



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ BATNA 2  
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

**Cours de Monsieur**

**/MCA/ Dr**

**Bouchlaleg Lazhar**

Aux étudiants GM  
**Master1**

**1<sup>er</sup> semestre 2020**

**Intitulé de la matière :**

**Thermodynamique et DE**

**Objectifs de ce cours :**

**-Notion sur la thermodynamique des Alliages**

**-Etude des diagramme d'équilibre des phases**



## **II- Thermodynamique des alliages**

### **II. 1. Les équations fondamentales thermodynamiques**

Considérons un système contenant deux constituions susceptibles d'évoluer, et dont l'état ne dépend que des variables d'état (S, P, V, T, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, ....., N<sub>t</sub>)

Où S : l'entropie

P : la pression

V : le volume

T : la température

N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub> les nombres des moles des deux constituions sont décrire l'état du système.

Les fonctions d'état (U, H, F, G)

Où U : l'énergie interne

H : l'enthalpie

F : l'énergie libre

G : l'enthalpie libre n'ont pas une forme bien définie. Elles relient entre certains variables d'état suspicieusement choisies, tel que :

$$U=U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_t)$$

$$H=H(S, P, N_1, N_2, \dots, N_t)$$

$$F=F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_t)$$

$$G=G(T, P, N_1, N_2, \dots, N_t)$$

#### **II.1.1.L'énergie interne U**

La variation d'énergie  $\Delta U$  d'un système est égale à la somme des quantités de chaleur  $Q$  et de travail  $W$  que ce système a échangées avec le milieu extérieur. On peut donc écrire

$$\Delta U=W+Q. \tag{II-1}$$

#### **II.1.2. L'enthalpie H**

Fonction, notée H, intervenant dans le premier principe de la thermodynamique. Elle représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante. L'enthalpie est définie par l'expression :

$$H=U+PV. \tag{II-2}$$

#### **II.1.3. L'entropie S**

En thermodynamique, l'entropie, notée S, mesure le désordre d'un système à l'échelle moléculaire. On peut définir, de manière macroscopique, la variation d'entropie d'un système à une température T, recevant ou fournissant une quantité de chaleur  $dQ$  par la relation différentielle :

$$dS = dQ/T. \tag{II-3}$$

Cette expression montre notamment que l'entropie est une grandeur extensive, c'est -à-dire qu'elle est la somme des entropies des différents éléments constituant le système. Ces trois fonctions d'état, extensives, permettent de caractériser un système, quelque soit sa nature qu'il soit ou non le siège d'une transformation physico-chimique.

#### Entropie de désordre d'une solution solide de substitution:

Si on considère un alliage binaire dont les deux constituants A et B sont supposés miscibles en toutes proportions, on doit s'attendre à une variation continue de l'entropie d'une extrémité à l'autre du diagramme. L'entropie peut être considérée dans l'hypothèse d'une solution solide comme la somme de deux termes dont l'un dépend de l'état de vibration des atomes et l'autre de leur mode de distribution, ou plus exactement du nombre de modes différents de distribution qui peuvent être réalisés. Si l'on admet en première approximation que les états vibratoires des atomes des deux espèces ne sont pas modifiés par le mélange, seule intervient la contribution de l'entropie de désordre.

Supposons que dans la solution solide existe n sites cristallographique qui peuvent être occupés indifféremment par des atomes A ou B. Si n<sub>A</sub> atomes du constituant A sont répartis sur ces sites, les

autres sites du réseau étant occupés par des atomes B, soit  $n_b=n-n_A$ . Il existe  $\frac{n!}{n_A!n_B!}$  distributions supplémentaires possibles des deux espèces d'atomes par rapport aux distributions réalisables dans chaque contribution pure. L'entropie supplémentaire, ou entropie de dissolution S qui en résulte est donnée par la relation de Boltzman.

$$S=k \text{Ln}\left(\frac{n!}{n_A!n_B!}\right) = K (\text{Ln}(n!) - \text{Ln}(n_A!) - \text{Ln}(n_B!)) \quad (\text{II-4})$$

Où K est la constante de Boltzmann.

n étant grand, nous pouvons alors appliquer l'approximation de Stirling qui s'écrit:

$$\text{Ln}(n!) = n \text{Ln}(n) - n \quad (\text{II-5})$$

Par suite

$$S = k(n\text{Ln}(n) - n_A \text{Ln}(n_A) - n_B \text{Ln}(n_B)) \quad (\text{II-6})$$

Pour faire apparaître la composition de l'alliage définie par la fraction molaire de A  $x_A = \frac{n_A}{n}$  et celle

de B  $x_B = \frac{n_B}{n}$  on transforme l'expression précédente de la façon suivante:

$$S = nk\left(\text{Ln}(n) - \frac{n_A}{n} \text{Ln}\left(\frac{n_A}{n}\right) - \frac{n_A}{n} \text{Ln}(n) - \frac{n_B}{n} \text{Ln}\left(\frac{n_B}{n}\right) - \frac{n_B}{n} \text{Ln}(n)\right) \quad (\text{II-7})$$

$$S = -nk(x_A \text{Ln} x_A + x_B \text{Ln} x_B) \quad (\text{II-8})$$

si on pose  $x = x_B = 1 - x_A$  on trouve que:

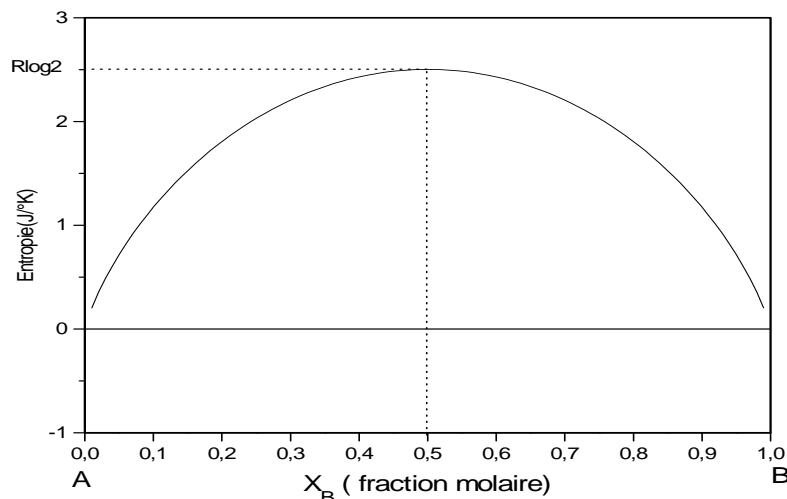
$$S = -nk(x \text{Ln} x + (1-x) \text{Ln}(1-x)) \quad (\text{II-9})$$

donc l'entropie molaire s'écrit:

$$s = -R(x \text{Ln} x + (1-x) \text{Ln}(1-x)) \quad (\text{II-9})$$

Où R est la constante molaire des gaz.

La courbe de variation de s qui présente l'entropie de désordre à une forme symétrique de part et d'autre de la composition équiatomique  $x=0.5$  (Fig II-1).



**Fig II-1:** L'entropie de mélange d'une solution solide de substitution

#### II.1.4. L'énergie libre de Helmholtz F

Cette énergie est définie par la relation :

$$F=U-TS. \quad (\text{II-10})$$

Où F est l'énergie libre (J), U est l'énergie interne(J), S est l'entropie (J/K).

#### II.1.5. L'enthalpie libre de Gibbs G

L'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs G est donnée par :

$$G =H-TS. \quad (\text{II-11})$$

U, H, F et G sont des grandeurs extensives qui s'expriment en Joule

## II.2. Variations élémentaire des fonctions d'état

La forme différentielle de l'énergie interne est donnée par :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} dN_i \quad (\text{II} - 12)$$

Par identification :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} = T \quad (\text{II} - 13)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} = -P \quad (\text{II} - 14)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} = \mu_i \quad (\text{II} - 15)$$

T : La température.

P : La pression.

$\mu_i$  : Le potentiel chimique du constituant i.

La relation (II-12) prend ainsi la forme:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II} - 16)$$

Le premier terme dans cette expression ( $TdS$ ) représente la chaleur reçue par le système, le second ( $-PdV$ ) représente l'énergie mécanique reçue par le système et le terme ( $\mu_i dN_i$ ) est l'énergie chimique reçue par le système lors de l'échange du constituant i.

En plus de l'énergie interne, il existe encore trois fonctions potentielles, à savoir :

$$H = U + PV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

Leurs formes différentielles sont :

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II} - 17)$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II} - 18)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II} - 19)$$

D'où :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S, P, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (\text{II} - 20)$$

$\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce (i). C'est une grandeur intensive qui joue dans le transfert de la matière au sein d'un système, ou entre système, un rôle analogue à celui de la température dans le transfert de chaleur.

Le potentiel chimique peut être défini par chacune de ces relations. Le calcul à partir de G est le plus utilisé car la dérivée est effectuée à T et P constantes.

## II.3. Les grandeurs molaire partielles

Les grandeurs  $G, H, S, U$ , sont des fonctions homogènes et du premier degré par rapport aux variables indépendantes. En désignant par  $X^*$  ces grandeurs à température et pression constantes pour une phase donnée, la variable étant le nombre de moles, en vertu du théorème d'Euler.

$$X^* = \sum_{i=1} n_i \left( \frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} \quad (\text{II} - 21)$$

La grandeur partielle  $\bar{X}_i$  relative au constituant  $i$  dans une phase polyconstituée est définie par la relation :

$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} \quad (\text{II} - 22)$$

Donc

$$X^* = \sum_{i=1} \bar{X}_i n_i \quad (\text{II} - 23)$$

Il est beaucoup plus commode de rapporter cette grandeur à une mole.

