

Cours No 12.1/2
Diagrammes de phases

V. Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



Table des matières

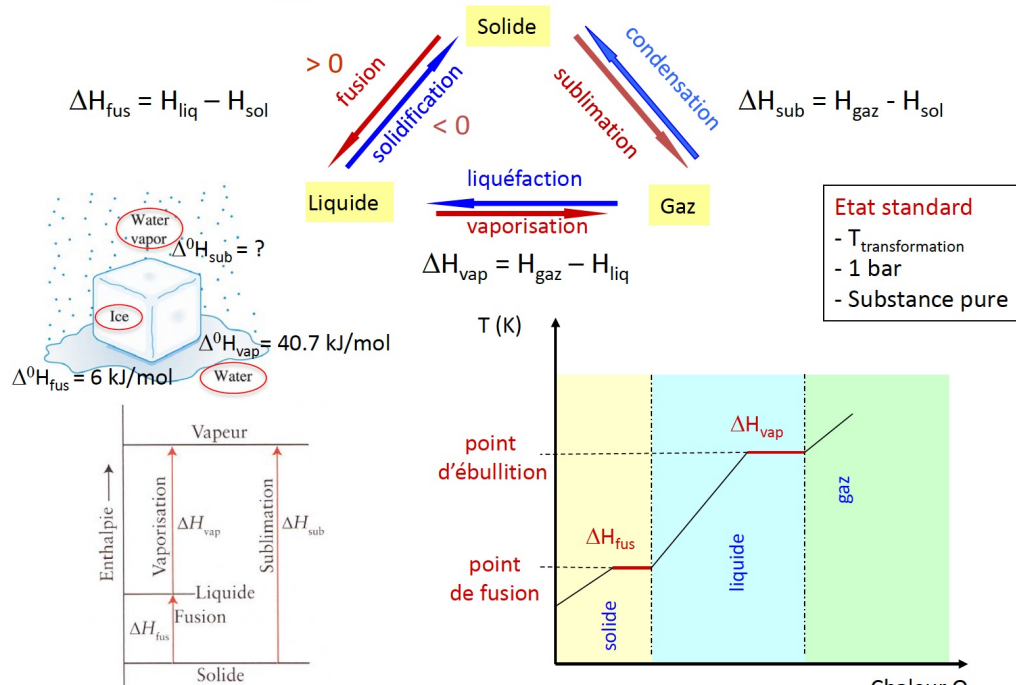
- Introduction
- Phases et constituants
- Systèmes unaires
- Règles des phases de Gibbs
- Systèmes binaires
- Quelques points sur les transformations de phase et la germination

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, mais sans réaction chimique, 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 ensuite ont un effet sur les propriétés mécaniques et fonctionnelles des matériaux.

À pression atmosphérique, produit pur

Enthalpies de changement d'état

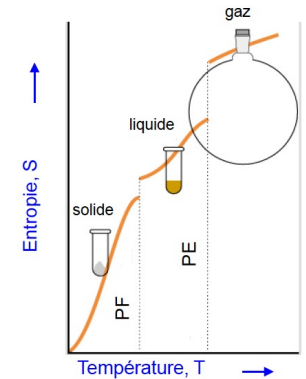
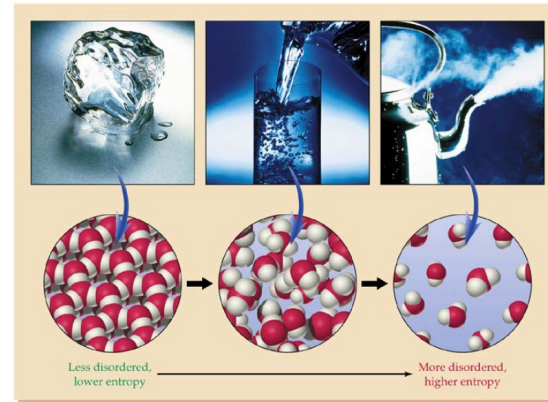


cours 8.1. - thermodynamique

14

Variation d'entropie associée à un changement d'état

phase: solide liquide gazeux



$S_{substance}$ augmente:

- elle fond
- elle se vaporise
- T augmente

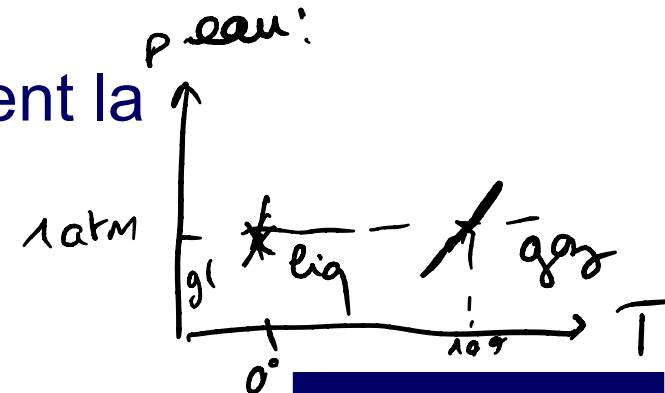
$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f}$$

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

cours 8.1. - thermodynamique

26

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



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.

Systemes



Variables “intensives”

P [Pa] : pression

T [° C, K] : température

X_j [%mol] : composition molaire

Variables “extensives”

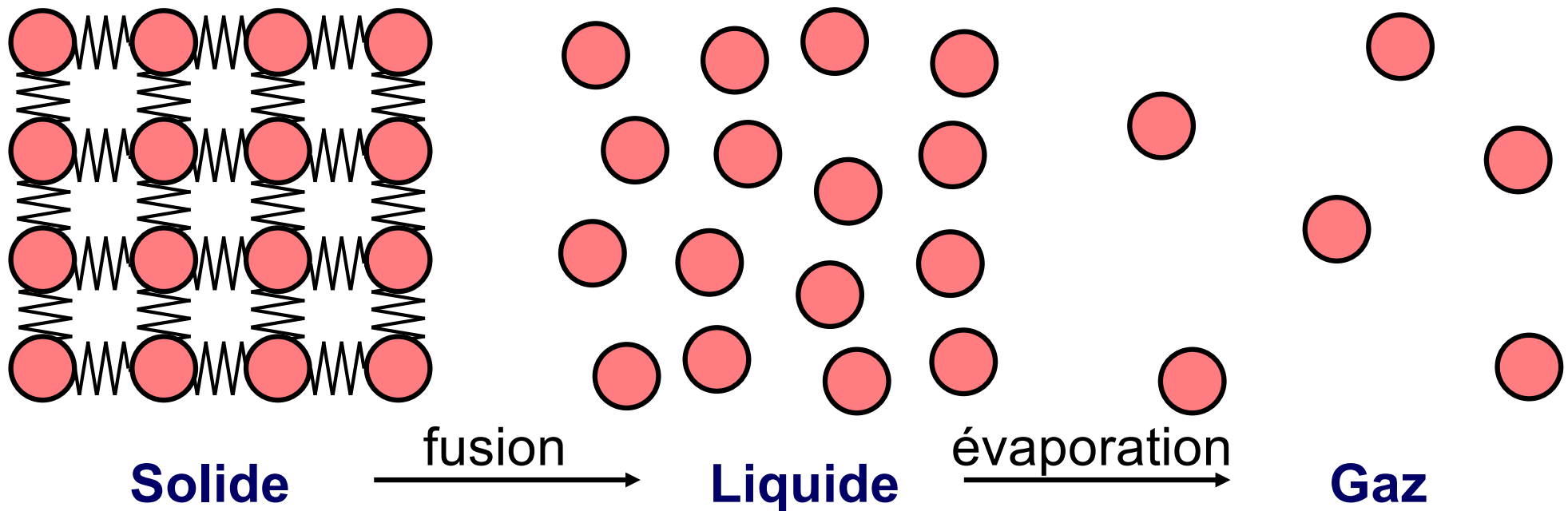
V [m³] : volume

H [J] : enthalpie (énergie, P cste)

N_j : nombre de moles

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 $\langle r \rangle \cong 10 \times r_0$.

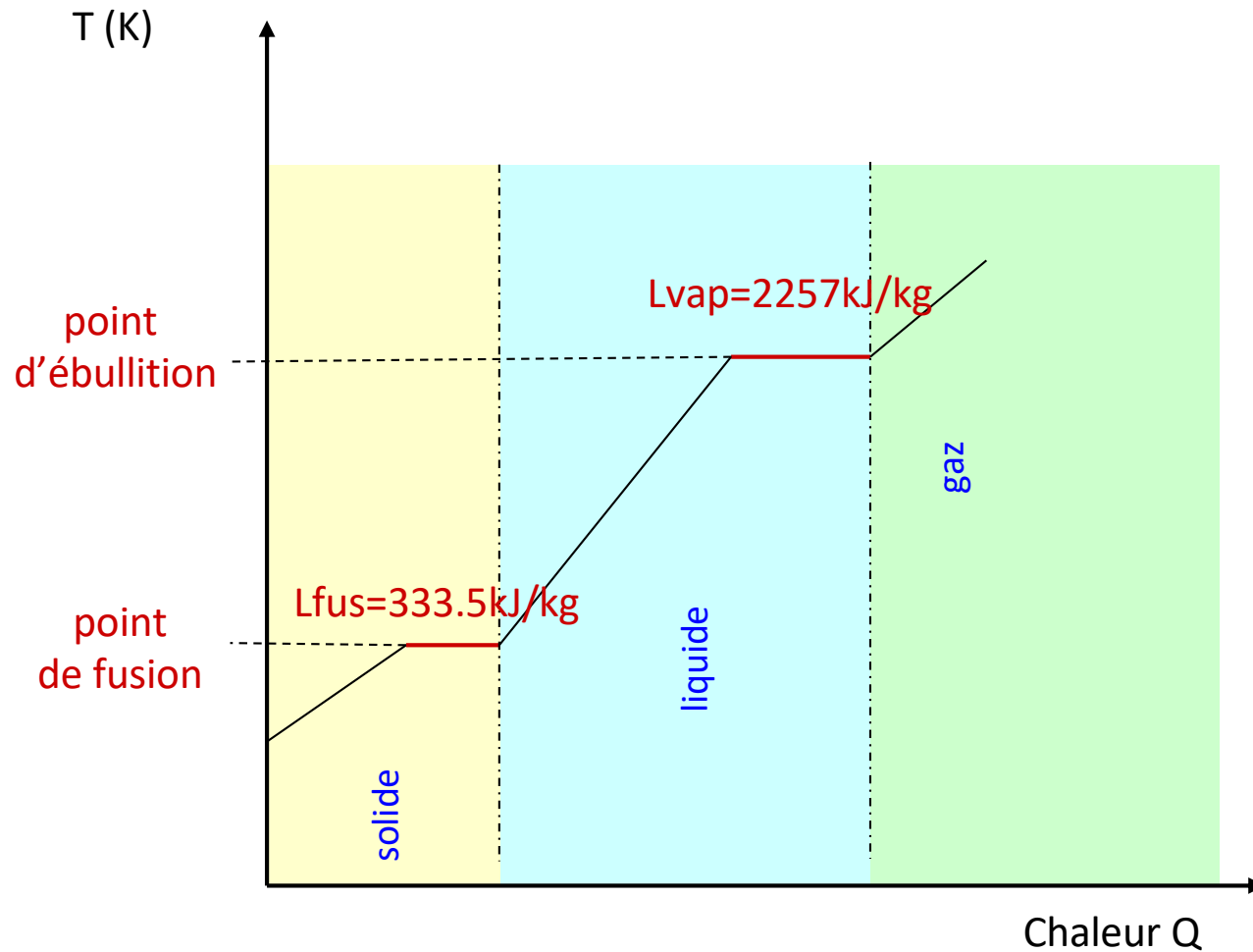


A chacune de ces transformations est associée une **chaleur latente** (de fusion, de vaporisation), souvent exprimée en J/kg

