

Exercices Series 2

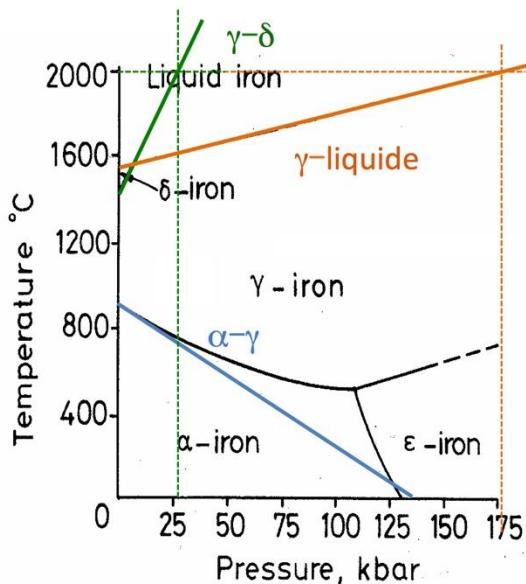
Solutions

1. Les transformations dans le fer

- a. Cet exercice fait appel à l'équation de Clausius–Clapeyron qui lie le changement de température d'équilibre d'une transition de phase en fonction d'un changement de la pression externe au changement en volume molaire et au changement en entropie lors de la transformation. Elle est donnée par :

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{eq} = \frac{dT_f}{dp} = \frac{\Delta V^m}{\Delta S^m} = T_f \frac{\Delta V^m}{L_f}$$

Les valeurs pour $(dT/dp)_{eq}$ peuvent être tirées du diagramme donné dans l'énoncé. On trouve :



Transition $\alpha \rightarrow \gamma$: $(dT/dp)_{eq} = -910K/135kbar$

Transition $\gamma \rightarrow \delta$: $(dT/dp)_{eq} = 610K/27kbar$

Transition $\delta \rightarrow l$: $(dT/dp)_{eq} = 462K/177kbar$

Pour trouver l'entropie de transformation il faut calculer le changement en volume molaire lors de la transformation. Avec les valeurs de l'énoncé pour les paramètres de maille à la température de transition à 1 bar on trouve pour les volumes molaires respectifs:

$$V^{m,\alpha} = \frac{a_\alpha^3}{2} N_A = \frac{(0.2906 \times 10^{-9} m)^3}{2} 6.022 \times 10^{23} = 7.389 \times 10^{-6} m^3 \text{mole}^{-1}$$

et

$$V^{m,g} = \frac{a_g^3}{4} N_A = \frac{(0.3648 \times 10^{-9} m)^3}{4} 6.022 \times 10^{23} = 7.309 \times 10^{-6} m^3 \text{ mole}^{-1}$$

$\Delta V^{m,\alpha \rightarrow \gamma}$ est donc $\approx -8 \cdot 10^{-8} m^3 \text{ mole}^{-1}$.

L'entropie de transformation de $\alpha \rightarrow \gamma$ peut donc être estimée à:

$$\Delta S_m^{\alpha \rightarrow \gamma} = -8 \cdot 10^{-8} m^3 \text{ mole}^{-1} \frac{135 \cdot 10^8 N \cdot m^{-2}}{-910 K} = 1.2 J \text{ mole}^{-1} K^{-1}$$

À l'équilibre

$$\Delta G^{m,\alpha \rightarrow \gamma} = 0 \quad \text{et donc} \quad \Delta H^{m,\alpha \rightarrow \gamma} = T^{\alpha \rightarrow \gamma} \Delta S^{m,\alpha \rightarrow \gamma}$$

$$\text{avec } T^{\alpha \rightarrow \gamma} = 1183 K, \quad \text{donc } \Delta H^{m,\alpha \rightarrow \gamma} = 1.41 kJ/mol$$