Soit :

$$X = X^*/n \quad (\text{II} - 24)$$

La **relation d'Euler** s'écrit alors

$$X = \sum_{i=1} x_i \bar{X}_i \quad (\text{II} - 25)$$

En effet, d'après la relation (II - 22) de la grandeur partielle

$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \left( \frac{\partial nX}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (\text{II} - 26)$$

Donc

$$\bar{X}_i = X + n \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (\text{II} - 27)$$

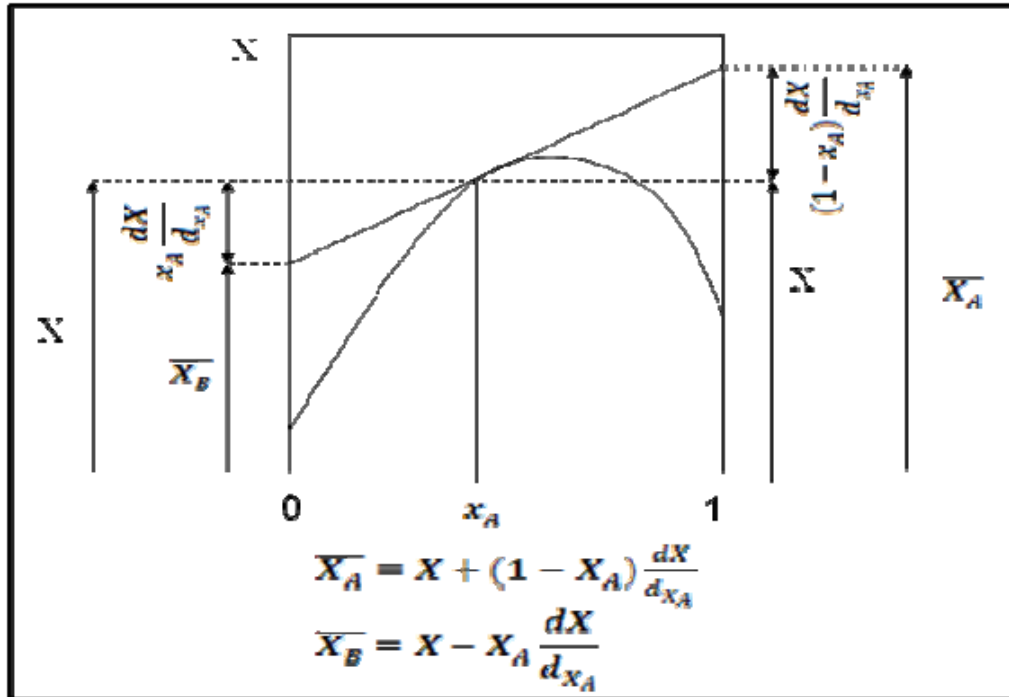
Pour un système binaire (A, B), les grandeurs partielles relatives aux constituants A et B se traduisent par les relations

$$\bar{X}_A = X + (1 - x_A) \frac{dX}{dx_A} \quad (\text{II} - 28)$$

Et

$$\bar{X}_B = X - x_A \frac{dX}{dx_A} \quad (\text{II} - 29)$$

Si la grandeur intégrale  $X$  est représentée par une courbe comme celle qui est tracée sur la figure (II.2), les grandeurs partielles  $\bar{X}_A$  et  $\bar{X}_B$  correspondent aux points d'intersection sur les axes verticaux de la tangente à la courbe au point d'abscisse  $X_A$ .



**Figure II.2 :** Grandeur intégrale  $X$  en fonction de la fraction molaire  $X_A$ , pour un système binaire A-B.

## II.4. Relation de Gibbs-Duhem

Pour une transformation élémentaire d'un système ouvert, la variation d'enthalpie libre est donnée par la relation (II - 11)

A partir de l'expression de l'enthalpie libre,

$$G = \sum_i N_i \mu_i \quad (\text{II} - 30)$$

On obtient :

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i \quad (\text{II} - 31)$$

Par identification, il vient :

$$\sum_i N_i d\mu_i = VdP - SdT \quad (\text{II} - 32)$$

C'est la relation de **Gibbs-Duhem**. En particulier, pour une transformation à température et pression constantes :

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II} - 33)$$

Pour un système à deux constituants notés avec les indices 1 et 2, la relation s'écrit :

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{II} - 34)$$

Ou, en fonction des fractions molaires

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (\text{II} - 35)$$

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{II} - 36)$$

Cette expression permet en particulier de calculer le potentiel chimique  $\mu_2$  lorsque l'expression  $\mu_1(x_1)$  est connue.

## II.5. Condition d'équilibre

Un système est en état d'équilibre, lorsque les variables de l'état conservent des valeurs constantes au cours de temps, en chaque point de système. Dans ce cas l'énergie interne de système est minimale et l'état d'équilibre caractérisé, à température et pression constante, par une enthalpie libre minimale.

$$dG_{T,P} = 0 \quad (\text{II} - 37)$$

Soit :

$$\sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0 \quad (\text{II} - 38)$$

Pour un système à deux constituants A-B avec deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  on trouve que:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{Et} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (\text{II} - 39)$$

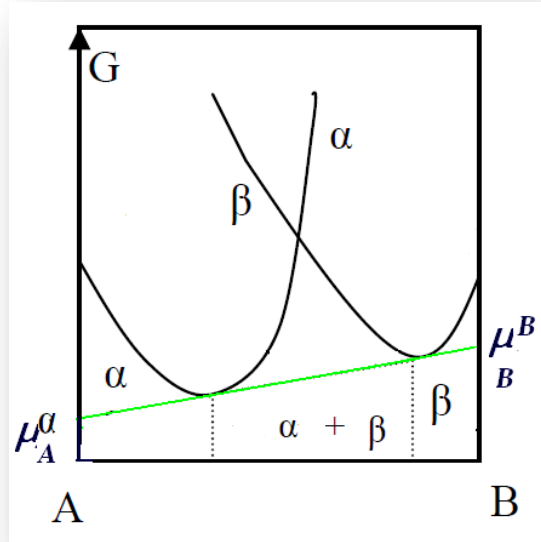


Figure II-3 : Construction graphique de la tangente commune.

## II.6. Représentation des grandeurs partielles des enthalpies libre d'un système binaire:

Si on considère deux constituants A et B, on a l'enthalpie libre de la solution (A-B).

$$G = x_a \mu_a + x_b \mu_b \quad (\text{II} - 40)$$

$$\text{Où} \quad \mu_a = \frac{\partial G}{\partial x_a} \quad , \quad \mu_b = \frac{\partial G}{\partial x_b} \quad (\text{II} - 41)$$

Alors:

$$dG = x_a d\mu_a + \mu_a dx_a + x_b d\mu_b + \mu_b dx_b \quad (\text{II} - 42)$$

On appliquant la relation de Gibbs- Duhem à T et P constantes:

$$x_a d\mu_a + x_b d\mu_b = 0 \quad (\text{II} - 43)$$

Donc la relation (II - 42) devient:

$$dG = \mu_a dx_a + \mu_b dx_b \quad (\text{II} - 44)$$

Quand:

$$x_a + x_b = 1 \quad (\text{II} - 45)$$

$$dx_a = - dx_b \quad (\text{II} - 46)$$

Alors la relation (II - 44) devient:

$$dg = (\mu_a - \mu_b) dx_a \quad (\text{II} - 47)$$

À partir de la relation (II - 40) on peut exprimer les différents  $\mu_i$  par:

$$\mu_a = \frac{1}{x_a} (G - \mu_b x_b) \quad \text{Et} \quad \mu_b = \frac{1}{x_b} (G - \mu_a x_a) \quad (\text{II} - 48)$$

On trouve ainsi :



$$dG = \left[ \mu_a - \frac{1}{x_b} (G - x_a \mu_a) \right] dx_a \Rightarrow dG = \left[ \frac{\mu_a - G}{x_b} \right] dx_a \quad (\text{II} - 49)$$

Alors les potentiels chimiques de la phase  $\varphi$  des constituants A et B peuvent être donnés par la relation:

$$\begin{cases} \mu_a^\varphi = G - x_b \frac{\partial G}{\partial x_b} \\ \mu_b^\varphi = G + x_a \frac{\partial G}{\partial x_a} \end{cases} \quad (\text{II} - 50)$$

Comme on peut écrire:

$$\begin{cases} \mu_a^\varphi = G - x_b \frac{\partial G}{\partial x_b} \\ \mu_b^\varphi = G + (1 - x_b) \frac{\partial G}{\partial x_b} \end{cases} \quad (\text{II} - 51)$$

## II.7. L'activité:

Si deux éléments A et B sont susceptibles de former une solution solide ou liquide, trois éventualités peuvent être envisagées:

- Les atomes de même nature ont des forces d'attraction égales à celle des atomes de nature différente. Du point de vu chimique les atomes A et B sont indiscernables. La solution est idéale.
- Les atomes de même nature s'attirent plus que les atomes de nature différente. Il y'a tendance à la ségrégation.
- Les atomes de nature différente s'attirent plus que les atomes de même nature, il y'a tendance à la formation d'un ordre.

