

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIR
وزارة التعليم العلمي والبحث العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثلجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI - LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique des Matériaux

Option : Physique Appliquée

Présenté par

YOUSSEFI Fatima Zahra

THEME

Diagrammes de nanophases binaires

Devant le jury constitué de :

BACHIRI Mohamed	MCA	Président
HELIFA Bachir	MCA	Examineur
HEBBOUL Zoulikha	MCA	Examinatrice
LEFKAIER Iben Khaldoun	Prof.	Rapporteur

Année universitaire 2018-2019

Remerciements

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur **LEFKAIER Iben Khaldoun**, professeur et directeur du laboratoire de recherche de Physique des Matériaux à l'Université de Laghouat. Je souhaite lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir encadré et diriger tout le long de mon travail de mémoire de master, ainsi que pour ses conseils avisés, et pour sa disponibilité. Je tiens à lui exprimer mon grand respect.

Je tiens à remercier Messieurs **BACHIRI Mohammed** et **Halifa Bachir**, et Madame **HEBBOUL Zoulikha**, enseignants à l'Université de Laghouat d'avoir eu l'amabilité d'accepter d'examiner ce travail. Leur contribution me sera sûrement à jamais bénéfique.

Je ne saurai oublier Monsieur **DEHINA Bachir**, qui m'a fait profiter de sa riche expérience en MATLAB. Je le remercie pour son aide et ses conseils.

Merci également à tous les chercheurs du laboratoire de Physique des Matériaux qui m'ont fait sentir une atmosphère de convivialité et de fraternité.

Mes sincères remerciements à tous mes enseignants durant mes études à l'université de Laghouat.

Je remercie très sincèrement tous mes collègues de la section physique des matériaux. J'adresse mes remerciements aussi à mes collègues de la section physique appliquée. Je leurs souhaite de tout mon cœur une très grande réussite.

Je tiens aussi à remercier toute ma famille pour son soutien.

Pour tous ceux que j'ai oublié, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et pardonne mon oubli dû certainement à la fatigue.

Glossaire des notations et symboles

Notation	Désignation	Unité
U	Energie interne	J/mol
F	Energie libre ou énergie de Helmotz	J/mol
G	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs	J/mol
H	Enthalpie	J
ΔH	Chaleur latente	J/mol
a	Activité thermodynamique	—
μ	Potentiel chimique	J/mol
δ	Interface	----
α, β	Phase (en volume)	---
Ω	Energie de miscibilité	J/mol
ω	Aire molaire	m^2/mol
λ	Rapport des aires molaires	—
V	Volume molaire	m^3
P	Pression	Pa
σ	Tension de surface	J/m^2
T	Température	°K
x_i	Fraction molaire de l'élément i	%

Table des matières

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Table des figures	iii
Liste des tableaux	vi
Glossaire des notations et symboles	vii
Table des matières	
Introduction générale	1
Chapitre I – notions de bases	
I. 1 Introduction	2
I. 2. Equations fondamentales de la thermodynamique	2
II. Diagramme de phases et réactions	5
II.1. Les conditions d'équilibre thermodynamique	5
II.2. Les types de solutions solides	6
II.2.1. Solutions solides de substitution	7
II.2.2. Solutions solides d'insertion	7
II.3. Solutions solides dans les alliages	8
II.3.1. Solutions solides primaires	8
II.3.2 Solutions solides secondaires	8
II.4. Les composés définis	9
II.4.1. Composé définis à fusion congruente	9
II.4.2. Composés définis à fusion non-congruente	9
II.5. Les réactions dans les diagrammes de phases	10
II.5.1. Diagramme de phases à solution solide totale	11
II.5.2. Diagramme avec une réaction eutectique	11

II.5.3. Diagramme avec une réaction péritectique	12
II.5.4. Diagramme avec une réaction Eutectoïde	12
II.5.5. Diagramme avec une réaction péritectoïde	12
II.6 Construction des diagrammes de phase	13
II.6.1. Construction des diagrammes de phase par voie expérimentale	13
II.6.1.2. Construction à l'aide des courbes thermiques	13
II.6.1.3 Construction d'un diagramme de phases à solution solide totale	15
II.6.1.4 Construction d'un diagramme de phases avec point eutectique	16
II.6.2. Construction par calcul	17
II.6.2.1. Principe de construction théorique de diagrammes de phases	17
II.6.2.2. Potentiel chimique et énergie molaire de Gibbs	19
Chapitre II. Calcul des diagrammes de nano phases des alliages métalliques binaires	20
II-1. Introduction	20
II-2. Choix du système binaire à étudier	21
II- 3. Modèle thermodynamique de calcul des diagrammes de phases	22
II.3.1 Calcul du diagramme Cu-Ni dans le cas de la solution idéale	23
II-4. Modèle thermodynamique de calcul de diagrammes de nanophases dans l'approximation de la solution idéale	24
II.4.1 Calcul des tensions d'interface du système binaire σ	29
II.5 Calcul des grandeurs physique d'interface des phases monocomposantes	32
II.5.1 Les tensions d'interfaces	32
II.5.2 Les aires molaires	33
II.5.3 Les températures de fusion	34
II.6 Les résultats	35
Conclusion générale	37
Références bibliographiques	38
Annexe	40

Introduction générale

Les matériaux qu'utilise l'industrie sont rarement des corps purs ou des mélanges parfaitement homogènes. Ce sont le plus souvent des corps qui comportent plusieurs phases distinctes aux propriétés différentes. Un des principaux problèmes en science des matériaux est de prédire, pour un mélange de corps donné, la structure, la composition et la répartition des phases en présence, qui sont en équilibre les unes avec les autres. La représentation du système sous forme d'un diagramme de phases permet de résumer toutes ces propriétés. La constitution des diagrammes de phases de certains systèmes notamment les systèmes multiconstituants s'avère irréalisable à partir de méthodes uniquement expérimentales. Les informations résultantes de ces méthodes sont souvent incomplètes. Aujourd'hui, l'application des lois de la thermodynamique et l'utilisation des propriétés thermodynamiques des constituants, autrement dit la modélisation thermodynamique, permettent de calculer les diagrammes de phases. La modélisation numérique a été rendue possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels de calcul thermodynamique *open source*, tel que PANDAT, ou payants, tels que ThermoCalc permettent de tracer les diagrammes de phases massifs. Toutefois dans la littérature on ne cite que peu de travaux qui sont consacrés aux diagrammes de phases des nanomatériaux [1, 2]. Les nanoalliages possèdent des caractéristiques différentes voire nouvelles par rapport à aux alliages massifs [3]. La question est comment appliquons-nous des lois thermodynamiques pour calculer les diagrammes de nanophase ? Et comment calcule-t-on un tel diagramme de nanophases ? Le présent travail vient répondre à de tels questions. Nous nous basons sur les lois thermodynamiques des corps massifs, puis nous introduisons la taille nanométrique dans certaines grandeurs thermodynamiques qui varient en fonction de cette taille.

Le présent manuscrit se divise en deux chapitres. Le premier concerne les notions de base de thermodynamique nécessaire à la compréhension des formulations thermodynamiques citées en second chapitre. Nous avons également expliqué les fondements de base des diagrammes de phases. Dans le second chapitre, nous proposons un modèle thermodynamiques simple qui traite l'équilibre thermodynamique de deux phases binaires différentes en contact, puis de deux nanophases en contact. Ces deux modèles nous permettent de calculer les diagrammes de phases. Nos formulations thermodynamiques se basent sur des fondements théoriques avérées. L'approche thermodynamique est faite dans l'approximation de la solution idéale et pour un alliage binaire à solubilité solide totale. Une application est faite sur un type de diagramme de phases simple : un diagramme en fuseau (système binaire Cu-Ni).

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

I. 1 Introduction

Les diagrammes de phases, représentent les équilibres des phases stables d'un mélange de deux ou plusieurs composants. Il est généralement tracé à une pression constante égale à 1 atmosphère. Les phases contenues dans ce diagramme sont de natures différentes. On y cite les solutions solides, les composés définis. Dans ce chapitre nous décrivons les différentes phases qui peuvent exister dans un diagramme de phases. Mais tout d'abord, nous abordons les types de solutions solides qui diffèrent en nature et en structure des solutions liquides. Nous abordons dans ce chapitre que les alliages binaires.

I. 2. Equations fondamentales de la thermodynamique

L'évolution d'un système mécanique est régie par des lois de la physique, telles que la conservation de l'énergie totale, la conservation de la masse ou la conservation de la charge électrique. Ces lois sont absolues et indépendants des référentiels. La thermodynamique n'est qu'une autre traduction des lois de la mécanique lorsqu'on l'on veut l'appliquer à l'intérieur d'un système de particules microscopiques. En effet, trois lois fondamentales constituent les piliers de la thermodynamique. Ces lois, se basent sur les effets thermiques lors de la dynamique d'un système physique. C'est de là où se trouve l'origine du mot 'thermodynamique'.

Revoyons ces lois fondamentales de la thermodynamique d'un autre point de vue.

I 2.1. Energie interne U

La loi de la conservation de l'énergie mécanique stipule que l'énergie U qu'on donne à un système pour qu'il évolue (mouvement d'une voiture, réaction chimique...) ne disparaît pas, mais elle est totalement transformée en un travail mécanique plus de la chaleur et éventuellement un échange de particule si le système est ouvert. Ceci constitue la première loi de la thermodynamique. Ainsi, pour un système fermé (pas d'échange de particule avec le système externe) :

$$dU = dQ + dW \quad (\text{I-1})$$

La chaleur Q est liée à la température T et le travail mécanique W est lié aux forces donc à la pression P .

La variation de l'énergie interne pour un système fermé s'écrit donc:

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{I-2})$$

Pour un système ouvert :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{I-3})$$

La grandeur S est l'entropie du système, et μ_i est le potentiel chimique de l'espèce chimique du composant i ayant pour nombre de mole n_i dans le système à r composants.

I.2.2 Entropie S

Il est bien connu qu'un système mécanique ne peut avoir un mouvement que si son énergie cinétique E_c est positive. Si elle est nulle, on dit que le système est au repos. En revanche, si E_c est négative, le mouvement est impossible. Ce dernier cas traduit le fait que l'énergie potentielle est supérieure à l'énergie mécanique totale. Ces lois de la mécanique sont traduites par la thermodynamique à travers une fonction d'état S , qu'on nomme l'entropie. L'entropie exprime l'évolution d'un système de particules d'un état à un autre. Le système ne peut évoluer (transformation) que si l'entropie S produite (dite aussi créée) est positive. Ceci constitue la seconde loi de la thermodynamique, dite aussi loi de Clausius. Le mouvement des particules cause des chocs et par conséquent un dégagement de chaleur et de ce fait, l'entropie est définie comme étant la quantité de chaleur divisée par la température T , soit :

$$dS = dQ / T \quad (\text{I-4})$$

I.2.3. Energie libre F ou énergie de Helmholtz

Si l'on supprime les chocs dans un système, les particules seront libres et elles n'interagissent pas entre elles. L'énergie interne se transforme ainsi en énergie interne libre, notée F . L'effet des chocs est exprimé par la chaleur $Q = TS$. Ainsi, l'énergie libre F , dite aussi énergie de Helmholtz, s'écrit :

$$F = U - TS \quad (\text{I-5})$$

La variation infinitésimale de l'énergie interne s'écrit :

$$dF = dU - d(TS) \quad (\text{I-6})$$

En remplaçant dU par son expression (1-2), on obtient

$$dF = -SdT - PdV \quad (\text{I-7})$$

I.2.4. Enthalpie H

L'enthalpie représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante. Le travail est exprimé par $-PV$. Si l'on veut obtenir que de la chaleur, il faudra alors enlever $-PV$ de l'énergie interne U . Ainsi l'enthalpie est exprimée par :

$$H = U + PV \quad (\text{I-8})$$

La variation infinitésimale de l'enthalpie s'écrit :

$$dH = dU + d(PV) \quad (\text{I-9})$$

En remplaçant dU par son expression (1-2), on obtient

$$dH = TdS + VdP \quad (\text{I-10})$$

I.2.5. Enthalpie libre G ou Energie de Gibbs

Si l'on supprime les chocs dans un système, l'enthalpie se transforme ainsi en une enthalpie libre, notée G. Ainsi, l'enthalpie libre G, souvent dite énergie de Gibbs, s'écrit :

$$G = H - TS \quad (\text{I-11})$$

La variation infinitésimale de l'énergie de Gibbs s'écrit :

$$dG = dH - d(TS) \quad (\text{I-12})$$

En remplaçant dH par son expression (1-10), on obtient

$$dG = -SdT + VdP \quad (\text{I-13})$$

Pour un système ouvert, cette énergie s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{I-14})$$

Souvent, lors des expériences faites au laboratoire relatant de la thermodynamique, on fixe soit la pression, soit la température. Pour un système ouvert, on peut les fixer tous les deux. A titre d'exemple, pour le tracé du diagramme de phases, on travaille souvent à pression constante, qui est ambiante celle du laboratoire ($P=1 \text{ atm}$), et on varie chaque fois la température. Ainsi, pour les systèmes ouverts, si lors de l'expérience, on fixe la température et la pression, l'énergie de Gibbs, seule énergie adaptée parmi les potentiels thermodynamiques suscités, est utilisée pour décrire une telle expérience du fait que les termes de pression et de température de l'équation (1-14) s'annulent et il nous reste que le terme du potentiel chimique, soit

$$dG = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{I-15})$$

I.2.6. Potentiel chimique

Dans un système multicomposant, les différents types chimiques des particules interagissent entre elle à travers des liaisons chimiques (ionique, covalente, métallique, de *van der Waals*). Si l'on change le nombre de particules d'un type chimique donné, l'énergie totale du système change, du fait que les interactions chimiques dans le système ont été affectées par ce changement. On dit alors, que chaque type de particule contribue par une énergie due à sa nature chimique. Cette énergie caractérise l'interaction de la particule avec son environnement et qu'on nomme potentiel chimique, noté μ_i . On ne parle du potentiel chimique que si le système est ouvert.

Souvent, on utilise l'équation (1-15) pour déterminer le potentiel chimique à travers la connaissance de l'énergie de Gibbs du système. Mais, on peut aussi utiliser les autres fonctions thermodynamiques, sites aussi fonctions d'états, tels que :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}, T, P} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}, S, P} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}, S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}, T, V} \quad (\text{I-16})$$

II. Diagramme de phases et réactions

Un diagramme de phases est une expression utilisée en thermodynamique elle indique une représentation graphique généralement à deux ou trois dimensions représentant les domaines de l'état physique d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés.

Un diagramme de phase (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système mono-ou multicomposant. Un diagramme de phase permet de prédire pour un mélange donné la constitution des phases en présence en équilibre les unes avec les autres.

II.1. Les conditions d'équilibre thermodynamique

Soit un système présentant différentes phases stables en contact les unes aux autres. Cette coexistence ne se réalise qu'à des conditions bien particulières. A l'équilibre, il n'existe pas de flux de masse, de flux de chaleur ou de flux de nature chimique. Toutefois, les particules du système se déplacent chacun dans sa phase d'une manière aléatoire (mouvement Brownien). Ainsi, les grandeurs thermodynamiques traduisant l'absence de ce flux, sont invariables dans toutes les phases en contact et en équilibre. Cet équilibre est dit Thermodynamique. Nous pouvons ainsi écrire que l'équilibre thermodynamique se scinde en trois équilibres différents :

- Équilibre mécanique : $P^\alpha = P^\beta = P^\gamma = \dots = P$
- Equilibre thermique : $T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = \dots = T$
- Equilibre chimique : $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots = \mu_i \quad ; \quad i=1, 2, 3, \dots, r$

où α, β et γ sont les phases en contact, r est le nombre de composants.

