Institut Jean Lamour - UMR 7198
Département CP2S – Equipe 206 Surface et Interface : Réactivité Chimique des Matériaux

La méthode *CALPHAD* : principe, outils et possibilités

Nicolas DAVID – Jean-Marc FIORANI – Michel VILASI

Institut Jean Lamour UMR 7198 – Université de Lorraine - Nancy

Thermodynamique des phases solides – 8 décembre 2014 - Paris

Plan de l'exposé

- Principe de la méthode *CALPHAD*
- Exemples d'application
  - Système binaire : Pb-Sn
  - Extension aux systèmes ternaires : V-Cr-Si
- Conclusions

Principe de la méthode *CALPHAD*

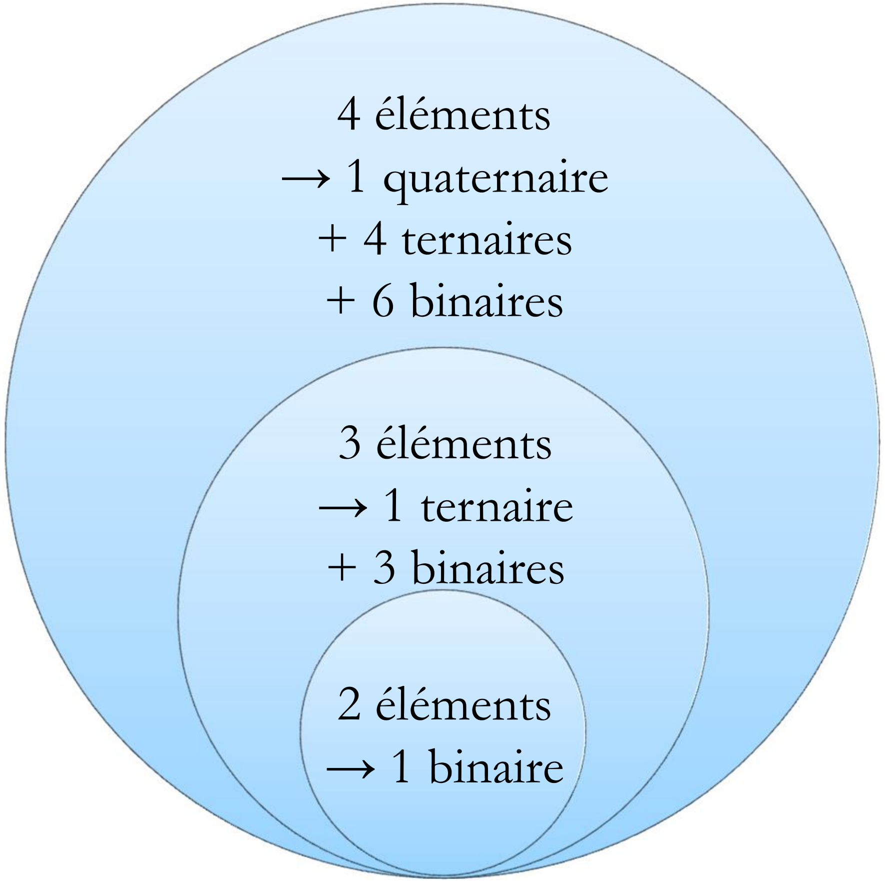
Etude d'un système multiconstitué ? → Nombre de constituants > 2

Jusqu'à ≈ 1990

Etude expérimentale

⬆ Temps

⬆ €€€€€



4 éléments
→ 1 quaternaire
+ 4 ternaires
+ 6 binaires

3 éléments
→ 1 ternaire
+ 3 binaires

2 éléments
→ 1 binaire

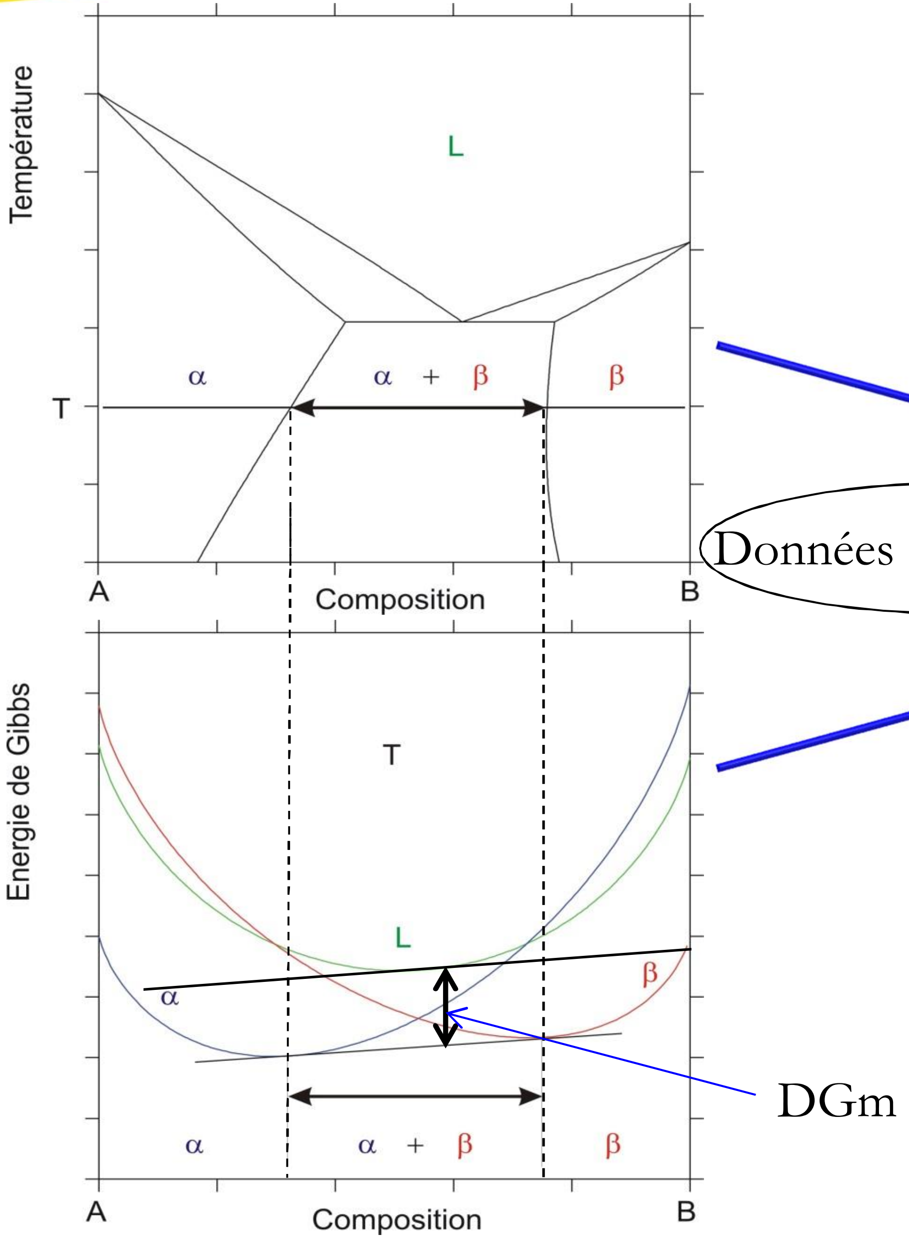
Depuis ≈ 1990

Modélisation par calcul

⬇ Temps

⬇ €€€€€

Principe de la méthode *CALPHAD*


Température
L
α
α + β
β
T
A
Composition
B
Energie de Gibbs
T
L
α
β
α
α + β
β
A
Composition
B
DGm

Analyse structurale

Modèles thermodynamiques
à coefficients ajustables

Données expérimentales

Optimisation

Banque

Mise en cohérence des
données par minimisation
de l'écart quadratique

Restitution

Prédictif

Equilibres
entre phases

+

Grandeurs
Thermodynamiques

→ μ_i , ΔH

→ Cp, α

Obtention de données

Données

Diagramme de phases

- ATD
- TMA
- Résistivité
- DRX
- Métallographie
- MEB/EPMA
- Couples de diffusion

Grandeurs Thermodynamiques

Calorimétrie → $\left[\begin{array}{c} \Delta H_{\text{mél}} \\ \Delta H_{\text{form}} \\ \Delta H_{\text{trans}} \\ Cp \end{array}\right]$ ← Ab-initio

Isotherme (SDHT)
Anisotherme (DSC)

Equilibre en phase vapeur $\rightarrow P_i \rightarrow \mu_i = RT \ln a_i$

Mesure des pressions de vapeur
Effusion de Knudsen

Potentiométrie $\rightarrow E \rightarrow \mu_i = - n F E = RT \ln a_i$

Modèles thermodynamiques - solution désordonnée binaire

$$G = {}^{ref}G^{\varphi} + {}^{id}G^{\varphi} + {}^{ex}G^{\varphi}$$

$${}^{ref}G^{\varphi} = \sum_{i} x_i G_i^{\text{ű}}$$

$${}^{id}G^{\varphi} = RT \sum_{i} x_i \ln(x_i)$$

$${}^{ex}G^{\varphi} = x_i x_j \sum_{\text{з}=0} \boxed{{}^{\text{з}}L_{i,j}^{\varphi}} (x_i - x_j)^{\text{з}}$$