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

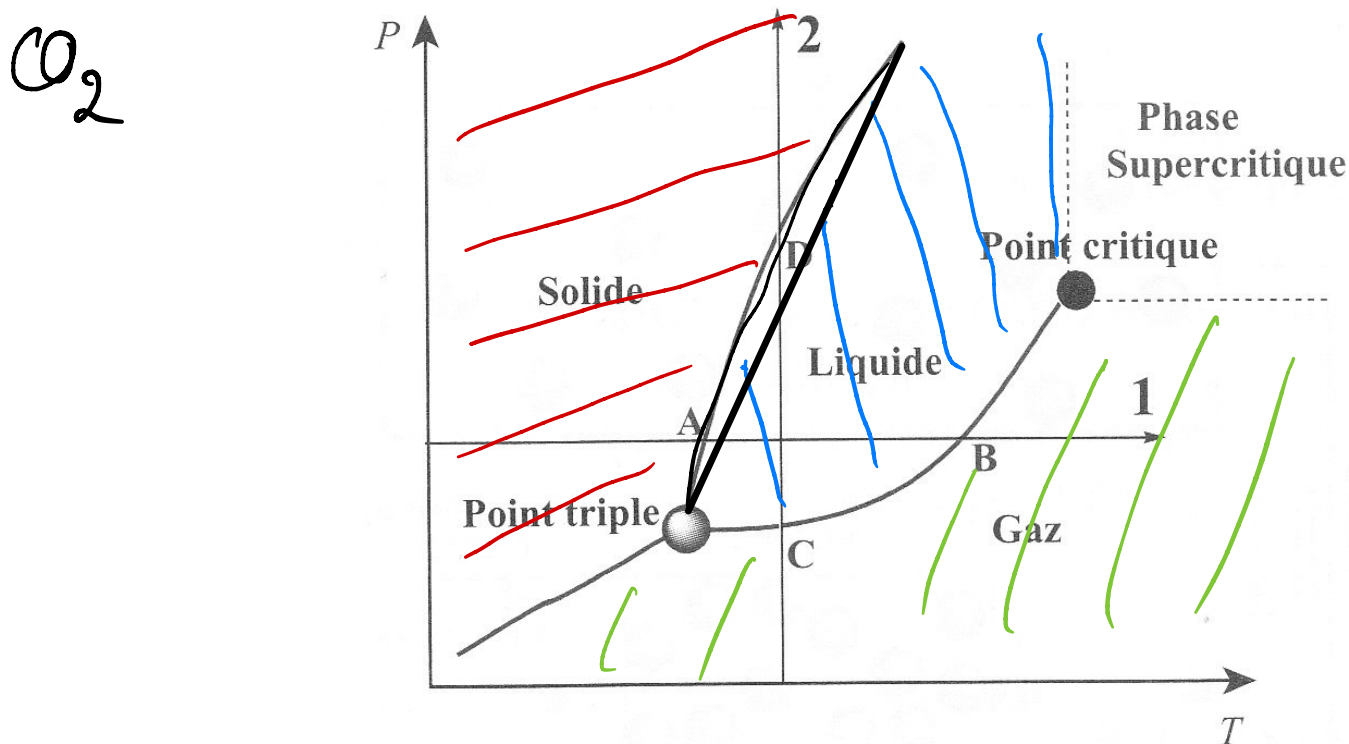
Systemes unaires

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



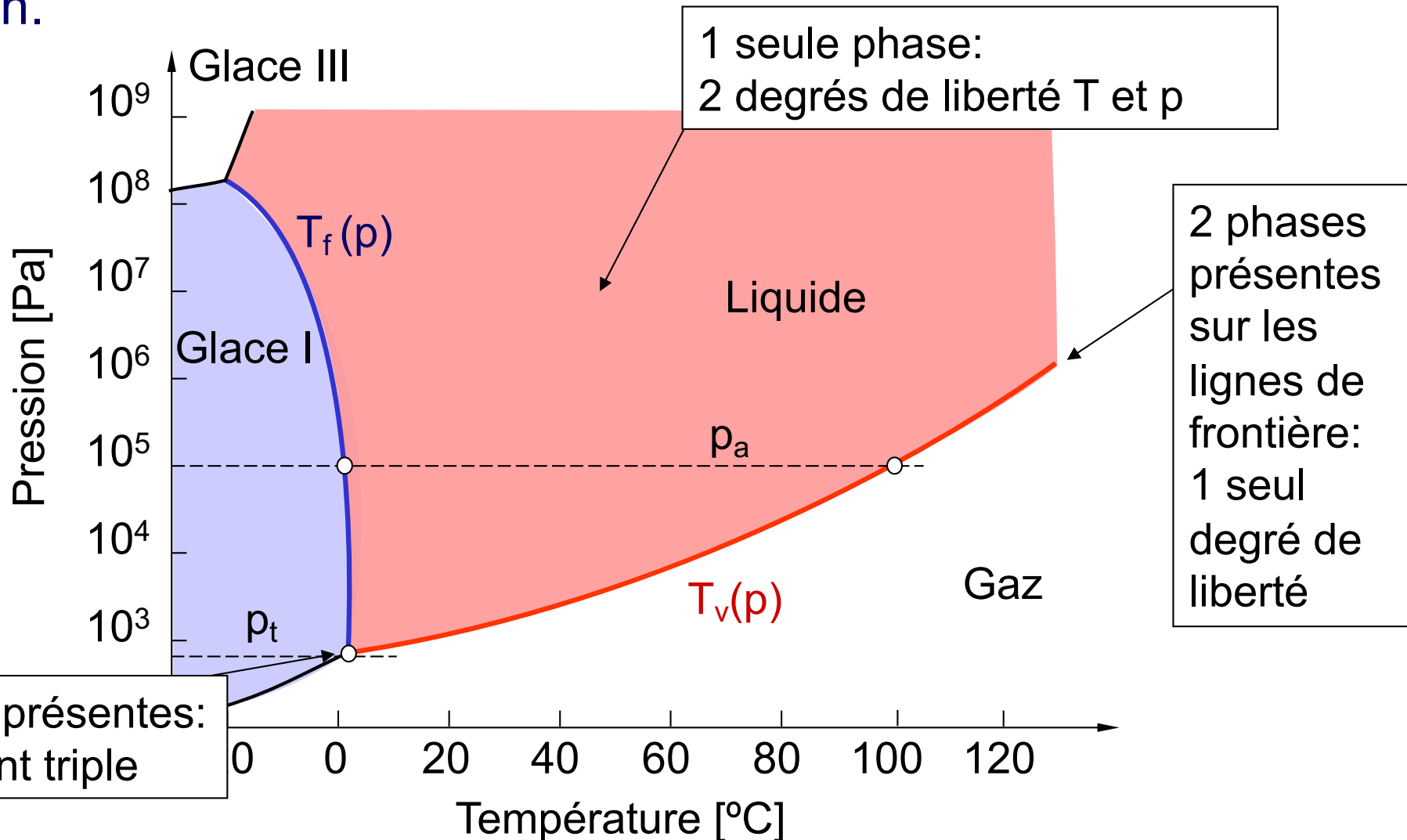
Définitions

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.



Systemes 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.

$$G_{A,l}^m = G_{A,g}^m = G_A^m$$

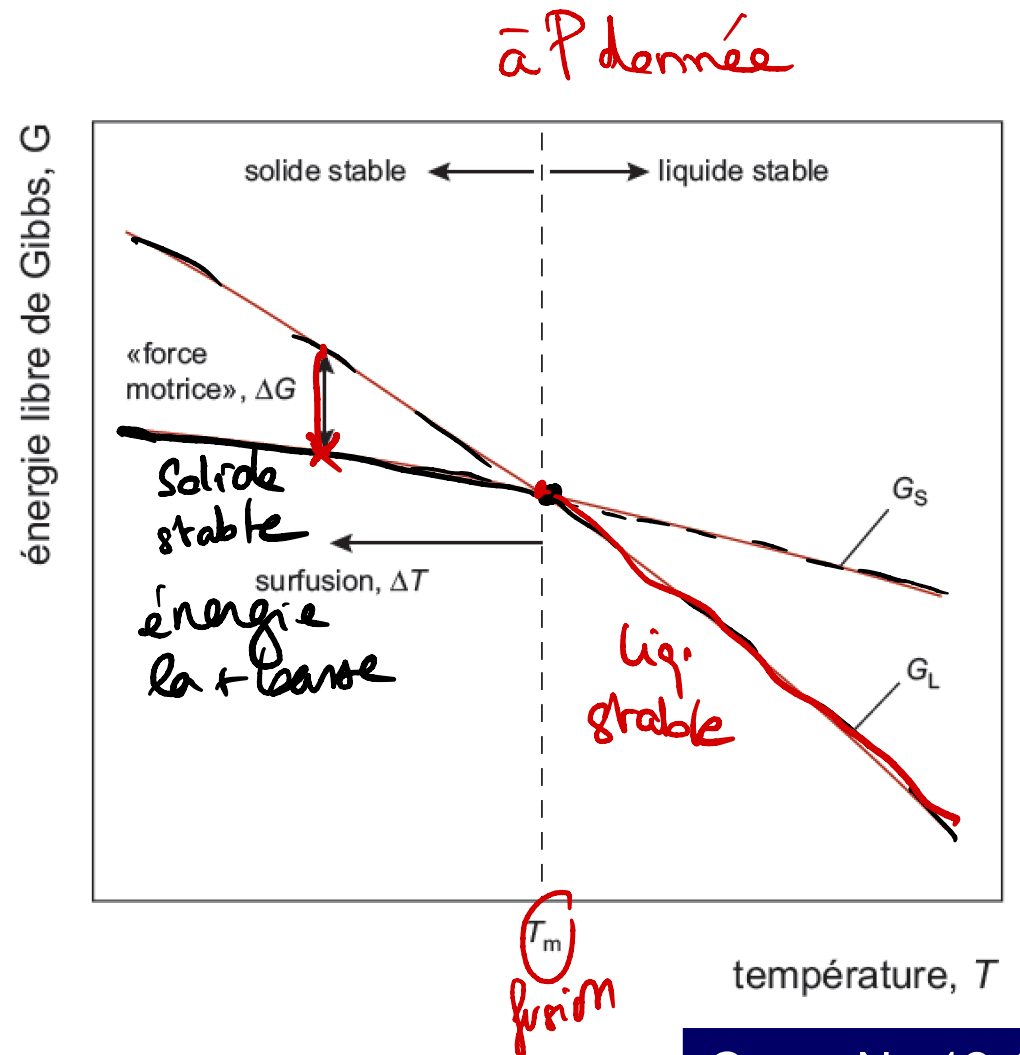
Cette condition réduit à **1 le nombre de degrés de liberté** du système .

- 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**:

$$G_{A,s}^m = G_{A,l}^m = G_{A,g}^m = G_A^m$$

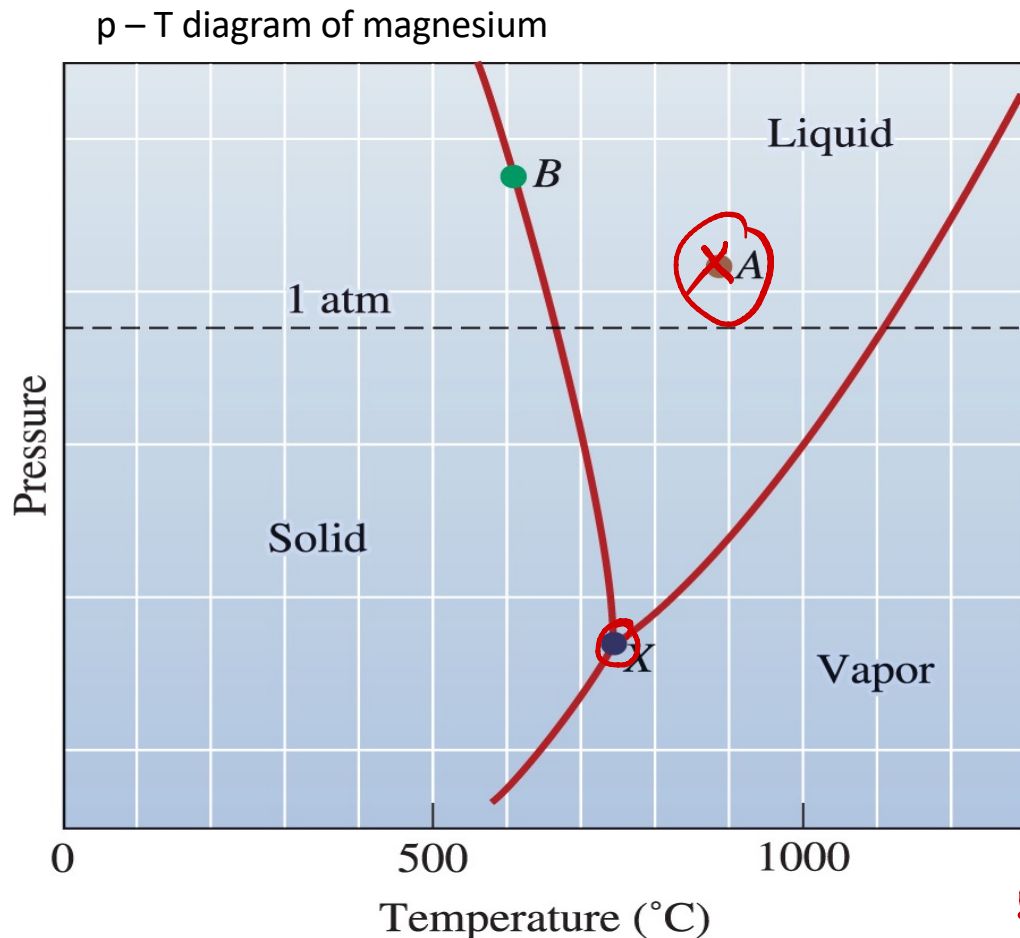
Systemes unaires

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.



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 nombre de degré de liberté N_P , aussi appelé variance V , selon:



La règle de phase:

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

variance = nombre de degré de liberté

$$V = 2 + 1 - 1 = 2 \text{ au pt } A$$

\uparrow \uparrow
 T, P nombre de constituants

en B : $V = 2 + 1 - 2 = 1 \Rightarrow V = 1$

en X : $V = 2 + 1 - 3 = 0$

Systemes à plusieurs 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.

Solide cristallin CFC à $T, P \rightarrow$ phase $\alpha, \beta, \gamma \dots$
CC à une température autre phase β cette grecque par convention

Définitions: Phases et constituants

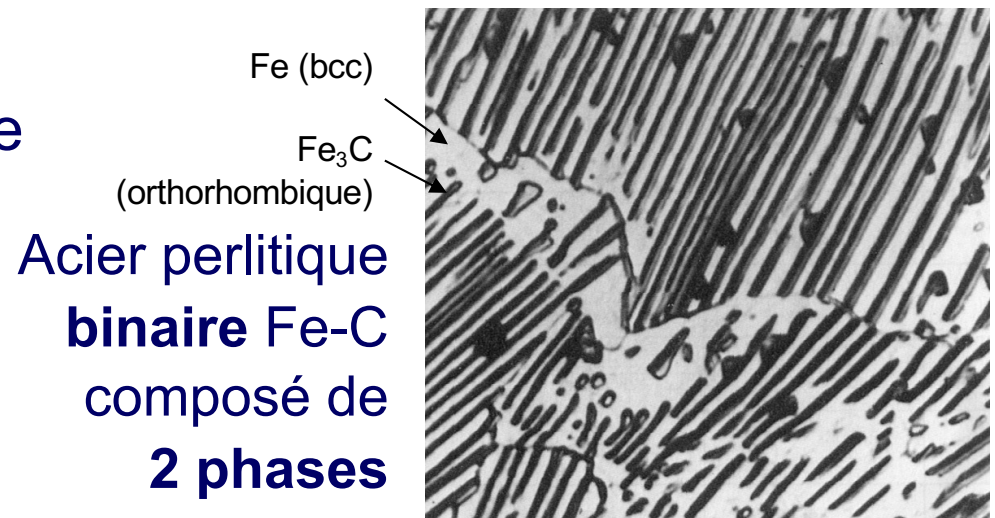
Un système est **multi-constitué** s'il contient plusieurs atomes ou molécules (on parlera d'un alliage ou d'une solution, par exemple).

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**
(H₂O) composé de
2 phases
(glace+eau)



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 H₂O (85-88%) et d'alcool éthylique CH₃CH₂OH (15-12%)

solvant: eau

soluté: l'alcool

sucrose dans le thé: solvant eau
soluté: saccharose

Définitions: solvant, soluté, composition

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

$X_A + X_B = 1$ Composition **molaire**: $X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$, $X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$ [-]

$C_A + C_B = 1$ Composition **massique**: $C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$, $C_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$ [-]

$$\frac{C_A}{M_A} = \frac{N_A M_A}{N_A M_A + N_B M_B} = \frac{\frac{N_A}{N_A + N_B} M_A}{\frac{N_A}{N_A + N_B} M_A + \frac{N_B}{N_A + N_B} M_B} = \frac{X_A M_A}{X_A M_A + X_B M_B} = \frac{X_A M_A}{X_A M_A + (1 - X_A) M_B}$$

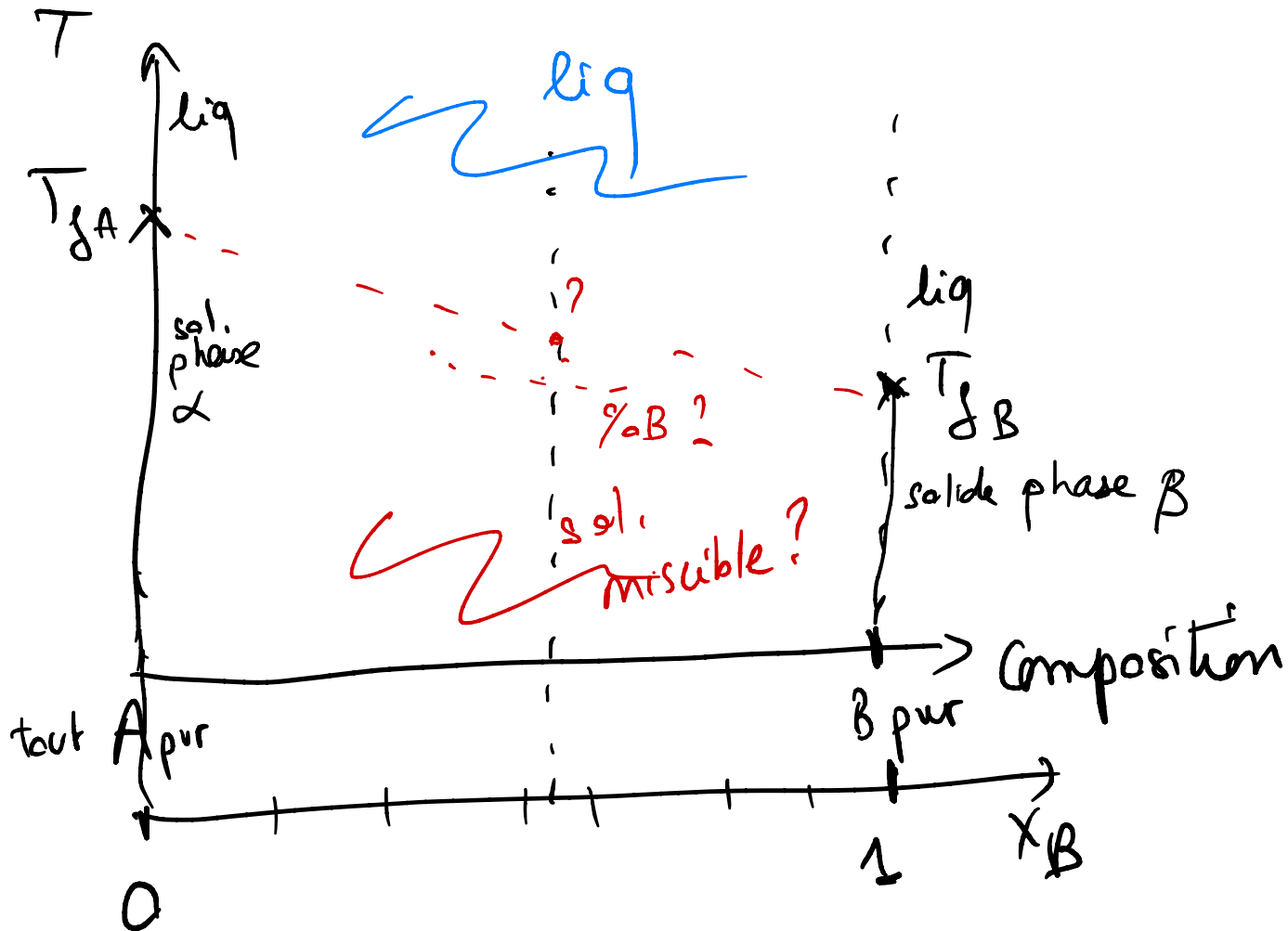
N_A : nombre d'atomes (ou de moles) de A, et N_B de B

m_A : masse de A, m_B : masse de B

M_A et M_B : masses molaires de A et B

Systems binaires...

