

Chapitre 04: Diagrammes d'équilibre binaires à solutions solides limitées

Dans beaucoup de cas, le mélange binaire forme, à l'état solide, deux types de solutions α et β caractérisées par des structures cristallines différentes. La solubilité mutuelle de A dans B, et de B dans A, est obligatoirement limitée.

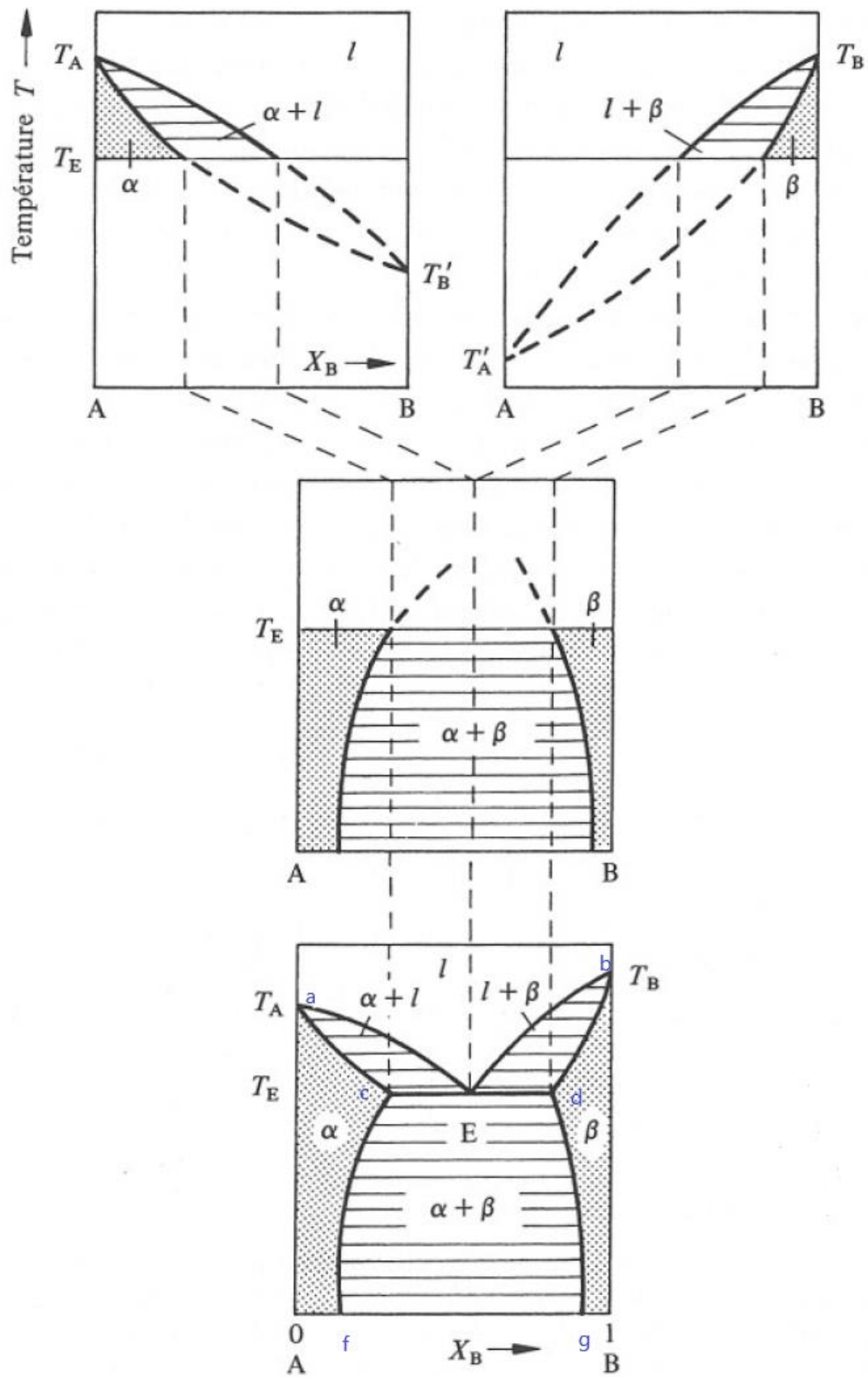
Ainsi, la solution α est stable pour A pur et pour les faibles concentrations de B dans A, et la solution β pour B pur et pour les faibles concentrations de A dans B. Ces deux domaines sont séparés par une région biphasée $\alpha+\beta$.