Les éléments qui constituent une solution liquide ou solide ont une tension de vapeur qui, à l'état pur, est fonction de la température appelée  $P_i^0$ . Lorsqu'un élément contient un autre élément en solution sa tension de vapeur n'est plus  $P_i^0$  mais  $P_i$  inférieur à  $P_i^0$ .

L'activité de l'élément i dans la solution est défini par la relation:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (\text{II-52})$$

La valeur de l'activité permet d'avoir la tendance d'un élément à s'échapper de la phase qui le contient.

### II-7-1. Loi de Raoult:

Dans le cas d'une solution idéale on trouve que la pression de vapeur des éléments A et B varie linéairement en fonction de la concentration x de 0 à  $P_i^0$ . L'activité varie alors de 0 à 1. On peut écrire donc:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = x_i \quad (\text{II-53})$$

C'est la loi de Raoult.

### II-7-2. Loi de Henry:

Si la solution n'est pas idéale, elle ne suit pas la loi de Raoult. Pour une solution diluée les changements des propriétés thermodynamiques, lors de l'introduction du soluté sont directement proportionnels à la concentration.

En particulier la tension de vapeur du soluté est proportionnelle à la concentration atomique de ce dernier:

$$P_i = \alpha x_i \quad (\text{II-54})$$

$\alpha$  est une constante de la solution. Cette relation traduit la loi de Henry qui s'écrit:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{II-55})$$

$\gamma_i$  : Coefficient d'activité de l'élément  $i$  dans la solution diluée, il peut être supérieur ou inférieur à un. Il exprime les déviations de l'activité d'un constituant par rapport à l'idéalité. Pour de très faibles valeurs de  $x_i$ ,  $\gamma_i$  est constant, mais lorsque la solution n'est pas très diluée  $\gamma_i$  dépend des concentrations des éléments présents dans la solution.

## II.8. L'activité et les grandeurs d'excès

Pour chaque constituant  $i$ , on définit l'activité  $a_i$  et le coefficient d'activité  $\gamma_i$  dans le système ou dans la phase considérés et par référence à un état du corps pur  $i$  prédéfini, par les relations:

$$\mu_i^m = RT \ln(a_i) = RT \ln(\gamma_i) + RT \ln(x_i) \quad (\text{II-56})$$

On dit que la phase  $\varphi$  est idéale si le potentiel chimique de mélange ne contient que la contribution d'entropie de configuration idéalement désordonnée, dans ce cas  $\gamma_i = 1$  et  $a_i = x_i$  à toute température. Aucune solution n'est rigoureusement idéale, mais toutes s'en approchent vers les hautes températures lorsqu'elles restent stables.

L'écart à l'idéalité est engendré par trois causes principales :

- Une cause extrinsèque constituée par le choix arbitraire d'un état de référence de corps pur non isomorphe de la phase considérée, l'écart à l'idéalité ne recouvre ici aucun sens physique, il s'agit d'un décalage d'origine des potentiels chimiques.

- Deux causes intrinsèques, l'une l'enthalpie de mélange traduit les interactions énergétiques entre les constituants, attractifs ou répulsifs. Elle est positive pour les solutions répulsives endothermiques (à la formation du mélange) et négative pour les solutions attractives exothermiques, la solution idéale étant athermique. La seconde cause intrinsèque est l'entropie d'excès dans laquelle on regroupe tous les termes d'entropie de mélange sauf le terme de configuration idéale. L'existence d'une entropie d'excès est souvent constatée, elle peut être liée à un ordre de configuration des atomes, qui engendre dans tous les cas une entropie d'excès négative quel que soit le type d'ordre, ségrégation des constituants ou distribution complexe ordonnée ; on peut observer également une contribution entropique électronique, souvent négative, une entropie d'excès magnétique ou un terme entropique de phonon.

L'intérêt de l'utilisation des grandeurs d'excès est de supprimer dans les calculs numériques les termes infinis aux grandes dilutions et de ne traiter que des termes toujours finis, ce qui permet d'éviter des dysfonctionnements dans le calcul automatique. Les grandeurs partielles molaires d'excès les plus utilisées sont :

- l'enthalpie d'excès qui s'identifie à l'enthalpie de mélange :

$$\bar{H}_i^{exc} = \bar{H}_i^m \quad (\text{II-57})$$

- l'entropie d'excès :

$$\bar{S}_i^{exc} = \bar{S}_i^m - RT \ln(x_i) \quad (\text{II-58})$$

- le potentiel chimique d'excès :

$$\bar{\mu}_i^{exc} = \bar{\mu}_i^m - RT \ln(x_i) \quad (\text{II-59})$$

Les grandeurs intégrales molaires d'excès, qui leur sont attachées s'obtiennent par la relation générale d'Euler :

$$Y_m^{exc} = \sum_i x_i \bar{Y}_i^{exc}$$

## II.9. Modèle symétrique de Cottrell pour calculer la limite de solubilité

Pour étudier les équilibres dans lesquels n'interviennent que des phases solides ou liquides sous une pression voisine de la pression atmosphérique, on peut prendre comme critère l'énergie libre de Helmholtz, car les variations de volume qui accompagnent les changements d'état sont faibles. Cette grandeur  $F$  est définie par la relation :

$$F = E - TS \quad (\text{II-60})$$

$E$  est l'énergie interne du système et  $S$  son entropie.

L'énergie interne totale à la température  $T$  est donnée par la relation :

$$E = E_0 + \int_0^T C_p dT \quad (\text{II-61})$$

$E_0$  étant l'énergie interne au zéro absolu égale à l'énergie potentielle, car on peut admettre qu'à cette température l'amplitude de vibration des atomes est nulle.

Pour calculer  $E_0$  on suppose que l'énergie interne du cristal est la somme des énergies d'interaction entre plus proches voisins et que l'énergie d'interaction d'une pair d'atomes voisins est une constante qui ne dépend que de leur nature. Si les deux atomes sont de même nature, l'énergie qui les relie ( $V_{AA}$  ou  $V_{BB}$ ) est différente de l'énergie qui relie deux atomes de nature différente ( $V_{AB}$ ). En se basant sur ces hypothèses, A.H. Cottrell a établi la relation suivante :

$$E_0 = \frac{1}{2} NZ \left[ xV_{AA} + (1-x)V_{BB} + 2x(1-x) \left( V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \right) \right] \quad (\text{II-62})$$

$N$  est le nombre d'atomes contenus dans le cristal,  $n$  le nombre d'atomes  $A$  et  $N-n$  celui d'atomes  $B$ .  $x$  est égale au rapport  $n/N$  et  $Z$  le nombre des plus proches voisins.

L'énergie interne de la solution est donc supérieure ou inférieure à celle de mélange des phases selon le signe du troisième terme dans l'expression entre parenthèse. On peut distinguer trois cas :

- $V_{AB} > \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$  l'énergie interne de la solution est supérieure à celle de mélange des constituants purs.
- $V_{AB} < \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$  les atomes dissemblables s'attirent fortement et il y a tendance à la formation d'une structure ou d'un composé.
- $V_{AB} = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$  l'énergie interne de la solution est alors indépendante de la distribution des atomes.

L'expression générale de l'énergie libre d'une solution solide, en tenant compte de l'entropie du désordre et l'entropie associée à l'élévation de la température, est donc de la forme :

$$F = E_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T C_p \frac{dT}{T} + NKT [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-63})$$

En supposant que  $C_p$  varie peu avec  $x$ , on peut admettre que l'expression

$$\int_0^T C_p dT - T \int_0^T C_p \frac{dT}{T} = A(T) \quad (\text{II-64})$$

où  $A(T)$  est une fonction seulement de la température et non de la composition, donc :

$$F = E_0 + A(T) + NKT [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-65})$$

Si un alliage donné existe à l'état d'équilibre à basse température sous la forme d'un mélange de phases, c'est que l'énergie interne du mélange est plus faible que celle de la solution homogène pour cet alliage particulier, puisque l'énergie libre est à peu près identique à l'énergie interne pour les basses températures. Mais lorsque la température s'élève, l'entropie joue un rôle de plus en plus important car le terme  $TS$  de la relation  $F = E - TS$  croît avec  $T$ . une solution solide possédera une entropie supérieure à celle d'un mélange de phase et puisque l'élévation de la température favorise l'apparition de la structure associée à l'entropie la plus élevée, le mélange de phase aura tendance à s'homogénéiser. Pour plus de simplicité, dans le cas symétrique pour lequel  $V_{AA} = V_{BB} = V_0$  :

$$V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} = V_{AB} - V_0 = V \quad (\text{II-66})$$

