

Diagrammes de phases

I – Notion de phases.

C'est l'état sous lequel on trouvera un constituant A ou un mélange de constituants A+B. Pour définir une phase, il faut s'assurer que le système est bien homogène (même composition chimique et mêmes propriétés en tout point).

- Phase gazeuse.
Tous les gaz sont miscibles en toutes proportions. Une phase gazeuse peut avoir un ou plusieurs constituants : air (N_2 , O_2 , H_2O ...).
- Phase liquide. Certains liquides sont miscibles : eau + alcool (1 phase), d'autres non : eau + huile (2 phases).
- Phase solide. En général les solides sont non miscibles et il y a autant de phases que de constituants sauf dans le cas des solutions solides (alliages).

Un diagramme de phases représente donc les états sous lesquels on retrouve les constituants dans les différents domaines de température et de pression.

II – Variables d'un système.

Ce sont des variables intensives.

- Variables de position :

Nombre de constituants indépendants : dans $CaCO_{3(sol)} \rightleftharpoons CaO_{(sol)} + CO_{(gaz)}$, il y a 3 constituants (i) et une relation (p);

le nombre n de constituants indépendants est $n = i - p = 3 - 1 = 2$.

Dans un système à n constituants indépendants, il y a $(n - 1)$ variables de position.

Dans le système $AB \rightleftharpoons A + B$, il y a $n = 3 - 1 = 2$ constituants indépendants; il suffit d'une variable de position pour fixer la composition: % en mole ou en poids de A ou de B.

- Variables d'action : T et P

Chaleur	T (température)	si T = Cste	Diagramme isotherme
Travail	P (pression du système)	si P = Cste	Diagramme isobare

III – Variance d'un système.

La variance d'un système est le nombre de facteurs que l'on peut faire varier indépendamment les uns des autres sans provoquer la rupture de l'équilibre.

Soit un système formé de φ phases ($\alpha, \beta, \delta, \epsilon \dots$). Dans la phase α il y a i constituants et n_i^α est le nombre de moles du constituant i dans la phase α .

La fraction molaire du constituant i dans la phase α est définie par $x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{\sum n^\alpha}$. Pour toutes les phases, on peut écrire :

α	x_1^α	x_2^α		x_i^α
β	x_1^β	x_2^β		x_i^β
φ	x_1^φ	x_2^φ		x_i^φ

Avec $x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_i^\alpha = 1$

Il faudra connaître ($\varphi \cdot i$) relations de concentrations (variables de positions) avec une relation entre les variables ; on a $\varphi \cdot (i - 1)$ variables de concentration et 2 variables d'action (P et T). Donc :

$$\text{Nombre de variables} = \varphi \cdot (i - 1) + 2$$

Il y a des conditions restrictives: Le potentiel chimique d'un constituant est le même à l'équilibre dans toutes les phases : il y a donc $i \cdot (\varphi - 1)$ conditions restrictives. Si p est le nombre de relations entre les constituants:

$$v = \varphi \cdot (i - 1) + 2 - i \cdot (\varphi - 1) - p = (i - p) + 2 - \varphi \quad \text{avec } n = i - p \text{ (nombre de constituants indépendants).}$$

On obtient alors l'expression de la variance d'un système: $v = n + 2 - \varphi$ *Règle des phases - Loi de Gibbs*

Exemples :

- Glace ↔ Eau : $n=2-1=1$; $\phi=2$ donc $v = n+2-\phi=1+2-2=1$
Equilibre monovariant: il faut fixer soit T soit P.
- $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$ (à 2000°C) : $n=3-1=2$; $\phi=1$ donc $v = n+2-\phi=2+2-1=3$
Equilibre trivariant: il faut fixer T, P et une autre variable comme la pression partielle de l'un des gaz.
- $Fe_3O_4 + 4CO \rightleftharpoons 3FeO + 4CO_2$ $n=4-1=3$; $\phi=3$ (2 solides et 1 gazeuse) donc $v = n+2-\phi=3+2-3=2$ il faut fixer T et P pour définir l'équilibre.

Variance relative : $v = n+1-\phi$ (on néglige alors l'action de la pression: la pression est constante = 1atm).

IV – Equilibre liquide-solide - (binaires)

- Mode de représentation à P=Cste : $v = n+1-\phi = 3-\phi$

On trace $T = f(\text{composition})$ en % molaire (ou % atomique).

La courbe de **liquidus** est la courbe au-dessus de laquelle n'existe que du liquide.

La courbe de **solidus** est la courbe au-dessous de laquelle n'existe que du solide.

- **v=0** (point invariant) $\phi = 3$ Transformation isotherme, domaine triphasé
- Exemples : liquide ↔ solide (1) + solide (2) c'est le cas de l'eutectique
 solide (3) ↔ solide (1) + solide (2) c'est le cas de l'eutectoïde
- **v=1** (on fixe T) $\phi = 2$ Domaine biphasé
- **v=2** (on fixe T et la composition) $\phi = 1$ Domaine monophasé

Règle des moments chimiques (ou des leviers).

Dans un domaine biphasé, il est intéressant de connaître la proportion des phases en présence dans le mélange pour une température donnée.

A la température T, le mélange de composition X (point N) est constitué des phases ϕ_1 (liquide) et ϕ_2 (solide) :

- Si m_1 est la masse de ϕ_1 (composition massique X_1 , en M)
- Et m_2 est la masse de ϕ_2 (composition massique X_2 , en P)
- m masse du mélange de départ ($m = m_1 + m_2$) :

$$m_1 \frac{X_1}{100} + m_2 \frac{X_2}{100} = m \frac{X}{100}$$

$$m_1 X_1 + m_2 X_2 = mX = (m_1 + m_2)X$$

$$m_1(X - X_1) = m_2(X_2 - X)$$

Alors : $m_1.NM = m_2.NP$

Exemple

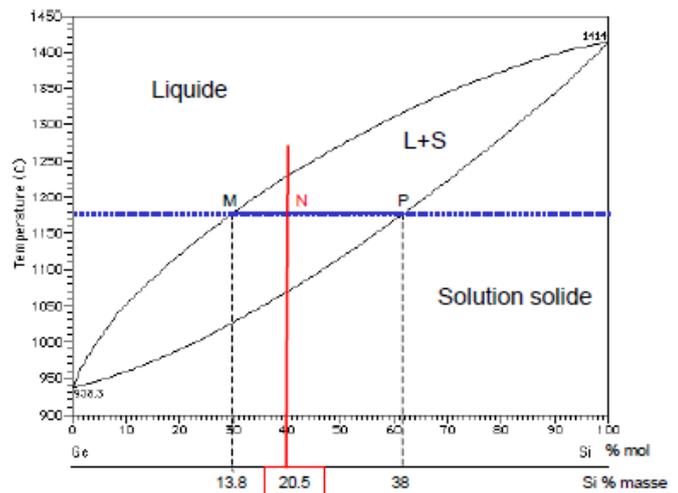
A 1180°C, 100g d'un mélange de Ge-Si à 20,5% en masse de silicium est constitué du mélange d'un solide et d'un liquide tel que :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{NP}{NM} = \frac{38 - 20.5}{20.5 - 13.8} = 2.612 \text{ si } m = m_1 + m_2 = 100g$$

$$\text{Alors } m_2 = \frac{m_1}{2.612} = \frac{m - m_2}{2.612} \text{ et } m_2 \cdot (2.612 + 1) = m = 100$$

$$m_2 = \frac{m}{3.612} = 27.8 \text{ g de solide de composition à 38\% massique en Si}$$

$$m_1 = 72.2 \text{ g de liquide de composition à 13.8\% massique en Si}$$



V – Les différents types de diagrammes liquide-solide.

Les points singuliers les plus importants sont les points eutectiques (mélange eutectique), points péritectiques et les points correspondant aux compositions définies :

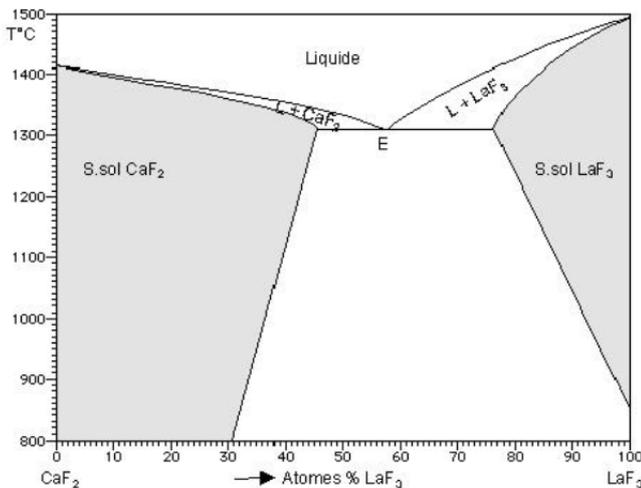
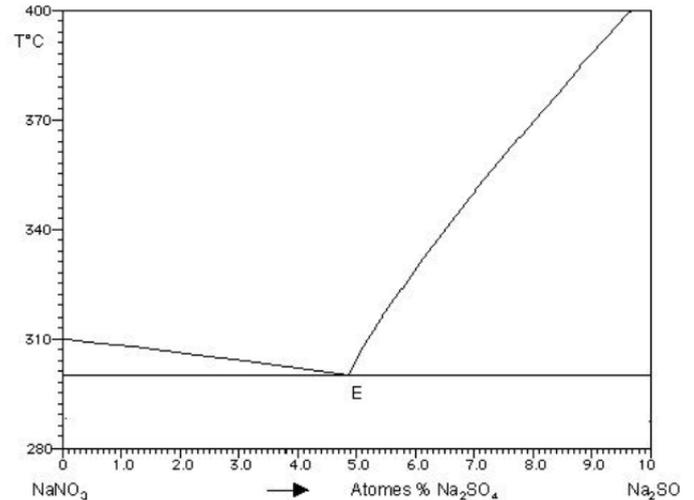
- **Eutectique** ($v=0$) en E

Exemple 1 : à droite, diagramme $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$

Eutectique simple

En E à $T = 301^\circ\text{C}$

liquide \leftrightarrow solide (NaNO_3) + solide (Na_2SO_4)



Exemple 2 : à gauche, Diagramme $\text{CaF}_2 - \text{LaF}_3$

Eutectique avec solution solide partielle

De part et d'autre du mélange eutectique E, on voit apparaître 2 solutions solides :

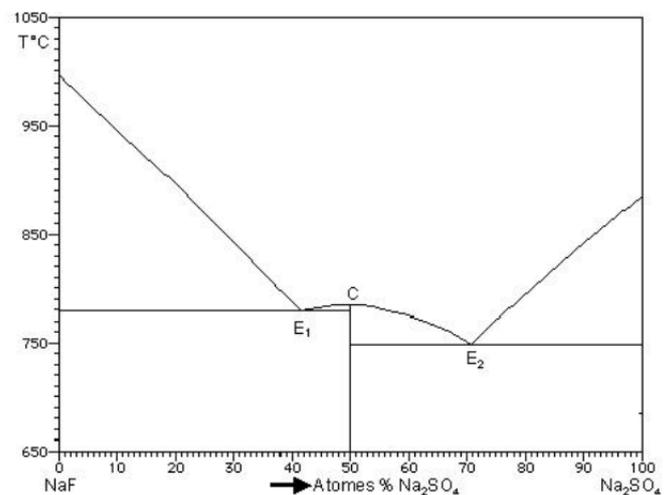
- à gauche : solution solide de LaF_3 dans CaF_2
- à droite : solution solide de CaF_2 dans LaF_3

- **Composés définis** (le liquide a la même composition que le solide)

Diagramme $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{SO}_4$

- 2 eutectiques E_1 et E_2
- En C (composé défini : $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$)

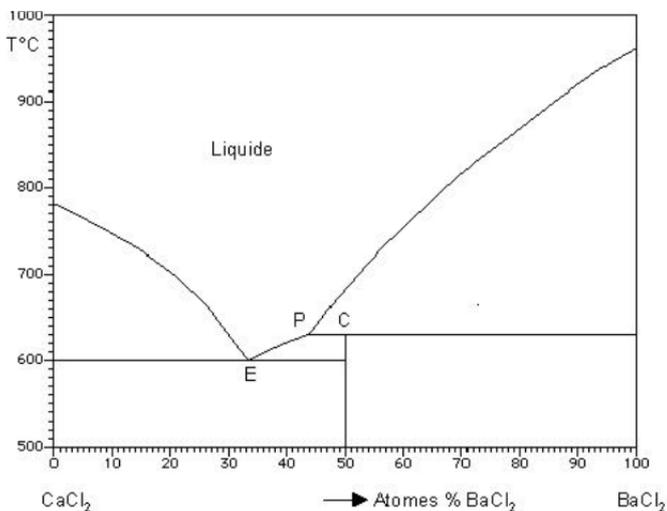
(solide ($\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$) \rightleftharpoons liquide ($\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$))



Exemple de composé défini à fusion non congruente
(le liquide n'a pas la même composition que le solide)

Diagramme $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$

- 1 eutectique
- A droite de l'eutectique E, sur le liquidus, un point de péritexie P
- le composé défini BaCaCl_4 à décomposition péritectique (fusion non congruente en C)
 BaCaCl_4 (solide) \rightleftharpoons BaCl_2 (solide) + liquide (composition P)

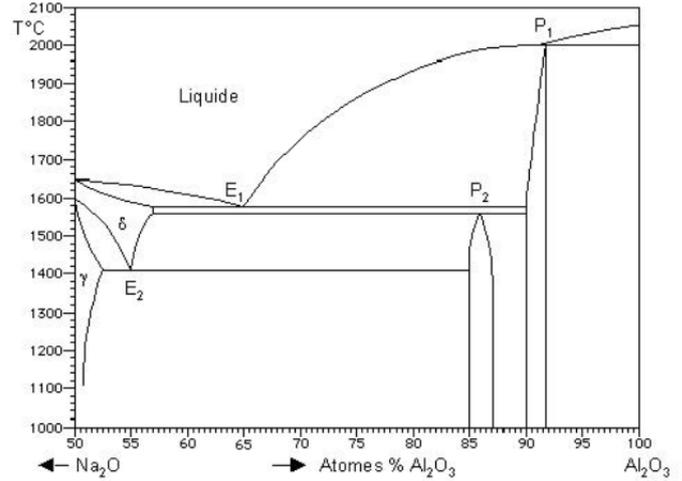


Remarques :

- Un domaine monophasé est toujours séparé par des domaines biphasés.
- Les lignes horizontales sur un diagramme binaire correspondent à des invariants de température ($v=0$).
- Un composé défini (y compris A et B) peut subir un changement de structure (transformation allotropique) souvent dénotée par une lettre grecque :
exemple $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$.

La transformation se traduit sur le diagramme par une horizontale car $v=0$.

- Les points singuliers des équilibres solide \leftrightarrow solide ont une terminaison en oïde : eutectoïde et peritectoïde
- Dans le diagramme $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$, on peut remarquer l'existence d'un eutectoïde (E_2'), d'un péritectoïde (P_2') et de solutions solides du côté Na_2O et des compositions à 87 et 92% de Al_2O_3 .

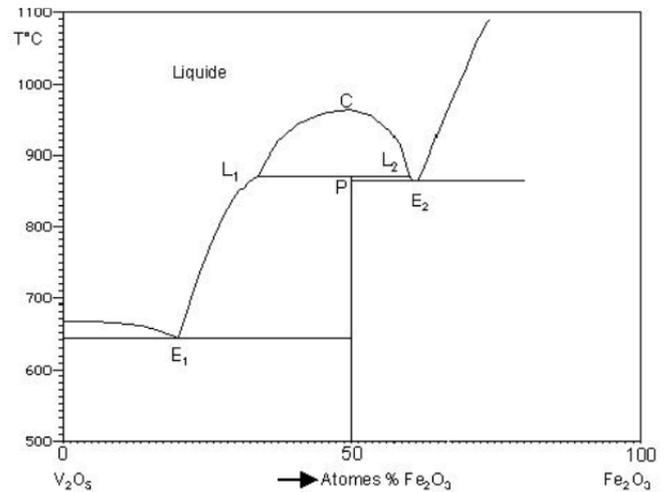


VI – Cas particuliers.

Diagramme monotectique.

On observe une lacune de miscibilité dans l'état liquide :

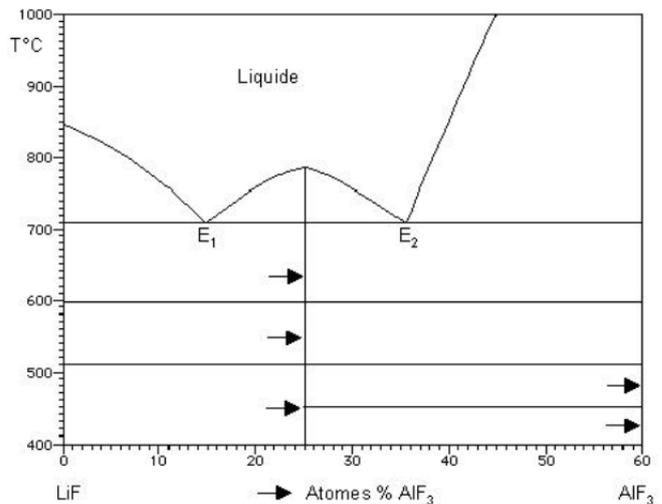
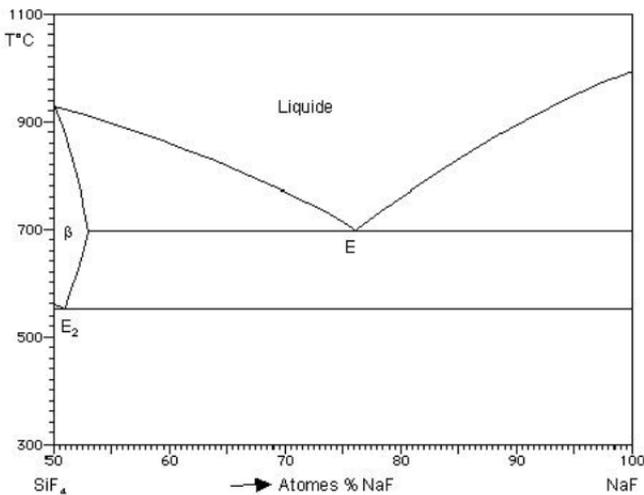
- le solide de composition $0.5 \text{V}_2\text{O}_5 - 0.5 \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{FeVO}_4)$, se décompose en P en donnant 2 liquides non miscibles entre eux.
- à la température du point C, les 2 liquides sont redevenus miscibles: le liquide a alors la même composition que le solide de départ.

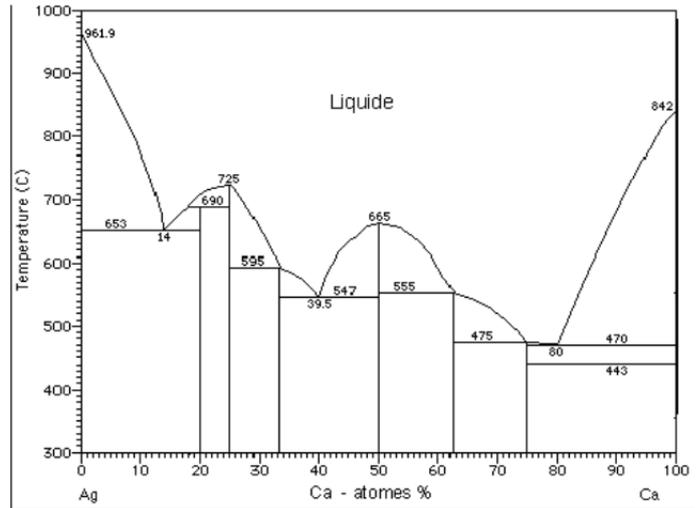
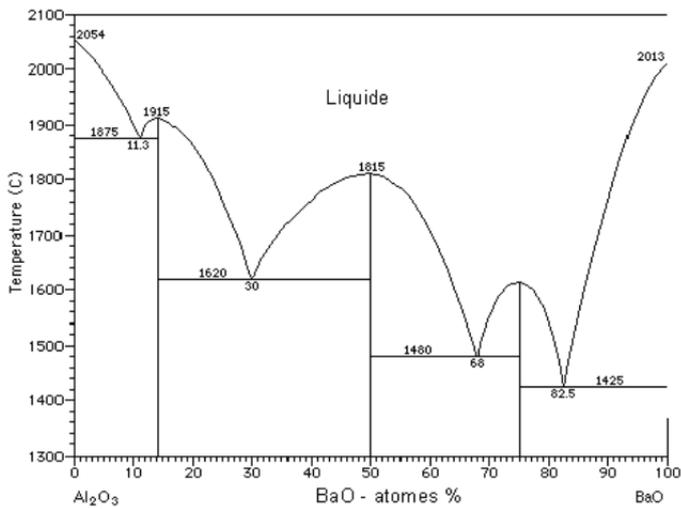


VII – Exemples de diagrammes.

Ci-dessous un ensemble de diagramme de phases liquide-solide typiques pour vous exercer.

Déterminez dans chacun d'entre eux, les compositions eutectiques, les formules des composés définis à fusion congruente ou à décomposition péritectique, les domaines des solutions solides, le contenu des différents domaines compris sous le liquidus.





VIII – Etude et caractérisation des diagrammes de phases liquide-solide.

- Analyse par diffraction X : Permet d'identifier les phases solides en présence.
 Consulter sur le serveur "La Chimie par le Web" : Les applications de la diffraction X.
- Analyse thermique
 - Analyse thermique simple : très simple d'emploi, sur 20g de matière; suivi des courbes de refroidissement en fonction du temps. La longueur des paliers (isotherme) permet de tracer la courbe de Tamman pour préciser les points singuliers. Méthode pratiquée en Travaux Pratiques.
 - Analyse thermique différentielle (ATD) : plus sophistiquée, sur 10 à 500mg de matière; suivi du comportement thermique en comparaison avec un échantillon témoin (étalon), possibilité d'accéder aux chaleurs de transformation et de détecter les transitions de phases. Le témoin type est la silice qui possède une transition de phase bien visible à 573°C ($\alpha - \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \beta - \text{SiO}_2$: $\Delta H = 2\text{cal/g}$)
- Observations microscopiques (Métallographie...)

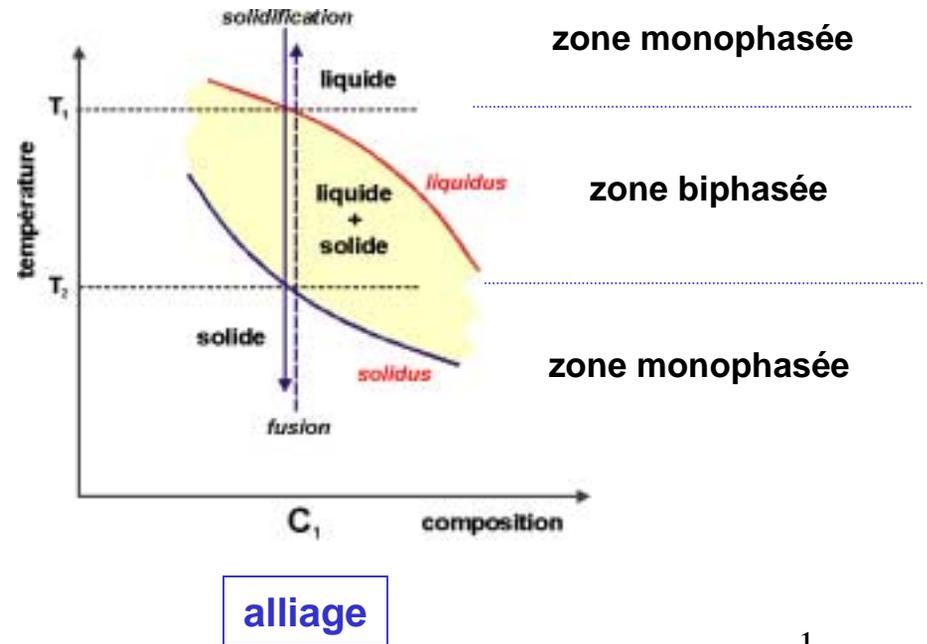
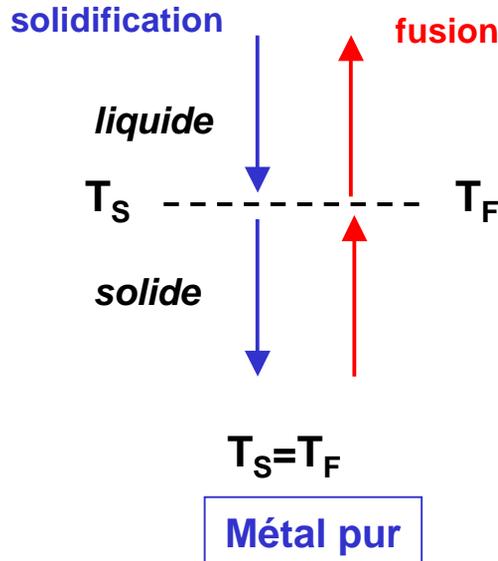
III – Les diagrammes de phases ou d'équilibre

définit la nature des phases présentes en fonction de la température et de la composition chimique

C'est un diagramme d'équilibre ce qui suppose que les variations de températures (chauffage ou refroidissement) soient infinies lentes

Ces diagrammes seront complétés par la suite par des diagrammes :

- TTT (transformations temps température)
- TRC (transformations refroidissement continu)



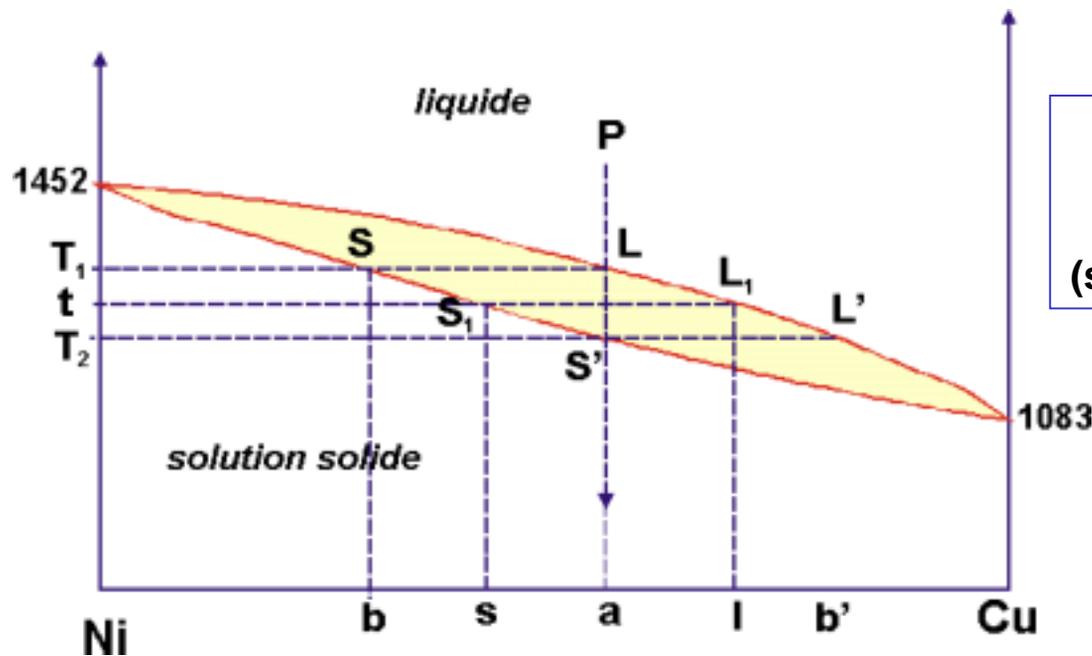


diagramme de phases
binaire
à un fuseau
(solution solide AB continue)

