

Corrosion et protection des
matériaux à haute température

© TRANSVALOR - Presses des MINES, 2011

60, boulevard Saint-Michel - 75272 Paris Cedex 06 - France

email : presses@ensmp.fr

<http://www.pressesdesmines.com>

ISBN : 978-2-911256-54-7

Dépôt légal : 2011

Achévé d'imprimer en 2011 (Paris)

Tous droits de reproduction, de traduction, d'adaptation et d'exécution réservés pour tous les pays.

Ecole thématique

Corrosion et protection des matériaux à haute température

Porquerolles, 30 mai – 4 juin 2010

Comité d'organisation :

Fanny Balbaud	CEA, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse
Clara Desgranges	CEA, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse
Cécilie Duhamel	MINES ParisTech, Centre des Matériaux UMR-CNRS 7633
Loïc Marchetti	CEA, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse
Laure Martinelli	CEA, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse
Régine Molins	MINES ParisTech, Direction de la Recherche
Stéphane Perrin	CEA, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse
Fabien Rouillard	CEA, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse

Collection Sciences de la matière

Dans la même collection :

- Alain Thorel
Un certain regard sur les matériaux
- Eric Felder, Pierre Montmitonnet
(editors)
Tribology of manufacturing processes
volume 1
volume 2
*Proceedings of the 4th International
Conference on Tribology in
Manufacturing Processes*
- E. Andrieu, C. Blanc, J. Chêne, M.
Fregonese, L. Marchetti, F. Martin,
G. Odemer, R. Oltra
*Interactions hydrogène-matériaux
et corrosion-déformation*
*Recueil des journées Jeunes Chercheurs
2010*
- Textes de Charles Crussard réunis et
commentés par Jacques Friedel, Jean
Philibert, Jean Plateau et Gilles Pomey
*L'œuvre scientifique de Charles Crussard
1916-2008*
- Editors : D. Jeulin, S. Forest
Continuum models and discrete systems
*CMDS 11 Proceedings of the
International Symposium held in Paris
July 30th–August 2nd 2007*
- François Delamare
Bleus en poudre
*De l'Art à l'Industrie 5000 ans
d'innovations*
- Bernard Jaoul
*Etude de la plasticité et application
aux métaux*
- J. Besson, D. Moinereau, D. Steglich
Euromech – Mecamat 2006
*9th European Mechanics of Materials
Conference*
- Samuel Forest
*Milieux continus généralisés et matériaux
hétérogènes*
- C. Berdin, J. Besson, S. Bugat,
R. Desmorat, F. Feyel, S. Forest, E.
Lorentz, E. Maire, T. Pardoen, A. Pineau
et B. Tanguy
under the supervision of Jacques Besson
Local approach to fracture
- Collectif coordonné par Eric Felder
Surfaces, tribologie et formage
des matériaux
*Mélanges offerts à François Delamare
pour son 60^e anniversaire*
- Sous la direction de : Alain Thorel,
Jacques Masounave et Michel Suéry
*Intérêts technologiques et marchés
potentiels des composites à matrice
métallique*
Les actes du colloque
- André Rousset
Gargamelle et les courants neutres
*Témoignage d'une découverte
scientifique*
- Coordonnateurs : J.L. Chenot
et F. Delamare
*La mise en forme des matériaux
Vingt ans de recherche au Cemef
Actes de colloque*

AVANT-PROPOS

Le choix d'un matériau pour une application donnée nécessite de s'assurer de sa durabilité dans ses conditions d'emploi, en particulier environnementales. Ceci est particulièrement vrai pour les systèmes destinés à travailler à chaud dans des atmosphères corrosives. Pour cela, la connaissance et la compréhension des phénomènes de corrosion et d'oxydation, de vieillissement et d'endommagement sont indispensables afin de prévoir la durée de vie des structures et de proposer des solutions de protection adaptées. L'étude de la corrosion à haute température est par conséquent un sujet fortement interdisciplinaire, à l'interface de la physico-chimie des matériaux métalliques et céramiques et de la mécanique.

Depuis 1981, 11 écoles thématiques ont été dédiées à la corrosion des matériaux sous toutes ses formes et à sa prévention. Cependant, parmi l'ensemble de ces écoles, seule une, datant de 1985 fut consacrée spécifiquement à la corrosion à haute température : l'école d'hiver de Piau-Engaly organisée par F. Dabosi et G. Béranger. 25 ans plus tard, une nouvelle école thématique sur ce sujet s'imposait donc.

L'organisation d'une école thématique sur la « corrosion et protection des matériaux à haute température » était l'une des priorités affichées de la commission « corrosion haute température et protection » du CEFRACOR. En effet, dès sa réunion de lancement début 2008, une forte demande de formation des participants tant académiques qu'industriels a été exprimée. Le dispositif « école thématique » a paru être la formule la plus adaptée puisqu'il permettait d'allier des cours pédagogiques sur les fondements physico-chimiques de la corrosion à haute température et un état de l'art sur le développement de nouvelles approches d'étude de ce phénomène liées à l'apparition de nouveaux outils de modélisation et de caractérisation. Enfin, il permettait d'instaurer un véritable échange et d'assurer un transfert de connaissances entre participants et intervenants, entre communautés scientifiques diverses mais complémentaires ainsi qu'entre partenaires académiques et industriels.

L'Ecole « Corrosion et protection des matériaux à haute température » s'est tenue du 30 mai au 04 juin 2010 à Porquerolles. Elle a rassemblé 128 participants dont 29 conférenciers. Elle a été reconnue comme école thématique du CNRS et à ce titre a bénéficié du soutien de la formation permanente du CNRS (Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes). Elle a également bénéficié du soutien financier du groupe Veolia. Que ces organismes en soient ici remerciés.

Cette école visait à faire le point sur l'état de l'art des développements scientifiques et technologiques concernant le comportement des matériaux à haute température sous environnement agressif, dans différents domaines tels que l'énergie, l'aéronautique, la chimie ou l'automobile. L'objectif était de fournir aux participants les outils pédagogiques nécessaires pour :

- appréhender la corrosion à haute température via la compréhension des mécanismes.
- proposer et mettre au point des solutions de protection des structures en agissant soit sur les matériaux eux-mêmes, soit sur l'environnement.

Cet ouvrage repose sur les différents exposés proposés dans le cadre de cette école. Les premières contributions traitent des notions de base nécessaires à l'étude de la corrosion à haute température. La phénoménologie et la cinétique des processus de corrosion à haute température ainsi que les outils expérimentaux et de modélisation utiles à son étude sont ensuite développés. Puis sont abordées les solutions de lutte et de protection contre la corrosion à haute température. Enfin, des études de cas industriels sont décrites.

Nous remercions les différents auteurs pour leur contribution et sans qui la réalisation de cet ouvrage n'aurait pas été possible ainsi qu'Odile Adam pour la vérification de l'ensemble des références mentionnées.

COUT DE LA CORROSION : UNE APPROCHE MACRO-ECONOMIQUE ET METALLURGIQUE...

*S. CHEVALIER,
LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE,
UMR 5209 CNRS, UNIVERSITE DE BOURGOGNE, DIJON.*

1 INTRODUCTION

La dégradation des matériaux métalliques lorsqu'ils sont soumis à une atmosphère agressive nécessite de les remplacer ou de les protéger. Car il existe une règle clairement établie dans le domaine de la corrosion : on ne peut stopper les phénomènes de corrosion ; au mieux, ils peuvent être ralentis... Partant de ce constat, l'objectif premier de la communauté scientifique travaillant dans le domaine est de comprendre les phénomènes de corrosion, afin de mieux les anticiper et ainsi de changer les pièces métalliques au moment propice. Tout cela représente un coût considérable ; il est estimé en France à 4% du produit national brut. Aux Etats-Unis, chaque heure, ce sont environ 500 kg d'acier qui sont détruits par la corrosion.

Lorsque l'on évoque la dégradation des matériaux métalliques par la corrosion, tous les modes de corrosion sont pris en compte, englobant aussi bien la corrosion électrochimique que la corrosion à haute température (dite « sèche »). Les phénomènes inhérents à chaque type de corrosion sont totalement différents, mais ils conduisent tous à la destruction du matériau [1-4]. Dans le domaine de la corrosion à haute température, les enjeux majeurs concernent la durabilité des matériaux métalliques dans la production d'énergie et les transports. On peut citer l'exemple des centrales thermiques, des turbines à gaz, des centrales nucléaires, des piles à combustibles ou des turbines pour l'aéronautique. La liste est bien évidemment non exhaustive et cette école thématique sur la corrosion et la protection des matériaux à haute température a parfaitement montré l'amplitude des travaux menés dans le domaine.

Les clés de la protection vis-à-vis de la corrosion à haute température sont multiples. Mais, il est clairement établi que les matériaux les plus performants sont ceux capables de former, en cours de service, des couches d'oxydes couvrantes et continues (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , ...) constituant des barrières protectrices vis-à-vis des gaz agressifs [5-6]. Le comportement des matériaux métalliques est très sensible à la gamme de températures dans laquelle ils sont utilisés, mais également à leur environnement. Ainsi, les modes de corrosion ne sont pas les mêmes selon que l'espèce agressive est de l'air, de la vapeur d'eau, du soufre ou du chlore. Or, les conditions d'utilisation conduisent le plus souvent à des phénomènes de corrosion mixtes (corrosion par plusieurs gaz, par des condensats, érosion-corrosion, etc.), ce qui rend très complexe leur compréhension. On peut citer par exemple les phénomènes intervenant au niveau des unités de valorisation énergétique des déchets dans lesquelles les phénomènes de corrosion sont multiples et dépendent fortement du combustible utilisé, c'est-à-dire nos déchets.

Les alliages à base fer, nickel ou cobalt et contenant des teneurs ajustées en Cr et/ou Al, constituent les matériaux susceptibles de former les couches d'oxyde précitées. On parlera ainsi d'alliages chromino-formeurs s'ils contiennent plus de 12% en masse de chrome et d'alumino-formeurs s'ils contiennent au moins 5% en masse d'aluminium, le plus souvent ajouté en même temps que l'élément chrome. Des éléments en plus faible teneur augmentent les qualités protectrices des couches d'oxydes ainsi formées : ce sont les éléments dits « réactifs » (Y, Zr, La, Ce,...), le silicium, le manganèse,... On ne peut donc pas découpler le coût de la corrosion à haute température du coût des matières premières constituant les matériaux métalliques utilisés en conditions agressives à haute température. Les évolutions macro-économiques et géopolitiques influencent fortement le cours des matières premières et se répercutent directement sur le coût lié à la corrosion à haute température.

