

Chapitre 02 : Diagrammes d'équilibre

Les objectifs de ce chapitre sont de comprendre la construction des diagrammes de phase binaires et de retenir les différents types de diagrammes de phases possibles. A partir de ces connaissances, il devient possible d'expliquer l'intérêt des alliages et les variations de leurs propriétés mécaniques en fonction des variations de composition. Nous découvrons également les transformations solide-solide qui vont permettre de découvrir les effets des traitements thermiques abordés dans le chapitre portant sur les alliages.

1. Introduction et définitions

Les diagrammes de phases (ou diagramme d'équilibre) peuvent être utilisés pour analyser la composition de liquides partiellement miscibles (liquides qui ne se mélangent pas en toutes proportions). Il 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.
- (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 retrouvés dans les diagrammes de phases.

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

* **Une phase** : c'est une partie homogène du système (alliage) caractérisée par une composition chimique, un type de réseau cristallin (structure) et les propriétés résultantes. Les phases différentes dans un système sont séparées par une interface.

* **Un composant** : est une substance qui entre dans la composition d'un alliage, on parle d'alliage binaire lorsqu'il est composé de deux composants ; un alliage ternaire est formé de trois composants, alors qu'un alliage quaternaire est composé de quatre composants.

* **Un alliage** : Un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Un alliage est généralement composé de plusieurs phases de taille microscopique ayant une composition

et une structure différente qui contribuent de manière synergique aux propriétés du matériau. L'acier est un alliage fer-carbone.

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.

2. Cristallisation de matériaux

2.1. Principe de la cristallisation et courbe de refroidissement

Soit le refroidissement d'un corps ne subissant aucune transformation, on pose [11] :

T: température du corps ; **T₀**: température ambiante ; **C**: capacité calorifique.

Une faible baisse de température dT correspond au dégagement d'une certaine quantité de chaleur dq telle que : $dq = - c dT$.

Si l'on admet que la quantité dq est proportionnelle au temps dt d'une part, et à la différence de température $\Delta T = T - T_0$ d'autre part, on peut écrire : $dq = - c dT = K (T - T_0) dt$

1 : sans changement de phase

2 : avec changement de phase

T₁ : indique le début de la transformation

T₂ : indique la fin de la transformation

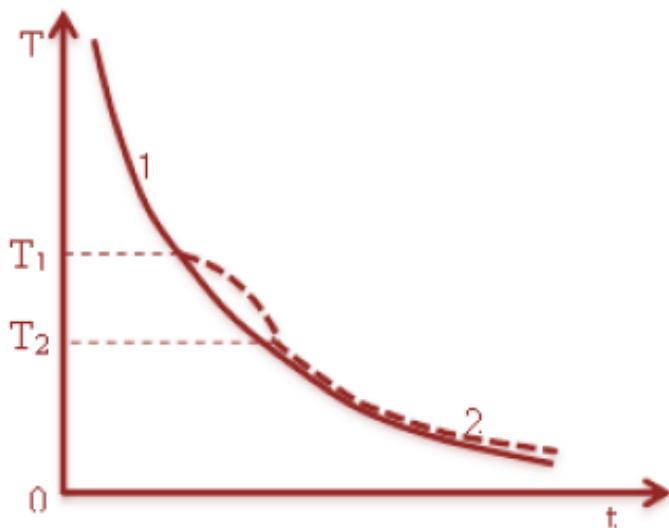


Figure 2.1 : Courbe de refroidissement $T=F(T)$

2.2.Cristallisation d'un métal pur

Considérons maintenant la croissance de cristaux métallique à partir de liquides métalliques.

Commençons par considérer la croissance d'un cristal de métal pur à partir du liquide pur correspondant [12].

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.2.2, 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.

À la température T_f apparaissent les premiers cristaux solides, ainsi le constituant reste le même, alors qu'il y a deux phases : la phase liquide et la phase solide.

La température reste constante pendant toute la durée de solidification, ceci est traduit par un palier sur la courbe de refroidissement $T=f(t)$ appelé *palier de solidification*. La longueur de ce palier est proportionnelle à la quantité de métal solidifié.

