

Chapitre 3 : Diagrammes d'équilibre

Introduction

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

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 dentaires, et (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.

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.

1- Définitions

- **Une phase** est un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisés par une structure et par un arrangement atomique identiques.

- **Un composant** est un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique (H₂O, Al₂O₃, SiO₂...).

Un composant peut-être présent dans différentes phases, par exemple un glaçon dans de l'eau liquide. Deux composants mélangés peuvent ne former qu'une seule phase, comme l'eau est l'alcool. S'ils peuvent se mélanger quel que soit le dosage, on dit qu'ils sont totalement miscibles. S'ils ne peuvent se mélanger, comme l'eau et l'huile, ils forment alors deux phases, distinctes et sont dits non miscibles. Certains métaux ne sont pas miscibles, comme le germanium et l'aluminium, pour lesquels, dès le stade de la fusion, les deux phases se retrouvent totalement séparées.

- **Les alliages métalliques** : sont des systèmes mono ou polyphasés ayant des propriétés générales similaires à celles des métaux purs. Ils comprennent des éléments métalliques ou non métalliques.

Ils peuvent être étudiés en tant que systèmes physiques dont **la variance** est donnée par la relation de Gibbs :

$$V = C + n - \varphi$$

Avec

V : Est la variance du système physique en équilibre. C'est le nombre de variables indépendantes ou le nombre de degrés de liberté du système en fonction de ses constituants indépendants. Elle est toujours positive ou nulle, pour avoir un sens physique.

C : Est le nombre d'éléments qui constituent l'alliage.

n : Est le nombre de facteurs physiques susceptibles d'intervenir dans l'état de l'alliage (température, pression)

φ : Représente le nombre de phases en présence

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

$$V = 3 - \varphi$$

Pour un système binaire $C = 2$, $V = 3 - \Phi$, donc trois cas de figure sont possibles :

- $\Phi = 1$ et $V = 2$: système est bivariant. Il y a qu'une seule phase et sa composition chimique est celle de l'alliage donc la température et la composition sont deux variables indépendantes.
- $\Phi = 2$ et $V = 1$: système est monovariant. il y a deux phases en équilibre les trois variables x_1 , x_2 et T sont fixés dès que l'une des trois variables est imposée. x_1 , x_2 : désignent la composition chimique des phases respectives Φ_1 et Φ_2 .
- $\Phi = 3$ et $V = 0$: système est invariant. Il y a trois phases en équilibre à une température bien déterminée à laquelle les trois compositions chimiques x_1 , x_2 et x_3 sont fixés.

2- Structures des solutions et des composés

- Très peu de métaux sont utilisés à l'état pur;
- Pratiquement, tous ont des éléments d'addition et sont utilisés sous forme d'alliages
- Les éléments de l'alliage se dissoudront d'abord dans le métal de base en formant des solutions solides.

Une solution solide est constituée par un mélange homogène de deux éléments différents. L'élément de base A, appelé solvant, forme un réseau de structure α . L'élément B, appelé soluté, passe dans le réseau. Il y occupe les sites interstitiels ou substitutionnels (figure 1). On a deux types de solution solide :

- En substitution : l'atome étranger remplace un des atomes du cristal.
- En insertion : l'atome étranger se glisse dans les espaces vides, les positions

interstitielles, des atomes du cristal.

