

Chapitre 2

Diagrammes d'équilibre

II.1. Cristallisation de matériaux

II.1.1. Principe de la cristallisation et courbes de refroidissement

La cristallisation est un processus par lequel un matériau passe d'un état liquide ou gazeux à un état solide ordonné, avec une structure cristalline définie.

Une courbe de refroidissement est un graphique qui représente la variation de la température d'un matériau en fonction du temps pendant son refroidissement. Elles sont utilisées pour étudier la solidification des liquides et la cristallisation des matériaux.

Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes:

- (1) la température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des alliages ;
- (2) la pression qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés.

Deux types de transformations peuvent être retrouvées dans les diagrammes de phases :

Les transformations liquide-solide qui donne les diagrammes de solidification.

Les transformations solide-solide pour prédire les propriétés d'un alliage après traitement thermique.

II.1.2. Concepts de base

II.1.2.1 Phases et composantes

Phase : Une phase est une région d'un matériau qui est chimiquement et physiquement uniforme. Les exemples incluent les phases solides, liquide et gaz.

Composant : Un composant est un élément chimiquement indépendant d'un système. Par exemple, dans un système d'alliage binaire, les deux éléments sont les composants.

II.1.2.2 Règle de Gibbs pour les phases

La règle de Gibbs sur les phases relie le nombre de phases (P), de composants (C) et de degrés de liberté (F) d'un système : $F = C - P + 2$

Degrés de liberté : Le nombre de variables indépendantes (telles que la température, la pression et la composition) qui peuvent être modifiées sans altérer le nombre de phases en équilibre.

II.1.2. Concepts de base

- **Une phase** : C'est une partie uniforme d'un alliage, c'est une agrégation homogène de matière ayant une certaine composition chimique et structure, et des propriétés physiques, chimiques et mécaniques uniformes. Elle est séparée des autres constituants de l'alliage par une frontière de phase.

Chacun constate que H₂O peut se présenter sous forme de gaz, de liquide et de solide. Ces sont trois phases différentes de l'eau.

- **Un composant** : C'est un constituant chimiquement indépendant d'un système. Par exemple, dans un système d'alliage binaire, les deux éléments sont les composants. On distingue :

1- Solvant : composant d'une solution présent en plus grande quantité dans un alliage.

2- Soluté : composant ou élément d'une solution présent en plus faible concentration dans un alliage.

Si les deux composants peuvent se mélanger quel que soit le dosage, ils sont dits totalement miscibles comme l'eau et l'alcool. S'ils ne peuvent pas se mélanger, comme l'eau et l'huile, ils forment deux phases distinctes et sont dits immiscibles.

- **Limite de solubilité** : concentration maximale d'atomes à dissoudre dans le solvant pour former une solution solide. Exemple : solubilité du sucre dans l'eau.

II.1.2.2 Règle des phases de Gibbs

La règle des phases de Gibbs (**la variance**) établit une relation entre le nombre de phases (P), de composants (C) et de degrés de liberté (F) dans un système : $V = C + n - \varphi$ (ou bien $F = C - P + n$)

(n) représente les deux variables intensives, la température et la pression.

Cette relation, est réduite pour des alliages binaires où seule la température influe sur le système à la relation :

$$V = 3 - \varphi$$

Si $V = 0$, le système est invariant (aucune variable ne peut être modifiée).

Si $V = 1$, le système est monovariant (une variable peut être modifiée).

Si $V = 2$, le système est bivariant (deux variables peuvent être modifiées), et ainsi de suite.

II.1.3. Structures des solutions et des composés

- Très peu de métaux sont utilisés à l'état pur, exemple ; l'or pur (24 carats) est utilisé en bijouterie, mais aussi dans l'électronique pour les contacts électriques en raison de sa résistance à la corrosion et de sa bonne conductivité. Une solution solide est un mélange homogène de deux ou plusieurs éléments à l'état solide, où les atomes du soluté sont incorporés dans la structure cristalline du solvant. Dans un tel mélange :

Le solvant (élément A) est le composant primaire et sa structure cristalline est conservée.