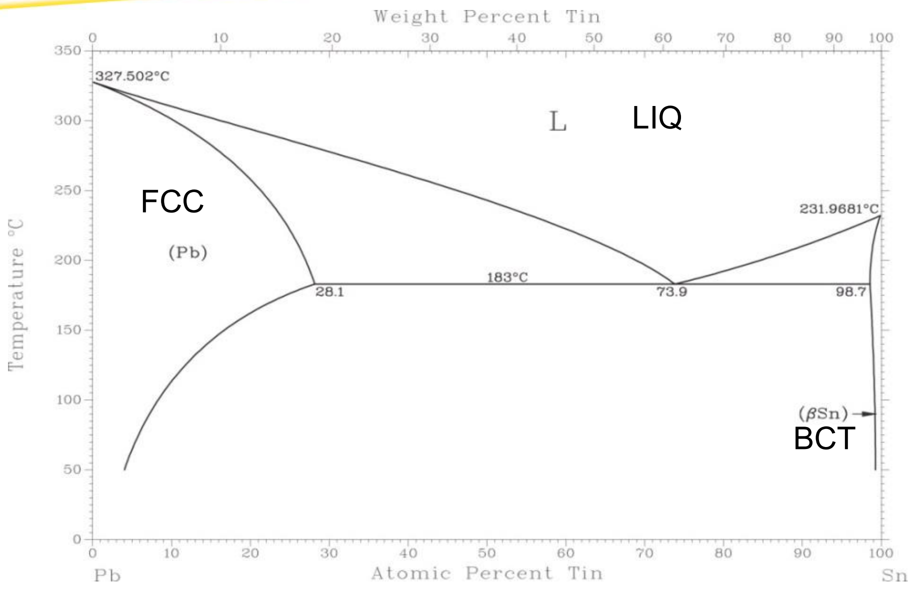
Développement polynomial de Redlich-Kister

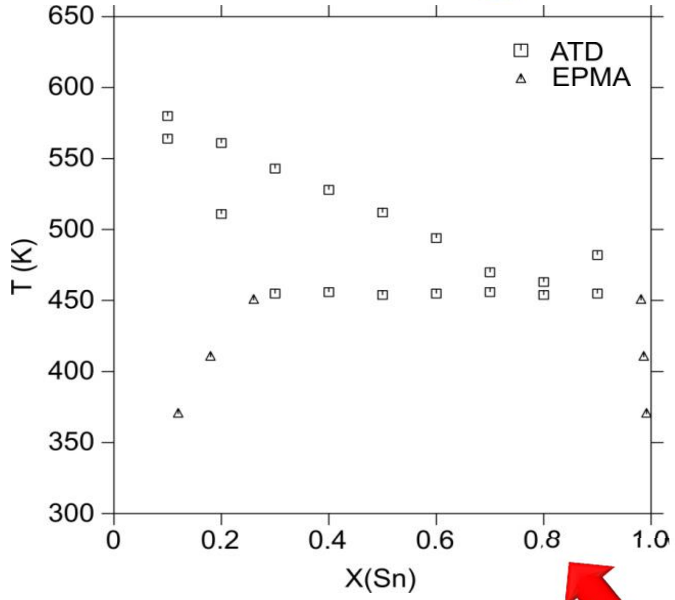
Paramètres
d’interaction
binaire

$${}^{\text{з}}L_{i,j}^{\varphi} = \boxed{{}^{\text{з}}a_{i,j}^{\varphi}} + \boxed{{}^{\text{з}}b_{i,j}^{\varphi}}\, T$$

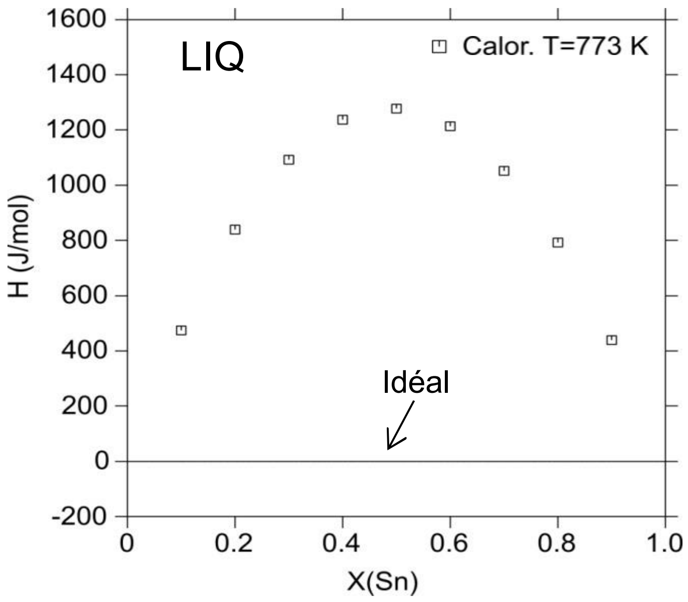
Coefficients à optimiser

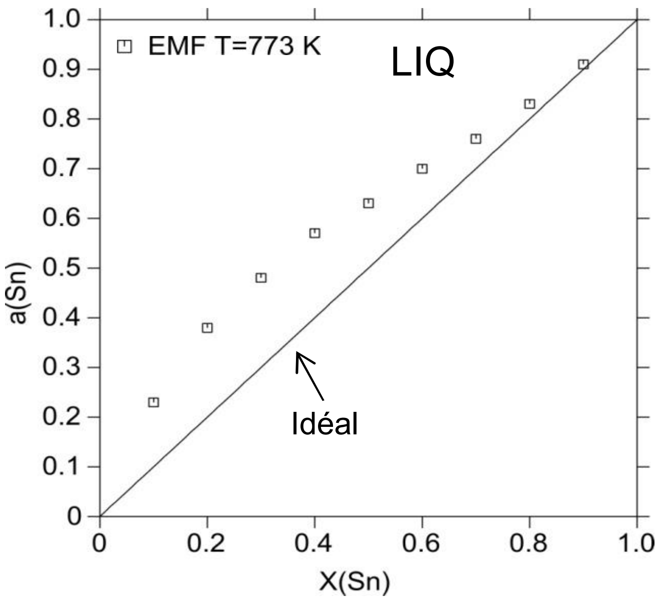
Exemple d’application : système Pb-Sn





Données diagrammatiques





Données thermodynamiques

Exemple d'application : système Pb-Sn

$$G = {}^{ref}G^{\varphi} + {}^{id}G^{\varphi} + \cancel{{}^{ex}G^{\varphi}}$$

$${}^{ref}G^{\varphi} = \sum_i x_i G_i^{\circ}$$

$${}^{id}G^{\varphi} = RT \sum_i x_i \ln(x_i)$$

$${}^{ex}G^{\varphi} = x_i x_j \sum_{\nu=0} \boxed{{}^{\nu}L^{\varphi}_{i,j}} (x_i - x_j)^{\nu}$$

Paramètres d'interaction binaire

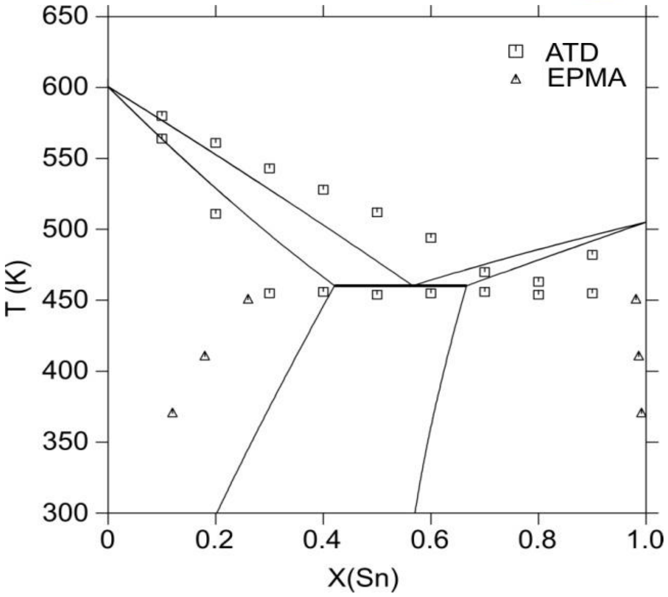
$${}^{\nu}L^{\varphi}_{i,j} = \boxed{{}^{\nu}a^{\varphi}_{i,j}} + \boxed{{}^{\nu}b^{\varphi}_{i,j}}\,T$$