L'équation II-7 se réduit alors à :

$$E_0 = \frac{1}{2} NZV_0 + NZx(1-x)V \quad (\text{II-67})$$

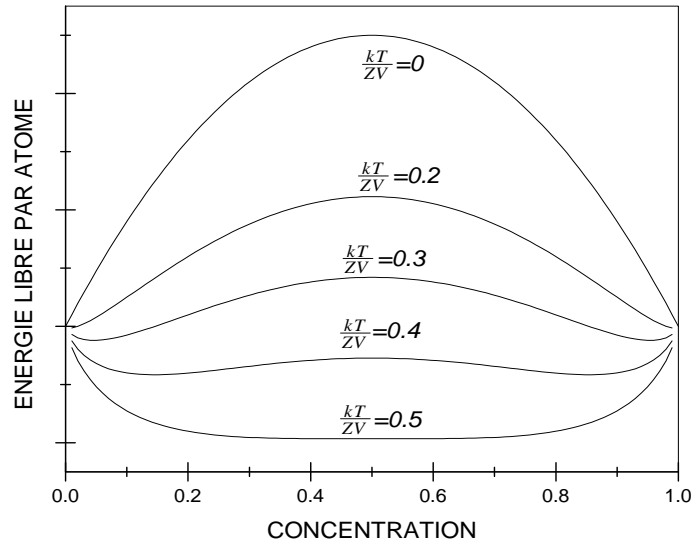
En substituant cette valeur de  $E_0$  dans l'équation II.65 :

$$F = \frac{1}{2} NZV_0 + NZx(1-x)V + A(T) + NkT [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-68})$$

En supprimant les termes indépendants de la composition, car c'est l'allure de la courbe de l'énergie libre qui nous intéresse, l'énergie libre par atome est donnée par la relation :

$$F = ZVx(1-x) + kT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-69})$$

La figure II.4 représente les courbes de l'énergie libre correspondantes à des valeurs croissantes du rapport  $\frac{kT}{ZV}$ . Lorsque la température augmente, l'accroissement de l'énergie libre à l'approche de la concentration équiatomique se fait de moins en moins important par suite de l'influence de l'entropie du mélange. Chaque courbe présente deux minima qui convergent progressivement. Pour  $\frac{kT}{ZV} = 0.5$ , l'énergie libre ne passe plus par un maximum au voisinage de  $x=0.5$ . La raison en est que  $TS$  est suffisamment grand aux températures élevées pour que l'énergie libre décroisse constamment lorsqu'on approche de la composition équiatomique même si  $E$  augmente par suite de la valeur positive de  $V$ .



**Figure II.4 :** Courbes de variation de l'énergie libre en fonction de  $\frac{kT}{ZV}$ .

On peut déduire de la figure II.4 que pour des valeurs  $\frac{kT}{ZV} < 0.4$  la zone de miscibilité existe, et déterminer par la double tangente commune. La limite de la région de deux phases peut être calculée à partir de la relation  $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = ZV(1-2x) + kT \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) = 0 \quad (\text{II-70})$$

où

$$\frac{1-2x}{\ln\left(\frac{x}{1-x}\right)} = -\frac{kT}{ZV} \quad (\text{II-71})$$

Cette équation permet de tracer la courbe de démixtion (Fig.II.4).

Il est également intéressant de considérer les concentrations correspondant aux points d'inflexion de la courbe  $F$ . celles-ci sont données par l'équation :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{II-72})$$

soit :

$$x(1-x) = \frac{kT}{2ZV} \quad (\text{II-73})$$

Le lieu des points correspondant est appelé courbe spinodale (Fig.II.5).

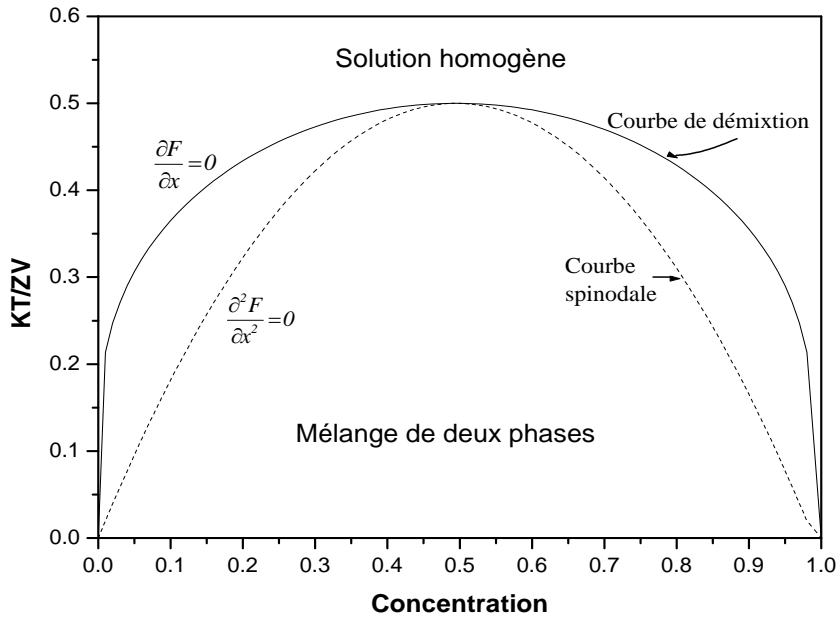


Figure II.5 : Courbe de démixtion et courbe spinodale.

## II.10. Expression de l'enthalpie libre dans les différentes phases

### II.10.1. Solution idéale

Si on considère qu'à l'intérieur d'une solution de plusieurs espèces il n'existe aucune interaction énergétique. Il est alors normal de considérer que l'énergie attachée à chaque constituant est égale à celle du corps pur pris dans le même état structural soit :

$$\bar{h}_i = 0 \quad (\text{II} - 74)$$

D'où pour une solution à deux constituants A et B

$$h = (1 - x)\bar{h}_a + x\bar{h}_b = 0 \quad (\text{II} - 75)$$

Avec :  $x$  est la fraction molaire du constituant B

Donc dans une solution solide ou liquide idéale, le constituant  $i$  se comporte comme s'il était à l'état pur.

L'enthalpie libre s'écrit alors

$$G^{id} = RT(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) \quad (\text{II} - 76)$$

Et

$$\mu_a = RT \ln(1 - x) \quad , \quad \mu_b = RT \ln x \quad (\text{II} - 77)$$

### II.11.2. Solution régulière d'Hildebrand

Pour ce type de solution, l'enthalpie de mélange n'est pas nulle, elle s'écrit sous la forme

$$h = h^{ex} = Ax(1 - x) \quad (\text{II} - 78)$$

Où :  $h^{ex}$  est l'enthalpie d'excès.

$A$  est une constante qui ne dépend pas de la température.

L'entropie de mélange est égale à l'entropie de mélange d'une solution idéale, on trouve ainsi :

$$G = Ax(1 - x) - TS^{id} \quad (\text{II} - 79)$$

Avec :

$$S^{id} = -R(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) \quad (\text{II} - 80)$$

$$\mu_a = Ax^2 + RT \log(1 - x) \quad (\text{II} - 81)$$

$$\mu_b = A(1 - x)^2 + RT \log(1 - x) \quad (\text{II} - 82)$$

---

## **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

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



## 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)

**$\varphi$**  : 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  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ .
- $\Phi = 3$  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  $\alpha$ . 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.