Le soluté (élément B) est le composant secondaire, qui est dissous dans le réseau cristallin du solvant.

Il existe deux types de solutions solides :

Solution solide substitutive (substitution) : Les atomes du soluté remplacent les atomes du solvant dans le réseau cristallin. Cela se produit lorsque les atomes du soluté et du solvant ont des tailles et des propriétés chimiques similaires (par exemple, le cuivre et le nickel dans l'alliage Cu-Ni).

Solution solide interstitielle (insertion) : Les atomes de soluté occupent les espaces interstitiels (lacunes) entre les atomes de solvant dans le réseau cristallin. Cela se produit lorsque les atomes du soluté sont beaucoup plus petits que les atomes du solvant (par exemple, le carbone dans le fer pour former l'acier).

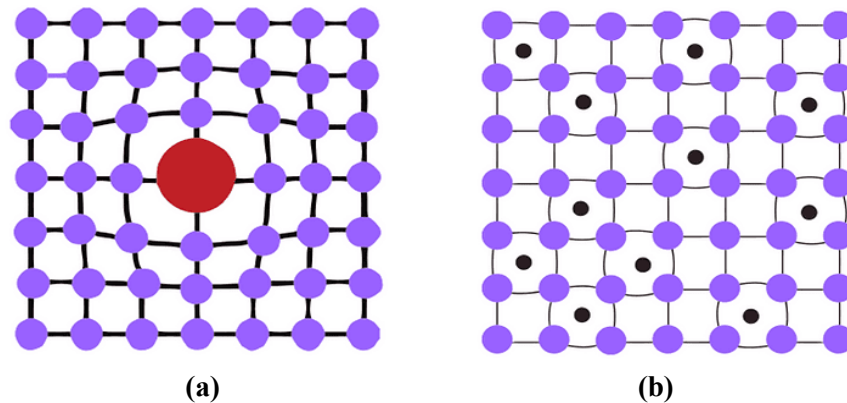


Figure II.1. Solution solide de substitution (a) et d'insertion(b)

II.1.4. Courbe de refroidissement

Une courbe de refroidissement est un graphique qui représente la variation de la température d'un matériau en fonction du temps pendant son refroidissement. Elles sont utilisées pour étudier la solidification des liquides et la cristallisation des matériaux.

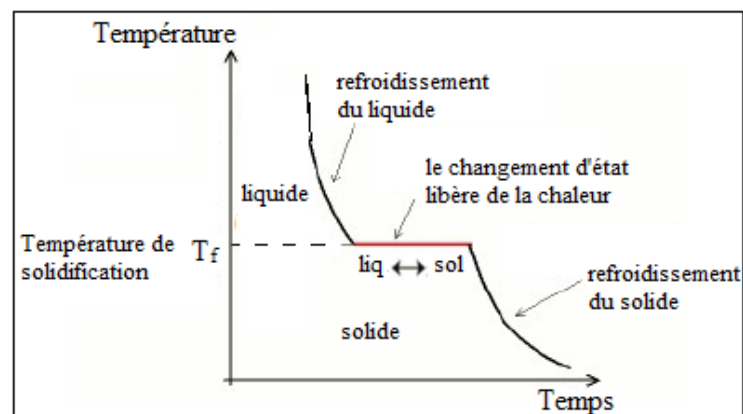


Figure II.2. Courbes typiques de refroidissement

- La présence d'un palier horizontal dans la courbe de refroidissement indique la cristallisation du matériau.
- La position du palier horizontal indique la température de fusion ou de cristallisation du matériau.
- La longueur du palier horizontal est proportionnelle à la quantité de matériau cristallisé.

II.1.5. Cristallisation d'un métal pur

La cristallisation d'un métal pur est un processus de solidification qui se produit lorsque le métal liquide est refroidi en dessous de sa température de fusion. Ce processus implique la formation et la croissance de cristaux métalliques, qui sont des structures régulières et répétitives d'atomes métalliques.

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante, le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe.

