

Lecture III : Diagrammes de phases

Plan

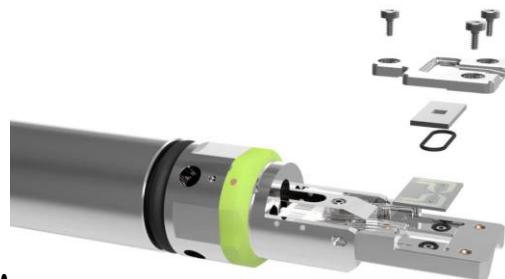
0. Diagrammes de phases: pourquoi sont-ils utiles?
1. Alliages binaires:
 - Règle des bras de levier
 - Chemin de solidification
 - Diagrammes typiques
 - Les composés intermétalliques, Hume-Rothery
2. Diagrammes ternaires.

Objectifs

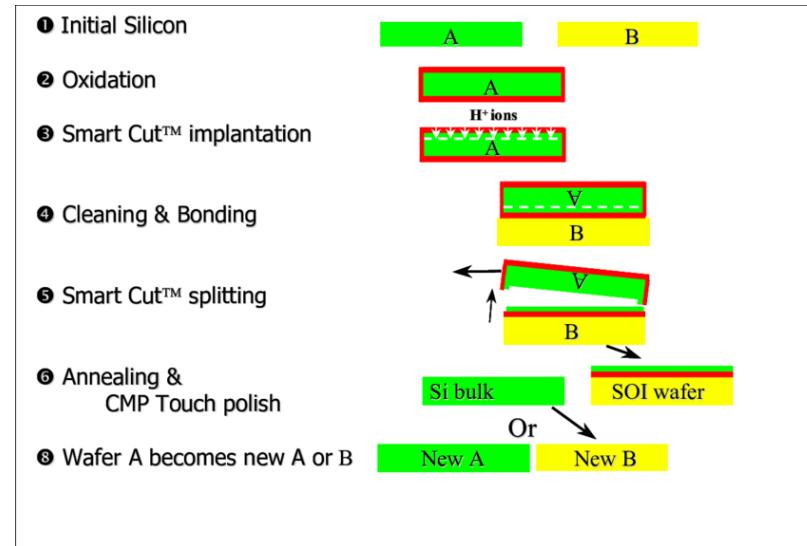
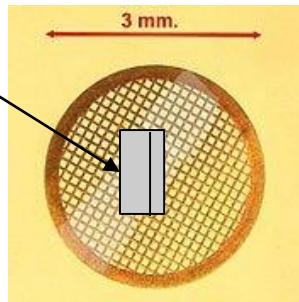
L'objectif est de rappeler les concepts importants des diagrammes de phases rencontrés en science des matériaux. Nous verrons d'abord les diagrammes binaires et les points invariants possibles type eutectique, péritectique, monotectique, etc. Nous étendrons ensuite les notions vues aux diagrammes ternaires. Nous finirons en rappelant les limites à garder en tête des diagrammes de phases (absence de notion de temps, pas ou peu de prise en compte des phases métastables).

0. Pourquoi j'aurais dû regarder un diagramme de phase!

Votre dévoué enseignant, quand il était jeune microscopiste, a fait une erreur de débutant lors d'une étude de chauffage in-situ en TEM. Il voulait étudier comment l'hydrogène implanté dans du silicium se transforme en température en cavités type « pointillés »



Lame TEM
faite au FIB,
déposée sur
une grille de
cuivre

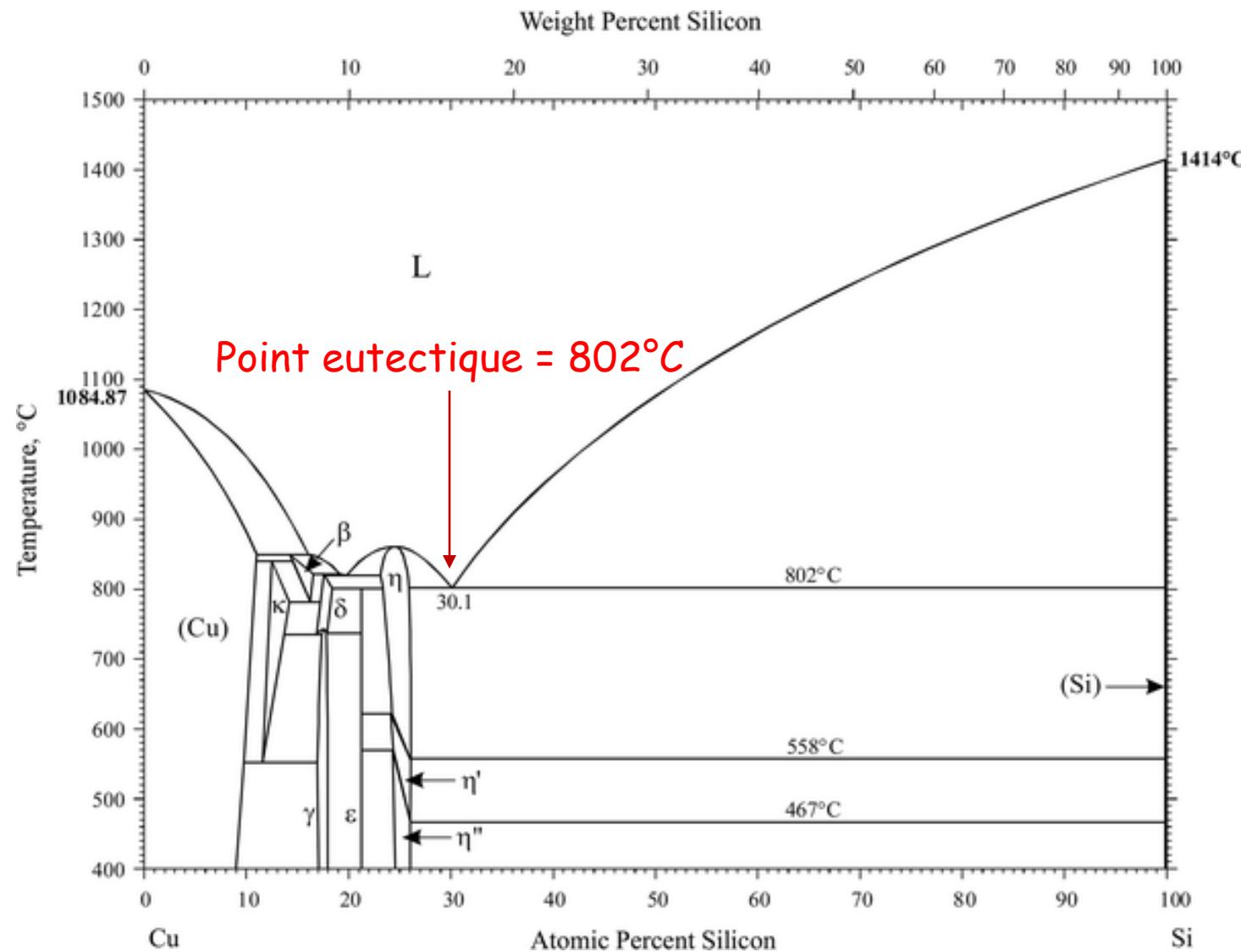


La technologie Smart Cut a été développée en collaboration avec le CEA-Leti. Elle permet de transférer de fines couches cristallines d'un substrat donneur à un substrat support. En industrialisant cette technologie de pointe, Soitec en a fait un standard de l'industrie électronique pour la fabrication de plaques de silicium sur isolant (SOI).

La température de fusion du cuivre est 1084°C et celle du silicium est 1414°C, donc allons-y pour un chauffage à 900°C....

Que s'est-il passé ?

0. Pourquoi j'aurais dû regarder un diagramme de phase!



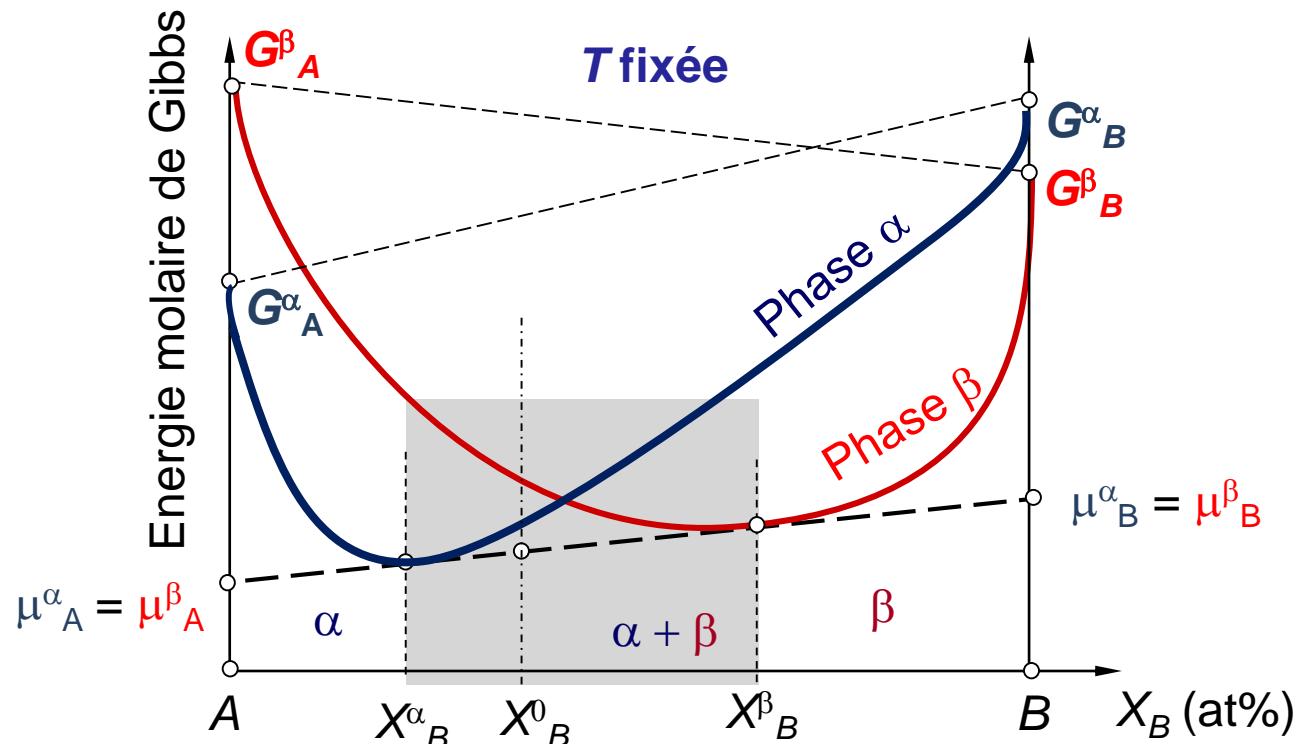
1. Alliages binaires – Règle des bras de levier

Rappel: Egalité des potentiels chimiques \rightarrow Tangente commune

- $X_B < X_B^\alpha \rightarrow$ phase α
- $X_B > X_B^\beta \rightarrow$ phase β
- $X_B^\alpha < X_B < X_B^\beta \rightarrow \alpha + \beta$ phases (démixtion, « *partitioning* »).

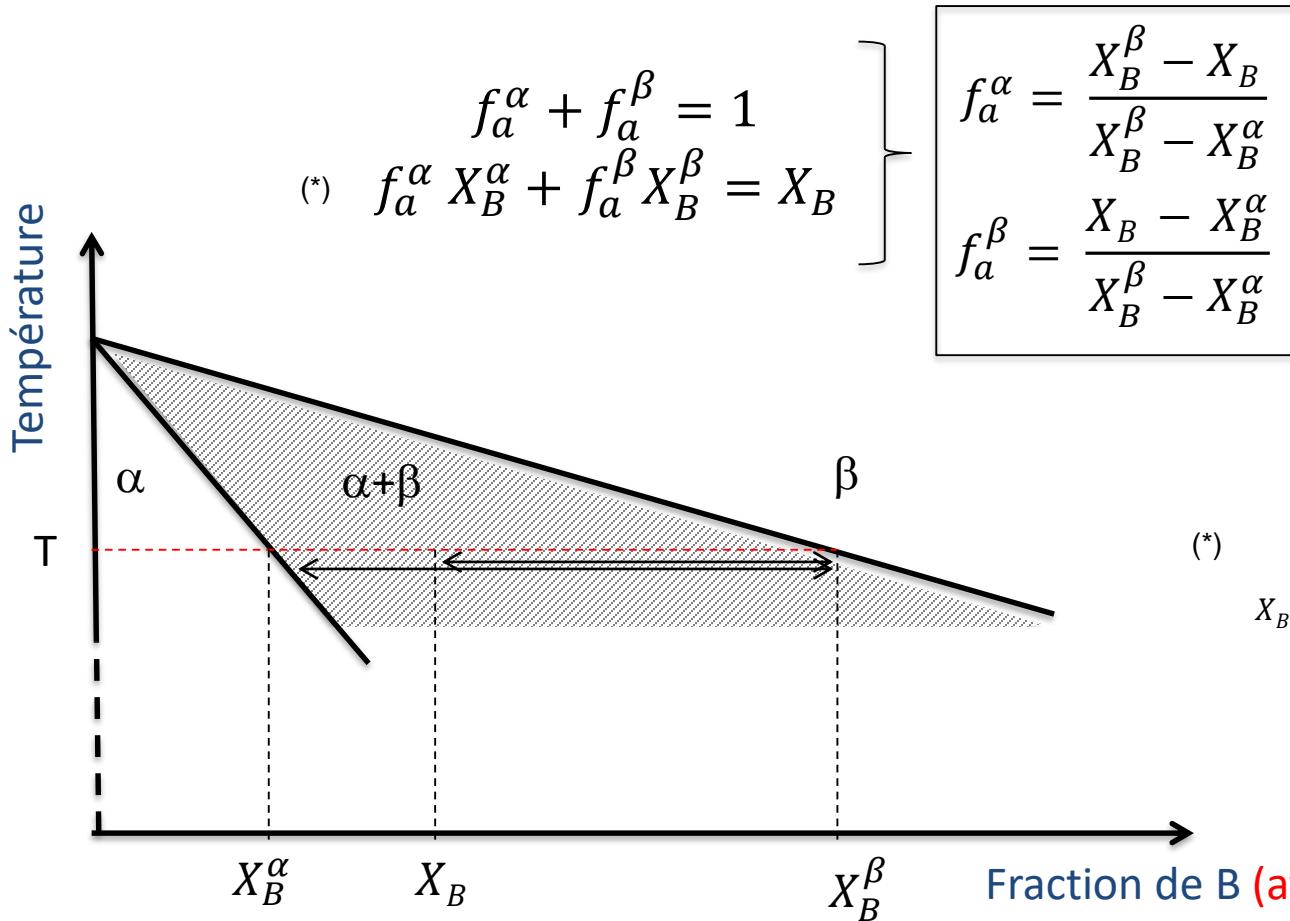
\rightarrow La proportion des phases α et β est donnée par le bras de levier.

N.B.: Par simplicité le “m” de molaire n'est pas indiqué dans les énergies de Gibbs G.



1. Alliages binaires – Règle des bras de levier

Notons f_a^α et f_a^β les fractions **atomiques** (= fractions molaires) des phases α et β . La conservation des nombres d'atomes amène à:



$$f_a^\alpha = \frac{N_A^\alpha + N_B^\alpha}{N_A + N_B}$$

$$f_a^\beta = \frac{N_A^\beta + N_B^\beta}{N_A + N_B}$$

Les fractions X_B sont en at-%

$$(*) \quad X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} = \frac{N_B^\alpha + N_B^\beta}{N_A + N_B} = \frac{N_B^\alpha}{N_A + N_B} + \frac{N_B^\beta}{N_A + N_B}$$

$$= f_a^\alpha \frac{N_B^\alpha}{N_A^\alpha + N_B^\alpha} + f_a^\beta \frac{N_B^\beta}{N_A^\beta + N_B^\beta}$$

1. Alliages binaires – Règle des bras de levier

Notons f_w^α et f_w^β les fractions **massiques** (« weight ») des phases α et β .
 La conservation de la masse amène à:

$$\left. \begin{array}{l} f_w^\alpha + f_w^\beta = 1 \\ f_w^\alpha X_B^\alpha + f_w^\beta X_B^\beta = X_B \end{array} \right\}$$

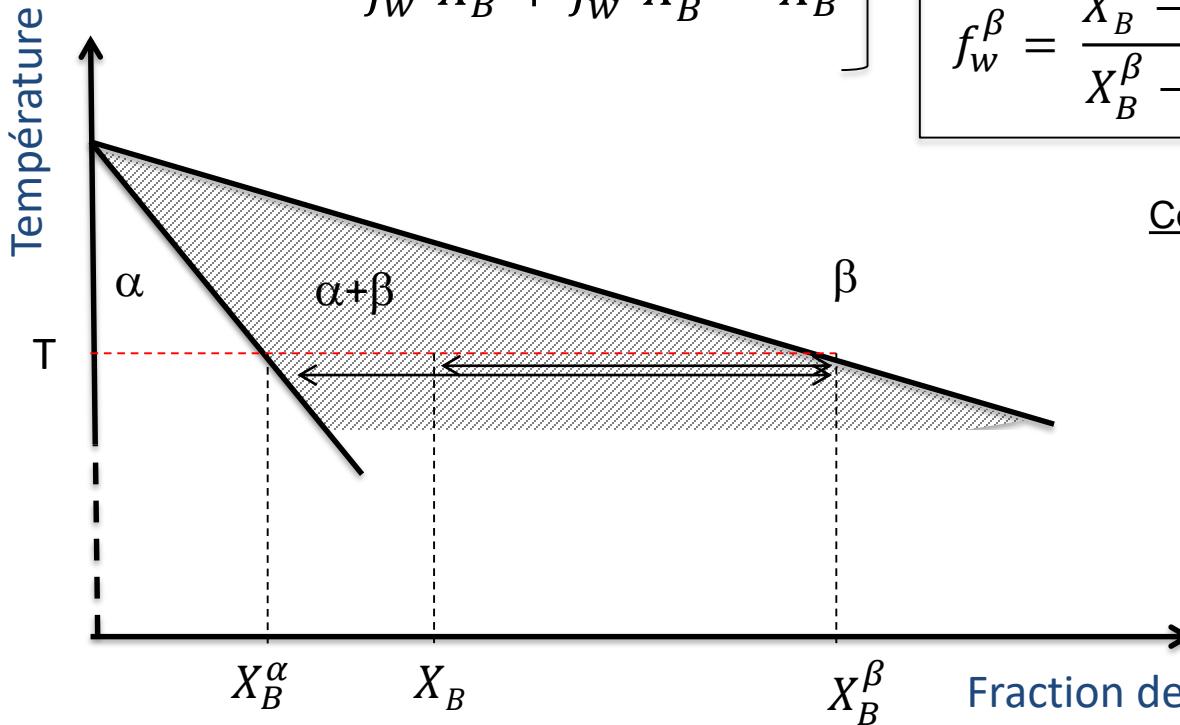
$$f_w^\alpha = \frac{X_B^\beta - X_B}{X_B^\beta - X_B^\alpha}$$

$$f_w^\beta = \frac{X_B - X_B^\alpha}{X_B^\beta - X_B^\alpha}$$

$$f_w^\alpha = \frac{m_A^\alpha + m_B^\alpha}{m_A + m_B}$$

$$f_w^\beta = \frac{m_A^\beta + m_B^\beta}{m_A + m_B}$$

Les fractions X_B sont en wt-%



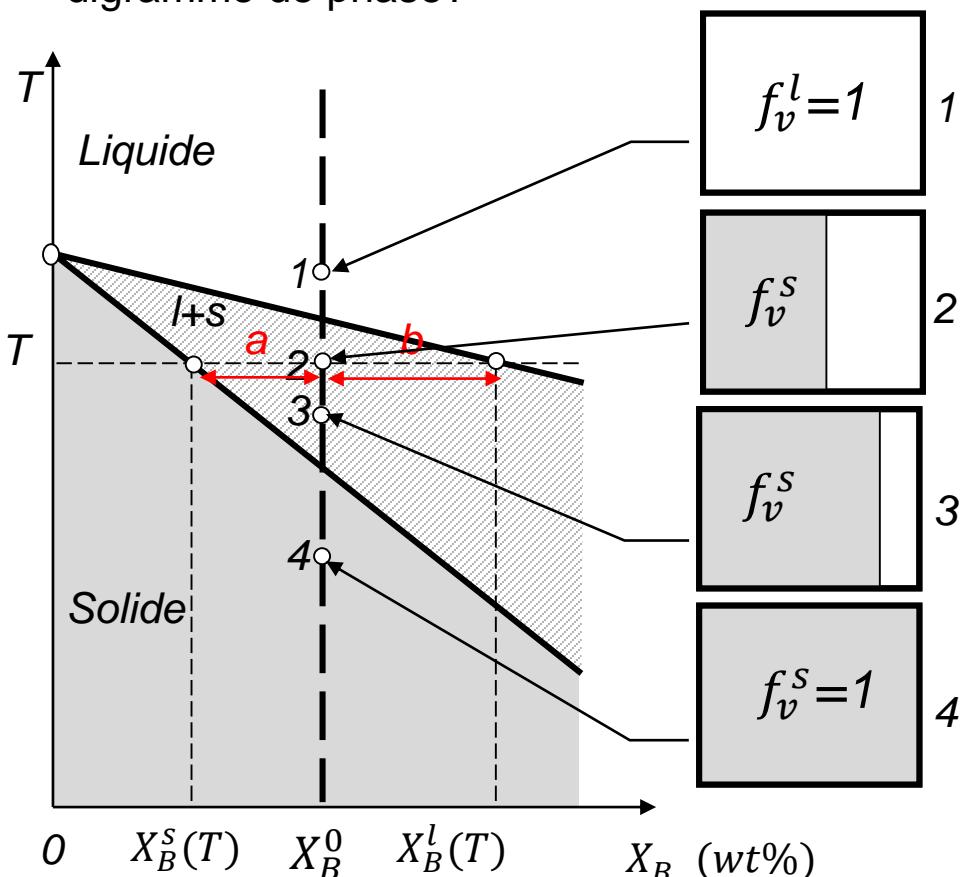
Conversion fraction atomique → fraction massique

$$\begin{aligned} X_B(\text{wt}) &= \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{N_B M_B}{N_A M_A + N_B M_B} \\ &= \frac{X_B(\text{at}) M_B}{X_A(\text{at}) M_A + X_B(\text{at}) M_B} \end{aligned}$$

avec M_A et M_B les masses molaires de A et B.