2 DE LA NECESSITE D'AVOIR UNE CULTURE « ECONOMIQUE » DE LA METALLURGIE

Lors de la définition d'un cahier des charges, le choix d'un matériau métallique est lié à plusieurs critères : propriétés mécaniques, masse volumique, mise en forme, résistance à la corrosion, mais également coût [7]. L'évolution du cours des métaux a donc une influence considérable sur le choix des matériaux métalliques. Ainsi, l'envol du prix des métaux en 2006 a eu un impact important sur leur utilisation. Ainsi, en Mai 2006, les métaux ont atteint des sommets historiques. Entre 2003 et 2006, le prix des métaux s'est « envolé » : + 353% pour le zinc, +248% pour le nickel, +226% pour le cuivre et +150% pour le minerai de fer. La crise économique mondiale fin 2008 a engendré une forte chute du cours des métaux. Mais dès 2009, les hausses des coûts sont de nouveau d'actualité et concernent le plomb (+ 161%), le cuivre (+ 151%) ou le palladium (+119%).

Si nous considérons le cas du nickel, le Tableau 1 montre l'évolution de son cours pour 3 années symboliques : 2008 qui constitue, jusqu'à présent l'année de tous les records (avec un maximum atteint au printemps 2008), 2009 qui correspond à la crise économique et Juin 2010, date de l'école thématique sur la corrosion et la protection des matériaux à haute température.

Avec un record absolu à près de 55 000 \$/tonne, le nickel a posé d'énormes problèmes aux utilisateurs d'alliages à base nickel mais également d'aciers inoxydables austénitiques. En effet, les aciers inoxydables absorbent environ 65% de l'offre de nickel. Le redressement récent de la production d'acier inoxydable justifie l'augmentation significative en 2010 après un « creux » à moins de 9 000 \$/tonne en 2009.

Dans des proportions moindres, l'aluminium et le cuivre, ont connu les mêmes évolutions avec des valeurs « records » en 2008, une diminution de plus de la moitié en 2009 et une reprise en 2010 (Tableau 1). La reprise est moins spectaculaire pour les aciers et le fer en comparaison avec les autres métaux [8-9].

TABLEAU 1 : EVOLUTION DU COURS DE QUELQUES METAUX ENTRE 2006 ET 2010

(Prix en US \$/tonne)	2008	2009	Juin 2010
Nickel	54 000	8 700	21 600
Aluminium	3 300	1 500	2 000
Cuivre	8 200	3 000	6 900
Acier (ronds à béton)	1 200	400	450
Fer	170	50	80
(Prix en US \$/once)			
Platine	2 200	750	1 550
Or	680	700-860	1 200

Pourquoi ces hausses soudaines ? On peut parler d'évolution soudaine car pendant de nombreuses années, les cours des métaux sont restés relativement stables. Prenons l'exemple des produits sidérurgiques pour lesquels l'évolution des prix a été modérée (quasi-stabilité) entre 1982 et 2002. La hausse de 30% du prix de l'acier en 2004 a constitué un événement exceptionnel, comparé aux années de quasi-stabilité antérieures.

Plusieurs éléments permettent de comprendre les hausses soudaines des prix des métaux. La baisse continue de stocks mondiaux ajoutée à une forte demande de production d'alliages ou d'aciers sont probablement les deux paramètres déterminants des évolutions rapides et fortes du cours des métaux. La théorie générale proposée par l'économiste Keynes [10, 11] permet de lier directement la demande, l'offre et le coût. Selon Keynes, l'offre du bien est fonction croissante du prix du bien considéré et la demande est fonction décroissante de ce même prix. Ainsi, il apparaît que lorsque la demande surpasse l'offre, le coût augmente. Cette théorie date de 1936, mais peut s'appliquer encore aux marchés du 21^{ème} siècle.

L'augmentation de la demande est très liée aux besoins croissants des pays émergents. On considère généralement que la Chine, l'Inde et le Brésil constituent les principaux pays en voie de développement rapide et aux besoins considérables, notamment en matière d'énergie et de transport. On parle même parfois de « l'ogre chinois » [8]. La comparaison de la consommation en matières premières entre la Chine et les Etats-Unis de 1995 à 2008 montre une ruée sur les matières premières de ce pays du sud-est asiatique. Si on considère l'exemple du nickel : le redressement récent de la production mondiale d'acier inoxydable a pour conséquence immédiate une augmentation des cours du nickel, qui atteint 21 600 \$/tonne au printemps 2010. L'offensive chinoise vise également à prendre position dans les gisements étrangers de ressources minérales, que ce soit dans le domaine de l'or, de l'acier ou du cuivre ; cette démarche permet de

sécuriser une partie des approvisionnements du pays en matière première. Il apparaît clairement que la forte demande en Asie, en particulier en Chine, rythme les prix des métaux.

Cette répercussion de la demande sur le prix d'un matériau s'est avérée très spectaculaire dans le cas du platine. Descendu à 750 \$/once (pour rappel, une once est égale à 31 g) au moment de la crise mondiale et directement impacté par la chute des ventes d'automobiles, il est l'un des premiers métaux à voir son prix ré-augmenter grâce aux primes à la casse mises en place dans de nombreux pays et permettant la vente massive de véhicules neufs, qui contiennent des platinoïdes, principalement au niveau des pots d'échappement catalytiques. Le platine atteint ainsi la barre des 1550 \$/once au printemps 2010 (Tableau 1).

Les évolutions des prix des métaux apparaissent donc clairement liées à la variabilité des stocks en matières premières, aux enjeux macroéconomiques (forte demande, crise économique, spéculation), mais également aux réponses données et à la réactivité des pays en période de crise. Nous avons cité l'exemple des primes à la casse qui ont redynamiser les ventes de véhicules neufs, mais nous pouvons également considérer le plan de relance chinois ; dès Novembre 2008, le gouvernement chinois a lancé un plan d'investissement de 4 000 milliards de yuan (plus de 450 milliards d'euros, soit 7 % du PIB du pays sur deux ans) pour redynamiser une croissance en perte de vitesse, conséquence de la crise économique mondiale.

Quelles sont les conséquences des hausses des prix des métaux ? Les contrats mettant en jeu de fortes quantités de métaux peuvent contenir des clauses d'ajustement des prix selon le cours du marché. Le prix des constructions en béton armé est ainsi aligné sur le cours de l'acier. L'autre conséquence est une recrudescence des vols de cuivre, de zinc ou d'acier. Attirés par la flambée des prix, de plus en plus de trafiquants volent des métaux, créant un véritable « full métal racket » comme le titrait le journal Libération en 2006 [12].

3 L'OR, LES METAUX PRECIEUX ET LES TERRES RARES

L'or est un cas à part. Considéré comme une valeur refuge, il reste une monnaie de référence et posséder de l'or en temps de crise est une assurance contre les coups durs. Le cours de l'or est resté remarquablement stable de 1792 à 1973, année pendant laquelle il y a eu une envolée des cours. Les deux chocs pétroliers des années 1970 constituent les deux fortes augmentations du prix de l'or. Ce dernier atteint la valeur alors record de 850 \$/once en Janvier 1980. Oscillant ensuite pendant plus de 20 ans entre 300 et 400 \$ l'once, il atteint 676 \$/once en Mai 2006, ce qui représente son niveau le plus élevé depuis 1980. Le World Gold Council prévoyait alors une augmentation jusqu'à 850 \$ au cours des mois suivants. Le Tableau 1 montre que contrairement aux autres métaux, le prix de l'or a continué à augmenter, même au moment de la crise économique de 2008 (entre 700 et 860 \$/once en 2009) pour atteindre 1200 \$ en Juin 2010. La barre des 1500 \$/once a été franchie au printemps 2011. La suprématie de l'Afrique du Sud est désormais révolue. Avec 296 tonnes produites par an, la Chine est le plus grand producteur d'or depuis 2008, devant l'Australie (230 t/an), les Etats-Unis (215 t/an), la Russie (205 t/an) et l'Afrique du Sud (200 t/an) [13]. Les Chinois manifestent un appétit croissant pour le métal jaune ; la conséquence directe est

l'augmentation de la production d'or par les mines chinoises afin de satisfaire la demande à l'intérieur du pays.

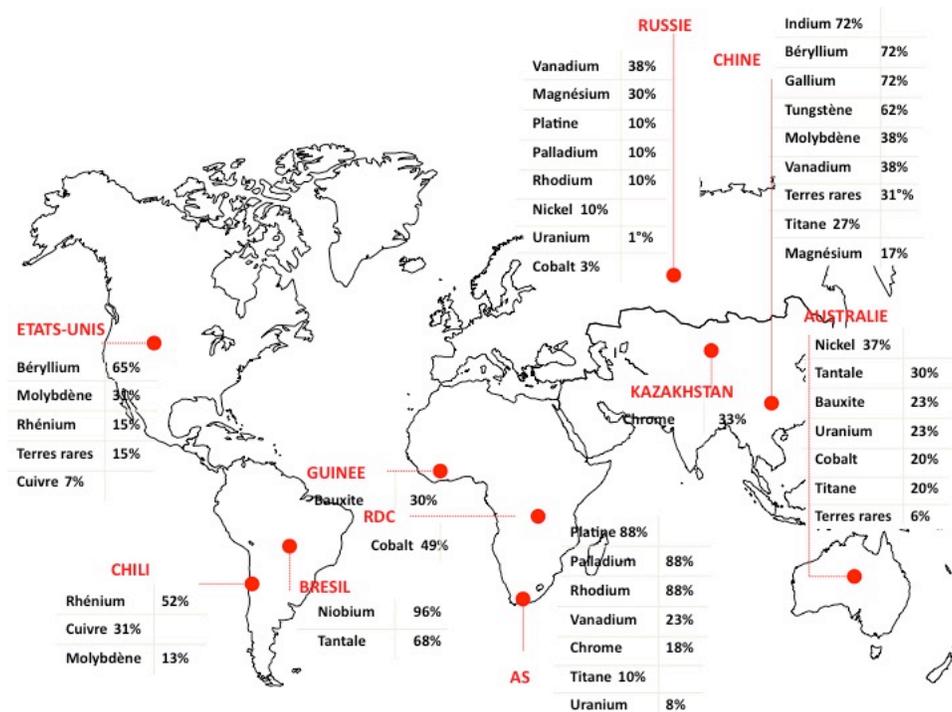


Figure 1 : Estimation des réserves mondiales de métaux stratégiques [14].

