
CHAPITRE 2

DIAGRAMME DES PHASES A L'EQUILIBRE

Contenu :

- ☞ Miscibilité totale
- ☞ Miscibilité partielle

Plan du cours

Objectif général

Acquérir les notions de base associées à la formation des phases, de leurs compositions chimique et ses fractions massiques lors d'une transformation métallurgique au cours de refroidissement dans des conditions d'équilibre thermodynamiques

Objectifs spécifiques:

- Déterminer la miscibilité d'un élément dans un autre à partir du diagramme.
- Calculer les fractions massiques et les compositions des phases en identifiant un diagramme de phase à l'équilibre

Déroulement

Le chapitre sera abordé durant 4 séances de 1h:30min réparties comme suit :

- ☞ **Première séance** : Les diagrammes à miscibilité totale
- ☞ **Deuxième séance** : Les diagrammes à miscibilité partielle
- ☞ **Troisième séance** : Applications de synthèse

Pré requis :

- Notions élémentaires de mathématiques.
- Notions élémentaires de chimie.

Critères d'évaluation : l'étudiant doit être capable de :

- Réussir 70% de l'application de synthèses et des TDs associés

Sommaire

Introduction	23
1. Définitions utiles	23
2. Solutions solides	24
3. Diagrammes d'équilibre binaires	25
3.1. Solidification	25
3.2. Construction d'un diagramme d'équilibre	26
3.3. Diagrammes de phases à miscibilité totale à l'état solide	27
3.3.1. Mise en évidence	27
3.3.2. Etude d'un exemple	27
3.3.3. Règles de miscibilité à l'état solide	28
3.4. Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide	29
3.4.1. Mise en évidence	29
3.4.2. Transformation eutectique	29
3.4.3. Etude de l'exemple Pb-Sn	30
4. Exercices de synthèses	33

Introduction

Les matériaux utilisés sont rarement purs ou des mélanges parfaitement homogènes, mais le plus souvent sous forme d'alliages. Les états d'équilibre thermodynamique des alliages sont définis par les diagrammes de phases à l'équilibre. Bien que ces états soient rarement atteints dans les matériaux réels, ils correspondent à des états de références vers lesquels les systèmes ont tendance à évoluer. Dans ce chapitre nous nous attacherons à étudier les règles qui régissent les équilibres entre composants et les équilibres entre entres phases.

1. Définitions utiles

Une phase : 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 identique.

Un composant : un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique (H_2O , Al_2O_3 , SiO_2 ...).

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. 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 (cf. 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.

