

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

Université Mohammed-Seddik Benyahia-Jijel



Faculté des Sciences et de la technologie  
Département de Génie des Procédés

## Diagrammes de phases

Préparé par :  
**Dr. Boufligha Sadek**

- **Public ciblé:**
  - **Master I: Génie des Procédés.**
  - **Options: Génie des procédés des matériaux et Métallurgie**

Année Universitaire  
**2024/2025**

### *Préface*

Le présent document intitulé : Diagrammes de phases

Ce document regroupe les concepts fondamentaux et les règles requises pour décrire le chemin de la solidification complète d'un alliage métallique, il présente également les diverses formes de diagramme d'équilibre de phases tels que les diagrammes de phases unaires, binaires, ternaires et quelques techniques expérimentales de conception de ces diagrammes. Les exercices d'application présentés dans ce document permettront aux étudiants de tester et d'évaluer leur compréhension de l'évolution de la solidification des alliages métalliques en fonction de la température. Ce manuscrit, adapté à la formation des étudiants en Master 1 en génie des procédés, spécialité métallurgie et génie des procédés des matériaux, dont l'objectif est de saisir la construction des diagrammes d'équilibre de phases binaires et ternaires, de retenir les différents types de diagrammes de phases possibles, de faciliter la compréhension de la solidification des alliages et de maîtriser la description des diagrammes d'équilibres de phases.

[ **Sommaire** ]

## Sommaire

### Préface

Introduction.....	1
<b>Chapitre 1. : Notions de base : thermodynamique, solutions solides,</b>	
1. Notions de base thermodynamique.....	2
1.1. Fonctions d'état .....	2
1.1.1. Energie interne (U).....	2
1.1.2. Fonction d'état entropie (S).....	4
1.1.3. Fonction d'état d'enthalpie (H).....	4
1.1.4. Fonction d'état d'enthalpie libre (G).....	5
1.1.4. Fonction d'état d'énergie libre (F).....	5
1.2. Solutions solides.....	6
1.2.1. Solutions solides de substitution.....	6
1.2.2. Solutions solides d'insertion.....	7
1.3. Les composés .....	7
1.3.1. Composés métalliques.....	8
1.3.2. Composés organiques.....	8
1.3.3. Composés organométalliques.....	8
1.3.4 Les composés intermétalliques.....	8
1.4. La calorimétrie.....	8
1.4.1 Chaleur et changement d'état.....	9
1.4.2 Calcul de la capacité thermique massique d'un corps inconnu.....	10
<b>Chapitre 2 : Représentation graphique des résultats expérimentaux</b>	
2.1 Représentation graphique des résultats expérimentaux.....	12
2.1.1 Choix de l'échelle.....	12
2.2 Construction des graphiques.....	12
2.2.1 Graphique de coordonnées cartésiennes.....	13
2.2.2 Graphique de coordonnées polaires.....	14
<b>Chapitre 3. Diagrammes de phases</b>	
3.1 Règles d'étude des diagrammes de phases.....	16
3.2 Types des diagrammes de phases.....	17
3.2.1 Diagramme de phases unaire.....	17
3.2.2 Diagrammes de phases binaires.....	18
3.2.2.1 Diagramme de phases binaire à immiscibilité à l'état solide.....	19
3.2.2.2 Diagramme de phases binaire avec miscibilité à l'état solide.....	19
3.2.2.3. Diagramme de phases binaire à transformation solide – solide.....	27
3.2.3 Diagrammes de phases ternaires.....	28
3.2.3.1. Représentation des équilibres de phases de diagramme ternaire.....	28
3.2.3.2. Méthodes et règles d'évaluation de la composition d'un alliage ternaire.....	35
3.2.3.3. Types des diagrammes ternaires.....	38
<b>Chapitre 4. Méthodes pratiques d'établissement des diagrammes de phases</b>	
4.1 Méthode d'analyse thermique simple (A.T.S).....	54
4.2 Méthode d'analyse thermique différentielle (ATD).....	55
4.3 Méthode de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	57
4.4 Méthode de l'analyse dilatométrique.....	58
4.5 Méthode de diffraction des rayons X (DRX).....	58

---

4.6 Méthode d'analyse métallographique.....	59
4.7 Méthode d'analyse radiocristallographie.....	59
4.8 Autres méthodes.....	59
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>59</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## **Introduction**

Dans les constructions industrielles, les métaux purs sont rarement employés seuls, car ils présentent souvent des caractéristiques mécaniques et/ou électrochimiques très limitées. Les caractéristiques des alliages sont généralement très différentes de celles de leurs composants. C'est pourquoi les métaux composites sont plus fréquemment employés que les métaux purs. Les matériaux de construction sont généralement constitués d'au moins deux éléments : on parle alors d'alliage.

Les alliages métalliques constituent une grande diversité de matériaux utilisés dans l'industrie. Un alliage binaire est formé lorsque l'on intègre un composant d'alliage métallique ou non métallique à un métal de base. Dans le domaine industriel, cette addition a pour effet de diminuer la température de début de solidification des alliages eutectique ou péritectique, tout en permettant la création de nouveaux matériaux performants qui peuvent répondre aux différentes formes de sollicitations.

Les alliages ternaires offrent de multiples possibilités d'amélioration des caractéristiques physiques des alliages, grâce à la précipitation d'une seconde phase. Les diagrammes de phases sont utilisés pour illustrer de manière graphique les équilibres entre les diverses phases d'un alliage métallique. Ils illustrent les régions où les phases recherchées se manifestent ou, à l'inverse, les phases qui peuvent être néfastes pour certains usages et donc il est préférable d'éviter la formation. Ils offrent également une prévision au chemin du processus de solidification.

En termes de traitements thermiques, on utilise les diagrammes de phases pour établir les températures de recuit des alliages. Ils peuvent aussi servir de moyen d'interprétation des microstructures et de compréhension de leur origine. La compréhension des diagrammes d'équilibre de phases des alliages ternaires est extrêmement complexe. Une certaine compréhension est nécessaire pour établir le trajet des alliages de l'état liquide jusqu'à leur solidification totale, ou inversement. La représentation isotherme des équilibres de phases est souvent employée dans la partie des diagrammes ternaires. L'approche consiste à tracer un nombre de coupes isothermes pour une étude homogène et cohérente présentant leur évolution en fonction de la concentration et de la température.

Le présent document est structuré comme suite :

- Chapitre I : est fait l'objet de présenter des notions de bases thermodynamiques, solutions solides des alliages métalliques, les composés et la calorimétrie
- Chapitre II : est consacré à l'illustration des résultats expérimentaux.
- chapitre III : construction des diagrammes de phases : principe
- Chapitre VI : concerne les techniques de l'étude des diagrammes de phases

Enfin, une série d'exercices est présentée dans ce document permet aux étudiants de tester et d'évaluer leur compréhension de l'évolution de la solidification des alliages métalliques en fonction de la température.

**Chapitre I :**  
**Notions de base**



## I. Notions de base thermodynamique

En définissant l'état d'un système, il est nécessaire de spécifier la valeur d'un nombre minimum de grandeurs physiques facilement mesurables, appelées variables d'état indépendants. Grâce à ces variables, il est possible de reconstruire expérimentalement et de manière claire l'état macroscopique du système en utilisant un ensemble de propriétés nettement définies. Les variables les plus utilisées sont les variables de Gibbs tels que les paramètres physique (T, P, V, etc) et les paramètres de composition (la quantité de matière ou de masse de chacun des constituants du système).

L'état du système est défini ou décrit par des variables macroscopiques (m, P, T, V, etc) dites aussi variables d'état. A un système donné, il est aussi associé tout un ensemble d'états possibles. On dit qu'un système est à l'état d'équilibre thermodynamique si ses variables d'état ont des valeurs bien définies et constantes.

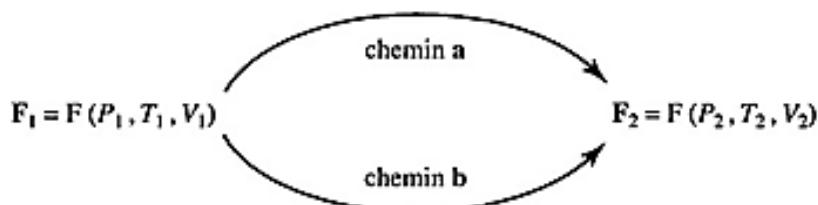
Les variables macroscopiques (m, P, T, V, etc.) sont utilisées pour définir l'état du système, elles sont appelées aussi les variables d'état. Un système est considéré comme étant à l'état d'équilibre thermodynamique lorsque ses variables d'état sont bien définies et constantes. On distingue : les variables extensives et les variables intensives.

- **Variables extensives** est définie sur la totalité du système. Elle est additive et proportionnelles à la quantité de matière comme exemple : masse, volume, énergie interne, ...etc)
- **variables intensives** est définie localement. Elle est indépendante de la masse du système. Exemple : la température, la pression, la concentration, la masse volumique, ...etc). Les différentes variables d'état ne sont pas toutes indépendantes, mais liées entre elles par des équations appelées fonctions d'état du type :  $F(P, V, T) = 0$

### 1.1 Fonctions d'état

Le système a la possibilité de faire des changements entre l'état thermodynamique d'équilibre initial (1) et l'état final (2) en suivant des chemins différents. En règle générale, la variation  $\Delta X$  d'une grandeur X est liée au chemin suivi pour passer de l'état initial (1) à l'état final (2). Cependant, en thermodynamique, il existe des fonctions F liées aux variables d'état dont les variations  $\Delta f$  lors d'une transformation sont indépendantes du chemin suivi. Ces fonction d'état sont caractérisées par :

- Les fonctions F liées aux variables d'état présentent des variations  $\Delta F$  indépendantes du chemin suivi lors d'une transformation
- Les différentielles des fonctions d'état sont des différentielles totales exactes.



Soit une fonction d'état  $F(x, y)$  des variables x et y. La variation infinitésimale  $dF$  de cette fonction au cours d'une transformation est une différentielle totale exacte :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right) dz + \dots \dots \dots$$

Où  $\left(\frac{dF}{dx}\right)$ ,  $\left(\frac{dF}{dy}\right)$ ,  $\left(\frac{dF}{dz}\right)$  étant la dérivée partielle de F par rapport à x, y, z étant constant. On donne la variation ( $\Delta F$ ), pour une transformation finie, par les valeurs des variables d'état de l'état initial (1) et de l'état final (2) du système :

$$\Delta F = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} d(x, y) = F[\text{état 2 (x, y)}] - F[\text{état 1 (x, y)}]$$

Une fonction d'état est une grandeur dont sa valeur dépend des variables d'état. On distingue : L'énergie interne (U), l'enthalpie (H) et l'entropie (S) sont des fonctions d'état c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas du chemin suivi; cependant le travail (W) et la chaleur (Q) ne sont pas des fonctions d'état.

### 1.1.1 Energie interne (U)

Tout système, qu'il soit solide, liquide ou gazeux, est constitué d'un ensemble de particules qui se déplacent de manière aléatoire à l'échelle microscopique. Ce déplacement est appelé vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz. L'énergie cinétique  $E_{ci}$  est liée à ces mouvements microscopiques pour chaque particule. En outre, il est possible que des forces d'interaction (attraction et répulsion) existent entre ces atomes, auxquelles on peut attribuer une énergie potentielle  $E_{pi}$  pour chaque particule.

En équilibre thermodynamique, il y a une fonction d'état U, connue sous le nom d'énergie interne, est une grandeur extensive. Cette fonction assure que la variation d'énergie totale du système est la somme de l'énergie échangée avec le milieu extérieur, qu'elle soit sous forme de travail ou de chaleur. Pour une transformation élémentaire, on écrira.

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Où  $\delta W$  est le travail élémentaire des forces de pression externe, et  $\delta Q$  est la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur.

- **L'évaluation du travail  $W$**  échangé entre le système et l'environnement extérieur est réalisée en utilisant la relation suivante.

$$\delta W = -P_{ext} dV$$

Avec :  $\delta W$  est le travail élémentaire et  $P_{ext}$  est la pression du milieu extérieur :

$$\delta W_{irrév} = -P_{ext} dV \Rightarrow W_{irrév} = - \int_i^f P_{ext} dV = P_{ext} (V_f - V_i) = -P_{ext} (\Delta V)$$

Si la transformation est réversible à chaque instant on a :

$$P_{ext} = P_{système} = P \Rightarrow \delta W_{rév} = -P dV$$

- **la quantité de chaleur  $Q$**  échangée entre le système et le milieu extérieur s'évaluée du premier principe de la thermodynamique

Une fonction d'état U est liée à tout système fermé, connue sous le nom d'énergie interne. Pendant une transition d'un état initial à un état final, la variation de l'énergie interne  $\Delta U$  est donnée par :

$$\Delta U = W + Q$$

Lorsque la transformation est effectuée pour un gaz parfait à volume constant, l'énergie interne est exprimée de la manière suivante :

$$dU = \delta W + \delta Q = (C_V dT) - P dV$$

Avec  $C_V$ , la capacité thermique à volume constant, est constante. Comme :

$$V = Cte \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow dU = C_V dT$$

$$\Delta U = C_V dT$$

Lorsqu'il s'agit d'une transformation élémentaire, les états initial et final sont très proches :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Dans le cas d'un système isolé, il n'existe aucune interaction énergétique avec le milieu extérieur. Par conséquent, l'énergie interne d'un système isolé est conservée :

$$dU = 0$$

En ce qui concerne un système ouvert, il est nécessaire de tenir compte du transfert de matière avec le milieu extérieur dans le calcul de l'énergie.

$$dU = \delta W + \delta Q + dU_{matière}$$

Concernant un gaz parfait qui obéi à la fonction d'état  $PV = nRT$ . La variation de l'énergie interne d'U est donnée par :

$$dU = nCv(T)dT$$

Où  $C_v$  est la capacité calorifique du gaz à volume constant.

### 1.1.2 Fonction d'état entropie (S)

Entropie est une fonction d'état extensive qui s'applique à toute transformation thermodynamique qui passe d'un état initial i à un état final f. L'entropie est l'énergie interne emmagasinée par 1Kg de matière et par 1K. L'interprétation en terme statistique de l'entropie, qu'a donné Boltzmann, est une mesure de désordre de système à une température donnée. La valeur de l'entropie est estimée par :

$$S = K_B \ln(\Omega)$$

Avec  $K_B$  est la constante de Boltzmann ;  $\Omega$  est le nombre des micro-état possibles.

Une transformation à entropie constante est une transformation isotrope. Le deuxième principe distingue une évolution envisageable et impossible, réversible ou irréversible. La fonction d'entropie vérifie l'identité thermodynamique suivante :

$$dU = TdS - PdV$$

Où U est l'énergie interne, T est la température thermodynamique, P est la pression et V est le volume.

- L'entropie d'un gaz parfait en fonction de la température et le volume ( $\Delta S = f(T, V)$ ) est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned} \text{Sachant que : } dU &= TdS - PdV \\ dS &= dU/T - PdV/T \end{aligned}$$

Avec :  $P/T = nR/V$

$$dU = nCv(T)dT = (nR/(\gamma - 1))dT$$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{nR}{(\gamma - 1)} \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V} \\ \Delta S &= \frac{nR}{(\gamma - 1)} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Delta S &= nR \left( \frac{1}{(\gamma - 1)} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned}$$

### 1.1.3 Fonction d'état d'enthalpie (H) :

L'enthalpie désigne la quantité totale d'énergie stockée par 1 kg de matière à une pression et à une température spécifiques. Une transformation à enthalpie constante est une transformation isenthalpe. On définit une fonction d'état extensive enthalpie notée H par l'expression suivante :

$$H = U + PV$$

Où U est l'énergie interne, P est la pression et V est le volume.

La variation de l'énergie interne

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Avec,  $\delta W = -pdv$  et celle de l'enthalpie :

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) = dU + VdP + PdV \\ dH &= TdS + vdP \end{aligned}$$

Pour une évolution du système réalisée à pression constante (isobar  $dp=0$ ), la variation de l'entropie mesure la quantité de chaleur échangée :

$$\Delta H = \Delta Q_p = TdS$$

Pour une évolution du système réalisée à volume constante (isochor  $dv=0$ ), la quantité de chaleur échangée égale à la variation de l'énergie interne :

$$\Delta U = \Delta Q_v$$

Le gaz parfait est un système qui satisfait à la fameuse équation d'état :

$$PV = nRT$$

Où R : est la constante des gaz parfaits

Sachant que,

$$dH = d(U + PV) = nCp(T)dT$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + d(nRT)$$

$$dH/dT = dU/dT + d(nRT)/dT$$

$$\begin{aligned} nCp &= nCv + nR \\ Cp - Cv &= R \end{aligned}$$

C'est, la relation de Mayer

Introduisant, le coefficient  $\gamma$  du rapport des capacités calorifiques :

$$\gamma = \frac{Cp}{Cv}$$

On trouve :

$$\begin{aligned} Cv &= \frac{R}{\gamma - 1} \\ Cp &= \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \end{aligned}$$

#### I.1.4 Fonction d'état d'enthalpie libre (G)

On appelle enthalpie libre d'un système la fonction d'état G définie par :

$$G = H - TS$$

Lors d'une transformation :

$$dG = VdP - SdT$$

Pour toute transformation élémentaire réversible, isotherme et isobare :

$$dG = 0$$

#### I.1.5 Fonction d'état d'énergie libre (F)

Considérons une transformation élémentaire réversible, en notant que :

$$U = F + TS$$

$$dU = -pdV + TdS = d(F + TS) = dF + TdS + SdT$$

$$dF = -pdV - SdT$$

F apparaît ainsi comme une fonction de V et T :

$$P = -(dF/dV)_T \text{ et } S = -(dF/dT)_V$$

On appelle énergie libre d'un système, la fonction d'état définie par :

$$F = U - TS$$

## 1.2 Solutions solides

Une solution solide est un mélange de corps purs formant un mélange homogène à l'état solide. Lorsque deux éléments chimiques A et B sont mélangés, on obtient une solution dont l'élément mineur est appelé soluté. Si la structure de la phase formée par le constituant principal A n'est pas altérée par l'addition du soluté B, on parle de solution dans le cas de solide cristallin, même si la composition globale est différente. L'élément B occupe les sites interstitiels ou substitutionnels (figure 1.1). A l'échelle moléculaire, les solutions solides sont divisées en deux catégories : la solution solide d'insertion et la solution solide de substitution.

### 1.2.1 Solutions solides de substitution

Dans la structure cristalline d'un des corps purs désignant le métal de base (A), le second corps pur (B) se substitue avec une concentration limitée du métal de base. Ce type de solution solide est rencontré uniquement s'il y a une grande différence entre les structures des deux corps purs.

Lorsqu'un solide peut se dissoudre dans un mélange, on parle de la solubilité. Le domaine de solubilité désigne l'intervalle de concentration dans lequel la solution reste stable. Dans certain nombre de cas les constituants A et B, dans un alliage binaire par exemple, possèdent la même structure cristalline et la solubilité de A dans B ou de B dans A, peut être totale dans tout le domaine de concentration, c'est la solubilité illimitée. Dans la plupart des cas, la solubilité d'un élément dans un autre est limitée. Si l'on dépasse une certaine concentration, appelée limite de solubilité, on observe le phénomène de précipitation, les atomes se réorganisent localement pour former des composés définis.

La solubilité des atomes en substitution peut être plus ou moins prévue par des lois empiriques connues sous le nom de **règles de Hume-Rothery** (règles qui régissent la formation des solutions)

1. **Type de structure cristalline** : L'analogie des systèmes cristallins est un facteur favorable à l'étendue des solutions solides.
2. **Règle des 15%** : les dimensions relatives des atomes constituants ne doit pas être supérieure à 15%. La solubilité est faible si l'écart des rayons atomiques dépasse les 15%.
3. **Affinité chimique** : les métaux électroniquement semblables peuvent former des solutions étendues en raison de la similitude de leur liaison.
4. **Différence des électrovalences** : si les constituants ont la même électrovalence, ils se dessouduent facilement. Par exemple, la solubilité des solutions solides terminales et les domaines d'existence des composés ou solutions intermédiaires sont déterminés par des valeurs critiques de la concentration électronique.

On distingue les solutions solides ordonnées et les solutions solides désordonnées.

- Dans les **solutions désordonnées** (Figure (1.1 a)), les sites de A occupés par des atomes de B sont répartis au hasard.
- A l'opposé, dans les **solutions ordonnées** (Figure (1.1 b)), les atomes de soluté B sont répartis de façon régulière.



Figure (1.1): Types de solution solide:(a)- solution solide désordonnée  
(b)- solutions solide ordonnée

### 1.2.2 Solutions solides d'insertion

Le motif de l'atome étranger, le plus petit, s'insère dans la structure cristalline du corps purs le plus volumineux (métal de base), c'est le cas des aciers (alliage fer-carbone) où le carbone s'insère dans les sites intersticiels de la structure cristalline du fer. L'insertion des petits atomes se poursuit jusqu'à une certaine composition où les sites intersticiels ne sont plus en nombre suffisant. A partir de cette composition, il y a une démixtion (apparition d'une nouvelle phase solide).

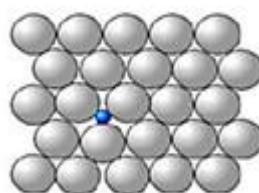


Figure (1.2): Types de solution solide d'insertion

### 1.3 Les composés

Un composé est une substance pure constituée de deux types ou plus d'éléments combinés chimiquement. Il existe deux types de composés: les composés covalents ou les composés ioniques.

- **Les composés covalents :** Dans les composés covalents, les atomes se partagent les électrons pour former une molécule. La molécule d'eau est une molécule covalente possédant deux liaisons covalentes entre l'oxygène et l'hydrogène
- **Les composés ioniques** sont des solides formés d'ions de charges opposées, unis par des liaisons ioniques. Dans ces composés, les atomes échangent des électrons et se transforment en ions. Ils n'ont pas des molécules individuelles, mais ils forment des grandes structures à motifs répétés qui s'appellent les réseaux. Ils sont caractérisés par des points de fusion hauts, dissolvent dans l'eau et conduisent l'électricité en solution.

### 1.3.1 Composés métalliques

Les composés métalliques organiques de transition possèdent des liaisons directes entre les atomes de carbone et les atomes de métaux de transition. Disponibles dans diverses compositions chimiques, quantités et puretés, ils peuvent être utilisés comme catalyseurs homogènes et comme intermédiaires dans la synthèse organique.

### 1.3.2 Composés organiques

Les composés organiques sont des composés de faible poids moléculaire. Ils ont des affinités plus ou moins importantes pour les métaux. Certains d'entre eux, des acides organiques comme l'acide citrique, qui se lie facilement aux métaux. D'autres comme l'EDTA, qui forment des complexes très stables avec les métaux. Ceux-ci quelquefois utilisés pour la restauration des eaux et des sols contaminés aux métaux ou dans les méthodes analytiques chimiques pour extraire les métaux d'une matrice.

### 1.3.3 Composés organométalliques

Les composés organométalliques sont des composés purement synthétiques, constitués de l'hydrocarbure par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un métal. La liaison entre le carbone et le métal dans les composés organométalliques peut être ionique ou covalente; par exemple, les liaisons entre le carbone-sodium et le carbone-potassium sont très ioniques, tandis que les liaisons entre le carbone-étain, le carbone-plomb et le carbone-mercure sont fortement covalentes. Les liaisons entre le carbone-lithium et le carbone-magnésium se trouvent entre la liaison ionique et la liaison covalente.

### 1.3.4 Les composés intermétalliques

Les composés intermétalliques ou semi-métalliques constituent une large catégorie de matériaux. Ils sont constitués de deux ou plusieurs composants métalliques de type métal-métal ou métal-semi métal. La structure des composés intermétalliques est généralement ordonnée. Les caractéristiques des composés intermédiaires dépendent de la nature des métaux constituants ainsi de la stoechiométrie du composé. La formation de ces composés est favorable à mesure que la différence d'électronégativité entre ses constituants est importante. Les propriétés mécaniques et thermiques de ces matériaux sont remarquables, telles qu'une grande résistance mécanique à haute température, une température de fusion élevée et une résistance à la corrosion. On peut citer quelques classes des composés intermétalliques qui sont : les composés de type AB, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>, AB<sub>5</sub>, A<sub>2</sub>B, A<sub>3</sub>B et les composés de type ABC.

