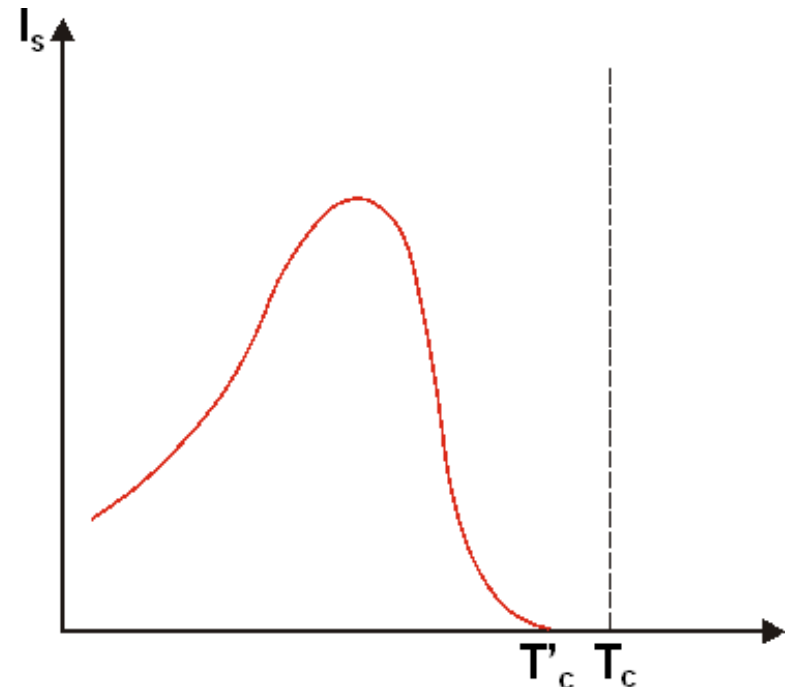
nombre de sites à la surface du germe

fréquence de saut de diffusion

Z de 0,01 à 0,05

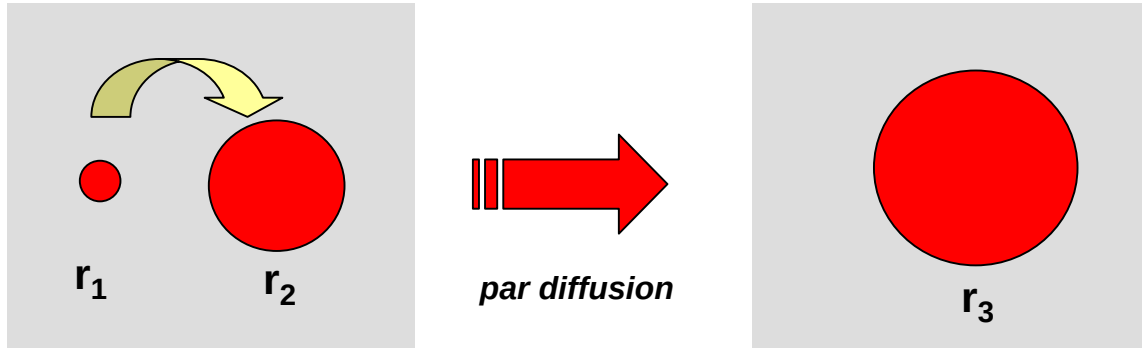
Il faudrait également faire intervenir le temps d'incubation τ (temps nécessaire pour que la germination se produise)

$$I(t) = I_s \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right)$$



Coalescence

*en phase solide les germes croissent et se développent :
les plus gros au détriment des plus petits...*



but : réduire l'enthalpie libre par diminution de l'énergie superficielle

germe r_2 absorbe le germe r_1 et devient germe r_3

gain en énergie superficielle :

$$\Delta G_s = 4\pi r_3^2 \gamma - 4\pi r_1^2 \gamma - 4\pi r_2^2 \gamma$$

conservation du volume total :
(pas de perte de matière)

$$\frac{4}{3}\pi r_3^3 = \frac{4}{3}\pi r_1^3 + \frac{4}{3}\pi r_2^3$$

gain réel d'enthalpie libre :

$$\Delta G_s = 4\pi\gamma \left[(r_1^3 + r_2^3)^{2/3} - (r_1^2 + r_2^2) \right]$$

si $r_1 = r_2$ $\Delta G = 0$

si $r_1 \neq r_2$ $\Delta G < 0 \rightarrow$ coalescence (moteur : énergie superficielle)