La Figure 1 montre l'estimation des réserves mondiales de métaux stratégiques. Le nickel, la bauxite (qui permet d'élaborer l'aluminium et ses alliages), le platine, le palladium et le rhodium (qui servent de catalyseurs, notamment dans les pots d'échappement catalytiques), le titane (qui est largement utilisé pour des applications biomédicales), l'uranium (combustible nucléaire) mais également le béryllium ou les terres rares constituent des matières stratégiques car elles sont utilisées dans de nombreuses applications « hautement technologiques, » civiles ou militaires. Ces métaux sont présents de façon hétérogène à l'échelle du globe, sont chers, le plus souvent rares mais désormais incontournables dans de nombreuses applications (écrans, téléphonie,...) ou comme éléments d'addition de nombreux aciers et alliages.

Une fois encore, la Chine pèse lourd avec des réserves importantes en indium, béryllium, gallium, tungstène. L'Europe ne possède pas de telles ressources ; la France risque de se voir imposer des prix astronomiques et de pâtir d'une rareté, ce qui pénaliserait sa compétitivité. Le bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) s'est vu confié la mission par le ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer de recenser en priorité les problèmes posés par le gallium, le germanium, le niobium et la famille des « terres rares » (Sc, Y et 15 lanthanides). Le recyclage de ces métaux stratégiques constitue une seconde voie de collecte de ces précieux matériaux.

4 LE COUT DE LA CORROSION : APPROCHE GLOBALE

Très peu d'études ont été consacrées à l'étude du coût de la corrosion. La plus aboutie est certainement celle menée par la NACE en 2001 [15]. L'étude concerne le coût de la corrosion aux Etats-Unis ; elle révèle que le total du coût direct de la corrosion atteint 279 Milliards de dollars par an, ce qui représente 3,2 % du PIB des USA. L'étude montre notamment le coût de la corrosion par secteur économique (Figure 2).

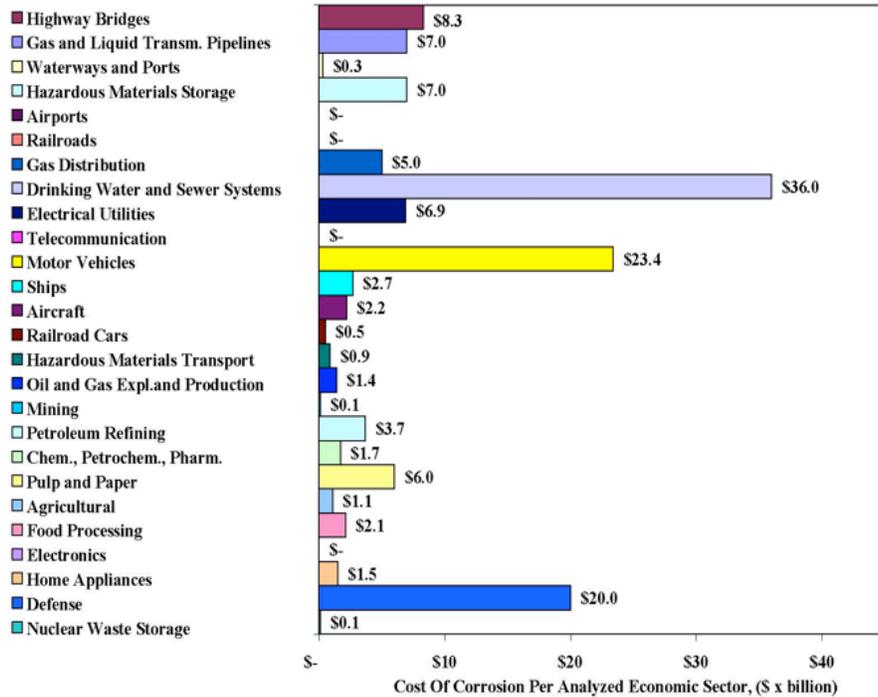


Figure 2 : Coût de la corrosion aux Etats-Unis par secteur économique [15]

L'étude montre que l'utilisation de stratégies préventives doit permettre un meilleur « management » de la corrosion. Parmi les stratégies proposées par l'étude, sont considérées comme prédominantes :

- la prise de conscience accrue des coûts de la corrosion et des économies potentielles,
- le changement de l'idée fausse faisant croire que rien ne peut être fait afin de contrecarrer les effets néfastes de la corrosion,
- les modifications nécessaires des politiques, règlements et pratiques permettant de meilleures économies en matière de corrosion,
- l'amélioration de la formation et de l'éducation auprès des étudiants mais également du personnel salarié,

- la prise en compte des problèmes liés à la corrosion dès la conception,
- la nécessaire prise en compte de modèles de prévision de la durée de vie des matériaux et l'évaluation de leurs performances,
- la recherche et le développement de solutions permettant une meilleure résistance vis-à-vis de la corrosion.

L'étude montre que les pertes économiques liées aux endommagements résultants de la corrosion représentent de 6 à 10 % du produit intérieur brut des pays industrialisés. Pour la France, la corrosion représenterait environ 4% du PIB. Dans la décomposition des dépenses, les frais d'entretien et de maintenance correspondent à eux seuls à près de 50 % du coût global.

La réflexion la plus récente menée en France sur le thème du coût de la corrosion montre que l'enjeu de la réduction des coûts n'est pas la compression des études et de la recherche et développement mais la compression du nombre des avaries et des frais de maintenance [16]. On apprend ainsi que le coût moyen de la maintenance d'un avion de ligne par an avoisine 200 000 dollars, ce qui représente de 10 à 12% des frais de maintenance totaux. Dans les unités de valorisation énergétique des déchets, le coût de la corrosion est estimé à 5% des coûts de maintenance annuels [17].

Par contre, aucune étude n'a été spécifiquement menée sur le coût de la corrosion à haute température. Il apparaît nécessaire de mener ce genre d'étude en France afin d'en appréhender tous les enjeux en termes de durée de vie, de prédiction, mais également de formation, de recherche et développement. Un groupe de travail au sein de la commission corrosion et protection contre la corrosion à haute température du CEFRACOR (Centre Français de l'Anti-Corrosion) devrait permettre d'associer tous les partenaires susceptibles de contribuer à une étude la plus exhaustive possible des facteurs clés du prix de la corrosion à haute température.

5 CONCLUSIONS

Il existe peu d'études consacrées au coût de la corrosion. Aucune étude n'a été spécifiquement menée afin d'estimer le coût de la corrosion à haute température, que ce soit en France ou à l'étranger. Parallèlement à ce travail strictement lié à la corrosion à haute température, il s'avère nécessaire d'acquérir une culture économique des matériaux utilisés en corrosion à haute température, et plus spécifiquement en métallurgie [18-22]. Les approches géopolitique et macroéconomique permettent de prendre en compte les facteurs influençant le cours des métaux et des matières premières. Ainsi, l'offre, la demande, la connaissance des stocks en matières premières stratégiques, les besoins colossaux des pays émergents en matière de transport et de production d'énergie contribuent aux fluctuations des cours des matériaux métallurgiques.

Deux clés apparaissent déterminantes dans la maîtrise des coûts de la corrosion à haute température (et de la corrosion plus globalement) :

- la formation : il faut donner à nos étudiants une approche économique de la métallurgie et de la corrosion à haute température dès les premiers cycles de formation,

- la recherche et le développement qui est le levier nécessaire à une meilleure optimisation de l'utilisation des matériaux métalliques, mais également une meilleure compréhension des mécanismes liés à leur dégradation, conduisant ainsi à une durée de vie plus longue.

La prise en considération de ces deux éléments permettra de répondre aux enjeux colossaux liés à la durabilité des matériaux exposés à des atmosphères agressives à haute température.

6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Béranger, J.C. Colson, F. Dabosi, Corrosion des Matériaux à Haute Température, Les Editions de Physique, Ecole d'Hiver du CNRS, Piau-Engaly, (1985)
- [2] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988).
- [3] G. Béranger, H. Mazille, Corrosion des Métaux et Alliages, Lavoisier, Hermès Science Publication, Paris (2002).
- [4] G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion, Lavoisier, Hermès Science Publication, Paris (2002).
- [5] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Les Mécanismes de la Corrosion Sèche. Une approche cinétique, EDP Sciences, (2000).
- [6] S. Chevalier, Traitements de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température ?, Les Editions Universitaires de Dijon, (Mars 2007).
- [7] M. F. Ashby, Materials Selection in Mechanical Design, Third Edition, Elsevier (2005).
- [8] L'Usine Nouvelle, 21-27 Janvier 2010.
- [9] www.lme.com
- [10] La Théorie Générale, Keynes (1936).
- [11] G. Abraham-Frois, Keynes et la macroéconomie contemporaine, Ed . Economica (1991).
- [12] Libération, Vendredi 18 Août 2006.
- [13] Les Echos, 1^{er} Décembre 2009.
- [14] Le Monde, 17 Avril 2010.
- [15] Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156, (September 2001).
- [16] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Véry, Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, Presses Polytechniques Universitaires Romande, (2004).
- [17] S.H. Lee, N.J. Themelis, M.J. Castaldi, High temperature corrosion in waste to energy boilers, J. Thermal Spray Tech., 16 (2007) 104-110.

