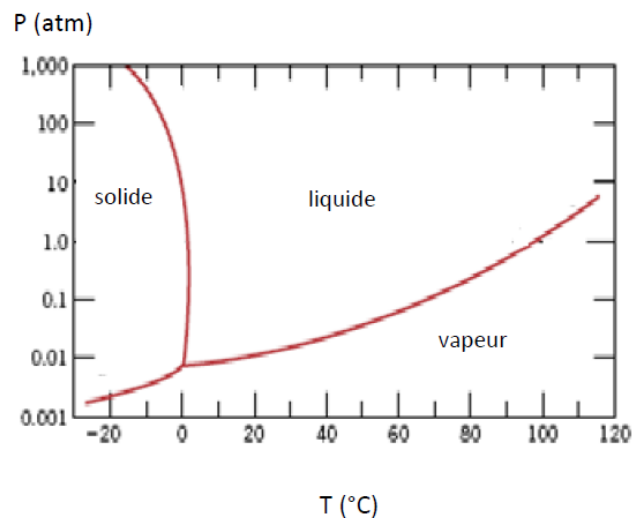


Chapitre 1 : Diagramme de phase

Les propriétés d'usage des matériaux dépendent grandement de leurs compositions chimiques et des conditions d'élaboration. Dans ce chapitre, on verra comment construire un diagramme d'équilibre ou de phase à partir des courbes de refroidissement des métaux et alliages.

Un diagramme d'équilibre dépend de la composition chimique des constituants, de la température et de la pression. Il permet de prédire la composition d'un mélange à une température et pression données et donc, déduire leurs propriétés physiques et chimiques.

Exemple de digramme de phase : H_2O



Selon la température et la pression, l'eau se présente sous trois formes différentes : solide (glace), liquide ou vapeur. Chacun de ces états est appelé : **phase**. Pour chaque phase, les propriétés physiques et chimiques sont uniformes.

Un **composant** d'une phase peut être un élément simple (Fe, C, Ag,...) ou composé (H_2O , SiO_2 , Fe_3C ,...). Il peut être retrouvé dans différentes phases.

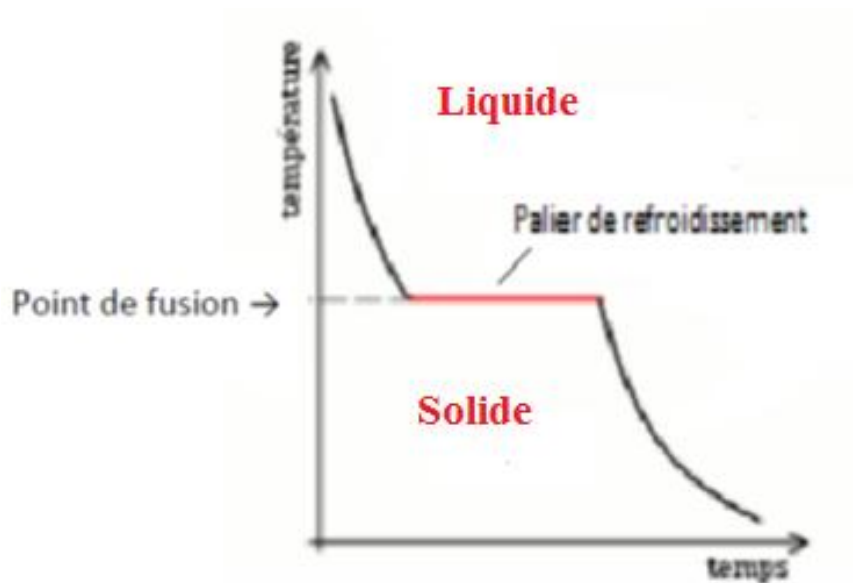
Les composants des différentes phases peuvent être miscibles (eau + alcool) ou non miscibles (eau + huile).

