

# De la thermodynamique à la cinétique dans les alliages métalliques

## Partie 1 : aspects thermodynamiques

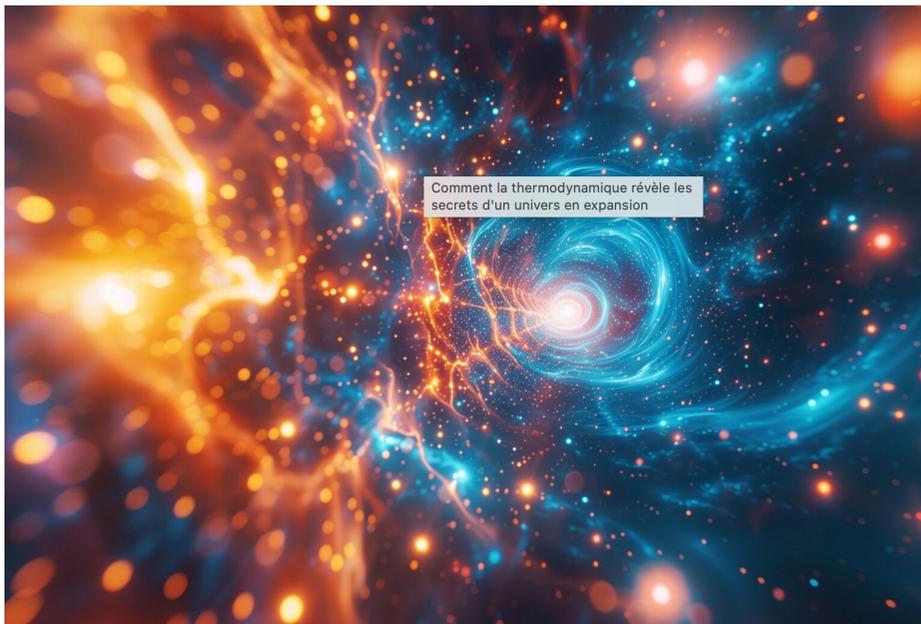
Mohamed Gouné

Ecole d'été *Modélisation des Matériaux* 19 Aout – 23 Aout 2024 – BANYULS-SUR-MER



## Comment la thermodynamique révèle les secrets d'un univers en expansion

• il y a environ 4 mois



## Énergie de la vie : le pouvoir créateur des gouttes

PUBLIÉ LE 21 JANVIER 2015 À 00:00 MODIFIÉ LE 14 MARS 2019 À 14:38

PAR MATHILDE FONTEZ



Crédit photo : G.CIRADE

## PLAN : PARTIE 1

### INTRODUCTION GÉNÉRALE

- Qu'est-ce un modèle et quelle est sa fonction ?
- Eléments historiques : quelques jalons
- Dichotomie expérience/modélisation
- Un triptyque au cœur de la science des matériaux
- Thermodynamique : quelques jalons
- Principe et intérêts de la modélisation thermodynamique de type CALPHAD

### PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES D'UNE PHASE SOLIDE

- Quelques notions de base
- Constructions graphiques
- Une expression simple de l'énergie libre
- Une explication simple de l'expression de l'énergie libre
- Ecart à l'idéalité
- Effet d'une pression externe

### DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES : APPROCHE CALPHAD

- Conditions d'équilibre entre deux phases
- Principes de calcul d'un diagramme de phases
- Formalisme CALPHAD : la solution de substitution
- Introduction aux modèles de sous-réseaux
- Extension aux systèmes multicomposés

### QUELQUES EXEMPLES D'APPLICATION

- J'utilise les bases de données pour calculer des diagrammes de phases
- J'extrapole à des systèmes d'ordre supérieur
- Je fais de l'optimisation

# PLAN

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

- Qu'est ce un modèle et quelle est sa fonction ?
- Éléments historiques : quelques jalons
- Dichotomie expérience/modélisation
- Un triptyque au cœur de la science des matériaux
- Thermodynamique : quelques jalons
- Principe et intérêts de la modélisation thermodynamique de type CALPHAD

## PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES D'UNE PHASE SOLIDE

## DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES : APPROCHE CALPHAD

## QUELQUES EXEMPLES D'APPLICATION

## QU'EST-CE UN MODÈLE ET QUELLE EST SA FONCTION ?

### ● Un modèle : une définition possible [Marvin Minsky (1927-2016)]

« Pour un observateur B, un objet  $A^*$  est un modèle d'un objet  $A$  dans la mesure où B peut utiliser  $A^*$  pour répondre à des questions qui l'intéressent au sujet de  $A$  »

- Relativité par rapport à l'observateur
- Relativité par rapport à la question posée

### ● La modélisation ?

La modélisation consiste à choisir, concevoir ou produire un ou des modèles pour lesquels on a les moyens de les évaluer

### ● La fonction générale des modèles : *facilitation de médiation lorsque le questionnement ne peut être direct*

UNE OBSERVATION, UNE EXPÉRIMENTATION

- Rendre sensible (maquettes..)
- Rendre mémorisable (diagrammes..)
- Faciliter l'expérimentation (modèles vivants).....

UNE PRÉSENTATION INTELLIGIBLE

- Reproduction et extrapolation d'une évolution observable
- Compréhension d'un phénomène
- La synthèse de données.....

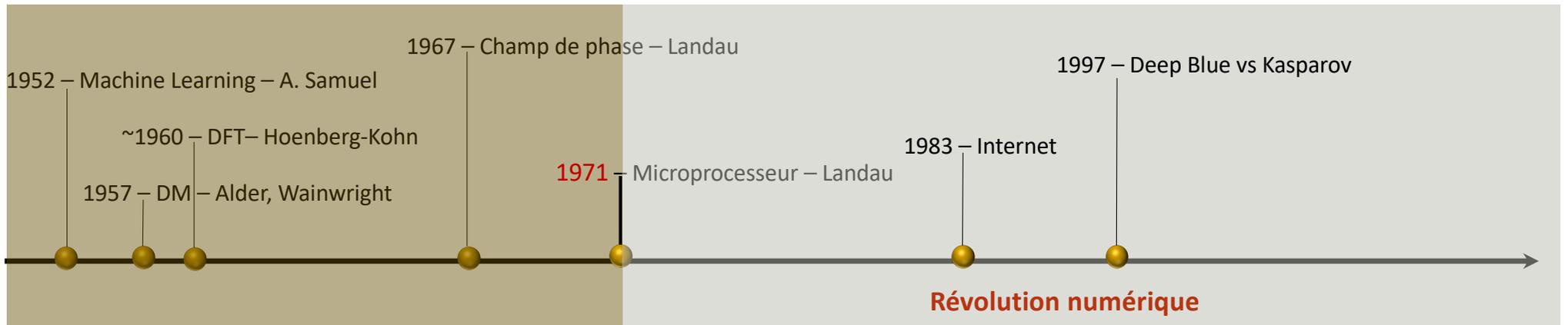
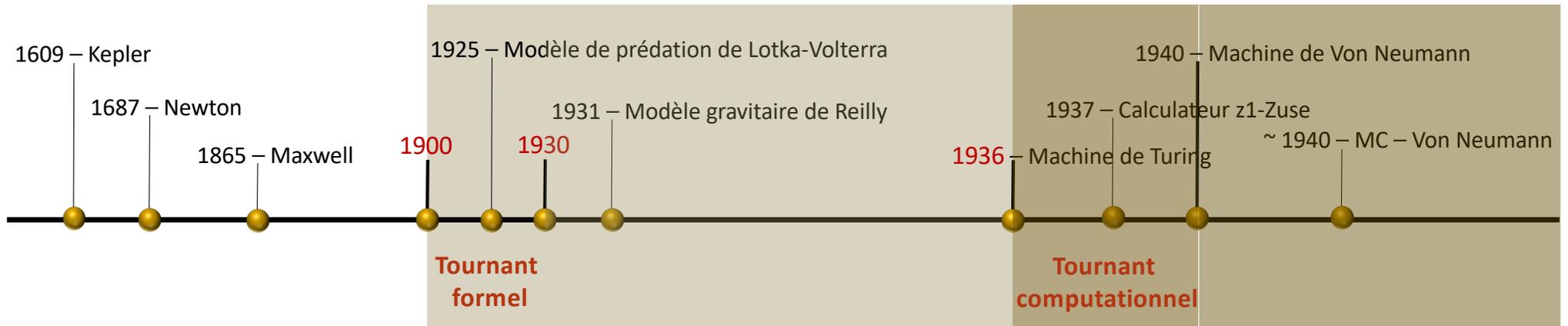
UNE THÉORISATION

- Elaboration d'une théorie non mature
- Interpréter et tester une théorie
- Application de la théorie, son calcul et sa reconnexion avec le réel

UNE MÉDIATION

- Communication entre disciplines et chercheurs
- Ecoute, délibération et concertation (modèle RAINS / pluies acides)
- Décision et action rapides en cas de crise (COVID)

## ÉLÉMENTS HISTORIQUES : QUELQUES JALONS



## DICHOTOMIE EXPÉRIENCE/MODÉLISATION

### ● MODÉLISATION

- Remplacement d'un système physique par un système imagé et mathématisable
- Le système imagé devra donner les mêmes effets par son fonctionnement que ce que j'observe
- Le système imagé rend approximatif la comparaison entre modèle et expérience (Ex : *dualité onde-corpuscule pour la lumière*)

### ● EXPÉRIENCE [Gaston Bachelard (1884-1962), Henri Bonasse (1866-1953)]

#### → L'observation

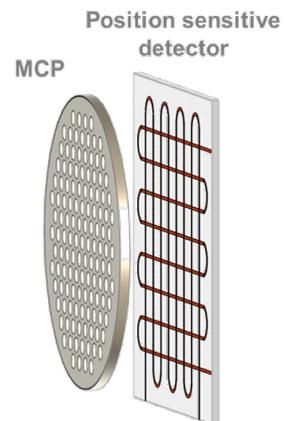
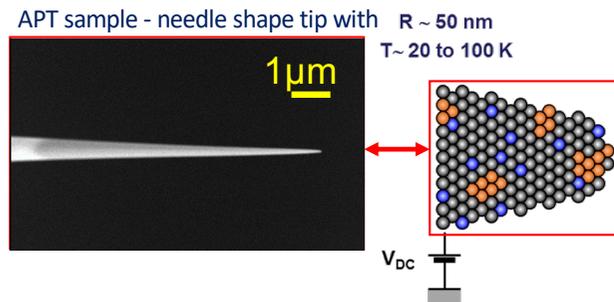
- L'observation est un préalable à l'expérience (et non l'inverse),
- L'observation scientifique est toujours une *observation polémique* car le scientifique « *réfléchit avant de regarder* »

#### → L'instrument

- L'instrument de mesure ne précèdent pas la connaissance des lois (Ex: *la balance de coulomb*)
- L'instrument est une *théorie matérialisée*

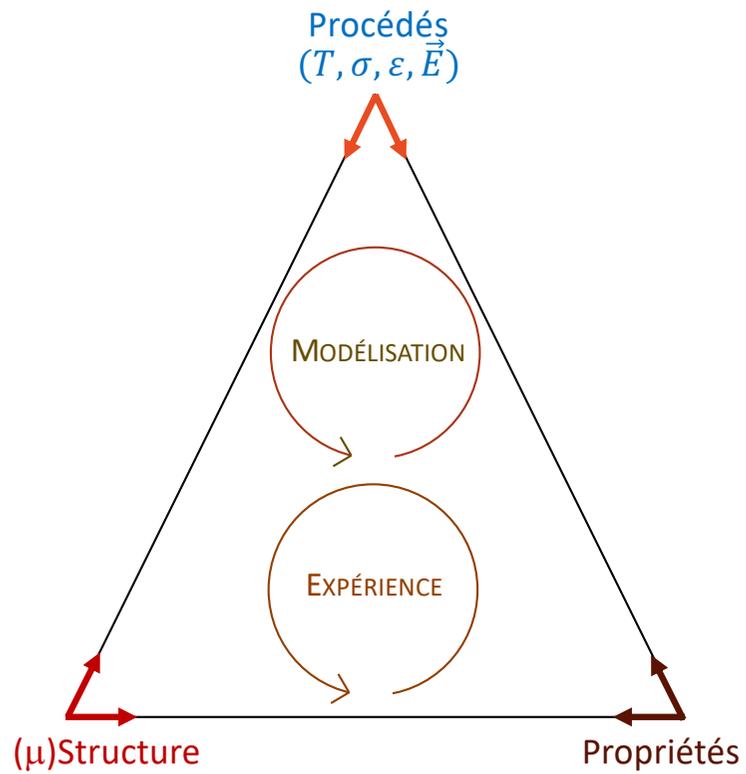
#### → La mesure

- Il n'existe pas de mesures exactes

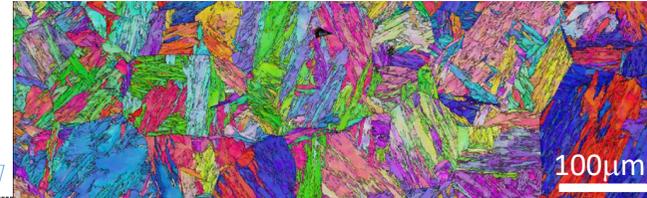


- Une loi est nécessaire pour déterminer la nature des ions !
- Des modèles sont nécessaires pour reconstituer la pointe !

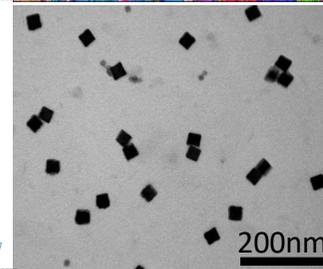
# UN TRIPTYQUE AU CŒUR DE LA SCIENCE DES MATÉRIAUX



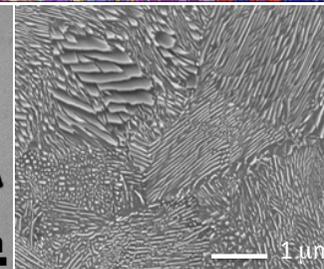
Résistance  
Fe-C-Ni [F. Danoix]



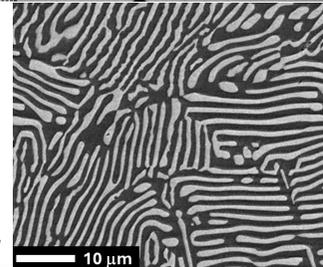
Allègement  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [H. Van Landeghem]



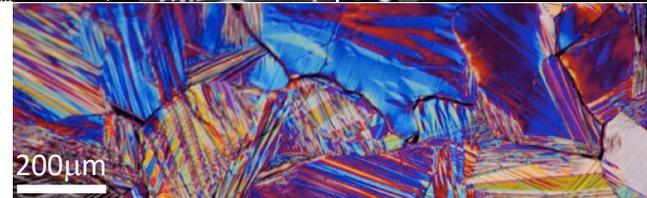
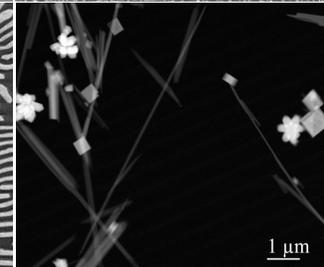
Ductilité  
Fe-C-Cr [M. Goumé]



Thermoélectricité  
PbTe/GeTe [S. Gorsse]



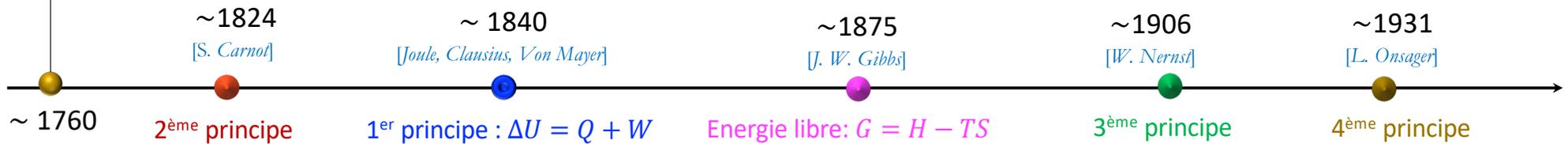
Stockage NRJ  
BCZT [Z. Hanani]



Magnéto-calorique  
NiMnSnCo [Sci. Rep 2018]

## THERMODYNAMIQUE : QUELQUES JALONS

RÉVOLUTION  
INDUSTRIELLE



*Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur (la loi qui empêche de faire des œufs avec une omelette!)*

*Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail)*

*Ou comment en chauffant des gaz on peut faire avancer des machines!*



*L'énergie libre ne peut que diminuer lors d'une transformation et est minimale à l'équilibre*

*L'entropie de tout corps pur dans l'état de cristal parfait est nulle à T=0K*

*Il existe une relation linéaire entre les flux et les forces thermodynamiques*

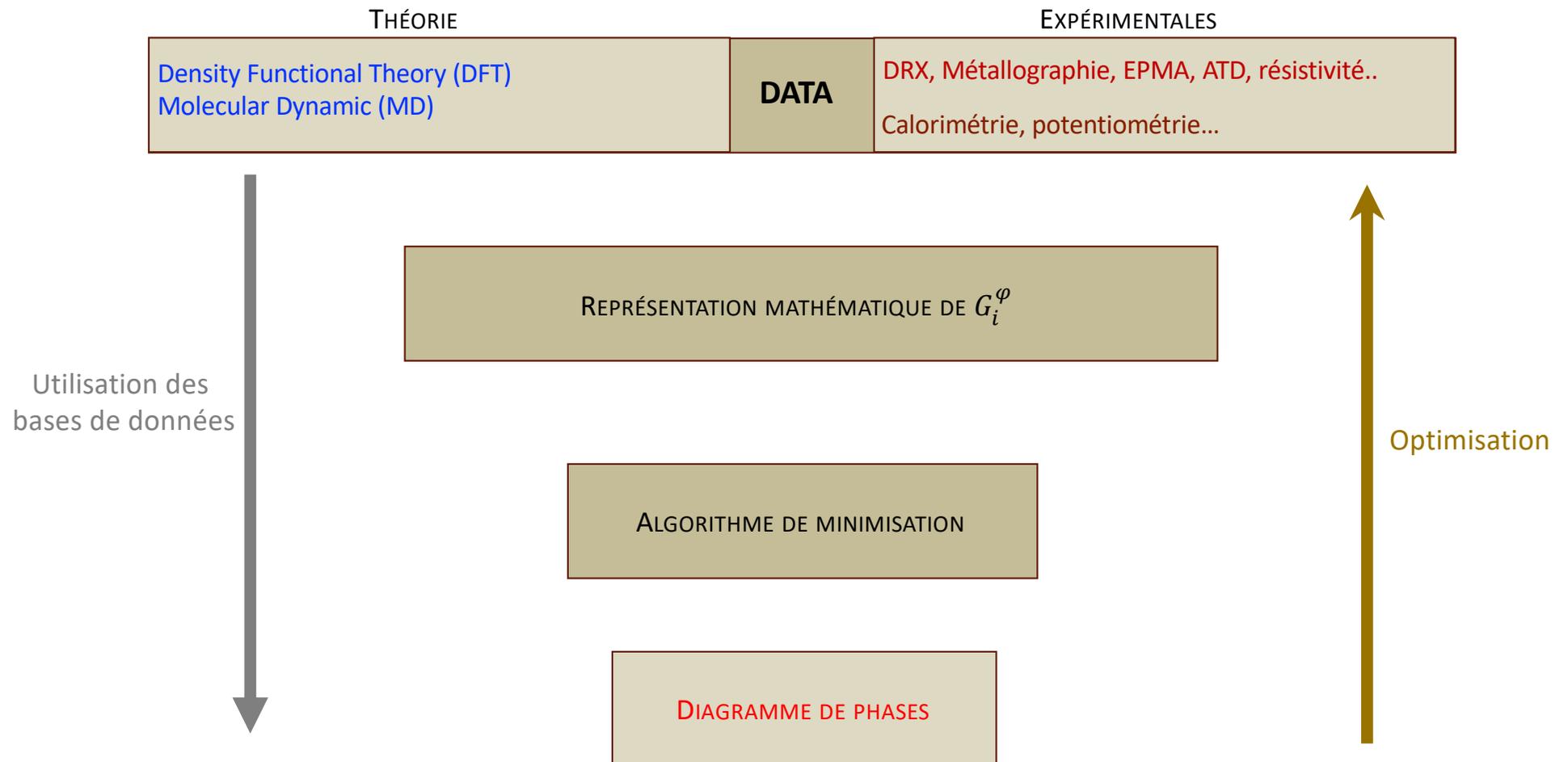
W : Force pour faire avancer (Travail)