- [18] www.cours-des-metaux.fr/.
- [19] www.leblogfinance.com.
- [20] www.edito-matieres-premieres.fr.
- [21] www.e-materials.com.
- [22] www.corrosioncost.com

THERMOCHIMIE : CONCEPTS DE BASE

N. DAVID, J.M. FIORANI, M. VILASI
INSTITUT JEAN LAMOUR, UMR 7198 UNIVERSITE HENRI POINCARÉ NANCY-1 - CNRS
54506 VANDŒUVRE-LES-NANCY FRANCE

1 DEFINITION D'UN SYSTEME THERMODYNAMIQUE

On définit un système thermodynamique comme étant une partie de l'univers, le reste de l'univers étant appelé milieu extérieur. Le système est défini dans l'espace et le temps et est séparé du milieu extérieur par une paroi, appelée aussi frontière. Elle ne fait généralement pas partie elle-même du système et elle peut être réelle ou fictive. Le système est caractérisé par des grandeurs physiques appelées variables d'état. Les variables d'état se classent en deux catégories selon leur dépendance à la taille du système (grandeurs extensives) ou non (grandeurs intensives). Les grandeurs extensives (notées X) sont les seules grandeurs qui s'échangent. Ainsi, un bilan pour chaque grandeur extensive est possible au niveau du système. Il est calculé en tenant compte de ce qui est reçu (ou gagné) par le système, de ce qui est cédé (ou perdu) et de ce qui peut être créé par le système. A l'inverse, les grandeurs intensives (notées Y) ne possèdent pas de propriétés d'additions. X et Y sont dites conjuguées si le produit $Y dX$ est équivalent à une quantité énergétique élémentaire. Divers couples de variables intensives et extensives conjuguées sont donnés dans le tableau 1.

TABLEAU 1 : COUPLES DE GRANDEURS INTENSIVES ET EXTENSIVES

<i>Grandeur intensive</i>	<i>Grandeur extensive</i>	<i>Energie élémentaire réversible (J)</i>
température (T)	entropie (S)	TdS (δQ , chaleur)
pression (-P)	volume (V)	$-PdV$ (δW , travail d'expansion)
potentiel chimique (μ_i)	nombre de moles de i	$\mu_i dn_i$ (δ_{Chim} , énergie chimique)
tension superficielle (g)	surface (s)	gds
force (F)	longueur (l)	Fdl
potentiel (E)	charge électrique (q)	Edq
champ magnétique (H)	moment magnétique (M)	HdM
vitesse (v)	quantité de mouvement (r)	vdr (énergie cinétique)

L'étude thermodynamique d'un système consiste à s'intéresser à son évolution entre un état initial et un état final lors de phénomènes, ou transformations, faisant intervenir des échanges énergétiques. Par convention, une grandeur extensive échangeable reçue par le système est positive et négative lorsqu'elle est perdue. En thermochimie, l'étude d'un système se restreint plus particulièrement aux variations liées aux trois premiers couples

de grandeurs intensives et extensives présentés dans le tableau 1. Les différentes possibilités d'échanges entre le système et le milieu extérieur selon la perméabilité de la paroi conduisent à différents types de système (Tableau 2) auxquels il convient d'ajouter les systèmes isothermes et isobares.

TABLEAU 2 : SYSTEMES THERMOCHIMIQUES

<i>Type d'échange avec le milieu extérieur</i>			<i>Type de système</i>
entropie S	volume V	matière n_i	
non			adiabatique
oui			diathermique
	non		isochore
	oui		expansible
		non	fermé
		oui	ouvert
non	non	non	isolé

Source : J. Hertz, « Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière », Editions du Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Nancy (1995)

L'ensemble des variables d'état extensives décrivant le système constitue un ensemble appelé fonction d'état. Lorsque chaque variable d'état macroscopique a une valeur définie et constante dans le temps, alors le système est en équilibre thermodynamique et il ne subit pas de changement macroscopique spontané. Si deux états d'équilibre thermodynamique sont infiniment proches, alors ils sont caractérisés par des variables et des fonctions d'état infiniment proches. Si le système évolue entre ces deux états d'équilibre au cours d'une transformation pendant laquelle chacune des étapes intermédiaires correspond à une succession d'états d'équilibre, alors cette transformation est dite réversible. Les changements d'état intervenant le long de ce chemin quasi-statique réversible sont provoqués par des écarts infiniment petits. La plupart des transformations sont irréversibles et souvent seuls l'état initial et l'état final sont connus. Dans ce cas, elles peuvent être scindées en une multitude de transformations réversibles successives ou être rapportées à une transformation réversible équivalente, ce qui définit un facteur appelé rendement ou efficacité de la transformation.

2 - PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique repose sur quatre principes résumés ci-dessous :

- **principe zéro** : concerne la notion d'équilibre thermique ;
- **premier principe** ou **principe d'équivalence** : concerne le caractère conservatif de l'énergie ;

- **deuxième principe** ou **principe de Carnot** : concerne le sens de l'évolution spontanée d'un système ;
- **troisième principe** ou **principe de Nernst** : concerne les propriétés de la matière au voisinage du zéro absolu.

La paternité du deuxième principe est attribuée à Carnot [Car1824]. L'essence du premier principe, aujourd'hui attribué à Mayer [May1842] ou à Joule [Jou1845], ainsi que celle de l'échelle de la température thermodynamique attribuée à Thomson [Tho1848], qui sera anobli avec le titre de Lord Kelvin, se trouvent également dans l'œuvre de Carnot [Her1997]. Un débat sur l'antériorité de tel ou tel auteur n'a pas sa place ici. La curiosité du lecteur pourra être assouvie par d'abondantes sources disponibles dans la littérature. Les annotations historiques du présent article sont issues pour la plupart de deux d'entre elles [Per1994, Her2004]. De même, il existe dans la littérature plusieurs énoncés équivalents pour chacun des quatre principes. Les énoncés suivants ont été choisis arbitrairement.

Principe zéro (Maxwell, 1872) :

Considérons deux systèmes A et C séparés par une paroi diathermane. En conséquence ces deux systèmes sont en équilibre thermique. De même, si l'on considère B et C également séparés par une paroi diathermane, alors B et C sont en équilibre thermique. Par déduction A, B et C sont tous les trois en équilibre thermique. Remarquons qu'il n'a pas été nécessaire de faire une hypothèse sur la nature de la paroi séparant A et B.

Deux systèmes A et B en équilibre thermique avec un troisième C, sont en équilibre entre eux.

Premier principe (Mayer ou Joule, 1842-1843) :

L'énergie ne peut être ni créée ni détruite mais transférée seulement d'un système à un autre et transformée d'une forme à une autre. Elle est conservatrice.

Autrement dit, lorsqu'un système thermodynamique fermé subit un cycle de transformations qui le ramène à son état initial, la somme des variations du travail (δW), de la quantité de chaleur (δQ) et de l'énergie chimique (δ_{chim}) échangées correspond à la variation d'énergie interne du système. L'énergie interne U (Thomson, 1851) est une fonction d'état. On obtient ainsi :

$$dU = \delta W + \delta Q + \delta_{\text{chim}} \quad [1]$$

Pour un système isolé, il vient naturellement $dU = 0$ et $U = \text{constante}$.

Deuxième principe (Carnot, 1824 puis Clausius, 1850) :

Tout changement spontané d'un système isolé passant d'un état à un autre est tel que son entropie augmente ou au mieux reste inchangée. L'entropie est non conservatrice.

Si un système isolé subit une transformation spontanée à température constante vers un état final et que la transformation inverse est impossible sans travail ni énergie chimique, alors cette transformation est irréversible. Dans ce cas le système a évolué bien que la variation d'énergie interne du système soit nulle et que le volume et la quantité de matière soient restés constants (système isolé). La grandeur extensive (conjuguée à la température) est l'entropie, notée S (Clausius, 1864). L'entropie est une fonction d'état.

Un échange de chaleur ne peut engendrer qu'une création d'entropie $d\sigma$ positive ou nulle.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + d\sigma \quad [2]$$

Ainsi $d\sigma > 0$ quand la transformation est irréversible et $d\sigma = 0$ quand la transformation est réversible. Le deuxième principe permet de déterminer le sens d'une transformation spontanée et d'associer à la transformation un rendement idéal (dit de Carnot) d'une machine thermique.

Troisième principe (Nernst, 1906 amendé par Planck, 1911) :

A partir de la relation [2], le calcul par intégration de l'entropie absolue d'un système fait apparaître une constante d'intégration. Le choix d'un état de référence doit être universel pour tous les corps. L'état qui a été choisi correspond à une valeur limite finie nulle de l'entropie de tous les corps purs au zéro absolu ($T = 0$). Cela revient à considérer le zéro absolu comme l'état de complexion unique $\Omega = 1$ de la formule de Boltzmann.

La variation d'entropie d'un système au cours d'un processus isotherme réversible tend vers zéro lorsque la température thermodynamique du système tend vers zéro.

Rappelons que la température s'exprime en kelvin dans le système international et qu'elle est définie à partir du deuxième principe. C'est une échelle absolue car indépendante des propriétés des matériaux. Elle est issue des travaux de Thomson (1852).

3 LES FONCTIONS D'ETAT DE LA THERMODYNAMIQUE

Nous avons vu que l'étude thermodynamique d'un système consiste à s'intéresser à l'évolution de ses grandeurs extensives et intensives entre un état initial et un état final lors de transformations faisant intervenir des échanges énergétiques. De plus, nous avons rappelé que l'évolution des grandeurs caractéristiques du système est contrainte par les principes de la thermodynamique. Cependant, toutes les variables d'état ne sont pas indépendantes entre-elles. Dans certains cas, il peut exister un certain nombre de variables pour décrire l'ensemble du système sous la forme d'une équation d'état. En thermochimie, le système étudié est considéré immobile et uniquement caractérisé par les grandeurs extensives liées au volume, à la quantité de matière et à l'entropie. Ainsi, décrire l'évolution de l'énergie interne d'un système revient à s'intéresser à la fonction U et à sa forme différentielle dU qui sont écrites uniquement en fonction de S , de V et des n_i , i étant un des c constituants du système. La fonction $U = f(S, V, n_1, \dots, n_c)$ représente l'équation fondamentale de Gibbs. La variation de l'énergie interne dU s'écrit sous la forme :

$$dU = -PdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad [3]$$

En utilisant les notations X et Y respectivement pour les grandeurs extensives et intensives, l'égalité précédente devient :

$$dU = \sum_i Y_i dX_i = \sum_i \text{Intensive}_i d\text{Extensive}_i \quad [4]$$

Ainsi la variation de l'énergie interne du système correspond à l'écriture de la forme différentielle dU d'une fonction $U(X_i)$. Il est possible d'appliquer à cette fonction une transformée de Legendre qui conduit à permuter les variables extensives avec les variables intensives et vice-versa. Soit $f(x,y,z)$ une fonction de trois variables et sa forme différentielle df :

$$df = P(x,y,z) dx + Q(x,y,z) dy + R(x,y,z) dz \quad [5]$$

Alors la transformée de Legendre de la fonction $f(x,y,z)$ pour les couples $x \rightarrow P$ et $y \rightarrow Q$ s'écrit :

$$L(P,Q,z) = f(x,y,z) - x P(x,y,z) - y Q(x,y,z) \quad [6]$$

Ainsi, à partir de la fonction U , on crée trois nouvelles fonctions d'état thermodynamique, F , H et G (Tableau 3).