1. Alliages binaires – Règle des bras de levier en solidification

Supposons que la solidification soit très lente, que la diffusion soit totale dans le liquide et le solide, et que l'équilibre thermodynamique soit atteint à chaque instant. Les fractions **massiques** f_w du liquide et du solide sont données par les bras de levier. Mais si on observe la solidification au microscope, on ne peut déduire de l'expérience que les fractions **volumiques** f_v . Comment les obtient-on d'un diagramme de phase?



X_B^0 composition nominale [wt%]

f_w^s, f_w^l fractions massiques

f_v^s, f_v^l fractions volumiques

ρ^s, ρ^l densités

$$f_w^s = \frac{X_B^l - X_B^0}{X_B^l - X_B^s} = \frac{b}{a+b} \quad f_w^l = \frac{X_B^0 - X_B^s}{X_B^l - X_B^s} = \frac{a}{a+b}$$

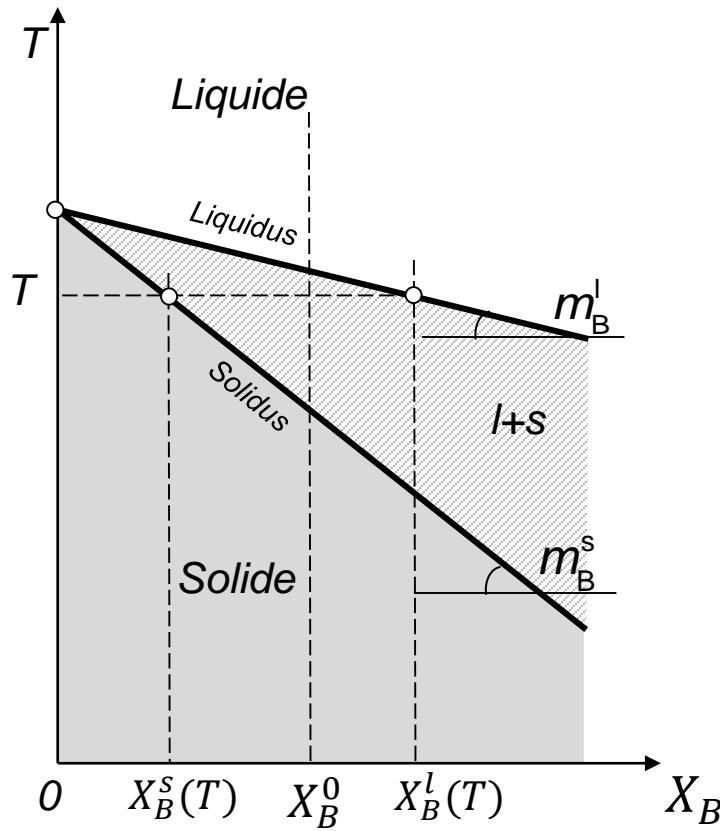
Conversion de la masse dans chaque fraction volumique:

$$f_v^s = \left(\frac{\rho^l}{\rho^l f_w^s + \rho^s f_w^l} \right) f_w^s \quad f_v^l = \left(\frac{\rho^s}{\rho^l f_w^s + \rho^s f_w^l} \right) f_w^l$$

X_B (wt%) souvent écrit c_B («pour composition», mais parfois «concentration»!). Note: Si $\rho^l = \rho^s \rightarrow f_v^s = f_w^s$ et $f_v^l = f_w^l$ notées parfois g^s and g^l

1. Alliages binaires – Règle des bras de levier en solidification

Le coefficient de partition k



Ici $k < 1$

X_B^0 composition nominale [wt%]

$X_B^l(T)$ composition du liquide à T

$X_B^s(T)$ composition du solide à T

m_B^s pente du solidus

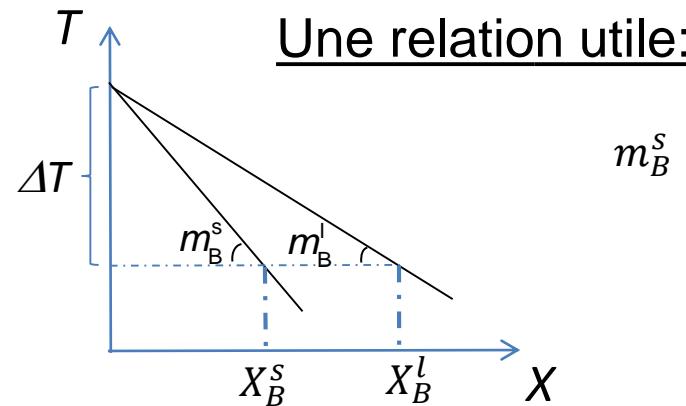
$$m_B^s = \frac{dT}{dX_B^s}$$

m_B^l pente du liquidus

$$m_B^l = \frac{dT}{dX_B^l}$$

k coefficient de partition

$$X_B^s = k X_B^l$$

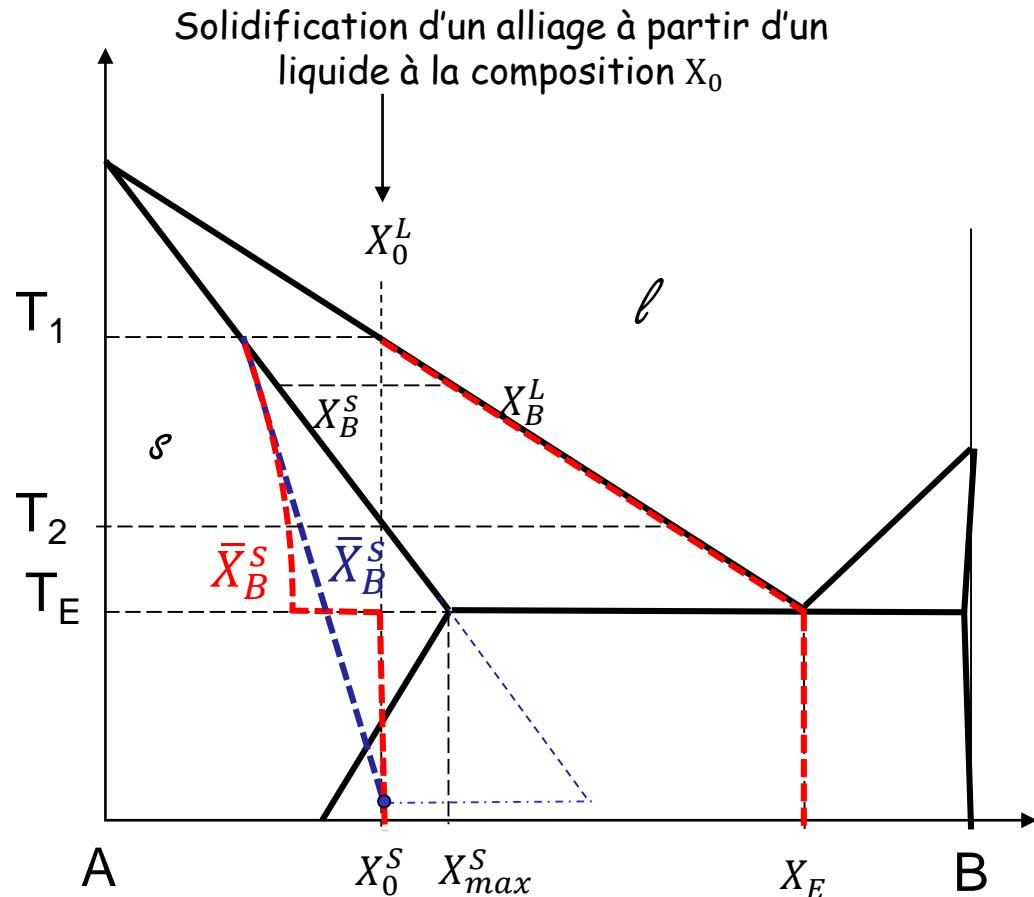


$$m_B^s = \frac{\Delta T}{X_B^s} \quad m_B^l = \frac{\Delta T}{X_l}$$

$$\frac{m_B^l}{m_B^s} = \frac{X_B^s}{X_B^l} = k$$

1. Alliages binaires – Règle des bras de levier en solidification

Attention: La diffusion est en réalité souvent limitée dans le solide. Il faut donc prendre en compte pour la règle des bras de levier la **composition moyenne** dans le solide $\bar{X}_B^S(T)$ et non plus $X_B^S(T)$.



Cas: pas de diffusion dans le solide

Hypothèse que le volume Δf^s formé localement $\# \Delta T$ (1^{ère} approx.)

Bras de levier avec la composition moyenne

En général, la solidification hors équilibre ne s'arrête pas à T_2 .

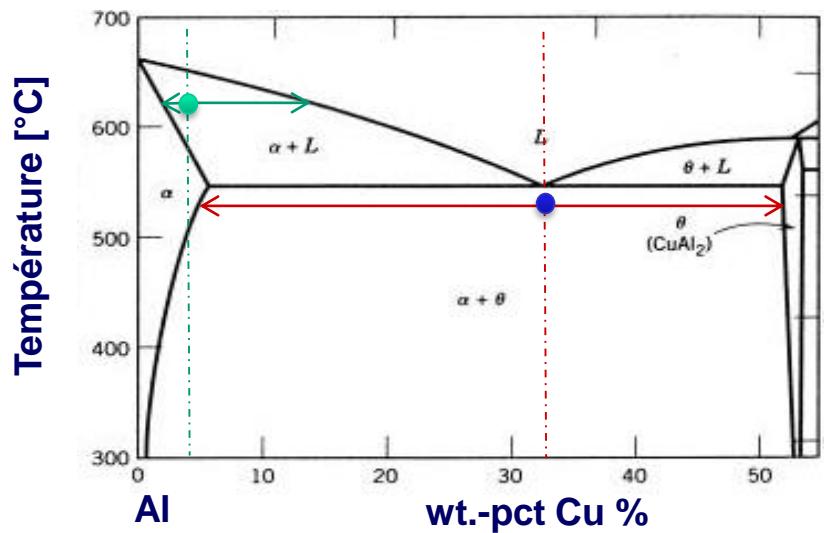
La solidification se termine quand

- $\bar{X}_S = X_0$ ou
- $T = T_E$ (cas montré dans la figure)

1. Alliages binaires – points congruent / incongruent

Avec démixtion (incongruent)

Requière la diffusion à l'échelle du μm



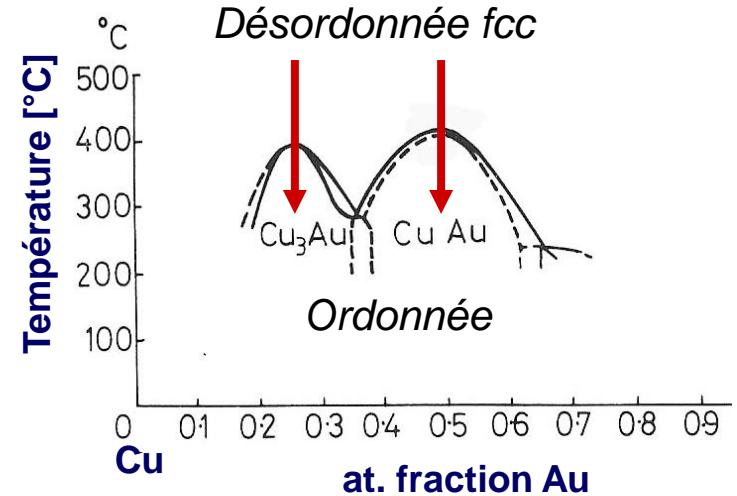
Exemples:

- Solidification de la plupart des alliages
- Décomposition eutectiques /eutectoïdes
- Equilibre local et diffusion limitée

Sans démixtion (congruent):

Requière la diffusion à l'échelle de l'Å

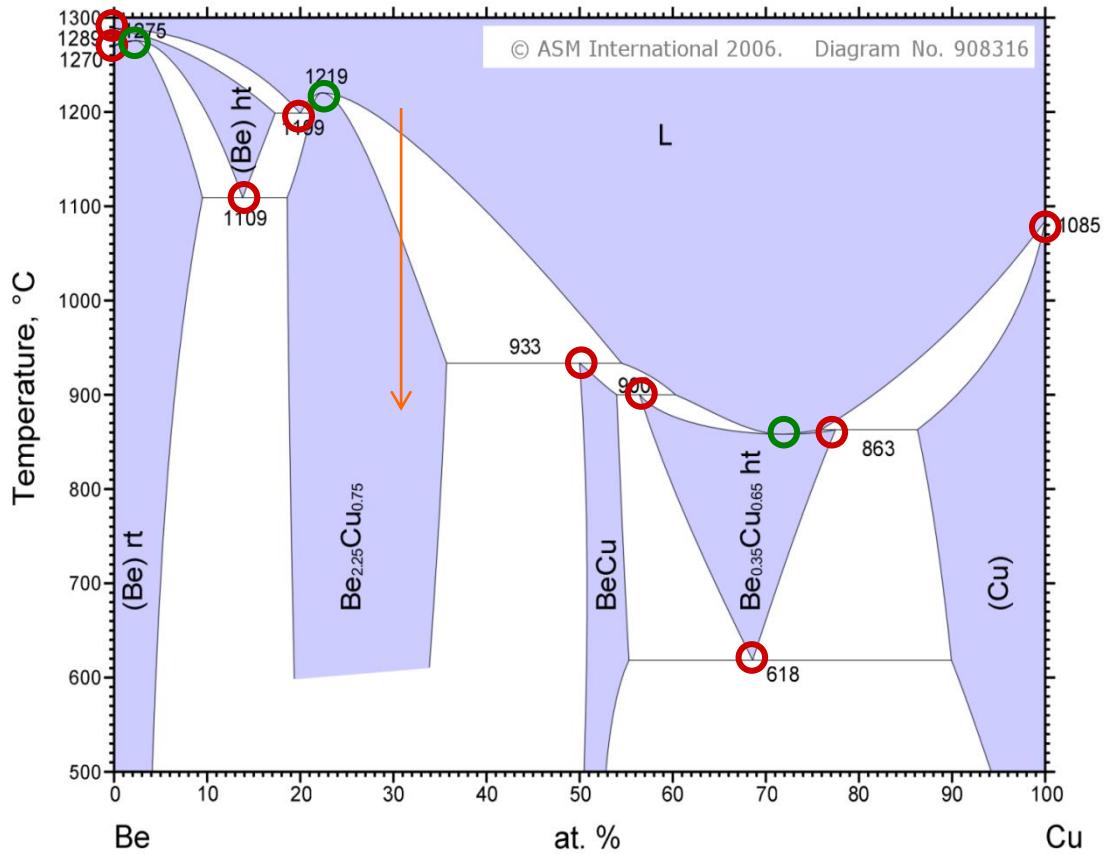
Mise en ordre dans Au-Cu



Exemples:

- Transformations allotropiques
- Solidification de métaux purs ou certains alliages
- Transformations ordre-désordre

1. Alliages binaires – points congruent / incongruent



- Invariants, incluant les
- Points de fusion congruente

Les transformations passant le long d'une ligne verticale d'un domaine monophasé à un domaine biphasé (ex avec flèche rouge) sont toujours **incongruents**.

Hors équilibre, pour certains alliages, lors de refroidissements rapides (trempes), la diffusion peut être bloquée et la transformation peut apparaître comme congruente (type martensite).

1. Alliages binaires – Métastabilité

La condition d'un équilibre stable est donnée

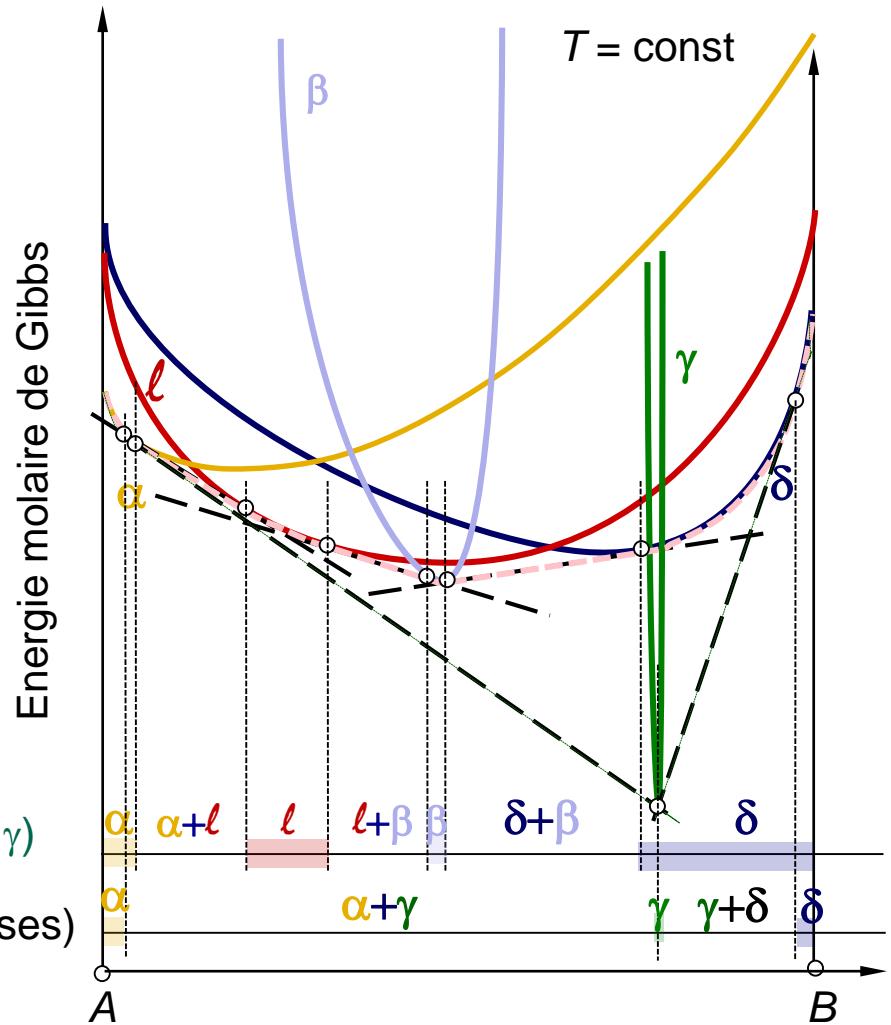
par G mini et $\frac{d^2G}{dX_B^2} \geq 0$

L'équilibre d'un système se construit en prenant **l'enveloppe convexe** de toutes les tangentes communes entre toutes les phases possibles.

Si, pour former l'enveloppe convexe, on ignore une phase par exemple γ , parce que celle-ci implique la diffusion d'éléments qui sont en fait lents, la nouvelle enveloppe convexe donne la condition d'équilibre métastable du système sans γ .