La courbe présente une pente constante pendant le refroidissement du liquide. À la température de fusion, la courbe présente un palier horizontal car la chaleur latente de fusion est libérée. La courbe continue ensuite avec une pente constante pendant la solidification du matériau.

La courbe de refroidissement d'un métal pur, présente un palier. Ce palier correspond à la période de coexistence du métal liquide et des cristaux solides déjà formés. Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.

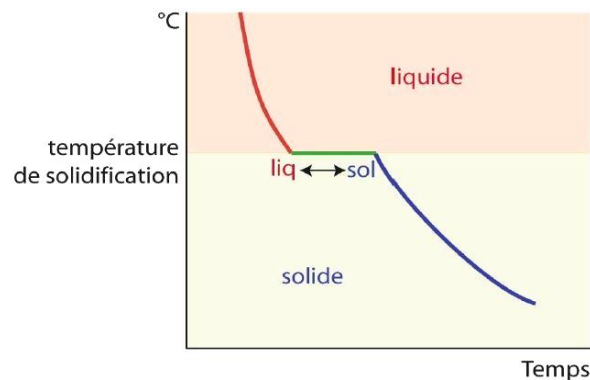


Figure II.3. Courbe de refroidissement d'un métal pur

II.1.6. Cristallisation d'un alliage

Pour réaliser un alliage, des proportions définies de constituants différents sont fondues et mélangées, puis l'ensemble est refroidi. Lorsqu'on étudie des alliages, les courbes de solidification deviennent beaucoup plus complexes. Elles comportent alors plusieurs sections de courbes raccordées par des points d'inflexion (figure II.4).

A l'étude de la solidification d'un alliage binaire, la courbe laisse apparaître deux points

d'inflexion:

- Le premier correspond au début de solidification (apparition du premier cristal solide dans le liquide). C'est point de liquidus.
- Le deuxième correspond à la fin de la solidification (disparition des dernières traces de liquide). C'est le point de solidus.
- La solidification se produit dans l'intervalle de solidification $\Delta T = (T_L - T_S)$
- La valeur de ΔT dépend de la composition nominale C_0 du mélange.

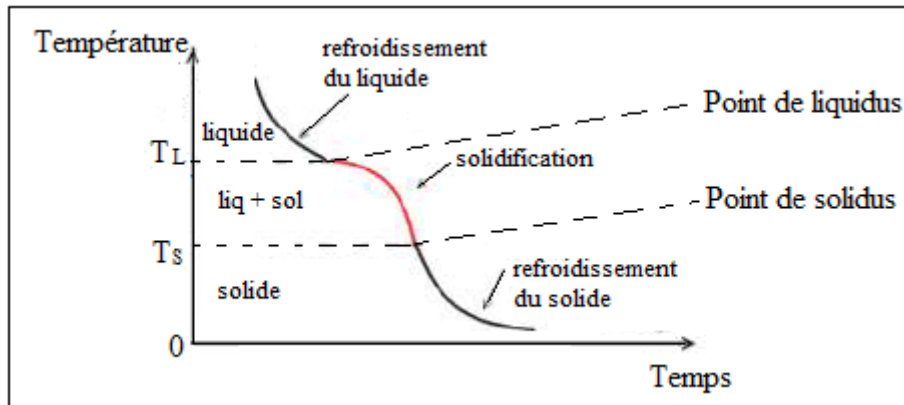


Figure II.4. Courbe de refroidissement d'un alliage de deux composants

II.2. Diagrammes d'équilibre binaires

Le diagramme d'équilibre de phase est une relation graphique entre la température et les rapports de poids des éléments et des alliages contribuent à construire le diagramme.

Les diagrammes de phase fournissent des informations sur les éléments suivants :

- ☐ Point de fusion.
- ☐ Condition de coulée.
- ☐ Conditions de cristallisation.
- ☐ les transformations (changements) de phase.

Deux types de transformations peuvent être retrouvés dans les diagrammes de phases :

- L'étude des transformations liquide-solide donne les diagrammes de solidification.
- L'étude des transformations solide-solide permet de prédire les propriétés d'un alliage après traitement thermique.