TABLEAU 3 : FONCTIONS D'ETAT THERMODYNAMIQUE		
Couple $x \rightarrow P$	Transformée de Legendre	Fonction d'état
$S \rightarrow T$	$F = U - TS$	énergie libre ou énergie de Helmholtz
$V \rightarrow -P$	$H = U + PV$	enthalpie
$V \rightarrow -P$ et $S \rightarrow T$	$G = U + PV - TS$ $= H - TS$	enthalpie libre ou énergie de Gibbs

Les formes différentielles induites par les quatre fonctions d'état U , F , H et G sont présentées dans le tableau 4.

TABLEAU 4 : FORMES DIFFERENTIELLES DES FONCTIONS D'ETAT THERMODYNAMIQUE		
Fonction d'état	Notation	Forme différentielle
énergie interne	U	$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$
énergie libre	F	$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$
enthalpie	H	$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$
enthalpie libre	G	$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$

Remarquons que l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie puisque c'est celle qui joue le rôle de potentiel lorsque la pression, la température et la composition de chaque constituant i sont les variables d'état contrôlant l'évolution du système. Par définition les fonctions d'état sont indépendantes du chemin suivi au cours d'une transformation entre un état initial et un état final. Mathématiquement cela signifie que les fonctions d'état ont des différentielles totales. Dans le cas d'une forme différentielle de trois variables, $w(x,y,z) = P(x,y,z) dx + Q(x,y,z) dy + R(x,y,z) dz$, cela implique que $rot w = 0$. Les conditions de Cauchy ou relations de Maxwell qui en découlent sont rappelées ci-dessous.

$$\vec{rot}\vec{w} = \vec{\nabla} \wedge \vec{w} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) & P \\ \left(\frac{\partial}{\partial y}\right) & Q \\ \left(\frac{\partial}{\partial z}\right) & R \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)_{x,z} - \left(\frac{\partial Q}{\partial z}\right)_{x,y} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{y,x} - \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)_{y,z} \\ \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{z,y} - \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{z,x} \end{pmatrix} = \vec{0} \quad [7]$$

Les propriétés des fonctions d'état liées aux formes différentielles et aux différentielles totales impliquent 21 relations. Celles relatives aux fonctions d'état U, F, H et G dans le cas d'un système fermé sont regroupées dans le tableau 5.

TABLEAU 5 : DERIVEES PARTIELLES ET RELATIONS DE MAXWELL DES FONCTIONS D'ETAT DANS LE CAS D'UN SYSTEME FERME

<i>Fonction d'état</i>	<i>Dérivées partielles</i>	<i>Relations de Maxwell</i>
U	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i}$; $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i}$	$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$
	$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}}$	
F	$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i}$; $-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i}$	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
	$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}}$	
H	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i}$; $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
	$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}}$	
G	$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i}$; $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i}$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
	$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$	

Les capacités thermiques C_V , C_P et les coefficients thermo-élastiques α , β , κ_T , π_T et μ_T sont également définis (Tableau 6). De plus, remarquons que C_V , C_P , α et β tendent vers 0 lorsque T tend vers 0. En revanche, κ_T tend vers une limite finie non nulle. A partir des propriétés mathématiques des formes différentielles et des relations de Maxwell, il est toujours possible d'exprimer tous les coefficients à partir de trois autres coefficients au maximum. D'un point de vue pratique c'est particulièrement intéressant puisqu'expérimentalement il est relativement aisé de mesurer C_P , α et κ_T pour un solide et C_V pour un gaz.

TABLEAU 6 : COEFFICIENTS THERMO-ELASTIQUES

<i>Coefficient</i>	<i>Expression</i>
capacité thermique à volume constant	$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i}$
capacité thermique à pression constante	$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i}$
dilatation volumique isobare	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i}$
compressibilité isotherme	$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i}$
augmentation de pression isochores	$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i}$
pression interne	$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i}$
isotherme de Joule-Thomson	$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i}$

4 THERMOCHIMIE DES SYSTEMES MULTICONSTITUES

4.1 LA PHASE

Un système thermodynamique peut être homogène ou composé de plusieurs parties appelées phases. Dans ce premier cas il est dit hétérogène. A l'intérieur d'une phase, les grandeurs intensives sont des fonctions continues de l'espace. Les surfaces de discontinuité constituent des limites de phases. Chacune de ces phases φ est formée par un constituant i ou par un mélange de c constituants. Une phase est également appelée

solution. Par addition, une phase qui comporte plusieurs constituants est définie en particulier par sa quantité de matière totale n (exprimée en moles), égale à la somme de celle de chacun des constituants i .

$$n = \sum_i n_i \quad [8]$$

De plus, il est possible de définir la composition de cette phase en fonction de chaque constituant en utilisant soit :

- la fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{n}$ dans laquelle x_i est le rapport entre le nombre de moles n_i d'un constituant i et le nombre de moles total de tous les constituants de la phase.
- la molarité $C_i = \frac{n_i}{V_{total}}$ qui correspond au nombre de moles n_i d'un constituant i rapportée au volume total de la phase.
- la molalité $m_i = \frac{n_i}{1000g_{solvant}}$ dans laquelle le nombre de moles n_i d'un constituant i est rapportée à 1000 g de solvant (considéré comme le constituant principal).

Lors de l'étude d'un système multiphasé à l'équilibre, il est nécessaire de déterminer le nombre de variables intensives indépendantes qu'il est possible de modifier sans changer le nombre de phases et la nature des phases en équilibre. Pour cela on définit la variance d'un système, soit le nombre de degrés de liberté du système. Considérons un système à température et pression données contenant φ phases composées chacune de c constituants indépendants. En tenant compte des deux variables pression et température, la variance du système est donnée par la règle des phases de Gibbs et s'écrit :

$$v = c + 2 - \varphi \quad [9]$$

$$\text{ou à pression constante, } v = c + 1 - \varphi \quad [10]$$

4.2 GRANDEURS INTEGRALES ET PARTIELLES MOLAIRES D'UNE PHASE

Soit une phase φ contenant c constituants, à la température T et à la pression P . Toute grandeur extensive $Y = f(T, P, n_i, \dots)$ relative à cette phase est appelée grandeur intégrale de la phase φ . Lorsqu'elles sont rapportées à 1 mole, ces grandeurs intégrales sont dites molaires et sont notées Y_m . La forme différentielle dY de la grandeur intégrale Y s'écrit :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad [11]$$

La grandeur partielle isobare isotherme de i dans φ notée \bar{Y}_i est définie égale à :

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad [12]$$

Pour un système isobare et isotherme on obtient :

$$dY = \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad [13]$$

Mathématiquement, il est toujours possible d'exprimer les formes différentielles des fonctions d'état U, F, H, et G du tableau 4 en fonction des variables T, P et n_i en utilisant l'équation [11]. De plus, à partir des propriétés des dérivées partielles, des relations de Maxwell et en incluant les différents coefficients thermo-élastiques dans l'expression des formes différentielles des fonctions d'état, cela conduit respectivement aux égalités suivantes pour les fonctions d'état U, H, F, G, S et V :

$$dU = (C_p - PV\alpha) dT + V(Pk_T - T\alpha) dP + \sum_i \bar{U}_i dn_i \quad [14]$$

$$dH = C_p dT + V(1 - T\alpha) dP + \sum_i \bar{H}_i dn_i \quad [15]$$

$$dF = -(S + PV\alpha) dT + VTk_T dP + \sum_i \bar{F}_i dn_i \quad [16]$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad [17]$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dP + \sum_i \bar{S}_i dn_i \quad [18]$$

$$dV = \alpha V dT - k_T V dP + \sum_i \bar{V}_i dn_i \quad [19]$$

4.3 IDENTITE D'EULER ET EQUATION DE GIBBS-DUHEM

Soit une fonction d'état $f(T,P,\lambda n_i, \dots) = \lambda f(T,P,n_i, \dots)$ continue. La dérivée des deux membres de l'égalité par rapport à λ s'écrit :

$$f' = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda} \right) = f(T,P,n_i, \dots) + 0 \quad [20]$$

$$f' = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda n_i} \right)_{T,P,n_j} \left(\frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} \right)_{T,P,n_j} = f(T,P,n_i, \dots) \quad [21]$$

Cette égalité est vraie quelle que soit la valeur de λ . En particulier, si $\lambda = 1$ alors :

$$f(T, P, n_i, \dots) = \sum_i n_i \left(\frac{\partial f}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad [22]$$

Cette relation est appelée identité d'Euler. Si f est une grandeur intégrale Y , l'identité d'Euler devient :

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad [23]$$

Cette relation fait apparaître que dans le cas d'un corps pur, c'est-à-dire d'une phase à un seul constituant, la grandeur partielle molaire \bar{Y}_i et la grandeur intégrale molaire Y_m sont confondues. Appliquée aux fonctions d'état thermodynamiques, on obtient :

$$H = \sum_i n_i \bar{H}_i \quad [24]$$

$$S = \sum_i n_i \bar{S}_i \quad [25]$$

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i = \sum_i n_i (\bar{H}_i - T \bar{S}_i) = \sum_i n_i \mu_i \quad [26]$$

La différentielle de l'identité d'Euler appliquée à une grandeur intégrale Y quelconque s'écrit :

$$dY = \sum_i n_i d\bar{Y}_i + \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad [27]$$

Or d'après l'équation [11], l'égalité précédente s'écrit sous la forme suivante qui est connue sous le nom d'équation de Gibbs-Duhem :