En prenant pour masse atomique du fer 55.85 g/mol, $\Delta H^{m,\alpha \rightarrow \gamma} = 25.2 kJ/kg$

b. Changement de volume lors de la transformation d'austénite γ en ferrite δ

Avec la pente $(dT/dp)_{\gamma \rightarrow \delta}$ tirée du diagramme en haut et avec l'équation de Clausius-Clapeyron on trouve:

$$\Delta V^{m,\gamma \rightarrow \delta} = \left(\frac{dT}{dP} \right) \frac{\Delta H^{m,\gamma \rightarrow \delta}}{T^{\gamma \rightarrow \delta}} = \left(\frac{dT}{dP} \right) \frac{\Delta H^{m,\gamma \rightarrow \delta}}{T^{\gamma \rightarrow \delta}} = \left(\frac{610}{27 \cdot 10^8} \right) \frac{837}{1667} = 1.13 \cdot 10^{-7} m^3/mol$$

c. Dilatométrie :

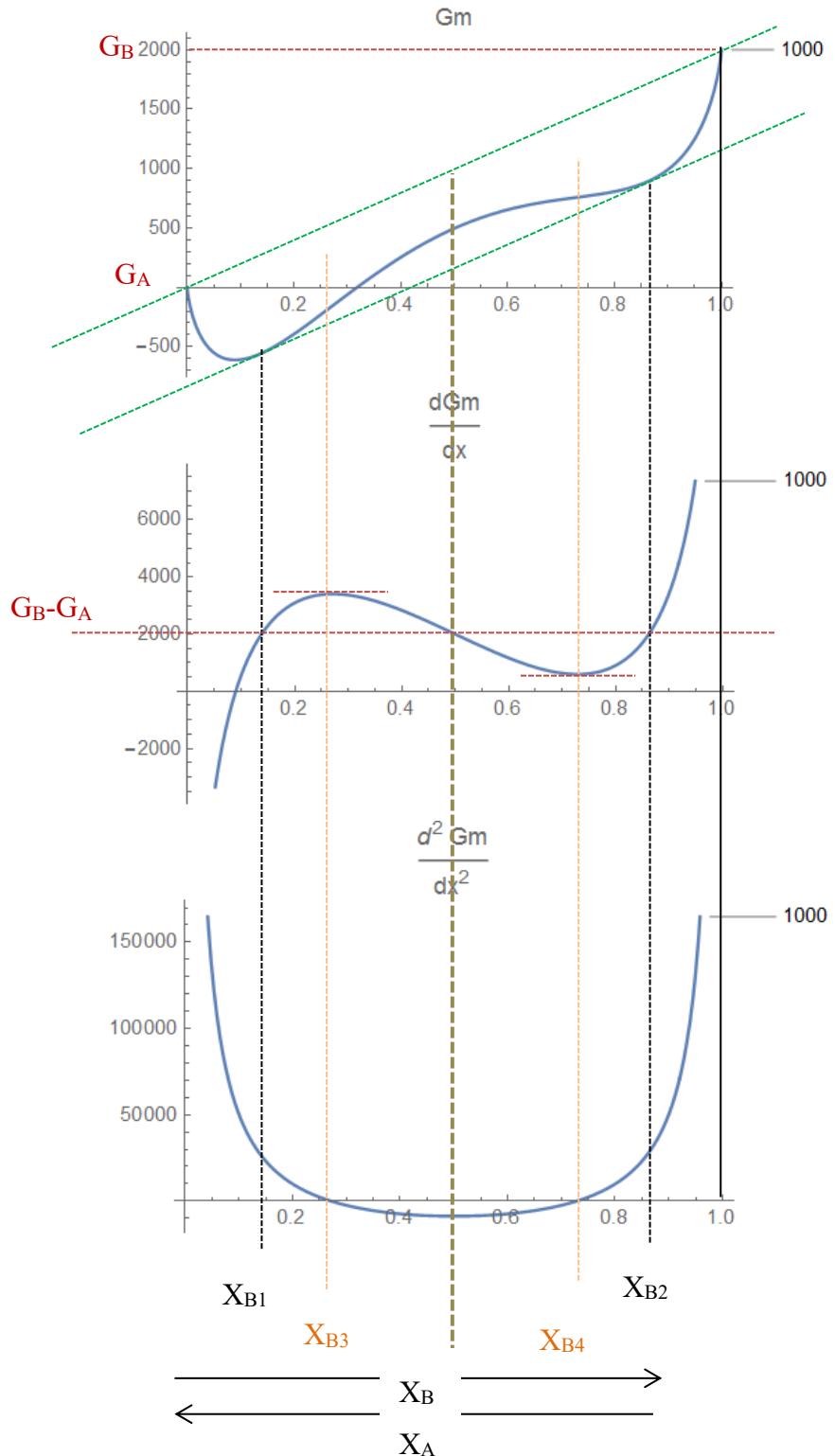
L'acier est dans un état initial 100% ferrite. Au chauffage la ferrite commence à se transformer en austénite à $T = A_s$, et la transformation est complète à $T = A_f$. Au refroidissement la transformation inverse de l'austénite en ferrite se produit à plus basse température, la ferrite apparaît à F_s et arrête de se former à F_f . Attention cependant la transformation n'est pas complète car le refroidissement était assez rapide (le taux de refroidissement n'est toutefois pas précisé). L'austénite restante finit de se transformer en martensite : le début a lieu à M_s et la transformation est complète à M_f . Au final après un cycle la structure est un mélange de ferrite et de martensite. Les phases ferrite et martensite sont toutes deux bcc. La seule différence entre elles est que la martensite contient du carbone en sursaturation, mais les deux phases ont le même coefficient de dilatation comme le montre la superposition parfaite de la courbe aux basses températures (entre 20°C et 300°C) entre la montée et la descente.