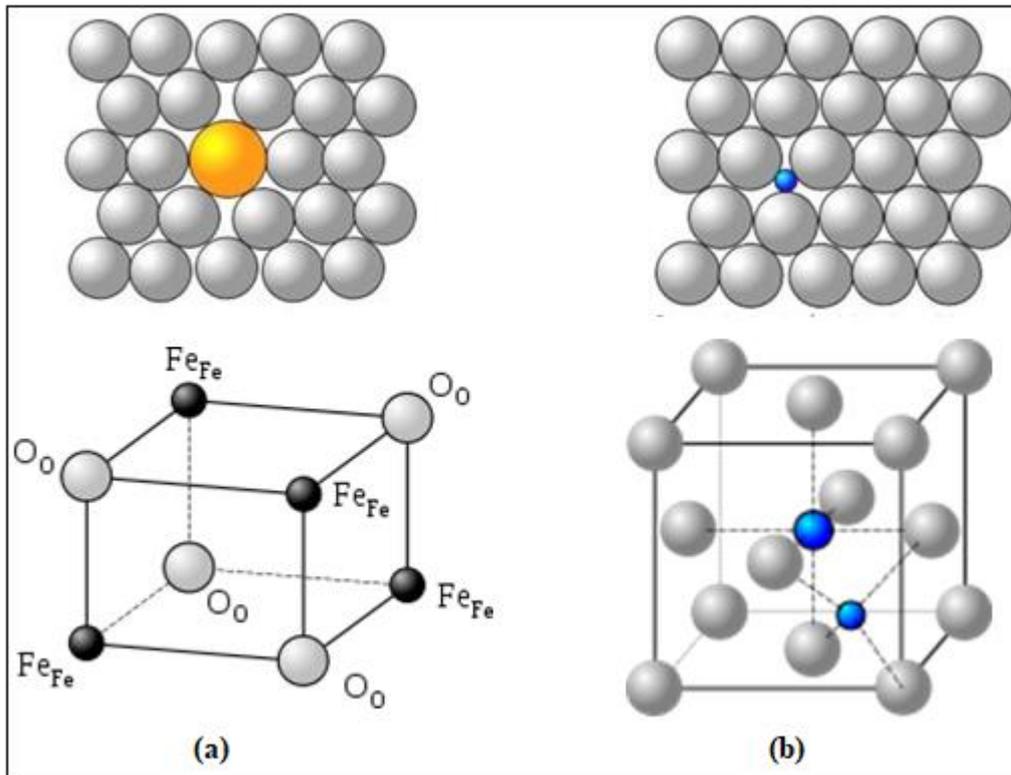


Figure 1. Solution solide de substitution (a) et d'insertion(b)

3- Diagrammes d'équilibre binaires

Pour un système binaire, un diagramme d'équilibre permet de représenter les domaines de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de deux variables, la température et la composition C.

3-1- Solidification

a- Corps pur (élément ou composé défini)

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante, le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : la température de solidification (ou de fusion) T_f (figure2).

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.

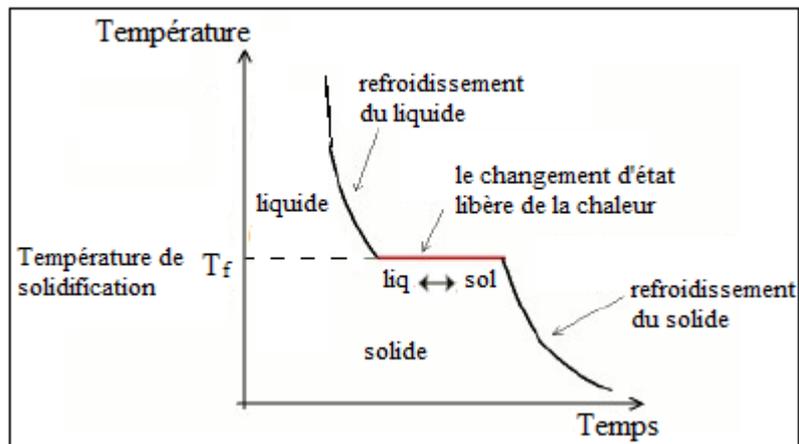


Figure 2. Courbes typiques de solidification des mélanges purs

b- Mélange de deux composants

À l'étude de la solidification d'un alliage binaire (figure 3), 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.

