

Cours No 4

Diagrammes de phases

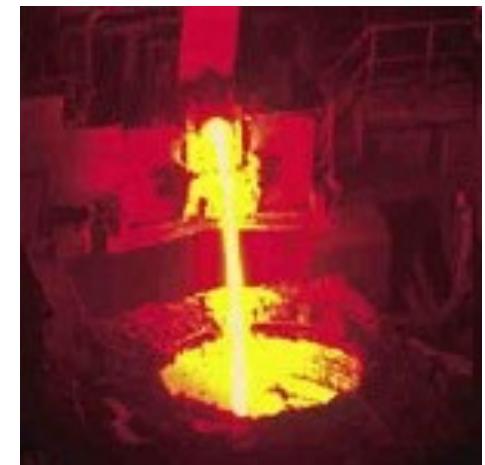
Francesco Stellacci

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Introduction

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 [m³] : 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.

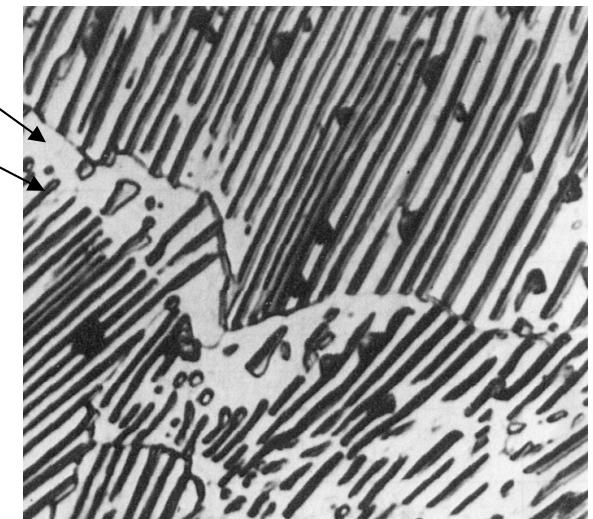
Un système est **multi-constitué** s'il contient plusieurs atomes ou molécules.

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



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

Fe (bcc)
Fe₃C
(orthorhombique)
Acier perlitique
binaire Fe-C
composé de
2 phases



Phases et constituants

Exemples:

Eau + Huile, à 25° C, système bi-phasé, ou binaire.

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+ethanol 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%)

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

Composition molaire: $X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$ $X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$

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

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

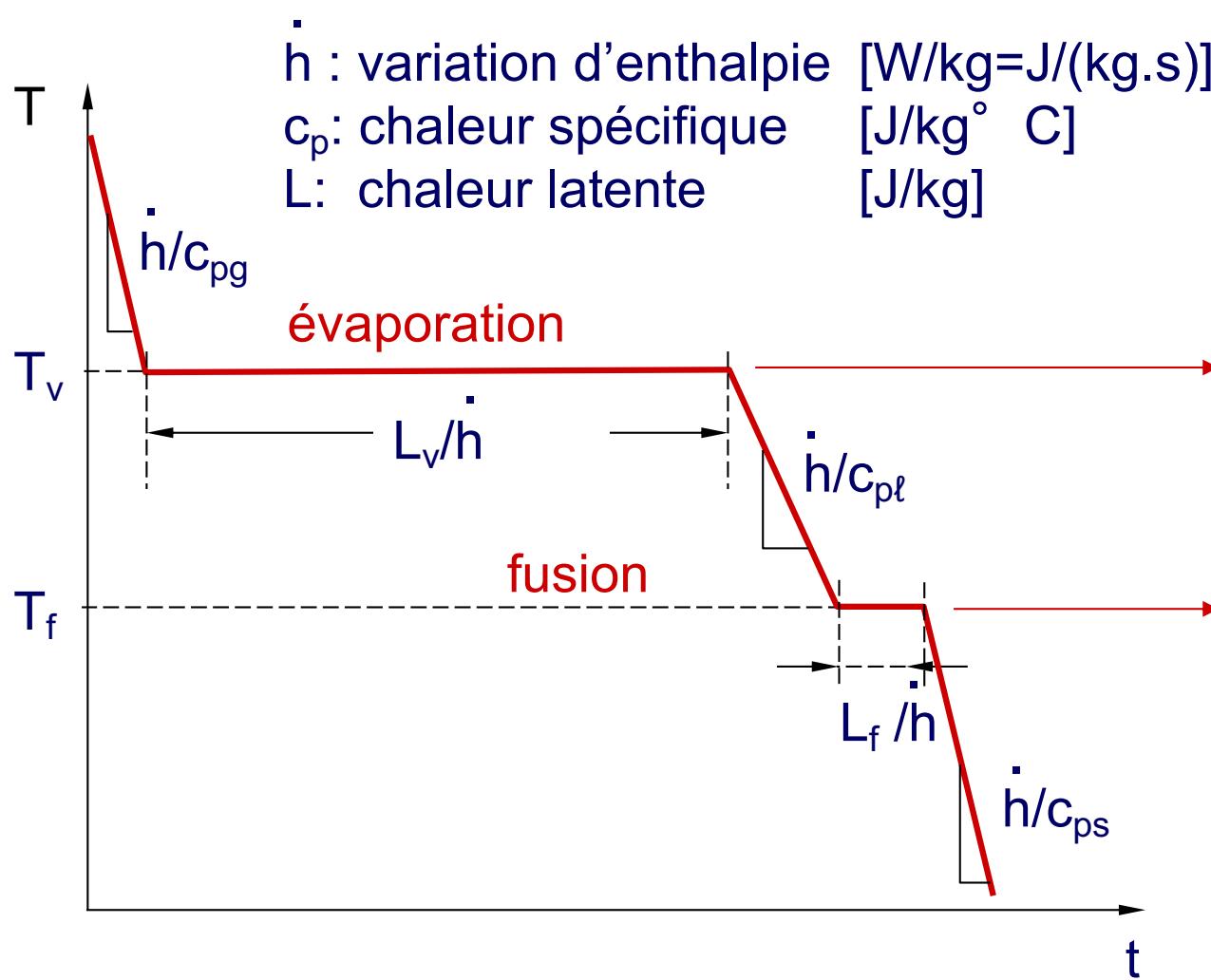
$$X_A + X_B = 1 \quad C_A + C_B = 1$$

5

m_A : masse de A, m_B : masse de B

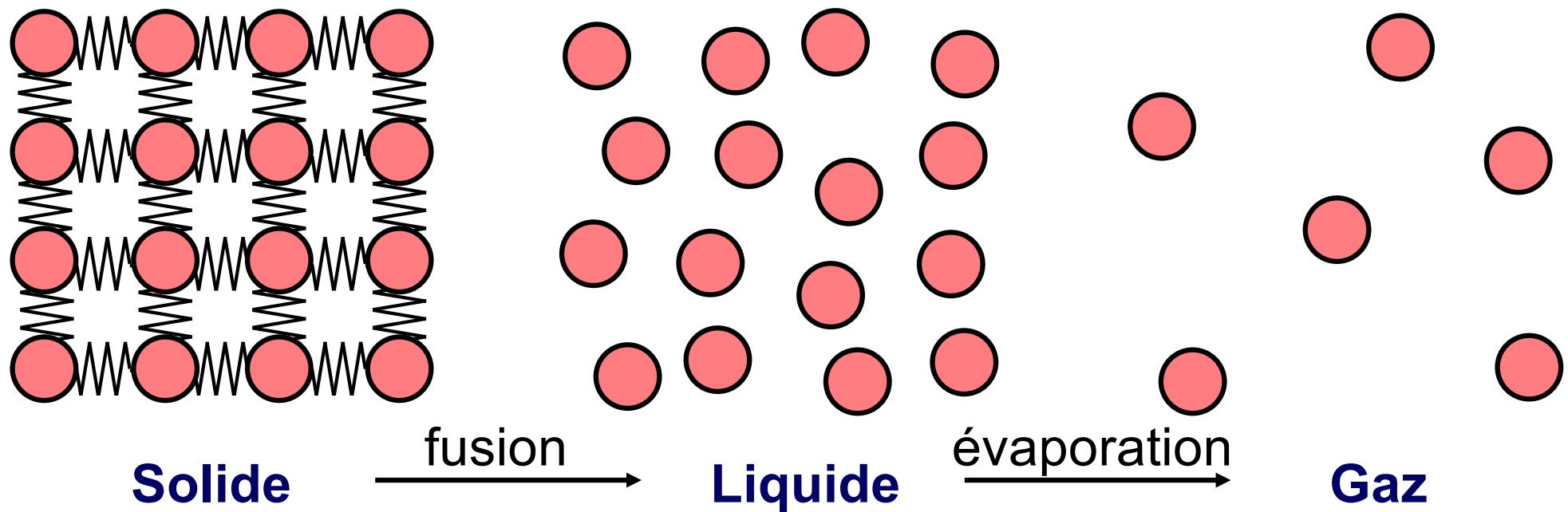
Systèmes unaires

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



Chaleur latente

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



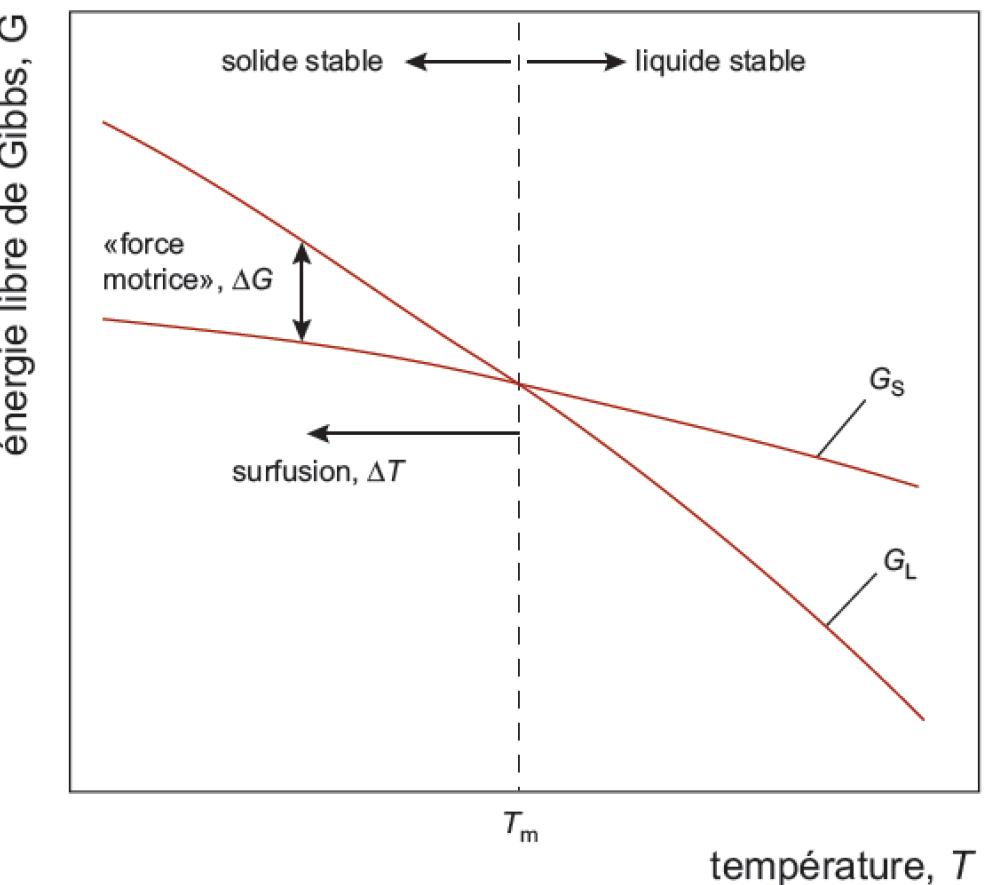
A chacune de ces transformations est associée une **chaleur latente** (de fusion, de vaporisation):

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

Systèmes unaires

Le **saut d'enthalpie** (énergie) est lié à la thermodynamique du système. L'énergie du système, aussi appelée énergie libre G , s'écrit:

$G = H - TS$, où H est l'enthalpie, S l'entropie, et T la température. Si p et V sont constants, et seulement T varie, H représente l'énergie interne du système, et S représente le degré de désordre. Le système cherche toujours à minimiser G .

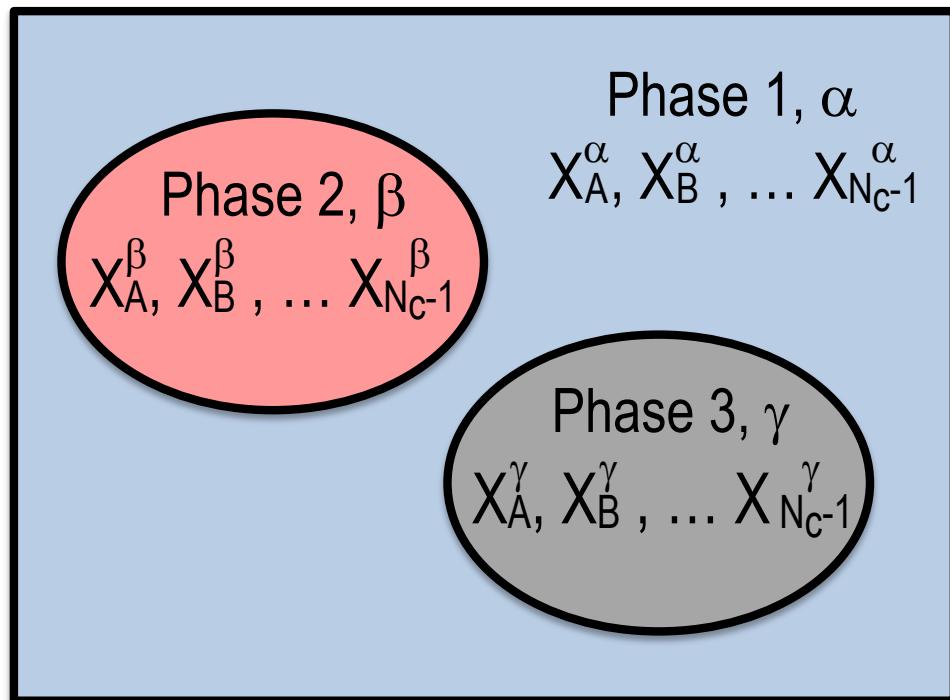


Règle des phases de Gibbs

- Pour un système multicomposé, multiphasé, on peut généraliser ces règles et trouver ainsi le nombre de degrés de liberté

Règle des phases de Gibbs

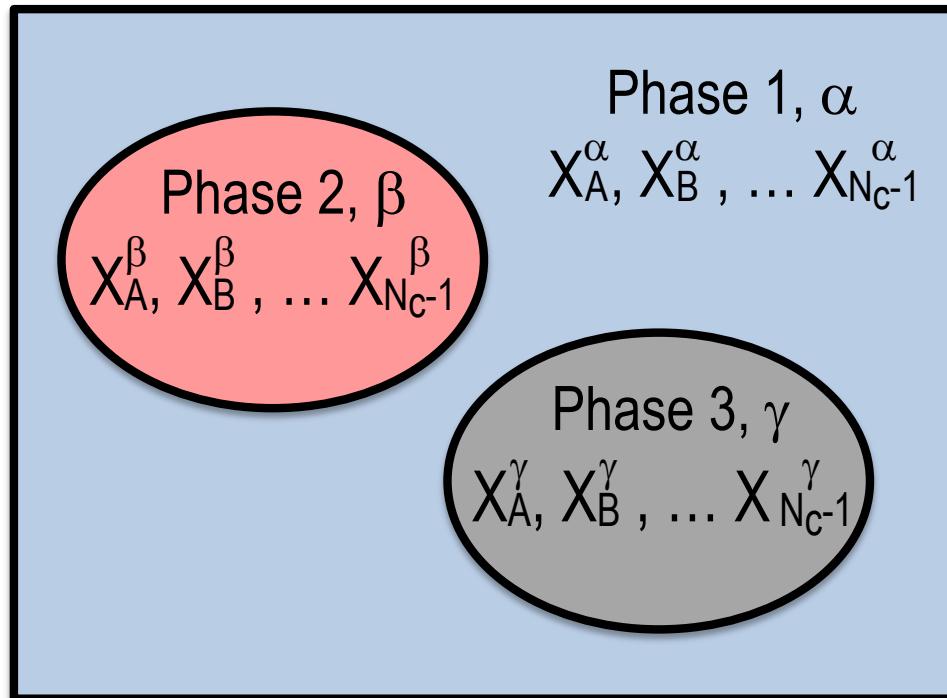
- Considérons un système composé de N_C constituants et de N_{Ph} phases



- Variables:
 T, p
 N_C-1 compositions pour chaque phase
- Au total:
 $2 + N_{Ph}(N_C-1)$ variables

Règle des phases de Gibbs

- Considérons un système composé de N_C constituants et de N_{Ph} phases



- Contraintes:

Pour chaque constituant J

$$\mu_{J,\alpha} = \mu_{J,\beta} = \dots = \mu_{J,N_{Ph}}$$

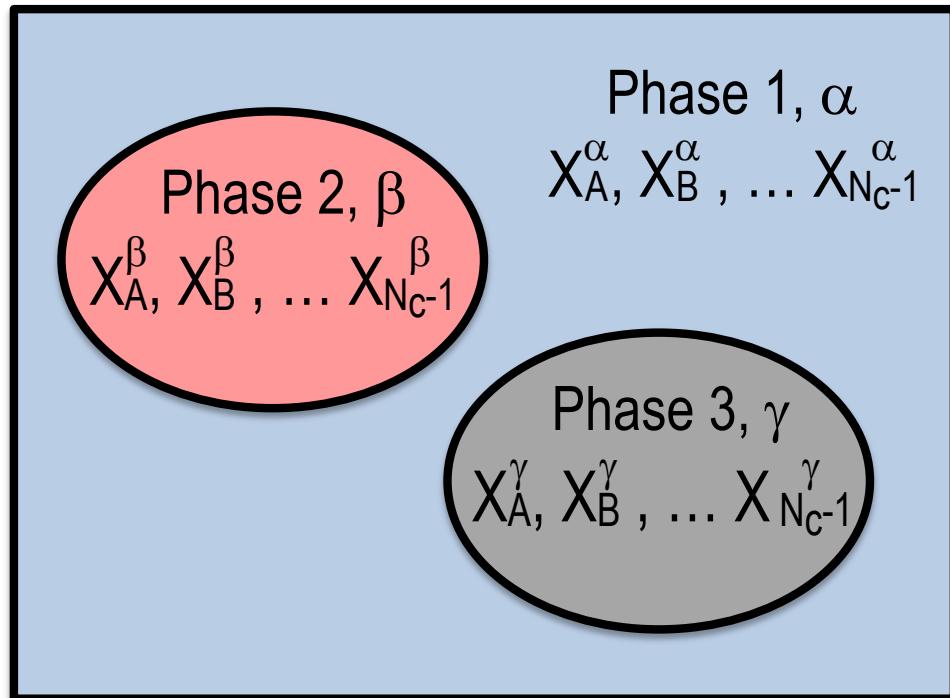
$\mu_{J,\alpha}$ est le potentiel chimique du constituant J dans la phase α

- Au total:

$$N_C(N_{Ph}-1) \text{ contraintes}$$

Règle des phases de Gibbs

- Considérons un système composé de N_C constituants et de N_{Ph} phases



- Degrés de liberté du système:

$2 + N_{Ph}(N_C-1)$ variables
- $N_C(N_{Ph}-1)$ contraintes

- $2 + N_C - N_{Ph}$ degrés de liberté

Règle des phases de Gibbs

- Quelques exemples:

- La pression est fixée, 2 constituants et 1 seule phase:

$1 + (N_C = 2) - (N_{Ph} = 1)$, donc 2 degrés de liberté:

la température et la composition X_B de la phase

- La pression est fixée, 2 constituants et 2 phases en présence:

$1 + (N_C = 2) - (N_{Ph} = 2)$, donc 1 seul degré de liberté: la température.