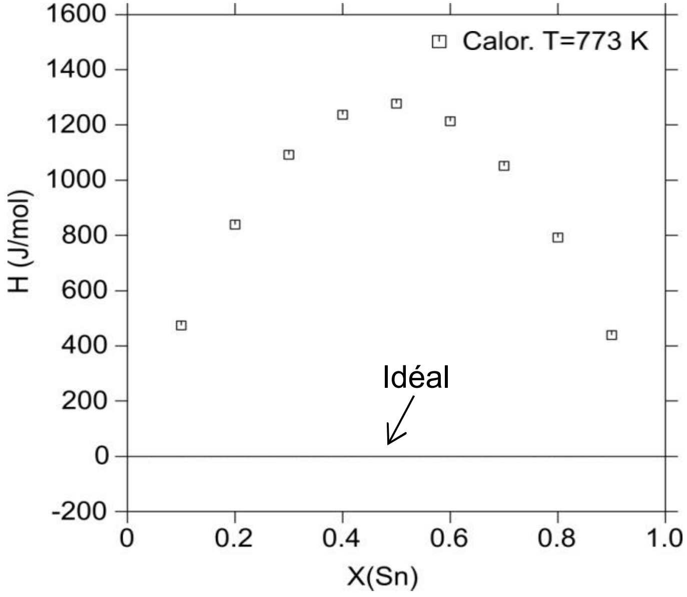
Exemple d'application : système Pb-Sn

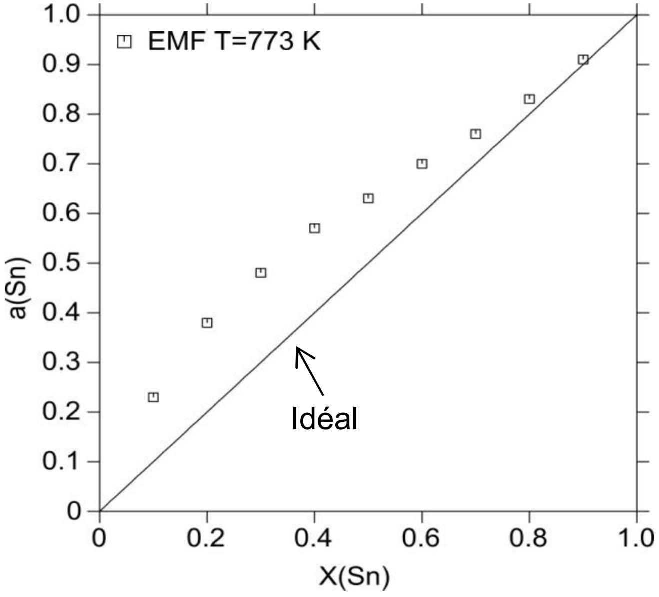
$$\text{LIQ}\left[\begin{array}{l} {}^{0}a^{\text{LIQ}}=0 \\ {}^{0}b^{\text{LIQ}}=0 \\ {}^{1}a^{\text{LIQ}}=0 \end{array}\right.$$

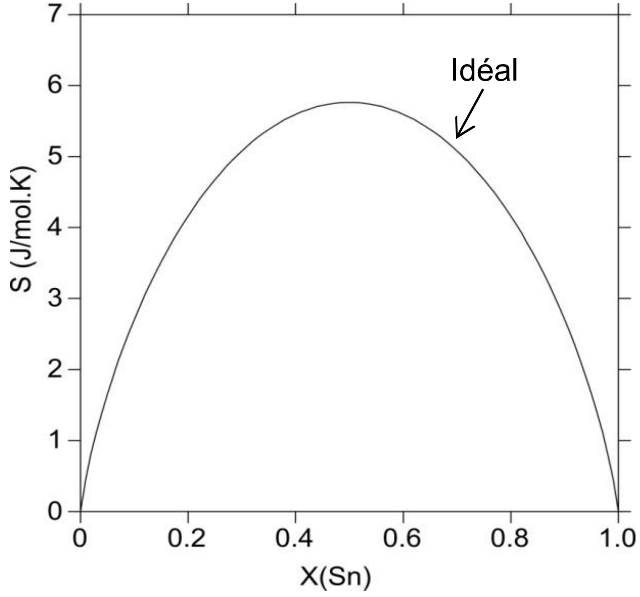
$$\text{FCC}\left[\begin{array}{l} {}^{0}a^{\text{FCC}}=0 \\ {}^{0}b^{\text{FCC}}=0 \end{array}\right.$$

$$\text{BCT}\left[\begin{array}{l} {}^{0}a^{\text{BCT}}=0 \end{array}\right.$$







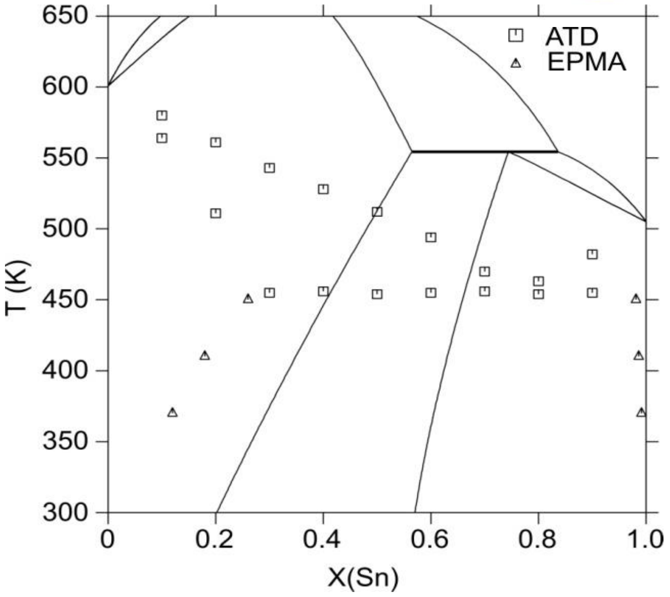


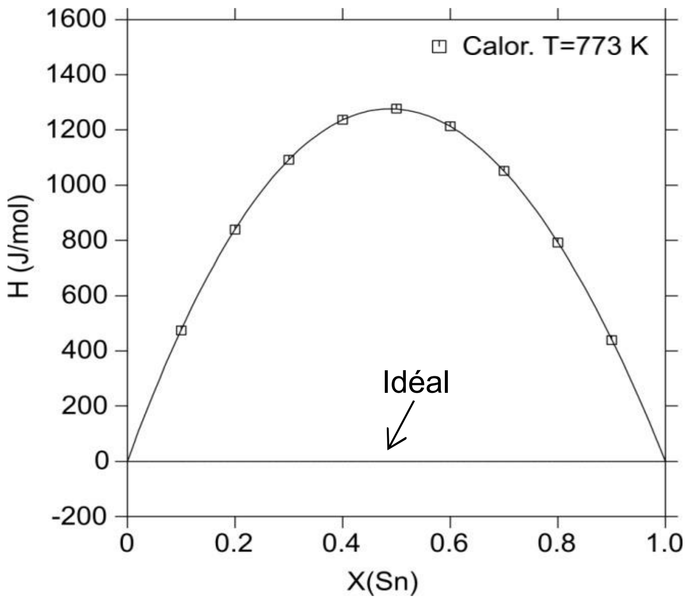
Exemple d’application : système Pb-Sn

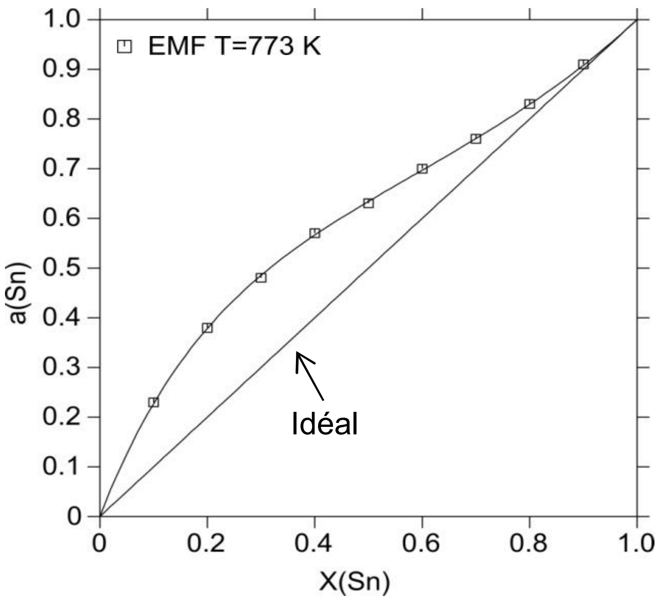
$$\text{LIQ}\left[\begin{array}{l} {}^{0}a^{LIQ} = 5123 \\ {}^{0}b^{LIQ} = 1{,}621 \\ {}^{1}a^{LIQ} = 245 \end{array}\right.$$

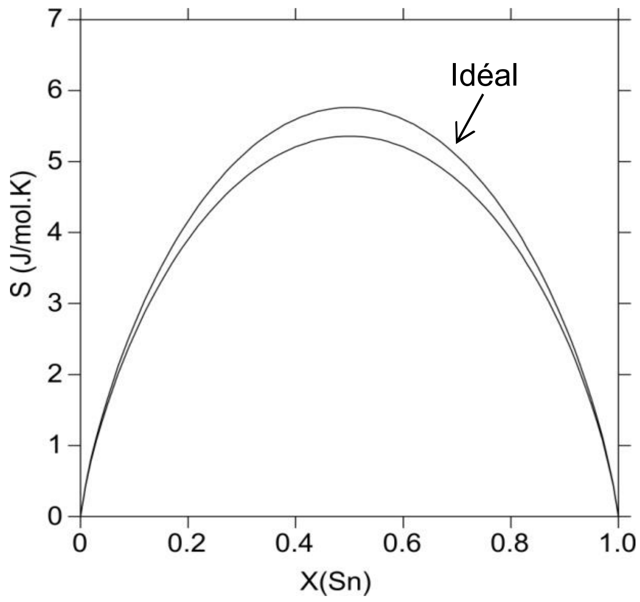
$$\text{FCC}\left[\begin{array}{l} {}^{0}a^{FCC} = 0 \\ {}^{0}b^{FCC} = 0 \end{array}\right.$$