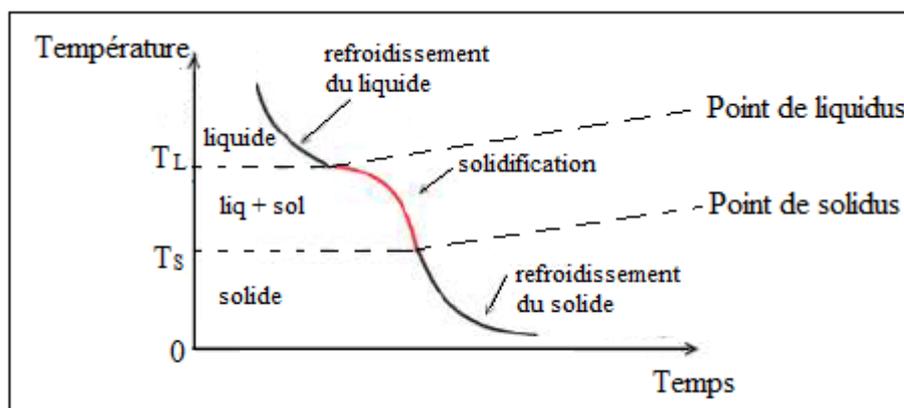


Figure 3. Courbes typiques de solidification des mélanges hétérogènes

3-2- 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

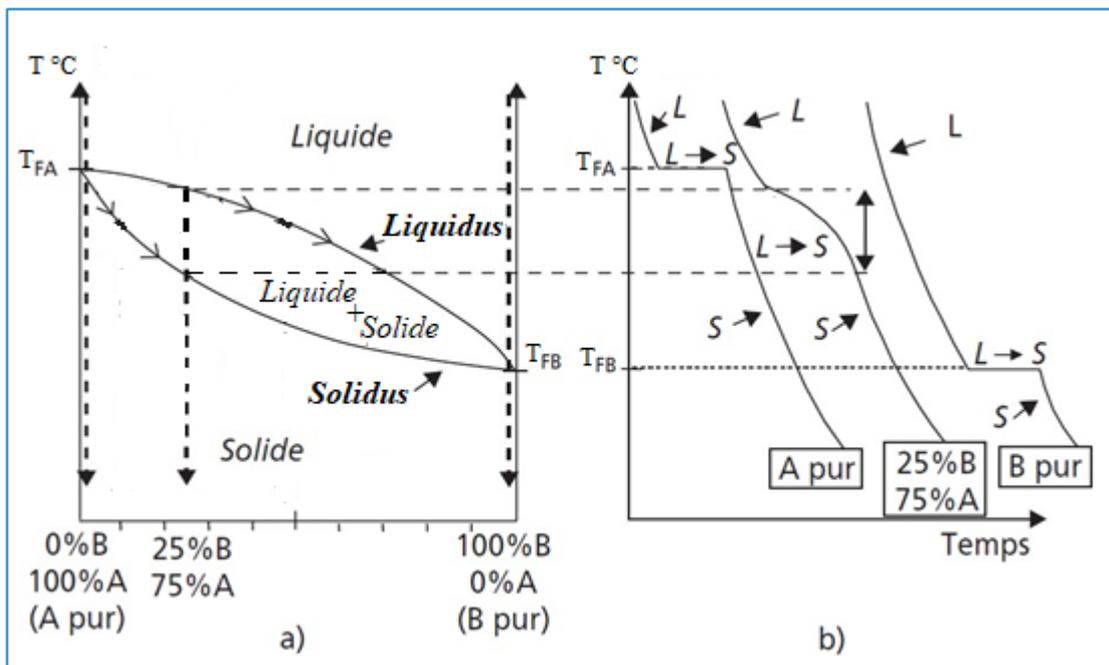


Figure 4. Construction d'un diagramme de phase a) Diagramme d'équilibre de phase Binaire A-B. b) Courbes d'analyse thermique de différents mélanges.

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 $\alpha+L$ 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 $\alpha+L$ se trouve le solidus. Au-dessous de cette ligne, la(les) phase(s) est(sont) solide(s) pour toute température et toute composition.

3-3- 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:

$$f_S + f_L = 1 \qquad f_S C_S + f_L C_L = C_0$$

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

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

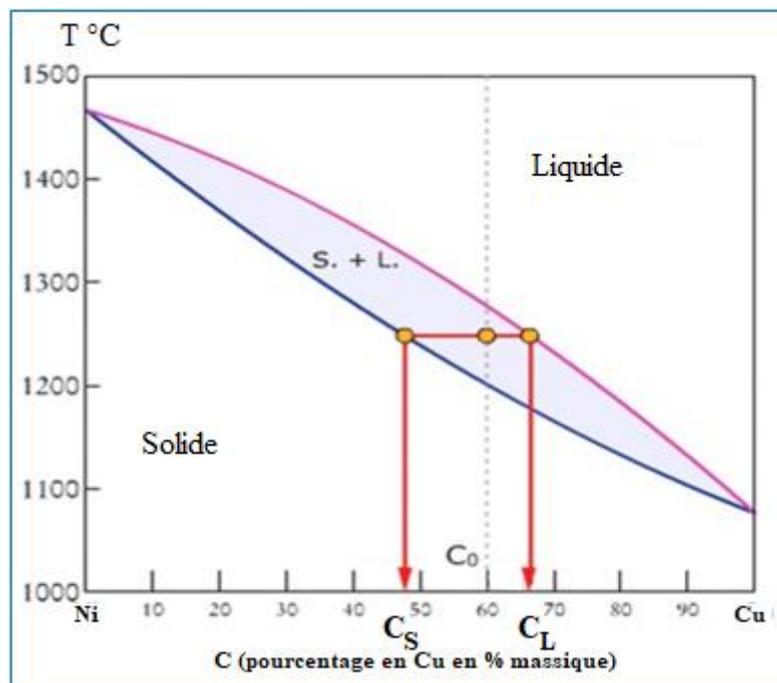


Figure 5. Diagramme Ni-Cu à miscibilité totale

4- Types de Diagrammes d'équilibre

4-1- Diagrammes de phases avec miscibilité totale à l'état solide

La solidification des alliages dépend en général de la température. Entre le liquidus et le solidus, l'alliage est dans un état biphasé (liquide + solide). Il y a une solution solide unique lorsque les éléments d'alliage A et B sont miscibles en toutes proportions à l'état solide, donc les deux métaux forment une seule phase sur toute l'étendue du diagramme. On parle alors de miscibilité totale à l'état solide. La figure 6 représente le diagramme d'équilibre de deux composants A et B qui sont miscible en toute proportion à l'état solide.

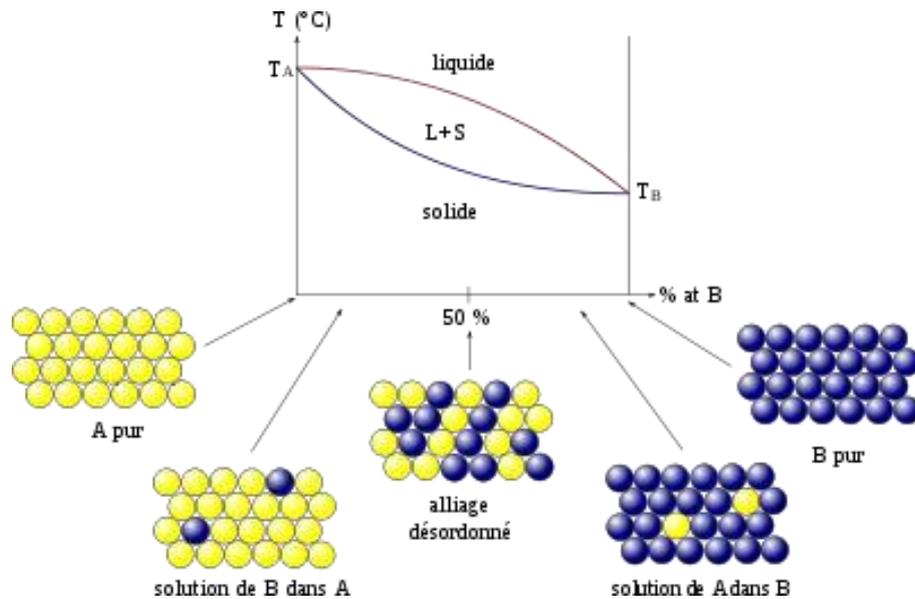


Figure 6. Illustration schématique d'un diagramme d'équilibre à miscibilité totale

a- Diagramme à un fuseau

On obtient un diagramme à un fuseau avec d'autres alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide : Cu-Pd, Ag-Au, Ir-Pt, Ag-Pd... (figure 7).