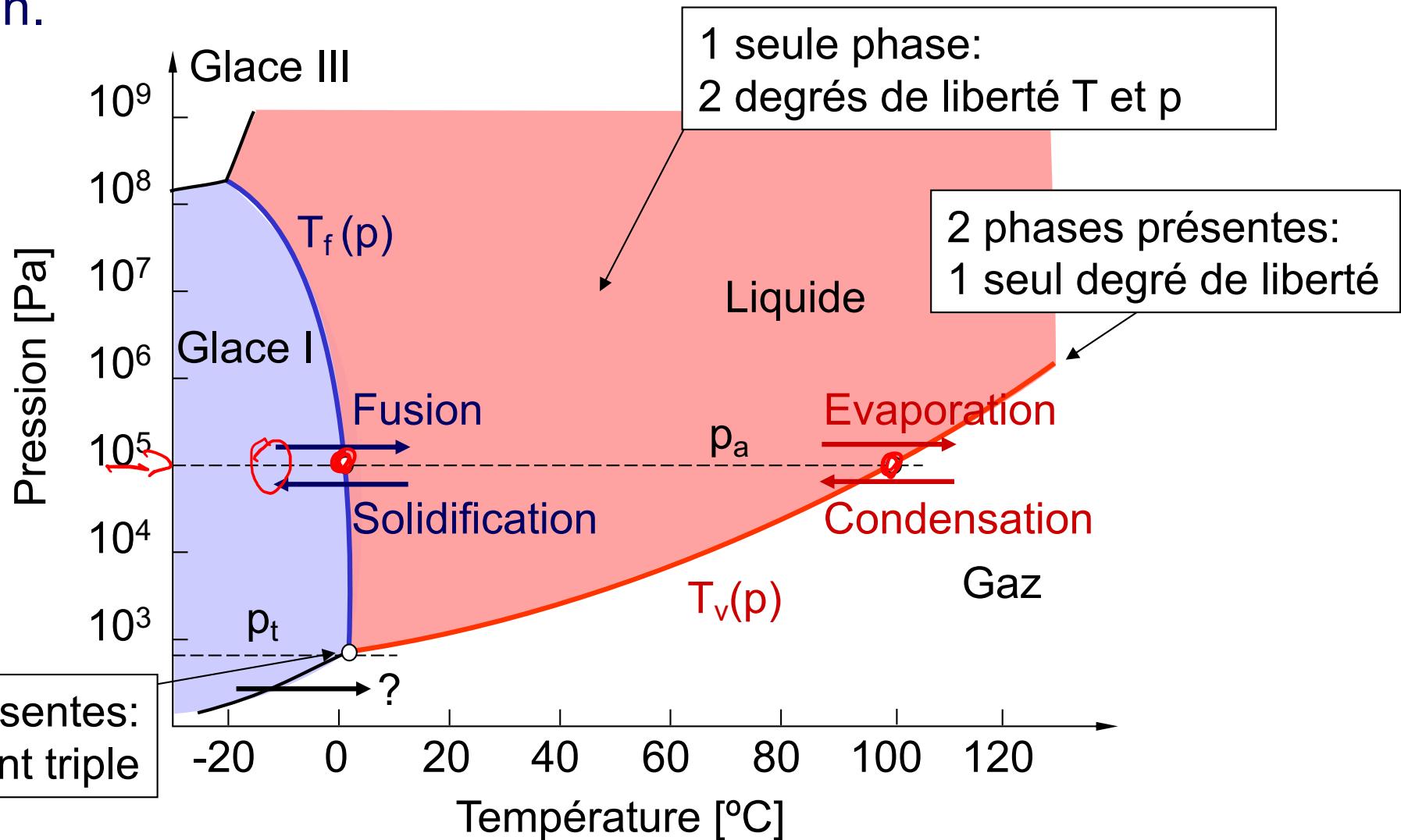
A une température T donnée, les compositions $X_{B,\alpha}(T)$ et $X_{B,\beta}(T)$ des 2 phases sont déterminées

- La pression est fixée, 2 constituants et 3 phases en présence:

$1 + (N_C = 2) - (N_{Ph} = 3)$, donc 0 degré de liberté: c'est un invariant

Systèmes unaires

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



Systèmes unaires

- Pour une phase d'un système pur, on a **2 degrés de liberté**: T et p.
- Lorsque **2 phases** sont **en présence**, e.g., 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.

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

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**:

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

Systèmes binaires

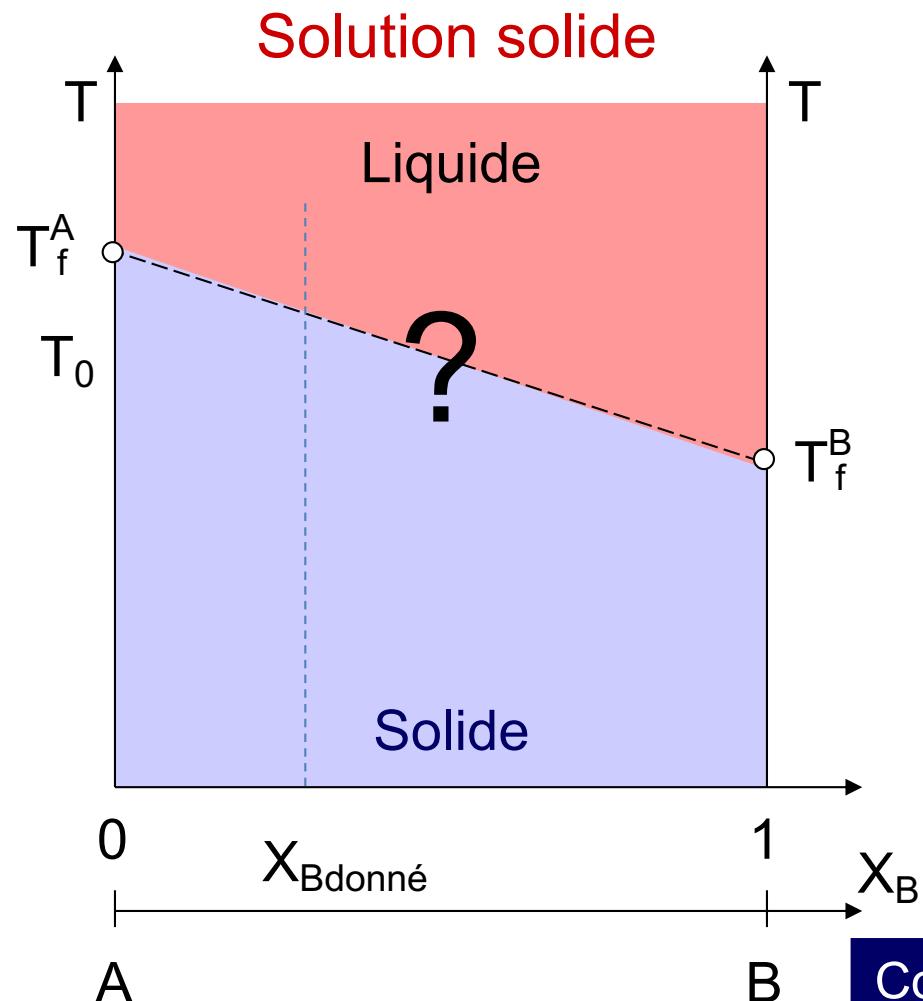
Considérons maintenant un système binaire de deux constituants A et B formant une seule phase solide, c'est à dire totalement miscibles.

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 cristallisieront dans leur phase solide, toujours deux degrés de liberté.

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



Systèmes binaires

Deux phases en coexistence et 3 variables intensives:

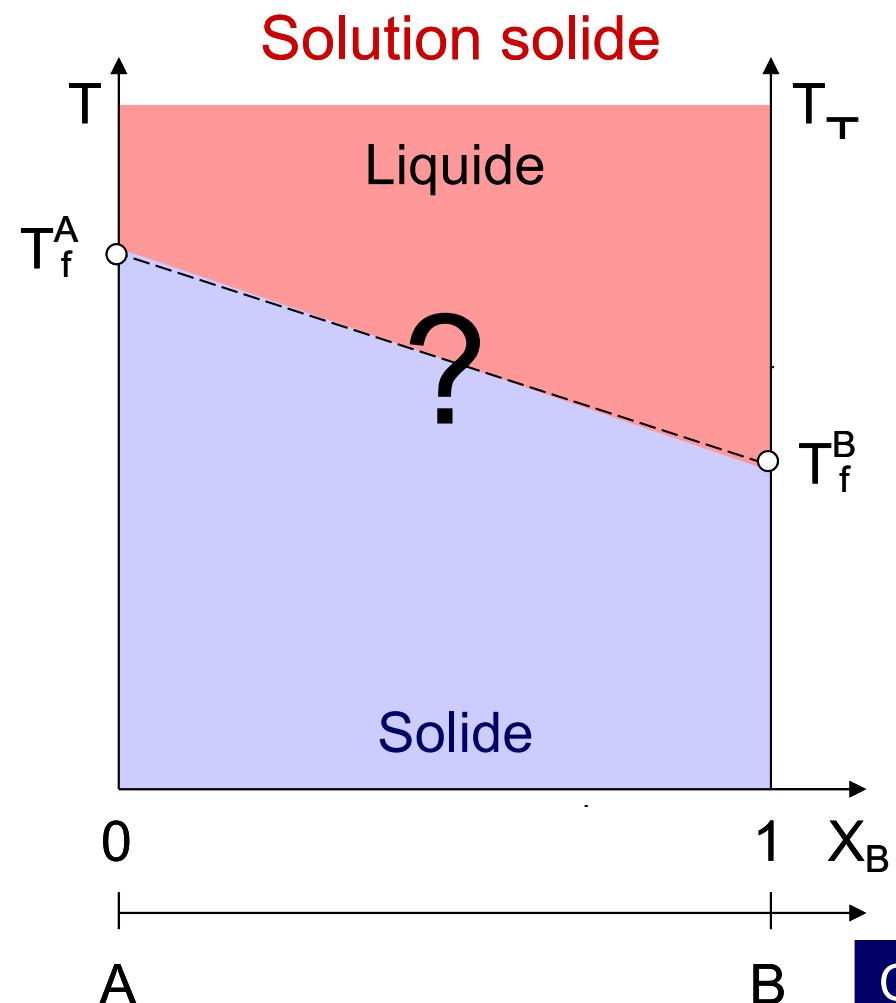
$T, X_B^s(T_0)$ et $X_B^l(T_0)$

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 $X_B^l(T_0)$

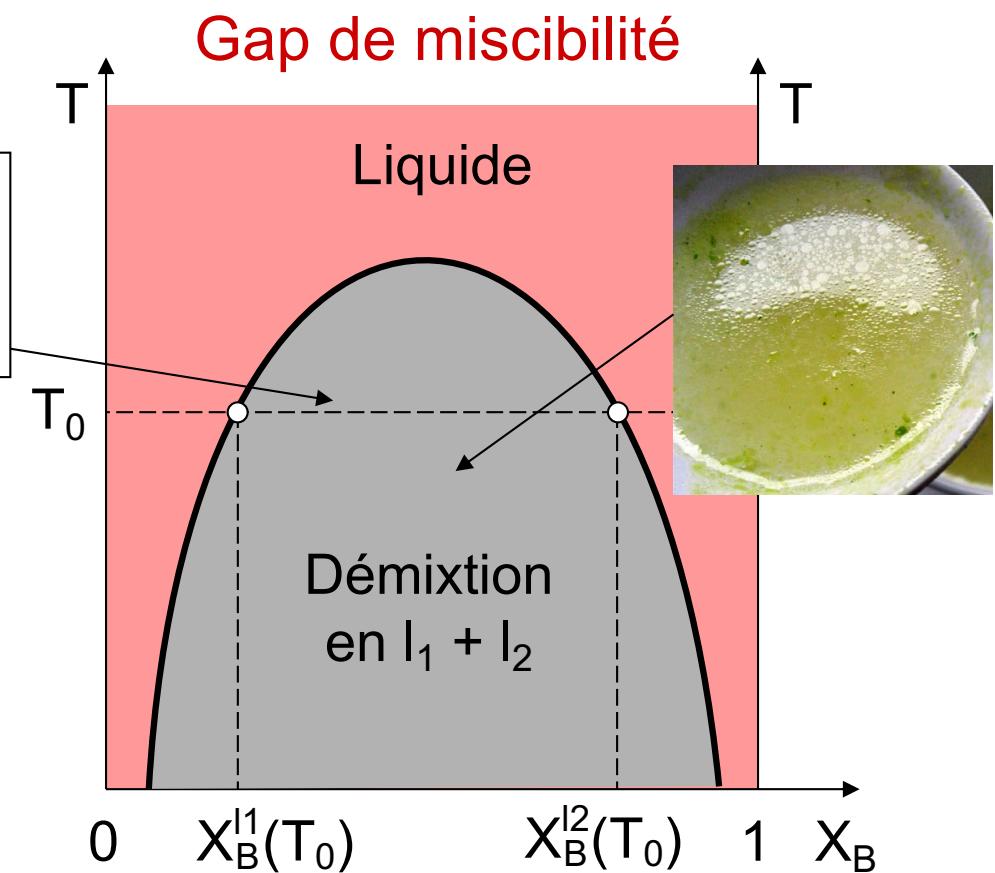
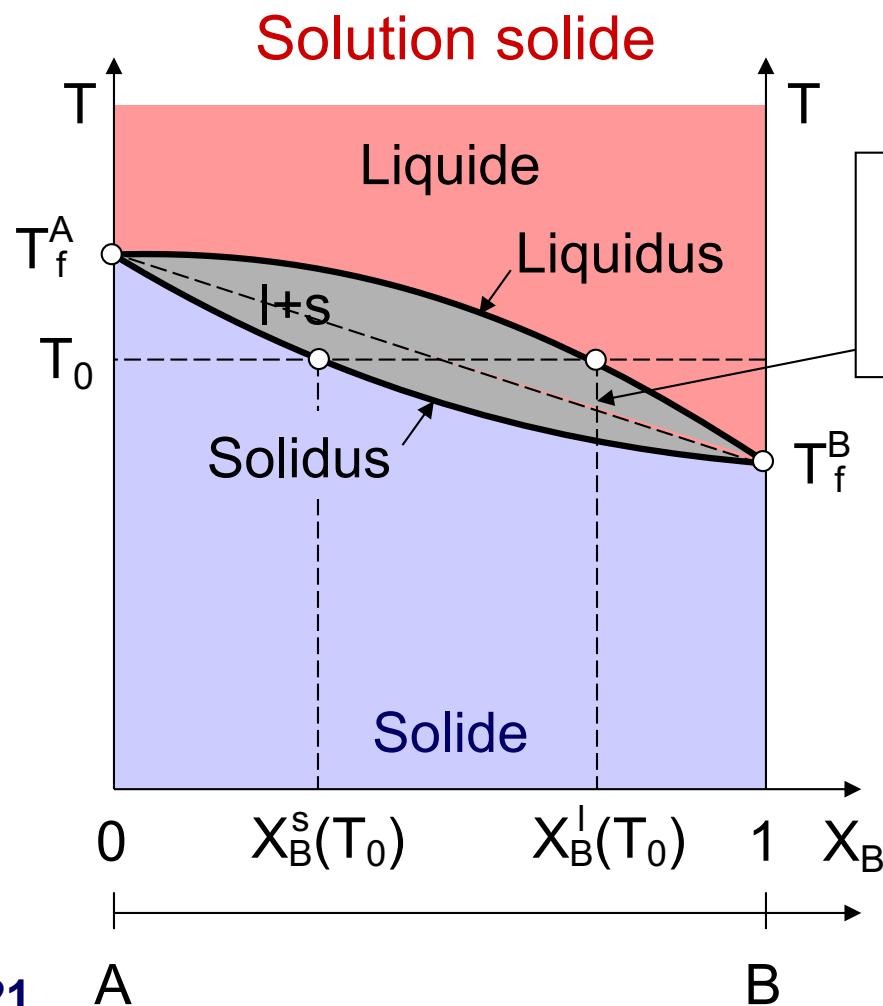
Mais on n'a pas $X_B = X_B^s = X_B^l$!!

La solidification se fait sur une gamme de températures

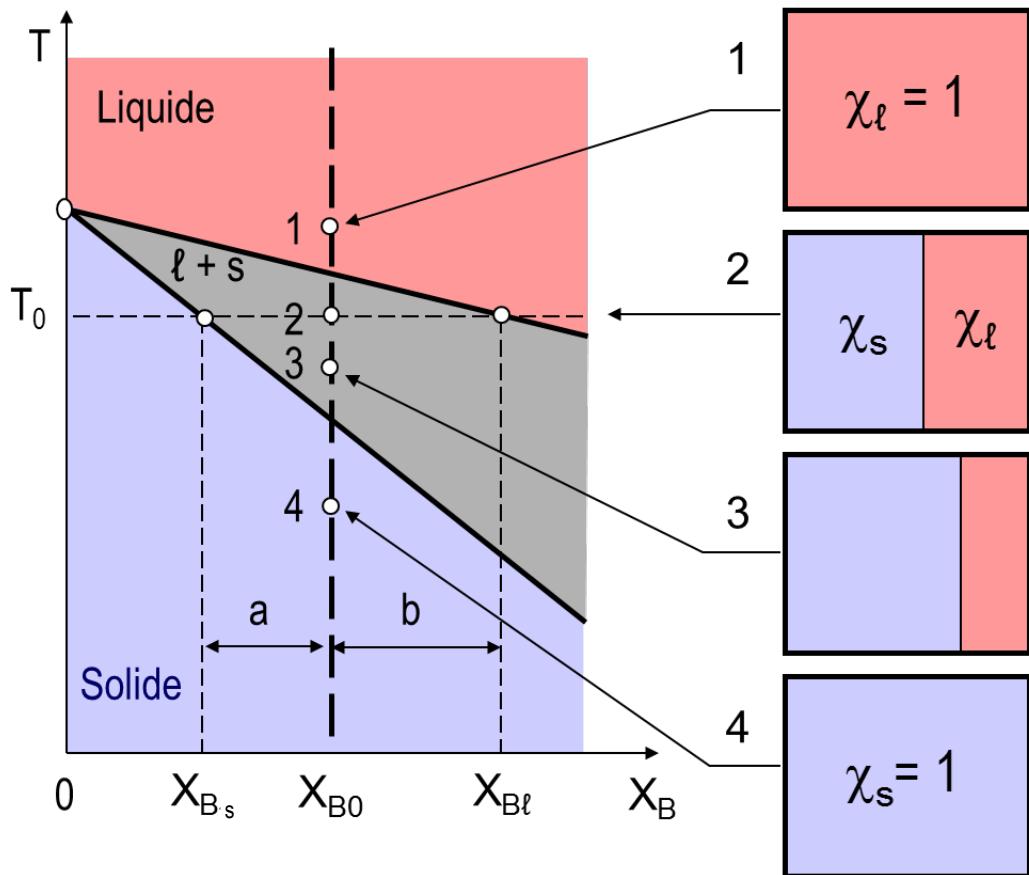


Systèmes binaires

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.