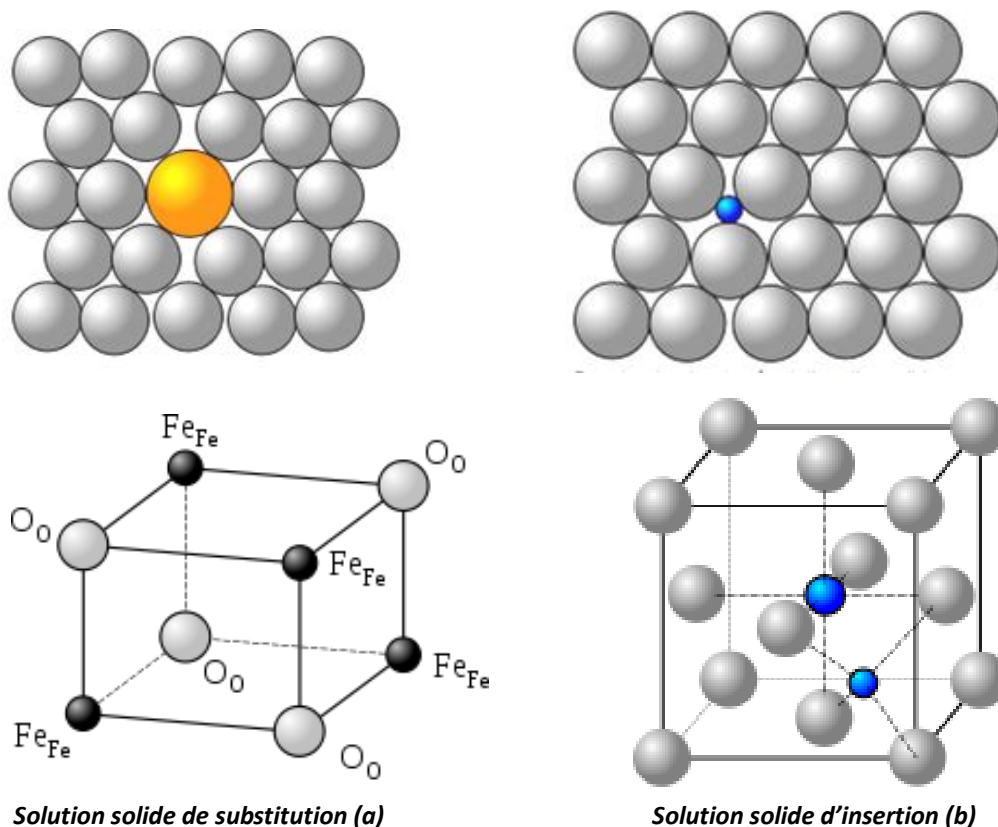


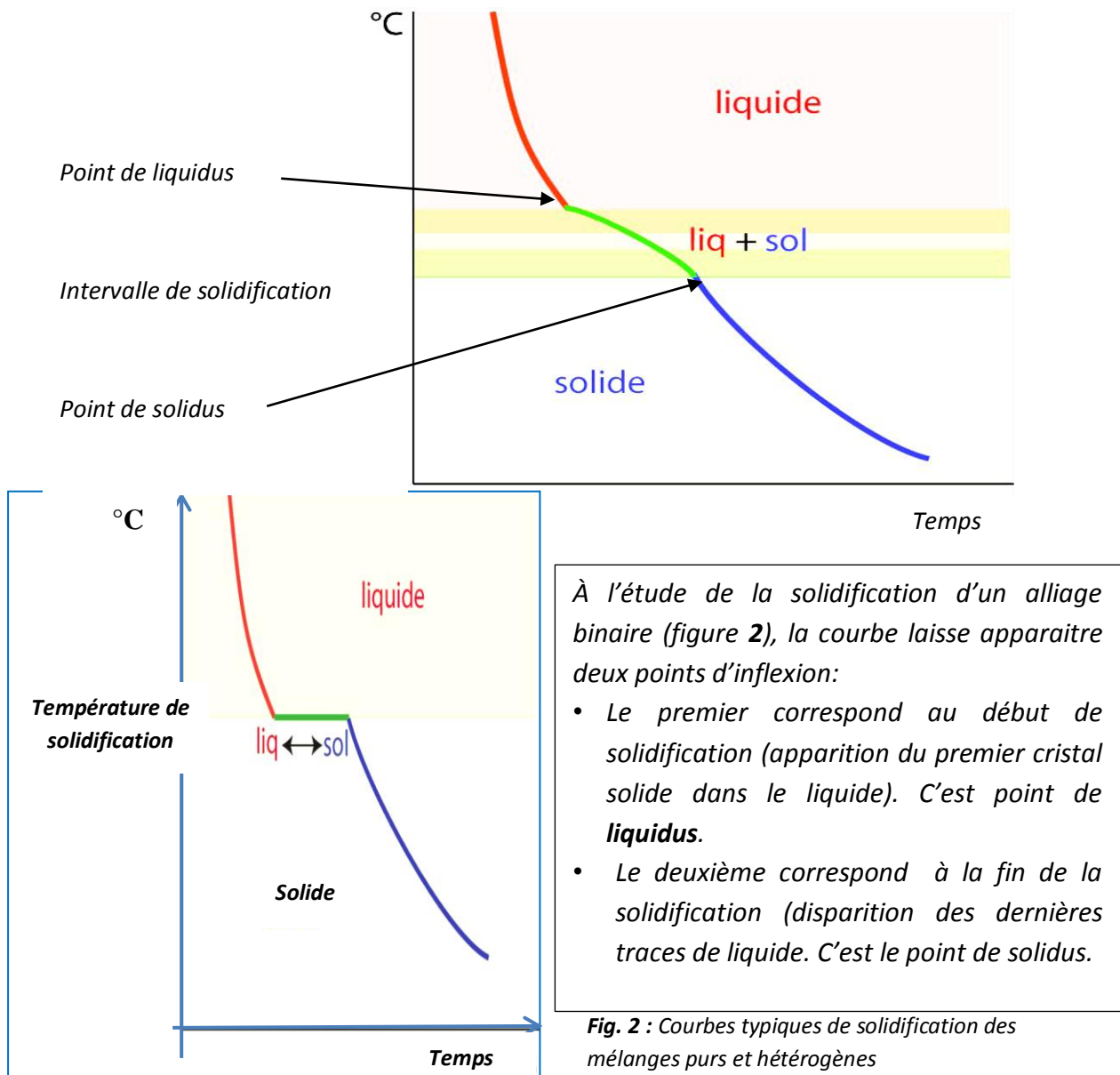
Fig. 1. Solution solide de substitution (a) et d'insertion(b)

### 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.

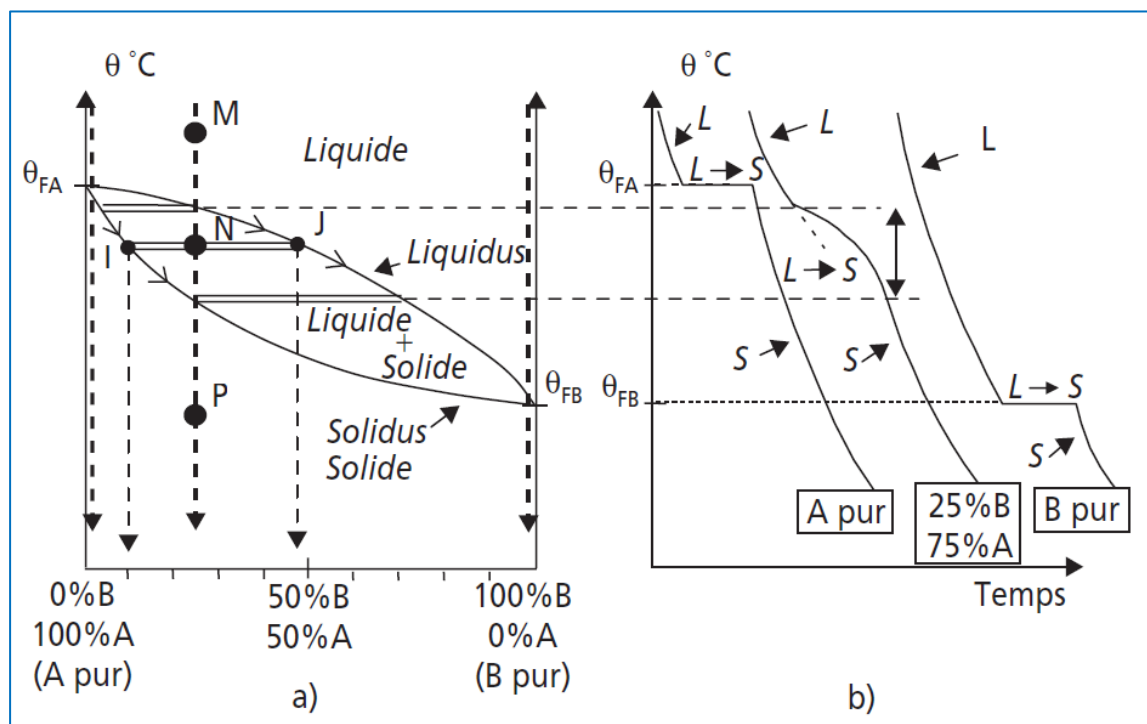


Fig. 3. Construction d'un diagramme de phase a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B. b) Courbes d'analyse thermique de différents mélanges.

### 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.

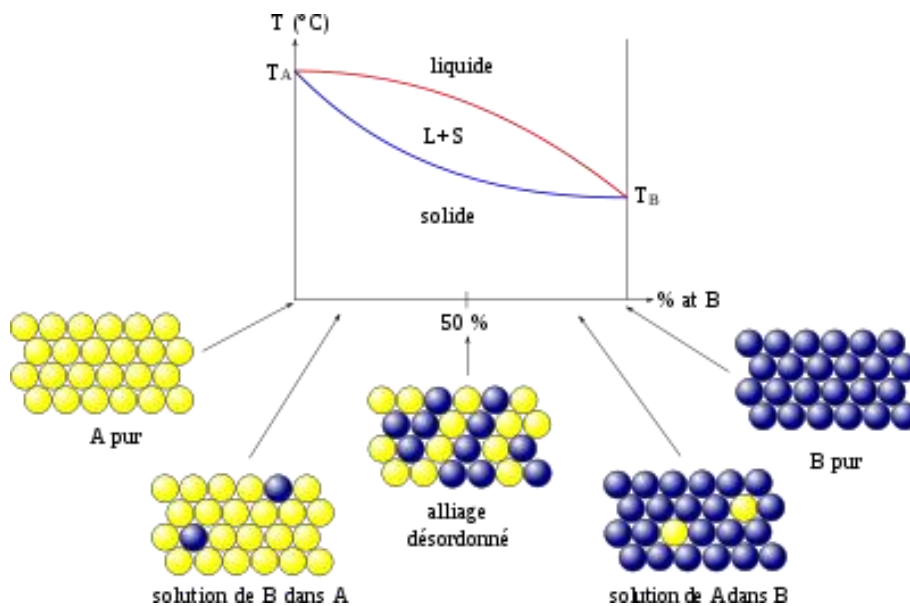


Fig. 4. Illustration schématique d'un diagramme d'équilibre à miscibilité totale

#### 3.3.2. Etude d'un exemple

Soit un alliage de composition nominale  $C_0$  porté à une température  $\vartheta$ . Si on prend un point représentatif  $(C_0, \vartheta)$  dans le domaine monophasé, l'alliage contient alors une seule phase liquide de proportion égale à 100%. Si on prend un point représentatif  $(C_0, \vartheta)$  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 % :