II.2.1. Principe de construction des diagrammes

Soit l'ensemble des alliages formés de deux métaux A et B et dont la composition varie de façon continue de 0% de B et 100% de A à 100% de B et 0% de A (figure 4 (a)).

Sur les axes de température correspondant à chacun des corps purs se retrouvent les points de changement d'état de ces constituants. Le diagramme est divisé en domaines

correspondant à la présence d'une seule phase (domaine monophasé) ou de deux phases coexistantes (domaine biphasé), selon les coordonnées du point constitutif du mélange.

Dans le diagramme des courbes d'analyse thermique (figure 4 (b)), la courbe 1 correspond à A pur et présente donc un palier horizontal pour le changement d'état. Il en est de même pour la courbe 2 correspondant à B pur. Les autres courbes correspondent à des refroidissements de mélanges liquides A-B et présente des changements de rupture de pente au moment du début de cristallisation et de disparition de la dernière goutte de liquide

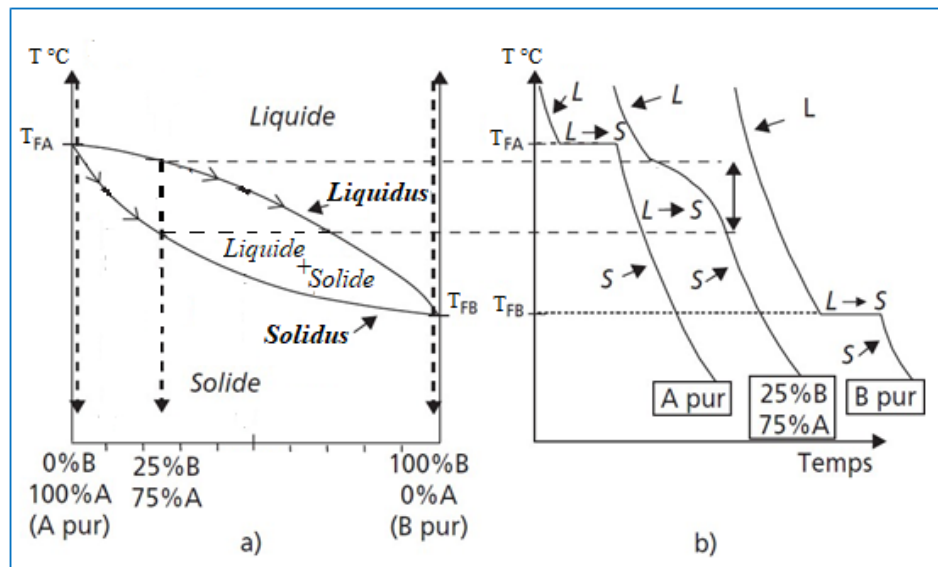


Figure II.5. Construction d'un diagramme de phase a) Diagramme d'équilibre de phase Binaire A-B. b) Courbes d'analyse thermique de différents mélanges.

Ce diagramme de solidification est formé de :

Axe des ordonnées : **température**

Axe des abscisses : **composition en pourcentage massique**

■ Phases : * Une phase liquide : **L** * Une phase solide : **α**

■ Il existe trois domaines :

□ Liquide (**L**)

□ Liquide (**L**) + solide (**α**)

□ Solide (**α**)

Liquidus : la ligne séparant les domaines de phase L et α +L est appelée liquidus. Au-dessus de cette ligne, la phase est liquide pour toute température et toute composition.

Solidus : la ligne séparant les domaines α et α +L se trouve le solidus. Au-dessous de cette ligne, la(les) phase(s) est (sont) solide(s) pour toute température et toute composition.