Alliage de composition a

$T > T_1$ liquide

$T = T_1$ apparition de cristaux solides (composition b)

au refroidissement

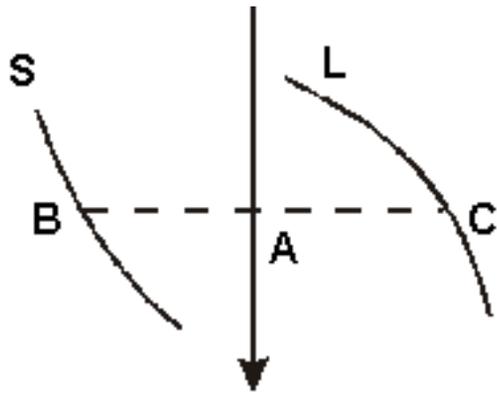
$T = t$ { liquide l
solide s

$T = T_2$ trace de liquide (composition b')

$T < T_2$ solide

➔ purification des métaux et alliages par fusion de zone

Proportion des phases à une température donnée :



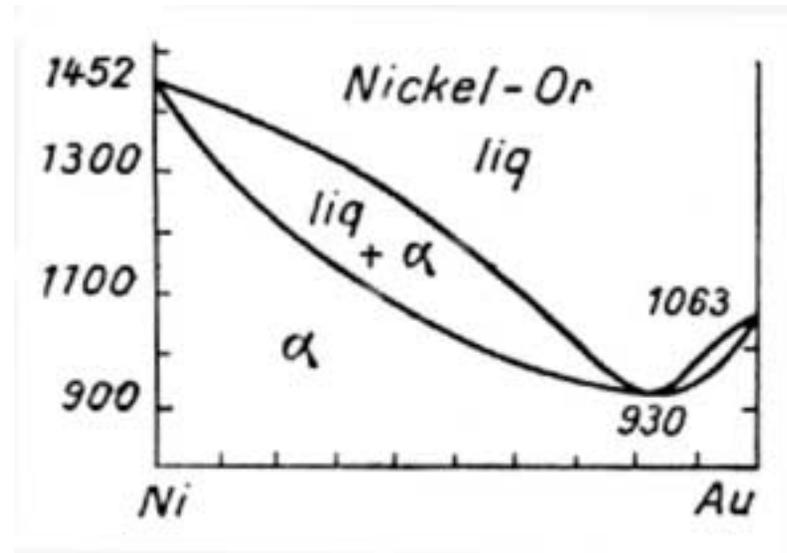
proportion liquide $\frac{AB}{BC}$

proportion solide $\frac{AC}{BC}$

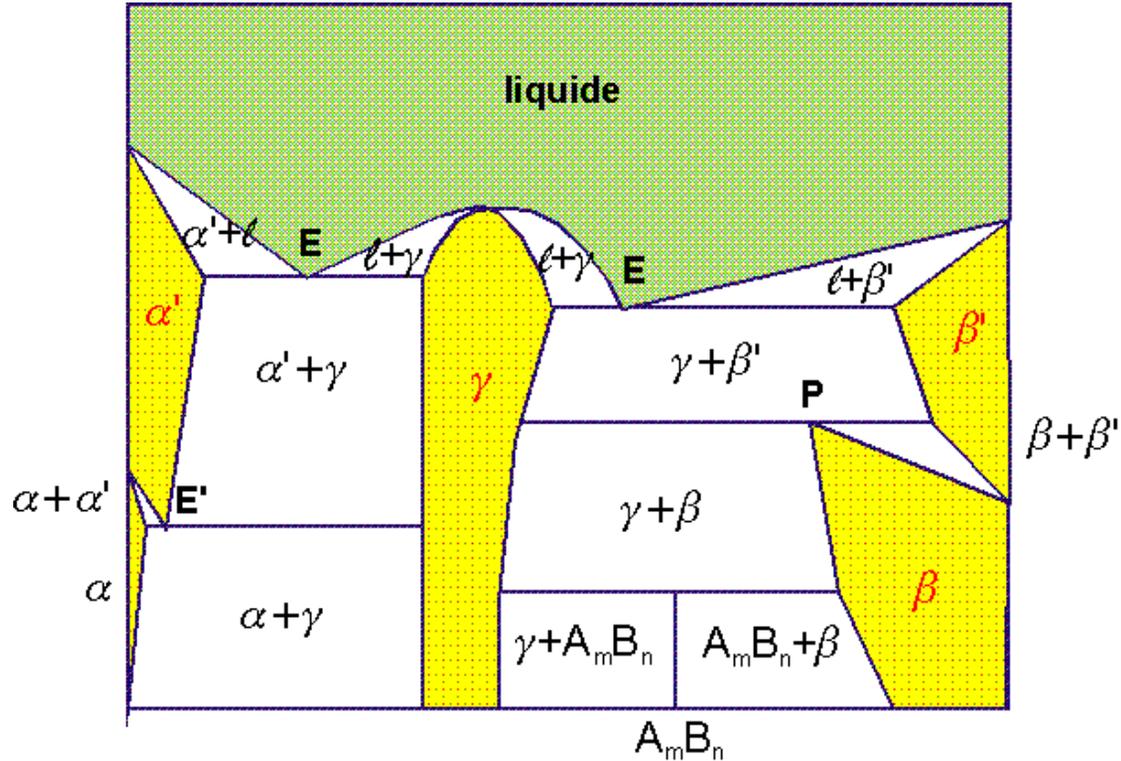
règle des segments inverses

**diagramme de phases
binaire
à 2 fuseaux
(solution solide AB continue)**

**l'alliage à 82% d'Au (18%Cu) se comporte
comme un métal pur (température de fusion
et de solidification unique à 930/950°C)**



Différentes phases rencontrées dans les diagrammes binaires



α α' γ β β' *solutions solides monophasées*

$\alpha+\gamma$ *solutions solides biphasées*

E : points eutectiques **E'** : point eutectoïde **P** : point péri-eutectoïde

A_mB_n *composé défini*

les diagrammes de phases sont régis par la règle de Gibbs qui définit la variance (c'est à dire le nombre de degré de liberté) en fonction du nombre de phases en présence...

Règle de GIBBS

$$v = n + 1 - \phi$$

n : nombre d'éléments

ϕ : nombre de phase

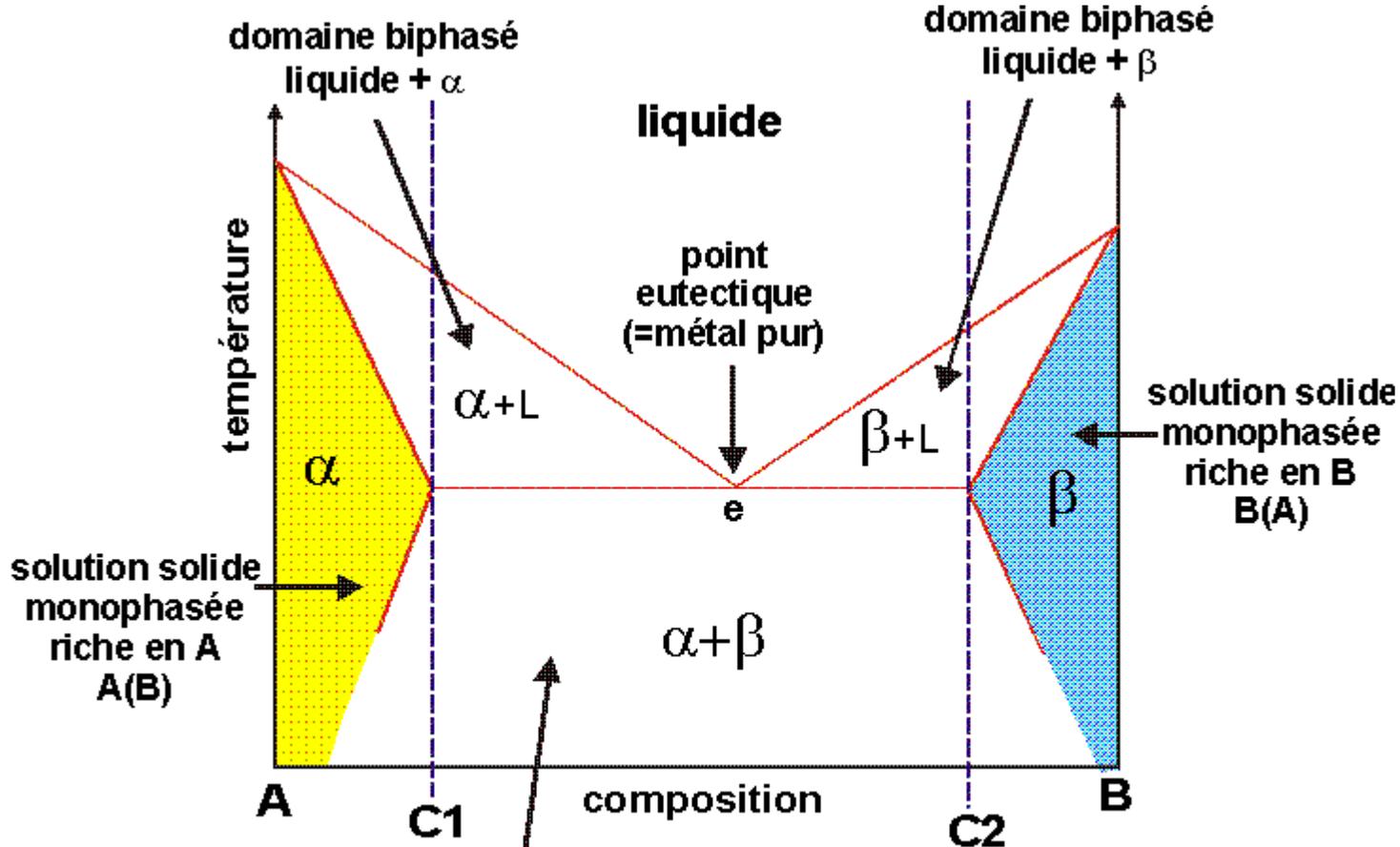
v : variance

*(température et
composition chimique)*

n=2 → **v = 3 - ϕ** {

- s.s monophasée : v=2
température et composition peuvent varier*
- s.s biphasée : v=1
à une température donnée la composition est fixée*
- eutectique ($\phi=3$) : v=0
la température et la composition sont fixées*

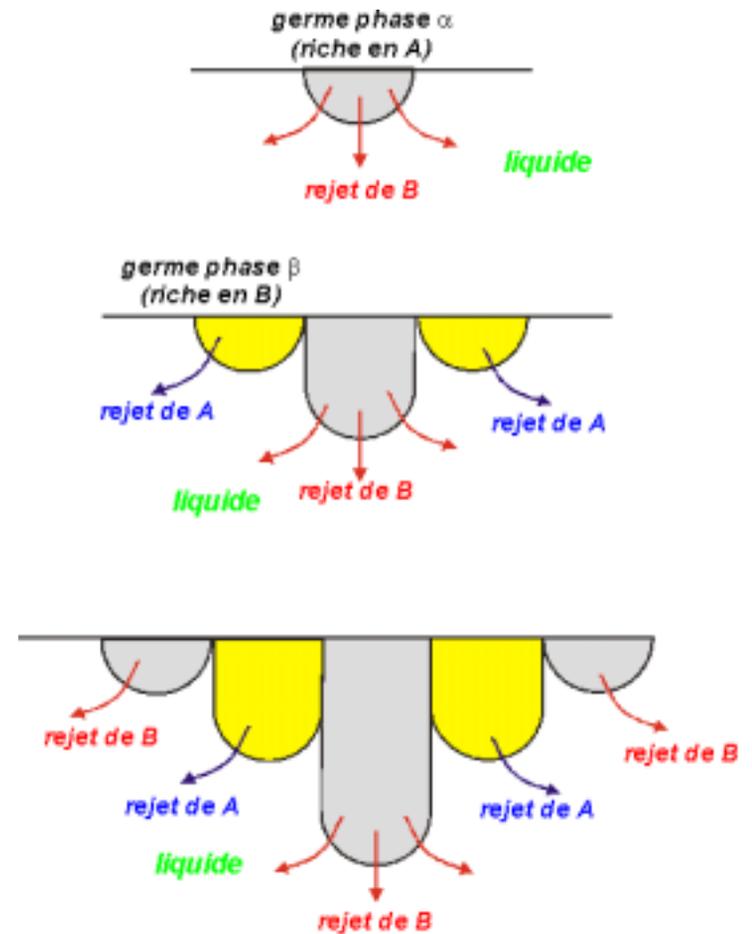
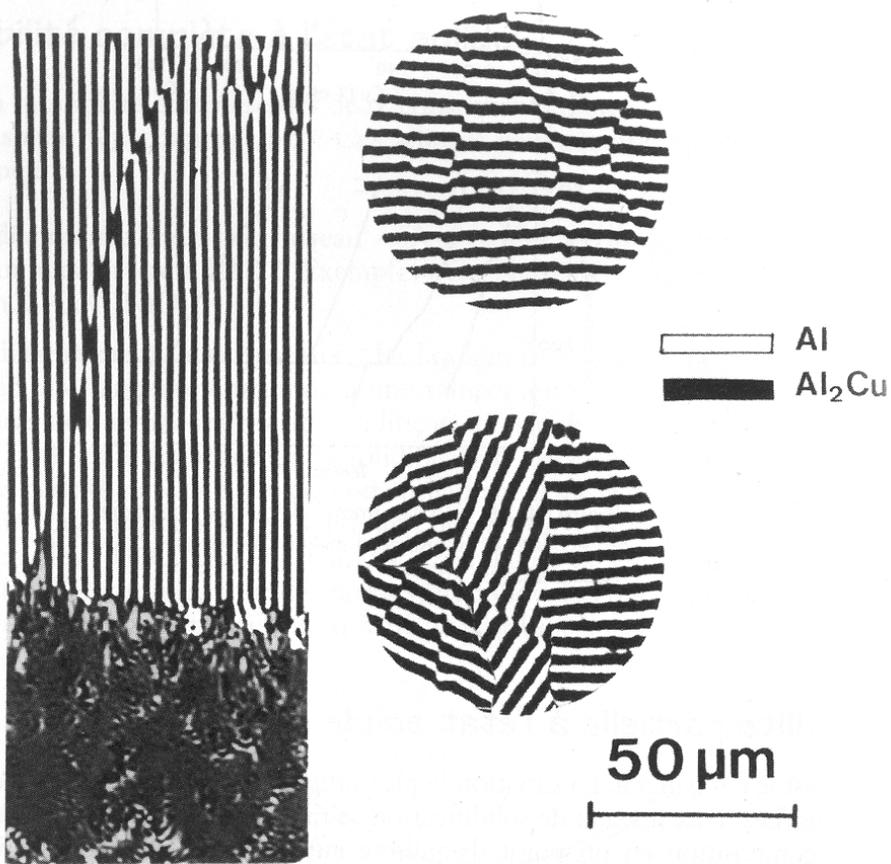
diagramme de phases binaire à 2 solutions solides A(B) et B(A)



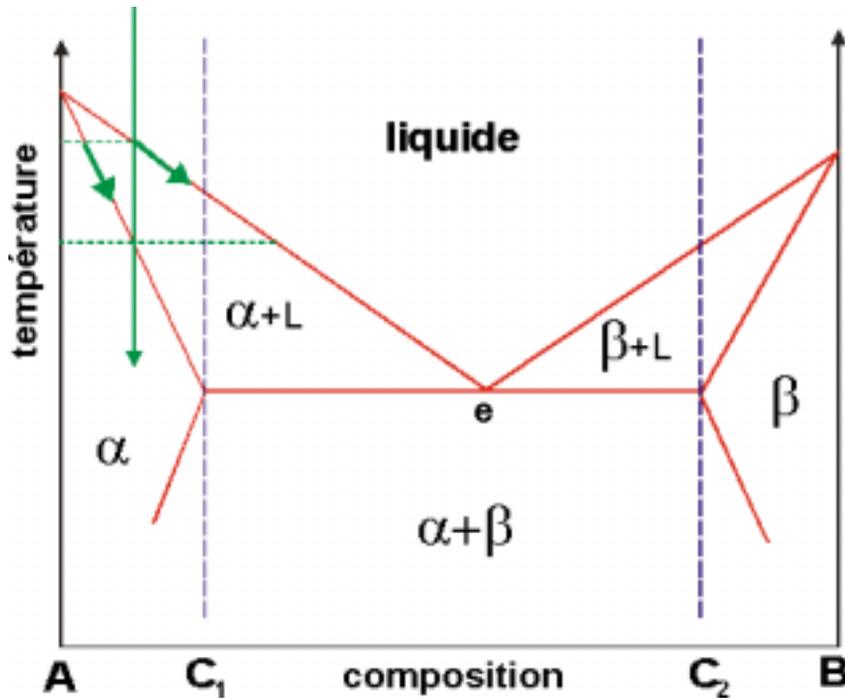
solution solide biphasée A(B) + B(A)

équivalent à 2 diagrammes à un fuseau
→ point eutectique (comparable à un métal pur)

La composition eutectique :



formation d'un eutectique lamellaire
par formation simultanée de germes
de phase α et β



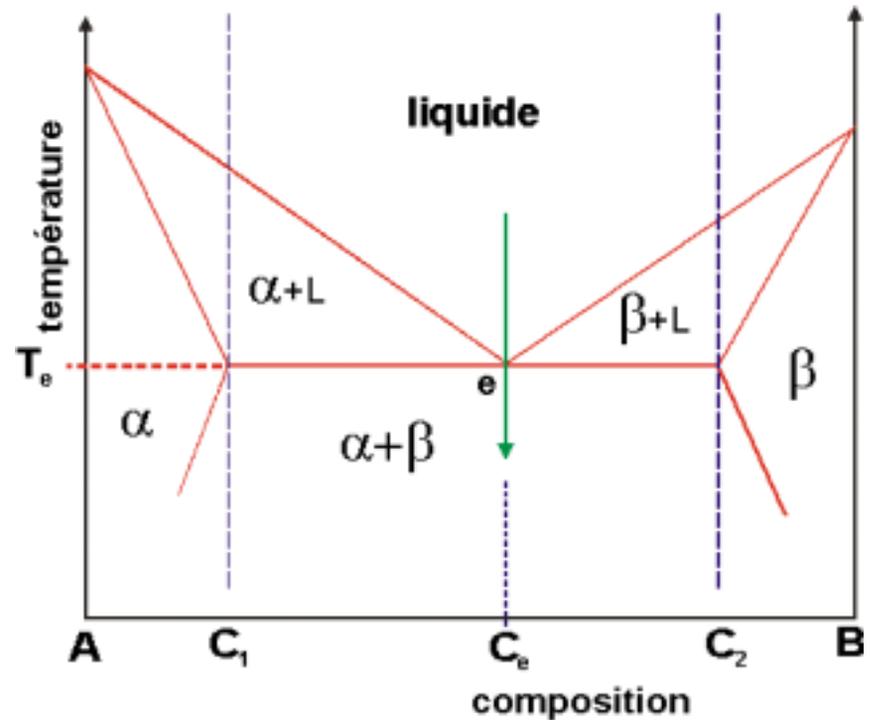
Alliage de composition inférieure à C1
(ou supérieure à C2)

solution solide monophasée

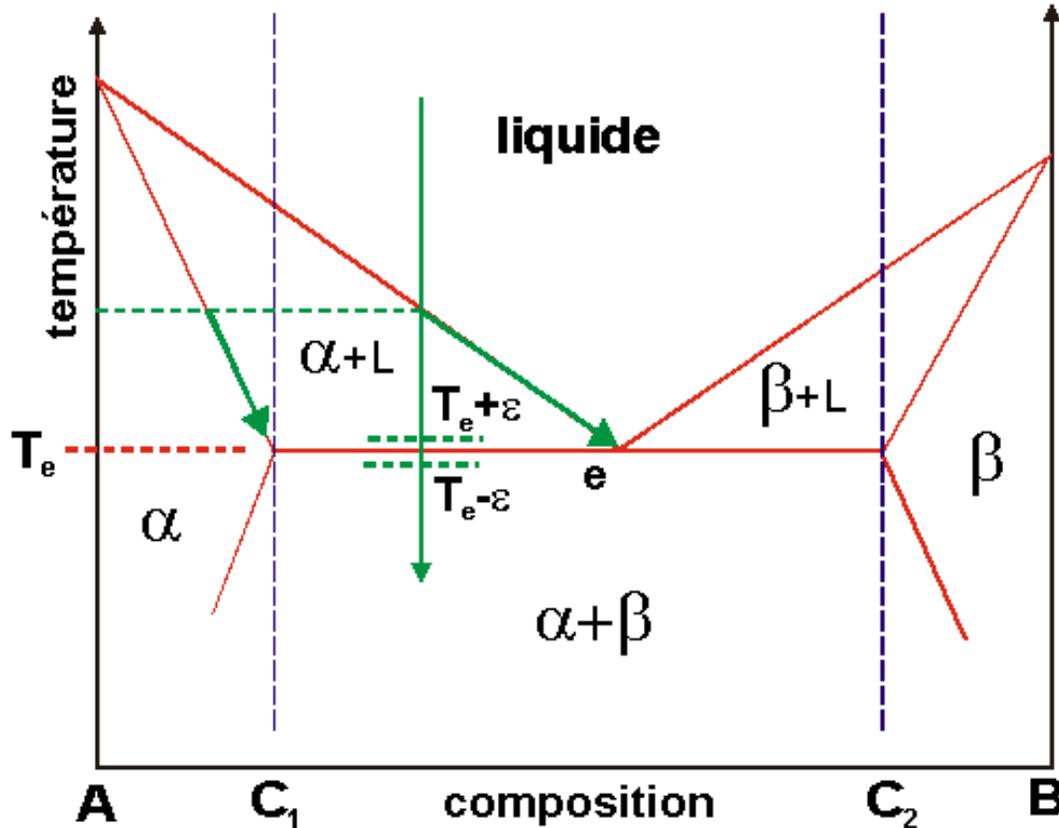
Alliage de composition égale à e
(composition eutectique)

*comme un métal pur
solution solide biphasée*

la plus basse température de fusion de l'alliage



Alliage de composition comprise entre C1 et C2)



$$T > T_e + \epsilon$$

précipitation de la phase α

$$T = T_e + \epsilon$$

liquide (composition e) et phase α

$$T = T_e + \epsilon$$

le liquide se solidifie (solution solide biphassée $\alpha + \beta$)

$$T < T_e$$

solution solide biphassée $\alpha + \beta$

Proportion des différentes phases en présence

$$T = T_e + \varepsilon$$

phase α + liquide eutectique

proportion phase α : $\frac{CE}{AE}$
(proeutectique)

proportion liquide : $\frac{AC}{AE}$

$$T = T_e - \varepsilon$$

phase α + eutectique (phase α + phase β)

proportion phase α : $\frac{CE}{AE}$
(proeutectique)

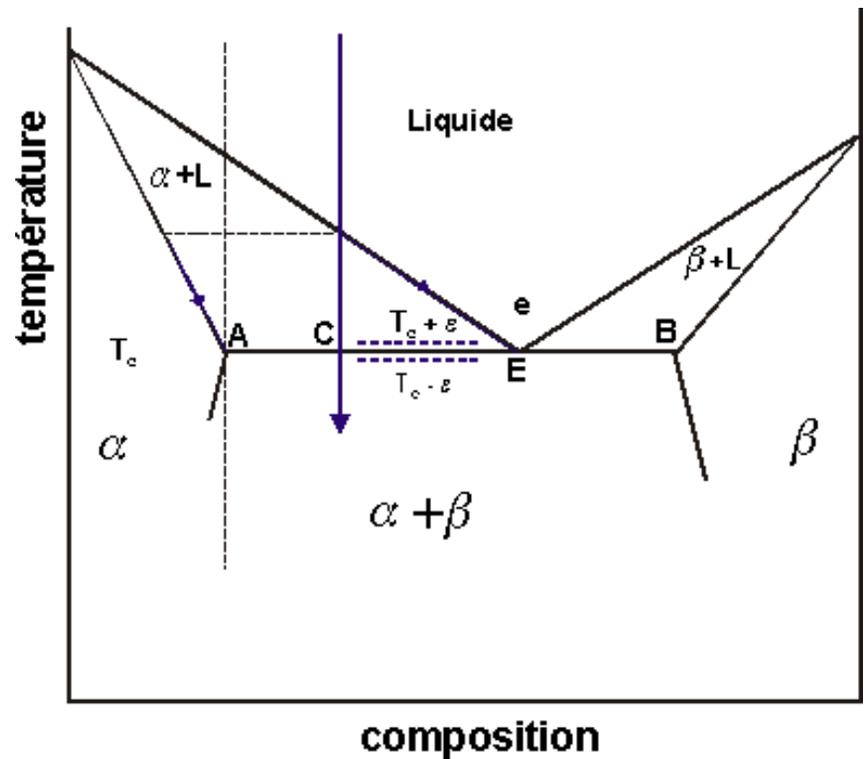
proportion eutectique : $\frac{AC}{AE}$

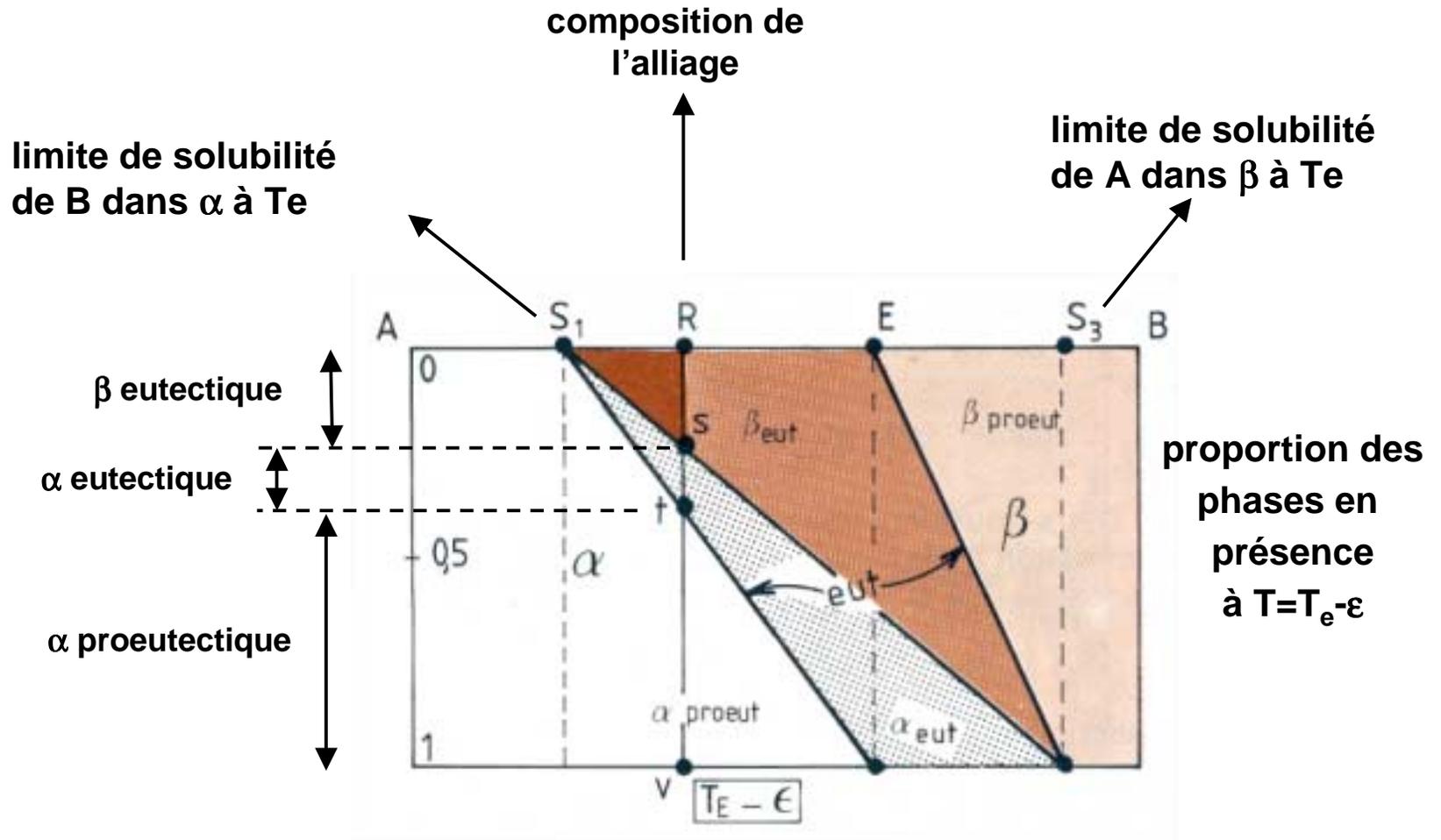
proportion phase α totale : $\frac{CB}{AB}$
(pro et eutectique)

proportion phase α : $\frac{EB}{AB}$
(eutectique)

proportion phase β : $\frac{AE}{AB}$
(eutectique)

proportion phase β totale : $\frac{CA}{AB}$
(eutectique)