Le coefficient de dilatation linéaire (en dilatométrie on mesure l'allongement le long d'une direction) est approximativement de $23 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour l'austénite et de $15 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour la ferrite.

Le coefficient de dilatation volumique est approximativement trois fois le coefficient de dilatation linéaire. En effet $l(T + \Delta T) = (1 + \alpha \Delta T)l(T)$ donc $l^3(T + \Delta T) = (1 + \alpha \Delta T)^3 l^3(T)$ avec $\alpha \Delta T \ll 1$, donc $(1 + \alpha \Delta T)^3 \approx 1 + 3\alpha \Delta T$

2. Regular solutions and miscibility gap

- a. En examinant les courbes nous voyons qu'il existe une température critique T_c . Pour $T < T_c$ il y a démixtion et les compositions X_{B1} et X_{B2} sont données par la tangente commune. Lorsque la température augmente les compositions X_{B1} et X_{B2} se rapprochent pour ne former qu'une seule $X_{B1} = X_{B2} = \frac{1}{2}$ à $T = T_c$. Pour $T > T_c$ il n'y plus de démixtion, la phase stable est celle du mélange A et B. La courbe la plus proche de à $T = T_c$ est en violet sur la Fig3. Elle correspond à une température de 1300K.
- b. Examinons de plus près en Fig. 3 de l'énoncé une des courbes qui correspond à ce cas, ; par exemple celle à 1000K (en vert sur la Fig3 de l'énoncé).



Courbe de G et ses dérivées pour une température $T < T_c$ (ici $T = 1000K$)