L'équilibre thermodynamique n'est donc réalisé que si l'on vérifie un système de N équations, tel que $N= 3(\varphi-1)+r$, φ étant le nombre total de phases en contact. A titre d'exemple, pour un système binaire ($i =1, 2$) et à la température de fusion, la phase solide et la phase liquide coexistent et sont en équilibre ($\varphi =2$), l'équilibre thermodynamique est conditionné par un système de 4 équations qui sont :

$$\begin{cases} P^\alpha = P^\beta \\ T^\alpha = T^\beta \\ \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \end{cases} \quad (1-17)$$

II.2. Les types de solutions solides

Une solution solide est une phase solide homogène constituée par un mélange de deux corps différents, où l'un est soluble dans l'autre. La notation adoptée pour une solution solide est A(B) où A est le solvant et B le soluté. La solubilité dans la solution solide est une notion liée à l'invariance de la structure cristalline de la matrice (le solvant). Toutefois, les propriétés physiques (densité, paramètres de mailles, conduction électrique, ...) peuvent changer et d'une manière linéaire en fonction de la concentration du soluté. C'est la loi de Vegard [4]. Le type de solution solide est intimement lié au positionnement des atomes du soluté dans le réseau du solvant. Il y occupe soit les sites interstitiels ou bien les sites substitutionnels. On distingue ainsi deux types de solutions solides :

- **En substitution** : l'atome B remplace un des atomes du cristal A (figure I.1).

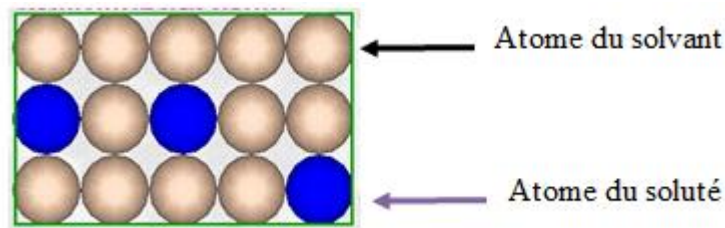


Fig.I.1. Solution solide de substitution

- **En insertion** : l'atome B se glisse dans les espaces vides, dites positions interstitielles, des atomes du cristal A (figure I.2)

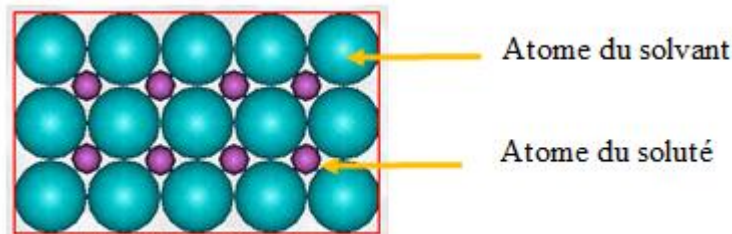


Fig.I.2. Solution solide d'insertion

La formation de ces deux types de solutions obéisse à des critères bien définis. En effet, en travaillant sur les alliages métalliques et en se basant sur des critères de taille des atomes et sur des critères des propriétés électroniques des composants, Hume-Rothery [4] énonce les règles de formation de ces deux types de solutions.

II.2.1. Solutions solides de substitution

Pour ce type de solution, les rayons atomiques du solvant et du soluté sont proches. En fait, le seul critère des dimensions atomiques n'est pas suffisant. Hume-Rothery donne les conditions de base suivantes pour obtenir une solution solide homogène [4]:

- ✓ Les éléments constituant l'alliage doivent avoir la même structure cristallographique (par exemple, élément cubique à face avec un autre élément cubique à faces centrées).
- ✓ Les atomes doivent avoir une taille voisine : leurs rayons ne doivent pas différer de plus de 15 %. Dans le cas contraire, la solubilité sera très limitée.
- ✓ La valence des deux éléments doit être identique (exemple : cuivre et nickel).
- ✓ Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire. Si la différence est trop élevée, les métaux vont tendre à former un composé intermétallique plutôt qu'une solution solide.

II.2.2. Solution solide d'insertion

Pour ce type de solution, l'insertion des atomes du soluté est réalisée dans les vides formés par les atomes du solvant. Les règles de Hume-Rothery pour ce genre de solution sont [4]:

- ✓ Les atomes du soluté doivent être plus petits que les pores de la structure cristalline du solvant.
- ✓ Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire.

II.3. Solutions solides dans les alliages

Dans les alliages, les solutions solides formées témoignent d'une solubilité des deux composants. Cette solubilité est soit limitée, soit totale. Elle est primaire ou intermédiaire.

II.3.1. Solutions solides primaires

Ce sont des solutions solides riches en l'un des composants. Elles se forment ainsi tout au début de l'un des coté du diagramme de phase (figure I.3). Lorsqu'il se produit une solubilité à l'état solide, les atomes de l'élément d'addition s'insérant dans le réseau du métal de base (solution

solide d'insertion) ou se substituant aux atomes de ce réseau (solution solide de substitution), tout en conservant le même système cristallin du solvant, mais en modifiant les dimensions de la maille élémentaire. Cette modification est souvent linéaire en fonction de la fraction molaire ajoutée (loi de Vegard [4]).

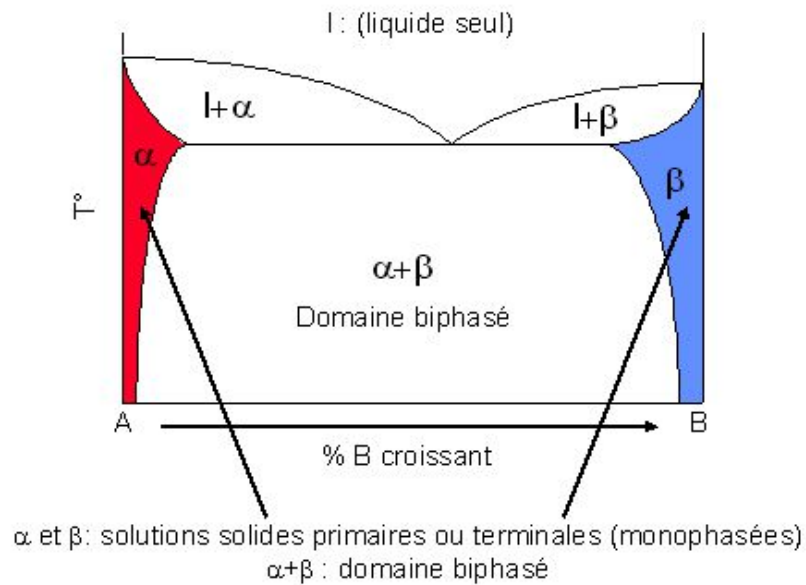


Fig. I.3. Solutions solides primaires.

II.3.2 Solutions solides secondaires

Elle dite aussi phase intermédiaire, lorsque les deux composants forment une solution solide sur une certaine étendue de composition intermédiaire entre les deux composants, mais ayant une structure cristalline généralement différente de celle des constituants (figure I.4)

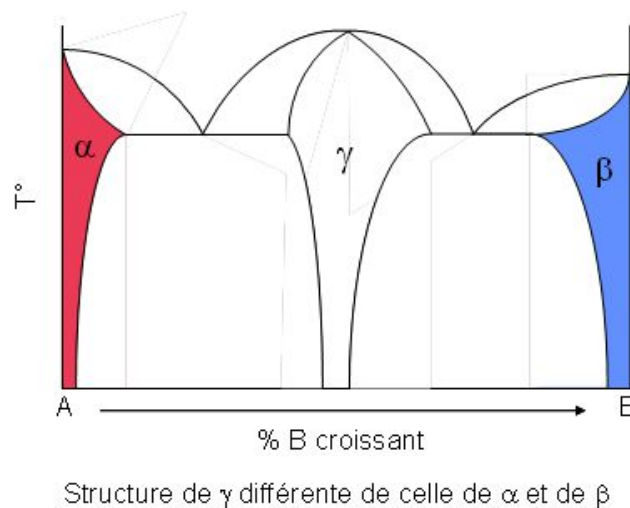


Fig. I.4: Solution solide intermédiaire.

II.4. Les composés définis

Autres que les solutions solides, les composants peuvent former un alliage ordonné de stœchiométrie définie, notée A_nB_m (alliage binaire), où n et m sont des entiers positifs. On les appelle les composés définis. Pour les alliages métalliques, ce type de composé est dit **composé intermétallique**. Il est à noter que pour certains cas, le composé défini peut avoir un domaine d'homogénéité pour lequel la composition définie peut avoir une étendue étroite sans autant modifier la structure cristalline et l'homogénéité de la phase (figure I-5 : a et b).

Un composé défini possède à sa fusion deux types de comportement : la fusion congruente et la fusion non-congruente :

- ✓ **Composé défini à fusion congruente:** Ce composé fond directement sans passer par une phase intermédiaire (figure I-5 : a).
- ✓ **Composé défini à fusion non-congruente:** Le composé intermédiaire fond en se décomposant pour donner au cours d'une réaction péritectique un liquide et un autre solide, thermiquement plus stable (figure I-5 : b).

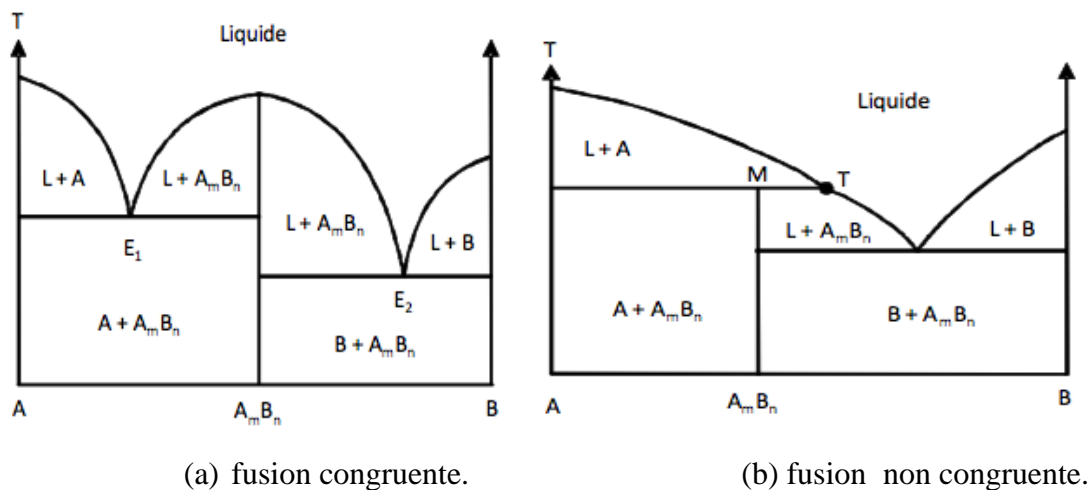


Fig.I.5. Types de composés définis

II.5. Les réactions dans les diagrammes de phases

Les diagrammes de phases binaires peuvent être extrêmement complexes et comprendre plusieurs phases homogènes et hétérogènes différentes. Le diagramme de phase Cu-Sn (figure (1-5)) montre bien cette complexité.

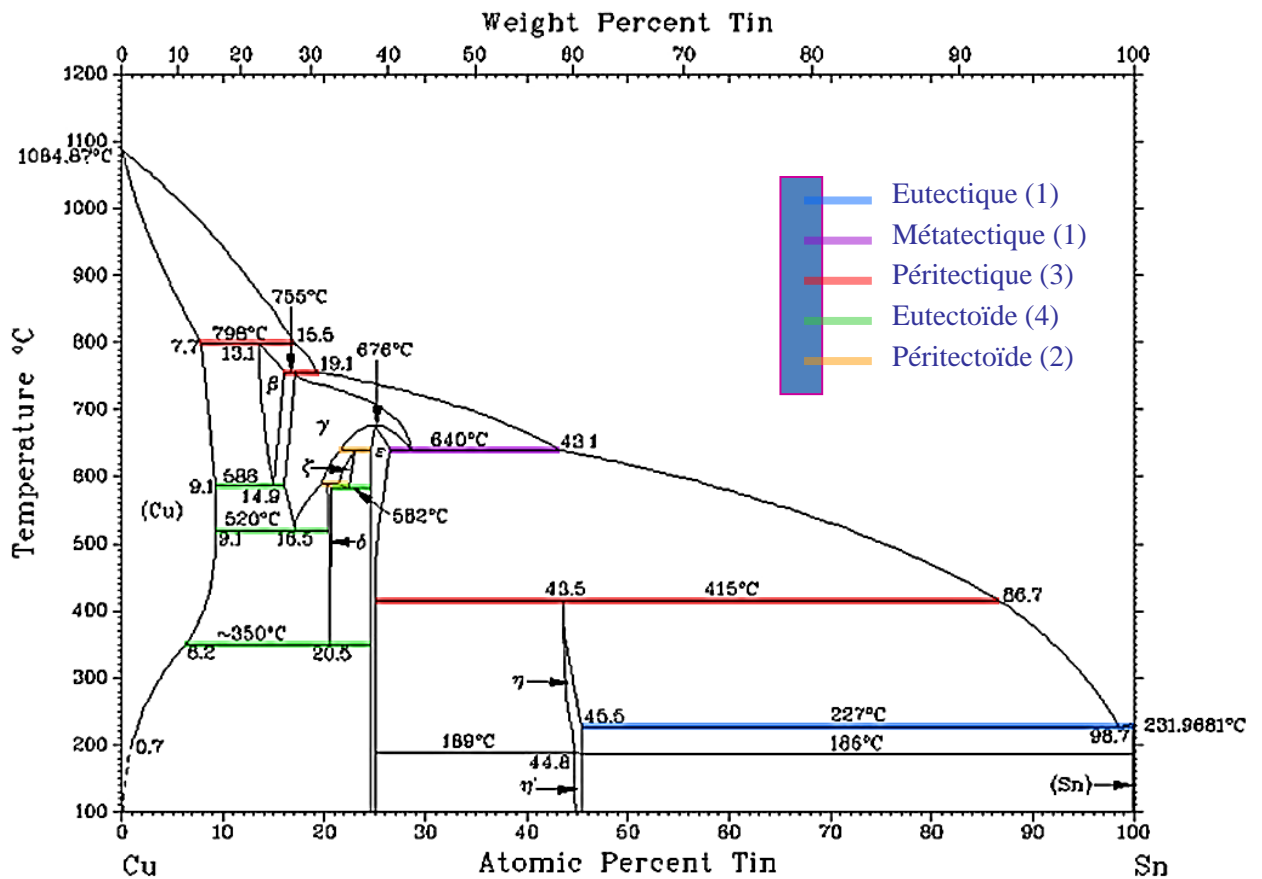


Fig.I.6. Diagramme de phase du système Cu-Sn [5]

Les paliers dans les digrammes de phase correspondent à des températures de transitions de phases. On les appelle « réaction ».

II.5.1. Diagramme de phase à solution solide totale

C'est un diagramme de phase démunie de toute réaction (pas de points de singuliers). Dans ce cas la solution solide est totale (figure I-6). Les constituants dissous abaissent la température de fusion de la solution

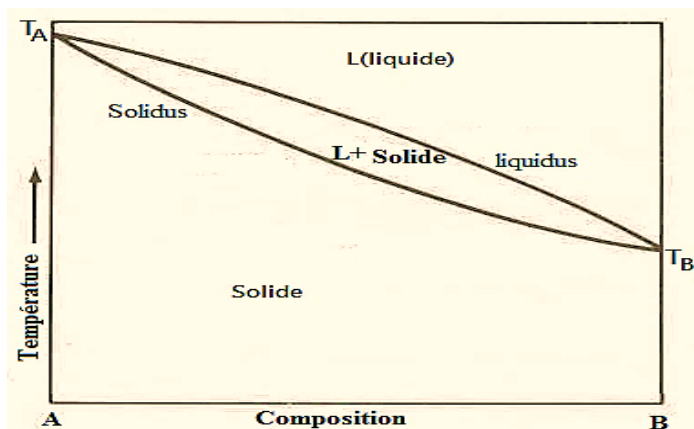


FIG I.7 : Diagramme a un fuseau

I.5.2. Diagramme avec une réaction eutectique

Les diagrammes eutectiques simples possèdent tous une structure identique résultant la présence d'un seul équilibre triphasé eutectique entre une phase liquide et deux phases solides. Une telle réaction s'écrit : $l \rightarrow \alpha + \beta$

Les constituants dissous abaissent la température de fusion de la solution solide (solidus) par rapport à la température de fusion des constituants à leur état pur.