## 1.4 La calorimétrie

La calorimétrie est l'aspect de la thermodynamique qui vise à évaluer les quantités de chaleur **Q** nécessaires pour augmenter la température d'un corps, pour changer son état, ou bien encore les quantités de chaleur cédées par un corps qui refroidit (ou qui passe de l'état gazeux à l'état liquide ou encore de l'état liquide à l'état solide). L'appareil de mesure est appelé calorimètre. Ce dispositif est un récipient formé de parois quasi-adiabatiques destiné à mesurer les échanges de chaleur. Cet échange peut avoir lieu entre différents corps et aussi mettre en jeu des changements d'états. Le calorimètre constitue un système thermodynamique

isolé, ce qui implique qu'il n'y a pas d'échange de matière et d'énergie (travail ou chaleur) avec l'extérieur.

### 1.4.1 Chaleur et changement d'état

#### ➤ Fusion et chaleur latente de fusion

La formule suivante permet de déterminer la quantité de chaleur  $Q$  requise pour fusionner un corps solide de masse  $m$ .

$$Q = m \cdot L_f > 0$$

$L_f$  : est la chaleur latente de fusion [j/kg]

#### ➤ solidification et chaleur latente de solidification

La chaleur  $Q$  cédée par un corps liquide de masse  $m$  lors de sa solidification se calcule par la formule

$$Q = -m \cdot L_f < 0$$

#### ➤ vaporisation et chaleur latente de vaporisation

On calcule la chaleur  $Q$  requise pour la vaporisation d'un liquide de masse  $m$  en utilisant la formule suivante.

$$Q = m \cdot L_{vf} > 0$$

$L_{vf}$ : Est la chaleur latente de vaporisation

Considérons un corps solide de masse  $m$  à température  $T_{in}$ . Le graphique  $T = f(Q)$  illustre l'évolution de la température du corps en fonction de la chaleur qu'il absorbe.

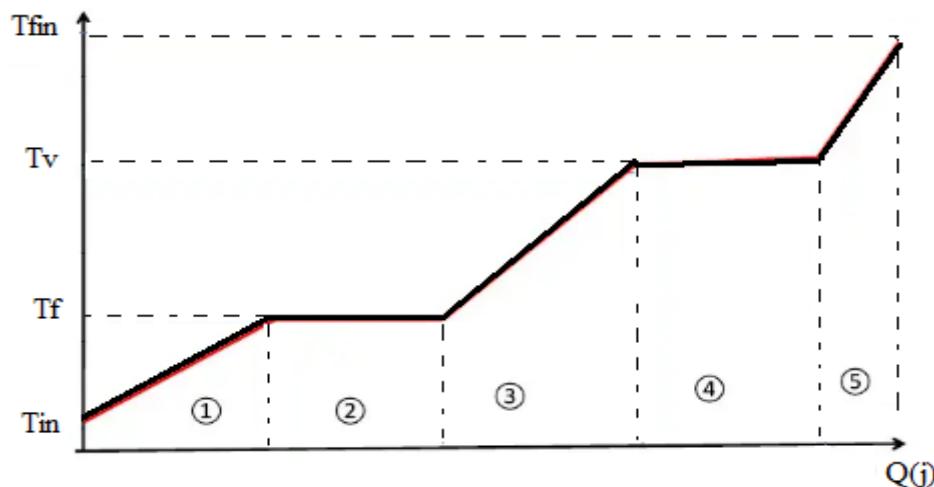


Figure (1. 3) : Evolution de la chaleur absorbée suivant la température de transformation de phase.

Phase 1 : la chaleur absorbée est utilisée pour éléver la température du solide jusqu'à la température de fusion

$$Q_1 = m \cdot C_s \cdot (T_f - T_{in})$$

Phase 2 : la chaleur absorbée est utilisée pour fondre le solide

$$Q_2 = m \cdot L_f$$

Phase 3 : la chaleur absorbée est utilisée pour augmenter la température du liquide de la température de fusion à la température de vaporisation.

$$Q3 = m \cdot C_l \cdot (T_v - T_f)$$

Phase 4 : la chaleur reçue est utilisée pour vaporiser le liquide

$$Q4 = m \cdot L_v$$

Phase 5 : la chaleur reçue est utilisée pour augmenter la température du gaz

$$Q5 = m \cdot C_{gaz} \cdot (T_{fin} - T_v)$$

La figure (1. 4) présente les composants d'un calorimètre constitué de parois adiabatiques. Cet appareil est utilisé pour évaluer les échanges de chaleur qui peuvent se produire entre plusieurs corps et également mettre en jeu des changements d'états. Ce dispositif constitue un système thermodynamique isolé, ce qui implique qu'il n'y a pas d'échange de matière et d'énergie (travail ou chaleur) avec l'extérieur. Il participe aux échanges de chaleur avec les corps qu'il contient. Parmi ses caractéristiques, sa capacité calorifique  $\mu$  (exprimée en J/K) : c'est la chaleur échangée par le calorimètre si sa température varie de 1K (de 1°C). Si la température du calorimètre varie de  $\Delta T$ , la chaleur qu'il reçoit/qu'il fournit vaut :

$$Q = \mu \cdot \Delta T$$

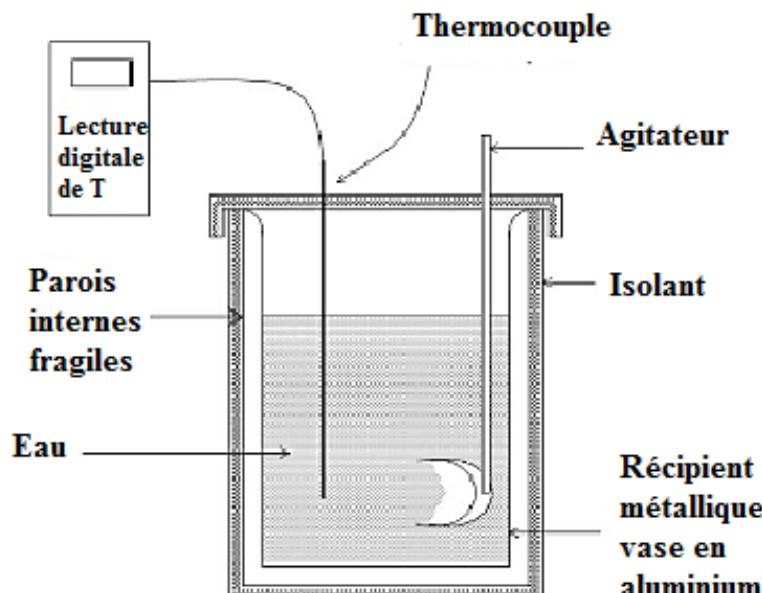


Figure (1. 4) : Calorimètre adiabatique

#### 1.4.2 Calcul de la capacité thermique massique d'un corps inconnu

Soit une masse  $m_1$  d'un liquide de capacité calorifique massique  $c_1$  avec une température initiale  $\theta_1$  est introduite dans un calorimètre de capacité thermique  $\mu$ . Après un certain temps, la température initiale du calorimètre est également  $\theta_1$ ). Un corps de masse  $m_2$ , de température initiale  $\theta_2$  supérieure à  $\theta_1$  et de capacité calorifique massique  $c_2$  inconnue, est ajouté au corps de masse  $m_1$ . Après que l'équilibre s'établit, la température du mélange (calorimètre+ liquide +corps 2) mesurée vaut  $\theta_E$

— chaleur reçue par le calorimètre :

$$Q_0 = \mu \cdot (\theta_E - \theta_1)$$

— chaleur reçue par le liquide :

$$Q_1 = m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_E - \theta_1)$$

— chaleur cédée par le corps inconnu :

$$Q_2 = m_2 \cdot c_2 \cdot (\theta_E - \theta_2)$$

Comme les parois du calorimètre sont adiabatiques, aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur et on a donc l'équation thermique suivante :

$$Q_0 + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Leftrightarrow \mu \cdot (\theta_E - \theta_1) + m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_E - \theta_1) + m_2 \cdot c_2 \cdot (\theta_E - \theta_2) = 0$$

$$\Leftrightarrow m_2 \cdot c_2 \cdot (\theta_E - \theta_2) = -\mu \cdot (\theta_E - \theta_1) - m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_E - \theta_1)$$

$$\Leftrightarrow c_2 = (-\mu \cdot (\theta_E - \theta_1) - m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_E - \theta_1)) / (m_2 \cdot (\theta_E - \theta_2))$$

**Chapitre II :**  
**Représentation graphique des résultats**  
**expérimentaux**

## Chapitre 2 :

### 2.1 Représentation graphique des résultats expérimentaux

En effectuant une série de mesures, il est fréquent de tracer un graphe représentatif qu'on note, comme exemple,  $y = f(x)$ . En effet, un graphe ne se limite pas à représenter les résultats, il peut également servir à repérer les mesures erronées (points qui s'écartent de manière anormale du graphe). Il représente un moyen d'expression qui permet de visualiser et de conserver un certain nombre de résultats. La représentation graphique des résultats peut répondre à deux types d'objectifs :

- Être un outil de communication et faciliter la transmission d'une information.
- Etre un instrument de travail et permettre une vue d'ensemble synthétique du phénomène étudié, ce qui en facilite l'analyse.

#### 2.1.1 Choix de l'échelle

L'échelle est le rapport entre la dimension du dessin et la dimension réelle d'un objet. Le choix des échelles est important. Les échelles doivent être simples et fonctionnelles. Il est important de les utiliser rapidement et de ne pas prendre le risque de se tromper. On distingue l'échelle arithmétique et l'échelle logarithmique pour représenter des résultats expérimentaux en forme graphique.

Lorsqu'on choisit une échelle arithmétique, où les graduations sont régulières sur l'axe des ordonnées, il est parfois difficile de représenter des données qui ont un grand écart entre la plus grande donnée et la plus petite donnée.

Dans ce cas, une échelle logarithmique est particulièrement adaptée pour rendre compte des ordres de grandeur dans les applications. Elle montre sur un petit espace une large gamme de valeurs, à condition qu'elles soient non nulles et de signe positif. Les échelles logarithmiques servent soit pour effectuer des calculs analogiques, soit pour présenter des résultats sur des graphiques. Les graduations principales de cet échelle représentent des décades, elles correspondent à des puissances de 10, la valeur de la puissance augmentant de 1 à chaque décade.

Le choix du point d'origine de la représentation graphique n'aura pas forcément pour coordonnées (0,0). Les coordonnées du point d'origine devront toujours être visibles de manière claire sur le graphique.

### 2.2 Construction des graphiques

En règle générale, afin de créer un graphique, il est nécessaire de prendre certaines précautions.

- Identifier les intervalles de variation de la variable afin de déterminer l'échelle appropriée.
- Choisir l'intervalle-unité qui permet de représenter de manière adéquate le phénomène et qui garantit une utilisation optimale de l'espace disponible.
- Indiquer de façon apparente le titre et la signification des axes.

En utilisant les coordonnées cartésiennes, tout point dans un plan peut être défini par un ensemble de coordonnées fournies par une paire de nombres (x, y). Cependant, il existe d'autres manières de représenter la position d'un point dans le plan à l'aide d'une paire de coordonnées polaires. Ces coordonnées définissent une position dans l'espace en utilisant une combinaison d'unités radiales et angulaires,

### 2.2.1 Graphiques à coordonnées cartésiennes

Le graphique cartésien ou graphique rectangulaire est un système de coordonnées composé d'un plan bidimensionnel de l'axe des abscisses et de l'axe des coordonnées  $-$ . Les axes, perpendiculaires l'un à l'autre, séparent le plan en quatre parties, comme illustré sur la figure.

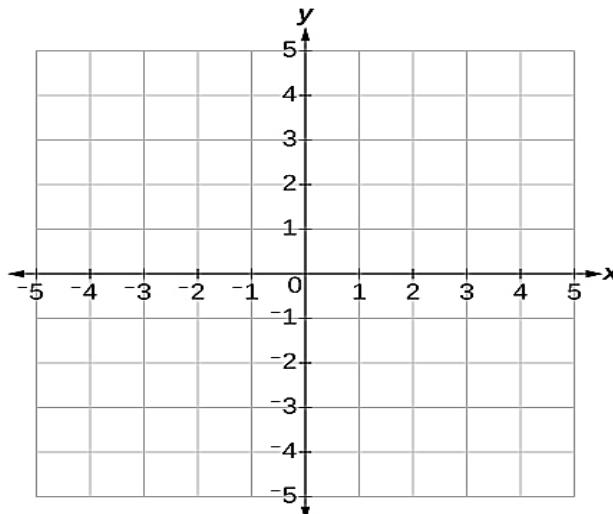


Figure (2. 1) : Plan cartésien des abscisses et ordonnées

Le point de convergence des deux axes est le centre du plan. On désigne cela sous le nom d'origine, ou point  $(0,0)$ . Chaque axe est alors divisé à partir de l'origine en unités égales : nombres positifs croissants vers la droite sur l'axe-x et vers le haut sur l'axe-y ; nombres négatifs décroissants vers la gauche sur l'axe-x et vers le bas de l'axe- y. Les points de flèche de la figure montrent que les axes s'étendent jusqu'à l'infini positif et négatif.

On peut représenter une équation en traçant un ensemble de points. Une équation à deux variables leur graphe est connu sous le nom de graphe à deux variables.

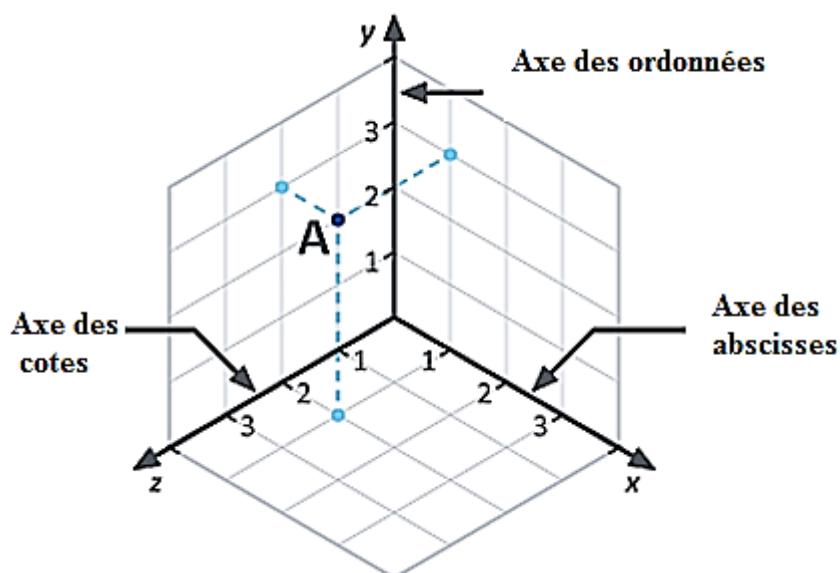


Figure (2. 2) : graphique à trois plans cartésiens

Tout graphe sur un plan sur un plan bidimensionnel est un graph à deux variables. Une équation à trois variables son graph sera présenté dans l'espace en trois dimensions.

Dans le diagramme ci-dessous, les coordonnées cartésiennes du point figuratif A sont (1,2, 3), c'est-à-dire l'abscisse de A est 1, son ordonnée est 3 et sa cote est 2.

Dans le repère d'espace ( $O, x, y, z$ ), un point A est repéré par ses coordonnées d'espace ( $x, y, z$ ) correspondant à la mesure algébrique de la projection de A successivement sur les 3 axes du repère. Ces 3 coordonnées sont de même nature et homogènes à une longueur.

## 2.2.2 Graphiques à coordonnées polaires

Les graphiques polaires permettent de présenter des données scientifiques. Ils jouent un rôle essentiel dans les domaines des mathématiques et des statistiques. Ces schémas offrent la possibilité d'illustrer des variables, qui diffèrent selon la direction.

En utilisant les coordonnées polaires, un point est représenté par sa rotation par rapport à l'origine, représentée par  $r$ , et son angle par rapport à l'axe des x positifs, représenté par  $\theta$ .

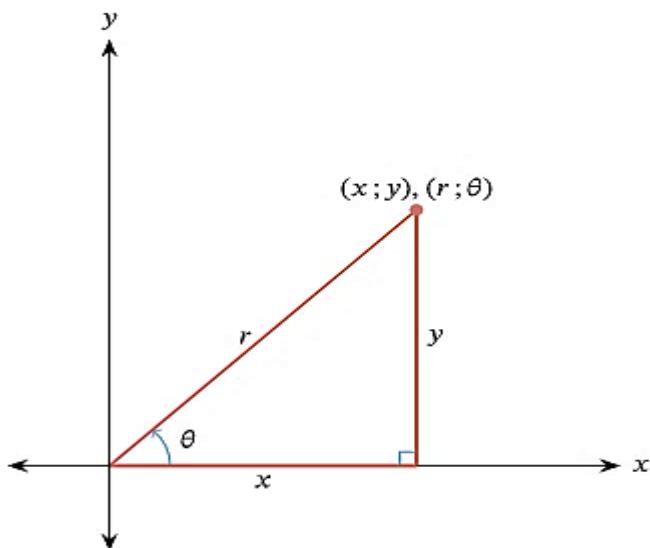


Figure (2. 3) : plan en coordonnées polaires

La coordonnée radiale absolue,  $|r|$ , correspond à la longueur ou à la distance à partir de l'origine. La distance entre deux points  $(x; y)$  et  $(a; b)$  est définie par le théorème de Pythagore.

$$L = \sqrt{(x - a)^2 + (y - b)^2}.$$

Ainsi, pour tout point  $(x; y)$  et l'origine  $(a; b) = (0; 0)$ , cette distance est définie par

$$L = \sqrt{x^2 + y^2}.$$

La coordonnée radiale est définie comme  $r = \pm L$ . Si  $r$  est négatif, le point se situe dans le quadrant du côté opposé de l'origine. On note aussi que la valeur absolue de la coordonnée radiale est égale à la longueur, étant donné que  $|r| = L$  et  $L > 0$ .

Sachant qu'il est possible de tracer un triangle rectangle à partir des coordonnées, on exprime les côtés du triangle en termes de  $\sin\theta$  et  $\cos\theta$ .

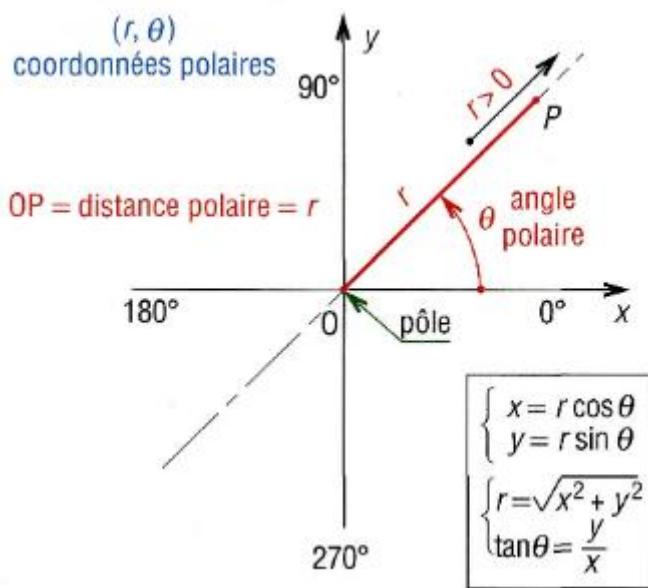


Figure (2. 4) Plan en coordonnées polaires

Cela nous permet également d'exprimer les coordonnées cartésiennes ( $x;y$ ) en termes de  $(r;\theta)$ .

**Chapitre III :**  
**Diagrammes de phases**

## **Chapitre 3. Diagrammes de phases**

### 3.1 Règles d'étude des diagrammes de phases

## 1- Règle de phase de GIBBS

Soit un alliage composé de  $C$  métaux avec  $\phi$  nombre de phases à pression constante, on définit la variance (V) de ce système par  $V = C$  (constituants) +  $N - \phi$  (phases). Elle représente le nombre de variables indépendantes ou le nombre de degrés de liberté du système en fonction de ses constituants indépendants. Elle est positive ou nulle.  $C$  : est le nombre des éléments qui constituent l'alliage.  $N$  : est le nombre de facteurs physiques susceptibles d'intervenir dans l'état de l'alliage (température, pression),  $\phi$  : est le nombre de phases en présence. Pour les systèmes métalliques condensés, la pression n'a pas d'influence dans la gamme de température utilisée. donc il n'est pas nécessaire de la prendre en compte.

## 2- Règle des segments inverses (Composition en phase)

La règle des segments inverses permet, pour une température donnée, de déterminer la composition de chaque phase en présence à chaque moment de la solidification ou de la fusion.

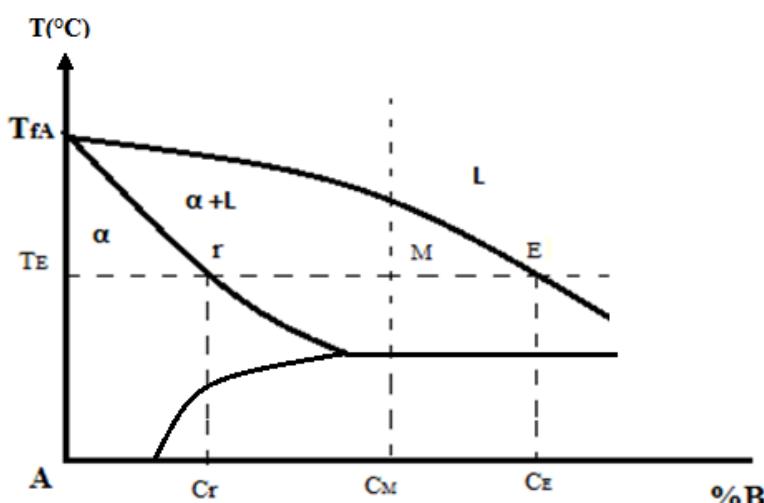


Figure (3.1): Détermination de la composition en phase d'un alliage binaire

La règle des bras de levier ou la règle des segments inverses permet de déterminer les compositions et les proportions des différentes phases dans tous les diagrammes de phases binaires. Si l'on considère un alliage binaire (A-B) avec une composition de  $C_M$  % en élément B (voir la figure (3.1)), à  $T = T_E$ , il est composé de la phase solide  $\alpha$  et du liquide L, de composition, respectivement  $C_\alpha$  % et  $C_E$  % en élément B.

Il est possible de calculer les fractions massiques relatives de deux phases en effectuant le bilan de la répartition d'un élément entre ces phases. Supposons qu'on a les masses des phases  $\alpha$  (phase solide) et  $L$  (phase liquide) qui composent l'alliage de masse  $M$  sont respectivement  $m_\alpha$  et  $m_L$ , alors  $M = m\alpha + mL$ . Dans l'alliage binaire  $A - B$ , la masse de  $B$  présente dans chaque phase est utilisée au calcul de la fraction massique ou molaire  $C_M\%$  de la composante  $B$ , en tient compte la concentration à l'équilibre des deux phases  $C_E$  et  $C_r$  voie la figure ci-dessus. La composition en phase de l'alliage  $M$  peut être déterminée en se basant sur la loi de levier.

$$m_B = m_a C_r \% + m_L C_E \% = M C_M \%$$

$$(M - m_L) C_r \% + m_L C_E \% = M C_M \%$$

$$\% L = m_L/M = (C_M \% - C_r \%)/(C_E \% - C_r \%) = \frac{M_a}{E_a}$$

$$\% \alpha = m_a/M = (C_E \% - C_M \%)/(C_E \% - C_r \%) = \frac{E_M}{E_a}$$

### 3.2 Types des diagrammes de phases

L'étude des diagrammes de phases a pour but de définir, en fonction de la température et de la composition, l'état physique des phases (liquide, solide ou solide + liquide) en équilibre.

Les diagrammes de solidification sont obtenus par l'analyse des transformations liquide-solide, quant à la transformation à l'état solide révèle les propriétés des alliages après traitement thermique. Les formes des diagrammes de phases varient du plus simple au plus compliqué. En réalité les formes compliquées associent différentes transformations à l'état liquide qu'à l'état solide. On distingue : Les diagrammes de phases unaires, binaires ou ternaires, respectivement, selon le nombre de constituants un, deux ou trois.

