Génie mécanique

Cours No 10.1/2
Diagrammes de phases

V. Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

EPFL

Table des matières

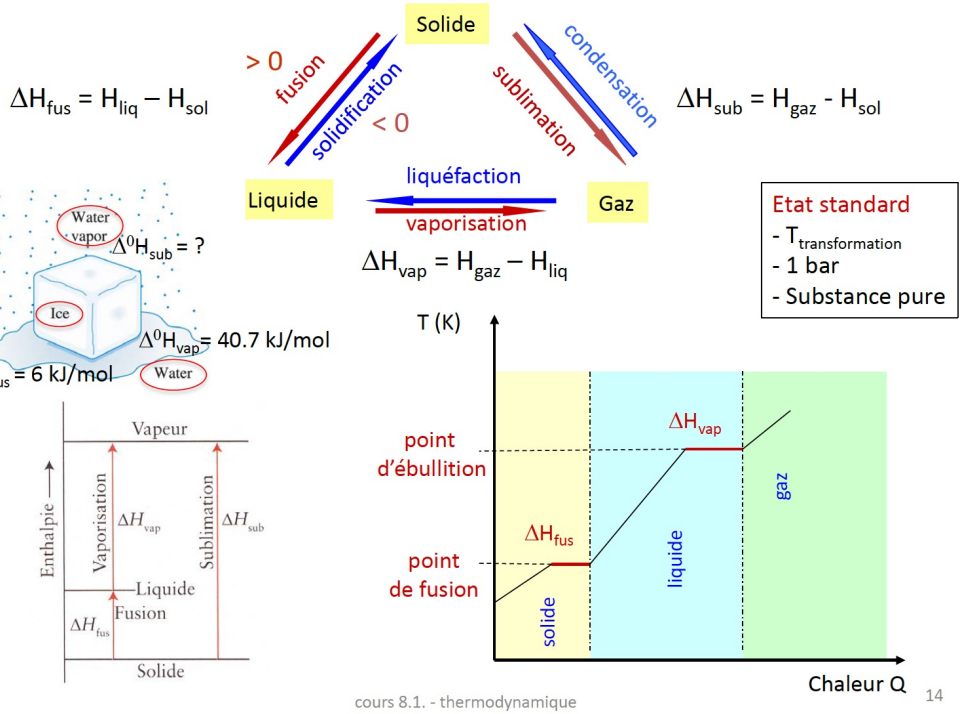
- Introduction
- Phases et constituants
- Systèmes unaires
- Règles des phases de Gibbs
- Systèmes binaires
- Quelques points sur les transformations de phase et la germination

Objectifs du cours

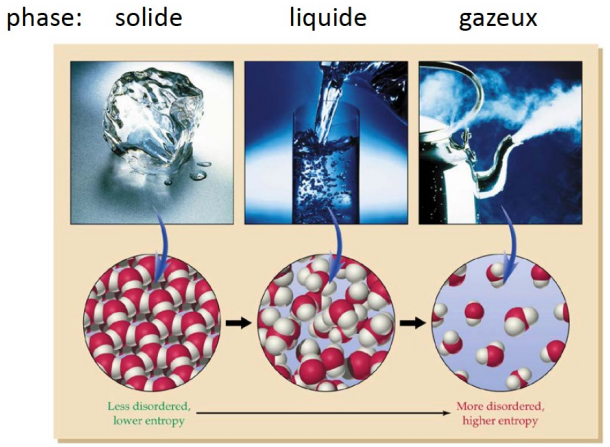
- On poursuit avec les phénomènes liés à la thermodynamique et la température: transitions entre solide, liquide et vapeur pour un corps pur.
- Puis, que se passe-t-il quand on mélange différents atomes ou molécules, à quelle température et comment vont-ils fondre ou se solidifier? Pour cela, on établit un diagramme de phase, à l'équilibre. On doit aussi prendre en compte la cinétique de transformation…C'est la base de la formation des microstructures, qui ensuitent ont un effet sur les propriétés mécaniques et fonctionnelles des matériaux.

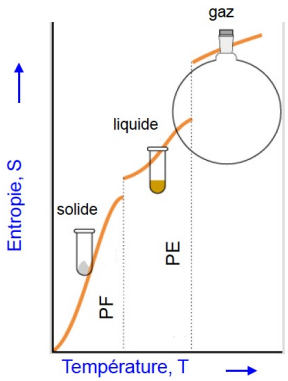
Rappel cours 9, pression atmosphérique

Enthalpies de changement d'état



Variation d'entropie associée à un changement d'état





$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f}$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}}$$

$S_{substance}$ augmente:

- elle fond
- elle se vaporise
- T augmente

Que se passe-t-il si je change non seulement la **temperature** mais aussi la **pression?**

Cours No 10.1

Phases en présence

Un **diagramme de phase** permet de déterminer quelles sont les phases présentes à l'équilibre dans un **système** en fonction des **variables T, P** et de la composition du système.

Systèmes

Variables "intensives"

P [Pa] : pression

T [° C, K] : température

X_J [%mol] : composition molaire

Variables "extensives"

V [m^3] : volume

H [J] : enthalpie (énergie, P cste)

N_J : nombre de moles

Définitions: Phases et constituants

Une **phase** est constituée d'un ensemble d'atomes ou de molécules "indissociables" dans le même "état": **vapeur**, **liquide** ou **solide**. Pour un solide, chaque **structure cristalline** (réseau+motif) constitue une phase différente.

Fe-C acier

CFC CC stables à différentes températures

phase phase ⇐ plusieurs phases solides possibles

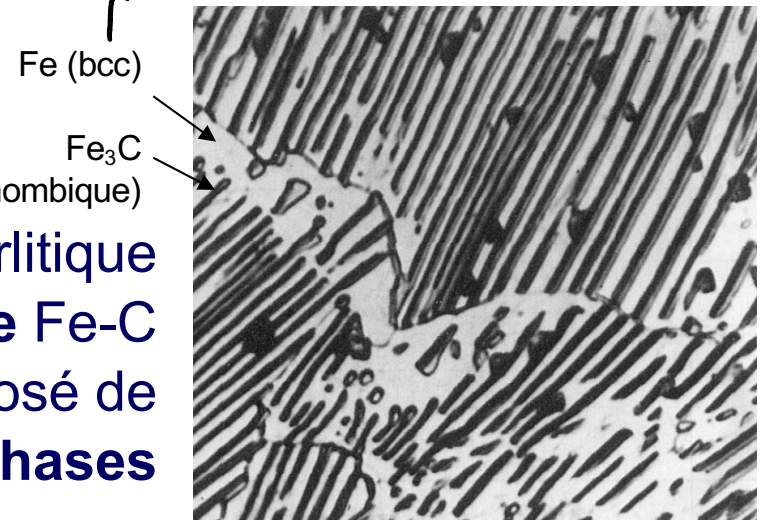
Définitions: Phases et constituants

Un système est **multi-constitué** s'il contient plusieurs atomes ou molécules (on parlera d'un alliage ou d'une solution, par exemple).

Si on a un constituant, on parle de système **unaire**. Si il y en a 2, **binaire**, si il y en a 3, **ternaire**, etc.

Un système est **multi-phasé** s'il est constitué de plus d'une phase.

Système **unaire** (H_2O) composé de **2 phases** (glace+eau)



Acier perlitique **binaire** Fe-C composé de **2 phases**

(J. Philibert et al, Métallurgie)

Phases et constituants

Exemples:

Eau + Huile, à 25° C, système biphasé.

2 constituants: eau, huile

2 phases: eau, huile, état liquide, non miscibles.

Eau + Ethanol, à 25° C, système monophasé.

2 constituants: Eau, Ethanol

1 phase: eau+ éthanol mélangés, état liquide

Définitions: solvant, soluté, composition

Une phase est constituée d'éléments chimiques (atomes ou molécules "indissociables"), appelés **constituants**. L'élément majoritaire est appelé **solvant**, les autres **solutés**.

En oubliant les quelque 500 espèces chimiques minoritaires, le vin est un "alliage" **binaire** constitué d'eau H_2O (85-88%) et d'alcool éthylique CH_3CH_2OH (15-12%)

Définitions: solvant, soluté, composition

La **composition** d'une phase binaire, faite de A et de B, est donnée par:

A et B mélangés

Composition **molaire**: $X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$; $X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$ [-]

Composition **massique**: $C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$; $C_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$

$X_A + X_B = 1$; $C_A + C_B = 1$

$$C_A = \frac{N_A \times M_A}{N_A M_A + N_B M_B} = \frac{\frac{N_A}{N_A + N_B} M_A}{\frac{N_A}{N_A + N_B} M_A + \frac{N_B}{N_A + N_B} M_B}$$

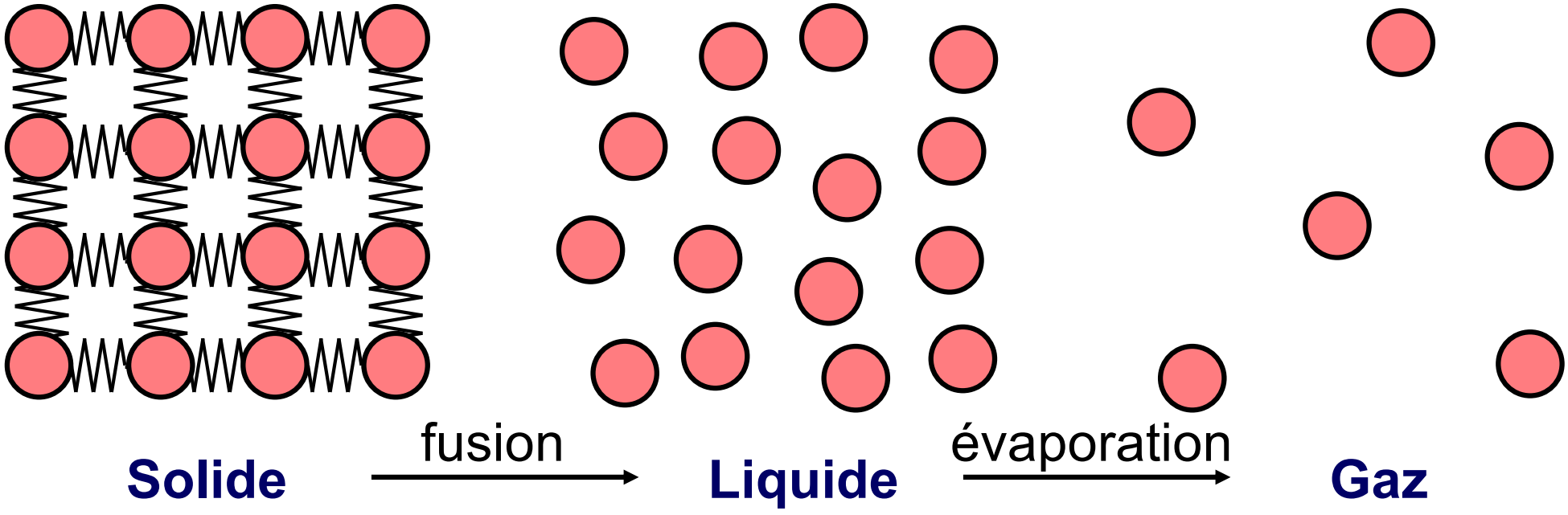
N_A : nombre d'atomes (ou de moles) de A, et N_B de B

m_A : masse de A, m_B : masse de B

$$C_A = \frac{X_A M_A}{X_A M_A + X_B M_B}$$

Rappel: Chaleur latente

Lors du passage de l'état solide à l'état liquide, il y a **perte de l'ordre à longue distance**, mais la distance interatomique moyenne $\langle r \rangle \cong r_0$. Le passage de l'état liquide à l'état gazeux est tel que $\langle r \rangle \cong 10 \times r_0$.



A chacune de ces transformations est associée une **chaleur latente** (de fusion, de vaporisation), souvent exprimée en J/kg

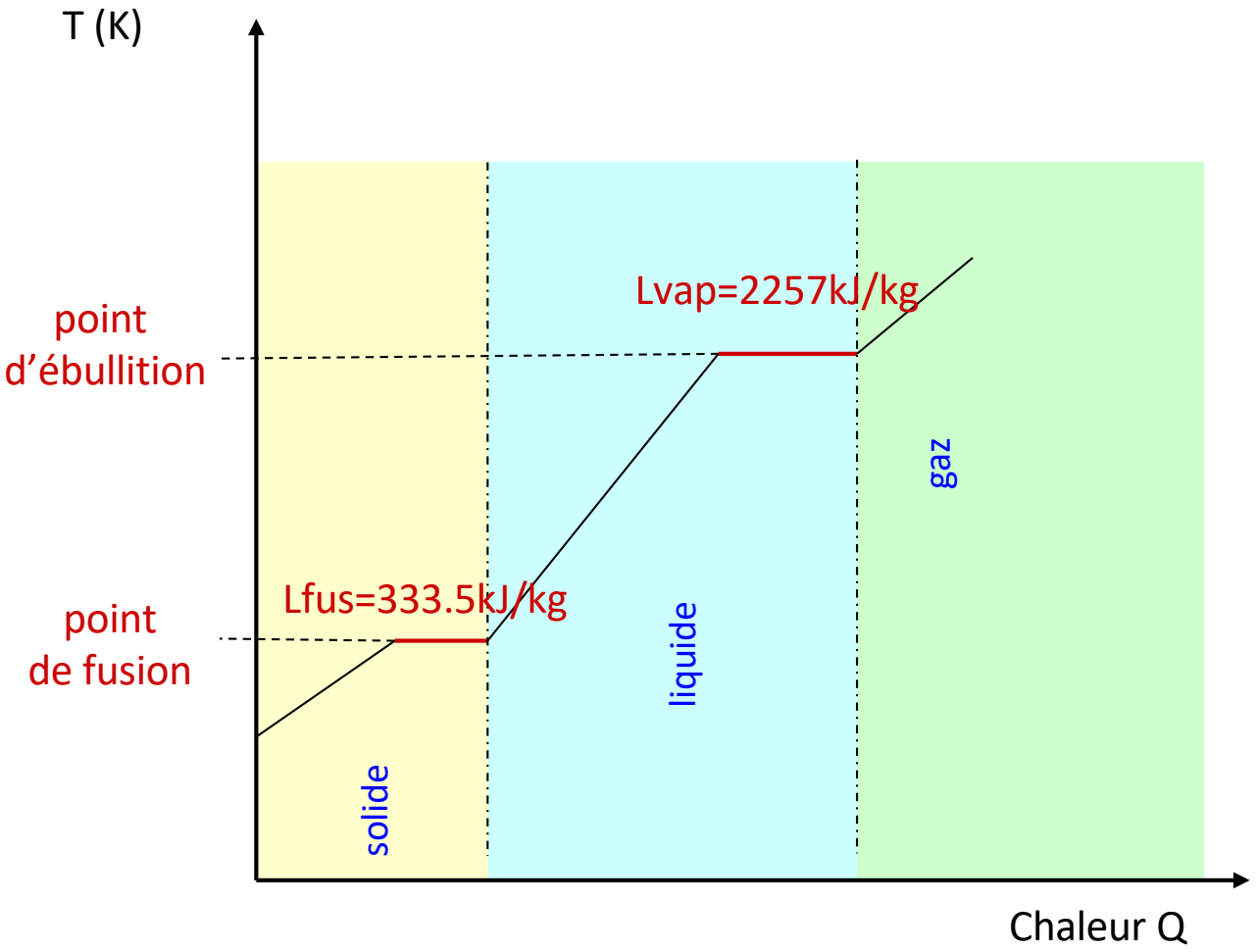
$$L = \frac{\Delta H}{M} \text{ [J kg}^{-1}\text{]}$$

M ↑ Masse molaire

$\frac{\Delta H \ \text{J/mol}}{M \ \text{kg/mol}}$

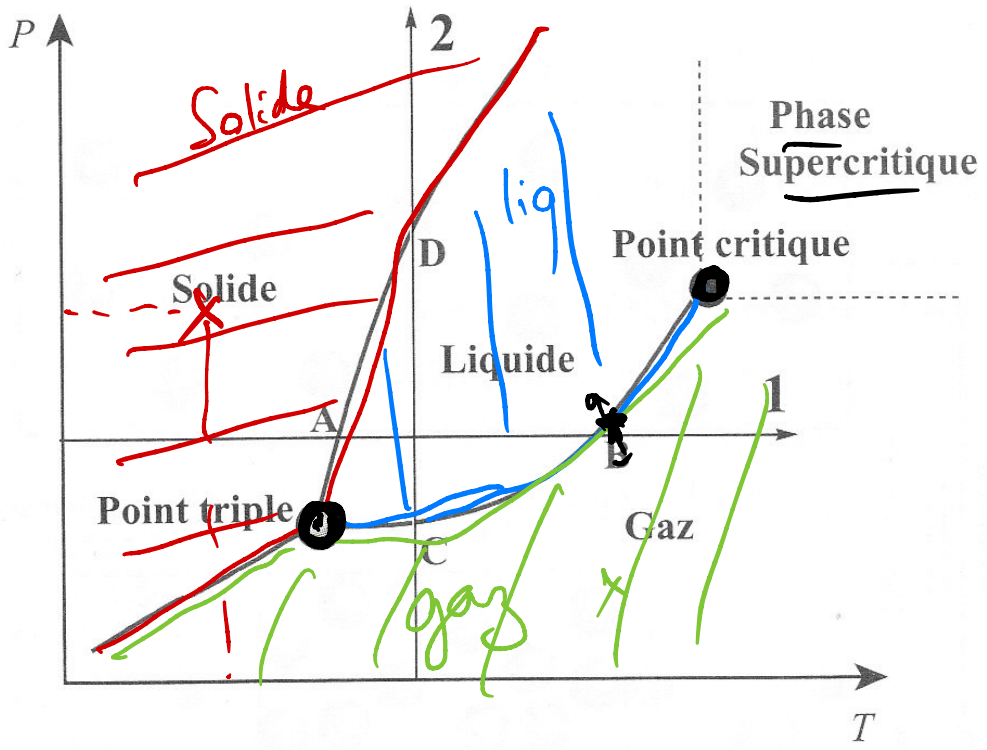
Systèmes unaires

Pour l'eau à pression atmosphérique, les différentes transitions (solide-liquide-vapeur) impliquent un **saut d'enthalpie** (énergie) et d'entropie (désordre).