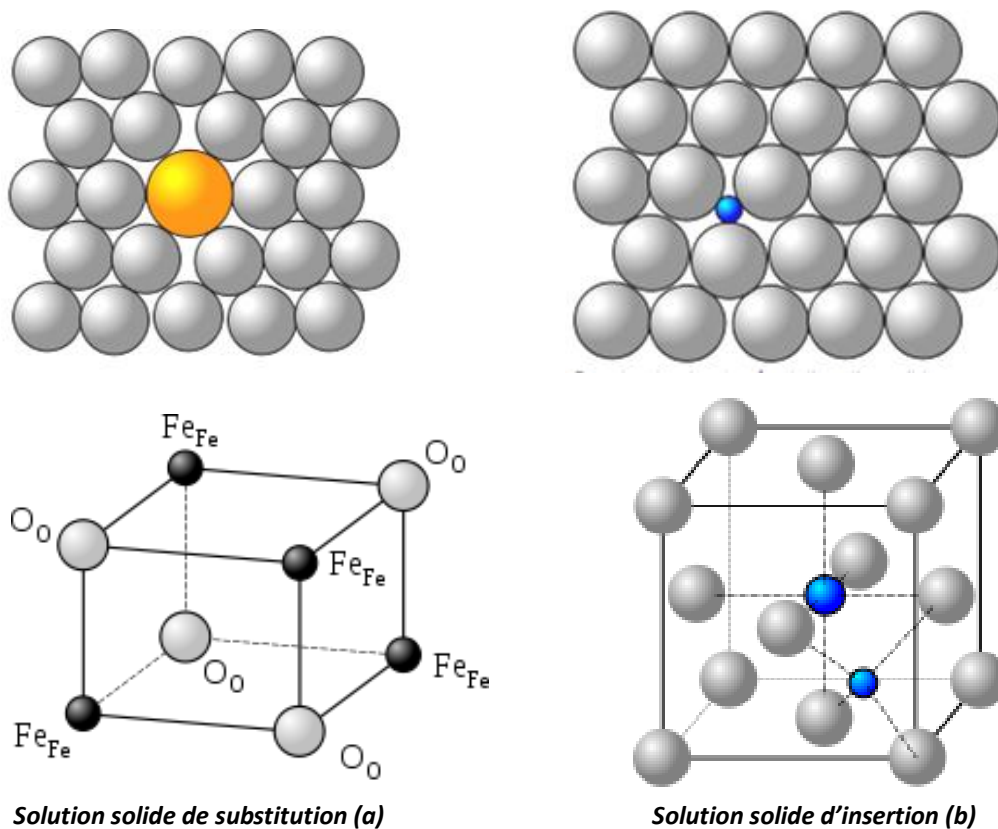


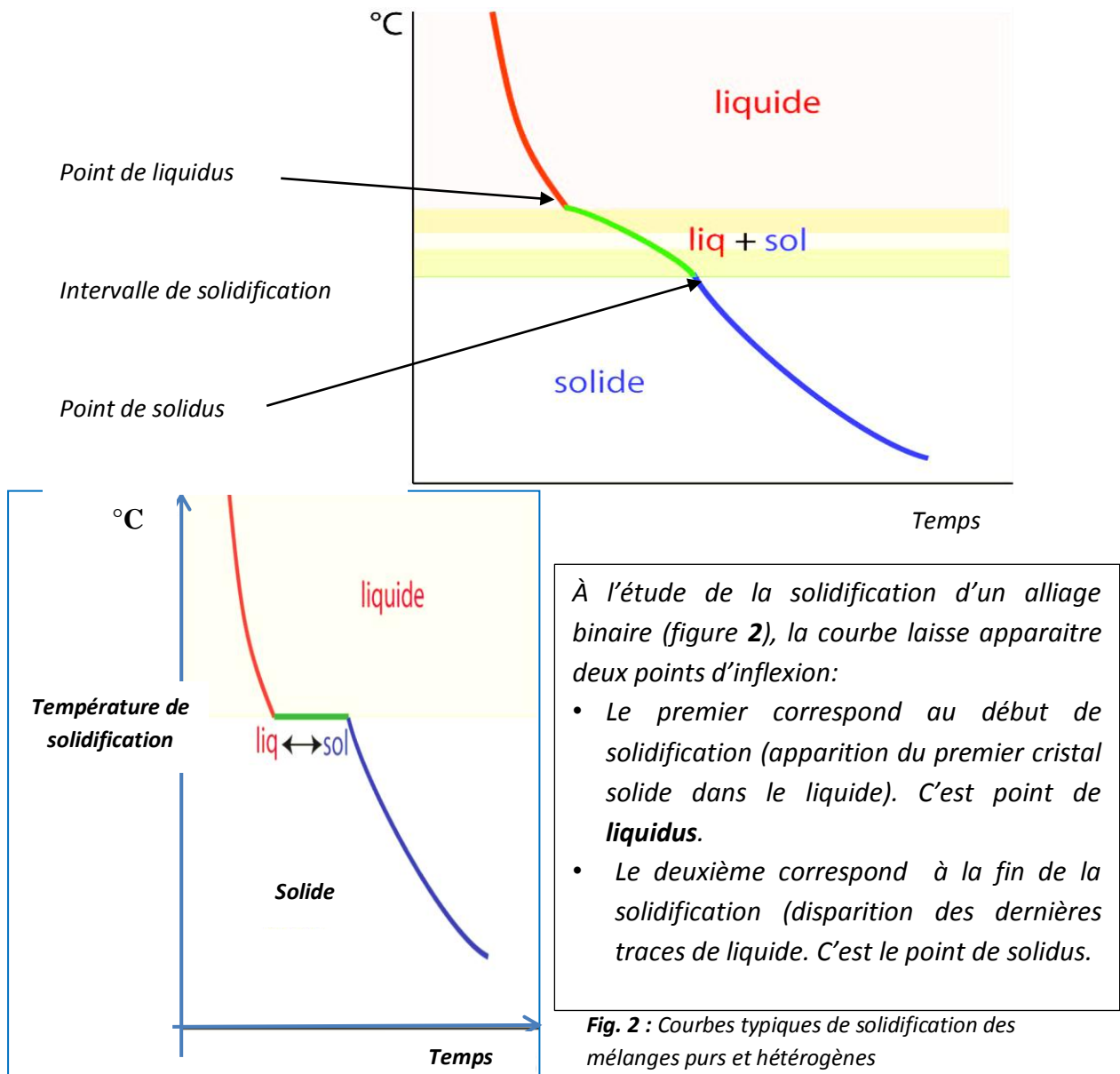
Fig. 1. Solution solide de substitution (a) et d'insertion(b)

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

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). La courbe de refroidissement d'un métal pur, figure 2, 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.



3.2. Construction d'un diagramme d'équilibre

Un diagramme d'équilibre de phases est un diagramme qui décrit les constitutions d'un mélange de corps purs à l'équilibre, en fonction de sa composition globale et de sa température. Le diagramme d'équilibre de phases d'un mélange binaire A-B comporte en ordonnées un axe de température et en abscisse un axe de composition graduée en B (%).

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 3), la courbe 1 correspond à du cuivre pur et présente donc un palier horizontal pour le changement d'état. Il en est de même pour la courbe 2 correspondant à du nickel pur. Les autres courbes correspondent à des refroidissements de mélanges liquides cuivre-nickel et présente des changements de rupture de pente au moment du début de cristallisation et de disparition de la dernière goutte de liquide.

En reportant ces points de rupture sur le diagramme binaire isobare situé à droite on obtient les deux courbes de changement d'état : celles du liquidus correspondant au passage du liquide au mélange liquide solide est celle du solidus correspondant au passage du solide au mélange liquide solide.

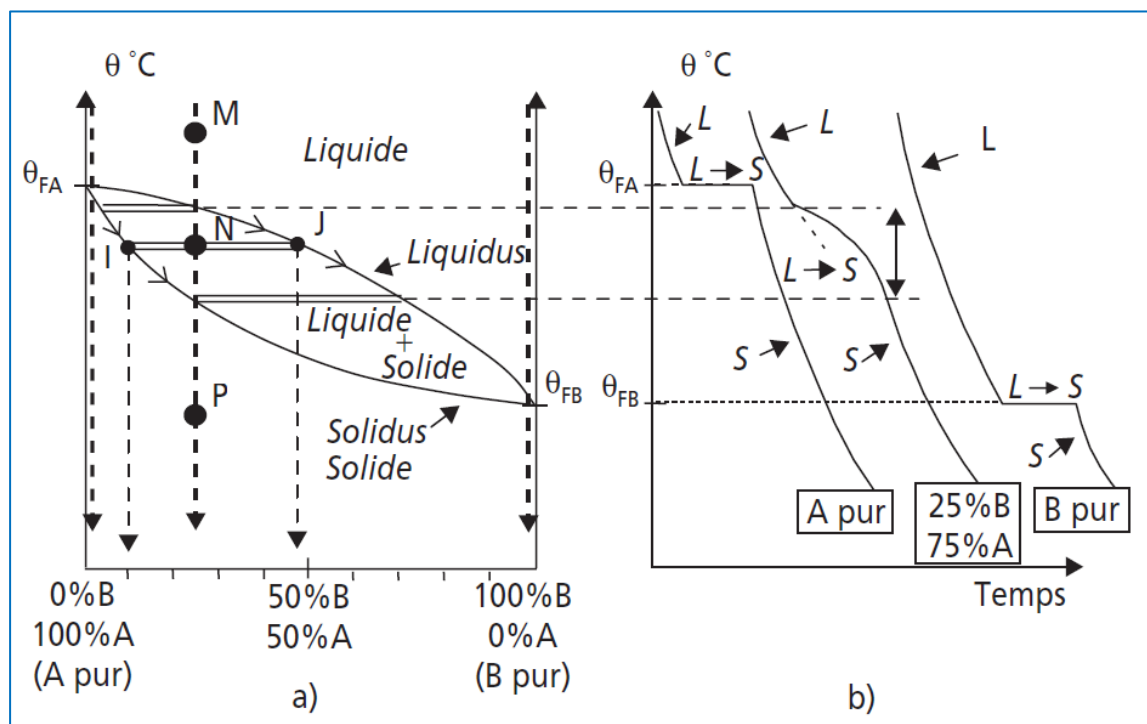


Fig. 3. Construction d'un diagramme de phase a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B. b) Courbes d'analyse thermique de différents mélanges.