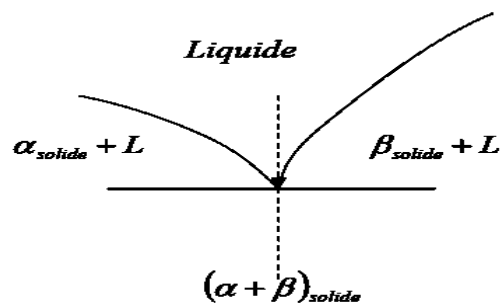


Fig.I.8. Point caractéristique d'une eutectique

II.5.2. Diagramme avec une réaction péritectique

Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide. Le point péritectique (point P, figure 1-8 & figure 1-6) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases : $\alpha + l \leftrightarrow \beta$

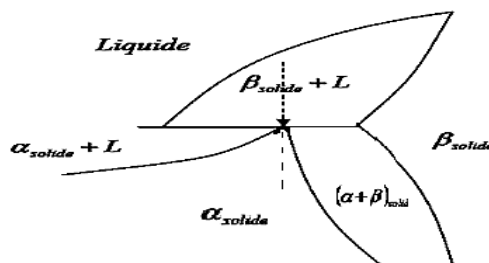


Fig. I .9. Point caractéristique d'une péritectique

II.5.3. Diagramme avec une réaction Eutectoïde

Le mécanisme de la transformation eutectoïde est très ressemblant à la transformation eutectique, mais au cours de cette transformation, c'est une phase solide qui se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides : $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ (figure 1-9 & figure 1-6).

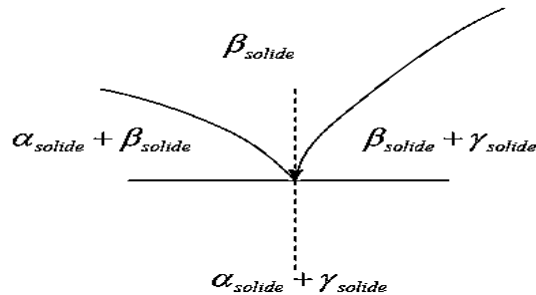


Fig.I.10. Point caractéristique d'une eutectoïde

II.5.4. Diagramme avec une réaction péritectoïde

Le mécanisme de la transformation péritectoïde est très ressemblant à la transformation péritectique, mais au cours de cette transformation solide, ce sont deux phases solides qui se transforment simultanément en une nouvelle phase solide : $\alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$

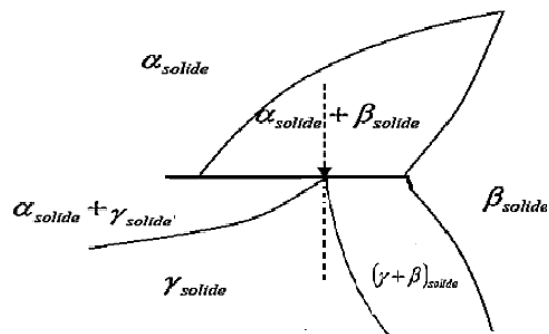


Fig.I.11. Point caractéristique d'une péritectoïde

II.6. Construction des diagrammes de phase

Les diagrammes de phases peuvent être construits selon deux voies : la voie expérimentale qui se base sur les courbes de refroidissement et la voie de calcul qui se base sur les courbes des énergies calculées de Gibbs.

II.6.1. Construction des diagrammes de phase par voie expérimentale

Cette méthode est très onéreuse en temps et en coût. En effet, pour construire un alliage binaire, il faut tout d'abord que les deux composants soient purs. Théoriquement, cette pureté est de 2 à $5n$; n étant nombre de 9 après la virgule (exemple $n=3$ signifie une pureté = $99,999\%$). Toutefois, et dans la pratique, la pureté excessive des composants n'est pas souhaitée du fait que la présence d'infime impureté est nécessaire pour réaliser une solidification rapide. Néanmoins, la nature des impuretés et leur teneur doivent être connues afin d'éviter d'éventuelles formations de phases non souhaitées.

II.6.1.2. Construction à l'aide des courbes thermiques

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante, le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : c'est le point de fusion. Au point de fusion, les deux phases liquide et solide coexistent. La détermination de ce point s'effectue en enregistrant la courbe de refroidissement (température en fonction du temps). La cristallisation étant un phénomène exothermique, au passage par le point de fusion, la chaleur perdue par le refroidissement de l'alliage est temporairement compensée, ce que montre la (figure I-11). Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande. Il correspond au temps nécessaire pour que la quantité de matière absorbe (ou dégage) une chaleur latente de fusion.

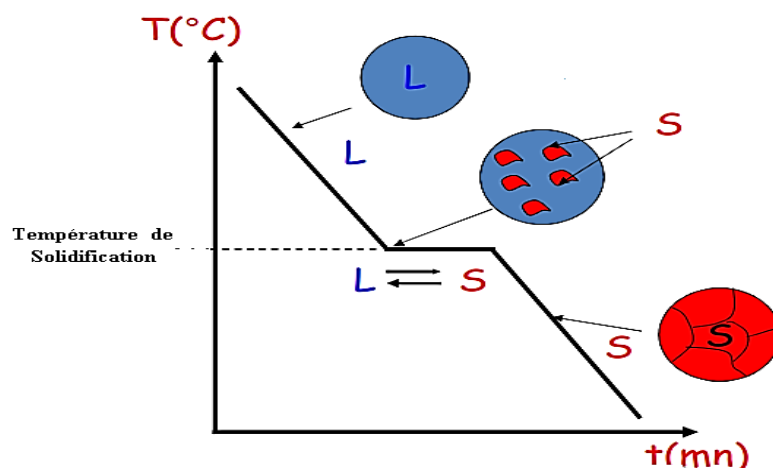


Fig.I.12. Courbe de refroidissement d'un métal pur

Pour réaliser un alliage, des proportions définies de constituants différents sont fondues et mélangées, puis l'ensemble est refroidi lentement. Par rapport à un métal pur, un alliage présente des courbes de solidification beaucoup plus complexes. Elles comportent alors plusieurs sections de courbes raccordées par des points d'inflexion (figure I-12 –a). Parfois, elles comportent également des paliers de solidification isotherme (figure I-12 –b). Chacun des points d'inflexion correspond à une transition de phases. Ainsi, entre deux points d'inflexion successifs, l'alliage présente la même phase. Le point d'inflexion le plus élevé correspond à l'apparition d'un premier cristal dans l'alliage en fusion, le point d'inflexion le plus bas correspond à la solidification des dernières traces d'alliage en fusion.

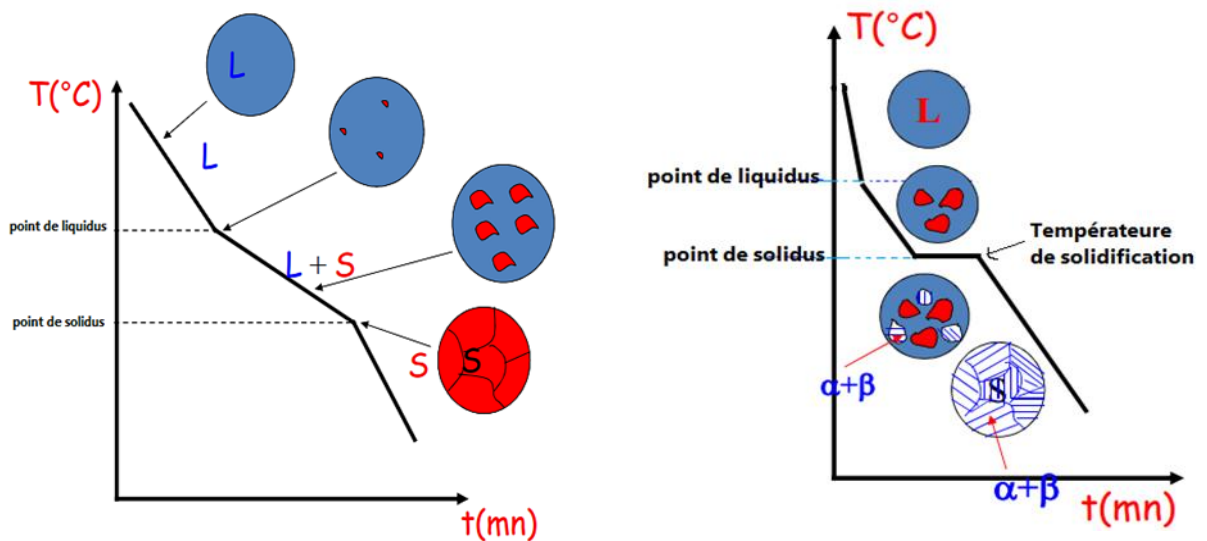


Fig.II.13.: Exemple de courbe de refroidissement d'un alliage

Pour construire le diagramme de phase d'un alliage binaire A-B, il suffit d'enregistrer les courbes de refroidissement pour chaque concentration de B dans A en partant de A, métal pur jusqu'à B, métal pur.

II.6.1.3 Construction d'un diagramme de phases à solution solide totale

Nous avons choisi pour ce type de diagramme de phase celui du système binaire Cu-Ni. Chaque point du diagramme de phases correspond à un alliage dont la composition est donnée par la projection orthogonale du point sur l'axe des abscisses. Pour une composition donnée, les températures de transition de phases dans le diagramme de phases sont les projections des points singuliers des courbes de refroidissement (figure I-13).

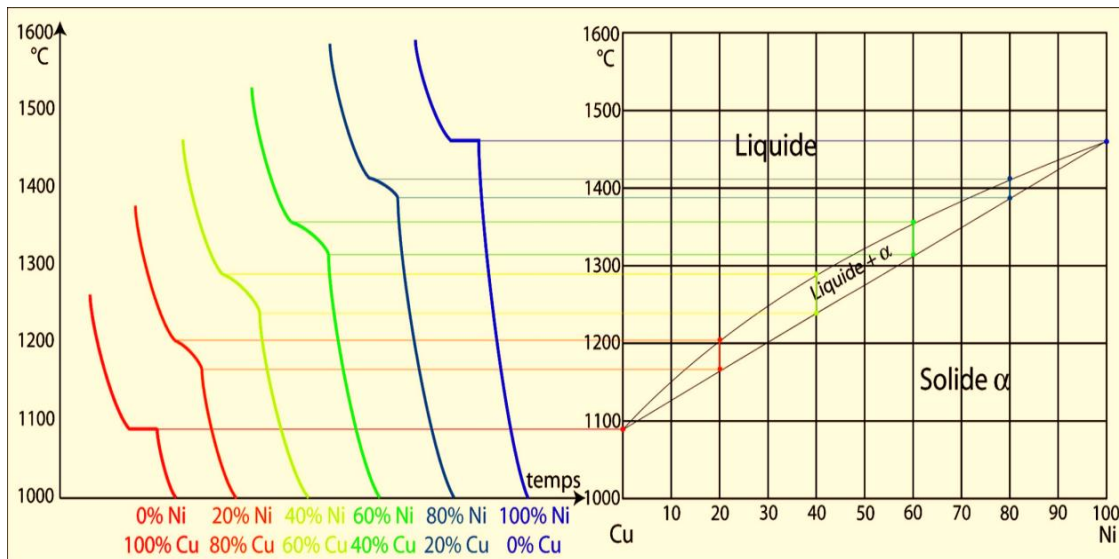


Fig.I.14. Construction du diagramme de phase de l'alliage Cu-Ni

II.6.1.4 Construction d'un diagramme de phases avec point eutectique :

L'exemple présenté ici est l'alliage binaire argent-cuivre. Au niveau du point eutectique E, l'équilibre s'établit entre trois phases : une phase liquide d'une part, et deux phases solides d'autre part. À ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides : $LE \Leftrightarrow \alpha + \beta$.

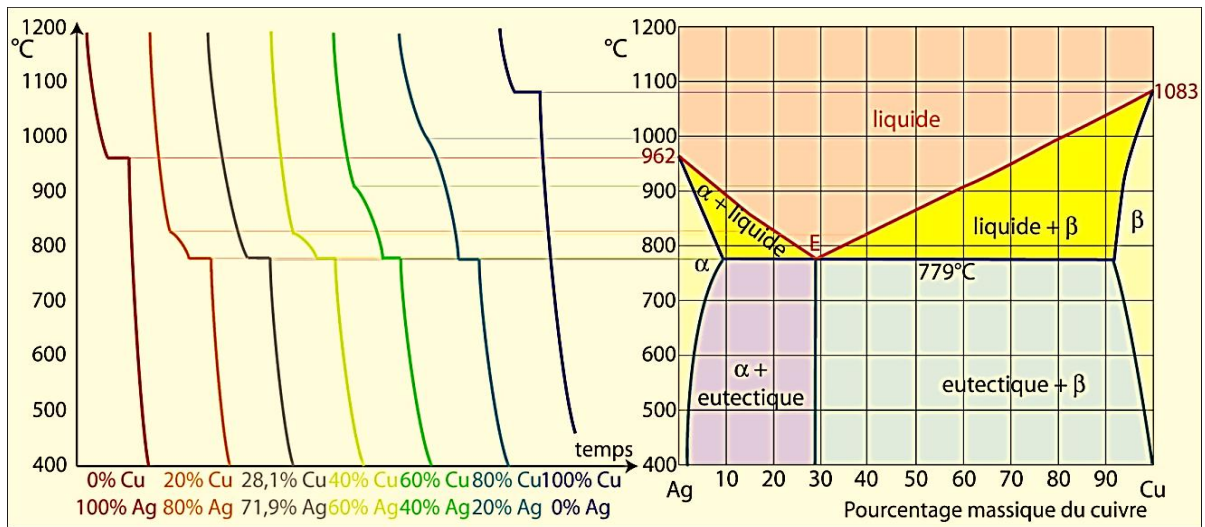


Fig.I.15.construction du diagramme de phase de l'alliage Ag-Cu.

II.6.2. Construction par calcul

Cette méthode de construction théorique des diagrammes de phases est moins onéreuse que les méthodes expérimentales, mais elle est plus complexe. De nos jours, elle continue d'être l'intérêt de plusieurs travaux de recherches scientifiques publiés essentiellement dans la revue CALPHAD. Elle est basée sur la combinaison des théories suivantes :

- La thermodynamique (potentiel chimique).
- La thermodynamique statistique.
- La mécanique quantique.

II.6.2.1. Principe de construction théorique de diagrammes de phases

L'intérêt porté à l'expression de l'énergie de Gibbs pour une solution solide ou liquide est déterminante pour le tracé des diagrammes de phase. Les courbes $G_m^M(x)$, où x est la fraction molaire, serviront à définir les lignes d'équilibre thermodynamique entre les différentes phases stables du système. Ces lignes formeront le diagramme de phases.

Le principe de construction des diagrammes de phase se base sur la règle de la tangente commune. En effet, pour un système binaire A-B, par exemple, l'équilibre entre la phase solide 's' et la phase liquide 'l' s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques. Les potentiels chimiques sont obtenus graphiquement par la tangente de l'énergie de Gibbs molaire de mélange G_m^M au point d'une fraction molaire choisie (figure I.15). Il est clair de ce graphe que si la composition chimique change, les potentiels chimiques des composants dans le mélange changent. L'équilibre entre deux phases α et β en contact n'est réalisé que si les deux tangentes

aux deux courbes des énergies de Gibbs correspondantes se coïncident (figure I.15-b). C'est la règle de « la tangente commune ».