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

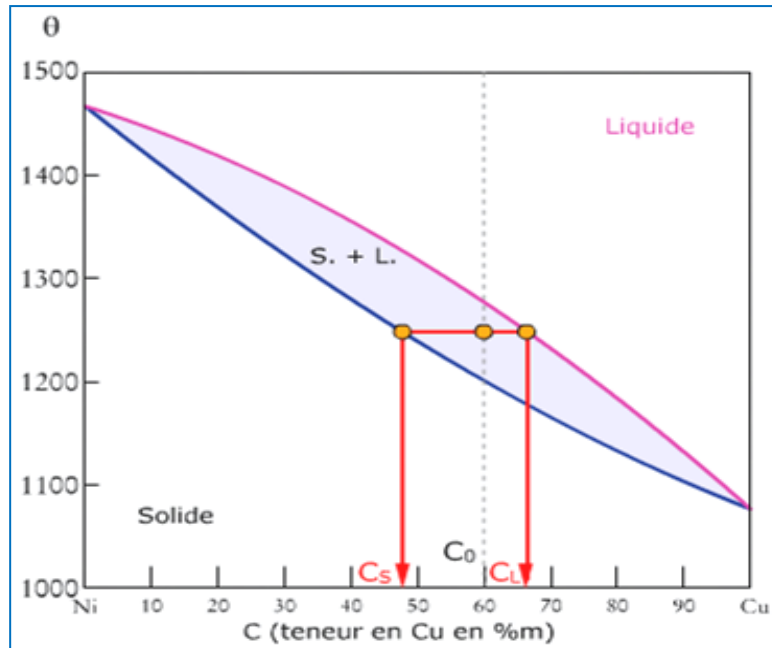


Fig. 5. Diagramme Ni-Cu à miscibilité totale

- **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  $A_xB_y$ .

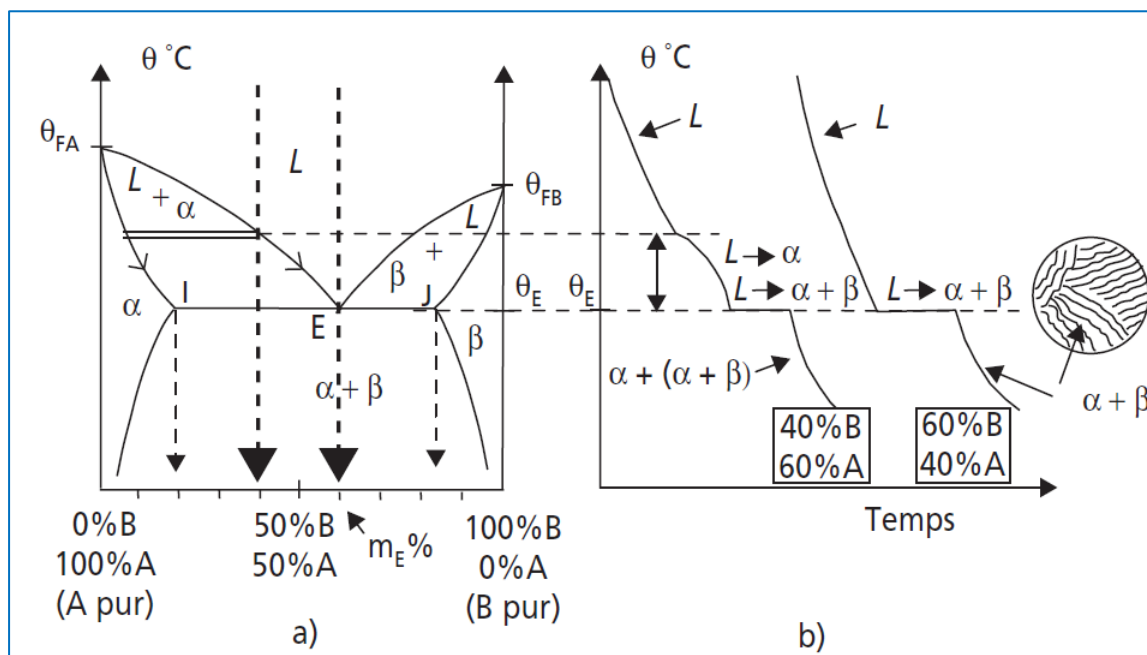
### 3.4. Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide

#### 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 :

- $\alpha$  : Solution solide primaire de B dans A (riche en A)
- $\beta$  : 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  $\alpha$  riche en plomb et l'alliage ainsi formé est monophasé.

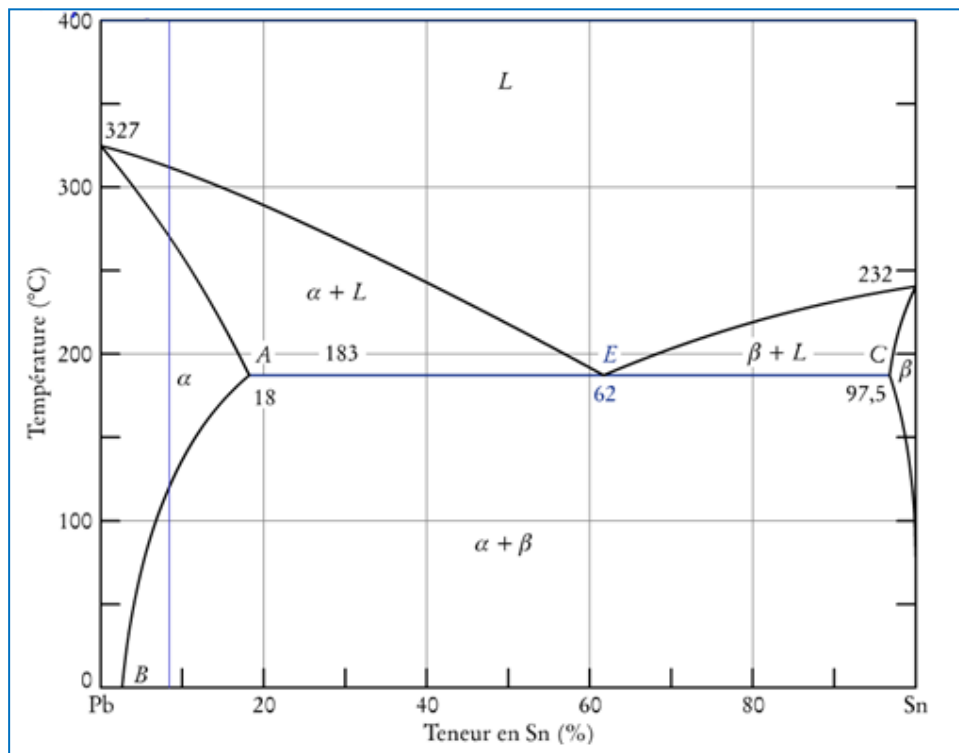


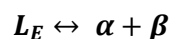
Fig. 7. Miscibilité partielle dans les diagrammes d'équilibre : le cas des alliages Pb-Sn

### 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  $\beta$ , 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  $\alpha$  de composition  $C_\alpha=18\% \text{ Sn}$
- Une phase solide  $\beta$  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 ( $183^\circ\text{C}$ ) 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.



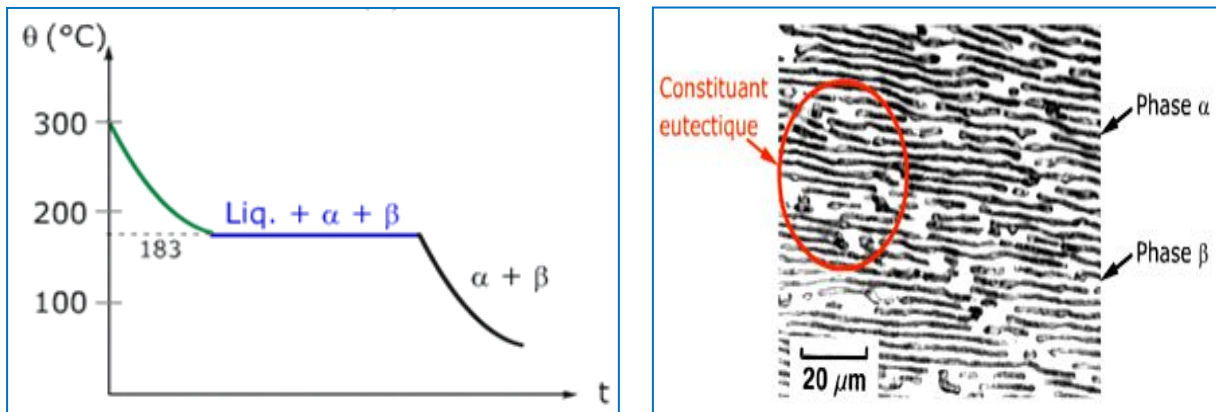


Fig. 7. Transformation eutectique : le cas des alliages Pb-Sn

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

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

L'alliage ainsi formé est un mélange de deux phases ( $\alpha$  en noir et  $\beta$  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.