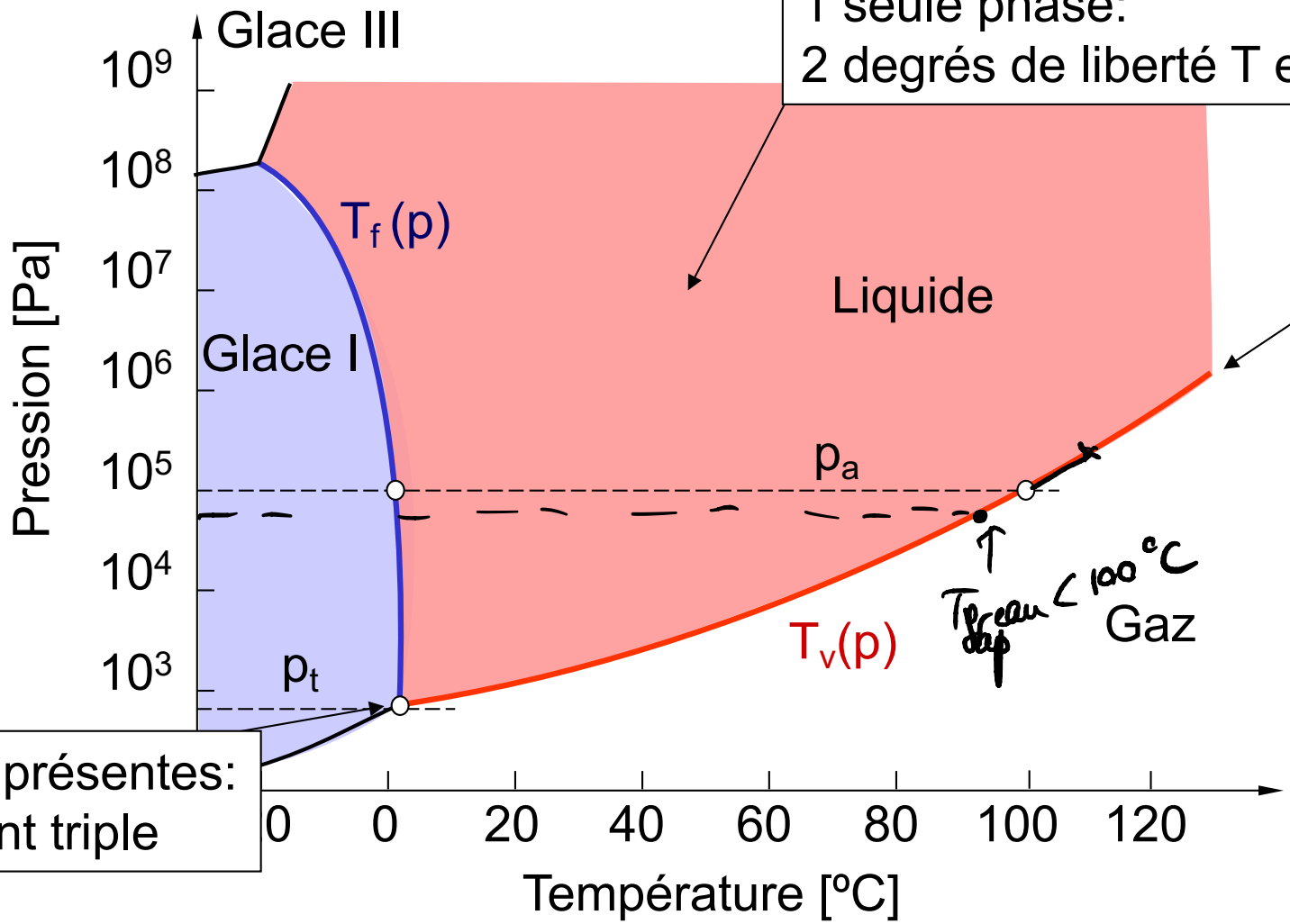
Définitions

Un diagramme de phase résume les domaines de température et de pression où chaque phase d'une substance est la plus stable. Les frontières de phase indiquent les conditions dans lesquelles deux phases peuvent coexister en équilibre dynamique. Trois phases coexistent en équilibre dynamique au **point triple**. Au-delà du **point critique**, le système se trouve dans une **phase supercritique**: ce n'est ni un gaz, ni un liquide mais une phase intermédiaire.



Exemple de l'eau

Voici le diagramme d'équilibre de l'eau, quand on varie la pression.



1 seule phase:
2 degrés de liberté T et p

2 phases présentes sur les lignes de frontière: 1 seul degré de liberté

Ici, 3 phases présentes:
Invariant, point triple

Systèmes unaires (un constituant)

- Pour une phase d'un système pur, on a **2 degrés de liberté: T et p.**

- Lorsque **2 phases** sont **en presence, sur une ligne de frontière**, e.g., entre liquide et vapeur, **l'énergie** (libre de Gibbs) de l'élément A dans les deux phases doit être la même sinon on gagnerait de l'énergie à transférer des atomes d'une phase à l'autre.

$$G^m_{A,l} = G^m_{A,g} = G^m_A$$

Cette condition réduit à **1 le nombre de degrés de liberté** du système .

- Pour **3 phases en présence**, on n'a plus de degré de liberté puisque l'on a 2 conditions (les 3 énergies sont égales), c'est un **invariant** appelé **point triple**:

$$G^m_{A,s} = G^m_{A,l} = G^m_{A,g} = G^m_A$$

Systèmes unaires

Le **saut d'enthalpie** (énergie) est lié à la thermodynamique du système, et correspond à la variation d'entropie lors de la transformation de phase.

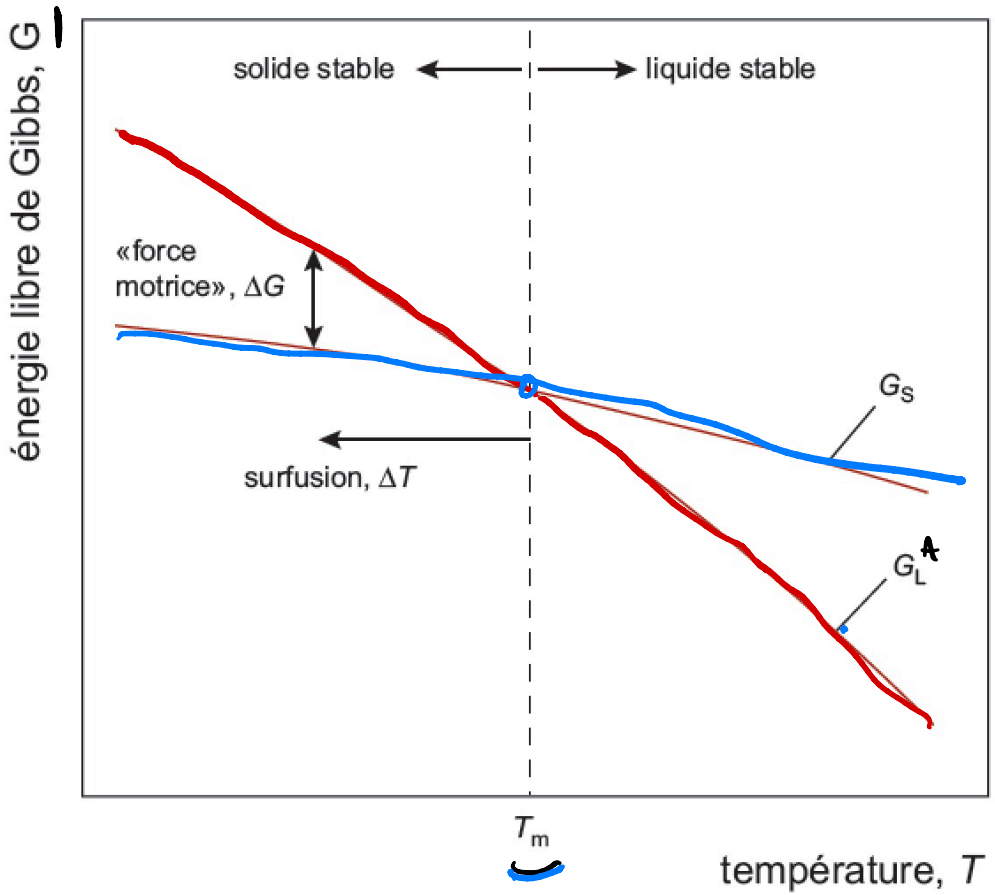
P fixe.

au dessus de T_m

$$\Delta G = G_{AL}^m - G_{AS}^m < 0$$

$$G_{AL} < G_{AS}$$

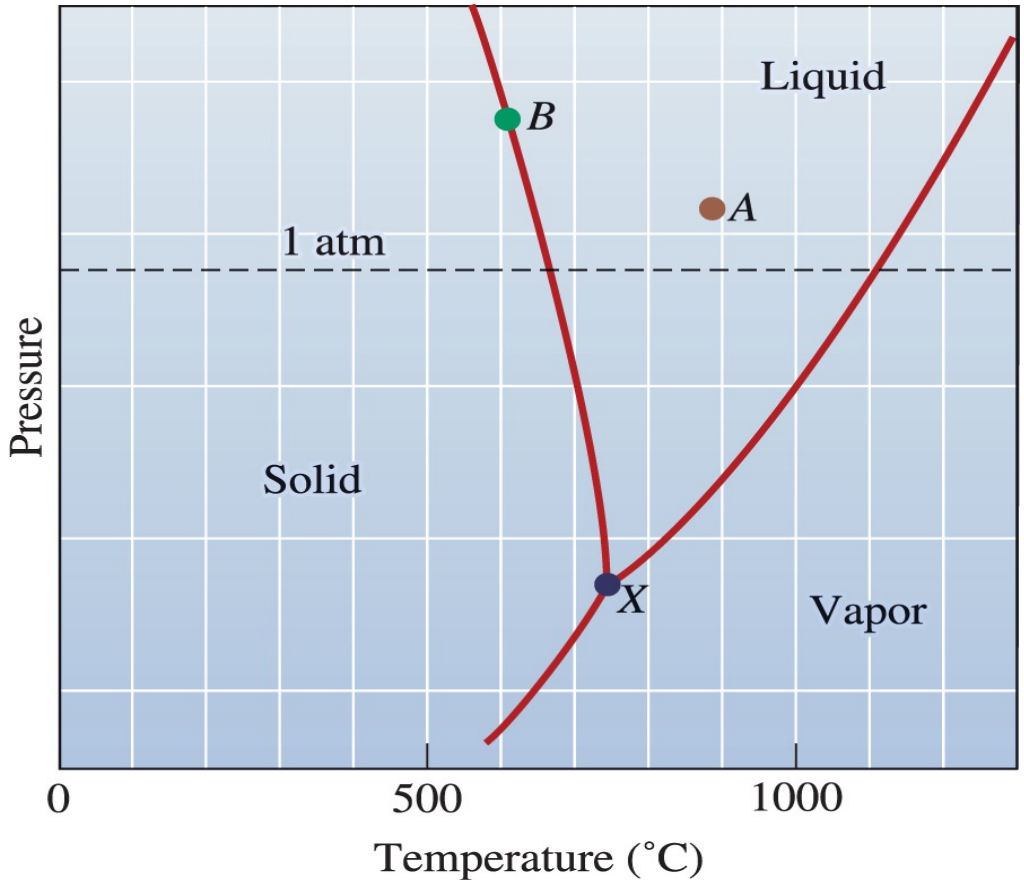
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



Loi de Gibbs- Variance

La loi de Gibbs – la règle des phases – pour un milieu comportant N_C composants et N_P phases distinctes définit le nobre de degré de liberté N_{DL}, aussi appelé variance V, selon:

p – T diagram of magnesium



La règle de phase:

$$V = N_{DL} = 2 + N_C - N_P$$

Une phase $N_C = 1$

$$N_{DL} = 2 + 1 - N_P$$

une phase → $N_{DL} = 2$

2 phases $N_{DL} = 1$

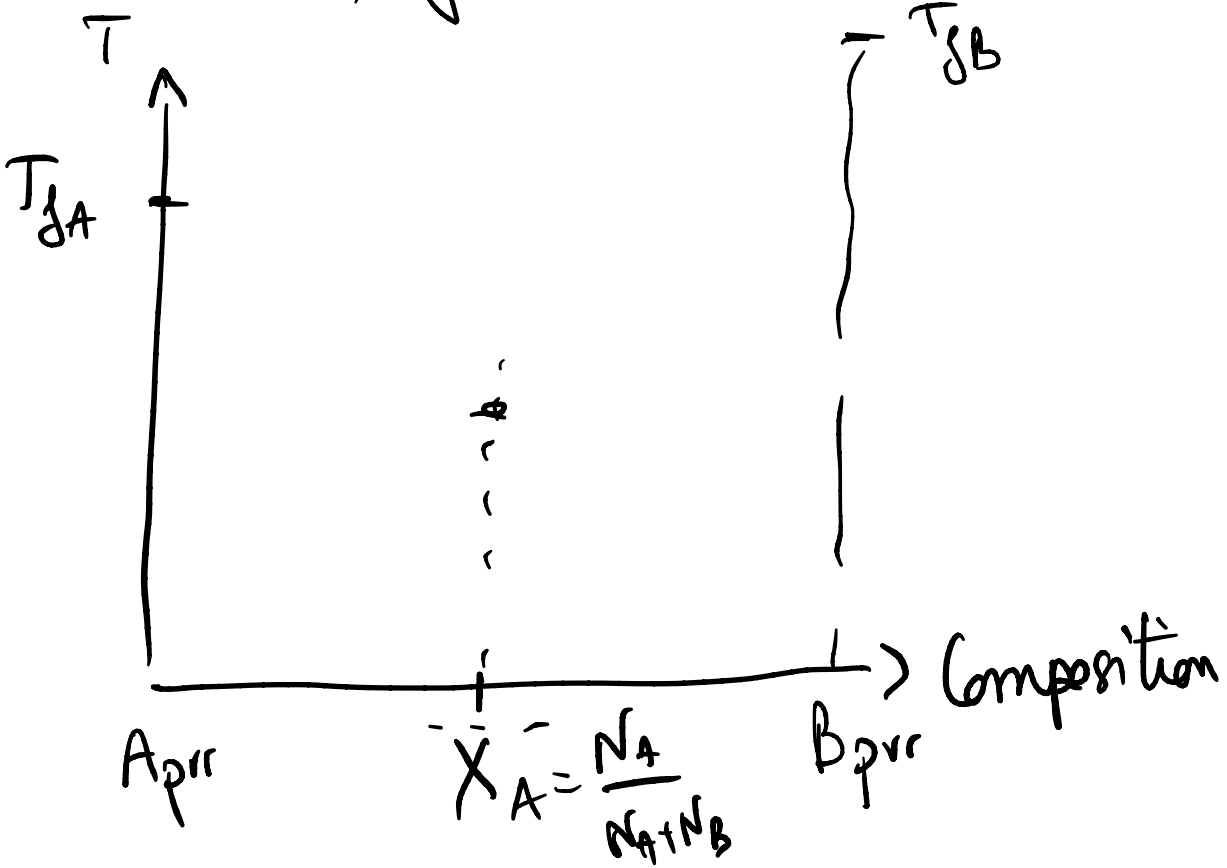
3 — $N_{DL} = 0$

Systems binaires…

2 constituants A et B

eau + alcool, eau + sel, Al + Cu, Ag + Sn …

varie la T, garde P = Patm



Systèmes binaires totalement miscibles

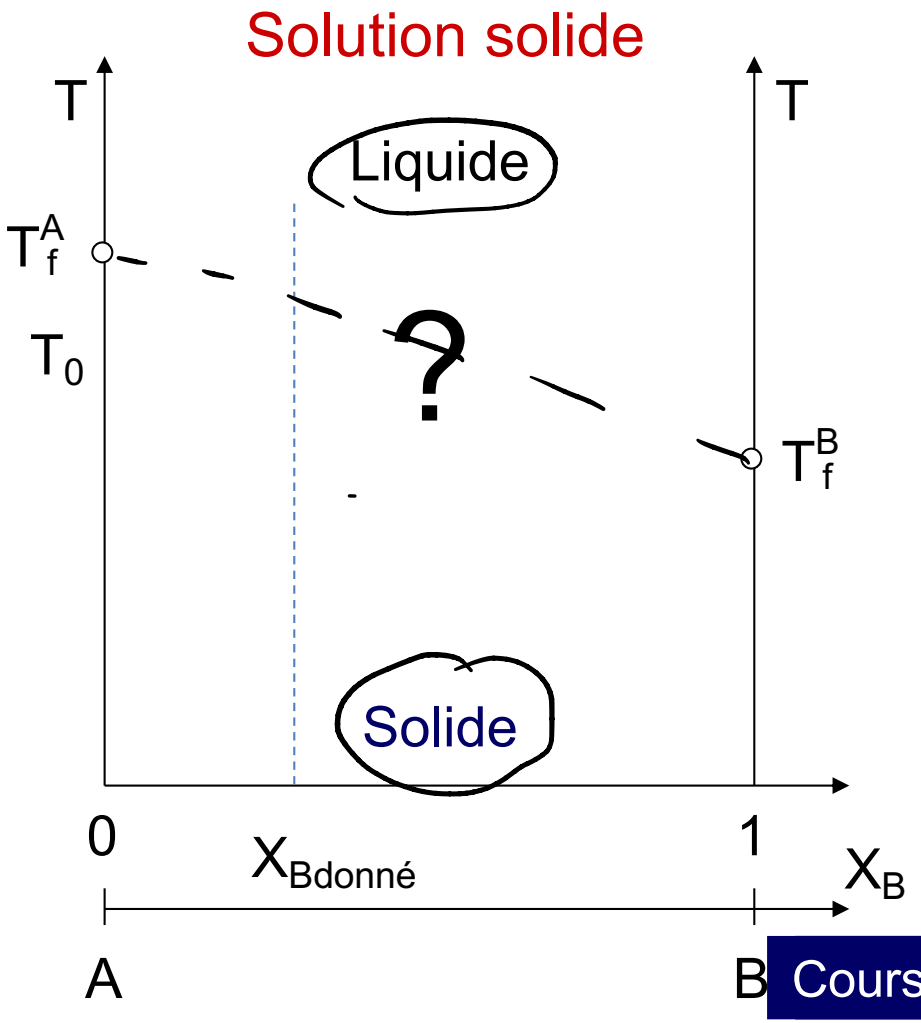
Considérons maintenant un système binaire de deux constituants A et B formant une seule phase solide, c'est à dire **totalement miscibles**.