#### 3.2.1 Diagramme de phases unaire

La forme de diagramme de phases unaire est la plus simple des diagrammes où les variables indépendantes les plus utilisées sont: la pression et la température.

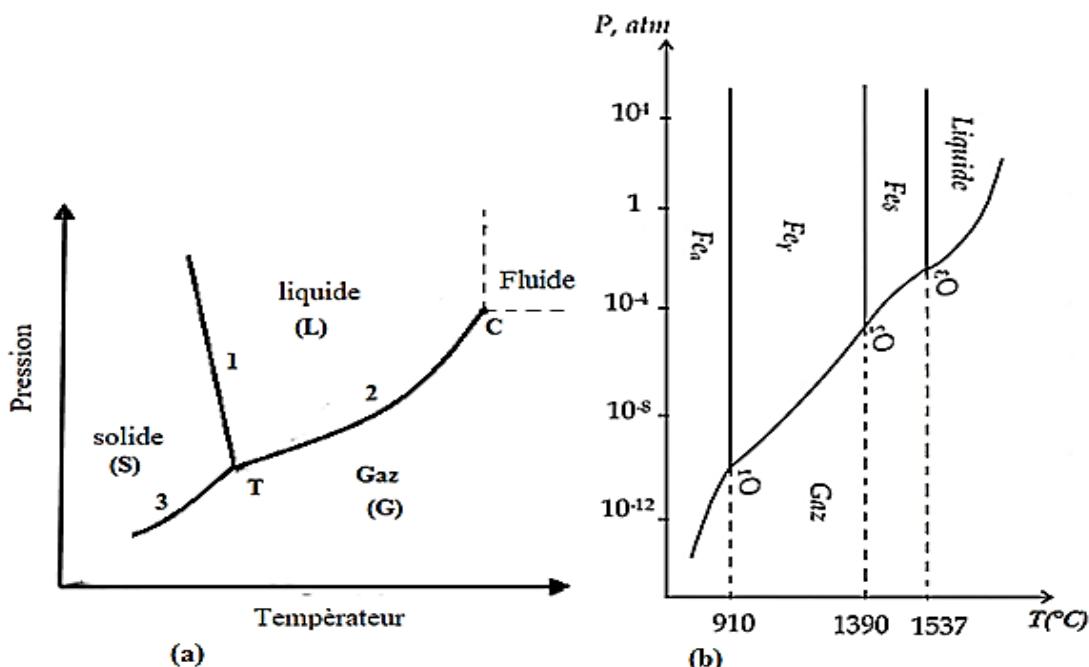


Figure (3. 2): Diagramme d'équilibre de phases unaire (a): d'un corps pur, (b): de fer métallique

Un corps pur peut être solide, liquide ou gazeux. Le diagramme de phases du fer est illustré sur la figure (3.2). Les abscisses sont liées à la température (T) et les ordonnées à la pression (P). Ce diagramme comporte des régions, des courbes et des points singuliers.

- **Trois régions (S, L et G) distinctes**, chaque région correspond à un domaine de stabilité de l'une des phases solide, liquide et gazeuse. Le corps pur existe sous une seule phase.
- **Trois courbes (1, 2 et 3)** séparent les différentes régions et indiquent les conditions de température et de pression pour lesquelles deux phases peuvent coexister en équilibre. La courbe de fusion (1), la courbe de vaporisation (2) et la courbe de sublimation (3).
- **Un point triple (T)**, se trouve à l'intersection des trois courbes. En ce point unique, les trois phases (solide, liquide et gaz) coexistent en équilibre.
- **Un point critique (C)** au-delà d'un point C, la distinction entre le liquide et le gaz n'est plus possible car il existe une seule phase dont les propriétés sont intermédiaires entre celles d'un gaz et d'un liquide.

### 3.2.2 Diagrammes de phases binaires

Le diagramme de phases binaire est le plus simple à établir. Il est formé de deux composants et permet de représenter les domaines de stabilité des phases. Il permet également d'établir les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de la température et de la composition chimique. Les courbes d'un diagramme de phases déterminent: la composition, les proportions des différentes phases et les limites de domaines d'existence des phases.

Deux types de transformations de l'état physique sont présentés dans les diagrammes de phases binaires : la transformation liquide-solide fournit les courbes de solidification, tandis que la transformation solide-solide permet de prédire les propriétés d'un alliage après un traitement thermique.

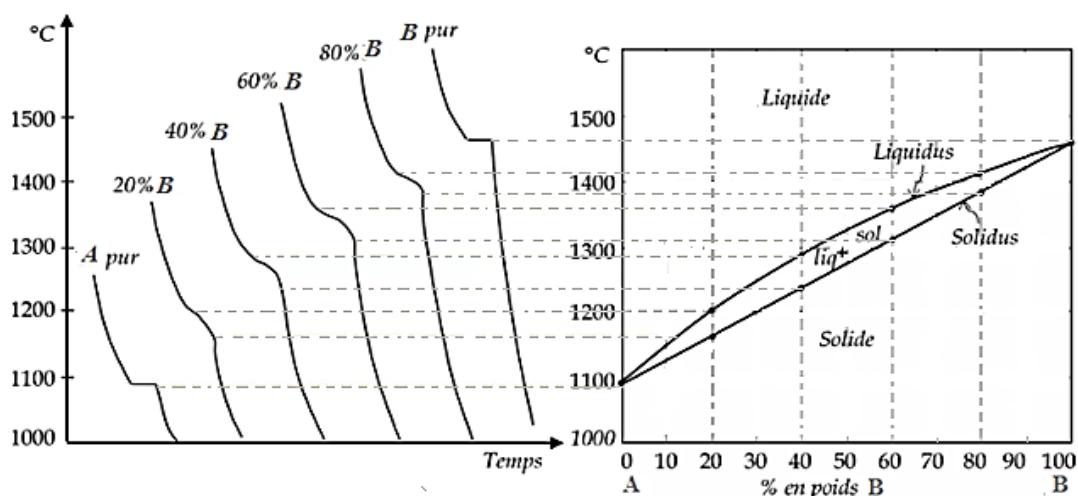


Figure (3. 3): Courbes de refroidissement et diagramme de phases binaire à solubilité totale à l'état liquide qu'à l'état solide.

L'établissement de diagramme de phases d'un alliage binaire  $A - B$ , nécessite l'enregistrement des courbes de refroidissement de chaque concentration, voir la figure (3. 3). Les points d'inflexion supérieurs marquent le début de la solidification des alliages. Ils forment la courbe appelée liquidus. Les points d'inflexion inférieurs représentent la solidification totale des alliages, ils forment la courbe appelée solidus. Ce type de diagramme est appelé diagramme à fuseau avec miscibilité totale. C'est le cas des alliages binaires: Cu-Pd, Ag-Au, Ir-Pt, Ag-Pd, Mn-Cu,...etc.

### 3.2.2.1 Diagramme de phases binaire à immiscibilité à l'état solide

La figure (2.3) illustre les courbes de refroidissement des alliages binaires A-B et la représentation graphique des équilibres de phases. Un palier isotherme est utilisé pour illustrer une transformation eutectique, où la phase liquide de concentration eutectique (E) est en équilibre avec les phases solides, à savoir le solide A et le solide B.

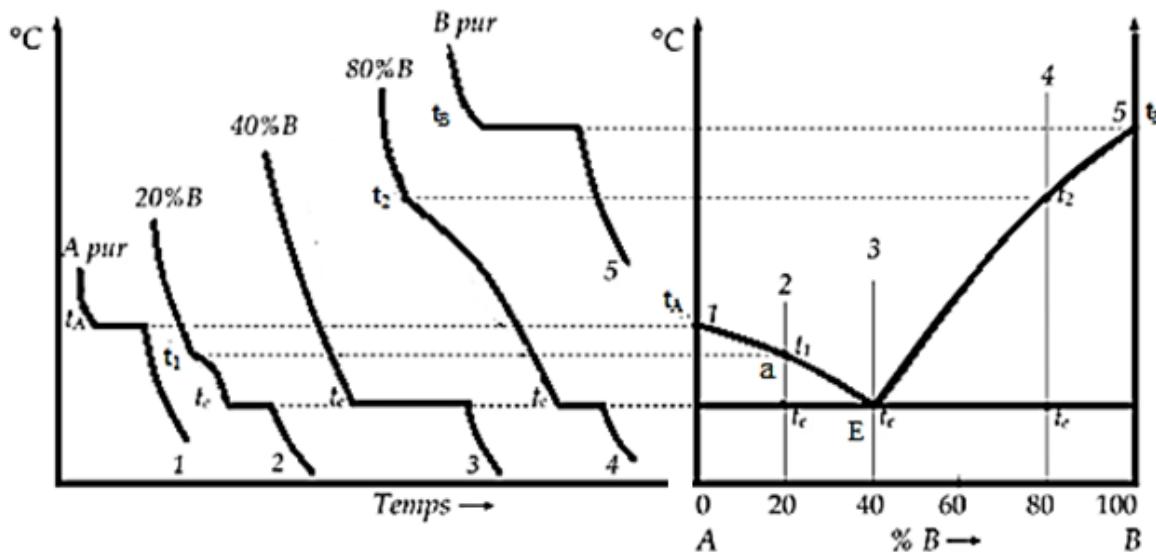
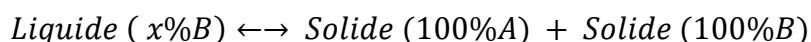


Figure (3.4): Conception de diagramme de phases à partir du tracé des courbes de refroidissement.

La transformation qui se produira est la suivante:



### 3.2.2.2 Diagramme de phases binaire avec miscibilité à l'état solide

#### 1. Diagramme de phases avec miscibilité totale à l'état solide

La solidification des alliages métalliques dépend de la température. Lorsque deux éléments métalliques d'un alliage sont miscibles en toutes proportions à l'état solide, ils forment une seule phase sur tout l'étendu du diagramme. On parle alors de la miscibilité totale à l'état solide. c'est le cas des systèmes Cu-Ni, Cu-Pb, Ag-Au. La figure (2.4) représente la forme générale de ce type de diagramme d'équilibre de phases

### a- Diagramme à un seul fuseau

Le diagramme de phases le plus simple est celui de deux constituants métalliques miscibles en toutes proportions à l'état solide qu'à l'état liquide. Etant donné que, l'insertion d'un atome étranger dans le réseau de la phase mère provoque des perturbations, il est rare que deux métaux différents soient solubles en toute proportion à l'état solide. Les règles de Hume-Rothery définissent les conditions permettant de prévoir si deux éléments métalliques sont capables de former une seule phase solide.

Soit l'alliage de composition  $x_0$  en B, à la température  $T > T_1$  l'alliage est totalement liquide. Il se refroidit de manière régulière sans aucune transformation.

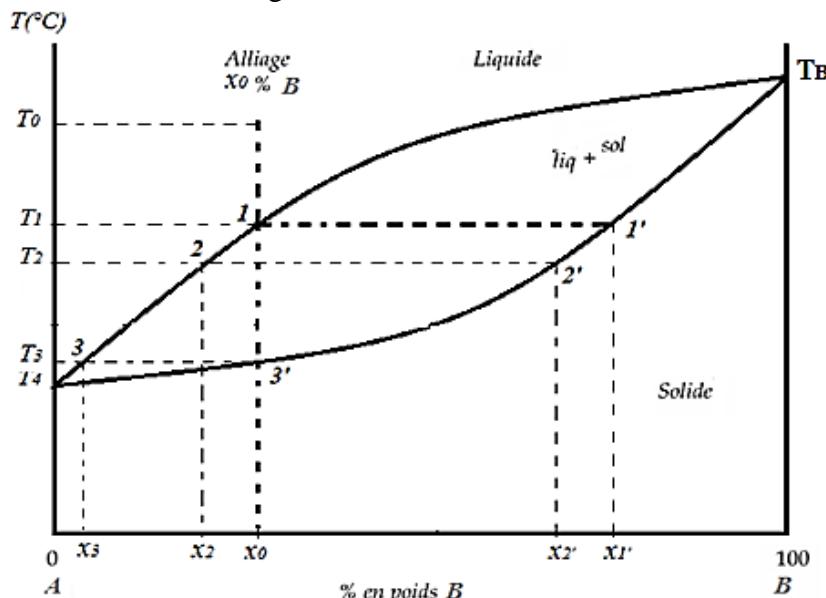


Figure (3.5): Diagramme de phases binaire à un seul fuseau

Le refroidissement du liquide de l'alliage de composition  $x_0$  génère des premiers cristaux solides, de composition  $x_1'$ , qui apparaissent dans la phase liquide à  $T = T_1$ . La composition initiale de la phase liquide est presque identique à  $x_0$  % B, alors que la phase solide est riche en B ( $x_1$  % B). Ensuite, la phase liquide s'appauvrit en B avec la diminution de la température ( $T_2 < T < T_1$ ). Lorsque la température atteint le point 3 de la courbe solidus, la dernière fraction liquide non solidifiée de composition  $x_3$  % B se cristallise en donnant des cristaux solides de composition  $x_0$  % B. À  $T < T_3$ , l'alliage est totalement solide monophasé de composition  $x_0$  % B.

### b- Diagramme de phases à deux fuseaux

Les diagrammes à miscibilité totale peuvent se présenter en double fuseau avec un minimum appelé point indifférent comme illustrer par la figure (3.6). Ce type de diagramme est caractérisé par un point de contact intermédiaire entre le liquidus et le solidus. La température du point de contact est inférieure à la température de fusion des composants de l'alliage A-B et les phases liquide et solide coexistent avec la même composition. C'est le cas du diagramme  $Au/Cu$ . L'alliage A-B de composition M%, correspond au point de contact, se comporte comme un corps pur.

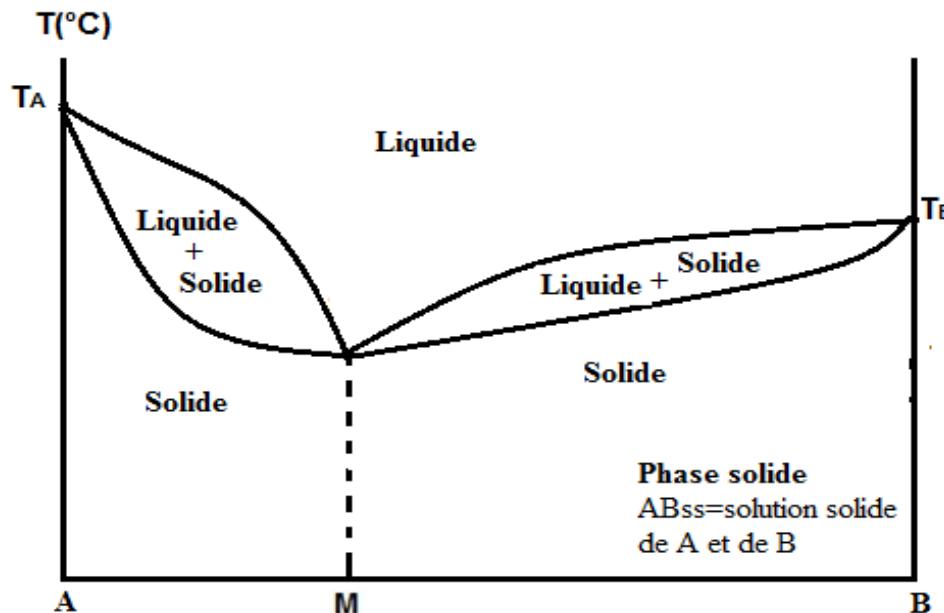


Figure (3.6): Diagramme de phases binaire A-B à deux faisceaux

## 2. Diagramme de phase binaire avec miscibilité partielle à l'état solide

Le diagramme de phases binaire est le plus simple à établir. Il fournit des informations sur les limites de domaines d'existence des phases ainsi sur la composition et les proportions des différentes phases. Il présente deux catégories de transformations: les transformations liquide-solide fournissent les courbes de solidification alors que, les transformations solide-solide permettent de prédire les caractéristiques d'un alliage subi un traitement thermique. La phase solide de la pluparts des alliages se forme de deux solutions solides : l'une riche en élément A et l'autre riche en élément B.

### a- Diagramme de phases binaire à transformation eutectique

Dans l'industrie, le diagramme de phases le plus couramment employé est celui des alliages eutectiques, en raison de leur faible point de fusion, de leur structure fine et de leurs propriétés mécaniques avantageuses. La figure (3.7) présente la forme du diagramme binaire à transformation eutectique et l'évolution de la microstructure de l'alliage M' de composition  $X_s$  % B. Les deux liquidus se rencontrent en un point E dont sa température est inférieure aux points de fusion des deux constituants purs. Lors de la solidification d'un alliage, il apparaît dans le liquide des centres de cristallisation sur lesquels se développent des nouveaux cristaux solides.

Soit l'alliage de composition  $X_M$  % en B (représenté par le point figuratif M sur la figure (2.6), il commence à se solidifier à la température  $T_{M1}$ , en donnant des cristaux solides riches en élément A. Les cristaux précipités ont une composition chimique de  $X_s$  % en élément B et  $(100 - X_s)$  % en élément A.

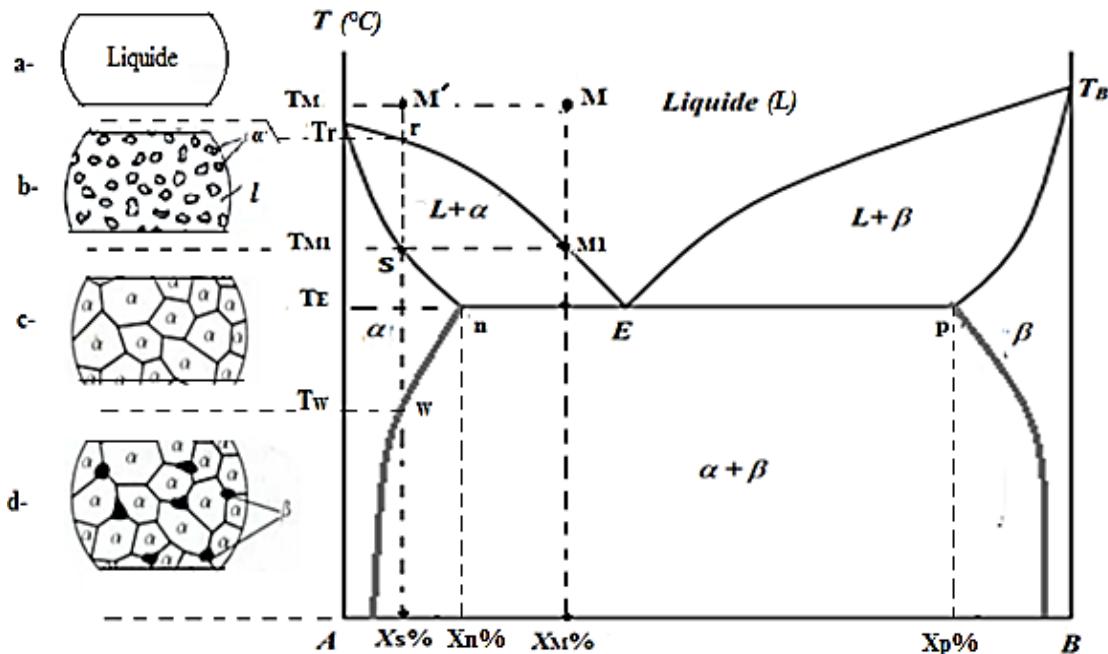
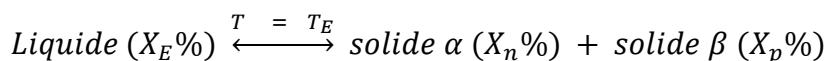


Figure (3.7): Diagramme de phases à transformation eutectique et évolution de la microstructure de l'alliage M' de composition Xs % en élément B

À  $T_E < T < T_{M1}$ , lors du refroidissement de l'alliage M, le liquide s'appauvrit progressivement en élément A en formant des nouveaux cristaux solides de la phase  $\alpha$ . La solubilité de A dans le liquide et celle de B dans le solide  $\alpha$  varie avec la température selon les courbes  $(M_1E)$  et  $(s,n)$ , respectivement. À la température  $T = T_E$ , la fraction du liquide non transformée  $((X_M - X_n)/(X_E - X_n))\%$  de composition  $X_E\%$  va subir une transformation eutectique en donnant des cristaux de la phase  $\alpha$  de composition  $X_n\%$  en B et des cristaux de la nouvelle phase  $\beta$  riche en B ( $X_p\%$  en B). La réaction eutectique qui se produira à  $T = T_E$  est la suivante:



Si  $T$  est inférieur à  $T_E$ , l'alliage M est entièrement solide. Il est constitué de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\beta$  et se refroidi de manière régulière sans aucune transformation produite.

### b- Diagramme de phases à transformation périctique

La forme des diagrammes de phases à transformation périctique est représentée sur la figure (3.8). Elle marque la présence d'un palier [p s], dit palier de transformation périctique.

La cristallisation du liquide de composition  $X_M\%$  débute à la température où la verticale  $X = X_M\%$  se rencontre avec le liquidus, ce qui donne naissance aux premiers cristaux de la phase solide  $\gamma$  riche en élément B.

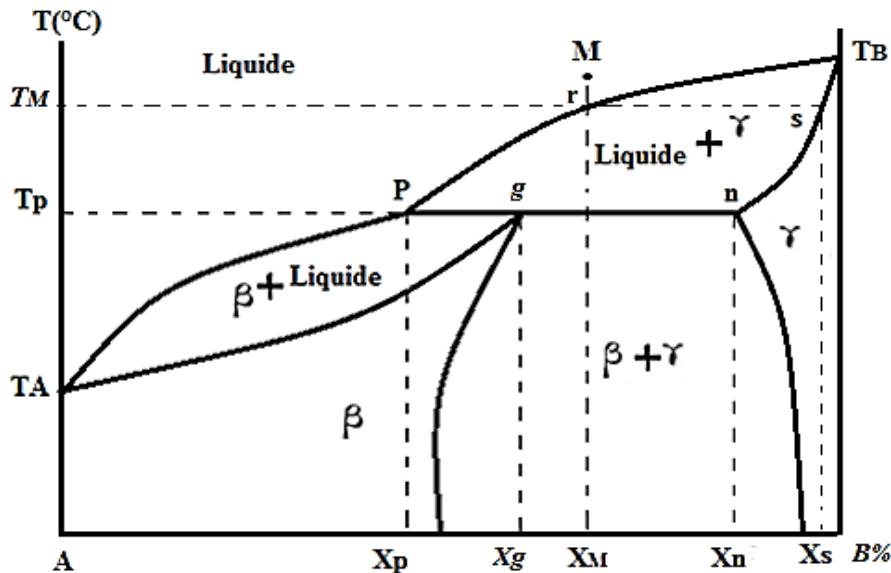
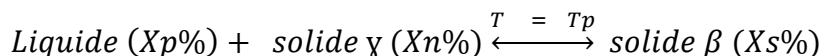


Figure (3.8): Diagramme d'équilibre de phases à transformation péritectique

Au cours du refroidissement ( $T_p < T < T_r$ ), le liquide s'appauvrit en B, donnant ainsi de nouveaux cristaux solides de la phase  $\gamma$ . L'allure des courbes (r, p) et (s, n) indique respectivement la solubilité de B dans la phase liquide et dans la phase solide  $\gamma$  en fonction de la température.

A  $T = T_p + \varepsilon$ , la fraction de la phase liquide non transformée  $((X_n - X_g)/(X_n - X_p))\%$  de composition  $X_p\%$  réagit avec la phase solide  $\gamma$ , en formant des cristaux de la nouvelle phase solide  $\beta$  de composition  $X_g\%$  en élément B. On désigne le segment [n, P] comme étant appelé l'horizontal péritectique.

A la température  $T = T_p$ , le liquide de l'alliage de composition  $X_p$  réagit avec la phase solide  $\gamma$  de composition  $X_n$  en donnant naissance de la nouvelle phase solide  $\beta$  de composition  $X_g$  en B. La transformation péritectique qui se produira à  $T = T_p$  est la suivante:



#### c- Diagramme de phases binaire avec un composé défini

Soit un diagramme de phases des alliages binaires A-B. La présence d'une ligne verticale partant de l'axe des compositions dans un diagramme de phases désigne de la présence d'un composé défini de type  $A_mB_n$  qui se comporte comme un corps pur. Deux catégories de composés définis sont identifiées : les composés définis avec une fusion congruente et les composés définis avec une fusion non congruente.