$$\text{BCT}\left[\ {}^{0}a^{BCT} = 0\right.$$



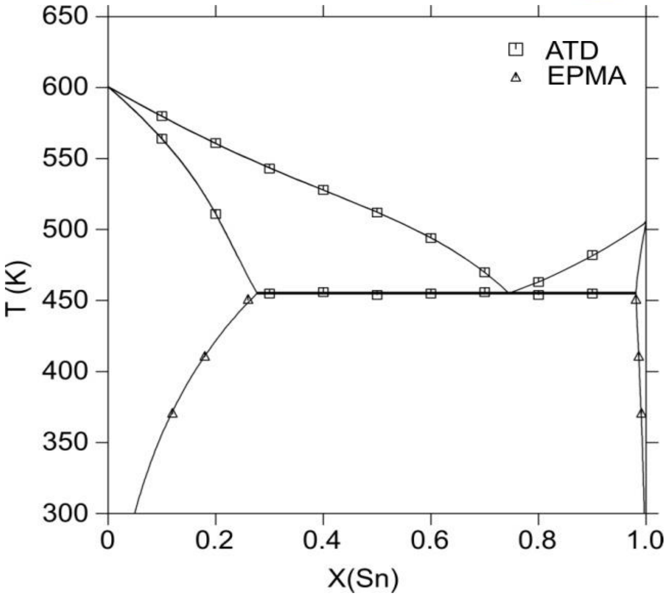


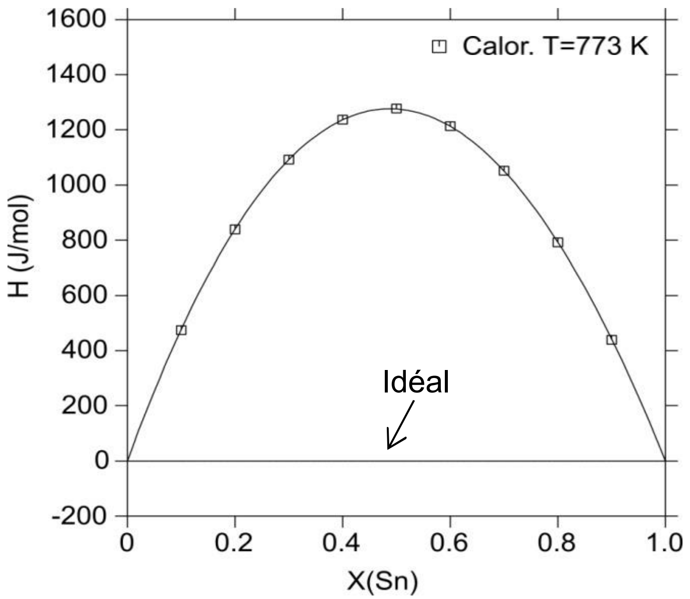


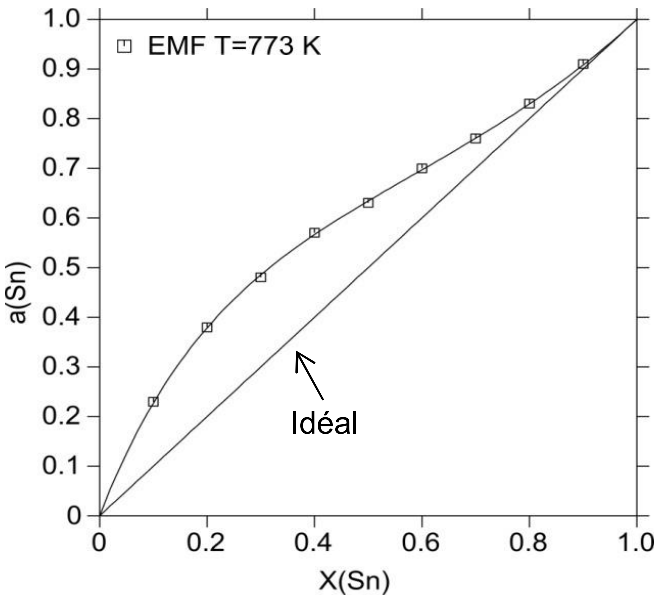


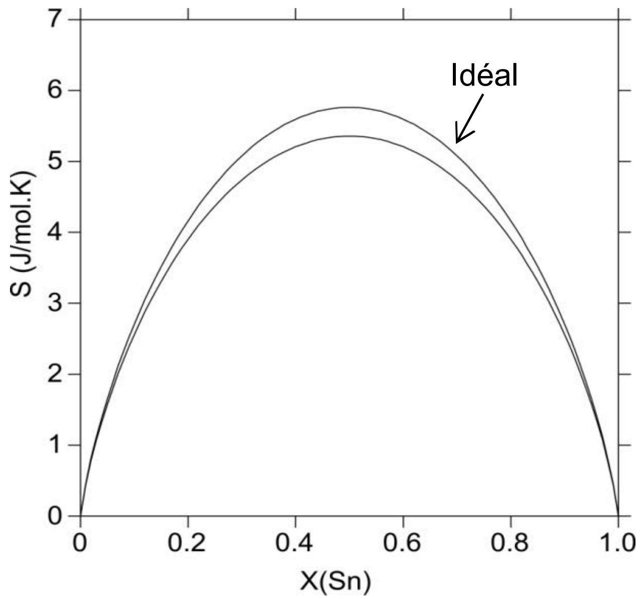
Exemple d'application : système Pb-Sn

$$
\text{Solution}\begin{cases}
\text{LIQ} & \begin{cases} {}^{0}a^{LIQ} = 5123 \\ {}^{0}b^{LIQ} = 1{,}621 \\ {}^{1}a^{LIQ} = 245 \end{cases} \\
\text{FCC} & \begin{cases} {}^{0}a^{FCC} = 4780 \\ {}^{0}b^{FCC} = 2{,}136 \end{cases} \\
\text{BCT} & \begin{cases} {}^{0}a^{BCT} = 12555 \end{cases}
\end{cases}
$$





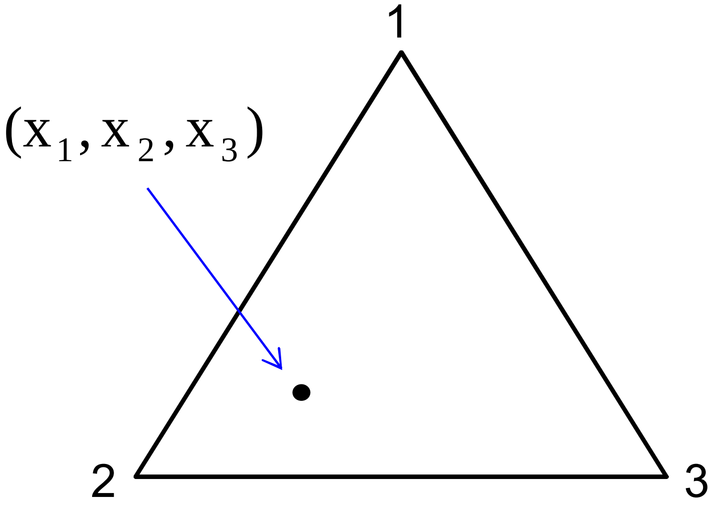




Modèles thermodynamiques - solution désordonnée ternaire

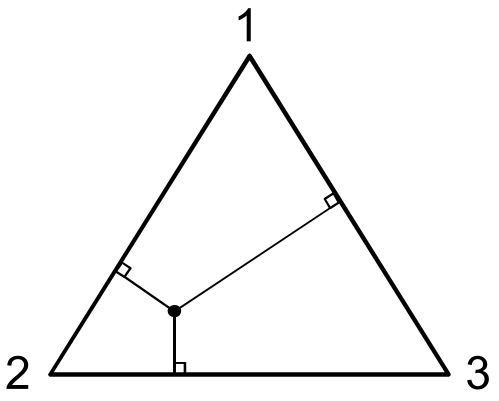
$$\underbrace{x_1+x_2+x_3=1 \qquad + \qquad \left[\begin{array}{l} {}^{ex}G_{12}(X_1,X_2)\\ {}^{ex}G_{13}(X_1,X_3)\\ {}^{ex}G_{23}(X_2,X_3)\end{array}\right.}_{}$$

$$G(x_1,x_2,x_3)=f\left[G_{12}(X_1,X_2),G_{13}(X_1,X_3),G_{23}(X_2,X_3)\right]$$



Estimation ternaire (1,2,3)

Muggianu



$$\begin{aligned} G = {} & \frac{4x_1x_2}{(2x_1+x_3)(2x_2+x_3)}G_{12}\left(x_1+\frac{x_3}{2},x_2+\frac{x_3}{2}\right)\\ & +\frac{4x_1x_3}{(2x_1+x_2)(2x_3+x_2)}G_{13}\left(x_1+\frac{x_2}{2},x_3+\frac{x_2}{2}\right)\\ & +\frac{4x_2x_3}{(2x_2+x_1)(2x_3+x_1)}G_{23}\left(x_2+\frac{x_1}{2},x_3+\frac{x_1}{2}\right) \end{aligned}$$