3.3. Diagrammes de phases à miscibilité totale à l'état solide

3.3.1. Mise en évidence

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 4 représente le diagramme d'équilibre de deux composants A et B qui sont miscible en toute proportion à l'état solide.

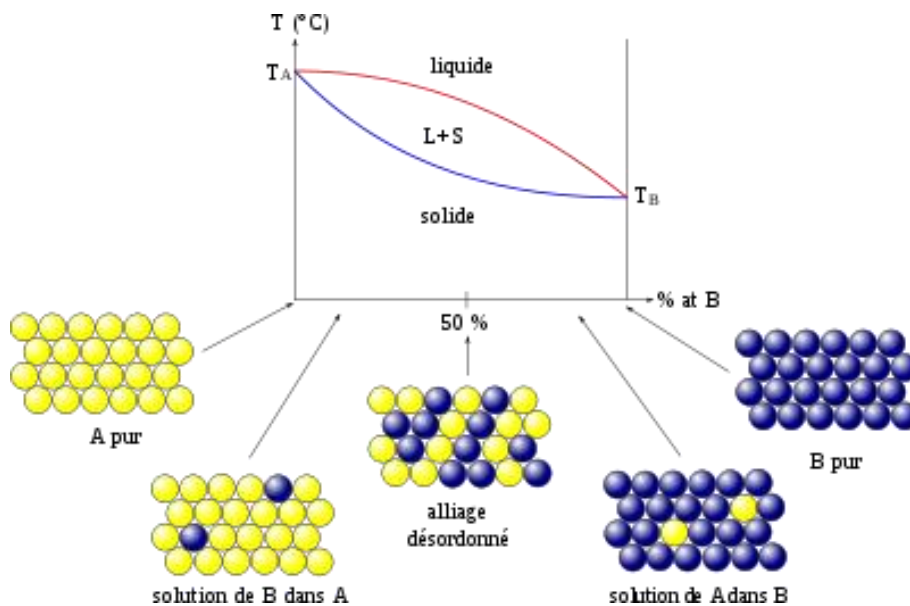


Fig. 4. Illustration schématique d'un diagramme d'équilibre à miscibilité totale

3.3.2. Etude d'un exemple

Soit un alliage de composition nominale C_0 porté à une température ϑ . Si on prend un point représentatif (C_0, ϑ) 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, ϑ) 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 :

$$\begin{aligned} f_S + f_L &= 1 \\ f_S C_S + f_L C_L &= C_0 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} f_S &= \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} \times 100 \\ f_L &= \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S} \times 100 \end{aligned}$$

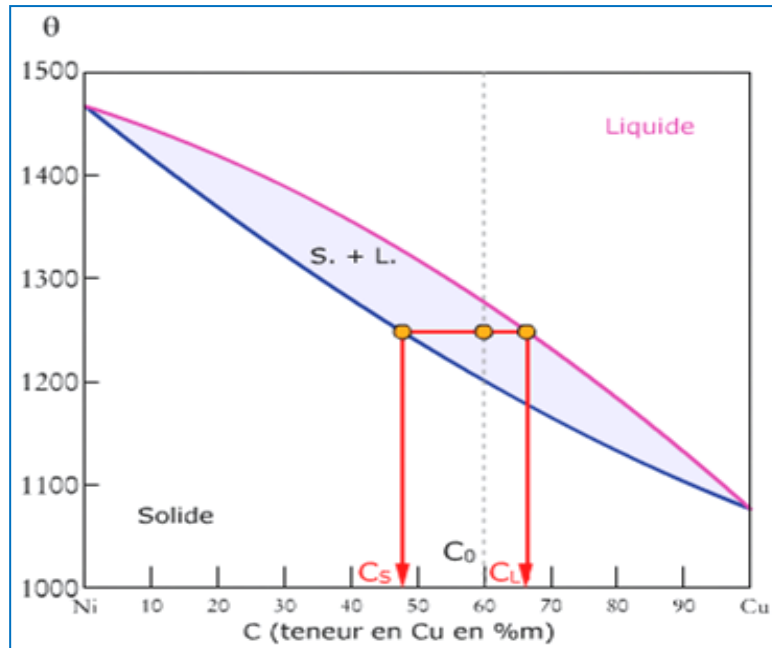


Fig. 5. Diagramme Ni-Cu à miscibilité totale

- **Exemple de calcul**

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. La proportion solide f_s est alors :

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

La proportion f_L du liquide se déduit alors :

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

3.3.3. Règles de miscibilité à l'état solide

Pour que deux solide A et B soient totalement miscibles à l'état solide ils doivent avoir une analogie suffisante :

- Même structure cristalline
- Des rayons atomiques voisins
- Des valences égales
- Electronégativités semblables

Si l'une des règles énoncées n'est pas respectée, on parle de miscibilité partielle à l'état solide entre A et B. En effet, l'addition d'atomes de B dans des atomes de A, ou réciproquement, entraîne une distorsion du réseau des atomes A et une augmentation de l'énergie interne du système. Les lois de la thermodynamique conduisent alors le mélange à se séparer en deux phases l'une riche en A, l'autre riche en B ou à former des composés intermédiaires définis A_xB_y .

3.4. Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide

3.4.1. Mise en évidence

Dans la majorité des alliages binaires, il n'existe pas de miscibilité des constituants en toutes proportions à l'état solide. Le cas le plus fréquent, ils existent deux solutions solides :

- α : Solution solide primaire de B dans A (riche en A)
- β : Solution solide primaire de A dans B (riche en B)

Les deux fuseaux de solidifications se raccordent dans la région centrale du diagramme en faisant apparaître un point d'équilibre invariant entre une phase liquide commune et deux phases appartenant respectivement aux deux solutions solides. Suivant la position de la température caractéristique du point triple remarquable, par rapport aux températures de fusion des constituants purs, on distingue deux types de diagrammes :