**Proportion des différentes phases en présence
visualisation graphique**

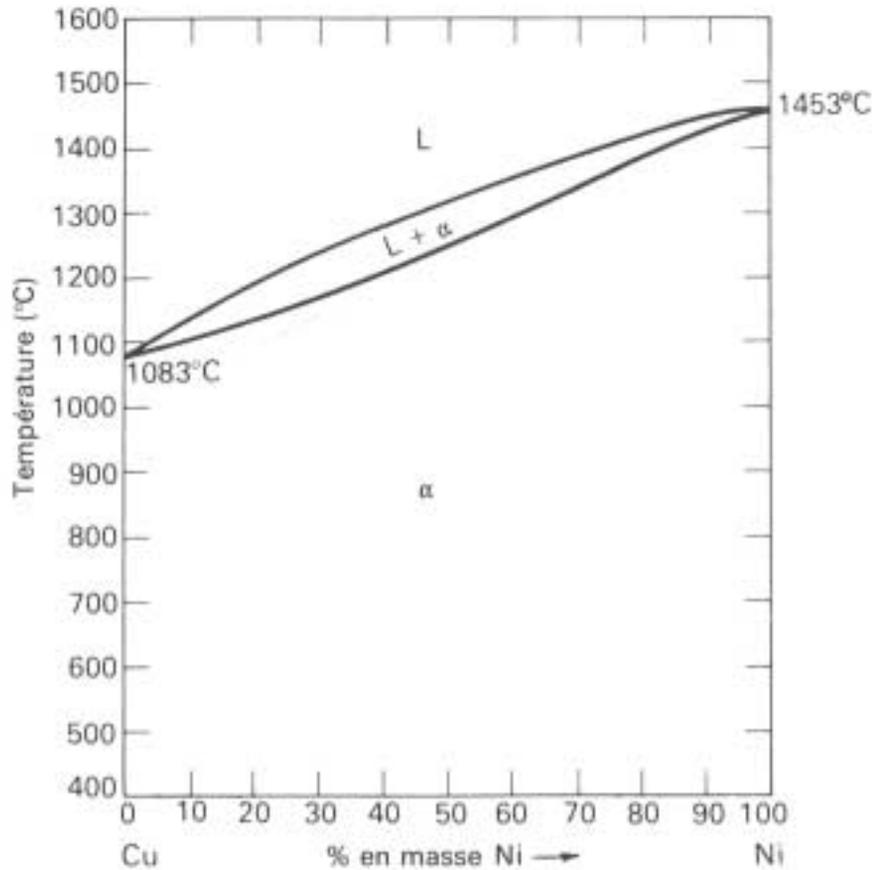


diagramme Cu-Ni
(monofuseau avec SS continue)

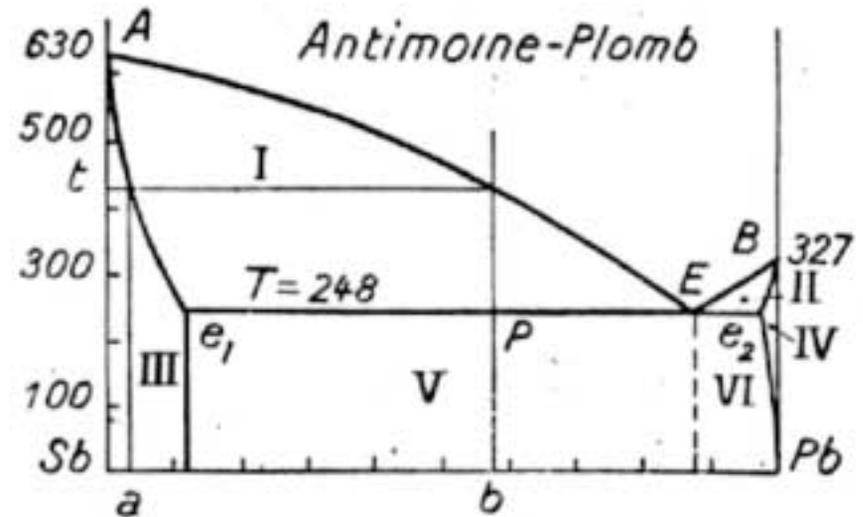
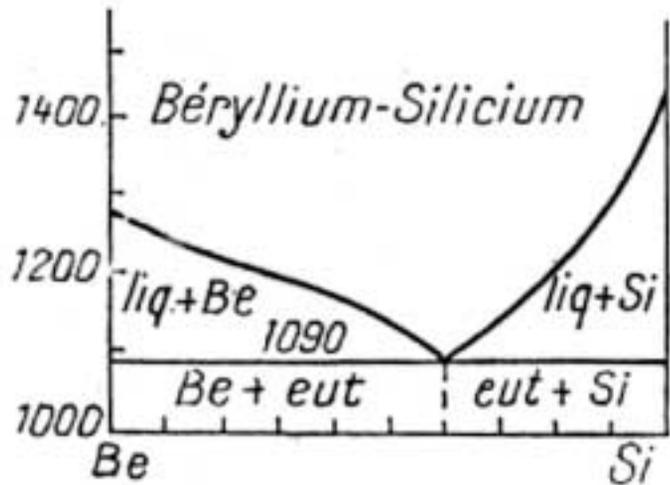


diagramme Sb-Pb
(avec point eutectique)

Cette propriété de diminuer fortement le point de fusion de l'alliage à l'eutectique (souvent très bas par rapport aux éléments purs) est utilisée pour réaliser des alliages à bas point de fusion (alliages Sn-Pb-Bi-Sb pour soudure)



les solutions solides sont réduites aux éléments purs (pas de solubilité du Si dans Be et réciproquement)

Le point eutectique coïncide avec un élément pur (Bi)

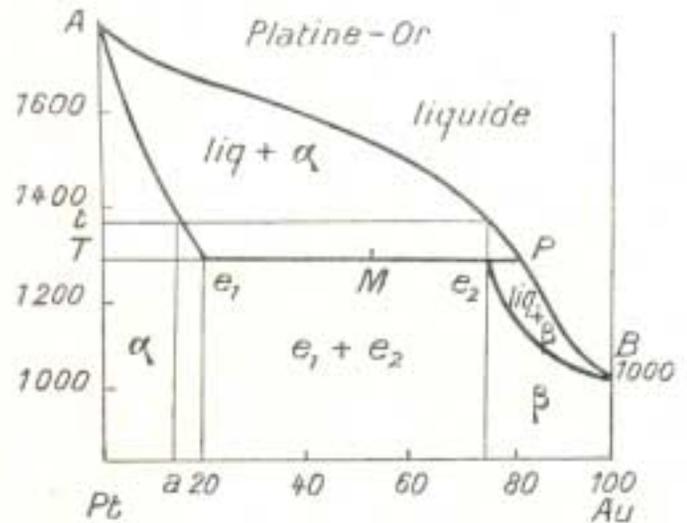
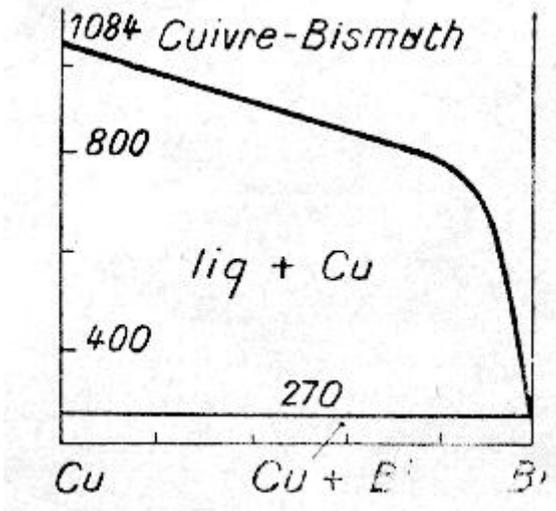
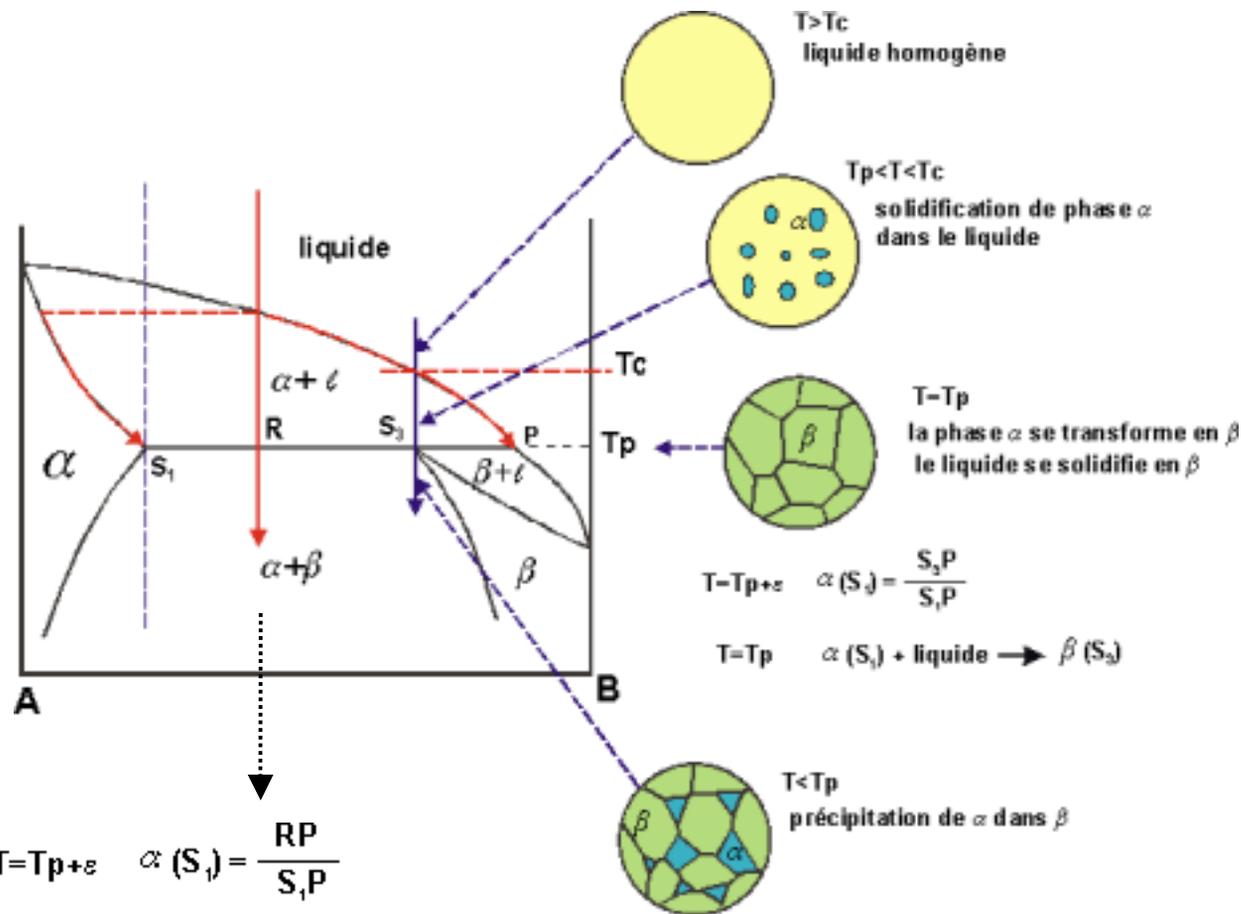


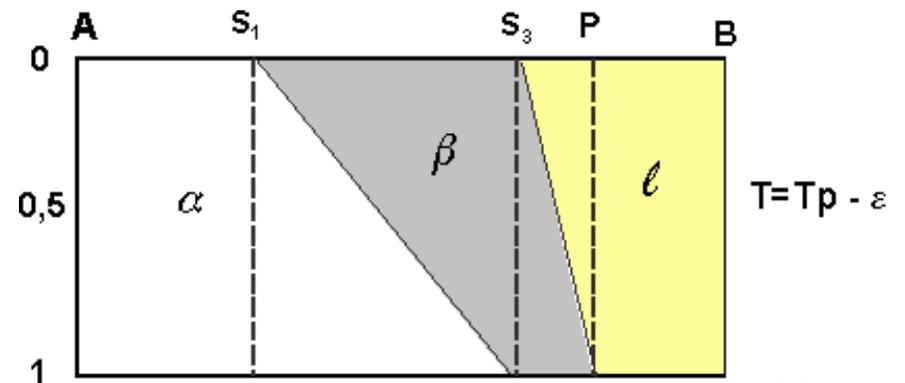
diagramme avec un point péritectique



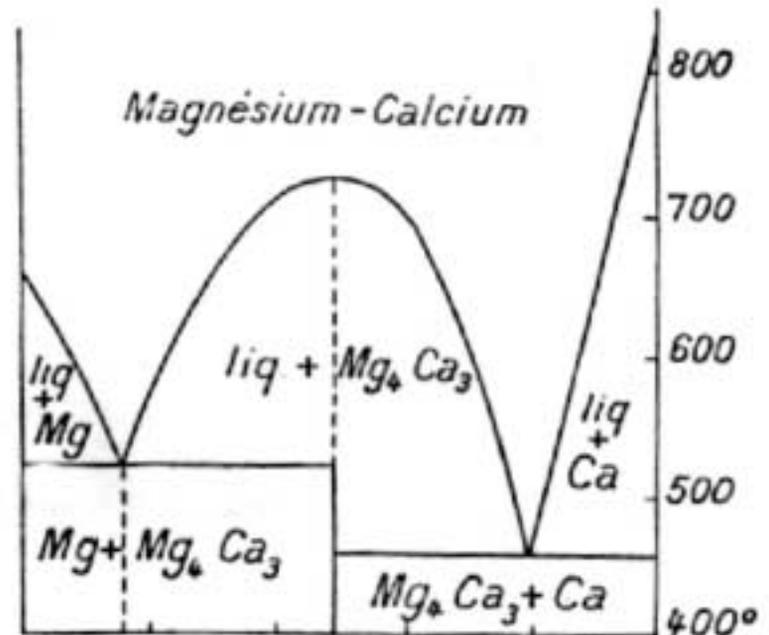
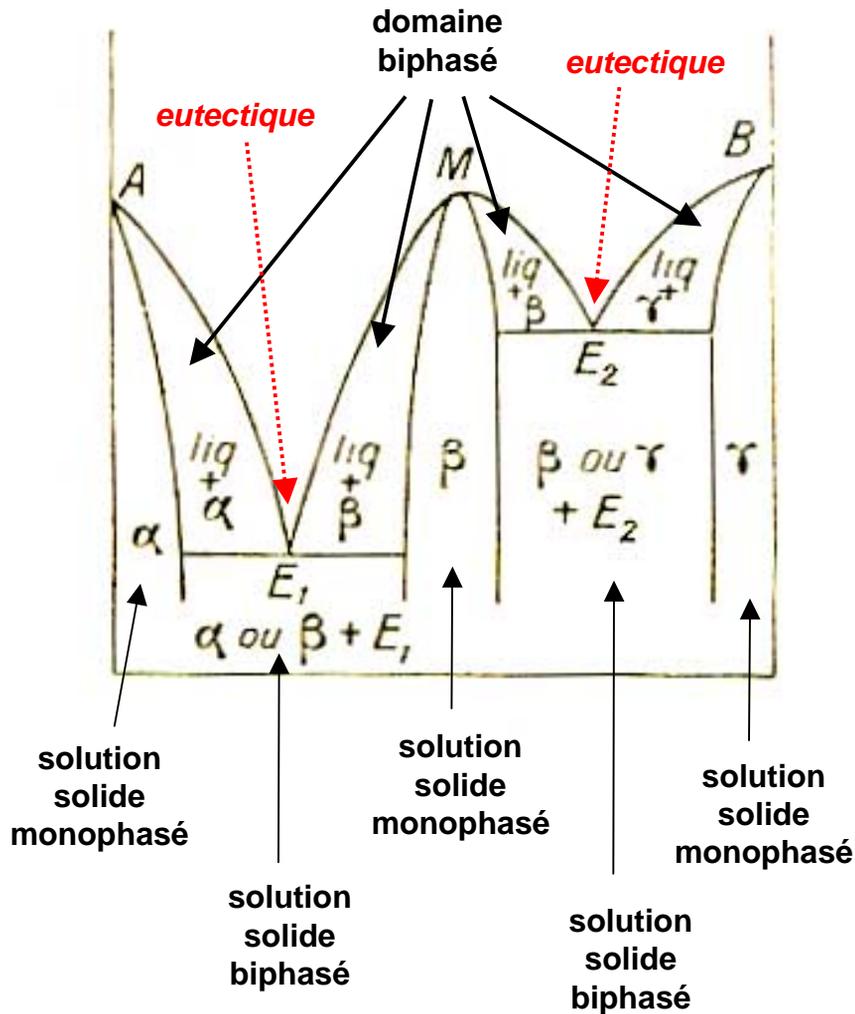
$$T = T_p + \varepsilon \quad \alpha(S_1) = \frac{RP}{S_1 P}$$



Diagramme avec point
péritectique



Diagrammes avec plus de 2 solutions solides (plusieurs points eutectiques)



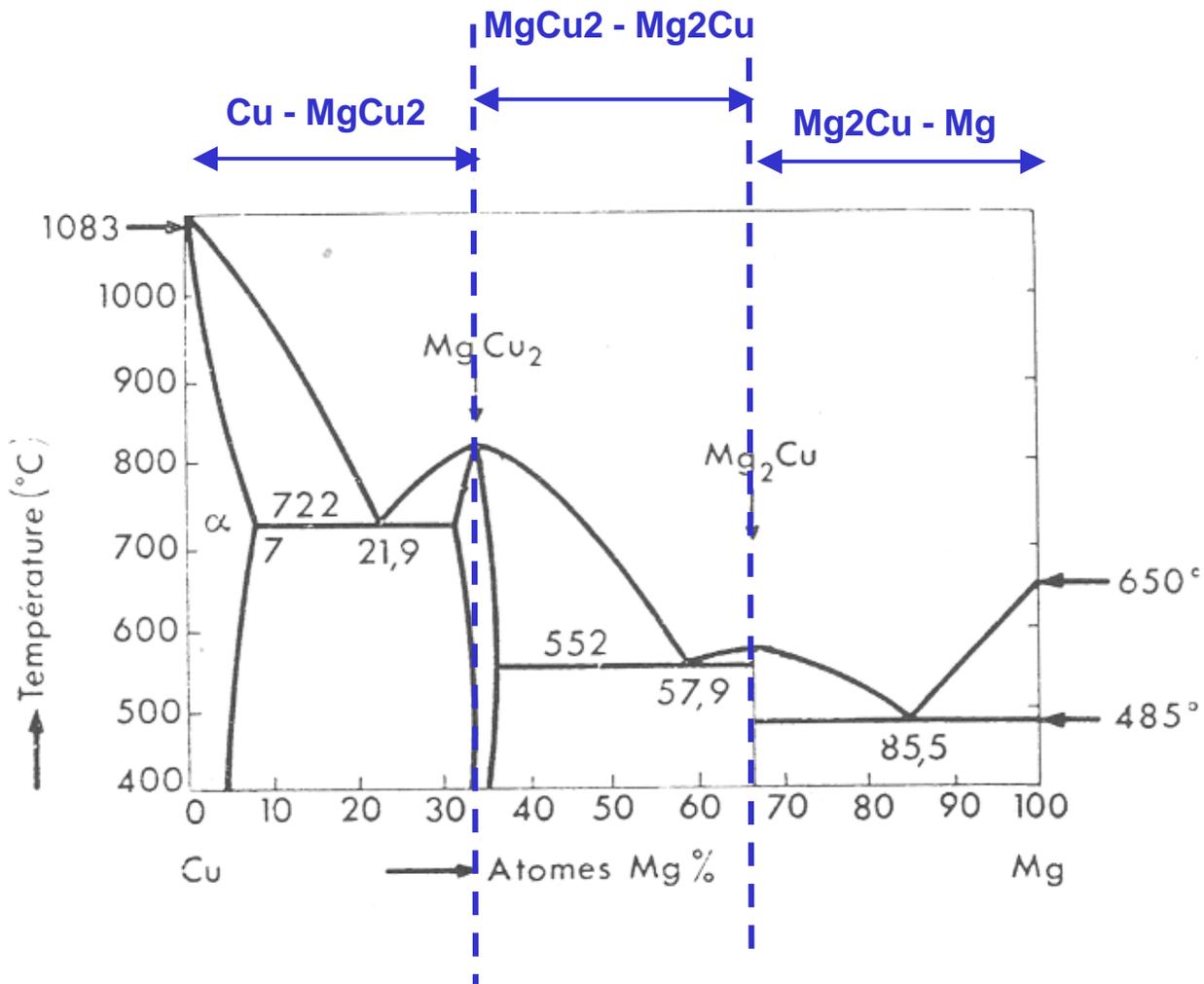
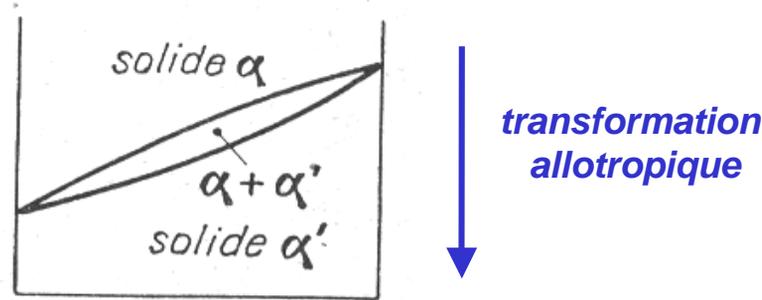


diagramme complexe : 3 diagrammes simples

Transformations dans l'état solide

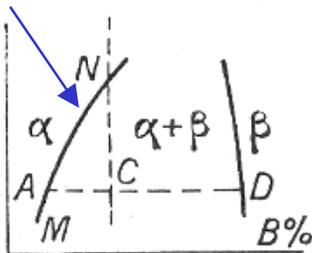
1) les courbes de solidus et liquidus deviennent les limites de solubilité d'un élément dans la phase opposée (B dans α , A dans β ...)