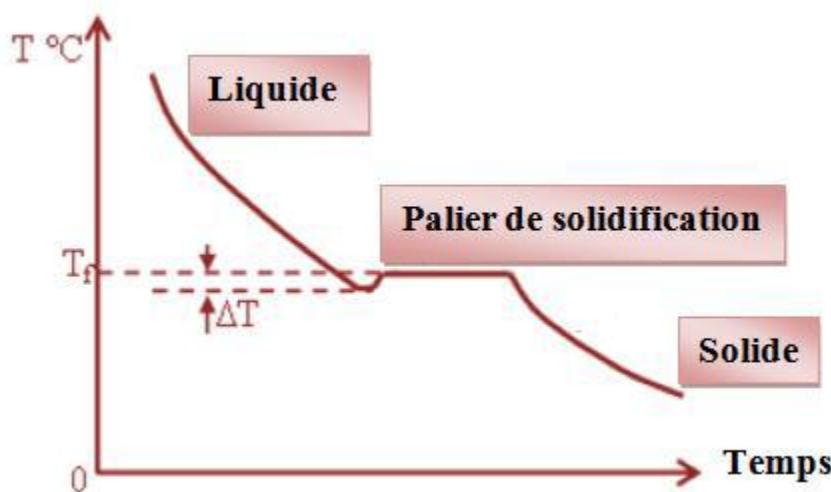


Figure 2.2 : Courbes typiques de solidification des mélanges purs et hétérogènes

Les métaux à l'état pur ne cristallisent que difficilement. La cristallisation s'amorce au dessous de la température de fusion T_f : on dit que le métal est en surfusion.

La cristallisation commence par la formation de germes et se poursuit avec leur développement et l'augmentation de leur nombre (voir figure 2.3).

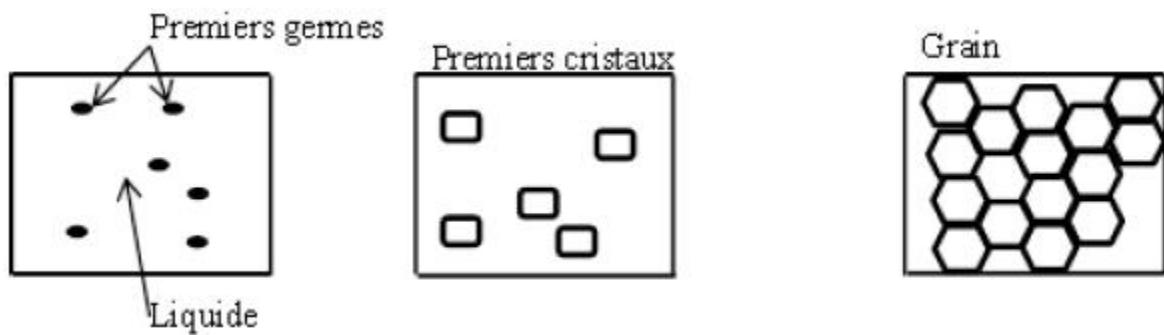


Figure 2.3 : Etapes de cristallisation d'un métal

2.3. Cristallisation d'un alliage

On entend par alliage, un mélange homogène de deux métaux A et B. à l'état liquide, la solubilité de la plupart des métaux qui forment une solution liquide est illimitée. Sauf pour le fer et le plomb, ils sont immiscibles et se séparent en deux couches (différence de densité). La cristallisation d'un alliage se produit lorsqu'il y a une surfusion et formation de germes stables c'est-à-dire aptes à la croissance). L'analyse thermique, dans ce cas, permet de suivre la solidification d'un alliage de l'état liquide à l'état solide (voir figure 2.4).

La solidification débute à la température T_1 , elle se manifeste par un changement de pente, entre T_1 et T_2 on a un domaine biphasé : une phase solide qui se développe aux dépens de la phase liquide lorsque la température baisse. A partir de T_2 jusqu'à la température ambiante, la phase présente est complètement solidifiée.