On fixe la pression p qui a peu d'influence à l'état solide et liquide.

Il y aura une phase liquide à haute température avec deux degrés de liberté T et X_B.

A basse température, ils cristalliseront dans leur phase solide, toujours deux degrés de liberté.

Quelle va être la température de fusion, pour une concentration X_B donnée ?



Systèmes binaires totalement miscibles

Deux phases en coexistence et 3 variables intensives:

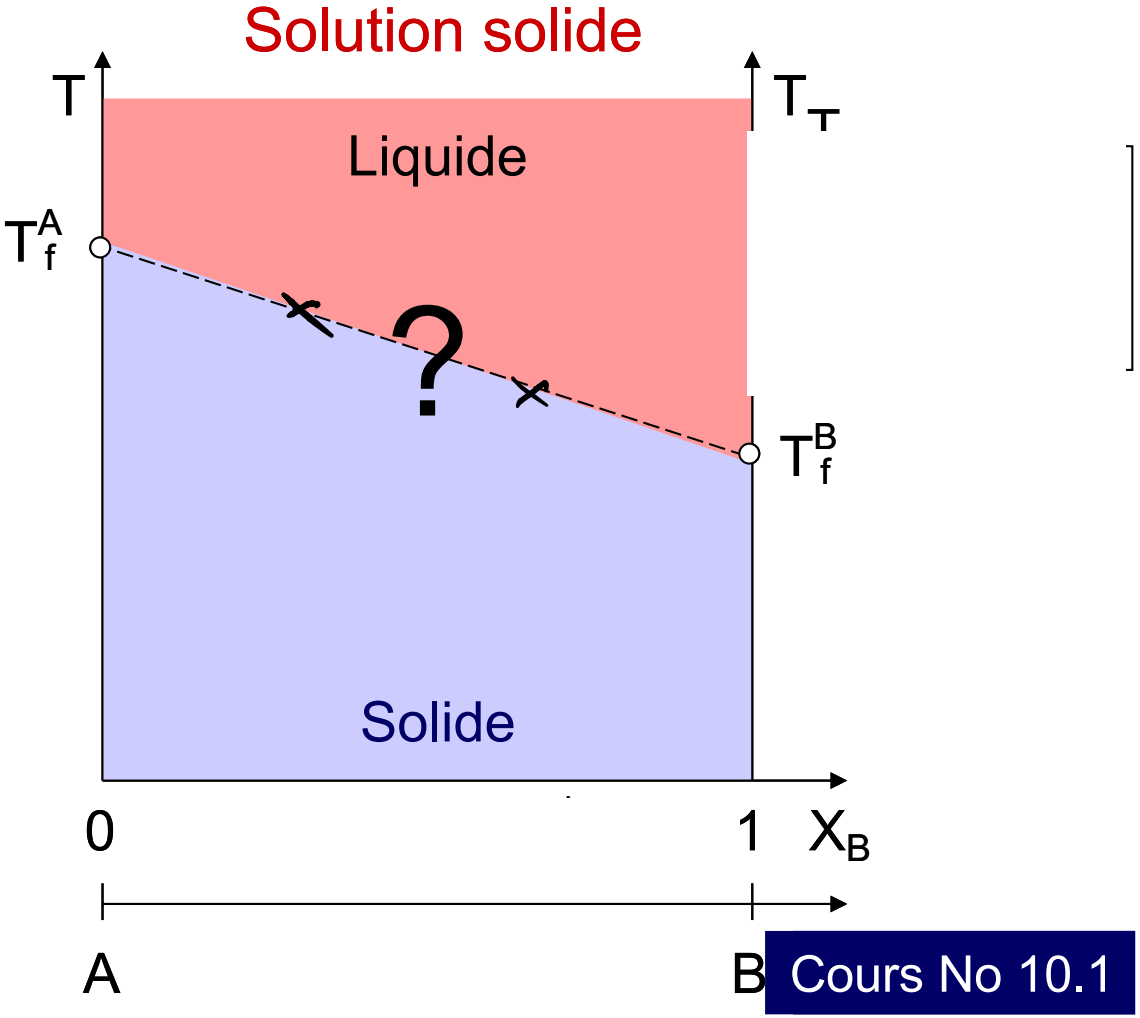
$$T,\ X_B^s(T_0)\ \text{et}\ X_B^l(T_0)$$

Deux relations entre les enthalpies libres de B dans les phases liquides et solides, donc 1 degré de liberté:

T_0 choisi détermine $X_B^s(T_0)$ et $X_B^l(T_0)$

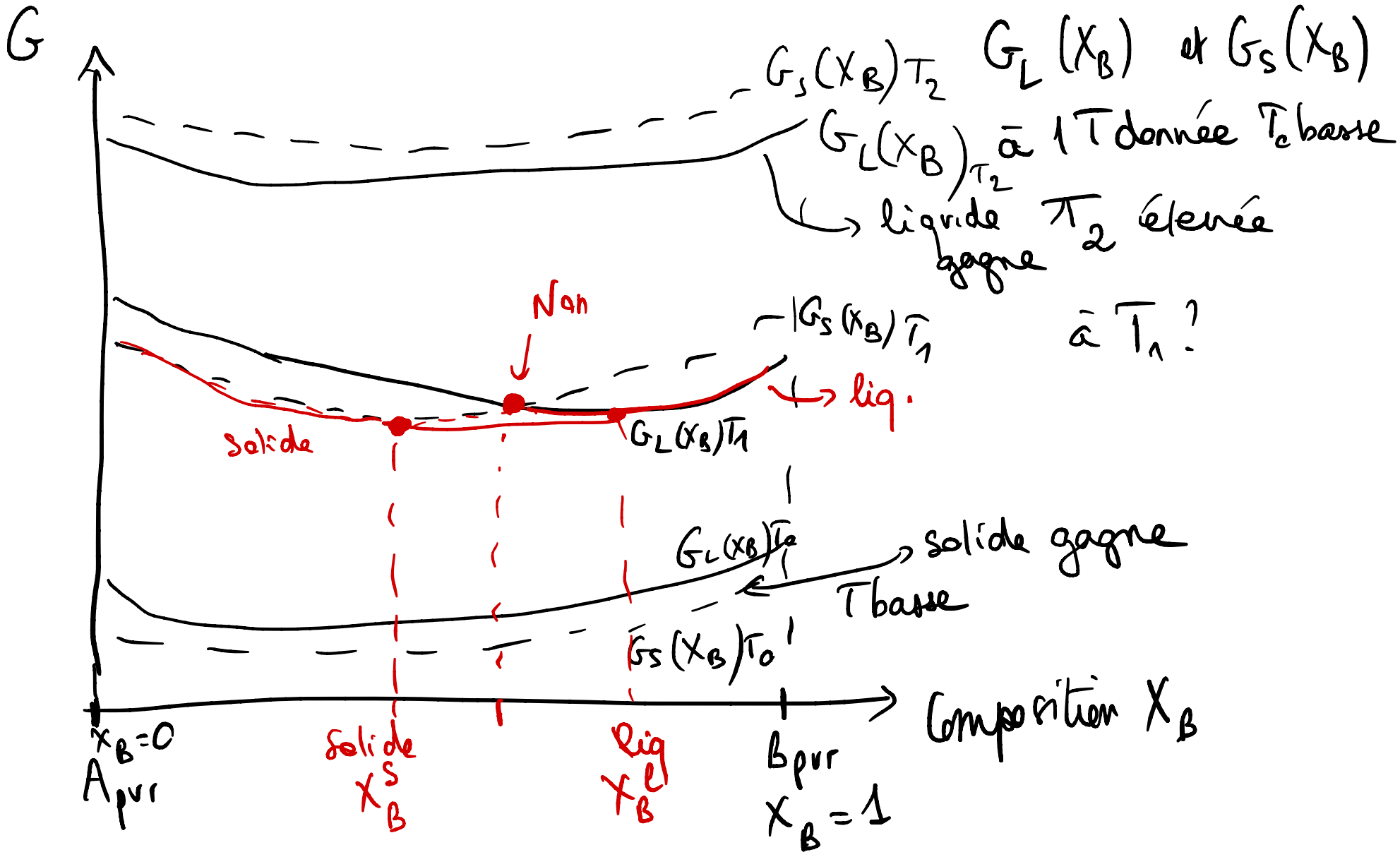
Mais on n'a pas $X_B = X^S_B = X^L_B$!!

La solidification se fait sur une gamme de températures



P fixée

Systèmes binaires

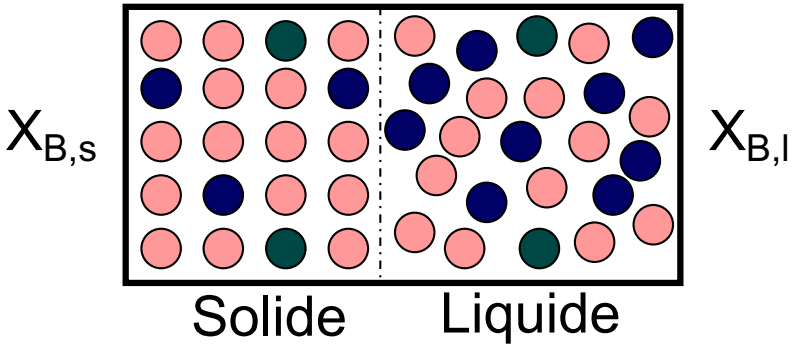


Règles des phases de Gibbs, à nouveau

Pour un système composé de N_C constituants (A, B, …) avec N_P phases en présence (α, β, …), le nombre de degrés de liberté N_{DL} du système est donné par la **règle de Gibbs**:

$$N_{DL} = 2 + N_C - N_P$$

(T, p)



Variables: $2 + (N_C - 1)N_P$

T, p

$(X_A, X_B, \ldots, X_{NC-1})^{\alpha}$

$(X_A, X_B, \ldots, X_{NC-1})^{\beta}$

….

$(X_A, X_B, \ldots, X_{NC-1})^{NP}$

Contraintes: $(N_P - 1)N_C$

$\mu_{A,\alpha} = \mu_{A,\beta} = \ldots = \mu_{A,\,NP} = \mu_A$

$\mu_{B,\alpha} = \mu_{B,\beta} = \ldots = \mu_{B,\,NP} = \mu_B$

….

….

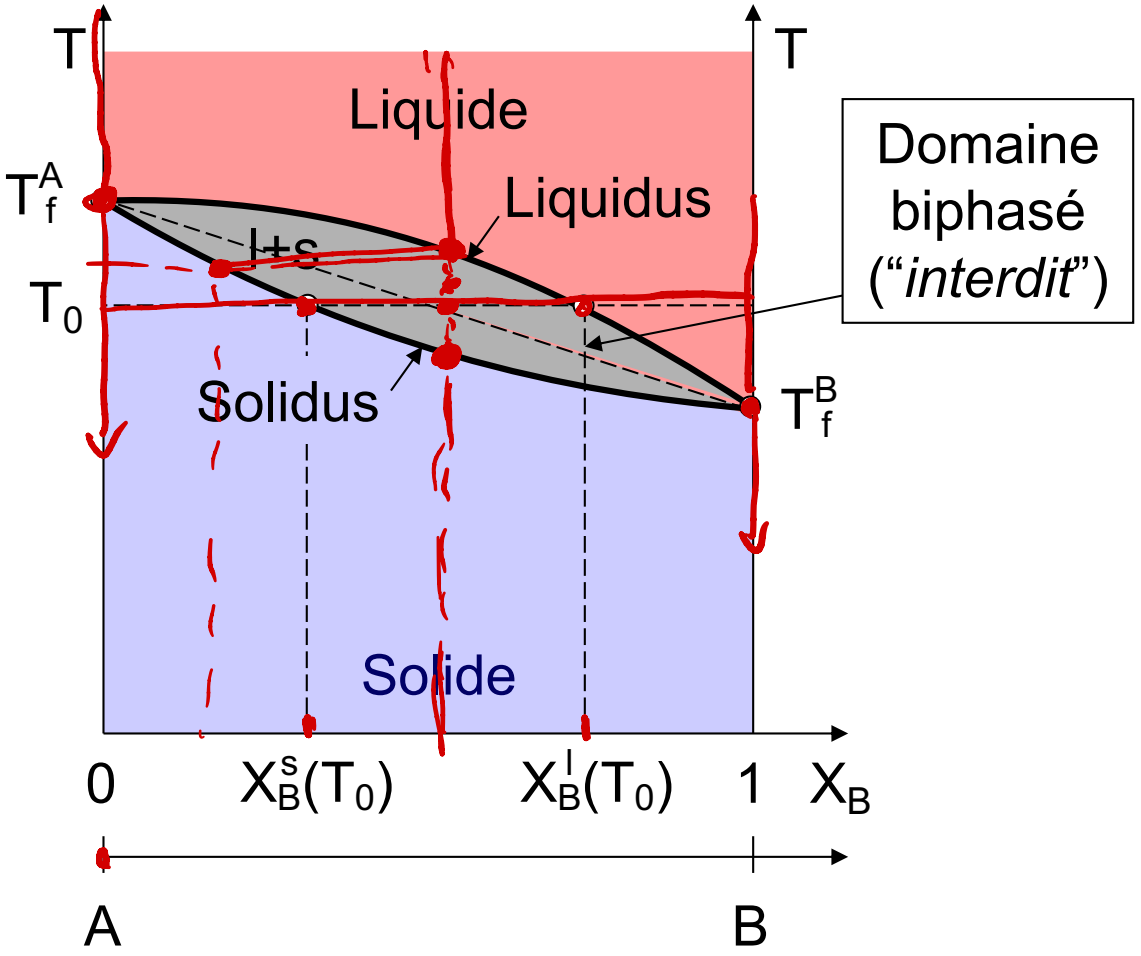
$\mu_{NC,\alpha} = \mu_{NC,\beta} = \ldots = \mu_{NC,NP} = \mu_{NC}$

L'énergie d'un constituant A dans une phase β est mesurée par ce que l'on appelle le **potentiel chimique** $\mu_{A,\beta}$ (similaire à $G^m_{A,\beta}$).

Systèmes binaires

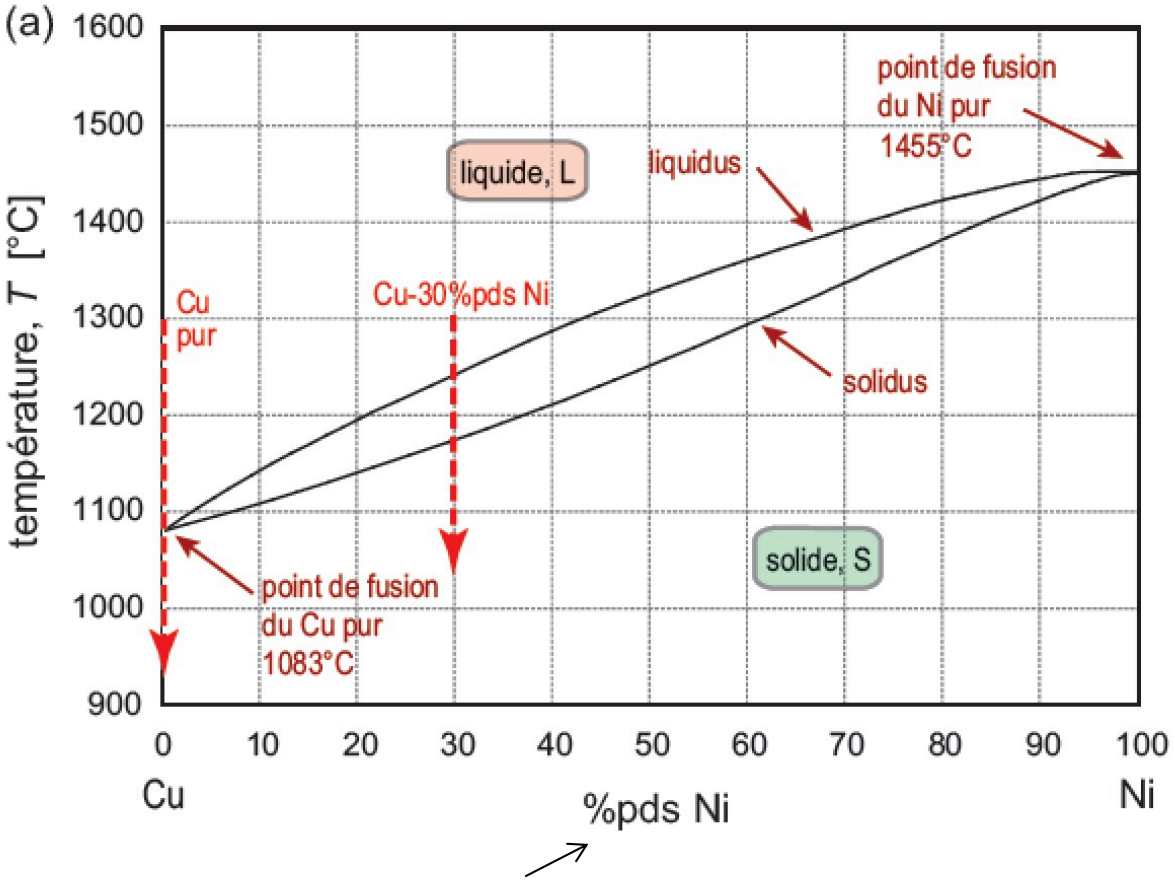
Si l'on fixe p, il reste 2 variables pour une phase d'un système binaire: T et X_B. Si **2 phases sont en présence** (ex. s et l), il reste **1 degré de liberté**. A T_0 fixé, les compositions du solide et du liquide sont fixées.