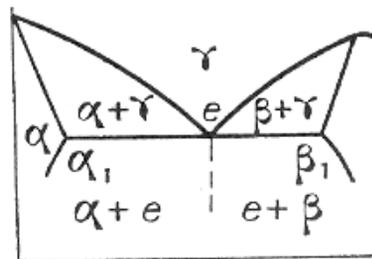
2) le point eutectique devient le point eutectoïde (transformation de phases allotropiques similaire à celles d'un métal pur)

3) le point péritectique devient le point péritectoïde

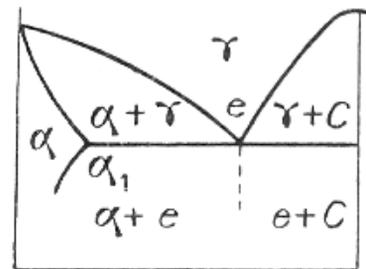
solvus



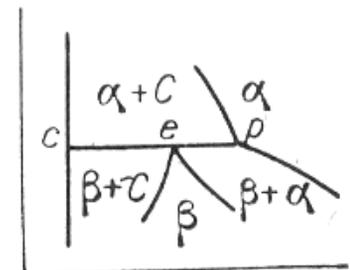
variation
de la
solubilité



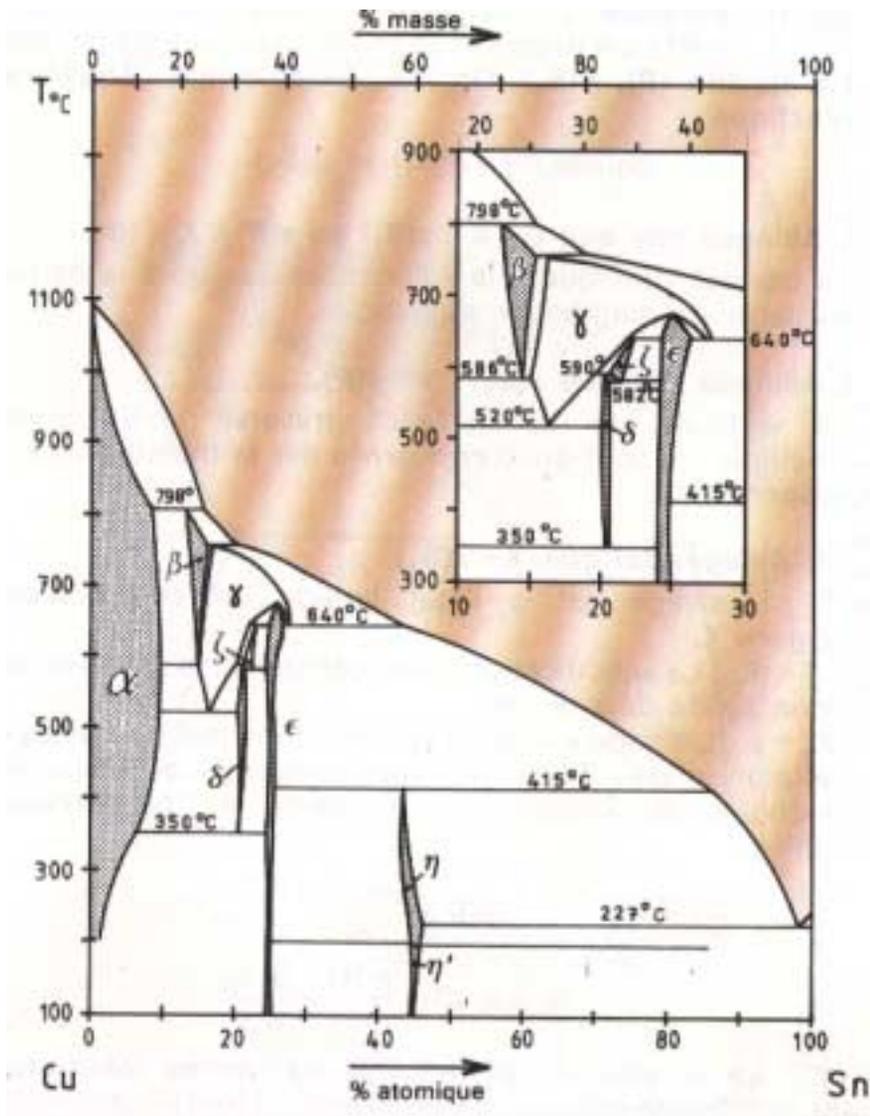
point
eutectoïde



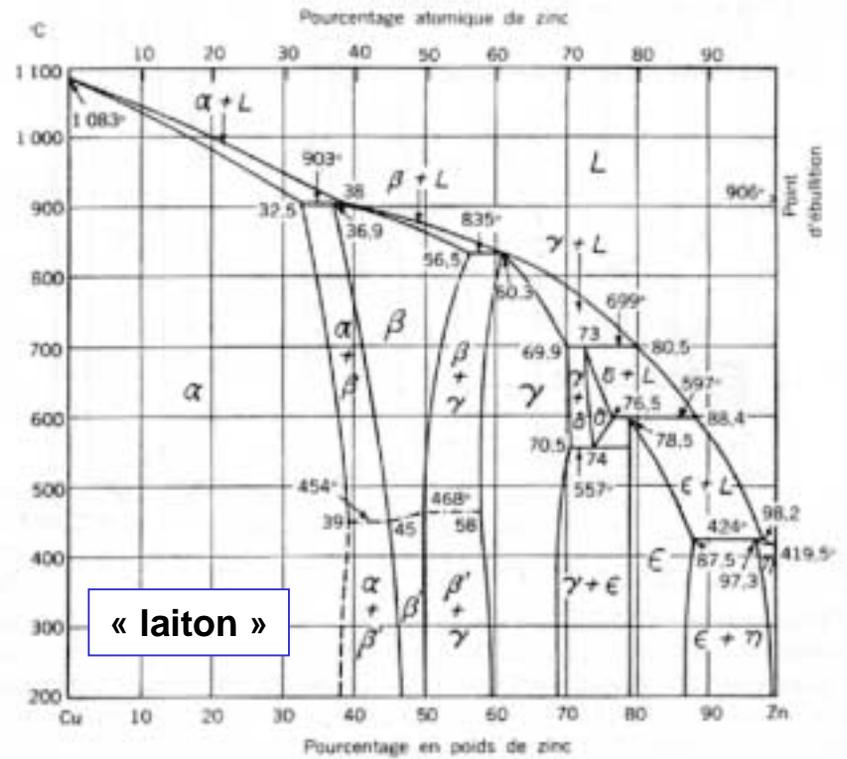
point
eutectoïde
avec un
composé défini



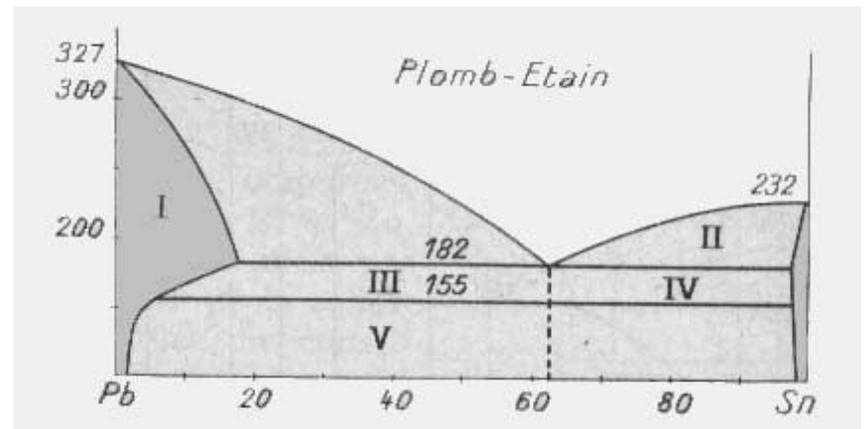
transformation
péritectoïde

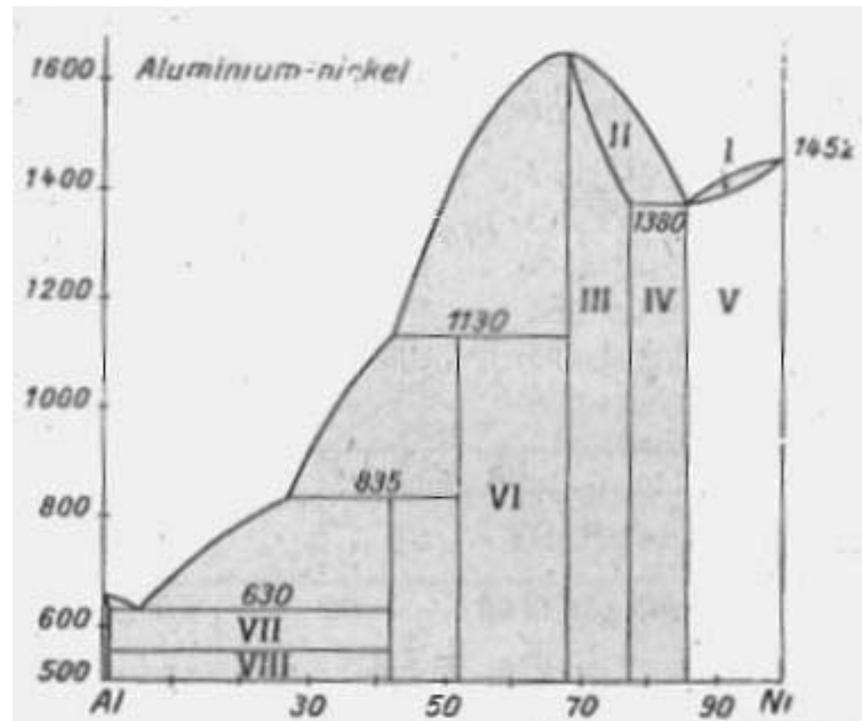
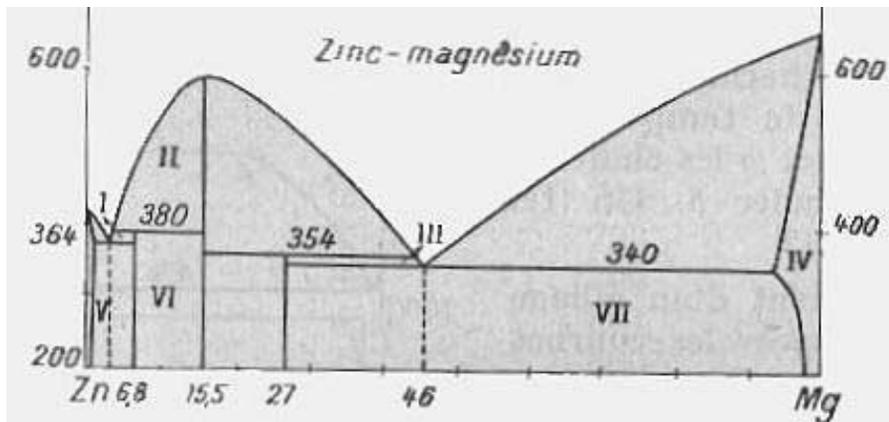
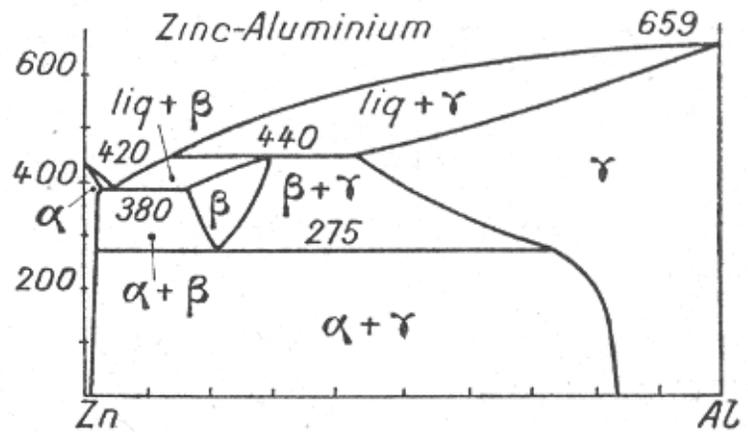
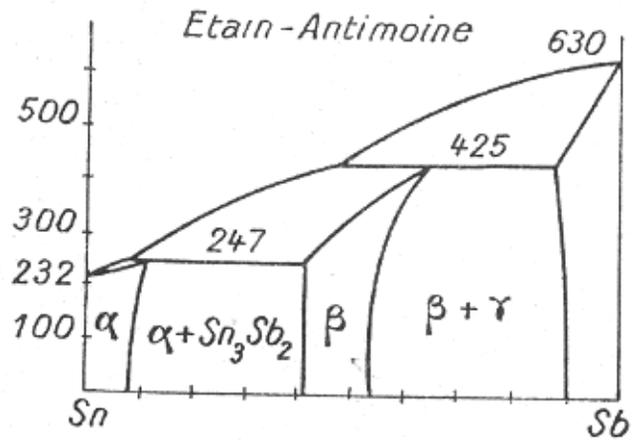


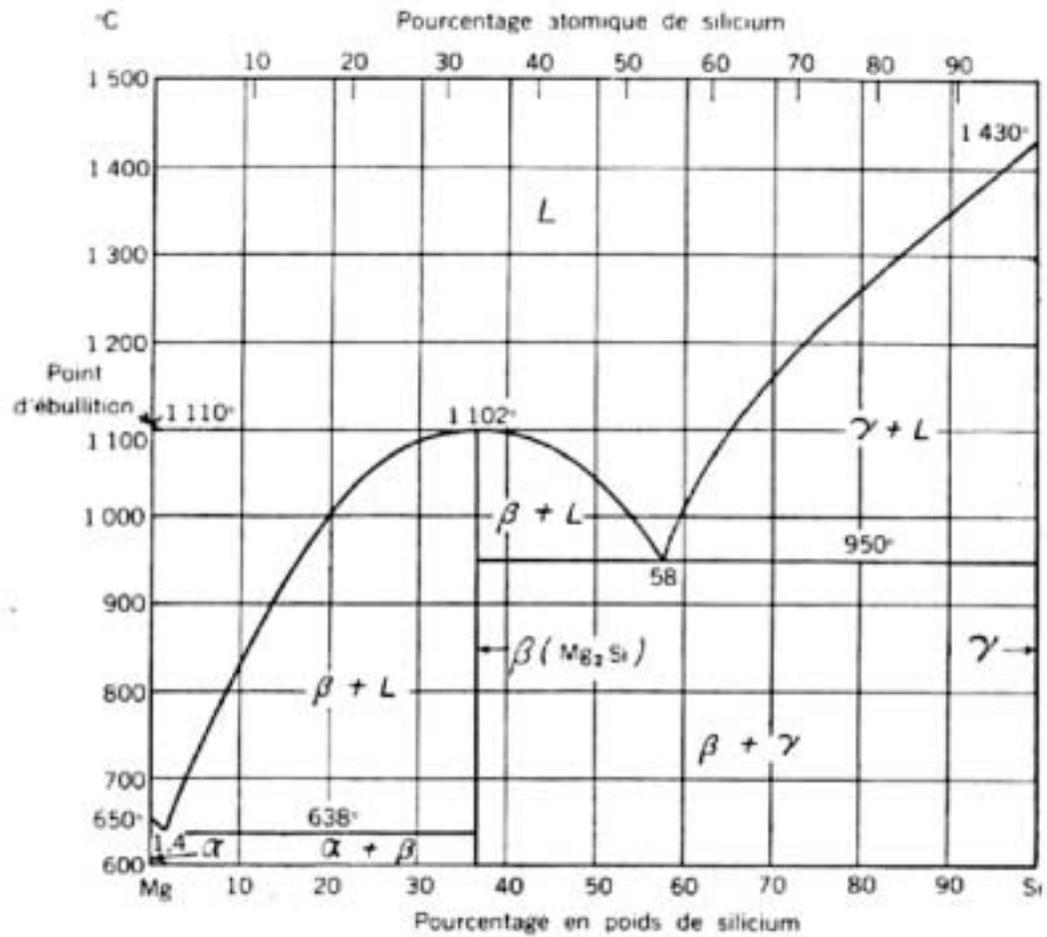
« bronze »



« laiton »

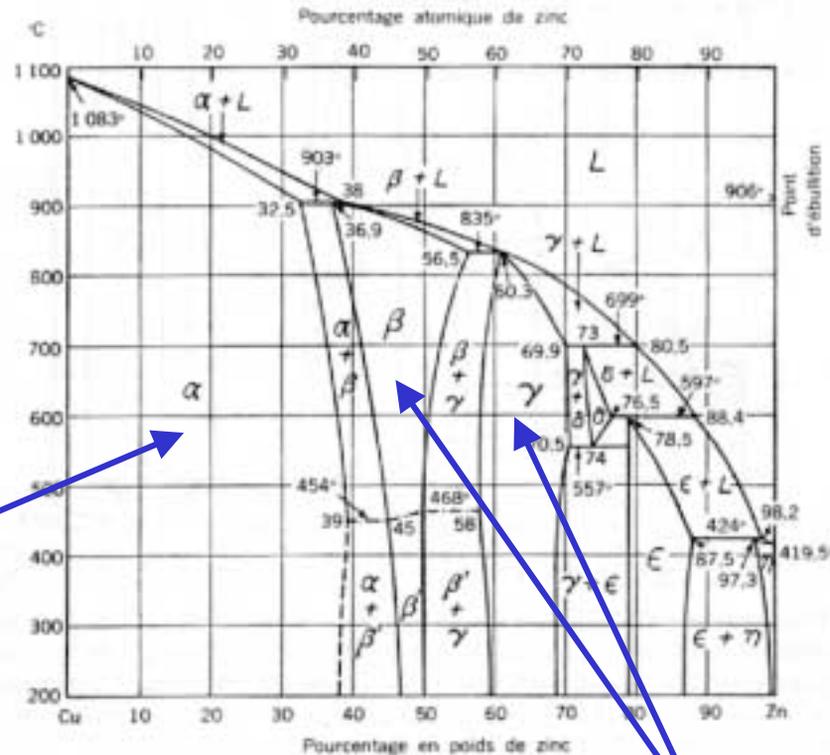






Les solutions solides

certaines solutions solides présentent une miscibilité en toute proportion des éléments A et B
d'autres présentent une limite de solubilité du soluté dans le solvant...



solution solide terminale
(B en dilution dans A)

solutions solides intermédiaires
(A et B en proportions variables)

Solution solide d'insertion ou de substitution ?

Ω : volume de la maille élémentaire (mesuré par diffraction des RX)

M_A, M_B masses atomiques des atomes A et B

X_A, X_B fractions molaires des atomes A et B

n nombre d'atomes A (solvant) dans la maille

ρ masse volumique de la solution solide

solution solide
d'insertion

$$\rho = \frac{n}{\Omega} \left[M_A + \frac{X_A}{X_B} M_B \right]$$

solution solide
de substitution

$$\rho = \frac{n}{\Omega} [X_A M_A + X_B M_B]$$

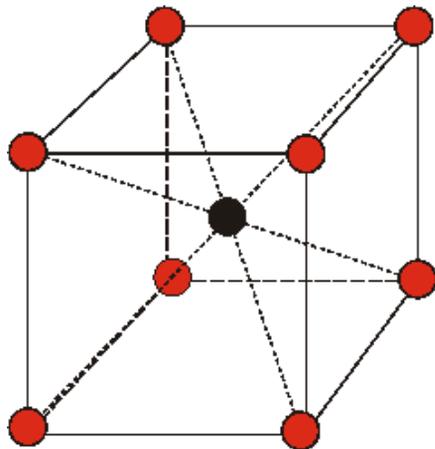
*le rayon atomique de l'atome de soluté
ne doit pas dépasser 60% du rayon
atomique du solvant*

Solutions solides de substitution :

- solution désordonnée
- solution ordonnée (courte ou longue distance)
- les amas

solutions solides ordonnées :

maille cubique centrée :



B2 (cP2)

AB (CsCl, laiton β , FeAl)

maille cubique simple

B2 (cP2)

notation de Pearson

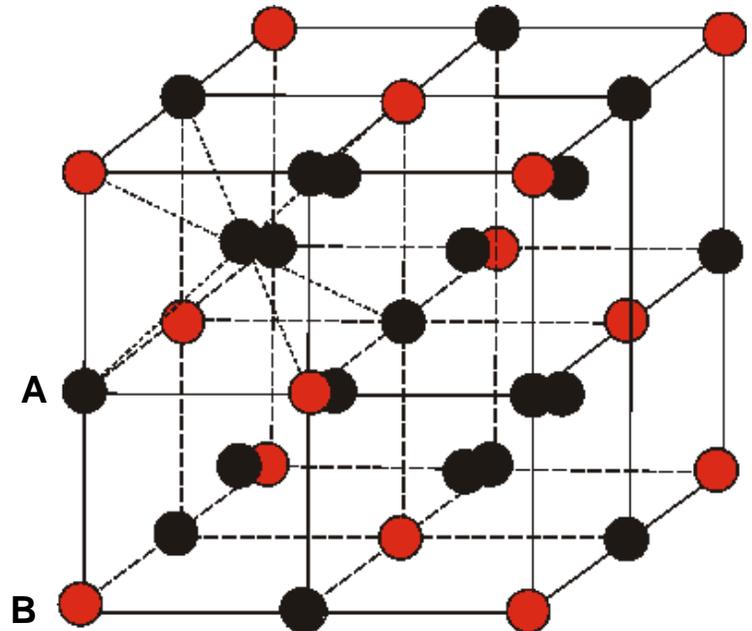
notation traditionnelle

B : 2 atomes 1/1

C : 2 atomes 2/1

D : 2 atomes 3/1

...

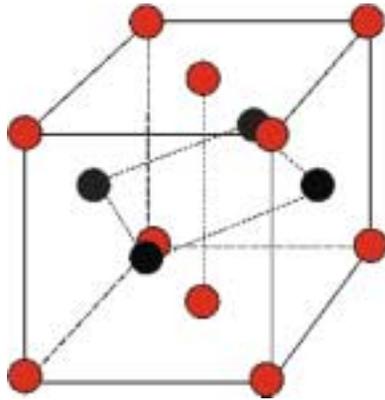


DO3 (cF16)

A3B (Fe₃Al, Fe₃Si)

super maille cfc à 16 atomes /maille
(12 A, 4 B)

maille cubique faces centrées :

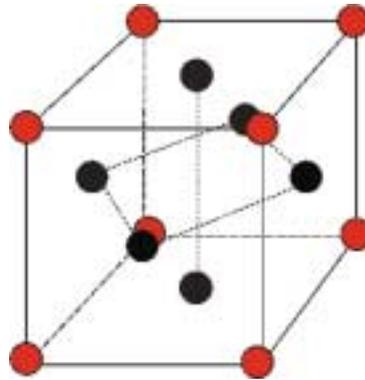


L1₀ (tP2)

AB (AuCu)

maille tétragonale

notation de Pearson : cP2

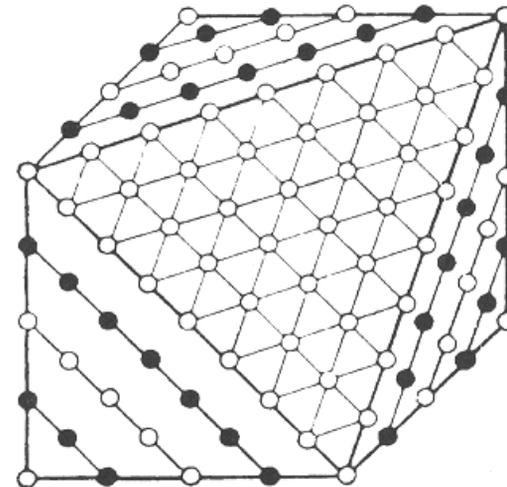


L1₂ (cP4)

AB₃ (AuCu₃, Ni₃Al)

maille cubique simple

c : maille
(cubique, tétragonale, hexagonale...
P : symétrie
(Primaire, Faces centrées...)
2 : nombre d'atome/maille

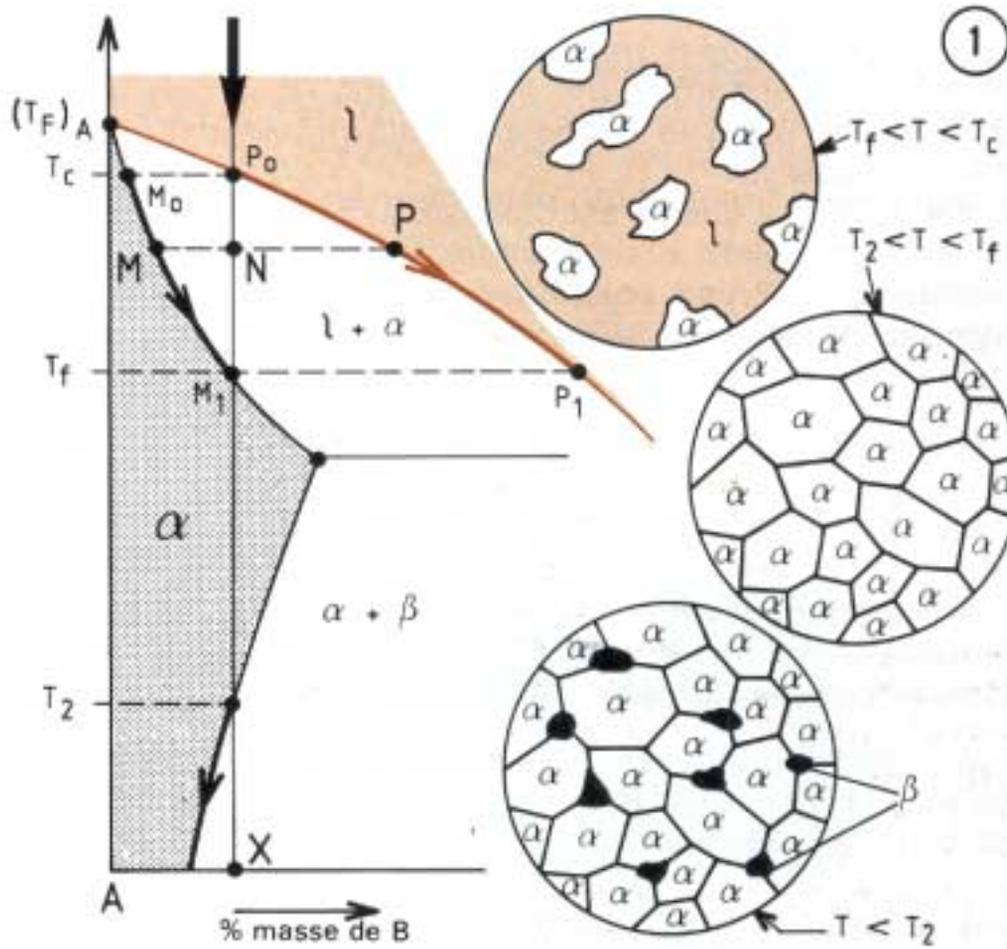


○ Cu
● Pt

L1₁ (hP8)

alternance des plans (111) (cuPt)

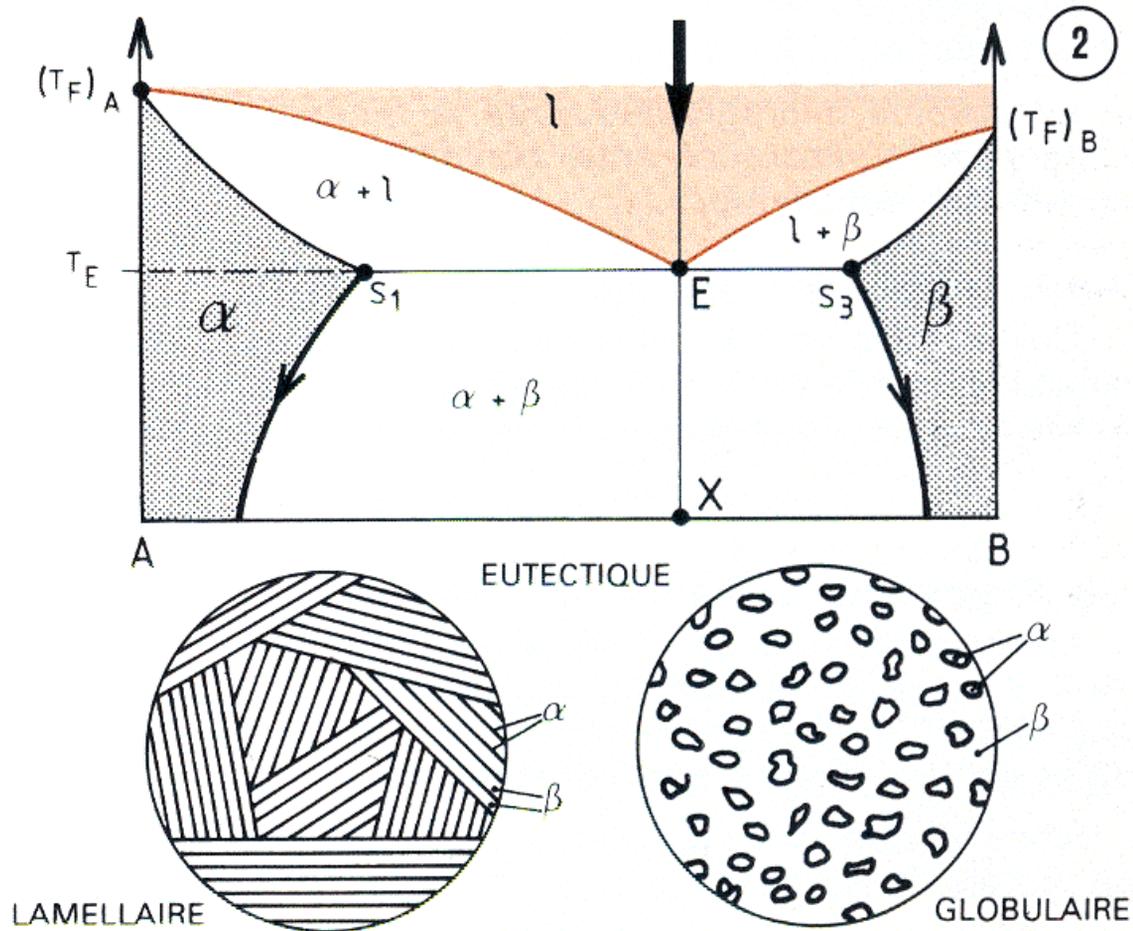
transformations de phases liquide et solides