II.2.2. Détermination des quantités de phase (règle des segments inverses)

Soit un alliage de composition nominale C_0 porté à une température T . Si on prend un point représentatif (C_0 , T) dans le domaine monophasé, l'alliage contient alors une seule phase liquide de proportion égale à 100%. Si on prend un point représentatif (C_0 , T) dans le domaine biphasé, figure 5, l'alliage contient deux phases liquide et solide de composition C_L et C_S dont les proportions respectivement f_S et f_L sont déterminées par la règle des bras de leviers. En effet, la conservation de la masse permet d'écrire les deux relations suivantes:

$$f_S + f_L = 1$$

$$f_S C_S + f_L C_L = C_0$$

Ces relations permettent de déterminer les proportions présentes soit en % :

$$f_S = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} \times 100$$

$$f_L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S} \times 100$$

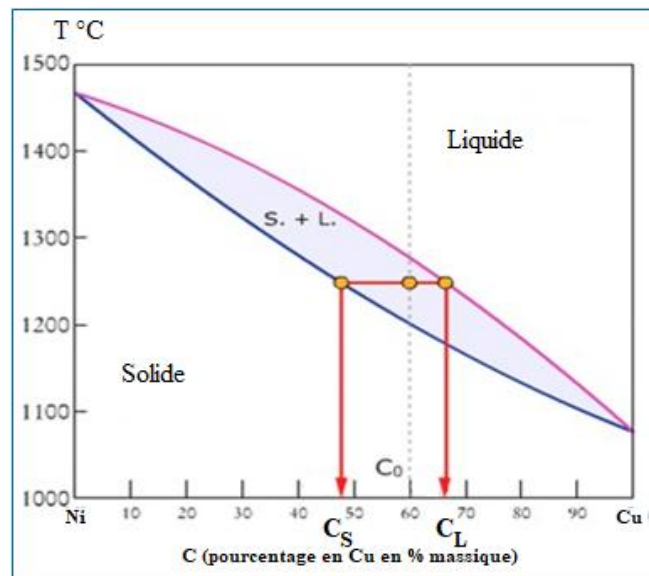


Figure II.6. Diagramme Ni-Cu à miscibilité totale

II.3. Types de Diagrammes d'équilibre

II.3.1. Diagramme binaire avec miscibilité totale

On dit que l'on a une solution solide continue à laquelle correspond un diagramme binaire à solubilité mutuelle complète pour tout le domaine de concentrations. Ce type de diagramme est caractérisé par solidification délimité par les courbes de solidus et liquidus. Entre le liquidus et le solidus, l'alliage est dans un état biphasé (liquide + solide) (figure II.7). On distingue deux types de diagrammes avec miscibilité totale :

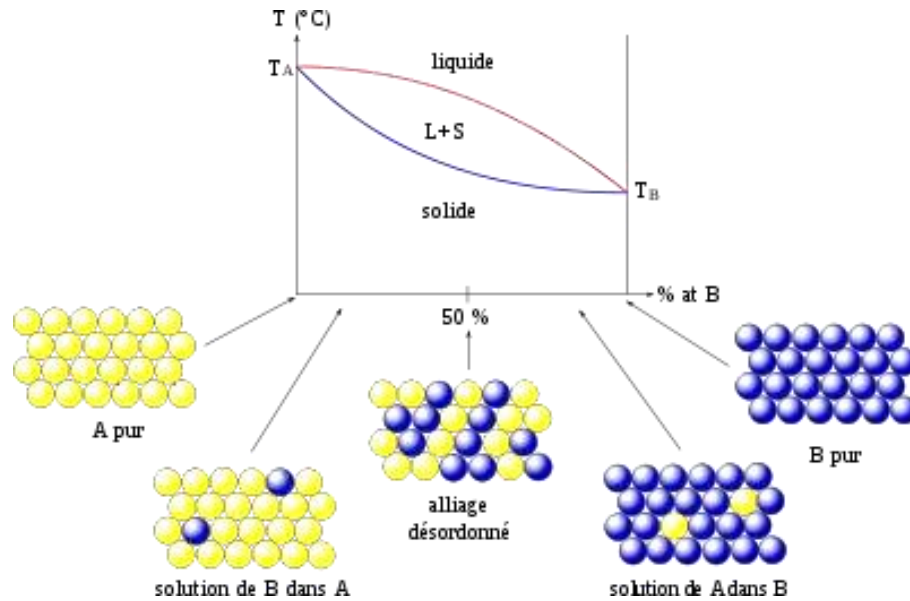


Figure II.7. Illustration schématique d'un diagramme binaire avec miscibilité totale

a- Diagramme à un fuseau (Diagramme de phase de type lentille)