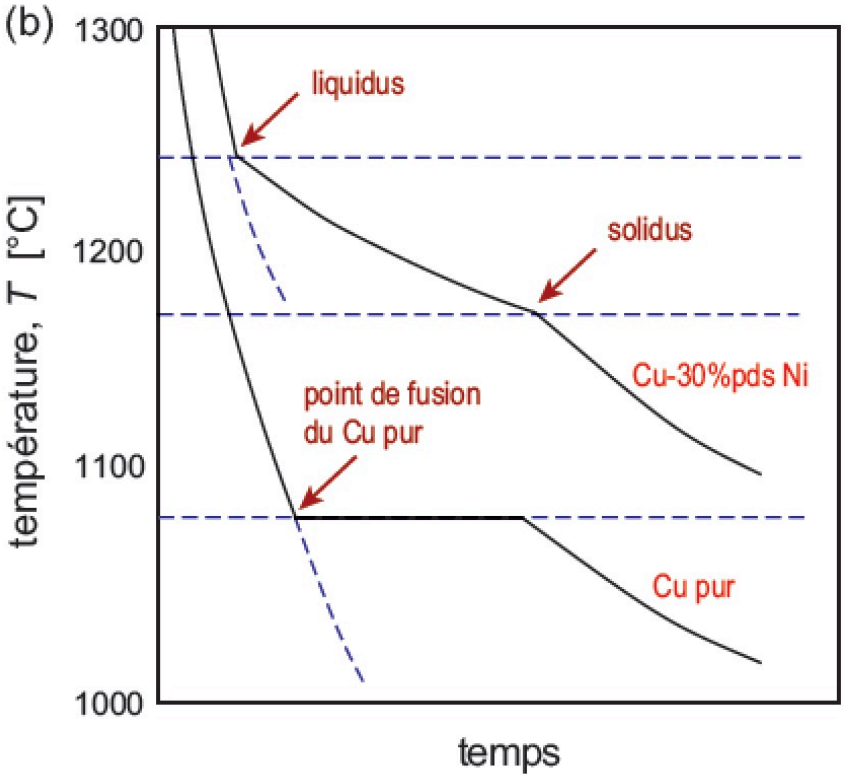
Solution solide



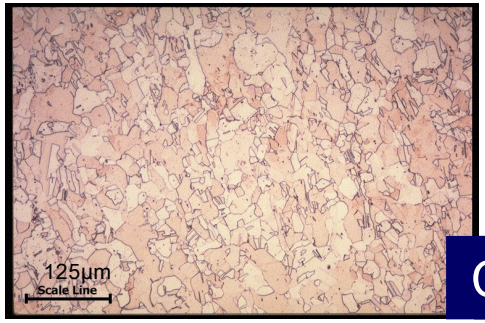
Systèmes binaires

Exemple: Diagramme Cuivre-Nickel.





Concentration: attention, parfois %molaires, parfois % massiques



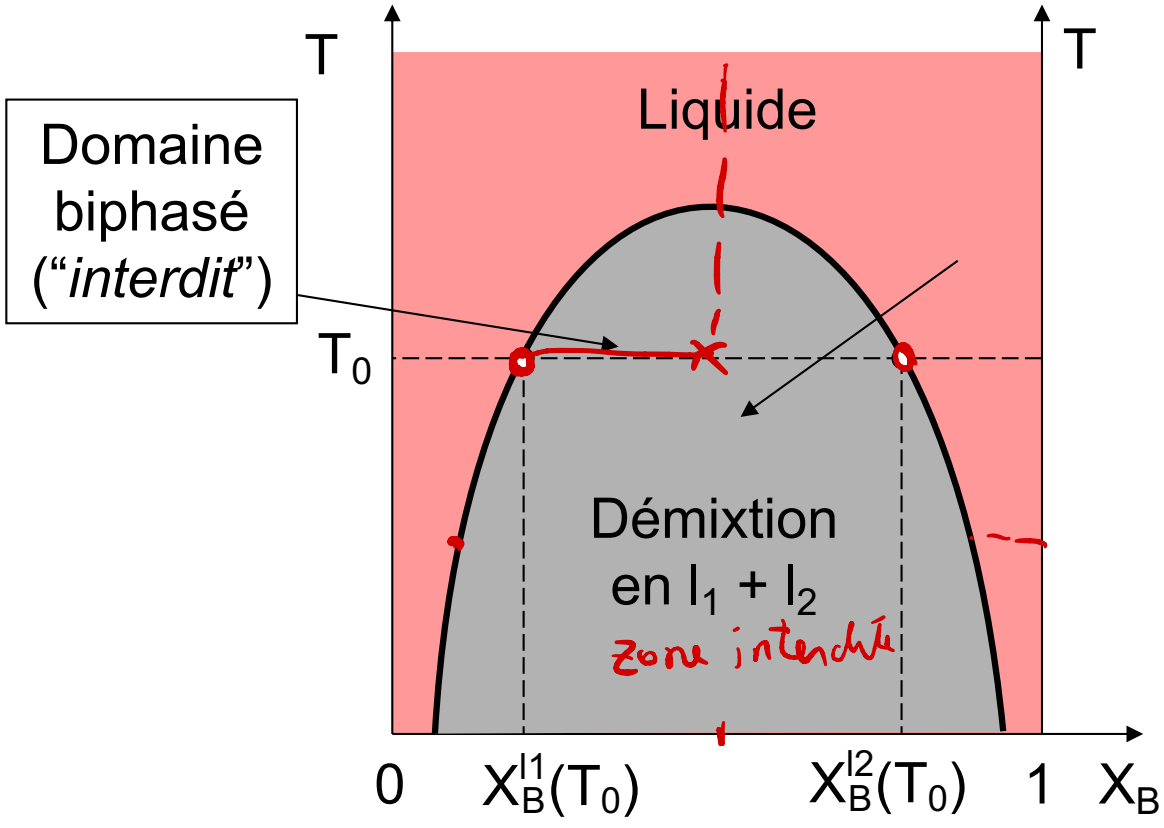
Cu-10%pds Ni

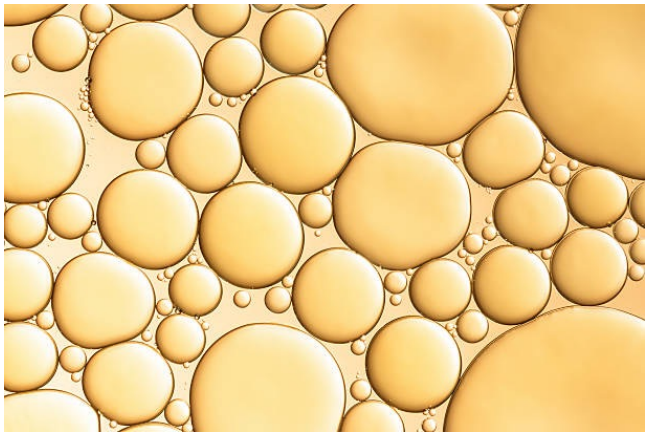
Systèmes binaires non miscibles

Si les **2 ~~phases~~ sont en présence** ne sont pas miscibles, on peut avoir une zone interdite aussi dans le liquide, par exemple eau et huile

constituants

Gap de miscibilité dans le liquide

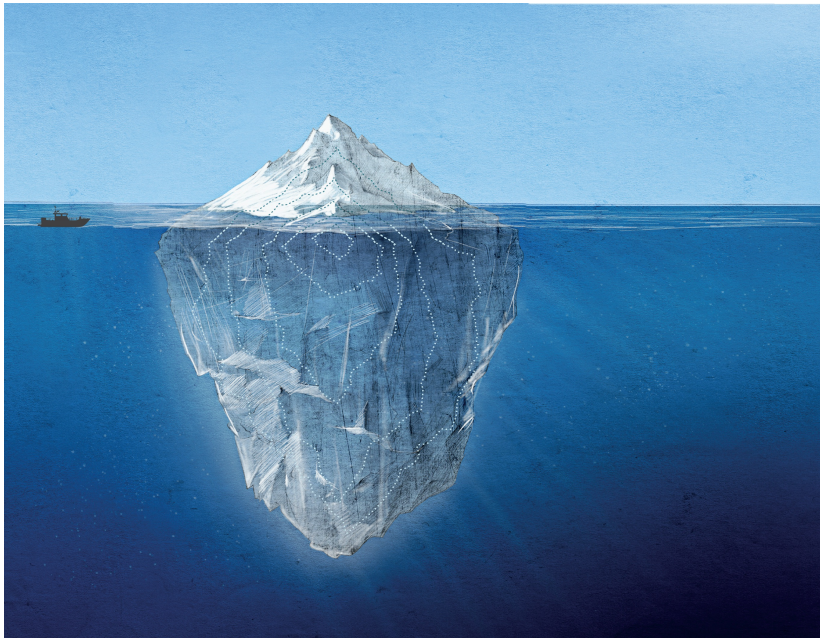




Eau-huile

Système binaire non miscible dans la phase solide

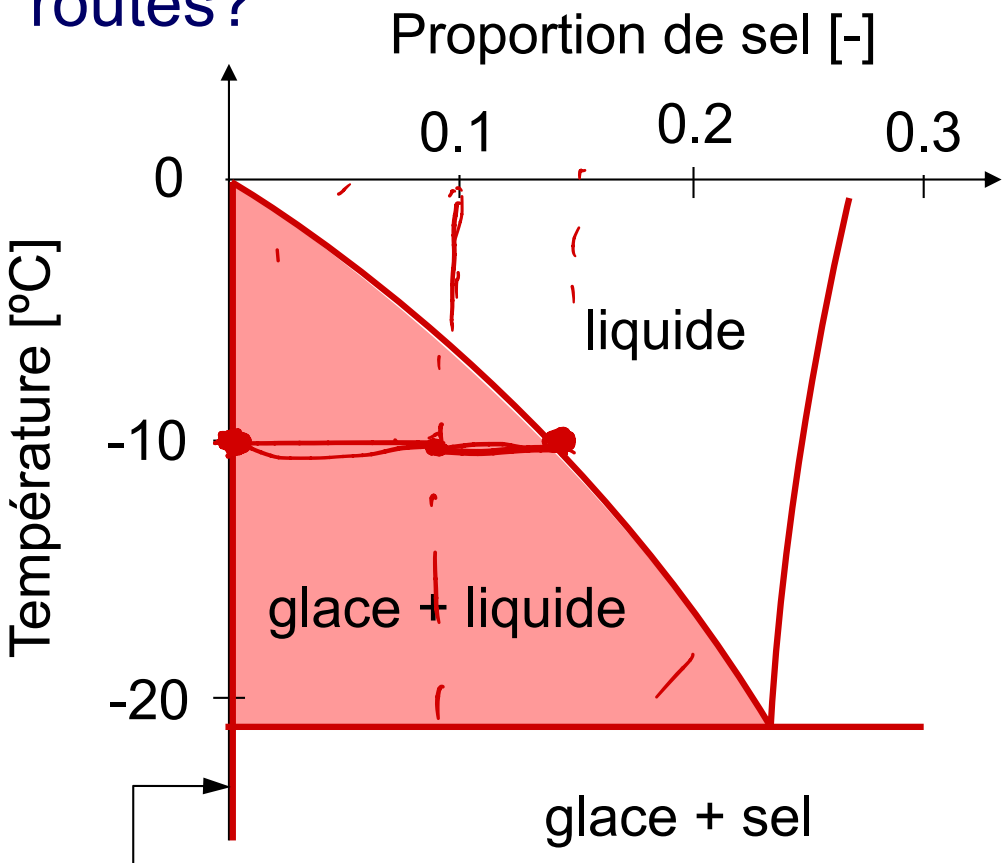
Fin de la partie ou A et B forment une seule phase solide, donc A et B sont totalement miscibles en phase solide. Maintenant, pensez au mélange sel-eau. Totalement miscible? Est-ce que les icebergs sont formés d'eau salée?



Canadian geographic

Systèmes binaires

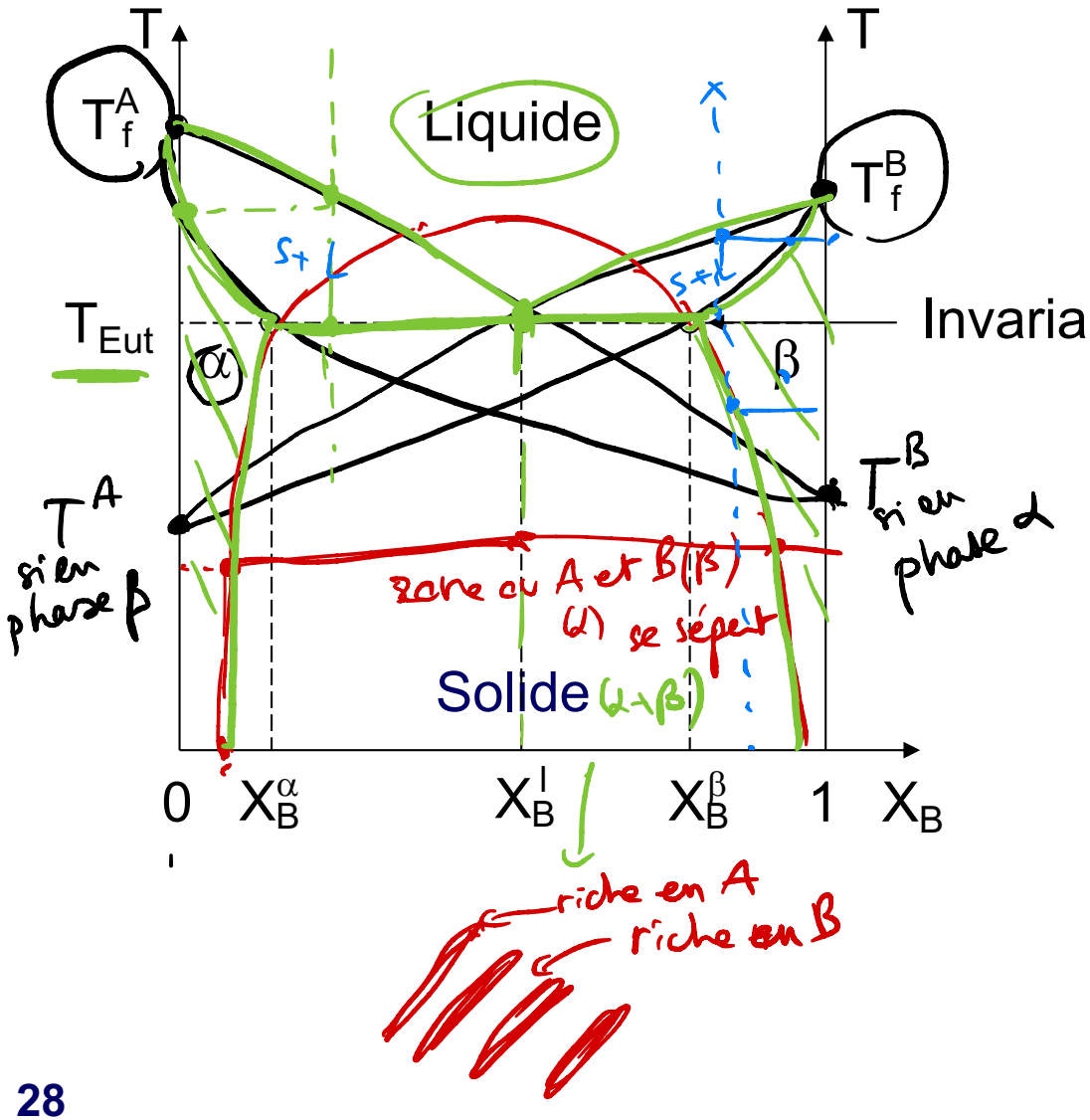
Deux constituants, $N_C = 2$. Un système bien connu est le sel et l'eau. Pourquoi, en ajoutant du sel, arrive-t-on à dégeler les routes?