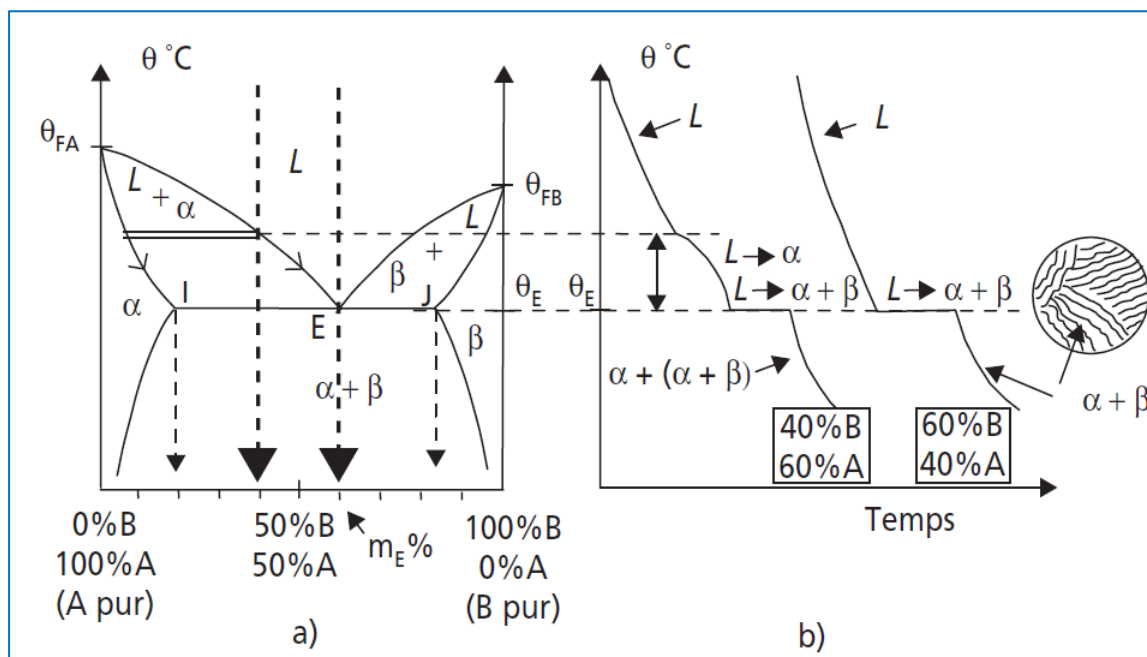


Fig. 6. Construction d'un diagramme de phases à miscibilité partielle : a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B présentant une réaction eutectique. b) Courbes d'analyse thermique d'un mélange quelconque (40 % B, 60 % A) et du mélange eutectique (60 % B, 40 % A).

3.4.2. Transformation eutectique

Le diagramme à point eutectique est caractérisé par la présence d'une zone de démixtion et de deux fuseaux de solidification se raccordant en un point eutectique E. La courbe AB représente la limite de solubilité de l'étain dans le plomb et la courbe CD celle du plomb dans l'étain. Ces deux courbes constituent les lignes de Solvus (**Fig. 7.**). La solubilité d'un élément dans l'autre varie avec la température. Ainsi la solubilité de l'étain dans le plomb passe de 18% à 183°C à 2% à la température ambiante. Le domaine de composition et de température délimité par la température de fusion du plomb (327°C), les points A, B et O caractérise la phase solide primaire α riche en plomb et l'alliage ainsi formé est monophasé.

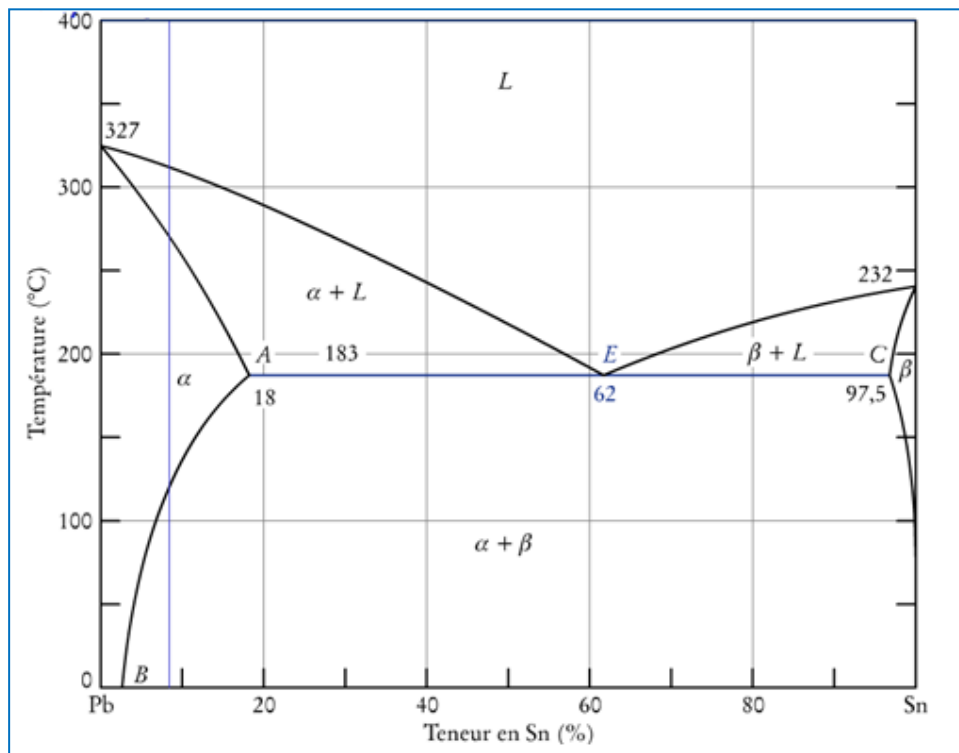


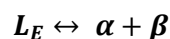
Fig. 7. Miscibilité partielle dans les diagrammes d'équilibre : le cas des alliages Pb-Sn

3.4.3. Etude de l'exemple Pb-Sn

D'une façon analogue, on retrouve sur le diagramme d'équilibre un domaine monophasé : phase primaire β , riche en étain. Le point E est un point invariant, il caractérise le point eutectique à la température eutectique $T_E=183^\circ\text{C}$ et le segment AC représente le palier eutectique. A ce point, trois phases sont en équilibre :

- Une phase liquide de composition $C_L=C_E=62\% \text{ Sn}$
- Une phase solide α de composition $C_\alpha=18\% \text{ Sn}$
- Une phase solide β de composition $C_\beta=97.5\% \text{ Sn}$

La réaction eutectique s'écrit :



Lors de la solidification d'un alliage de composition eutectique (Figure 8), celui-ci se comporte comme un composant pur. En effet, sa solidification se produit à température constante (183°C) comme celle d'un corps pur donnant lieu simultanément à deux phases solides distinctes.

La règle des segments inverses permet de calculer la proportion de chaque phase. Leur mise en œuvre est similaire à celle illustrée dans le cas de la miscibilité totale.