A, B Pression reste constante on fixe $P = 1 \text{ atm}$.



Systemes binaires totalement miscibles

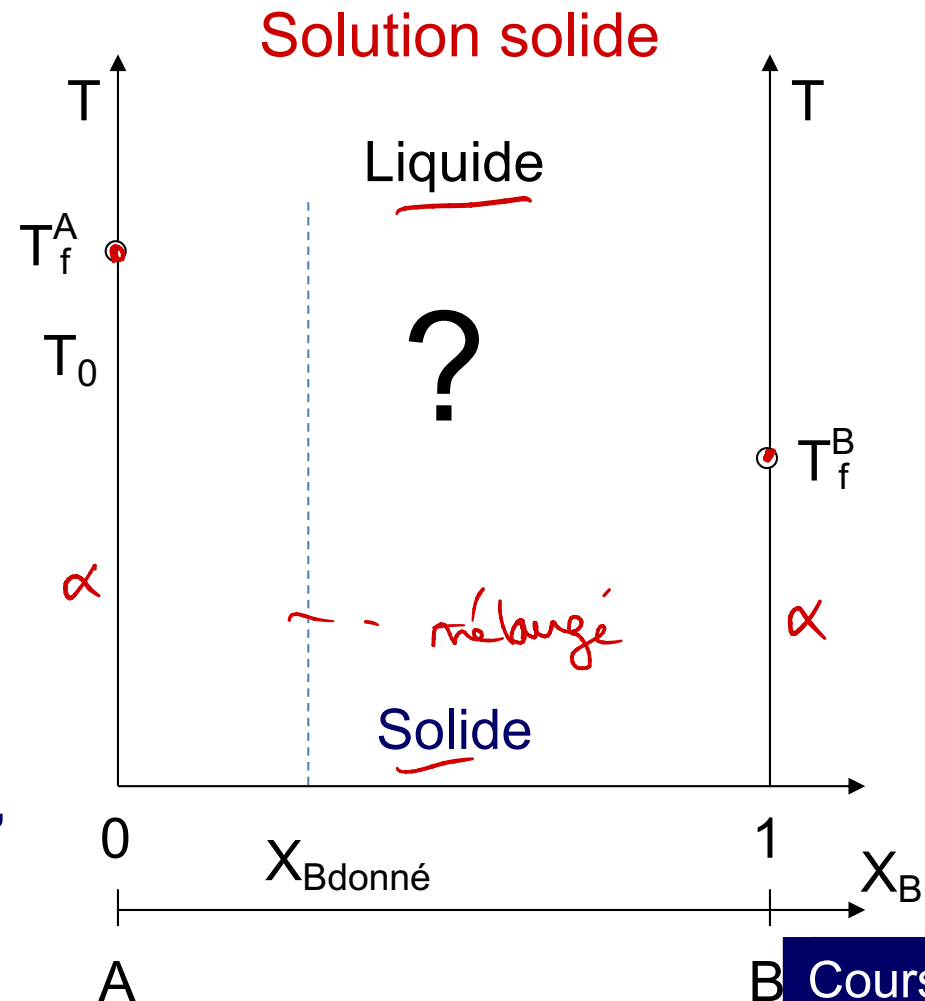
Considérons maintenant un système binaire de deux constituants A et B formant une seule phase solide, c'est à dire **totalement miscibles**. *en phase solide*

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 ?



Systemes binaires totalement miscibles

Deux phases en coexistence et 3 variables intensives:

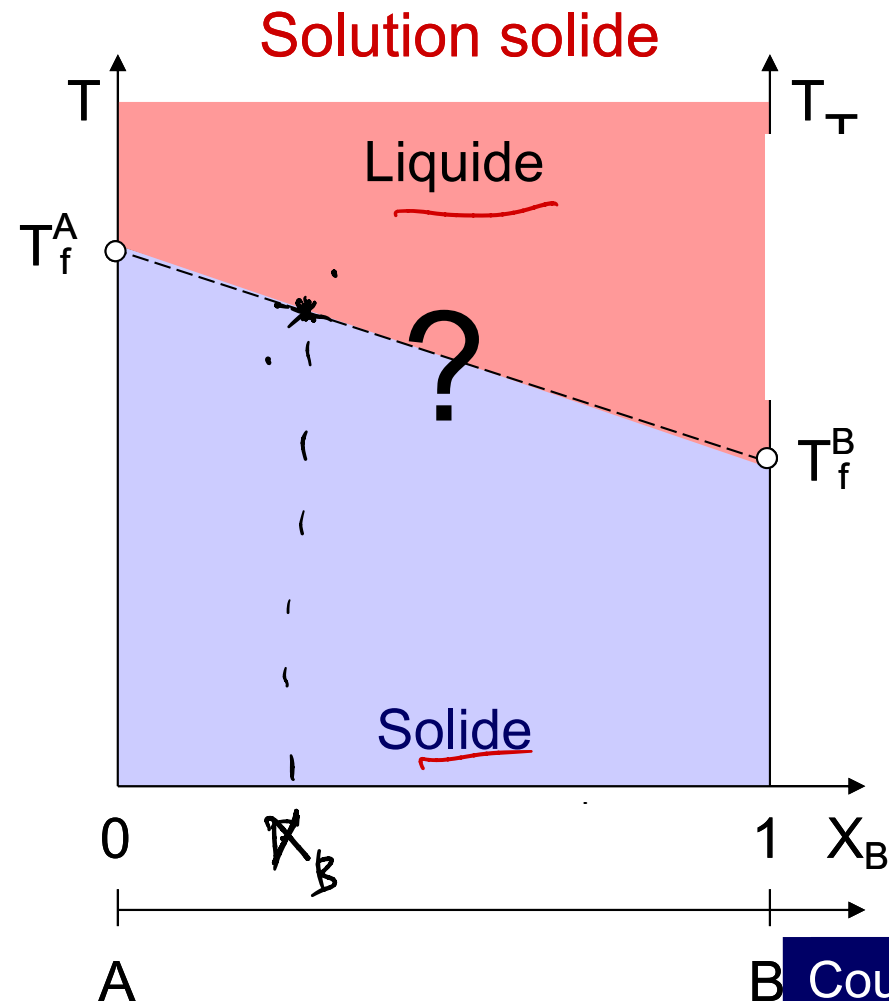
$$T, X_B^S(T_0) \text{ et } X_B^L(T_0)$$

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

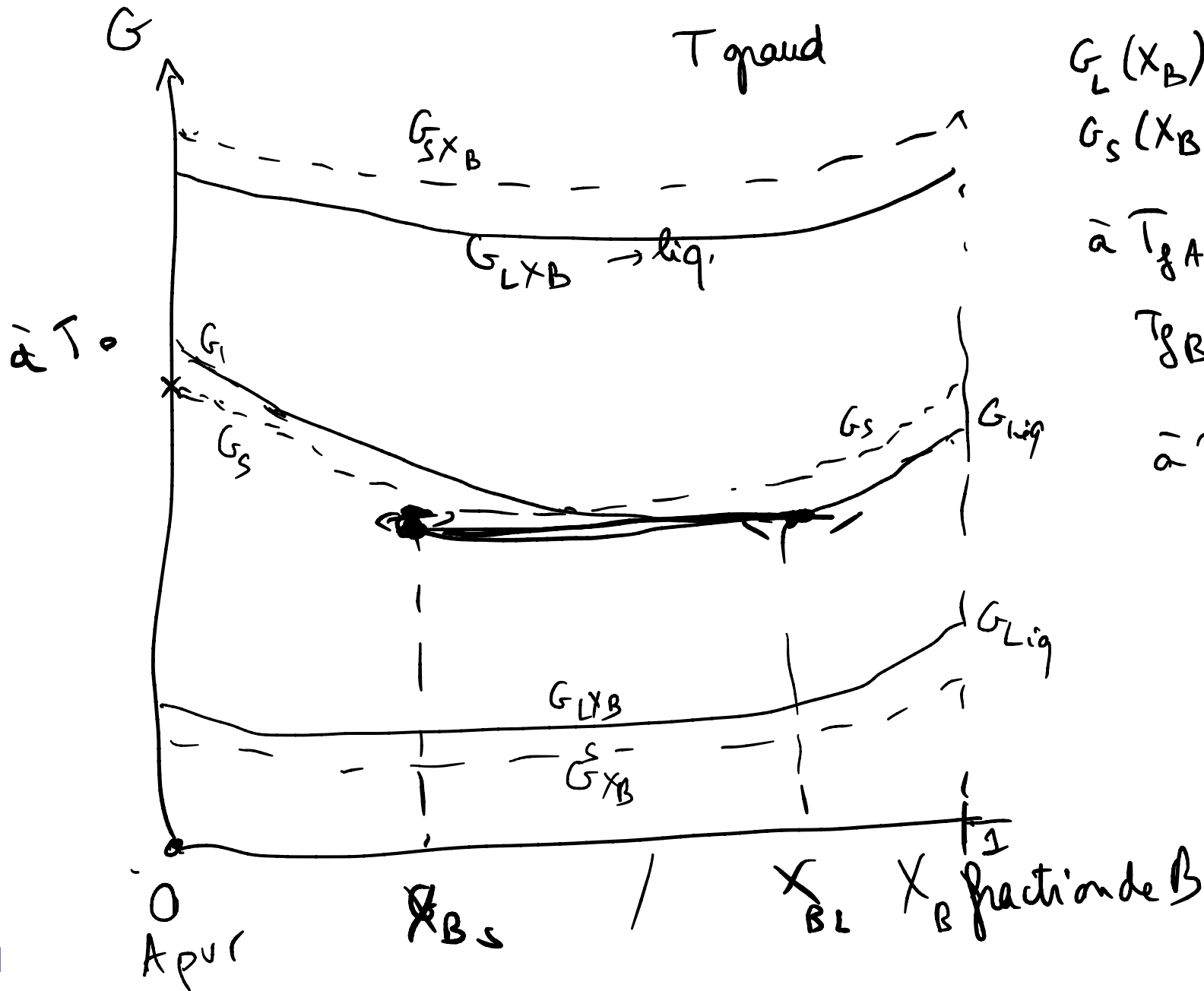
T_0 choisi détermine $X_B^S(T_0)$ et $X_B^L(T_0)$

Mais on n'a pas $X_B = X_B^S = X_B^L$!!

La solidification se fait sur une gamme de températures



Systemes binaires



$G_L(X_B)$ à $T_{donnée}$
 $G_S(X_B)$ à $T_{donnée}$

à T_{fA} G_{solide} domine pour A
 T_{fB} G_{solB} domine

à T_0 , A solid
mais B liqve

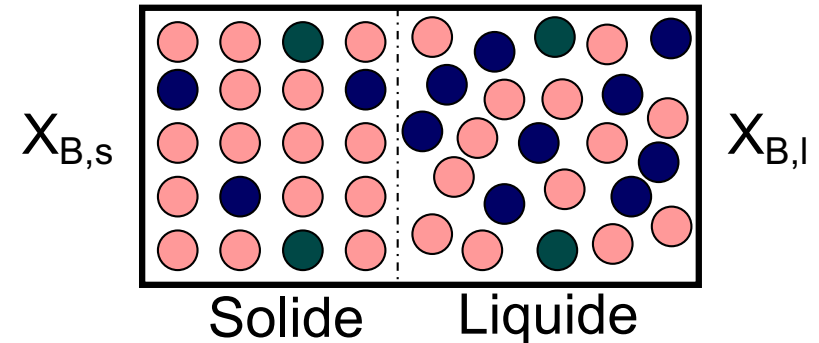
Règles des phases de Gibbs, à nouveau

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

$$v = N_{DL} = \overset{1}{\underline{2}} + \overset{2}{\underline{N_C}} - \overset{2}{\underline{N_P}}$$

P fixé

(T, p, si à pression constante, on ne considère que T)



Variables: $\underline{2} + (N_C - 1)N_P$

T, p

$(X_A, X_B, \dots, X_{N_C-1})^\alpha$

$(X_A, X_B, \dots, X_{N_C-1})^\beta$

.....

$(X_A, X_B, \dots, X_{N_C-1})^{N_P}$

Contraintes: $(N_P - 1)N_C$

$\mu_{A,\alpha} = \mu_{A,\beta} = \dots = \mu_{A,N_P} = \mu_A$

$\mu_{B,\alpha} = \mu_{B,\beta} = \dots = \mu_{B,N_P} = \mu_B$

.....

.....

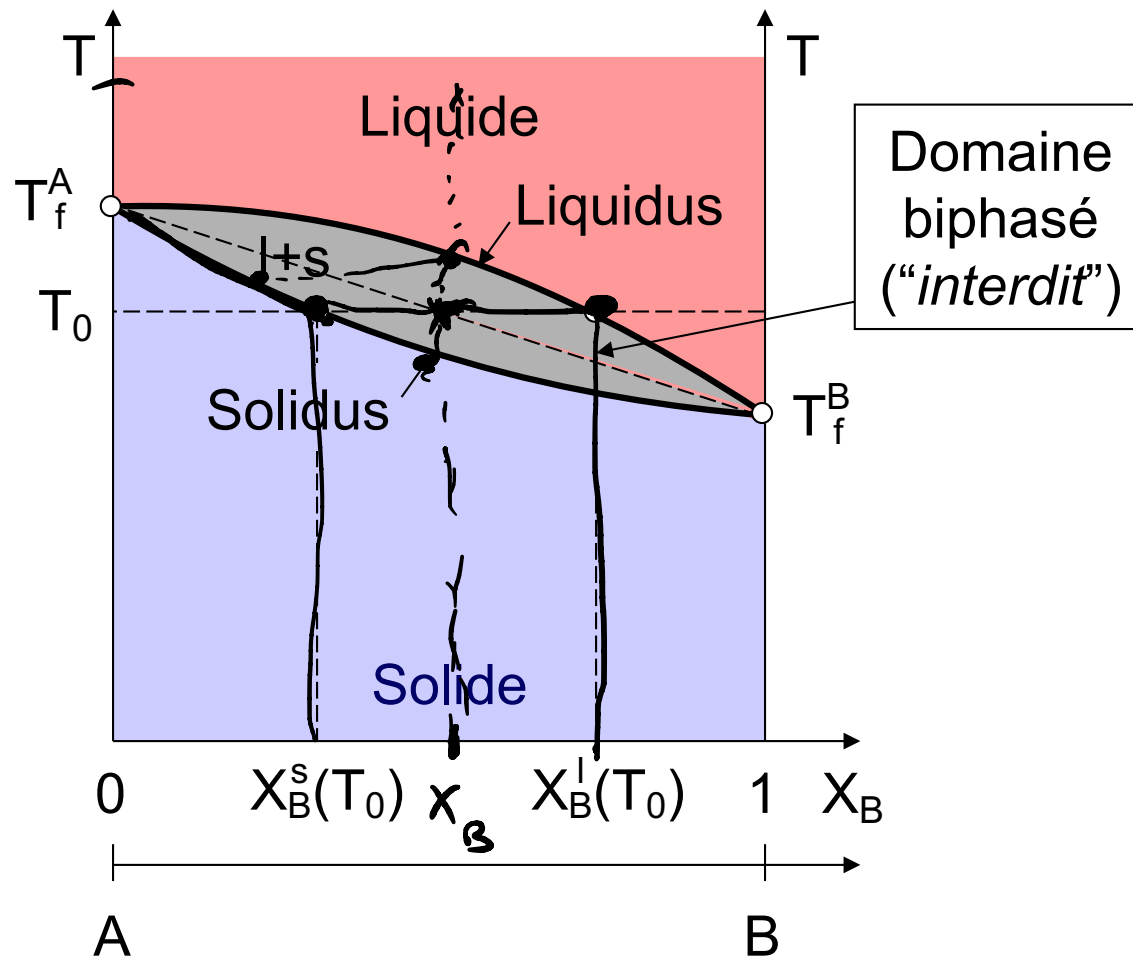
$\mu_{N_C,\alpha} = \mu_{N_C,\beta} = \dots = \mu_{N_C,N_P} = \mu_{N_C}$

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 $G_{A,\beta}^m$).