C'est une caractéristique des systèmes d'alliages binaires présentant une solubilité solide complète (c'est-à-dire une miscibilité totale à l'état liquide et solide). Cela se produit lorsque les deux composants présentent :

1. Des structures cristallines similaires (par exemple, FCC et BCC) ;
2. Des tailles atomiques comparables (écart de rayon atomique généralement inférieur à 15 %) ;
3. Des électronégativités et des caractéristiques de liaison similaires.

Exemples de tels systèmes : Cu-Ni (exemple classique). (Figure II.8.).

Ag-Au (tous deux FCC, rayons similaires). Cu-Pd (FCC, solubilité solide complète).

Ir-Pt (tous deux FCC, métaux à point de fusion élevé).

Ag-Pd (FCC, largement utilisé en joaillerie et en catalyse).

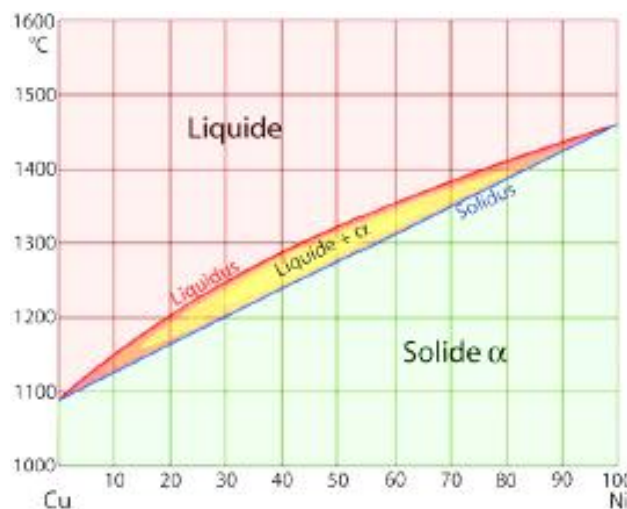


Figure II.8. Diagramme de phase cuivre-nickel avec un fuseau

b- Diagramme à deux fuseaux (Diagramme de phases avec un minimum ou un maximum)

- Diagramme de phases avec un minimum (le plus courant)

Les courbes de liquidus et de solidus se rencontrent à une composition intermédiaire, formant un point de fusion minimal.

Exemples : Au-Cu, Fe-Cr, Cu-Mg, Ni-Pd.

- Diagramme de phases avec un maximum (rare)

Les courbes de liquidus et de solidus se rencontrent à une composition intermédiaire, formant un point de fusion maximal.

Exemples : V-W, Nb-Ti.

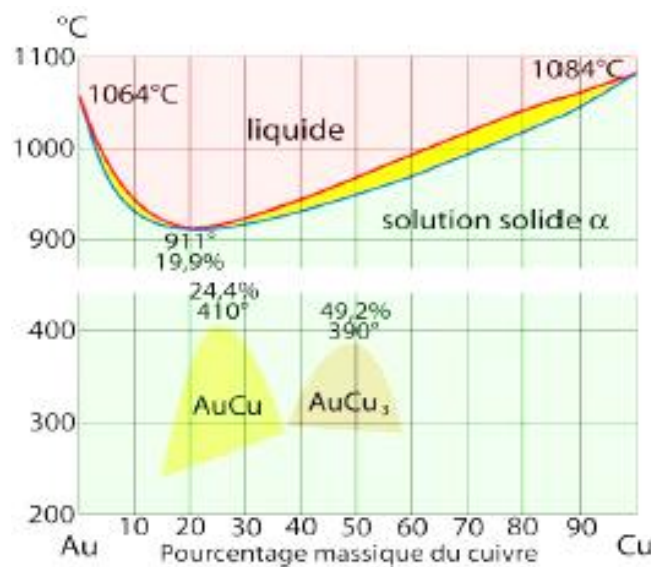


Figure II.9. Diagramme de phase or-cuivre avec deux fuseaux

II.3.2. Diagramme d'équilibre de deux métaux partiellement miscibles

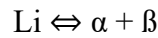
C'est évidemment le cas le plus fréquent dans les alliages binaires. Deux types de transformations peuvent se rencontrer : les diagrammes avec point eutectique et les diagrammes avec point péritectique.