Composants miscibles → une seule phase

Composants non miscibles → plusieurs phases

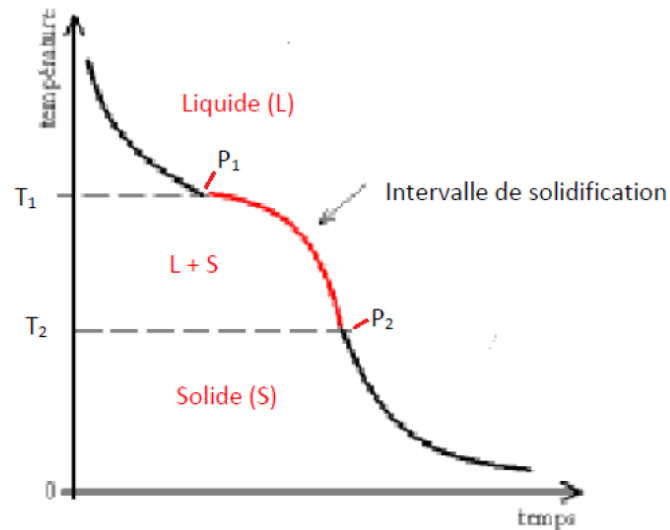
1/ Cristallisation d'un métal pur

La solidification d'un métal en fusion par refroidissement est appelée : **cristallisation**. C'est un phénomène exothermique (accompagné d'un dégagement de la chaleur). Ce changement d'état (liquide → solide) s'appelle **changement de phase**. Pour les métaux purs, ce changement s'effectue à une température fixe appelée **point de fusion** où les deux phases liquides et solides coexistent : **palier de refroidissement**. Ce palier est d'autant plus large que le refroidissement est lent et la masse du métal est grande. Cette courbe décrit le comportement de tous les métaux purs sauf le mercure (Hg).



2/ Cristallisation d'un alliage

Un alliage est obtenu par mélange de différents constituants (composants) qu'on chauffe jusqu'à la fusion totale, et on laisse refroidir. Les propriétés de l'alliage obtenu dépendent des proportions des composants, de leurs natures (taille des atomes, structure électronique, structure cristallographique d'origine) et de la vitesse de refroidissement. La courbe de refroidissement d'un alliage présente plusieurs sections reliées par des points d'inflexion (P_1 et P_2). Contrairement aux métaux purs, la solidification s'effectue sur un intervalle où les phases solide (S) et liquide (L) coexistent. La solidification commence à une température T_1 et se termine à la température T_2 .



3/ Diagramme d'équilibre de deux métaux complètement miscibles

On prendra comme exemple l'alliage CuNi.

Points de fusion : $T_f(\text{Cu}) = 1084\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_f(\text{Ni}) = 1453\text{ }^{\circ}\text{C}$.

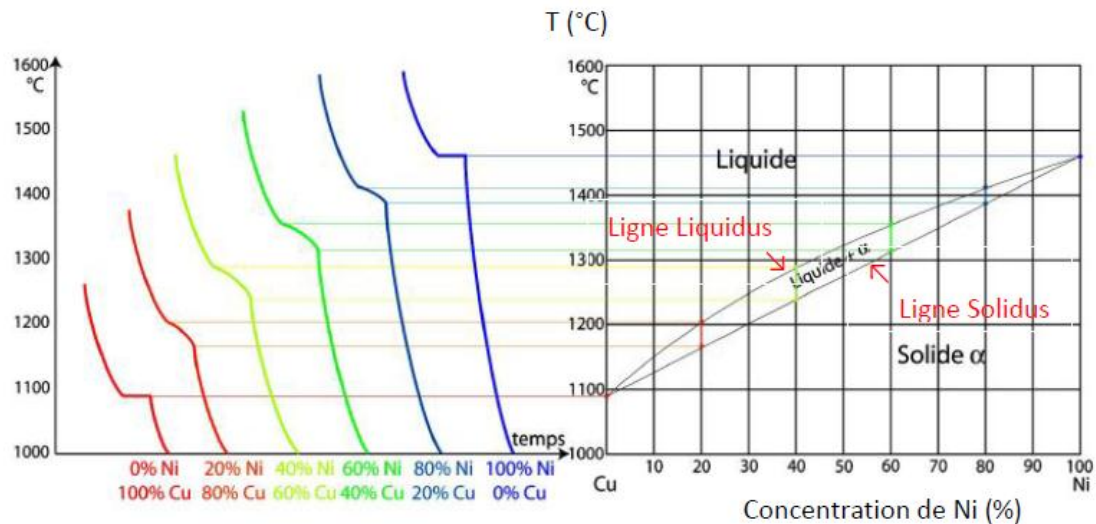
Pour avoir le mélange, on part de Cu pur et on ajoute Ni en diminuant Cu, jusqu'à obtention de Ni pur. La teneur en Ni varie donc de 0 à 100%. Pour Cu et Ni purs, les courbes de refroidissement présentent chacune un palier de solidification isotherme. Dès qu'on ajoute du Ni à Cu, la courbe de refroidissement devient avec intervalle de solidification. Le diagramme d'équilibre pourra être construit en projetant tous les points d'inflexion sur un repère température-concentration comme le montre la figure ci-dessous. La ligne supérieure reliant les points d'inflexion supérieurs constituent la ligne **Liquidus** alors que celle inférieure constitue la ligne **Solidus**.