4.1. Diagramme eutectique

Si le point de fusion des phases α et β est abaissé par la présence de l'autre élément, on obtient un diagramme eutectique. Son appellation est déduite de la transformation eutectique présente dans le diagramme.

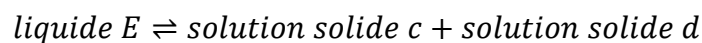
La construction de ce diagramme de phases est schématisée à la figure ci-dessous. A la température eutectique, T_E , trois domaines biphasés s'interpénètrent :

- Le fuseau ($\alpha + L$) qui est situé entre le point de fusion du constituant A (T_A) ayant une structure α stable et celui du constituant B (T'_B) ayant la même structure α qui correspond cette fois à un état métastable et qui est caractérisé par $T'_B < T_B$.
- Le fuseau ($\beta + L$) qui est situé entre le point de fusion T_B du constituant B ayant une structure β stable et le point de fusion (T'_A) qui correspond pour le constituant A à une structure métastable β et qui est caractérisé par $T'_A < T_A$.
- La région biphasée ($\alpha+\beta$) déterminée par les deux lignes de solubilité maximale de B dans α et de A dans β .



- Les branches **aEb** et **cEdb** sont appelées respectivement liquidus et solidus.
- Entre le liquidus et le solidus, deux phases sont en équilibre : ($\alpha + L$) et ($\beta + L$). Lorsqu'au cours de refroidissement, la température atteint le niveau de la courbe **aE**, la solution liquide L dégage les premiers cristaux de α . Il est de même pour la courbe **Eb** (β).
- Les branches **cf** et **dg** marquent la limite de solubilité du composant B dans A et réciproquement.
- Le diagramme comporte deux solutions solides homogènes α et β .
- L'alliage qui correspond à la composition du point E se solidifie à la température T_E .
- A la température T_E , la solution liquide coexiste avec les solutions solide **c** et **d** qui forment une structure homogène.
- Les alliages qui sont le siège d'une cristallisation simultanée de phases α et β à une température constante T_E , la plus basse pour un système donné, sont dits « **Eutectiques** »

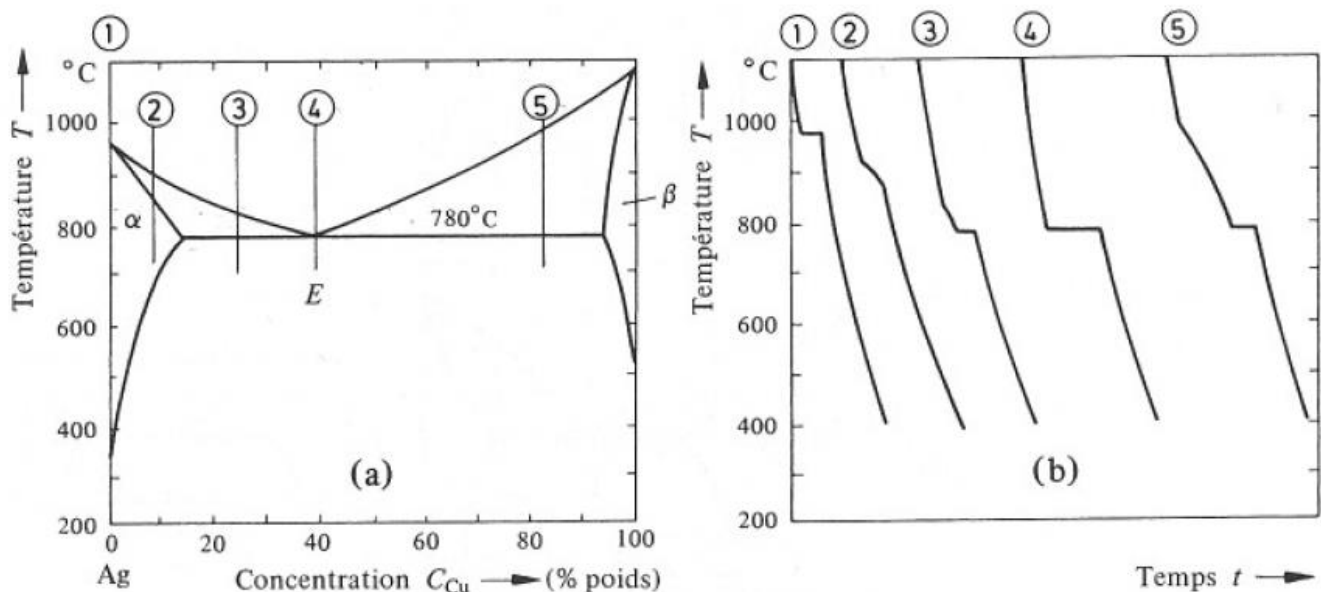
La réaction eutectique s'écrit :



