



Simulations mutli-échelles des matériaux de structures : des atomes aux microstructures

Introduction dans Calphad

Vladimir Esin
vladimir.esin@mines-paristech.fr

Mastère DMS

Sommaire

- 1 Introduction
- 2 Thermodynamique classique : rappels
- 3 Bases de Calphad
- 4 Modèles pour l'énergie de Gibbs
- 5 Bases de données

Sommaire

- 1 Introduction
- 2 Thermodynamique classique : rappels
- 3 Bases de Calphad
- 4 Modèles pour l'énergie de Gibbs
- 5 Bases de données

A quoi ça sert et comment ça marche ?

Calphad = Calculation of Phase Diagrams (calcul des diagrammes de phase) :

- prédiction des microstructures
- prédiction des propriétés
- développement de nouveaux matériaux
- ...

Étapes de la méthode :

Données expérimentales → Modèles des énergies de Gibbs pour des phases →
Extrapolation pour les systèmes multiconstitués → Minimisation de l'énergie de
Gibbs → Diagramme de phases

Sommaire

- 1 Introduction
- 2 Thermodynamique classique : rappels
- 3 Bases de Calphad
- 4 Modèles pour l'énergie de Gibbs
- 5 Bases de données

Thermodynamique classique : rappels

- Thermodynamique opère avec les énergie et transformation de l'énergie
- Lois de thermodynamique sont empiriques, mais sont toujours valides
- Thermodynamique n'est appliquée que pour l'état d'équilibre

Première loi de la thermodynamique

Énergie interne

$$dU = \delta Q - \delta W$$

dU est le différentiel de l'énergie interne du système

δQ est une quantité de chaleur apportée dans le système

δW est le travail fait par le système

L'énergie interne est une fonction d'état : sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin de transition entre ces états

Si l'on ne considère que le travail de dilatation/compression

$$\delta W = p dV$$

p est la pression

dV est le différentiel du volume

$$dU = \delta Q - p dV$$

Première loi de la thermodynamique

Enthalpie

Pour les processus isobariques ($p=\text{const}$)

$$\delta Q = d(U + pV) = dH$$

dH est le différentiel d'une fonction d'état l'enthalpie ($H = U + pV$)

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

C_p est la capacité thermique isobarique

Deuxième loi de la thermodynamique

Entropie et évolution du système

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

dS est le différentiel d'une fonction d'état l'entropie

">" pour les processus irréversibles (évolution du système)

"=" pour les processus réversibles (équilibre)

Systèmes adiabatiques ($\delta Q = 0$) :

- évolution : $dS > 0$
- équilibre : $dS = 0$

Systèmes isobariques ($\delta Q = dH$) :

$$dS \geq \left(\frac{dH}{T} \right)_p$$

et en équilibre

$$dS = C_p \frac{dT}{T}$$

Première et deuxième lois de la thermodynamique

Énergies de Helmholtz et Gibbs

$$dU \leq TdS - pdV$$

- $T=\text{const}$, $V=\text{const} \rightarrow d(U - TS) \leq 0$
 $A = U - TS$ est une fonction d'état l'énergie de Helmholtz
- $T=\text{const}$, $p=\text{const} \rightarrow d(H - TS) \leq 0$
 $G = H - TS$ est une fonction d'état l'énergie de Gibbs

Transformations de Legendre

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dH \leq TdS + Vdp$$

$$dA \leq -SdT - pdV$$

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

Critères d'équilibre et d'évolution

Paramètres	Équilibre	Évolution
$\delta Q = 0$	$dS = 0$	$dS > 0$
S, V	$dU = 0$	$dU < 0$
S, p	$dH = 0$	$dH < 0$
T, V	$dA = 0$	$dA < 0$
T, p	$dG = 0$	$dG < 0$

L'énergie de Gibbs est le critère d'équilibre et d'évolution des systèmes où les pression et température sont définies

Potentiel chimique

Pour les systèmes avec N éléments où le nombre de moles, n_i , de ces éléments peut varier

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \\dH &= TdS + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \\dA &= -SdT - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \\dG &= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i\end{aligned}$$

μ_i est le potentiel chimique d'un élément i

Pour les systèmes où les pression et température sont définies :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Équilibre des phases

Quelques définitions

- Une **phase** est une partie homogène d'un système hétérogène avec des compositions chimiques et propriétés physiques définies. Différentes phases sont séparées par une interface.
- Le **nombre de degrés de libertés** (V) est le nombre de paramètres nécessaires pour décrire le système en équilibre.
- Le **nombre de constituants** (C) est le nombre de substances qui forment le système (moins le nombre de réactions chimiques indépendantes qui relient ces constituants).