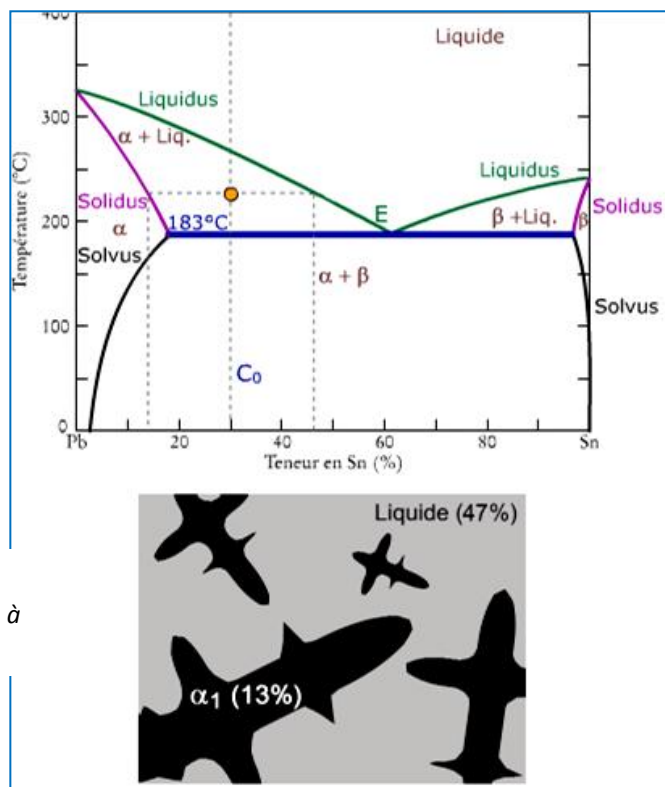


Fig. 8. Illustration des transformations proeutectiques pour le cas d'un alliage Pb-Sn à 30 % de PB

- 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  $\alpha$  ou appelée aussi proeutectique à  $10\% \text{Sn}$ . Les premiers germes solides évoluent progressivement avec la température formant des dendrites de la phase  $\alpha$  (Fig. 7.).

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

- Phase  $\alpha$  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  $\alpha$  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  $\alpha$  ( $C_\alpha = 18\% \text{Sn}$ ) et la phase  $\beta$  ( $C_\beta = 97.5\% \text{Sn}$ )

$$f_\alpha = 85\%$$

$$f_\beta = 15\%$$

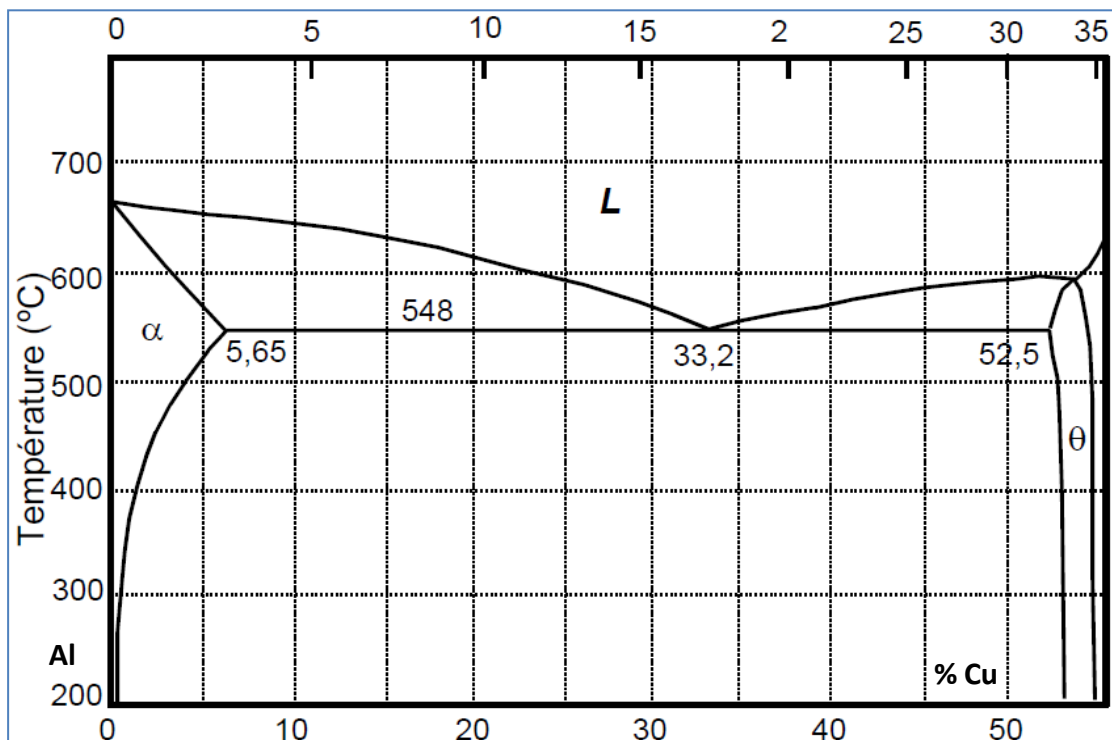


Les constituants présents après solidification sont le solide proeutectique primaire  $\alpha$  ( $C_\alpha = 18\% \text{Sn}$ ) et l'eutectique ( $C_E = 62\% \text{Sn}$ ). Le même raisonnement s'applique à un alliage riche en étain, soit  $70\%$ . Sa composition  $C_0$  est supérieure à celle de l'eutectique,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

#### 4. Exercices de synthèses

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

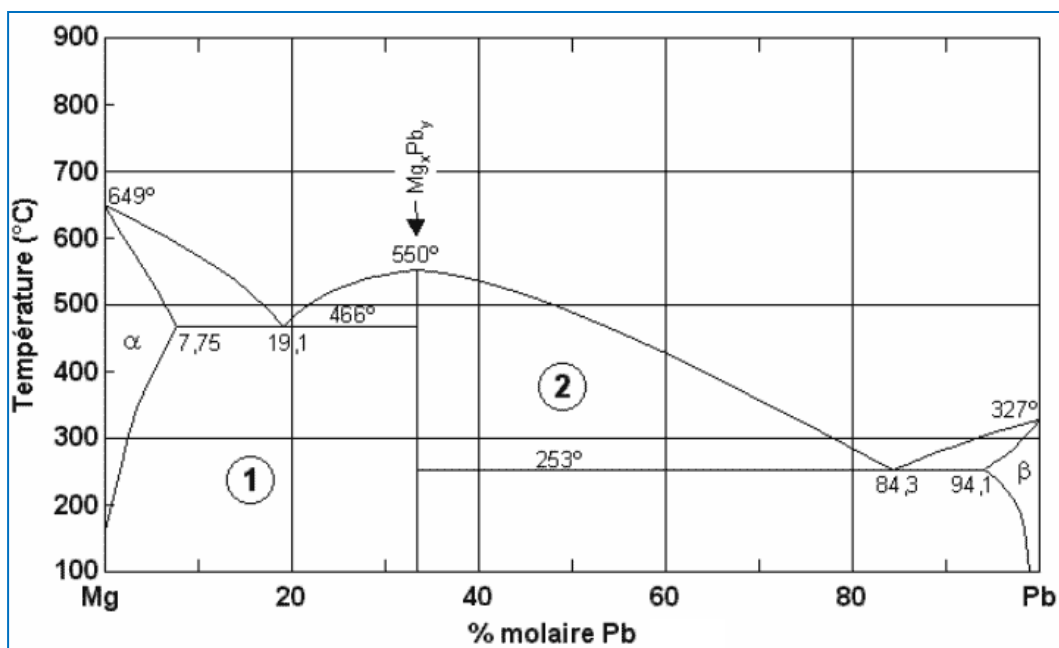
1. Quel est le type de ce diagramme.
2. Indiquer le liquidus et le solidus.
3. Indiquer pour chaque région, le nombre de phase et la variance.
4. Indiquer le nom, la température ainsi que la réaction de la transformation au niveau de 33,2% Cu.
5. Quels sont les phases et les constituants présents à 500°C 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 ?

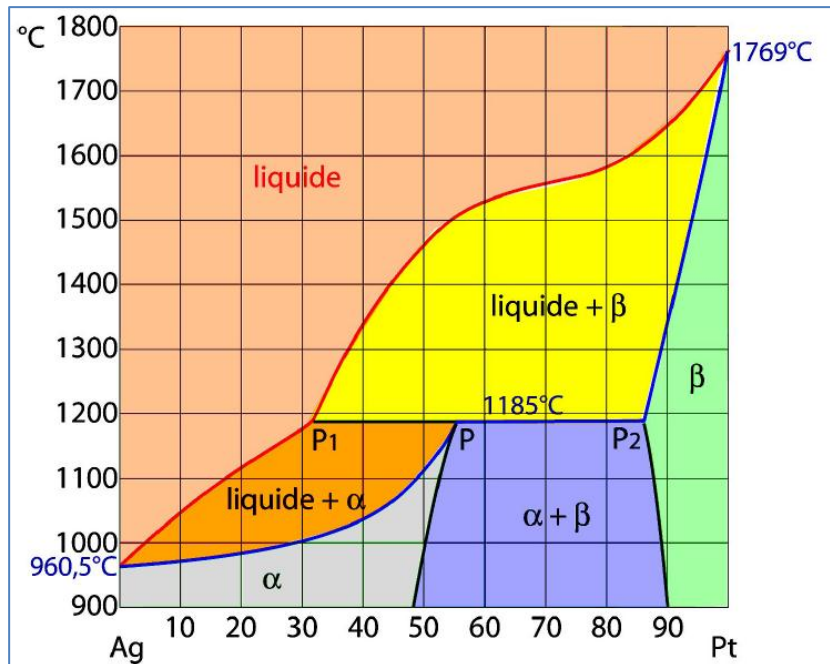
3. À quelle température la solubilité du Pb dans le Mg est-elle maximale ?
4. Combien y a-t-il de réactions eutectiques dans ce diagramme ? Écrivez ces réactions, indiquez leur température et les compositions des phases en présence.
5. Quels sont les phases et les constituants présents à 465°C dans un 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  $400^{\circ}\text{C}$ . Donner sa constitution physico-chimique aux températures de  $1200$ ,  $1100$  et  $400^{\circ}\text{C}$ .
5. Tracer l'allure de la courbe de solidification de cet alliage, en identifiant les variances de chaque domaine présent.