La projection des points de fusion des courbes de Cu et Ni purs constituent les points de départ et d'arrivée des lignes du diagramme [(0%Ni, 1084°C) et (100%Ni, 1453°C)]. Le diagramme obtenu est appelé diagramme à un fuseau. Comme exemples, on a les alliages binaires Ag-Au, Ag-Pd, Cu-Pd,...

Domaine en dessus de la ligne liquidus : phase Liquide

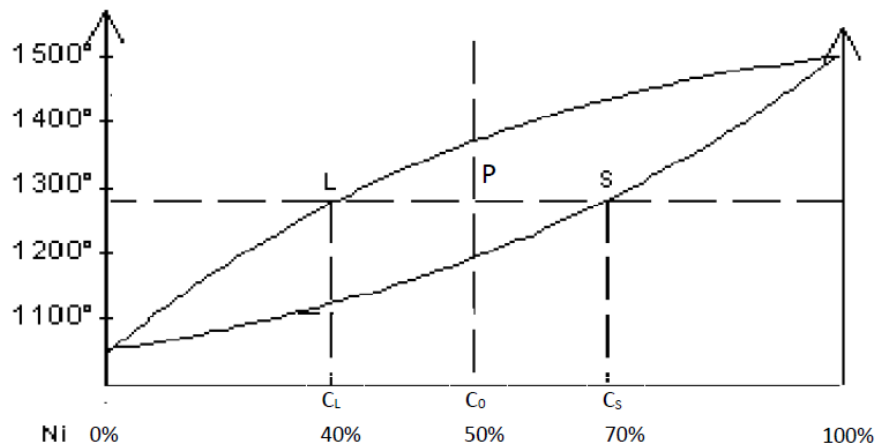
Domaine en dessous de la ligne solidus : phase solide (α)

Domaine entre la ligne solidus et liquidus : phase solide (α) + Liquide



Détermination de la proportion des phases : règle des bras de levier ou des segments inverses

Considérons le point P de coordonnée (50%Ni,1260°C) de la figure ci-dessous.



Calculons les fractions massiques f_s et f_L des phases solides et liquides au point P.

C_L : composition de la phase liquide obtenue par projection horizontale de P sur la ligne liquidus ; $C_L = 40\%$

C_S : composition de la phase solide obtenue par projection horizontale de P sur la ligne solidus ; $C_S = 70\%$

C_0 : composition du point P ; $C_0 = 50\%$

$$f_s + f_L = 1 \text{ et } f_s \cdot C_s + f_L \cdot C_L = C_0 \rightarrow f_s = (C_0 - C_L) / (C_s - C_L) \text{ et } f_L = (C_s - C_0) / (C_s - C_L)$$

A.N : $f_s = 0.33$; $f_L = 0.66$

Pour un alliage contenant deux phases α et β , les fractions volumiques V_α et V_β de ces phases sont données par :

$$V_\alpha = \frac{\frac{f_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{f_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{f_\beta}{\rho_\beta}} \quad \text{et} \quad V_\beta = \frac{\frac{f_\beta}{\rho_\beta}}{\frac{f_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{f_\beta}{\rho_\beta}}$$

Où ρ_α et ρ_β sont les masses volumiques des phases α et β .

f_α et f_β sont leurs fractions massiques.

4/ Diagramme d'équilibre de deux métaux partiellement miscibles

Dans ce cas, on distingue deux types de transformation : avec point eutectique et avec point péritectique.