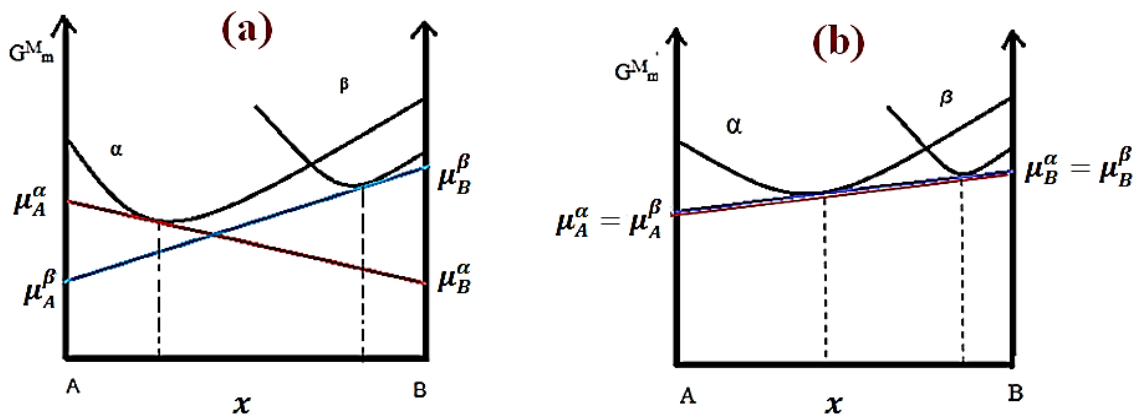


Fig. I.16. Equilibre entre deux phases α et β : **a-** Pas d'équilibre ; **b-** l'équilibre est réalisé
 Pour une température donnée, l'équilibre thermodynamique est donc réalisé que pour des fractions molaires x^α et x^β bien définies qui assurent cet équilibre. Si l'on change la température, les courbes de Gibbs des deux phases changent et les tangentes communes changent aussi, ce qui nous donne de nouvelles fractions molaires. L'ensemble des paires de fractions molaires x^α et x^β pour différentes températures nous permettent de tracer le digramme de phase, comme il est montré dans la figure I.16.

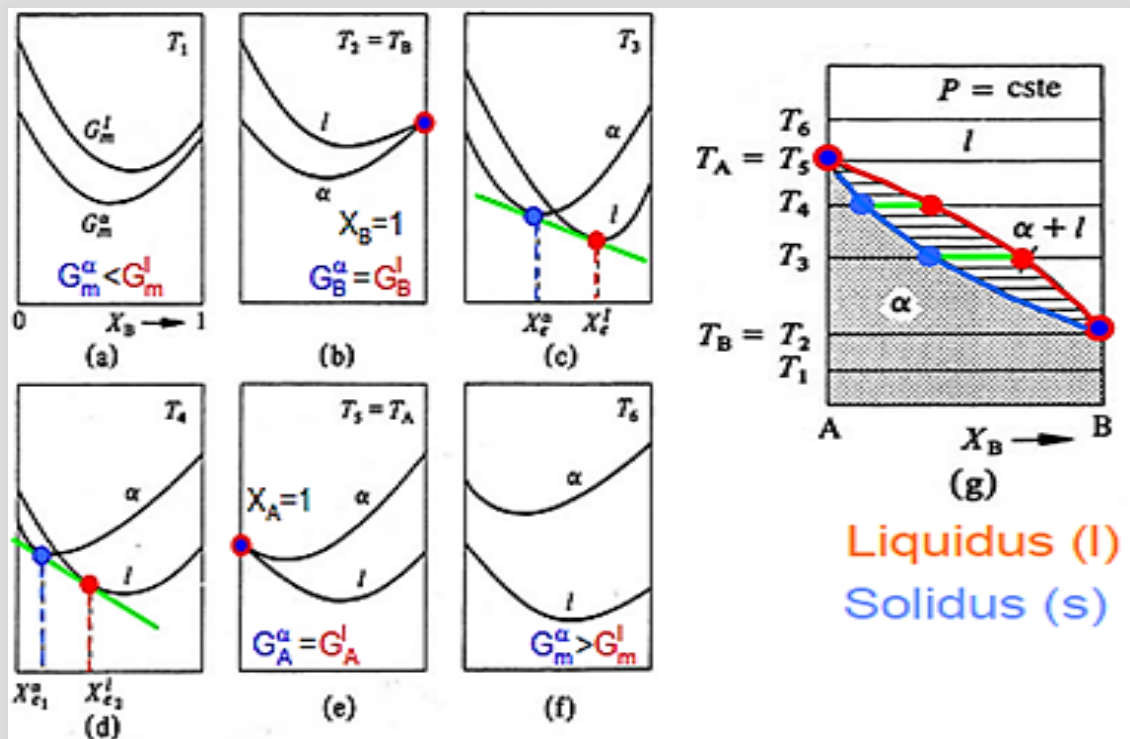


Figure I.17. Traçage du digramme de phase à partir des courbes de l'énergie de Gibbs

II.6.2.2. Potentiel chimique et énergie molaire de Gibbs

Pour un système de r composants et de N moles, la grandeur thermodynamique molaire partielle \bar{Y}_i est donnée par l'équation suivante :

$$Y = \sum_{i=1}^r N_i \bar{Y}_i \quad (\text{I-1})$$

Où N_i est le nombre de moles de l'espèce chimique (composant) i .

Choisissons $Y = G$ = énergie de Gibbs. Pour un système binaire, l'énergie de Gibbs du mélange binaire est :

$$G = N_1 \bar{G}_1 + N_2 \bar{G}_2 \quad (\text{I-2})$$

où \bar{G}_i ($i=1, 2$) est le potentiel chimique du composant i dans le mélange : $\bar{\mu}_i = \bar{G}_i$ (en Joule/mol).

L'énergie de Gibbs (en Joule) du système binaire s'écrit :

$$G = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 \quad (\text{I-3})$$

L'énergie molaire de Gibbs G_m (en Joule/mol) s'obtient en divisant l'énergie G du système par le nombre de moles total N , soit :

$$G_m = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 \quad (\text{I-4})$$

où $x_i = N_i/N$ est la fraction molaire du composant i .

Les potentiels chimiques des composants du système binaire s'écrivent :

$$\begin{cases} \mu_1(T, P) = \mu_{01}(T, P) + RT \ln a_1 \\ \mu_2(T, P) = \mu_{02}(T, P) + RT \ln a_2 \end{cases} \quad (\text{I-5})$$

Où a_i ($i=1, 2$) est l'activité thermodynamique du composant i .

Le potentiel chimique du composant i peut être calculé à partir de l'énergie de Gibbs molaire du système binaire selon l'expression suivante :

$$\mu_i(T, P) = G_m + (1 - x_i) \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \quad (\text{I-6})$$

Cette équation n'est autre que l'équation de la dérivée de l'énergie de Gibbs molaire du mélange pour au point d'une fraction molaire choisie. Ainsi, et en se basant sur l'équation (I-6), nous présentons plus haut dans le graphe de la figure I-15 les potentiels chimiques à partir des courbes de Gibbs du système binaire pour une composition donnée. Il est clair de ce graphe que si la composition chimique change, les potentiels chimiques des composants dans le mélange changent, et par conséquent les activités thermodynamiques correspondantes varient elles-aussi.

Chapitre II. Calcul des diagrammes de nanophases des alliages métalliques binaires

II-1. Introduction

Les nanomatériaux sont constitués de structures élémentaires dont au moins une des dimensions est comprise typiquement, mais non exclusivement, entre 1 et 100 nanomètres. Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés ou des comportements particuliers. Ces matériaux sont utilisés de plus en plus notamment pour de nouvelles applications technologiques. Les propriétés des nanomatériaux varient selon leur composition chimique, leur taille, leur surface spécifique, l'état de surface, ou encore leur morphologie. De plus, chaque nanomatériau peut être doté d'une réactivité ou d'un comportement différent selon la formulation et la matrice du produit fini qui le contient.

Les nanomatériaux sont obtenus selon deux procédures : de haut en bas, dit en anglais top-down, et de bas en haut, appelée Bottom-up (figure II.1). La première procédure fait intervenir une méthode physique qu'est le broyage. En revanche, le seconde fait intervenir des méthodes de chimie (chimie douce, sol-gel) et aussi certaines méthodes physiques (pyrolyse,).

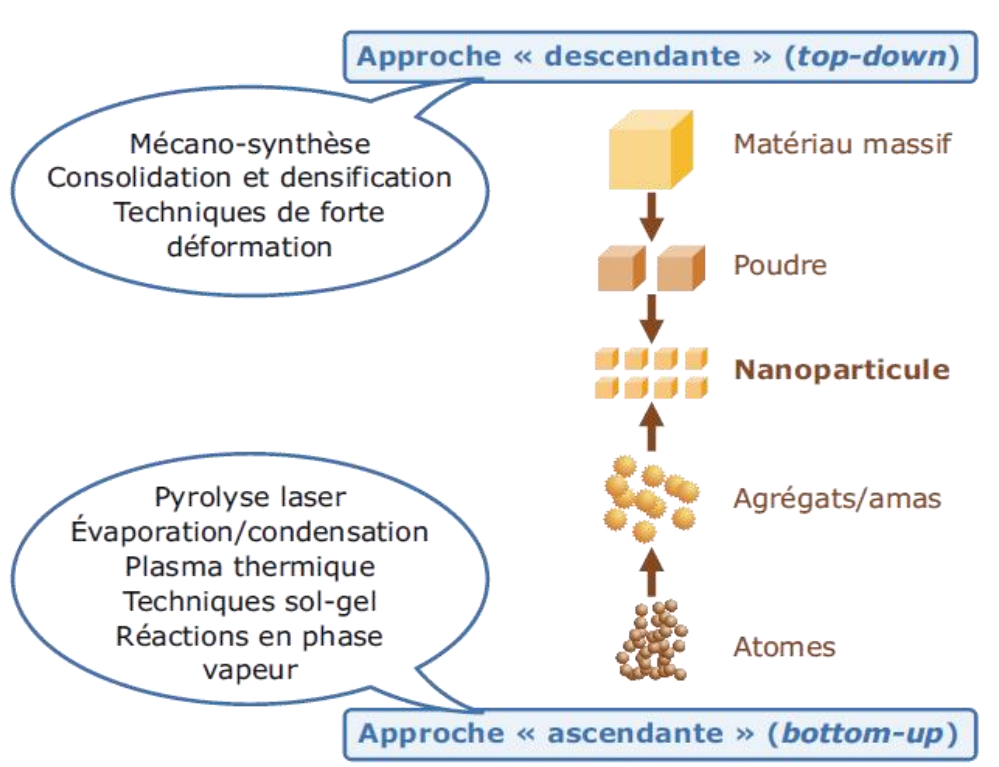


Figure II-1. Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

Parmi les nanomatériaux, nous nous intéressons au nanoalliages. Un nanoalliage est un mélange de plusieurs métaux ou d'un métal avec d'autres éléments chimiques à l'échelle nanométrique. Le nanoalliage possède des caractéristiques différentes voire nouvelles par rapport à l'alliage massif [Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials Materials Science and Engineering R 79 (2014) 1–40]. Le potentiel de ces systèmes s'allonge en raison d'une très grande diversité structurale couplée aux effets d'ordre chimique et de ségrégation superficielle [Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials Materials Science and Engineering R 79 (2014) 1–40].

De nos jours, les calculs thermodynamiques permettent de tracer des digrammes de phases. Des logiciels de calculs ouverts (open source), tels que PANDAT, ou payants, tels que ThermoCalc, permettent de tracer les diagrammes de phases massifs [R.W. Cahn P. Haasen. Physical Metallurgy, 4th Edition, Elsevier, 1996, 2740 p]. Toutefois, il n'y a pas de tels logiciels à ce jour pour tracer les diagrammes des nanophases.

Dans ce chapitre, nous présentons le modèle thermodynamique de calcul d'un digramme de phase pour les corps massifs, dit communément diagramme de phases, et le modèle thermodynamique pour le calcul d'un diagramme des nanophases. Un calcul de digrammes de phases selon les deux méthodes sera fait. La comparaison entre les deux diagrammes de phases (massif et nanophases) sera également faite.

II-2. Choix du système binaire à étudier

Le système choisi dans ce travail est l'alliage métallique binaire Cu-Ni. Ce choix est dicté par plusieurs paramètres :

- Simplicité du diagramme de phase : il présente un diagramme de phase à miscibilité totale (figure II-2);
- Disponibilité des données thermodynamiques de l'alliage : énergie de miscibilité, tensions de surface, ... ;
- Disponibilité des données pour chaque composant à son état pur : enthalpie de changement de phase, tension de surface,

Ces paramètres sont nécessaires pour calculer le digramme de phase de Cu-Ni.

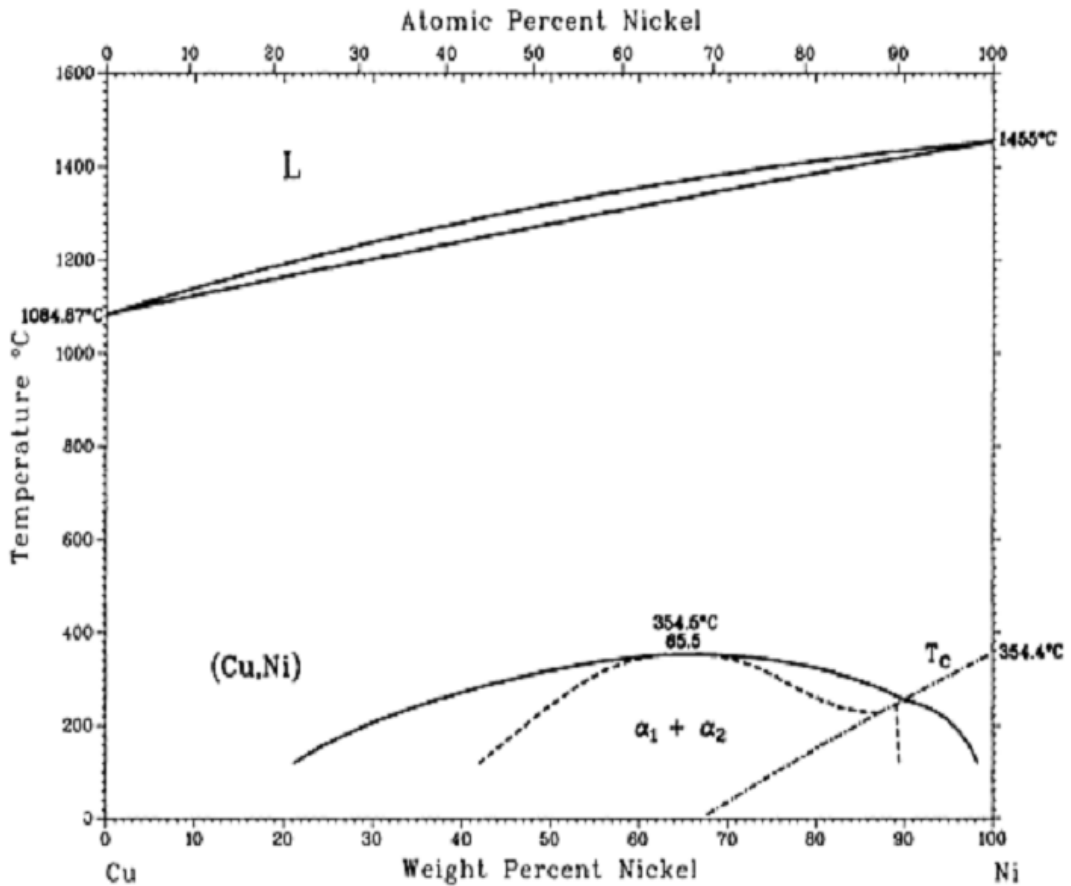


Fig.II.2 : Diagramme de phases expérimental du système Cu-Ni [« Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook », the Materials Information Society 1997]

Dans le diagramme de phases de la figure II.2, nous remarquons un domaine d'immiscibilité qui est dû à une décomposition spinodale survenu à $T=354,5$ °C. Bien que le modèle thermodynamique soit connu, cette décomposition ne sera pas traitée par notre modèle thermodynamique.