#### d- Composés définis avec une fusion congruente

La forme du diagramme de phases avec une fusion congruente est présentée sur la figure (2.8). Ce type de diagramme est observé dans les alliages Cu-Mg, Fe-C, MgO-SiO<sub>2</sub>,...etc. La ligne verticale désigne la présence d'un composé défini qui atteint la courbe du liquidus.

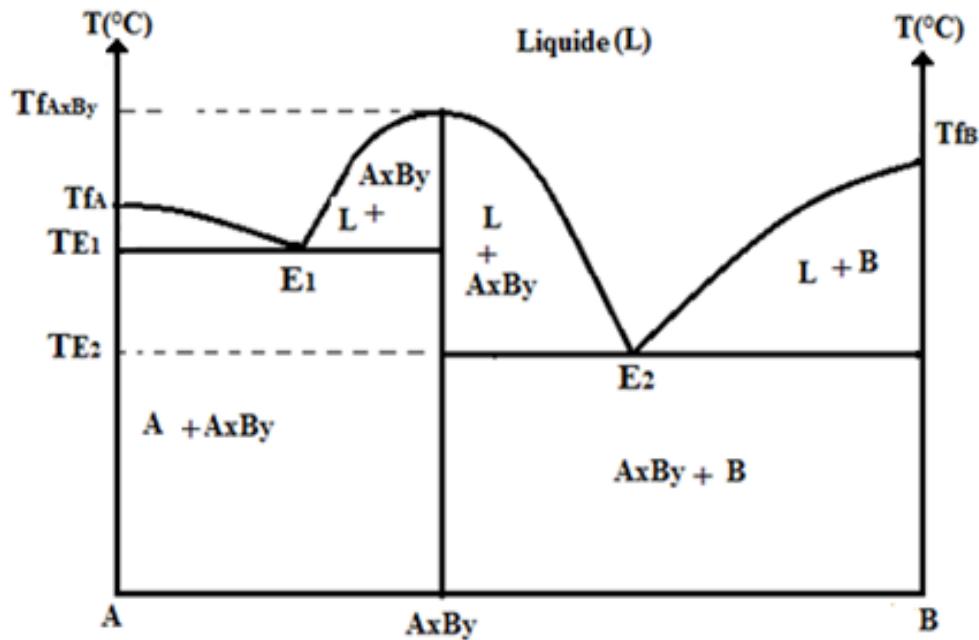


Figure (3.9): Diagramme de phases avec composé défini à fusion congruente

On peut interpréter ce type de diagramme comme la combinaison de deux diagrammes de phase simple ( $A - AxBy$ ) et ( $AxBy - B$ ) avec une transformation eutectique (figure (3.10)). La solidification de ces alliages est décrite de la même manière des diagrammes de phases binaires simples avec transformation eutectique.

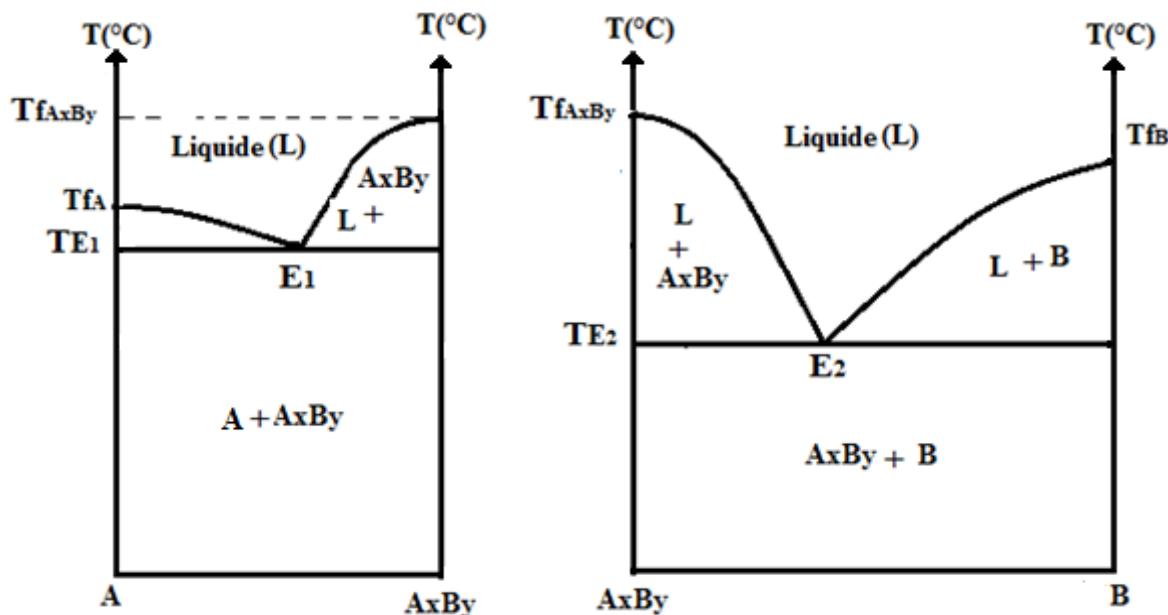


Figure (3.10) : Diagramme de phases à transformation congruente

#### e- Composé défini avec une fusion non congruente

Si la verticale qui indique la présence d'un composé défini ne parvient pas au liquidus, le composé défini se décompose avant de fondre à une température dite température de fusion non congruente.

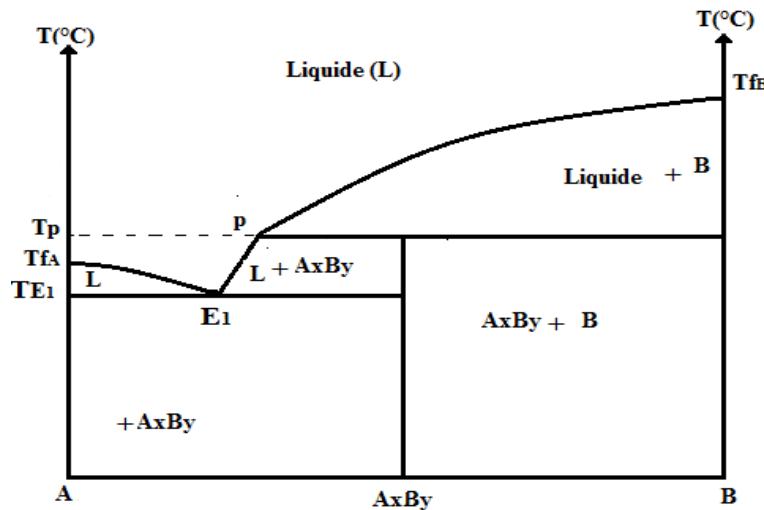


Figure (3.11): Diagramme de phases avec composé défini à fusion non congruente

Pendant le processus de chauffage et à  $T = T_p$ , le composé  $AxBy$  subit une transformation en phase liquide avec une composition  $Xp\%$  en B et en phase solide avec une composition 100% B. On appelle cela une transformation de fusion non congruente.



#### f- Diagramme de phases à transformation monotectique

Quelques mélanges se divisent en deux liquides à des températures et concentrations précises. Généralement, chaque métal peut dissoudre une certaine quantité de l'autre, ce qui produit des solutions qui sont diluées.

Bien qu'une insolubilité totale ne puisse pas être assurée, dans certaines circonstances, qui demeurent exceptions, comme le cas du système ( $Pb - Al$ ) l'équilibre entre deux phases liquides est gouverné par deux courbes conjuguées, tout comme celui de deux phases solides. On observe que la solubilité réciproque s'accroît avec l'élévation de la température et il est généralement reconnu que, les deux liquides possèdent une composition identique à une certaine température critique.

La figure (3.12) illustre un exemple de diagrammes binaires indiquant une miscibilité partielle dans l'état liquide. Les alliages de deux éléments métalliques de masses volumiques très différentes, comme les alliages Cu-Pb, sont des exemples.

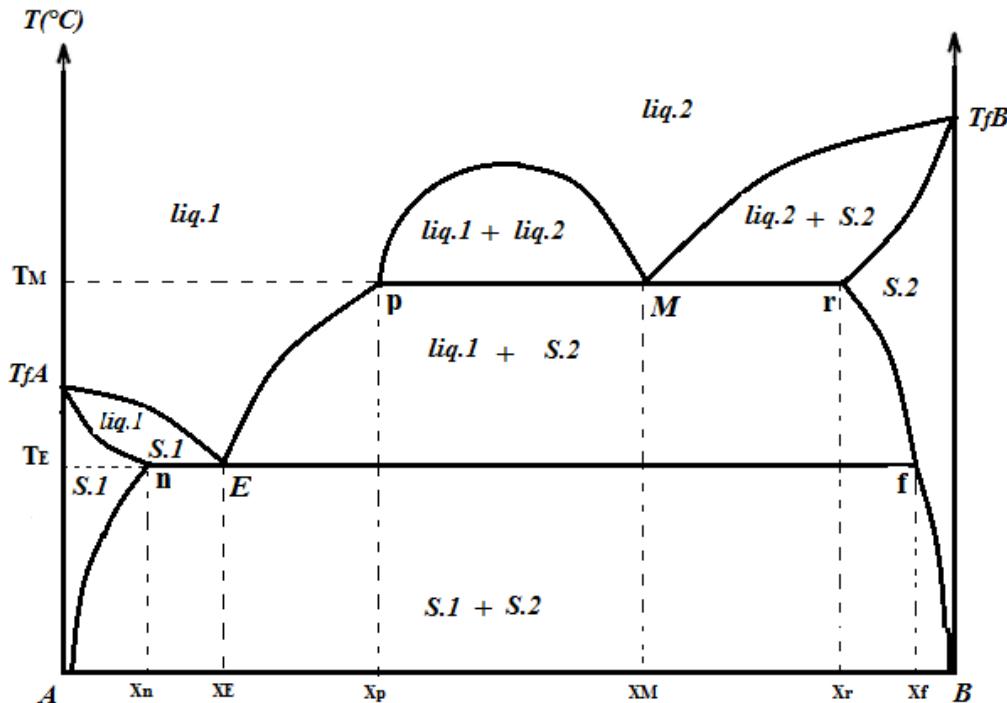
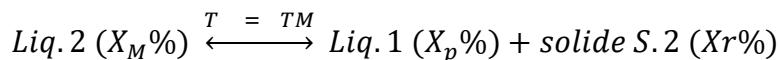


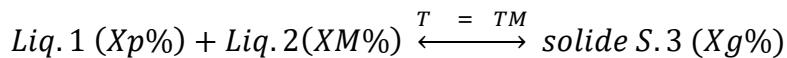
Figure (3.12): Diagramme de phases à transformation monotectique

A la température  $T = T_M$ , les alliages tels que  $X_{liq.1} < X < X_{S.2}$  sont formés de trois phases en équilibre  $S.2_{(Xr\%)}$ ,  $liq.1_{(Xp\%)}$  et  $liq.2_{(XM\%)}$ . Le liquide  $liq.2$  de composition  $X_M$  % subit une transformation monotectique à  $T = T_M$ , donnant une phase solide  $S.2$  de composition  $X_r$  % et une nouvelle phase liquide de composition  $X_p$  %. Alors on met en évidence la transformation suivante:



#### g- Diagramme de phases à transformation syntectique

Si on a deux phases liquides donnant naissance à une nouvelle phase solide lors d'une transformation isotherme, cette réaction est appelée transformation syntectique. Ce type de diagramme est illustré par la figure (3.13). Lorsque le mélange du liquide (liq.1) de composition  $X_p$  % et le liquide (liq.2) de composition  $X_M$  % se refroidi, il se transforme à  $T = T_M$  en phase solide  $S.3$  de composition  $X_g$  % en élément B. Cette transformation est représentée par la réaction suivant :



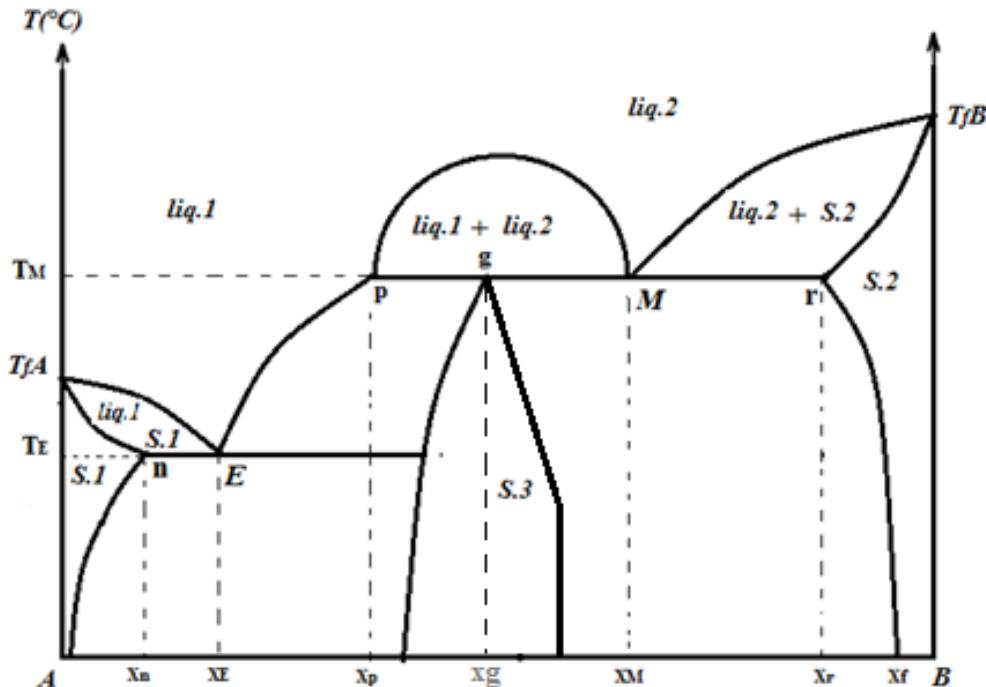


Figure (3.13): Diagramme d'équilibre de phases à transformation syntectique.

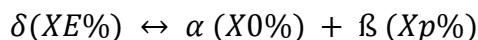
### 3.2.2.3. Diagramme de phases binaire à transformation solide - solide

La majorité des transformations à l'état solide ne se réalisent pas immédiatement, car divers facteurs freinent le processus de réaction. Ces transformations entraînent la formation d'au moins une nouvelle phase solide, dont la composition ou la structure cristalline diffère de celle de la phase initiale.

À l'échelle microstructurale, un changement de phase se produit d'abord par la création des germes d'une nouvelle phase. La présence de lieux d'imperfection, notamment les joints de grains, favorise le développement de germes qui commencent à croître lorsque leur taille dépasse une taille critique déterminée. La transformation de phase continue, entraînant l'élimination d'une portion de la phase initiale.

#### 1. Diagramme de phases à transformation eutectoïde

La transformation eutectoïde a lieu quand une phase solide est transformée en une autre phase solide à température stable. À la température eutectique, plusieurs phases se constituent, chacune ayant une composition propre. Le processus de cette transformation présente une grande similitude avec la transformation eutectique, où la phase initiale est un liquide plutôt qu'un solide. Au cours de la transformation eutectoïde, une phase solide se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides en suivant la réaction ci-dessous:



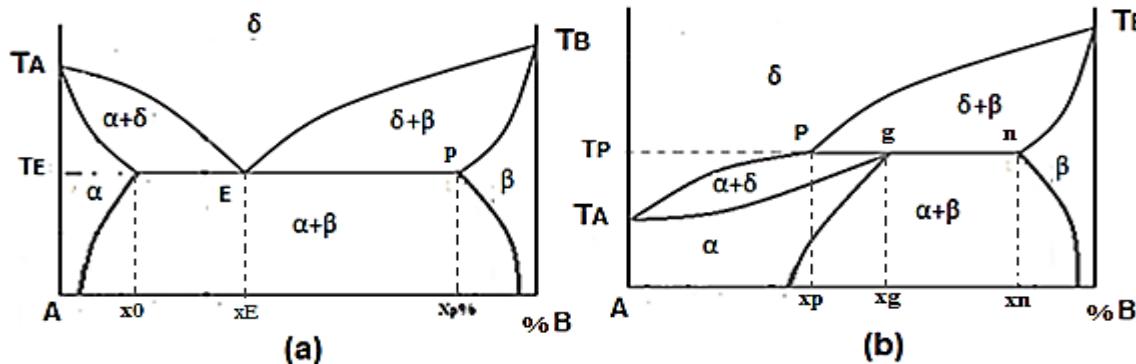
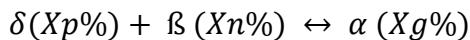


Figure (3.14): Diagramme de phases à transformation eutectoïde

Figure (3.15): Diagramme de phases à transformation péritectoïde

## 2. Diagramme de phases à transformation péritectoïde

Dans le cas où les trois phases sont des phases solides  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ , la réaction qui se produira est connue sous le nom de réaction péritectoïde.



La forme de diagramme de phases est donnée par la figure (2.13-b).

### 3.2.3 Diagrammes de phases ternaires

Il est difficile de décrire les équilibres de phases en trois dimensions. La plupart des scientifiques, notamment les métallurgistes, utilisent des coupes horizontales (sections isothermes) ou verticales (diagramme pseudo-binaire), ou encore des projections, de lignes et/ou des nappes liquidus ou solidus sur un plan horizontal.

Un alliage ternaire signifie qu'il y a trois possibilités de composition pour un point au cœur du diagramme : un mélange de trois phases, un mélange de deux phases ou une seule phase pure. Chacune de ces possibilités sera représentée par une zone triangulaire dont les sommets de triangle désignent les trois différentes phases. Une droite désigne que les deux phases sont en équilibre. Les droites du diagramme formant les bords du diagramme, elles peuvent être des composés définis ou des solutions solides.

#### 3.2.3.1. Représentation des équilibres de phases de diagramme ternaire

Le processus de cristallisation d'un alliage débute à une température  $T$  pendant un refroidissement graduel et s'achève à une température  $\theta$  bien plus basse que  $T$ . L'alliage se trouve entièrement à l'état liquide au-dessus de la nappe liquidus, alors qu'il est complètement solide en dessous de la nappe solidus. Tout point du diagramme situé entre ces deux nappes représente un mélange de deux phases liquide et solide.

Les équilibres de phases sont traduits par des représentations qui obéissent aux règles telles que la règle de la variance de Gibbs, la règle des segments inverses dans les systèmes binaires et la règle du barycentre dans les systèmes ternaires.

## 1. Représentation spatiale

### a- Triangle de base (compositions chimiques)

Soit un alliage métallique constitué de trois éléments métalliques purs, A, B et C, les fractions molaires de ces composants seront portées sur deux axes différents et seront coupées à l'origine de ces axes. Pour déterminer la composition chimique d'un alliage ternaire, on utilise le triangle de Gibbs, qui présente les trois métaux purs à ces extrémités. Les triangles de composition chimique peuvent prendre deux formes différentes: la forme équilatérale et la forme rectangle isocèle

- **La forme équilatérale:** cette forme est présentée sur la figure (2.15)-a. elle est très souvent adoptée. Les côtés AB, BC et CA représentent les trois diagrammes binaires limitrophes, en faisant généralement un angle de  $60^\circ$  entre eux.
- **La forme rectangle isocèle:** Parfois, on utilise le triangle de composition de forme rectangle isocèle dont l'angle droit étant à l'origine des axes comme illustré par la figure (2.15)-b.

En général, les diagrammes d'équilibres de phases ternaires peuvent présenter des domaines de phase en équilibre, qui peuvent être monophasé, biphasé ou triphasé. Ils présentent également des composés définis qui parfois sont considérés comme des corps purs. Il est possible de décomposer le diagramme de phases en deux ou plusieurs triangles adjacents, chacun étant individuellement un diagramme de phase ternaire, comme illustré par la figure (3.16).

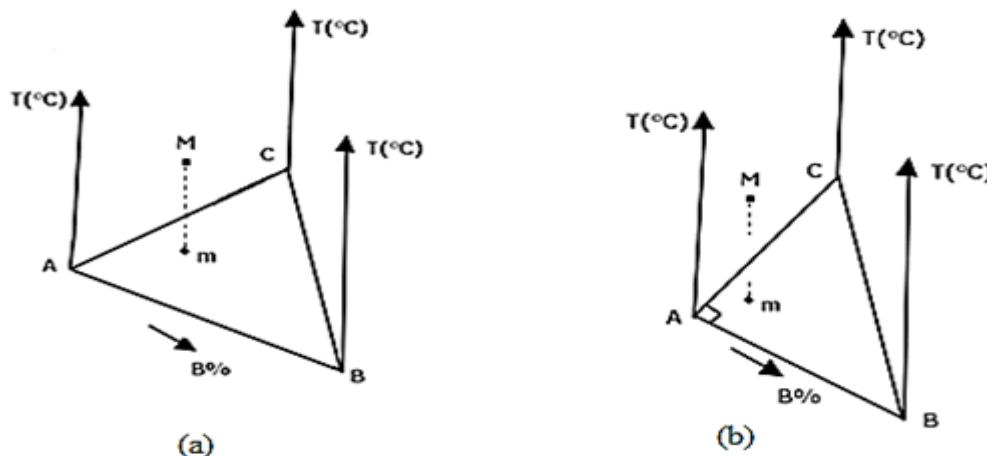


Figure (3.16): Représentation des systèmes ternaires: (a) dans un triangle équilatéral de Gibbs; (b) dans un triangle rectangle isocèle

La projection d'un point représentatif M sur le triangle de base ABC en m. La longueur mM mesure la température. La projection de m sur les côtés du triangle détermine les concentrations des trois constituants d'un alliage ternaire.

Si le diagramme est compliqué dans l'un de ses angles, il est avantageux de prendre comme base un triangle isocèle afin de dilater les échelles de concentration de deux éléments (figure (3.16)).

Les systèmes ternaires peuvent être constitués de composés définis binaires ou ternaires qui peuvent parfois être considérés comme des corps purs. Par conséquent, le système peut se décomposer en deux ou plusieurs triangles adjacents, chacun étant un système ternaire. La figure (3.17) présente quelques exemples possibles de subdivision d'un système en plusieurs sous-systèmes adjacents.

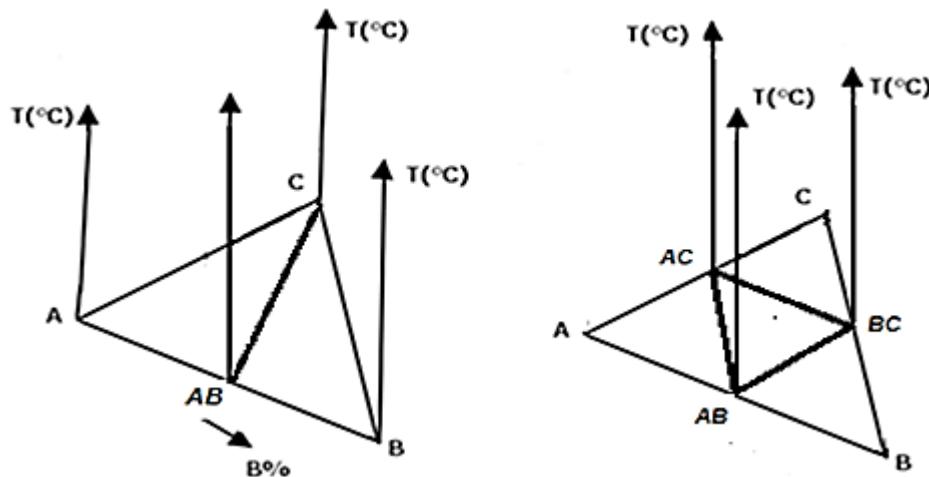


Figure (3.17): Quelques exemples de triangulation d'un système ternaire

Dans chaque sous-système ternaire, il est évident que les angles formés par les axes ne sont plus ceux sélectionnés pour le système global dont les sommets étaient les corps simples. Il est donc bénéfique de maîtriser la lecture d'une composition dans un triangle de composition de toute forme.

Quelle que soit la forme du triangle de composition, l'axe des températures est toujours perpendiculaire à ce triangle et traverse chaque sommet. Ces axes montrent les températures de transformation allotropique et de fusion des métaux purs.

## 2. Représentation plane (2D)

Des représentations qui respectent des règles fondamentales telles que la règle de variance et la règle des segments inverses dans les systèmes binaires, qui est en réalité une variation de la règle du barycentre dans les systèmes ternaires sont utilisées pour étudier les équilibres de phases dans les alliages métalliques ternaires.