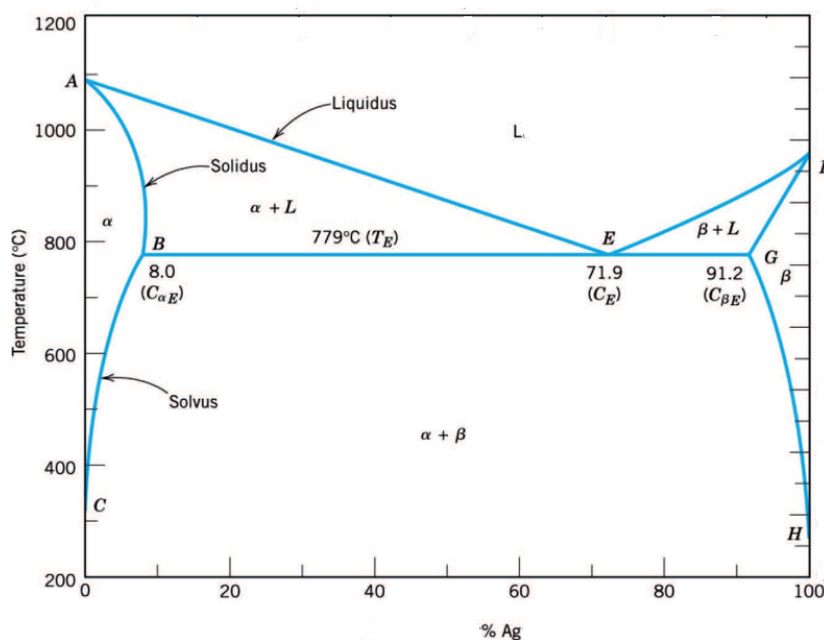
4.1. Diagramme avec point eutectique

Dans ce type de diagramme, il existe un point E dont la température est inférieure à la température de fusion des deux constituants. Prenons le cas du système argent-cuivre.

Points de fusion : $T_f(\text{Cu}) = 1084^\circ\text{C}$; $T_f(\text{Ag}) = 962^\circ\text{C}$.

La température du point eutectique E est $T_E = 779^\circ\text{C}$. En ce point, la transformation suivante se produit :

Phase liquide (L) \rightleftharpoons deux phases solides (α et β)



Le point eutectique E est observé pour une concentration C_E de (71.9% Ag ou 28.1% Cu).

Définition des différents points et lignes :

Point A (1084°C, 100% Cu ou 0% Ag) : point de fusion de Cu.

Point F (962°C, 100% Ag ou 0% Cu) : point de fusion de Ag.

Point E (779°C, 71.9% Ag) : point eutectique.

Point B (779°C, 8% Ag) : Solubilité maximale de Ag dans Cu.

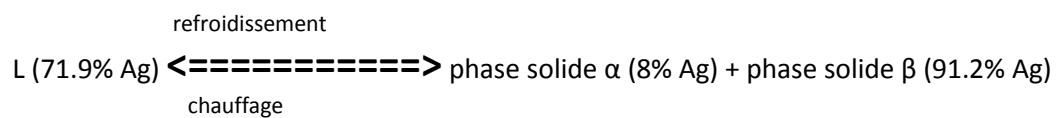
Point G (779°C, 91.2% Ag) : Solubilité maximale de Cu dans Ag.

Lignes AE et EF : lignes liquidus, lignes en dessus desquelles on a une solution liquide L.

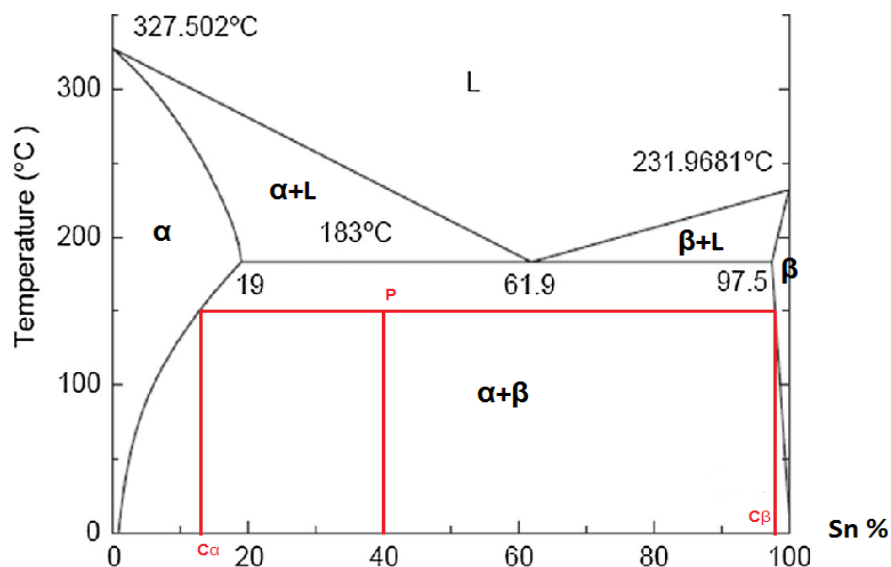
Lignes AB, BG et GF : lignes solidus, lignes en dessous desquelles on a une (α ou β) ou deux (α et β) phases solides.