U : Energie du gaz (Energie interne)

Q<sub>a</sub> : Chaleur apportée au système (Chaleur)

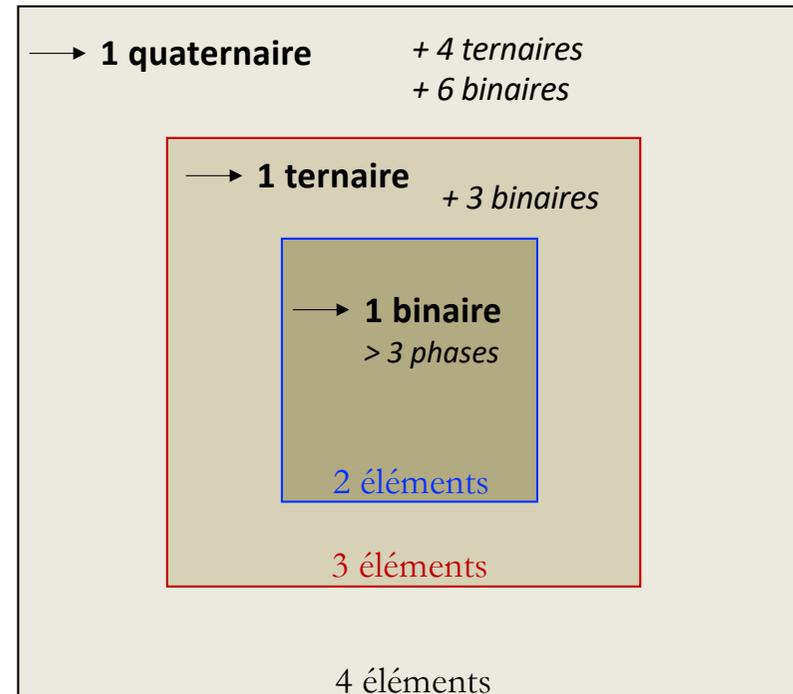
# PRINCIPES DE LA MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE CALPHAD

CALPHAD : CALculation of PHase Diagrams



## INTÉRÊTS DE LA MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE CALPHAD

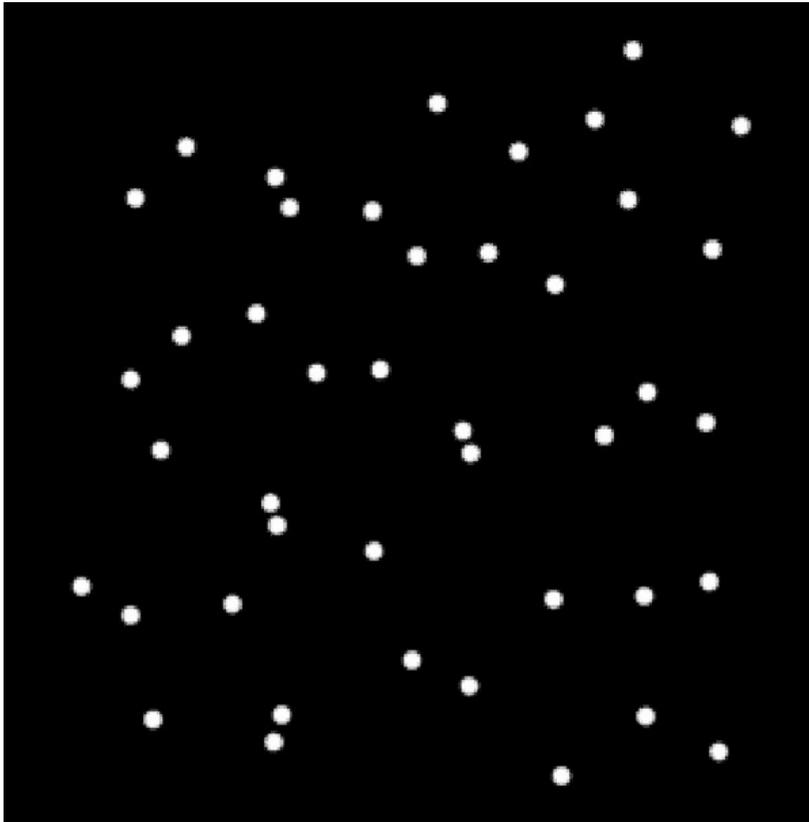
- Diagrammes de phases expérimentaux
  - Chronophage
  - Coûteux
- Outil puissant de calcul de diagrammes de phases « inconnus »
  - Extension à des systèmes d'ordre supérieur (HEA....)
- Outil de calcul de propriétés thermodynamiques voire physiques
  - conodes, énergies de fautes d'empilement,.....
  - coefficients de diffusion.....
- Vecteur de capitalisation de la connaissance via les bases de données



**MAIS PAS DE MODÉLISATION SANS DONNÉES EXPÉRIMENTALES !**

## INTÉRÊTS DE LA MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE

### Modélisation thermodynamique et cinétique



*[Thèse A. Viardin : croissance de la ferrite par une méthode en champ de phase]*



# PLAN

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

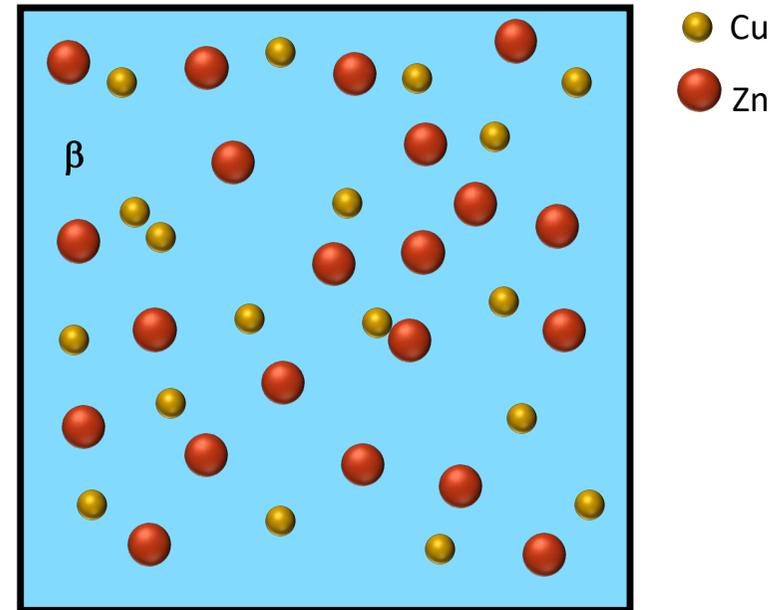
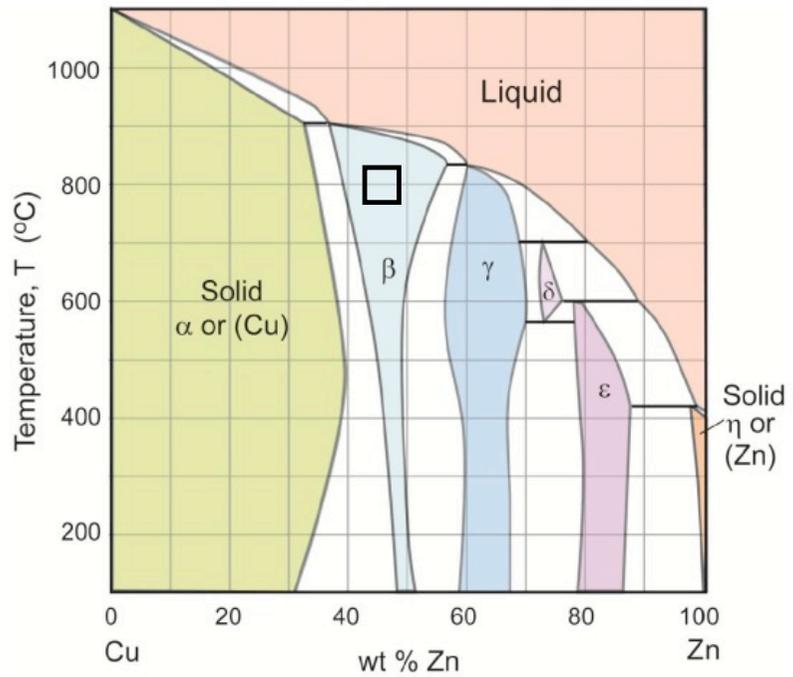
### PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES D'UNE PHASE SOLIDE

- Quelques notions de base
- Constructions graphiques
- Une expression simple de l'énergie libre
- Une explication simple de l'expression de l'énergie libre
- Ecart à l'idéalité
- Effet d'une pression externe

## DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES : APPROCHE CALPHAD

## QUELQUES EXEMPLES D'APPLICATION

## QUELQUES NOTIONS DE BASE



## QUELQUES NOTIONS DE BASE

### • Variables de composition

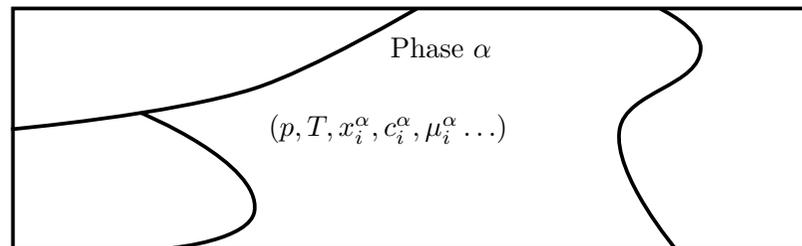
- Fraction molaire de i  $\longrightarrow x_i^\beta = \frac{n_i^\beta}{\sum_j n_j^\beta} \longrightarrow x_{Cu}^\beta = \frac{n_{Cu}^\beta}{n_{Cu}^\beta + n_{Zn}^\beta}$
- Fraction massique of i  $\longrightarrow w_i^\beta = \frac{m_i^\beta}{\sum_j m_j^\beta} \longrightarrow w_{Cu}^\beta = \frac{m_{Cu}^\beta}{m_{Cu}^\beta + m_{Zn}^\beta}$

### • Variables intensives

- Quantité qui ne dépend pas de la taille du système : température T, pression P, fractions atomiques  $x_i^\beta$  ....

### • Une phase

- Région de l'espace (*système thermodynamique*) dans lequel toute les variables intensives qui caractérisent ce système sont uniformes (pas de discontinuité).



## QUELQUES NOTIONS DE BASE

- **Energie libre** (ou *énergie de Gibbs, ou enthalpie libre, ou énergie libre de Gibbs*) :

- Fonction d'état extensive
- Liée au second principe : *Toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie*

Donc :  $S_{crée} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} > 0$

- On peut intuiter qu'un équilibre stable est atteint quand une « certaine forme d'énergie » est minimale
- à T et P constant (*et si le travail correspond qu'à celui des forces de pression !*) :

$$S_{crée} = \Delta S_{syst} - \frac{\Delta H_{sys}}{T} > 0$$

$$\rightarrow -TS_{crée} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} < 0$$

$$\rightarrow \Delta G_{sys}(J) = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} < 0$$

→ La réaction ne peut se produire que dans le sens correspondant à la diminution de  $G_{sys}$

→ L'équilibre thermodynamique est atteint pour le minimum de  $G_{sys}$

## QUELQUES NOTIONS DE BASE

- **Potentiel chimique d'une espèce** : Variation d'NRJ d'un système due à la variation de la quantité de cette espèce

$$\longrightarrow \mu_i^\beta = \left( \frac{\partial G_m^\beta}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \longrightarrow \mu_{Cu}^\beta (\text{J.mole}^{-1}) = \left( \frac{\partial G_m^\beta (\text{J})}{\partial n_{Cu} (\text{mole})} \right)_{T,P,n_{Zn}}$$

$$\longrightarrow \left. \begin{array}{l} n = \sum n_i \\ x_j = \frac{n_j}{\sum n_i} \end{array} \right\} \longrightarrow \mu_j^\beta = G_m^\beta + (1 - x_j) \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_j} - \sum_{k \neq j} x_k \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_k} \longrightarrow \mu_{Cu}^\beta = G_m^\beta + (1 - x_{Cu}^\beta) \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_{Cu}^\beta} - x_{Zn}^\beta \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_{Zn}^\beta}$$

$$\overset{\text{ou}}{\longrightarrow} \mu_i^\beta = \mu_i^0 + RT \ln a_i^\beta = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i^\beta + RT \ln x_i^\beta$$

## QUELQUES NOTIONS DE BASE

### ● Potentielle chimique et relation de Gibbs-Duhem

- Différentielle totale de l'énergie libre (extensive) :

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N} dP + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} dT + \sum_{i=1}^N \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{P,T,N_{j \neq i}} dN_i$$

$$\longrightarrow (1) \quad dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i$$

- A T et P constants :

$$G = \sum_{i=1}^N N_i \mu_i$$

$$\longrightarrow (2) \quad dG = \sum_{i=1}^N N_i d\mu_i + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i$$

$$\text{À } P \text{ et } T \text{ constants : } \sum_{i=1}^N N_i d\mu_i = 0$$

## CONSTRUCTIONS GRAPHIQUES

$$\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta \mu_{Cu}^\beta + x_{Zn}^\beta \mu_{Zn}^\beta \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} d\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta d\mu_{Cu}^\beta + x_{Zn}^\beta d\mu_{Zn}^\beta + dx_{Cu}^\beta \mu_{Cu}^\beta + dx_{Zn}^\beta \mu_{Zn}^\beta \\ d\overline{G}_m^\beta = dx_{Cu}^\beta \mu_{Cu}^\beta + dx_{Zn}^\beta \mu_{Zn}^\beta \\ d\overline{G}_m^\beta = -dx_{Zn}^\beta \mu_{Cu}^\beta + dx_{Zn}^\beta \mu_{Zn}^\beta \end{cases}$$

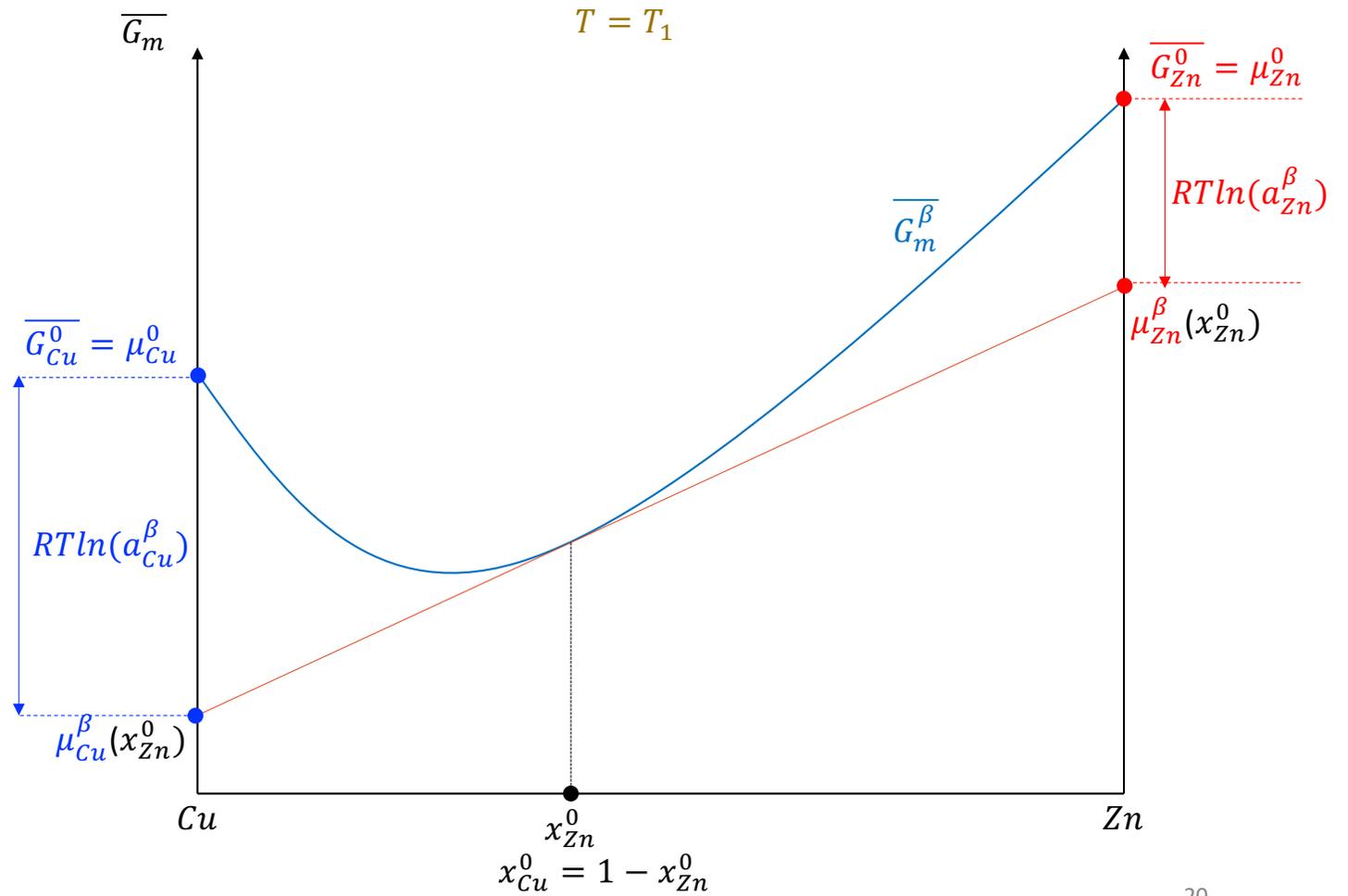
$\longrightarrow$  La pente de la tangente à  $\overline{G}_m^\beta$  :  $\left( \frac{\partial \overline{G}_m^\beta}{\partial x_{Zn}^\beta} \right) = \mu_{Zn}^\beta - \mu_{Cu}^\beta$