Il est plus pratique de représenter le diagramme d'équilibre de phases en projection sur le plan des compositions. Cela facilite la compréhension et des transformations invariantes d'un système ternaire. L'axe des températures est généralement perpendiculaire à ce plan, quelle que soit la forme du triangle de composition. Les températures de transition allotropique et de fusion des corps purs sont représentées sur ces axes. Il existe deux types de représentation plane d'un système ternaire: les coupes isothermes et les coupes pseudo-binaires.

### a- Coupes isothermes

Les coupes isothermes à des températures données dans un système d'équilibre ternaire sont des plans triangulaires qui sont parallèles au plan de base (plan de composition). Les courbes de l'intersection des plans isothermes avec les nappes liquidus et les nappes solidus de diagrammes de phases sont regroupées à une température donnée (figure (3.18)). Le triangle de conjugaison peut également inclure les phases en équilibre et même les invariants eutectiques, péritectiques, ...etc. Les coupes isothermes des systèmes ternaires sont caractérisées par des règles générales telles que:

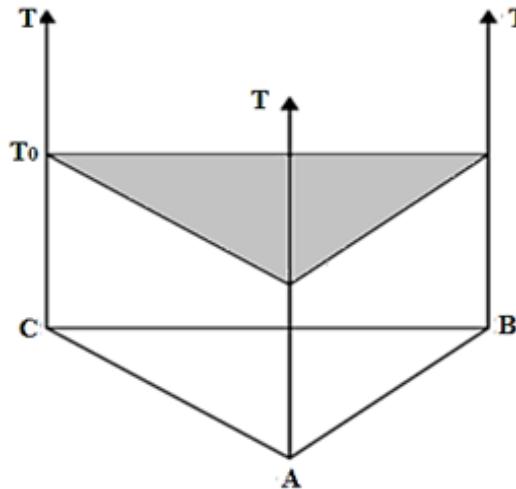
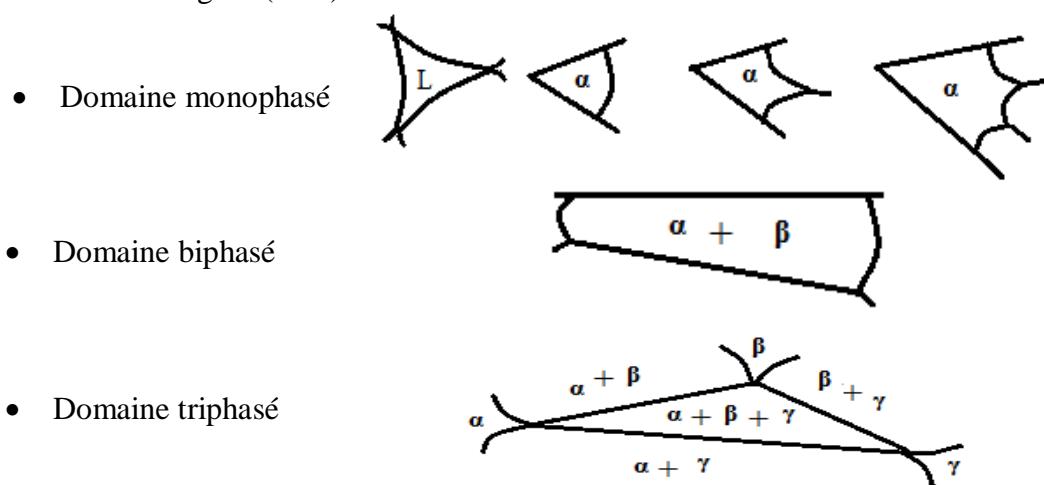


Figure (3.18): Section isotherme d'un système ternaire à la température  $T = T_0$

- ✓ Un domaine monophasé peut être défini par:
  - Un triangle à côté curviligne (généralement au centre de la section isotherme).
  - Un triangle ayant deux cotés rectilignes (angle au sommet égale  $60^\circ$ ) et un côté curviligne,
  - Une région délimitée par quatre ou cinq cotés dont deux sont rectilignes et formant un angle de  $60^\circ$  (aux sommets de la section isotherme).
  - Un domaine monophasé ne peut être adjacent à un autre domaine monophasé. Il est obligatoirement entouré de domaine biphasé sur les côtés et triphasé aux sommets.
- ✓ Un domaine à deux phases est limité par quatre cotés dont deux sont obligatoirement rectilignes et n'est pas forcément parallèles.
- ✓ Un domaine à trois phases est toujours limité par un triangle à côtés rectilignes; chaque côté est adjacent à un domaine à deux phases et chaque sommet est en contact avec un domaine à une phase. La forme des différents domaines d'un système ternaire est représentée sur la figure (3.19).



Figures (3.19): Représentation de la forme des différents domaines de phases d'un diagramme ternaire

La relation entre la variance, le nombre de composés et le nombre de phases est connue sous le nom de règle des phases. Si le système est constitué d'un nombre  $\Phi$  de phases où chaque phase contient un nombre  $N$  de composés, avec chaque composé possède sa propre concentration. Dans la phase 1 ( $\Phi_1$ ), on observe les concentrations  $C_1, C_2, \dots, C_N$ . Etant donné que, la somme des compositions est nécessairement égale à l'unité, il n'y a que  $(N-1)$  concentrations indépendantes. Donc, si l'on a une connaissance des concentrations  $(N-1)$ , la  $N^{\text{ème}}$  est déterminée automatiquement. Il est important de calculer les concentrations de  $\Phi$  ( $N-1$ ) afin de comprendre l'ensemble du système, en tenant compte des variables température et de pression. Le nombre de variables à connaître d'un système est donc égal à  $\Phi(N-1) + 2 = \text{nombre de variables}$ .

En thermodynamique, il est démontré que la concentration de constituant chimique 1 dans la phase 1 est en relation avec leur concentration dans la phase 2, qui est ensuite liée à la concentration dans la phase 3, et ainsi de suite. On obtient alors  $(\Phi-1)$  relations thermodynamiques et cela pour chacun des  $N$  produits chimiques considérés. Globalement, le système est gouverné par  $N(\Phi-1)$  relations thermodynamiques. La différence entre le nombre de variables en question et le nombre de relations thermodynamiques, fournit le nombre de paramètres réels à préciser pour définir complètement un système à l'équilibre. Cette différence est la variance,  $u$ , du système.

$$V = \Phi(N-1) + 2 - N(\Phi-1) = N + 2 - \Phi$$

$$V = N + 2 - \Phi$$

La variance d'un système est égale au nombre de composés chimiques augmenté de 2 unités pour la variable et la pression et diminué du nombre de phases. Si tous les produits chimiques sont sous forme condensée, la relation devient plutôt:

$$V = N + 1 - \Phi$$

Pour un système à trois constituants ( $N = 3$ ), la variance réduite est égale à  $4 - \Phi$  ce qui conduit à prévoir quatre cas:

- **Domaine à une seule phase:** le domaine monophasé d'un diagramme ternaire présente une variance égale à 3. Il se trouve au sommet des triangles isothermes et limité par diverses nappes solidus qui correspondent à l'apparition d'une seconde phase dans le diagramme d'équilibre.
- **Domaine à deux phases:** la variance réduite de domaine biphasé d'un système ternaire (A, B et C) est  $V = 2$ . A toute température donnée, chacune des deux phases en équilibre occupe une fraction dans une coupe isotherme.

Soit une phase liquide  $L$  est en équilibre avec une phase solide  $S$ , il existe quatre variables de composition chimique pour définir ces deux phases dans le triangle de composition (plan de base).

On peut choisir dans ce cas  $C_A^S$  et  $C_B^S$  pour la phase solide et  $C_A^L$  et  $C_B^L$  pour la phase liquide. A une température donnée, si on fixe une concentration pour l'une d'entre elles les trois autres sont déterminés.

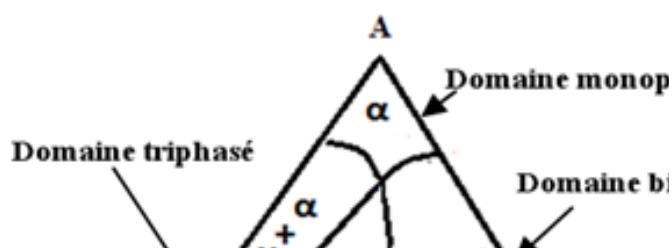


Figure (3.20): Coupe isotherme présentant les équilibres entre les phases.

➤ **Domaine à trois phases:** le domaine triphasé d'un diagramme ternaire est monovariant ( $V=1$ ). Si l'on fixe la température, les trois phases sont donc fixées, elles forment un triangle dont ses côtés n'est pas forcément parallèle aux côtés de triangle de base.

➤ **Domaine à quatre phases:**

Dans ce type de système il existe quatre points représentatifs déterminant les phases en équilibre. Ces phases s'inscrivent dans une section isotherme et elles forment soit un quadrilatère isotherme convexe lorsque chaque phase est extérieure au triangle formé par les trois autres, soit un triangle avec un point intérieur relié aux trois sommets par trois conodes appelé quadrilatère concave.

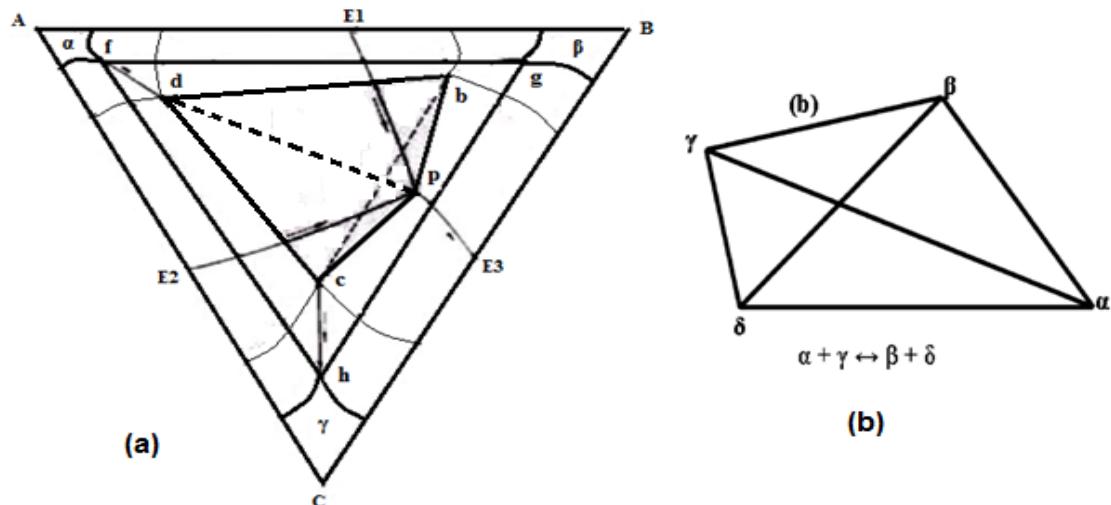
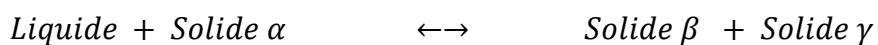


Figure (3.21): La transformation transitoire (a) : Réaction transitoire dans le diagramme polythermal (b) : Réaction transitoire en projection sur le plan des compositions

La projection de ces phases sur le plan de composition est un quadrilatère adjacent à quatre domaines biphasés : pour que les conodes des domaines biphasés ne coupent pas l'invariant quadri-phase, il est nécessaire que ce quadrilatère soit convexe. La réaction transitoire correspond à la permutation du rôle des deux diagonales du quadrilatère, selon la réaction :



Ces quatre équilibres se rejoignent sur le quadrilatère invariant. Les trois équilibres monovariants impliquant le liquide peuvent être chacun eutectique ou péritectique, ce qui engendre huit topographies distinctes pour la surface liquidus.

La réaction transitoire implique l'apparition de deux équilibres monovariants à trois phases aux températures situées en-dessus de l'invariant à quatre phases et deux différentes réactions monovariantes à trois phases en dessous de ce plan.

### b- Coupes pseudo-binaires

Les coupes pseudo-binaires sont des coupes perpendiculaires au plan de base et passant par une droite d'égal titre en l'un des constituants (parallèle à un côté du triangle de base). Le cas le plus général est celui d'une coupe formée d'un composé défini binaire.

On considère un diagramme de phases ternaire  $ABC$  qui contient une seule coupe pseudo-binaire, dont l'un de ces trois binaires contient un composé intermédiaire  $D$ . On considère que les éléments  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont partiellement solubles entre eux à l'état solide en formant trois solutions solides  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  et que le composé intermédiaire  $D$  a une région de solution solide  $\delta$ . Dans ce cas, d'eutectie ternaire présentera cinq phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et le liquide. Le diagramme ternaire sera divisé en deux systèmes  $ADC$  et  $BDC$  comme le montre la figure (3.22).

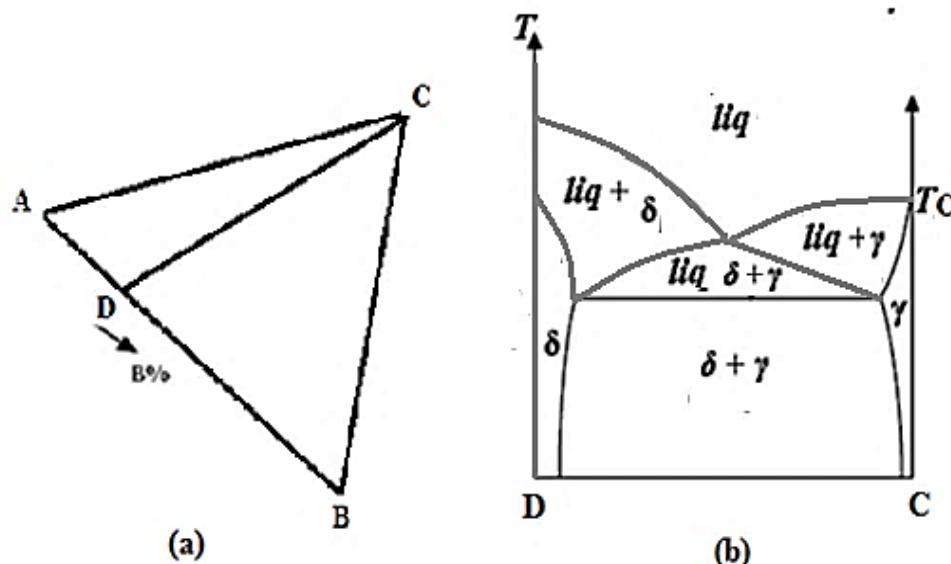


Figure (3.22): Représentation plane de (a) : triangle de base avec coupe C-D; (b) : coupe pseudo-binaire D-C

Le composé  $D$  forme une coupe pseudo-binaire avec l'élément  $C$  qui subdivise le diagramme ternaire en deux sous diagramme et que l'on peut les étudier séparément comme s'il s'agissait de deux diagrammes ternaires indépendants.

La figure (2.21-b) illustre la coupe pseudo-binaire D-C. La section est simple, elle a la forme d'un eutectique binaire.

#### 3.2.3.2. Méthodes et règles d'évaluation de la composition d'un alliage ternaire

##### 1. Méthodes d'évaluation de la composition chimique

La composition chimique d'un alliage ternaire dépend de deux concentrations des deux constituants. Un diagramme température-composition ternaire est à trois dimensions. Une section isotherme est une représentation sur plan d'une température donnée, qui est utilisée pour faciliter la compréhension d'un diagramme ternaire.

Les concentrations  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  respectivement des éléments purs  $A$ ,  $B$  et  $C$  seront déterminées pour définir une phase. Les concentrations sont liées entre eux par les relations suivantes:

- En pourcentage :  $C_X \% + C_Y \% + C_Z \% = 100\%$
- En fraction :  $C_X + C_Y + C_Z = 1$

Pour représenter les concentrations, une grille triangulaire équilatérale dans le plan horizontal est préférable (figure (3.23)). Les concentrations sur cette grille peuvent être analysées de différentes manières. Les distances du point  $M$  aux côtés du triangle  $ABC$  dans un alliage ternaire donné sont proportionnelles aux compositions  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  en éléments métalliques purs  $A$ ,  $B$  et  $C$ . Comme le montre la figure (3.23), les concentrations des éléments  $A$ ,  $B$ , et  $C$  d'un alliage ternaire et proportionnel à la longueur des normales  $\overline{MJ}$ ,  $\overline{MK}$  et  $\overline{MI}$ , qui sont respectivement diminuées sur les côtés du triangle équilatéral  $ABC$ .

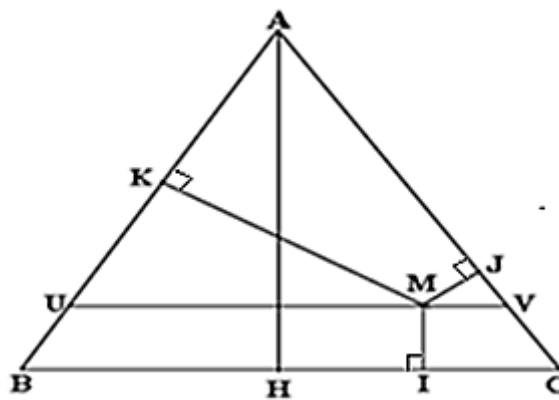


Figure (3.23): Détermination de la composition chimique d'un mélange  $M$ : Méthode des perpendiculaires  $X = \overline{MI}$  (%  $A$ ),  $Y = \overline{MJ}$  (%  $B$ ) et  $Z = \overline{MK}$  (%  $C$ )

L'une des caractéristiques d'un triangle équilatéral est la hauteur  $AH$ , qui est la médiatrice du côté  $BC$ , où la somme des trois distances du point  $M$  aux trois côtés ne dépend pas de sa position dans ce triangle. Conformément au principe des perpendiculaires:

$$\overline{MI} + \overline{MJ} + \overline{MK} = \overline{AH}$$

Si la longueur  $AH$  est prise pour unité de mesure, alors:

$$\overline{MI} + \overline{MJ} + \overline{MK} = 1$$

$X$ ,  $Y$ , et  $Z$  sont les fractions massiques ou atomiques de l'alliage représenté par le point figuratif  $M$ . si l'on utilise les pourcentages, ces valeurs doivent être multipliées par 100 et leur somme est égale à 100.

La figure (3.24) présente la façon de déterminer le pourcentage en élément pur d'un alliage représenté par un point situé à l'intérieur d'un triangle équilatéral de côté égal à 100% dont les sommets représentent les métaux purs  $A$ ,  $B$  et  $C$ .

Supposons que l'orientation des côtés est dans le sens opposé au sens trigonométrique, le pourcentage en chaque métal pur se lit en traçant à partir du point P des parallèles aux côtés dirigées dans le sens des flèches. Ainsi, pour le pourcentage en métal pur A, on trace la parallèle au côté opposé au sommet A, on détermine l'intersection. Elle est représentée sur le côté CA par un segment orienté de C vers A dont l'origine est en C.

L'alliage ternaire donnée par le point figuratif p à pour concentration: 50% de A, 20% de B et 30% de C. La justification de la représentation est basée sur la relation suivante:

$$\%XA + \%XB + \%XC = 100\%$$

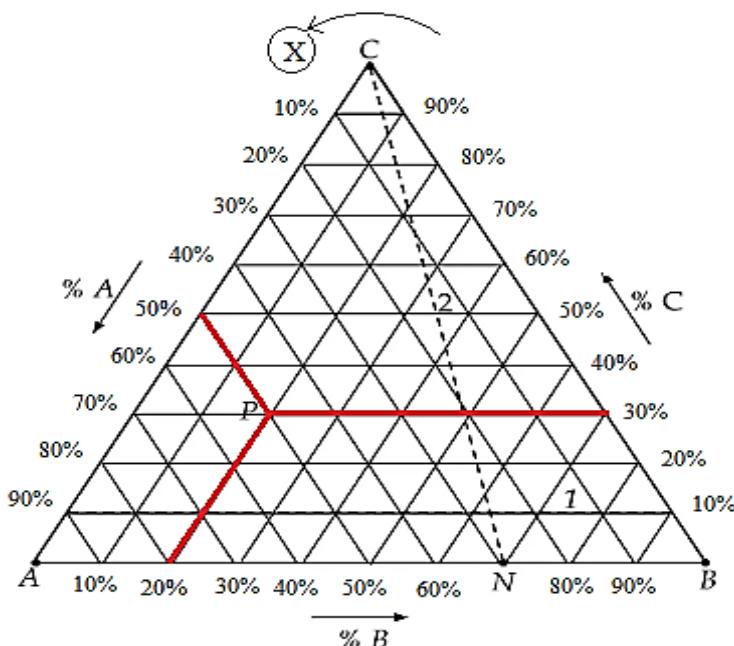


Figure (3.24): Représentation de la composition chimique d'un alliage ternaire

## 2. Règles d'évaluation de la composition en phase d'un alliage métallique

### a- Règle des segments inverses

Dans un domaine à deux phases, pour étudier un alliage ternaire à deux phases, il est possible de sélectionner de manière arbitraire une variable qui détermine les deux phases. Donc, il est possible de modifier la composition et la proportion des phases. La connaissance des conodes est nécessaire pour évaluer la composition en phase d'un système ternaire.

On peut représenter un alliage composé de trois éléments chimiques en utilisant des coordonnées triangulaires qui facilitent la lecture géométrique du diagramme. Les coordonnées des trois compositions ont des poids équivalents. On peut observer un exemple de section isotherme sur la figure (3.25).

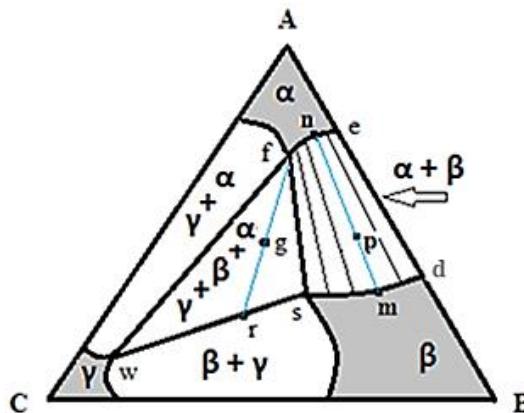


Figure (3.25): Représentation des phases et application de la règle des segments inverses

Les conodes, qui ne se croisent, sont utilisées dans les domaines à deux phases pour relier les points représentatifs des phases en équilibre. Il est possible de calculer les proportions de phases en équilibre en utilisant la règle des segments inverses appliquée à la conode. Prenons l'exemple du domaine biphasé ( $\alpha + \beta$ ) de système ternaire ABC avec une composition globale représentée par le point P, voir la figure (3.25). Les conodes sont tracées de la façon suivante: les deux segments [f, e] et [s, d] sont divisés à un nombre d'unité égal, puis les points sont reliés entre eux.

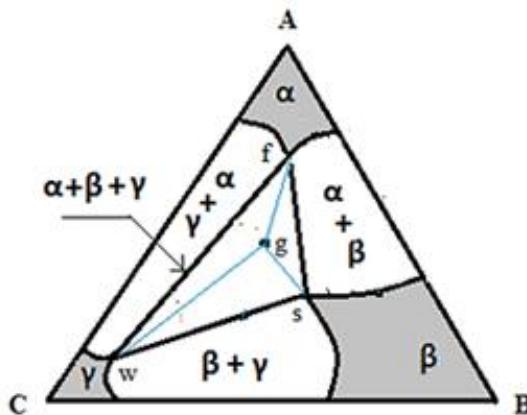
Les droites de conjonction évoluent graduellement et ne sont pas forcément parallèles au côté AB. La droite qui traverse le point P sera prise en compte. Les points n et m représentent l'intersection de la ligne de conjonction, respectivement avec les courbes (f, e) et (s, d). Les coordonnées des phases  $\alpha$  et  $\beta$  qui sont en équilibre sont limitées par ces deux points.

On détermine la composition en phase de l'alliage ternaire P en utilisant la règle des segments inverses décrite dans la section (II.1), tout comme dans le cas des systèmes binaires:

$$\begin{aligned}\% \alpha &= \frac{\overline{mp}}{\overline{nm}} \\ \% \beta &= \frac{\overline{np}}{\overline{nm}}\end{aligned}$$

### b- Règle des surfaces inverses

La figure (2.25) présente un triangle présentant le domaine d'équilibre à trois phases, avec les sommets qui identifient les phases existantes. Ce domaine présente une variance réduite nulle; chacune des trois phases coexistantes présente une composition donnée et est représentée par l'un des points figuratifs f, w ou s.