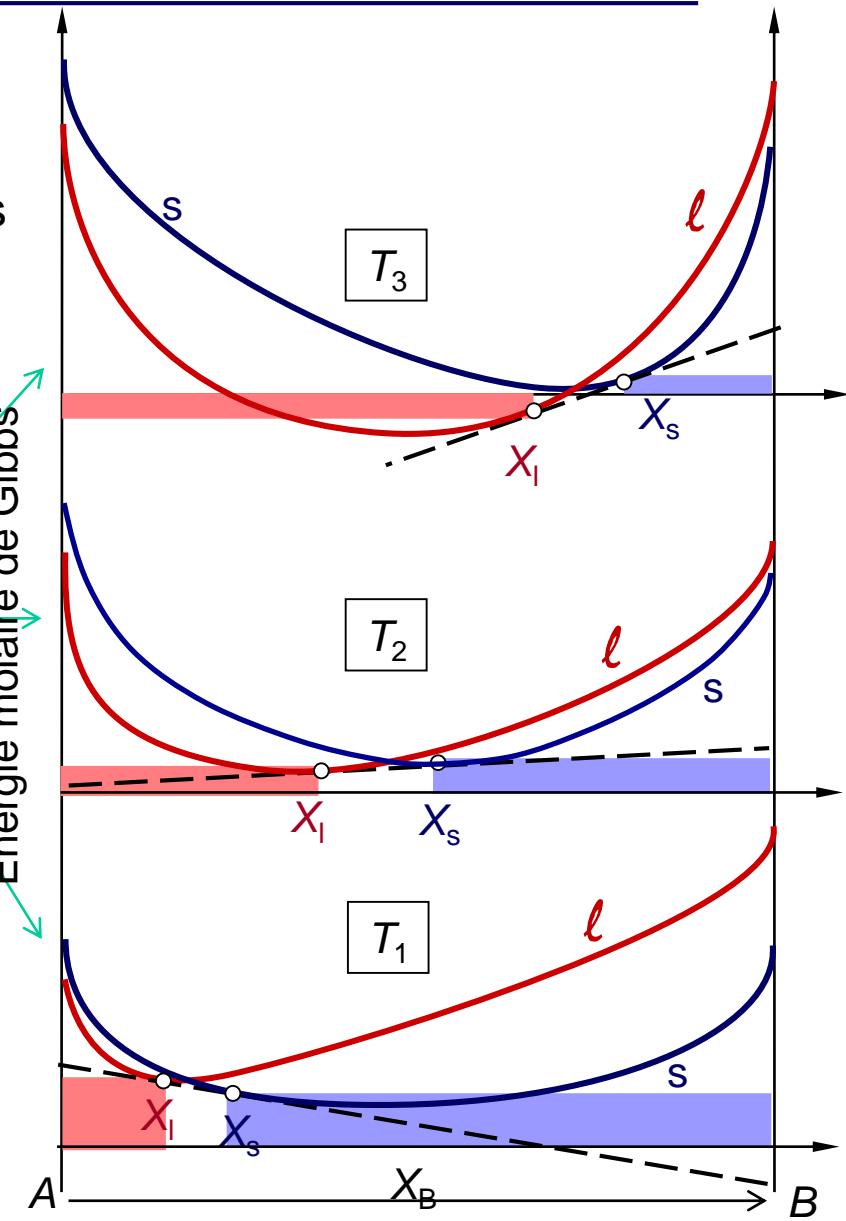
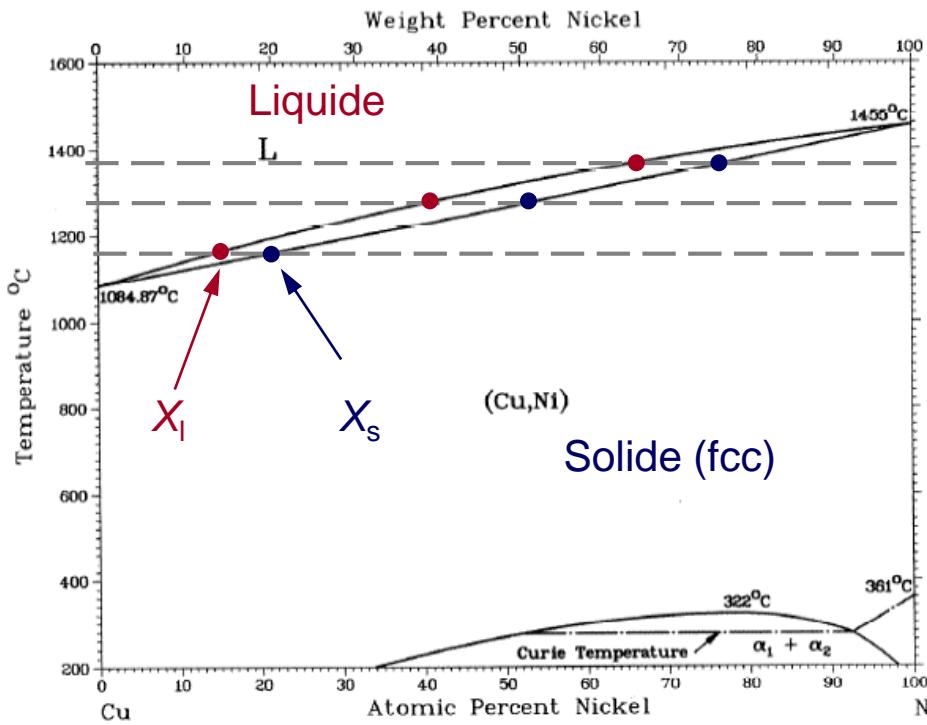
Equilibre métastable (sans γ)

Equilibre (toutes les phases)



1. Diagrammes de phases de binaires – Solutions solide

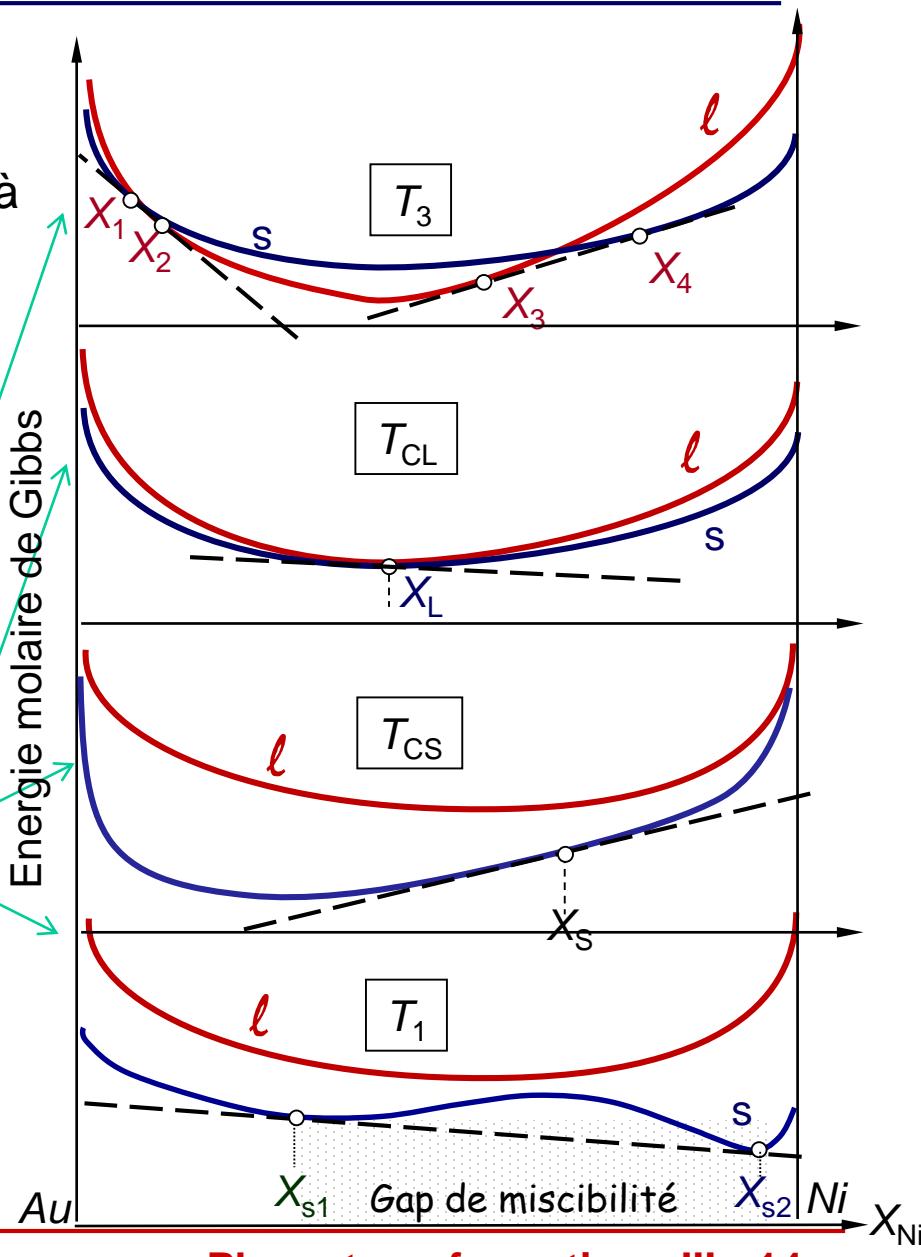
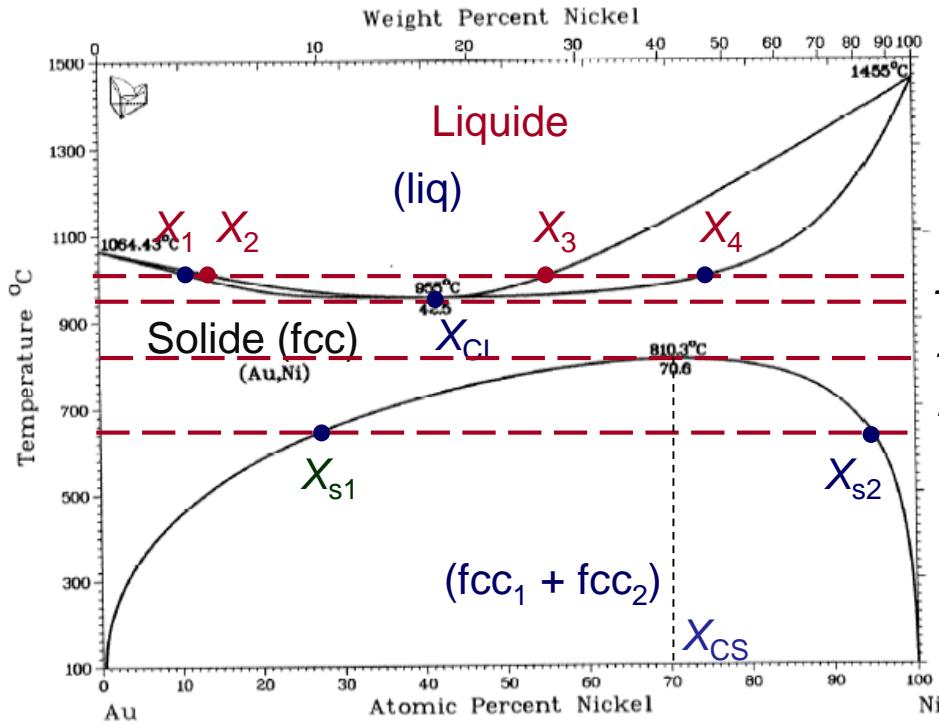
Prenons un des diagrammes binaires les plus simples, une solution solide complète entre deux éléments (ex. Cu-Ni). Le domaine de coexistence des phases liquide et solide a une forme lenticulaire (aire blanche) délimitée par les lignes de liquidus et de solidus.



1. Diagrammes de phases de binaires – Démixtion

Pour des systèmes solides avec $\Omega > 0$ (régulières ou non), la solution solide à haute température possède un **gap de miscibilité** (ex. Au-Ni, Al-Pb) à plus basse température.

Note: Le point de fusion du mélange A-B peut être plus bas que ceux des corps A ou B (cas de la figure). (X_{CL}, T_{CL}) est le point de solidification congruente.

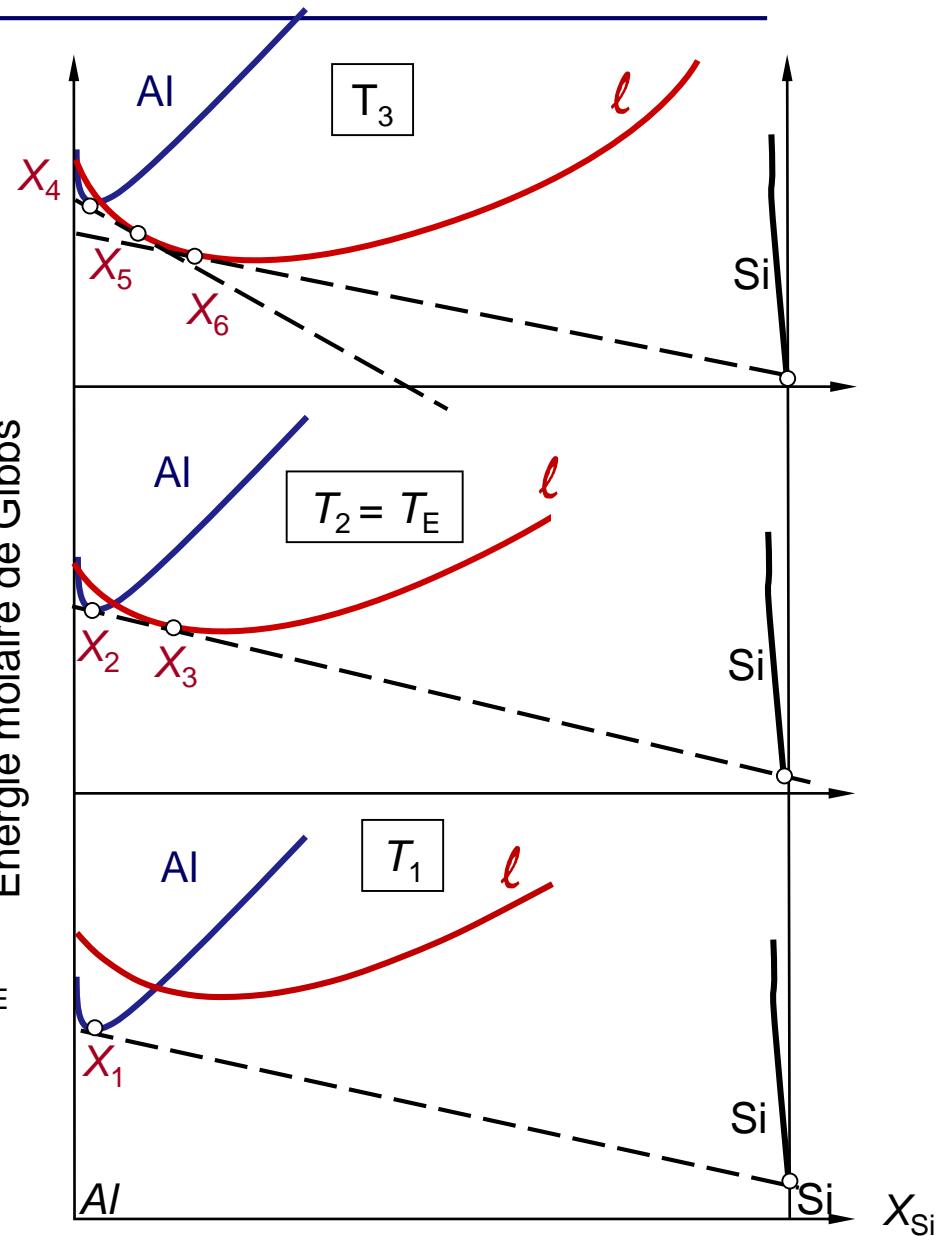
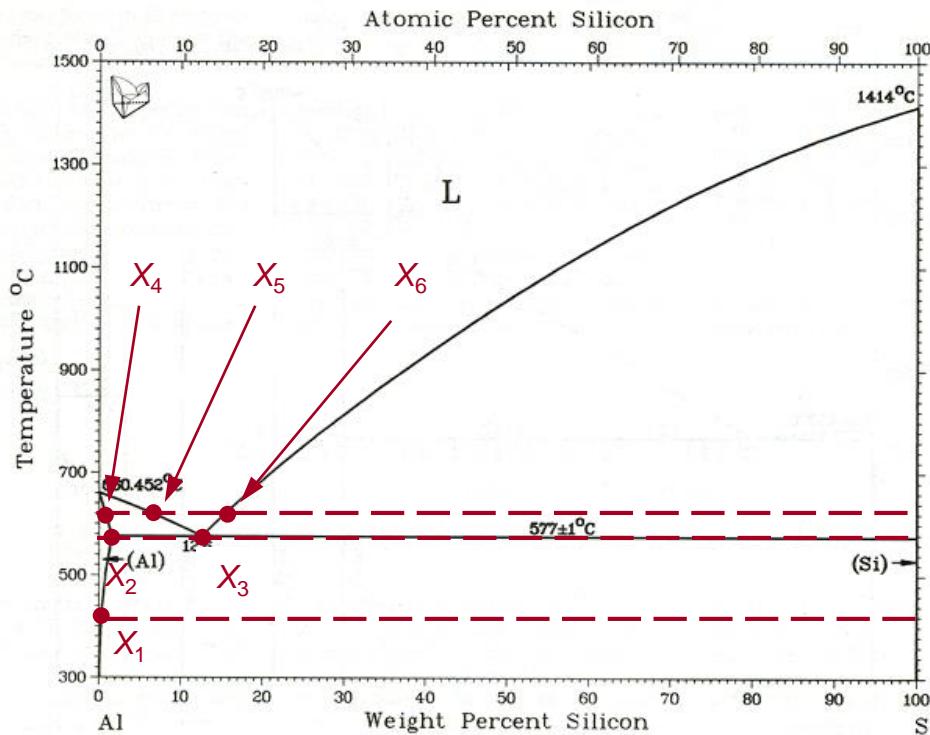


1. Diagrammes de phases de binaires – Eutectiques

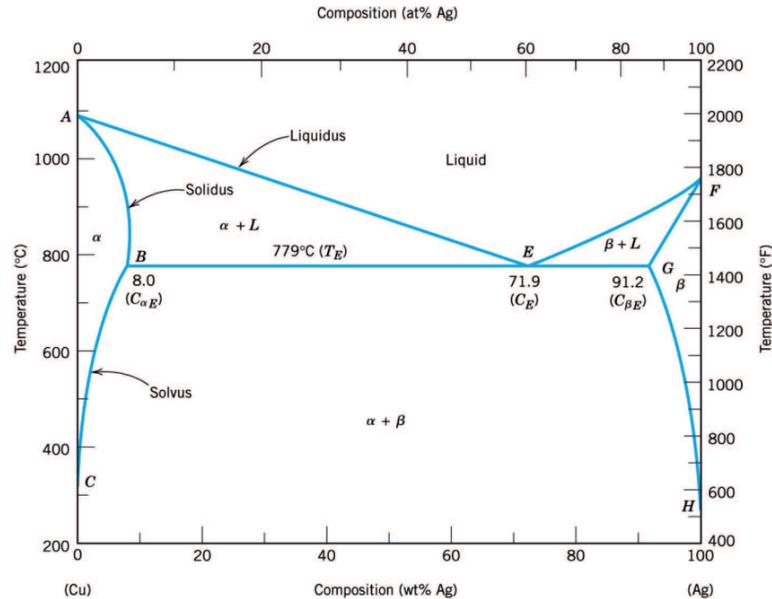
Un point **eutectique** correspond à une transformation $l \rightarrow \alpha + \beta$.

Exemple: système Al-Si, $l \rightarrow \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si}$

Note: Dans cet exemple, le point eutectique est très décentré à cause des différences de températures de fusion de Al et Si.

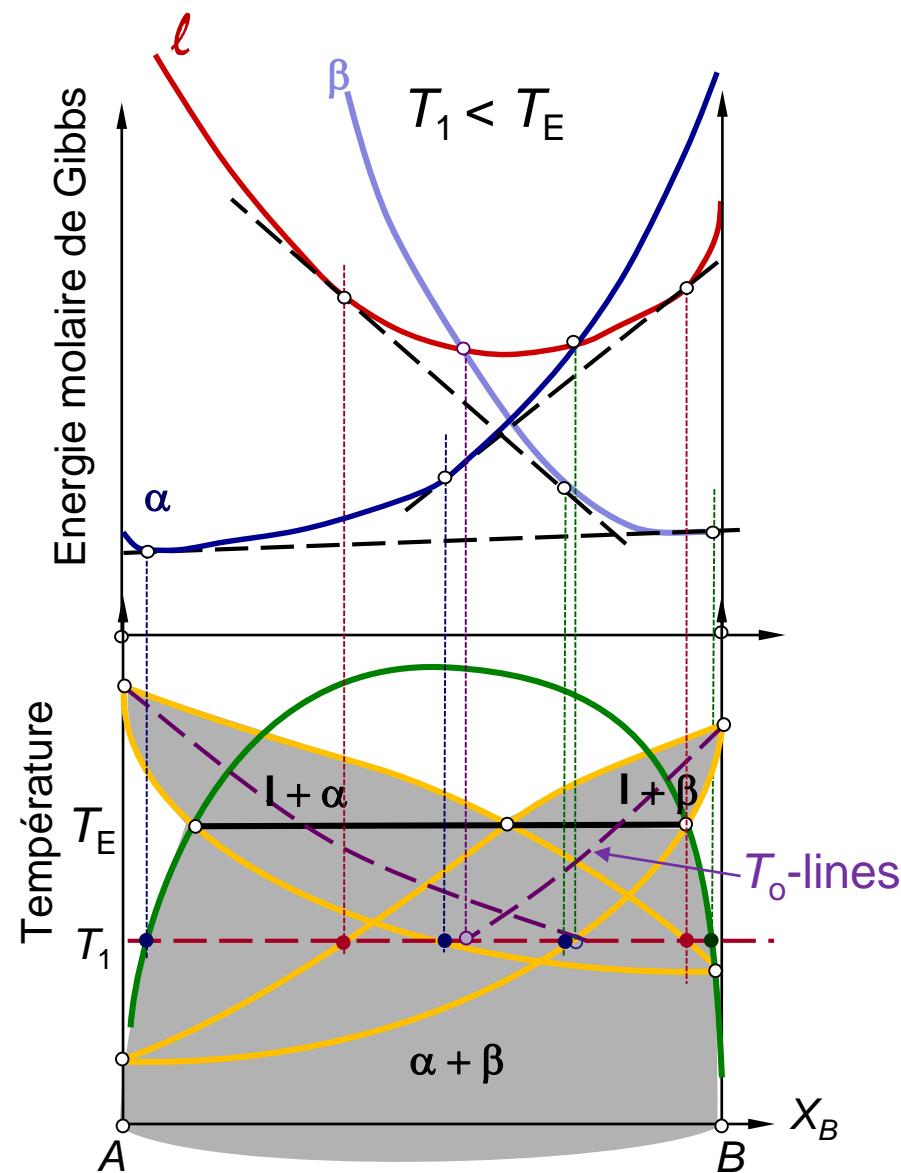


1. Diagrammes de phases de binaires – Eutectiques



Un diagramme eutectique peut être imaginé comme résultant de plusieurs diagrammes de **métastabilité** avec pour chacun d'eux une phase « ignorée ». Il apparaît ici par exemple deux **diagrammes lenticulaires typiques des équilibres entre solutions solides et liquide** et un **diagramme avec gap de miscibilité** (si les phases α et β ont la même structure, ce qui n'est pas tjs le cas Pb-Sn, Fe-Fe₃C etc...).