- Les alliages de composition **cE** sont appelés hypoeutectiques
- Les alliages de composition **Ed** sont appelés hypereutectiques

Exemple d'application

Le système argent-cuivre constitue un exemple de système eutectique :

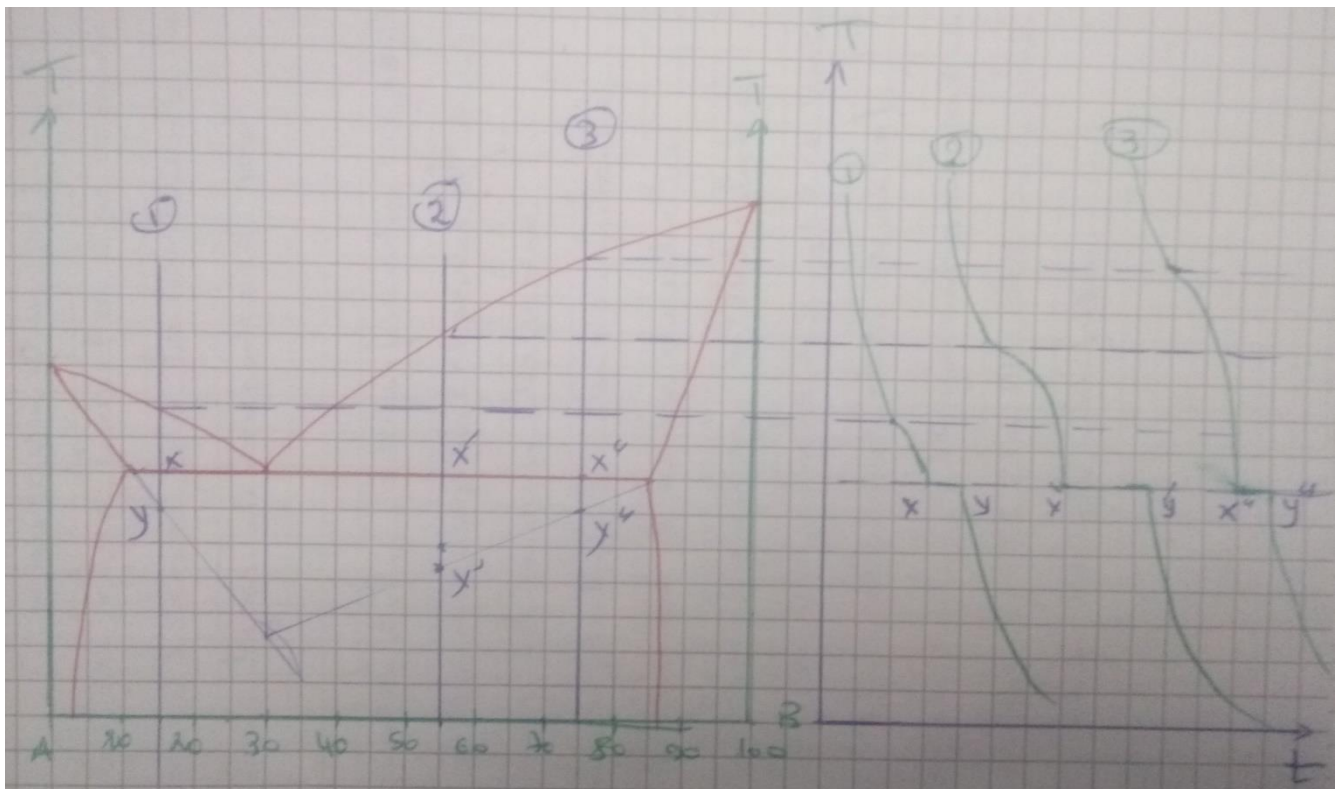


On observe que les diagrammes d'analyse thermique des compositions 1 et 4 des constituants purs et de l'alliage eutectique sont du même type, c'est-à-dire qu'ils comportent un arrêt durant toute la transformation. Les courbes de refroidissement de la composition 2 situées en dehors du plateau eutectique ne présentent qu'un ralentissement de refroidissement. Pour les compositions situées entre les points de solubilité maximale de phases α et β , les courbes de refroidissement présentent, après un ralentissement du refroidissement, un arrêt de durée variable pendant lequel le liquide résiduel se transforme en un solide biphasé eutectique.