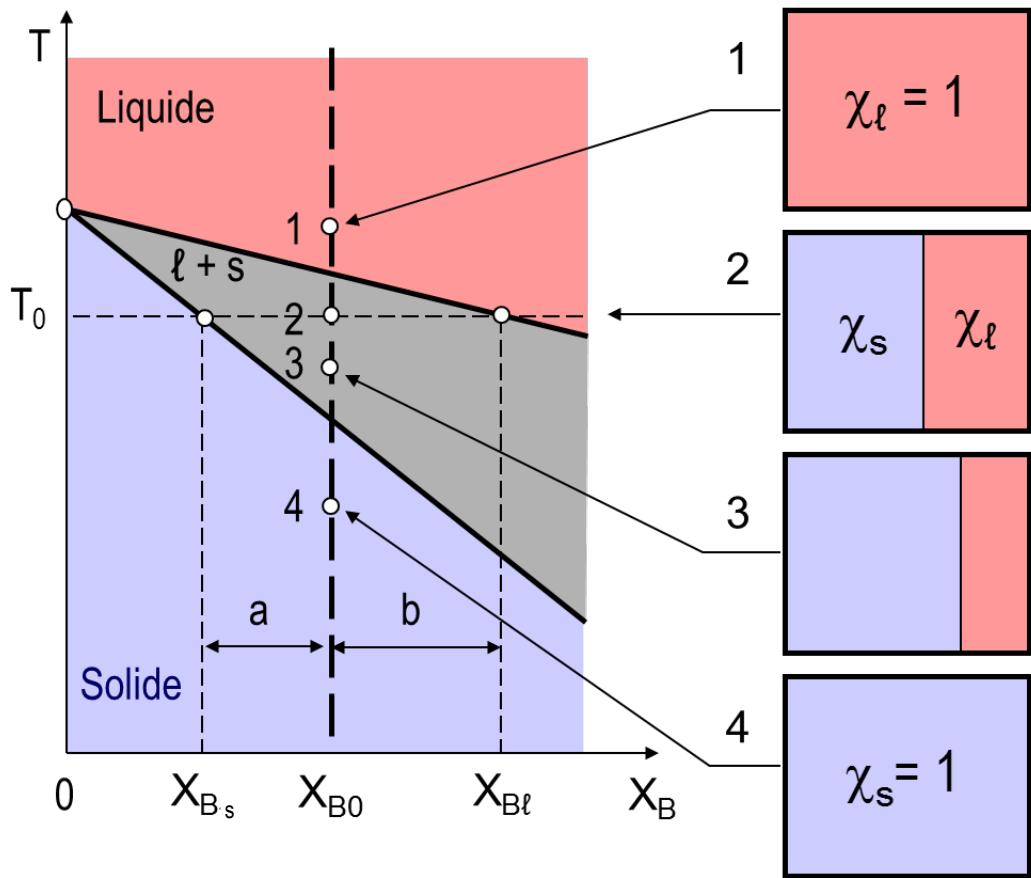


Règle des leviers

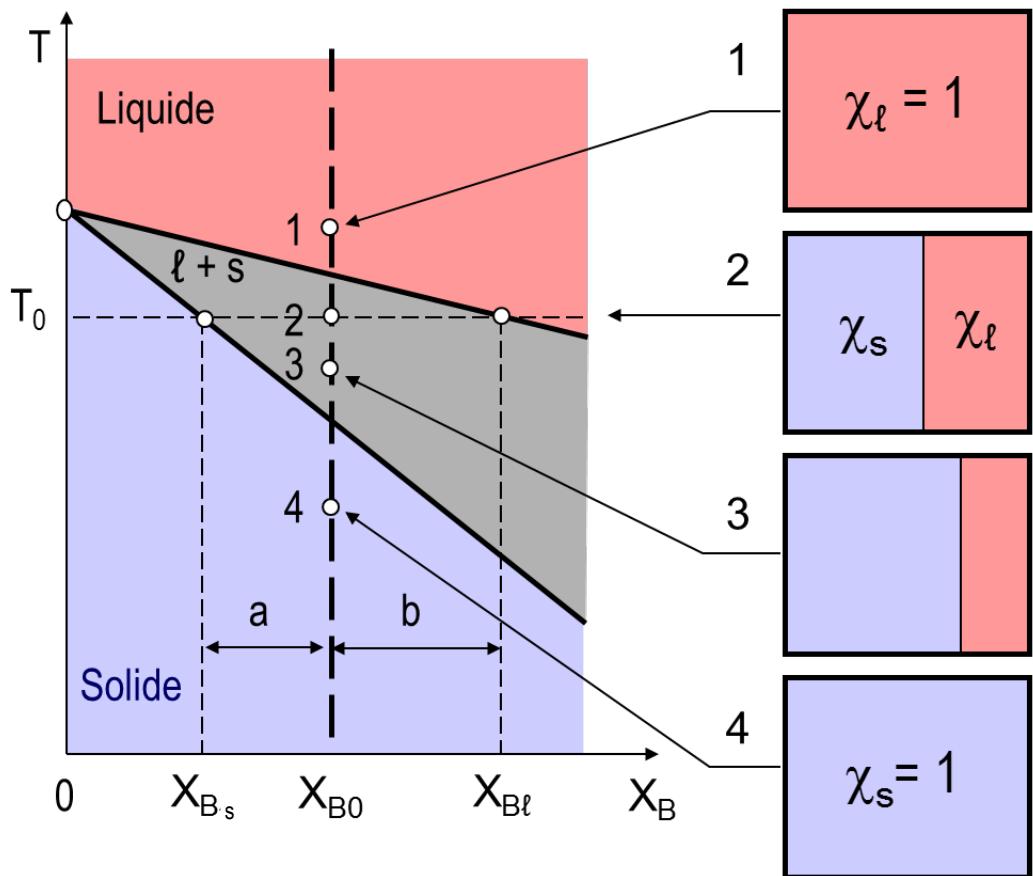


- Si l'on travaille en composition molaire, on peut déduire à chaque température les fractions molaires de solide et de liquide
- Avec des compositions massiques, le même bilan de soluté donnera les fractions massiques de phases

Règle des leviers



Règle des leviers

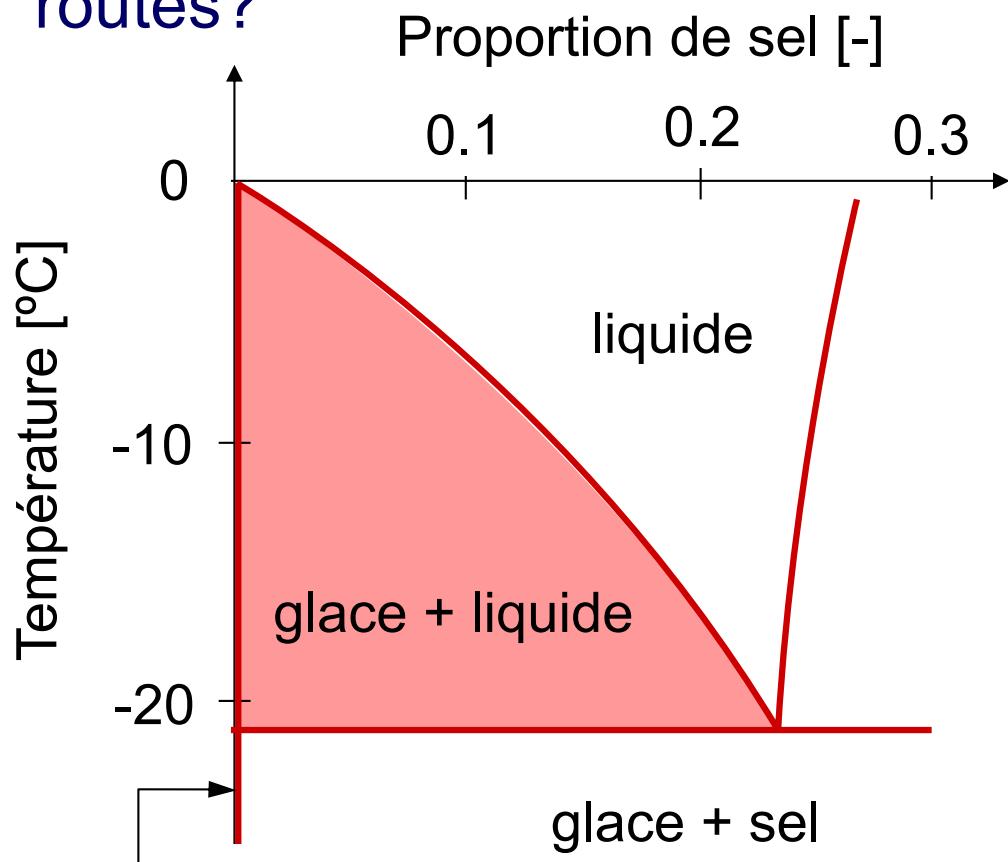


- Au final, on obtient la règle des leviers donnant la fraction molaire de solide

$$\chi_s = \frac{X_{Bl} - X_{B0}}{X_{Bl} - X_{Bs}} = \frac{b}{a + b}$$

Systèmes binaires

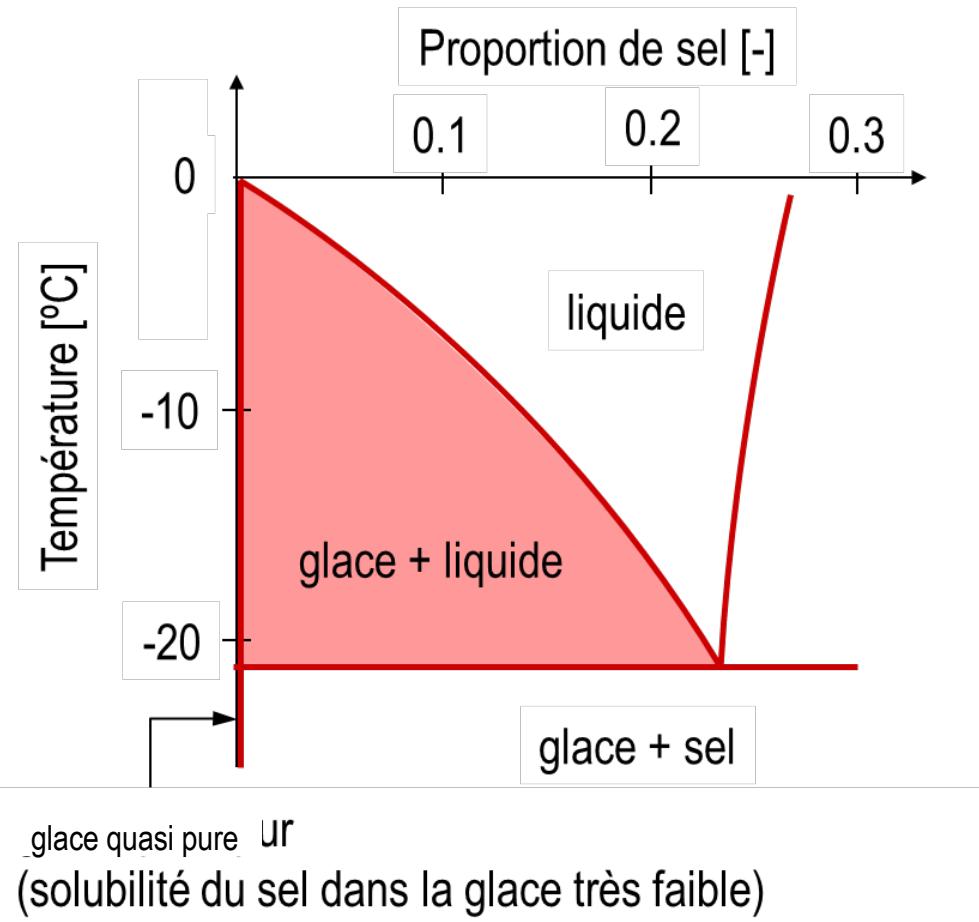
Deux constituants, $N_C = 2$. Un système bien connu est le sel et l'eau. Pourquoi, en ajoutant du sel, arrive-t-on à dégeler les routes?



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

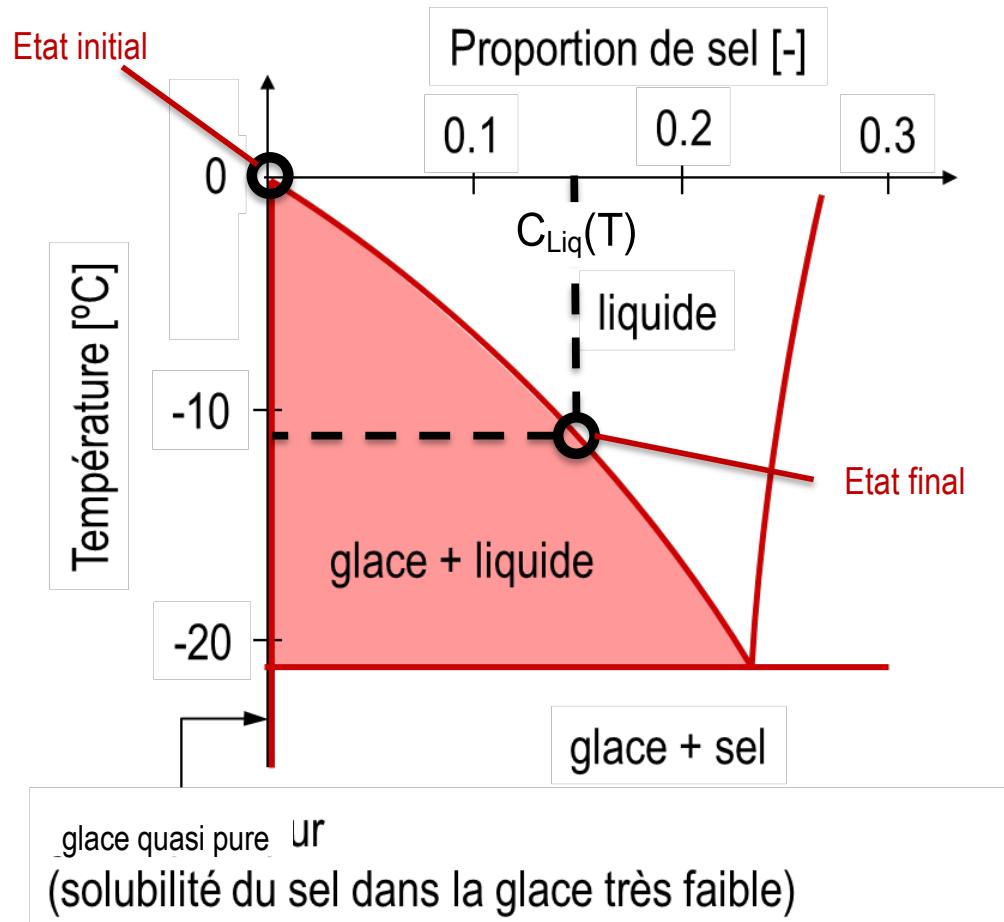


Systèmes binaires



- Diagramme de phases (partiel) du système eau + sel

Systèmes binaires

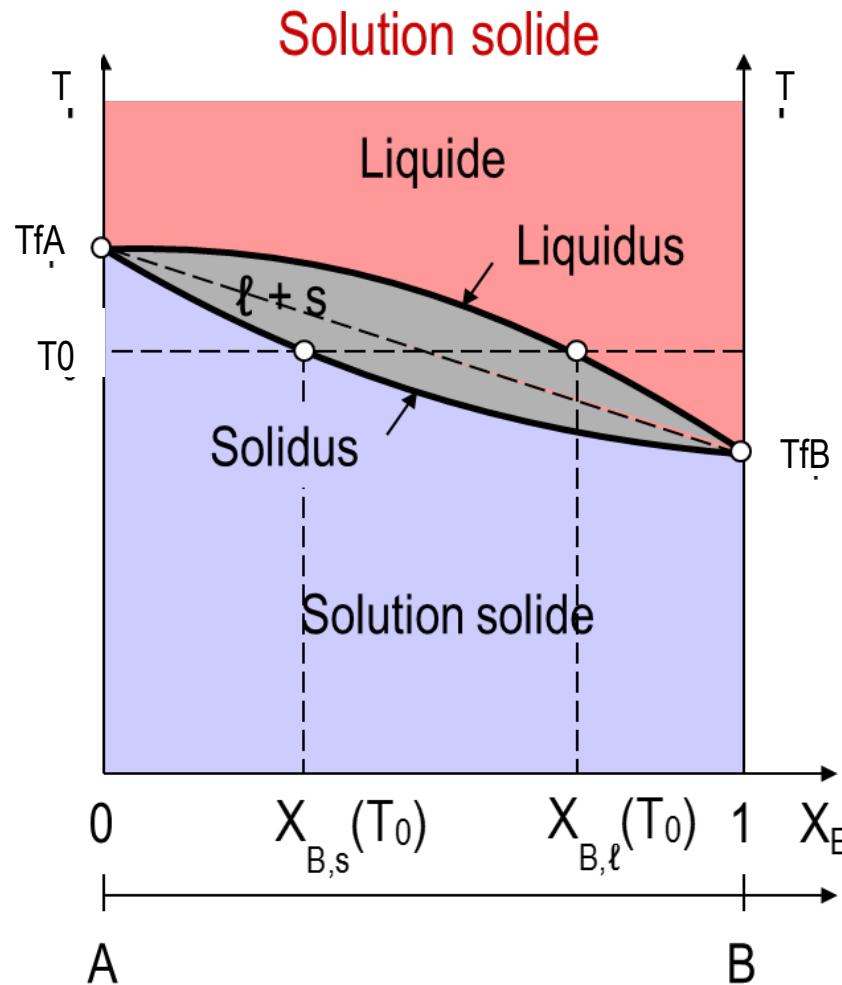


- Un petit exercice de calcul sur la base de l'expérience montrée, en supposant qu'il reste de la glace à l'équilibre
- Inconnues: $m_{g,f}$, masse de glace fondue
 T , température finale

- 2 équations:
$$\frac{m_{sel}}{m_l + m_{g,f}} = C_{Liq}(T)$$

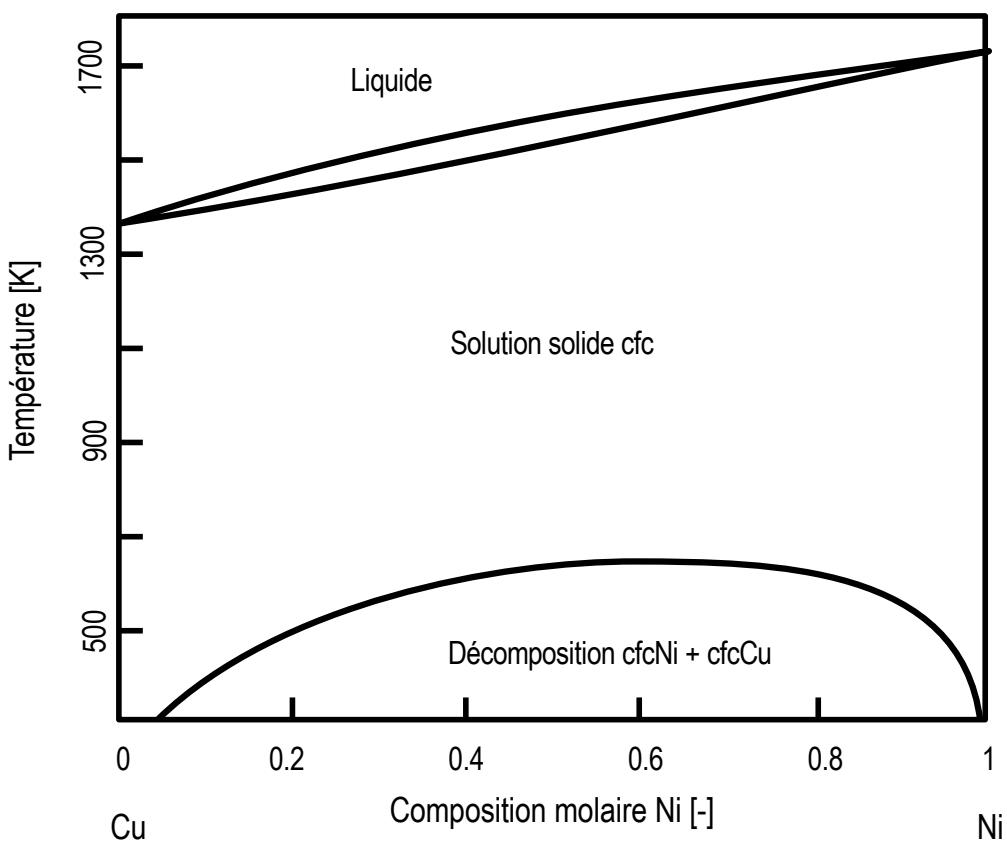
$$-m_{g,f} L + m_{tot} \langle c_{p,tot} \rangle (0 - T) = 0$$