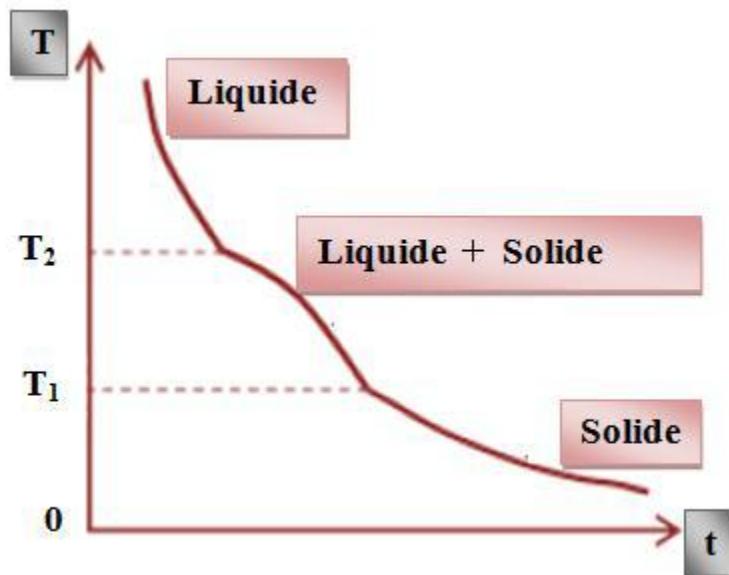


Figure 2.4 : Courbe de refroidissement d'un alliage

3. Diagrammes de Phases

3.1. Equilibres monophasés, biphasés et triphasés :

Pour un système chimique binaire en condition isobare, la règle des phases de Gibbs s'exprime par la relation : $v = 3 - \varphi$

Cette relation impose que φ , nombre de phases présentes dans un tel système à l'équilibre, est nécessairement tel que : $\varphi \leq 3$

Les seuls états d'équilibre possible des systèmes binaires sont donc des états :

- monophasés $\varphi = 1$

ou - biphasés : $\varphi = 2$

ou - triphasés : $\varphi = 3$

Les états d'équilibre d'un système binaire forment donc un ensemble, plus ou moins complexe selon le nombre des phases susceptibles de se former et des divers états d'équilibre possibles.

Le but d'un diagramme de phases est de fournir une représentation graphique simple de cet ensemble d'états d'équilibre.

Ces diagrammes représentent les transformations subies par des alliages A-B depuis l'état liquide jusqu'à leur solidification, dans des conditions de refroidissement lent de manière à ce que l'équilibre soit constamment réalisé et que chaque phase obtenue soit homogène à chaque instant. Une solution L des constituants A et B, de fraction molaire $X_{B,i}$ en B, est refroidie depuis l'état liquide. Sa solidification débute à la température T_d . A cette température, la phase solide en équilibre avec ce liquide est une solution solide de composition $X_{B,i}$. Cette composition est donc celle de premières cristallites de phase solide. En supposant que le système reste toujours en équilibre au cours du refroidissement, la composition des phases liquide et solide décrit les portions des courbes liquidus et solidus comprises entre T_d et T_f , température finale à partir de laquelle le système est formé d'une solution solide S de composition identique à celle de la solution L initiale.

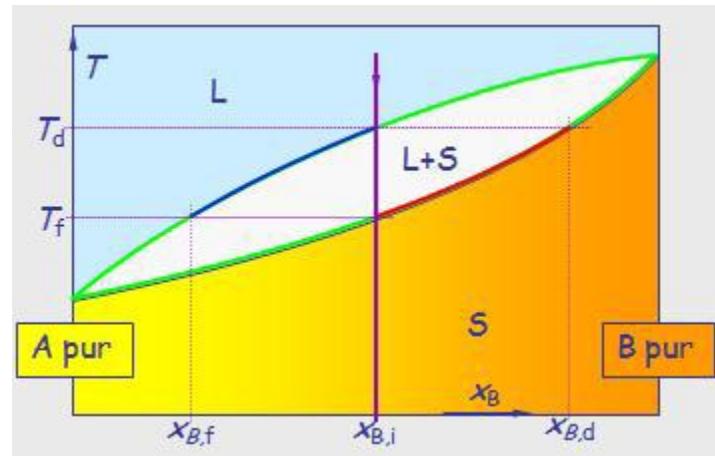


Figure 2.5 : Les transformations des alliages A-B

3.2. Règle de l'horizontale

A la température θ , et pour une teneur X%, la composition chimique des phases est parfaitement définie. La phase solide a une teneur de $C_S\%$ en élément B et la phase liquide une teneur de C_L , C_S et $C_L\%$. Ceci sera d'ailleurs vrai pour toutes les compositions comprises le pourcentage relatif entre L et S variera.