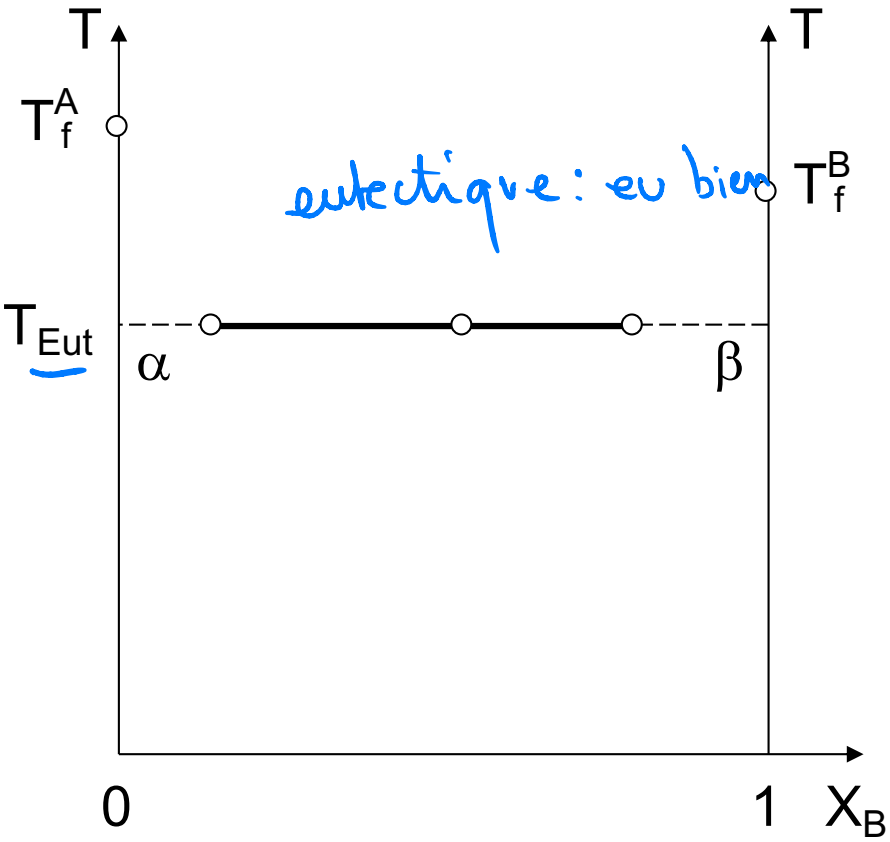


glace quasi pure
(solubilité du sel dans la glace très faible)

Systèmes binaires

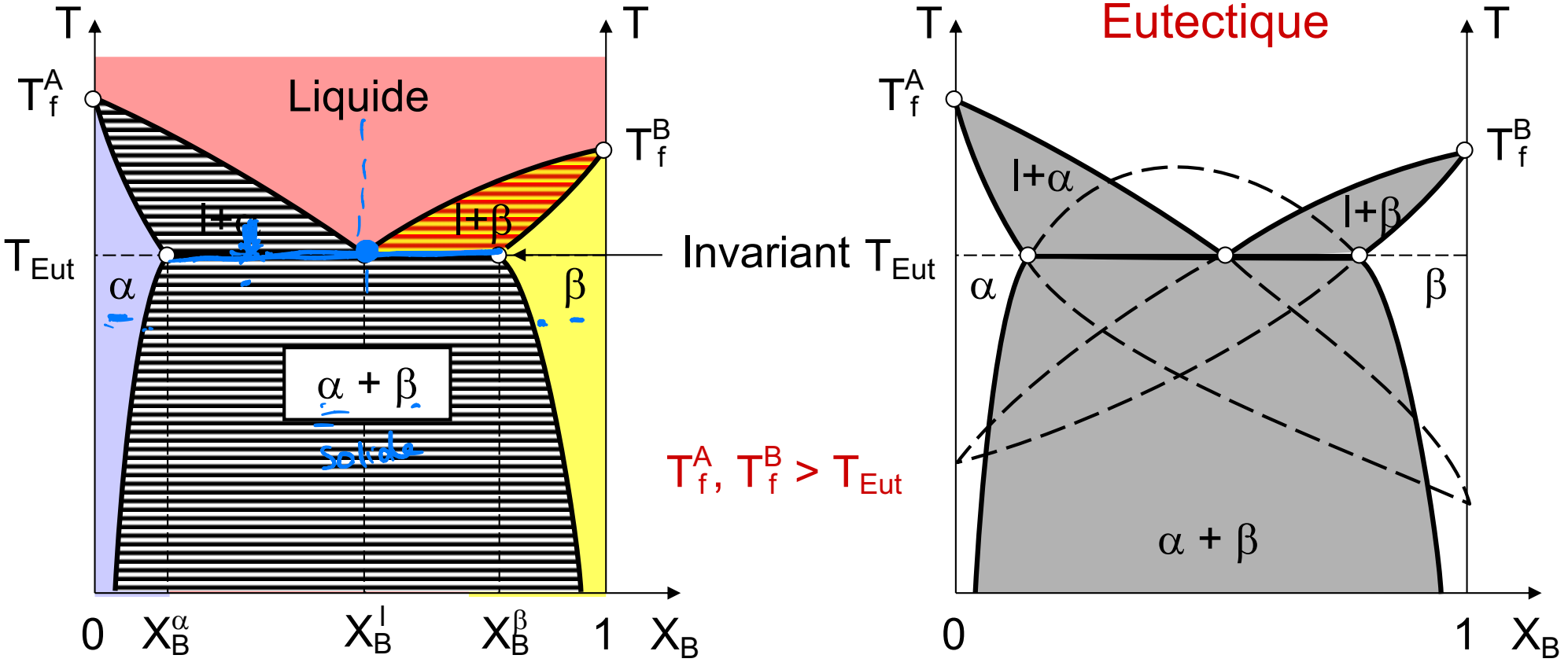
Si l'on fixe p avec **3 phases en présence**, il ne reste plus aucun degré de liberté: **Invariant**. Exemple:





Systèmes binaires

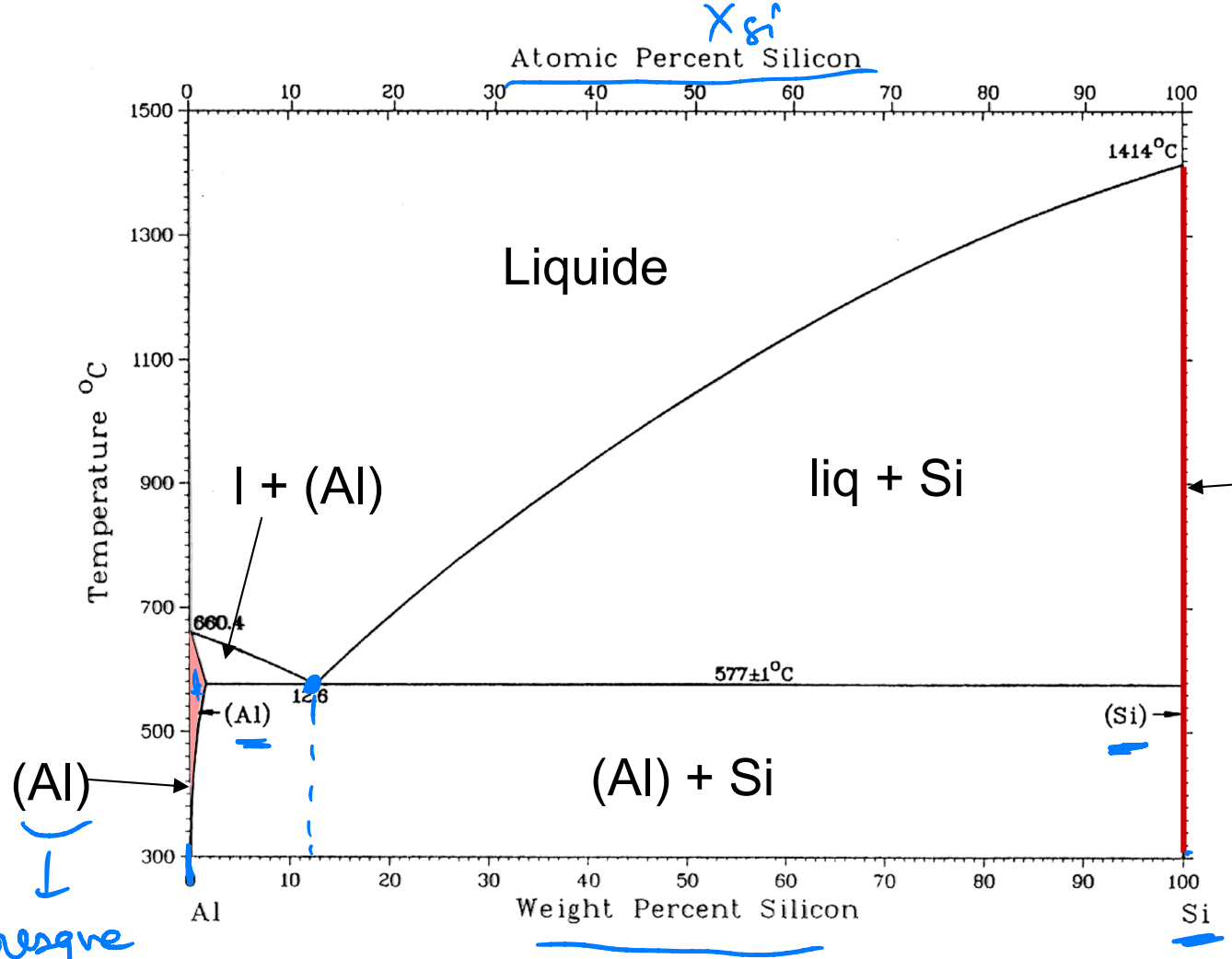
Si l'on fixe p avec **3 phases en présence**, il ne reste plus aucun degré de liberté: **Invariant**.

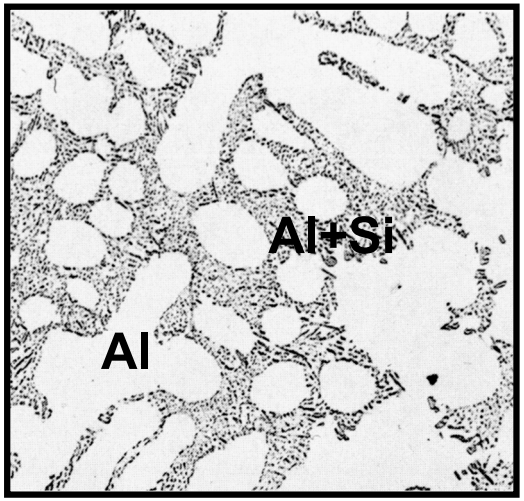


Lorsqu'une phase liquide co-existe avec deux phases solide α et β de part et d'autre, on parle d'**eutectique**. Un alliage de composition eutectique fond à une température unique, T_{Eut}, plus faible que les points de fusion de α et β.

Systèmes binaires

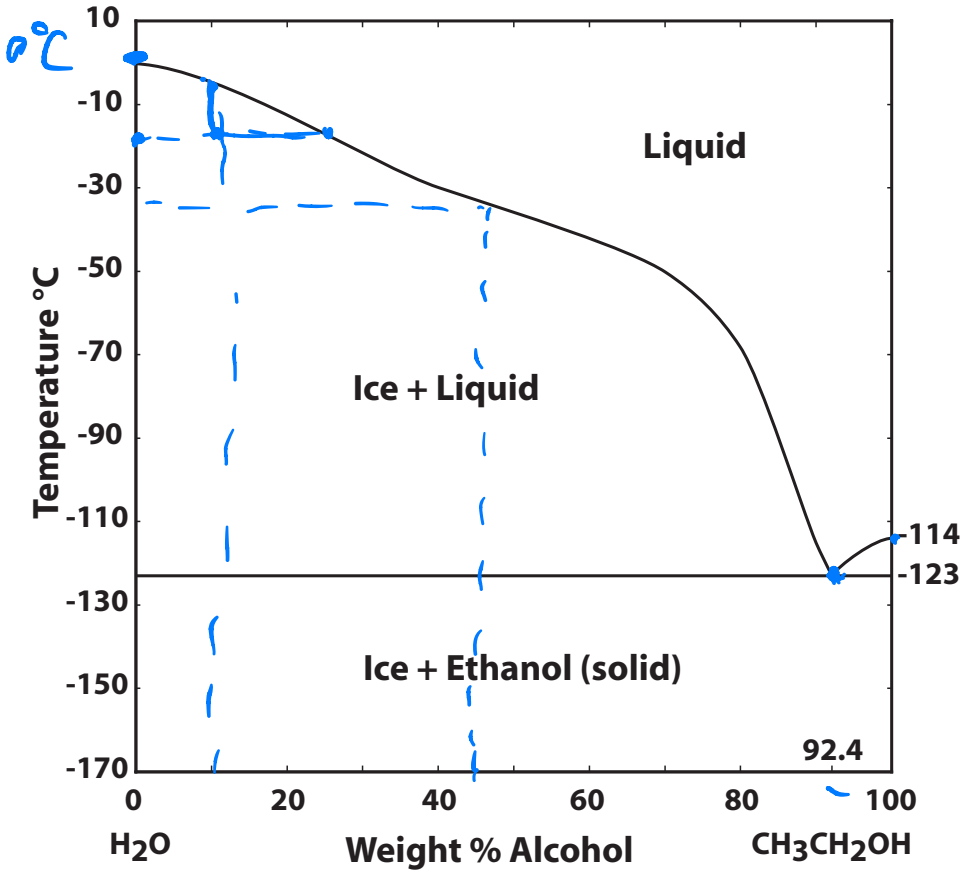
Un exemple de diagramme eutectique: **l'alliage binaire Al-Si**, constituant la base des alliages de fonderie pour le moulage.





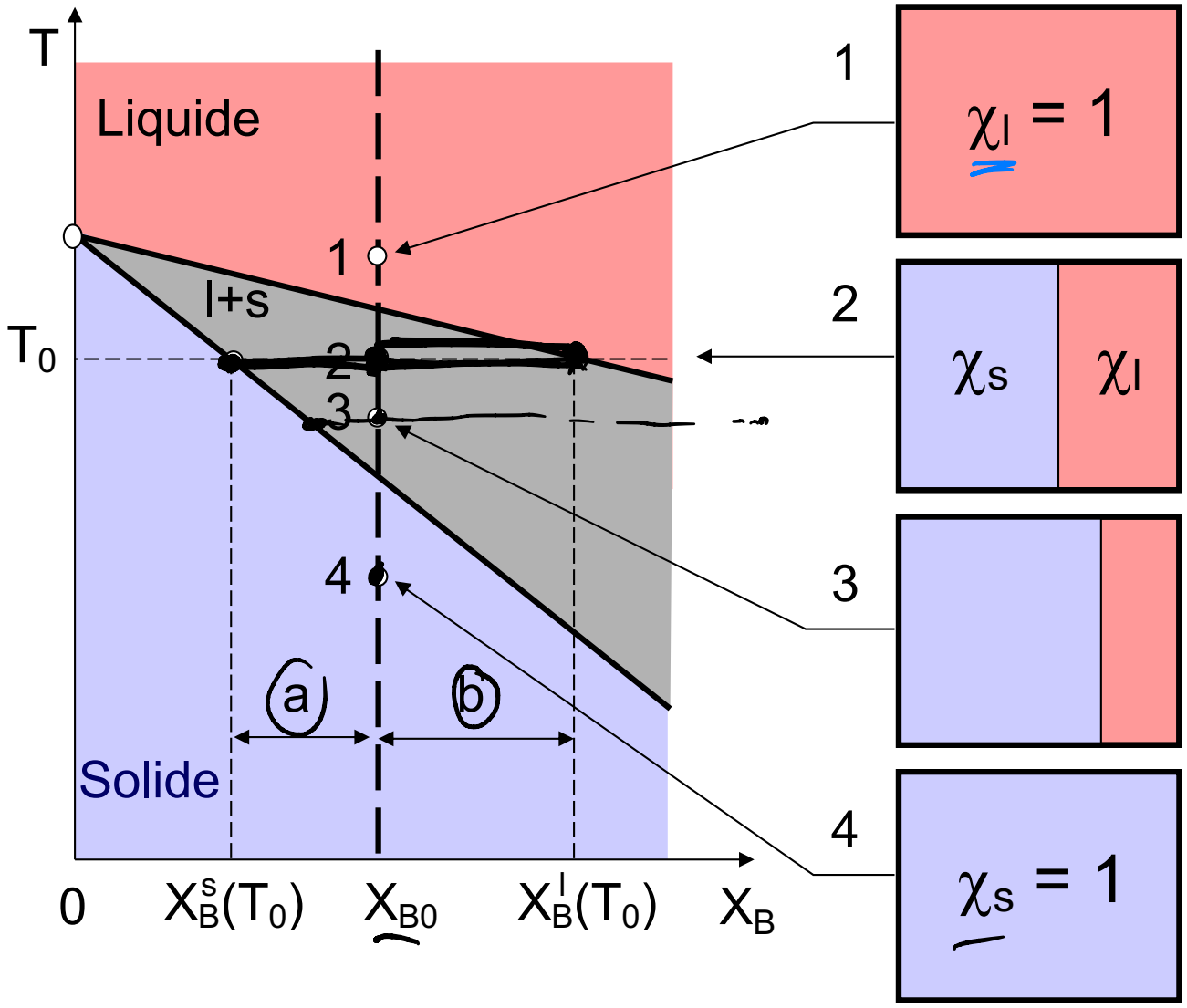
Systèmes binaires

Autre exemple de diagramme eutectique: **eau-ethanol**.