Systèmes binaires



- En fixant la pression, nous avons donc 2 degrés de liberté lorsqu'une seule phase est présente
- Lorsque 2 phases sont présentes (ici solide et liquide), la composition de chaque phase est fixée une fois que la température est donnée
- Le lien à une température donnée entre $X_{B,s}$ et $X_{B,l}$ est appelé conode (tie-line en anglais)

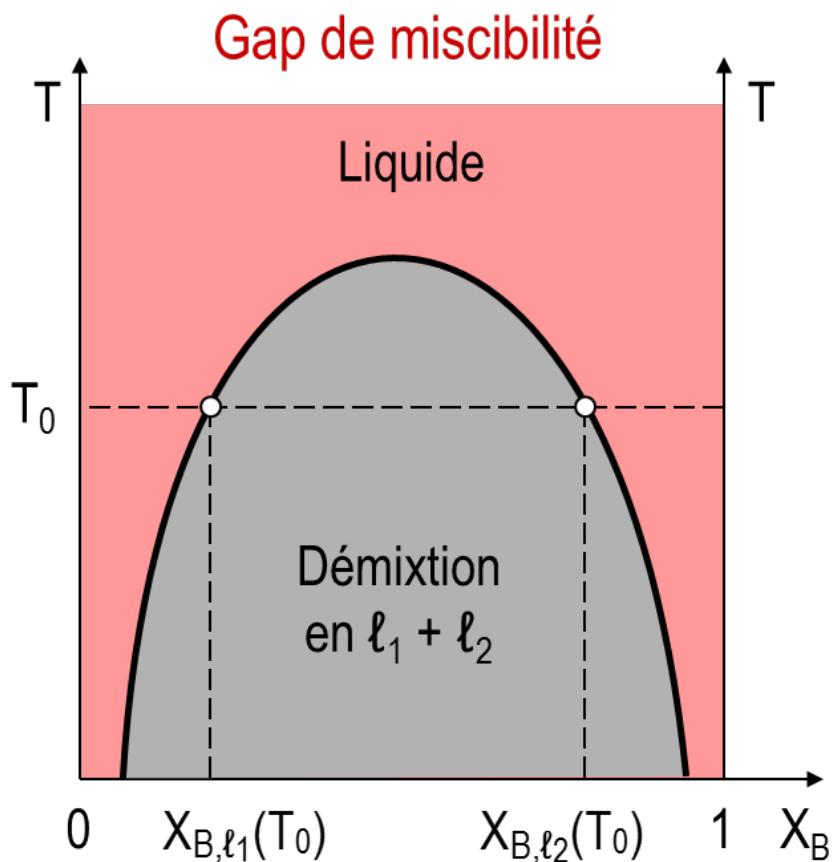
Systèmes binaires



- Exemple typique d'un tel alliage:
le système Cu-Ni
(à haute température)

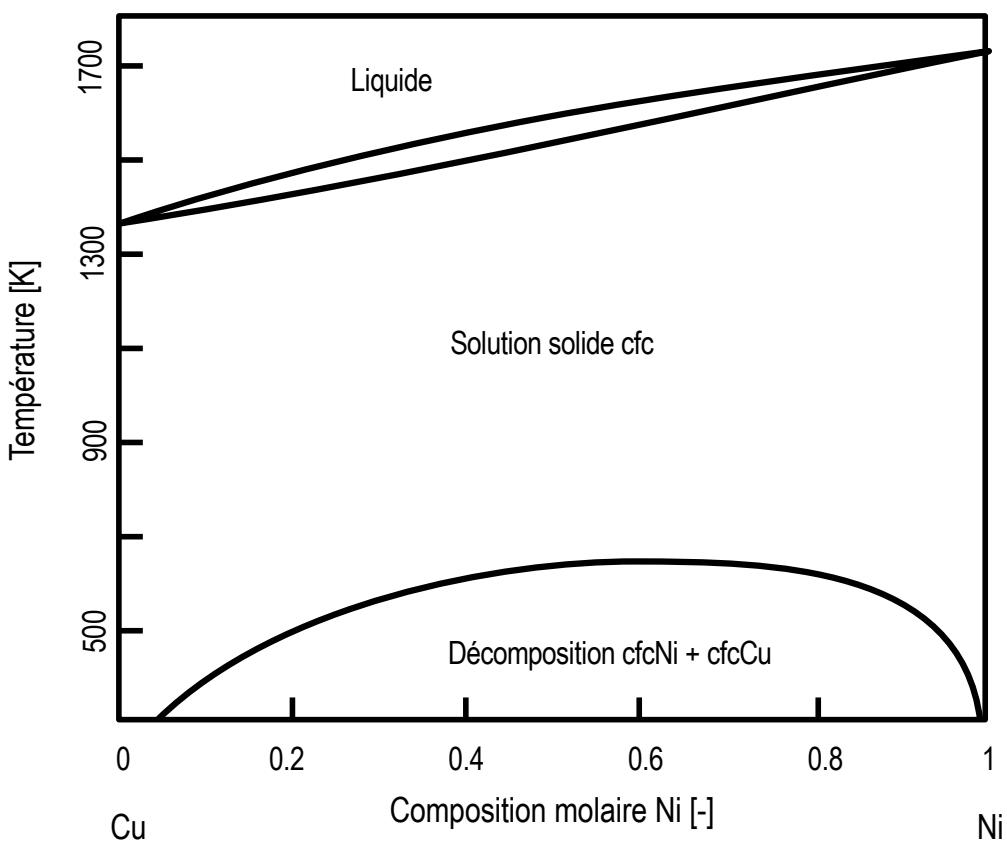
(dessin d'après FactSage)

Systèmes binaires



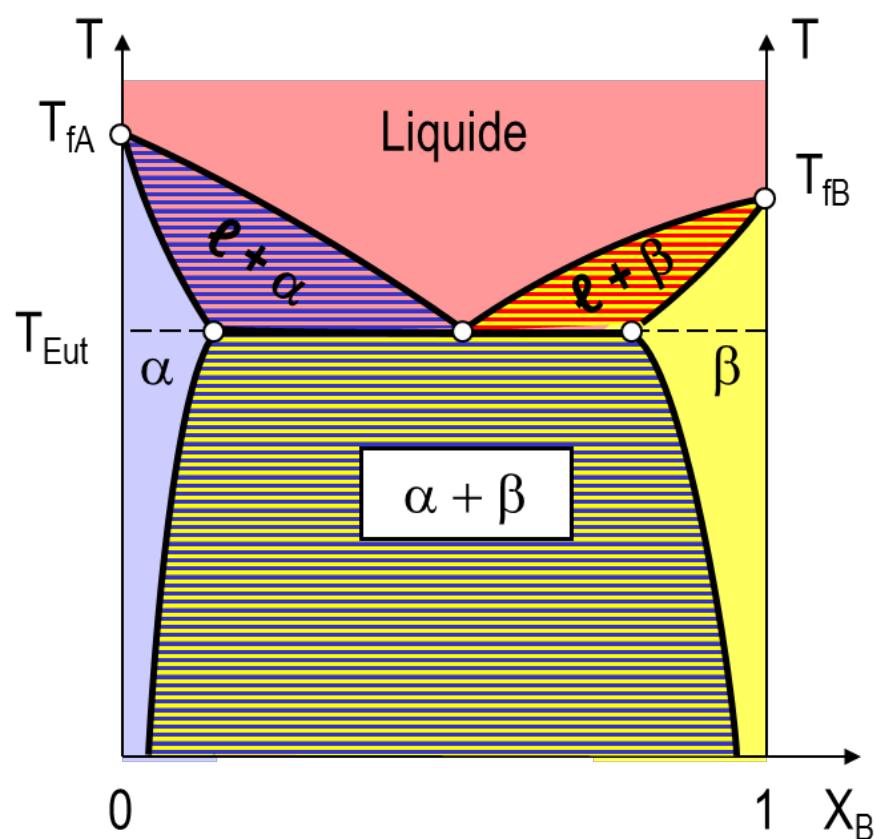
- Dans certains cas (les constituants sont plutôt « incompatibles »): il y a alors démixtion s'il s'agit d'une phase liquide.
- Dans le cas d'une solution solide, on parle alors de décomposition spinodale

Systèmes binaires



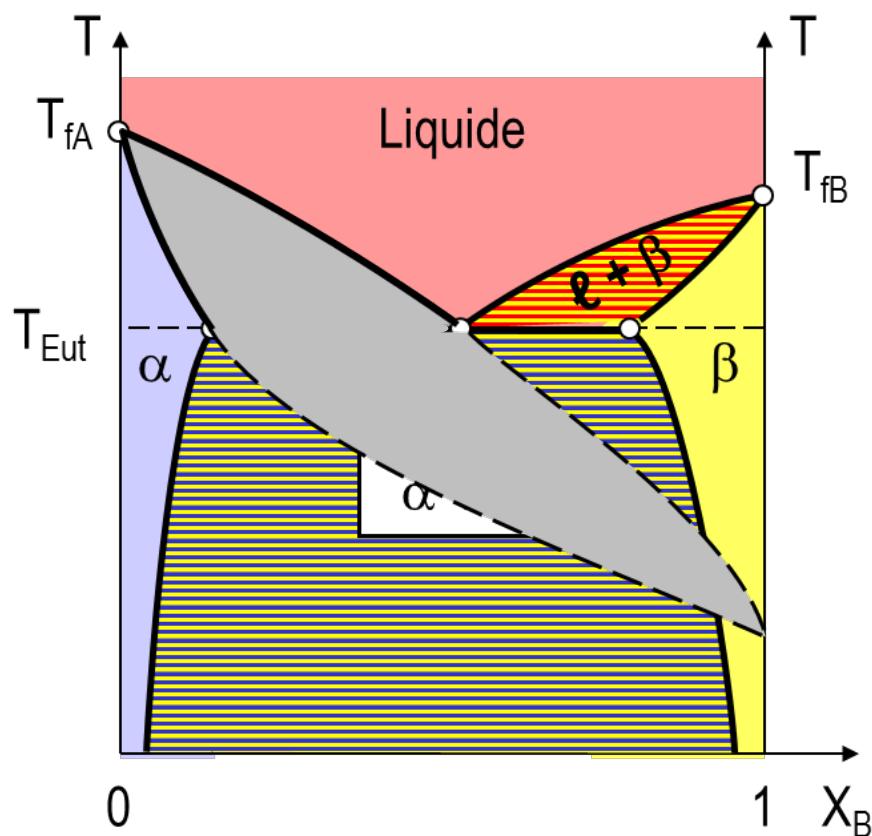
- Exemple typique d'un tel alliage:
le système Cu-Ni
(à basse température)

Systèmes binaires



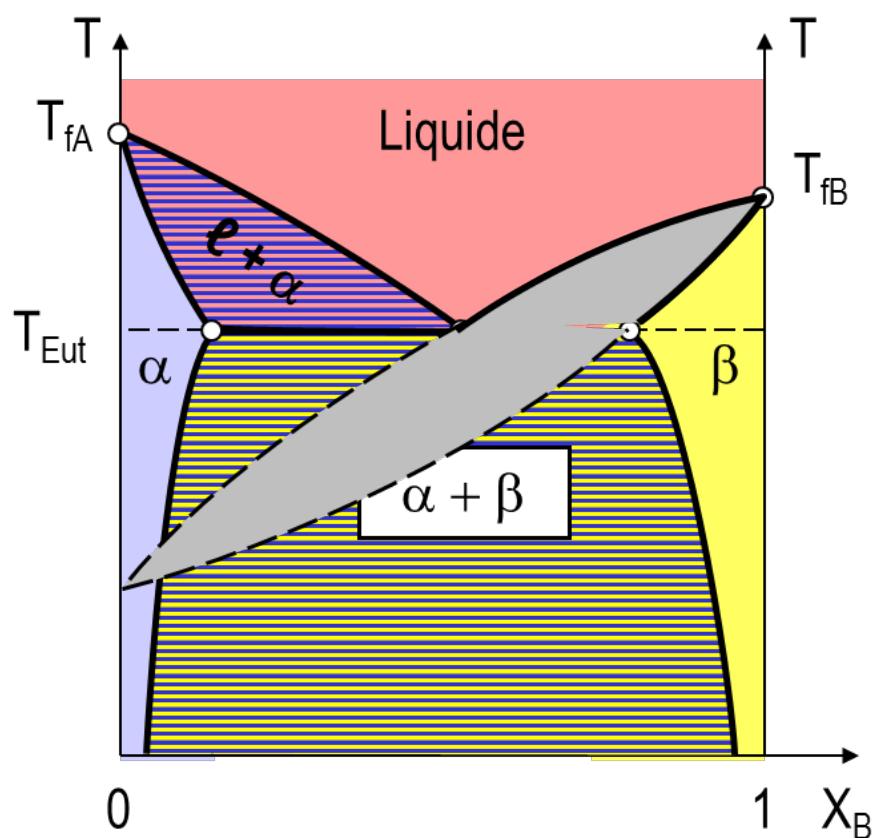
- Lorsque les deux constituants, A et B, cristallisent dans deux phases différentes, α et β , on peut avoir cette situation:
Un diagramme de phase de **type eutectique**

Systèmes binaires



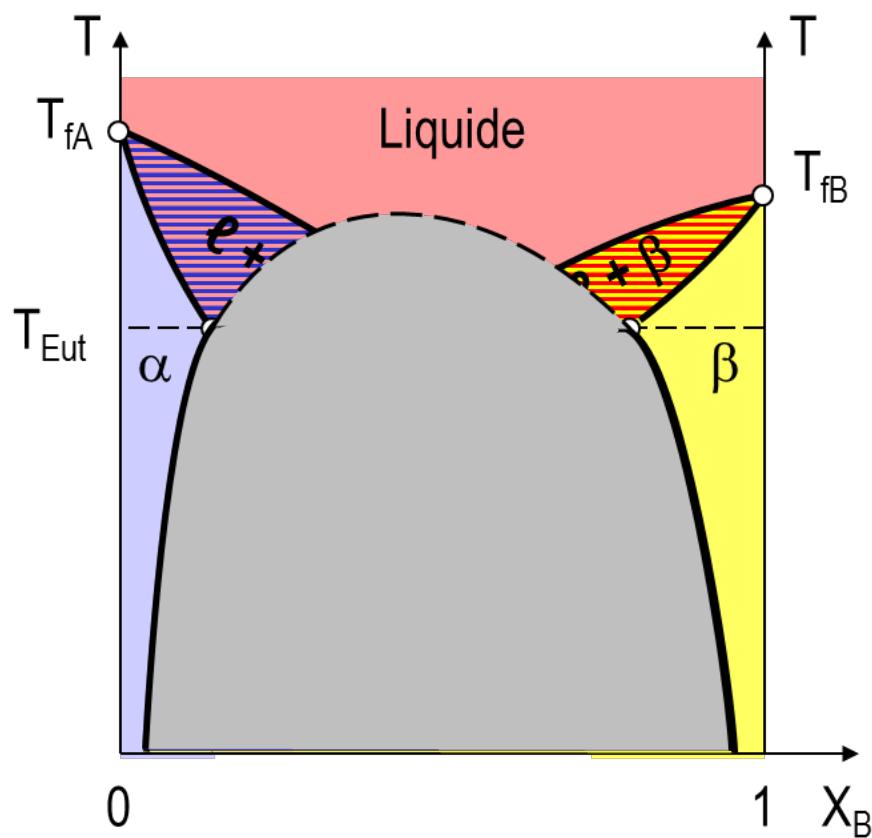
- Un tel diagramme peut être vu comme la réunion de trois diagrammes de phases faisant intervenir 2 phases Liquide et α

Systèmes binaires



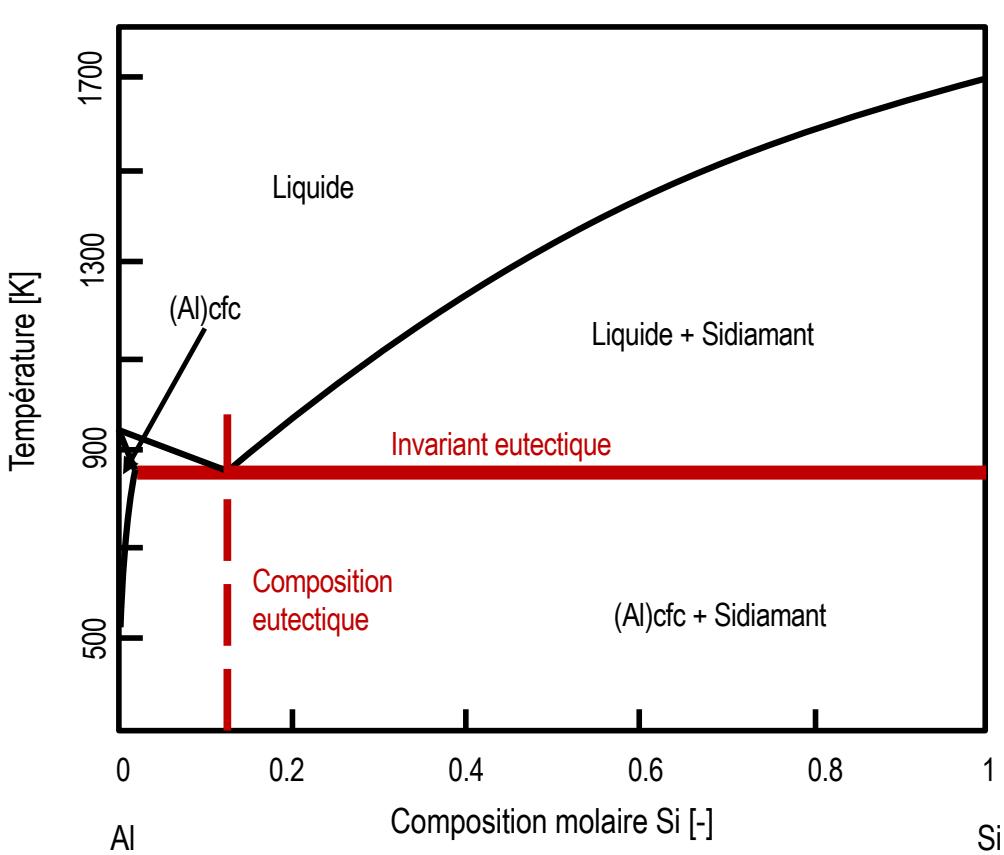
- Un tel diagramme peut être décomposé en une réunion de trois diagrammes de phases faisant intervenir 2 phases Liquide et β