$\longrightarrow$  L'équation de la tangente à  $\overline{G}_m^\beta$  :  $y = (\mu_{Zn}^\beta - \mu_{Cu}^\beta)(x - x_{Zn}^\beta) + \overline{G}_m^\beta = (\mu_{Zn}^\beta - \mu_{Cu}^\beta)x + \mu_{Cu}^\beta$

## CONSTRUCTIONS GRAPHIQUES

$$\rightarrow y = (\mu_{Zn}^\beta - \mu_{Cu}^\beta)x + \mu_{Cu}^\beta$$

$$\rightarrow \overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta \mu_{Cu}^\beta + x_{Zn}^\beta \mu_{Zn}^\beta$$



## UNE EXPRESSION SIMPLE DE L'ÉNERGIE LIBRE

$$\rightarrow \overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta \mu_{Cu}^\beta + x_{Zn}^\beta \mu_{Zn}^\beta$$

• « CONSTRUCTION » DE L'ÉNERGIE LIBRE DE LA PHASE  $\beta$

**Cas 1:**  $\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta \overline{G}_{Cu}^0 + x_{Zn}^\beta \overline{G}_{Zn}^0$

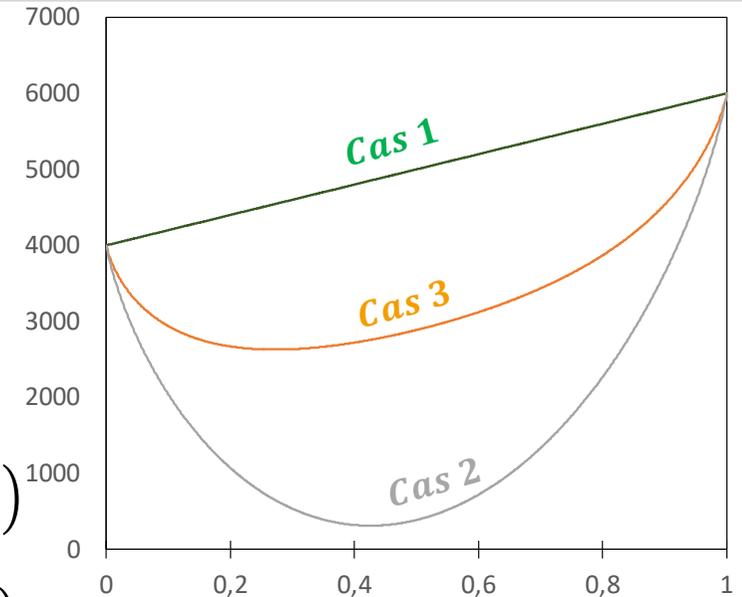
$$\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta (\overline{G}_{Cu}^0 + RT \ln x_{Cu}^\beta) + x_{Zn}^\beta (\overline{G}_{Zn}^0 + RT \ln x_{Zn}^\beta)$$

↙ **Cas 2:**  $\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta (\overline{G}_{Cu}^0) + x_{Zn}^\beta (\overline{G}_{Zn}^0) + RT (x_{Cu}^\beta \ln x_{Cu}^\beta + x_{Zn}^\beta \ln x_{Zn}^\beta)$

$$\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta (\overline{G}_{Cu}^0 + RT \ln x_{Cu}^\beta + f(x_{Zn}^\beta)) + x_{Zn}^\beta (\overline{G}_{Zn}^0 + RT \ln x_{Zn}^\beta + f(x_{Cu}^\beta))$$

↙ **Cas 3:**  $\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta (\overline{G}_{Cu}^0) + x_{Zn}^\beta (\overline{G}_{Zn}^0) + RT (x_{Cu}^\beta \ln x_{Cu}^\beta + x_{Zn}^\beta \ln x_{Zn}^\beta) + \Omega x_{Cu}^\beta x_{Zn}^\beta$

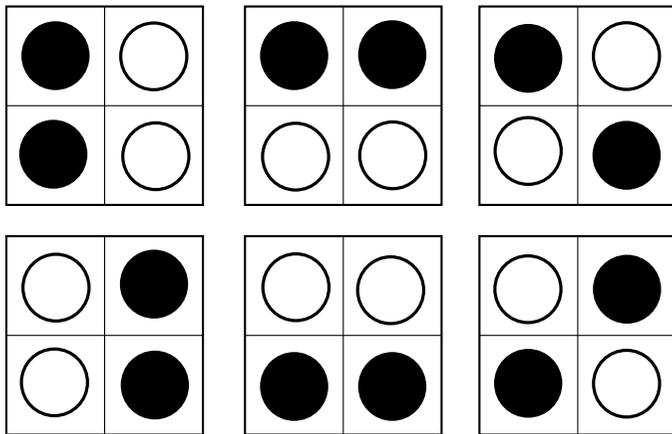
↙ 
$$\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta \left( \underbrace{\overline{G}_{Cu}^0 + RT \ln x_{Cu}^\beta + \Omega (x_{Zn}^\beta)^2}_{\mu_{Cu}^\beta} \right) + x_{Zn}^\beta \left( \underbrace{\overline{G}_{Zn}^0 + RT \ln x_{Zn}^\beta + \Omega (x_{Cu}^\beta)^2}_{\mu_{Zn}^\beta} \right)$$



## UNE EXPLICATION SIMPLE DE L'EXPRESSION DE L'ÉNERGIE LIBRE

### • Entropie configurationnelle

*Nombre d'arrangements possibles*



$$W = \frac{4!}{2!2!} = 6$$

→ Nombre d'arrangements possibles de  $N_i$  atomes de  $i$

$$W = \frac{N!}{N_A! N_B! N_C! N_D! \dots}$$

→ Relation de Boltzmann

$$\frac{\Delta S}{k} = \ln W = \ln N! - \sum \ln N_i \approx N \ln N - \sum \ln N_i = -N \sum \left(\frac{N_i}{N}\right) \ln \left(\frac{N_i}{N}\right)$$

$$\rightarrow \frac{\Delta S}{k} = -N \sum x_i \ln x_i$$

→ Energie libre en ne considérant que l'entropie configurationnelle

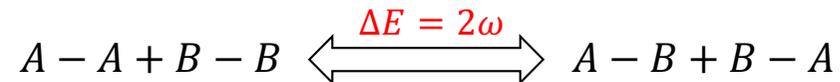
$$\rightarrow \Delta G = -T\Delta S = NkT \sum x_i \ln x_i = RT \sum x_i \ln x_i$$

$$\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta (\overline{G}_{Cu}^0) + x_{Zn}^\beta (\overline{G}_{Zn}^0) + RT (x_{Cu}^\beta \ln x_{Cu}^\beta + x_{Zn}^\beta \ln x_{Zn}^\beta) + \Omega x_{Cu}^\beta x_{Zn}^\beta$$

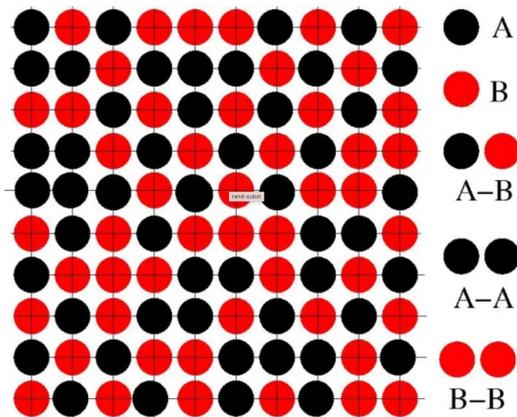
## UNE EXPLICATION SIMPLE DE L'EXPRESSION DE L'ÉNERGIE LIBRE

### • Modèle d'interaction de paires : Bragg-Williams

→ La formation d'une solution à partir des composés purs peut être vue comme une réaction chimique



$$2\omega = \omega_{AB} + \omega_{BA} - \omega_{AA} - \omega_{BB} = 2\omega_{AB} - \omega_{AA} - \omega_{BB}$$



• Si  $2\omega < 0$  : les atomes A (B) ont tendance à s'entourer d'atomes B(A)  
(tendance à l'ordre)

• Si  $2\omega > 0$  : les atomes A (B) ont tendance à s'entourer d'atomes A (B)  
(tendance à la démixtion)

→ Hypothèse : l'énergie libre du système = l'énergie d'interaction entre les plus proches voisins

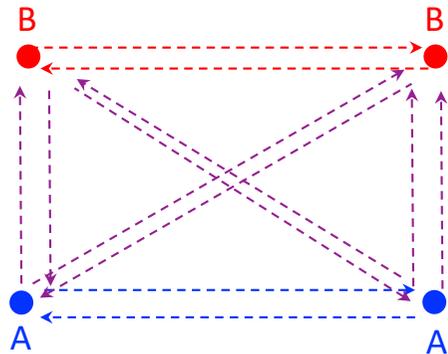
$$\Delta G_m = \sum_i \sum_j N_{ij} \omega_{ij}$$

→  $\Delta G_m$  peut être évaluée en comptant les nombres de liaisons  $N_{AA}$ ,  $N_{BB}$  et  $N_{AB}$

## UNE EXPLICATION SIMPLE DE L'EXPRESSION DE L'ÉNERGIE LIBRE

### • Modèle d'interaction de paires : Bragg-Williams

→ Description de l'arrangement des atomes : fraction de liaison  $p_{ij}$



$$\begin{cases} x_A = p_{AA} + \left(\frac{P_{AB} + P_{BA}}{2}\right) \\ x_B = p_{BB} + \left(\frac{P_{AB} + P_{BA}}{2}\right) \end{cases} \xrightarrow{\text{Mélange aléatoire}} \begin{cases} p_{AA} = x_A^2 \\ p_{AB} = p_{BA} = x_A x_B \\ p_{BB} = x_B^2 \end{cases}$$

→ Hypothèse : les atomes ont le même nombre de plus proches voisins  $z$

→ Nombre de liaisons dans un système avec une mole d'atomes :  $z \frac{N_A}{2}$  (le « 2 » car chaque liaison est partagée par 2 atomes)

→ Calcul de l'énergie libre du système :

$$\Delta G_m = \sum_i \sum_j N_{ij} \omega_{ij}$$

## UNE EXPLICATION SIMPLE DE L'EXPRESSION DE L'ÉNERGIE LIBRE

### • Modèle d'interaction de paires : Bragg-Williams

→ Energie libre du système

$$\begin{aligned}
 \Delta G_m &= \sum_i \sum_j N_{ij} \omega_{ij} = N_{AA} \omega_{AA} + N_{AB} \omega_{AB} + N_{BA} \omega_{BA} + N_{BB} \omega_{BB} = (p_{AA} \omega_{AA} + p_{AB} \omega_{AB} + p_{BA} \omega_{BA} + p_{BB} \omega_{BB}) z \frac{N_A}{2} \\
 &= (p_{AA} \omega_{AA} + 2p_{AB} \omega_{AB} + p_{BB} \omega_{BB}) z \frac{N_A}{2} \qquad 2\omega = 2\omega_{AB} - \omega_{AA} - \omega_{BB} \\
 &= \left( p_{AA} \omega_{AA} + 2p_{AB} \left( \omega + \frac{\omega_{AA}}{2} + \frac{\omega_{BB}}{2} \right) + p_{BB} \omega_{BB} \right) z \frac{N_A}{2} \\
 &= (\omega_{AA} (p_{AA} + p_{AB}) z \frac{N_A}{2} + (\omega_{BB} (p_{BB} + p_{AB}) z \frac{N_A}{2} + 2p_{AB} \omega z \frac{N_A}{2}
 \end{aligned}$$

$$\Delta G_m = x_A \omega_{AA} z \frac{N_A}{2} + x_B \omega_{BB} z \frac{N_A}{2} + \boxed{\omega z N_A} x_A x_B$$

A comparer avec !

$$\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta (\overline{G}_{Cu}^0) + x_{Zn}^\beta (\overline{G}_{Zn}^0) + RT \left( x_{Cu}^\beta \ln x_{Cu}^\beta + x_{Zn}^\beta \ln x_{Zn}^\beta \right) + \Omega x_{Cu}^\beta x_{Zn}^\beta$$

## UNE EXPLICATION SIMPLE DE L'EXPRESSION DE L'ÉNERGIE LIBRE

### ● Modèle d'interaction de paires : Bragg-Williams

→ Energie libre du système : remarque importante

$$\Delta G_m = x_A \omega_{AA} z \frac{N_A}{2} + x_B \omega_{BB} z \frac{N_B}{2} + \omega z N_A x_A x_B$$

**Attention !** : cette expression ne comprend pas la contribution entropique. On devrait donc écrire :

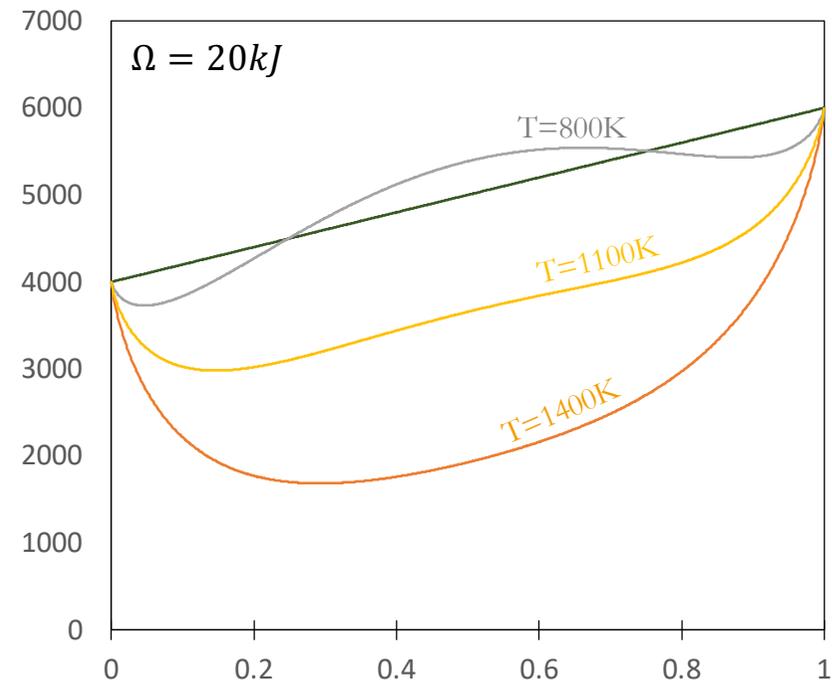
$$\Delta G_m = x_A \omega_{AA} z \frac{N_A}{2} + x_B \omega_{BB} z \frac{N_B}{2} + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \omega z N_A x_A x_B$$

● La miscibilité (et l'ordre) et la démixtion résultent d'une compétition entre interactions atomiques et entropie configurationnelle.

→  $\omega > 0$  ( $\Omega > 0$ ) : interactions répulsives

→ Forte déviation positive à l'idéalité : démixtion

→ Quand T diminue : tendance à la démixtion



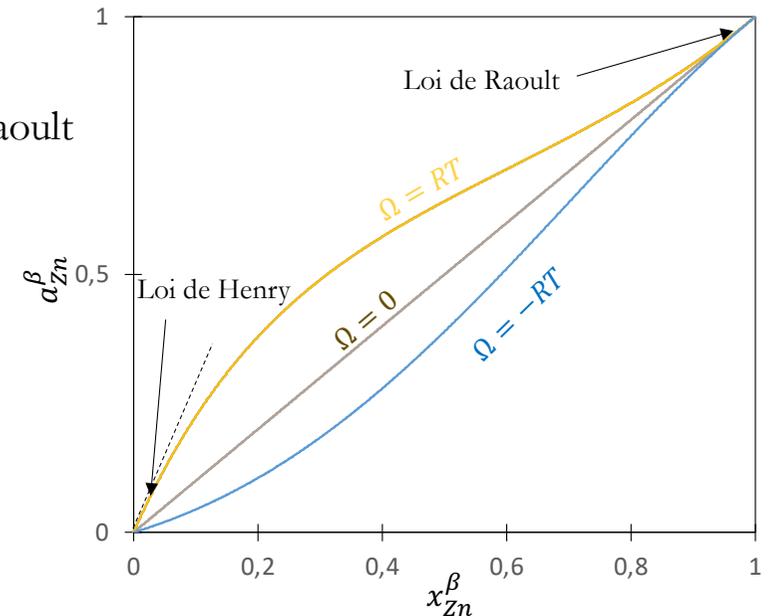
## ECART À L'IDÉALITÉ

$$\overline{G}_m^\beta = x_{Cu}^\beta (\overline{G}_{Cu}^0) + x_{Zn}^\beta (\overline{G}_{Zn}^0) + RT \left( x_{Cu}^\beta \ln x_{Cu}^\beta + x_{Zn}^\beta \ln x_{Zn}^\beta \right) + \Omega x_{Cu}^\beta x_{Zn}^\beta$$

- Prise en compte des termes d'entropie et d'enthalpie de mélange
- Introduit un paramètre d'interaction  $\Omega$   
 $\rightarrow \Omega = \frac{z}{2} (2\varepsilon_{CuZn} - \varepsilon_{CuCu} - \varepsilon_{ZnZn})$
- Décrit deux cas extrêmes : le comportement de « Henry » et de « Raoult »

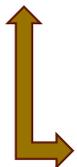
$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{Zn}^\beta = \overline{G}_{Zn}^0 + RT \ln x_{Zn}^\beta + \Omega (x_{Cu}^\beta)^2 \\ \rightarrow a_{Zn}^\beta = x_{Zn}^\beta \exp\left(\frac{\Omega (x_{Cu}^\beta)^2}{RT}\right) \end{array} \right.$$

$$\left[ \begin{array}{l} \Omega = 0 : \text{solution idéale} \\ x_{Zn}^\beta \rightarrow 0 : \gamma \rightarrow \gamma^0 \text{ (Henry)} \\ x_{Zn}^\beta \rightarrow 1 : \gamma \rightarrow 1 \text{ (Raoult)} \end{array} \right.$$