Systèmes binaires

Dans les domaines biphasés (ou le long d'un invariant), les fractions des phases à l'équilibre sont données par la **règle des leviers**.



chi di

χ_s χ_l fractions de phase

X_{B0} composition nominale de l'alliage

$$\chi_s + \chi_\ell = 1$$

$$X_{B0} = \chi_s X_B^S + \chi_\ell X_B^L$$

$$= \chi_s X_B^S + (1-\chi_s) X_B^L$$

$$X_{B0} = \chi_s (X_B^S - X_B^L) + X_B^L$$

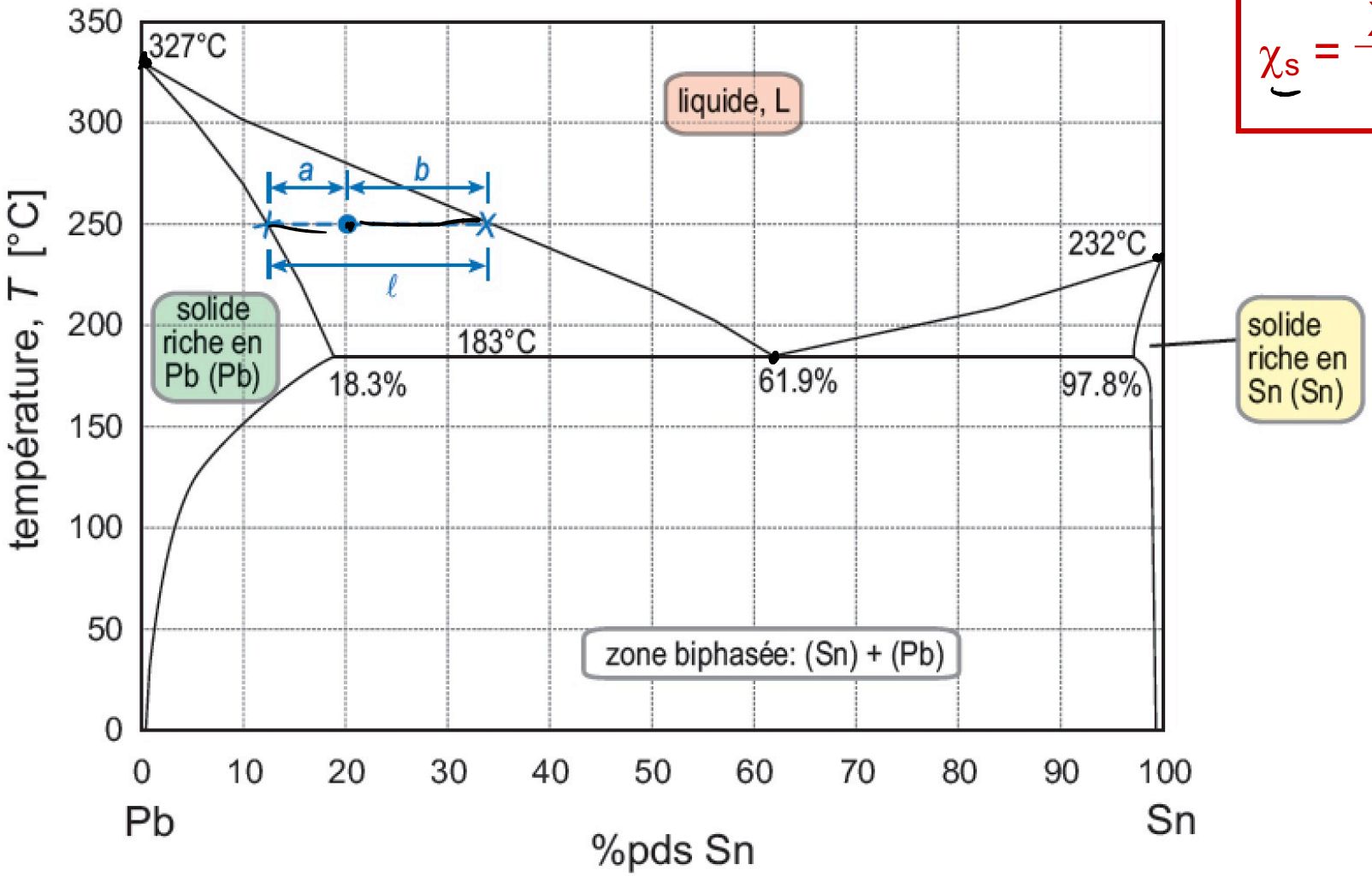
$$\chi_s = \frac{X_{B0} - X_B^L}{X_B^S - X_B^L} = \frac{b}{a+b}$$

$$\chi_L = \frac{a}{a+b}$$

Systèmes binaires

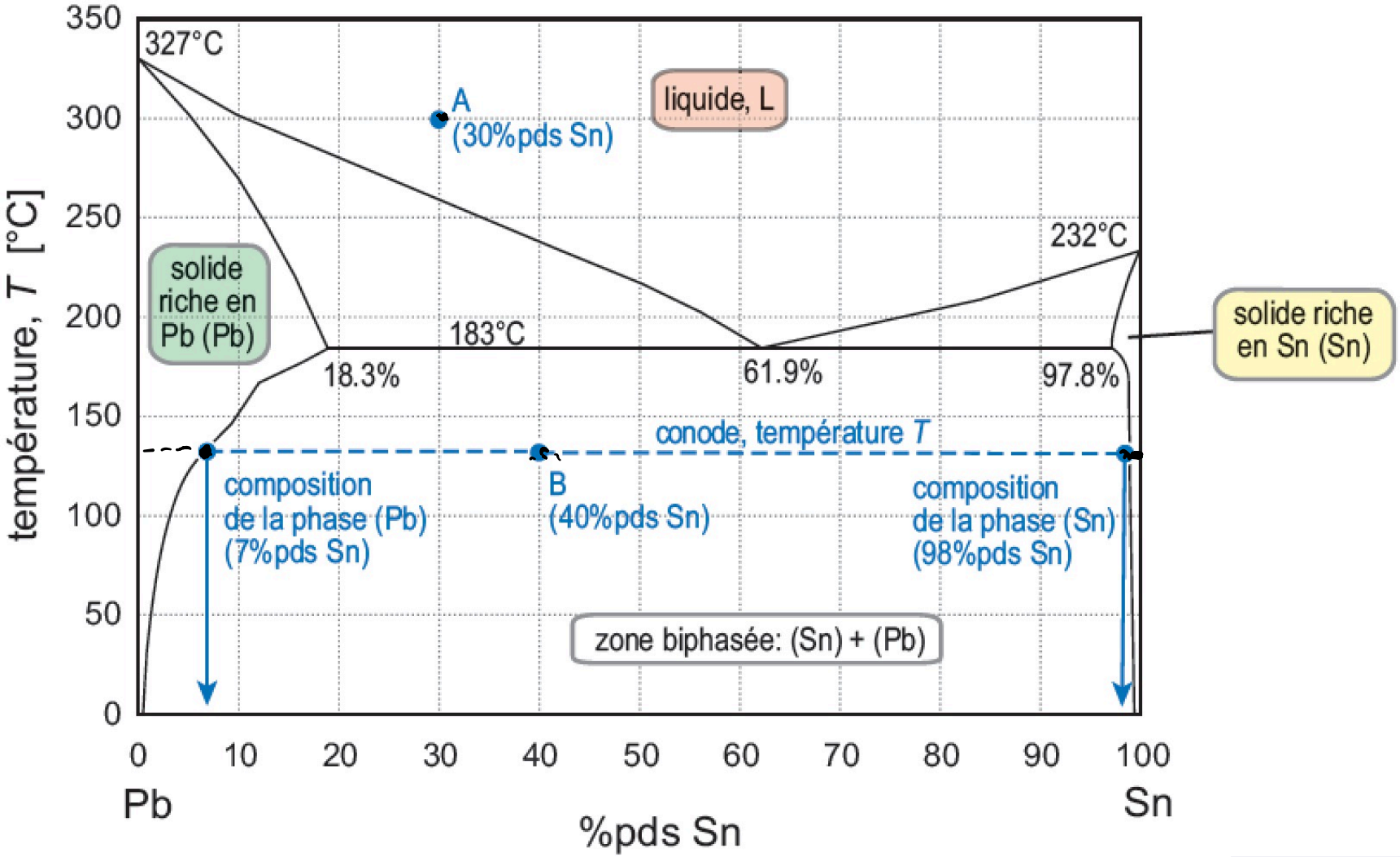
Exemple **Pb-Sn**

$$\chi_s = \frac{X_B^l - X_{B0}}{X_B^l - X_B^s} = \frac{b}{a + b}$$



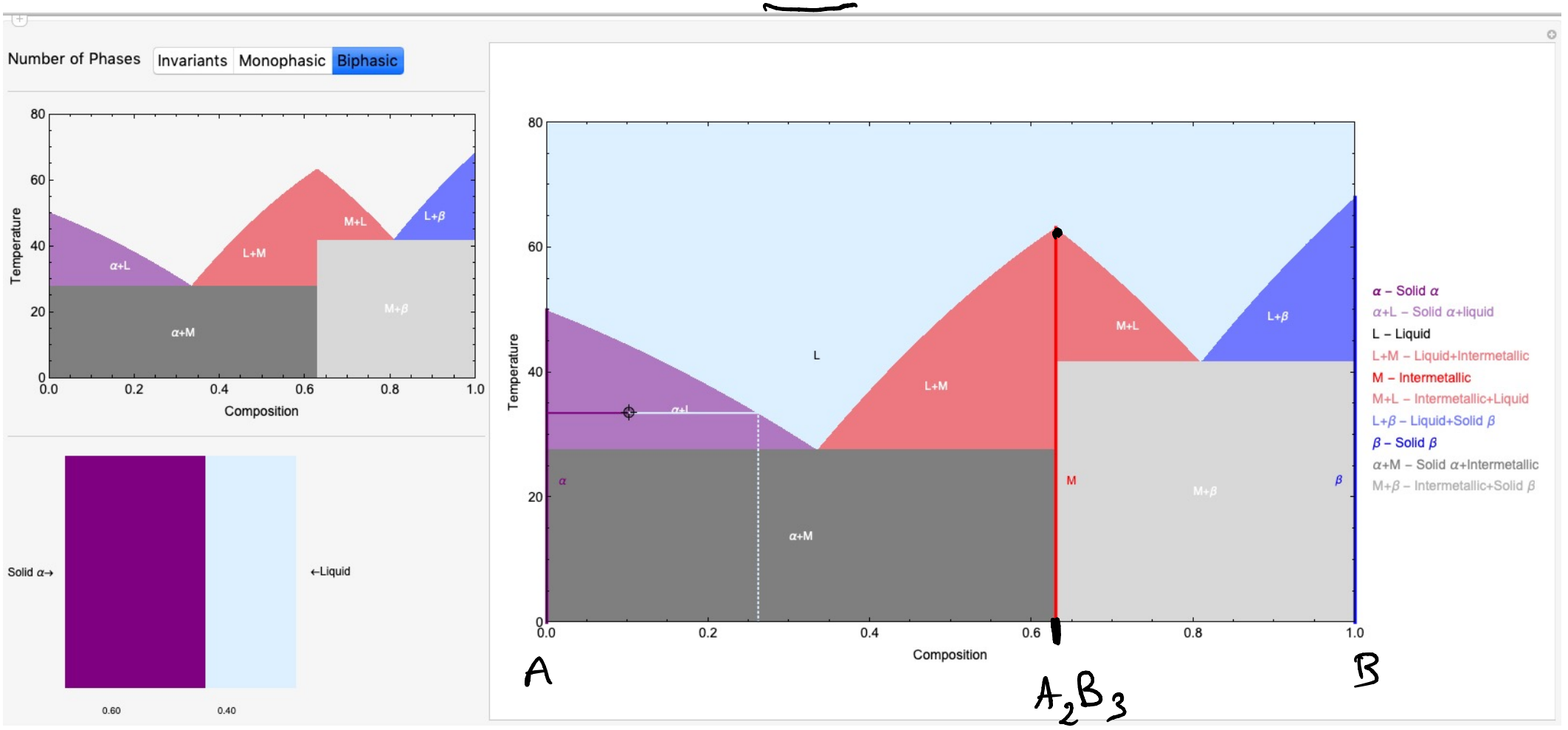
Systèmes binaires

Exemple **Pb-Sn**



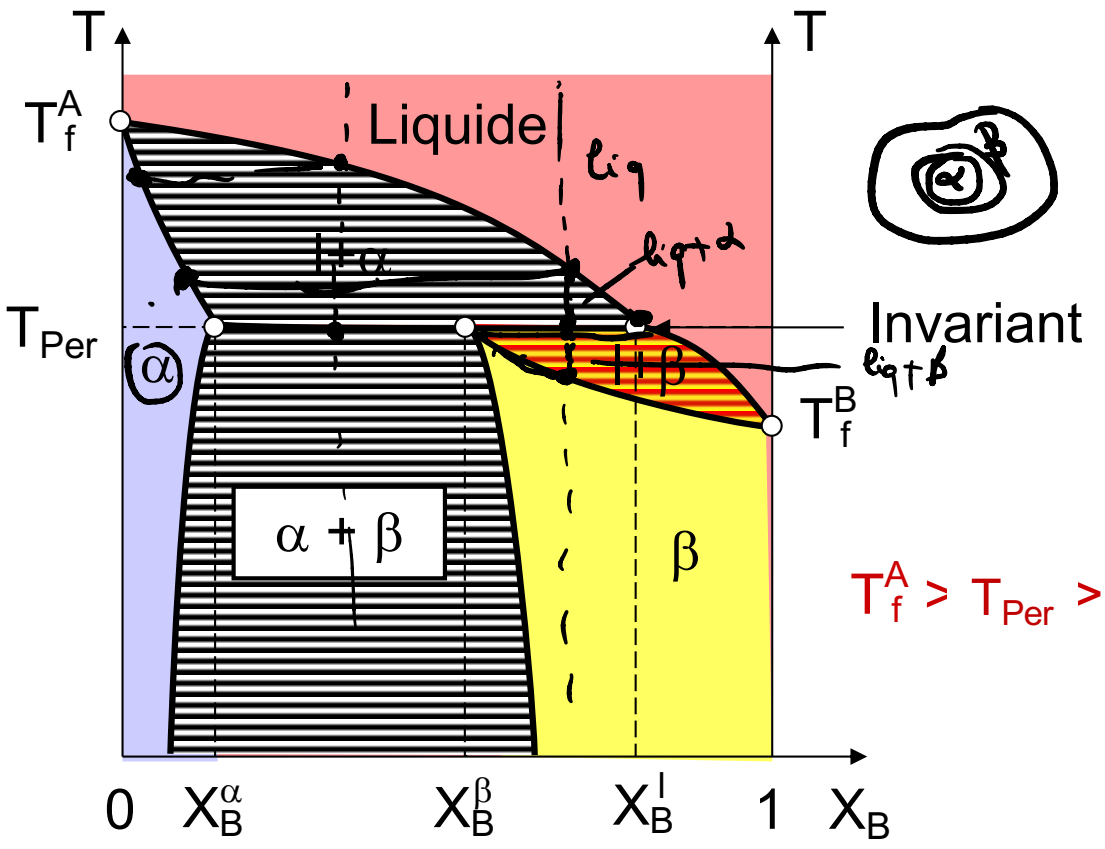
Systèmes binaires

Exemple **interactif** A-B, avec pas de solubilité de B dans A ni de A dans B, et formation d'un intermétallique A_2B_3

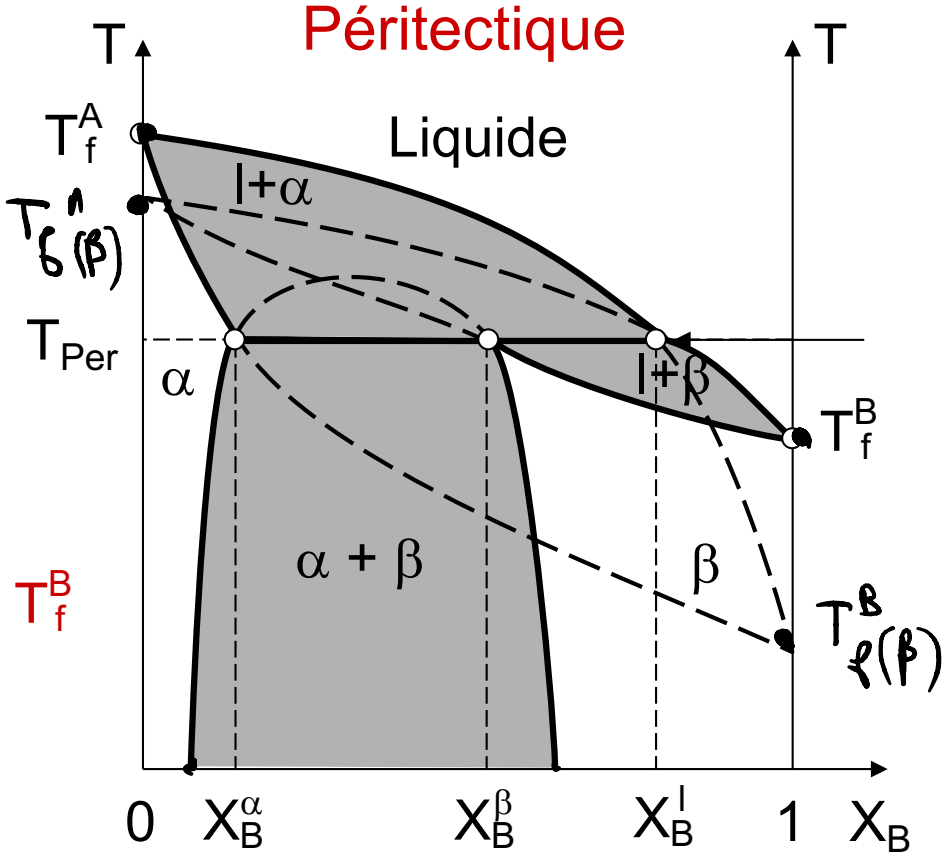


Systèmes binaires

Lorsque la phase liquide co-existe avec deux phases solide α et β situées du même côté, on parle de **péritectique**.



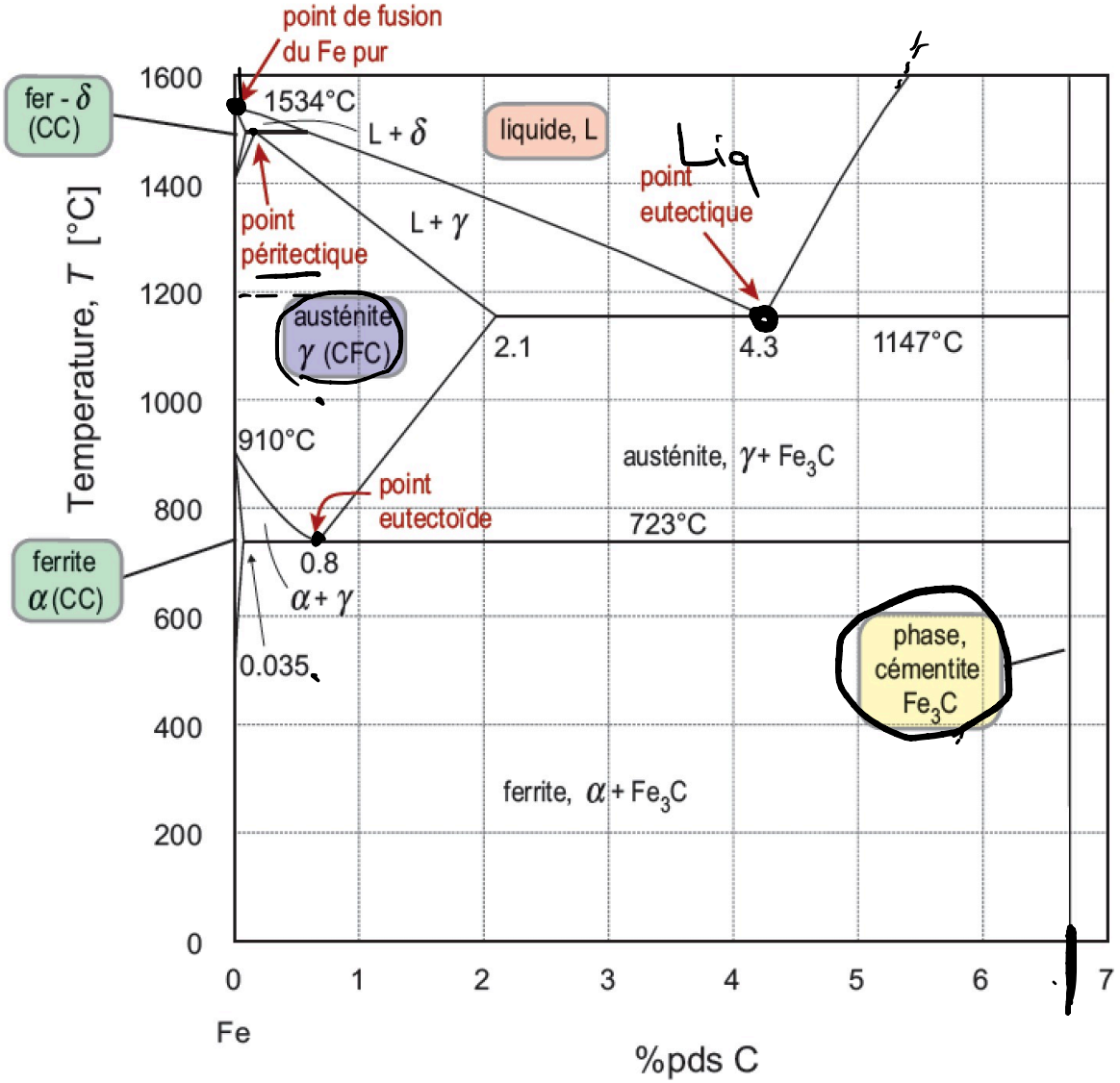
$T_f^A > T_{Per} > T_f^B$

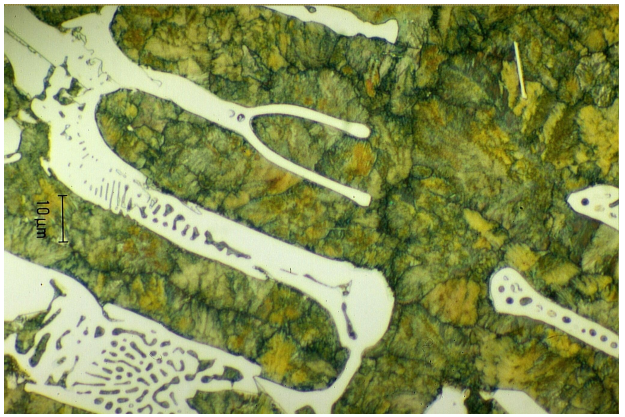


Les mêmes réactions, impliquant une phase parente solide, portent le suffixe "-oïde" : **eutectoïde, péritectoïde**.