Systèmes binaires



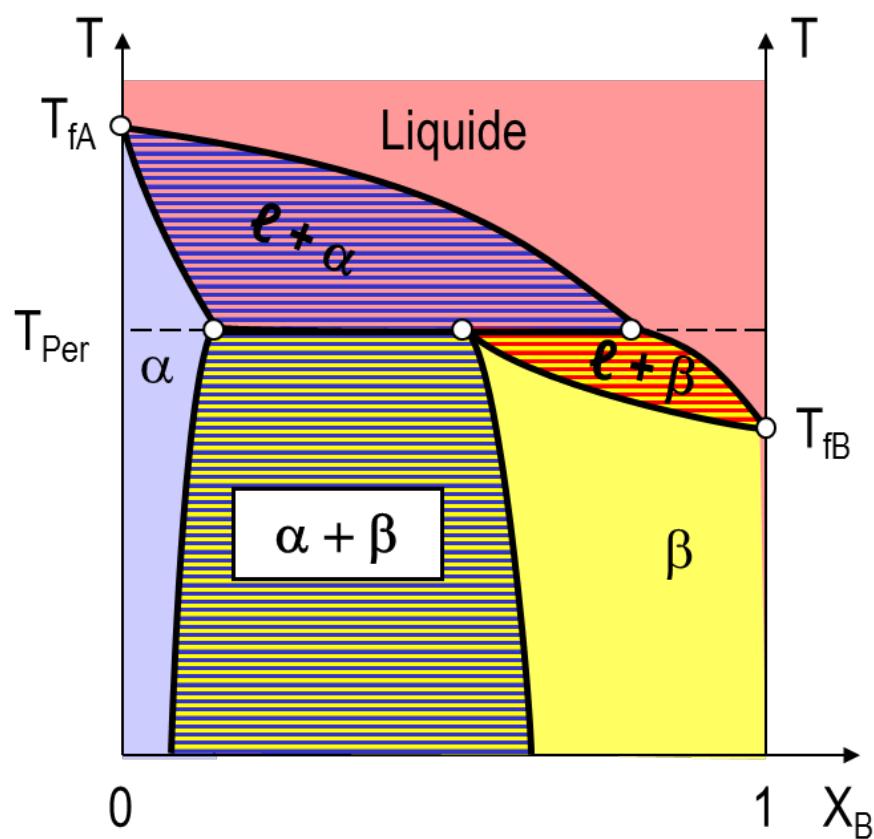
- Un tel diagramme peut être décomposé en une réunion de trois diagrammes de phases faisant intervenir 2 phases α et β

Systèmes binaires



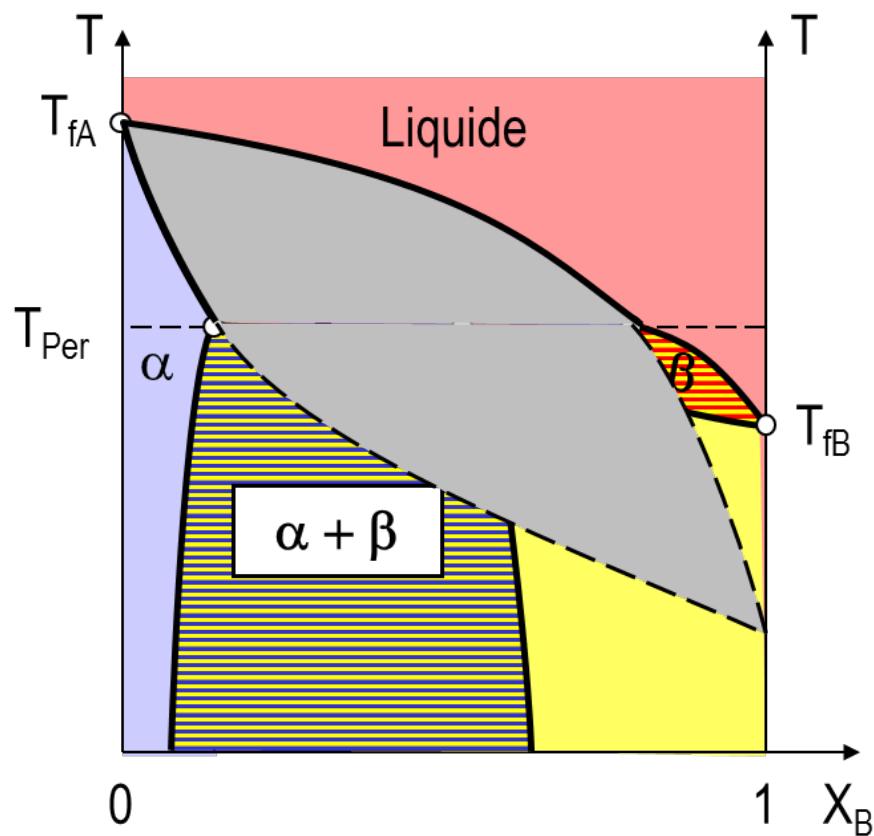
- Exemple typique d'un tel alliage: le système Al-Si

Systèmes binaires



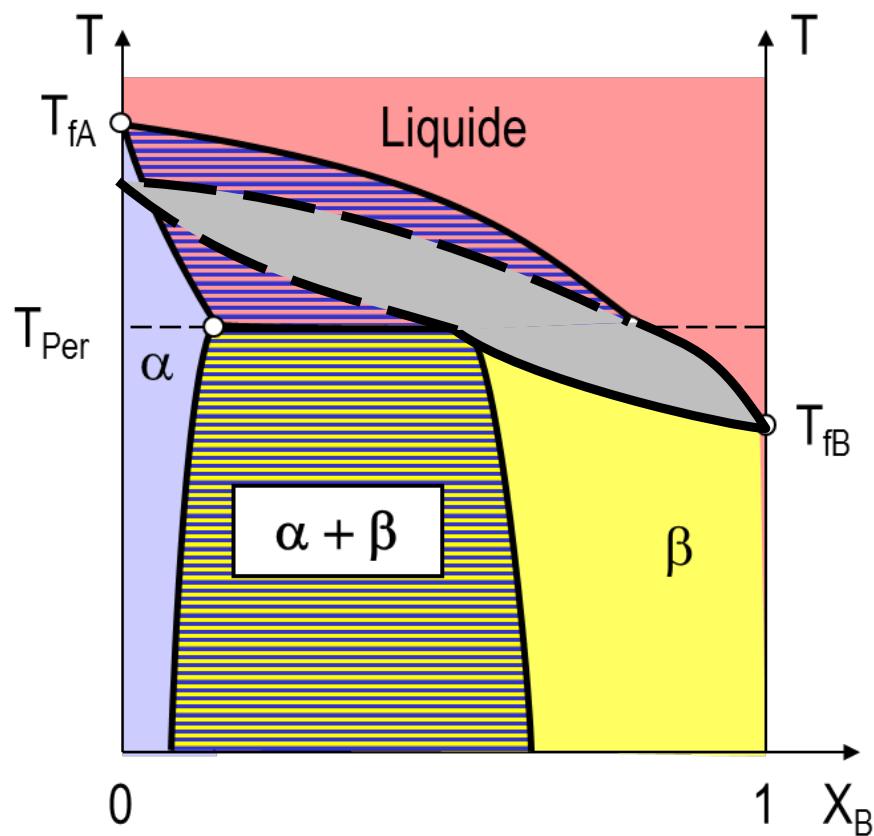
- Lorsque les deux constituants, A et B, cristallisent dans deux phases différentes, α et β , on peut aussi avoir cette situation:
Un diagramme de phase de type péritectique

Systèmes binaires



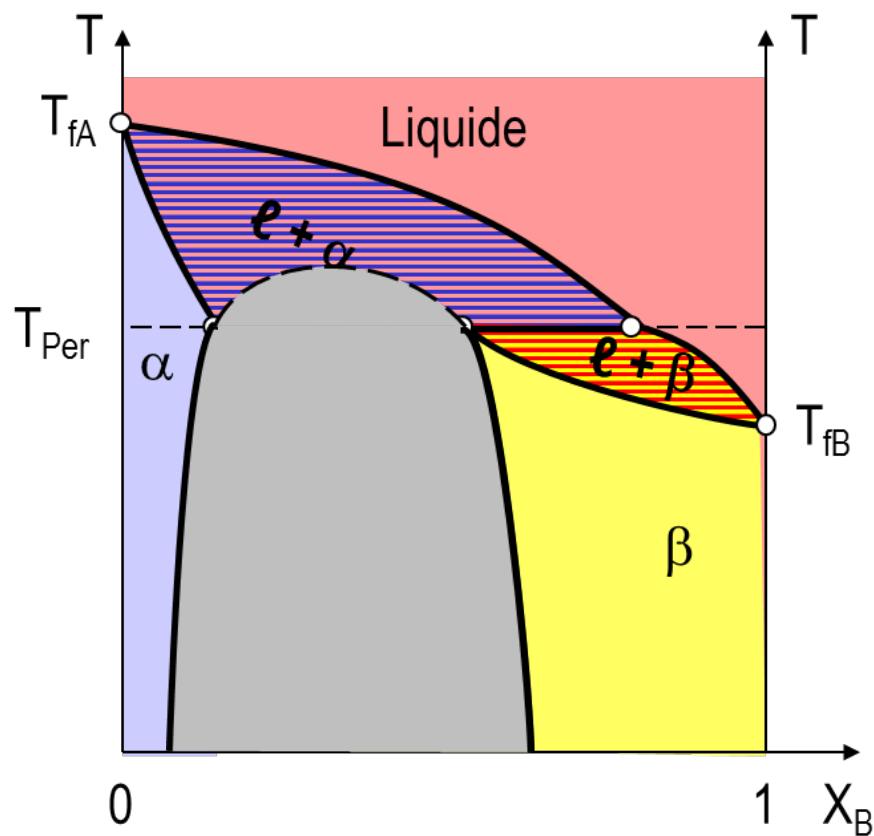
- Un tel diagramme peut être vu à nouveau comme la réunion de trois diagrammes de phases faisant intervenir 2 phases Liquide et α

Systèmes binaires



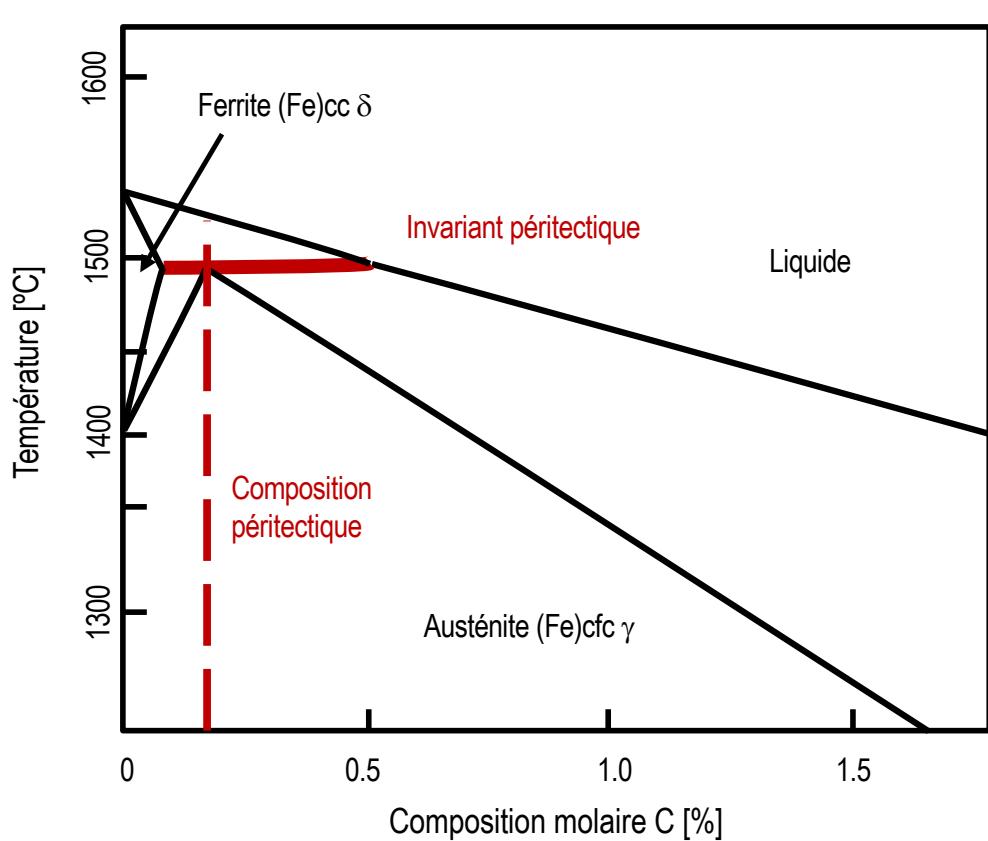
- Un tel diagramme peut être vu à nouveau comme la réunion de trois diagrammes de phases faisant intervenir 2 phases Liquide et β

Systèmes binaires



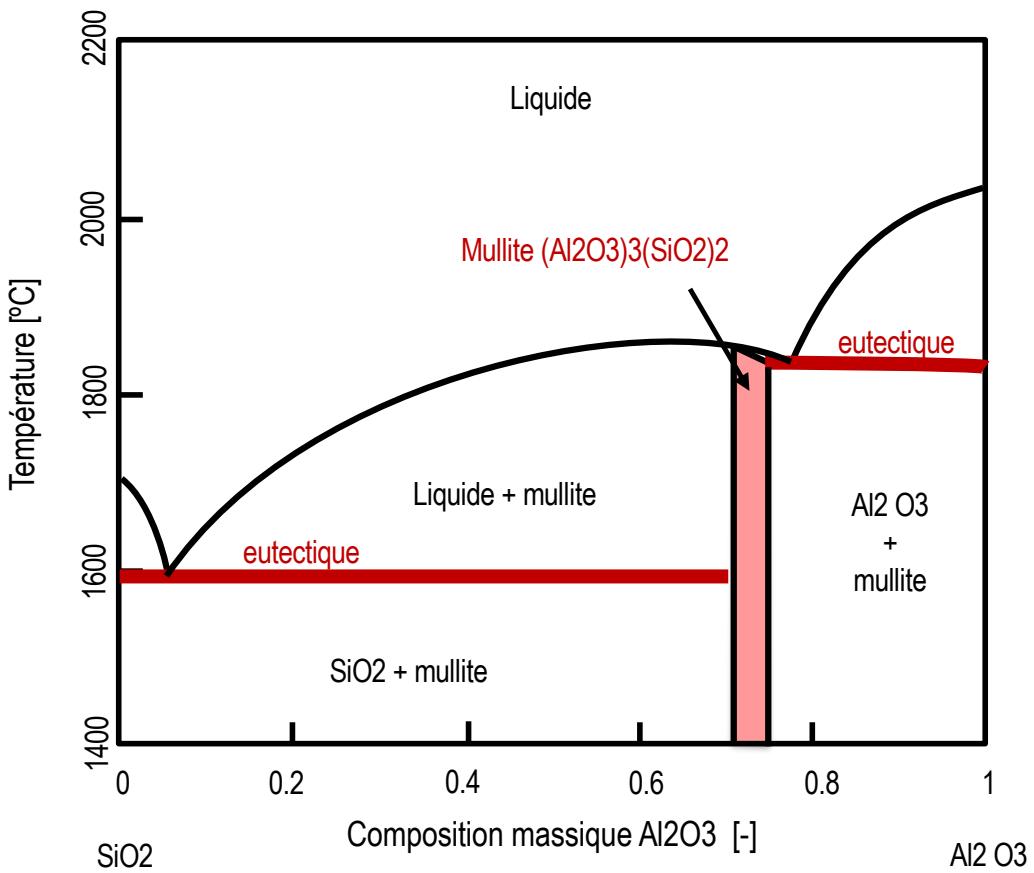
- Un tel diagramme peut être vu à nouveau comme la réunion de trois diagrammes de phases faisant intervenir 2 phases α et β

Systèmes binaires



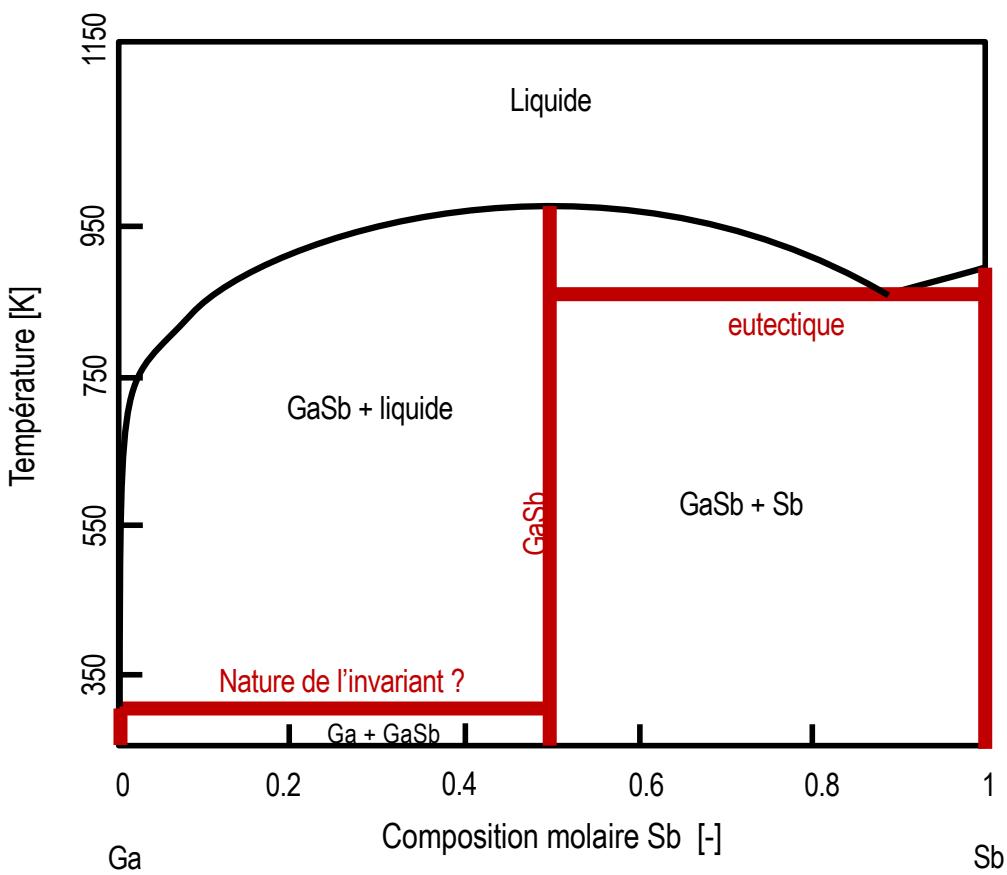
- Exemple typique d'un tel alliage: le système Fe-C à haute température (acier ferritique ou austénitique)