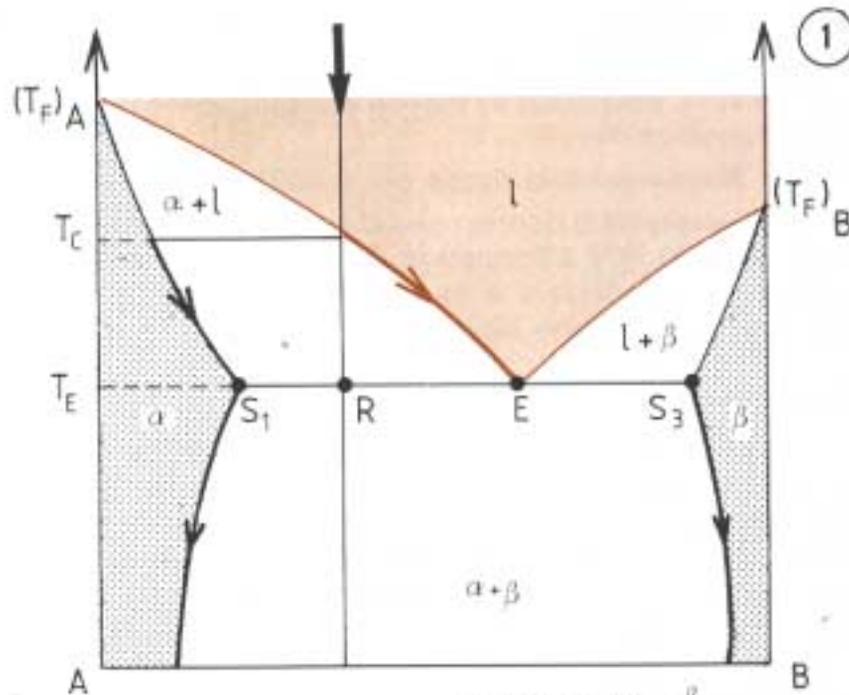
1
apparition des premiers cristaux de phase α dans le liquide

toute le liquide est solidifié en phase α

lorsqu'à une température donnée on atteint la limite de solubilité de B dans la phase α , apparaît des cristaux de la phase β (composition donnée par l'autre courbe de solubilité β)

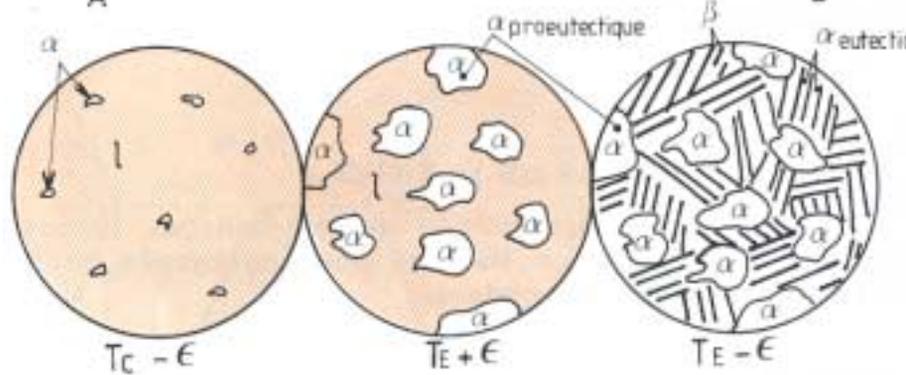


La structure de l'eutectique se présente généralement sous la forme lamellaire (juxtaposition de fines lamelles de phases α et β) et quelquefois sous une forme globulaire



1

apparition des premiers cristaux solide α dans le liquide



3

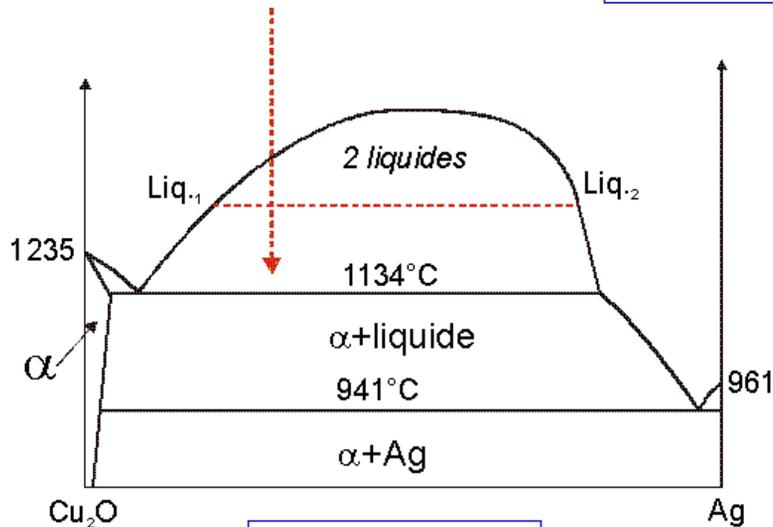
tous le liquide se solidifie brutalement (eutectique) :

- phase α pro-eutectique
- phases α et β eutectiques

2

cristaux de phase α de composition S1 dans un liquide de composition eutectique

Démixtion et lacunes de miscibilité



A l'état liquide

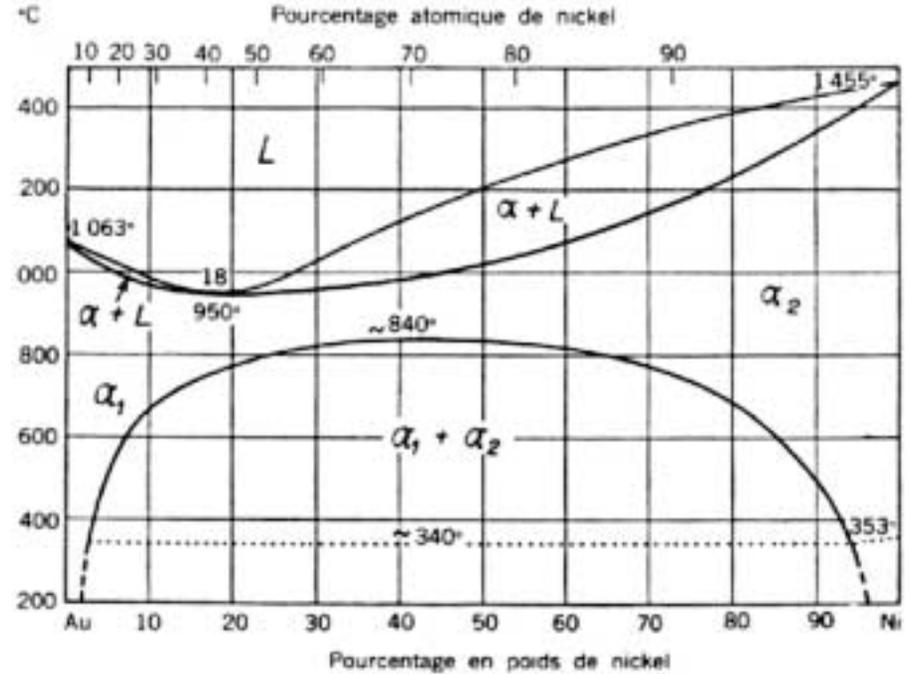


diagramme Au-Ni
 démixtion à partir de 840°C de la phase α en
 2 phases solides α_1 (riche en Au) et α_2 (riche en Ni)

A l'état solide

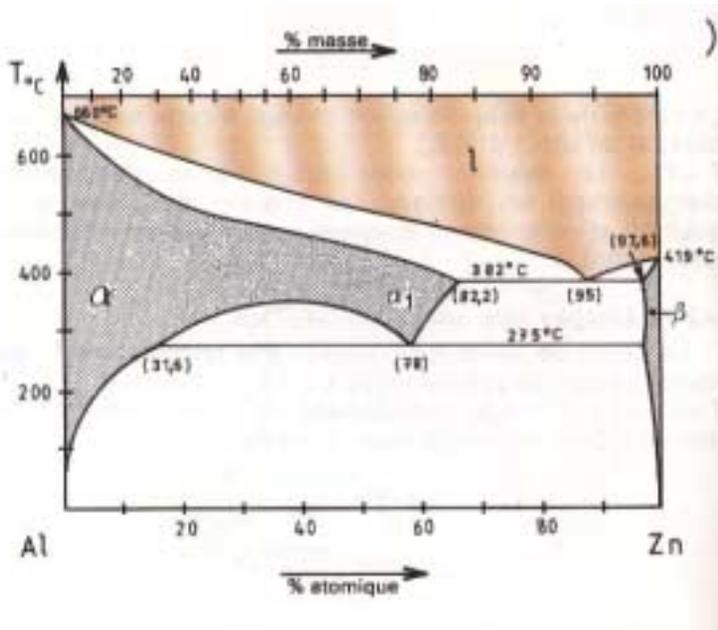
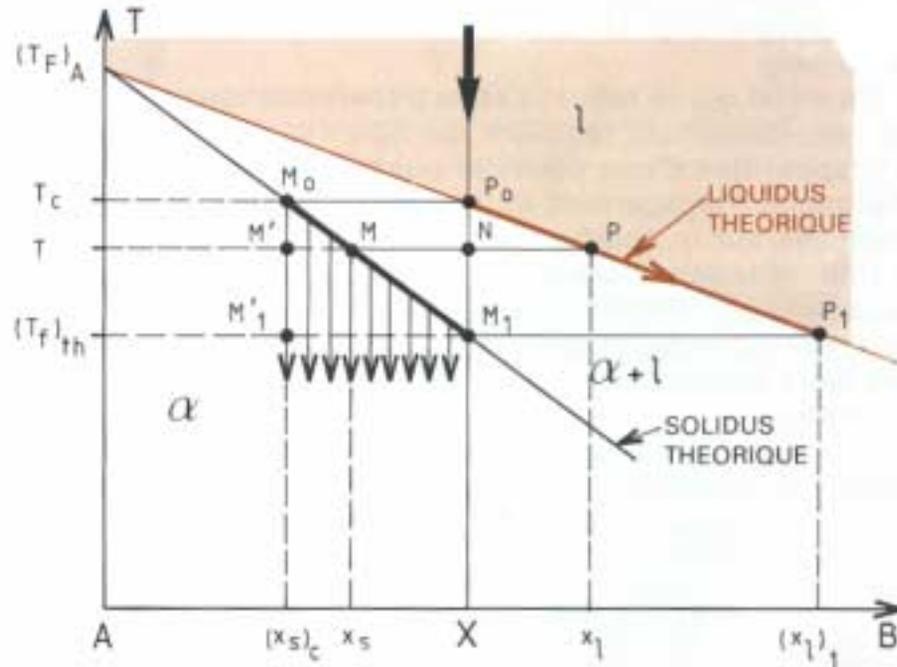


diagramme Al-Zn

Les ségrégations



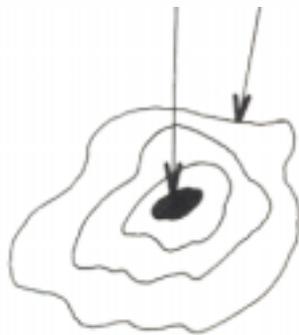
T_C : température de début de solidification
 $(x_s)_C$: composition de la phase solide

si la diffusion en phase solide était aussi élevée que dans le liquide :
 homogénéisation instantanée de la composition et x_s suivrait le solidus...

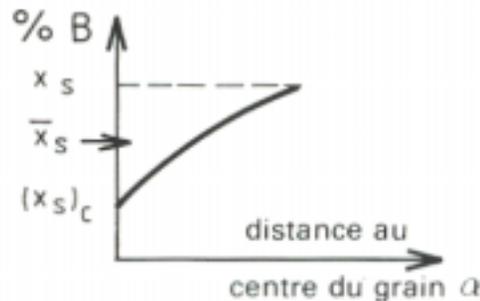
or, la diffusion en phase solide est très faible, donc la composition des différentes couches solides reste inchangée

l'équilibre thermodynamique n'existe qu'à l'interface solide-liquide.

A $T^\circ\text{C}$, il y a équilibre entre le liquide de composition x_l et des grains solides de composition comprise entre $(x_s)_C$ au centre et x_s en surface

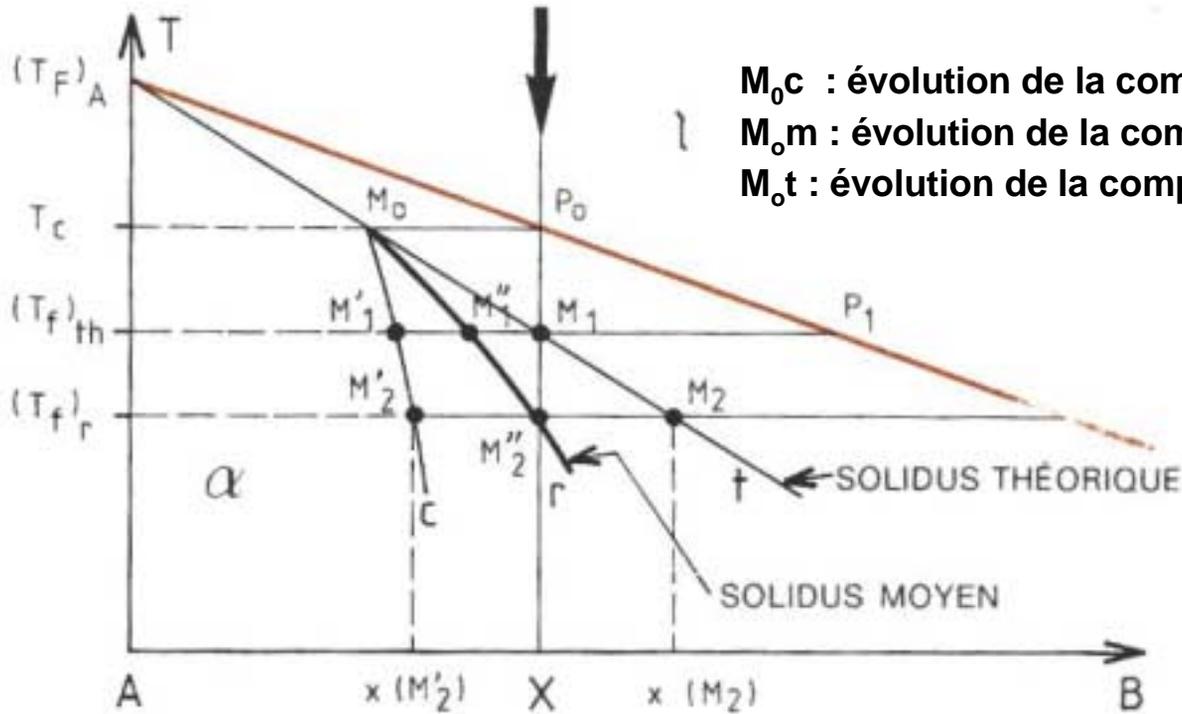


GRAIN α à la température T



la composition moyenne du solide n'est pas x_s mais \bar{x}_s , plus faible...

Mais la diffusion à l'état solide n'est pas totalement nulle...



A la température théorique de solidification (T_s)_{th}
il reste du liquide :

proportion : $\frac{M_1'' M_1}{M_1' P_1}$

la solidification ne sera effective qu'à (T_s)_r

La composition du solide évolue à l'intérieur
des grains : ségrégations mineures

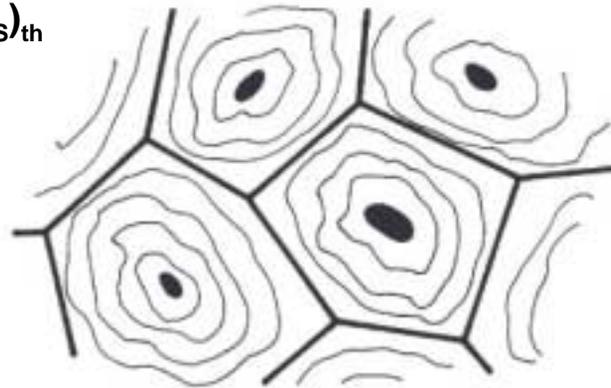
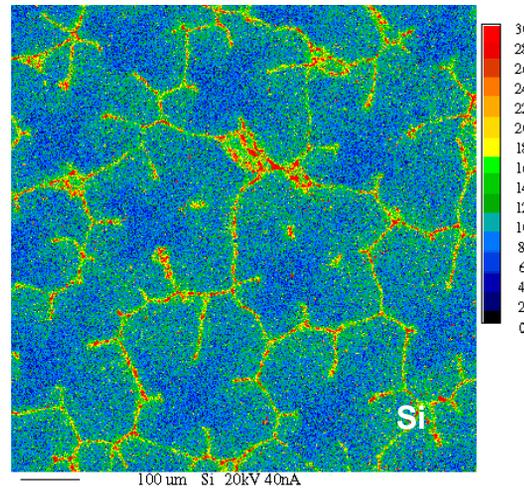
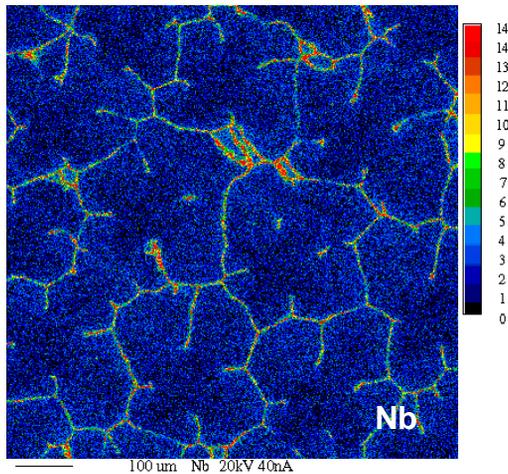
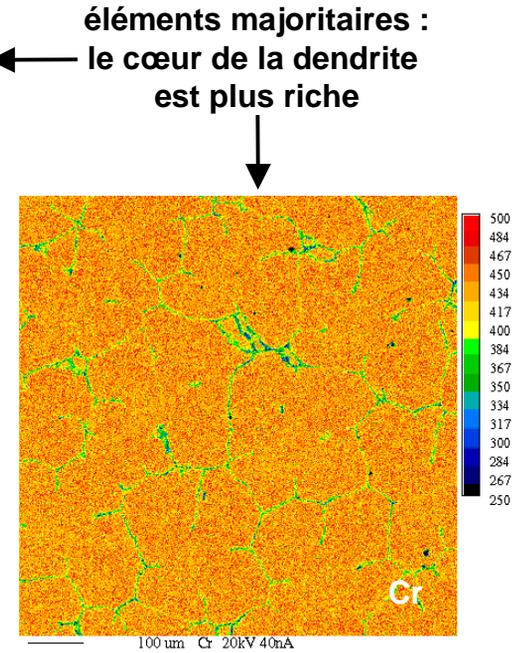
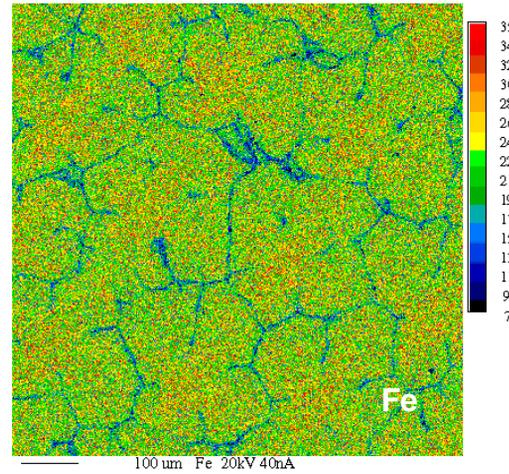
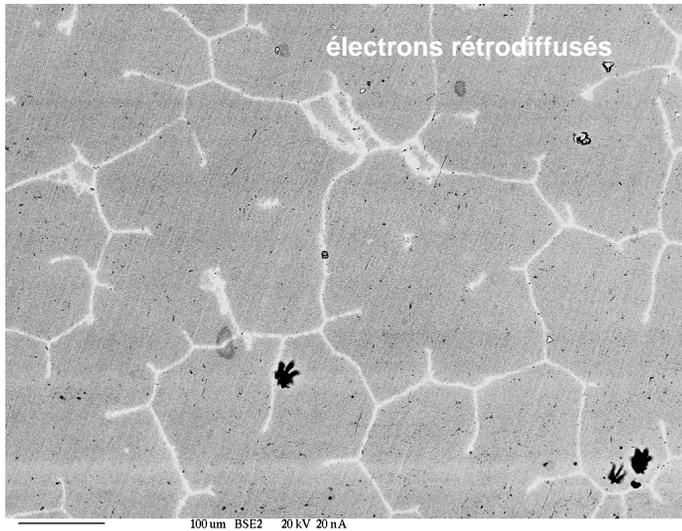


Schéma des lignes d'isocomposition dans un alliage monophasé avec ségrégation mineure.

**Structure de solidification : métal fondu, base Ni
(28,7% Cr - 9,4% Fe - 3,87% Mn - 1,75 Nb - 0,46% Si)**

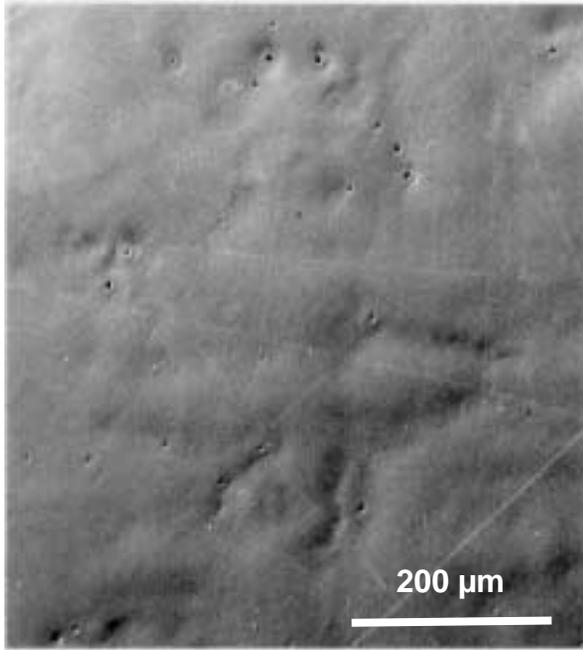


**Cartographies X
(répartition des éléments)
obtenues par microanalyse X**

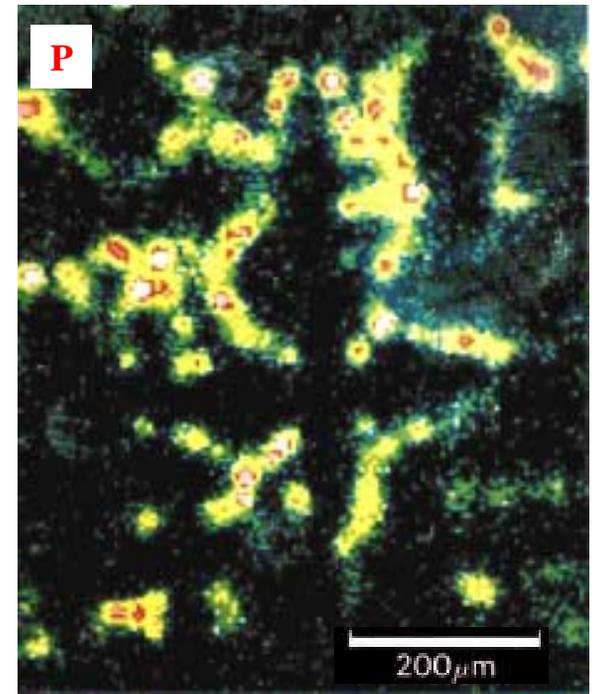
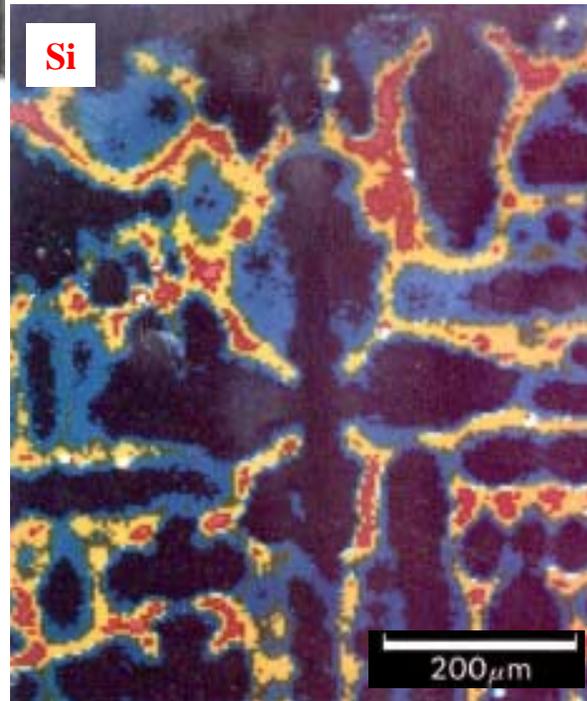
éléments minoritaires :
enrichissement du liquide
inter dendritique

Autre exemple :
dendrites de solidification dans un acier austénitique

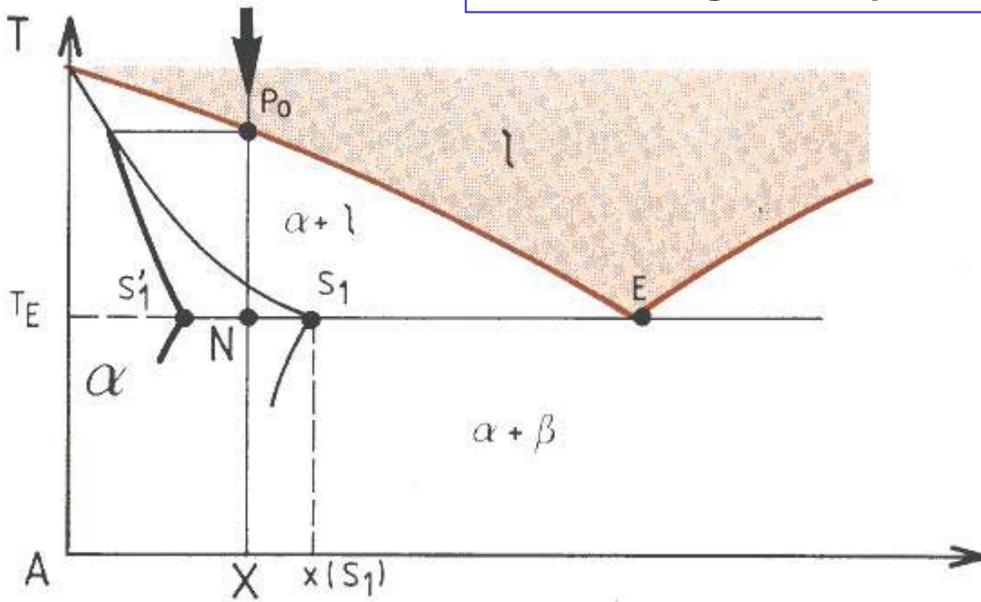
Images X du P (0,027%) et du Si (0,6%)



électrons secondaires

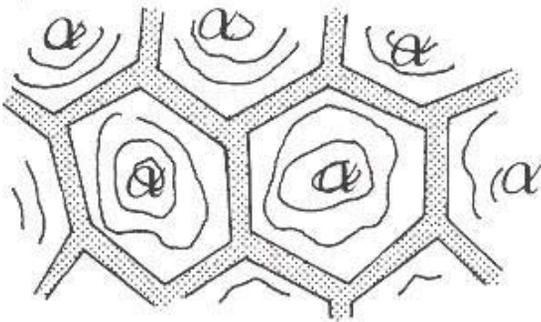


cas des alliages avec point eutectique



Dans le cas où le diagramme présente un point eutectique, le décalage du solidus peut entraîner l'apparition de la phase eutectique en bord de grain pour des compositions théoriquement hors eutectique...