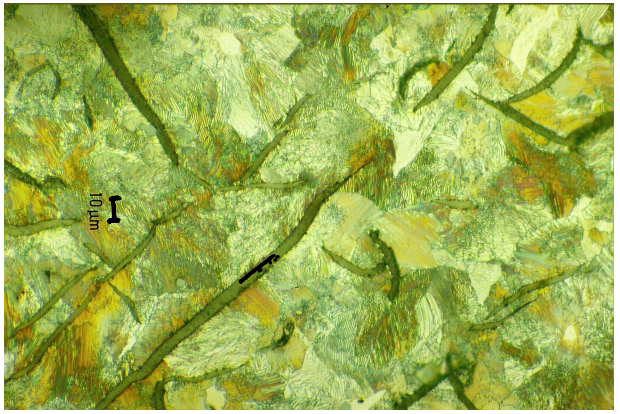
Systèmes binaires

Diagramme Fer Carbone





Exemples de microstructures de fonte



Comment reconnaitre un eutectique, péritectique?

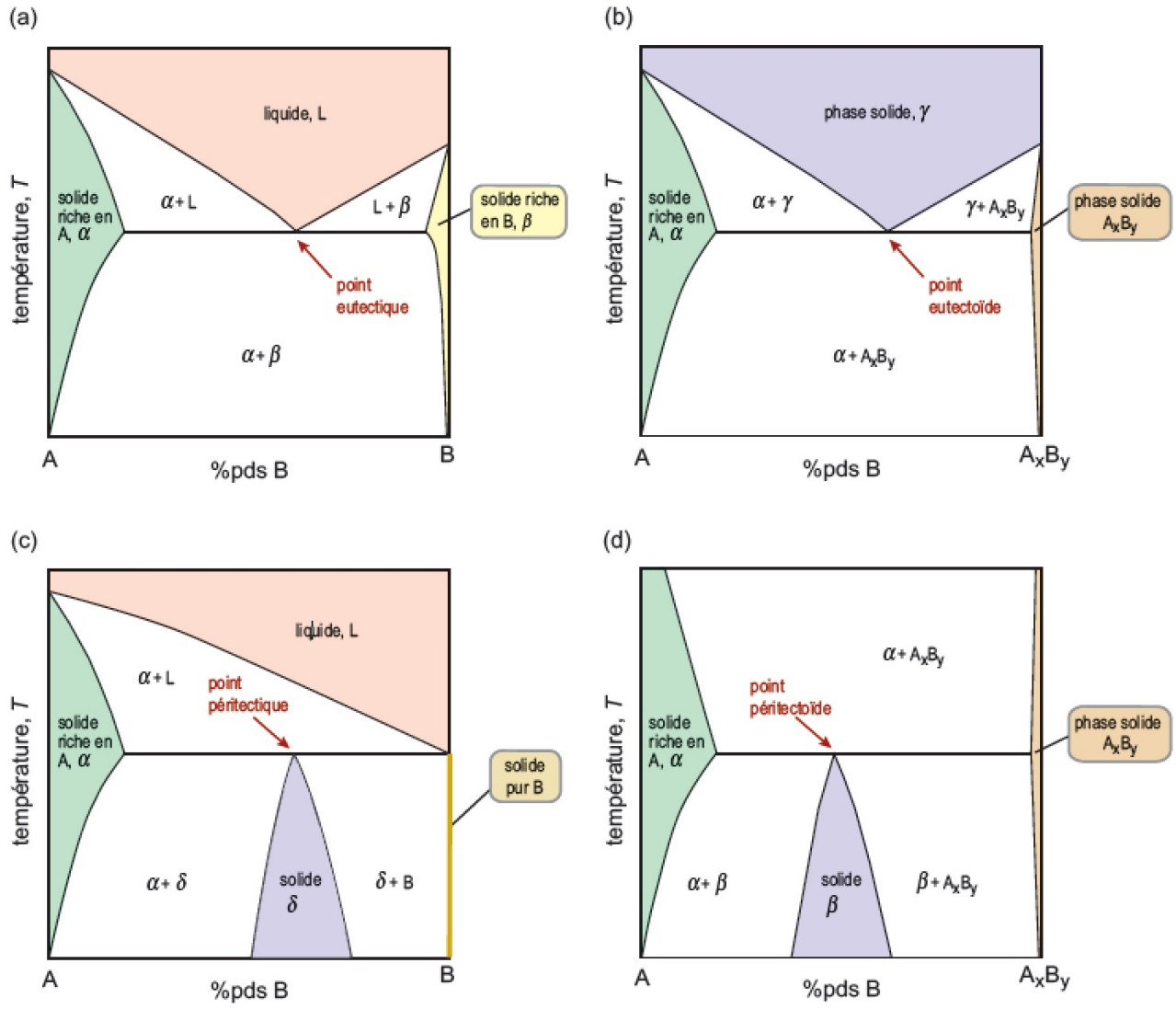
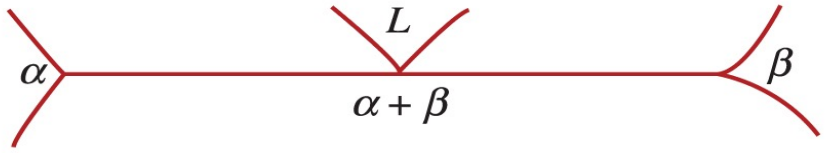
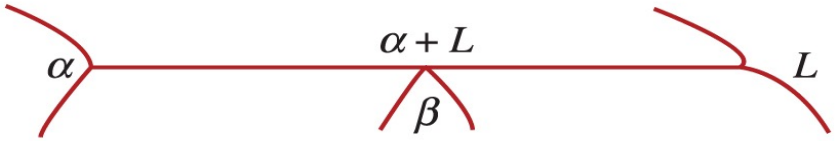
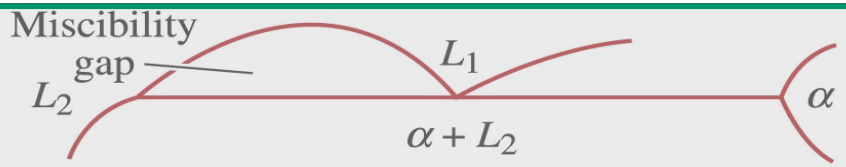
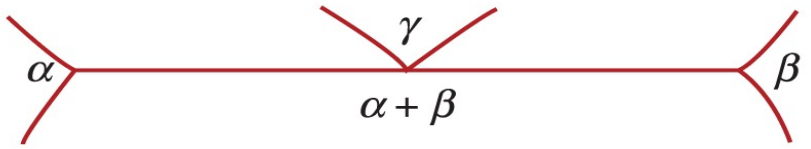
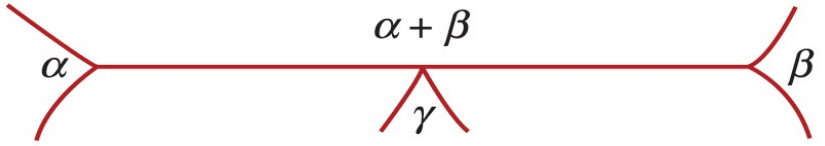


Figure GL2.16 Diagrammes de phases schématiques montrant: (a) un point eutectique; (b) un point eutectoïde; (c) un point péritectique; (d) un point péritectoïde.

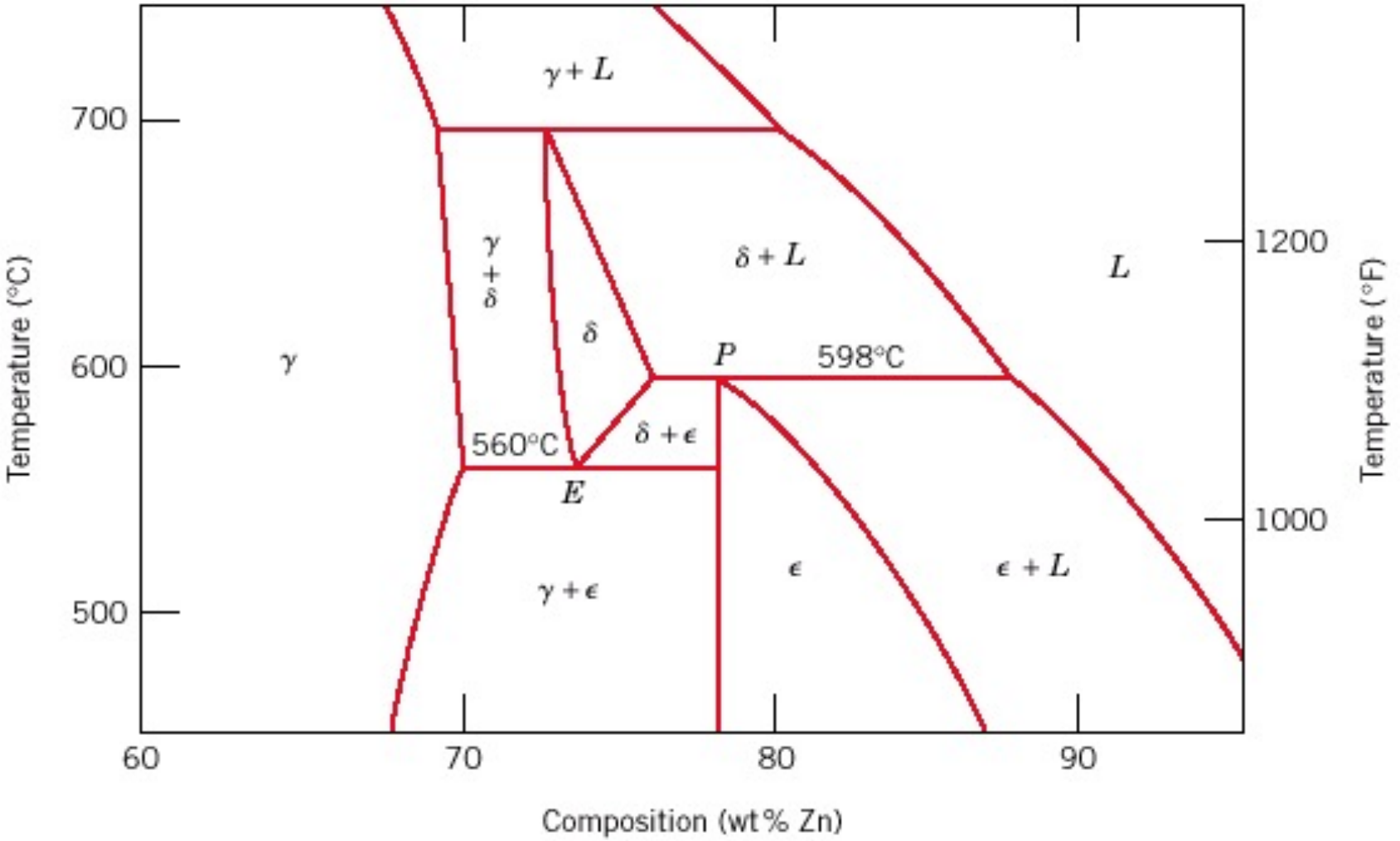
Les lignes horizontales sont les invariants (invariant eutectique…), sur les diagrammes ci-contre les points d'intersection sont indiqués (point eutectique…)

Comment reconnaitre un eutectique, péritectique?

En regardant les phases qui se forment quand la temperature baisse:
(monotectic ici seulement pour info…)

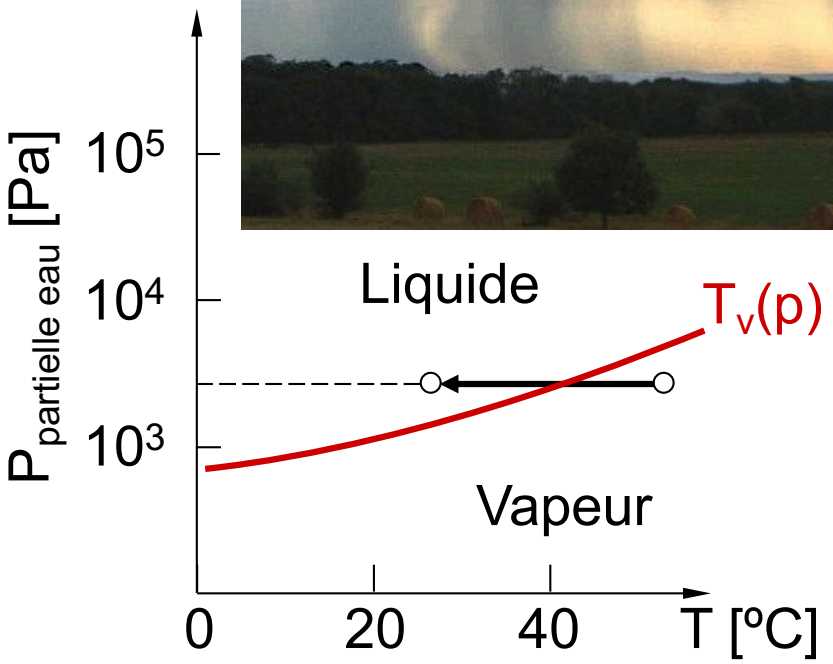
Eutectique	$L \rightarrow \alpha + \beta$	
Péritectique	$\alpha + L \rightarrow \beta$	
Monotectique	$L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$	
Eutectoïde	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	
Péritectoïde	$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	

Exemple Cu-Zn

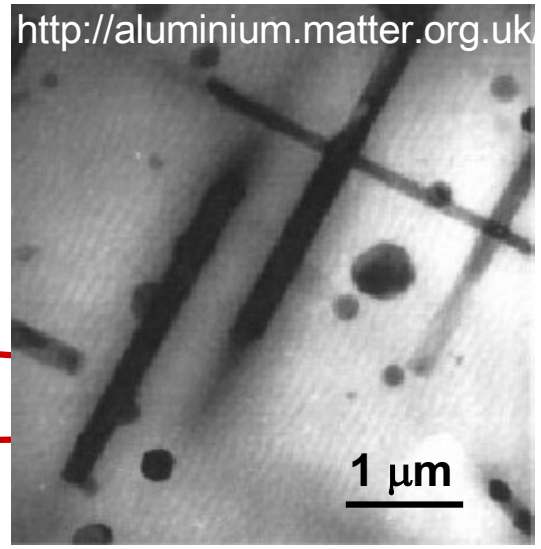


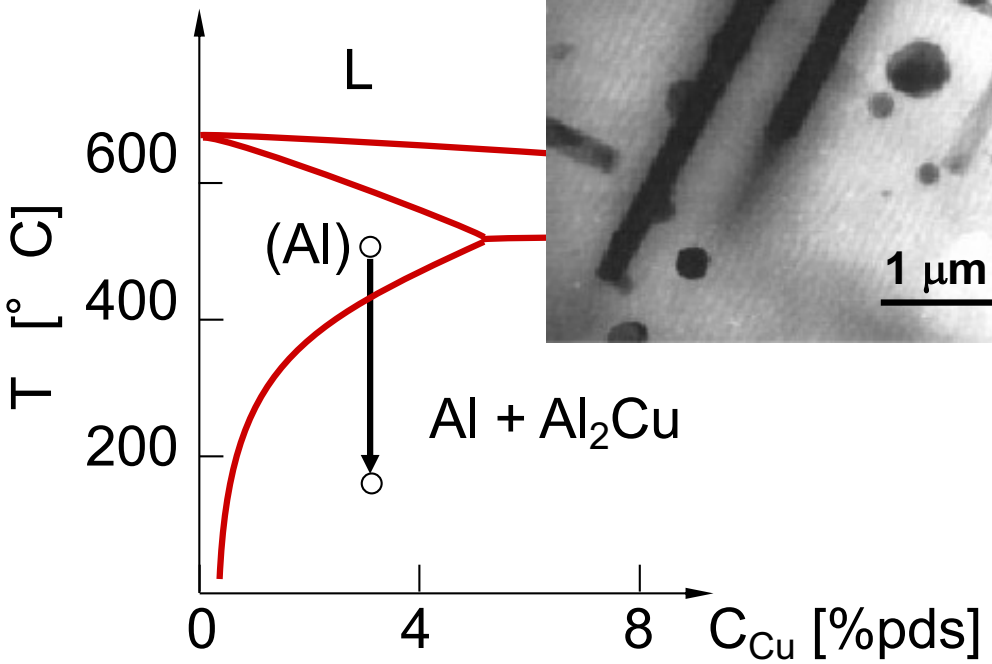
Formation des microstructures

Lorsque l'on amène un système d'un domaine d'équilibre dans un autre, il doit y avoir **formation d'une nouvelle phase**.