Figures (3.26): Représentation des phases et application de la règle des surfaces inverses

Il existe deux approches distinctes pour évaluer la composition en phase d'un système ternaire à trois phases: La méthode des segments inverses et la méthode des surfaces inverses. Le point figuratif (g) fournit le pourcentage de chaque phase du système ternaire de la manière suivante:

$$\begin{aligned}\% \alpha &= \frac{\text{surface } < \text{wsg} >}{\text{surface } < \text{wsf} >} \\ \% \beta &= \frac{\text{surface } < \text{fwg} >}{\text{surface } < \text{wsf} >} \\ \% \gamma &= \frac{\text{surface } < \text{fsg} >}{\text{surface } < \text{wsf} >}\end{aligned}$$

### 3.2.3.3. Types des diagrammes ternaires

#### 1- Types des diagrammes ternaires à immiscibilité à l'état solide.

Soit le diagramme ternaire  $ABC$  formé par la combinaison de trois diagrammes binaires avec une transformation eutectique  $AB, BC, CA$ , comme illustré dans la figure (3.27). A chaque composant correspond une surface liquidus qu'on l'appelle nappe liquidus:

- $aE_3EE_1a$ -nappe liquidus de cristallisation primaire de l'élément A.
- $bE_1EE_2b$ -nappe liquidus de cristallisation primaire de l'élément B.
- $cE_3EE_2c$ -nappe liquidus de cristallisation primaire de l'élément C.

Les vallées  $E_1E$ ,  $E_2E$  et  $E_3E$  sont des courbes d'eutectie binaire qui séparent deux nappes liquidus. En un point d'eutectie ternaire, les trois vallées se coupent et la dernière goutte de liquide se cristallise. On détermine à cet endroit la composition chimique de la phase liquide en équilibre avec les trois phases solides et la température de cet équilibre ( $T_E$ ).

On projette sur le triangle de base les courbes d'eutectie binaire et le point d'eutectie ternaire. Les lignes d'intersection des plans isothermes à  $T_1$  et  $T_2$ , avec les nappes solidus, sont projetées sur le triangle de base  $ABC$  afin de fixer le changement de température.

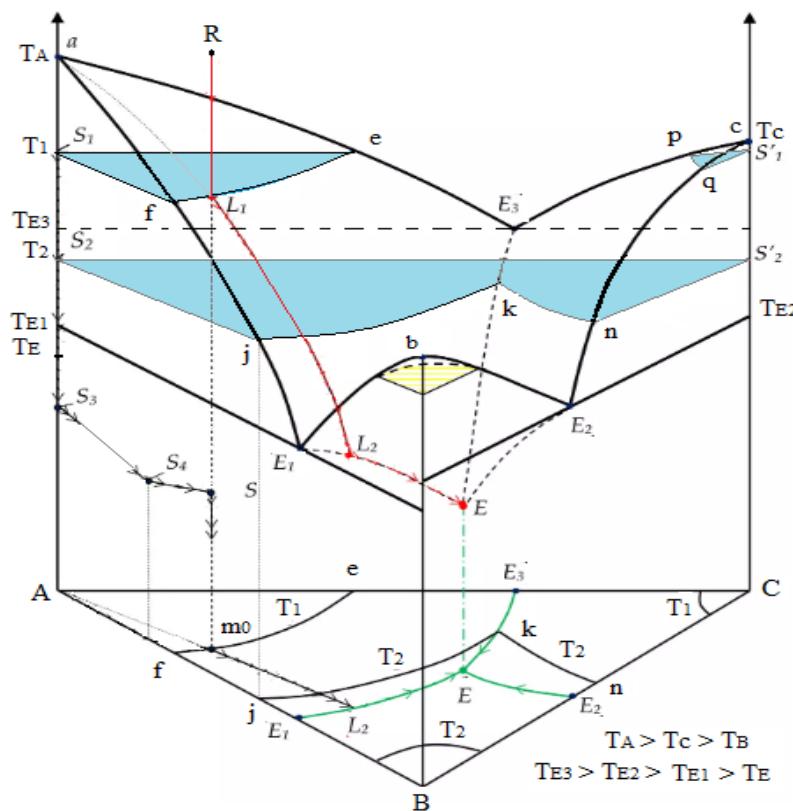
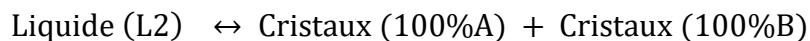


Figure (3.27): Système ternaire avec miscibilité totale à l'état liquide et non miscibilité à l'état solide

Examinons le processus de cristallisation d'un alliage ternaire liquide donné par le point figurative  $m_0$  (projection de point  $R$  sur le plan de base). Le schéma suivant se produit pendant le processus de refroidissement : l'alliage liquide de composition  $m_0$  est refroidi de  $R$  à  $L_1$ . Le processus de cristallisation de A pur commence en  $L_1$  ( $T_1$ ). La composition des cristaux A pur est  $S_1$  (100% A) lorsqu'ils sont déposés à une température  $T = T_1(L_1)$ .

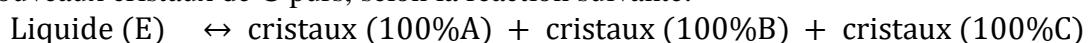
La diminution de la concentration de B et C dans le liquide s'accompagne de l'appauvrissement du liquide en A à mesure que la température diminue. La concentration de ces deux composants change en fonction de la température dans la phase liquide, comme le montre la courbe  $L_1L_2$ , afin de maintenir la condition :  $X_B/X_C$  est une valeur constante.

Au moment où la température atteint  $T_{L_2}$ , avec  $L_2$  est le point d'intersection de la courbe  $L_1L_2$  avec la vallée  $E_1E$ , le liquide de composition situé au point  $L_2$  subit une transformation d'eutexie binaire ce qui donne naissance à de nouveaux cristaux de B purs. la transformation d'eutexie binaire qui se produira est la suivante:



Les composants A et B se séparent à mesure que la température diminue jusqu'au point d'eutexie ternaire E. Selon la courbe  $L_2E$ , la composition de la phase liquide varie avec la température. A  $T = T_E$  se cristallise la dernière fraction de liquide où il y a apparition de la troisième phase riche en élément C.

La transformation qui se produira est une transformation d'eutexie ternaire ce qui donne de nouveaux cristaux de C purs, selon la réaction suivante:



C'est le cas du diagramme Pb-Sn-Bi, tel qu'illustre dans la figure (3.28). L'intersection de la nappe liquidus avec les faces du prisme donne les lignes de liquidus des systèmes binaires Pb-Sn, Pb-Bi et Sn-Bi.

Les trois vallées E1E4, E2E4 et E3E4 se coupent en un point E4 appelé point d'eutectie ternaire à  $T=96^{\circ}\text{C}$  la dernière fraction liquide non transformée de composition: %Pb= 32%, %Sn= 15.5% et %Bi= 51.5% se solidifiée donnant des cristaux solides purs.

Sur le diagramme de phases ternaire Pb-Sn-Bi on reconnaît:

- les systèmes binaires à deux composants (Sn-Bi, Bi-Pb et Pb-Sn) qui constituent les trois faces verticales du diagramme de phases Pb-Sn-Bi,
- les points eutectiques de ces différents systèmes sont:
  - ✓ E1 pour Bi-Pb,  $TE1=136^{\circ}\text{C}$
  - ✓ E2 pour Pb-Sn,  $TE2 = 182^{\circ}\text{C}$

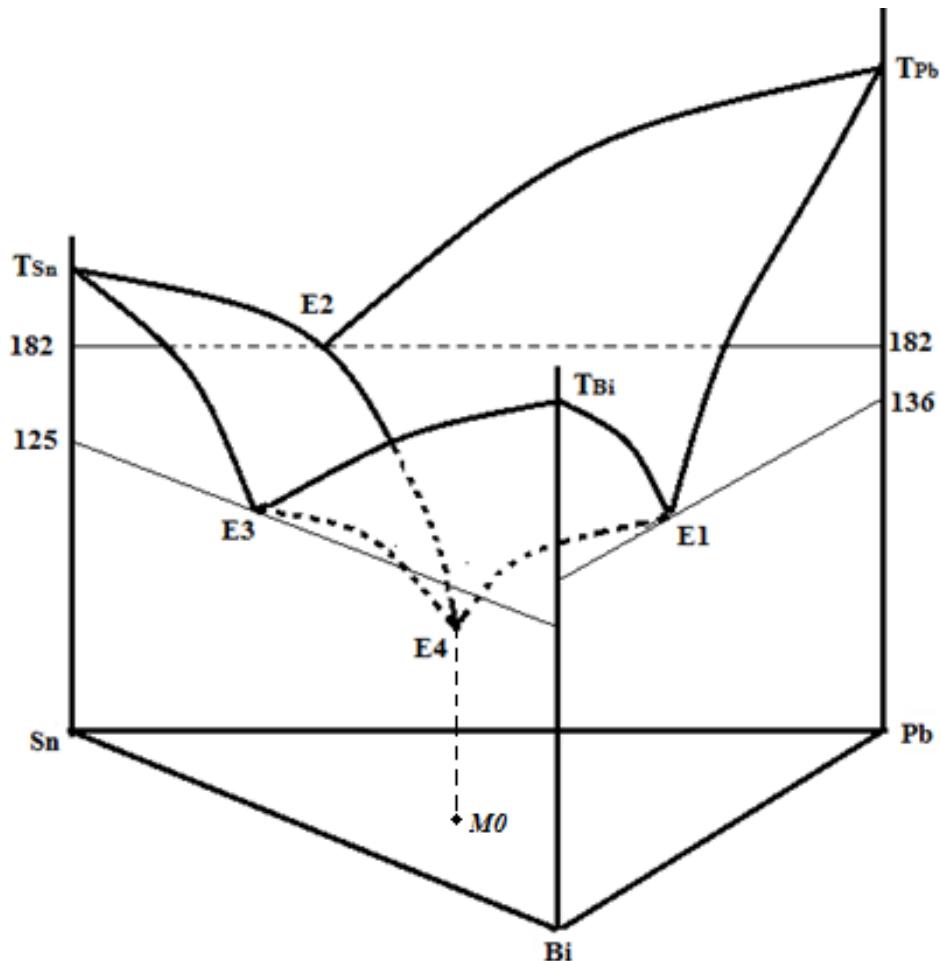


Figure (3.28): Diagramme de phases ternaire des alliages métalliques Pb-Sn-Bi.

- ✓ E3 pour Sn-Bi,  $TE3= 125^{\circ}\text{C}$
- Le mélange d'eutectie ternaire E4,  $TE4 = 96^{\circ}\text{C}$
- La nappe liquidus est formée de trois parties :  $E_1T_{\text{Pb}}$   $E_2E_4$ ,  $E_2T_{\text{Sn}}E_3E_4$  et  $E_3T_{\text{Bi}}E_1E_4$

A  $T = T_{E4}$  quatre phases coexistent, les trois solutions solides Bi, Pb, Sn et le liquide eutectique.

Juste au-dessous de  $T = T_{E4}$ , aucune phase liquide n'existe et le système est totalement solide triphasé (agrégat de trois phases Bi, Pb et Sn).

## 2- . Diagrammes ternaires à miscibilité totale à l'état solide

Soient trois métaux purs  $A$ ,  $B$  et  $C$ , présentant deux à deux une solubilité totale en toutes proportions. En chauffant le mélange de ces trois métaux purs, il se forme une seule phase liquide qui, après avoir complètement refroidie, forme une solution solide monophasée.

Les composants de ce type de système ternaire se cristallisent dans le même système cristallin et leurs diamètres atomiques respectent la règle des 15% de Hund Brothry. C'est le cas du système Pd-Ag-Au. Ces alliages ternaires présentent des surfaces où les courbes liquidus et solidus des systèmes binaires  $AB$ ,  $BC$  et  $CA$  se rencontrent avec les faces du prisme. La combinaison de ces systèmes binaires forme les nappes liquidus et solidus de diagramme ternaires, comme illustrer par la figure (3.29)

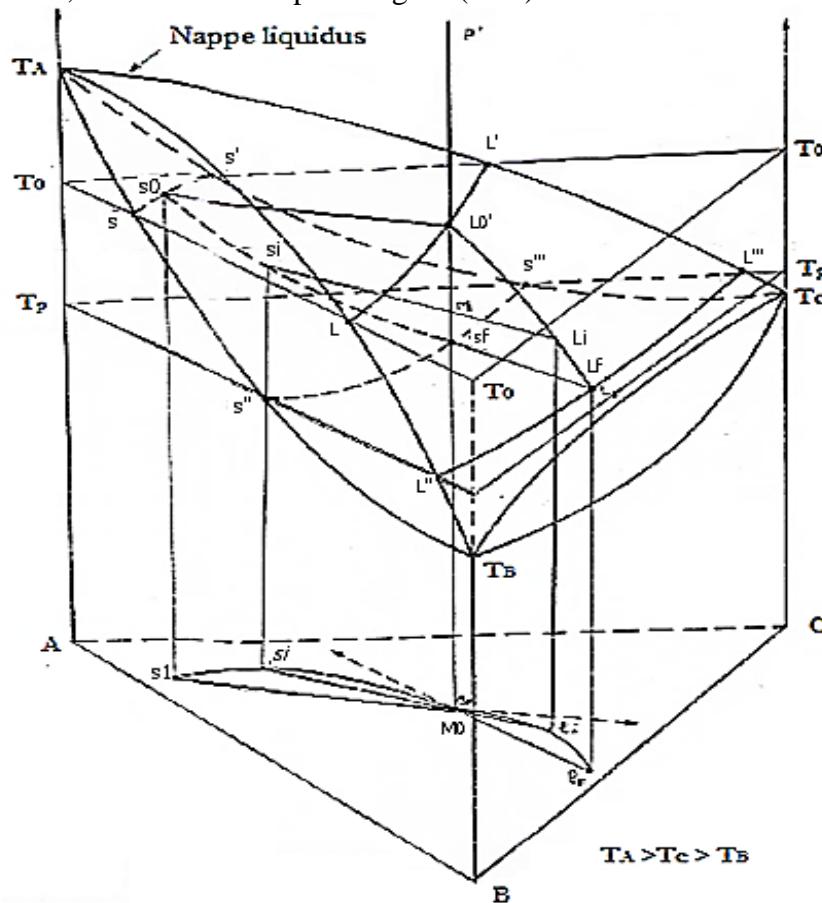


Figure (3.29): Diagramme ternaire avec miscibilité totale à l'état liquide et à l'état solide.

A la température  $T = T_0$ , l'alliage de composition figurative par le point  $M_0$  sur le triangle de base ABC commence à se solidifier en formant des premiers cristaux solides de composition donnée par le point  $S_0$  situé sur la courbe  $(S S')$  (courbe de l'intersection du plan isotherme à  $T = T_0$  avec la nappe solidus).

Le liquide de composition  $M_0$  continue à se solidifier à des températures  $T_f < T < T_0$  en formant des cristaux solides riches en élément A. Ensuite, le liquide s'appauvrit en élément A avec la diminution de la température et sa composition chimique en éléments A, B et C varie suivant l'allure de la courbe  $(L_0'L_f)$ . L'évolution de la composition chimique de la phase solide en fonction de la température suit l'allure de la courbe  $(S_0S_f)$ .

Quand la température de l'alliage atteint le point  $S_f$ , la fraction du liquide non transformée donne naissance des cristaux solides dont la composition est similaire à celle de l'alliage de départ (concentration de point  $M_0$ ). A une température inférieure à  $T_{Sf}$ , l'alliage ternaire est complètement solide et se refroidit régulièrement jusqu'à la température ambiante.

Par la méthode de projection de début et de fin de solidification sur le plan de base ABC, on trace les droites de conjugaison correspondant au liquidus  $[L_0'L_f]$  et au solidus  $[S_0S_f]$  en fonction des intervalles de température.

Les diagrammes binaires limitant les côtés du diagramme ternaire  $ABC$  et l'évolution des coupes isothermes de diagramme ternaire prises dans le sens décroissant de la température sont présentés, respectivement dans les figures (3.30) et (3.31).

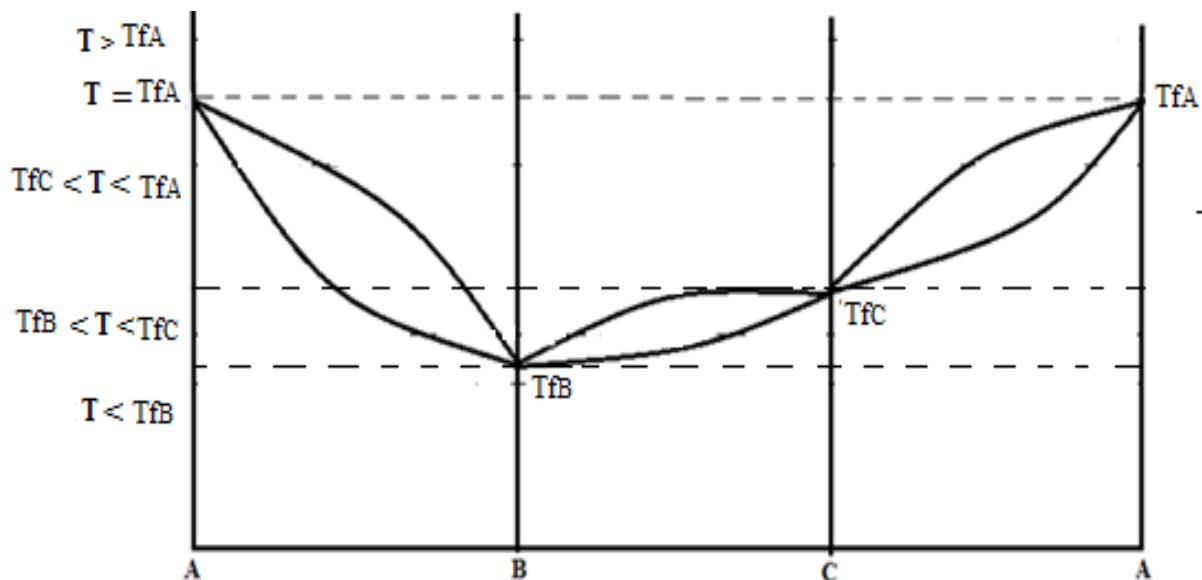


Figure. (3.30): Diagrammes binaires : limite des côtés du prisme de diagramme ternaire  $ABC$ .

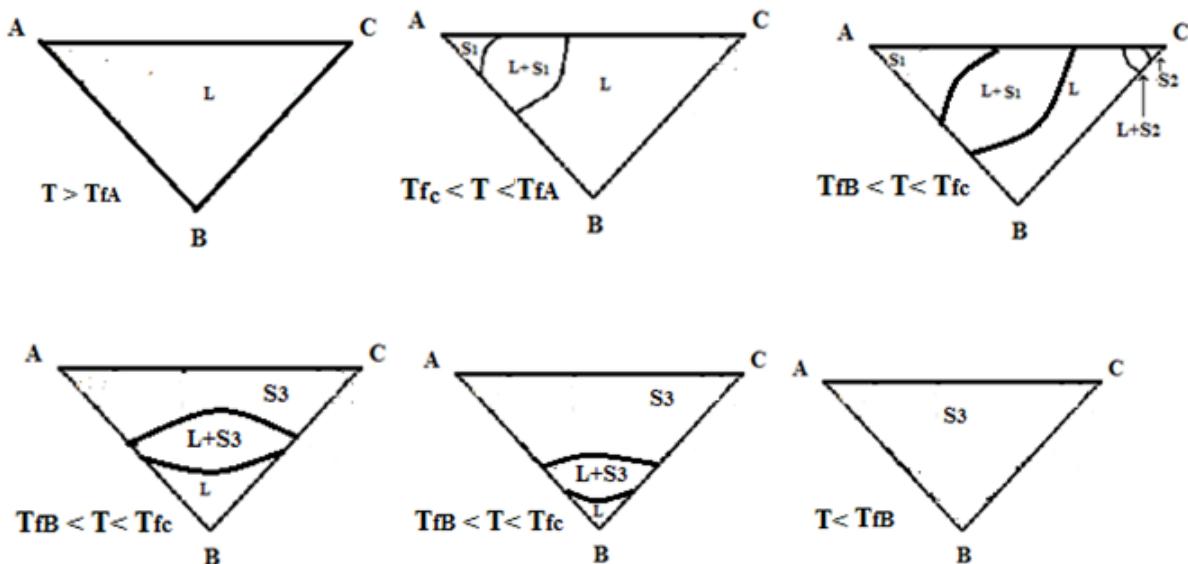


Figure (3.31) : Evolution des coupes isothermes de l'état liquide à l'état solide.

- A la température  $T > Tf_A$ , la coupe isotherme indique la présence d'une seule phase complètement liquide.
- A la température  $Tf_C < T < Tf_A$ , la coupe isotherme indique l'existence d'une phase solide  $S_1$  riche en élément A et une phase liquide  $L$  séparées par un domaine biphasé ( $S_1+L$ ).
- A  $Tf_B < T < Tf_C$ , la coupe isotherme correspondante présente l'apparition d'une nouvelle phase solide  $S_2$  riche en C et des domaines biphasés :  $L+S_1$  et  $L+S_2$ . Le liquide se solidifie en formant de la phase solide  $S_3$  et se dirige vers le sommet B. Le liquide non transformé riche en B se solidifie à  $T = Tf_B$ .
- A la température  $T < Tf_B$ , la coupe isotherme indique la présence d'une seule phase complètement solide  $S_3$ .

### 3. Diagrammes ternaires à miscibilité partielle à l'état solide

#### a- Diagramme de phases ternaire présente un eutectique et deux fuseaux

Une des formes de ce type de diagramme ternaire ABC est donnée par la figure (3.32). C'est une combinaison de deux systèmes binaires AB et AC à solubilité totale à l'état solide, ainsi que d'un système binaire BC avec une transformation eutectique.