Règle de phases de Gibbs

$$V = C - \varphi + 2$$

V est le nombre de degrés de liberté

C est le nombre de constituants

φ est le nombre de phases

"2" est les température et pression

Pour les diagrammes de phase la pression est constante (1 atm.) \Rightarrow

$$V = C - \varphi + 1$$

Comme $V \geq 0$, $\varphi \leq C + 1$:

- système binaire ($C=2$) $\Rightarrow \varphi_{max} = 3$
- système ternaire ($C=3$) $\Rightarrow \varphi_{max} = 4$
- système quaternaire ($C=4$) $\Rightarrow \varphi_{max} = 5$
- ...

Relation de Gibbs-Duhem

Pour les pression et température constantes :

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

ou

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0$$

Pour le nombre de phase ϕ dans le système :

$$G = \sum_{k=1}^{\phi} \sum_{i=1}^N \mu_i^k n_i^k$$

Équilibre des phases

En utilisant la relation de Gibbs-Duhem et pour le $dG=0$

$$\sum_{k=1}^{\phi} \sum_{i=1}^N \mu_i^k dn_i^k = 0$$

Dans le cas d'un équilibre biphasé entre α et β dans un alliage binaire A/B :

$$\mu_A^\alpha dn_A^\alpha + \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_A^\beta dn_A^\beta + \mu_B^\beta dn_B^\beta = 0$$

La conservation de chacune des espèces (système fermé) :

- $n_A^\alpha + n_B^\alpha = 0 \rightarrow dn_A^\alpha + dn_B^\alpha = 0$

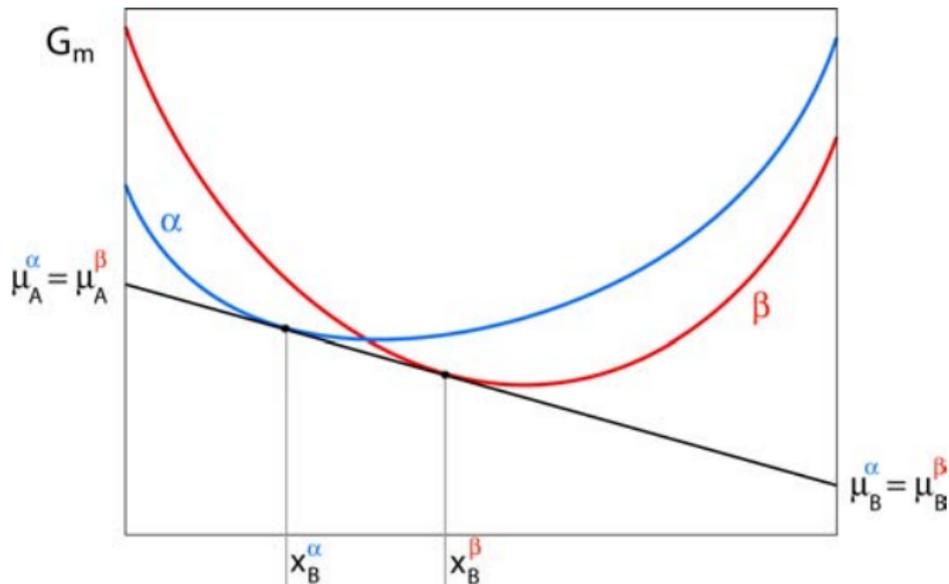
- $n_A^\beta + n_B^\beta = 0 \rightarrow dn_A^\beta + dn_B^\beta = 0$

$$\left(\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta\right) dn_A^\alpha + \left(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta\right) dn_B^\alpha = 0$$

dn_A^α et dn_B^α indépendants $\rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ avec $i = A, B$

Construction graphique

Règle de la tangente commune



Benoît Appolaire, Cours "Diagrammes de phases", INPL

Sommaire

- 1 Introduction
- 2 Thermodynamique classique : rappels
- 3 Bases de Calphad**
- 4 Modèles pour l'énergie de Gibbs
- 5 Bases de données

Potentiel chimique

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

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

La fraction atomique d'un constituant i :

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

n est le nombre total de moles dans le système

En utilisant les fractions molaires :

$$\mu_i = G_m + \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_{k \neq i}} - \sum_j \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_j} \right)_{T, p, x_{l \neq j}}$$

où $G_m = \frac{G}{n}$ est l'énergie de Gibbs molaire du système

Critère de stabilité

$$\Omega_{i,j} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{T,p,x_{k \neq i,j}}$$