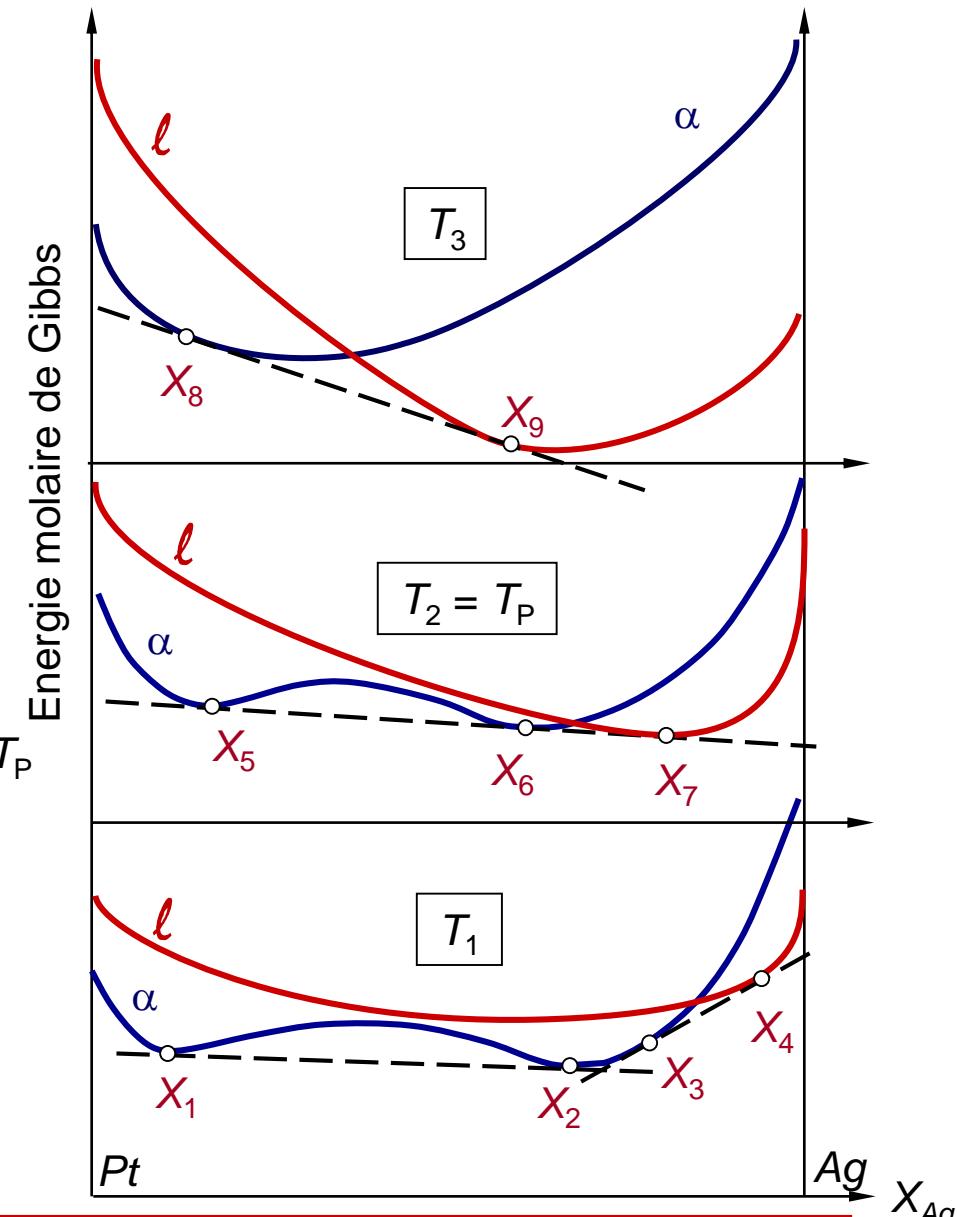
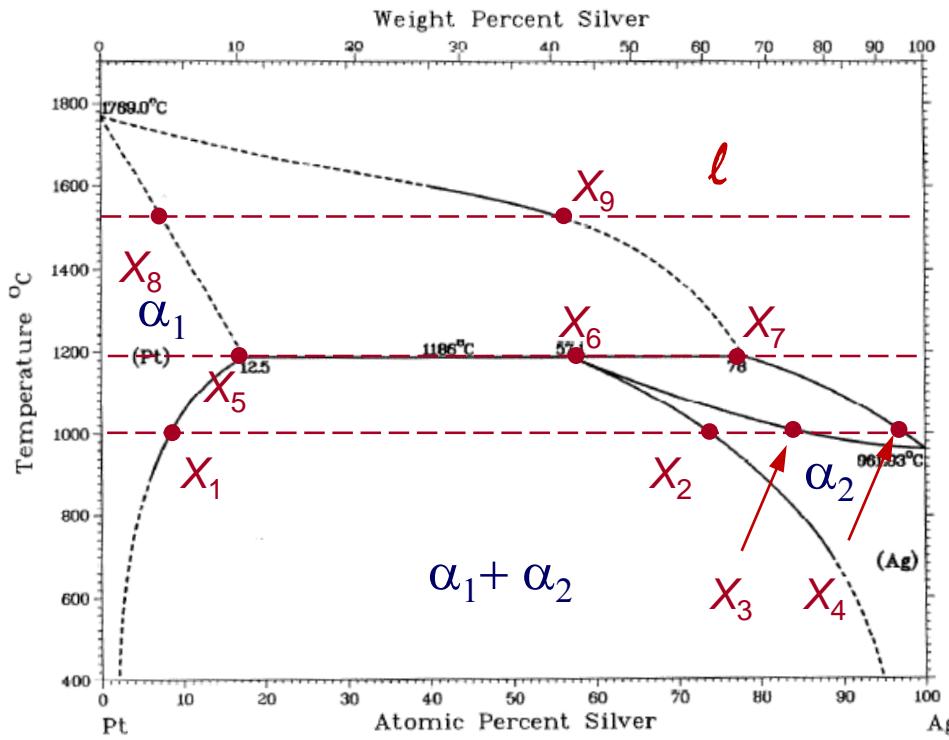
Note: Les points d'égalité des énergies de Gibbs des phases forment les lignes dites **T₀ - lines**. Elles correspondent aux cas de transformations non diffusives type martensitique.



1. Diagrammes de phases de binaires – Péritectiques

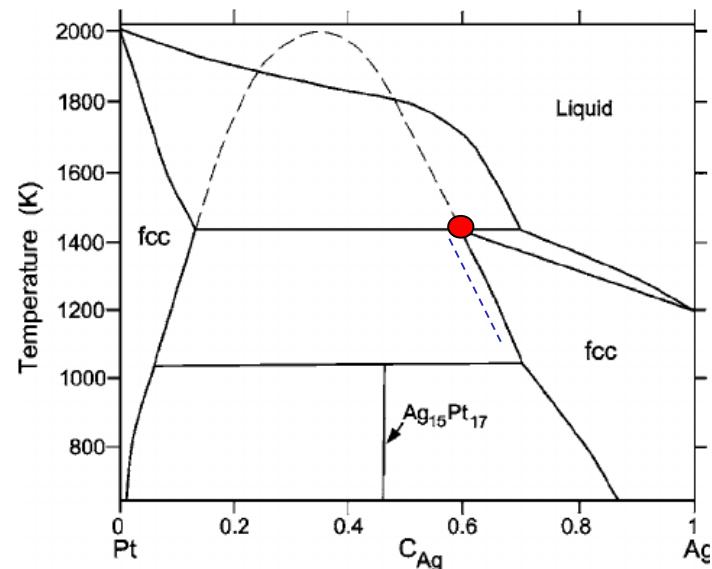
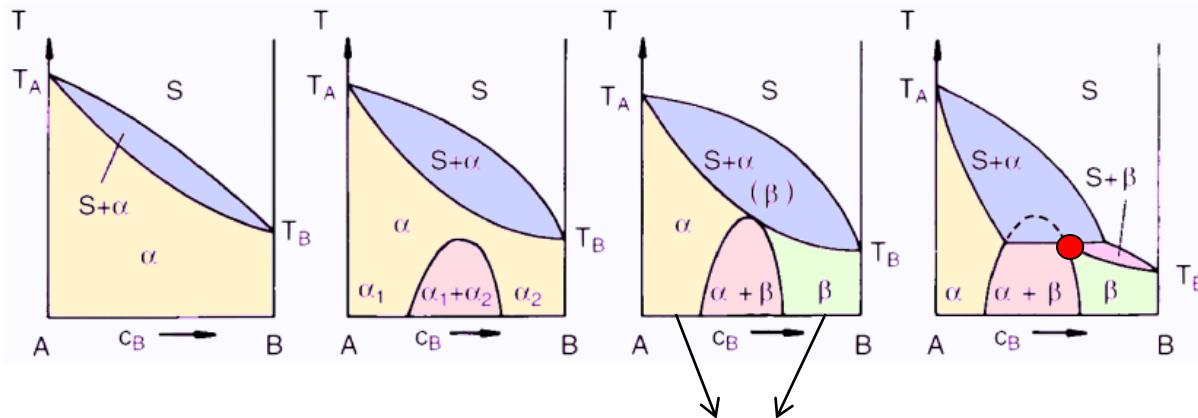
Un point **péritectique** correspond à une transformation $\text{I} + \alpha \rightarrow \beta$.

Exemple: système Ag-Pt, $\text{I} + \alpha_1$ (fcc) $\rightarrow \alpha_2$ (fcc)



1. Diagrammes de phases de binaires – Péritectiques

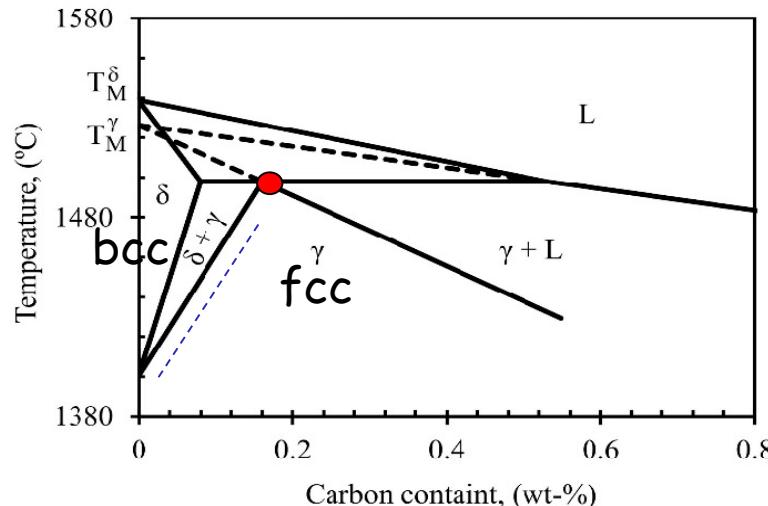
Là encore on peut voir imaginer un diagramme péritectique comme résultant de plusieurs diagrammes de métastabilité:



Mais là encore cette idée sous-entend que les phases α et β ont la même structure, ce qui n'est pas nécessairement le cas:

Un péritectique très classique Fe-C:

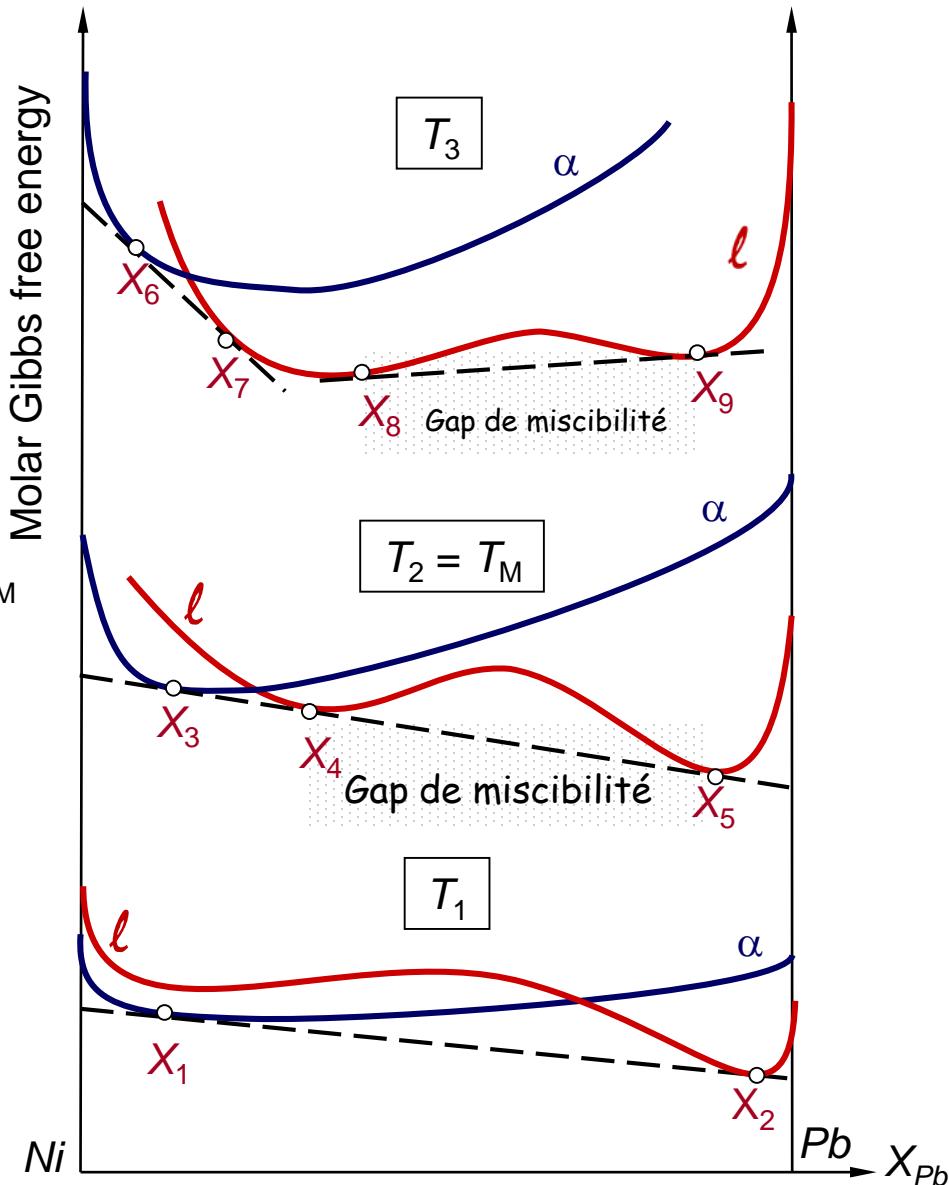
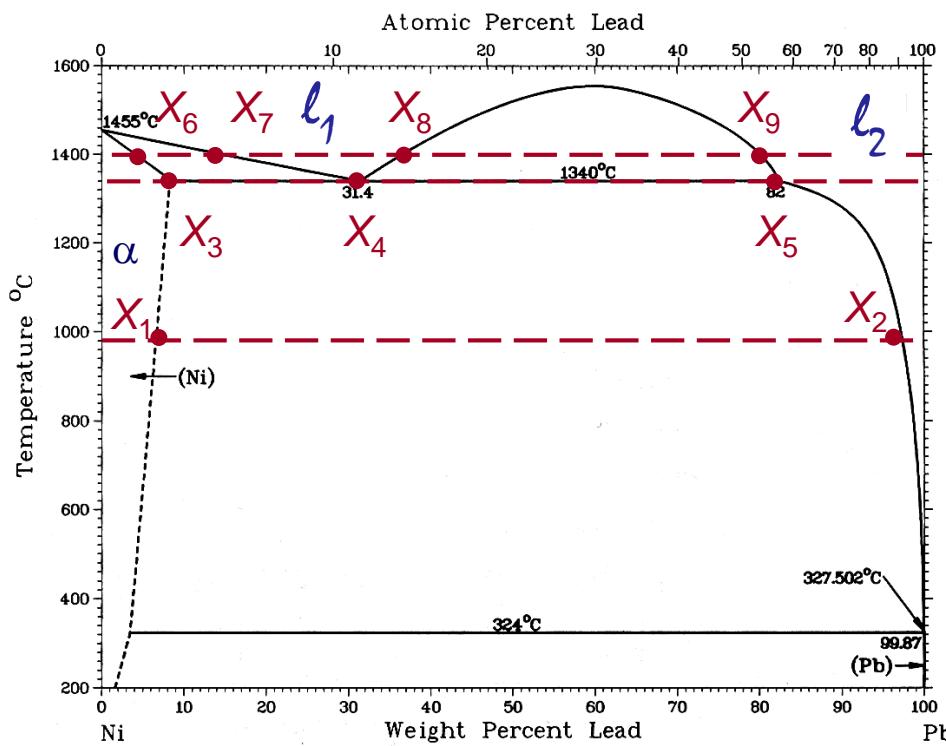
Noter la différence de pentes des solvus entre les deux diagrammes de phases Pt-Ag et Fe-C (traits bleus en pointillés)



1. Diagrammes de phases de binaires – Monotectiques

Un point **monotectique** correspond à une transformation $l_1 \rightarrow l_2 + \alpha$.

Exemple: système Ni-Pb, $l_1 \rightarrow l_2 + \alpha$



1. Diagrammes de phases de binaires – Terminologie

Points invariants impliquant une phase liquide:

- **Eutectique** (gr. “eu” = ais  & “t kein” = fusion)
- **P ritectique** (gr. “peri” = autour & “t kein” = fusion)
- **Monotectique** (gr. “mono” = unique & “t kein” = fusion)

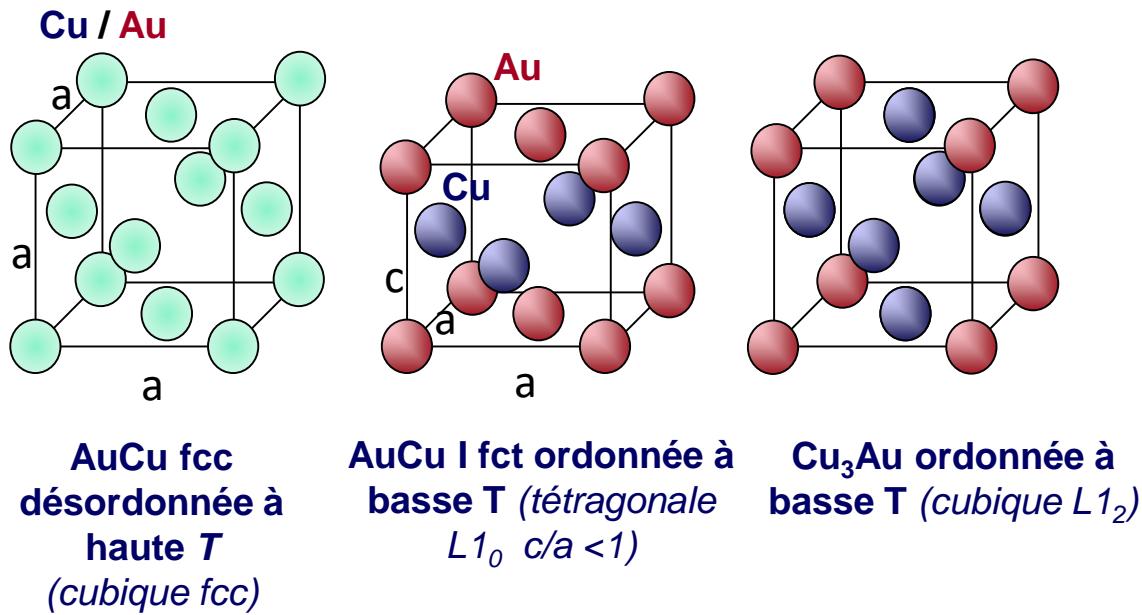
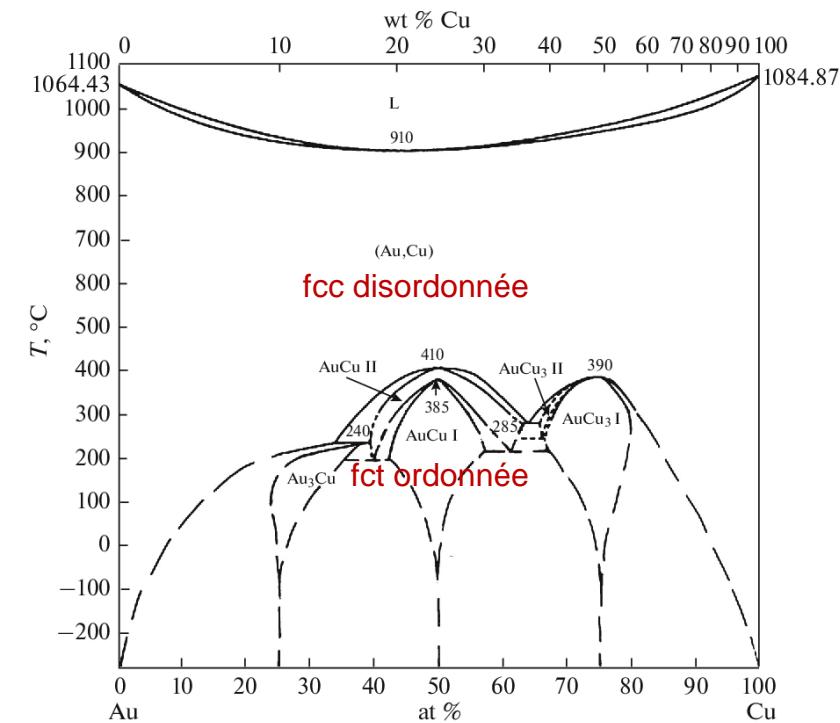
Les m mes points impliquant une phase solide en place de la phase liquide:

- **Eutecto de**
- **P ritecto de**
- **Monotecto de**

Pour des compositions **au dessous** ou **au dessus** de la composition, on ajoute le pr fixe **“hypo”** ou **“hyper”** (ex. hypoeutectique).