Systèmes binaires



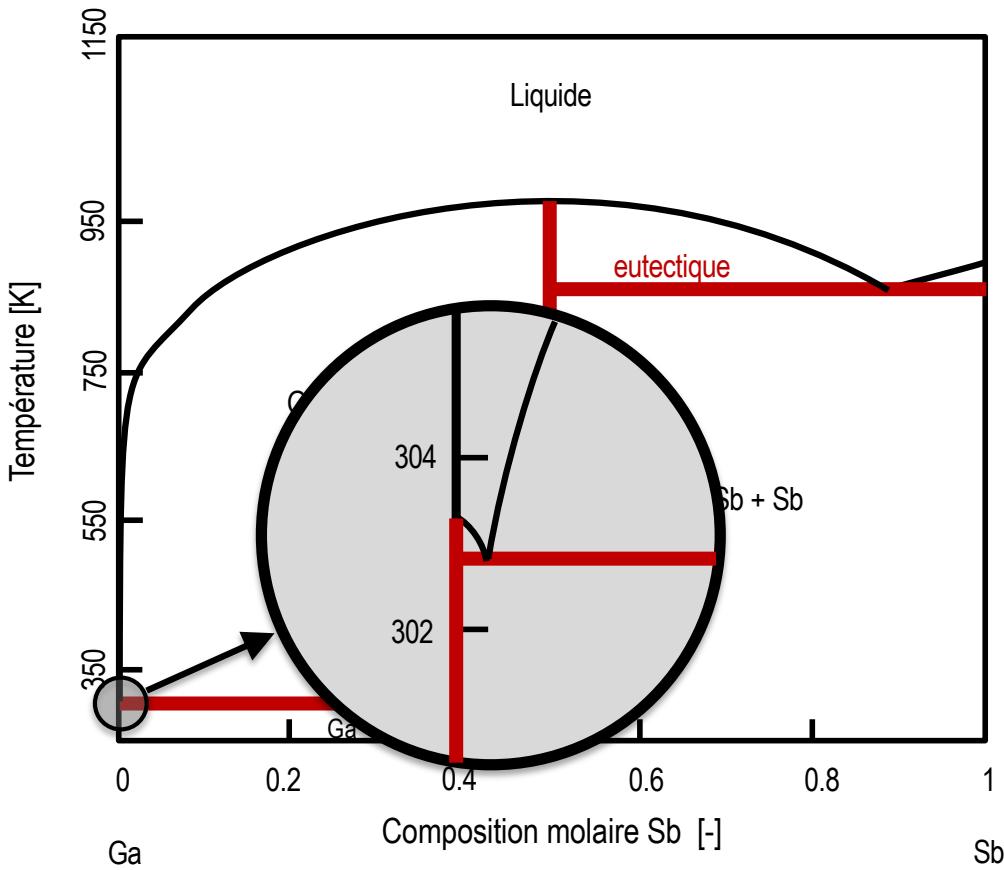
- Les diagrammes de phases peuvent être utiles pour les céramiques
- On voit apparaître une nouvelle phase intermédiaire
- Le diagramme peut se décomposer en 2 eutectiques

Systèmes binaires



- Les phases stoechiométriques (ou pures) apparaissent comme des droites verticales

Systèmes binaires

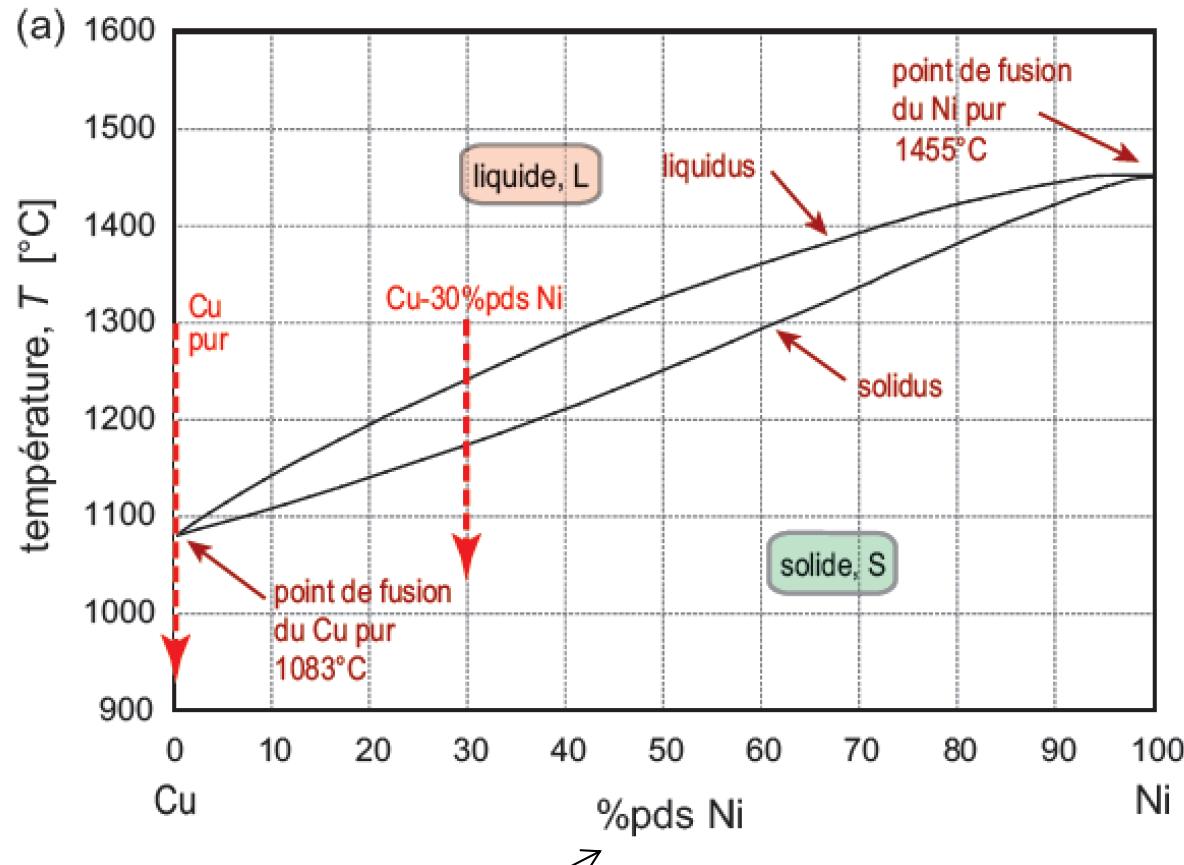


- L'invariant à gauche du diagramme Ga-Sb est un eutectique, car

$$T_{f,Ga} = T_{eut} + 0.4 \text{ K}$$

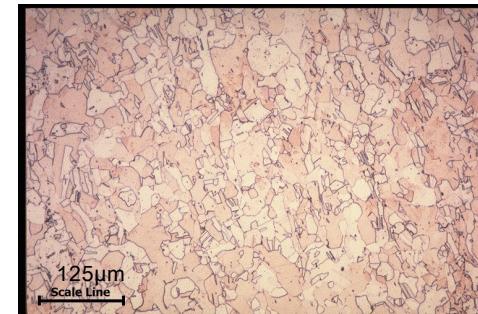
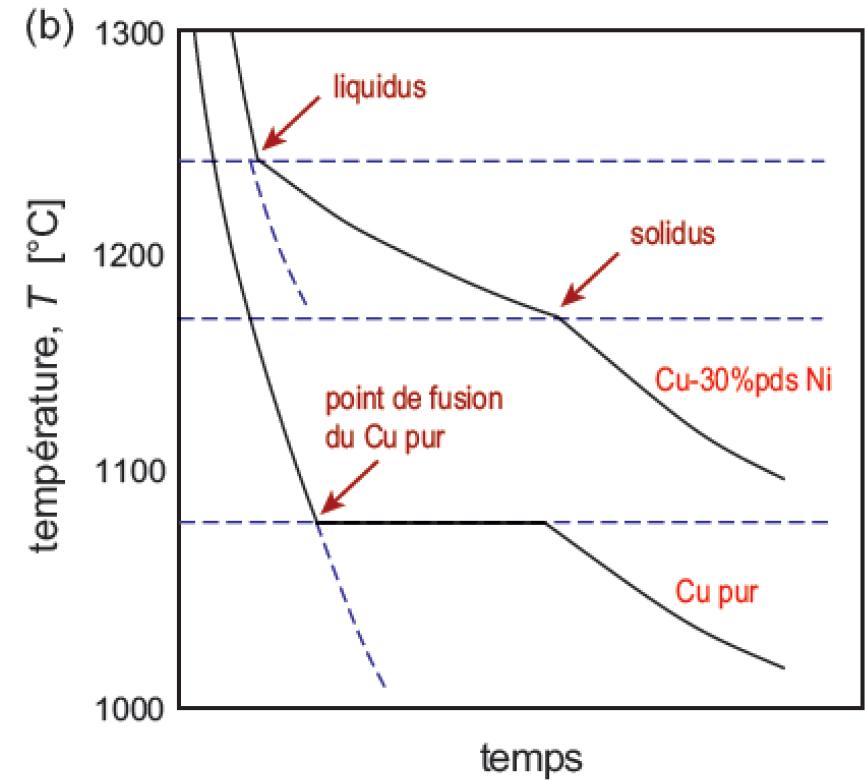
Systèmes binaires

Exemple: Diagramme Cuivre-Nickel.



Concentration: attention,
parfois %molaires, parfois %
massiques

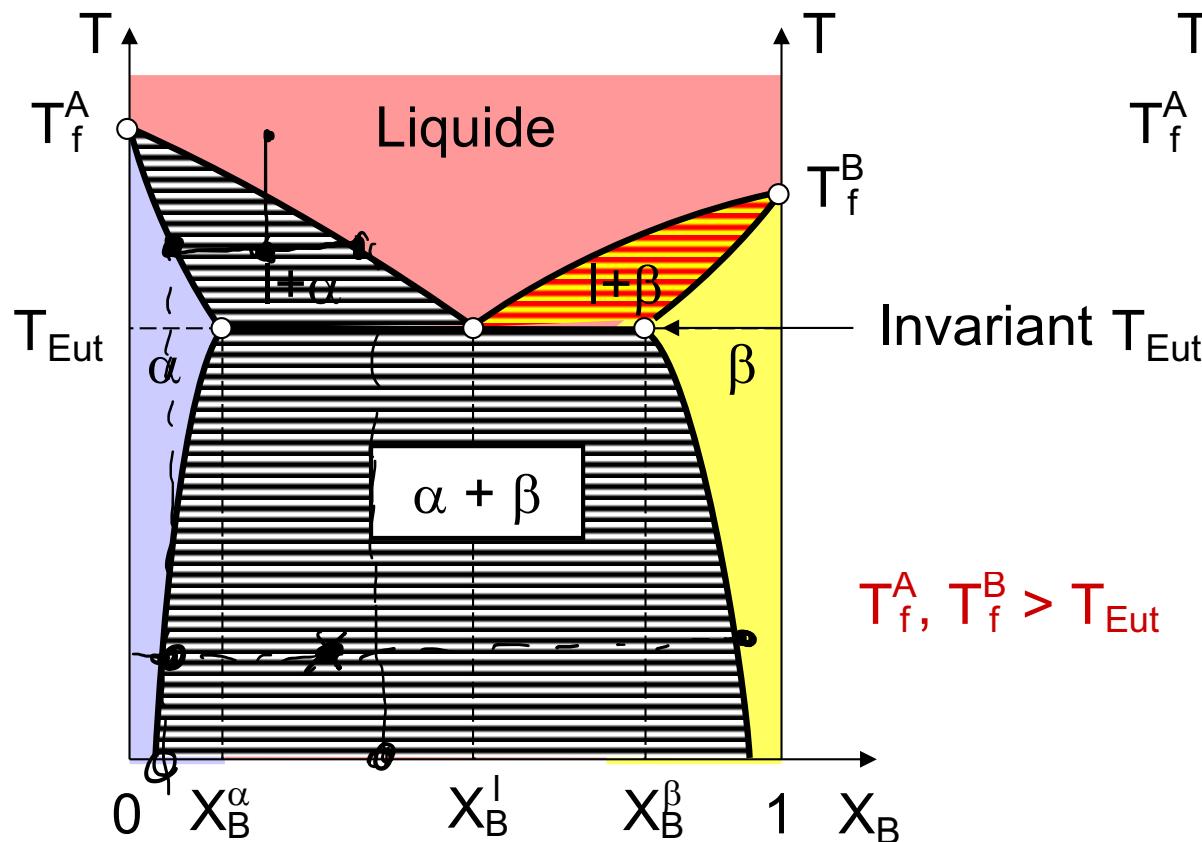
Cu-10%pds Ni



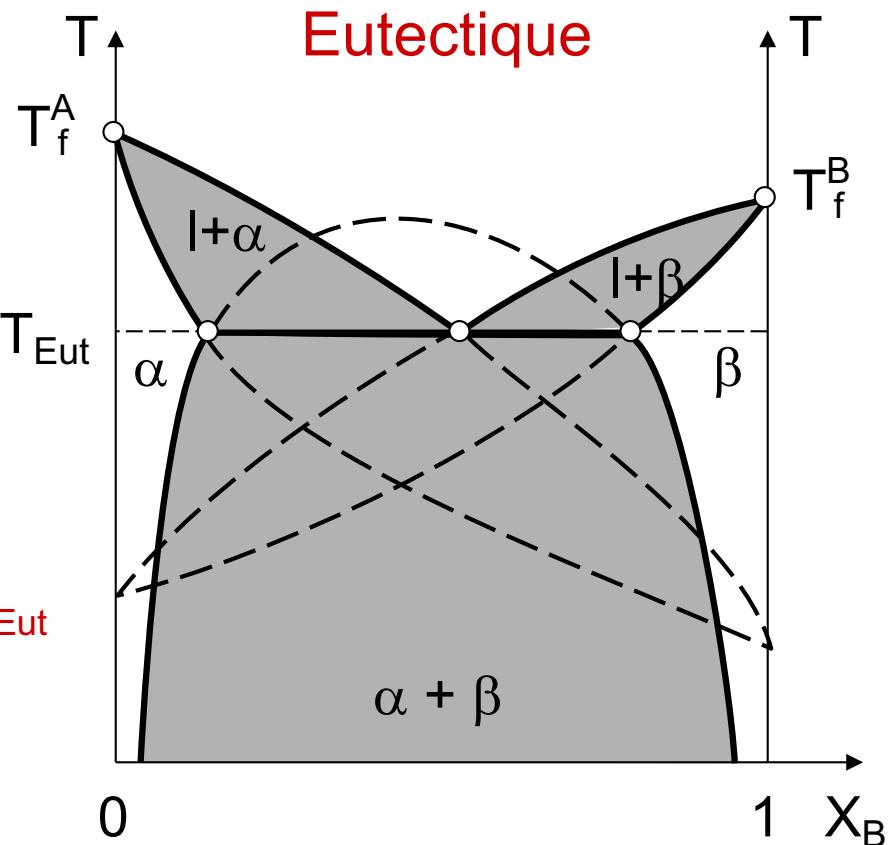
Cours No 4

Systèmes binaires

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



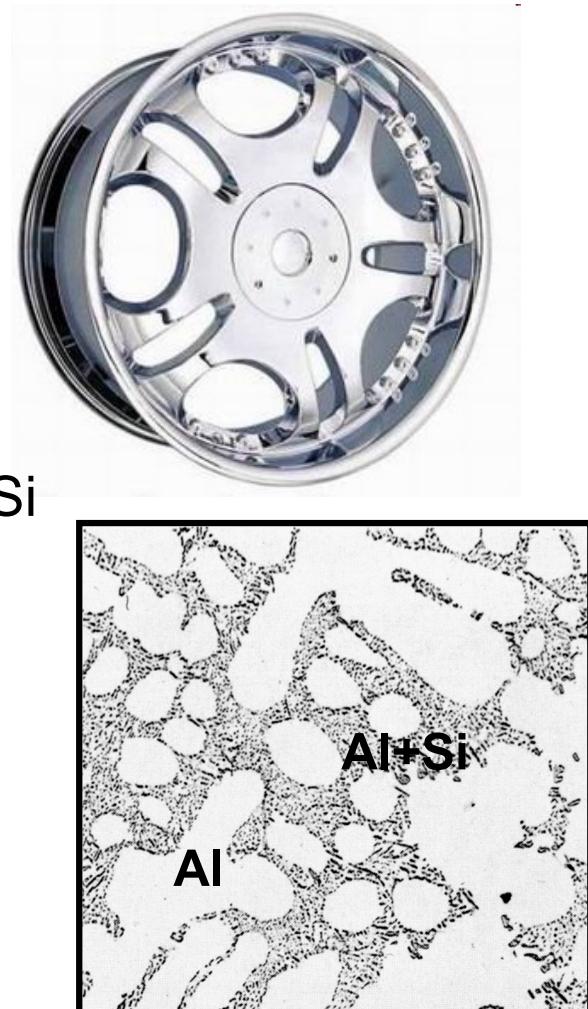
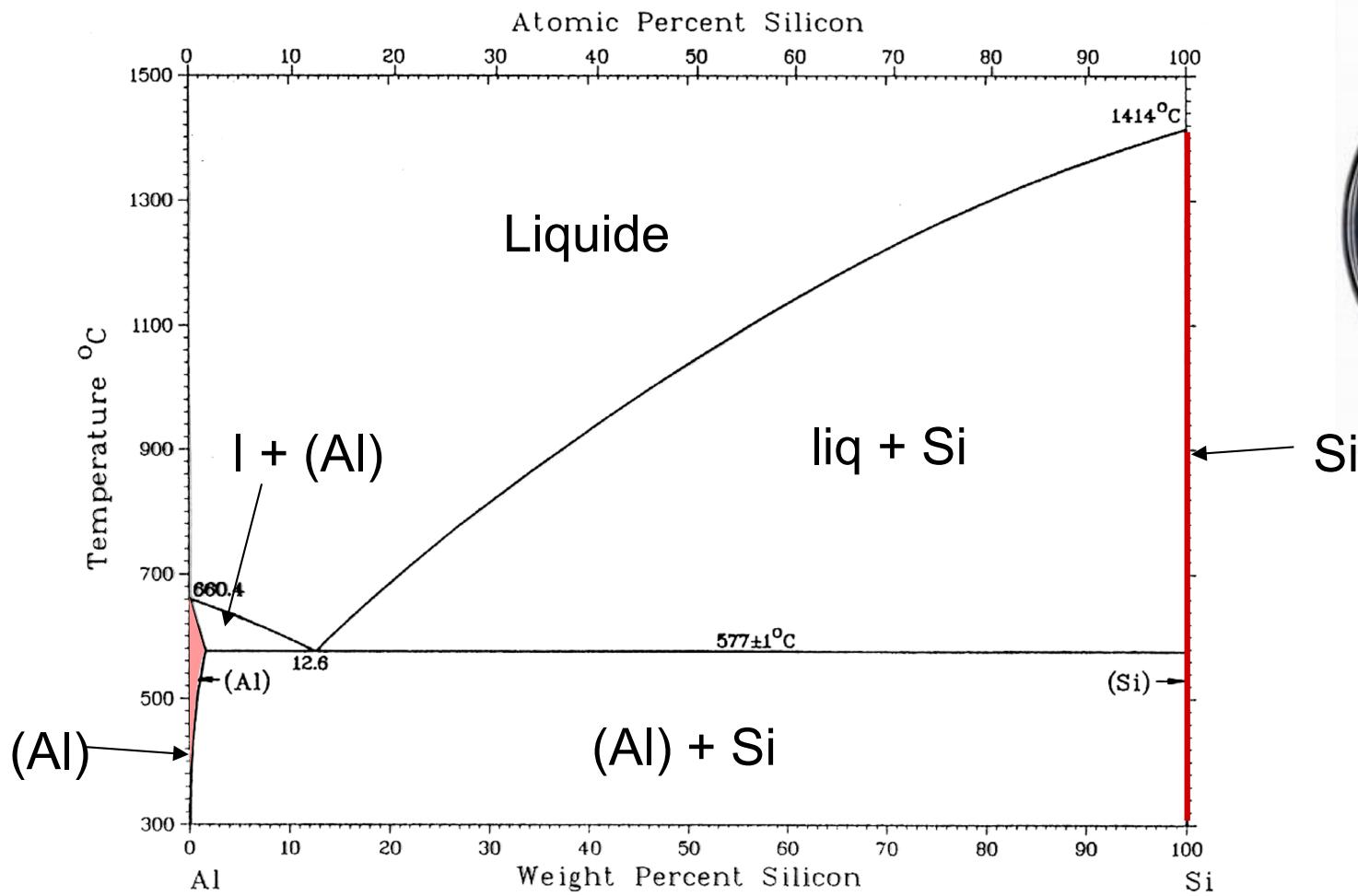
$$T_f^A, T_f^B > T_{Eut}$$



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 .