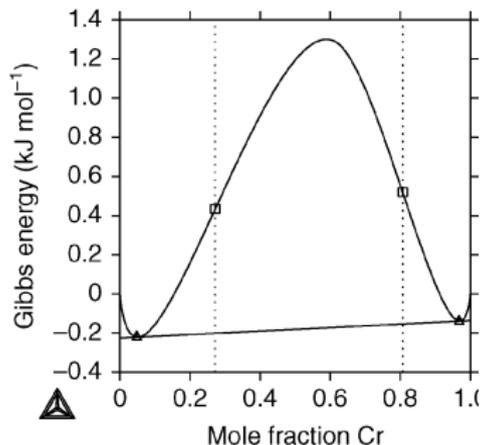
- $\det|\Omega| > 0 \rightarrow$ la phase est stable
- $\det|\Omega| < 0 \rightarrow$ la phase est instable
- $\det|\Omega| = 0 \rightarrow$ la spinodale

Critère de stabilité

Exemple de la décomposition spinodale

$$\Omega_{i,j} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{T,p,x_{k \neq i,j}}$$

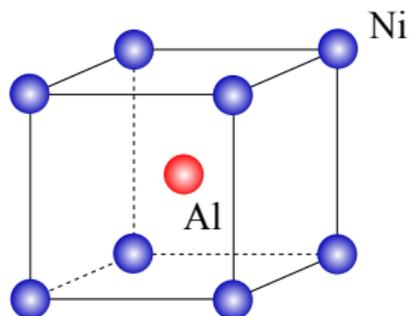
- $\det|\Omega| > 0 \rightarrow$ la phase est stable
- $\det|\Omega| < 0 \rightarrow$ la phase est instable
- $\det|\Omega| = 0 \rightarrow$ la spinodale



Énergie de Gibbs de la phase cubique centrée dans le système Fe-Cr à 600 K

Structures cristallines

Notion de sous-réseau



Maille cristalline de la phase β -NiAl ordonnée

- structure cristalline doit être prise en compte (thermodynamique statistique)
- sous-réseau : les atomes avec les positions équivalentes
- utile pour les phases ordonnées

Minimisation de l'énergie de Gibbs

Condition d'équilibre :

$$dG = 0$$

Il est possible que l'énergie de Gibbs a plusieurs minima :

- équilibre local
- équilibre global

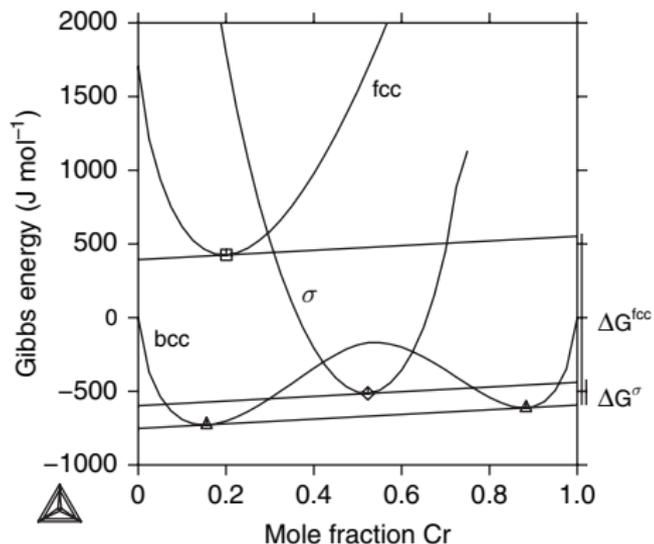
L'énergie de Gibbs totale du système dépend des énergies de Gibbs de chaque phase et de leurs quantités :

$$G = \sum_{\alpha} G_m^{\alpha} m^{\alpha}$$

m^{α} est le nombre de moles de chaque phase

$$\min(G) = \min \left(\sum_{\alpha} m^{\alpha} G_m^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha}) \right)$$

Force motrice



Énergies de Gibbs pour des phases stables et métastables
dans le système Fe-Cr à 500 K

Sommaire

- 1 Introduction
- 2 Thermodynamique classique : rappels
- 3 Bases de Calphad
- 4 Modèles pour l'énergie de Gibbs
- 5 Bases de données

Modèles pour l'énergie de Gibbs

- systèmes idéaux : sans interaction des constituants
- systèmes non-idéaux

Solutions de substitution idéales

Pas d'interaction des constituants ($\Delta H_{mix}^{id} = 0$) :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i)$$

μ_i est le potentiel chimique d'un élément i dans la solution idéale

μ_i^0 est le potentiel chimique d'un élément i pur

x_i est la fraction molaire d'un élément i dans la solution idéale

$$G_m = \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i)$$

Systèmes non-idéaux

Activité thermodynamique

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln(a_i)$$

μ_i^{ref} est le potentiel chimique d'un élément i à l'état de référence
 a_i est l'activité thermodynamique d'un élément i dans le système

Solutions de substitution régulières

- $\Delta S_{mix} = \Delta S_{mix}^{id} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i)$
- $\Delta H_{mix} \neq \Delta H_{mix}^{id} = 0$