Les compositions des phases pauvres et riches en B sont X_{B1} et X_{B2} donnés par la tangente commune (en pointillé vert). Ces points sont symétriques autour de la valeur $x = \frac{1}{2}$. Pour le prouver écrivons $G^m(x)$ comme la somme d'une fonction affine de x et d'une fonction $S(x)$ symétrique de part et d'autre de $x = \frac{1}{2}$, i.e. $S(x) = S(1 - x)$. Nous avons en effet $G^m(x) = G_A^m + (G_B^m - G_A^m)x + S(x)$ avec $S(x) = RT \ln x + RT(1 - x) \ln(1 - x) + \Omega x(1 - x)$. On vérifie aisément que $S(x) = S(1 - x)$. Comme $S(x)$ est une fonction symétrique autour de la valeur $x = \frac{1}{2}$, la dérivée est antisymétrique, $S'(x) = -S'(1 - x)$. Pour des valeurs de x symétriques de part et d'autre de $x = \frac{1}{2}$, nous avons $G'(x) = (G_B^m - G_A^m) + S'(x)$ et $G'(1 - x) = (G_B^m - G_A^m) + S'(1 - x)$, donc si $G'(x) = G'(1 - x)$, c'est forcément que $S'(x) = S'(1 - x)$, or nous avons vu que $S'(x) = -S'(1 - x)$, donc $S'(x) = S'(1 - x) = 0$, et par conséquent $G'(x) = G'(1 - x) = (G_B^m - G_A^m)$ qui est bien la pente de la tangente commune (parallélisme des droites vertes en pointillés).

c. Il existe aussi deux points d'infexion $\frac{d^2G^m}{dx^2} = 0$, X_{B3} et X_{B4} , qui sont eux symétriques autour de la valeur $x = \frac{1}{2}$ (car $\frac{d^2G^m}{dx^2}$ est symétrique autour de $x = \frac{1}{2}$).

A la température critique T_c , les 4 points X_{B1} , X_{B2} , X_{B3} , X_{B4} se réduisent en seul point qui est forcément en $x = \frac{1}{2}$. La condition recherchée est donc $\frac{d^2G^m}{dx^2}(\frac{1}{2}) = 0$ et $T = T_c$. Comme $\frac{d^2G^m}{dx^2} = RT \left(\frac{1}{1-x} + \frac{1}{x} \right) - 2\Omega$, la condition s'écrit

$$2RT_c = \Omega$$

soit, avec les valeurs numériques de l'énoncé, $T_c = 1265$ K

d. Courbe du solvus :

Nous savons que pour $T < T_c$ les fractions d'équilibre de la lacune de miscibilité X_{B1} et X_{B2} sont symétriques, $X_{B1} = x$ et $X_{B2} = 1 - x$. La fraction x vérifie $G'(x) = G'(1 - x) = G_B^m - G_A^m$ comme vu en b), ou directement $S'(x) = 0$ comme vu en b). De cette dernière nous avons

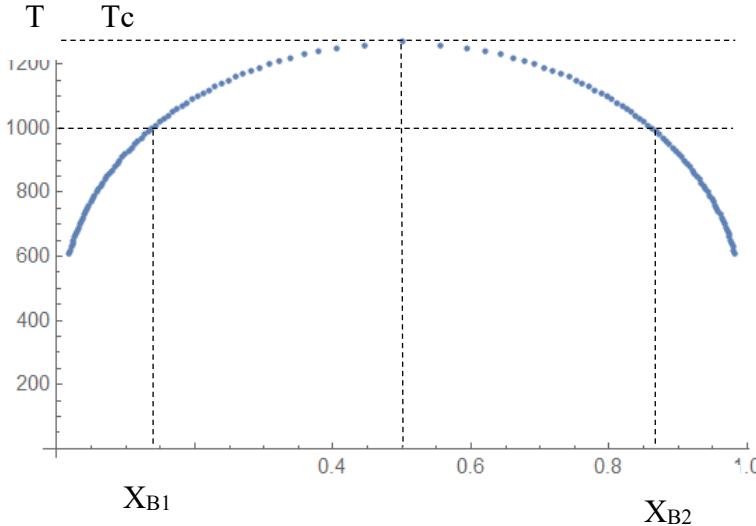
$$RT \ln x - RT \ln(1 - x) + \Omega(1 - 2x) = 0$$