Modèles thermodynamiques - solution désordonnée ternaire

Formalisme de Redlich-Kister – Muggianu

$$
\begin{aligned}
{}^{ex}G^{\varphi} = {} & x_1\,x_2 \sum_{3=0} \boxed{{}^{3}L^{\varphi}_{1,2}}\,(x_1 - x_2)^3 \\
& + x_1\,x_3 \sum_{3=0} \boxed{{}^{3}L^{\varphi}_{1,3}}\,(x_1 - x_3)^3 \\
& + x_2\,x_3 \sum_{3=0} \boxed{{}^{3}L^{\varphi}_{2,3}}\,(x_2 - x_3)^3
\end{aligned}
\quad + \quad
x_1\,x_2\,x_3\left({}^{0}L^{\varphi}_{1,2,3}\,x_1 + {}^{1}L^{\varphi}_{1,2,3}\,x_2 + {}^{2}L^{\varphi}_{1,2,3}\,x_3\right)
$$

ou

$$x_1\,x_2\,x_3\,L^{\varphi}_{1,2,3}$$

Paramètres d'interaction ternaire

$${}^{3}L^{\varphi}_{i,j,k} = \underbrace{{}^{3}a^{\varphi}_{i,j,k}}_{\uparrow} + \underbrace{{}^{3}b^{\varphi}_{i,j,k}}_{\uparrow}\,T$$

Coefficients à optimiser

Paramètres d'interaction binaire

$${}^{3}L^{\varphi}_{i,j} = {}^{3}a^{\varphi}_{i,j} + {}^{3}b^{\varphi}_{i,j}\,T$$

Exemple d'application : alliages de vanadium

Mise au point de revêtements protecteurs pour le gainage du combustible nucléaire en alliage de vanadium V4Cr4Ti destiné aux RNR-Na

Thèse N. CHAIA

Exemple d’application : alliages de vanadium - contexte

Développement de revêtements protecteurs contre l’oxydation de type $CrSi_2$

Optimisation du dépôt par la connaissance des activités des différentes espèces

Etude du système V-Cr-Ti-Si

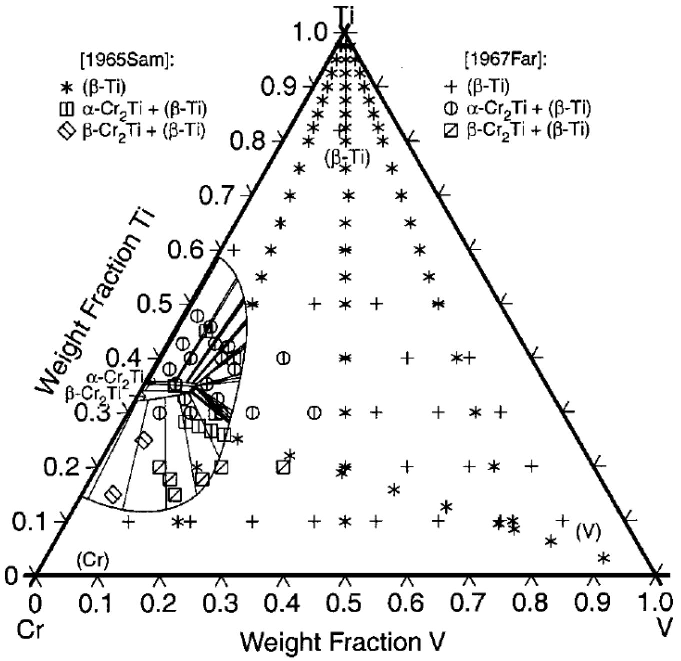
Sous-systèmes

- V-Cr-Ti
- V-Cr-Si
- V-Ti-Si
- Cr-Ti-Si

- Cr-Si
- Cr-Ti
- Ti-Si
- Ti-V
- V-Cr
- V-Si

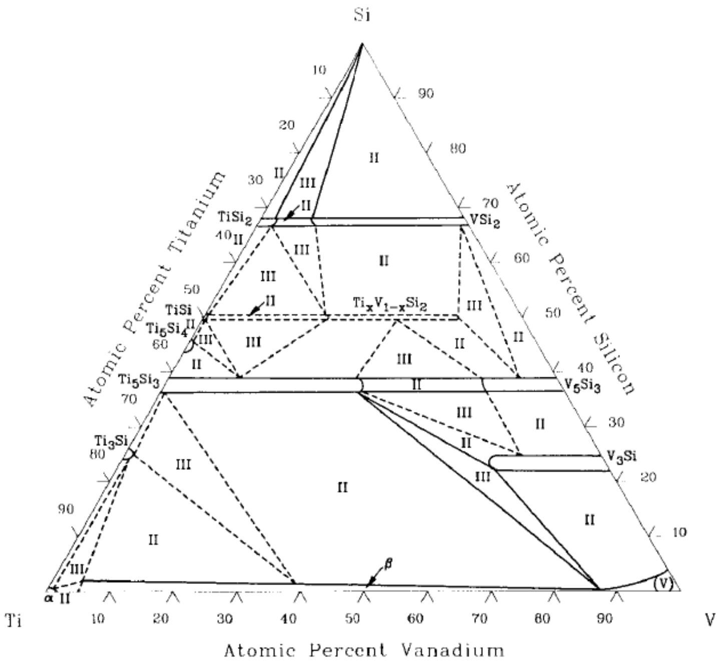
Exemple d'application : alliages de vanadium - bibliographie

Cr-Ti-V 1200°C



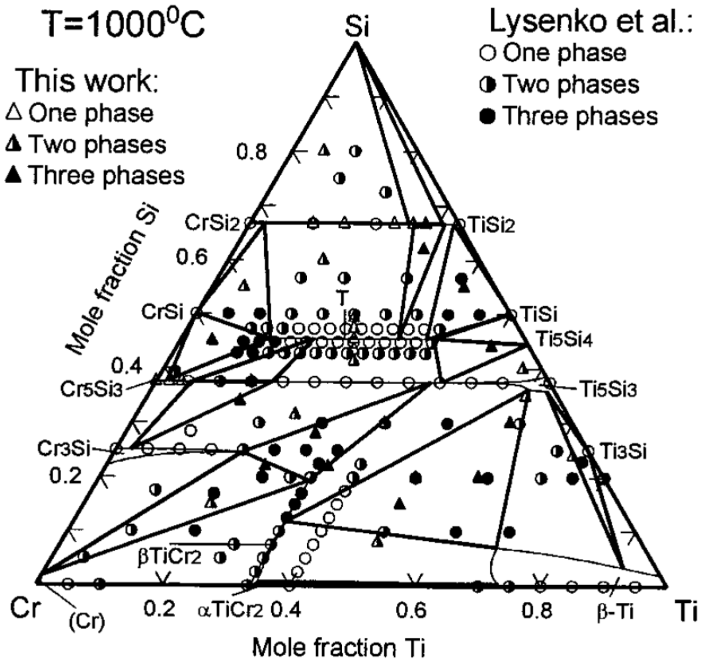
Ghosh
JPE 2002

Ti-Si-V 800°C


Si
Ti
V
Atomic Percent Titanium
Atomic Percent Silicon
Atomic Percent Vanadium
TiSi2
VSi2
TiSi
Ti5Si4
TixV1-xSi2
Ti5Si3
V5Si3
Ti3Si
V3Si
α
β
(V)
I
II
III
10
20
30
40
50
60
70
80
90

Enomoto
JPE 1992

Cr-Ti-Si 1000°C

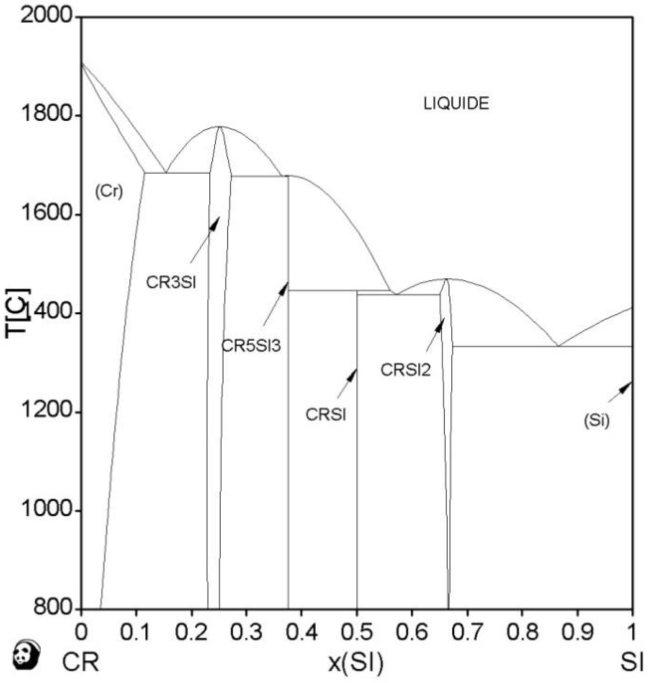


Du Schuster
ScandinavianJMetall 2002

Etude du système V-Cr-Si

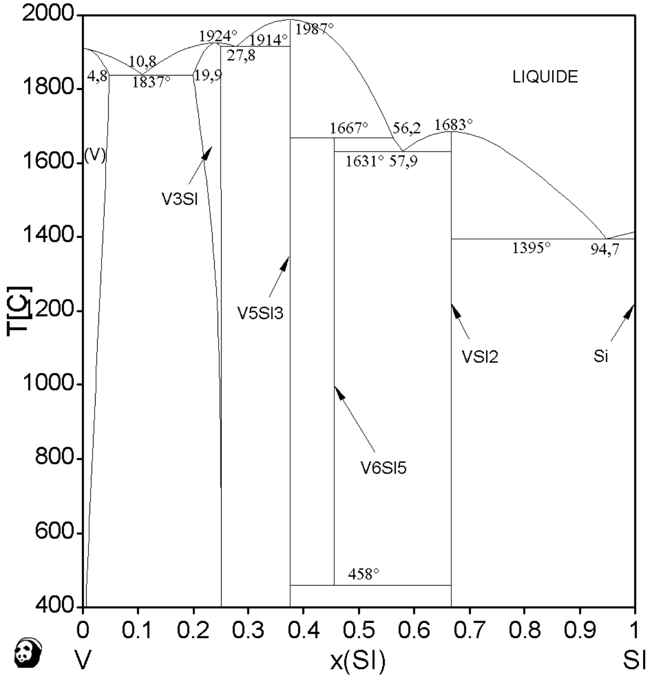
Exemple d'application : alliages de vanadium - bibliographie