II- 3. Modèle thermodynamique de calcul des diagrammes de phases

Les calculs des diagrammes de phases dans ce mémoire sont faits grâce à des concepts thermodynamiques simples, qui permettent de déterminer la composition chimique du volume pour chaque température, en se basant sur les équations de l'équilibre thermodynamique.

La pression étant prise constante, pour chaque température T , on réalise ainsi l'équilibre chimique, donc l'égalité des potentiels chimiques, pour chaque composant dans les différentes phases en contact.

Le potentiel chimique d'un élément i ($i=1, 2$ ou bien Cu, Ni) pour une solution binaire dans une phase volumique quelconque θ s'écrit :

$$\mu_i^\theta = \mu_{0i}^\theta + RT \ln a_i^\theta \quad (\text{II.1})$$

où μ_{0i}^θ est le potentiel chimique de l'élément pur à l'état pur et a_i^θ est l'activité thermodynamique de l'élément i dans la phase θ .

Le potentiel chimique est calculé à partir de l'énergie molaire de Gibbs du mélange G_m (équation (I-6) du chapitre I) :

$$\mu_i = G_m + (1 - x_i) \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \quad (\text{II.2})$$

Pour le système Cu-Ni nous avons deux phases stables, la phase liquide (l) et la phase solide α qui possède une structure cubique à face centrée.

La condition d'équilibre entre ces deux phases est donnée par :

$$\mu_i^{(\alpha)}(T, x_i) = \mu_i^{(l)}(T, x_i) \quad (\text{II.3})$$

Le diagramme de phases pour cet alliage ne sera calculé que dans l'approximation de la solution idéale. Dans ce cas l'activité thermodynamique a de chaque composant sera égale à sa fraction molaire x .

II.3.1 Calcul du diagramme Cu-Ni dans le cas de la solution idéale

Dans l'approximation de la solution idéale, l'enthalpie libre molaire de Gibbs G_m d'une solution solide prend la forme suivante :

$$G_m = x_1 G_{01} + x_2 G_{02} + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (\text{II.4})$$

où $G_{0i} = \mu_{0i}$ est l'enthalpie libre des composants à leur état pur et x la fraction molaire. Les deux premiers termes de l'énergie G_m expriment la contribution de chaque composant pris seul, et le troisième terme est dû à l'entropie de configuration. Dans ce cas, $a_i = x_i$ et l'expression (II.3) du potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i^\theta = \mu_{0i}^\theta + RT \ln x_i^\theta \quad (\text{II.5})$$

A l'équilibre thermodynamique, on aura l'équation suivante :

$$\mu_i^{(\alpha)} + RT \ln x_i^\alpha = \mu_i^{(l)} + RT \ln x_i^l \quad (\text{II.6})$$

Qui, après simplification, aboutit à l'expression suivante :

$$\frac{-\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{RT} + \ln \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^l} = 0 \quad (\text{II.7})$$

avec : $\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)} = \mu_{0i}^{(l)} - \mu_{0i}^{(\alpha)}$

D'autre part, à l'équilibre thermodynamique d'un système monophasé (contenant un seul constituant), la transition de phase d'un composant à son état pur est donnée par l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow l)} = \frac{\Delta H^{(\alpha \rightarrow l)}}{T^{(\alpha \rightarrow l)}} \quad (\text{II.8})$$

où $T^{(\alpha \rightarrow l)}$ est la température de transition de phase $\alpha \rightarrow l$ pour le composant à son état pur.

Sachant que les composants de l'alliage sont à la température T , alors :

$$\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)} = \Delta H^{(\alpha \rightarrow l)} - T \Delta S^{(\alpha \rightarrow l)} \quad (\text{II.9})$$

En combinant les équations (II.8) et (II.9), nous obtenons :

$$\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)} = \Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)} \left(1 - \frac{T}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} \right) \quad (\text{II.10})$$

ou bien sous la forme suivante (formule utilisée dans nos calculs) :

$$-\frac{\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{RT} = \frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{T}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{II.11})$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'équation (II.7), on obtient :

$$\ln \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(l)}} + \frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{II.12})$$

La concentration de la phase liquide se détermine ainsi par celle de la phase solide selon l'expression suivante :

$$x_i^{(l)} = x_i^{(\alpha)} \exp \left[\frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{II.13})$$

Pour la solution binaire Cu-Ni on aura le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} x_i^{(l)} = x_i^{(\alpha)} \exp \left[\frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \\ x_j^{(l)} = x_j^{(\alpha)} \exp \left[\frac{\Delta H_{0j}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0j}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

On pose que $x_i = x$, alors $x_j = 1 - x$. Le système d'équation (II.14) devient (expression utilisée dans nos calculs) :

$$\begin{cases} (1 - x^{(l)}) = (1 - x^{(\alpha)}) \exp \left[\frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \\ x^{(l)} = x^{(\alpha)} \exp \left[\frac{\Delta H_{0j}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0j}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations par Matlab nous permet de tracer le diagramme de phase Cu-Ni.

II-4. Modèle thermodynamique de calcul de diagrammes de nanophases dans l'approximation de la solution idéale

Sachant que dans les nanomatériaux, les tensions de surface ou d'interface interviennent dans les propriétés physiques ou chimiques de ces matériaux. L'idée de base était de voir si l'on pouvait voir si ces effets de surface ou d'interface interviennent d'une manière notable ou non dans le diagramme de phases d'alliage métallique lorsque les composants sont de taille nanométrique. Le traçage d'un tel diagramme de phase est en lui-même un challenge, vu que dans la littérature nous n'avons trouvé aucun article ou ouvrage dédié à cela.

Dans ce qui suit, nous présentons une tentative de calcul thermodynamique de diagrammes de nanophases.

Tout d'abord considérons deux phases binaires (i, j) en contact α - β où, dans l'approximation du modèle de Gibbs, l'interface possède un rayon de courbure r (figure II-3). L'interface entre les deux phases est notée δ . La figure II.3 montre un schéma représentatif de ce contact.

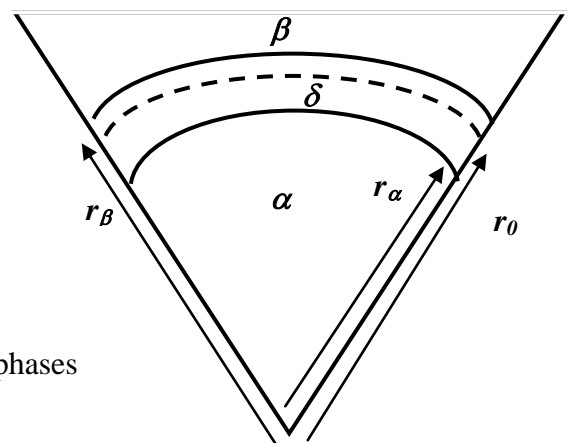


Figure II-3. Schéma représentatif du contact entre deux phases

Pour une telle forme d'interface, les conditions d'équilibre thermodynamique citées dans le

$$\left\{ \begin{array}{l} P^\alpha - P^\beta = \frac{2\sigma}{r} \\ T^\alpha = T^\beta \\ \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \end{array} \right. \quad (\text{II.16})$$

chapitre I (équation (I.16)), deviennent :

où σ est la tension d'interface et r le rayon de courbure de l'interface δ .

Pour les nanosystème, r est de l'ordre du nanomètre. On parle alors de nano-interface. Dans ce cas, le traitement thermodynamique du système nanométrique α - β vise à tracer le digramme de phase de nanosystème, qu'on appelle diagramme de nanophases.

Au contact des deux phases homogènes, notées $\theta = \alpha, \beta$ le potentiel chimique d'un s'exprime par:

$$\mu_\nu^\theta(T, P) = \mu_{0\nu}^\theta(T, P) + RT \ln a_\nu^\theta \quad (\text{II.17})$$

Avec :

$$\mu_{0\nu}^\theta(T, P) = \mu_{0\nu}^\theta(T, P_{0\nu}^\theta) + \int_{P_{0\nu}^\theta}^P V_\nu^\theta dP$$

L'équation (II.17) peut s'écrire :

$$\mu^\theta(T, P, x_\nu^\theta) = \mu_{0\nu}^\theta(T, P_{0\nu}^\theta) + \int_{P_0}^P V_\nu^\theta dP + RT \ln a_\nu^\theta \quad (\text{II.18})$$

où : $\nu = i, j$; $V_\nu^{(\theta)}$ le volume molaire, $a_\nu^{(\theta)}$ est l'activité thermodynamique, $P_{0\nu}$ est la pression d'équilibre entre les deux phases α - β monocomposantes (système à un composant pur). Cette pression est différente de la pression P qui est celle de l'équilibre entre les deux phases binaires α - β .

Nous supposons que $V_\nu \approx V_{0\nu}$ qui est le volume molaire du composant ν à son état pur.

L'expression (II.18) devient :

$$\mu_\nu^\theta(T, P) = \mu_{0\nu}^\theta(T, P_{0\nu}^\theta) + V_{0\nu}^\theta(P^\theta - P_{0\nu}^\theta) + RT \ln a_\nu^\theta \quad (\text{II.19})$$

où $\theta = \alpha, \beta$ et $\nu = i, j$.

Dans ce cas, et en considérons l'expression de l'équilibre thermodynamique équation (II.16), le potentiel chimique du composant $\nu=i$ dans la phase α ou β s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_i^\alpha(T, P) = \mu_{0i}^\alpha(T, P_0) + V_{0i}^\alpha(P^\alpha - P_{0i}^\alpha) + RT \ln a_i^\alpha \\ \mu_i^\beta(T, P) = \mu_{0i}^\beta(T, P_0) + V_{0i}^\beta(P^\beta - P_{0i}^\beta) + RT \ln a_i^\beta \end{array} \right. \quad (\text{II.20})$$

En appliquant la condition d'équilibre chimique : $\mu_i^\alpha(T, P) = \mu_i^\beta(T, P)$ et $\mu_{0i}^\alpha(T, P_{0i}) = \mu_{0i}^\beta(T, P_{0i})$, le système d'équation (II.20) nous permet d'obtenir l'équation suivante :

$$V_{0i}^\alpha(P^\beta - P_{0i}^\beta) - V_{0i}^\alpha(P^\alpha - P_{0i}^\alpha) = RT \ln \frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} \quad (\text{II.21})$$

On pose : $P^\beta = P$ et $P_{0i}^\beta = P_0$

Alors la condition de l'équilibre mécanique exprimée par l'équation (II-16) devient :

$$P^{(\alpha)} = P + \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{II.22})$$

où r est le rayon de courbure de l'interface δ du système binaire.

Également, pour le système monocomposant, la condition d'équilibre pour une interface courbée de rayon r_0 s'écrit :

$$P_{0i}^\alpha = P_0 + \frac{2\sigma_0}{r_0} \quad (\text{II.23})$$

où r_0 est le rayon de courbure de l'interface δ du système monocomposant :

Dans les nanophases, r et r_0 sont de l'ordre du nanomètre.

En substituant les équations (II.22) et (II.23) dans l'équation (II.21), nous obtenons :

$$(V_{0i}^\beta - V_{0i}^\alpha)(P - P_{0i}) - V_{0i}^\alpha \left(\frac{2\sigma}{r} - \frac{2\sigma_{0i}}{r_{0i}} \right) = RT \ln \frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} \quad (\text{II.24})$$

Remarquons que le second terme du membre de gauche de l'équation (II.20) concerne l'effet de la courbure, alors que le premier terme ne l'est pas, comme si l'interface était plane. Dans cas nous pouvons écrire l'équation suivante pour le calcul du premier terme du membre gauche de l'équation (II.23):

$$G_{0i}^\alpha(T, P) = \mu_{0i}^\alpha(T, P) = \mu_{0i}^\alpha(T, P_0) + V_{0i}^\alpha(P - P_0) \quad (\text{II.25})$$

et

$$G_{0i}^\beta(T, P) = \mu_{0i}^\beta(T, P) = \mu_{0i}^\beta(T, P_0) + V_{0i}^\beta(P - P_0) \quad (\text{II.26})$$

En faisant la soustraction des deux équations (II.25) et (II.26), on obtient :

$$\Delta G_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta} = (V_{0i}^\beta - V_{0i}^\alpha)(P - P_{0i}) \quad (\text{II.26})$$

Dans l'approximation de la solution idéale ($a_i = x_i$), l'équation (II.26) devient :

$$\Delta G_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta} - \frac{2V_{0i}^{\alpha}}{r}(\sigma - \sigma_{0i}) = RT \ln \frac{x_i^{\alpha}}{x_i^{\beta}} \quad (\text{II.27})$$

La grandeur $\Delta G_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta}$ peut être calculée à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\Delta G_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta} \left(1 - \frac{T}{T_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta}} \right) \quad (\text{II.28})$$

Toutefois, la température de transition de phase du nanosystème diffère de celle d'un système massif. L'effet de taille nanométrique abaisse cette température. Pour une transition phase solide- phase liquide, la température $T_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta}$ est température de fusion T_{0i}^f du composant considéré. Cette dernière dépend de la dimension nanométrique du système pur considérée. Nous notons $T_{0i}^f(r)$ la température de fusion du nano composant et par conséquent nous notons $\Delta G_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta}(\text{nano})$ à la place de $\Delta G_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta}$. L'expression de $T_{0i}^f(r)$ sera présentée ultérieurement dans § II.5.3.

De ce fait, la dimension nanométrique intervient aussi dans le premier terme de l'équation (II.27) mais par le biais de la température de fusion du nanocomposant à son état pur.

L'équation (II.27) s'écrit ainsi :

$$\Delta G_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta}(\text{nano}) - \frac{2V_{0i}^{\alpha}}{r}(\sigma - \sigma_{0i}) = RT \ln \frac{x_i^{\alpha}}{x_i^{\beta}} \quad (\text{II.29})$$

Le même raisonnement peut être effectué pour le composant j . Nous aboutissons ainsi l'équation suivante :

$$\Delta G_{0j}^{\alpha \rightarrow \beta}(\text{nano}) - \frac{2V_{0j}^{\alpha}}{r}(\sigma - \sigma_{0j}) = RT \ln \frac{x_j^{\alpha}}{x_j^{\beta}} \quad (\text{II.30})$$

Posons :

$$k_i^* = \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(\text{nano}) - \frac{2V_{0i}^{\alpha}}{r}(\sigma - \sigma_{0i}) \quad (\text{II.31})$$

$$k_j^* = \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(\text{nano}) - \frac{2V_{0j}^{\alpha}}{r}(\sigma - \sigma_{0j}) \quad (\text{II.32})$$

et $x_i = x$ et $x_j = (1 - x)$

Les équations (II.29) et (II.30) s'écrivent comme suit :

$$\begin{cases} x^\alpha = x^\beta \exp\left[\frac{k_i^*}{RT}\right] \\ (1-x^\alpha) = (1-x^\beta) \exp\left[\frac{k_j^*}{RT}\right] \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

En utilisant les équations (II.31) et (II.32), le système d'équation précédent devient :

$$\begin{cases} x^\alpha = x^\beta \exp\left(\frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r)} - \frac{1}{T}\right) - \frac{2V_{0i}}{r} (\sigma - \sigma_{0i})\right) \\ (1-x^\alpha) = (1-x^\beta) \exp\left(\frac{\Delta H_{0j}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0j}^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r)} - \frac{1}{T}\right) - \frac{2V_{0j}}{r} (\sigma - \sigma_{0j})\right) \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Si l'on considère la transition de phase solide – liquide, le système d'équation (II.34) devient celui qui nous permet de tracer les lignes d'équilibre de nanophases binaire solide – liquide, soit :

$$\begin{cases} x^l = x^\alpha \exp\left(\frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}(r)} - \frac{1}{T}\right) - \frac{2V_{0i}}{r} (\sigma - \sigma_{0i})\right) \\ (1-x^l) = (1-x^\alpha) \exp\left(\frac{\Delta H_{0j}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0j}^{(\alpha \rightarrow l)}(r)} - \frac{1}{T}\right) - \frac{2V_{0j}}{r} (\sigma - \sigma_{0j})\right) \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Le système d'équations (II.35) est utilisé ainsi pour tracer le digramme de nanophases Cu-Ni. Comparé au système d'équations (II.15) qui permet de tracer les lignes d'équilibre d'un système binaire massif, nous voyons bien où intervient la dimension nanométrique du nanosystème considéré. Si $r \rightarrow \infty$, nous obtenons le système d'équations (II.15) qui est celle d'un système massif.