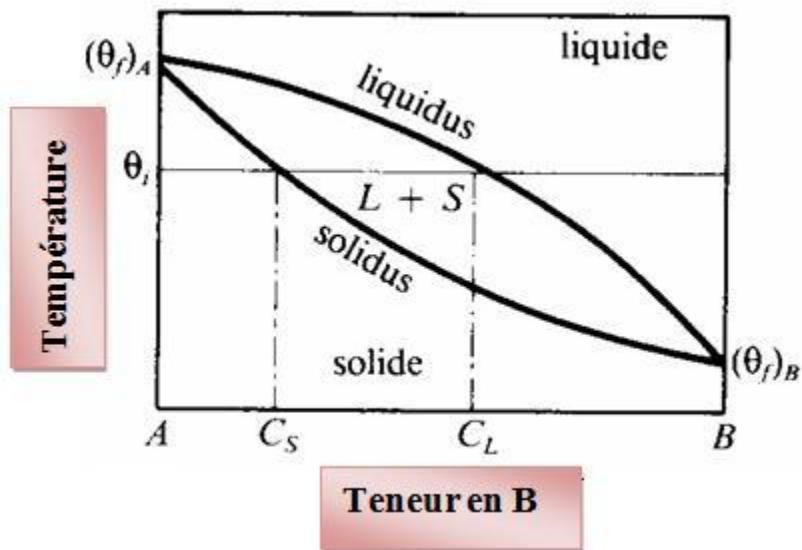


Figure 2.6 : Les transformations d'un alliage de composition globale X% en B

3.3.Règle des segments inverses

A la température T, l'alliage dont la teneur en B est X % est caractérisé par une fraction massique des phases liquide (composition x_1) et solide (composition x_2) particulière.

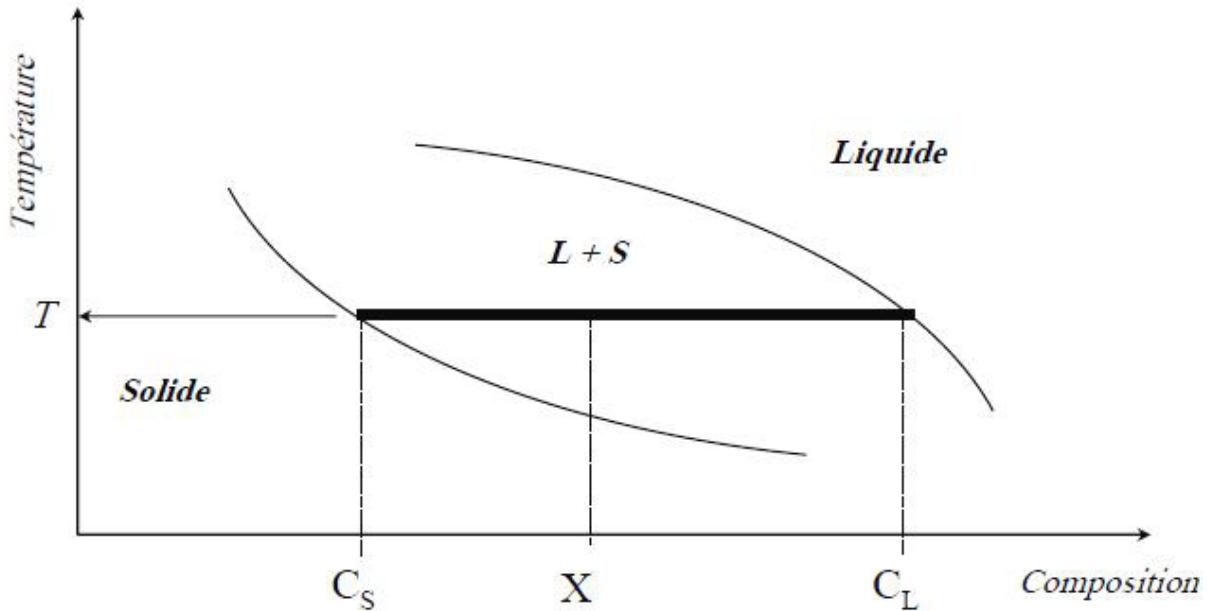


Figure 2.7 : Fraction massique des phases liquide

$$\% L = \frac{X - C_s}{C_L - C_s} \times 100$$

$$\% S = \frac{C_L - X}{C_L - C_s} \times 100$$