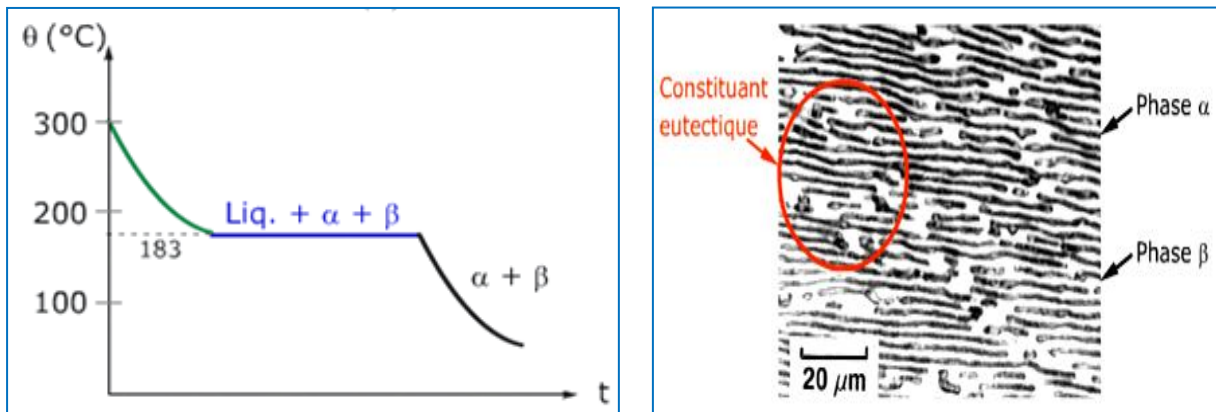


Fig. 7. Transformation eutectique : le cas des alliages Pb-Sn

$$f_{\alpha} = \frac{97.5 - 62}{97.5 - 18} \times 100 = 45\%$$

$$f_{\beta} = 100 - 45 = 55\%$$

L'alliage ainsi formé est un mélange de deux phases (α en noir et β en blanc) intimement mélangées comme montré sur la micrographie. Considérons maintenant un alliage à 30% Sn et 70% Pb. La composition C_0 de cet alliage étant inférieure à celle du point eutectique, il s'agit d'un alliage hypoeutectique. D'après le diagramme d'équilibre, la solidification de cet alliage débute à 262°C.

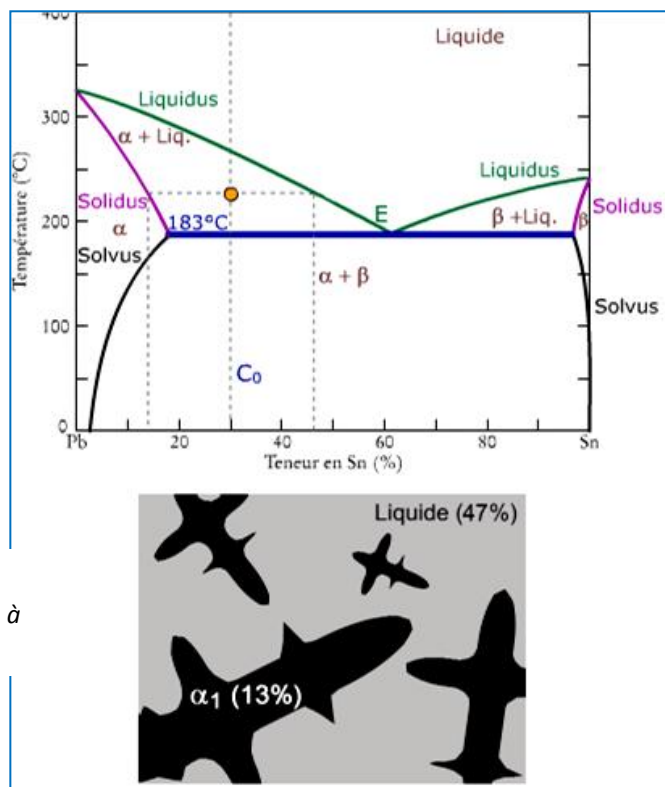


Fig. 8. Illustration des transformations proeutectiques pour le cas d'un alliage Pb-Sn à 30 % de PB

- Pour $\vartheta > 262^\circ\text{C}$, l'alliage est constitué d'une seule phase liquide de composition $C_L = C_0 = 30\% \text{Sn}$ $f_L = 100\%$
- Pour $\vartheta = 262^\circ\text{C}$, il y a formation d'une première phase solide primaire α ou appelée aussi proeutectique à $10\% \text{Sn}$. Les premiers germes solides évoluent progressivement avec la température formant des dendrites de la phase α (Fig. 7.).

A $\vartheta = 230^\circ\text{C}$, on a deux phases :

- Phase α primaire, $C_\alpha = 13\% \text{Sn}$
- Phase liquide, $C_L = 47\% \text{Sn}$

A partir de la règle des segments inverses, on peut calculer les proportions de chaque phase :

$$f_\alpha = \frac{47 - 30}{47 - 13} \times 100 = 50\%$$

$$f_\beta = 100 - 50 = 50\%$$

A $\vartheta = 183^\circ\text{C}$, la réaction eutectique se produit. Le liquide eutectique restant donne lieu à un constituant eutectique $\alpha + \beta$. Les constituants en présence sont donc le solide α primaire et le constituant eutectique $\alpha + \beta$. Les phases présentes sont :

$$C_\alpha = 18\% \text{Sn}$$

$$C_\beta = 97.5\% \text{Sn}$$

A $\vartheta = 182^\circ\text{C}$, l'alliage est entièrement solide. Les phases présentes sont les phases α ($C_\alpha = 18\% \text{Sn}$) et la phase β ($C_\beta = 97.5\% \text{Sn}$)