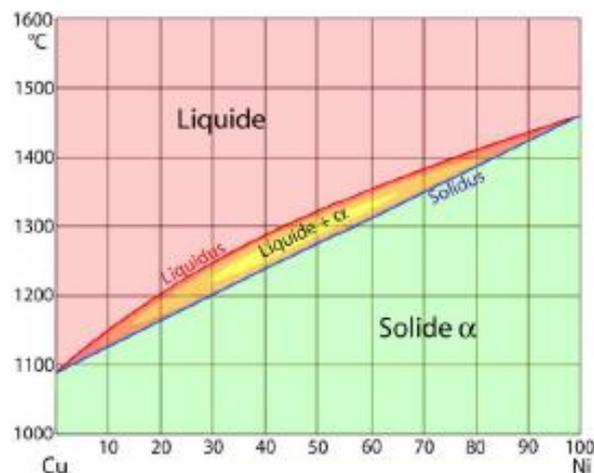


Figure 7. Diagramme de phase cuivre-nickel avec un fuseau

b- Diagramme à deux fuseaux

Ce diagramme possède un point de contact intermédiaire entre liquides et solidus. Sa température est inférieure à la température de chacun des constituants.

Exemples d'alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide présentant un diagramme de phase à deux fuseaux : Fe-Cr, Cu-Mg et surtout Au-Cu ... (figure 8).

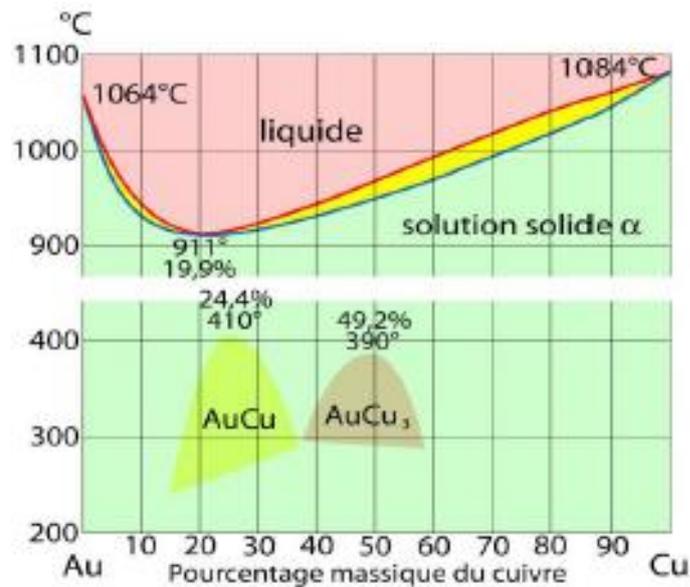


Figure 8. Diagramme de phase or-cuivre avec deux fuseaux

4-2- Diagrammes de phases avec miscibilité partielle à l'état solide

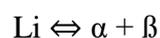
C'est évidemment le cas le plus fréquent dans les alliages binaires. Deux types de transformations peuvent se rencontrer : les diagrammes avec point eutectique et les diagrammes avec point péritectique.

4-2-1- 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 9).

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 :



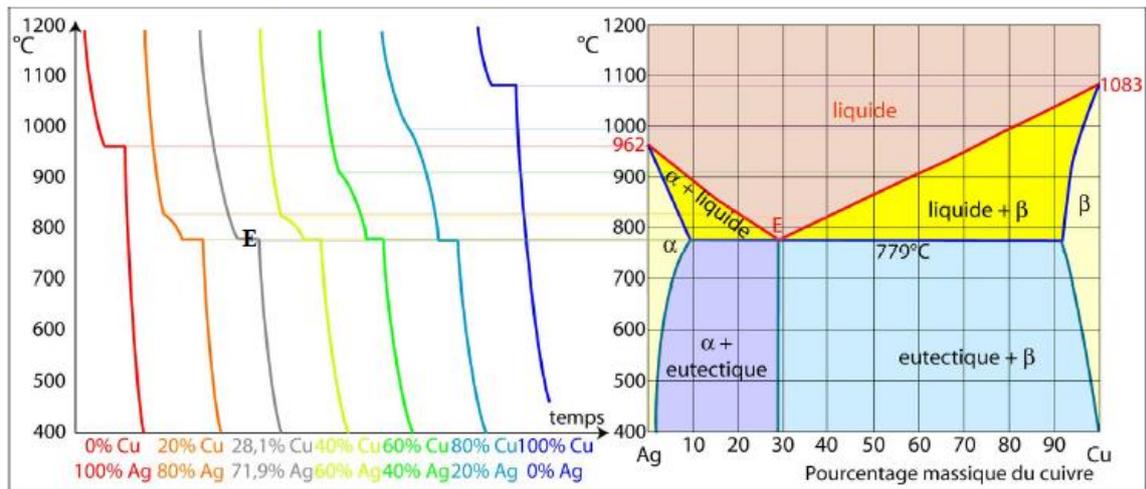


Figure 9. Construction d'un diagramme de phases avec point eutectique

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

4-2-2- 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 (figure 10). $\beta + L \Leftrightarrow \alpha$