Systemes binaires

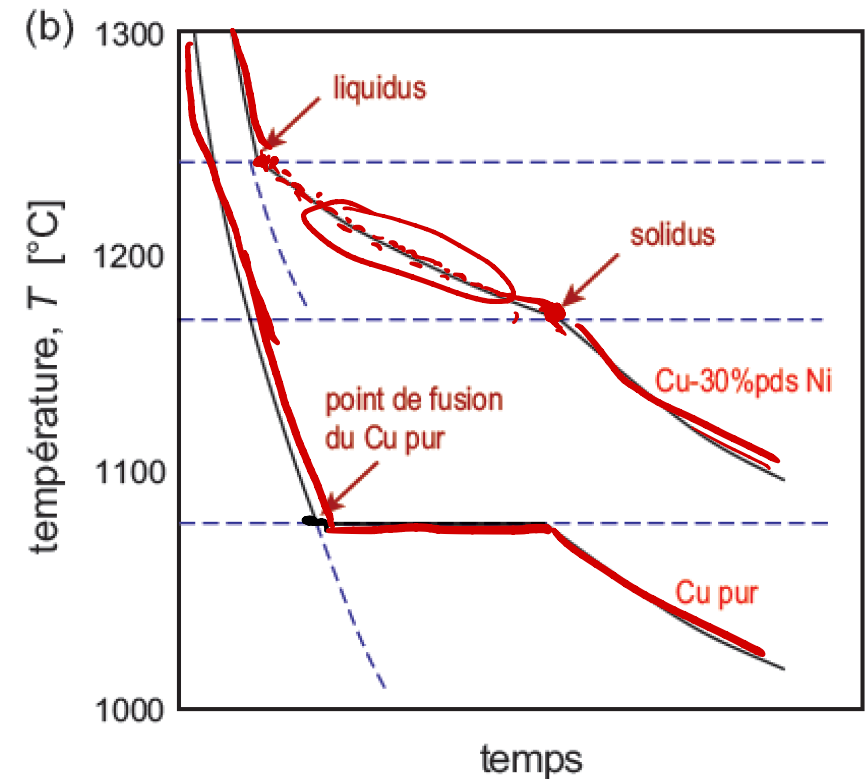
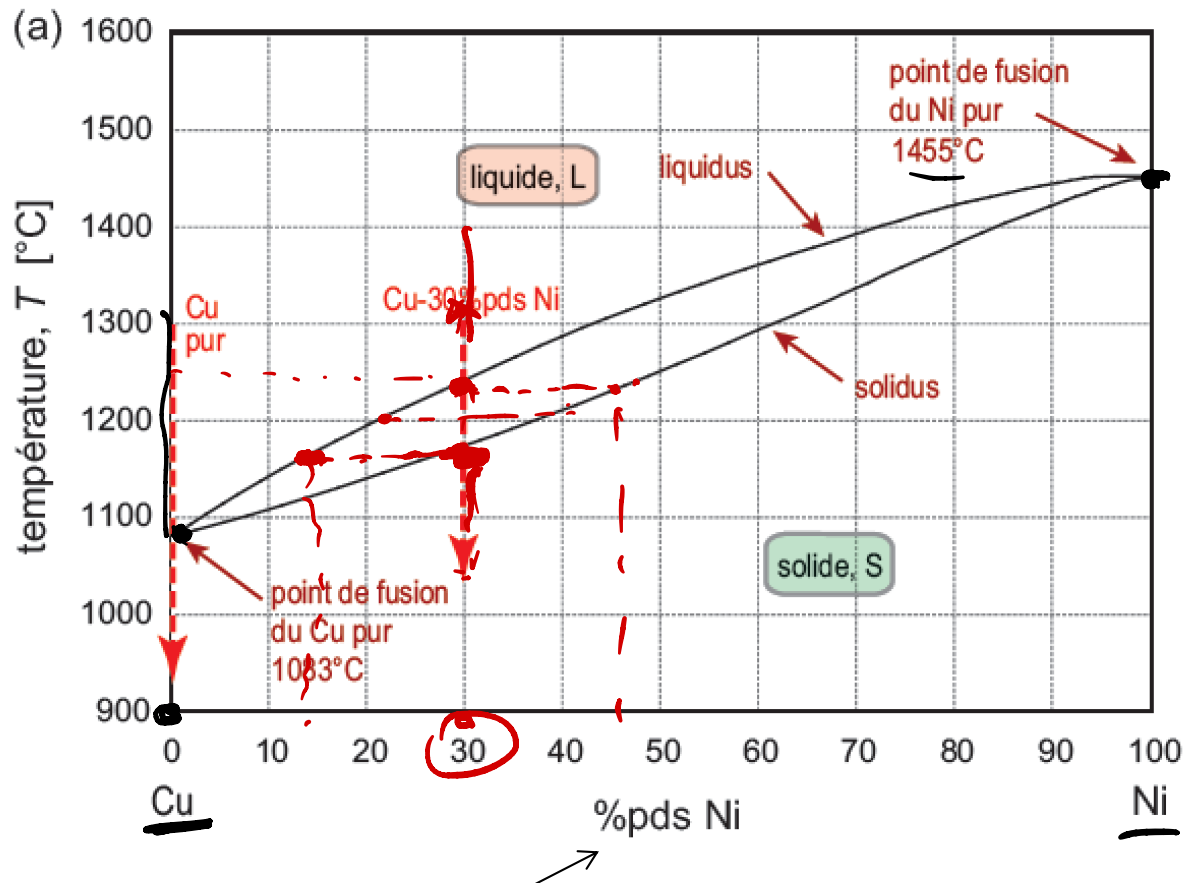
Si l'on fixe p , il reste 2 variables pour une phase d'un systeme binaire: T et X_B . Si **2 phases sont en presence** (ex. s et l), il reste **1 degre de liberte**. A T_0 fixe, les compositions du solide et du liquide sont fixees.

Solution solide



Systemes binaires

Exemple: Diagramme Cuivre-Nickel.

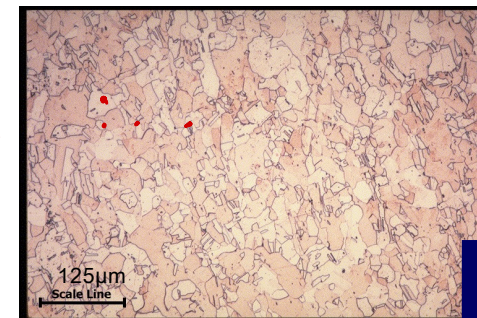


Concentration: attention,
parfois %molaires, parfois %

24 massiques



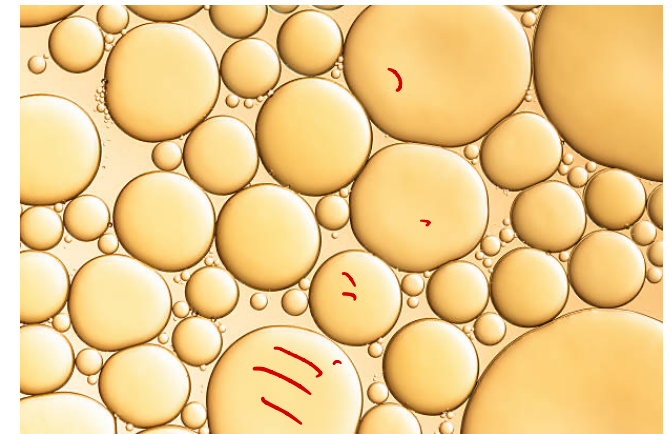
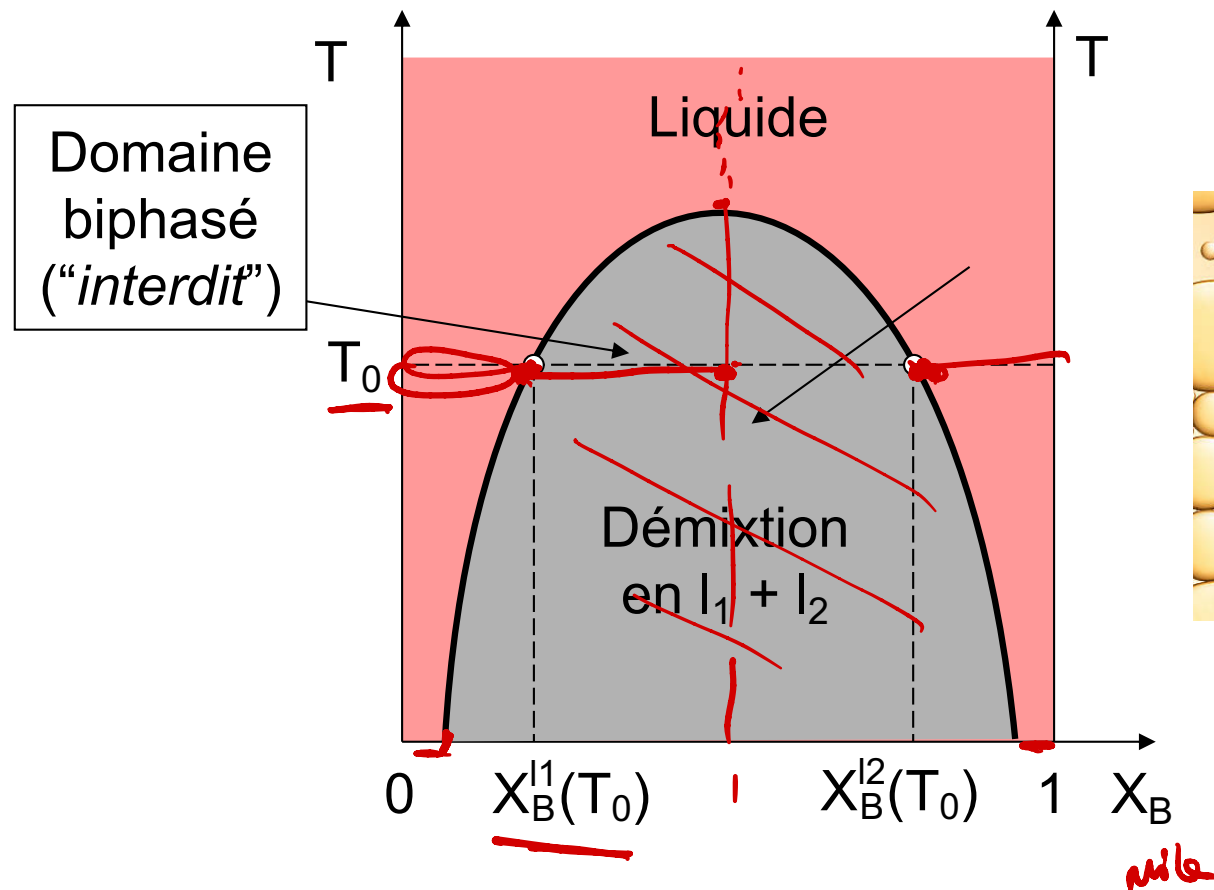
Cu-10%pds Ni



Systemes binaires non miscibles

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

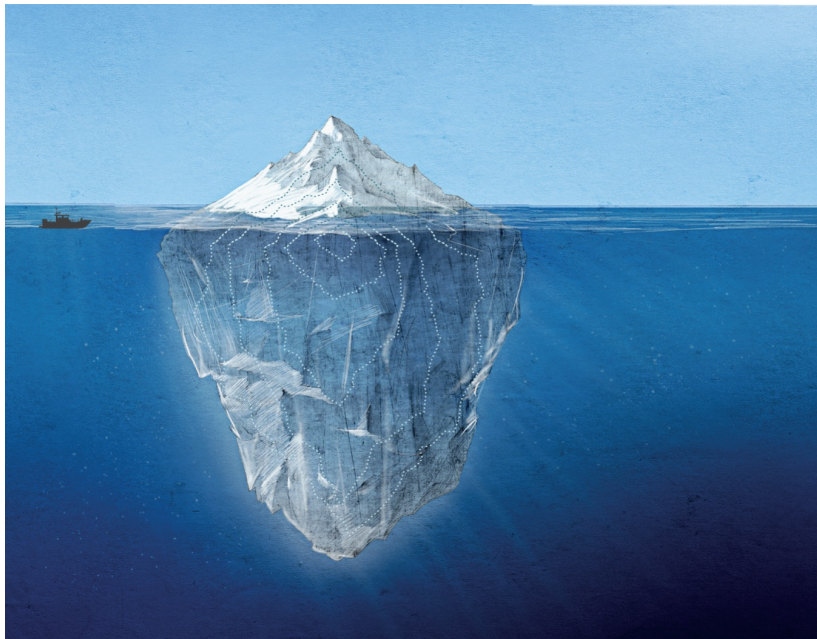
Gap de miscibilité dans le liquide



Eau-huile

Systeme binaire non miscible dans la phase solide

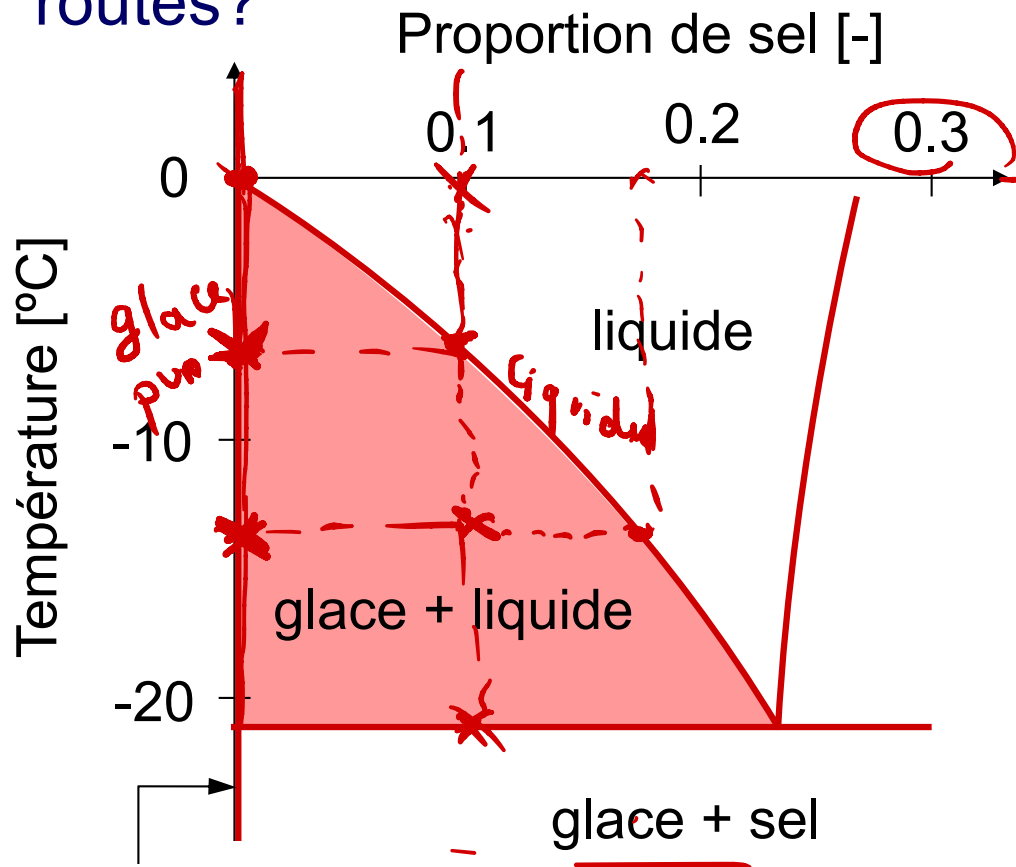
Fin de la partie ou A et B forment une seule phase solide, donc A et B sont totalement miscibles en phase solide. Maintenant, pensez au mélange sel-eau. Totalement miscible? Est-ce que les icebergs sont formés d'eau salée?