$$f_\alpha = 85\%$$

$$f_\beta = 15\%$$

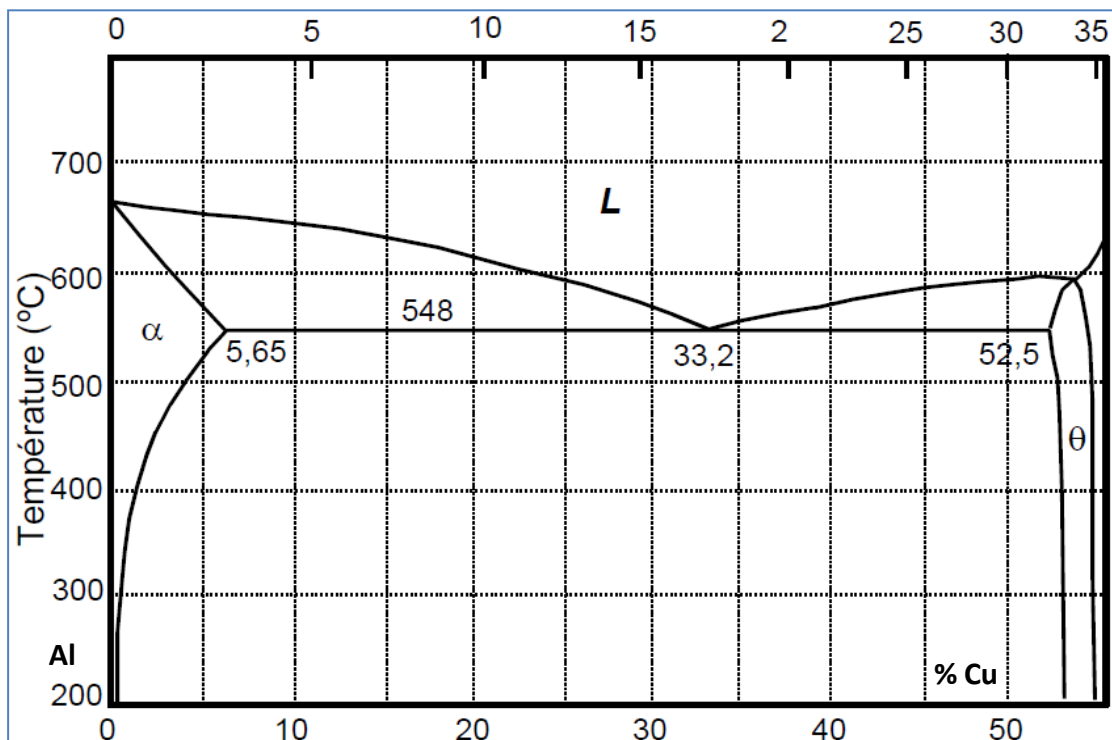


Les constituants présents après solidification sont le solide proeutectique primaire α ($C_\alpha = 18\% \text{Sn}$) et l'eutectique ($C_E = 62\% \text{Sn}$). Le même raisonnement s'applique à un alliage riche en étain, soit 70% . Sa composition C_0 est supérieure à celle de l'eutectique, il s'agit d'un alliage hypoeutectique. Après solidification, il y a formation de deux constituants β primaire et constituant eutectique.

4. Exercices de synthèses

Exercice N°1 : Le cas du diagramme binaire Al-Cu

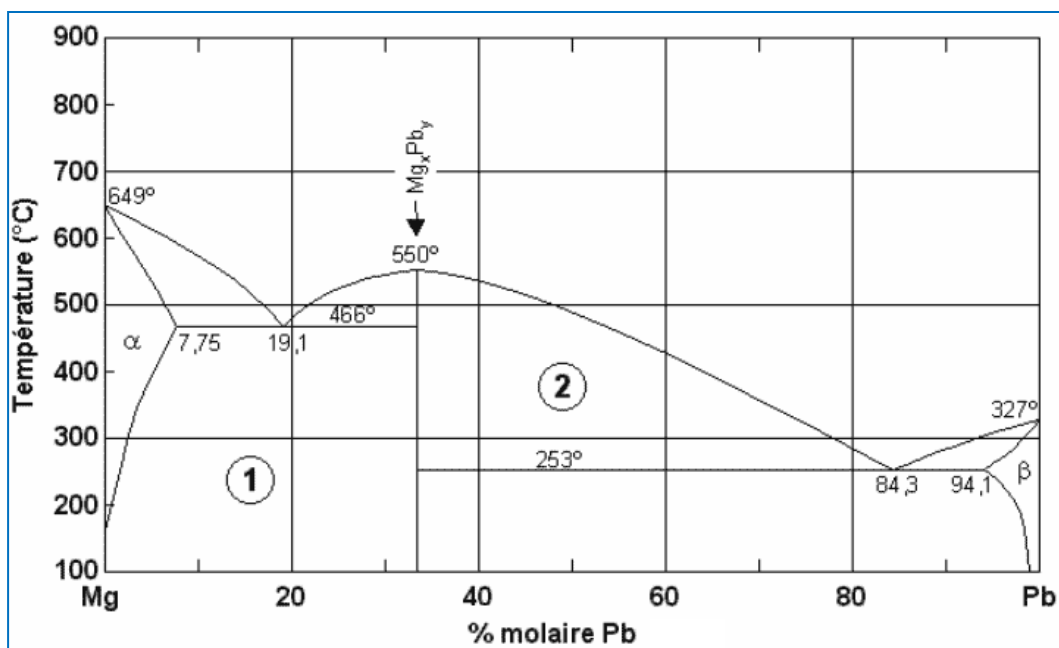
1. Quel est le type de ce diagramme.
2. Indiquer le liquidus et le solidus.
3. Indiquer pour chaque région, le nombre de phase et la variance.
4. Indiquer le nom, la température ainsi que la réaction de la transformation au niveau de 33,2% Cu.
5. Quels sont les phases et les constituants présents à 500°C dans un alliage contenant 15% de Cu ? Pour chacun(e) d'entre eux (elles), donnez leur composition et leur proportion.
6. Quels sont les phases et les constituants présents à 500°C dans un alliage contenant 15% Cu ? Pour chacun(e) d'entre eux (elles), donnez leur composition et leur proportion.



Exercice N°2 : Soit le diagramme d'équilibre Mg – Pb.

1. Quelle est la formule chimique du composé Mg_xPb_y ? Est-ce un composé stœchiométrique? Justifiez votre réponse.
2. Quelles sont les phases en présence dans les domaines numérotés 1 et 2 sur le diagramme ?