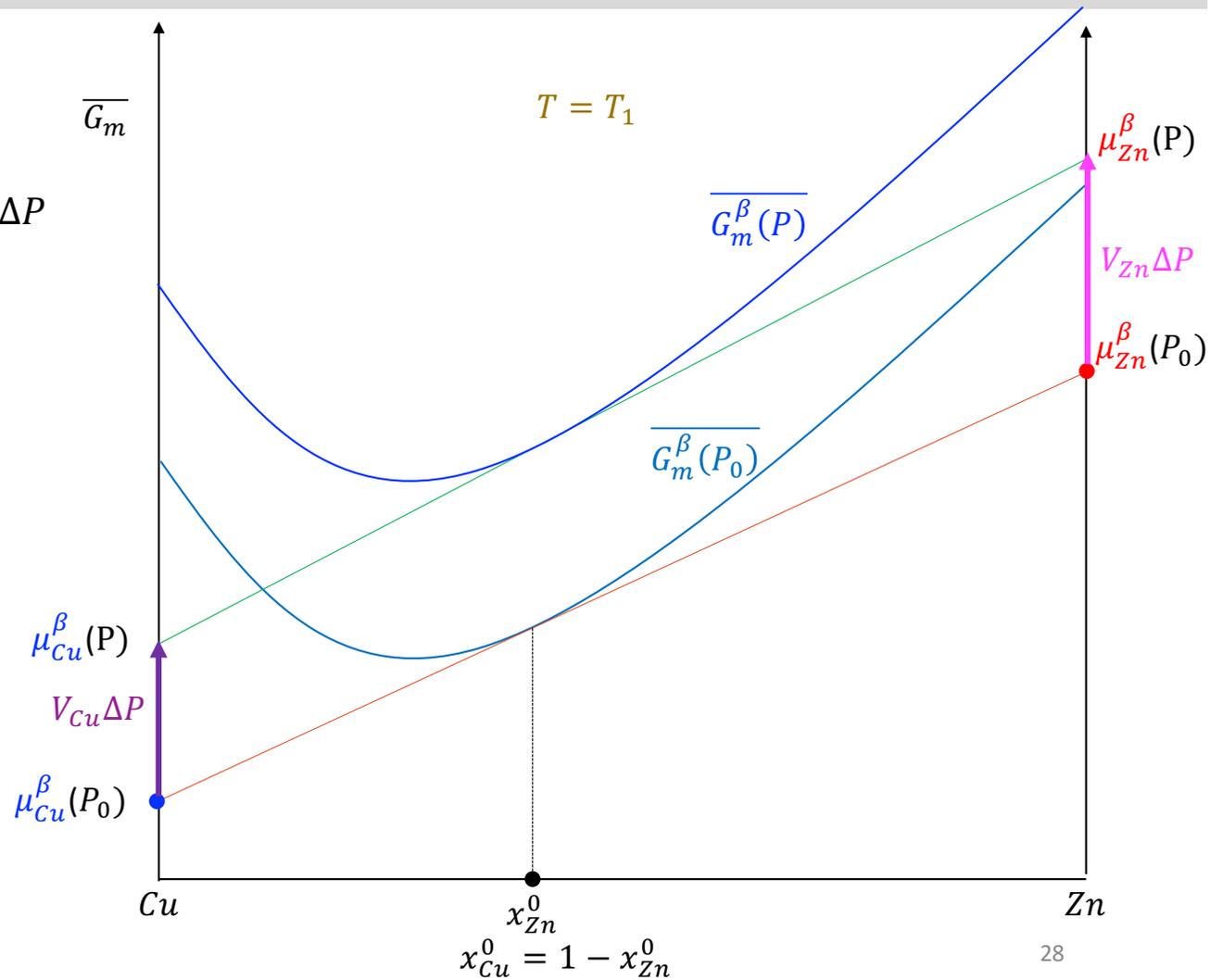


## EFFET D'UNE PRESSION EXTERNE

$$\overline{G}_m^\beta(P) = \overline{G}_m^\beta(P_0) + (x_{Cu}^0 V_{Cu} + x_{Zn}^0 V_{Zn}) \Delta P$$



$$\begin{cases} \mu_{Cu}^\beta(P) = \mu_{Cu}^\beta(P_0) + V_{Cu} \Delta P \\ \mu_{Zn}^\beta(P) = \mu_{Zn}^\beta(P_0) + V_{Zn} \Delta P \end{cases}$$



# PLAN

INTRODUCTION GÉNÉRALE

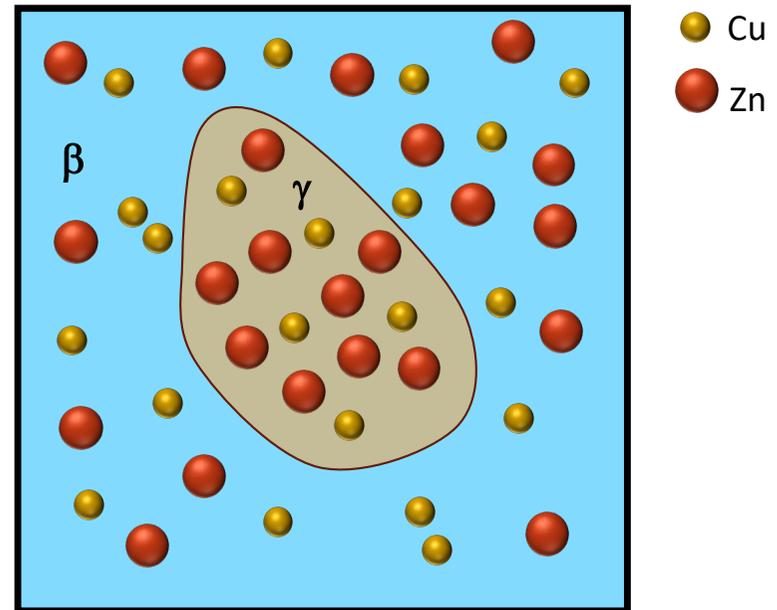
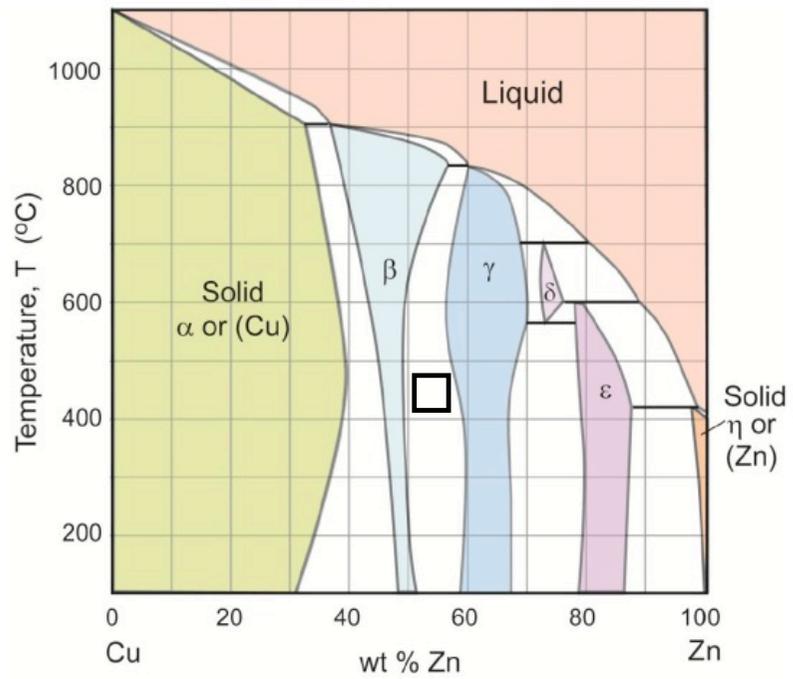
PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUE D'UNE PHASE SOLIDE

**DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES : APPROCHE CALPHAD**

- Conditions d'équilibre entre deux phases
- Principes de calcul d'un diagramme de phases
- Formalisme CALPHAD : la solution de substitution
- Introduction aux modèles de sous-réseaux
- Extension aux systèmes multicomposés

QUELQUES EXEMPLES D'APPLICATION

## CONDITIONS D'ÉQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES



## CONDITIONS D'ÉQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES

- **Energie libre d'un système biphasé  $\beta+\gamma$**

$$\Rightarrow \overline{G}_m = f^\beta \overline{G}_m^\beta + f^\gamma \overline{G}_m^\gamma$$

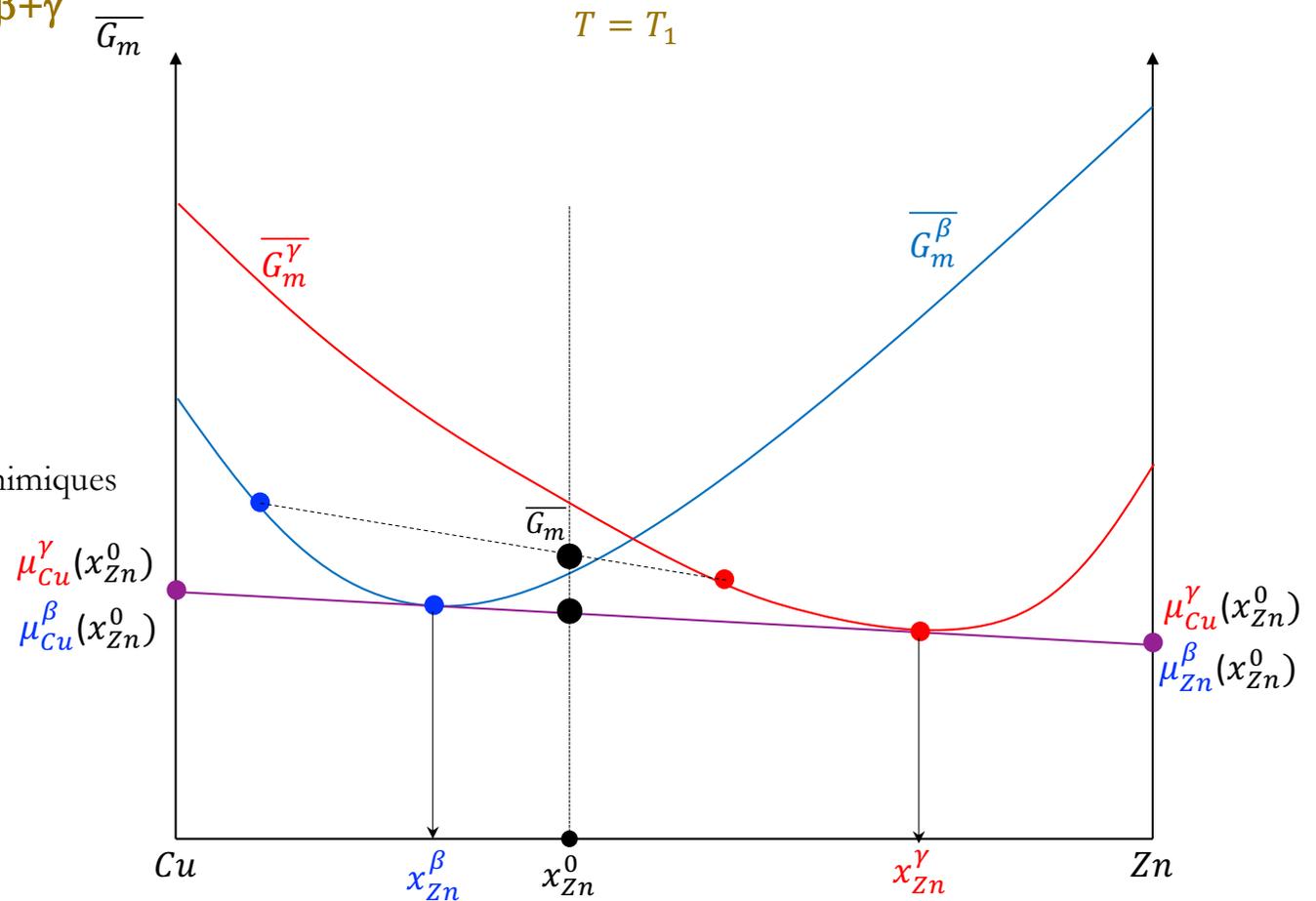
- **Condition d'équilibre**

→ Le minimum de  $\overline{G}_m$  définit l'équilibre

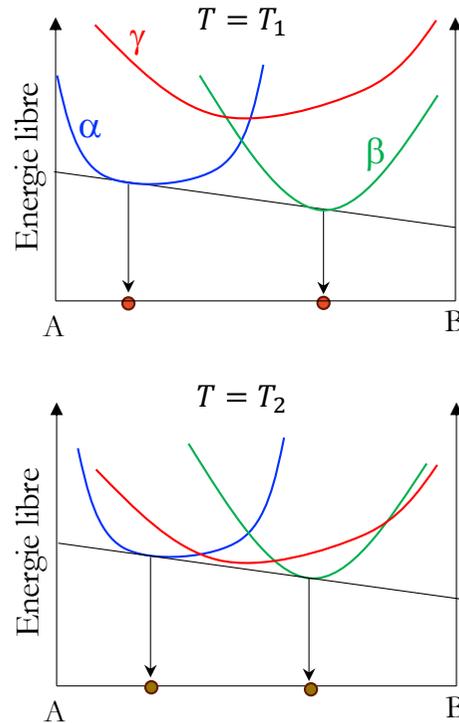
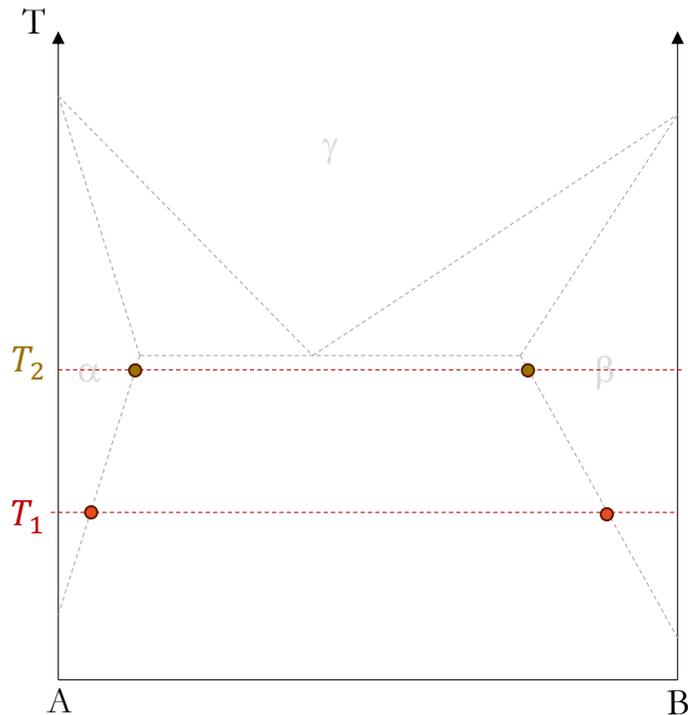
→ L'état d'équilibre se définit à partir de la tangente commune

→ A l'équilibre il y a égalité des potentiels chimiques

$$\begin{cases} \mu_{Cu}^\beta = \mu_{Cu}^\gamma \\ \mu_{Zn}^\beta = \mu_{Zn}^\gamma \end{cases}$$



## PRINCIPES DE CALCUL D'UN DIAGRAMME DE PHASES



Dans un système isotherme isobare, l'équilibre est obtenu lorsque l'énergie libre (de Gibbs) atteint sa valeur minimale :

$$\min(G_m) = \min \left( \sum_{\varphi} f^{\varphi} G_m^{\varphi} \left( T, P, x_i^{\varphi} \text{ ou } y_k^{(l,\varphi)} \right) \right)$$

- Un bon modèle de  $G_m^{\varphi}$  !
- Un bon algorithme de minimisation !