II.3.2.1. Diagrammes avec point eutectique

Dans ce type de diagramme existe un point invariant dont la température est inférieure à la température de fusion des deux constituants. Un des intérêts de ces alliages eutectiques et de pouvoir être utilisé en brasure.

L'exemple présenté ici est l'alliage binaire argent cuivre (figure II.10).

Au niveau du point E ou point eutectique, l'équilibre s'établit entre trois phases : une phase liquide d'une part, et deux phases solides d'autre part. À ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides :



Les principales propriétés de l'eutectique :

- * la température eutectique est la température la plus basse à laquelle on puisse observer une phase liquide ;
- * la température eutectique est inférieure aux températures de fusion de chacun des corps purs

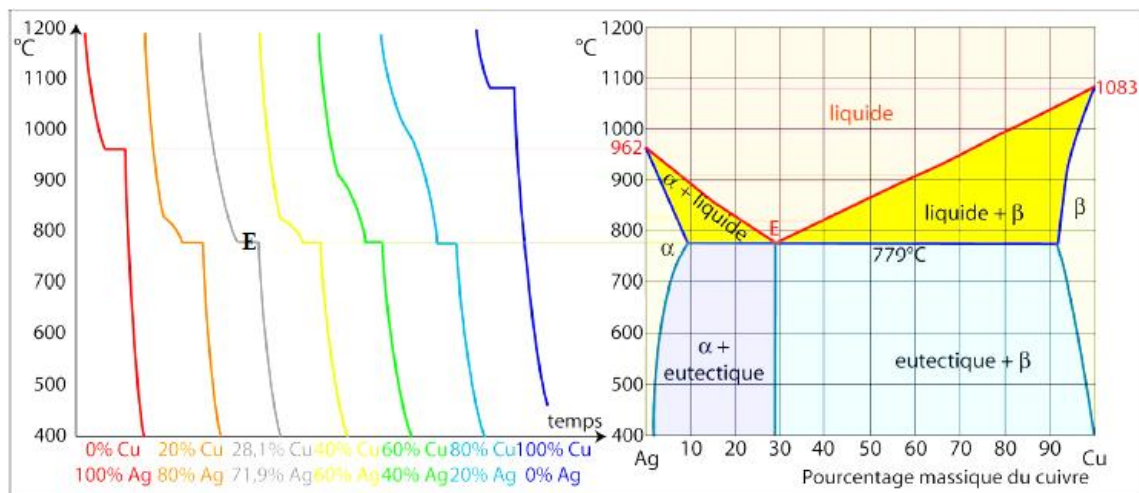


Figure II.10. Construction d'un diagramme de phases avec point eutectique

II.3.2.2. Diagrammes avec point péritectique

Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases. $\beta + L \Leftrightarrow \alpha$

La partie supérieure du diagramme de phases de l'alliage argent platine (figure II.11) illustre l'aspect typique d'une transformation du type péritectique. Le point péritectique se situe à 1185°C pour une composition de 55%*m* de platine et 45%*m* d'argent.

A cette composition, juste au-dessus de 1185°C coexistent deux phases, une phase β solide de composition $C_\beta = 86\%$ Pt et une phase liquide de composition $C_L = 32\%$ Pt. A 1185°C, ces deux phases se transforment brutalement en une seule phase solide α de composition $C_\alpha = 55\%$ Pt.