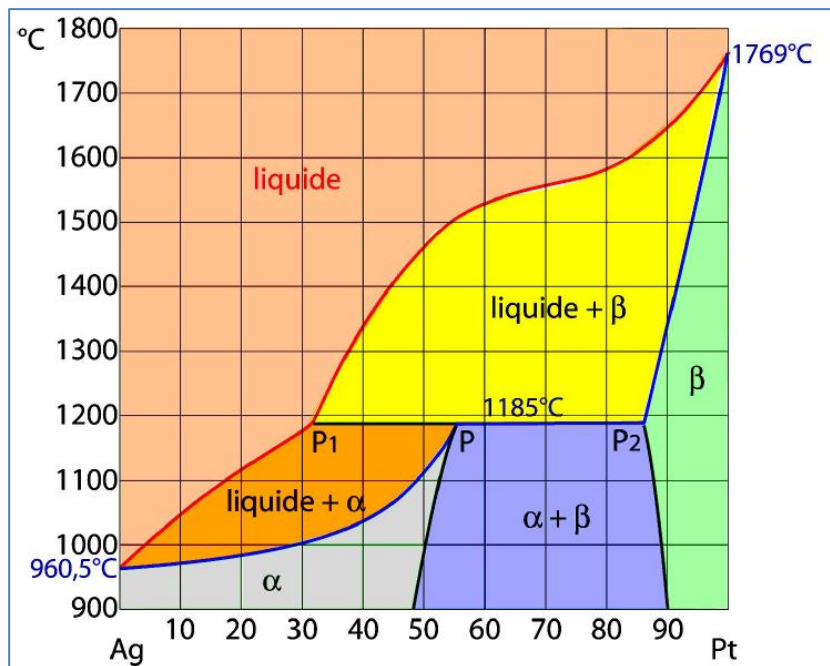
3. À quelle température la solubilité du Pb dans le Mg est-elle maximale ?
4. Combien y a-t-il de réactions eutectiques dans ce diagramme ? Écrivez ces réactions, indiquez leur température et les compositions des phases en présence.
5. Quels sont les phases et les constituants présents à 465°C dans un alliage contenant 10% molaire de Pb ? Pour chacun(e) d'entre eux (elles), donnez leur composition (en % mol. de Pb) et leur proportion (en % mol.).
6. Que se passe-t-il si l'on refroidit, à l'équilibre, l'alliage (contenant 10% molaire de Pb) de 465°C à 20°C ?



Exercice N°3 : Soit le diagramme d'équilibre de l'alliage binaire (Pt-Ag).

1. Nommer le type de la transformation isotherme présente dans le diagramme d'équilibre (transformation à $T=1185^{\circ}\text{C}$).
2. Identifier le point caractéristique de cette transformation et donner ses coordonnées.
3. Indiquer le liquidus et le solidus.
4. Étudier le comportement au refroidissement à vitesse lente de l'alliage à 40% en masse de Pt, depuis l'état liquide jusqu'à 400°C . Donner sa constitution physico-chimique aux températures de 1200 , 1100 et 400°C .
5. Tracer l'allure de la courbe de solidification de cet alliage, en identifiant les variances de chaque domaine présent.

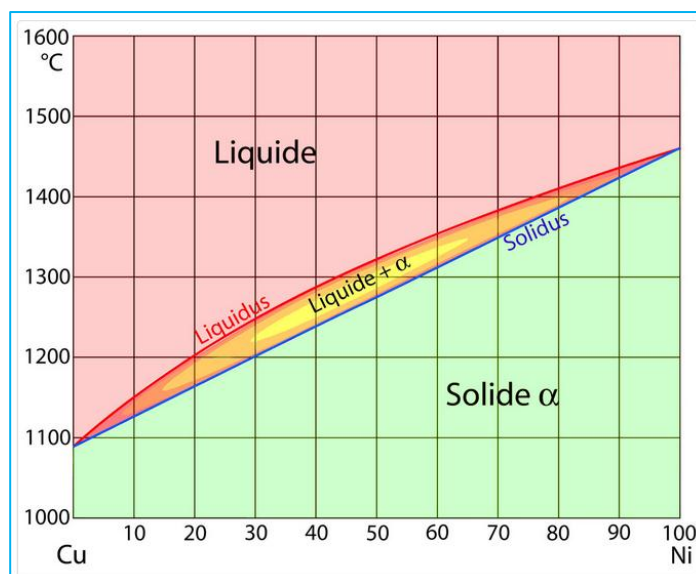
6. Soit l'alliage à 42.4% en masse d'Ag. À $T = 1187^\circ\text{C}$ calculer les proportions des phases présentes de l'alliage



Exercice N°4 :

Les alliages cuivre-nickel (Cu-Ni) tracent le diagramme d'équilibre à un seul fuseau de solidification. Ces alliages sont utilisés notamment en construction navale et en électricité.

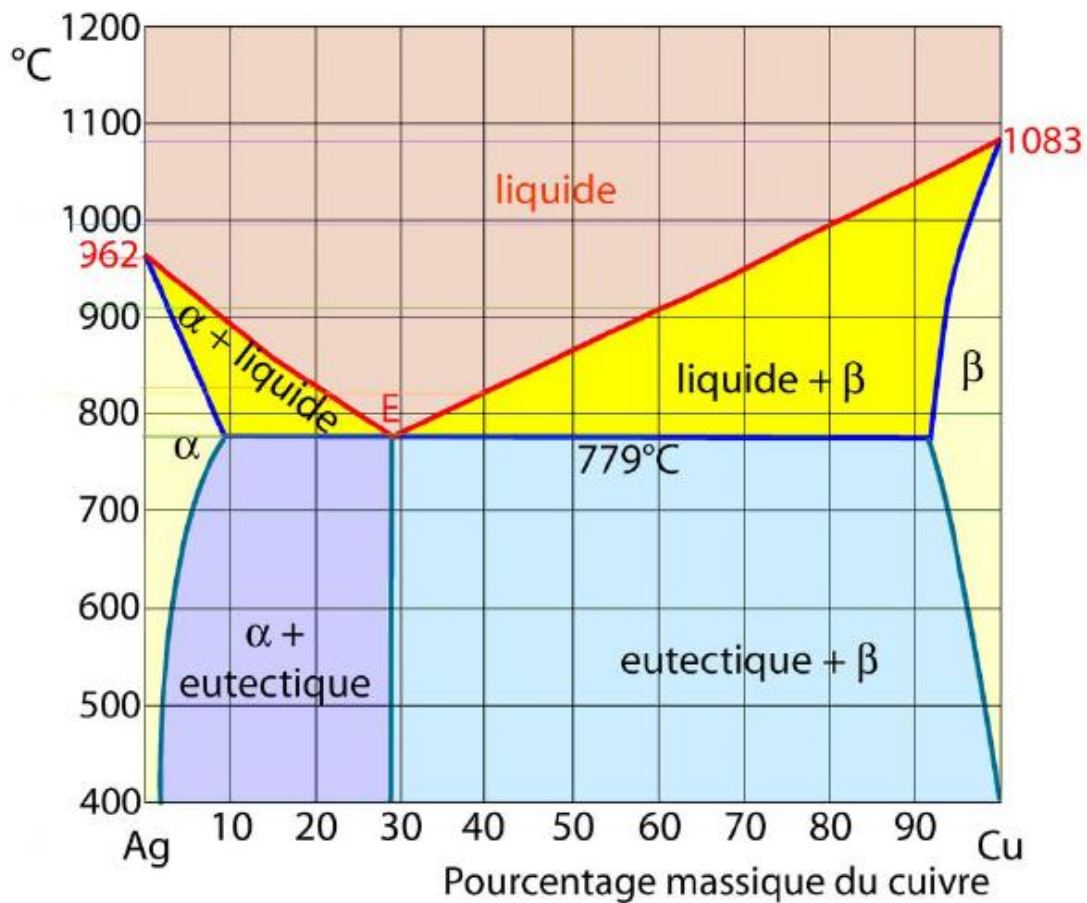
1. Soit l'alliage à 40% en masse de nickel appelé constantan, définir sa constitution physico-chimique aux températures de 1300 $^\circ\text{C}$, 1250 $^\circ\text{C}$ et 1200 $^\circ\text{C}$.
2. Tracer les courbes d'analyse thermique des éléments purs et de cet alliage en indiquant pour chaque domaine la variance et les phases présentes.