Canadian geographic

Systemes binaires

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



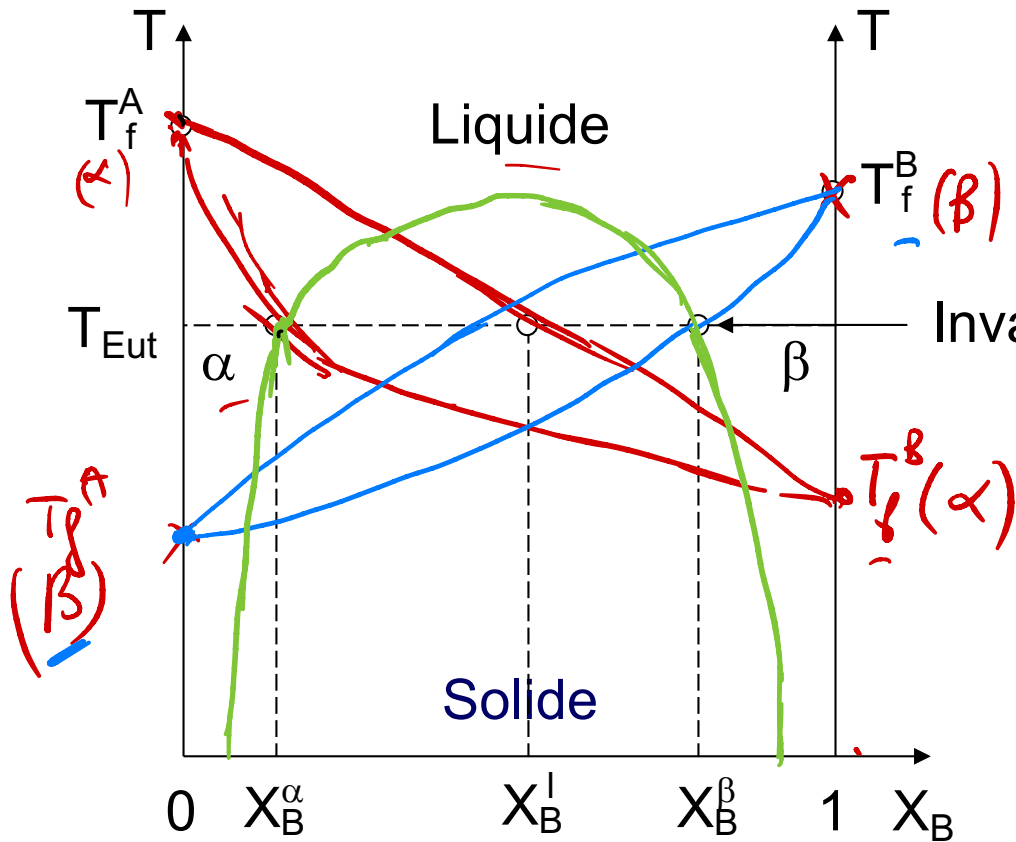
P_{atm}



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

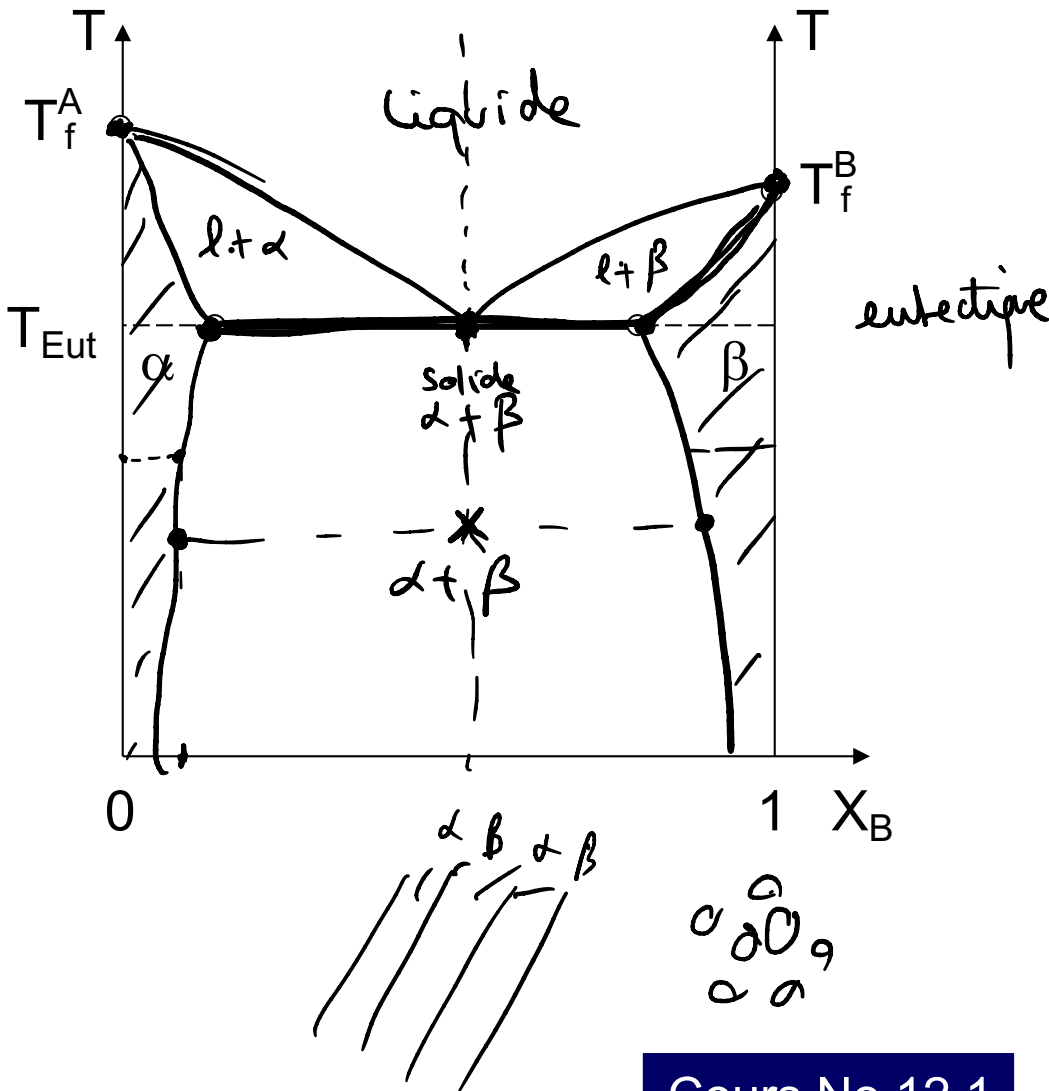
Systemes binaires

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



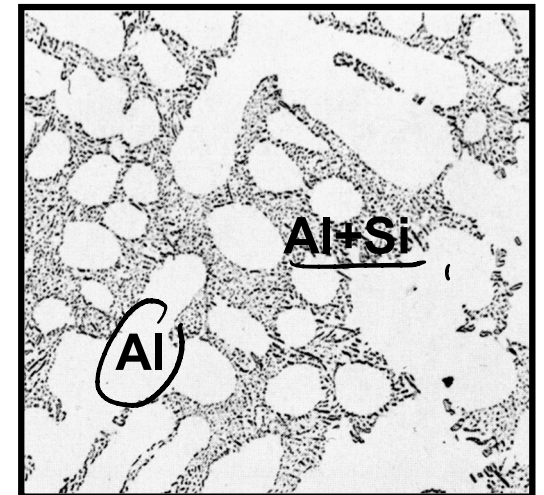
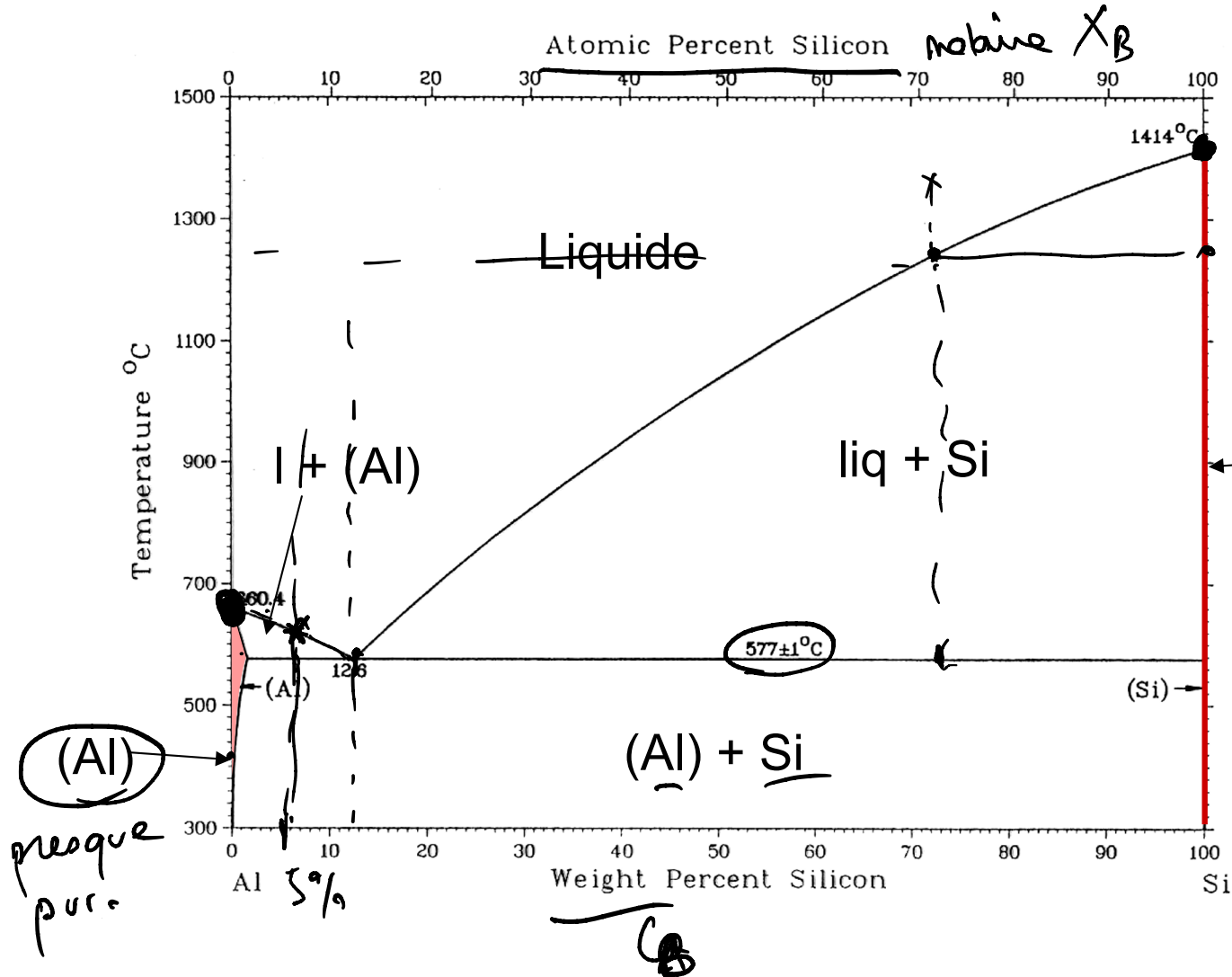
A solidifie
de phase α