4.1.1. Triangle de Tamman

La détermination du segment eutectique peut se réaliser à travers l'étude des courbes de refroidissement d'échantillons de même masse mais de compositions différentes. On peut observer que plus on se rapproche du mélange eutectique, plus le palier de solidification à T_E est long (quantité de liquide est plus importante à T_E).

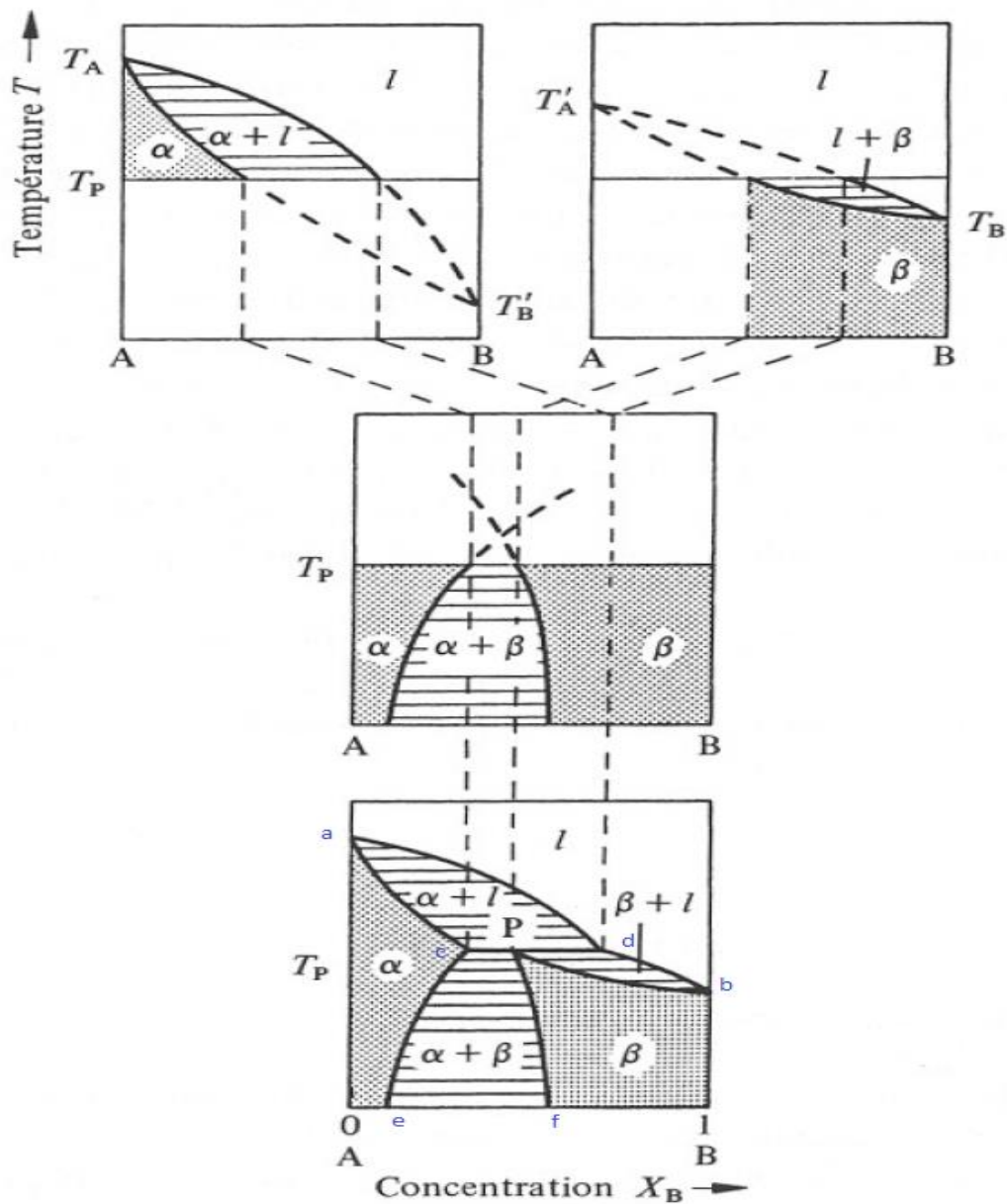
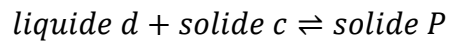
La construction du triangle de Tamman permet de déterminer précisément la composition du mélange eutectique. En effet, en mesurant la longueur des paliers eutectique (longueur des palier xy , $x'y'$, $x''y''$) et en les reportant sur un graphique représentant la longueur de ces paliers en fonction de la composition du mélange. On obtient un triangle dont le sommet correspond à la composition eutectique.