La résolution de l'équation (II.35), nécessite la connaissance de:

- ✓ la tension d'interface du système binaire σ
- ✓ des tensions de surface σ_{0i} et σ_{0j} des systèmes monocomposant α - β .

Pour cela, nous il est nécessaire d'étudier l'équilibre entre la phase solide et l'interface. On note ce système $\alpha - \delta$.

II.4.1 Calcul des tensions d'interface du système binaire σ

Le potentiel chimique d'un composant ν à l'interface du système binaire s'écrit :

$$\mu_\nu^\delta = \mu_{0\nu}^\delta + RT \ln a_{0\nu}^\delta - \int_0^\sigma \omega_\nu d\sigma \quad (\text{II.36})$$

où σ est la tension d'interface ; μ^δ et μ_0^δ sont les potentiels chimiques à l'interface respectivement pour un système binaire et pour un système monocomposant; a_i^δ est l'activité thermodynamique du composant ν à l'interface du système binaire ; ω_i aire molaire du composant dans le système binaire.

La condition d'équilibre entre la surface α et l'interface δ pour un constituant ν s'exprime par :

-

$$\mu_\nu^\alpha = \mu_\nu^\delta \quad ; \quad \nu=i, j \quad (\text{II.37})$$

Dans l'approximation des surfaces rigides : $\omega_i \approx \omega_{0i}$ où ω_{0i} est l'aire molaire du composant dans le système monocomposant, les potentiels chimiques des composants i et j à l'interface s'écrivent :

$$\mu_\nu^\delta = \mu_{0\nu}^\delta + RT \ln a_\nu^\delta - \sigma \omega_{0\nu} \quad (\text{II.38})$$

$$\mu_\nu^\alpha = \mu_{0\nu}^\alpha + RT \ln a_\nu^\alpha \quad (\text{II.39})$$

Pour un système monocomposant α - δ , les potentiels chimiques en volume et à l'interface sont liés par la relation suivante :

$$\mu_{0\nu}^\delta = \mu_{0\nu}^\alpha + \sigma_{0\nu} \omega_{0\nu} \quad (\text{II.40})$$

En appliquant les conditions d'équilibres thermodynamique $\mu_\nu^\alpha = \mu_\nu^\delta$ et utilisant les expressions (II.38 - II.40), on obtient l'expression de la tension d'interface du système binaire, soit :

$$(\text{II.41})$$

$$\sigma = \sigma_{0\nu} + \frac{RT}{\omega_{0\nu}} \ln \frac{a_\nu^\delta}{a_\nu^\alpha}$$

En prenant $\nu= i, j$, l'équation (II-41) s'écrit :

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{a_i^\delta}{a_i^\alpha} \\ \sigma = \sigma_{0j} + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \frac{a_j^\delta}{a_j^\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

Nous multiplions l'équation (II.42) par ω_{0i} , nous obtenons :

$$\begin{cases} \sigma \omega_{0i} = \sigma_{0i} \omega_{0i} + RT \ln \frac{a_i^\delta}{a_i^\alpha} \\ \sigma \omega_{0i} = \sigma_{0j} \omega_{0i} + RT \ln \left(\frac{a_j^\delta}{a_j^\alpha} \right)^\lambda \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

avec : $\lambda = \frac{\omega_{0i}}{\omega_{0j}}$

En éliminant $\sigma \omega_{0i}$ du système d'équations (II.43), on obtient la relation qui lie les fractions molaires à l'interface et en volume via les activités thermodynamiques correspondantes, relation qui est valable quel que soit le modèle de solution solide ou liquide adopté, soit :

$$\frac{a_i^\delta}{(a_j^\delta)^\lambda} = k \frac{a_i^\alpha}{(a_j^\alpha)^\lambda} \quad (\text{II.44})$$

avec $k = \left[\frac{(\sigma_{0i} - \sigma_{0i}) \omega_{0i}}{RT} \right]$

Le système d'équation (II.44) est un système d'équations à deux inconnues σ et x^δ , ce dernier est contenu dans l'expression de l'activité a .

Dans l'approximation de la solution idéale ($a_\nu = x_\nu, \nu = i, j$), et en posant $x_i = x$ et $x_j = (1 - x)$, l'équation (II.43) devient :

$$\frac{(1-x)^\delta}{(x^\delta)^\lambda} = k \frac{(1-x)^\alpha}{(x^\alpha)^\lambda} \quad (\text{II.45})$$

La résolution du système d'équation (II.45) nécessite tout d'abord la connaissance des tensions d'interfaces des phases en contact α et δ pour un système monocomposant et qui figurent dans l'expression du facteur k . Ces tensions d'interface seront calculées dans le paragraphe suivant.

La résolution du système d'équation (II.45) nous donne la fraction molaire x^δ à l'interface (phénomène de ségrégation d'interface).

Ainsi, l'expression de la tension d'interface du système binaire (équation II-42) dans l'approximation de la solution idéale s'écrit :

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{x^\delta}{x^\alpha} \\ \sigma = \sigma_{0j} + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \frac{(1-x)^\delta}{(1-x)^\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Ainsi, la connaissance de la fraction molaire à l'interface permet de calculer la tension d'interface σ du système binaire (utiliser l'une des équations de σ).

Afin de tracer le digramme de nanophase, il est impératif de traiter aussi l'équilibre β - δ .

Par le même traitement thermodynamique fait pour le système α - δ , nous aboutissons ainsi aux expressions suivantes pour le système β - δ :

$$\frac{(1-x^\delta)}{(x^\delta)^\lambda} = k \frac{(1-x^\beta)}{(x^\beta)^\lambda} \quad (\text{II-47})$$

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{x^\delta}{x^\beta} \\ \sigma = \sigma_{0j} + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \frac{(1-x^\delta)}{(1-x^\beta)} \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

Dans le cas d'un équilibre solide- liquide (α = solide, β = liquide ; cas de nos calculs pour le système Cu-Ni), les expressions à utilisées sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(1-x^\delta)}{(x^\delta)^\lambda} = k \frac{(1-x^s)}{(x^s)^\lambda} \end{array} \right. \quad (\text{II-49})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{x^\delta}{x_i^s} \end{array} \right. \quad (\text{II-50})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = \sigma_j + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \frac{(1-x^\delta)}{(1-x^s)} \end{array} \right. \quad (\text{II-51})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(1-x^\delta)}{(x^\delta)^\lambda} = k \frac{(1-x^l)}{(x^l)^\lambda} \end{array} \right. \quad (\text{II-52})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_{0i}} \ln \frac{x^\delta}{x^l} \end{array} \right. \quad (\text{II-52})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = \sigma_j + \frac{RT}{\omega_{0j}} \ln \frac{(1-x^\delta)}{(1-x^l)} \end{array} \right. \quad (\text{II-54})$$

II.5 Calcul des grandeurs physique d'interface des phases monocomposantes

II.5.1 Les tensions d'interfaces

Dans les expressions (II.49 - II.54), on introduit la tension d'interface σ_{0v} du composant $v = i, j$ pour un système de deux phases α et β monocomposante en i ou j . Bien que ce type de système soit hypothétique, néanmoins il permet d'aboutir aux calculs désirés. Si la phase α est

de même structure que celle de β , alors $\sigma_{0\nu} = 0$. Si les deux structures en question sont différentes, alors la tension d'interface $\sigma_{0\nu}$ à la température est lié par la tension de surface de la phase β par la relation suivante [I. K. LEFKAIER, D. BOUTASSOUNA. « Thermodynamic approach to segregation at the interface of two condensed phases », 2000.] :

$$\sigma_{0\nu} = \frac{\Delta H_{0\nu}^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta H_{0\nu}^{\beta \rightarrow \varepsilon}} \frac{T_{0\nu}^{\beta \rightarrow \varepsilon}}{T_{0\nu}^{\alpha \rightarrow \beta}} \frac{V_{0\nu}^{\beta}}{V_{0\nu}^{\alpha}} \sigma_{0\nu}^{\beta} \quad (\text{II-55})$$

où ΔH et T sont respectivement l'enthalpie et la température de transition de structure de l'élément ν pur ; V est le volume libre et $\sigma_{0\nu}^{\beta}$ est la tension de surface de l'élément ν dans la phase β . Il faut noter qu'il est important de s'assurer dans l'expression (II-55) d'une notation équivalente à un changement de structure $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \varepsilon$ dans l'ordre croissant de T .

Dans notre cas : α = Phase solide β = Phase liquide ε = Phase vapeur. Ainsi, la tension d'interface solide-liquide $\sigma_{0\nu}$ d'un système monocomposant est lié à la tension de surface liquide $\sigma_{0\nu}^l$ du composant à la température de fusion du composant en question, soit :

$$\sigma_{0\nu} = \frac{\Delta H_{0\nu}^f}{\Delta H_{0\nu}^e} \frac{T_{0\nu}^e}{T_{0\nu}^f} \frac{V_{0\nu}^l}{V_{0\nu}^s} \sigma_{0\nu}^l \quad (\text{II-56})$$

où $\Delta H_{0\nu}^f$ et $\Delta H_{0\nu}^e$ sont respectivement l'enthalpie latente de fusion à la température de fusion $T_{0\nu}^f$ et l'enthalpie d'évaporation à la température de d'ébullition $T_{0\nu}^e$; $V_{0\nu}^s$ et $V_{0\nu}^l$ sont respectivement les volumes molaires solide et liquide du composant.

II.5.2 Les aires molaires

Du fait des différences dans les densités de divers matériaux, le nombre d'atomes occupant une unité de surface sera différente. Si l'on considère une surface d'aire ω , comme la surface occupée par le nombre d'Avogadro N_A d'atomes, on définit le volume atomique V_a par :

$$V_a = \frac{V_i^\theta}{N_A} \quad (\text{II-57})$$

V_i^θ est le volume molaire de l'élément i dans la phase θ . Il est donné par :

$$V_i^\theta = \frac{M_i}{\rho_i^\theta} \quad (\text{II-58})$$

où M_i est la masse molaire de l'élément i et ρ_i^θ est sa masse volumique pour la phase θ (solide ou liquide).

Ainsi, l'aire par atome, sera écrite de tel

$$\omega = f V_a \quad (\text{II-59})$$

où f est un facteur de structure dépendant de la compacité de l'interface du système mono composant. D'après McLachan [20], l'aire par atome devrait être proportionnelle au carré d'une certaine dimension D de l'atome $\omega = bD^2$ et le volume atomique proportionnelle à son cube $V = cD^3$ Ainsi $\omega = (b/c^{2/3})V^{2/3}$. Ainsi, pour la face (100) d'une structure cubique simple $b = c = 1$ on aura $f = 1$. Pour le plan (111) d'un d'une structure cubique à faces centrés $b = \sqrt{3}/4$ et $c = 1/4$ ce qui donne $f = 1,09$. De ce fait, nous pouvons adopter dans notre modèle thermodynamique que pour nos solutions solides cfc : $f = 1,09$. Pour les solutions liquide on prend $f = 1,12$ [C. H. P. Lupis, « Chemical Thermodynamics of Solids » Els. Sci. Publ. Co. Inc. (1983)]

Pour une mole d'atome, l'aire molaire d'un élément i dans une phase θ est donc donnée par :

$$\omega_{0i}^\theta = N_A \omega \quad (\text{II-60})$$

En substituant l'expression (II.59) dans (II.60), nous obtenons

$$\omega_{0i}^\theta = f N_A^{1/3} V_\theta^{2/3} \quad (\text{II-61})$$

II.5.3 Les températures de fusion

Dans l'expression (II.35) nous avons mentionner que la température de fusion d'une nanophase solide est inférieur à la température de phase de la phase solide massive. Ceci peut être expliquer par le fait qu'un nanomatériau présente plus de surfaces actives que dans matériau massif. L'expression de la température de fusion d'un nanocomposant à son état pur est donnée par [J. Sun & S. L. Simon (2007). "The melting behavior of aluminum nanoparticles". Thermochemica Acta. **463**: 32.] :

$$T_m^f(r) = T_m^f(\infty) \left[1 - \frac{2\gamma_m^s \sigma_{0i}^{ls}}{r \Delta H_f} \right] \quad (\text{II.57})$$

où r est la dimension de la nanophase ; $T_m^f(r)$ est la température de fusion de la nanophase ; $T_m^f(\infty)$ et ΔH_f enthalpie de fusion de la phase massive.

II.6 Résultats des calculs thermodynamiques

Tout d'abord, nous avons commencé par la collecte des données relatives aux composants de notre système binaire Cu-Ni. Les valeurs des grandeurs physiques visées sont représentées dans le tableau II.1. Dans ce tableau nous avons rajouter la valeur de la tension d'interface solide – liquide des composants Cu et Ni purs calculée par l'équation (II-56).

Tableau II.1 Grandeurs physiques de Cu et Ni nécessaires au calcul thermodynamique

Élément Grandeurs	Cu	Ni
$\Delta H_{0i}^f (J/mol)$	13000	17600
$T_{0i}^f (°K)$	1357.77	1728.77
$\omega_{0i}^s (m^2/mol)$	33941.93	33358.32
$\omega_{0i}^l (m^2/mol)$	37854	36348
$M (g/mol)$	63.55	58.69
$V_m (\frac{cm^3}{mol})$	7.09	6.59
$\sigma^l (\frac{J}{m^2})$	1.286	1.782
$\sigma^s (\frac{J}{m^2})$	1.579	2.142
$\sigma_{0i}^{sl} (\frac{J}{m^2})$ (nos calculs : équation II.56)	0.1171	0.1455

Le second tableau représente les valeurs de la température de fusion des nanophase Cu et Ni pour différentes tailles r nanométriques. Cette grandeur est contenue dans l'équation (II.35).

Tableau II.2. Température de fusion de Ni et Cu en fonction des tailles nanométriques des grains.

r (nm)	100	80	60	40	20
$T_f(Cu)$	1357,5	1357,4	1357,3	1357	1356,3
$T_f(Ni)$	1727,6	1727,4	1727,2	1726,7	1725,2

Le tracé de la variation de la température de fusion en fonction de la taille des nanograins est donné par les graphes des figures (II.4) et (II.5). Nous remarquons que chaque fois la taille des

nanograins diminue, chaque fois la température de fusion s'abaisse. A des tailles de grain au-delà de 100 nm, la température de fusion est celle du matériau massif.