B solidifie
en phase β



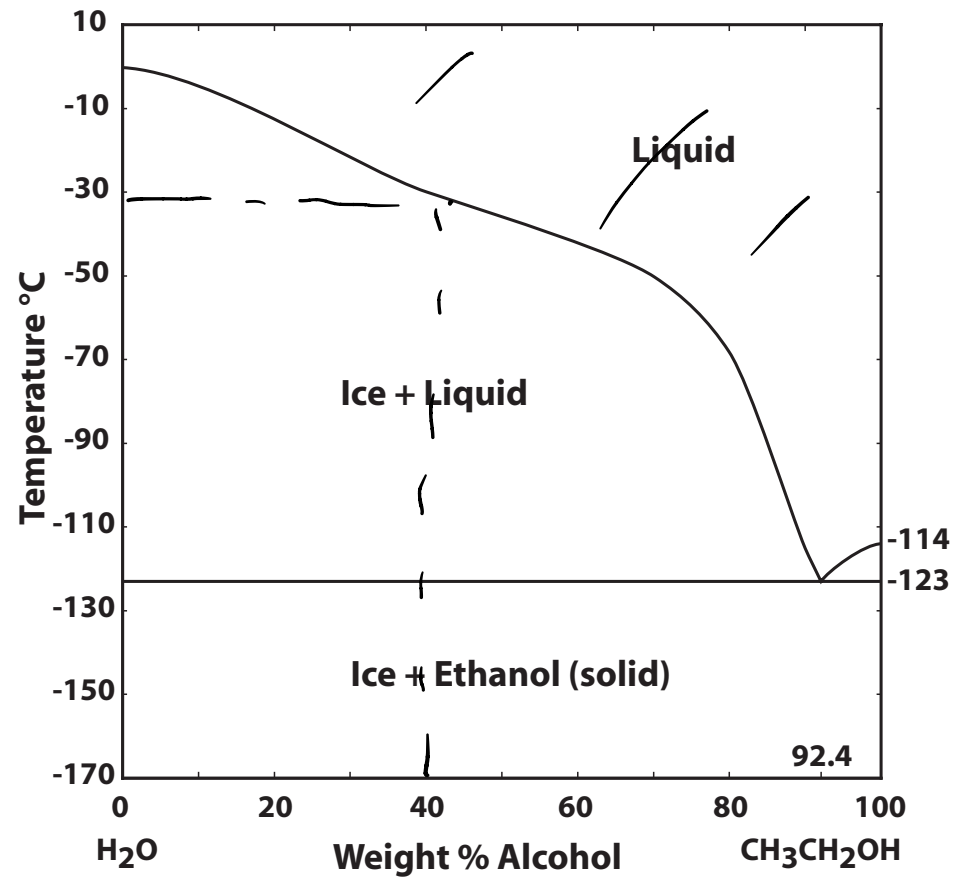
Systemes binaires

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



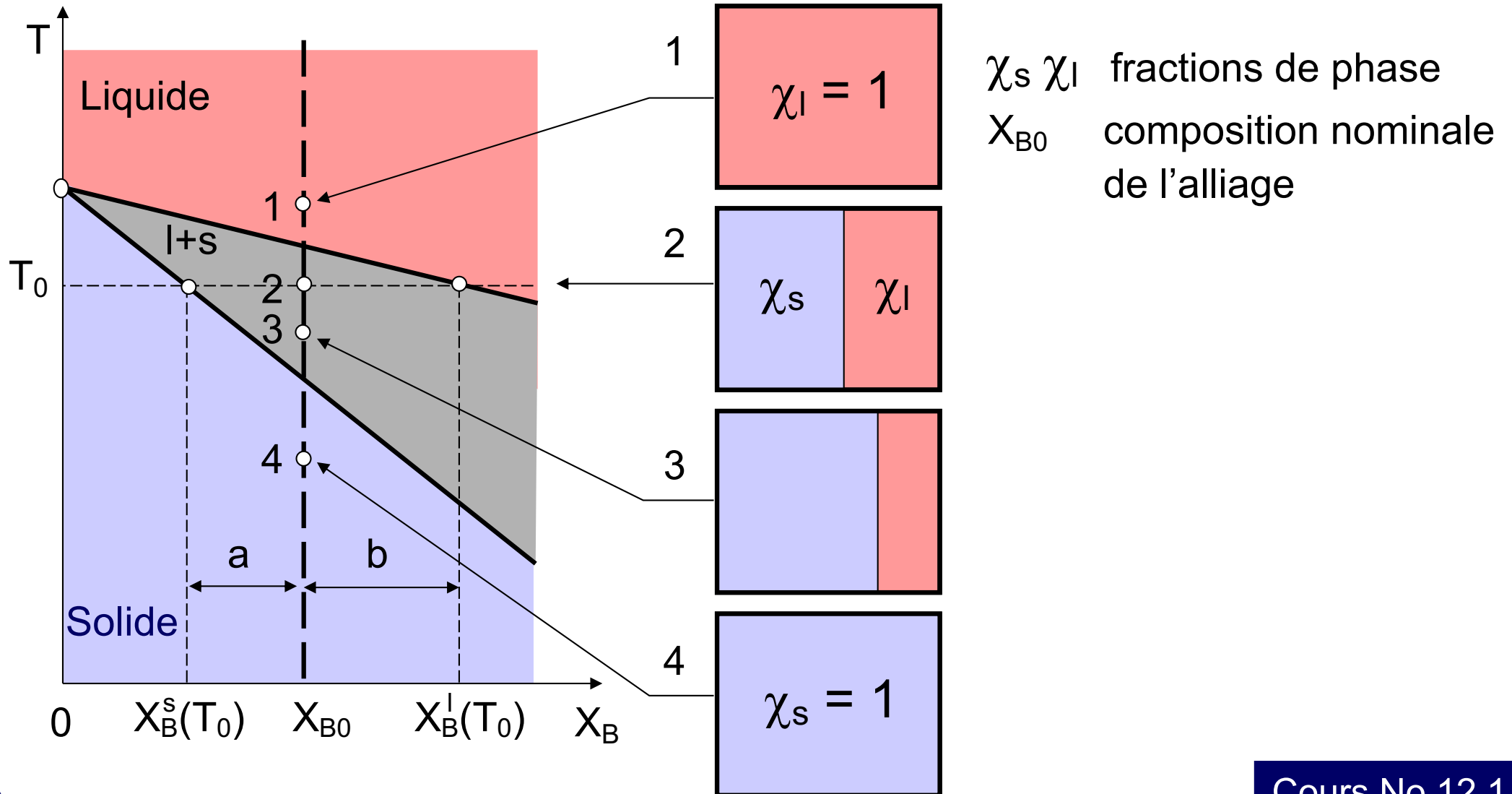
Systemes binaires

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



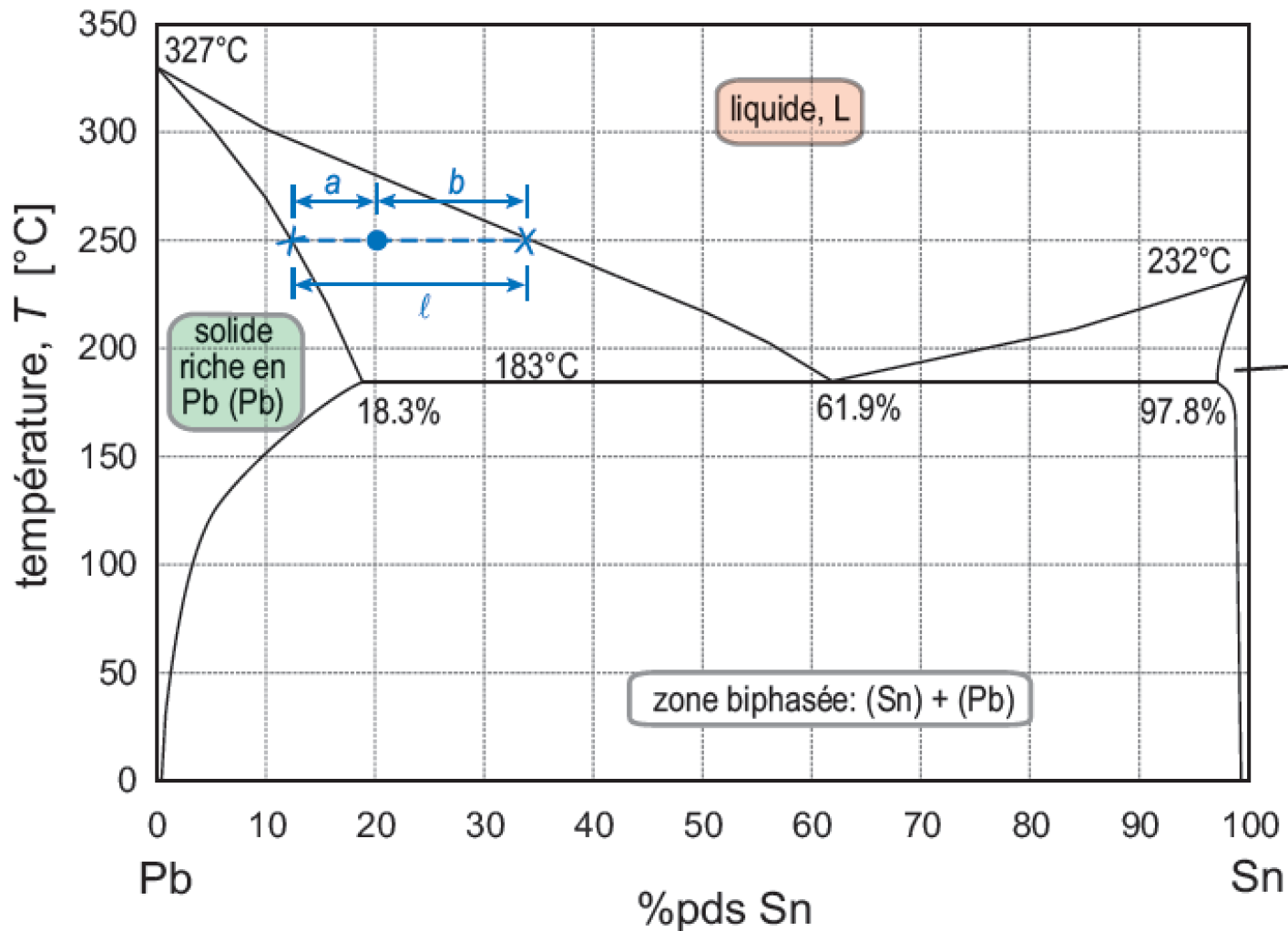
Systemes binaires

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



Systemes binaires

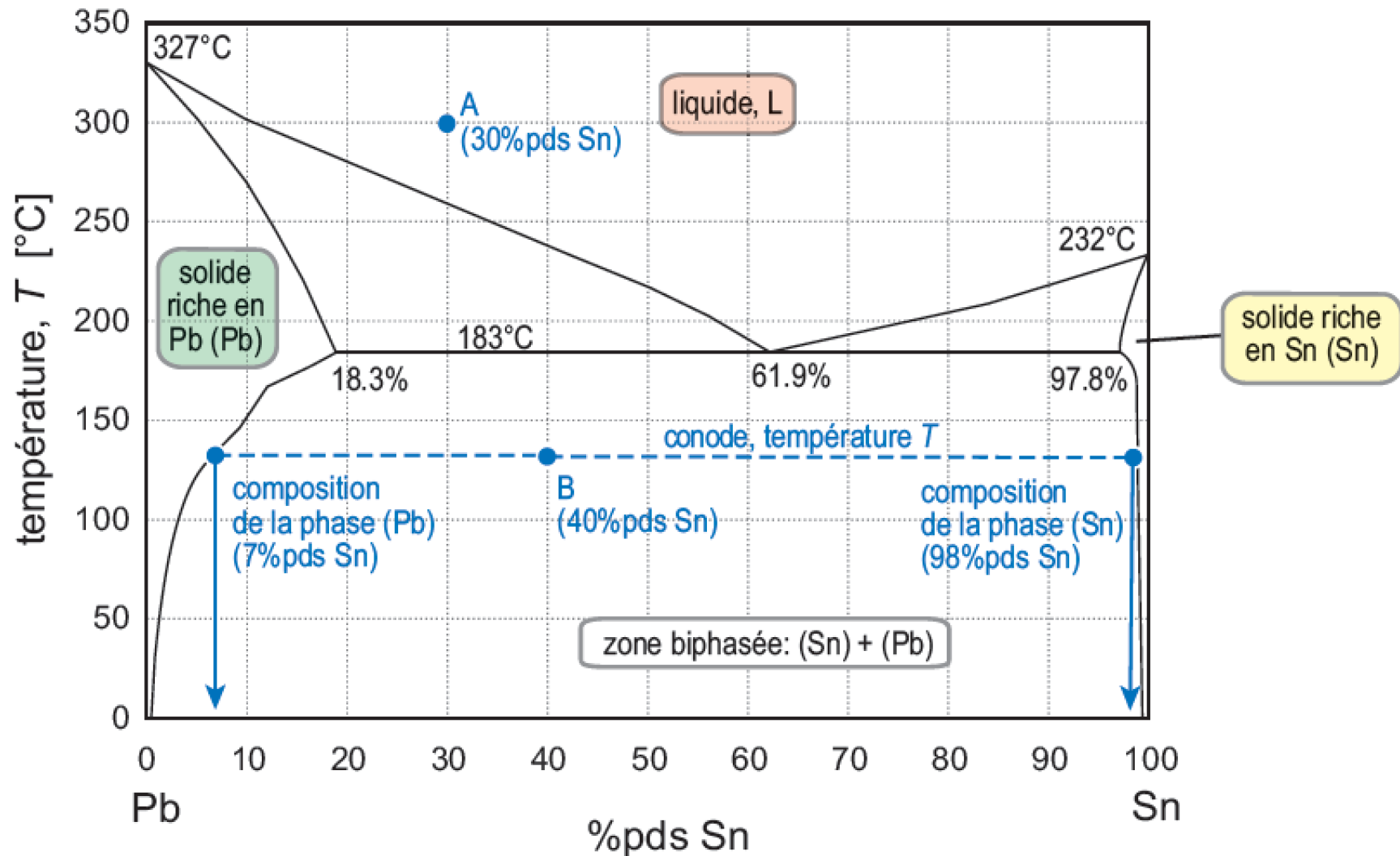
Exemple Pb-Sn



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

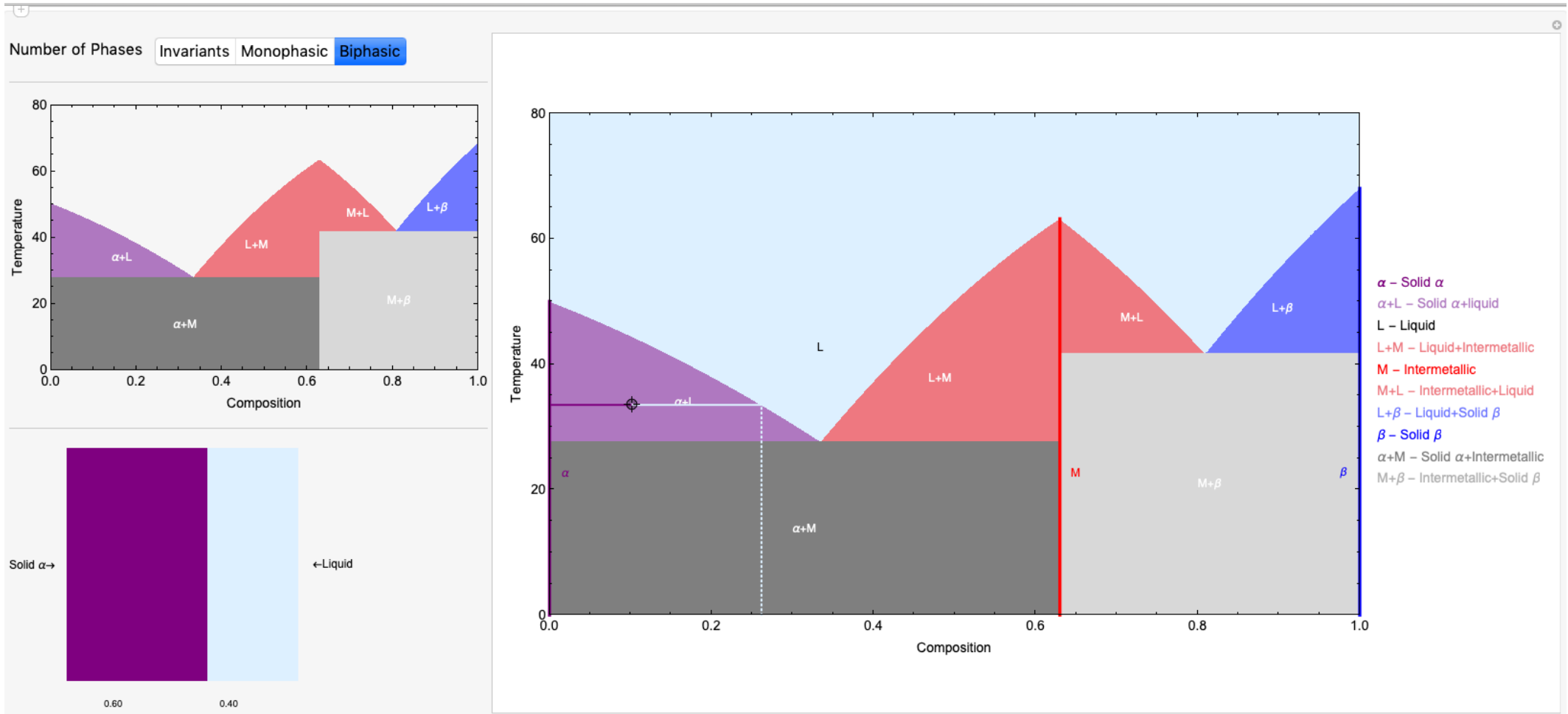
Systemes binaires

Exemple Pb-Sn



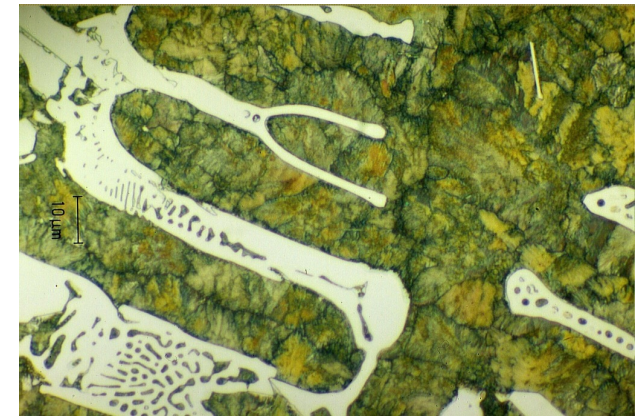
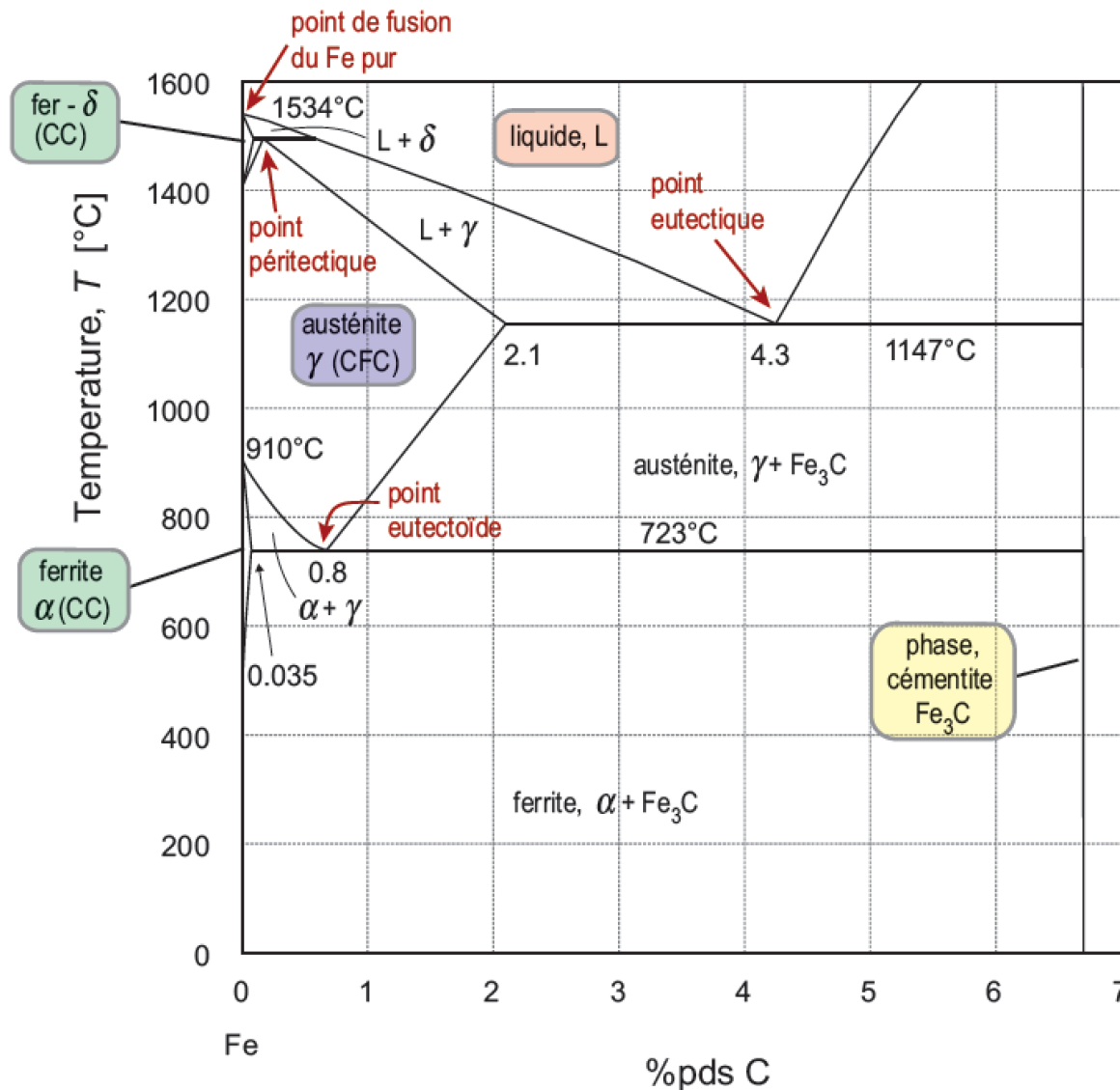
Systemes binaires

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

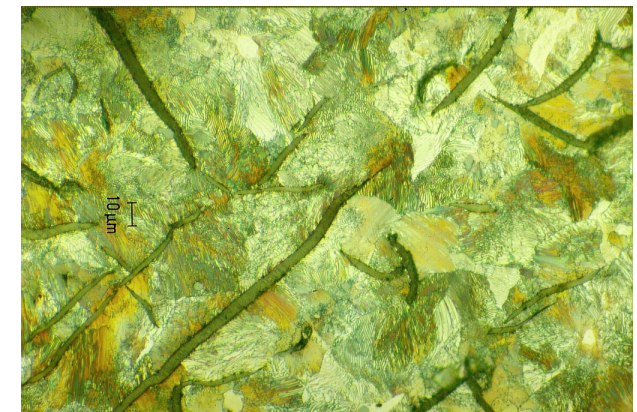


Systemes binaires

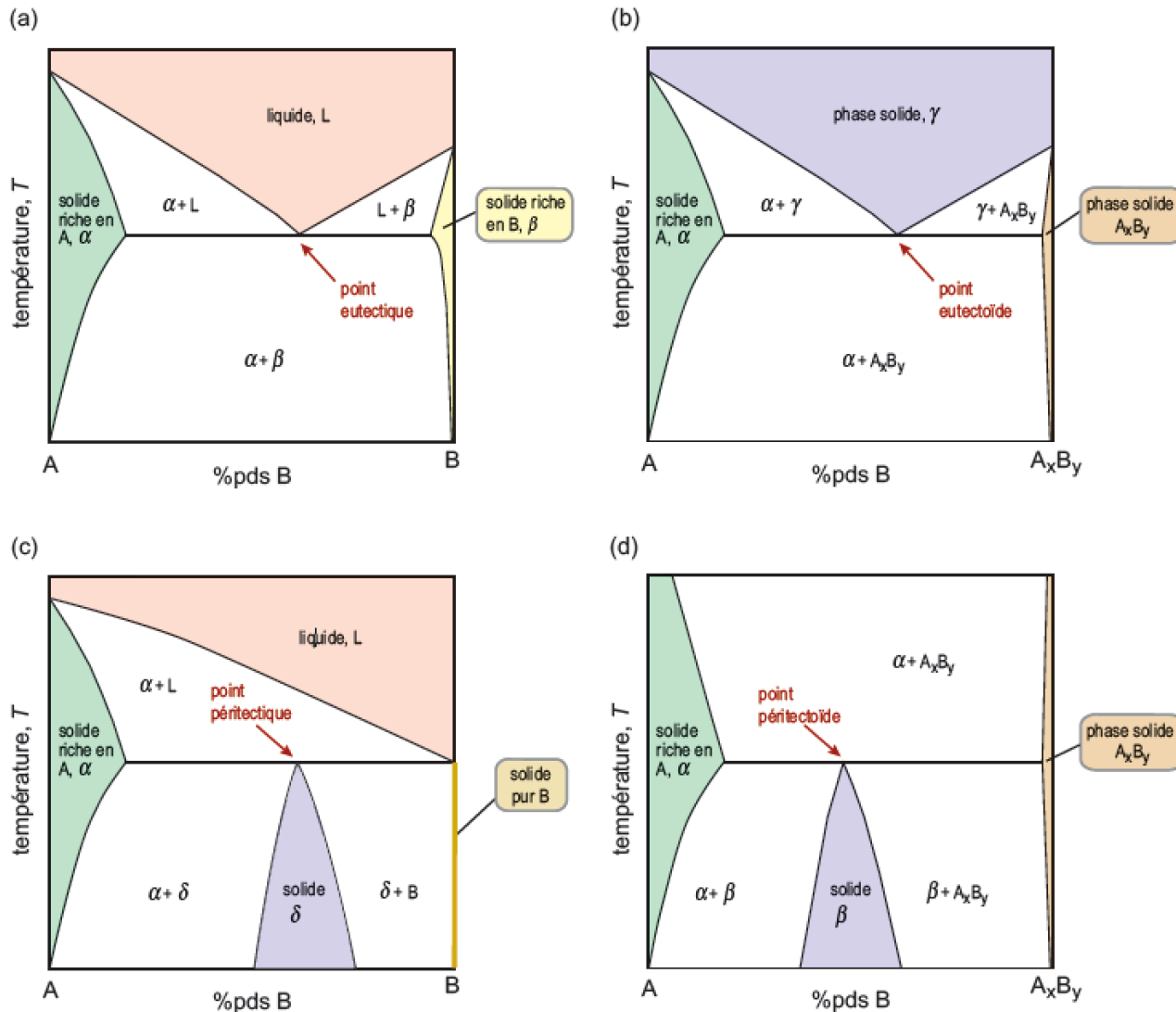