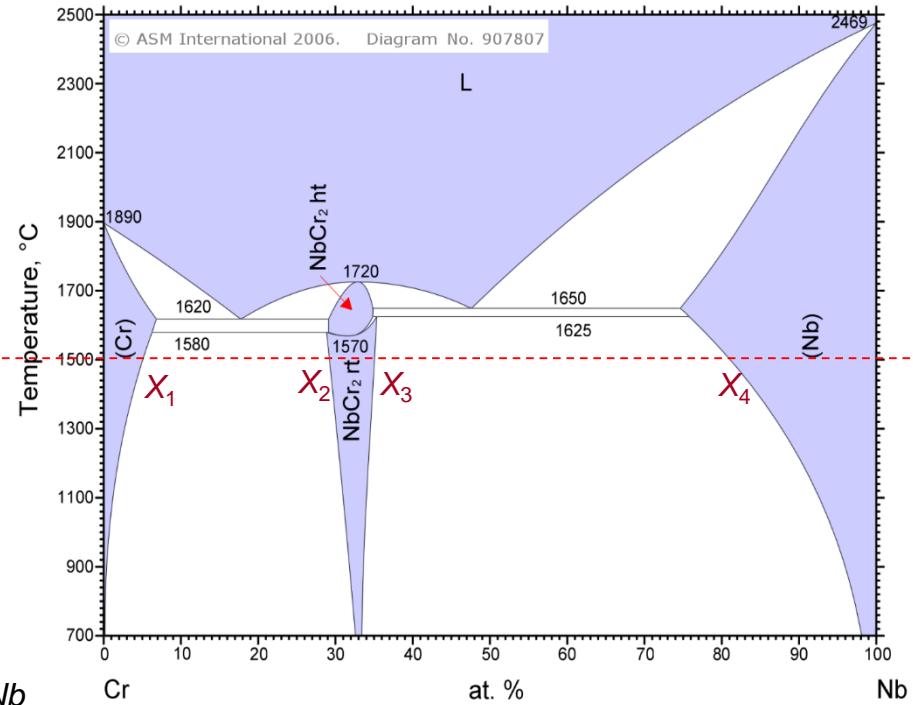
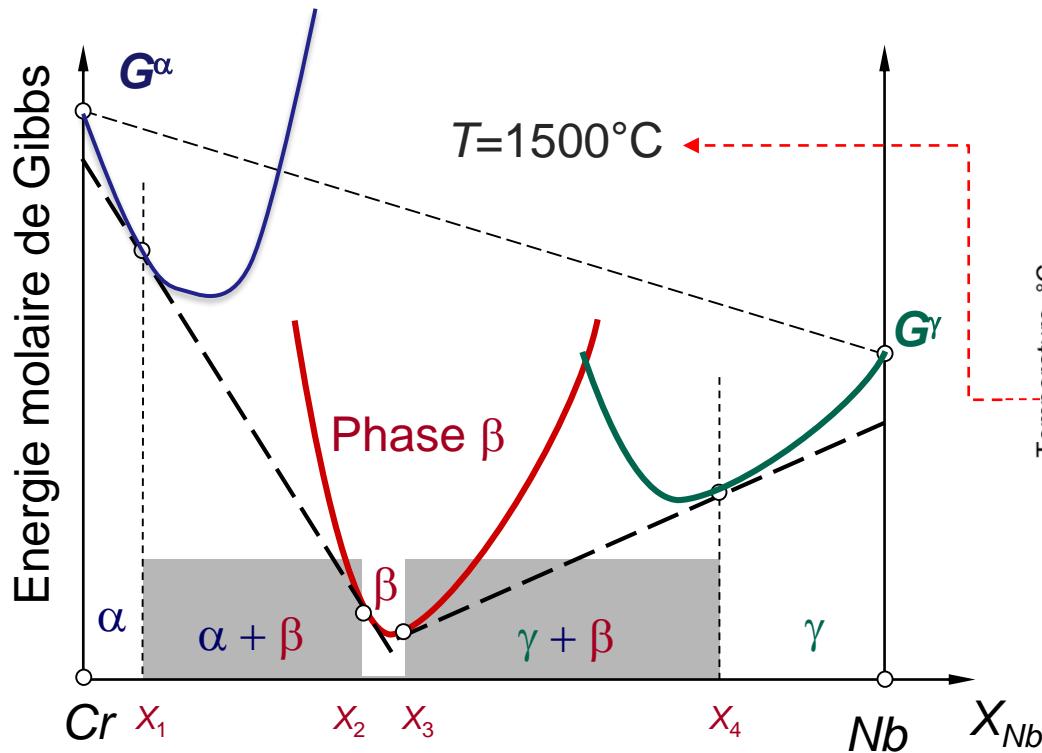
1. Diagrammes de phases de binaires – Mise en ordre

Pour des solutions solides avec $\Omega < 0$, les éléments *A* et *B* atomes tendent à former des liaisons *A-B*. Si les liaisons sont très fortes, elles peuvent donner naissance à des **phases ordonnées**.



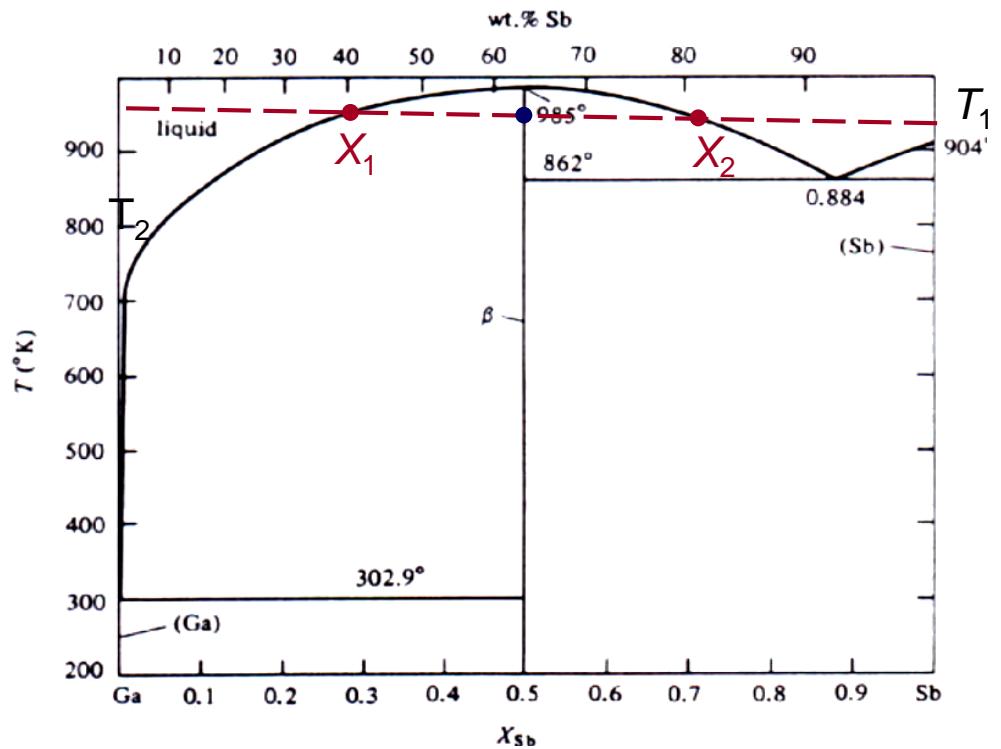
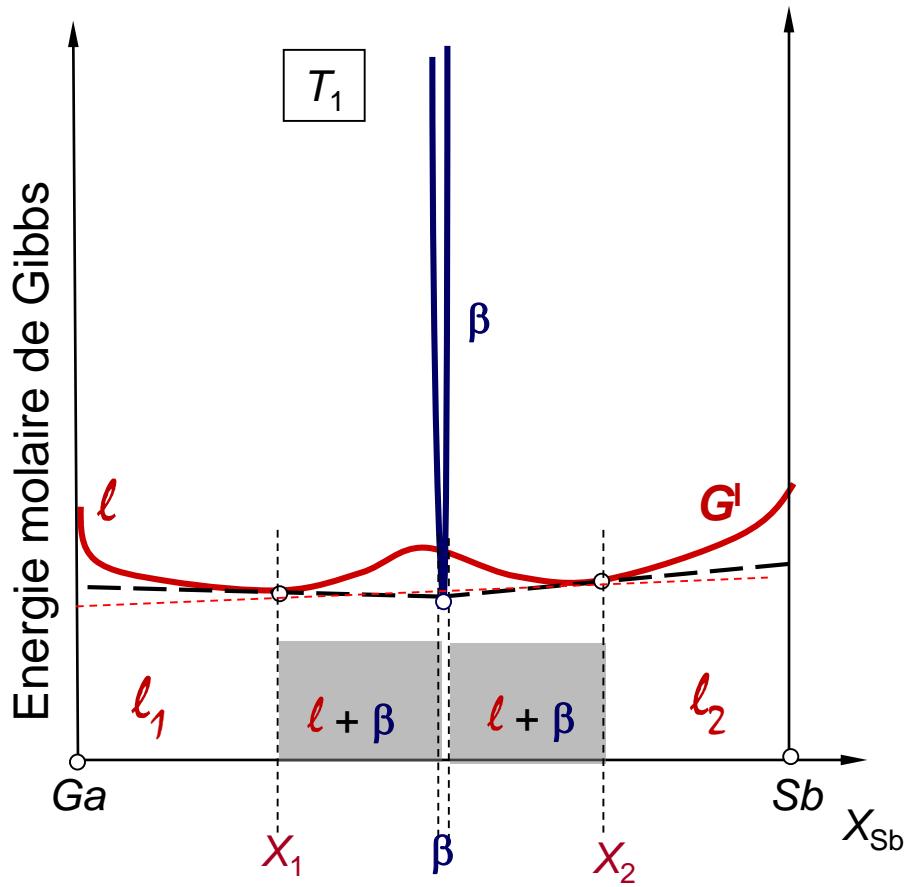
1. Diagrammes de phases de binaires – Intermétalliques

Pour les **phases intermétalliques**, l'énergie de Gibbs ne peut plus être décrite par une solution régulière. On la simplifie très souvent par une fonction « piquée » autour de la composition **stœchiométrique**.



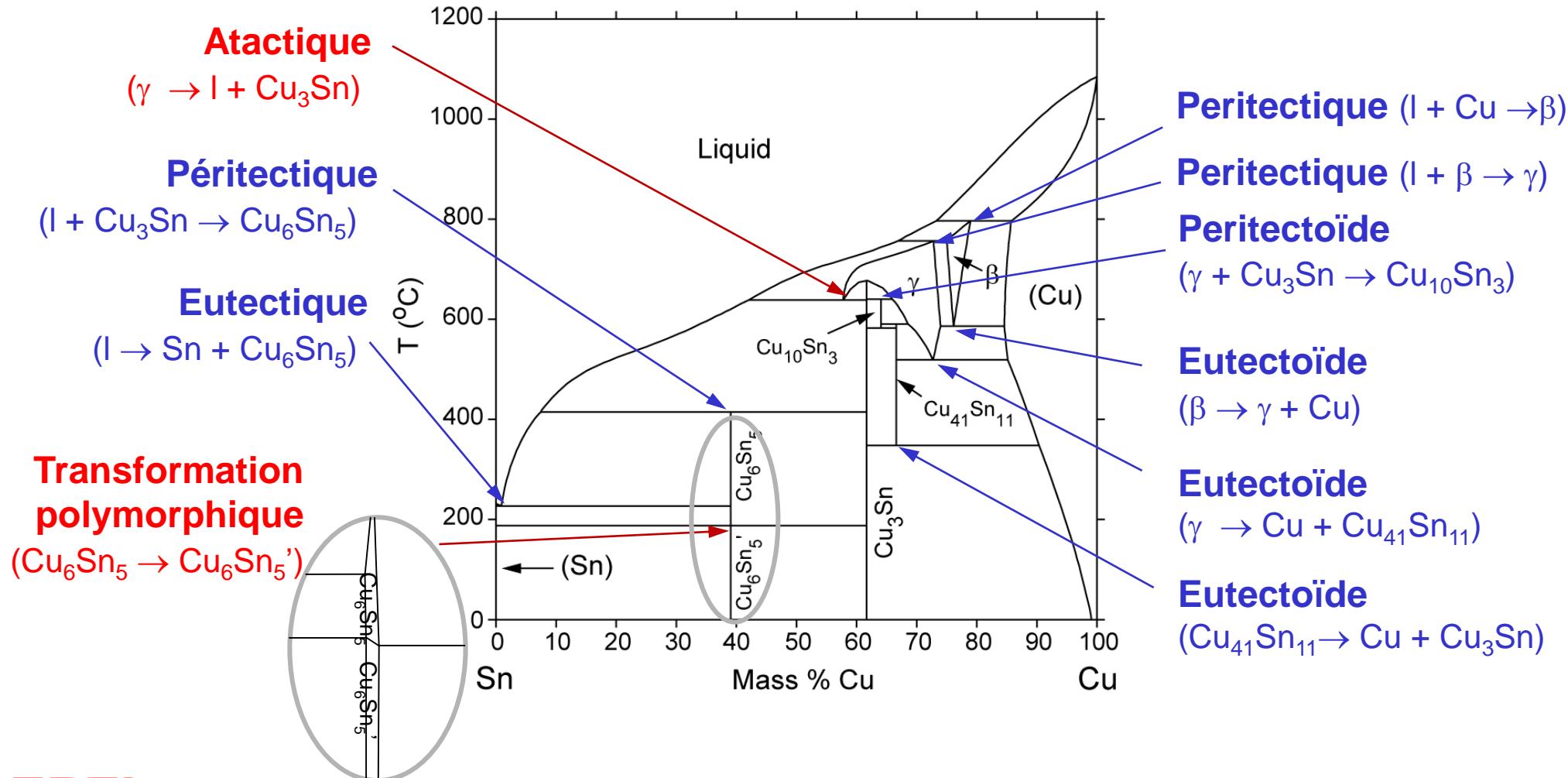
1. Diagrammes de phases de binaires – Intermétalliques

Si les solubilités sont très limitées au delà de la stœchiométrie, la courbe de G devient presque du type “aiguille”.



1. Savoir lire un diagramme de phase binaire

Les diagrammes de phases peuvent être complexes (ex. Cu-Sn). Il faut alors les décomposer pour les lire en éléments plus simples.

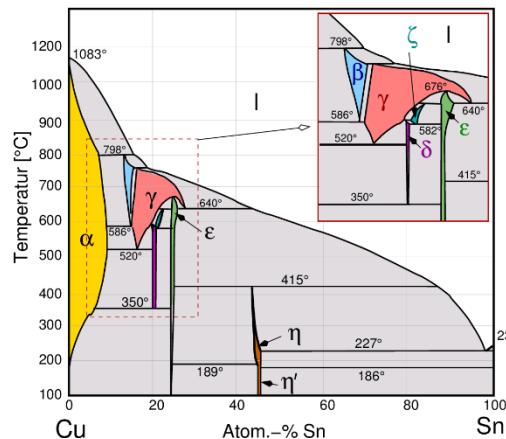
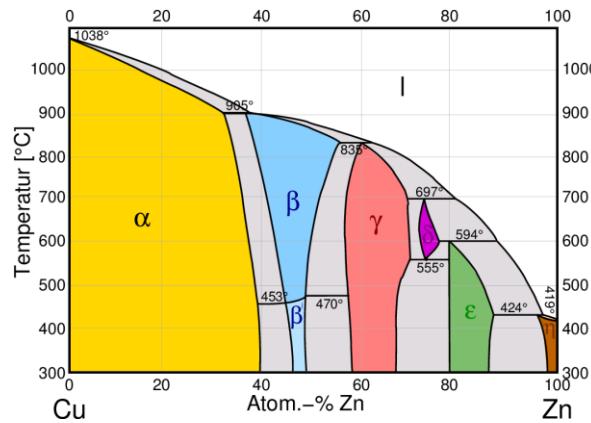


Note sur la structure des intermétalliques

Bien que de composition stœchiométrique parfois complexe, la structure des intermétalliques est parfois simple. Hume-Rothery a été le premier à montrer par exemple que les phases CuZn, Cu₃Al et Cu₅Sn (β) sont toutes **bcc** et ont toutes le même nombre d'**électrons de valence par atome** ($e/a = 3/2$).

Pour ses calculs il a pris Cu, Zn, Al and Sn comme métaux mono-, di-, tri- and tetra-valent c'est à dire capables de donner un, deux, trois et quatre électrons de sa couche externe pour former des «liaisons».

Leineweber, A. The Cu-Sn System: A Comprehensive Review of the Crystal Structures of its Stable and Metastable Phases. *J. Phase Equilib. Diffus.* 44, 343-393 (2023)



VEC=2
β -bcc-Struktur
CuBe
CuZn
Cu ₃ Al
Cu ₅ Sn

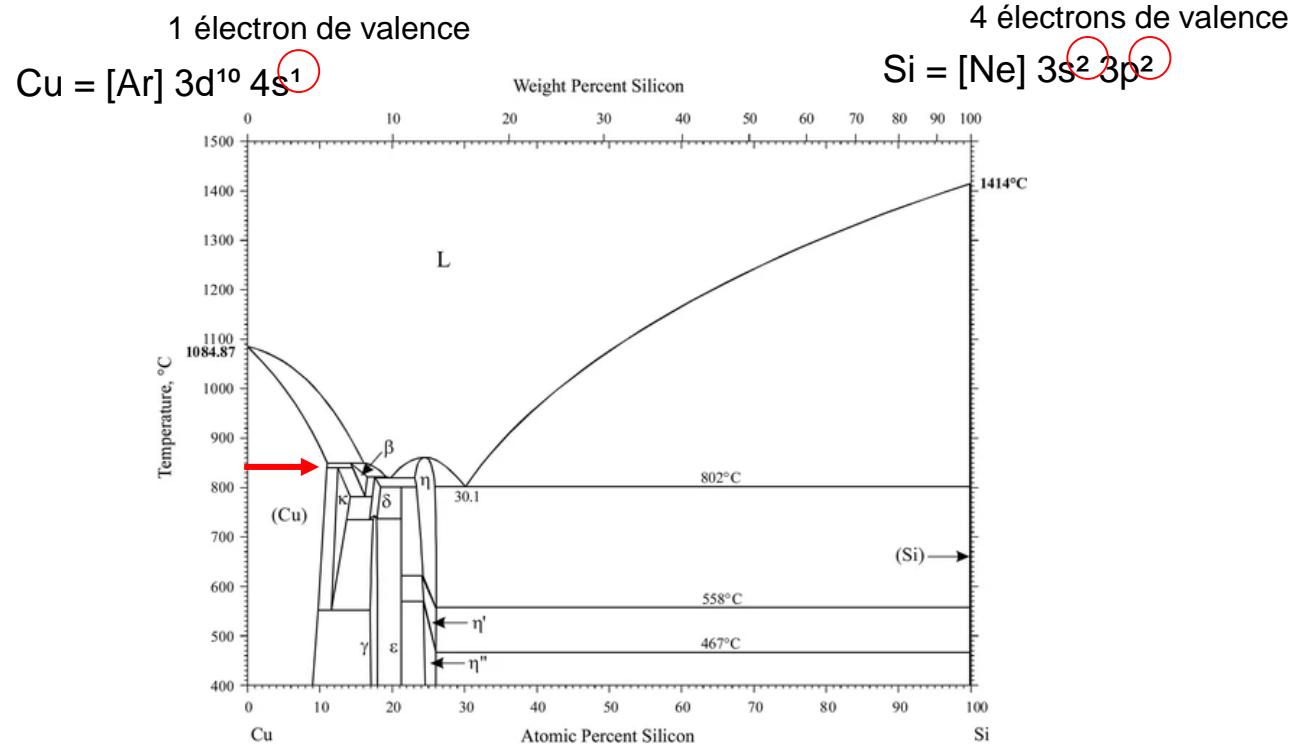
EC=3.2
Mn-Struktur
Ag₃Al
Au₃Al
Cu₅Si

VEC=21:13	VEC=21:14
γ -Messing	ϵ -hcp-Struktur
Cu_5Zn_8	CuZn_3
Cu_9Al_4	Cu_3Sn
$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	AgZn_3

VEC = valence electron concentration = e/a

Note sur la solubilité

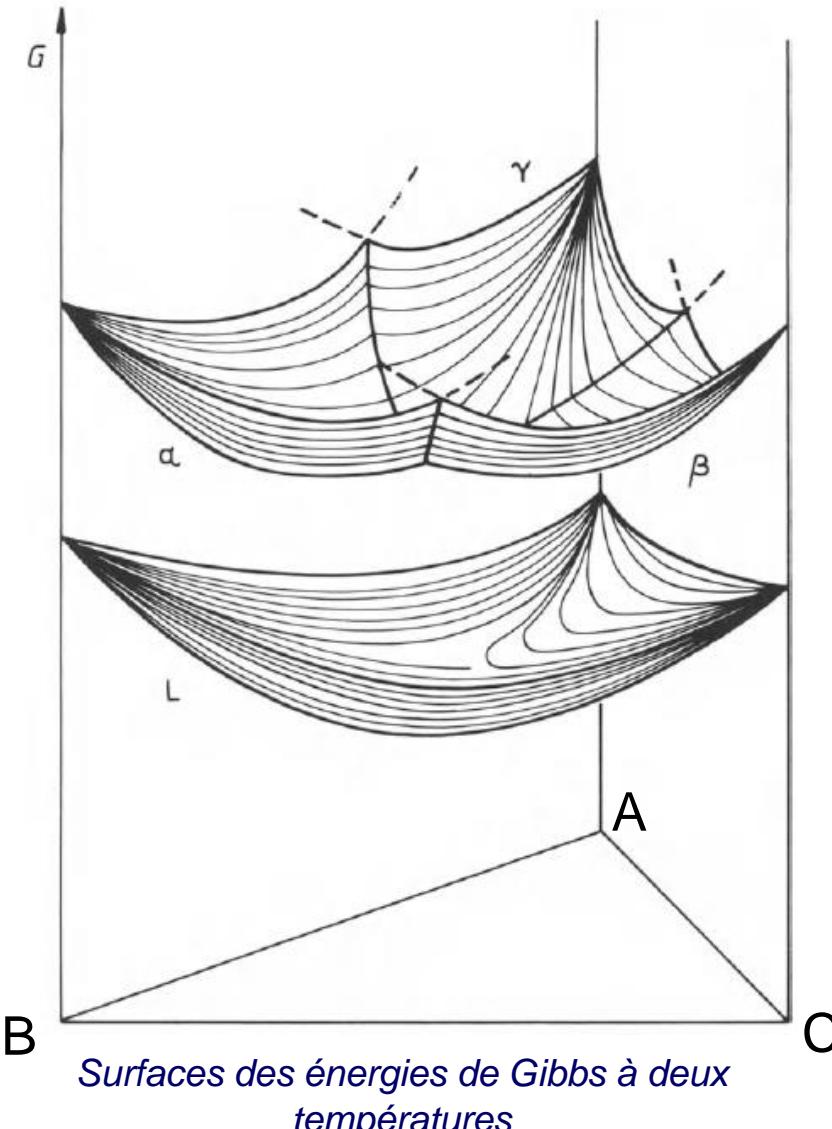
Qualitative rule: “a solvent can incorporate more solute with higher valency than one with lower valency”