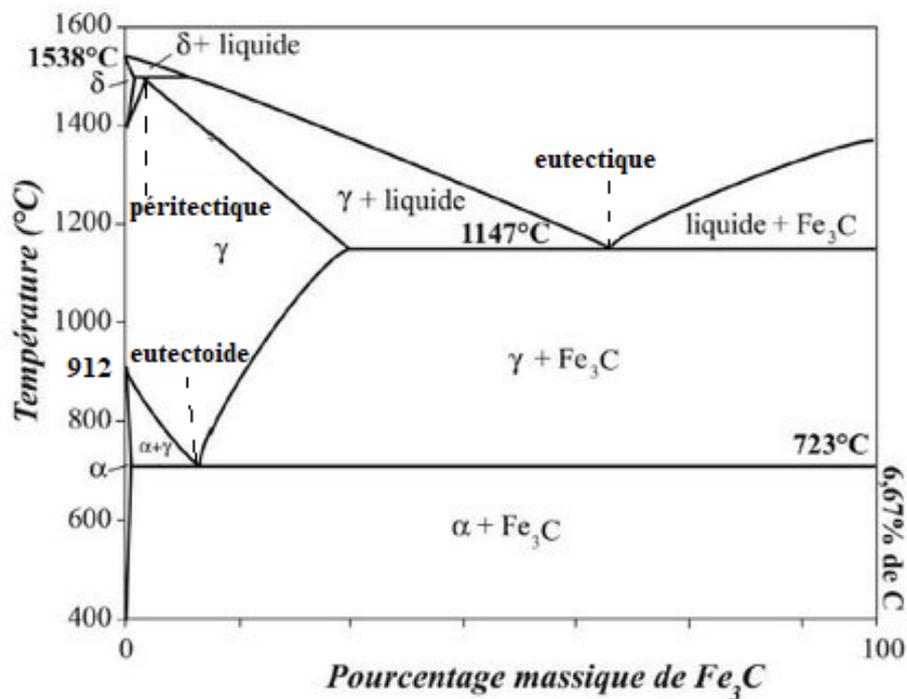


Figure 10. Diagramme Fer-Carbonate avec points eutectique et eutectoïde et péritectique

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.

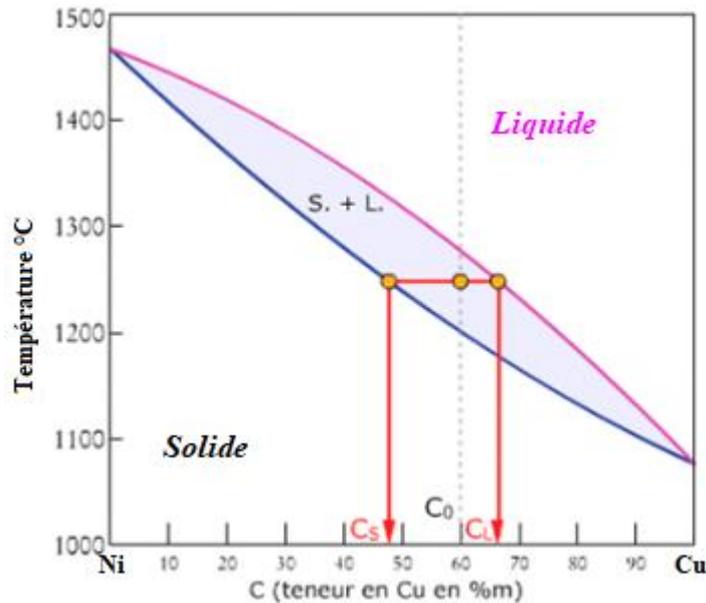


Diagramme Ni-Cu à miscibilité totale

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 : $f_L = 100 - 36 = 64\%$