Diagramme Fer Carbone



Exemples de microstructures de fonte



Comment reconnaître un eutectique, péritectique?



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

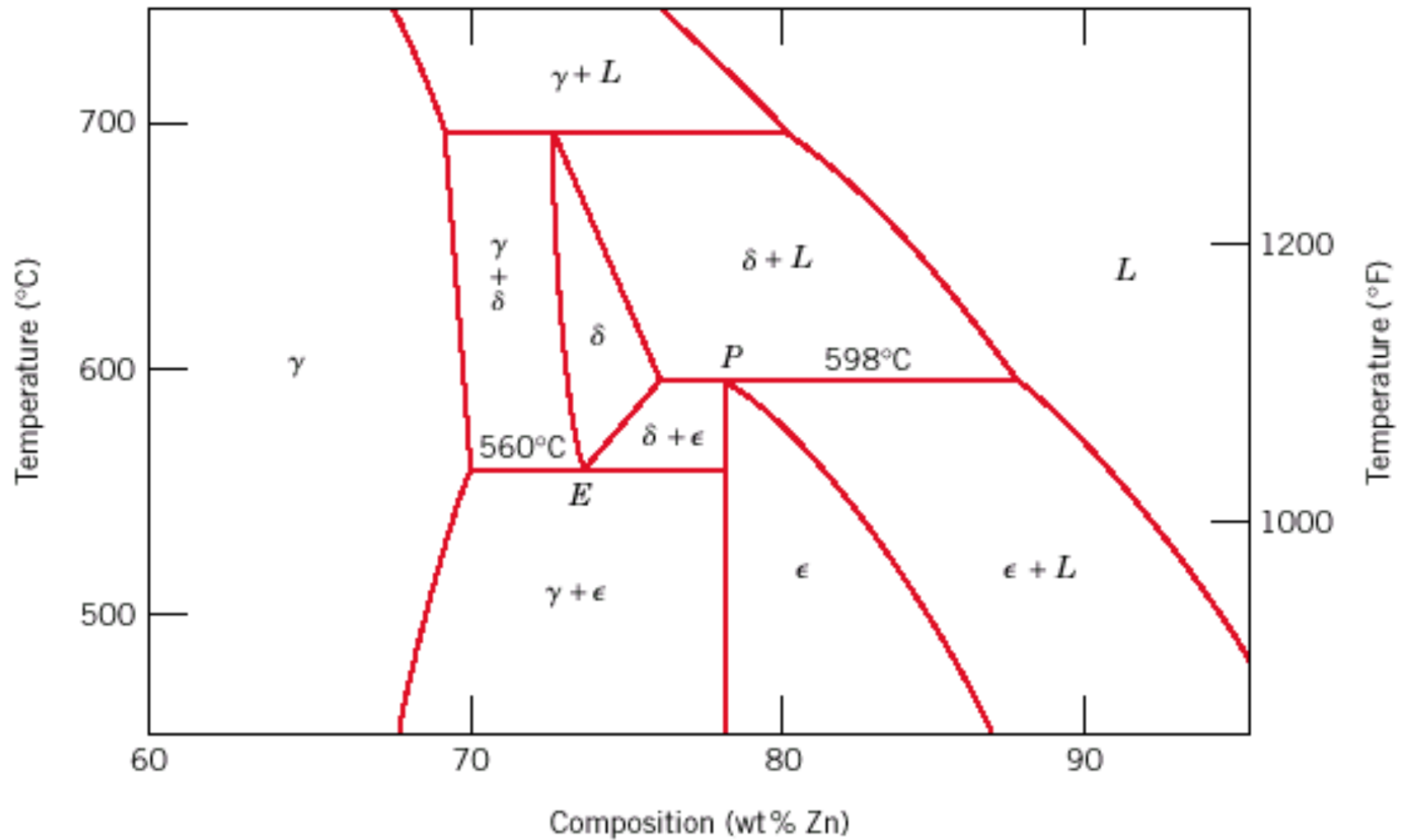
Figure GL2.16 Diagrammes de phases schématiques montrant: (a) un point eutectique; (b) un point eutectoïde; (c) un point péritectique; (d) un point péritectoïde.

Comment reconnaître un eutectique, péritectique?

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

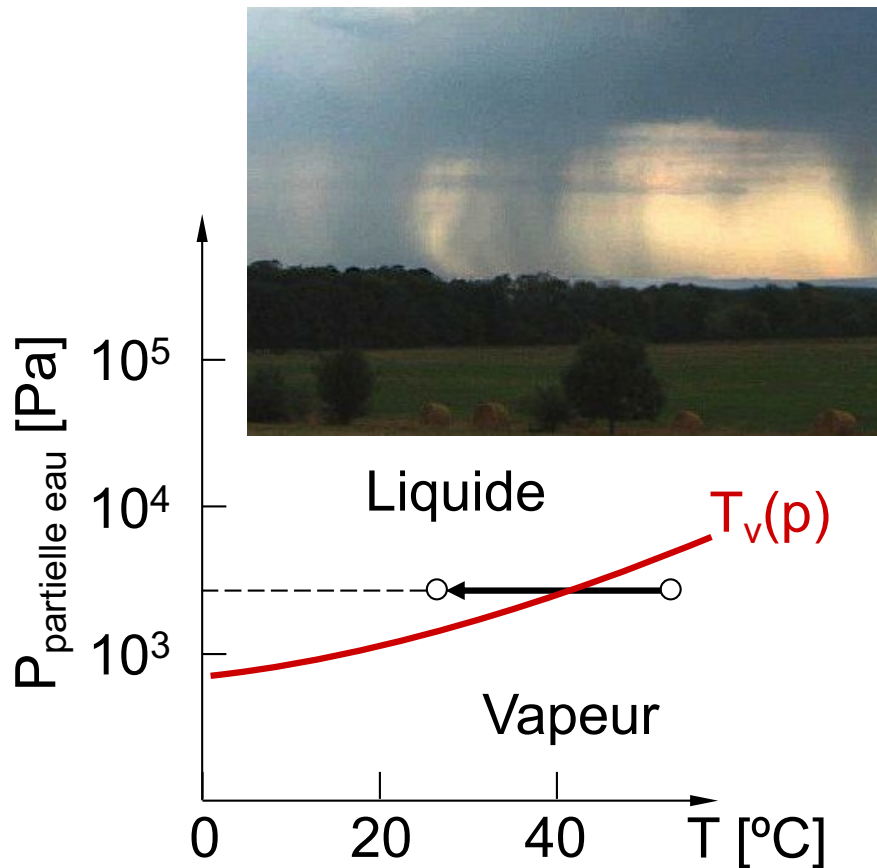
Eutectique	$L \rightarrow \alpha + \beta$	
Péritectique	$\alpha + L \rightarrow \beta$	
Monotectique	$L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$	
Eutectoïde	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	
Péritectoïde	$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	