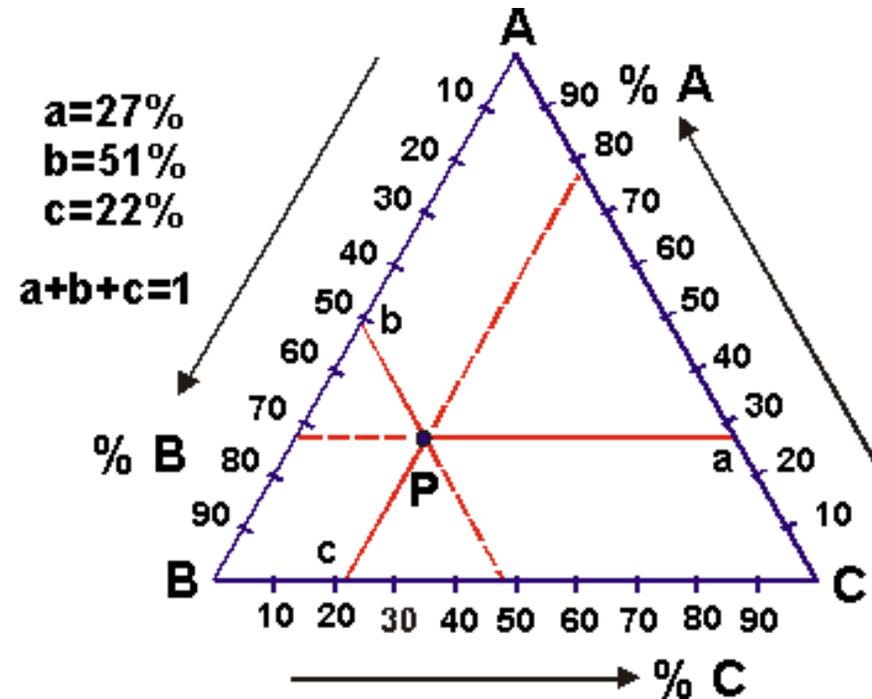
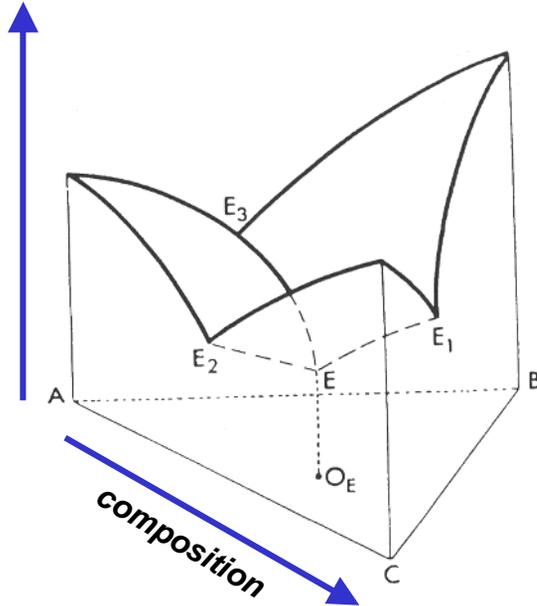
d'où apparition inattendue d'une phase à bas point de fusion et risque de fusion locale dans des conditions d'utilisation a priori sans risque, fusion au niveau des joints de grains entraînant la ruine du matériau...



Eutectique formé aux joints de grains pour $X < x(S_1)$

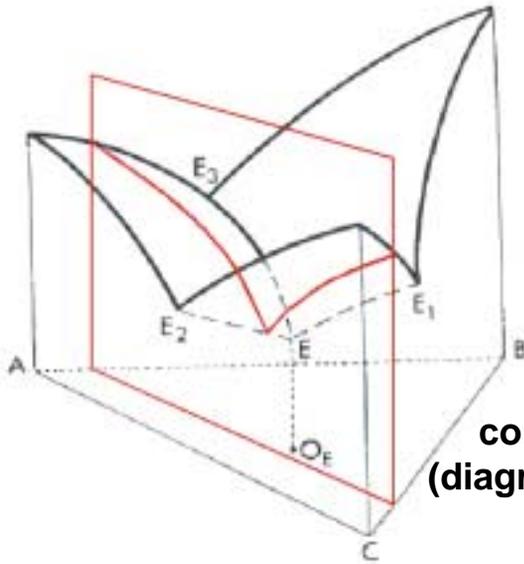
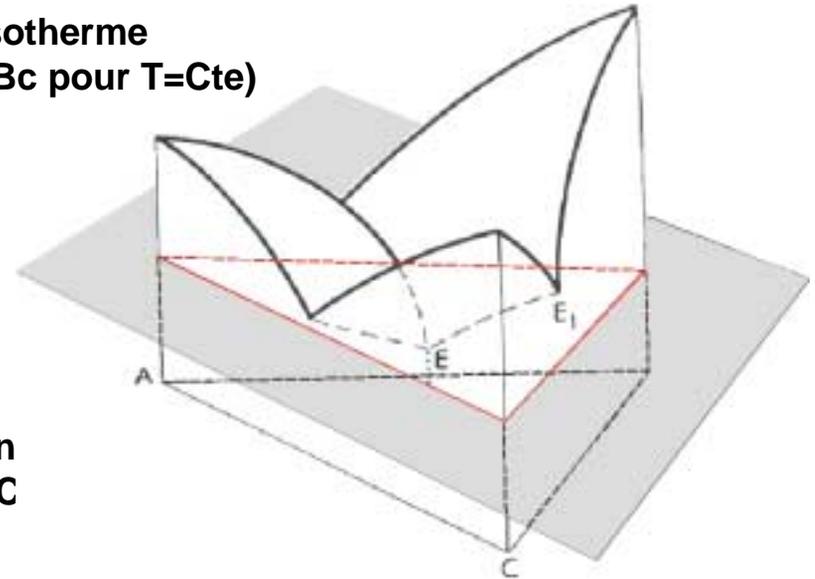
Les diagrammes de phases ternaires

température



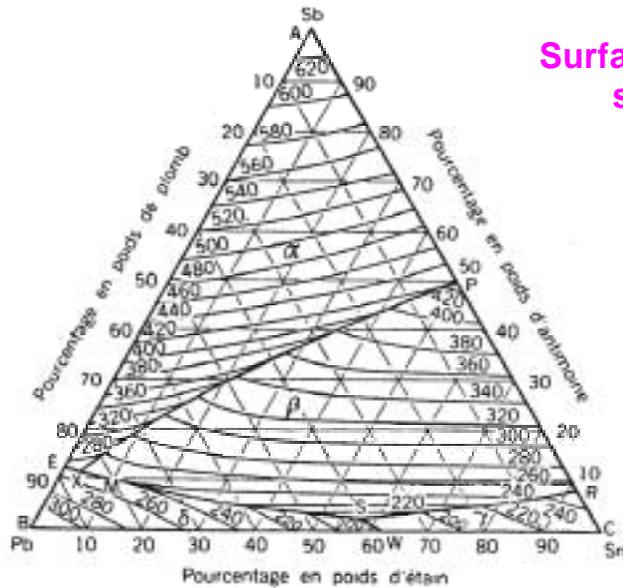
composition d'un alliage ternaire P
à une température donnée constante T

coupe isotherme
(diagramme ABC pour $T=Cte$)

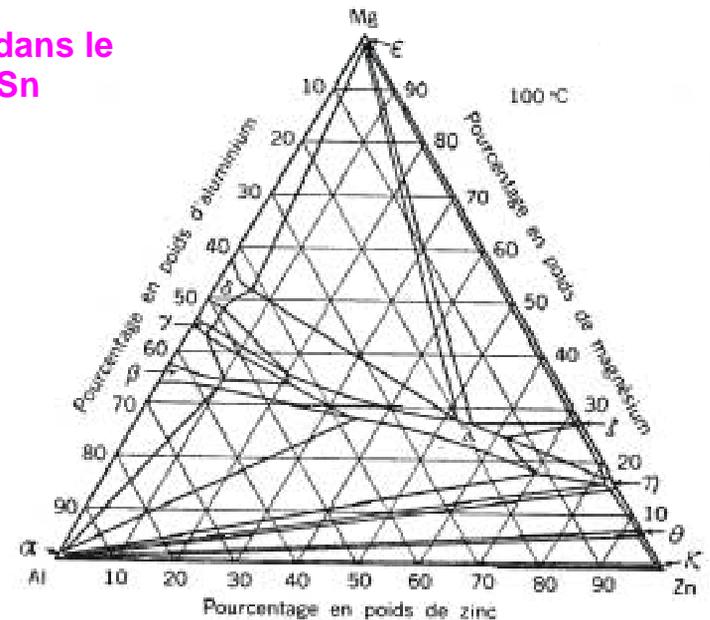


coupe iso-concentration
(diagramme AB pour $\%C=C$)

Surface de liquidus dans le système Pb-Sb-Sn



Projection des isothermes



Section isotherme à 100°C
du système Al-Mg-Zn

Coupe isotherme : phases en présence

Composition de l'alliage en un point P de la surface
(loi de Gibbs)

$$v = n + 1 - \phi = 4 - \phi = 3 - \phi \text{ (si } T = \text{Cte)}$$

- domaines monophasés
(phases α , β et γ aux sommets)
toutes les compositions sont possibles

$$v = 2$$

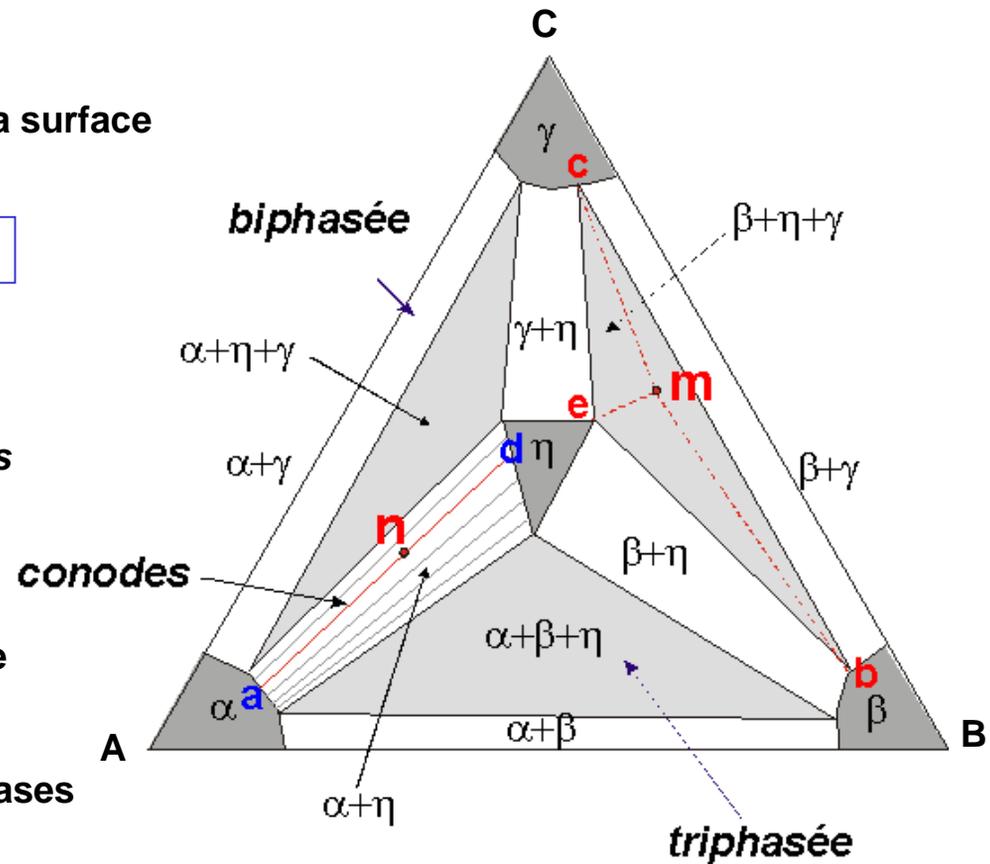
- domaines biphasés
la composition des phases en présence
est donnée par le faisceau de conodes
(exemple : a et d pour n)
la composition et la proportion des phases
peuvent varier

$$v = 1$$

Il est nécessaire de connaître les conodes pour déterminer la composition...

- domaines triphasés
la composition des phases en présence est celle des extrémités monophasées
(exemple : b, c et e pour m)
seule la proportion des phases peut varier

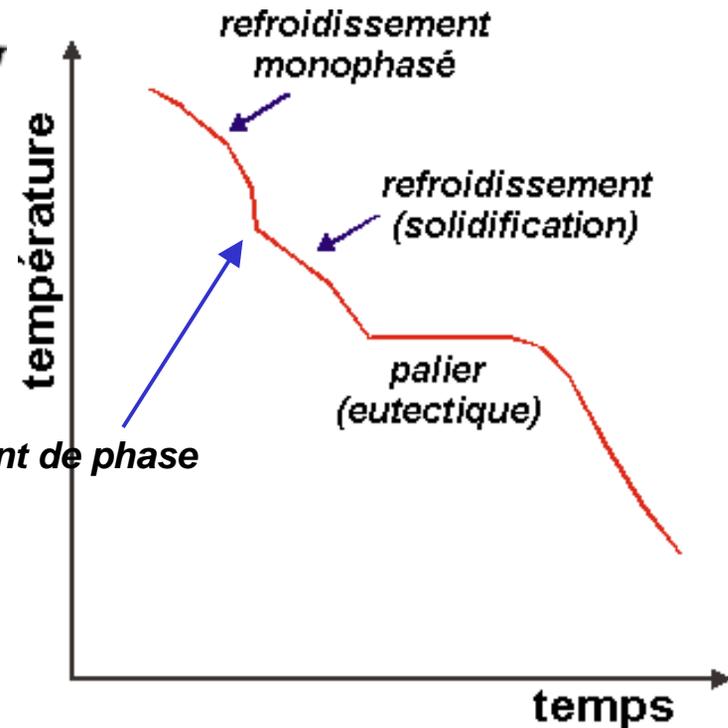
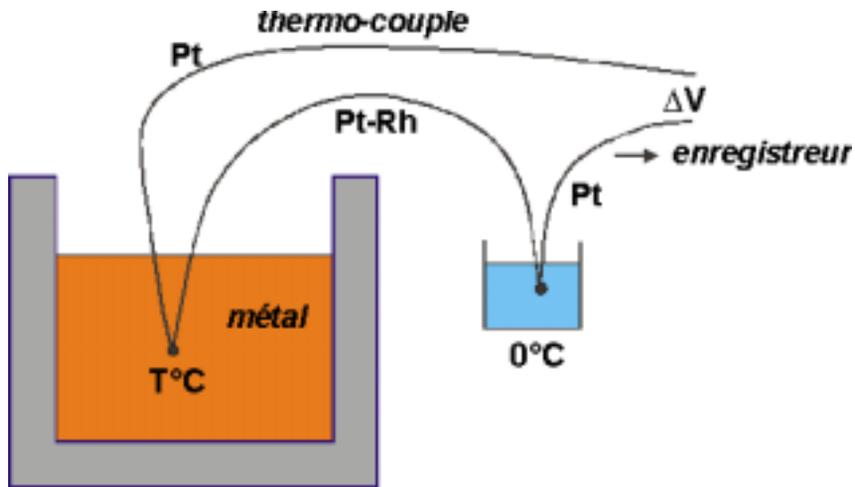
$$v = 0$$



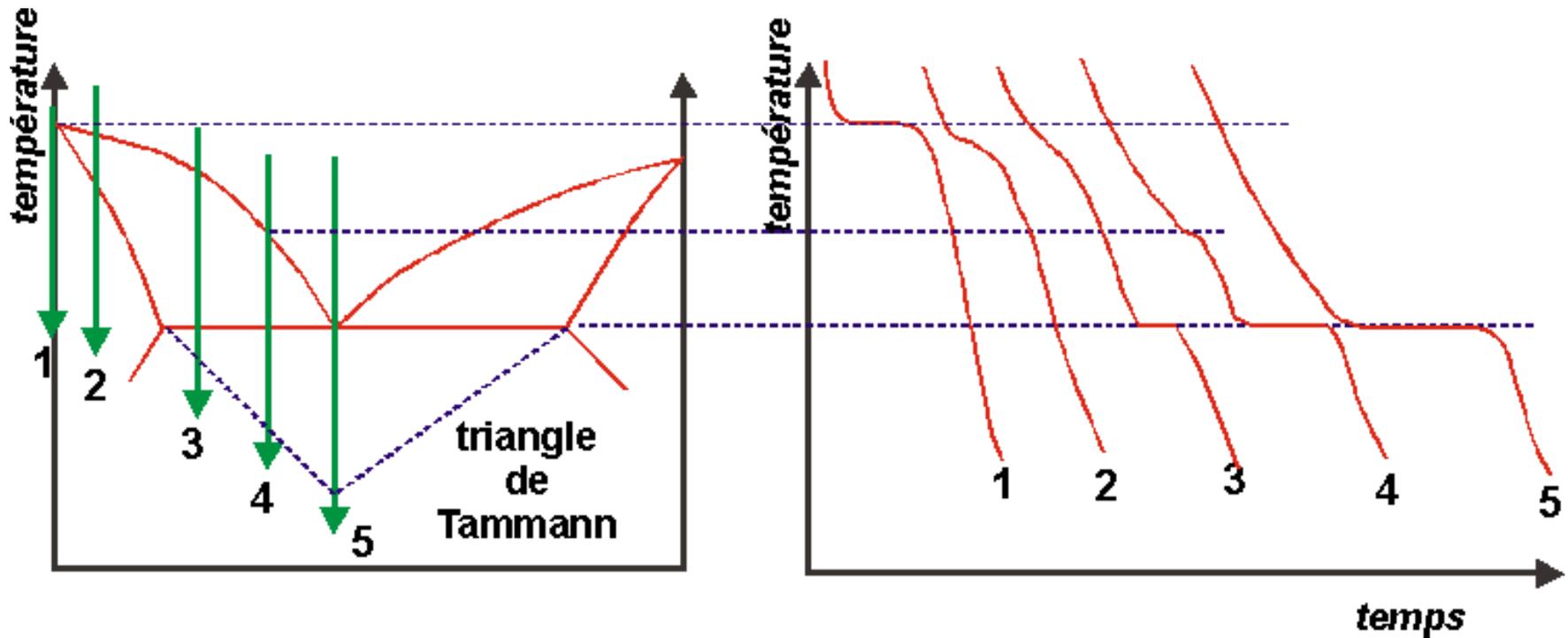
Détermination des diagrammes de phases

par analyse thermique simple ou différentielle

On enregistre la courbe de refroidissement d'un alliage



Lors d'un refroidissement, le passage d'une phase à une autre provoque un fort dégagement d'énergie (chaleur latente de solidification) qui ralentit la diminution de température...



la durée du palier de refroidissement eutectique est linéairement proportionnel à la composition (triangle de Tammann)
 Ceci permet de connaître avec précision la composition de l'eutectique (sommet du triangle obtenu par l'intersection des 2 côtés du triangle)

Moteur des transformations de phase, de la germination, croissance ...

l'enthalpie libre de Gibbs

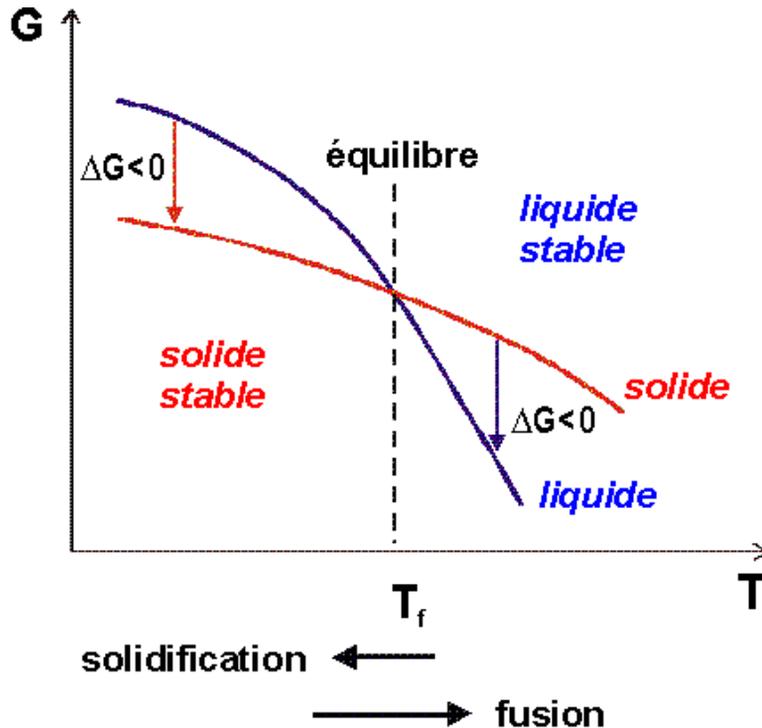
enthalpie libre

$$G = H - TS$$

entropie

U : énergie interne

enthalpie $H = U + pV$

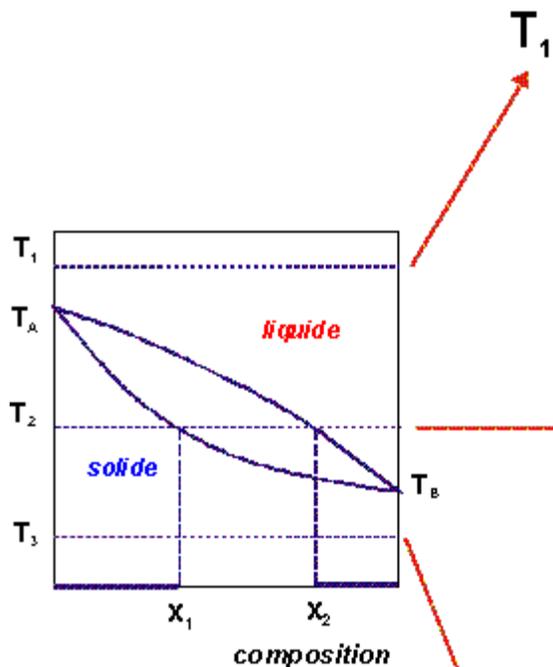


Un système évolue spontanément lorsque la différence d'enthalpie libre entre l'état final et l'état initial est négatif :

$$\Delta G < 0$$

l'état stable correspond au minimum d'enthalpie libre

diagramme à un fuseau



zone monophasée

— liquide

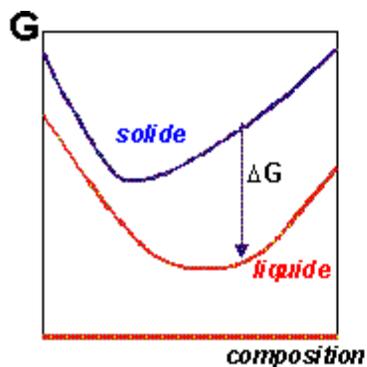
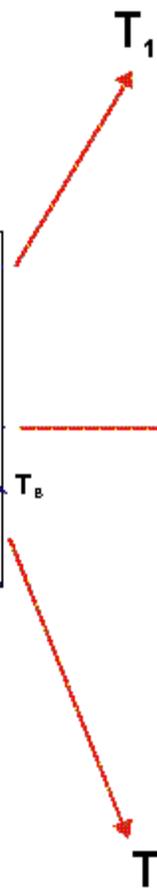
— solide

T_1

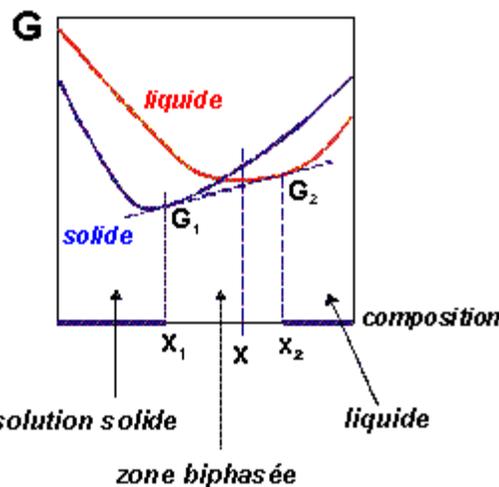
T_1
 T_A
 T_2
 T_3

x_1 x_2

composition



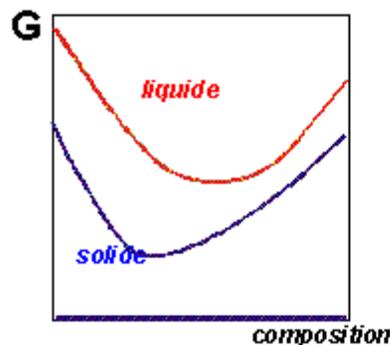
composition



solution solide

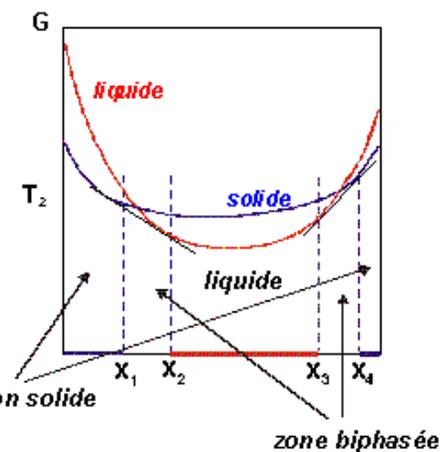
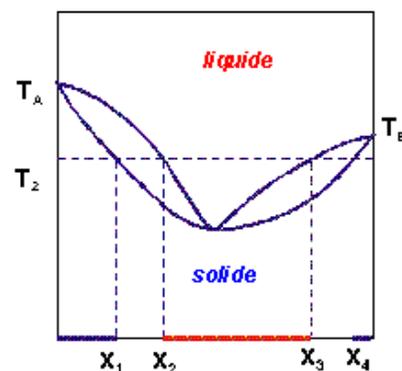
liquide