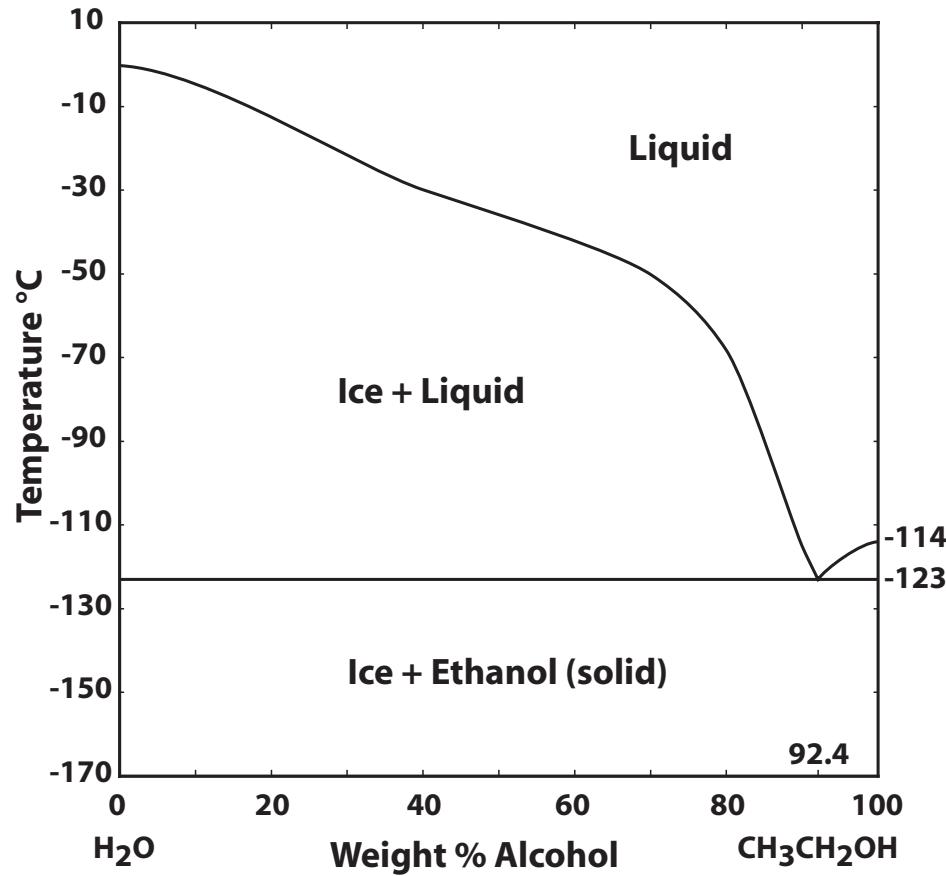
Systèmes binaires

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



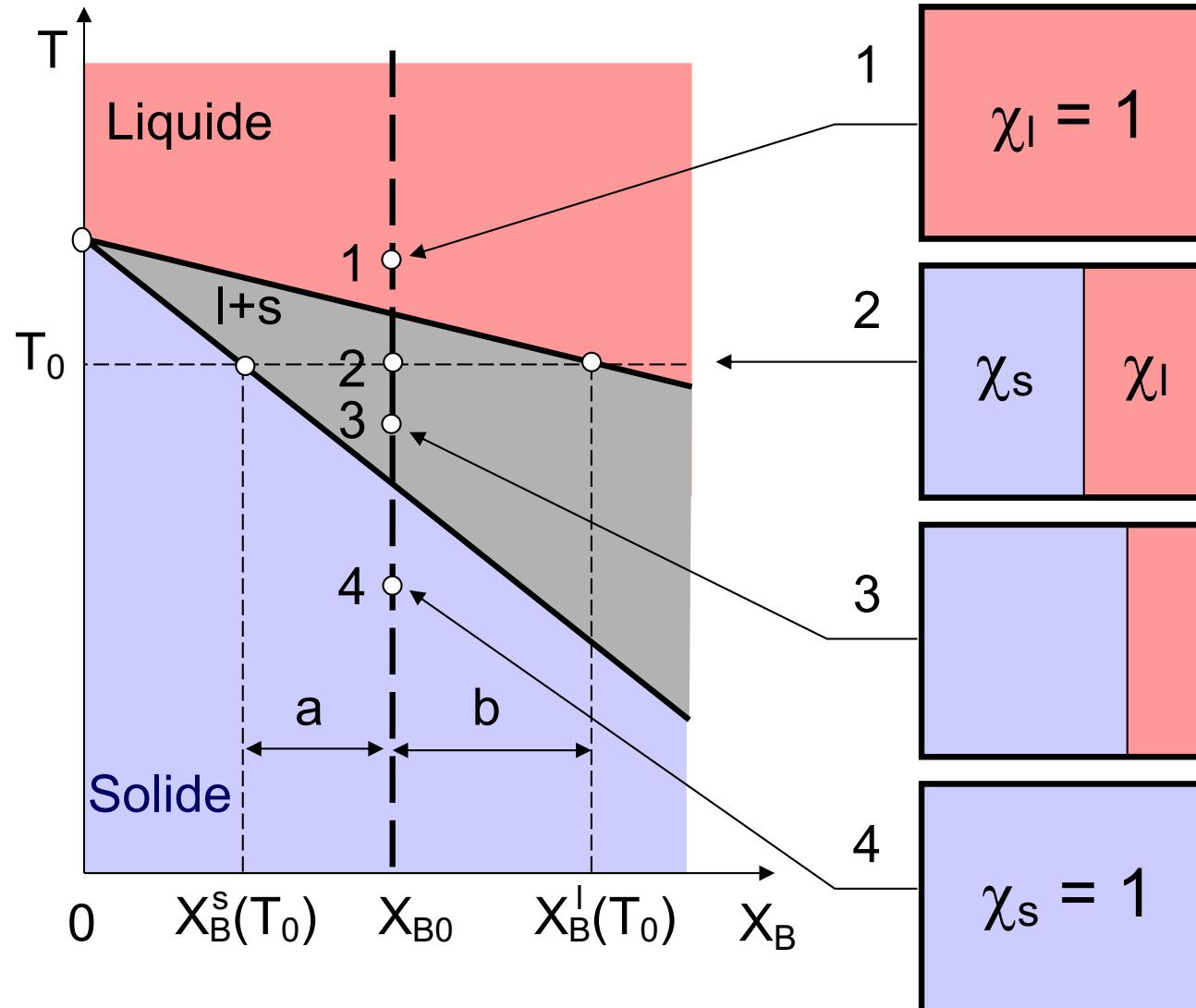
Systèmes binaires

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**.



χ_s χ_l fractions de phase
 X_{B0} composition nominale
 de l'alliage

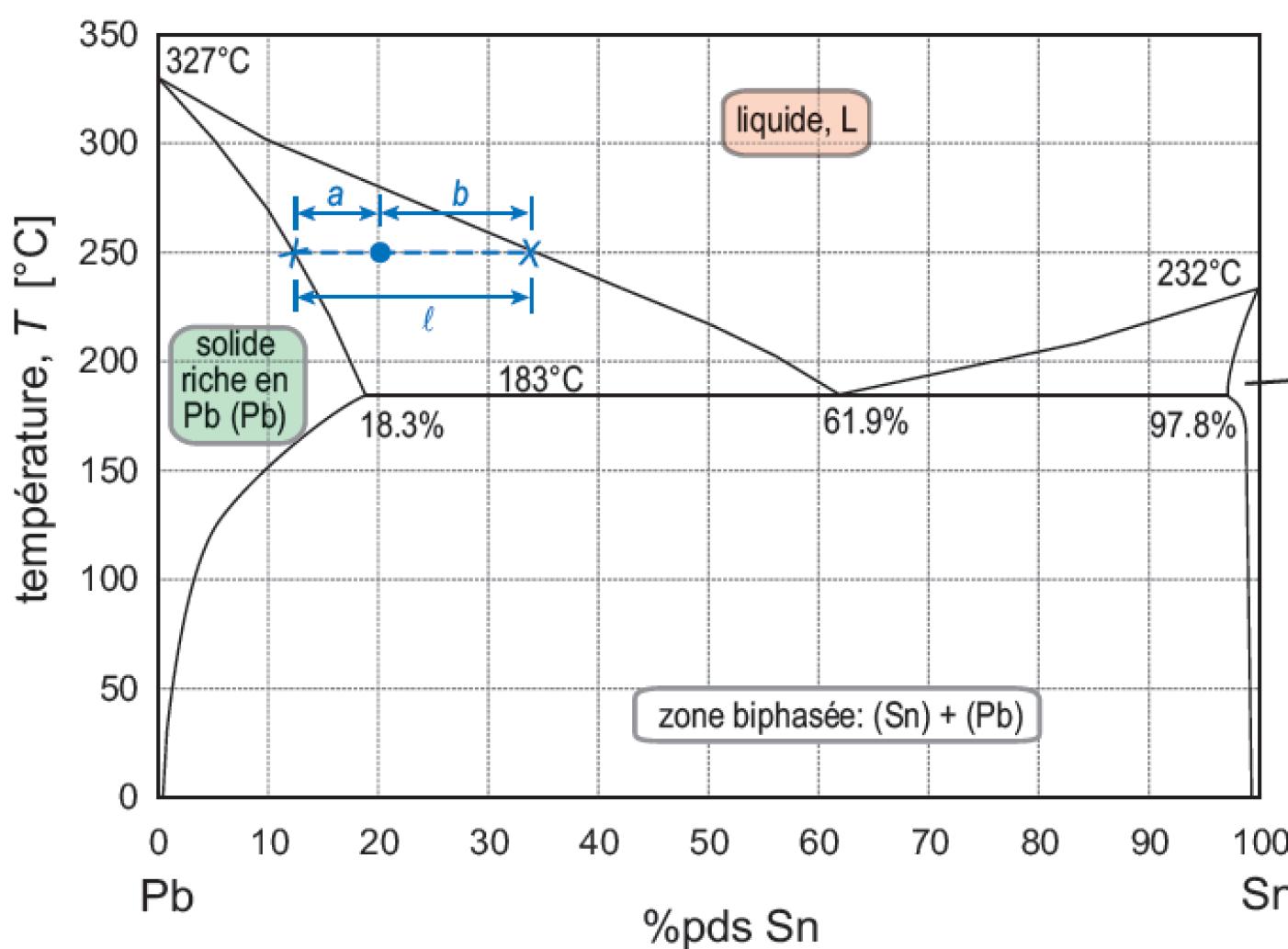
$$\chi_s X_B^s + \chi_l X_B^l = X_{B0}$$