## FORMALISME CALPHAD : LA SOLUTION DE SUBSTITUTION

### • Développement polynomial de Redlich-Kister

$$\left. \begin{aligned} G_m^\varphi &= \sum x_i G_i^0 + RT \sum x_i \ln x_i + G_m^{Ex} \\ \min(G_m) &= \min \left( \sum_\varphi f^\varphi G_m^\varphi (T, P, x_i^\varphi \text{ ou } y_k^{(l,\varphi)}) \right) \end{aligned} \right\}$$

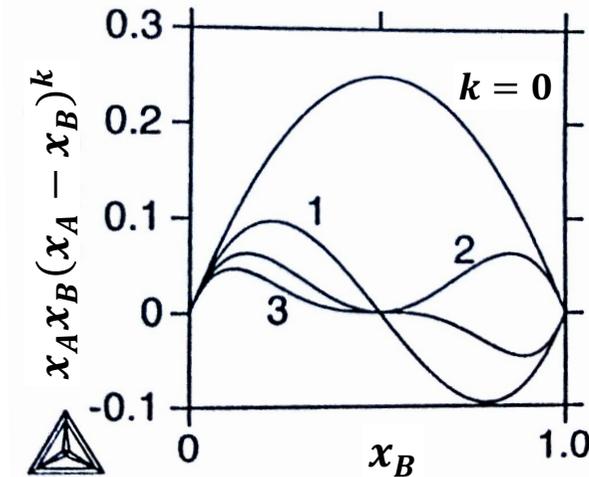
→ Expression du terme d'excès : cas du binaire A-B

$$\left\{ \begin{aligned} G_m^{Ex} &= x_A x_B \Omega \\ \Omega &= \sum_{k=0}^n L_k (x_A - x_B)^k \end{aligned} \right.$$

Par exemple :  $\Omega = L_0 + L_1(x_A - x_B) + L_2(x_A - x_B)^2$

→ Energie libre de la phase : cas du binaire AB

$$G_m^\varphi = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum_{k=0}^n L_k (x_A - x_B)^k$$



- $L_0$  : paramètre régulier
- $L_1$  : paramètre sous-régulier....
- $L_i > 0$  : tendance à la démixtion et formation d'un gap de miscibilité quand T diminue

## FORMALISME CALPHAD : LA SOLUTION DE SUBSTITUTION

### • Potentiel chimique « d'excès »

$$\mu_j^{Ex} = \left( \frac{\partial G_m^{Ex}}{\partial N_j} \right)_{T,P,N_k} \quad \left. \begin{array}{l} N = \sum N_i \\ x_j = \frac{N_j}{\sum N_i} \end{array} \right\} \longrightarrow \mu_j^{Ex} = G_m^{Ex} + (1 - x_j) \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_j} - \sum_{k \neq j} x_k \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_k}$$

### • Cas du binaire A-B

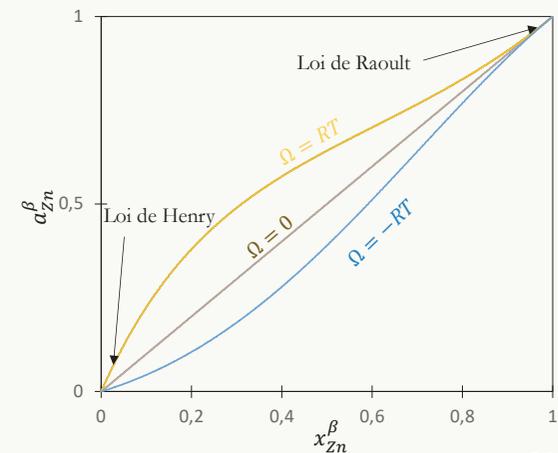
$$\mu_A^{Ex} = x_B^2 \left( L_0 + \sum_{k=1}^n L_k (x_A - x_B)^{k-1} [(2k+1)x_A - x_B] \right)$$

$$\mu_B^{Ex} = x_A^2 \left( L_0 + \sum_{k=1}^n L_k (x_A - x_B)^{k-1} [x_A - (2k+1)x_B] \right)$$

Petit rappel

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{Zn}^\beta = \overline{G_{Zn}^0} + RT \ln x_{Zn}^\beta + \Omega (x_{Cu}^\beta)^2 \\ \rightarrow a_{Zn}^\beta = x_{Zn}^\beta \exp \left( \frac{\Omega (x_{Cu}^\beta)^2}{RT} \right) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega = 0 : \text{solution idéale} \\ x_{Zn}^\beta \rightarrow 0 : \gamma \rightarrow \gamma^0 \text{ (Henry)} \\ x_{Zn}^\beta \rightarrow 1 : \gamma \rightarrow 1 \text{ (Raoult)} \end{array} \right.$$



## FORMALISME CALPHAD : LA SOLUTION DE SUBSTITUTION

- **Modèle des éléments purs (ou des phases stoechiométriques!)**

→ Formalisme proposé par le **Scientific Group Thermodata Europe**

→ L'énergie d'un Gibbs d'un élément  $i$  pur est symbolisée par  $GHSEr_i$

$$\begin{aligned}GHSEr_i &= G_i^0 - H_i^{0,SEr}(298.13K) \\ &= a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^{-7} + hT^{-8}\end{aligned}$$

*ETAT Stable Element Reference : élément dans sa structure stable à 298.15K et une pression de 10<sup>5</sup>Pa*

→ L'énergie d'un Gibbs d'un composé stoechiométrique

*Hypothèse de Koop-Neumann : Le  $C_p$  d'un composé est la somme pondérée des  $C_p$  des éléments purs*

$${}^0G_{comp}(T) - {}^0H_{comp}^{SEr}(298.15K) = a + bT + \sum_i a_i G_i^{SEr}(T)$$

$$\text{avec } {}^0H_{comp}^{SEr}(298.15K) = \sum_i a_i H_i^{SEr}(298.15K)$$

## INTRODUCTION AUX MODÈLES DE SOUS-RÉSEAUX

- **Un cas simple** : 2 sous-réseaux  $(M)_b(i, j \dots)_1$

→ Expression de l'énergie libre de la phase  $\varphi$

$$G_m^\varphi = G_m^{Ref} - TS_m^{Id} + G_m^{Ex}$$

→ Fraction de site  $y_i$

$$y_i = \frac{n_i^s}{n^s}$$

→ Energie libre de la phase  $\varphi$

- **Un cas particulier** : 2 sous-réseaux  $(M)_{b=0}(A, B)_1$

$$G_m = y_A G_A^0 + y_B G_B^0 + RT(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) + y_A y_B \sum_{k=0}^n L_{ij}^k (y_A - y_B)^k$$

Logique car (ici)  $y_i = x_i$  !

→ Energie libre de la phase : cas du binaire AB

$$G_m^\varphi = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum_{k=0}^n L_k (x_A - x_B)^k$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_m^{Id} = -R \sum y_i \ln y_i \\ G_m^{Ex} = y_i y_j \sum_{k=0}^n L_{ij}^k (y_i - y_j)^k \\ G_m = \sum_i y_i G_{M_b i}^0 + RT \sum y_i \ln y_i + y_i y_j \sum_{k=0}^n L_{ij}^k (y_i - y_j)^k \end{array} \right.$$

$$G_{M_b i}^0 = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n$$

$$L_{ij}^k = a_{ij}^k + b_{ij}^k T$$

→ Pour une phase : 18 paramètres à optimiser (au minimum!)

## INTRODUCTION AUX MODÈLES DE SOUS-RÉSEAUX

### ● Application : la solution interstitielle

Ferrite  $\alpha$ -Fe : C désordonné sur les 3 réseaux octaédriques

→ Représentation en 2 sous-réseaux

- Réseau de l'élément substitutionnel Fe
- Réseau de l'élément interstitiel C + lacune Va

→ Expression de l'énergie libre de la ferrite

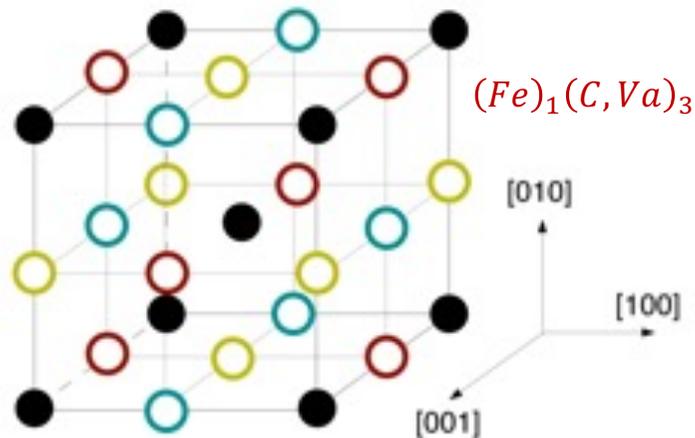
$$G_m^\alpha = y_C^\alpha G_{Fe:C}^0 + y_{Va}^\alpha G_{Fe:Va}^0 + 3RT(y_C^\alpha \ln y_C^\alpha + y_{Va}^\alpha \ln y_{Va}^\alpha) + y_C^\alpha y_{Va}^\alpha L_{C,Va}^0$$

$$\rightarrow \mu_{Fe:C}^\alpha - \mu_{Fe:Va}^\alpha = \mu_{Fe}^\alpha + 3\mu_C^\alpha - \mu_{Fe}^\alpha - 3\mu_{Va}^\alpha = 3\mu_C^\alpha$$

$$\rightarrow \mu_C = \frac{1}{3}(\mu_{Fe:C}^\alpha - \mu_{Fe:Va}^\alpha) = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial y_C} - \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial y_{Va}} \right)$$

$$\mu_C^\alpha = (G_{Fe:C}^0 - G_{Fe:Va}^0) + RT \left( \ln \frac{y_C^\alpha}{1 - y_C^\alpha} \right) + \frac{1}{3} (1 - 2y_C^\alpha) L_{C,Va}^0$$

*Dans les publications :  $L_{C,Va}^0 \neq 0!$*



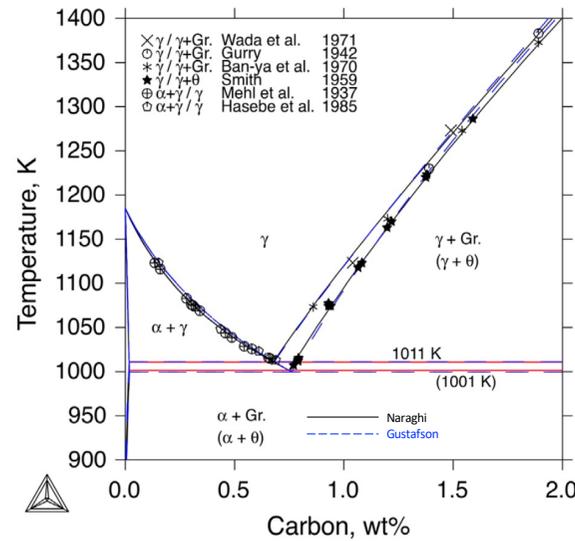
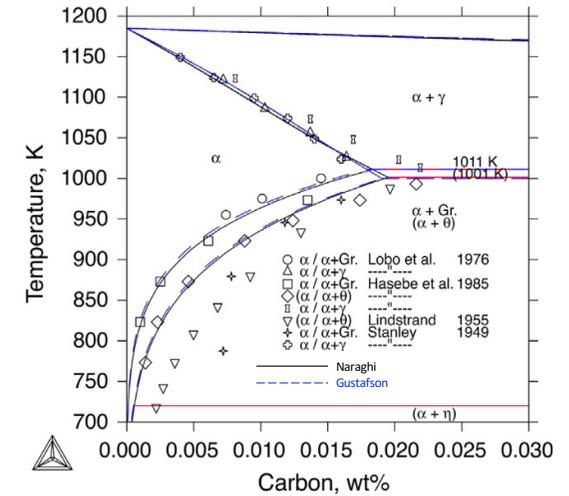
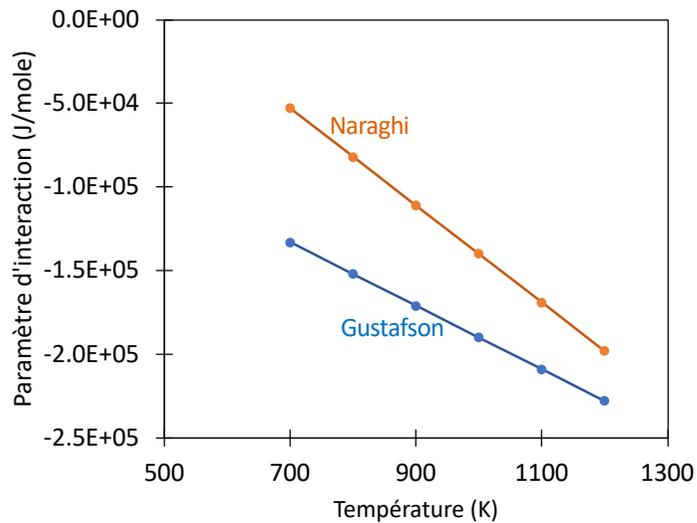
*P. Gustafson, A thermodynamic evaluation of the Fe-C system, Scand. J. Metall 14 (1985) 259-267*  
*R. Naraghi et al, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 46 (2014) 148-158*

## INTRODUCTION AUX MODÈLES DE SOUS-RÉSEAUX

### ● Application : la solution interstitielle

**Ferrite  $\alpha$ -Fe** : C désordonné sur les 3 réseaux octaédriques

- Peu d'effet sur la solubilité du C dans !
  - Motivation : empêcher que  $\alpha$ -Fe redevienne plus stable que le liquide à hte T
- Peut avoir un effet sur l'équilibre  $\alpha+\gamma/\gamma$ 
  - Nécessité de réévaluer un autre paramètre  $G_{Fe:C}^0$  !



## INTRODUCTION AUX MODÈLES DE SOUS-RÉSEAUX

### ● Extension aux systèmes multicomposés : cas de deux sous-réseaux $(A, B)_b (C, D)_c$

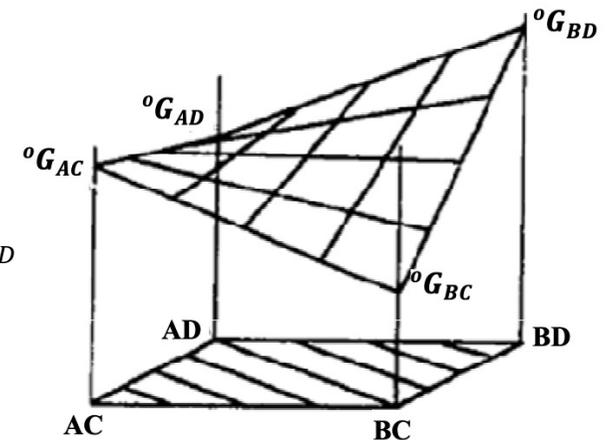
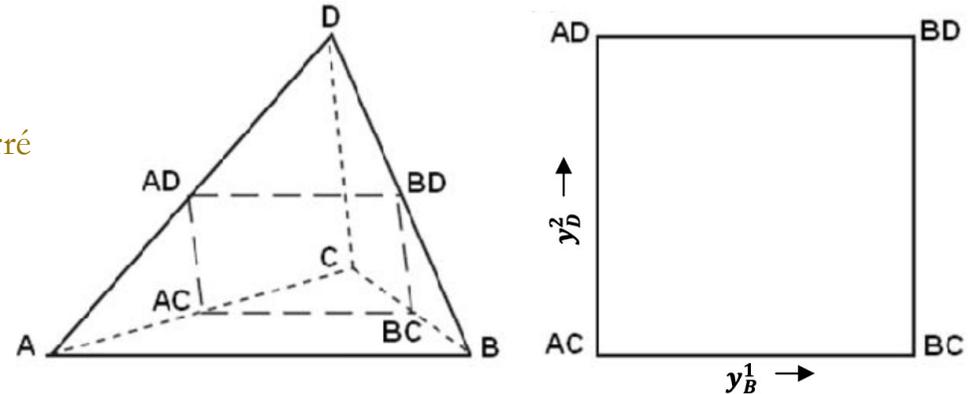
- Quaternaire à 2 degrés de liberté
- Toutes les compositions peuvent être représentées par un plan carré  
*Les composés définis par les coins du carré sont nommés « end members »*
- La surface de référence est (généralement!) une surface non plane

$$G_m^{Ref} = y_A y_C {}^oG_{A:C} + y_B y_C {}^oG_{B:C} + y_A y_D {}^oG_{A:D} + y_B y_D {}^oG_{B:D}$$

$G_{i:j}^0 = \text{Energie libre des end - members}$

- L'énergie libre de la phase

$$G_m^\varphi = G_m^{Ref} + RT [by_A \ln y_A + by_B \ln y_B + by_C \ln y_C + by_D \ln y_D] \\ + y_A y_B y_C L_{AB:C} + y_A y_B y_D L_{AB:D} + y_C y_D y_A L_{A:CD} + y_C y_D y_B L_{B:CD}$$



## PLAN : PARTIE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUE D'UNE PHASE SOLIDE

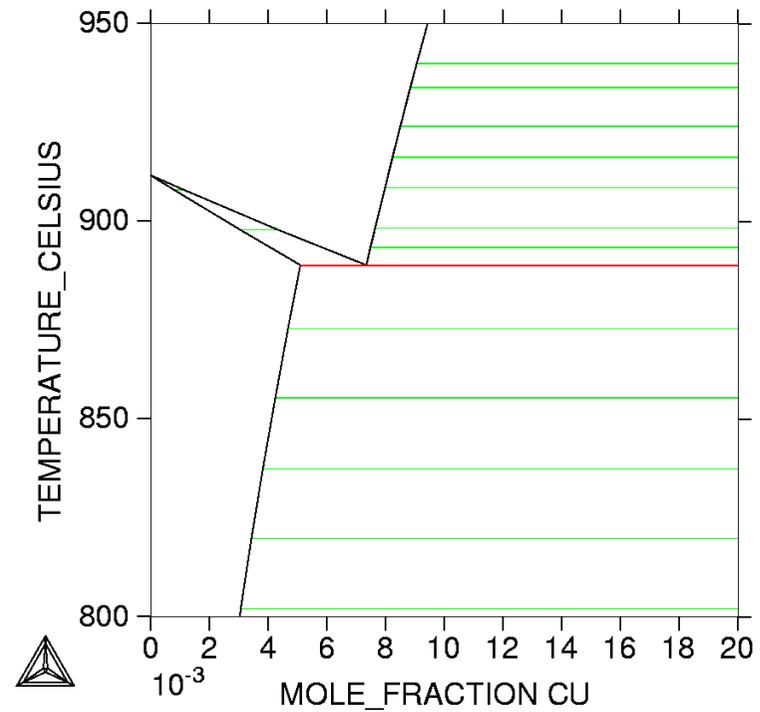
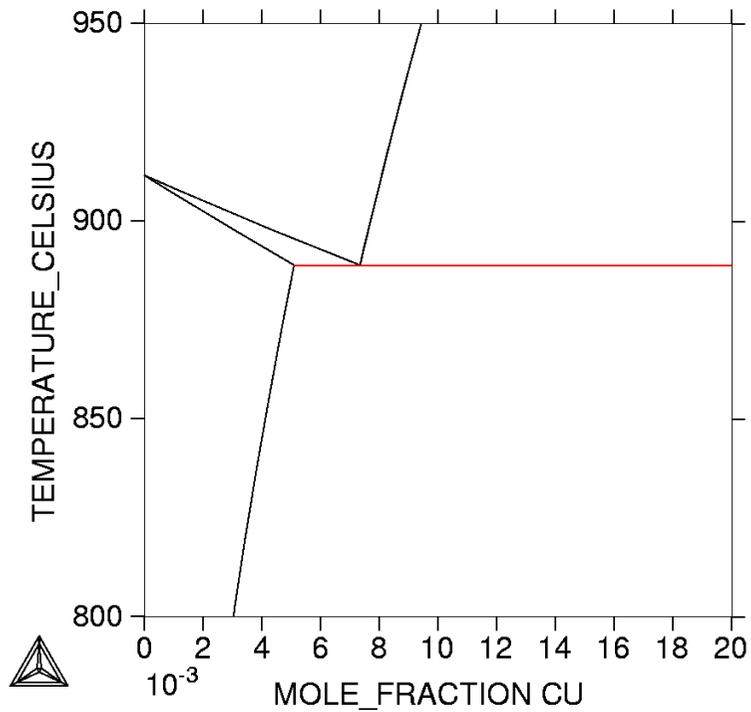
DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES : APPROCHE CALPHAD

### QUELQUES EXEMPLES D'APPLICATION

- J'utilise les bases de données pour calculer des diagrammes de phases
- J'utilise les bases de données pour calculer des grandeurs thermodynamiques
- J'extrapole à des systèmes d'ordre supérieur
- Je fais de l'optimisation