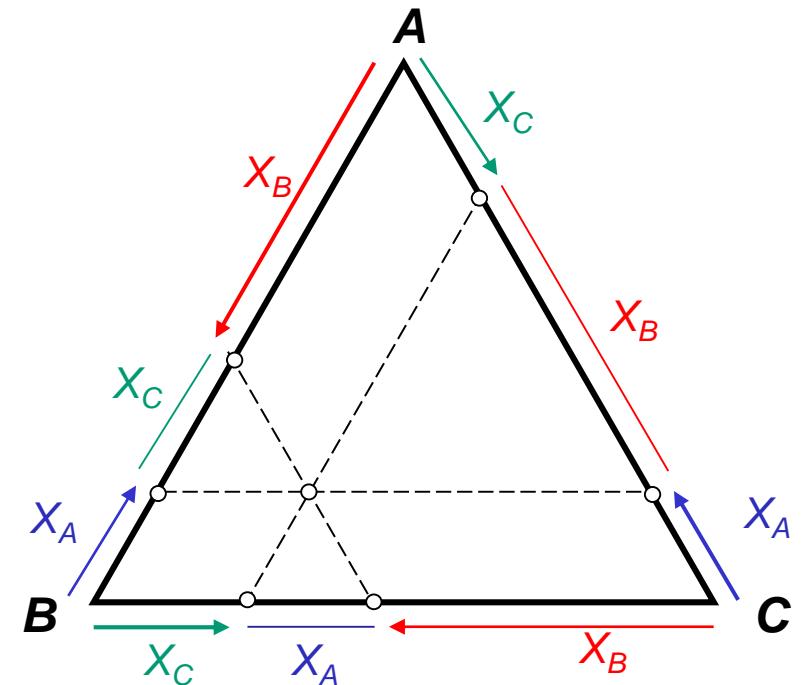
Grande solubilité du Si dans Cu

Pas de solubilité du Cu dans Si

2. Diagrammes de phases des ternaires

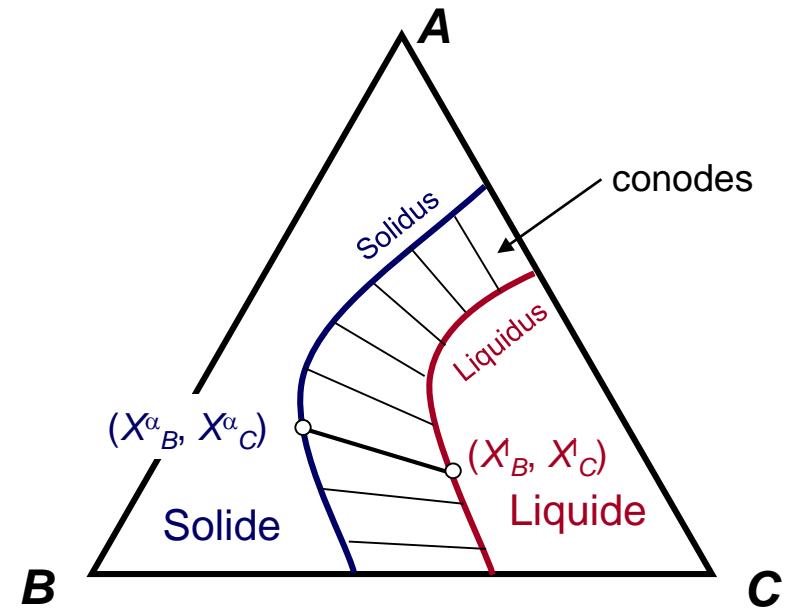
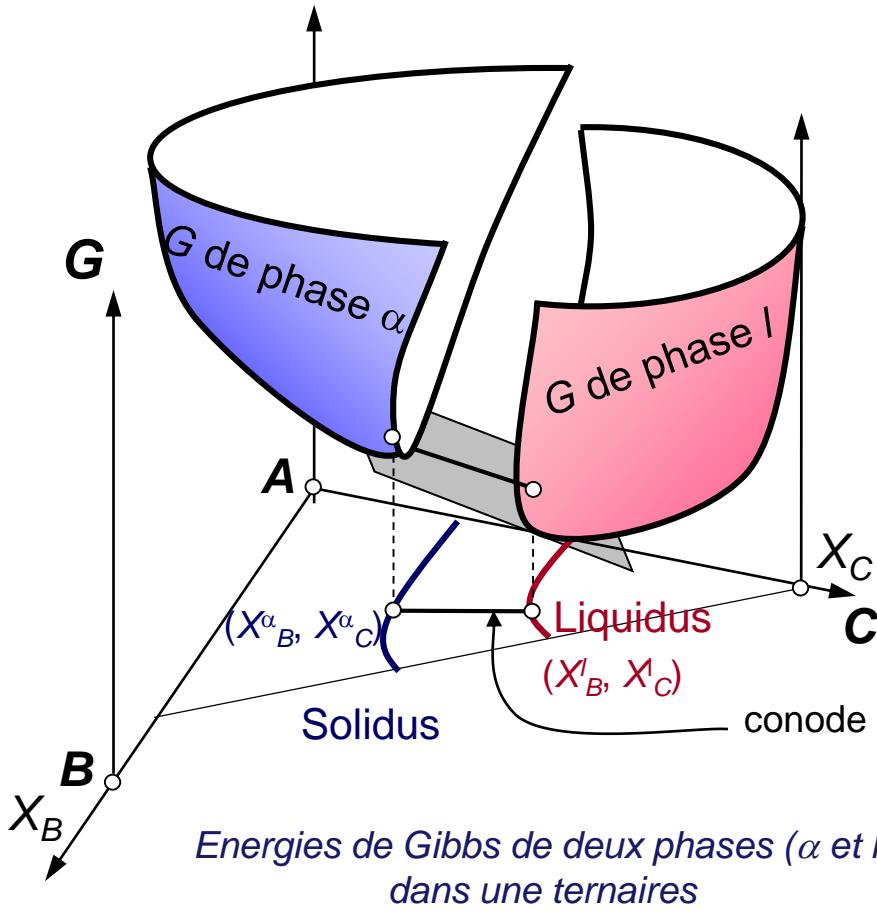


Pour un système ternaire l'énergie de Gibbs dépend de la température, T , et des compositions X_A , X_B et X_C . La contrainte numérique sur les compositions $X_A + X_B + X_C = 1$ se représente usuellement sur un triangle **équilatéral** (Gibbs simplex).



2. Diagrammes de phases des ternaires

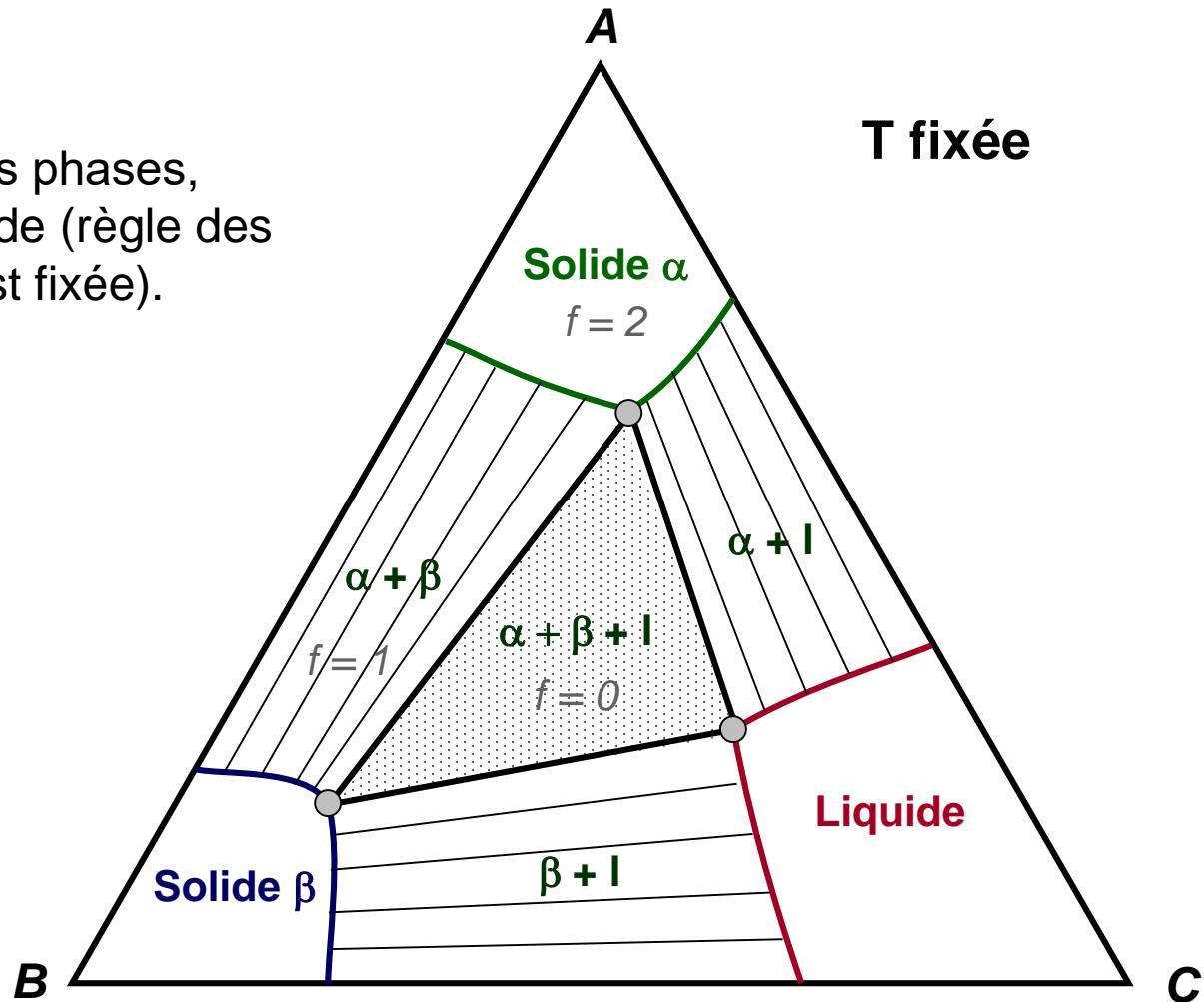
T fixée



Section isotherme. Les lignes joignant les états d'équilibre s'appellent "conodes" (tie-lines en anglais).

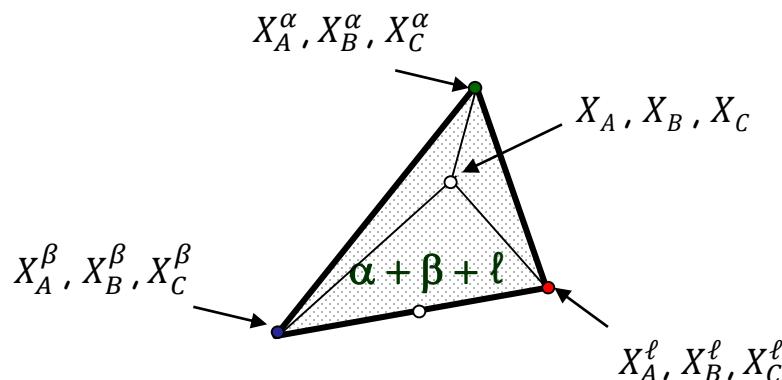
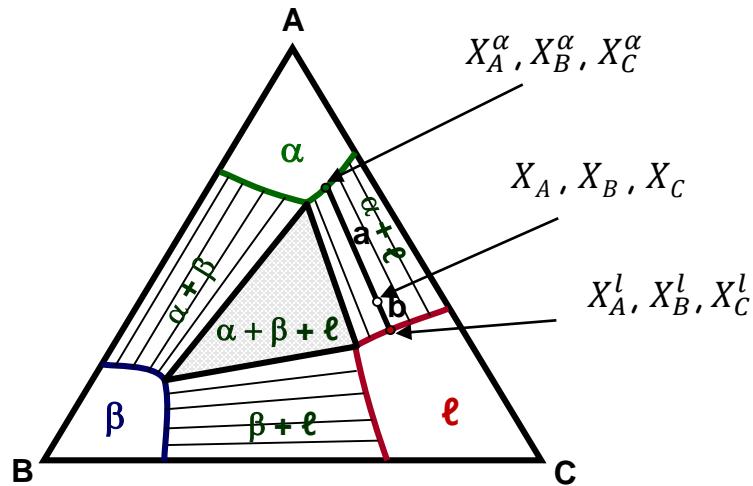
2. Diagrammes de phases des ternaires

Exemple d'équilibre entre trois phases, deux solides α et β , et le liquide (règle des phases de Gibbs, $f = 0$ si T est fixée).



2. Diagrammes de phases des ternaires

La règle des bras de levier peut se généraliser aux diagrammes ternaires:



Pour un domaine à **2 phases**:

$$f^\alpha = \frac{b}{a + b}$$

$$= \frac{X_C^\ell - X_C}{X_C^\ell - X_C^\alpha} \text{ dans le cas conode // bord du simplex}$$

Pour un domaine à **3 phases**:

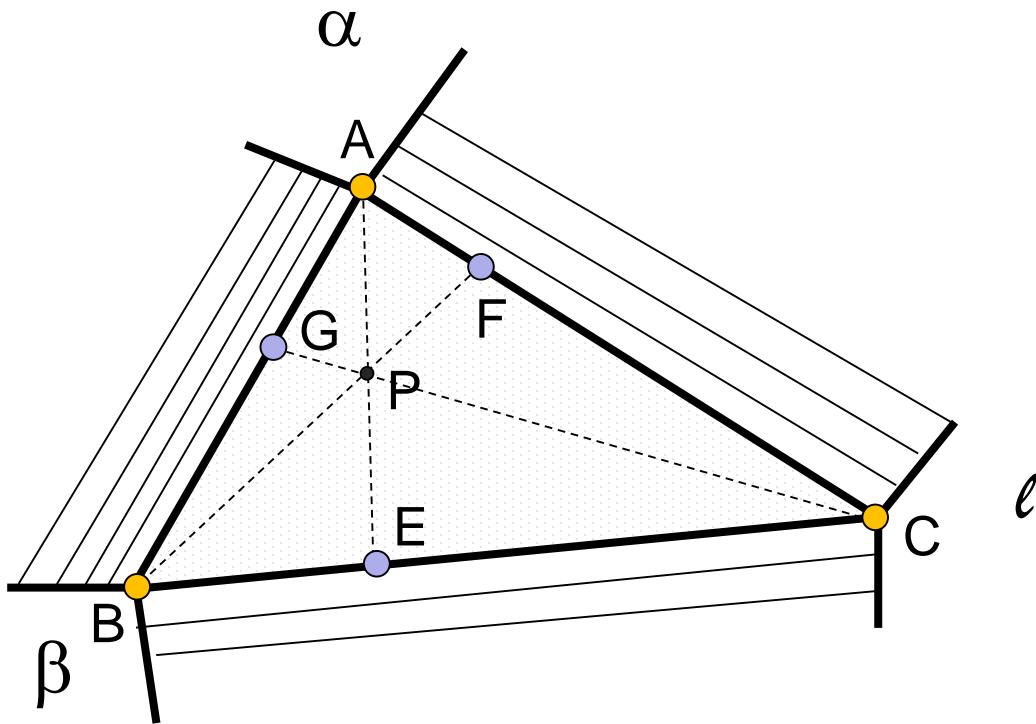
$$\begin{cases} f^\alpha X_A^\alpha + f^\beta X_B^\beta + f^\ell X_C^\ell = X_A \\ f^\alpha X_A^\alpha + f^\beta X_B^\beta + f^\ell X_C^\ell = X_B \\ f^\alpha X_A^\alpha + f^\beta X_B^\beta + f^\ell X_C^\ell = X_C \end{cases}$$

Note: en sommant on vérifie $f^\alpha + f^\beta + f^\ell = 1$

3 inconnues ($f^\alpha, f^\beta, f^\ell$) et 3 équations!

2. Diagrammes de phases des ternaires

Les solutions peuvent être obtenues graphiquement sur le triangle ABC formé par les compositions d'équilibre (bras de levier pour un ternaire):



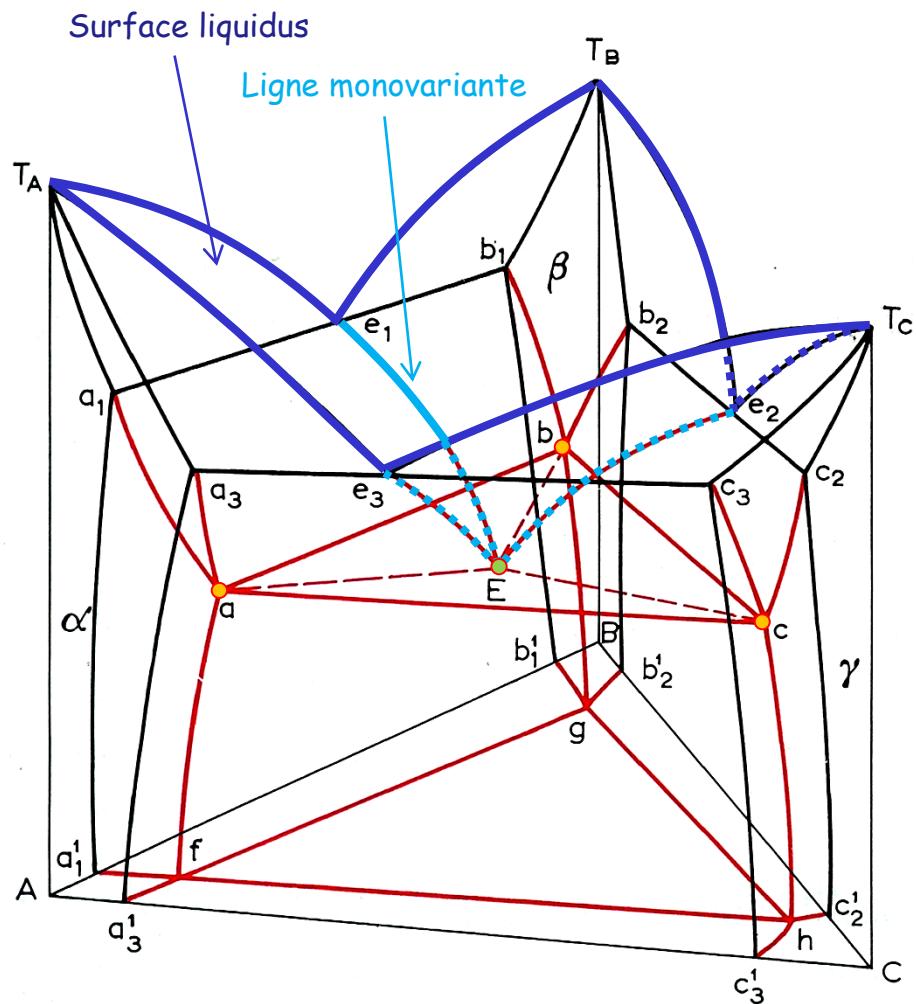
$$f^\alpha = \frac{PE}{AE}$$

$$f^\beta = \frac{PF}{BF}$$

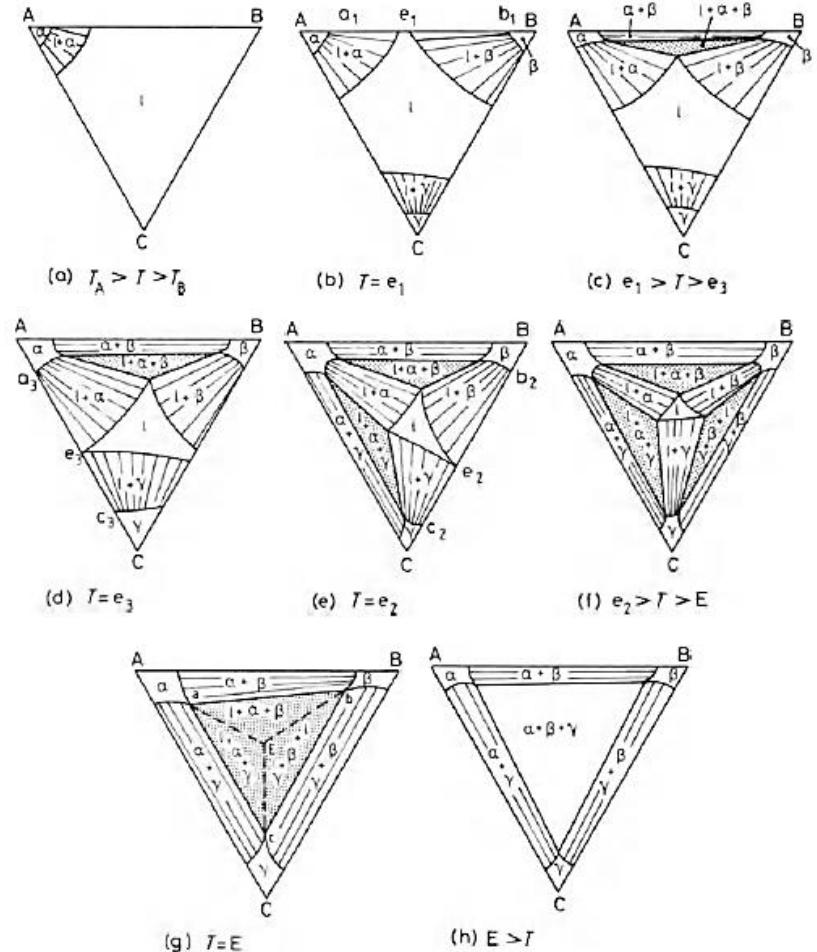
$$f^\ell = \frac{PC}{CG}$$

2. Diagrammes de phases des ternaires

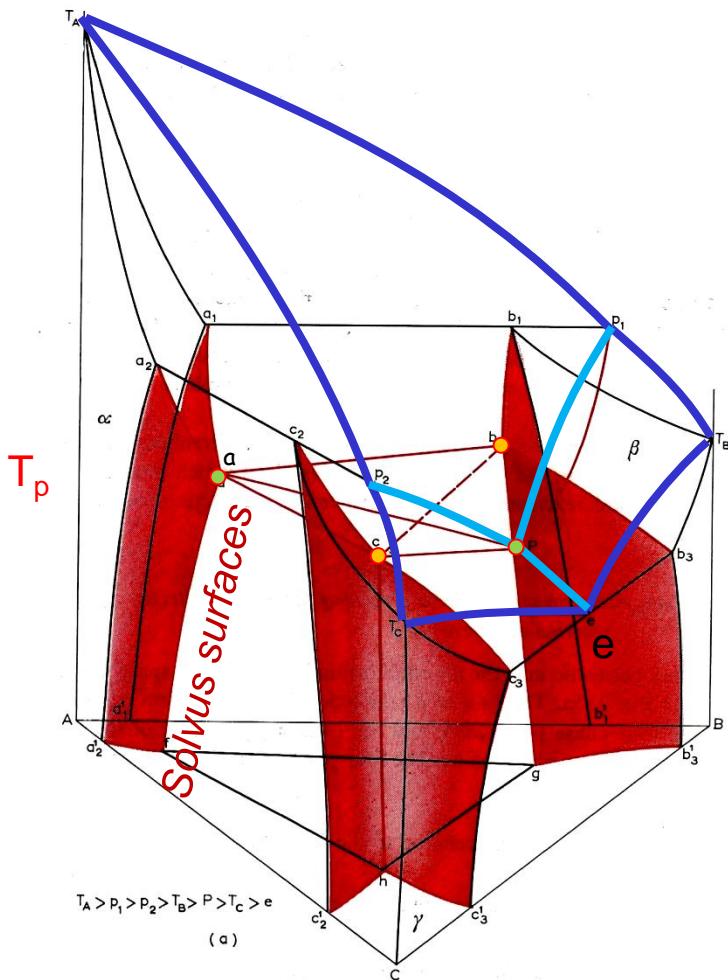
Eutectique ternaire



$E = \text{eutectique ternaire: } \ell \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$



2. Diagrammes de phases des ternaires



Péritectique 2:2

2 péritectiques binaires (b_1 , b_2) + 1 eutectique binaire (e) à plus **basse** température.