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP = \sum_i n_i d\bar{Y}_i \quad [28]$$

L'équation de Gibbs-Duhem s'applique à toutes les fonctions d'état U, H, F, G, S et V .

$$(C_p - PV\alpha) dT + V(Pk_T - T\alpha) dP = \sum_i n_i d\bar{U}_i \quad [29]$$

$$C_p dT + V(1 - T\alpha) dP = \sum_i n_i d\bar{H}_i \quad [30]$$

$$-(S + PV\alpha) dT + VTk_T dP = \sum_i n_i d\bar{F}_i \quad [31]$$

$$-S dT + V dP = \sum_i n_i d\bar{G}_i = \sum_i n_i d\mu_i \quad [32]$$

$$\frac{C_P}{T} dT - \alpha V dP = \sum_i n_i d\bar{S}_i \quad [33]$$

$$\alpha V dT - k_T V dP = \sum_i n_i d\bar{V}_i \quad [34]$$

Lorsque la température et la pression sont maintenues constantes, l'équation de Gibbs-Duhem [28] se réduit simplement à :

$$\sum_i n_i d\bar{Y}_i = 0 \quad [35]$$

Cette relation appliquée à l'enthalpie libre est particulièrement intéressante dans le cas d'un système multiconstitué puisqu'elle permet de limiter les mesures lors de l'étude du système. Ainsi par exemple dans le cas d'un système binaire, la connaissance de la variation d'un seul potentiel chimique permet d'obtenir le potentiel chimique de l'autre constituant par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem.

$$x_1 d\mu_1 = -x_2 d\mu_2 \quad [36]$$

$$\mu_1 = -\int_{x_1}^{x_2} d\mu_2 \quad [37]$$

4.4 GRANDEURS DE MELANGE D'UNE PHASE

L'état de référence d'un constituant i peut être un état réel stable ou un état conventionnel fictif même si la structure correspondante est métastable pour ce constituant i . Pour un corps pur i , la grandeur intégrale correspondant à l'état de référence du corps pur, notée Y_i^* , s'identifie à la grandeur partielle molaire à partir de l'identité d'Euler [23] :

$$Y_i^* = n_i \frac{\partial Y^*}{\partial n_i} = n_i \bar{Y}_{i,m}^* \quad [38]$$

Soit une phase φ d'un système composée de c constituants à température et pression constantes. L'enthalpie libre intégrale de mélange $G^{mél}$ est définie par la différence entre l'enthalpie libre intégrale de la phase et celles dues à chaque constituant pur i :

$$G^{mél} = G(T, P, n_i, \dots) - \sum_i G_i(T, P) \quad [39]$$

A partir de l'identité d'Euler [23] et de la relation [38], on peut écrire :

$$G^{mél} = \sum_i n_i \bar{G}_i - \sum_i n_i \bar{G}_i^* = \sum_i n_i (\bar{G}_i - \bar{G}_i^*) \quad [40]$$

En grandeurs molaires, l'équation [40] s'écrit :

$$G_m^{mél} = \sum_i x_i \mu_i - \sum_i x_i \mu_i^* = \sum_i x_i (\mu_i - \mu_i^*) = \sum_i x_i \mu_i^{mél} \quad [41]$$

où $\mu_i^{mél}$ est le potentiel chimique de mélange. L'activité a_i du constituant i dans le mélange est définie par :

$$\mu_i^{mél} = \mu_i - \mu_i^* = RT \ln a_i \quad [42]$$

L'enthalpie libre molaire de la phase φ se décompose alors sous la forme :

$$G_m = G_m^{réf} + G_m^{mél} \quad [43]$$

avec un terme relatif à l'état de référence :

$$G_m^{réf} = \sum_i x_i \mu_i^* = \sum_i x_i G_{i,m} \quad [44]$$

et un terme relatif au mélange :

$$G_m^{mél} = RT \sum_i x_i \ln a_i \quad [45]$$

D'après la relation [42] l'activité est une grandeur de mélange. Il existe donc une échelle d'activité propre à chaque état de référence choisi pour le constituant pur i (μ_i^*). On peut alors définir une activité pour laquelle le constituant pur est pris dans un état isomorphe de la phase φ . Dans ce cas, l'échelle d'activité est dite raoultienne et la valeur de l'activité est comprise entre 0 et 1.

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i^\varphi - \mu_i^{*\varphi}}{RT}\right) \quad [46]$$

Pour un état de référence φ' différent de celui de la phase φ , l'activité s'écrit :

$$a_i' = \exp\left(\frac{\mu_i^\varphi - \mu_i^{*\varphi'}}{RT}\right) \quad [47]$$

On en déduit alors :

$$a_i' = a_i \exp\left(\frac{-(\mu_i^{*\varphi'} - \mu_i^{*\varphi})}{RT}\right) \quad [48]$$

Ainsi, les deux échelles sont reliées par une relation de proportionnalité qui est fonction de l'enthalpie libre de transition du constituant pur i entre les deux états φ et φ' comme le montre la figure 1.

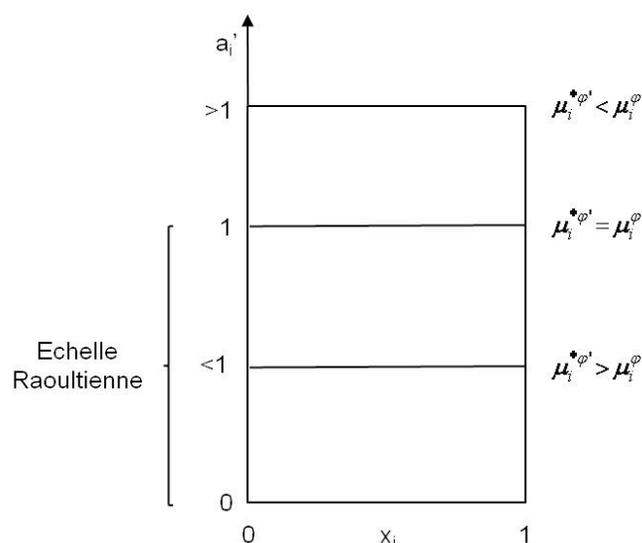


Figure 1 : Échelle des activités en fonction des états de référence choisis pour le constituant pur i .

D'une façon générale l'état de référence, qui est choisi arbitrairement, n'est pas nécessairement celui de l'état standard du constituant i qui correspond toujours à l'état structural du constituant pur i réel stable à une température de 298 K sous une pression de 10^5 Pa.

La mesure de l'activité d'un constituant i dans une phase solide ou liquide est effectuée principalement au moyen de deux types de méthodes :

- par la mesure des pressions partielles de différents constituants gazeux en équilibre avec une phase condensée ;
- par la mesure de la force électromotrice dans une pile de concentration.

4.5 MELANGE IDEAL ET GRANDEURS D'EXCES D'UNE PHASE

A température et pression données, l'activité a_i d'un constituant i est fonction de la composition x_i tel que :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad [49]$$

γ_i est appelé coefficient d'activité du constituant i . Il peut varier avec la composition. D'après les relations [45] et [49], l'enthalpie libre molaire de mélange s'écrit comme la somme de deux contributions :

$$G_m^{mél} = RT \sum_i x_i \ln a_i = RT \sum_i x_i \ln x_i + RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad [50]$$

Le premier terme correspond au mélange idéal, c'est-à-dire sans effets d'interactions :

$$G_m^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad [51]$$

Le second terme correspond au mélange d'excès, c'est-à-dire à l'écart à l'idéalité du mélange et prend en compte les interactions entre les constituants :

$$G_m^{ex} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad [52]$$

Le comportement du constituant i est dit idéal si $a_i = \gamma_i x_i$ avec γ_i constant sur tout l'intervalle de composition. Dans le cas d'un mélange idéal et d'une activité raoultienne, c'est-à-dire lorsque l'état de référence choisi par l'expérimentateur est isomorphe du mélange, alors $\gamma_i = 1$ et $a_i = x_i$.

A partir de l'expression de l'enthalpie libre de mélange idéal [51], il est aisé d'écrire l'entropie et l'enthalpie molaire de mélange idéal :

$$S_m^{id} = - \left(\frac{\partial G_m^{id}}{\partial T} \right) = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad [53]$$

$$H_m^{id} = G_m^{id} + TS_m^{id} = 0 \quad [54]$$

et les grandeurs partielles correspondantes :

$$\mu_i^{id} = RT \ln x_i \quad [55]$$

$$\bar{S}_i^{id} = -R \ln x_i \quad [56]$$

$$\bar{H}_i^{id} = \mu_i^{id} + T\bar{S}_i^{id} = 0 \quad [57]$$

L'enthalpie de formation d'une solution idéale étant nulle, l'enthalpie de mélange est donc toujours une grandeur d'excès.

Expérimentalement cette loi est rarement vérifiée. Dans le cas de non-idéalité, l'enthalpie libre d'excès est donnée par les coefficients d'activité γ_i qui sont fonction de la composition x_i à température et pression données. La grandeur d'excès correspond à la différence entre une grandeur mesurée sur une solution réelle et la grandeur calculée pour une solution idéale. L'écart à l'idéalité se scinde en deux catégories. Lorsque $\gamma > 1$, l'interaction est dite répulsive, c'est-à-dire qu'elle déstabilise la solution par rapport à l'idéalité. A l'inverse, lorsque $\gamma < 1$, l'interaction est dite attractive. Il est également possible d'observer un changement de la nature de l'interaction avec la composition comme le montre de façon schématique la figure 2 dans le cas d'une solution binaire.