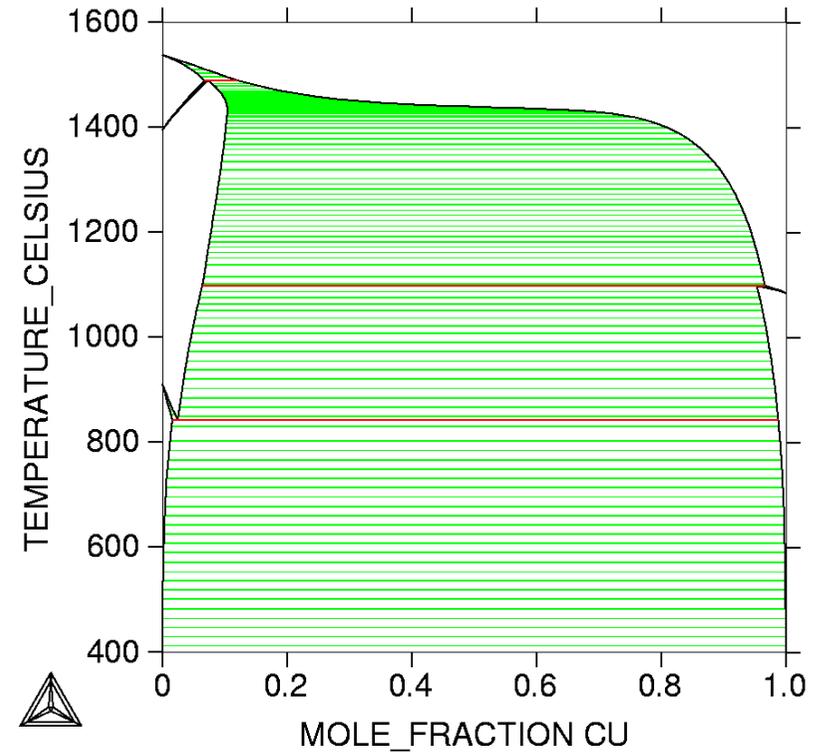
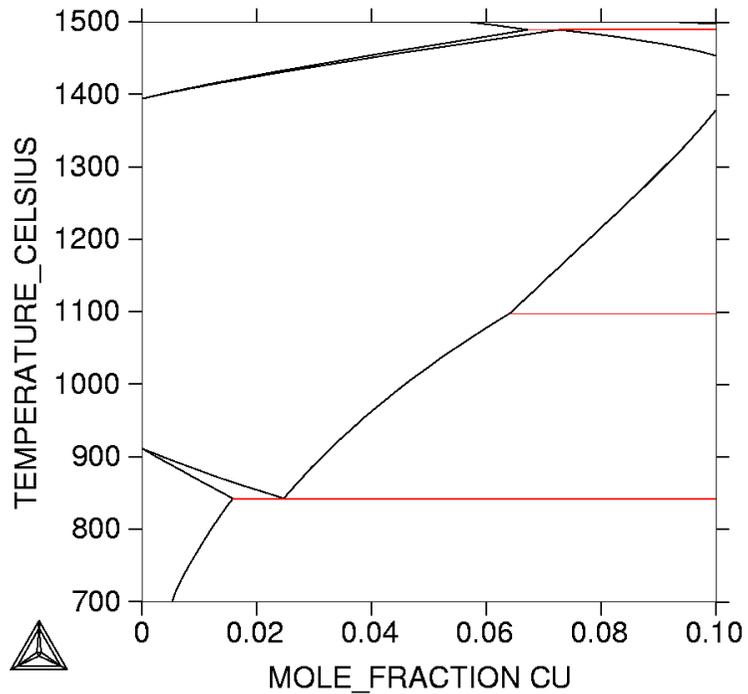
## J'UTILISE LES BASES DE DONNÉES POUR CALCULER DES DIAGRAMMES DE PHASES

- Diagramme binaire Fe-Cu



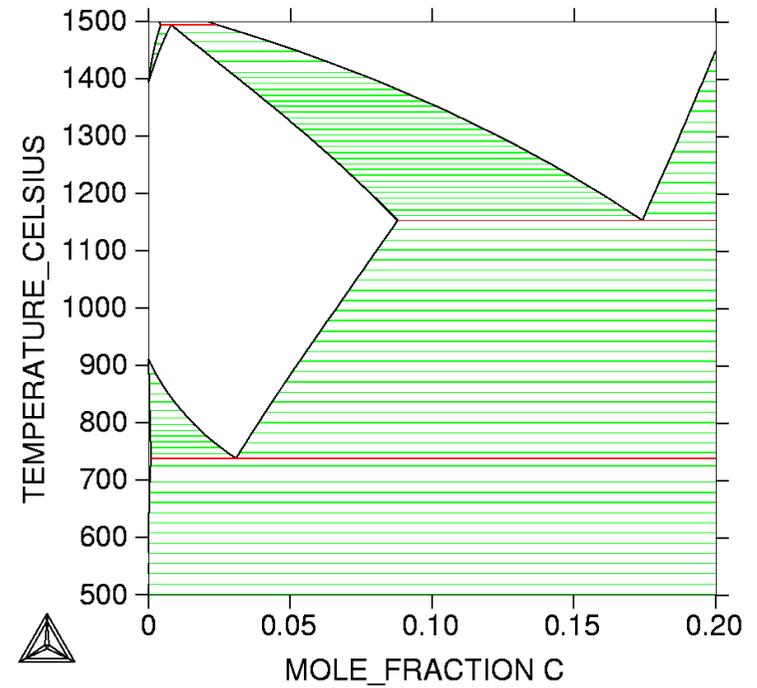
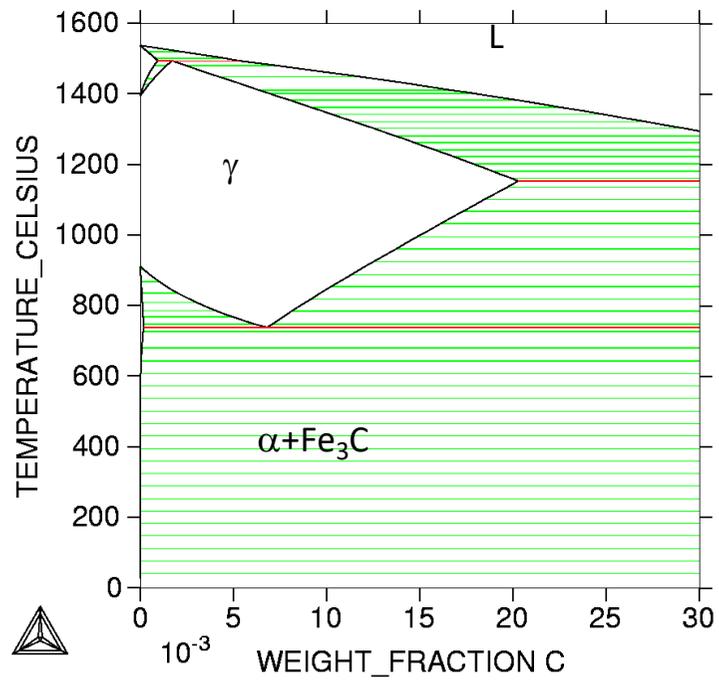
## J'UTILISE LES BASES DE DONNÉES POUR CALCULER DES DIAGRAMMES DE PHASES

- Diagramme binaire Fe-Cu



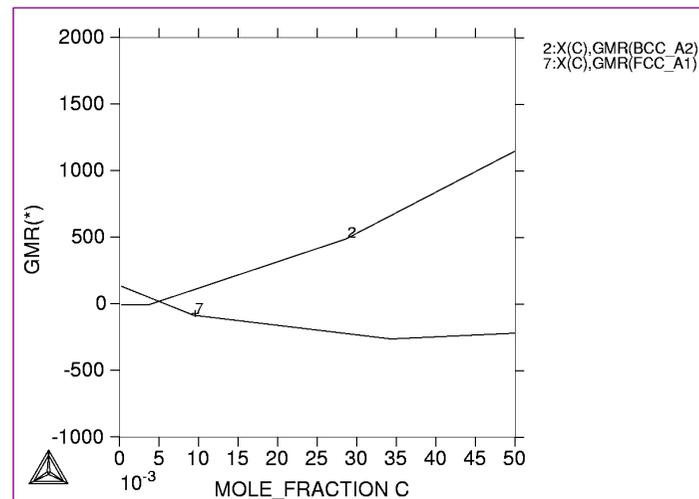
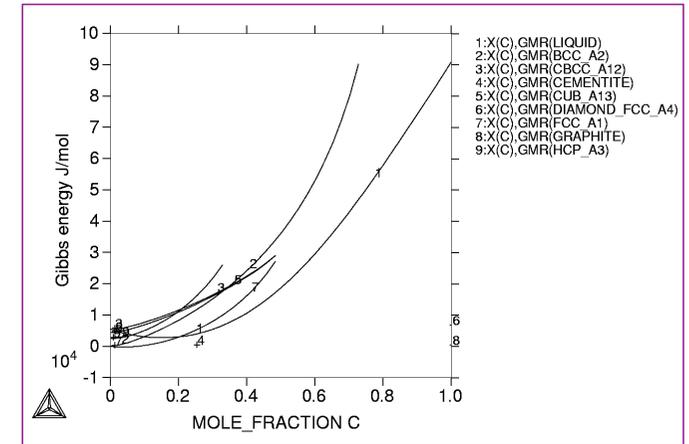
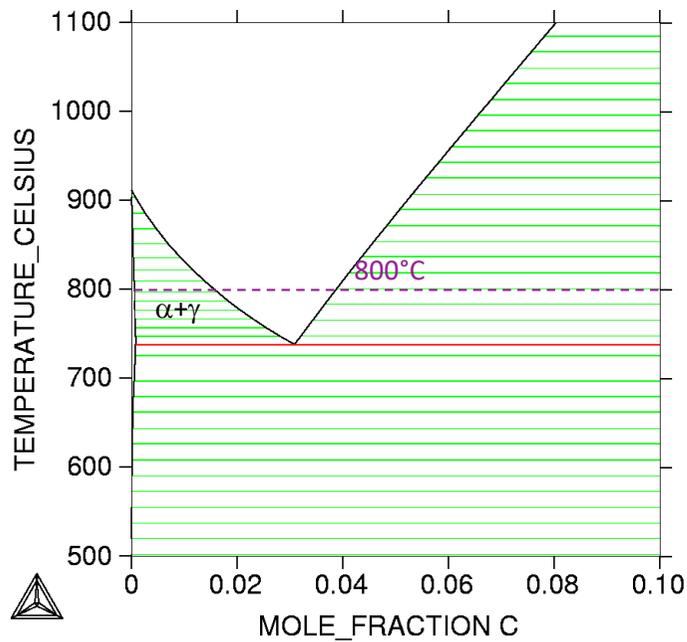
## J'UTILISE LES BASES DE DONNÉES POUR CALCULER DES DIAGRAMMES DE PHASES

- Diagramme binaire Fe-C



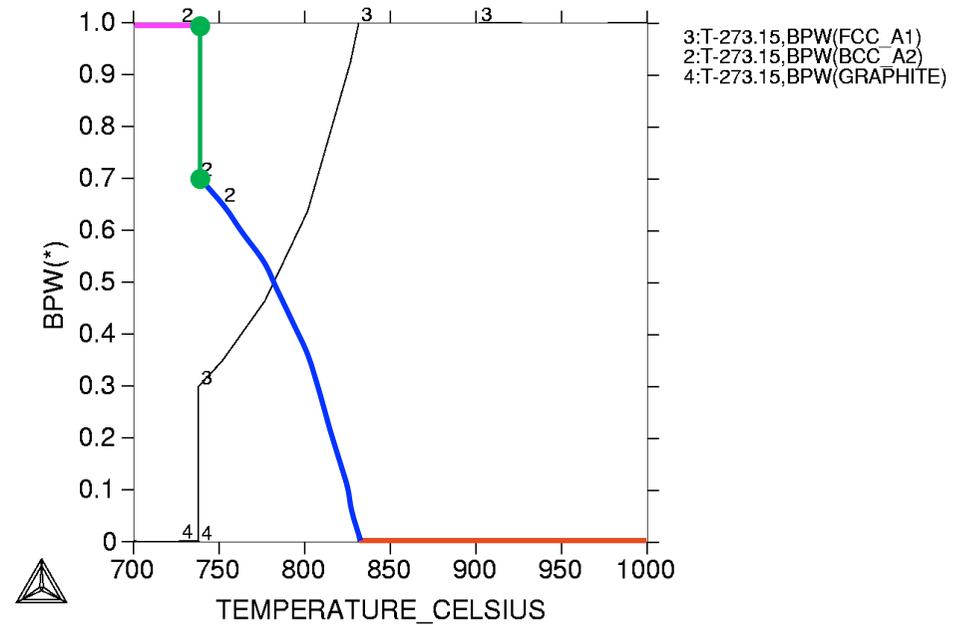
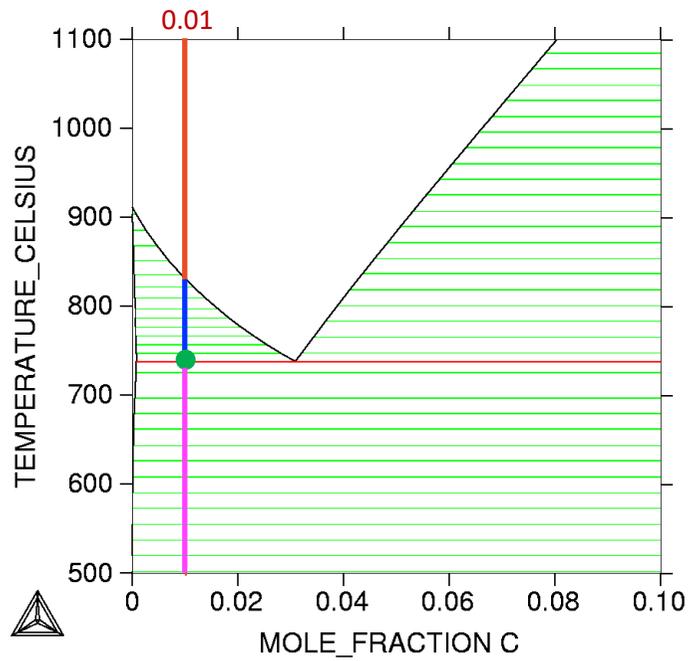
## J'UTILISE LES BASES DE DONNÉES POUR CALCULER DES DIAGRAMMES DE PHASES

### ● Diagramme binaire Fe-C



## J'UTILISE LES BASES DE DONNÉES POUR CALCULER DES DIAGRAMMES DE PHASES

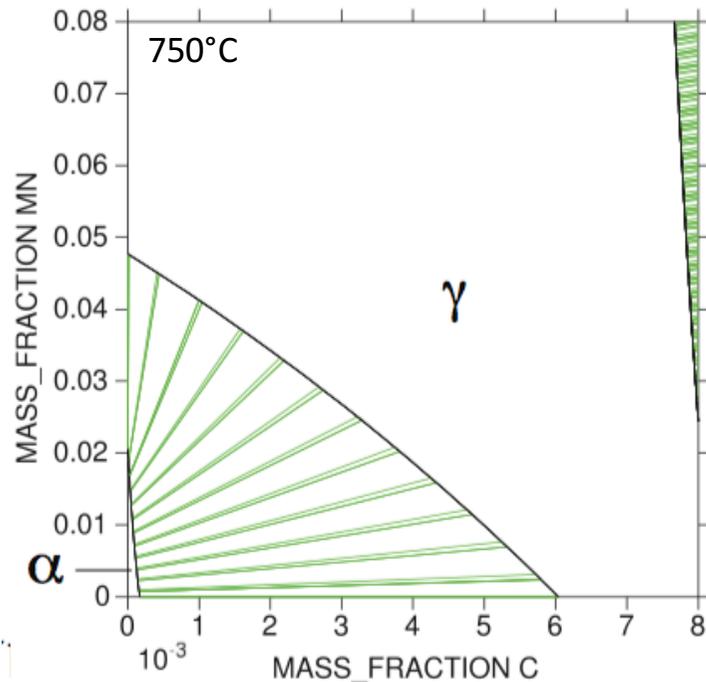
### • Diagramme binaire Fe-C



## J'UTILISE LES BASES DE DONNÉES POUR CALCULER DES GRANDEURS

- Lignes d'isoactivité dans une phase

$\gamma$  (CFC) : (Fe, Mn) (C, Va)



$$G_m^\gamma = y_{Fe}y_{Va}G_{Fe:Va}^\gamma + y_{Fe}y_C G_{Fe:C}^\gamma + y_{Mn}y_{Va}G_{Mn:Va}^\gamma + y_{Mn}y_C G_{Mn:C}^\gamma + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Mn} \ln y_{Mn}) + RT\eta(y_C \ln y_C) + y_{Va} \ln y_{Va} + {}^E G_m^\gamma$$

$${}^E G_m^\gamma = y_{Fe}y_{Mn}y_C L_{Fe,Mn:C}^\gamma + y_{Fe}y_{Mn}y_{Va} L_{Fe,Mn:Va}^\gamma + y_{Fe}y_C y_{Va} L_{Fe:C,Va}^\gamma + y_{Mn}y_C y_{Va} L_{Mn:C,Va}^\gamma \quad (10)$$

$$\mu_C^\gamma = \left( \left( \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial y_C^\gamma} \right)_{y_j, y_{Va}} - \left( \frac{\partial G_m^\gamma}{\partial y_{Va}^\gamma} \right)_{y_j, y_C} \right)$$

$$\mu_C^\gamma(y_{Mn}, y_C) = (1 - y_{Mn})(G_{Fe:C}^\gamma - G_{Fe:Va}^\gamma) +$$

$$y_{Mn}(G_{Mn:C}^\gamma - G_{Mn:Va}^\gamma) + RT \left( \ln \left( \frac{y_C}{1 - y_C} \right) \right) + y_{Mn}(1 - y_{Mn})(L_{Fe,Mn:C}^\gamma - L_{Fe,Mn:Va}^\gamma) + ((1 - y_{Mn})(1 - y_C) - (1 - y_{Mn})y_C)L_{Fe:C,Va}^\gamma + (y_{Mn}(1 - y_C) - y_{Mn}y_C)L_{Mn:C,Va}^\gamma$$

## J'UTILISE LES BASES DE DONNÉES POUR CALCULER DES GRANDEURS

- Lignes d'isoactivité dans une phase

FCC ( $\gamma$  and VC)