Pour chaque température fixée, nous pouvons donc déduire numériquement la valeur de x (en fait les deux valeurs symétriques x et $1 - x$). Le graphique des solutions est donné ci-après.

```

ListPt = {}
For[t = 600, t <= Tc, t = t + 10;
  sol = NSolve[Rt (Log[x] - Log[1 - x]) + Ω (1 - 2x) == 0 && 0 < x < 1, x];
  x1 = N[x /. sol][[1]];
  x2 = N[x /. sol][[3]];
  ListPt = Append[ListPt, {x1, t}];
  ListPt = Append[ListPt, {x2, t}];
]
ListPlot[ListPt]

```



Lacune de miscibilité d'une solution régulière

Note 1: Il existe une autre façon pour trouver l'équation du gap de miscibilité, $S'(x) = 0$. Thermocalc fonctionne par minimisation de l'énergie de Gibbs totale qui est la somme des énergies de Gibbs individuelles de chaque phase de fonction connue. Appliquons cette approche en considérant la phase pauvre en B de composition x et la phase riche en B de composition $1 - x$. Appelons y et $1 - y$ la fraction molaire respective de chaque phase. Nous écrivons donc

$$G_{tot}^m(x) = y G^m(x) + (1 - y)G^m(1 - x)$$

et la fonction $G^m(x) = G_A^m + \Delta G x + S(x)$ avec $\Delta G = (G_B^m - G_A^m)$

Il s'agit de minimiser la fonction $G_{tot}^m(x)$ avec la contrainte sur le bilan molaire qui est

$$yx + (1 - y)(1 - x) = X_B = \text{Cst} \text{ (fraction molaire en B de l'alliage)}$$

Nous avons donc un système à optimiser sous la forme

$$\begin{cases} f(x, y) = y G^m(x) + (1 - y)G^m(1 - x) & f \text{ à optimiser} \\ g(x, y) = (2y - 1)x - y = X_B & g \text{ contrainte} \end{cases}$$

Thermocalc fonctionne en utilisant les multiplicateurs de Lagrange. Je propose ici une solution d'optimisation sans avoir recours aux multiplicateurs ; elle consiste à dériver les deux fonctions. L'optimum de la fonction f est obtenue quand sa dérivée est nulle. Quant à la fonction de contrainte g , étant constante, sa dérivée est aussi nulle :

$$\begin{cases} df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = ((2y - 1)S'(x) + \Delta G)dx + \Delta G(1 - 2x)dy = 0 \\ dg(x, y) = \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy = (2y - 1)dx + (1 - 2x)dy = 0 \end{cases}$$

Ceci pour un vecteur de dérivation (dx, dy) qui est non nul. Le déterminant du système doit donc lui être nul, et donc

$$\begin{vmatrix} (2y - 1)S'(x) + \Delta G & \Delta G (1 - 2x) \\ (2y - 1) & (1 - 2x) \end{vmatrix} = 0$$

Soit $x = \frac{1}{2}$ ou/et $y = \frac{1}{2}$

Soit $S'(x) = 0$. Nous retrouvons donc l'équation.

e. Le diagramme de phase Pt-Ir n'est pas exactement symétrique, donc la solution n'est pas exactement régulière. Les interactions atomiques font dévier la distribution des atomes A et B d'une distribution « statistique » dans laquelle leur probabilité de présence sur le réseau cristallin serait proportionnelle à leur fraction molaire.

Note : Si on utilisait malgré tout la formule de la solution régulière, on trouverait: $\Omega = 2RT_c = 20.7 \text{ kJ/mol}$. C'est une valeur très proche de celle-ci qui avait été choisie (volontairement) pour les questions a-d.

Note 2 : Pour $T < T_c$ et un composition X comprise entre X_{B2} et X_{B3} , la décomposition en deux phases de compositions X_{B2} et X_{B3} se produit de façon spontanée et progressive ; ce type de transformation est appelée décomposition spinodale. Pour une composition X comprise entre X_{B1} et X_{B2} , ou entre X_{B3} et X_{B4} , la décomposition nécessite de franchir un gap en énergie, la transformation se produit alors sous forme de germination/croissance comme pour la précipitation.