$$\chi_s + \chi_l = 1$$

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

Systèmes binaires

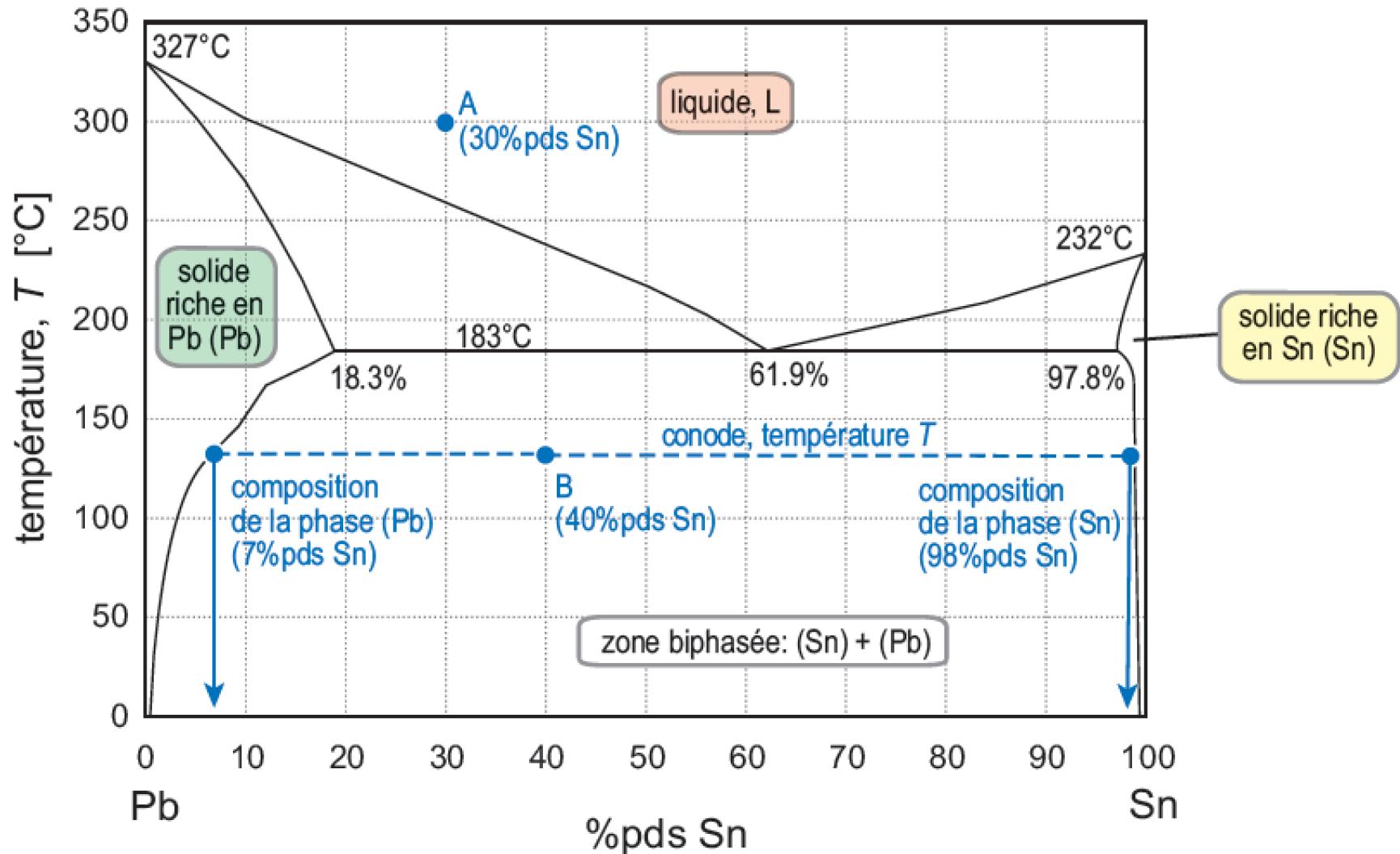
Exemple Pb-Sn



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

Systèmes binaires

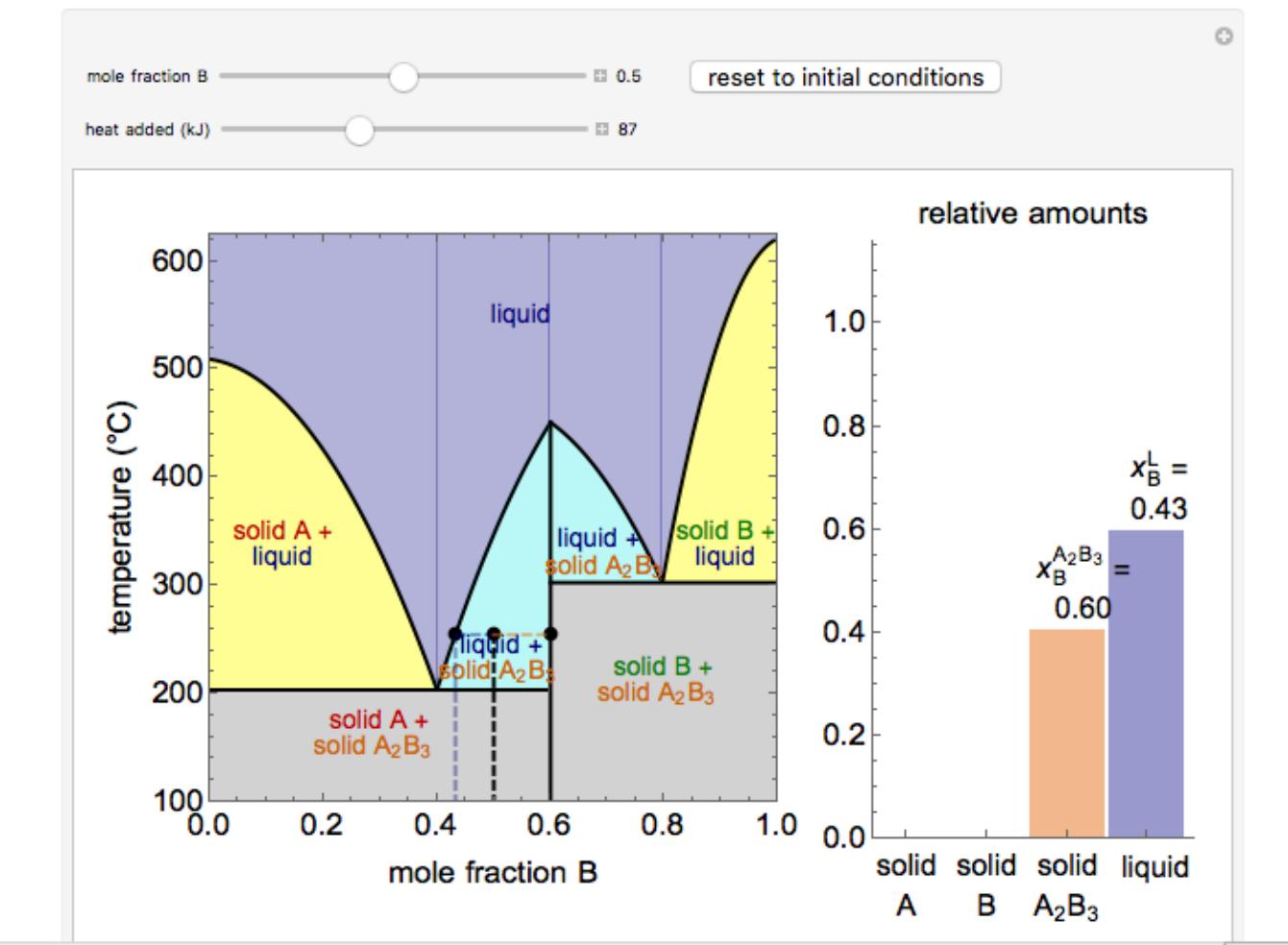
Exemple Pb-Sn



Systèmes binaires

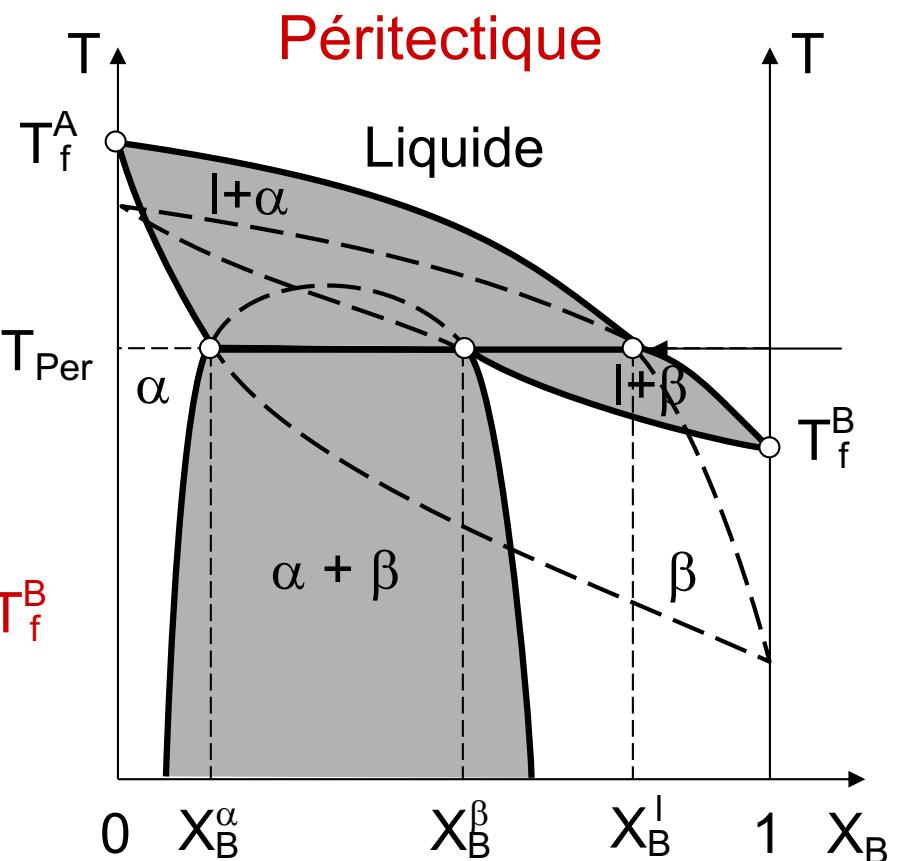
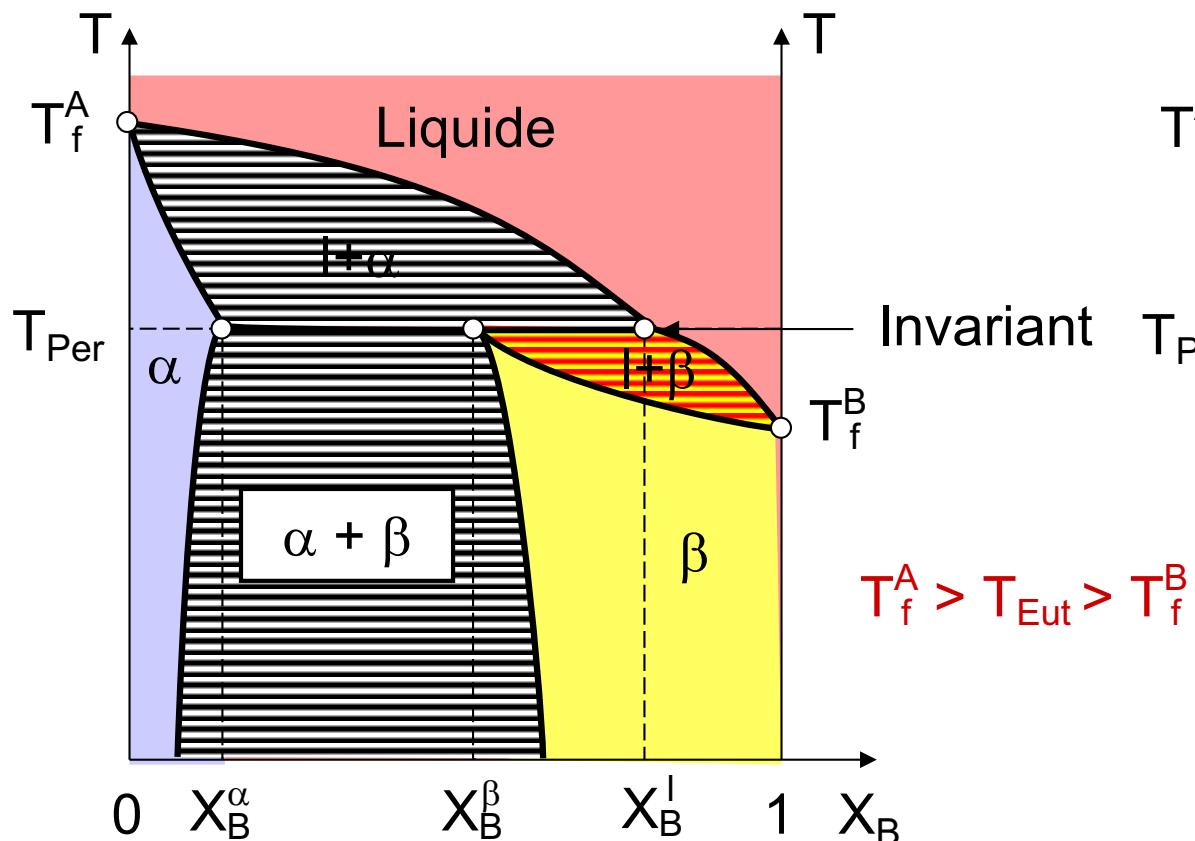
Exemple **interactif** A-B, avec pas de solubilité de B dans A ni de A dans B, et formation d'un intermétallique A_2B_3

Solid-Solid-Liquid Equilibrium



Systèmes binaires

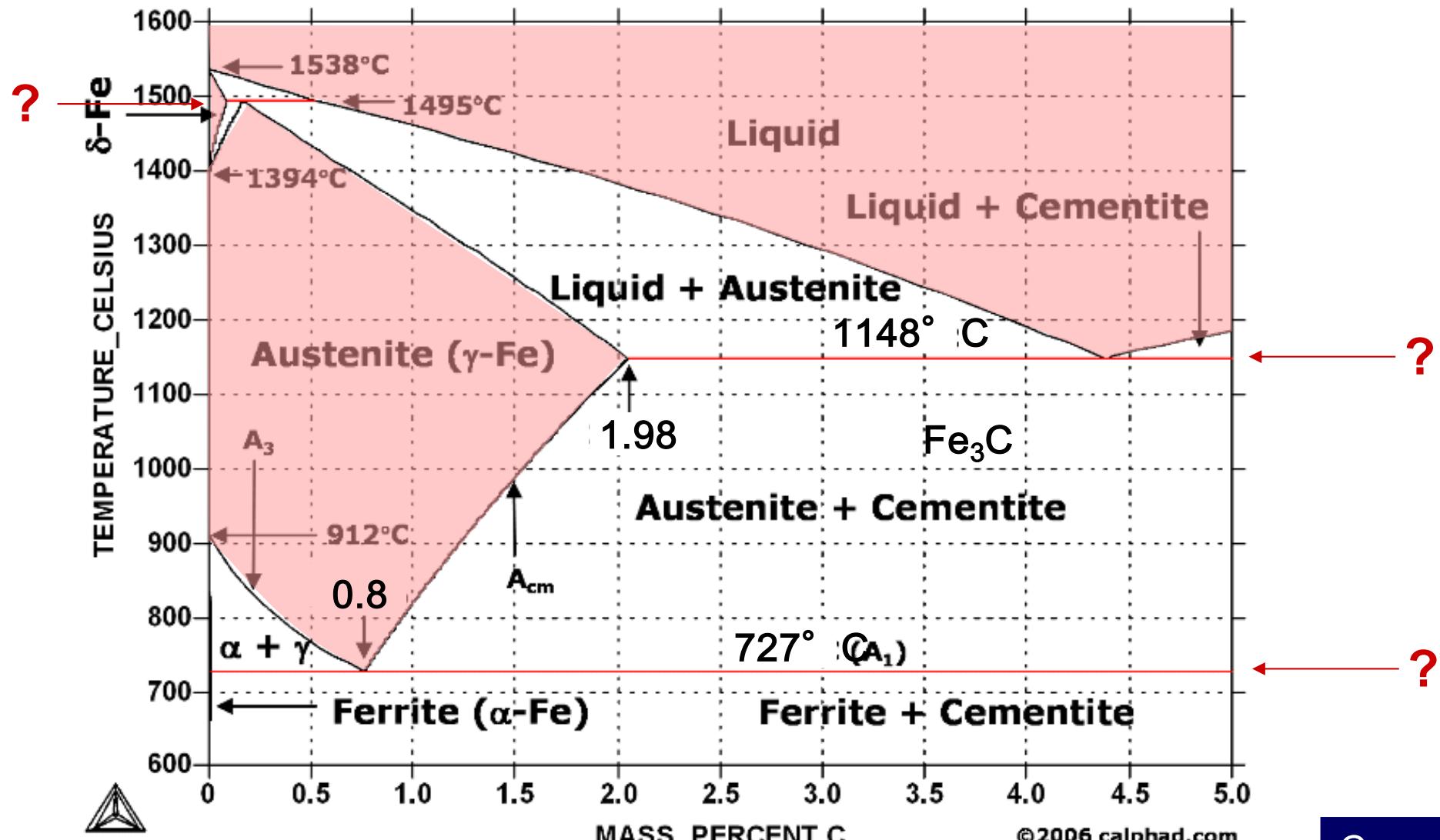
Lorsque la phase liquide co-existe avec deux phases solide α et β situées du même côté, on parle de **péritectique**.



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

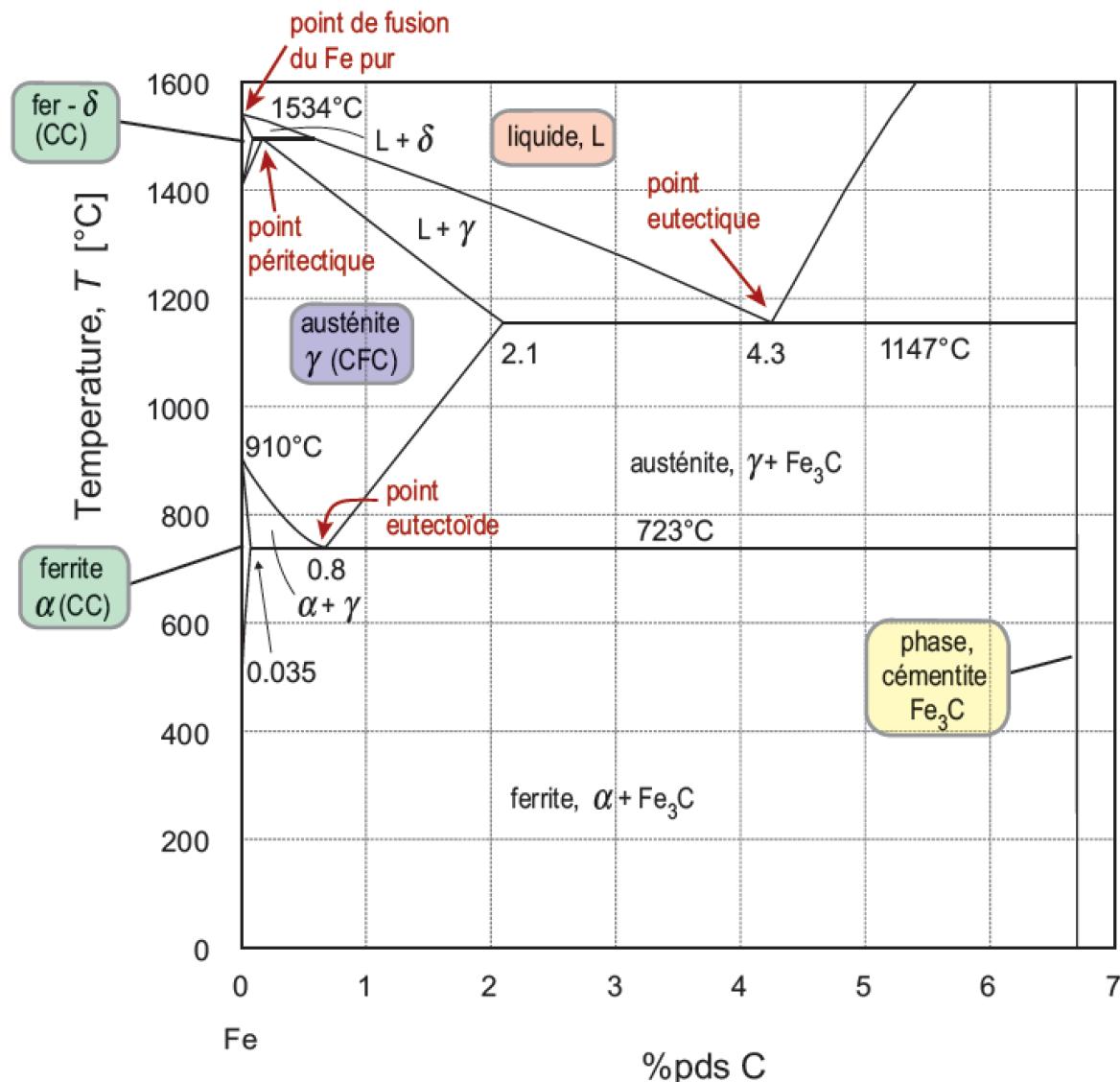
Systèmes binaires

Un diagramme réel, tel que celui de Fe et C, peut être décomposé en un ensemble de zones **monophasées**, **biphases** et d'**invariants**.

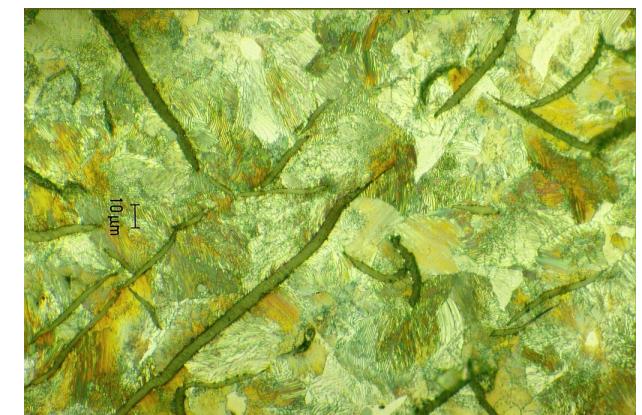


Systèmes binaires

Diagramme Fer Carbone

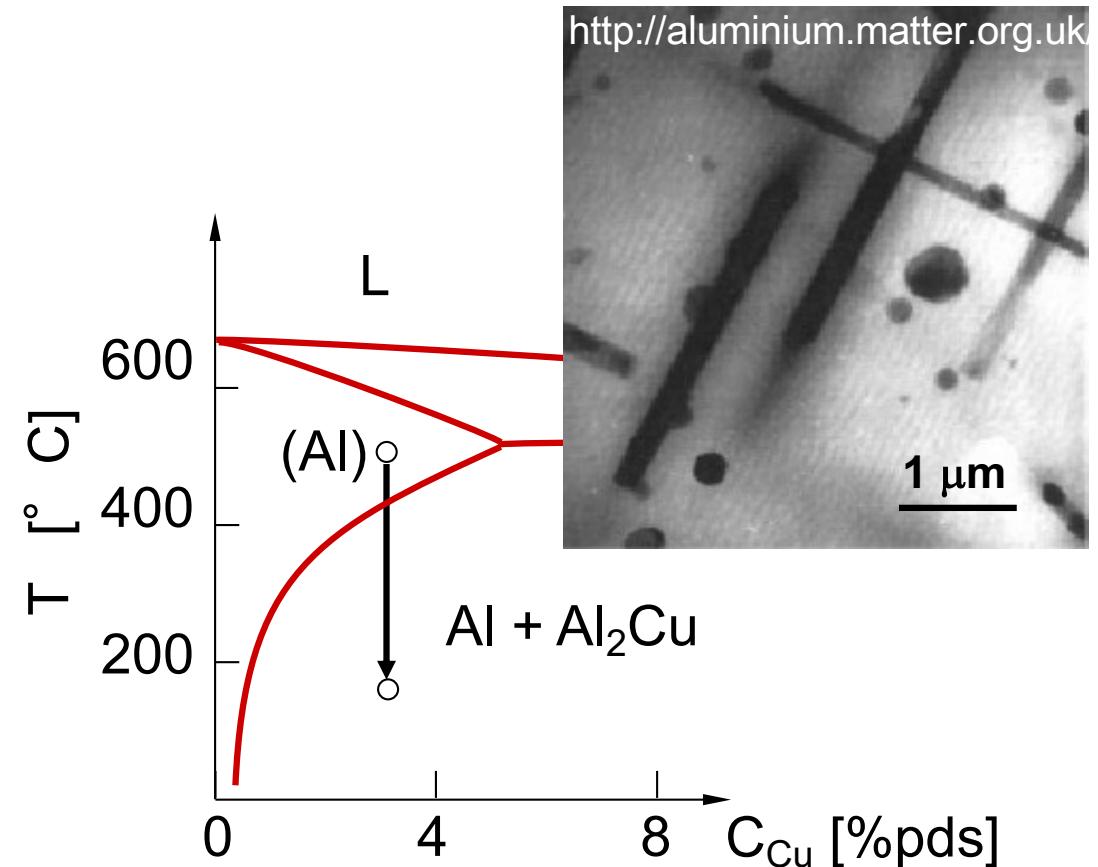
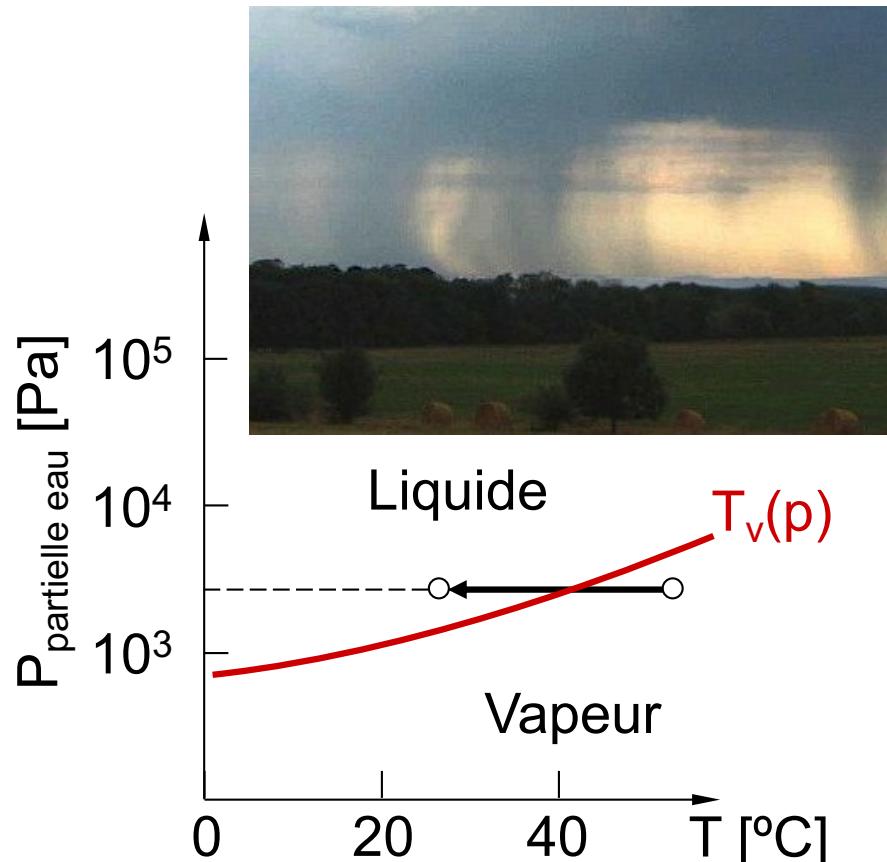


Exemples de microstructures de fonte



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**

Systèmes unaires

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