2 sublattices, sites 1:1

Constituents Fe, Mn, V:C, Va

$${}^{\circ}G_{\text{Fe:C}}^{\text{FCC}} - H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - H_{\text{C}}^{\text{SER}} = +77,207 - 15.877T + \text{GFEFCC} + \text{GHSERCC}$$

$${}^{\circ}G_{\text{Mn:C}}^{\text{FCC}} - H_{\text{Mn}}^{\text{SER}} - H_{\text{C}}^{\text{SER}} = +502 + 15.261T + \text{GHSERMN} + \text{GHSERCC}$$

$${}^{\circ}G_{\text{Fe:Va}}^{\text{FCC}} - H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} = +\text{GFEFCC}$$

$$298.15 < T < 1519.00$$

$${}^{\circ}G_{\text{Mn:Va}}^{\text{FCC}} - H_{\text{Mn}}^{\text{SER}} = -3439.3 + 131.884T - 24.5177T \ln T - 0.006T^2 + 69,600T^{-1}$$

$$1519.00 < T < 2000.00$$

$${}^{\circ}G_{\text{Mn:Va}}^{\text{FCC}} - H_{\text{Mn}}^{\text{SER}} = +2663.31 - 2.5984T + \text{GHSERMN} + 2.205113 \cdot 10^{30} T^{-9}$$

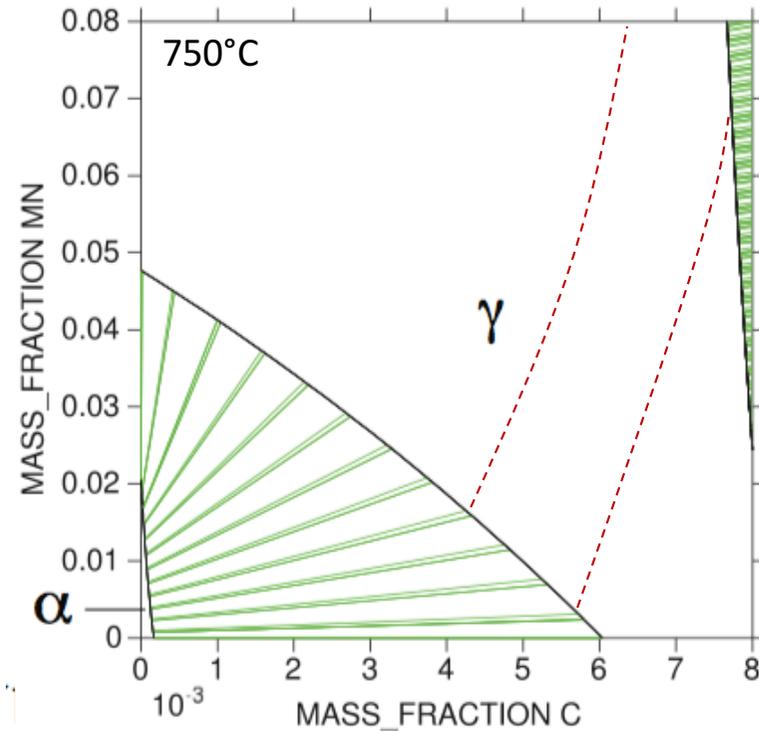
$${}^0L_{\text{Fe,Mn:C}}^{\text{FCC}} = +34,052 - 23.467T$$

$${}^0L_{\text{Fe:C,Va}}^{\text{FCC}} = -34,671$$

$${}^0L_{\text{Mn:C,Va}}^{\text{FCC}} = -43,433$$

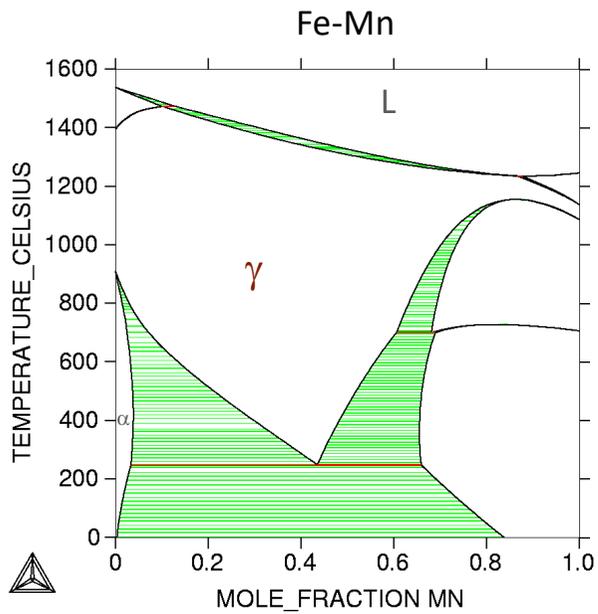
$${}^0L_{\text{Fe,Mn:Va}}^{\text{FCC}} = -7762 + 3.865T$$

$${}^1L_{\text{Fe,Mn:Va}}^{\text{FCC}} = -259$$

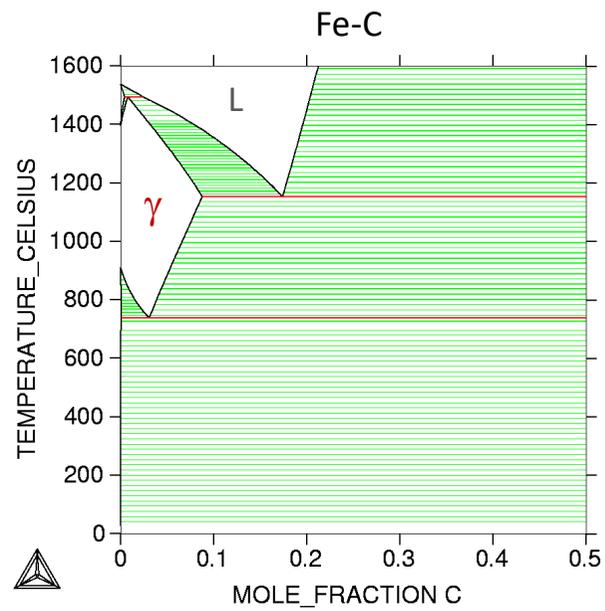


## J'EXTRAPOLE À DES SYSTÈMES D'ORDRE SUPÉRIEUR

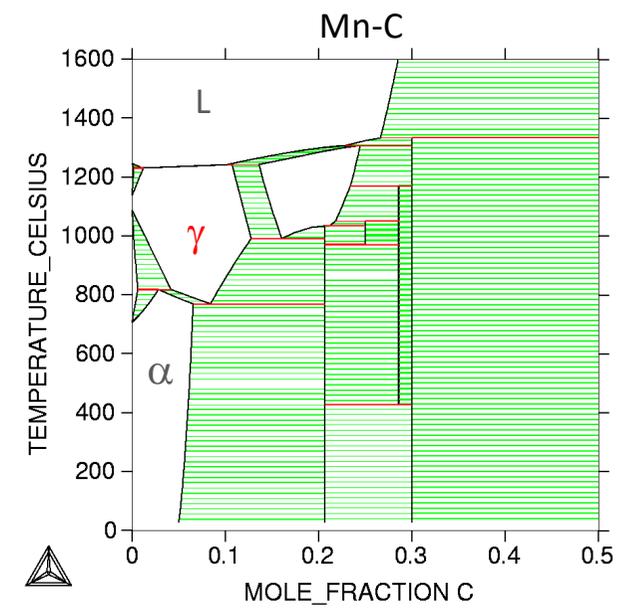
- Des binaires au ternaire Fe-C-Mn



$\gamma$  : (Fe, Mn)



$\gamma$  : (Fe)(C, Va)



$\gamma$  : Mn(C, Va)

$\gamma$  : (Fe, Mn)(C, Va) ?

## J'EXTRAPOLE À DES SYSTÈMES D'ORDRE SUPÉRIEUR

### • Des binaires au ternaire Fe-C-Mn

$\gamma$  : (Fe, Mn)(C, Va)

$$G_m^\gamma = y_{Fe}y_{Va}G_{Fe:Va}^\gamma + y_{Fe}y_C G_{Fe:C}^\gamma + y_{Mn}y_{Va}G_{Mn:Va}^\gamma + y_{Mn}y_C G_{Mn:C}^\gamma \\ + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Mn} \ln y_{Mn}) + RT(y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va}) \\ + y_{Fe}y_{Mn}(y_C \underline{L_{Fe,Mn:C}^\gamma} + y_{Va} \underline{L_{Fe,Mn:Va}^\gamma}) + y_C y_{Va}(y_{Fe} \underline{L_{Fe:C,Va}^\gamma} + y_{Mn} \underline{L_{Mn:C,Va}^\gamma})$$

$\gamma$  : (Fe, Mn)(Va,  $y_{Va}=1$ )

$$G_m^\gamma = y_{Fe}G_{Fe:Va}^\gamma + y_{Fe}y_C G_{Fe:C}^\gamma + y_{Mn}G_{Mn:Va}^\gamma + y_{Mn}y_C G_{Mn:C}^\gamma \\ + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Mn} \ln y_{Mn}) + RT(y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va}) \\ + y_{Fe}y_{Mn}(y_C \underline{L_{Fe,Mn:C}^\gamma} + \underline{L_{Fe,Mn:Va}^\gamma}) + y_C y_{Va}(y_{Fe} \underline{L_{Fe:C,Va}^\gamma} + y_{Mn} \underline{L_{Fe,Mn:Va}^\gamma})$$

$\gamma$  : (Fe,  $y_{Fe} = 1$ )(C, Va)

$$G_m^\gamma = y_{Va}G_{Fe:Va}^\gamma + y_C G_{Fe:C}^\gamma + y_{Mn}y_{Va}G_{Mn:Va}^\gamma + y_{Mn}y_C G_{Mn:C}^\gamma \\ + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Mn} \ln y_{Mn}) + RT(y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va}) \\ + y_{Fe}y_{Mn}(y_C \underline{L_{Fe,Mn:C}^\gamma} + y_{Va} \underline{L_{Fe,Mn:Va}^\gamma}) + y_C y_{Va}(\underline{L_{Fe:C,Va}^\gamma} + y_{Mn} \underline{L_{Fe,Mn:Va}^\gamma})$$

$\gamma$  : (Mn,  $y_{Mn} = 1$ )(C, Va)

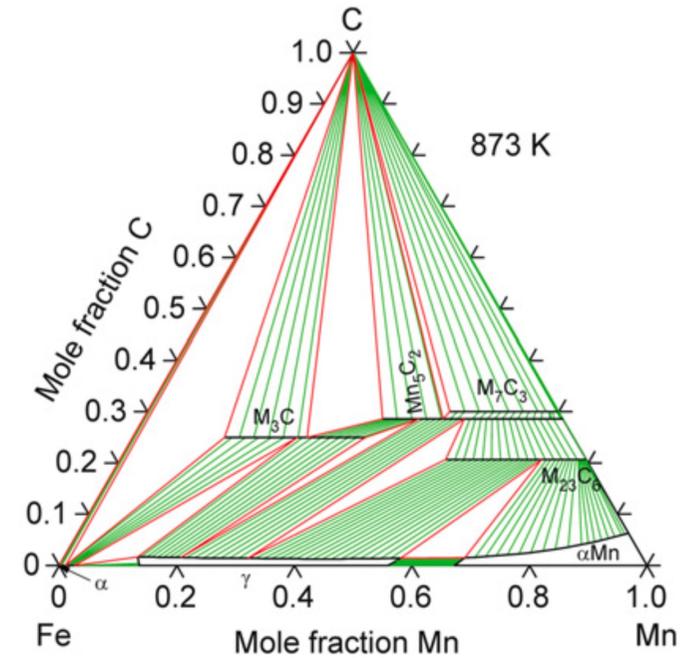
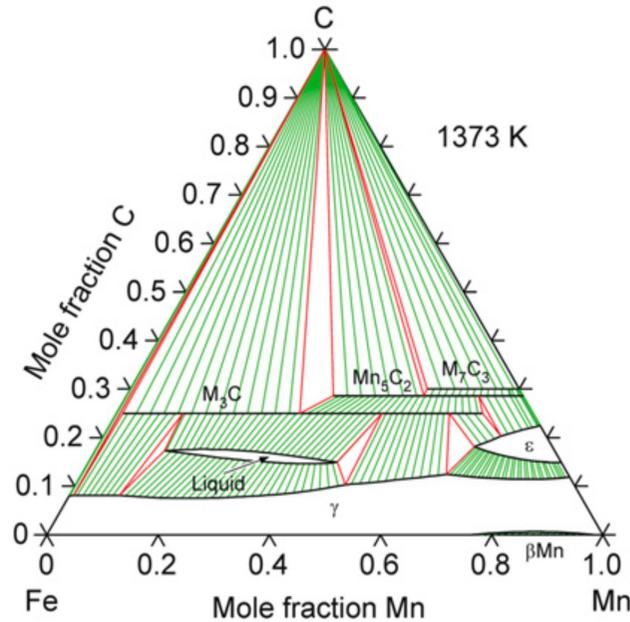
$$G_m^\gamma = y_{Fe}y_{Va}G_{Fe:Va}^\gamma + y_{Fe}y_C G_{Fe:C}^\gamma + y_{Va}G_{Mn:Va}^\gamma + y_C G_{Mn:C}^\gamma \\ + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Mn} \ln y_{Mn}) + RT(y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va}) \\ + y_{Fe}y_{Mn}(y_C \underline{L_{Fe,Mn:C}^\gamma} + y_{Va} \underline{L_{Fe,Mn:Va}^\gamma}) + y_C y_{Va}(y_{Fe} \underline{L_{Fe:C,Va}^\gamma} + \underline{L_{Mn:C,Va}^\gamma})$$

## J'EXTRAPOLE À DES SYSTÈMES D'ORDRE SUPÉRIEUR

### • Des binaires au ternaire Fe-C-Mn

**Table I. Thermodynamic Parameters of the Fe-Mn-C System Evaluated in This Study\***

Liquid	1 sublattice, site 1 constituents C, Fe, Mn ${}^0L_{C,Fe,Mn}^L = -45,675$ ${}^1L_{C,Fe,Mn}^L = -12,379$ ${}^2L_{C,Fe,Mn}^L = -12,379$
$\alpha$ phase	2 sublattices, sites 1:3 constituents Fe, Mn:C, Va $L_{Fe,Mn:C}^{\alpha} = +34,052 - 23.467T$
$\gamma$ phase	2 sublattices, sites 1:1 constituents Fe, Mn:C, Va $L_{Fe,Mn:C}^{\gamma} = +34,052 - 23.467T$
$\varepsilon$ phase	2 sublattices, sites 1:0.5 constituents Fe, Mn:C, Va $L_{Fe,Mn:C}^{\varepsilon} = -2685 - 20T$
$\alpha$ -Mn phase	2 sublattices, sites 1:1 constituents Fe, Mn:C, Va ${}^0G_{Fe:C}^{\alpha-Mn} - 1{}^0G_{Fe}^{\alpha} - 1{}^0G_{C}^{\alpha} = +80,000$ $L_{Fe:C,Va}^{\alpha-Mn} = -34,671$ $L_{Fe,Mn:C}^{\alpha-Mn} = +34,052 - 23.467T$
$\beta$ -Mn phase	2 sublattices, sites 1:1 constituents Fe, Mn:C, Va ${}^0G_{Fe:C}^{\beta-Mn} - 1{}^0G_{Fe}^{\beta} - 1{}^0G_{C}^{\beta} = +90,000$ $L_{Fe:C,Va}^{\beta-Mn} = -34,671$ $L_{Fe,Mn:C}^{\beta-Mn} = +34,052 - 23.467T$
$M_3C$	2 sublattices, sites 3:1 constituents Fe, Mn:C $L_{Fe,Mn:C}^{M_3C} = +10,434 - 14.281T$
$M_{23}C_6$	3 sublattices, sites 20:3:6 constituents Fe, Mn:Fe, Mn:C $L_{Fe,Mn:Fe,Mn:C}^{M_{23}C_6} = -100,000$
$M_5C_2$	2 sublattices, sites 5:2 constituents Fe, Mn:C ${}^0G_{Fe:C}^{M_5C_2} - 5{}^0G_{Fe}^{\alpha} - 2{}^0G_{C}^{\alpha} = +82,273 - 55T$ $L_{Fe,Mn:C}^{M_5C_2} = -89,847 + 40.505T$
$M_7C_3$	2 sublattices, sites 7:3 constituents Fe, Mn:C $L_{Fe,Mn:C}^{M_7C_3} = -110,189 + 56.689T$

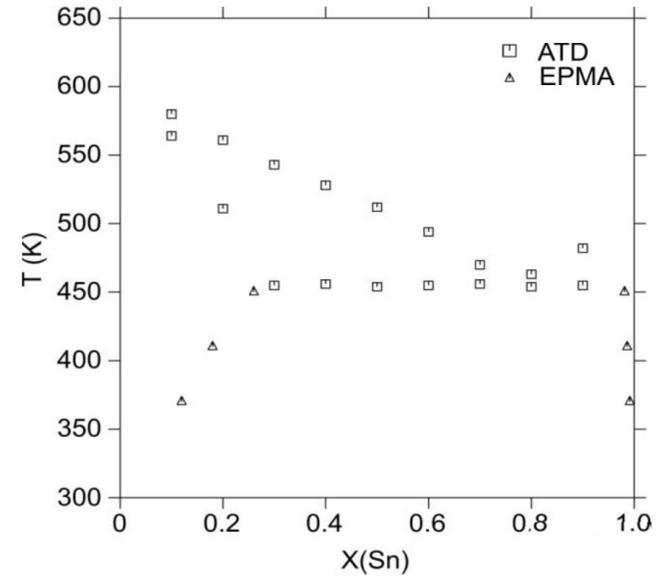
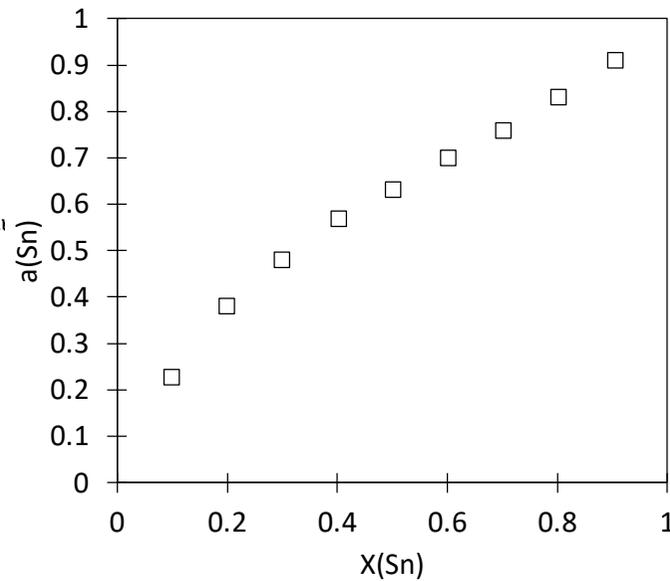
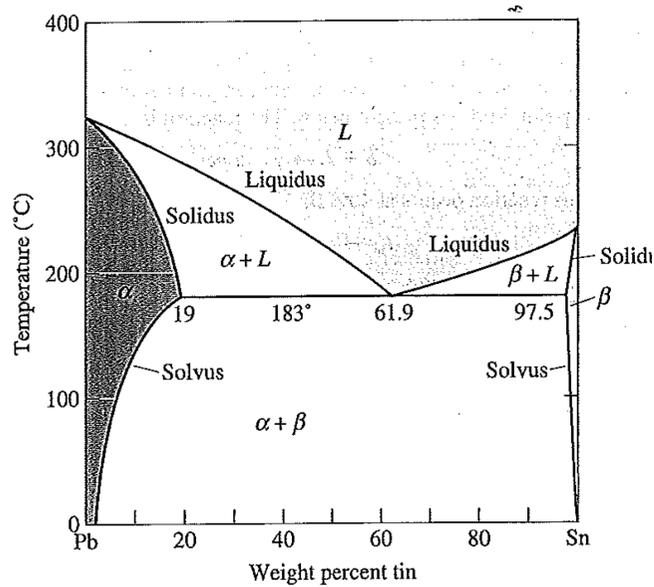