Cr-Si



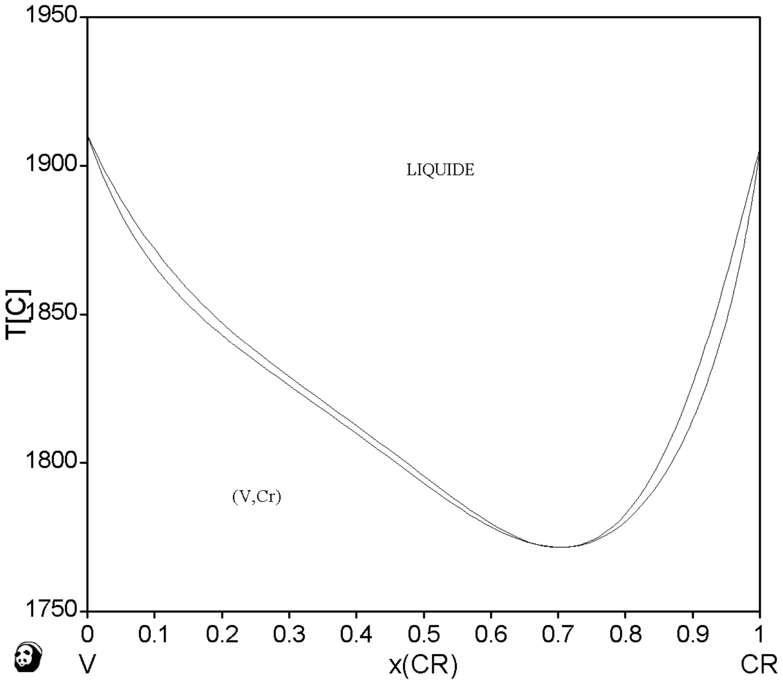
Villela 2011

V-Si



Zhang *et al.* 2009

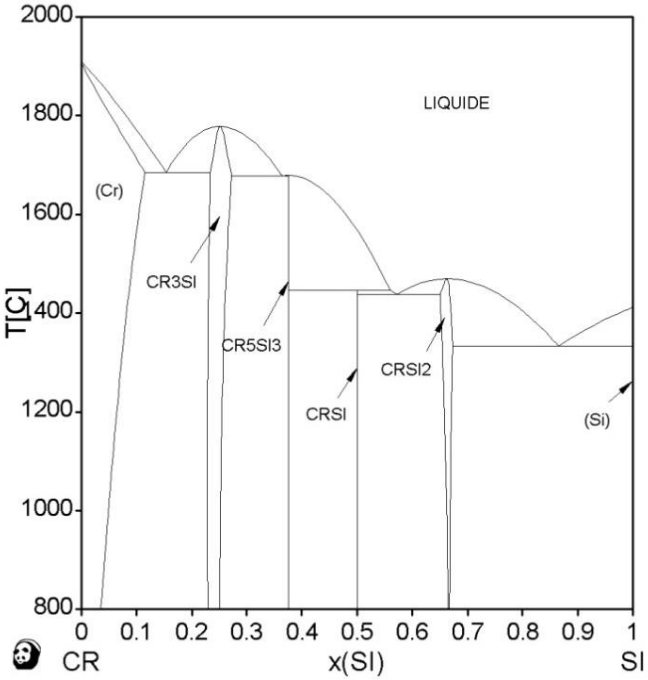
V-Cr



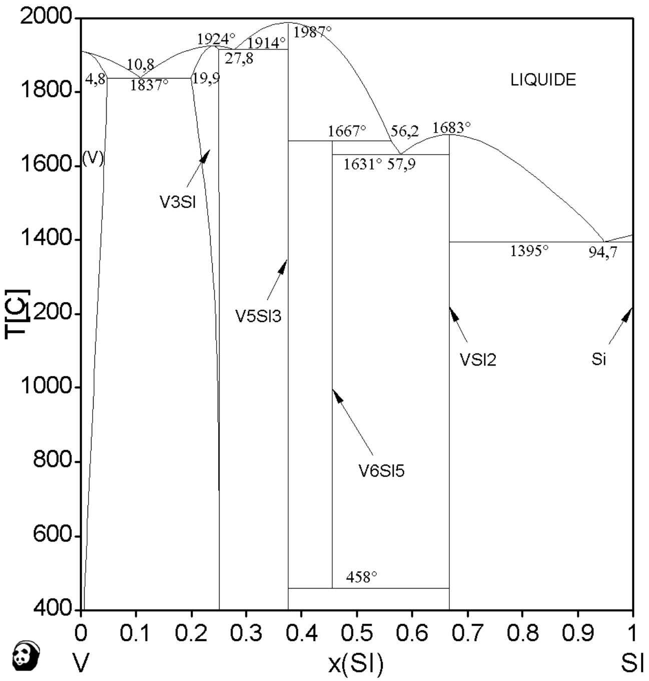
Ghosh 2002

Exemple d’application : alliages de vanadium - bibliographie

Cr-Si



V-Si



Phases isomorphes

$CrSi_2$
VSi_2 → $(Cr,Si,V)Si_2$

Cr_5Si_3
V_5Si_3 → $(Cr,V)_5Si_3$

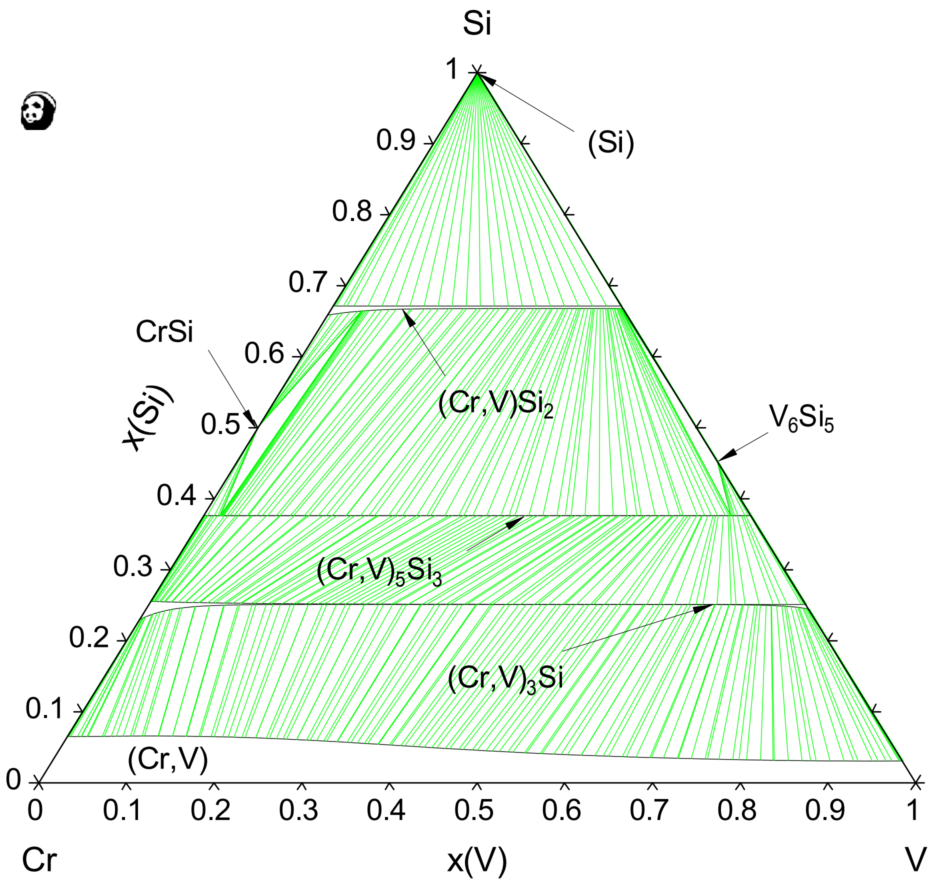
Cr_3Si
V_3Si → $(Cr,Si,V)_3Si$

↓

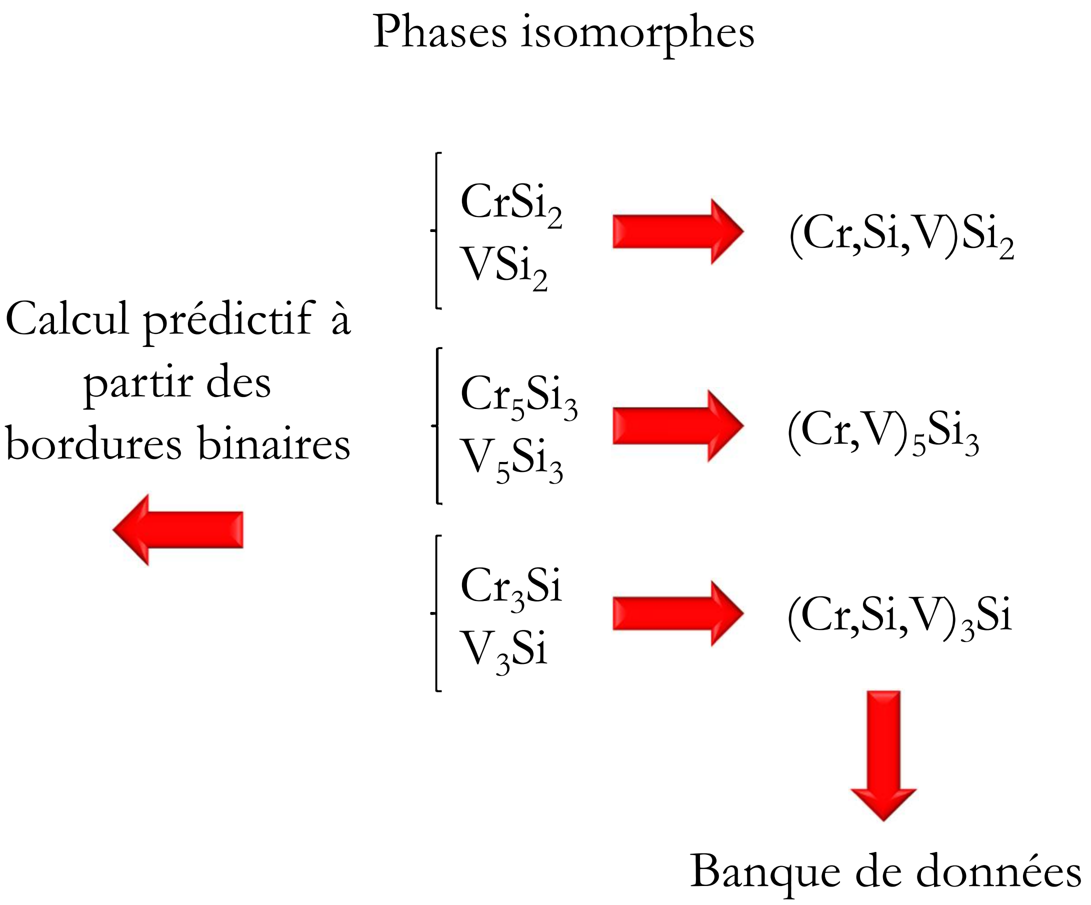
Banque de données

→ **Création dôune banque ternaire à partir des trois sous-systèmes**

Exemple d'application : alliages de vanadium – calcul prédictif



Section à 1200°C



Phases isomorphes

Calcul prédictif à partir des bordures binaires

$CrSi_2$, VSi_2 → $(Cr,Si,V)Si_2$

Cr_5Si_3, V_5Si_3 → $(Cr,V)_5Si_3$

Cr_3Si, V_3Si → $(Cr,Si,V)_3Si$

Banque de données

Exemple d’application : alliages de vanadium – données expérimentales

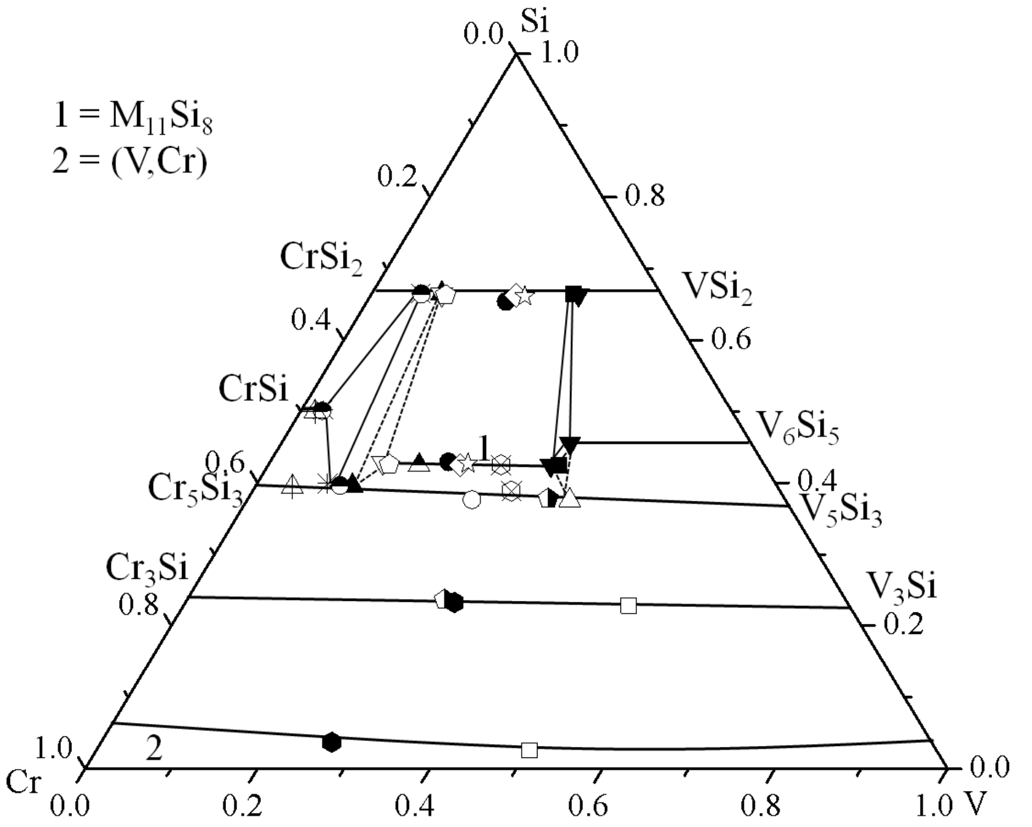