4.2. Diagramme péricteritique

Lorsque les fuseaux caractérisant les équilibres liquide-solide α , et liquide-solide β , sont inclinés de manière similaire par rapport à l'axe des concentrations, on a affaire à un diagramme péricteritique.

- Les branches **adb** et **acPb** constituent respectivement le liquidus et solidus.
- Le palier **cPd** est appelé palier péricteritique.
- À la température péricteritique, le solide c (α_c) se transforme intégralement en solide P (β_P) en absorbant tout le liquide d (L_d), suivant la réaction réversible :



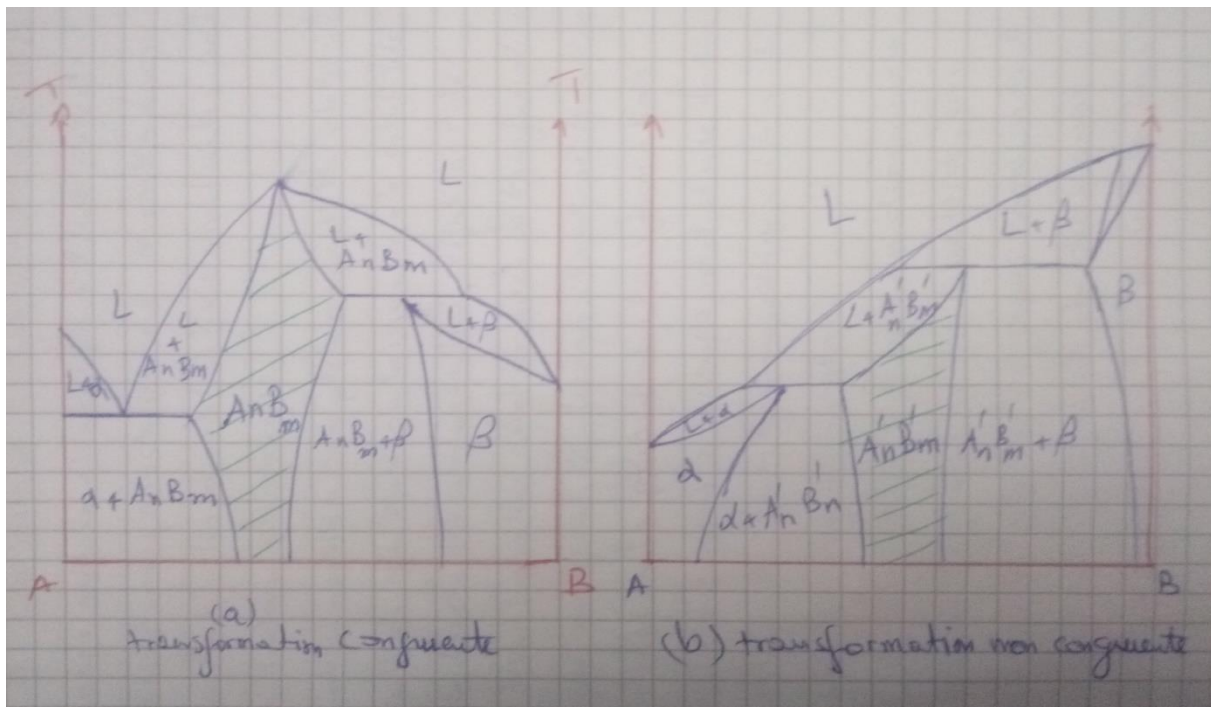
4.3. Diagramme à phase intermédiaires (à combinaison chimique)

Dans le cas où il y a formation d'un composé intermédiaire (réaction entre les constituants du système), deux types de comportement sont observés :

- Un composé A_nB_m , à transformation congruente, qui joue le rôle d'un composant et permet de séparer le diagramme AB en deux diagrammes ; A- A_nB_m et A_nB_m -B

Par transformation congruente, on entend le passage direct d'un alliage à composition définie, de l'état solide à l'état liquide, lors du chauffage et vice-versa lors du refroidissement (de même composition).

- Un composé $A'_nB'_m$ à transformation non congruente c'est-à-dire qu'il passe par un domaine biphasé ($L+\beta$) avant d'atteindre la fusion.



4.4. Diagramme à transformation eutectoïde

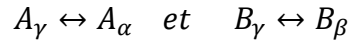
Plusieurs métaux et alliages à l'état solide subissent des modifications de phases lorsqu'on varie la température. Ces modifications structurales sont dues à deux phénomènes :