## JE FAIS DE L'OPTIMISATION

### • Je fais de l'optimisation : binaire Pb-Sn [Donnée N. David]

→ Présence de 3 phases : L, FCC, BCT

→ Données expérimentales : thermodynamiques et diagrammiques

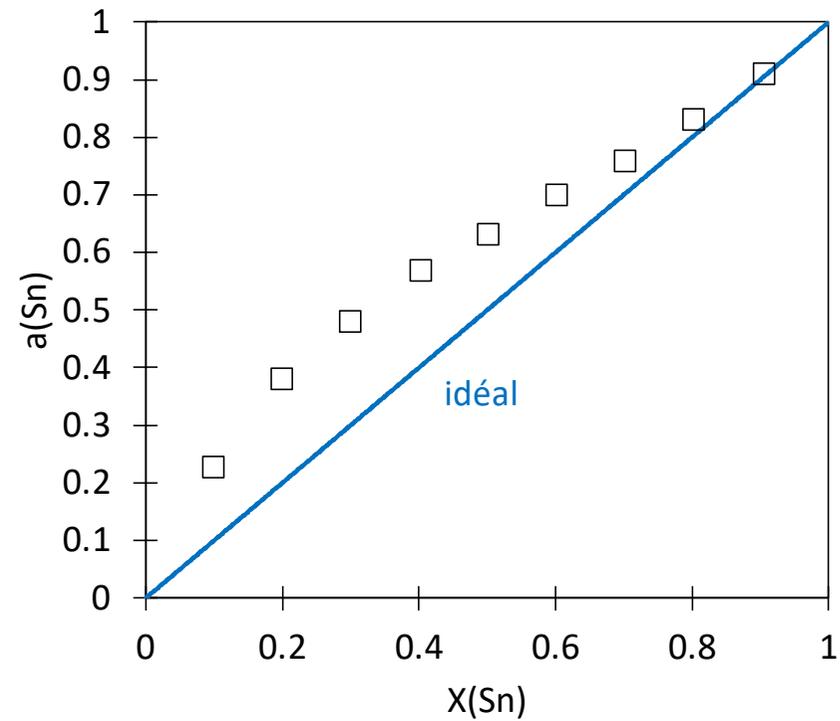
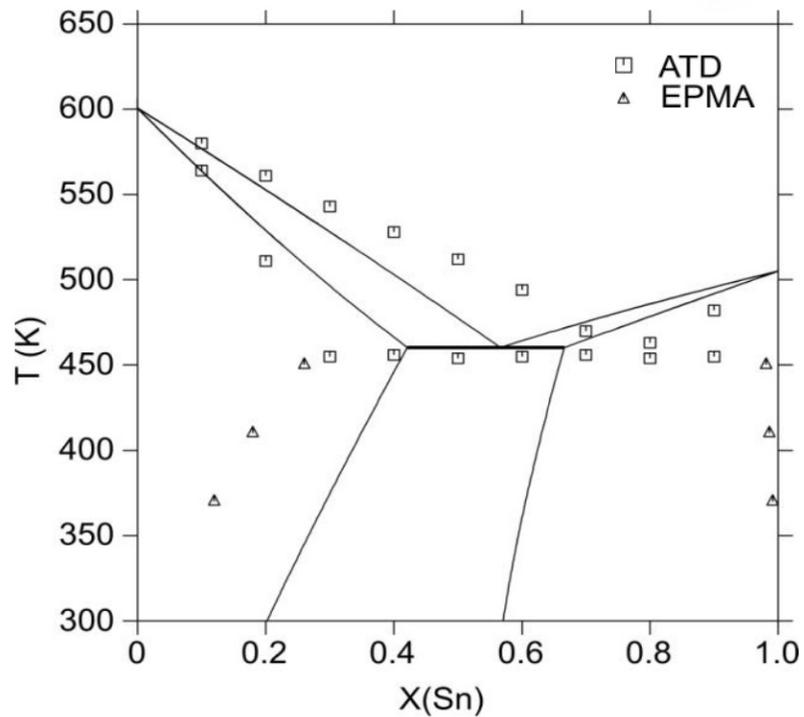


## JE FAIS DE L'OPTIMISATION

### ● Evaluation des diagrammes de phases : cas du binaire Pb-Sn

$$G_m^\varphi = x_{Pb}G_{Pb}^\varphi + x_{Sn}G_{Sn}^\varphi + RT(x_{Pb}\ln x_{Pb} + x_{Sn}\ln x_{Sn}) + x_{Pb}x_{Sn} \sum_{k=0}^n L_k(x_{Pb} - x_{Sn})^k$$

$$L \begin{cases} L_0 = 0 \\ L_1 = 0 \end{cases} \quad \text{FCC} \begin{cases} L_0 = 0 \\ L_1 = 0 \end{cases} \quad \text{BCT} \begin{cases} L_0 = 0 \\ L_1 = 0 \end{cases}$$



## JE FAIS DE L'OPTIMISATION

### • Introduction à l'optimisation : binaire Pb-Sn

$$G_m^\varphi = x_{Pb}G_{Pb}^\varphi + x_{Sn}G_{Sn}^\varphi + RT(x_{Pb}\ln x_{Pb} + x_{Sn}\ln x_{Sn}) + x_{Pb}x_{Sn} \sum_{k=0}^n L_k(x_{Pb} - x_{Sn})^k$$

$$L \begin{cases} L_0 = ? \\ L_1 = ? \end{cases} \quad \text{FCC} \begin{cases} L_0 = 0 \\ L_1 = 0 \end{cases} \quad \text{BCT} \begin{cases} L_0 = 0 \\ L_1 = 0 \end{cases}$$

$$\mu_B^{Ex} = x_A^2 \left( L_0 + \sum_{k=1}^n L_k (x_A - x_B)^{k-1} [x_A - (2k+1)x_B] \right)$$

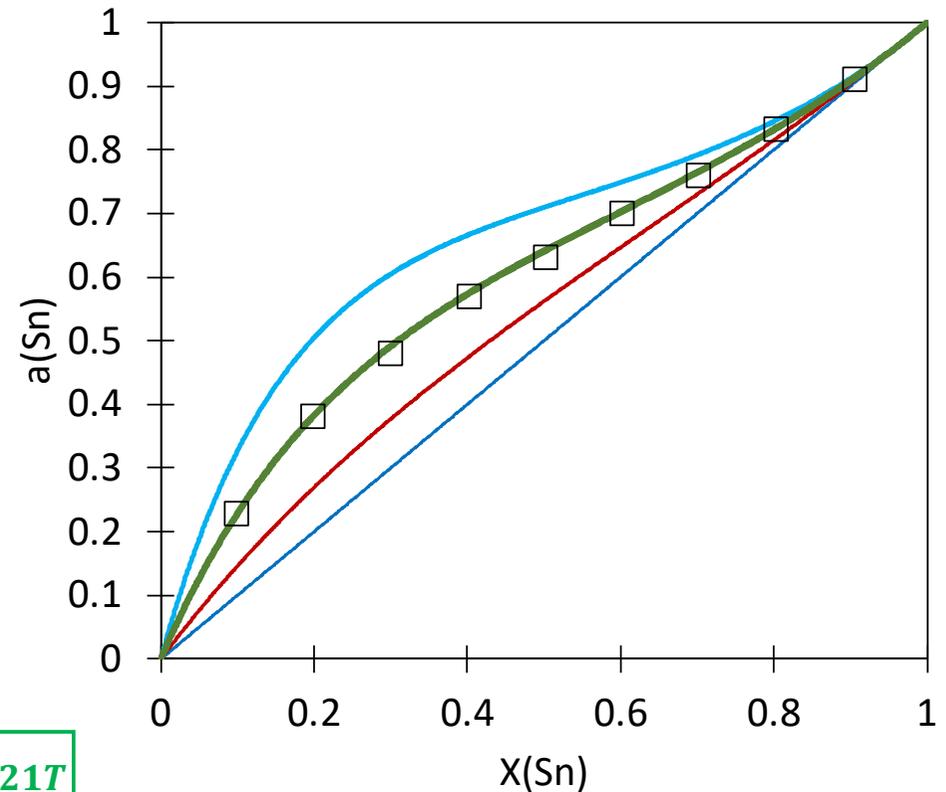
$$a_{Sn}^L = x_{Sn}^L \exp\left(\frac{x_{Pb}^2 (L_0 + L_1(x_{Pb} - x_{Sn}))}{RT}\right)$$

$$L \begin{cases} L_0 = 0 \\ L_1 = 0 \end{cases}$$

$$L \begin{cases} L_0 = 9000 \\ L_1 = 500 \end{cases}$$

$$L \begin{cases} L_0 = 3000 \\ L_1 = 0 \end{cases}$$

$$L \begin{cases} L_0 = 5123 + 1.621T \\ L_1 = 245 \end{cases}$$

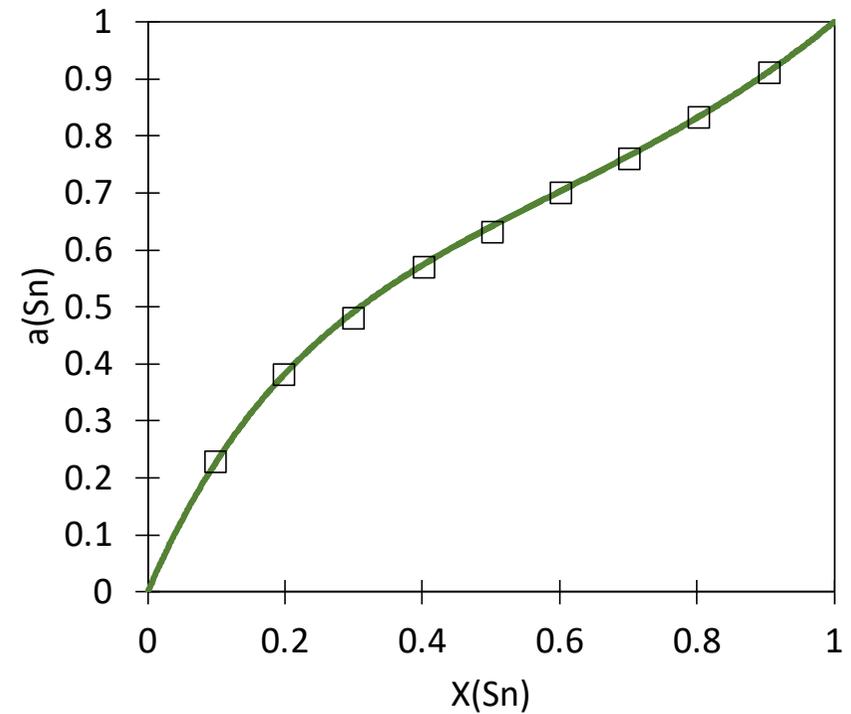
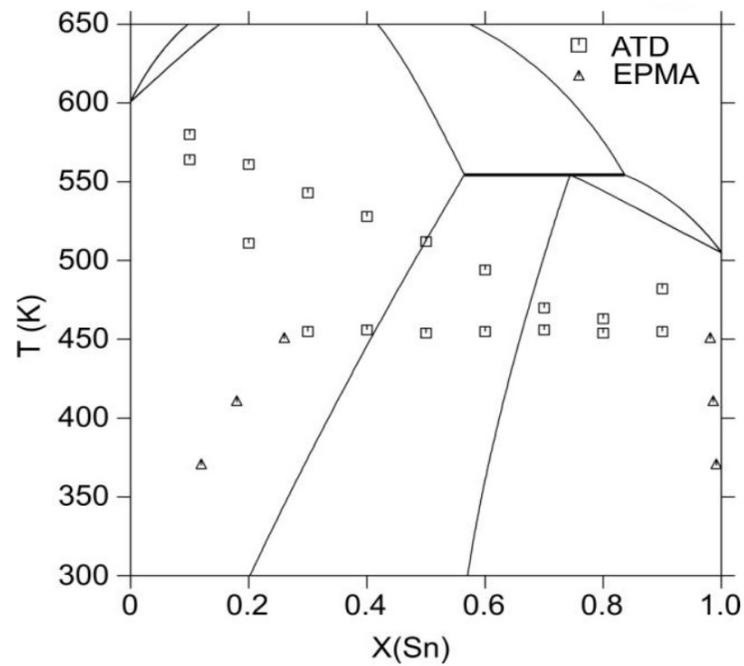


## JE FAIS DE L'OPTIMISATION

### ● Evaluation des diagrammes de phases : cas du binaire Pb-Sn

$$G_m^\varphi = x_{Pb}G_{Pb}^\varphi + x_{Sn}G_{Sn}^\varphi + RT(x_{Pb}\ln x_{Pb} + x_{Sn}\ln x_{Sn}) + x_{Pb}x_{Sn} \sum_{k=0}^n L_k(x_{Pb} - x_{Sn})^k$$

$$\mathbf{L} \begin{cases} L_0 = 5124 + 1.621T \\ L_1 = 245 \end{cases} \quad \text{FCC} \begin{cases} L_0 = 0 \\ L_1 = 0 \end{cases} \quad \text{BCT} \begin{cases} L_0 = 0 \\ L_1 = 0 \end{cases}$$

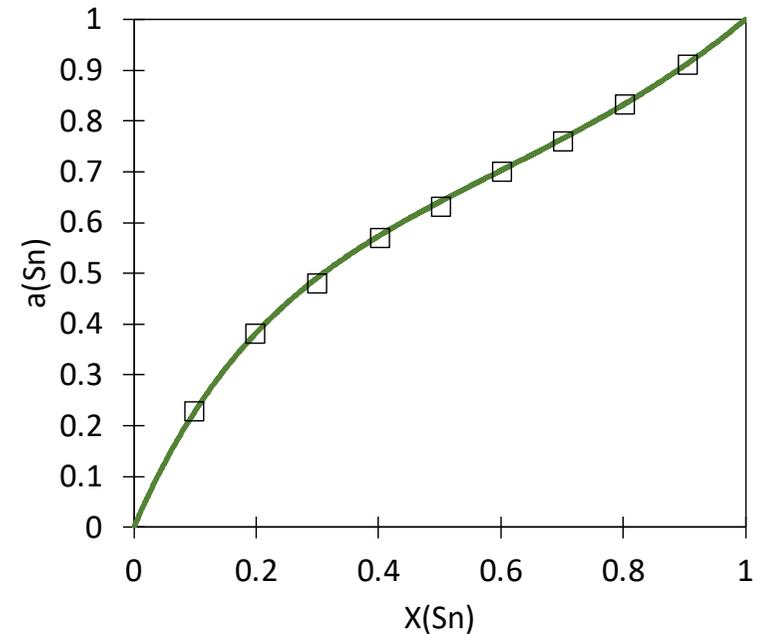
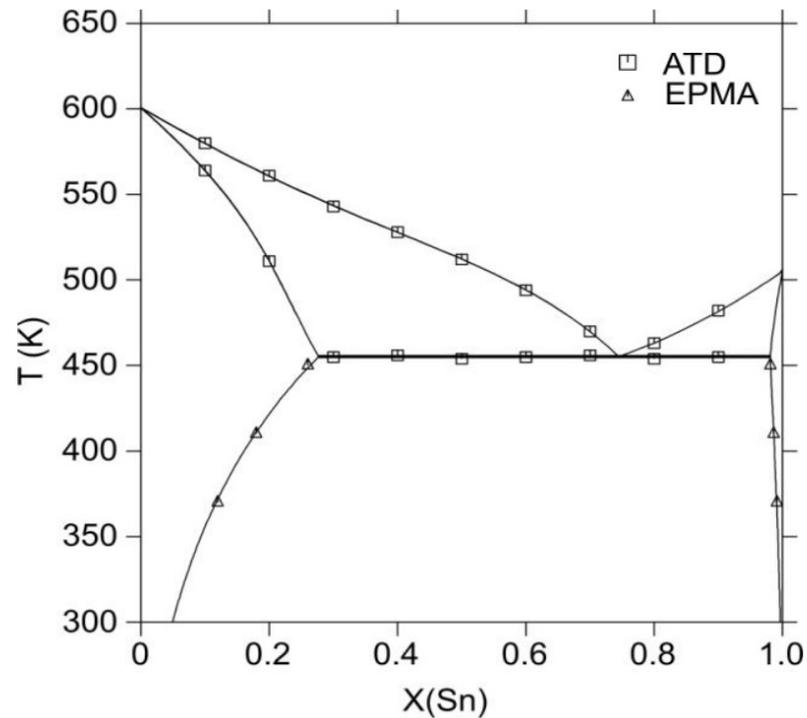


## JE FAIS DE L'OPTIMISATION

### • Evaluation des diagrammes de phases : cas du binaire Pb-Sn

$$G_m^\varphi = x_{Pb}G_{Pb}^\varphi + x_{Sn}G_{Sn}^\varphi + RT(x_{Pb}\ln x_{Pb} + x_{Sn}\ln x_{Sn}) + x_{Pb}x_{Sn} \sum_{k=0}^n L_k(x_{Pb} - x_{Sn})^k$$

$$L \begin{cases} L_0 = 5124 + 1.621T \\ L_1 = 245 \end{cases} \text{ FCC} \begin{cases} L_0 = 4780 + 2.136T \\ L_1 = 0 \end{cases} \text{ BCT} \begin{cases} L_0 = 12555 \\ L_1 = 0 \end{cases}$$



# De la thermodynamique à la cinétique dans les alliages métalliques

## Partie 2 : aspects cinétiques

Mohamed Gouné

Ecole d'été «Modélisation des Matériaux» 19 Aout – 23 Aout 2024 – BANYULS-SUR-MER