La figure (3.33) présente les systèmes binaires AB, AC et BC limitant le prisme de diagramme ternaire. La nappe liquidus et la nappe solidus, qui sont limitées respectivement par les points ( $Tf_A$ ,  $Tf_C$ ,  $E_1$ ,  $Tf_B$  et  $Tf_A$ ) et ( $Tf_A$ ,  $Tf_C$ ,  $P$ ,  $N$ ,  $Tf_B$  et  $Tf_A$ ) et illustrés par la figure (3.34)

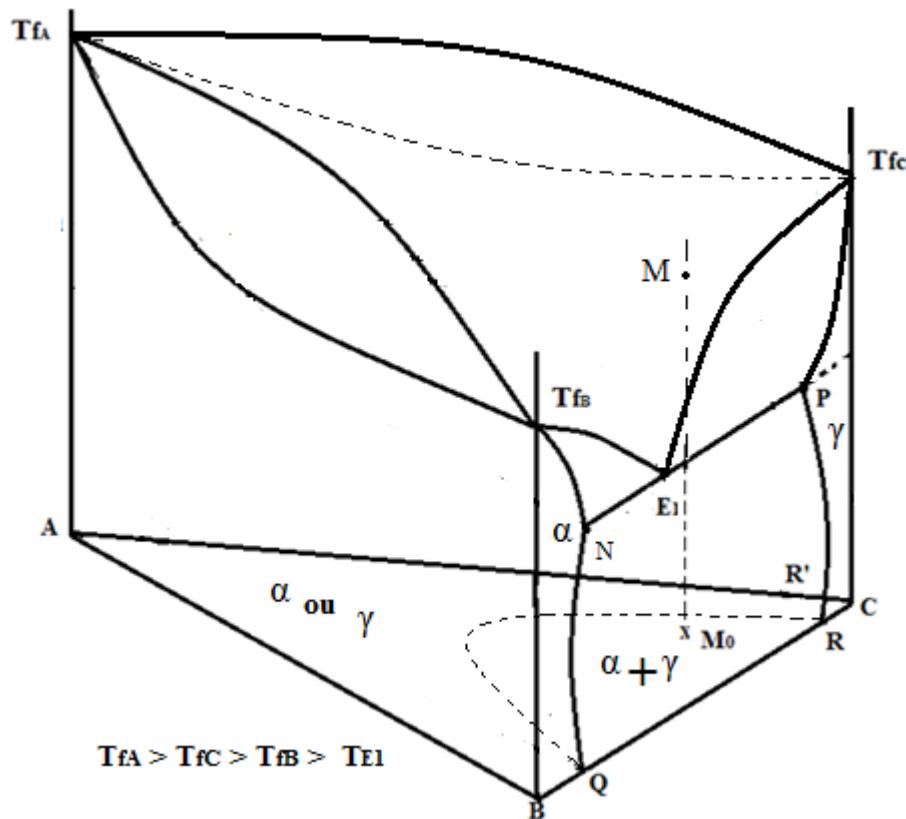


Figure (3.32): Diagramme de phases ternaire présente un eutectique et deux fuseaux

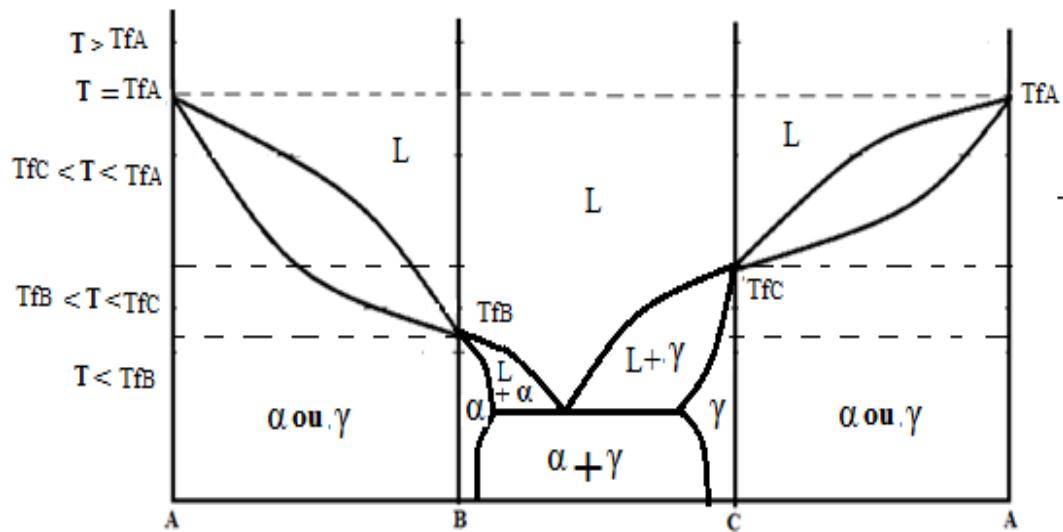


Figure (3.33): Diagrammes binaires limitent les côtés du prisme du diagramme ternaire ABC.

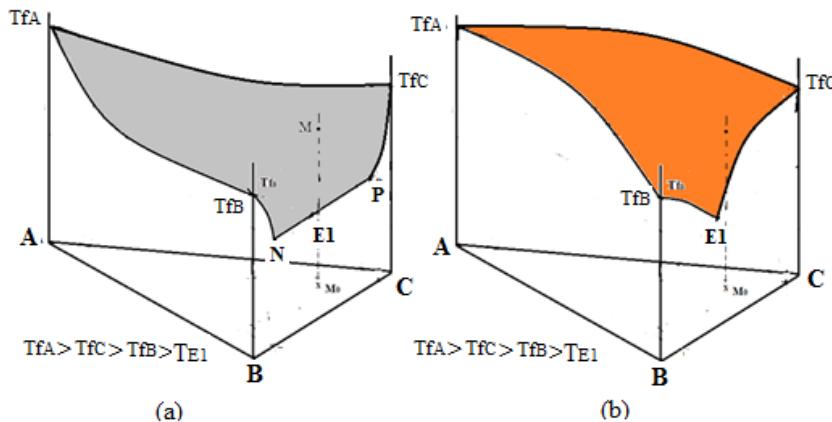


Figure (3.34): Diagrammes présentent: (a) nappe solidus et (b): nappe liquidus

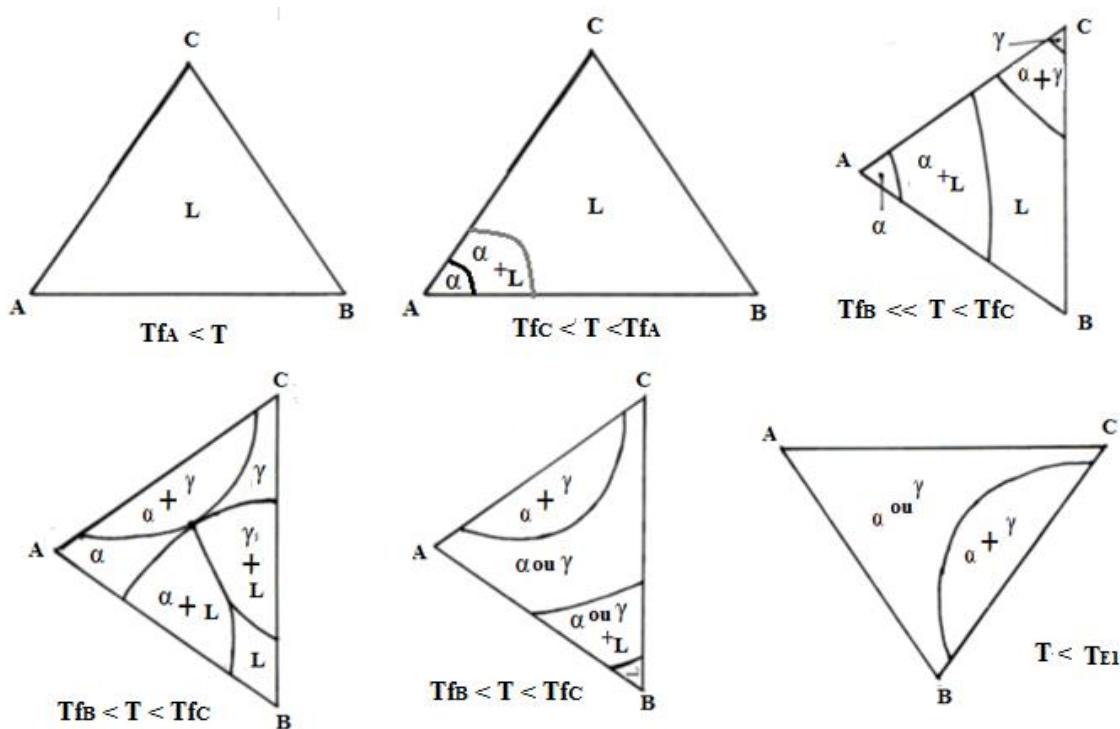


Figure (3.35): Evolution des coupes isothermiques de l'état liquide jusqu'à l'état solide.

La figure (3.35) est une illustration qui montre des coupes isothermiques, dans le sens décroissant de température, présentant la projection sur le plan de base des courbes de l'intersection des plans isothermiques avec la nappe liquidus et la nappe solidus.

- A  $T > Tf_A$  la coupe isotherme indique la présence d'une seule phase complètement liquide.
- A  $Tfc < T < Tf_A$ , la coupe isotherme indique l'existence d'une phase solide  $\alpha$  riche en élément A et une phase liquide L séparée par un domaine biphasé ( $\alpha + L$ ).
- A  $Tf_B < T < Tf_C$ , la coupe isotherme présente la phase solide  $\alpha$  riche en élément A et une nouvelle phase solide  $\gamma$  riche en élément C en plus des domaines biphasés:  $L+\alpha$  et  $L+\gamma$ . Le liquide s'appauvrit en élément A et C avec la diminution de la température en formant la phase solide  $\alpha$  ou  $\gamma$  et devient riche en élément B. Le reste du liquide non solidifie se cristallise à TE1 en donnant deux phases solide ( $\alpha + \gamma$ ).

### c- Diagrammes ternaires à trois binaires avec 2 eutectiques et un fuseau

Soit le diagramme d'équilibre de phases ternaire formé de: le système binaire A-C: avec eutectique  $E_1(T_{E1})$ , le système binaire B-C avec eutectique  $E_2(T_{E2})$  et le système binaire A-B avec solubilité illimitée.

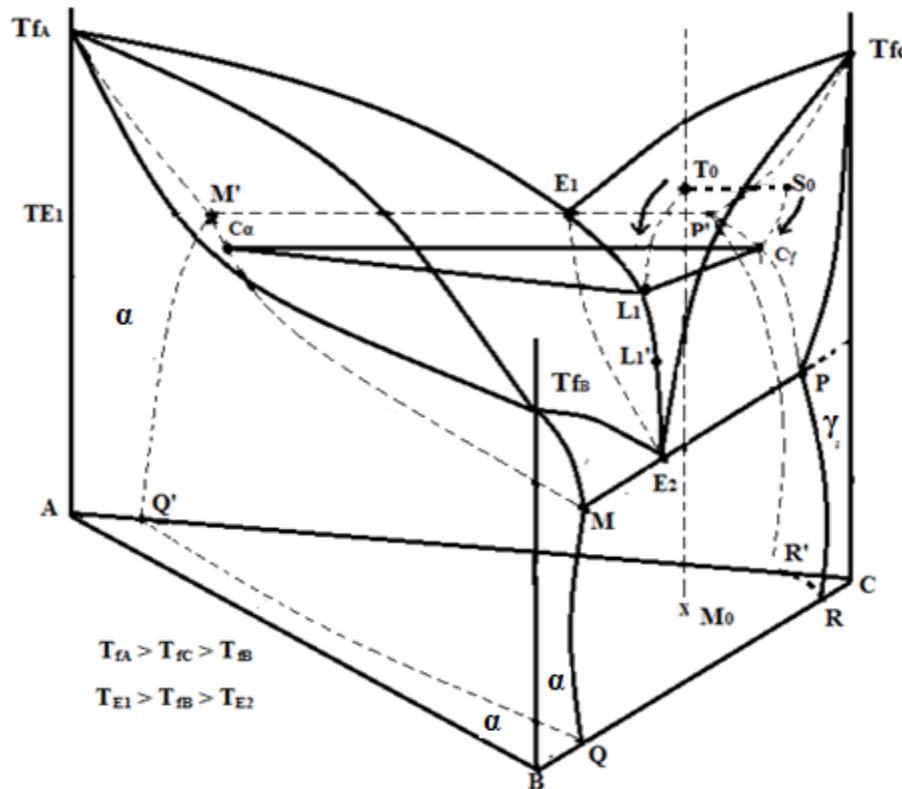


Figure (3.36): Diagramme ternaire avec miscibilité totale à l'état liquide et miscibilité partielle à l'état solide

L'évolution des équilibres solide-liquide pour un alliage de composition type  $M_0$ , qui commence à se solidifier à  $T_0$ , sera la suivante:

- 1) Dans le domaine de température  $T_{L1} < T < T_0$  : le liquide de composition  $M_0$  commence à se solidifier en donnant les premiers cristaux  $\gamma$  de composition correspondant au point  $S_0$ . La solubilité des éléments d'alliage dans la phase solide suit l'allure de la courbe  $S_0C\gamma$  et celle des constituants de la phase liquide suit l'allure de la courbe  $T_0L_1$ . La température  $T_{L1}$  est la température à laquelle les cristaux de la phase solide  $\alpha$  commencent à apparaître.
- 2) Entre  $T_{L1}$  (point où le liquidus de composition  $M_0$  vient toucher la vallée  $E_1E_2$ ) et  $T_{E2}$ , la solubilité des constituants dans la phase liquide suit le profil de la courbe  $L_1E_2$ . Les solutions solides formés sont la phase  $\alpha$  et la phase  $\gamma$  dont les compositions  $C\alpha$  et  $C\gamma$  évoluent suivant l'allure des courbes  $MM'$  et  $PP'$  respectivement
- 3) A la température  $T_{E2}$ , la présence de trois phases en équilibre:  $L_1$ ,  $C\alpha$  et  $C\gamma$ : il se produira la transformation isotherme d'eutexie binaire suivante:



Cet équilibre est donné par le triangle nommé triangle de conjugaison  $\langle L_1 C\alpha C\gamma \rangle$ . Supposons que,  $T_{E1}$  est supérieur à  $T_{E2}$ , la composition de la phase liquide suivra la vallée

$E_1 L_1 E_2$  jusqu'à ce que le triangle soit tel que la droite de conjugaison  $C\alpha C\gamma$  passe par la verticale au point  $M_0$ , voir la figure (3.37). On aura alors un dernier équilibre d'eutexie ternaire :  $L f C\alpha' C\gamma'$ , c'est la fin de la solidification de la phase liquide.

En utilisant la technique des triangles de conjugaison, on peut obtenir l'équilibre des trois phases présentes à chaque température et appliquer la règle dérivée de celle des segments inverses considérée pour les systèmes binaires pour déterminer la proportion de chaque phase. Prenons l'exemple du triangle de conjugaison illustré dans la figure (3.37).

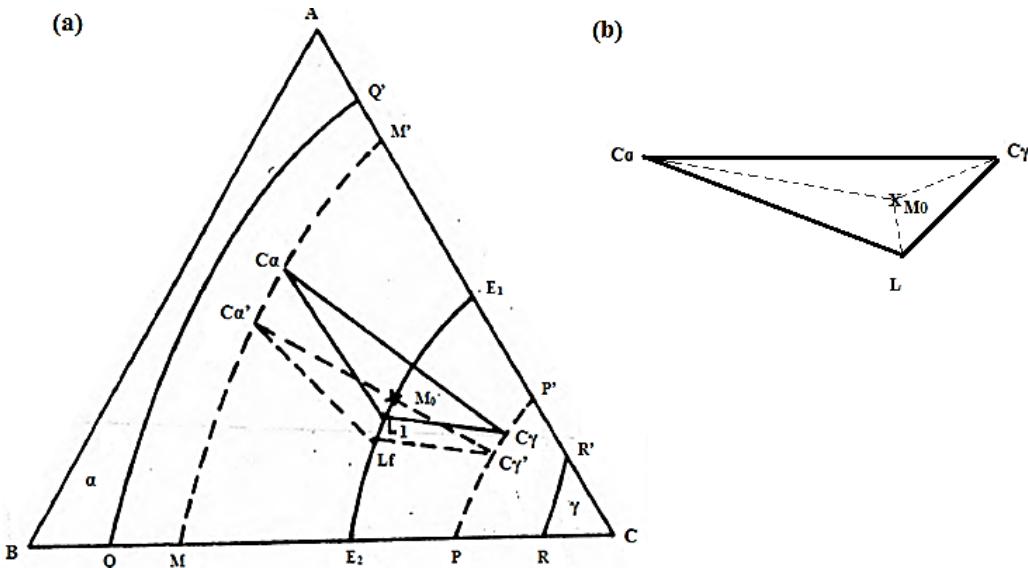


Figure (3.37): (a) déplacement du triangle de conjugaison au cours de refroidissement, (b): méthode du calcul de la composition en phase d'un alliage ternaire

$$\text{Le pourcentage de liquide non transformé} = \frac{\text{surface } < M_0 C\alpha C\gamma >}{\text{surface } < L C\alpha C\gamma >}$$

Des relations analogues peuvent être utilisées pour exprimer que la phase  $\gamma$  est proportionnelle à la surface  $< M_0 L C\gamma >$  et que la phase  $\alpha$  est proportionnelle à la surface  $< M_0 L C\alpha >$ . Lorsque le point  $M_0$  se trouve sur la droite  $C\alpha C\gamma$  dite droite de conjugaison, ceci signifie qu'il ne reste plus du liquide (surface  $< M_0 C\alpha C\gamma >$  est nulle) et les fractions de phases solides  $\alpha$  et  $\gamma$  sont données par la règle des segments inverses appliquée à la droite  $C\alpha C\gamma$  voir la figure (2.36).

La figure (3.38) présente l'évolution des coupes isothermes depuis l'alliage ternaire est à l'état totalement liquide jusqu'à l'état totalement solide.

- A  $T > T_{fA}$ , la coupe isotherme indique la présence d'une seule phase liquide.
- A  $T_{fc} < T < T_{fA}$ , la coupe isotherme indique l'existence d'une phase solide  $\alpha$  riche en élément A et une phase liquide L séparées par un domaine biphasé:  $\alpha + L$ .
- A  $T = T_{E1}$ , le liquide de composition  $E_1$  est en équilibre avec la phase  $\alpha$  et la phase  $\gamma$ , il subit une transformation eutectique.

A  $T_{fB} < T < T_{fC}$ , la coupe isotherme présente la phase solide  $\alpha$  riche en élément A et la nouvelle phase solide  $\gamma$  riche en élément C en plus des domaines biphasés:  $L + \alpha$  et  $L + \gamma$ . Le liquide s'appauvrit en élément B avec la diminution de la température en formant la phase solide  $\alpha$  et  $\gamma$ .

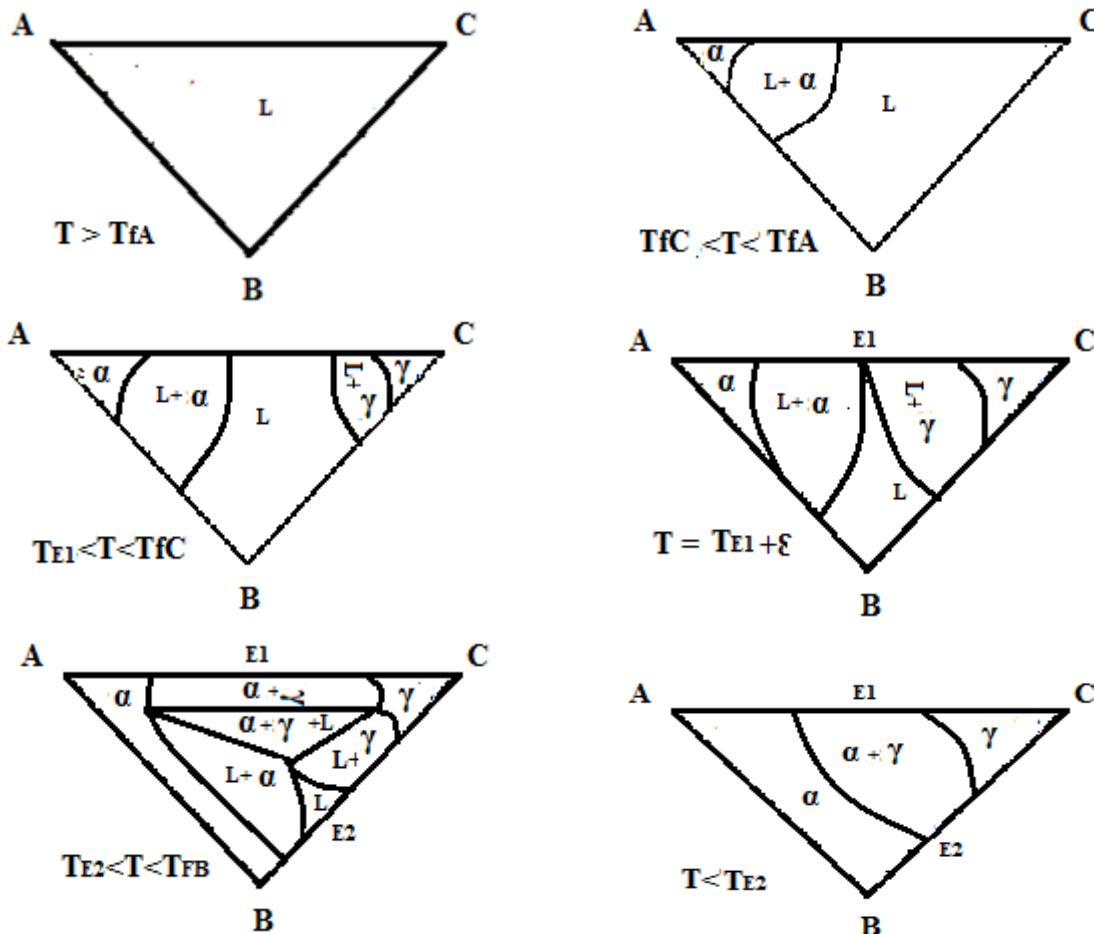


Figure (3.38): Evolution des coupes isothermes de l'état liquide jusqu'à l'état solide.

Les nappes liquidus se coupent au point eutectique  $E_1$  du côté  $A - C$  où le liquide de composition  $E_1$  subi une transformation eutectique à  $T = T_{E_1}$  en donnant deux solides  $\alpha$  et  $\gamma$ .

- A  $T_{E_2} < T < T_{f_B}$ , le liquide s'appauvrit de plus en plus en élément A et s'enrichit en B en se déplaçant vers le côté  $B - C$ . La dernière fraction liquide subi une transformation eutectique à  $T = T_{E_2}$  en donnant les deux phases solides  $\alpha$  et  $\gamma$ .
- A  $T < T_{E_2}$ , les alliages sont à l'état solide: une phase  $\alpha$  riche en A et B, et une phase  $\gamma$  riche en C, ces deux phases sont séparées par un domaine biphasé ( $\alpha + \gamma$ ).

#### d- Diagramme ternaire à trois binaires avec eutectique, péri-eutectique et un fuseau

Dans ce système ternaire, on observe deux diagrammes sur deux faces binaires, avec une transformation eutectique E (TE) et une transformation péri-eutectique Q (TQ) en plus de la troisième face binaire qui représente un fuseau de cristallisation avec miscibilité totale solide et liquide. Sa représentation spatiale est donnée par la figure (3.39).

La nappe liquidus se divise en deux surfaces distinctes qui se rejoignent le long de la vallée d'eutectie binaire PE. Pour un alliage ternaire de composition donnée par le point figuratif  $M_0$  sur le triangle de base  $ABC$ , la cristallisation primaire engendre des premiers cristaux de la solution solide  $\alpha_0$  riches en métal pur C.

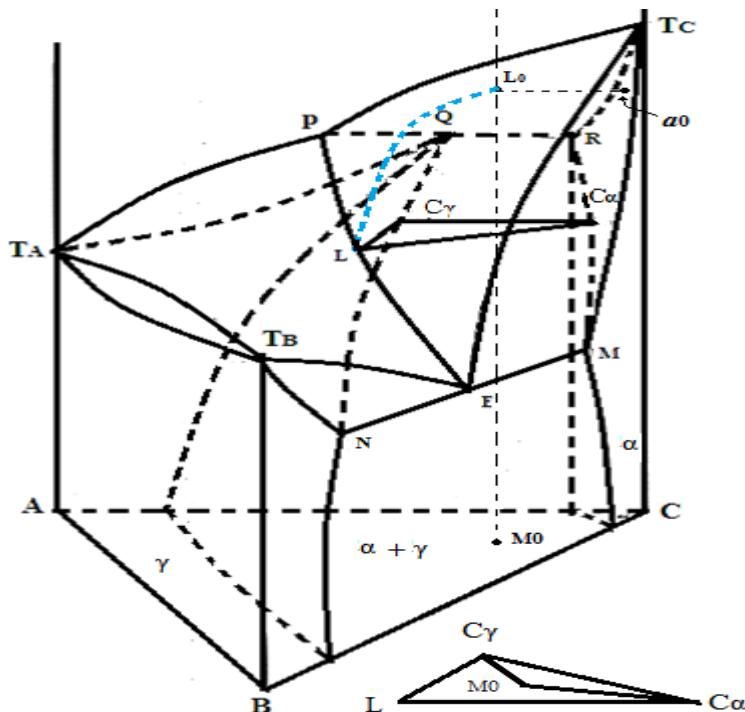


Figure (3.39): Système ternaire avec miscibilité totale à l'état liquide et miscibilité partielle à l'état solide

Au cours de refroidissement, à  $T < T_{L0}$ , le liquide s'appauvrit en élément C et rejoint la vallée de péritectie binaire PE, lieu d'apparition des nouveaux cristaux formant une nouvelle phase  $\gamma$ , sa composition évolue suivant la courbe  $L_0L$ . Ce type de système est intéressant, car, suivant la concentration des alliages, on peut être en présence d'un mécanisme de transformation par transformation eutectie binaire ou bien par transformation de péritectie binaire.