Suite à l'interaction binaire des constituants :

$$\Delta H_{mix} = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j L_{ij}$$

$L_{ij} = \frac{z}{2} \epsilon_{ij}$, z est le nombre de liaisons avec des atomes proches, ϵ_{ij} est l'énergie des liaisons

$$G_m = \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} x_i x_j L_{ij}$$

$$G_m = G_m^{id} + {}^E G$$

${}^E G$ est un « excès » d'énergie de Gibbs

Forme générale pour l'énergie de Gibbs

$$G_m^\alpha = {}^{ref}G_m^\alpha + {}^{phys}G_m^\alpha - T {}^{cnf}S_m^\alpha + {}^E G_m$$

- ${}^{ref}G_m^\alpha$ est l'énergie de Gibbs de référence (idéale)
- ${}^{phys}G_m^\alpha$ est l'énergie de Gibbs « physique » (transition magnétique, par exemple)
- ${}^{cnf}S_m^\alpha$ est l'entropie configurationnelle (terme statistique)
- ${}^E G_m$ est un « excès » d'énergie de Gibbs

Sommaire

- 1 Introduction
- 2 Thermodynamique classique : rappels
- 3 Bases de Calphad
- 4 Modèles pour l'énergie de Gibbs
- 5 Bases de données**

Database name: TCS Steel and Fe-alloys Database
Database acronym: TCFEB
Database version: 8.0
Database owner: Thermo-Calc Software AB
Database segment: Iron and Steel alloys

Brief Description

Steel and Fe-alloys database for Thermo-Calc Classic and/or Thermo-Calc for Windows. TCFEB can also be used with other software from Thermo-Calc Software such as the Software Development Kits, DICTRA and TC-PRISMA.

Applications

Steel and Fe-alloy design and processing, including heat treatment. TCFEB includes data for molar volumes enabling the calculation of density and lattice parameters (for cubic structures), coefficients of thermal expansion and/or relative length change. However, the molar volume data incorporated has no pressure dependence. It can be used with satisfactory results for a range of different alloy types: e.g. stainless steels, high-speed steels, tool steels, HSLA steels, cemented carbides, cast iron, corrosion-resistant high strength steels and more.

Included Elements (27)

Ar Al B C Ca Co Cr Cu Fe H Mg Mn Mo
N Nb Ni O P S Si Ta Ti V W Y Zn Zr

Assessed Systems

TCFEB covers the complete and critical assessments of many important binary and ternary systems, as well as the iron-rich corner of some higher order systems, within the 27-element framework. Note that Ar are H are modelled to take part in the gas phase only, and no modelling of solubility in the solid solution phases or liquid has been considered in the TCFEB database.

Limits

The database is applicable for various types of steels/Fe-alloys with a Fe-minimum of 50wt%, and for alloying elements the recommended composition limits (in weight percent) are as follows:

Element	Max	Element	Max	Element	Max	Element	Max
Al	5.0	Cu	5.0	Ni	20.0	Ti	3.0
B	Trace	Mg	Trace	O	Trace	V	15.0
C	7.0	Mn	20.0	P	Trace	W	15.0
Ca	Trace	Mo	10.0	S	Trace	Y	**
Co	20.0	N	5.0	Si	5.0	Zn	**
Cr	30.0	Nb	5.0	Ta	10.0	Zr	10.0

* The element Zn has been added with the focus on the Zn corner of Al-Cr-Fe-Zn system for galvanization process, but several other binaries and ternaries are also included.

** The element Y has been added mainly for the purpose of oxide dispersion strengthened steels and the Al-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni-O-Si-Y-Zr has been included which contains many assessed oxygen containing binary and ternary systems. Critical calculations must always be verified by equilibrium experimental data; it is the user's responsibility to verify the calculations but Thermo-Calc Software AB is interested in knowing about any significant deviations in order to improve future versions of the database.

Scientific Models & References

See the Thermo-Calc Software reference list and reference library at: <http://www.thermocalc.com/resources/>

Thermo-Calc Software AB
Norra Stationsgatan 93
SE-113 64 Stockholm

info@thermocalc.com
Phone: +46 8 545 959 30
Fax: +46 8 673 37 18

Org.No: S56540-6138
VAT No: SE556540613801

D'où viennent les bases de données ?

① Méthodes expérimentales

- ▶ Calorimétrie différentielle à balayage (*DSC*)
- ▶ Diffraction des rayons X (*DRX*)
- ▶ ...

② Modélisation

- ▶ Density-Functional Theory (*DFT*)
- ▶ Dynamique Moléculaire (*MD*)

Bibliographie

H.L. Lukas, S.G. Fries and B. Sundman, "Computational Thermodynamics : The Calphad Method", Cambridge University Press, Cambridge, 2007