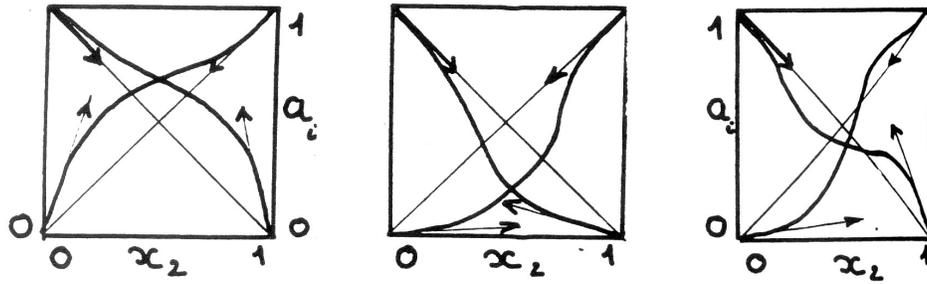


Figure 2 : Solution répulsive dans tout le domaine de composition (à gauche), solution attractive dans tout le domaine de composition (au milieu) et solution attractive au voisinage de 1* et répulsive au voisinage de 2* (à droite) en référence raoultienne [Her1995]

Il existe cependant des contraintes sur le comportement de l'activité d'un constituant i dans une solution au voisinage des extrémités du domaine de composition. La loi de Henry décrit le comportement d'une solution dans le domaine correspondant à une forte dilution de i . La loi de Raoult correspond aux solutions fortement concentrées. Elles sont illustrées à la figure 3.

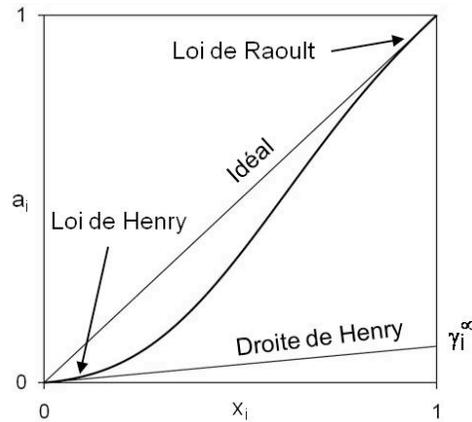


Figure 3 : Lois de Henry et Raoult en échelle raoultienne dans le cas d'une interaction répulsive Raoult en échelle

Dans le cas de la loi de Henry ($x_i \rightarrow 0$) le coefficient d'activité tend vers une valeur finie γ_i^∞ nommé constante de Henry. Elle correspond à la tangente à l'origine :

$$\left(\frac{da_i}{dx_i} \right)_{x \rightarrow 0} \quad [58]$$

Ainsi l'activité d'un soluté fortement dilué est proportionnelle à sa concentration :

$$a_i = \gamma_i^\infty x_i \quad [59]$$

D'après la loi de Raoult, dans le domaine des fortes concentrations ($x_i \rightarrow 1$), le comportement de la solution tend vers l'idéalité. Si l'état de référence est raoultien, alors l'activité s'identifie à la fraction molaire :

$$a_i = x_i \quad [60]$$

Notons que la validité de la loi de Henry pour un soluté implique la validité de la loi de Raoult pour le solvant.

Signalons que c'est notamment à partir de travaux basés sur la loi de Henry que Wagner a introduit la notion de paramètres d'interactions dans le but d'exprimer la solubilité d'un gaz dans un alliage fondu [Wag1952]. Plus généralement ils servent à calculer la solubilité d'un soluté dans un solvant ayant dissous plusieurs solutés.

5 - VERS LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE D'UNE SOLUTION

D'après les relations [45, 50-52], il apparaît que l'enthalpie libre molaire d'une solution multiconstituée se décompose sous la forme d'une somme de trois contributions :

$$G_m = G_m^{ref} + G_m^{id} + G_m^{ex} = \sum_i x_i G_{i,m} + RT \sum_i x_i \ln x_i + RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad [61]$$

Le terme d'idéalité étant indépendant de la nature des constituants, la description de l'énergie de Gibbs d'une solution consiste à décrire d'une part celle des éléments purs ($G_{i,m}$) et d'autre part, celle correspondant au terme d'excès.

Il existe différents formalismes pour décrire ces deux contributions. Les plus couramment utilisées dans la modélisation thermodynamique de type *CALPHAD* seront explicités au chapitre « Introduction à la méthode CALPHAD ». Pour en donner quelques exemples ici, considérons le cas de l'enthalpie libre molaire d'excès d'une solution binaire (1,2).

$$G_m^{ex} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad [62]$$

Pour satisfaire l'identité d'Euler et l'équation de Gibbs-Duhem, l'enthalpie libre molaire d'excès est exprimée sous la forme générale :

$$G_m^{ex} = x_1 x_2 f(x_1, x_2) \quad [63]$$

C'est l'expression de la fonction $f(x_1, x_2)$ qui diffère selon les modèles. Ainsi, les compositions x_1 et x_2 étant liées, il est toujours possible d'écrire un développement en fonction de x_2 , appelé polynôme de Margules [Mar1895].

$$G_m^{ex} = x_1 x_2 (A_0 + A_1 x_2 + A_2 x_2^2 + \dots) \quad [64]$$

Lorsque A_0 est une constante et que les coefficients $A_1 \rightarrow A_n$ sont nuls, la solution est dite régulière.

Parmi les autres modèles existant, citons également ceux de Darken [Dar1967] et de Redlich-kister [Red1948] respectivement [65] et [66].

$$G_m^{ex} = x_1 x_2 (\alpha x_1 + \beta x_2 + \gamma x_1 x_2) \quad [65]$$

$$G_m^{ex} = x_1 x_2 \left(\sum_i L_i (x_1 - x_2)^i \right) \quad [66]$$

Les différents coefficients employés dans ces modèles sont homogènes à l'enthalpie libre et sont donc fonction de la température. Généralement on les considère linéaires avec une part enthalpique et une part entropique.

6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Car1824] S. Carnot, "Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance", Bachelier, Paris (1824)
- [Dar1967] L.S. Darken, "Thermodynamics of Binary Metallic Solutions", Trans. of the Metall. Soc. of AIME 239, (1967) 80-89
- [Her1995] J. Hertz, "Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière", Editions du Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Nancy (1995)
- [Her1997] J. Hertz, "Réflexions sur la prégnance morbide de feu Sadi Carnot", XXIII^{èmes} JEEP, Hammamet (1997) 19-30
- [Her2004] J. Hertz, "Historique en grandes enjambées de la thermodynamique de l'équilibre", XXX^{èmes} JEEP, St-Avold, J. de physique IV, (2004) 3-20
- [Jou1845] J. Joule, "On the mechanical equivalent of Heat", Brit. Assoc. Rep., trans. Chemical Sect., 31 (1845)
- [Mar1895] M. Margules, "Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen", Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 104 (1895), 1243-1278
- [May1842] R. Mayer, "Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur", Annalen der Chemie und Pharmacie, Heidelberg, 42 (1842), 233-240
- [Per1994] P. Perrot, "Dictionnaire de thermodynamique", InterEditions, Paris (1994)
- [Red1948] O. Redlich, A.T. Kister, "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions", Industrial and Engineering Chemistry 40, 2 (1948) 345-348
- [Spe2008] P.J. Spencer, "A brief history of CALPHAD", Calphad 32, 1 (2008) 1-8
- [Tho1848] W. Thomson, "On an absolute thermometric scale founded on Carnot's theory of the motive power of heat, and calculated from Regnault's observations", Phil. Mag., October (1848)
- [Wag1952] R. Wagner, "Thermodynamic of alloys", Addison-Wesley Press (1952)

INTRODUCTION A LA METHODE CALPHAD

N. DAVID, J.M. FIORANI, M. VILASI
INSTITUT JEAN LAMOUR, UMR 7198 UNIVERSITE HENRI POINCARÉ NANCY-1 - CNRS
54506 VANDŒUVRE-LES-NANCY FRANCE

1 INTRODUCTION

La description thermodynamique des équilibres entre phases dans des systèmes présentant de nombreux constituants s'avère irréalisable à partir de méthodes uniquement expérimentales. Le recours à la modélisation numérique est l'approche qui permet de répondre au besoin actuel de caractériser de tels systèmes. Au début des années 1970, I. Ansara et L. Kaufman ont introduit la méthode *CALPHAD* (Calculation of Phase Diagrams) qui prévaut dans le domaine de la modélisation numérique des systèmes thermodynamiques complexes [Spe2008].

L'introduction à cette méthode qui est donnée dans ce chapitre a pour but d'en exposer simplement les principes en s'appuyant sur quelques exemples. Cette présentation ne saurait constituer une description aussi complète que celles données dans de nombreux ouvrages tels que celui de N. Saunders et A.P. Miodownik [Sau98].

2 PRINCIPE DE LA METHODE CALPHAD

L'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie puisque c'est celle qui joue le rôle de potentiel lorsque la pression, la température et la composition de chaque constituant i sont les variables contrôlant l'évolution du système. La détermination des équilibres entre phases dans un système polyphasé se fait par minimisation de l'enthalpie libre totale. Ainsi, la modélisation thermodynamique d'un système nécessite la description des énergies de Gibbs de ses différentes phases en fonction des variables à considérer.

Dans la méthode CALPHAD (Figure 1), l'énergie de Gibbs est décrite à l'aide de modèles phénoménologiques à paramètres ajustables. Les modèles sont choisis en fonction de considérations structurales. Les paramètres sont déterminés dans une phase dite de modélisation qui consiste à optimiser leurs valeurs de sorte à rendre compte au mieux de l'ensemble des informations considérées. On distingue parmi celles-ci les données liées aux équilibres entre phases (limites de solubilités) et celles liées aux grandeurs thermodynamiques (enthalpie, activité, ...). Signalons que la qualité d'une modélisation est fortement dépendante de celle des données thermodynamiques qui sont prises en compte. Les différents modèles et les valeurs des paramètres optimisés sont compilés dans une banque permettant à l'utilisateur d'effectuer les calculs thermodynamiques relatifs au système.