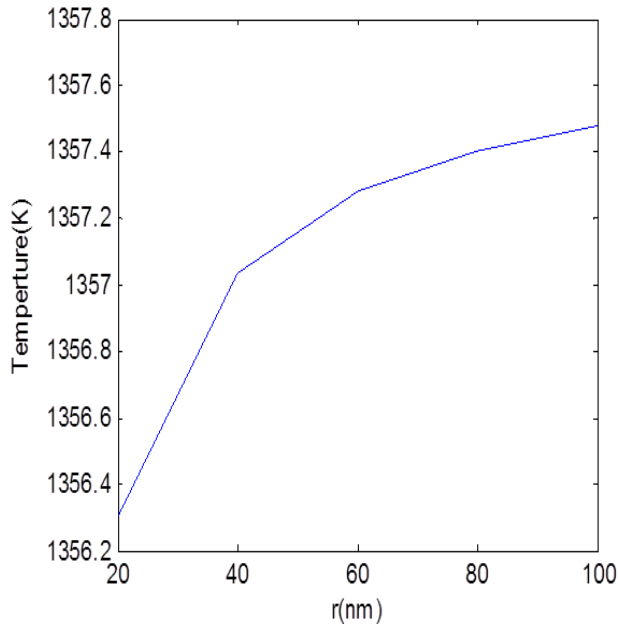


Figure II.4 : diagramme de $T_f^{Cu}(r)$

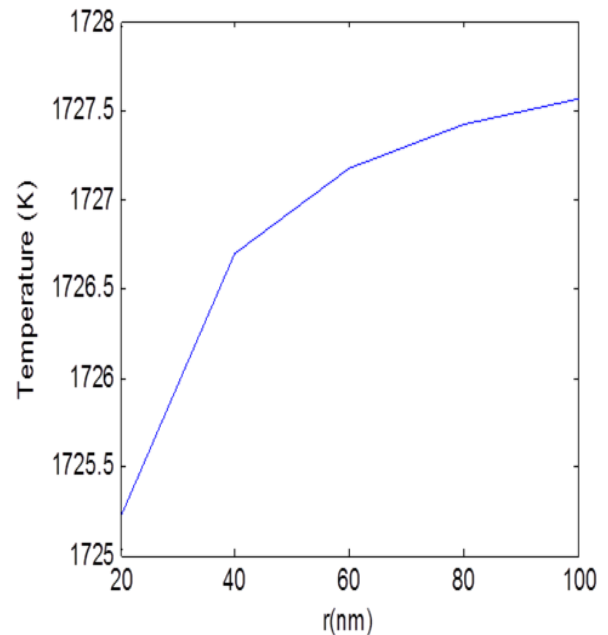


Figure II.5 : diagramme de $T_f^{Ni}(r)$

Connaissant les valeurs des tensions d'interfaces calculées, ainsi que les valeurs grandeurs physiques des composants à leur état pur, la résolution du système d'équations (II.35) par Matlab nous permet de tracer le diagramme de nanophases de Cu-Ni.

Le traçage des diagrammes des nanophases passe toutefois par l'étude de la ségrégation d'interface. En effet, les courbes des variations de la fraction molaire de Ni à interface en fonction de sa fraction molaire en volume que ce soit dans la phase liquide ou dans la phase solide (figures II.7) montre bien que c'est le cuivre qui ségrège. La ségrégation est plus prononcée par rapport à de la phase liquide que celle de la phase solide. Ceci est en accord avec le principe de la tension activité qui stipule que généralement l'élément qui a la tension de surface la plus petite ségrège à la surface. En effet, la tension de surface du cuivre est de $\sigma_{Cu} = 1.286 \text{ J/m}^2$ qui est plus petite que celle du nickel dont la valeur est de $\sigma_{Ni} = 1.286 \text{ J/m}^2$. Également, si l'on raisonne en terme de tension d'interface, les valeurs des tensions d'interface solide-liquide, qui sont évidemment plus petites que celle des tensions de surfaces, respectent bien le principe de la tension activité, et confirment bien la ségrégation d'interface du cuivre : $\sigma_{Cu}^{sl} = 0.1171 \text{ J/m}^2 < \sigma_{Ni}^{sl} = 0.1455 \text{ J/m}^2$.

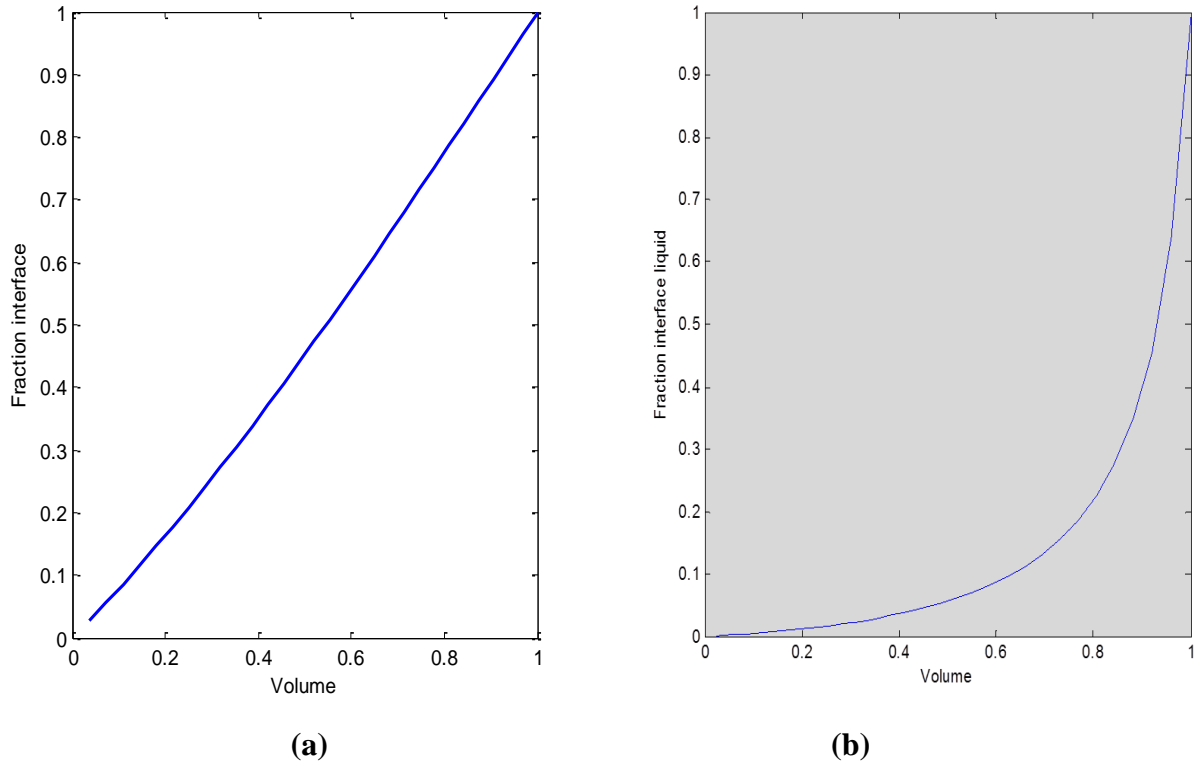
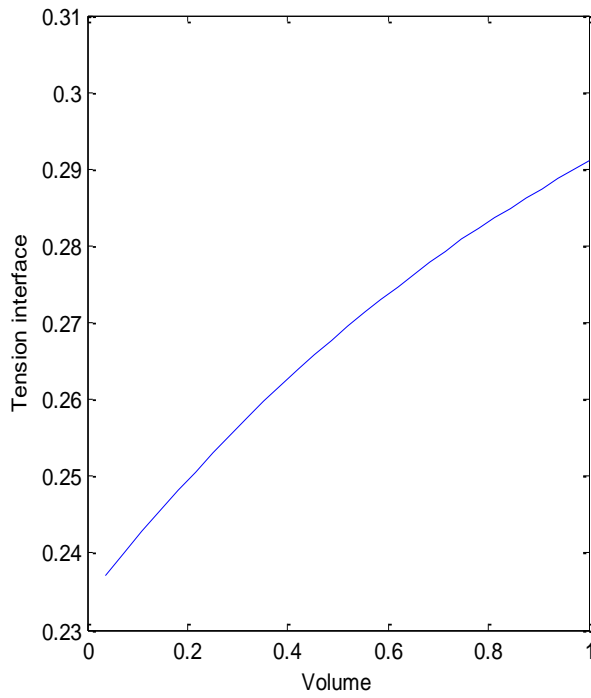


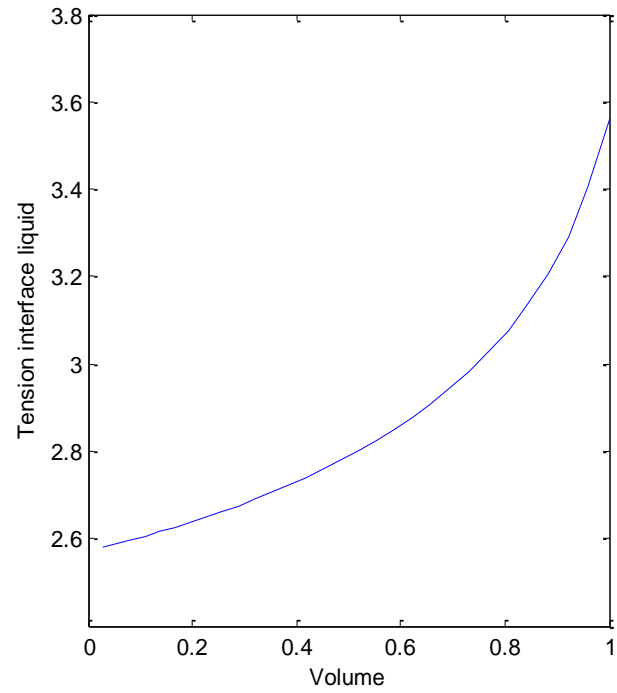
Figure II.6 : Variation de la fraction molaire de Ni à l'interface en fonction de celle du volume.

(a): phase solide (b) : phase liquide

La détermination de la ségrégation d'interface permet de calcul de la variation de la tension d'interface en fonction de la concentration nickel (équations (II.50) et (II.52)) que ce soit dans la phase liquide ou solide. La figure (II.8) montre que la tension d'interface augmente d'une manière non linéaire lorsque la fraction molaire du nickel augmente, confirmant ainsi que la tension d'interface varie à partir de celle du cuivre pur jusqu'à la valeur du nickel pur.



(a)



(b)

Figure II.7 : Variation de la tension d'interface en fonction de la concentration nickel

(a) Phase solide

(b) : Phase liquide

Une fois les tensions d'interface déterminées, les systèmes d'équations (II.15) et (II.35) permettent le traçage du diagramme de phase du système Cu-Ni et le digramme de nanophases de Cu-Ni respectivement. Les courbes de la figure (II.9) montrent bien que les lignes d'équilibre solidus-liquidus du nanosystème Cu-Ni ($r=5\text{nm}$) diffèrent de celles du système massif.

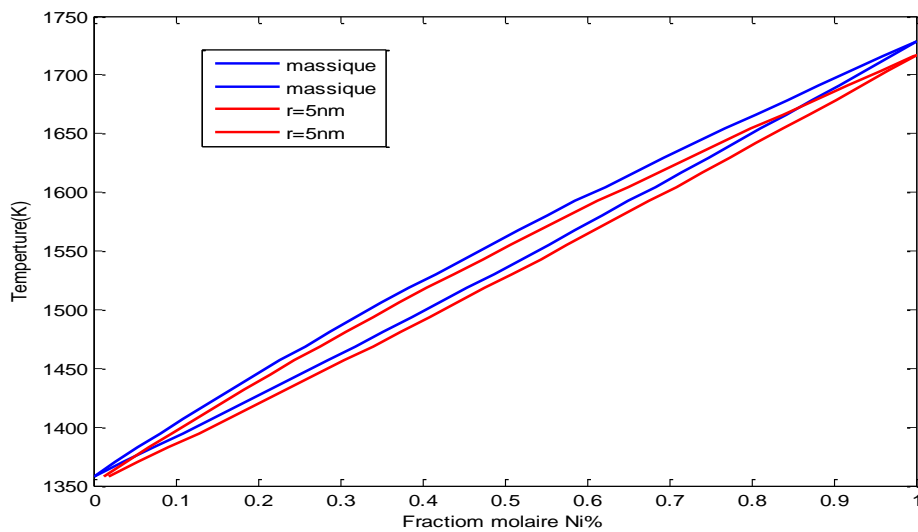


Figure II.8 : Diagramme de nanophase Cu -Ni ($r=5\text{nm}$)

Il est tout à fait évident, que chaque fois que l'on augmente la taille des nanograins, les lignes d'équilibre solidus-liquidus des deux systèmes nano Cu-Ni et Cu-Ni massif devraient se rapprocher les unes des autres jusqu'à ce qu'elles soient confondues. En effet, nos calculs (figure II.10) montrent que les deux diagrammes de phase de ces deux systèmes se confondent à partir d'une taille des nanograins d'environ 100 nm.

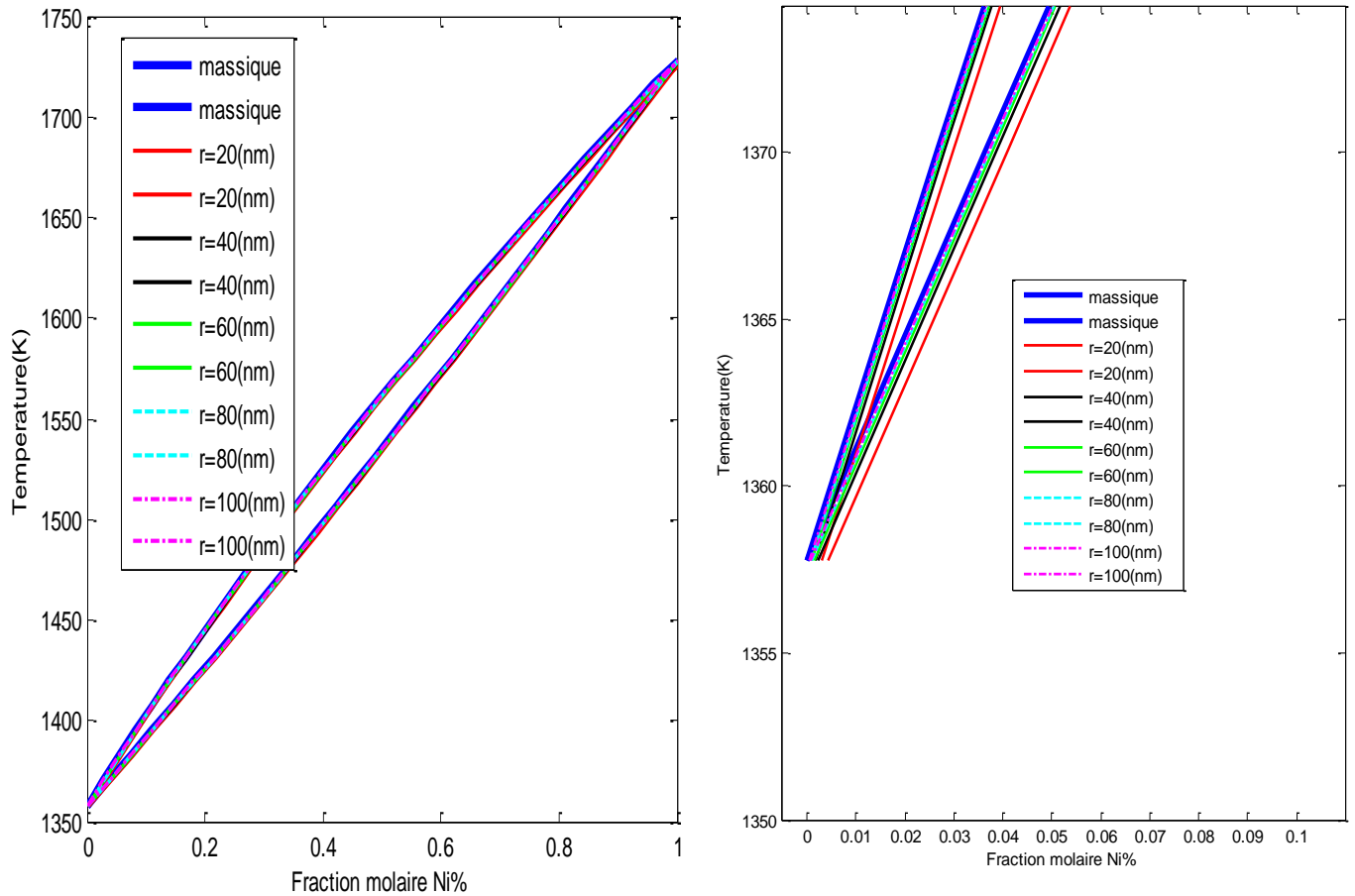


Figure II.9: Diagrammes de nanophase de Cu-Ni.