Exemple Cu-Zn

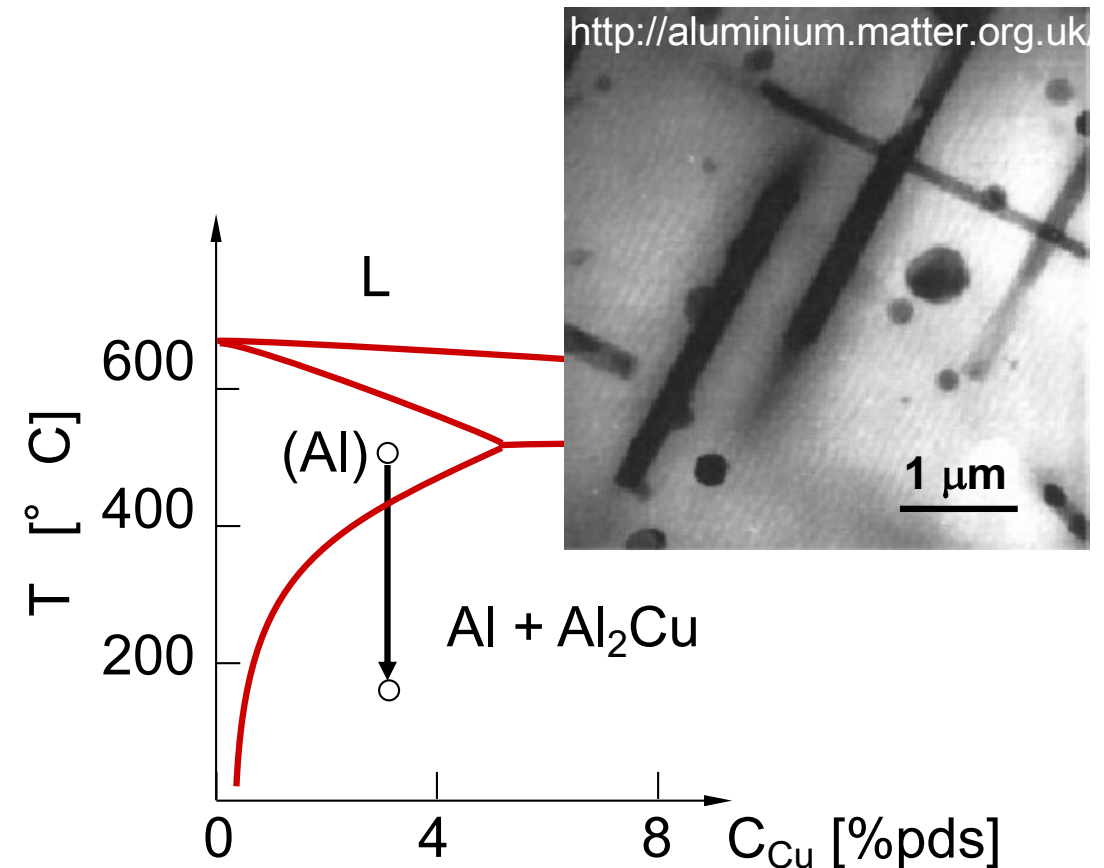


Formation des microstructures

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!**

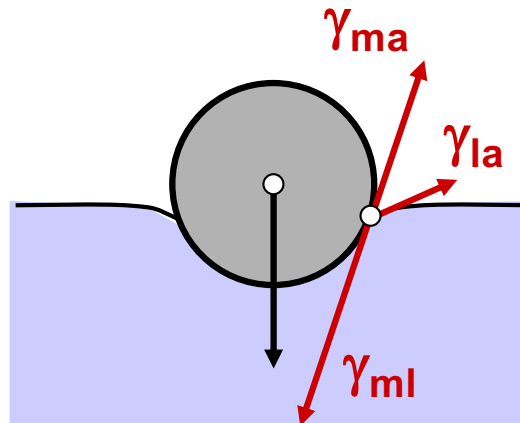


Un alliage Al-Cu refroidi forme des **précipités Al₂Cu**

Energie de surface

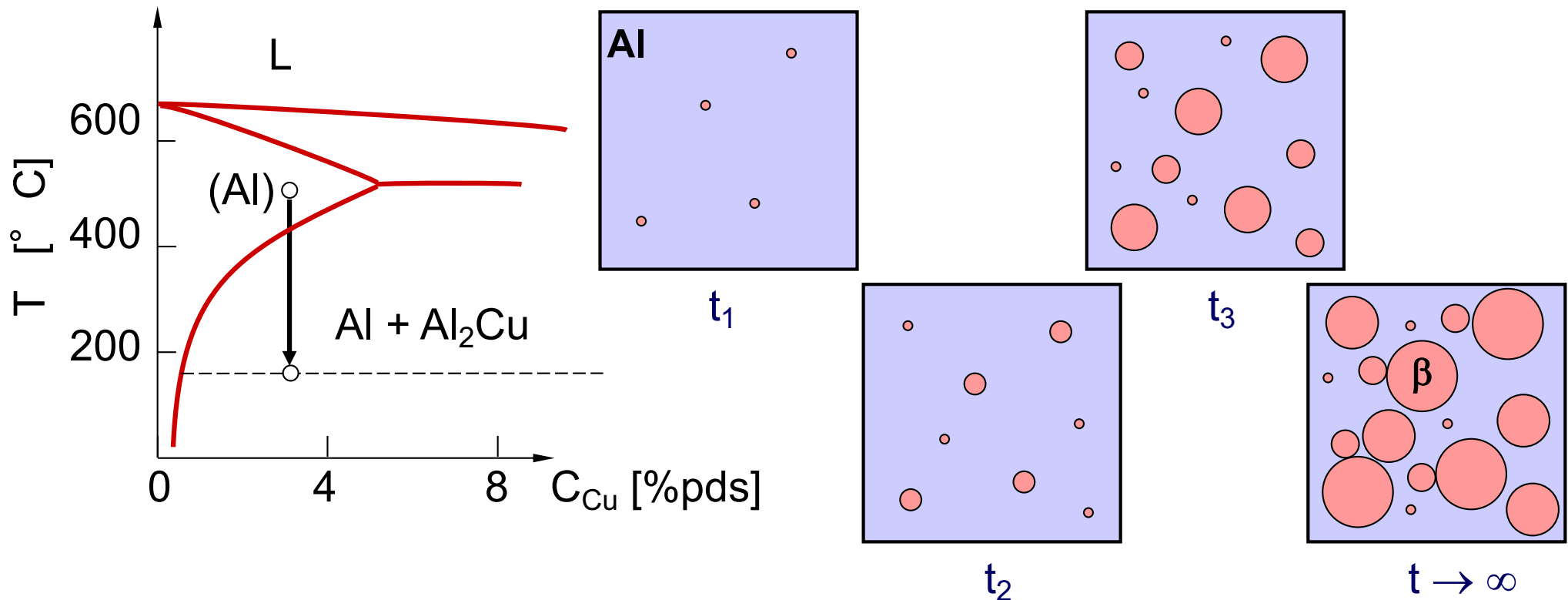
Parfois, la transformation n'a pas lieu directement sur la ligne séparant les domaines (voir par exemple l'eau liquide en dessous de 0° C). Pourquoi?

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

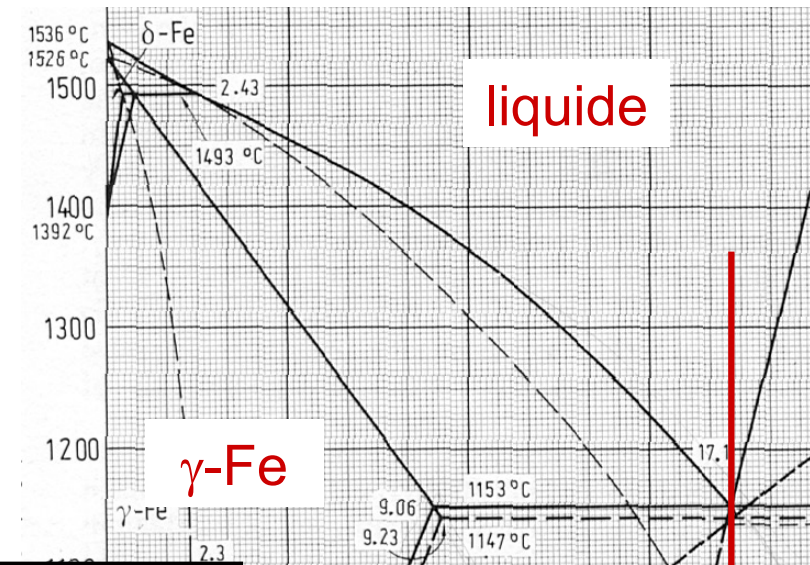
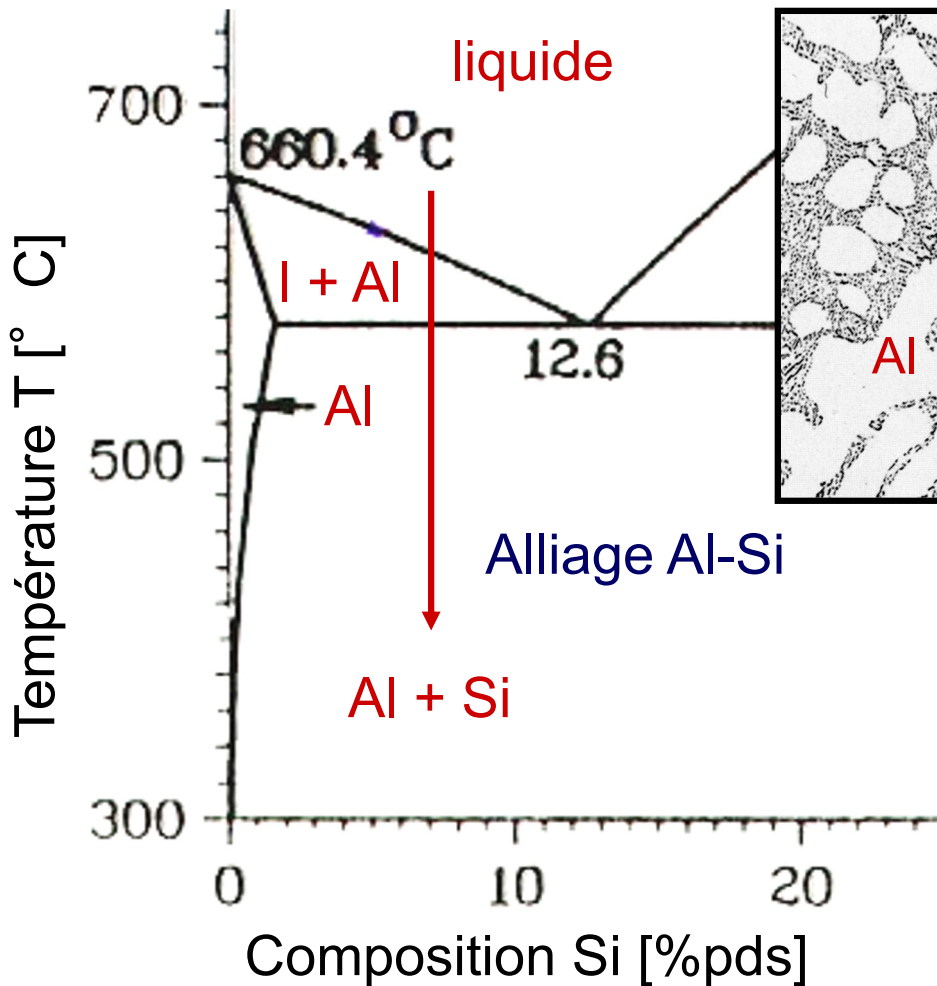
L'énergie de surface étant la principale barrière à la **germination** de la nouvelle phase et la diffusion limitant sa **croissance**, on a la situation suivante à température constante dans un volume ΔV :



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.

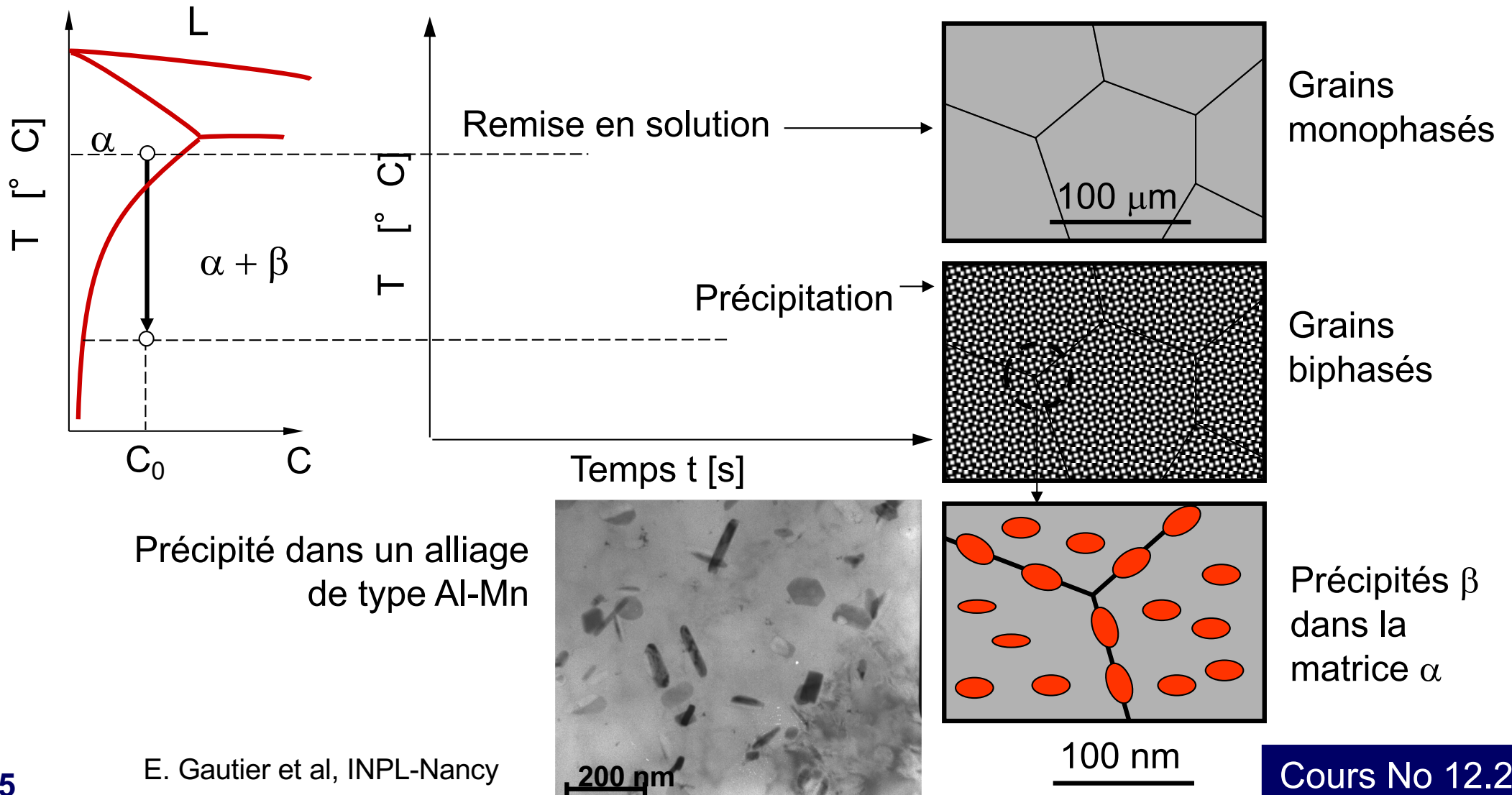


Fonte grise

(Fonte blanche
 $\gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$)

Transformations des métaux (pour info)

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



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 12

- *Bien connaître les définitions de phase, constituant, solvant, 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.*