Un front chaud humide rencontrant un front froid donne … **des précipitations**!



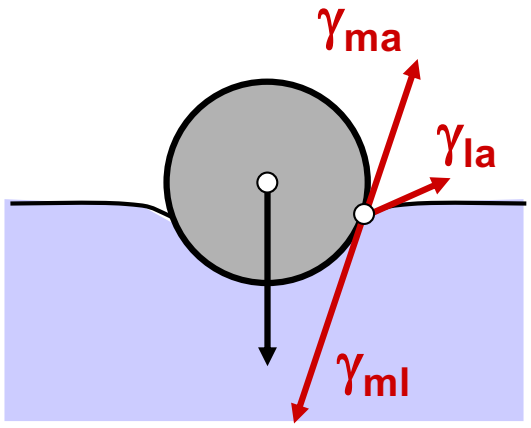


Un alliage Al-Cu refroidi forme des **précipités Al_2Cu**

Energie de surface

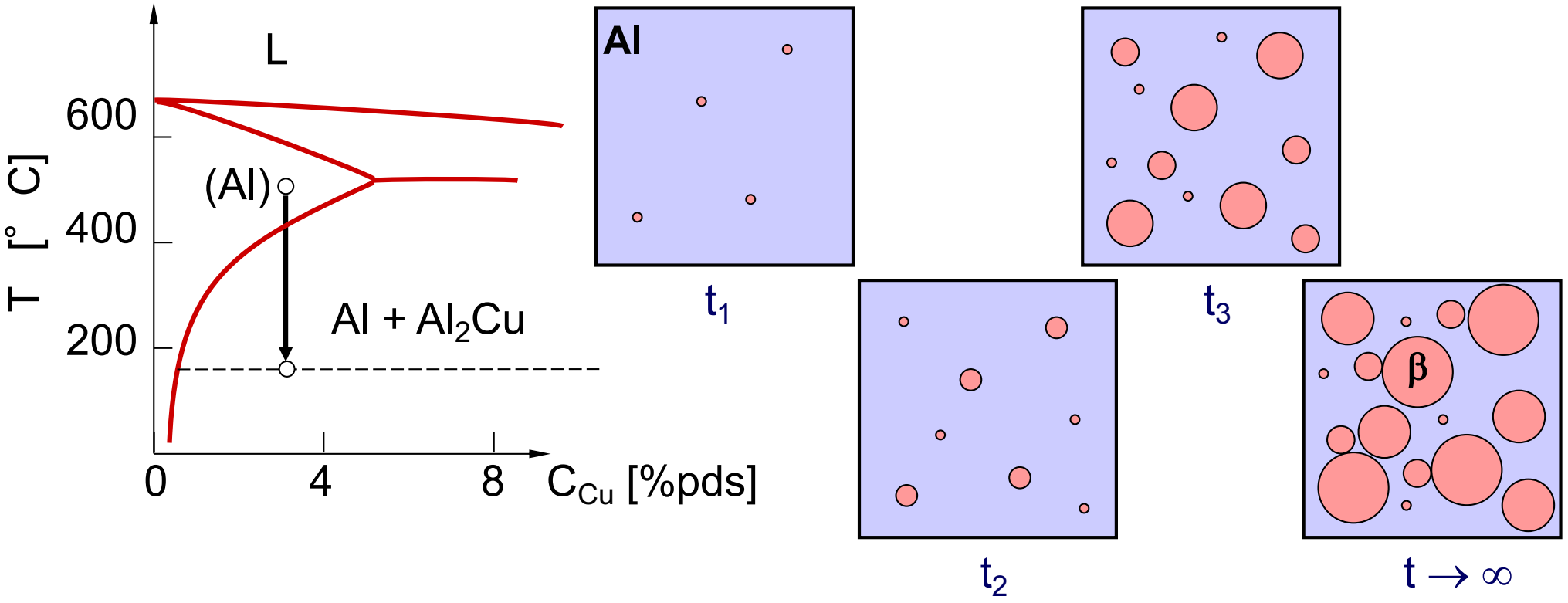
Parfois, la transformation n'a pas lieu directement sur la ligne séparant les domaines (voir par exemple l'eau liquide en dessous de 0° C). Pourquoi?

Parce qu'en précipitant, il y a **création d'une interface entre les phases α et β** et donc **d'une énergie de surface $\gamma_{\alpha\beta}$ [Jm^{-2}]**. Pour former un germe solide de rayon R, il faut donc vaincre l'énergie de surface. Pour cela, deux solutions: mettre des germes (inoculation), ou refroidir en dessous de la température de solidification pour augmenter la force motrice ΔG.



Germination - croissance

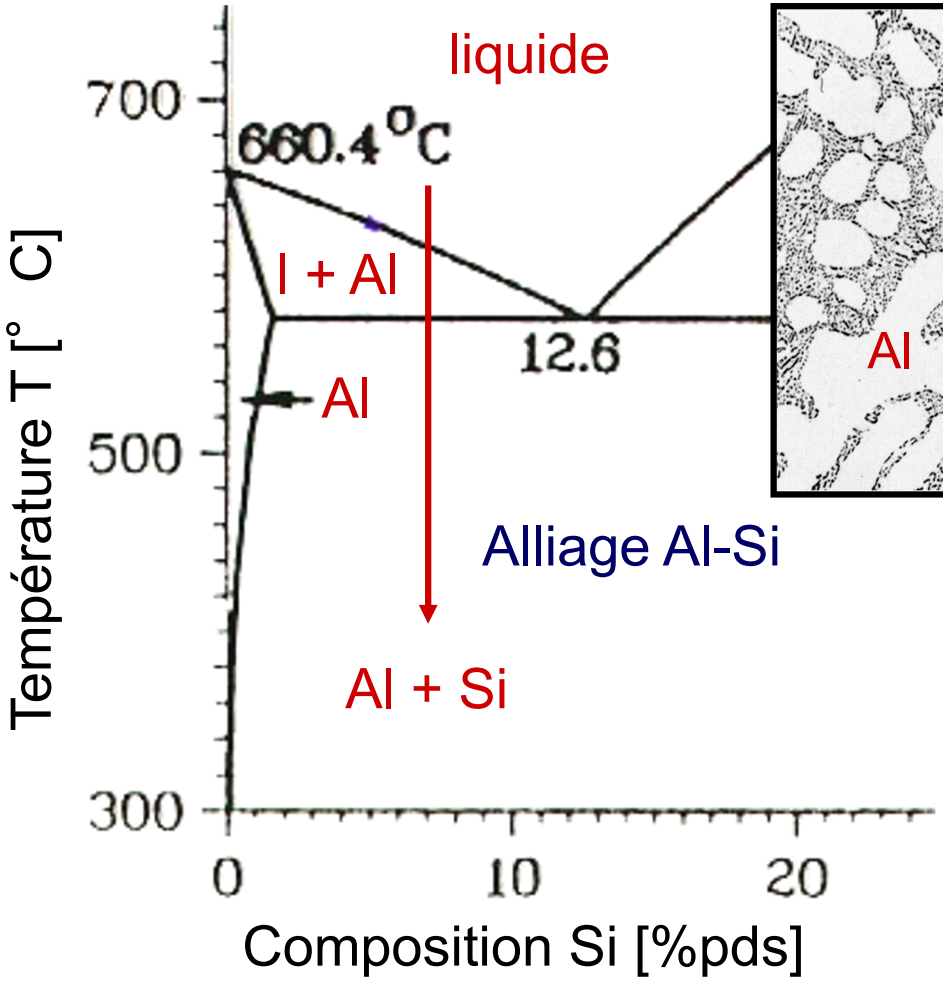
L'énergie de surface étant la principale barrière à la **germination** de la nouvelle phase et la diffusion limitant sa **croissance**, on a la situation suivante à température constante dans un volume ΔV:

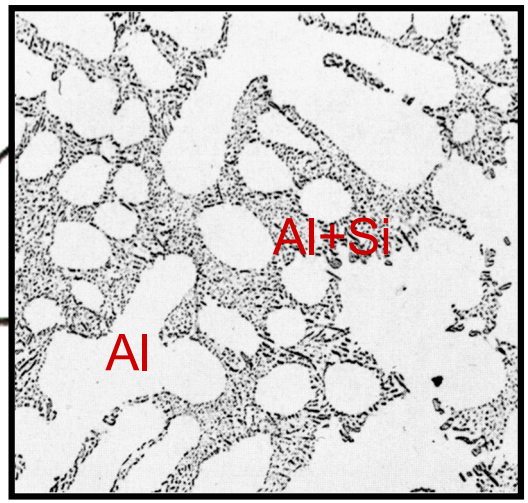


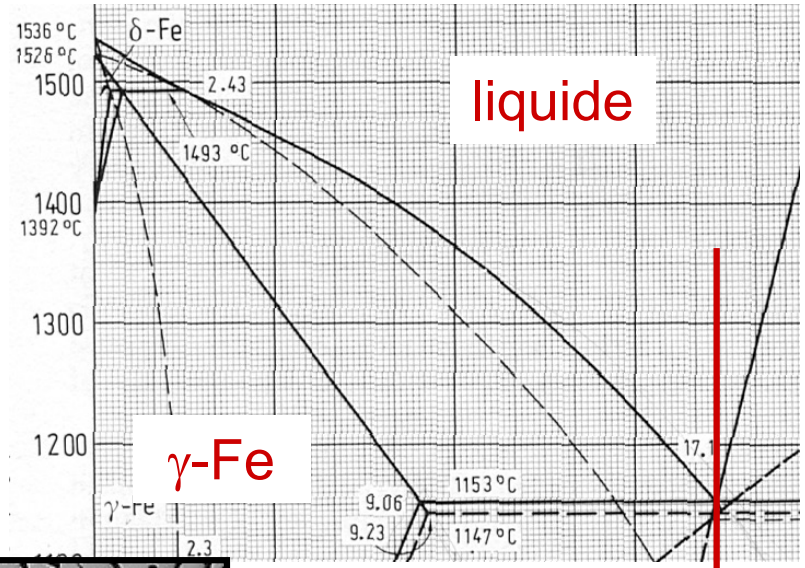
Les premiers germes apparaissent en t_1, croissent alors que de nouveaux germes apparaissent en t_2 et t_3. Pour de grands temps, on atteint la fraction d'équilibre f_β donnée par le diagramme de phase (règle des leviers).

Transformations des métaux

Les **alliages métalliques moulés** présentent donc une microstructure hétérogène.





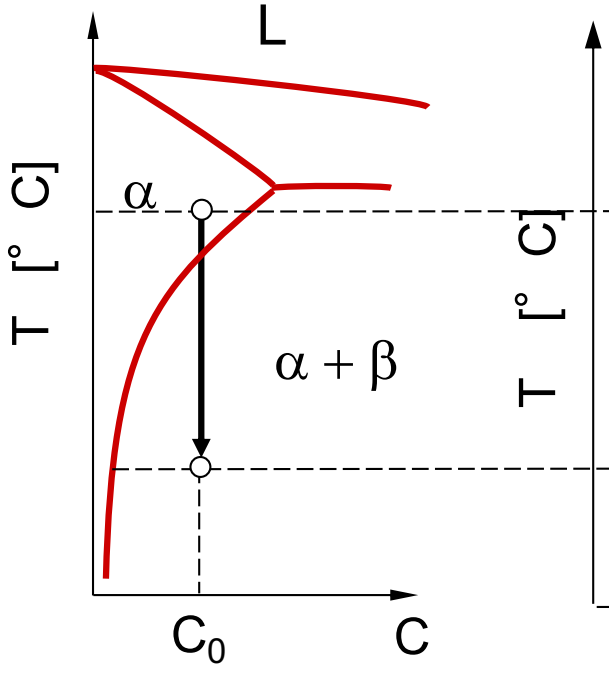


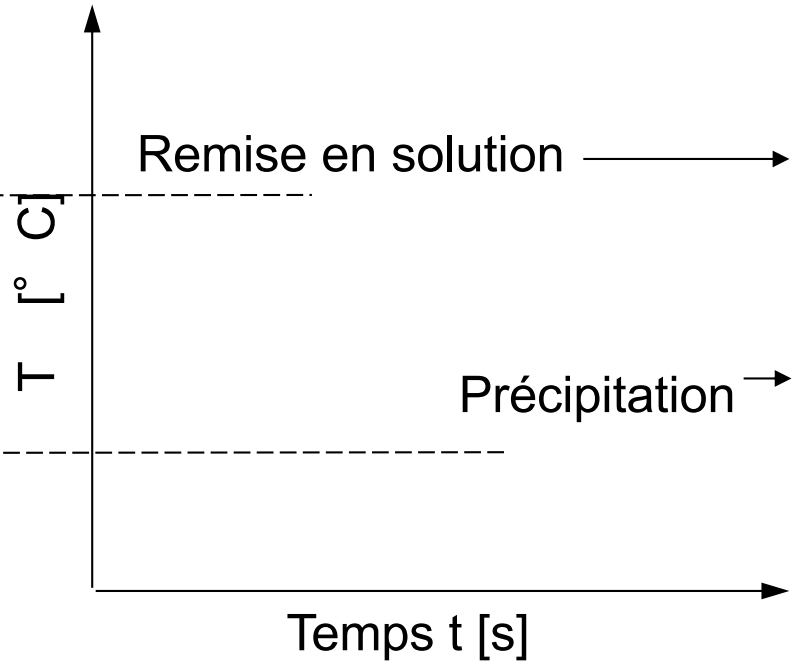
Fonte grise

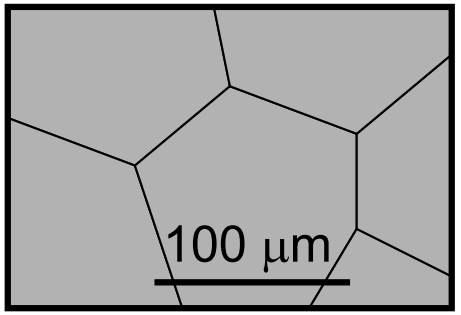
(Fonte blanche
γ-Fe + Fe_3C)

Transformations des métaux (pour info)

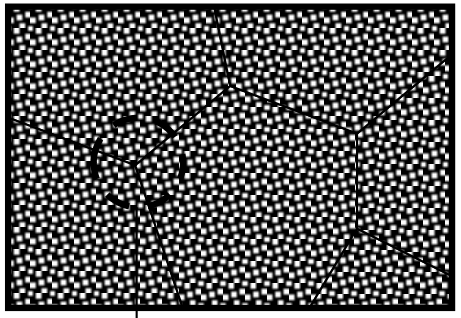
Pour de nombreux alliages, l'alliage après coulée subit un **traitement thermique d'homogénéisation – précipitation**.



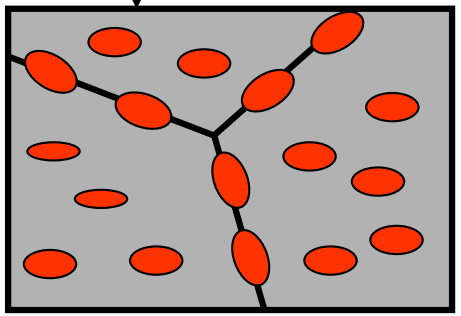




Grains monophasés



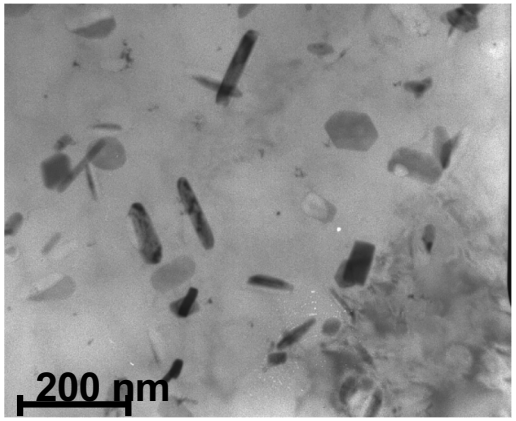
Grains biphasés



Précipités β dans la matrice α

100 nm

Précipité dans un alliage de type Al-Mn



E. Gautier et al, INPL-Nancy

Résumé

- Une seule phase ($N_P = 1$) composée d'une seule espèce chimique ($N_C = 1$, unaire) a 2 degrés de liberté: p et T.
- La règle des phases de Gibbs, $N_{DL} = 2 + N_C - N_P$, donne le nombre de degrés de libertés N_{DL} pour un système quelconque, avec N_C constituants et N_P phases.
- Pour les systèmes binaires à p fixé, tout diagramme de phase peut se décomposer en zones monophasées, zones biphasées et invariants (3 phases en équilibre).
- La règle des leviers donne les proportions de phases à l'équilibre lorsque 2 ou 3 phases sont en présence.
- Les eutectiques et péritectiques représentent les configurations les plus fréquentes des domaines monophasés et biphasés pour des constituants ou des phases non miscibles.
- Lors d'une transformation de phases, il y a germination d'une (voire de deux pour des eutectiques) nouvelle(s) phase(s).

A retenir du cours de la semaine 10

- *Bien connaître les définitions de phase, constituent, solvent, soluté, composition, eutectique, péritectique, eutectoïde, péritectoïde.*
- *Savoir lire un diagramme de phases simple (binaire), trouver les phases en présence en fonction de la température ou de la composition.*
- *Savoir utiliser la règle des leviers pour trouver la composition de la phase solide et de la phase liquide à une température donnée, pour un alliage binaire.*