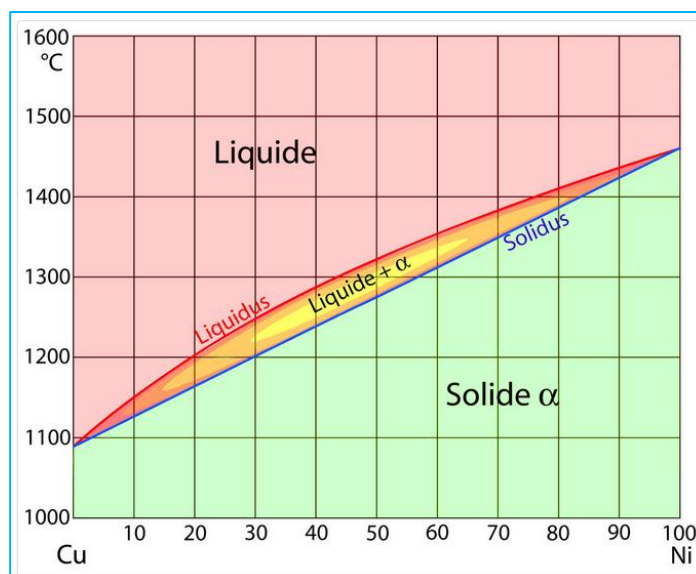
6. Soit l'alliage à 42.4% en masse d'Ag. À  $T= 1187^{\circ}\text{C}$  calculer les proportions des phases présentes de l'alliage



#### 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.

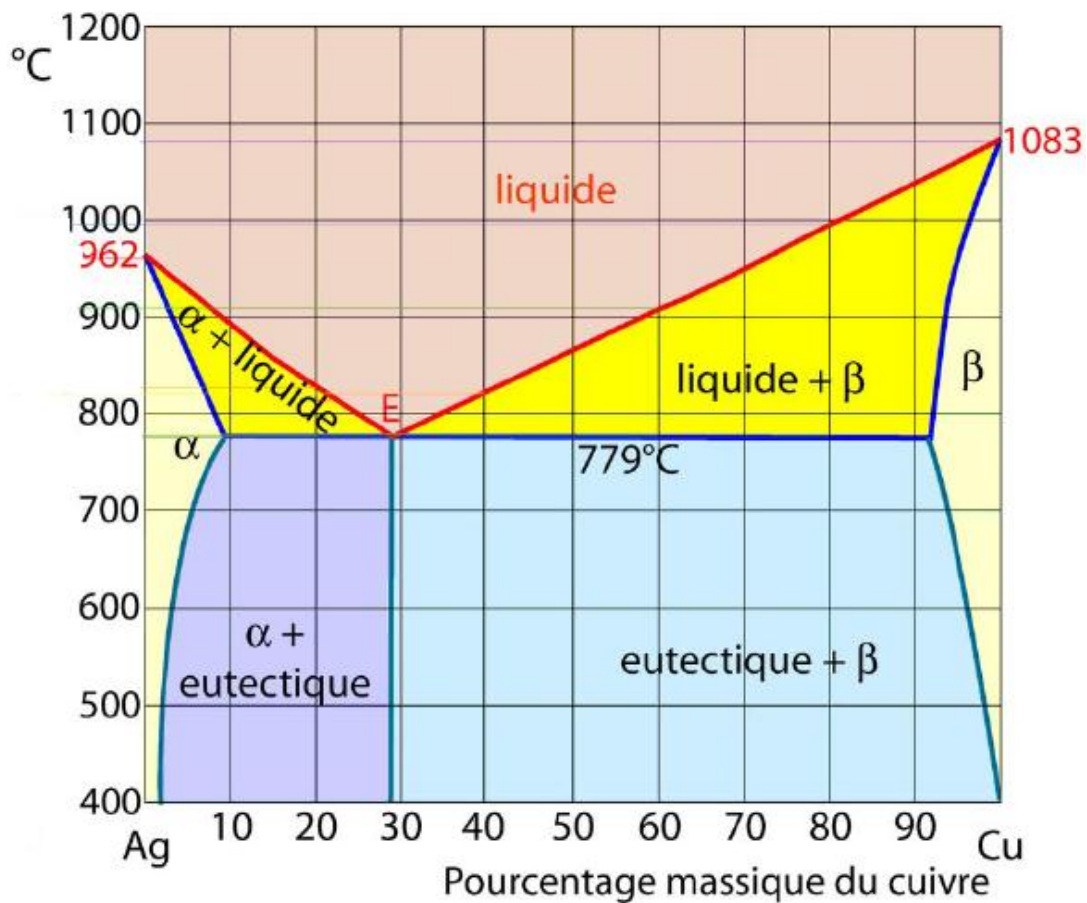
1. Soit l'alliage à 40% en masse de nickel appelé constantan, définir sa constitution physico-chimique aux températures de  $1300^{\circ}\text{C}$ ,  $1250^{\circ}\text{C}$  et  $1200^{\circ}\text{C}$ .
2. Tracer les courbes d'analyse thermique des éléments purs et de cet alliage en indiquant pour chaque 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 **Mg<sub>2</sub>Pb** 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 **Mg<sub>2</sub>Pb**. 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 :  $\alpha$  et Mg<sub>2</sub>Pb ; domaine 2 : liquide et Mg<sub>2</sub>Pb
3. T=466°C

Réaction eutectique	Température (°C)	Phase	Composition (% mol. Pb)
Liq. $\rightleftharpoons$ $\alpha$ + Mg <sub>2</sub> Pb	466	Liq.	19,1
		$\alpha$	7,75
		Mg <sub>2</sub> Pb	33,3
Liq. $\rightleftharpoons$ $\beta$ + Mg <sub>2</sub> Pb	253	Liq.	84,3
		$\beta$	94,1
		Mg <sub>2</sub> Pb	33,3

Nom	Phases		Constituants	
	$\alpha$	Mg <sub>2</sub> Pb	$\alpha$ proeutectique	Eutectique
Composition (%mol. Pb)	7,75	33,3	7,75	19,1
Proportion (%mol.)	91,2	8,8	80,2	19,8

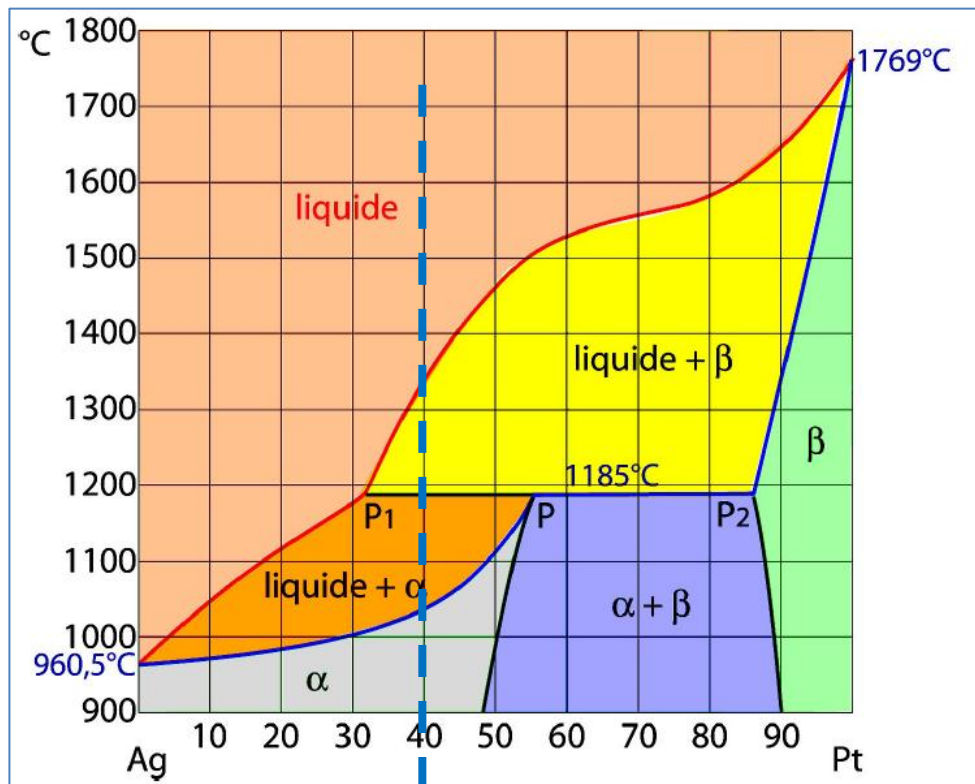
4. Il y a précipitation de phase Mg<sub>2</sub>Pb dans la phase  $\alpha$ . La phase  $\alpha$  s'appauvrit en plomb (Pb).

## 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<sub>c</sub>=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) +  $\beta$ (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  $\alpha$ )
- A  $T=1000^{\circ}\text{C}$  : Une phase unique  $\alpha$  contenant 40% en Pt



0.4 en Pt