Lignes BC et GH : lignes solvus : lignes de solubilité solide séparant les régions (α et $\alpha+\beta$) et (β et $\alpha+\beta$).

La réaction eutectique au point E s'écrit :



Un autre exemple intéressant de ce type diagramme est le système plomb-étain (Pb-Sn). Cet alliage est utilisé pour le soudage en microélectronique. Le point eutectique E (61.9% Sn) situé à une température relativement faible de 183°C permet de souder les composants électroniques sans risque de détérioration.



Application :

Pour le point P (40% Sn, 150°C),

1- Calculer la fraction massique des phases α et β sachant que $C_\alpha = 12\%$ et $C_\beta = 98\%$.

2- Si $\rho_{\text{Sn}} = 7.24 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{\text{Pb}} = 11.23 \text{ g/cm}^3$, calculer les fractions volumiques des phases α et β .

Réponse :

1- Règle des segments inverses : $f_\alpha = (C_\beta - C_0) / (C_\beta - C_\alpha)$ et $f_\beta = (C_0 - C_\alpha) / (C_\beta - C_\alpha)$

A. N : $f_\alpha = 67.44\%$ et $f_\beta = 32.55\%$.

2- On a :

$$V_\alpha = \frac{\frac{f_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{f_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{f_\beta}{\rho_\beta}} \quad \text{et} \quad V_\beta = \frac{\frac{f_\beta}{\rho_\beta}}{\frac{f_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{f_\beta}{\rho_\beta}}$$

Calculons tout d'abord :

$$\rho_\alpha = 100 / [(C_{\text{Sn}}(\alpha) / \rho_{\text{Sn}}) + (C_{\text{Pb}}(\alpha) / \rho_{\text{Pb}})] = 100 / [(12 / 7.24) + (88 / 11.23)] = 10.35 \text{ g/cm}^3.$$

$$\rho_\beta = 100 / [(C_{\text{Sn}}(\beta) / \rho_{\text{Sn}}) + (C_{\text{Pb}}(\beta) / \rho_{\text{Pb}})] = 100 / [(98 / 7.24) + (2 / 11.23)] = 7.29 \text{ g/cm}^3.$$

A.N : $V_\alpha = 58\%$ et $V_\beta = 42\%$.

Sachant que Pb est toxique, d'autres alliages ont été développés pour le soudage en électronique :

(52%In, 48%Sn) : $T_E = 118^\circ\text{C}$

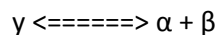
(57%Bi, 43%Sn) : $T_E = 139^\circ\text{C}$, c'est le plus utilisé

(99.3%Sn, 0.7%Cu) : $T_E = 227^\circ\text{C}$

(95.5%Sn, 3.8%Ag, 0.7%Cu) : $T_E = 217^\circ\text{C}$

Diagramme avec point eutectoïde

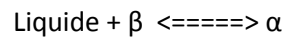
Cette transformation est similaire à celle de la transformation eutectique sauf qu'elle permet le passage d'une phase solide en deux phases solides :



Un exemple de système qui présente cette transformation est le système fer-carbone qu'on verra au troisième chapitre.

4.2. Diagramme avec point péritectique

C'est un diagramme qui permet le passage d'un mélange (solide + liquide) en une phase solide :



Un exemple de système qui présente une telle transformation est l'alliage argent-platine (Ag-Pt). Le point où se produit cette transformation est le point péritectique P (55% Pt, 1185°C).