zone biphasée



composition

diagramme à deux fuseaux

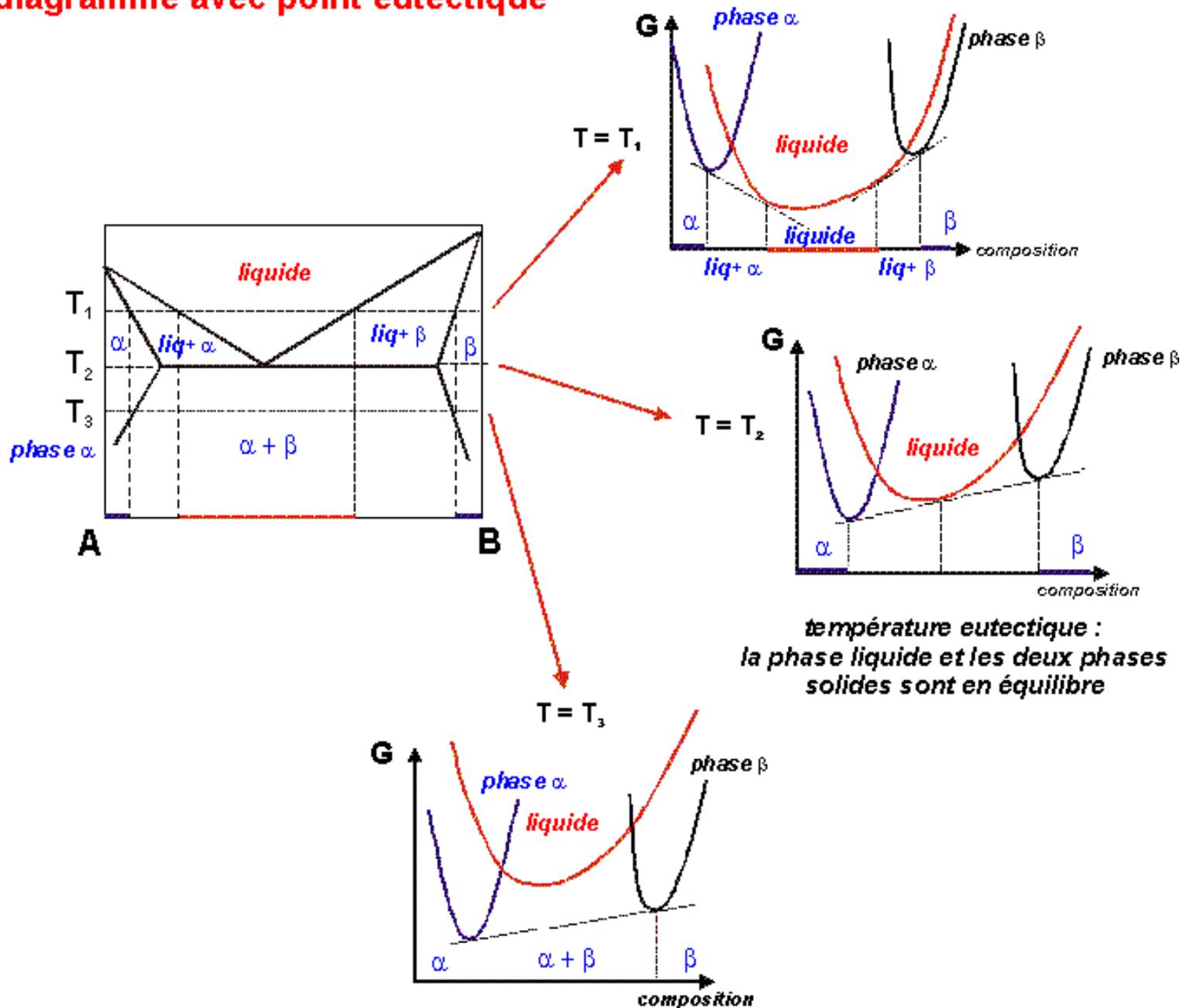


on solide

zone biphasée

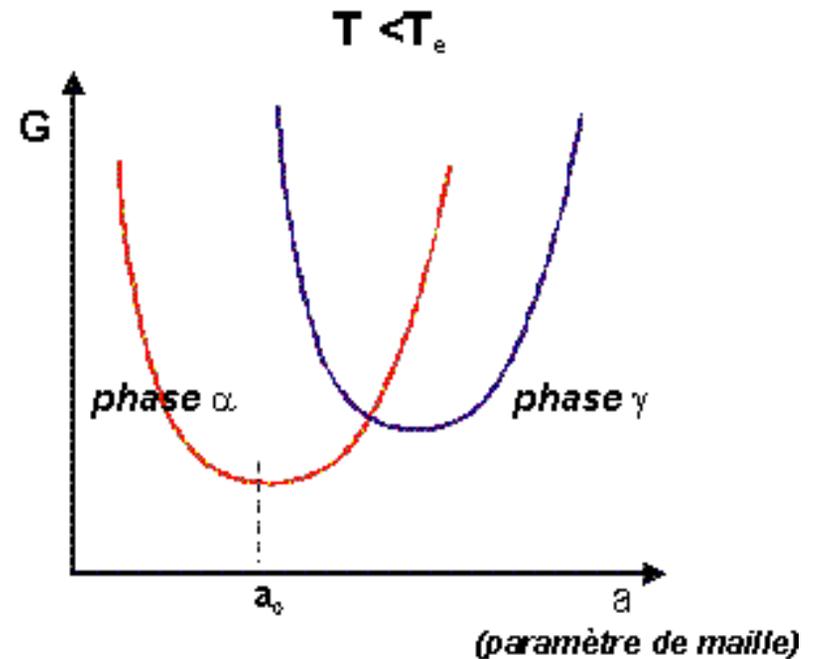
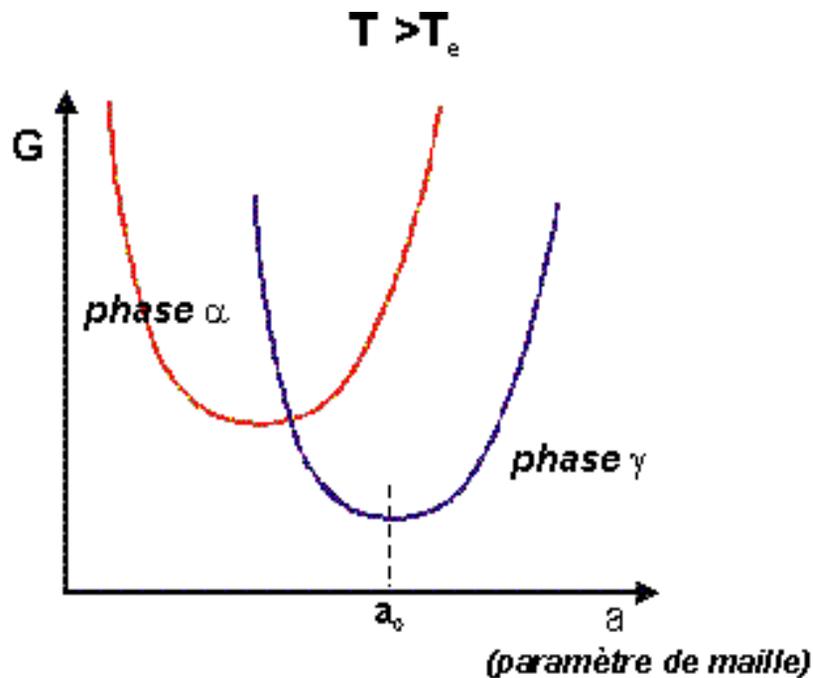
Le diagramme de phase en terme d'enthalpie libre

diagramme avec point eutectique

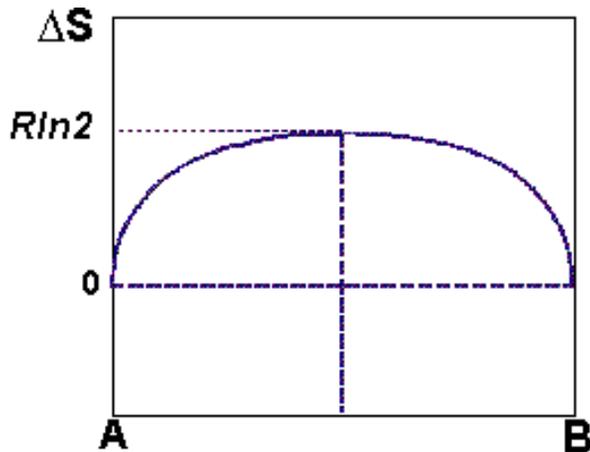


Pour les transformations dans l'état solide, la stabilité d'une forme allotropique etc...

la règle du minimum d'enthalpie libre s'applique également...



variation d'enthalpie libre d'une solution solide



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

variation d'entropie d'une solution solide
homogène désordonnée :

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{n!}{n_A!(n - n_A)!}$$

variation d'enthalpie d'une solution solide
homogène désordonnée :

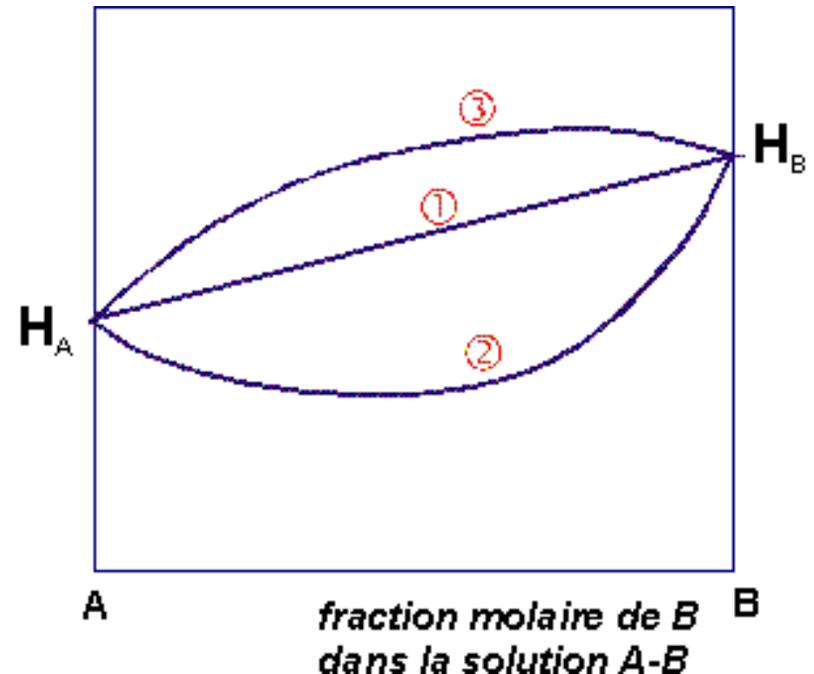
$$\Delta H = n_{AB} [H_{AB} - 0,5(H_{AA} + H_{BB})]$$

1 – solution idéale $\Delta H = 0$

*les atomes A et B sont identiques et
s'entourent indifféremment de A ou de B*

2 – $\Delta H < 0$ *les atomes d'une espèce préfèrent
s'entourer de ceux de l'autre espèce
(très grande stabilité de la solution solide)*

3 – $\Delta H > 0$ *les atomes d'une espèce préfèrent
s'entourer de ceux de la même espèce
(tendance à la démixtion)*



**Solutions solides
de substitution**

$\Delta H=0$ solution idéale
 $\Delta H \neq 0$ solution régulière
 $\Delta H > 0$ solution exothermique
 $\Delta H < 0$ solution endothermique

$$G = X_A G_A + X_B G_B + \Delta G_m \longrightarrow \text{terme de mélange}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

avec
$$\Delta S_m = -R[X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)]$$

solution idéale : $\Delta H_m = 0$
$$\Delta G_m = RT[X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)]$$

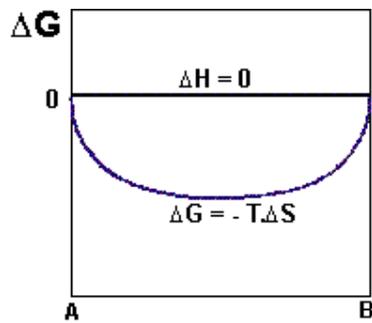
loi de Vegard ($\Delta V_m = 0$)

solution régulière : $\Delta H_m \neq 0$

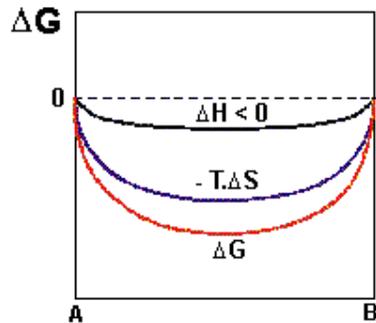
solution strictement régulière :
$$\Delta H_m = \Lambda X_A (1 - X_A) \quad (\text{symétrique en } X)$$

Λ : paramètre caractéristique de la force d'interaction
entre les atomes A et B

forme plus élaborée...
$$\Delta H_m = \Lambda X_A X_B (1 + aX_A + bX_A^2 + \dots)$$



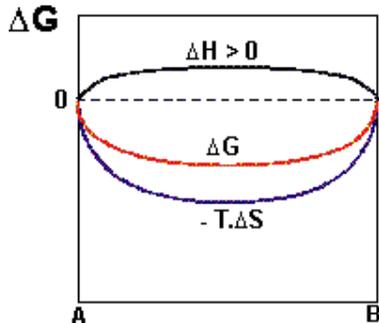
solution solide idéale



solution solide à enthalpie de dissolution négative

forte diminution de ΔG

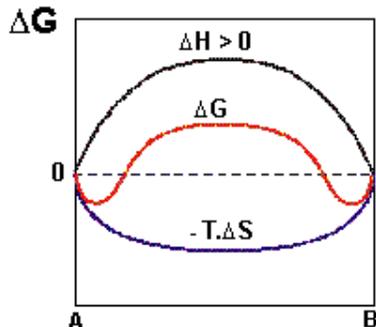
la solution solide est stable



solution solide à enthalpie de dissolution faiblement positive

faible diminution de ΔG

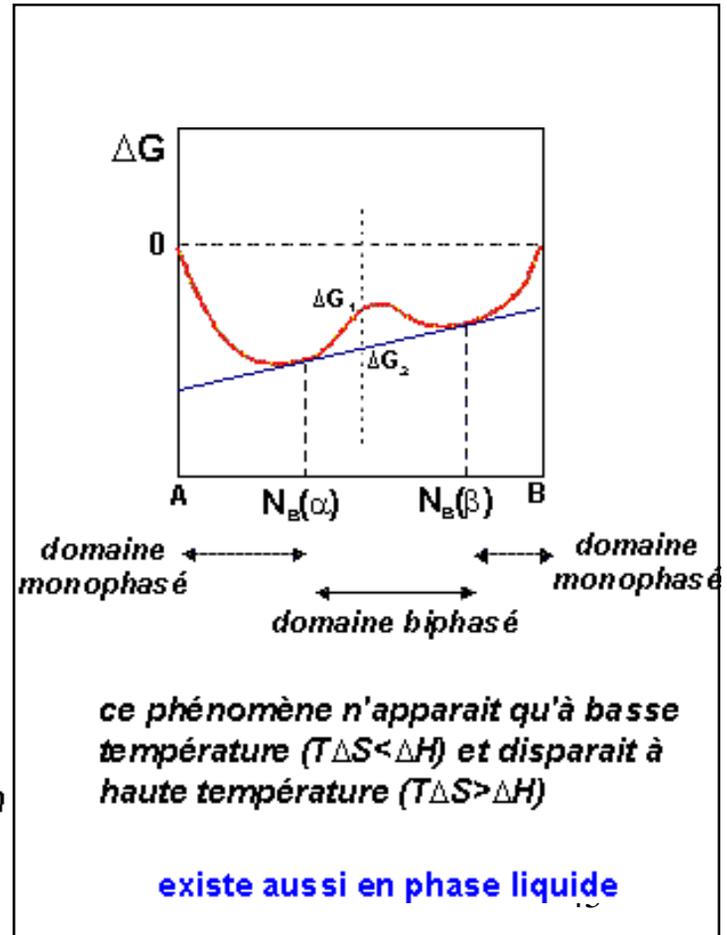
la solution solide est stable



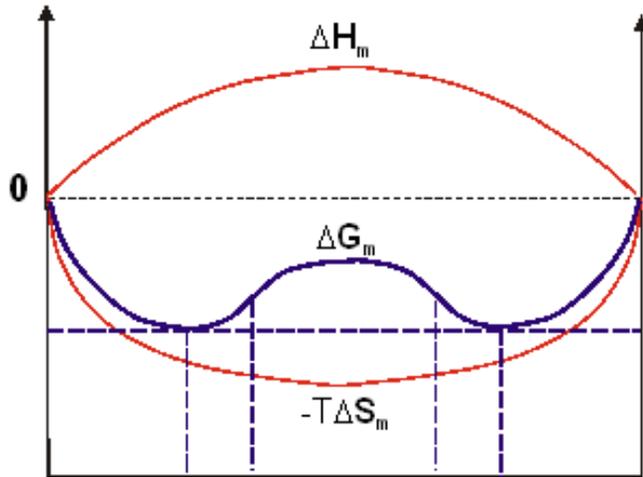
solution solide à enthalpie de dissolution fortement positive

apparition de minimum

→ démixtion



$$\Delta G_m = \Lambda X_A (1 - X_A) + RT [X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)]$$



calcul des limites de solubilité

$$\frac{d(\Delta G_m)}{dX_A} = 0$$

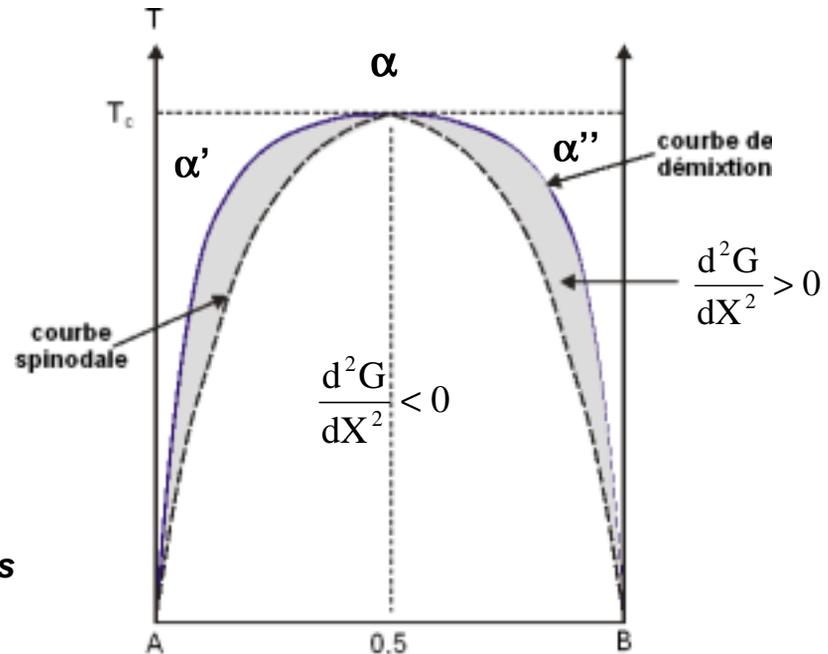
$$\frac{1 - 2X_A}{\ln \left[\frac{X_A}{1 - X_A} \right]} = -\frac{RT}{\Lambda}$$

courbe de démixtion $X=f(T)$

température critique :

$$T_c = \frac{\Lambda}{2R}$$

solution strictement régulière :
spinodale symétrique (parabole)
solution réelle :
courbes de démixtion asymétriques



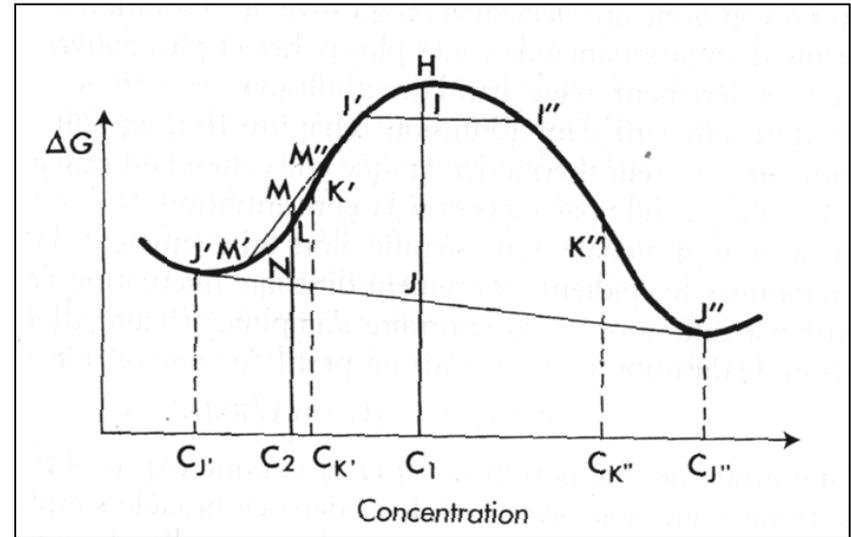
la décomposition spinodale

1) alliage de composition C1

Toute fluctuation de composition conduit à l'apparition immédiate de phases l' et l'' (qui diminuent l'enthalpie libre) jusqu'à la position J (enthalpie libre minimale) avec les phases J' et J'' :

alliage instable et démixtion immédiate

⇒ **décomposition spinodale**



2) alliage de composition C2

Le passage de L (état initial) à N (état final de plus faible énergie libre) demande des variations de composition L → M de plus forte énergie libre

Des faibles fluctuations sont donc peu probables et il faudra des fluctuations très grandes pour abaisser réellement l'énergie libre :

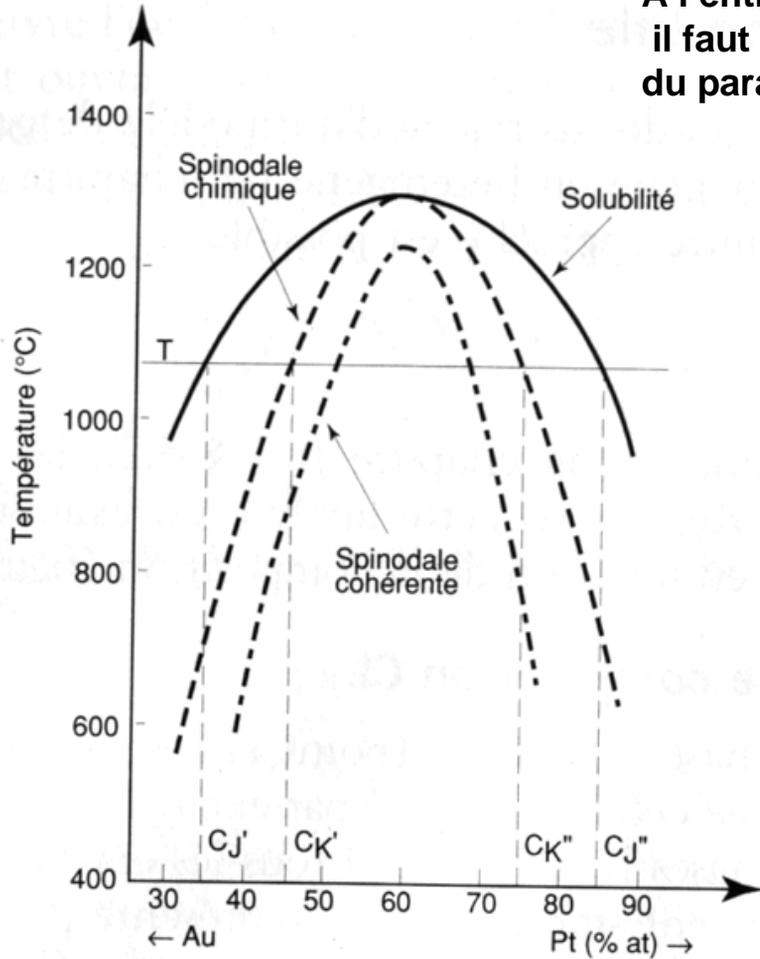
alliage métastable avec fort temps d'incubation

⇒ **démixtion par « germination-croissance »**

La limite entre ces deux domaines de composition est donnée par $\frac{d^2G}{dX^2} = 0$

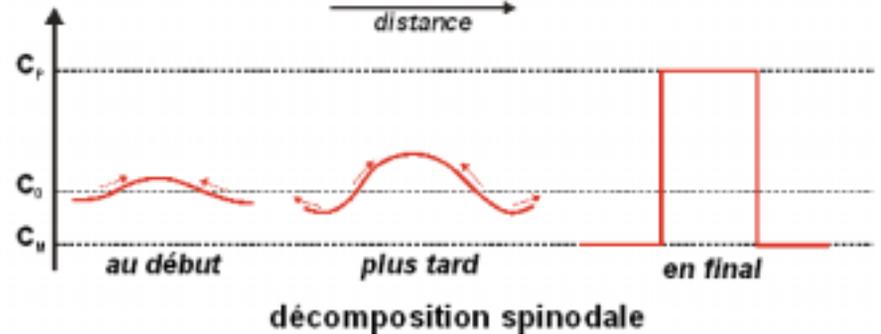
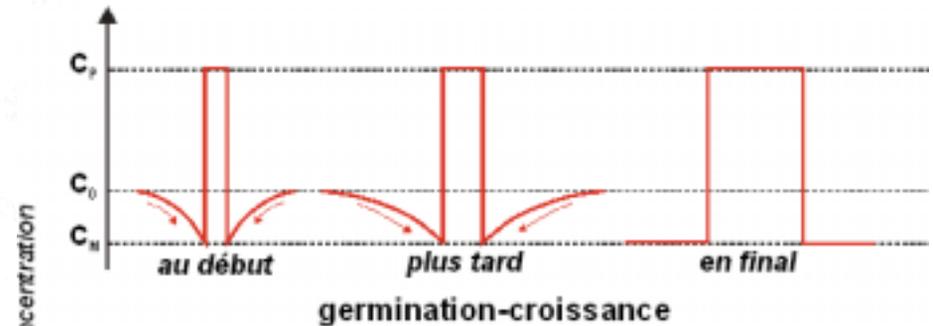
sa variation en fonction de la température représente la courbe spinodale

A l'enthalpie libre de mélange (courbe spinodale chimique) il faut ajouter des contraintes élastiques dues à la variation du paramètre de maille (spinodale cohérente)

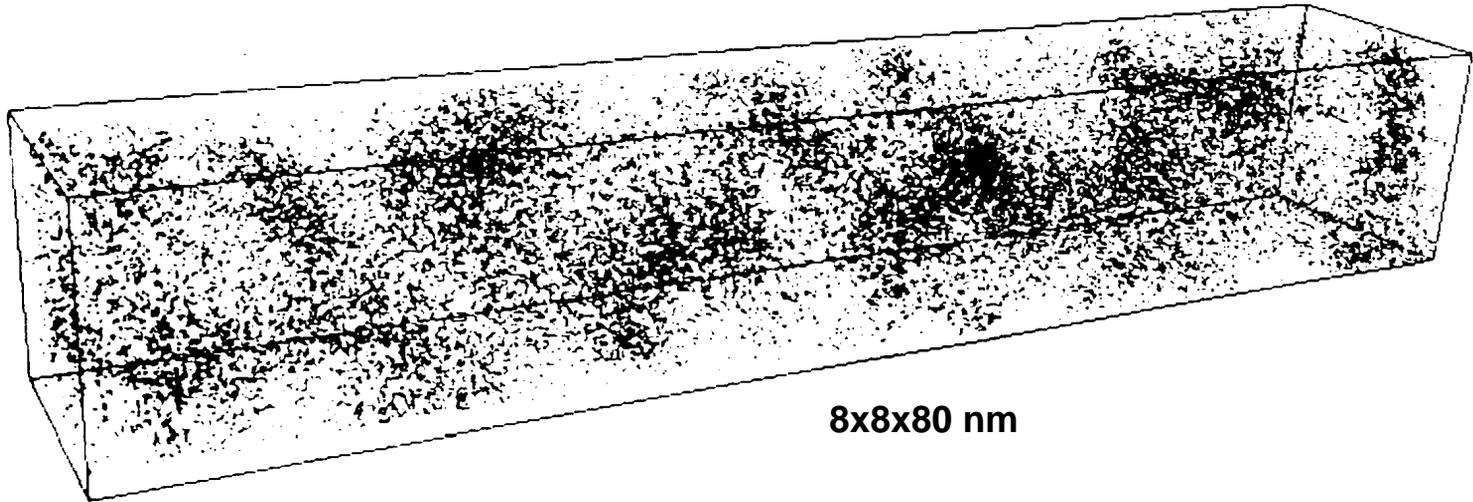


Le domaine où la dérivée seconde est négative possède un coefficient de diffusion négatif :

le flux « remonte » le gradient de concentration ! (contrairement aux lois de la diffusion classiques applicables à la germination-croissance)

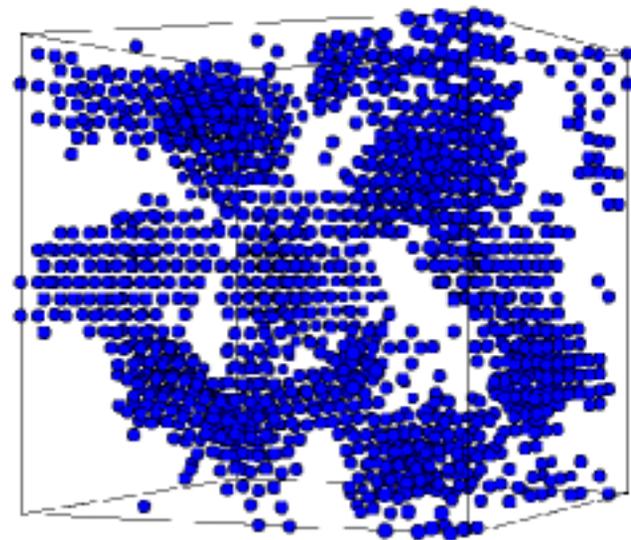


**observation à la sonde atomique tomographique de la démixtion dans un
alliage Fe25%Cr, vieilli 30.000 heures à 400°C**



8x8x80 nm

**simulation par une méthode de
Monte Carlo de la décomposition
spinodale dans un alliage Fe25%Cr
(350°C)
6750 atomes
boîte de 4,3 nm de côté**



« moteur » des transformations : force motrice de réaction

Au point de transformation ($T=T_f$) : $\Delta G = \Delta H_f - T_f \Delta S = 0$

ΔH_f : chaleur latente de solidification (ou de transformation)

d'où :
$$\Delta S = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

Au voisinage de T_f (en négligeant les variations de ΔS et ΔH_f)

$$\Delta G = \Delta H_f - T \Delta S = \Delta H_f \frac{T_f - T}{T_f}$$

On définit la force motrice c'est à dire le « travail » ou l'énergie nécessaire à la transformation :

$$\Delta W = -\Delta G = -\Delta H_f \frac{T_f - T}{T_f} = -\Delta H_f \frac{\Delta T}{T_f}$$

si $\Delta W < 0$ il faut fournir de l'énergie au système, si $\Delta W > 0$ c'est le système qui fournit l'énergie

$$\Delta W = -\Delta G = -\Delta H_f \frac{T - T_f}{T_f} = -\Delta H_f \frac{\Delta T}{T_f}$$

- 1) $T < T_f$ (solide \rightarrow liquide) $\Delta T > 0$ $\Delta W < 0$
 $\Delta S > 0$ (le liquide est plus désordonné que le solide)

Il faut fournir de l'énergie au système pour « fondre »

- 2) $T > T_f$ (liquide \rightarrow solide) $\Delta T < 0$ $\Delta W > 0$
 $\Delta S < 0$ (le solide est plus ordonné que le liquide)

le système libère de l'énergie pour se solidifier

exemple : chaleur latente de fusion de l'eau 334kJ/kg

entre 20°C et 0°C, 1 litre d'eau dégagera environ 80kJ, mais lors de la transformation eau-glace, c'est 334 kJ soit 0,1kWh... 10 litres d'eau = 1 radiateur de 1kW pendant 1 h...