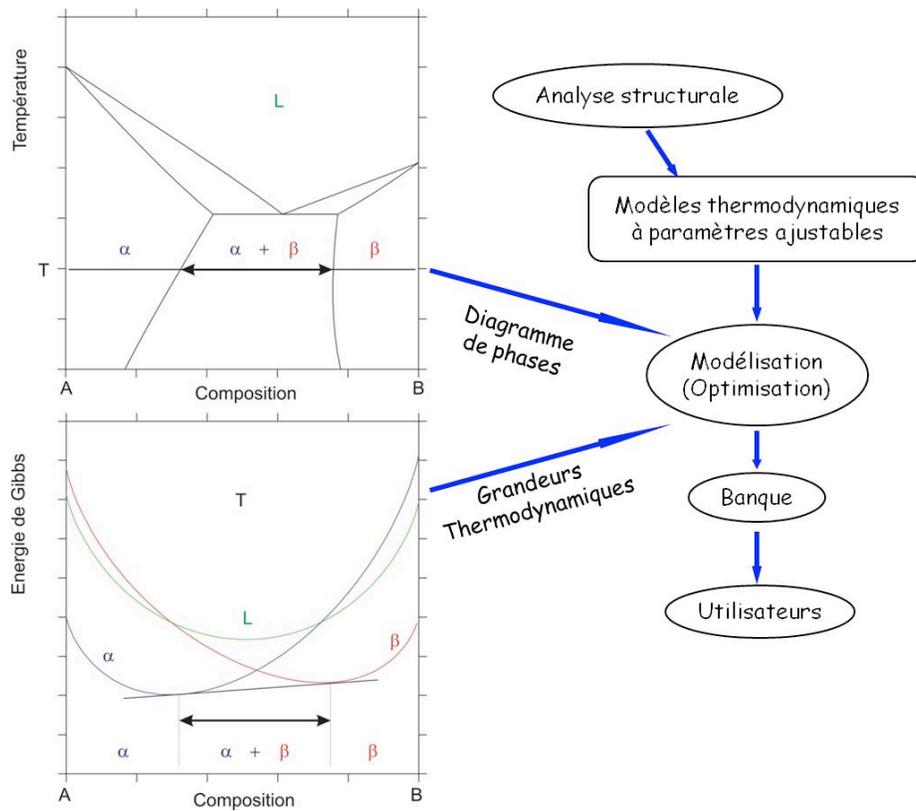


Figure 1 : Schéma de principe de la méthode CALPHAD

3 DESCRIPTION D'UN CORPS PUR

L'énergie de Gibbs est définie par :

$$G(T) = H(T) - T S(T) \quad [1]$$

Dans le cas d'un corps pur à pression constante, ses composantes enthalpiques et entropiques s'expriment :

$$H(T) = H(298) + \int_{298}^T C_p dT \quad [2]$$

$$S(T) = S(298) + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad [3]$$

En considérant une évolution de la chaleur spécifique avec la température sous la forme polynomiale suivante :

$$C_p(T) = -c - \sum n(n-1)dT^{n-1} \quad [4]$$

il vient par intégration :

$$H(T) = a - cT - \sum (n-1)dT^n \quad [5]$$

$$S(T) = -b - c - c \ln(T) - \sum n dT^{n-1} \quad [6]$$

$$G(T) = a + bT + cT \ln(T) + \sum dT^n \quad [7]$$

Les constantes c et d sont déterminées à partir de données expérimentales de chaleurs spécifiques. Les constantes a et b sont obtenues à partir des enthalpies et entropies standards définies par :

$$H(298) = H(0) + \int_0^{298} C_p dT \quad [8]$$

$$S(298) = S(0) + \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT \quad [9]$$

L'entropie est une grandeur absolue car le 3^{ème} principe en donne une origine ($S(0)=0$). Il n'en est pas de même pour l'enthalpie qui est une grandeur relative dépendante du choix fait pour $H(0)$. En suivant le formalisme du SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), on fixe cette origine de sorte que $H(298)=0$.

Dans le cas des tables thermodynamiques établies par le SGTE, l'enthalpie libre d'un élément pur i est donnée en référence à son état SER (Standard Element Reference), c'est-à-dire son état le plus stable dans les conditions standard de pression et de température (10^5 Pa et 298,15 K). Elle est notée G_i^{SER} et pour un autre état φ , elle est obtenue par :

$$G_i^\varphi = G_i^\varphi - G_i^{SER} + G_i^{SER} = \Delta G_i^\varphi + G_i^{SER} \quad [10]$$

où ΔG_i^φ est l'énergie de Gibbs de transition entre les états φ et SER. Elle est considérée généralement linéairement dépendante en température. Dans le cas de la phase liquide, il vient :

$$\Delta G_i^{LIQ} = 0 = \Delta H_f - T_f \Delta S_f \quad [11]$$

avec ΔH_f , ΔS_f et T_f qui sont respectivement les enthalpie, entropie et température de fusion du constituant i .

Dans le cas de cette transition (Liq \leftrightarrow SER), il est possible de déterminer expérimentalement par calorimétrie ΔH_f et T_f et d'en déduire ΔS_f . Par contre, cela n'est pas possible pour les transitions qui conduisent à des états métastables. Dans ce

cas, les composantes de ΔG_i° doivent être obtenues par des méthodes d'estimations (calcul *ab initio* par exemple).

La description de l'enthalpie libre d'une phase doit se faire dans tout le domaine de température à étudier. Si cela ne pose pas de problèmes pour le domaine où elle est stable ce qui rend la mesure expérimentale de sa chaleur spécifique possible, il n'en va pas de même pour les domaines de métastabilités. La Figure 2 donne l'exemple de la description thermodynamique du niobium pour les phases A2 (SER) et liquide entre 298 et 4000 K [Din91]. On peut y observer les approximations faites dans ce cas pour les chaleurs spécifiques des deux phases dans leurs domaines de métastabilité. On y trouve également représentées les enthalpies et entropies standard ($H(298)$ et $S(298)$) et de fusion (ΔH_f et ΔS_f).

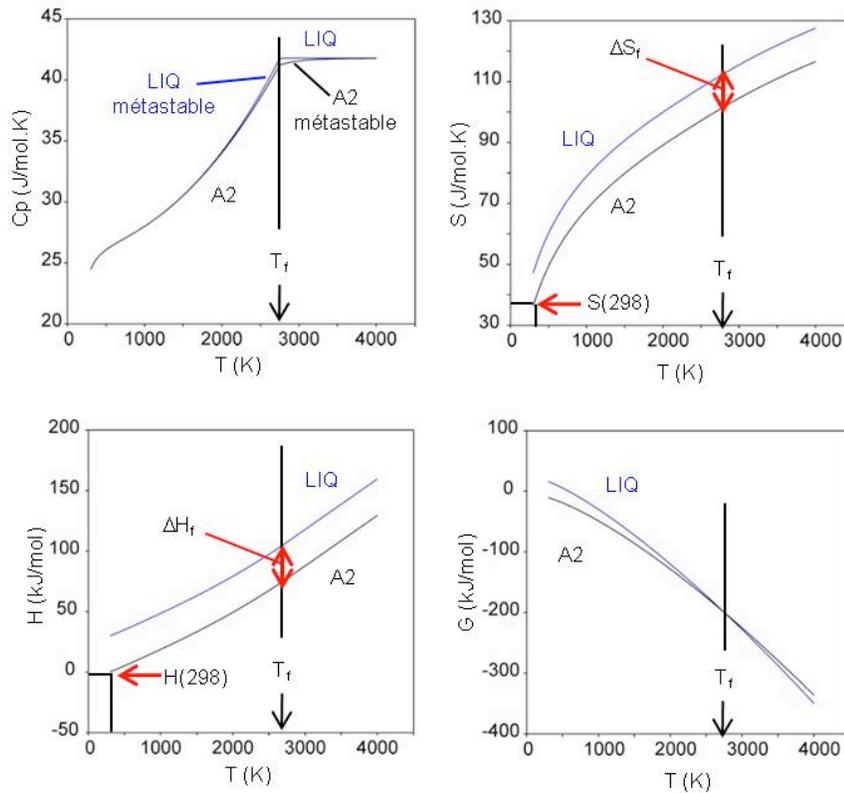


Figure 2 : Grandeurs thermodynamiques du niobium à l'état liquide et dans son état SER (A2) : Chaleur spécifique (en haut à gauche) ; entropie (en haut à droite), enthalpie (en bas à gauche), énergie de Gibbs (en bas à droite)

4 MODELISATION D'UN SYSTEME BINAIRE

La solution de substitution désordonnée (sans ordre à courte distance) constitue le type de phase le plus fréquemment rencontré. Son énergie de Gibbs s'exprime à partir de trois contributions distinctes :

$$G = G^{ref} + G^{id} + G^{ex} \quad [12]$$

avec

$$G^{ref} = \sum_i x_i G_i^\varphi \quad [13]$$

$$G^{id} = RT \sum_i x_i \ln(x_i) \quad [14]$$

$$G^{ex} = x_i x_j \sum_{v=0}^v L_{ij}^\varphi (x_i - x_j)^v \quad [15]$$

Le terme de référence [13] correspond à l'énergie de Gibbs des éléments purs pris avant le mélange et le terme d'idéalité [14] est donné par l'entropie de configuration idéale de cette solution. Le terme d'excès [15] est décrit par un développement polynomial de Redlich-Kister [Red48] dans lequel les paramètres d'interactions binaires ${}^v L_{ij}^\varphi$ qui sont à optimiser sont généralement considérés linéairement dépendants en température :

$${}^v L_{ij}^\varphi = {}^v a_{ij}^\varphi + {}^v b_{ij}^\varphi T \quad [16]$$

Considérons à titre d'exemple le cas du système plomb-étain (Figure 3) dont les trois phases stables (A1, A5 et liquide) peuvent être décrites à partir du modèle présenté ici.

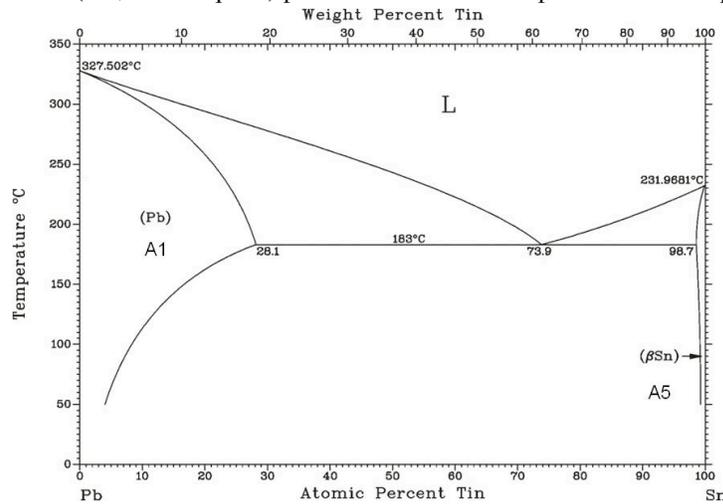


Figure 3 : Diagramme de phases plomb-étain d'après Massalski [Mas90]