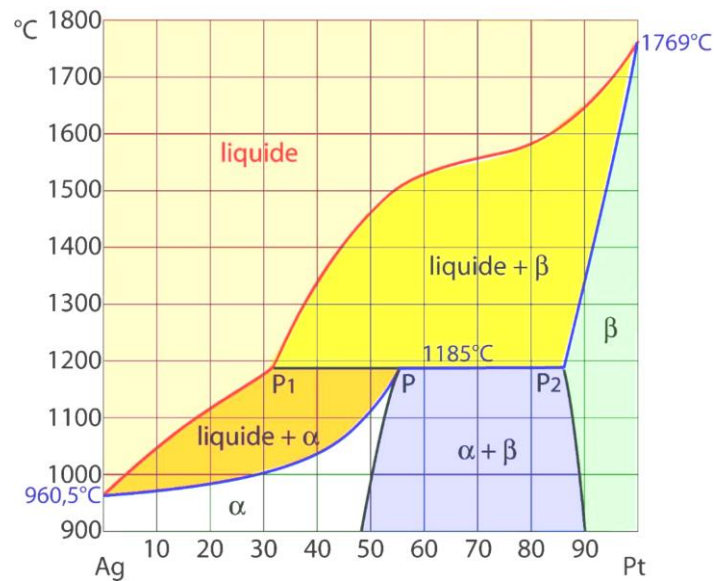


Figure II.11. Diagramme de phase de l'alliage Ag-Pt avec points péritectique

Exercice

Considérons l'alliage à 60% de Cuivre et 40% de Nickel. A la température de 1250°C, l'alliage est dans le domaine biphasé. La composition de la phase liquide est de 67% de cuivre, celle de la phase solide est de 48% de cuivre.

Calculer La proportion solide f_s et la proportion liquide f_L de cet alliage.

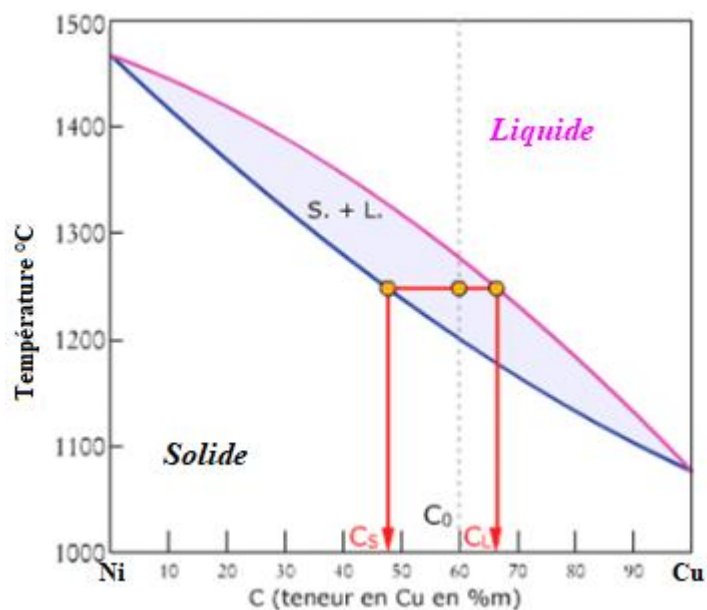


Diagramme Ni-Cu à miscibilité totale

Solution

La conservation de la masse permet d'écrire les deux relations suivantes:

$$f_S + f_L = 1$$

$$f_S C_S + f_L C_L = C_0$$

C_0 : composition nominale,

C_S : composition de la phase solide,

C_L : composition de la phase liquide.

f_S : proportions de solide.

f_L : proportion de liquide.

Ces relations permettent de déterminer les proportions (*règle des segments inverse*) présentes soit en % :

$$f_S = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} \times 100$$

$$f_L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S} \times 100$$

Ou bien : $f_L = 100 - f_S$

$$f_S = \frac{67 - 60}{67 - 48} \times 100 = 36\%$$

La proportion solide f_S est alors :

La proportion f_L du liquide se déduit alors : $f_L = 100 - 36 = 64\%$