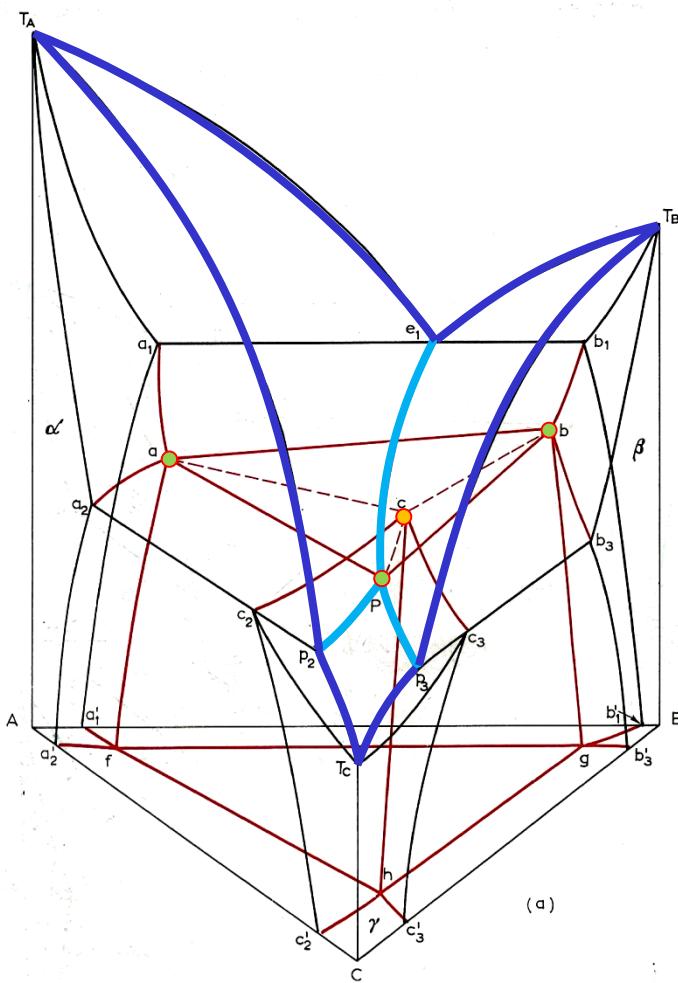
La transformation au plateau (a, b, c, p) à T_p implique la coexistence de 4 phases :

$$\ell + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$$

p = composition du liquide
 a = composition de α
 b = composition de β
 c = composition de γ

A. Prince, *Alloy Phase Equilibria* (Elsevier, 1966)

2. Diagrammes de phases des ternaires



Péritectique ternaire 3:1

1 eutectique binaire (e_1) et 2 péritectiques binaires c_2 et c_3 à plus **haute** température.

La transformation péritectique au plateau (a, b, p, c) à T_c implique la coexistence de 4 phases:

$$\ell + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$$

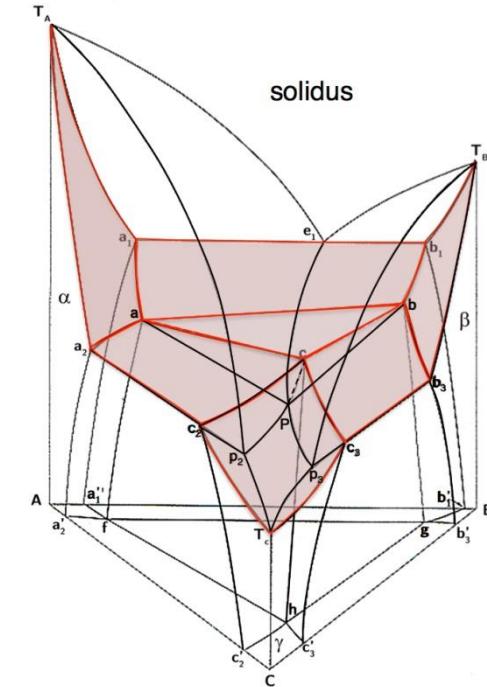
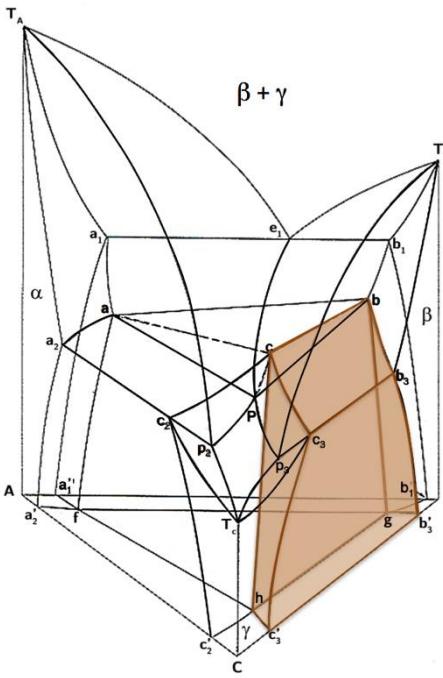
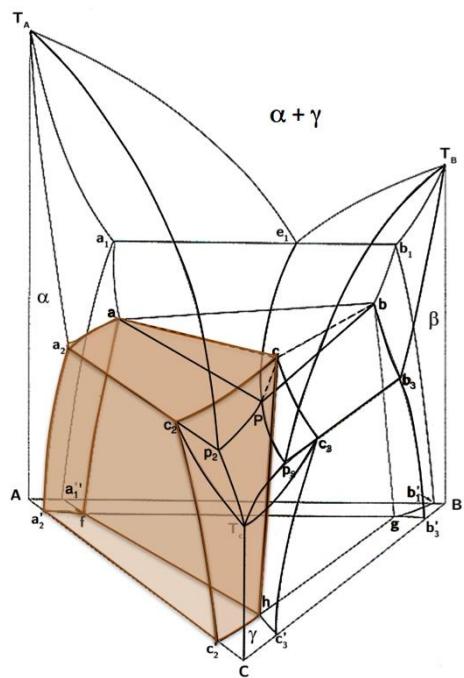
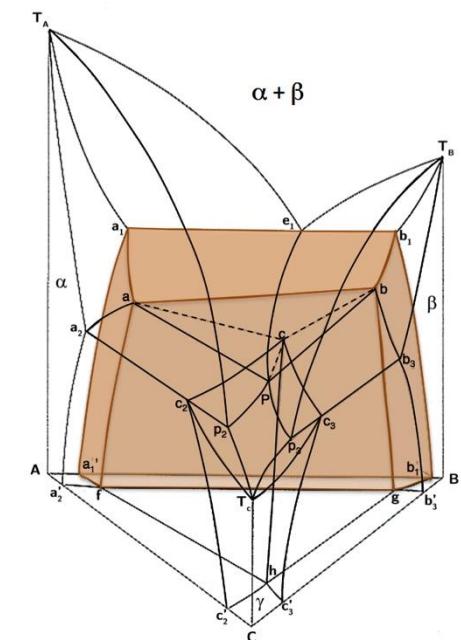
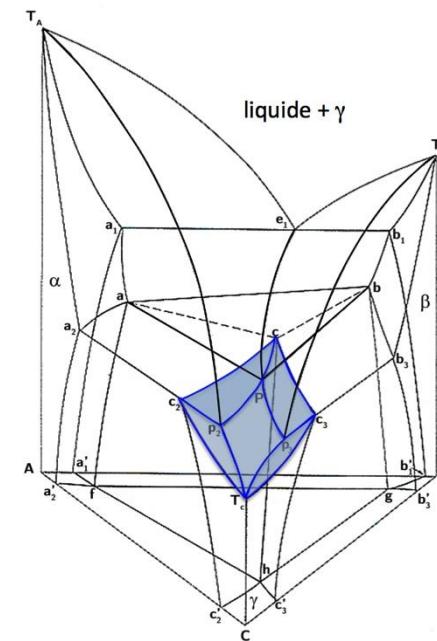
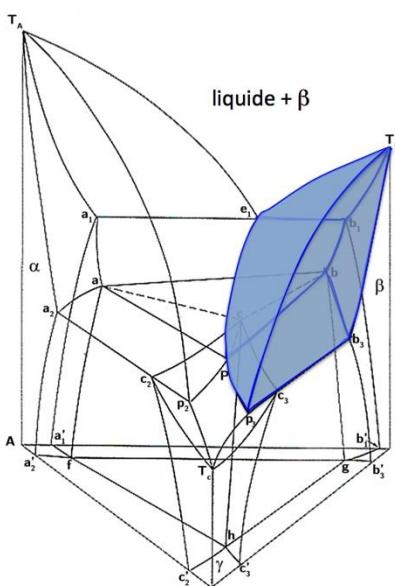
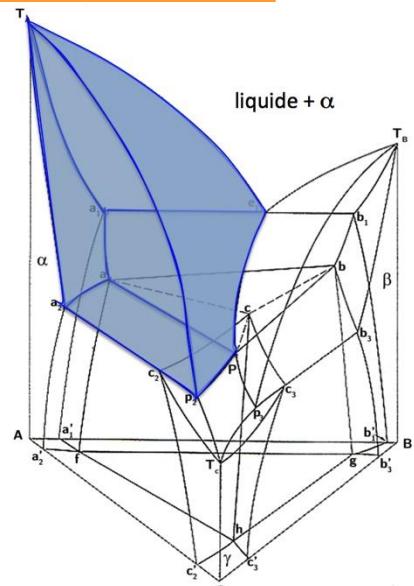
p = composition du liquide

a = composition de α

b = composition de β

c = composition de γ

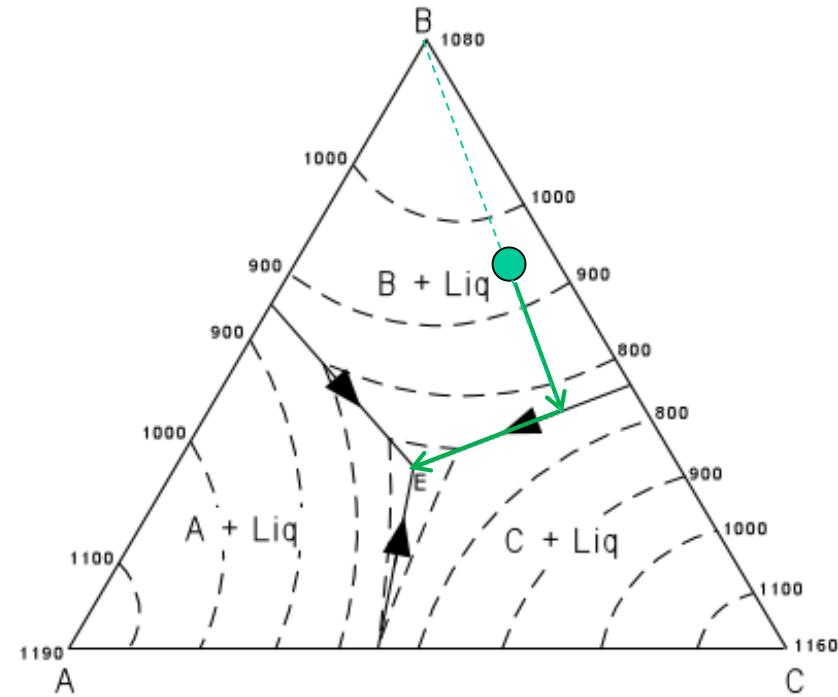
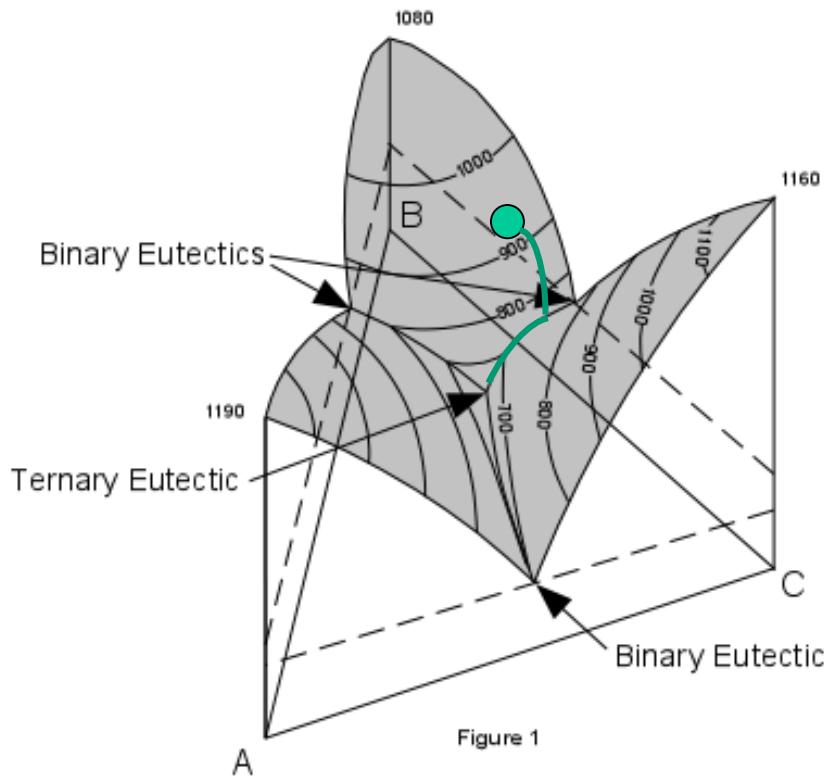
A. Prince, *Alloy Phase Equilibria*
(Elsevier, 1966)



2. Diagrammes de phases des ternaires

A. Lignes de niveau sur le simplex de Gibbs:

En général on utilise les lignes de niveau des surfaces de liquidus. On peut y représenter les chemins de refroidissements lents (en vert)

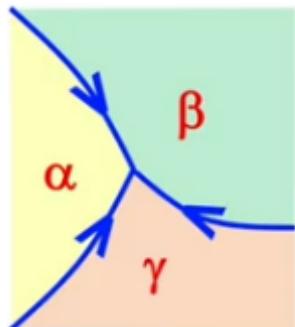


Note: Lignes de liquidus en pointillés sont obtenues intersection des surfaces de liquidus avec les sections isothermales

2. Diagrammes de phases des ternaires

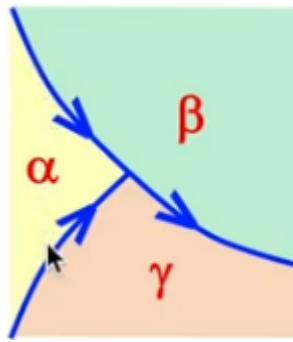
Savoir identifier les types de transformation d'après les lignes de niveaux des liquidus:

Eutectique ternaire



3 E

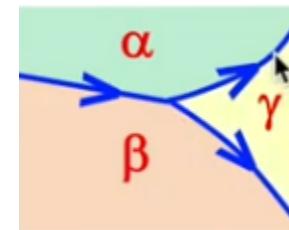
Péritectique 2:2



2 P + 1 E

2 E + 1 P (not shown)

Péritectique 3:1

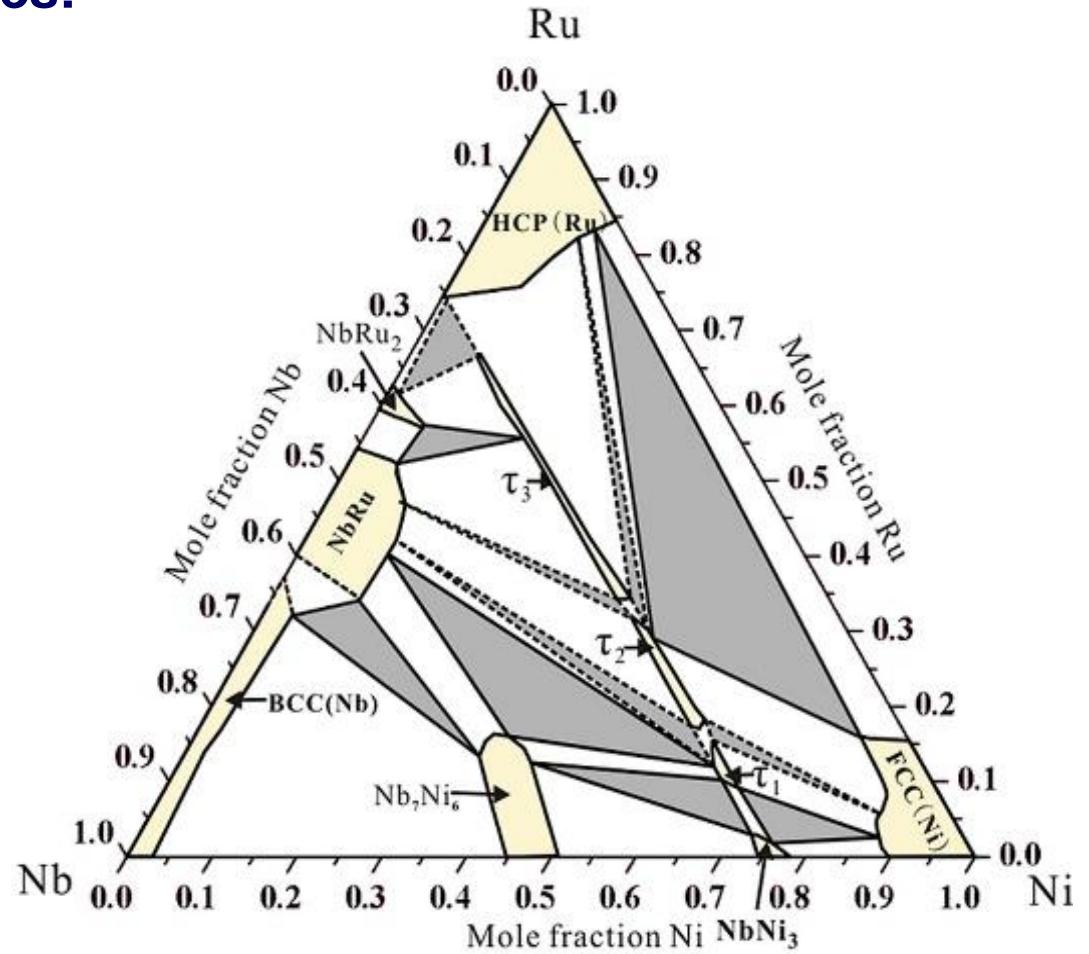


1 E + 2 P

More information: Peter Davies - ternary phase diagram - youtube

2. Diagrammes de phases des ternaires

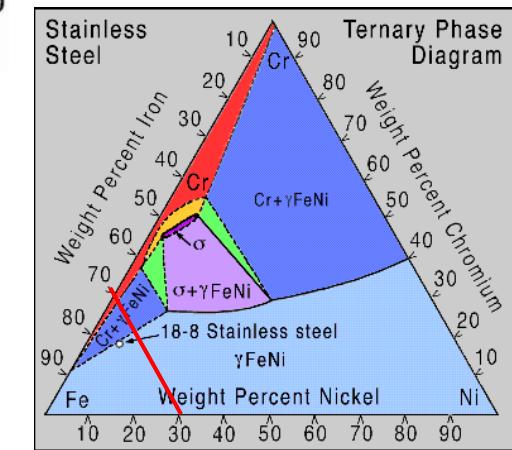
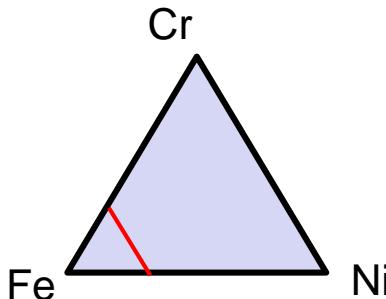
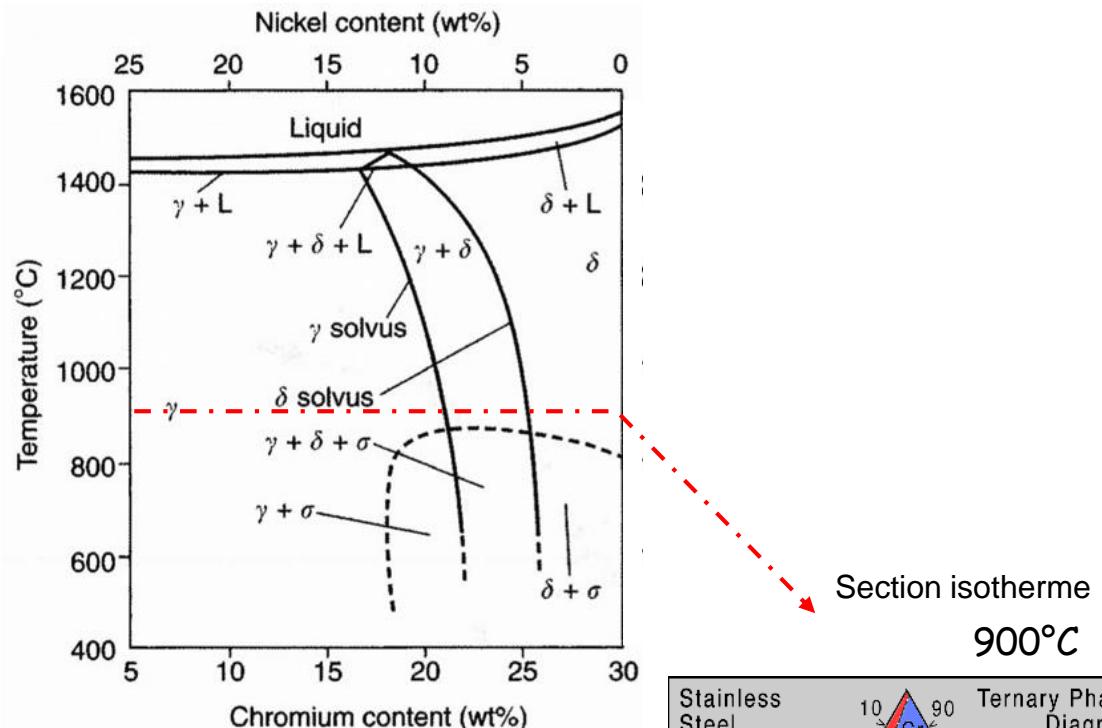
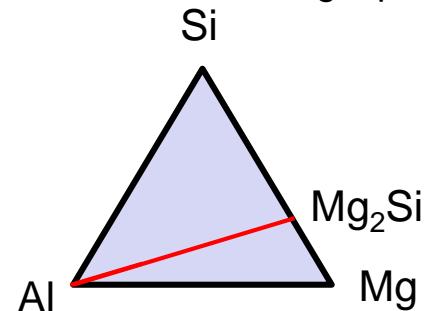
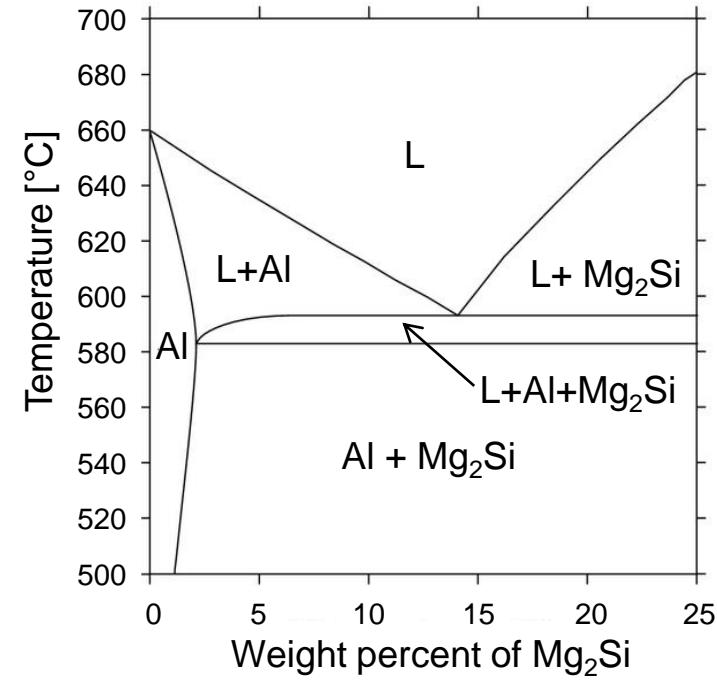
B. Représentation de toutes les phases sur des coupes isothermes:



The 1100 °C isothermal section of the Nb-Ni-Ru ternary system from EPMA analysis. K.X. Long et al. Journal of Alloys and Compounds, 810, 25 November 2019, 15180.

2. Diagrammes de phases des ternaires

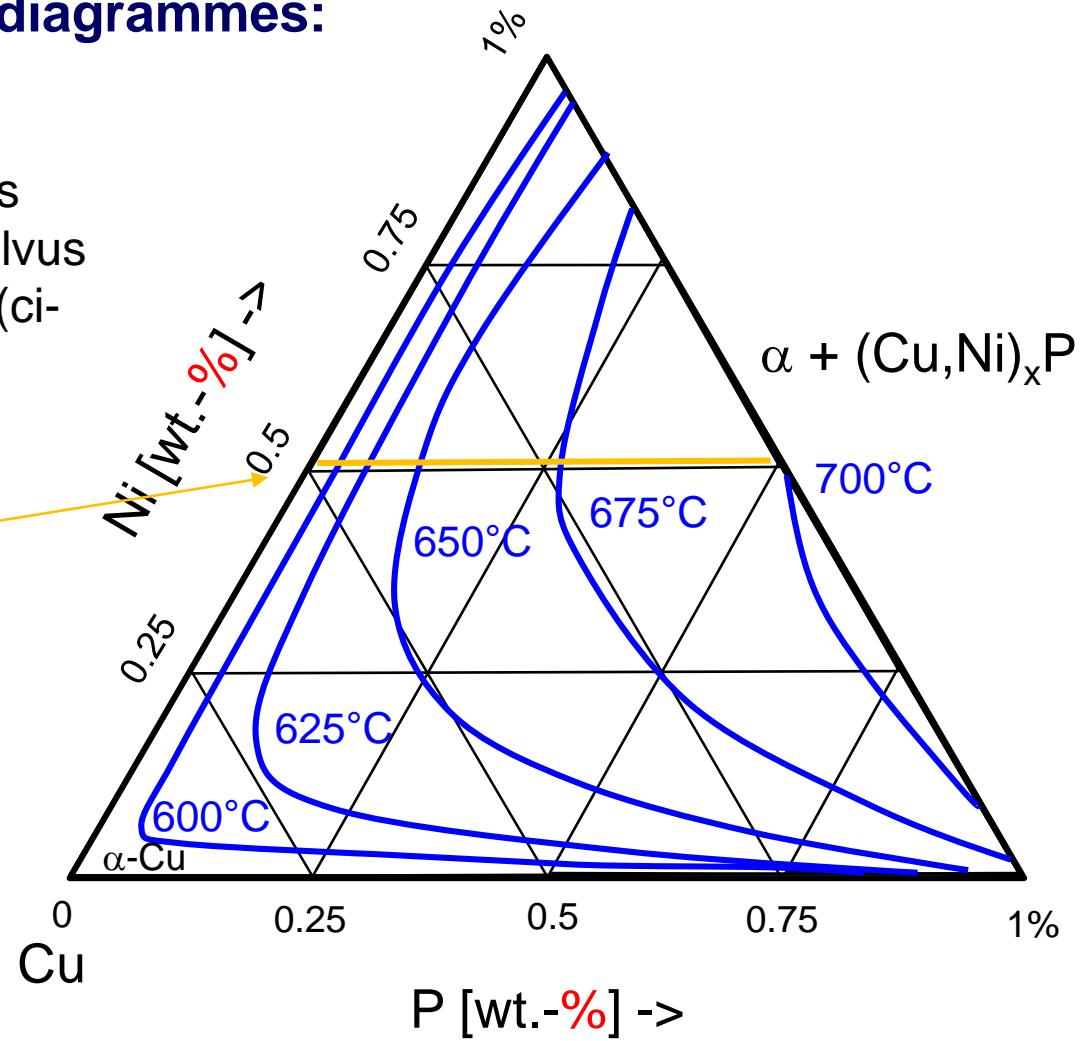
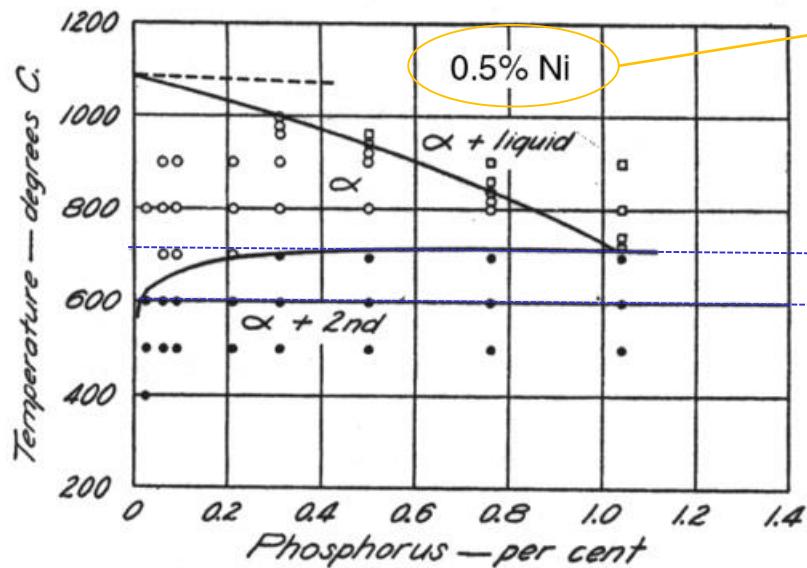
C. Coupes en quasi-binaire:



2. Diagrammes de phases des ternaires

D. Choisir des petites portions de diagrammes:

Solubilité du phosphore dans les alliages Cu-Ni-P alloys. Lignes de niveaux du solvus (à droite) et diagramme pseudo-binaire (ci-dessous):



2. Diagrammes de phases des ternaires

Les logiciels de thermodynamiques (ex ThermoCalc®) sont très utiles pour calculer et représenter les diagrammes de phases multi-éléments.

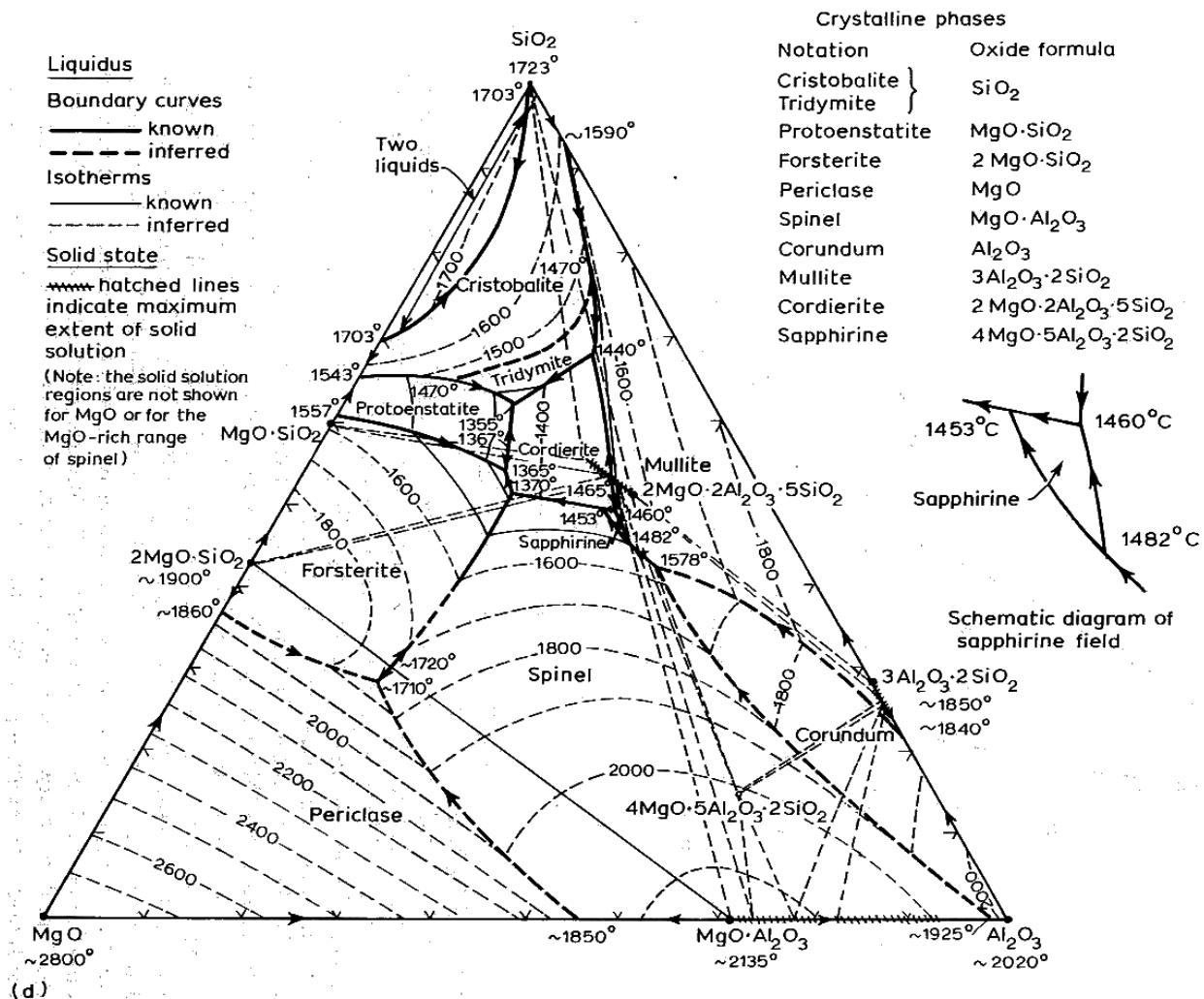


Fig. 7.10 (cont.)

2. Diagrammes de phases multi-éléments

Calphad (included in

Thermo-Calc Software

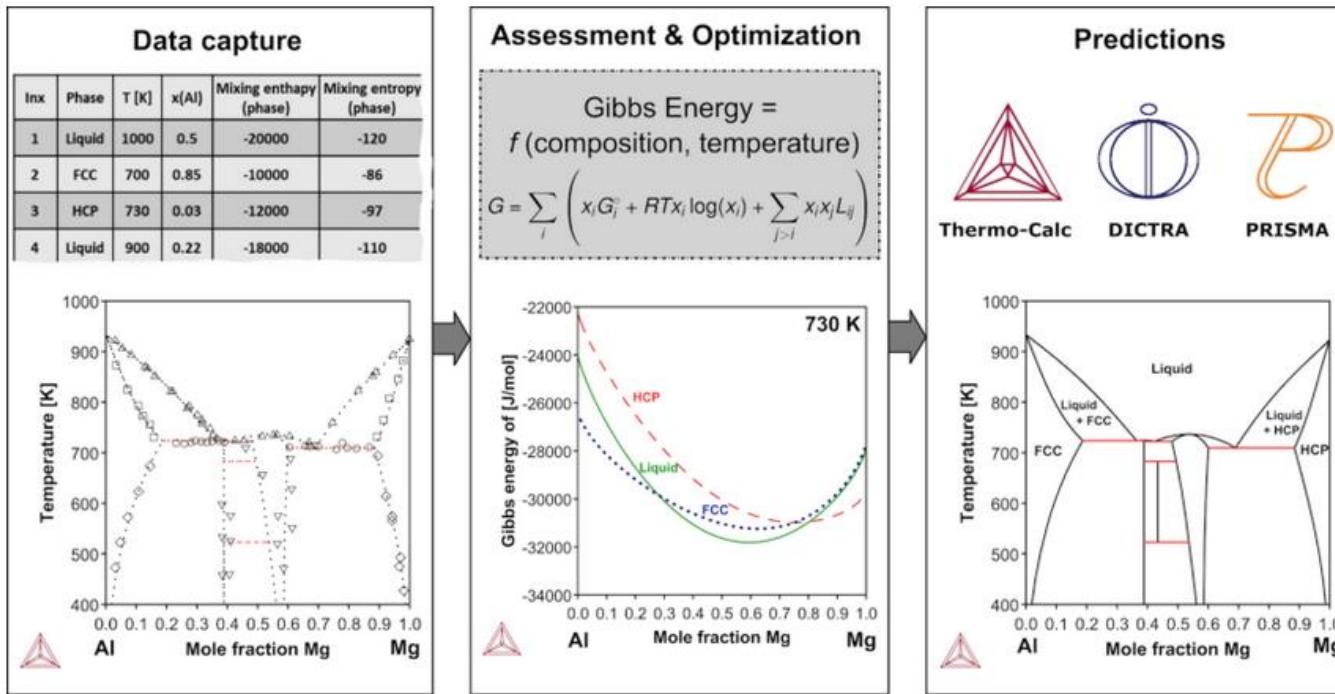


Figure 2. The first panel shows the first step of the assessment process. The experimental data on a system is collected by materials experts. The diagram in this panel illustrates the phase equilibria data for the Al-Mg system. Note that the dashed-line is only a guide to the eye. After the materials scientist identifies all phases and their crystal structures for a given system, a model is assigned for the Gibbs energy of each phase. This model is basically a polynomial function of composition and temperature, and terms in the function varies from phase to phase. The free model parameters are fitted to the experimental data. This step is performed for all phases together, in other words, a multi-phase model optimization because the model parameters of all phases are interconnected to each other. A plot of Gibbs energy functions with optimized model parameters for three phases that exist at 730 K for the Al-Mg system is given in the second panel. With such critically optimized model parameters, we can then map the phase diagram through the minimization of the Gibbs energy function as shown in the third panel.

<https://thermocalc.com/about-us/methodology/the-calphad-methodology/>

2. Diagrammes de phases multi-éléments

Attention: Ces logiciels ont besoin de données expérimentales ou de bases de données expérimentales. Les calculs sont une aide utile pour explorer des gammes de compositions et de températures inexplorées, mais ils peuvent être imprécis!

Diagramme binaire Ge-Ni calculé (lignes) comparé à des expériences post-calcul (carrés, triangles, croix).

(Courtesy: Shan Jin, EMPA)

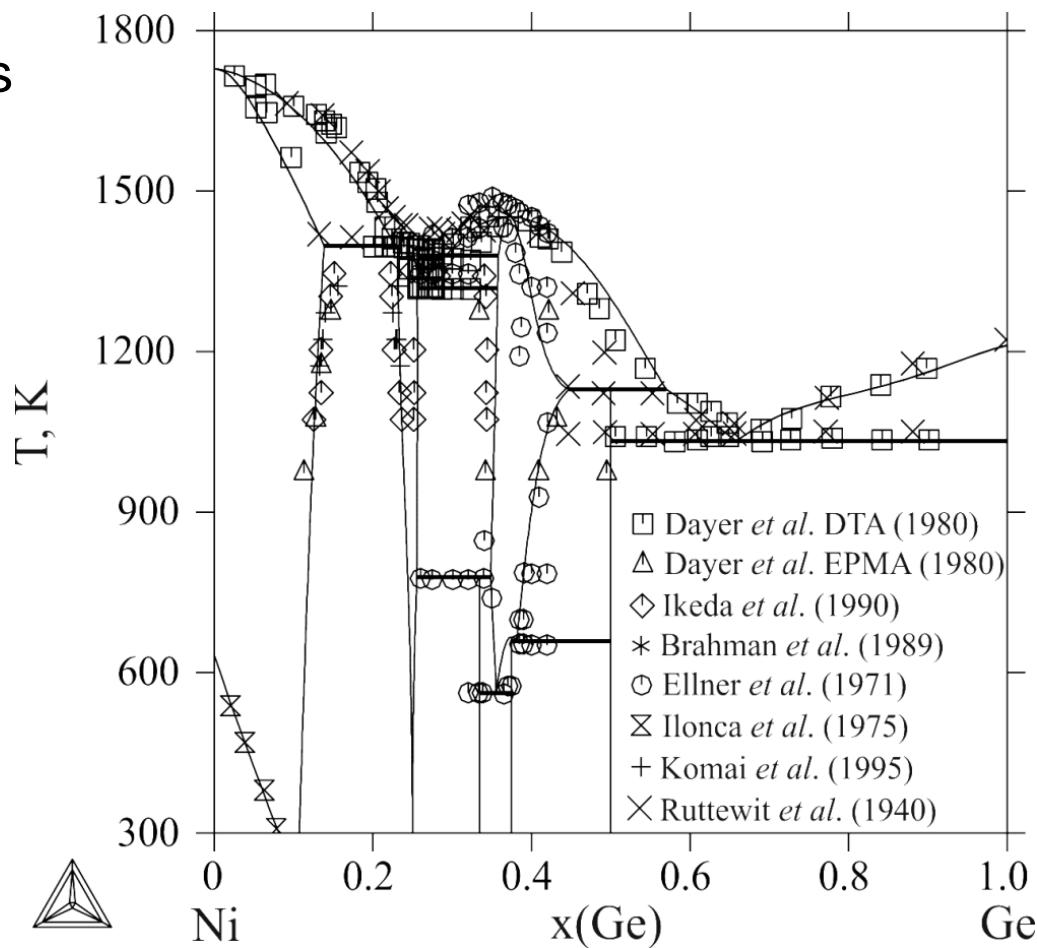


Diagramme de phases vs. Réalité

- Equilibre global, règle des bras de levier
- Seules les phases stables sont prises en compte
- Diffusion considérée comme totale, pas d'effet de taille.
- Pas de notion de temps ou de cinétique
- En général le refroidissement ne permet pas un équilibre global, mais juste au mieux des équilibres locaux. Voir par exemple formation d'un solide non-homogène et présence du liquide sous la température du solidus à c_0 .
- Des phases métastables sont souvent présentes, et elles sont essentielles pour obtenir de bonnes propriétés! → martensite obtenue par trempe ou nanoprécipités par traitements thermiques « courts », par ex. θ' dans Al-Cu ou β' dans AlMgSi.
- La taille des précipités doit être prise en compte (+ gradient de contraintes et de concentration)