- 3) $T = T_f$ $\Delta W = 0$ la réaction ne peut se produire...

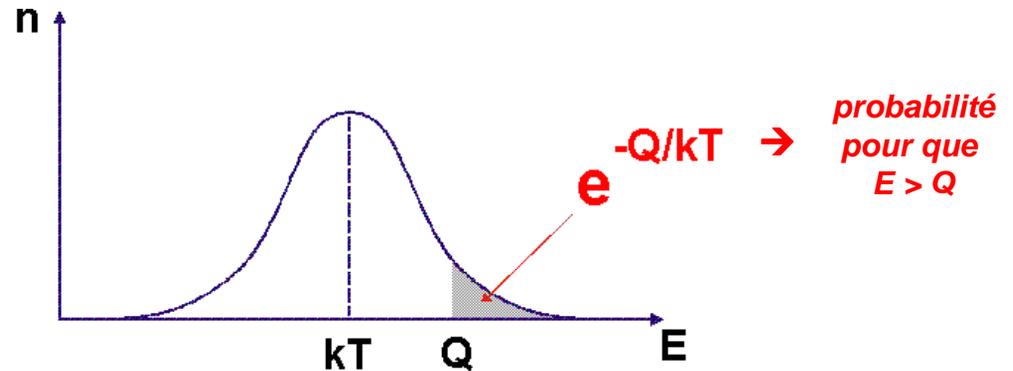
Pour qu'une transformation puisse se produire, il doit y avoir une différence de température

Solidification, fusion, transformation de phases... → transformations diffusives
(transport de matière par diffusion)

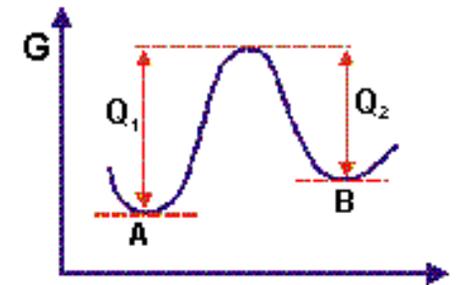
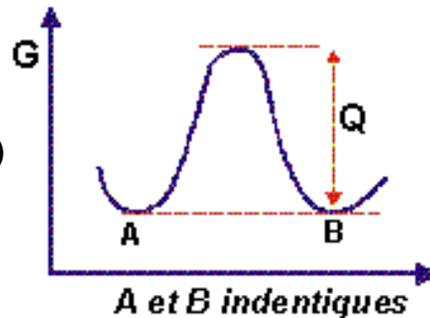
la vitesse de transformation dépend :

- la force motrice ΔW
- l'agitation thermique qui permet la diffusion (« phénomène thermiquement assisté »)

l'agitation thermique est caractérisée par kT , la distribution de l'énergie cinétique étant donnée par une loi de Boltzmann :



le passage d'une position atomique à une autre (diffusion) dépend de l'énergie de col Q (énergie d'activation)



$B \rightarrow A$ plus probable que $A \rightarrow B$

Q : énergie d'activation (énergie de col)

Lois de Fick de la diffusion :

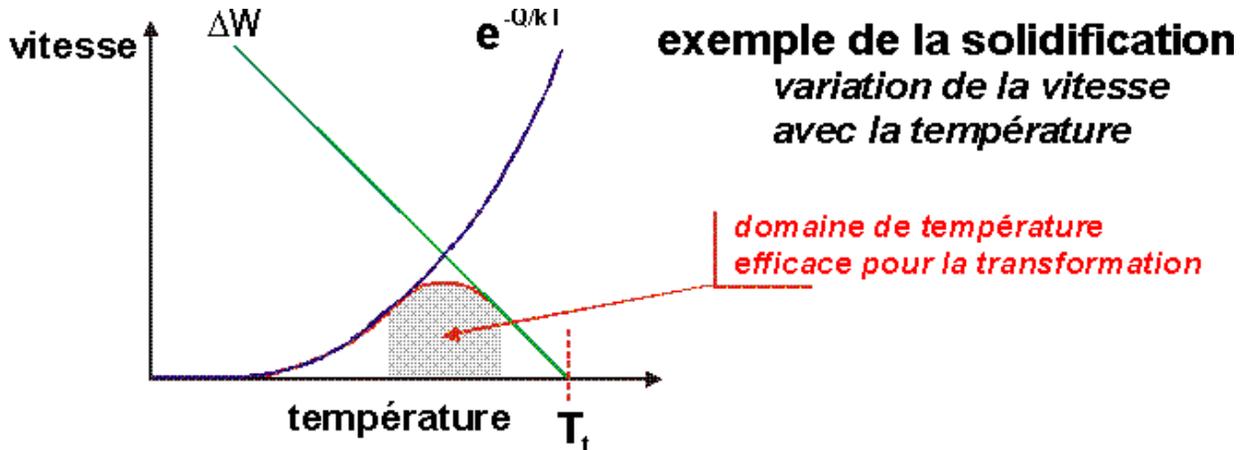
flux : $J = -D \frac{dc}{dx}$ gradient de concentration

↓

coefficient de diffusion $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

la vitesse (ou la probabilité) de réaction de transformation dépend donc de 2 termes antagonistes dont l'un (force motrice) croît lorsque la température décroît et l'autre (le coefficient de diffusion) qui décroît avec la température...

Il existe donc un domaine étroit de température, inférieur à la température de transformation où les conditions sont optimales pour que la réaction de transformation se produise...



Mais pour que cette réaction se produise, il faut que des germes stables de la nouvelle phase apparaissent...

Germination -croissance

germination homogène ou hétérogène (sur support)

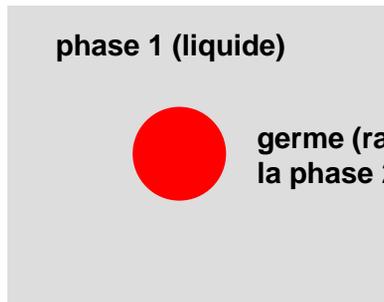
germination homogène

solidification :

apparition au sein du liquide de petits germes solides

si $T > T_f$ ils disparaissent spontanément

si $T < T_f$ ils ont une chance de subsister et de croître si...



ΔG :

diminution de l'enthalpie libre par création d'un volume solide

$$\Delta G_v = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta H \frac{T_f - T}{T_f}$$

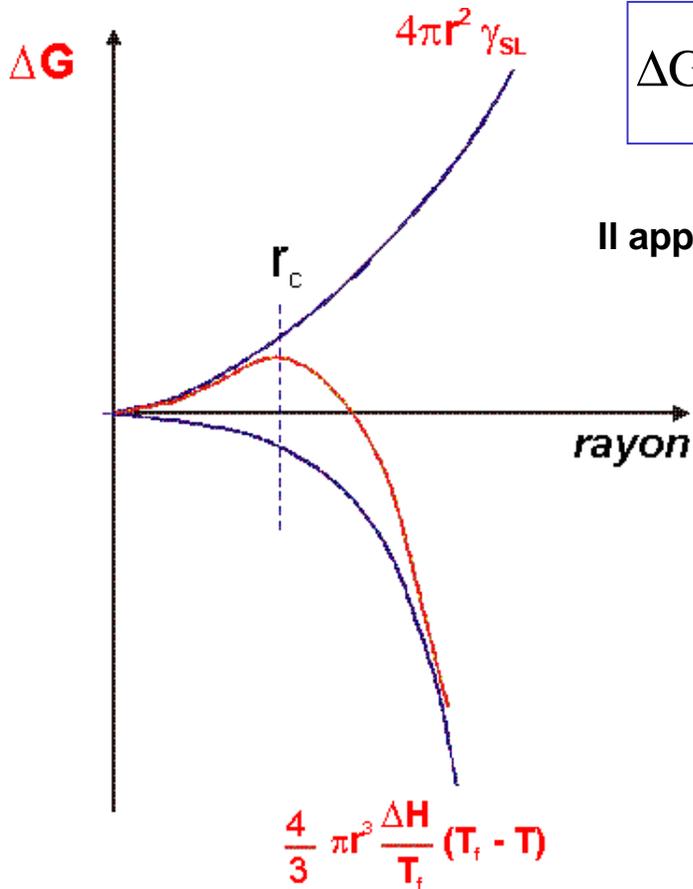
augmentation de l'enthalpie libre par création d'une surface supplémentaire

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma_{SL}$$

énergie superficielle

d'où au total :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta H \frac{T_f - T}{T_f}$$



$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta H \frac{T_f - T}{T_f}$$

Il apparaît un rayon critique r_c

$$r_c = 2\gamma_{SL} \frac{T_f}{\Delta H(T_f - T)} = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_{sol}}$$

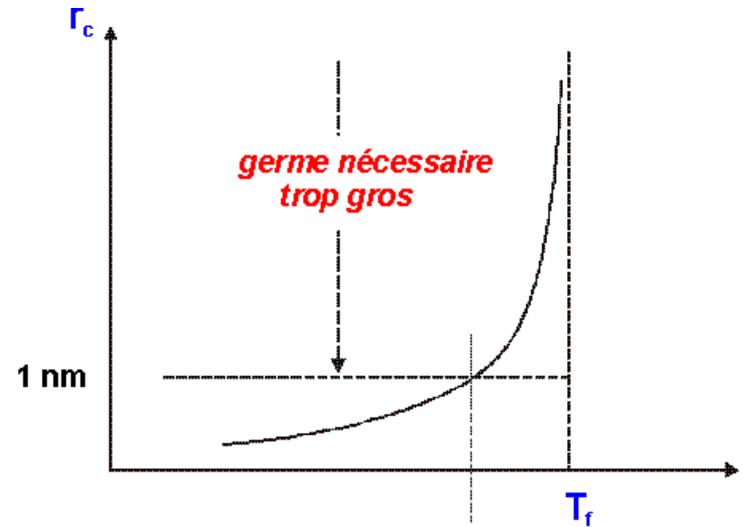
le rayon critique dépend de ΔT

- si $r < r_c$, le germe n'est pas stable :
 ΔG diminue si r diminue
- si $r > r_c$, le germe est stable :
 ΔG diminue si r augmente

Un germe ne doit pas être trop gros (difficile à créer), ni trop petit (instable)...

Une taille raisonnable est de l'ordre d'une centaine d'atomes, soit 1 nm de rayon environ...

Ce qui implique un décalage de la température de transformation d'une centaine de degré environ...



décalage de la température réelle de solidification (de l'ordre de 100 K)

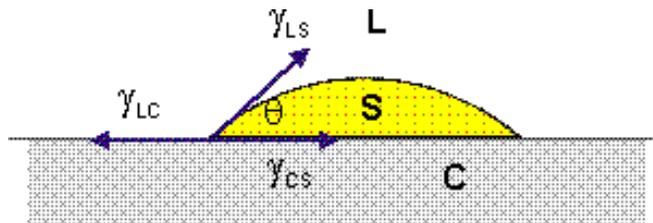
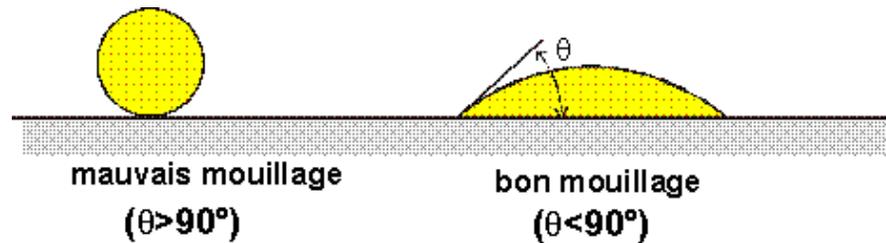
germination hétérogène

En réalité ΔT est de l'ordre de quelques degré seulement...

la germination homogène n'est pas le mécanisme principal de la germination

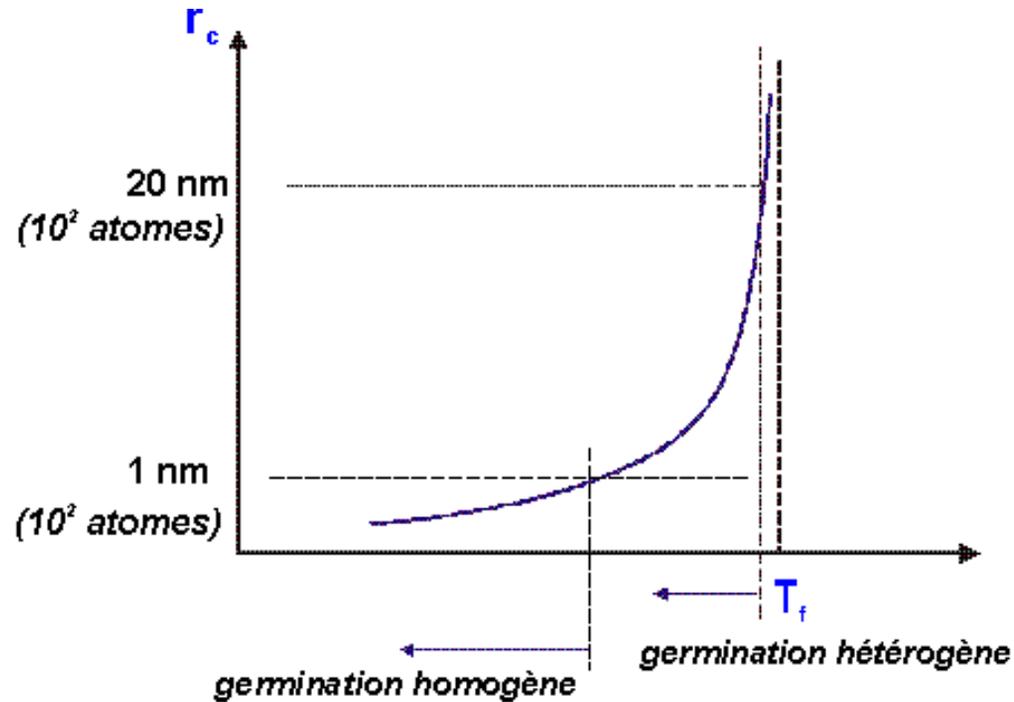
→ germination assistée ou hétérogène

- utilisation d'un support
- dépend des conditions de mouillage et de l'état de surface



avec le même nombre d'atomes (une centaine) on peut obtenir un germe de rayon apparent plus grand et donc réduire la différence ΔT nécessaire

$$r_c^* = \frac{r_c}{0,5(1 - 3\cos\theta + 0,5\cos^3\theta)^{1/3}}$$



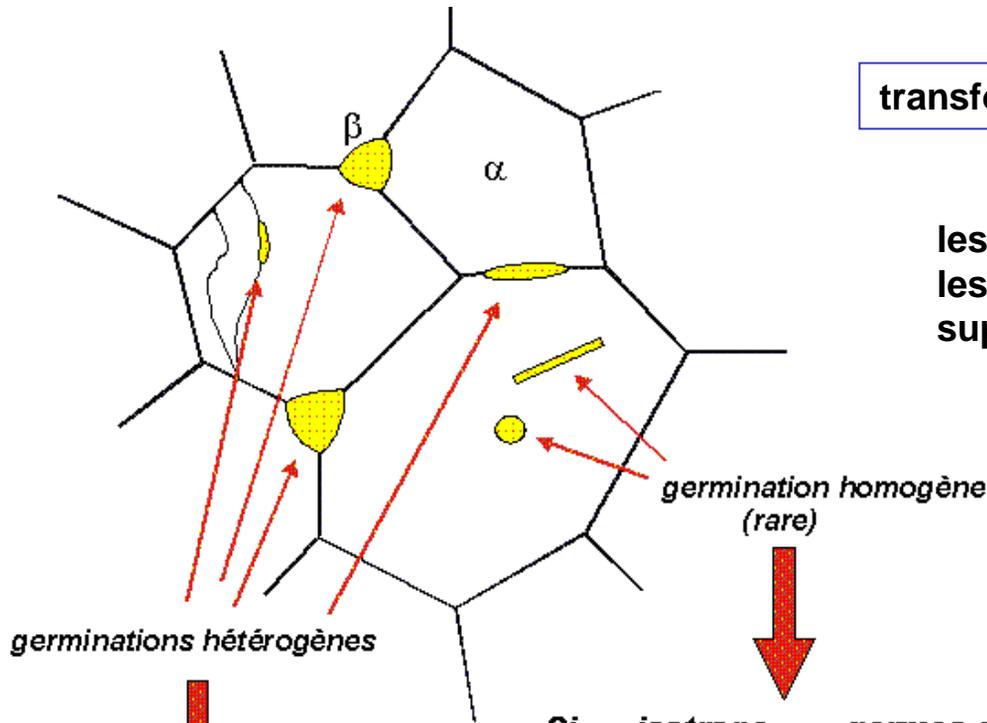
phénomène très courant :

- condensation en pluie
- bulles de champagne...

L'état liquide à des température très inférieures à la température de fusion s'appelle la surfusion. C'est un état instable et la présence d'un support de germination hétérogène peut entraîner un changement de phase brutal (Cf les chevaux du lac Ladoga)

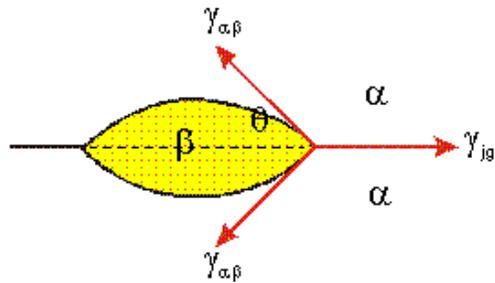
transformation de phase dans l'état solide

les joints de grains, les joints de phases, les dislocations... peuvent servir de support à la germination hétérogène



Si $\gamma_{\alpha\beta}$ isotrope \rightarrow germes sphériques

Si $\gamma_{\alpha\beta}$ anisotrope \rightarrow plaquettes



$$2\gamma_{\alpha\beta} \cos \theta = \gamma_{jg}$$

si $\gamma_{\alpha\beta} > 0,5 \gamma_{jg}$

$\rightarrow \theta = 0$ et β forme un film mince à l'intérieur du joint

\rightarrow risque de décohesion

taux de germination :

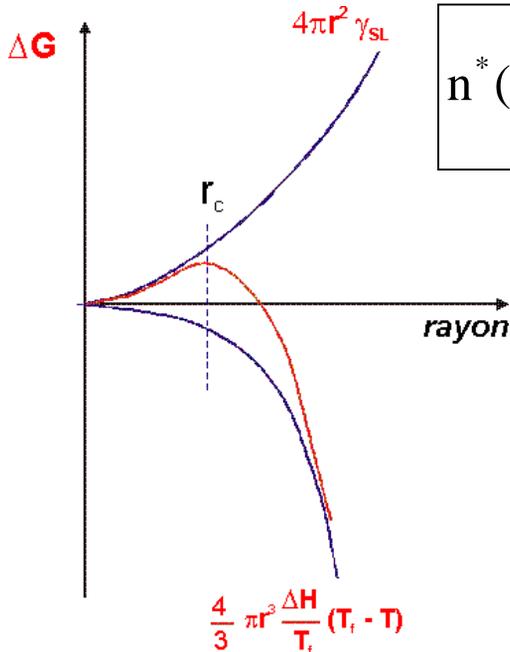
nombre de noyaux de rayon r :

$$n(r) = n_0 \exp\left[-\frac{\Delta G(r)}{k_B T}\right] \quad (\text{Statistique de Boltzmann})$$

n_0 : nombre de sites de germination (10^{28} sites/cm³)

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta H \frac{T_f - T}{T_f} \quad \Delta G_{vol} = \Delta H \frac{T_f - T}{T_f}$$

nombre de noyaux de rayon critique (« germes ») :



$$n^*(r_c) = n_0 \exp\left[-\frac{\Delta G^*(r_c)}{k_B T}\right]$$

avec :

$$\begin{cases} \Delta G^*(r_c) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_{vol}} \\ r_c = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_{sol}} \end{cases}$$

$$\Delta G^*(r_c) = \frac{16\pi}{3} \frac{T_c^2}{\Delta T^2} \frac{\gamma^3}{\Delta H^2} \quad \Rightarrow \quad \ln(n^*) = 28 - \frac{Cte}{\Delta T^2}$$

une variation de 10% de la température peut entraîner une variation de 10^6 du nombre de germes critiques !

un noyau de rayon critique deviendra un germe s'il dépasse légèrement cette valeur...

Le calcul du taux de germination doit faire intervenir :

- le nombre de noyaux critiques

- la probabilité de croissance (coalescence)

- la probabilité de disparition par évaporation

$$I_s = n_0 \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] A^* \bar{v} \exp\left[-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right] \left(\frac{1}{Z}\right)$$

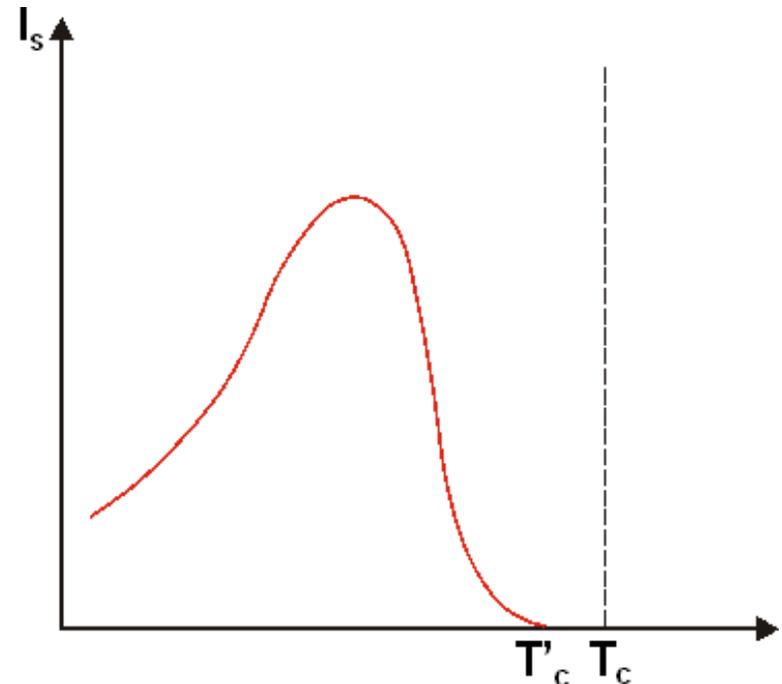
Z de 0,01 à 0,05

nombre de sites à la surface du germe

fréquence de saut de diffusion

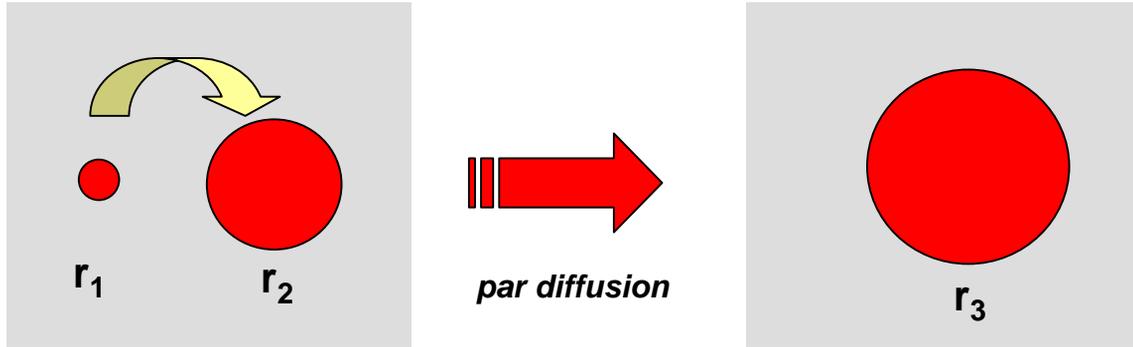
Il faudrait également faire intervenir le temps d'incubation τ (temps nécessaire pour que la germination se produise)

$$I(t) = I_s \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right)$$



Coalescence

*en phase solide les germes croissent et se développent :
les plus gros au détriment des plus petits...*



but : réduire l'enthalpie libre par diminution de l'énergie superficielle

germe r_2 absorbe le germe r_1 et devient germe r_3

gain en énergie superficielle :

$$\Delta G_s = 4\pi r_3^2 \gamma - 4\pi r_1^2 \gamma - 4\pi r_2^2 \gamma$$

conservation du volume total :
(pas de perte de matière)

$$\frac{4}{3}\pi r_3^3 = \frac{4}{3}\pi r_1^3 + \frac{4}{3}\pi r_2^3$$

gain réel d'enthalpie libre :

$$\Delta G_s = 4\pi\gamma \left[(r_1^3 + r_2^3)^{2/3} - (r_1^2 + r_2^2) \right]$$

si $r_1 = r_2$ $\Delta G = 0$

si $r_1 \neq r_2$ $\Delta G < 0$ → coalescence (moteur : énergie superficielle)