Exercice N°5 :

Les alliages cuivre-argent (Cu-Ag) utilisés remarquablement dans l'industrie du brasage, présentent un diagramme d'équilibre comme indiqué ci-dessous.

1. Indiquer la nature de la transformation.
2. Définir les domaines présents.
3. Etudier le comportement au refroidissement à vitesse lente de l'alliage constitué de 30% en masse d'Ag depuis l'état liquide jusqu'à 400°C. Donner sa constitution à 1000°C, 800°C, 778°C et 600°C.



Correction

Exercice N°2 :

1. L'axe horizontal du diagramme étant gradué en % molaire, il est aisé d'en déduire que le composé **Mg₂Pb** contient 33,3 % mol. de plomb et 66,4 % mol. de Mg., donc il contient 2 fois plus d'atomes de Mg que d'atomes de Pb. Sa formule chimique est donc **Mg₂Pb**. De plus, ce composé n'accepte pas de variation de sa composition en fonction de la température (ligne verticale sur le diagramme d'équilibre). C'est donc un composé parfaitement stœchiométrique.
2. domaine 1 : α et Mg₂Pb ; domaine 2 : liquide et Mg₂Pb
3. T=466°C

Réaction eutectique	Température (°C)	Phase	Composition (% mol. Pb)
Liq. \rightleftharpoons α + Mg ₂ Pb	466	Liq.	19,1
		α	7,75
		Mg ₂ Pb	33,3
Liq. \rightleftharpoons β + Mg ₂ Pb	253	Liq.	84,3
		β	94,1
		Mg ₂ Pb	33,3

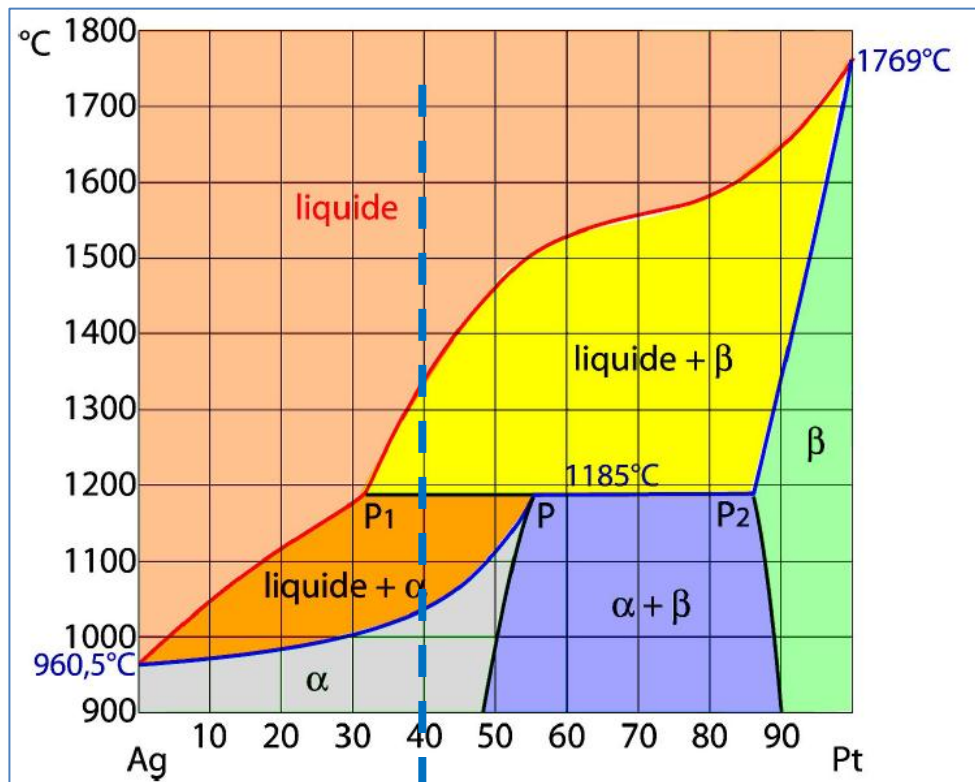
Nom	Phases		Constituants	
	α	Mg ₂ Pb	α proeutectique	Eutectique
Composition (%mol. Pb)	7,75	33,3	7,75	19,1
Proportion (%mol.)	91,2	8,8	80,2	19,8

4. Il y a précipitation de phase Mg₂Pb dans la phase α . La phase α s'appauvrit en plomb (Pb).

Exercice N°3 :

1. Transformation péritectique.
2. P : (42,4% Ag ; T=1186°C)
3. Liquidus : Ligne rouge et solidus ligne bleu
4. Voir diagramme
5. Le comportement au refroidissement à vitesse lente de l'alliage 40% en masse de Pt.
 - T > T_c=1340°C : L'alliage à l'état liquide de composition homogène (X = 40% en masse de Pt).
 - T=1200 : Deux phase en présence : Liquide (33,2% en Pt) + β (à 87% en Pt)

- $T=1100^{\circ}\text{C}$: la transformation péritectique a lieu : $L_{(N)} + \alpha_{(M)} \Leftrightarrow \beta_{(P)}$
- $T=1100^{\circ}\text{C}$ En Appliquant la règle des segments inverses: $X(\alpha) = 72\% \text{Pt}$.
 $X(L) = 28\% \text{Pt}$.
- A $T=1030^{\circ}\text{C}$: Transformation péritectique (solidification en bloc du liquide pour donner la phase α)
- A $T=1000^{\circ}\text{C}$: Une phase unique α contenant 40% en Pt



0.4 en Pt