Recuits 1200°C + caractérisations

Solutions solides $(Cr,V)_xSi_y$ confirmées

Solubilité ternaire à x_{Si} constant

CrSi et V_6Si_5

Phase ternaire $(Cr,V)_{11}Si_8$

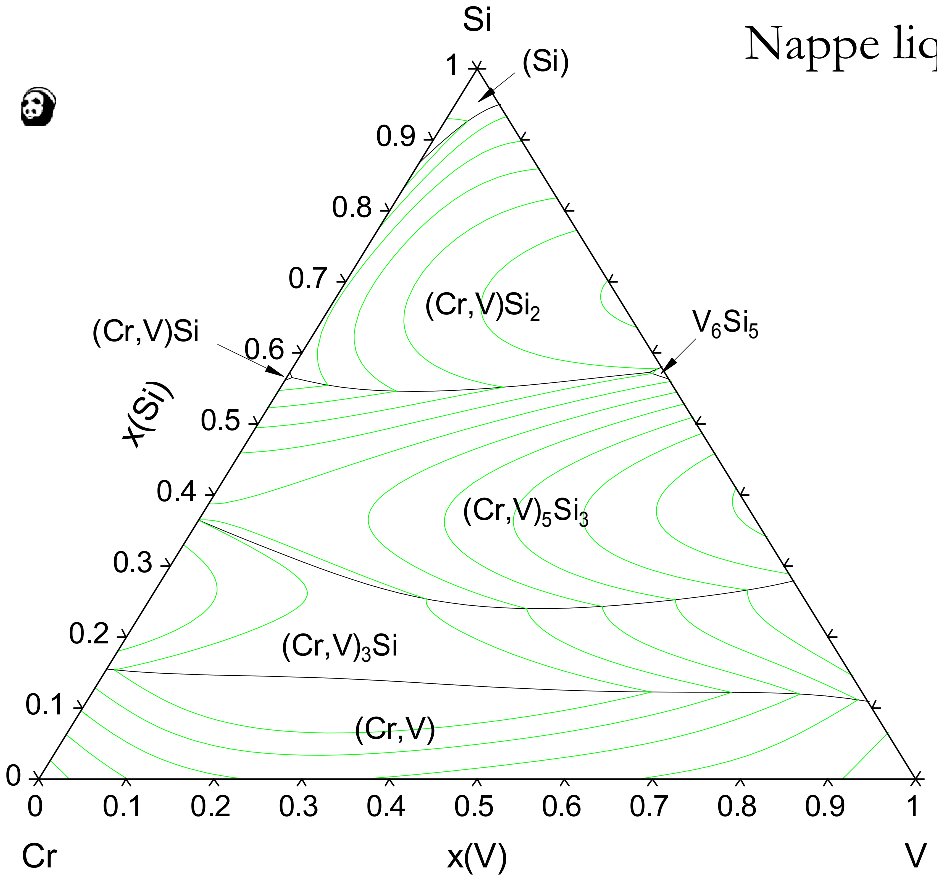


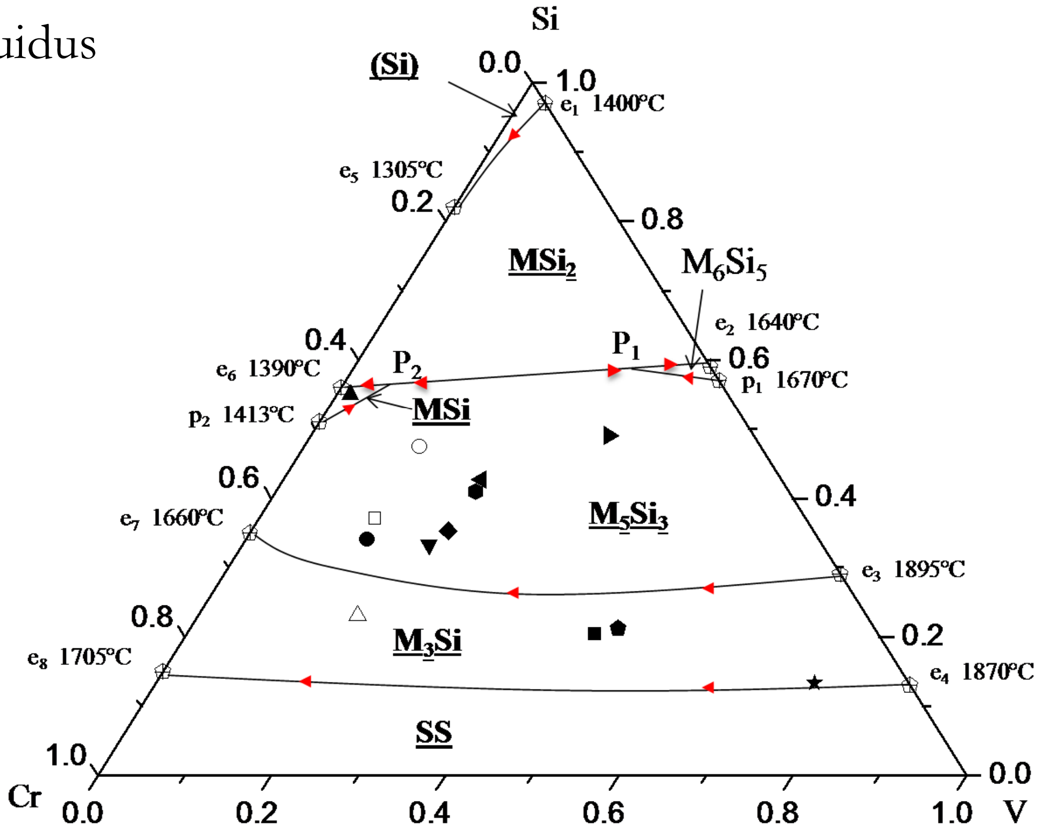
Exemple d’application : alliages de vanadium – données expérimentales

Calcul prédictif à partir des bordures binaires

As-cast + caractérisations (IJL)
+ interprétations (DEMAR)

Nappe liquidus





Exemple d’application : alliages de vanadium – choix des modèles

Phases intermédiaires → Modèle des sous-réseaux

Solutions solides $(Cr,V)_xSi_y$ confirmées

Phases à x_{Si} constant

CrSi et V_6Si_5 →

- $(Cr,V)Si$ — ${}^{ref}G^{(Cr,V)Si}_{V:Si}$ — ${}^{3}L^{(Cr,V)Si}_{Cr,V:Si}$
- $(Cr,V)_6Si_5$ — ${}^{ref}G^{(Cr,V)_6Si_5}_{Cr:Si}$ — ${}^{3}L^{(Cr,V)_6Si_5}_{Cr,V:Si}$

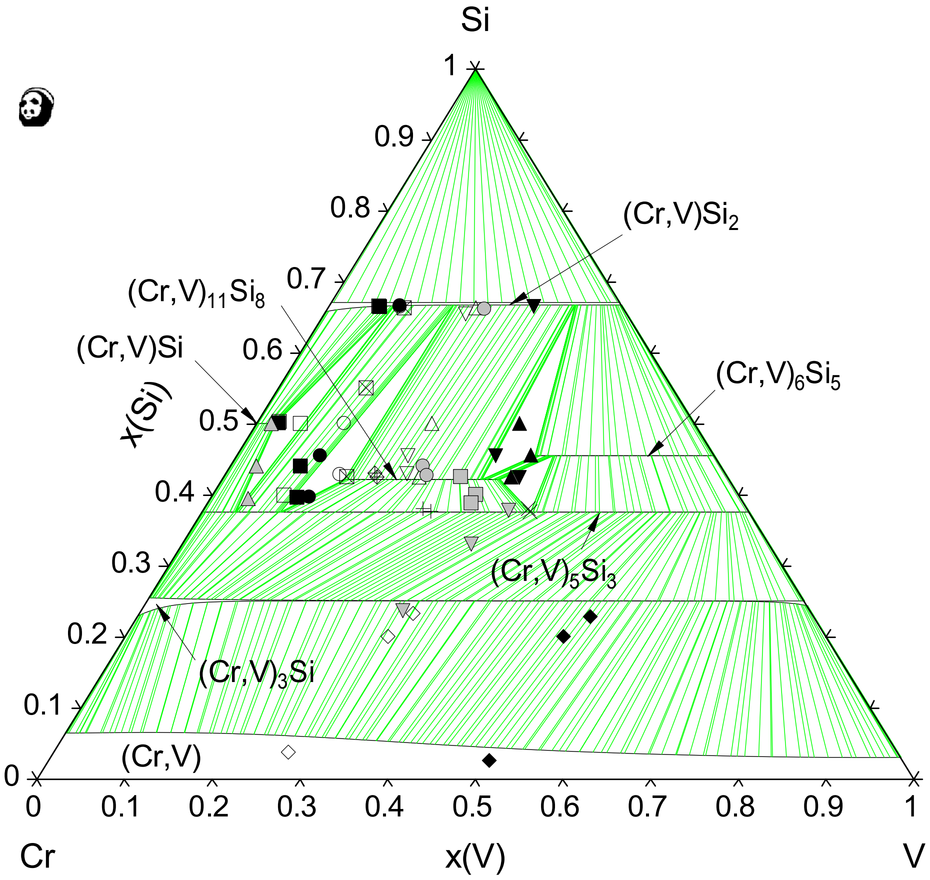
$(Cr,V)_{11}Si_8$ → $(Cr,V)_{11}Si_8$