- Décomposition complète ou partielle de la solution solide, par suite de la variation de solubilité mutuelle des composants à l'état solide.

- Transformation allotropique, les transformations qui marquent la décomposition d'une solution solide ou la plupart des transformations allotropiques s'accompagnent d'une formation de phases dont la composition diffère de celle de la phase mère.

La figure ci-dessous représente un diagramme d'équilibre à transformation eutectoïde, avec deux transformations allotropiques correspondant à chacun des composants du diagramme.

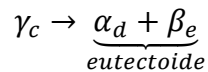
A la température des points **a** et **b** se passent les transformations allotropiques des composants **A** et **B**.



La baisse de la température entraîne la décomposition de la solution solide γ , par suite de la solubilité limitée des composants dans la variété α .

Les branches **ac** et **bc** correspondent aux températures de début de cette décomposition. Aux températures inférieures à la courbe **ac**, l'équilibre s'établit entre les cristaux γ et α . Il en est de même pour les branches **bc**, **be** et les phases γ et β .

Lorsque la solution solide γ de composition **c** atteint le palier isotherme **dce**, elle se décompose à température constante en donnant l'eutectoïde suivant la réaction :



- Les alliages situés à gauche du point **c** (**cd**) sont appelés hypoeutectoïdes
- Les alliages situés à droite du point **c** (**ce**) sont appelés hypereutectoïdes
- L'alliage au point **c** est appelé eutectoïde.