Conclusion générale

Le thème de ce mémoire de master concerne la proposition d'une approche thermodynamique de calcul des digrammes de nanophases. A l'issu de ce travail, nous pouvons énumérer les conclusions suivantes :

1. Nous avons proposé un modèle thermodynamique simple qui nous permet de tracer les lignes d'équilibres entre différentes solutions solides et liquides d'un système binaire.
2. Nous avons pu tracer le digramme de phase du système Cu-Ni dans l'approximation du modèle de la solution idéale. Notre diagramme calculé coïncide bien avec celui de l'expérience.
3. Nous avons élaboré un autre modèle thermodynamique simple dédié au calcul des digrammes de nanophases pour les systèmes binaires permettant de tracer les lignes des solidus et du liquidus de ces nanosystèmes.
4. Nous avons appliqué ce modèle pour le système Cu-Ni dans l'approximation du modèle de la solution idéale.
5. La comparaison des digrammes de phases du nanosystème Cu-Ni et de Cu-Ni massif montre bien que ces diagrammes se distinguent les uns des autres.
6. Nos calculs montrent bien que l'effet de la taille du nanosystème Cu-Ni se prononcent sur son digramme de phase.
7. Les digrammes de phases des deux systèmes nano et massif de Cu-Ni se confondent au-delà d'une taille de 100 nm.
8. Le modèle thermodynamique proposé permet également d'évaluer la ségrégation d'interface du nanosystème. En effet, au contact des nanophases liquide-solide de Cu-Ni, le suivre ségrége à l'interface. Cette ségrégation se prononce de moins en moins lorsque la taille des nanograins augmente.
9. Egalement, le modèle thermodynamique proposé permet de calculer la tension d'interface du nanosystème Cu-Ni. Les calculs montrent que la tension d'interface diminue quand les nanograins augmentent de taille.

- [1] Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of Nanomaterials. Materials Science and Engineering, R 79 (2014) 1–4.
- [2] Haiming Lu & Xiangkang Meng. Nanophase diagramme of binary eutectic Au-Ge nanoalloys for vapor-liquid-solid semiconductor nanowires growth. Scientific reports, 2015, p.1.
- [3] Guisbiers, R. Mendoza-Pérez, L. Bazán-Díaz G., and al. Size and Shape Effects on the Phase Diagrams of Nickel-Based Bimetallic Nanoalloys. The journal of physical chemistry, C 2017, 121, 6930–6939.
- [4] R.W. Cahn P. Haasen. Physical Metallurgy, 4th Edition, Elsevier, 1996, 2740 p.
- [5] « Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook », ASM International Society, T. 3, 1997.
- [6] C.H.P. Luppis. Chemical Thermodynamics of Materials. Ed. Elsevier Science Publishing, 1983, 581 p.
- [7] A. Christensen; A. V. Ruban; P. Stoltze, K. W. Jacobsen; H. L. Skriver and J. K. Norskov. Phase diagrams for surface alloys. Physical review B, V 56 (10), 1997, 13.
- [8] S. H. OVERBURY; P. A. BERTRAND; and G. A. SOMORJAI. The Surface Composition of Binary Systems. Prediction of Surface Phase Diagrams of Solid Solutions. Chemical Reviews, 75 (5), 1975.
- [10] P.PAPON; J. LEBLOND; P. H. E. MEIJER. Physique des transitions de phases : concepts et applications – cours avec exercices corrigés Ed. DUNOD, France, 1999, 385pages.
- [11] S. Stølen, T. Grande, N-L. Allan. Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects. Ed. John Wiley & sons Ltd, England, 2004, 395pages.
- [12] L. SCHUFFENECKER, J-N. JAUBERT, R. SOLIMANDO. Formalisme et principes de la thermodynamique, Techniques de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales.
- [13] J. Vidal. Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière ». Ed. OPHRYS, 1997, 520pages.
- [14] « Thermodynamique et Cinétique Chimiques ». <http://mon.univ-montp2.fr/claroline/backends/download.php?url=L0NvdXJzX0hMQ0g1MDEvR0xDSF81MDEtVGgtQy1FcXVpbC4tMjAxNC0yMDE1LnBkZg%3D%3D&cidReset=true&cidReq=CH501>, (consulté le : 11/03/2019).
- [15] Wikipédia : https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A8gles_de_Hume-Rothery, (consulté le 2 /4/ 2019).
- [16] « Les solutions solides et les diagrammes d'équilibre binaires». <http://www.joelhouzet.fr/cours/solutionsolidsetdiagrammesdequilibres.pdf>, (consulté le : 30/05/2019)
- [17] D. Horwat. « Science et génie des matériaux V – Les solutions solides ».

https://www.google.com/search?q=Partie_V.ppt&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b, (consulté le : 30/05/2019).

[18] D. Boutassouna. « Approche thermodynamique généralisée de la ségrégation d'équilibre d'interface dans les systèmes condensés. Application aux alliages métalliques binaires solides VIII B-IB ». Mémoire de Magister, Université de Laghouat, 2000, 173p.

[19] A. NACEUR. « Etude des caractères communs des systèmes binaires présentant une démixtion liquide-liquide. Extension aux systèmes ternaires ». Mémoire de Magister, Université de Batna ; 2006, 235p.

[20] D. McLachan, Acta Metall., 5, 11 1 (1957).

[21] I. K. LEFKAIER, D. BOUTASSOUNA. « Thermodynamic approach to segregation at the interface of two condensed phases », 2000.

[22] M. Zineb. « La ségrégation superficielle dans des alliages de métaux CFC ». Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2012.

[23] R. Tétot and F. Berthier ; J. CREUZE ; I. Meunier and G. Tréglia. « Cu-Ag (111) Polymorphism Induced by Segregation and Advacancies ». Physical review letters, V91, N 17, 2003.

Annexe 1 : Programme pour le calcul du diagramme de phases du volume de l'alliage Cu-Ni dans le cas de la solution idéale

calcul du tension de interface pour la solution Cu-Ni idéale

```
clear;clc
syms T x u2 v2 u4 v4 u6 v6 u8 v8 u10 v10 %variable
syms y; %fraction de la phase solide du volume (bulk)
syms ys; %fraction de la phase solide de l'interface
syms x; %fraction de la phase liquide du volume (bulk)
syms xs; %fraction de la phase liquide de l'interface
syms ss; %tension d'interface de la phase solide du Cu-Ni
syms sl; %tension d'interface de la phase liquide du Cu-Ni
syms u ; %tension de nanophase de la phase solide du Cu-Ni
syms v; %tension de nanophase de la phase liquide du Cu-Ni
w1=34122.69; %aires molaire du Cu solide (m2/mole)
w2=33358.32; %aires molaire du Ni solide (m2/mole)
w1l=37854; %aires molaire du Cu liquide (m2/mole)
w2l=36348; %aires molaire du Ni liquide (m2/mole)
t01=0.1171; %tension d'interface du Cu solide (j/m2)
t02=0.1455; %tension d'interface du Ni solide (j/m2)
R=8.314; %constante des gaz parfaits (J/mol.K)
L=13000; %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
l=17600; %chaleur latente de l'élément Ni (J/mol)
t1=1357.77; %température de fusion du Cu (°K)
t2=1728.15; %température de fusion du Ni (°K)

q=0.596;
q1=1.041;

for i=1:31;
T(i)=1357.77 + (i-1)*12.3460;

% calcul des fractions du volume
```

```
[y]=(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(i))))-1)/(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(i))))-exp(1./R.*((1./t2)-1./T(i))));
[x]=(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(i))))-1)/(exp(((L./R).*((1./t1)-(1./T(i))))-(1./R).*((1./t2)-(1./T(i))))-1);
```

```
Y(i)=y;
X(i)=x;
```

% calcul des fractions de l'interface

```
Ys(i)=solve ((1-ys)/(ys.^q)-(((1-Y(i))/(Y(i).^q)).*exp(w1./(R.*T(i)).*2.*(t02-t01))), 'ys');
Xs(i)=solve ((1-xs)/(xs.^q1)-(((1-X(i))/(X(i).^q1)).*exp(w1l./(R.*T(i)).*2.*(t102-t101))), 'xs');
```

%calcul des tensions d'interface

```
ss=(R*T)/w2.*log (Ys. /Y) + (2.*t02);
sl=(R*T)/w2l.*log (Xs. /X) + (2.*t102);
```

end

calcul des nano phase d'interface R=20

```
A=((L./R).*((1./ (1356.3))-(1./T(i)))-(((2.*0.00000709)/(20.*R.* T(i))).*(ss-0.1171)));
E=((1./R).*((1./ (1725.2))-(1./T(i)))-(((2.*0.00000659)/(20.*R.* T(i))).*(ss-0.1455)));
```

```
[u2]= (exp(A)-1)./(exp(A)- exp(E));
[v2]= (exp(A)-1)/(exp((A)-(E))-1) ;
```

```
U2(i)=u2;
V2(i)=v2;
xlim ([0 1])
```

% calcul des nano phase d'interface R=40

```
Z=((L./R).*((1./ (1357.0))-(1./T(i)))-(((2.*0.00000709)/(40.*R.* T(i))).*(ss-0.1171)));
W=((1./R).*((1./ (1726.7))-(1./T(i)))-(((2.*0.00000659)/(40.*R.* T(i))).*(ss-0.1455)));
```

```
[u4]= (exp(Z)-1)./(exp(Z)- exp(W));  
[v4]= (exp(Z)-1)./(exp((Z)-(W))-1) ;
```

```
U4(i)=u4;  
V4(i)=v4;  
xlim ([0 1])
```

```
% calcul des nano phase d'interface R=60
```

```
O=((L./R).*((1./ (1357.3))-(1./T(i)))-((2.*0.00000709)./(60.*R.* T(i))).*(ss-0.1171)));  
Q=((L./R).*((1./ (1727.2))-(1./T(i)))-((2.*0.00000659)./(60.*R.* T(i))).*(ss-0.1455)));
```

```
[u6]= (exp(O)-1)./(exp(O)- exp(Q));  
[v6]= (exp(O)-1)./(exp((O)-(Q))-1) ;
```

```
U6(i)=u6;  
V6(i)=v6;  
xlim ([0 1])
```

```
% calcul des nano phase d'interface R=80
```

```
M=((L./R).*((1./ (1357.4))-(1./T(i)))-((2.*0.00000709)./(60.*R.* T(i))).*(ss-0.1171)));  
I=((L./R).*((1./ (1727.4))-(1./T(i)))-((2.*0.00000659)./(60.*R.* T(i))).*(ss-0.1455)));
```

```
[u8]= (exp(M)-1)./(exp(M)- exp(I));  
[v8]= (exp(M)-1)./(exp((M)-(I))-1) ;
```

```
U8(i)=u8;  
V8(i)=v8;  
xlim ([0 1])
```

```
% calcul des nano phase d'interface R=100
```

```
O=((L./R).*((1./ (1357.5))-(1./T(i)))-((2.*0.00000709)./(60.*R.* T(i))).*(ss-0.1171)));  
Q=((L./R).*((1./ (1727.6))-(1./T(i)))-((2.*0.00000659)./(60.*R.* T(i))).*(ss-0.1455)));
```

```

[u10]= (exp(O)-1)./(exp(O)- exp(Q));
[v10]= (exp(O)-1)./(exp((O)-(Q))-1) ;

U10(i)=u10;
V10(i)=v10;
    xlim ([0 1])

end
    plot (Y, Ys)
hold on
% plot (Y, T,' b:', X, T,'b:', 'linewidth',2)
hold on
    plot (U2, T,' r ', V2,T,'r', 'linewidth',2)
% hold on
% plot (U4, T,' k', V4, T,'k', 'linewidth',2)
% plot (U6, T,' g ', V6, T,'g', 'linewidth',2)
% plot (U8, T,' c--', V8, T,' c--', 'linewidth',2)
% plot (U10, T,' m-.', V10, T,'m-.', 'linewidth',2)
    xlim ([0 1])

```

```
% calculer les températures du fusion de Cu
```

```
tf=1357.77;           %température de la fusion à l'infini CU (k)
```

```
vm=7.09*10^-6;       % volume molaire de Cu (m^3/mol)
```

```
lf=13000;            %enthalpie de la fusion de Cu (J/mol)
```

```
y1=0.1171;          %tension interface de Cu (J/m^2)
```

```
for i=1:5;
```

```
    r(i)=i*20
```

```
    T(i)=tf * (1 - (2*vm*y1/ r(i) * lf));
```

```
end
```

```
T(i)
```

```
plot(r, T)
```

```
% calculer les températures du fusion de Ni
```

```
tf=1728.15;          %température de la fusion à l'infini Ni (k)
```

```
vm=6.59*10^-6;       % volume molaire de Ni (m^3/mol)
```

```
lf=17600;            %enthalpie de la fusion de Ni (J/mol)
```

```
y2=0.1455;          %tension interface de Ni (J/m^2)
```

```
for i=1:5;
```

```
    r(i)=i*20
```

```
T(i)= (tf * (1 - (2 * vm* y2/ r(i) * lf)));
```

```
end
```

```
T(i)
```

```
plot(r, T)
```

ملخص

الهدف من هذا العمل هو حساب مخططات الأطوار النانومترية للأنظمة الثنائية وذلك استنادا على أسس نظرية مثبتة. نقترح صيغة ترموديناميكية لحساب مخططات الأطوار النانومترية وكذا الإنعزال السطحي البيئي. طبق هذا الحساب باستعمال ماتلاب على نظام ثنائي نحاس – نيكل وتبين النتائج أن هذه المخططات تختلف عن مثيلتها للأطوار العادية.

الكلمات المفتاحية : مخطط الأطوار، الترموديناميك، الأطوار، الأسطح البينية، الإنعزال، تواتر الأسطح البينية.

Résumé :

L'objectif de ce travail est de calculer les diagrammes de nanophases de systèmes binaires. En se basant sur des fondements théoriques avérés, une formulation thermodynamique est proposée pour calcul simultanément des diagrammes de nanophases et de la ségrégation d'interface. Une application est faite sur un système binaires Cu-Ni. Les calculs sont établis sous environnement MatLab. Les résultats montrent que le diagramme de nanophase Cu-Ni diffère du diagramme de phase massif.

Mots clefs : diagrammes de phases, thermodynamique, phases, interface, nanophase, tensions d'interface, ségrégation.

Abstract :

The objective of this work is to compute nanophase diagrams of binary systems. Based on proven theoretical foundations, a thermodynamic formulation is proposed for simultaneous calculations of nanophase diagrams and interface ségrégation. An application is made on a Cu-Ni binary system. Calculations are done under MatLab environment. The results show that the nanophase Cu-Ni diagram differs from the massive phase diagram.

Key words: phase diagrams, thermodynamics, phases, interface, nanophase, interface tension, segregation.