- ${}^{ref}G^{(Cr,V)_{11}Si_8}_{Cr:Si}$ — ${}^{3}L^{(Cr,V)_{11}Si_8}_{Cr,V:Si}$
- ${}^{ref}G^{(Cr,V)_{11}Si_8}_{V:Si}$

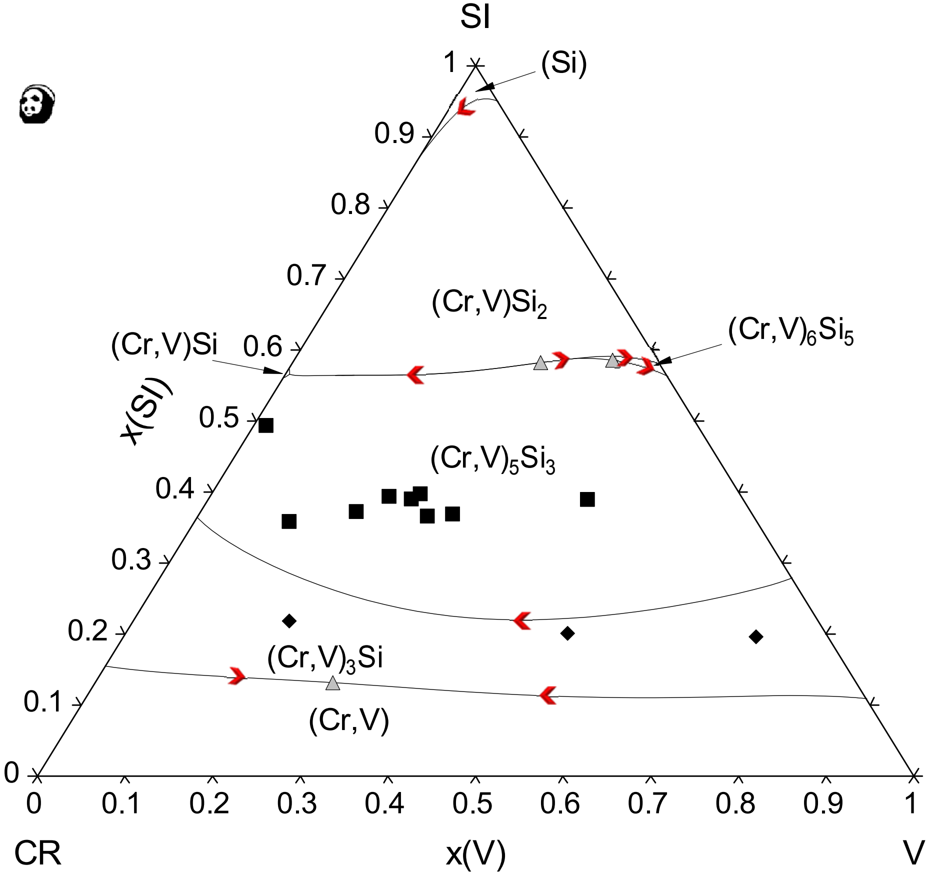
Phase liquide → ${}^{3}L^{liquide}_{Cr,Si,V}$

Exemple d'application : alliages de vanadium – optimisation

Résultat de la modélisation



Section à 1200°C



Nappe liquidus

Conclusions

- Méthode Calphad permet la description de systèmes multiconstitués

  → à partir d'un minimum de données expérimentales
    - diagrammatiques
    - thermodynamiques

- La base de données permet l'accès à des grandeurs non mesurées

- La base de données permet l'extrapolation à des systèmes d'ordre supérieur

➡ La fiabilité du calcul dépend de la qualité de base de données

➡ de son existence

Conclusions

- Différents logiciels thermodynamiques disponibles sur le marché :

  Thermocalc
  Factsage
  Pandat

- Des bases de données commerciales sont aussi disponibles

  Base Fe, Base Al
  Base Ni, Base Ti
  Oxydes
  Sels
  …