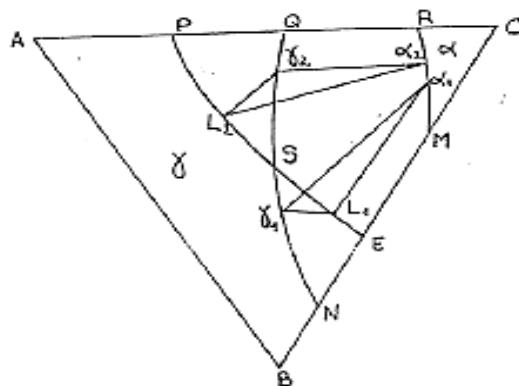


Figure (3.40): Déplacement du triangle de conjugaison au cours de refroidissement

En effet, en projection sur le plan de base ABC les courbes PE et QN (figure (3.40)) peuvent se couper: ainsi, en considérant les triangles de conjugaison qui apparaissent en coupe isotherme, le liquide occupe une position différente vis-à-vis du triangle  $Ca, L, Cy$ : suivant la concentration, le liquide L peut être au sommet d'un angle aigu (lieu d'une réaction péritectique) ou au sommet d'un angle obtus (lieu d'une réaction eutectique). Si la concentration d'un alliage est plus près du système binaire AC, ou du système binaire BC, il y

a une inversion de ces mécanismes. C'est le cas du système Fe-Cr-Ni qui est très important pour la famille des aciers inoxydables. Si la projection de la tangente à la ligne monovariante dans le plan des conodes coupe la conode des points représentatifs des deux solides à l'intérieur du segment, la transformation est eutectique. Si la projection de la tangente à la ligne monovariante dans le plan des conodes coupe la conode des points représentatifs des deux solides à l'extérieur du segment, la transformation est péritectique.

#### e- Diagramme ternaire à trois binaires présentant des transformations eutectiques

Soit le système ternaire ABC est constitué de système binaire A-B: eutectique E<sub>1</sub> (T<sub>E1</sub>), de système binaire A-C: eutectique E<sub>2</sub> (T<sub>E2</sub>) et de système binaire B -C: eutectique E<sub>3</sub> (T<sub>E3</sub>).

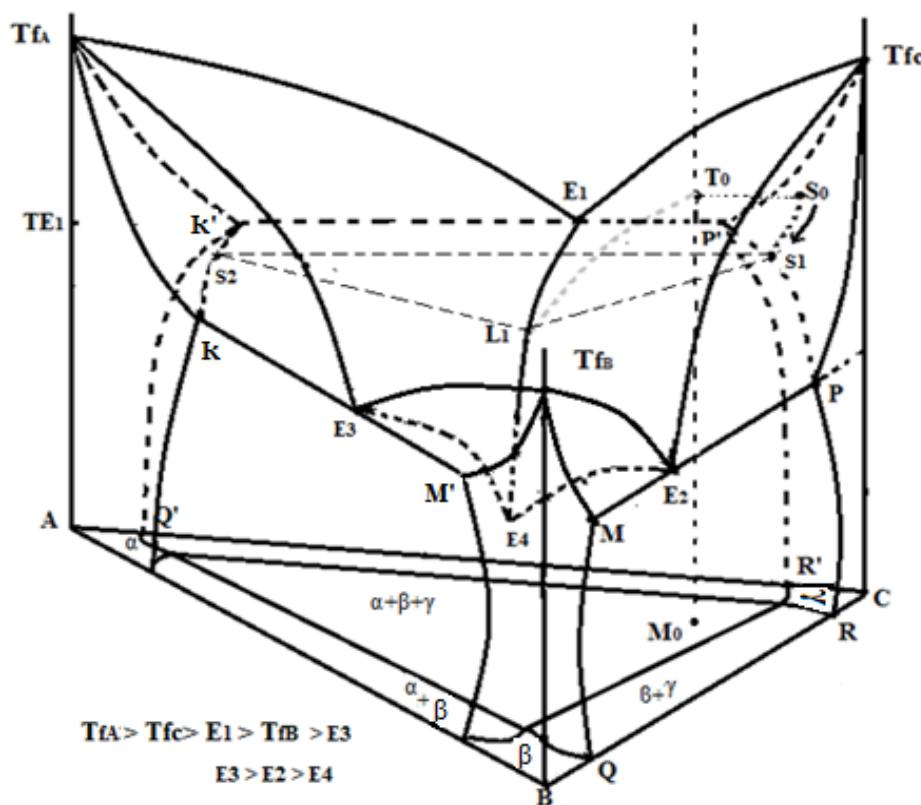
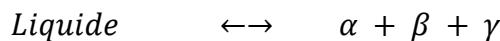


Figure (3.41) : Diagramme à trois binaires présentant 2 à 2 une transformation eutectique

La combinaison des trois systèmes binaires, à miscibilité partielle à l'état solide, met en évidence l'existence de trois nappes solidus et trois nappes liquidus. Ces dernières se convergent deux à deux suivant des vallées d'eutectie binaires vers un point d'eutectie ternaire E<sub>4</sub>. A ce point, le liquide est en équilibre simultané avec trois phases solides. Cet équilibre est nommé équilibre d'eutectie ternaire. Il ressemble à l'équilibre eutectique dans les diagrammes de phases binaires. Une vue dans l'espace de ce système doit tenir compte des nappes de solidus qui s'appuient sur les solidus binaires et sur les paliers eutectiques MP, MK et P'K' voir la figure (3.41). Les trois nappes solidus prennent forme à partir de ces 3 paliers eutectiques. L'intersection de ces surfaces avec un plan isotherme est une droite. Les droites d'intersection ne sont pas forcément parallèles aux plans verticaux du prisme droit.

La projection sur le plan de base de la constitution en phase solide des alliages ternaires est donnée par la figure (3.42). Elle présente les limites des domaines de phase ainsi que les invariantes d'eutaxies binaires  $E_1E_4$ ,  $E_2E_4$  et  $E_3E_4$ .

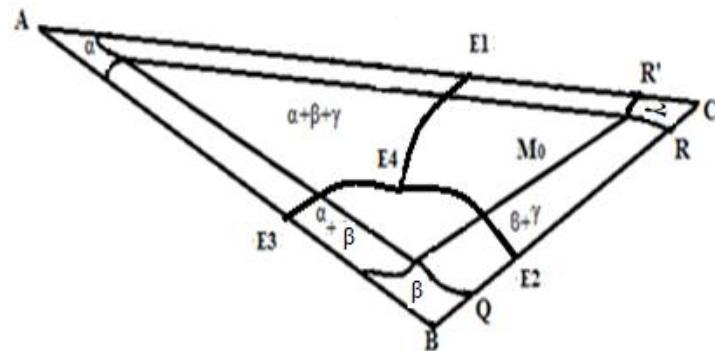


Figure (3.42): Représentation de l'invariante eutexie ternaire sur le plan de base

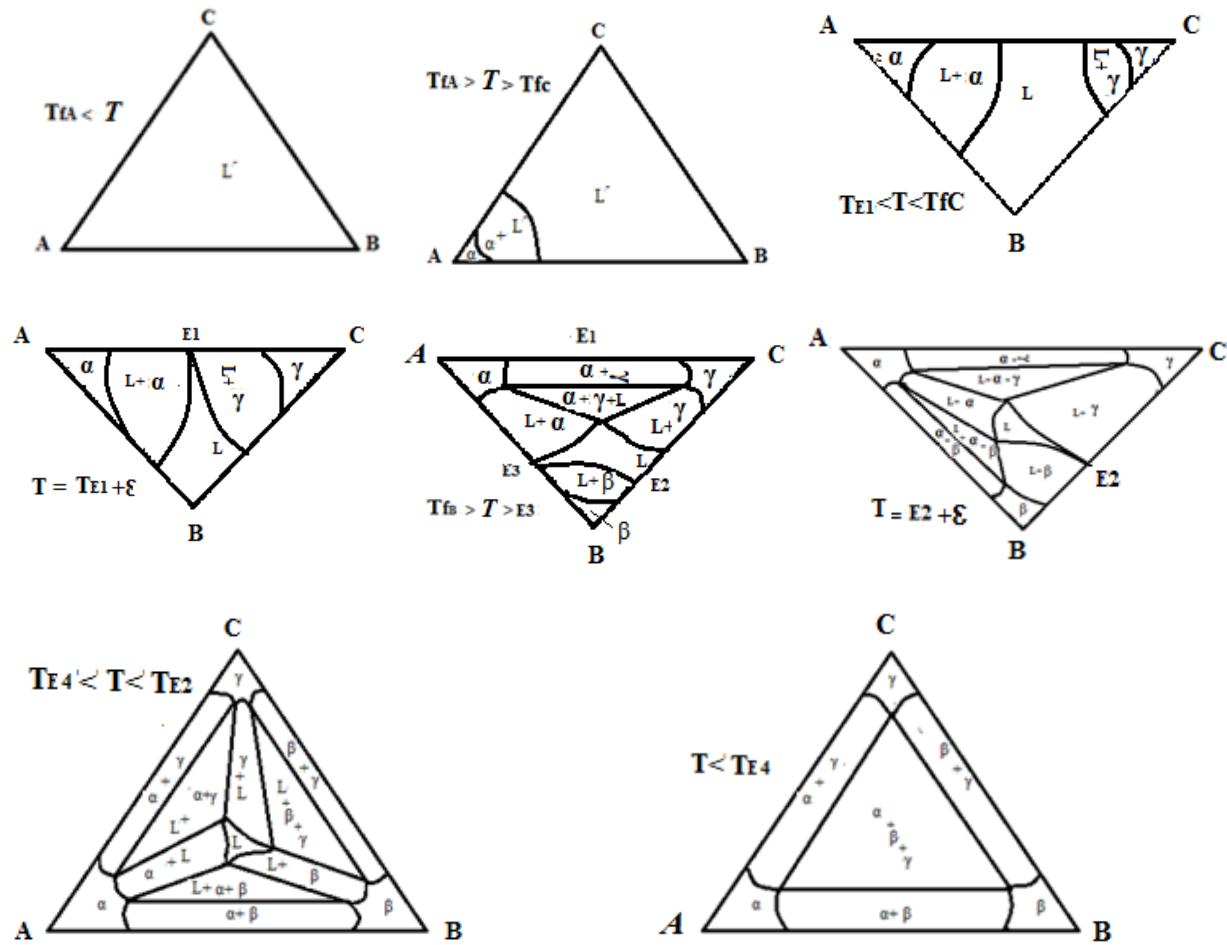


Figure (3.43): Evolution des coupes isothermiques de la phase liquide jusqu'à la phase solide.

### f- Diagramme ternaire à transformation péritectique

C'est le cas des diagrammes ternaires composés de deux binaires avec transformation eutectique et le troisième binaire présentant une transformation péritectique. Ce type de diagramme est présenté sur la figure (3.44). Deux des trois vallées ((P, s) et (s, e2)) sont situées au-dessus du plan isotherme à  $T = T_s$ , la troisième vallée (s, e1) est tout entière au-dessous de ce plan.

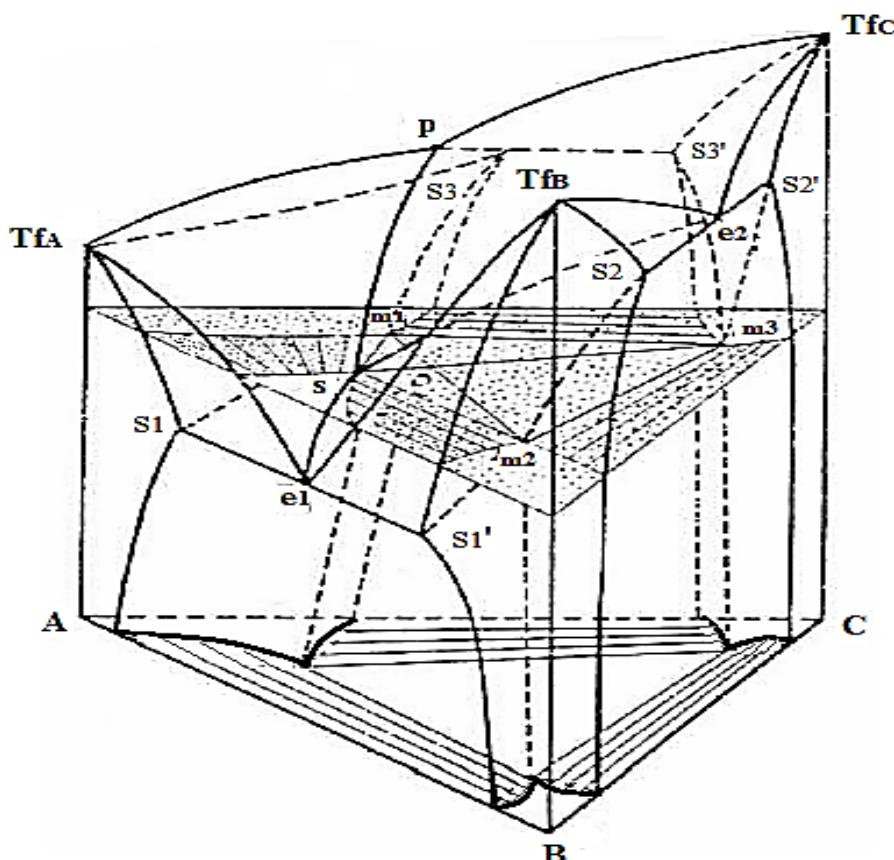
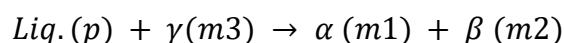


Figure (3.44) : Diagramme ternaire présente une transformation péritectique.

En orientant les flèches dans le sens des températures décroissantes, on obtient la projection présentée par la figure (3.45). Il faut donc admettre que la température de solidification d'un alliage binaire, tel que p ou e2 est abaissée par l'addition d'un troisième élément, tandis que celle de l'eutectique e1 est élevée par l'addition du métal C. A la température du point s, quatre phases sont en équilibre.

Comme la nappe de solidus correspondant à la solution solide  $\alpha$  dépasse vers la droite la nappe de liquidus conjuguée, le point s, qui représente la phase liquide, forme un quadrilatère avec les points m1, m2, m3 qui concernent, respectivement les solutions solides  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Si on soustrait des calories au système formé de ces quatre phases, la réaction qui se produira s'écrit :



Cette réaction se poursuit jusqu'à la disparition de l'une des deux phases réagissantes et elle est totale pour tous les alliages dont les points figuratifs sont situés sur la droite m1 m2.

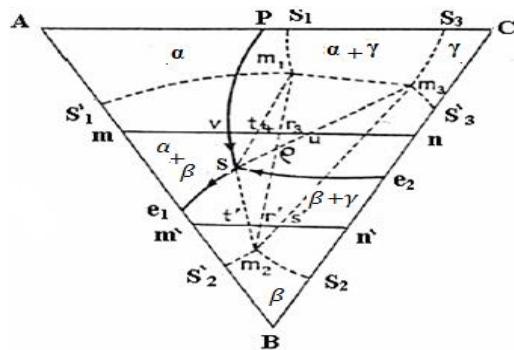
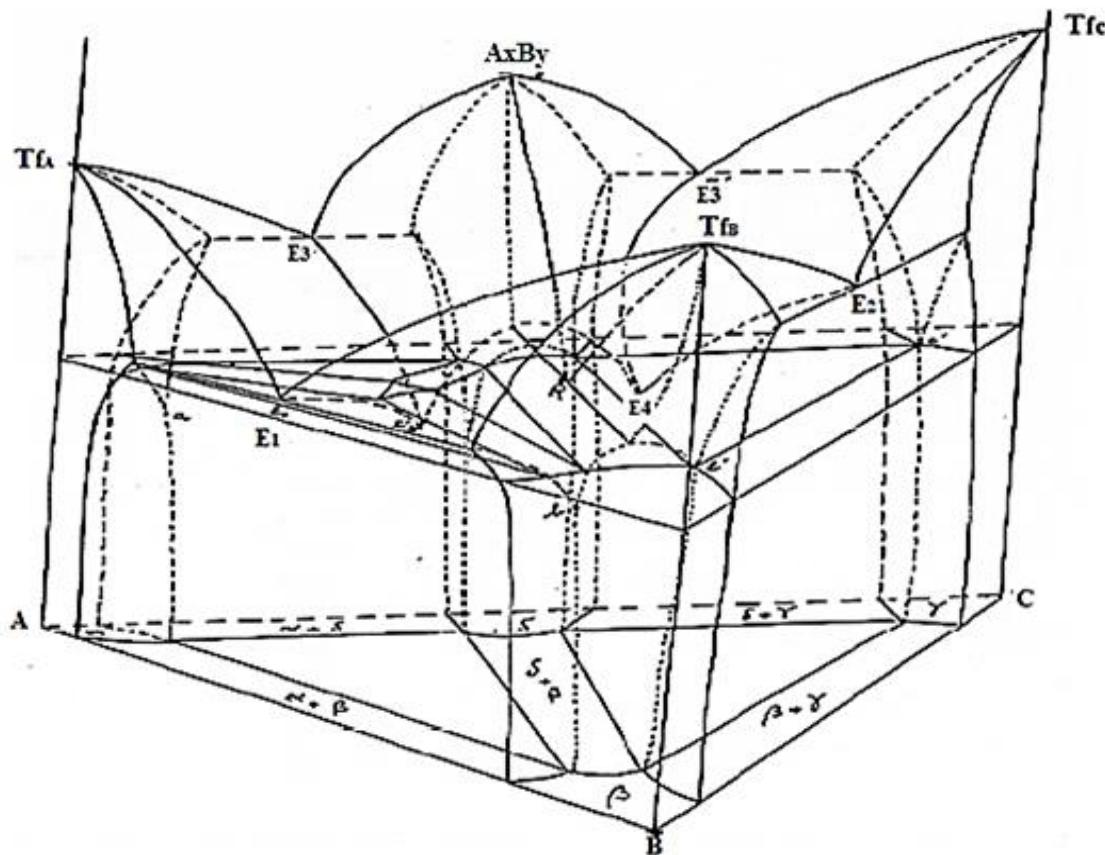


Figure (3.45): Projection des équilibres invariants sur le plan de base

### g- Diagrammes ternaires présentant un composé défini

on utilise des alliages à base intermétallique en raison de leurs caractéristiques de résistance au frottement, de dureté et de résistance à haute température, qui sont supérieures à celles des alliages provenant de solutions solides terminales. En général, la structure des intermétalliques est ordonnée. La présence de composés définis dans les diagrammes de phases le rend très complexe. La figure (3.46) présente une des formes de diagramme de phases ternaires avec un composé défini type  $AxBy$ .

Figure (3.46) : Diagramme ternaire avec un composé défini  $AxBy$

**Chapitre 4 :**  
**Méthodes pratiques d'établissement des**  
**diagrammes de phases**

## Chapitre 4. Méthodes pratiques d'établissement des diagrammes de phases

L'établissement des diagrammes d'équilibre de phases est un œuvre de laboratoire. Il nécessite d'étudier la variation des propriétés des alliages en fonction de la température. Ces variations peuvent représenter par des courbes que l'on cherche à enregistrer directement. Si la courbe présente une fluctuation cela désigne la présence des anomalies qui marquent les points de rencontre des lignes du diagramme avec la verticale correspondant à l'alliage étudié. On peut étudier les propriétés physiques ou mécaniques à température constante en fonction de la composition chimique. Les transformations de phase résultantes désignent les points singuliers sur les diagrammes de phases.

### 4.1 Méthode d'analyse thermique simple (A.T.S)

L'analyse thermique simple ou directe est l'une des techniques employées pour étudier les effets thermiques associés aux changements de phase des métaux et des alliages. Elle repose sur le tracé des courbes de refroidissement : température-temps ( $T = f(t)$ ) ou température-vitesse de refroidissement  $T = f\left(\frac{dT}{t}\right)$ . Elle est utilisée pour l'analyse des transformations liquide-solide, car elle est assez sensible pour relever les effets thermiques liés aux transformations allotropiques qui se produisent à l'état solide. De même, cette méthode est appliquée pour tracer les courbes liquidus et solidus des diagrammes d'équilibre de phases. La conception de ces courbes, lors du refroidissement permet de distinguer les cas suivants :

- a- **Refroidissement sans transformation de phase** : si le matériau ne subit pas de transformation, il se refroidit régulièrement suivant une fonction exponentielle reliant la température et le temps. Elle est donnée par l'expression mathématique suivante :

$$T = T_0 e^{\frac{-Kt}{C}}$$

où K et C sont, respectivement le coefficient de conductivité thermique et la capacité calorifique du matériau traité.

- b- **Transformation à température variable** : l'observation d'un changement de direction de la courbe de refroidissement indique que le matériau a subi une transformation de phase (précipitation d'une solution solide au sein de la phase liquide, ou transformation à l'état solide). Cette modification dans la microstructure du matériau se traduit par un changement de la direction de la courbe de refroidissement température-temps.
- c- **Transformation à température constante** : Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi sous la pression atmosphérique, le changement de phase s'effectue à une température constante appelée la température de fusion. Cette transformation se traduit par un palier dans la courbe de refroidissement. Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande. La

figure (3.3) présente la forme de la courbe de refroidissement des alliages à transformation isotherme

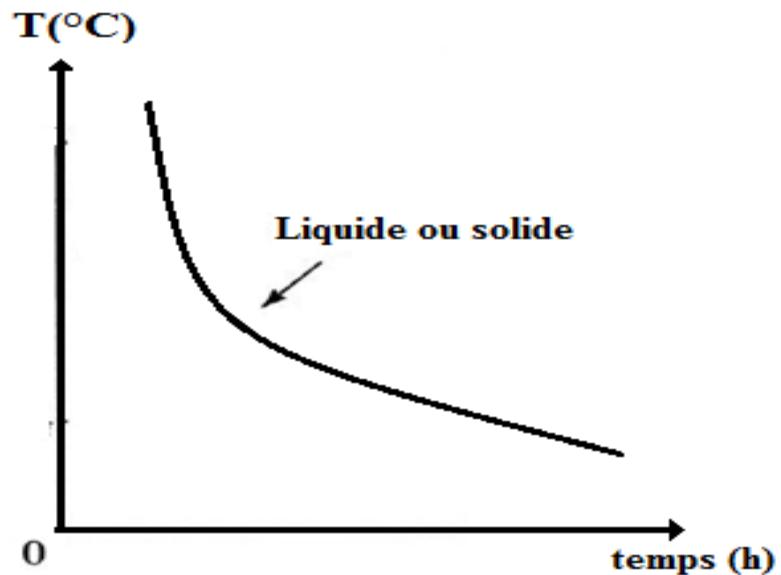


Figure (4.1) : Courbe de refroidissement de l'état liquide ou de l'état solide d'un corps pur

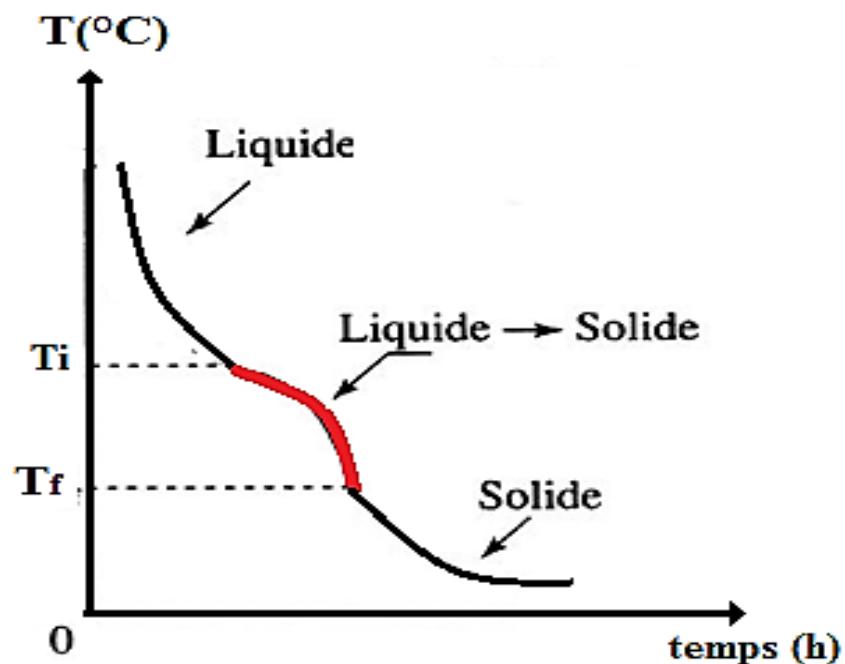


Figure (4.2) : Courbe de refroidissement d'un alliage métallique

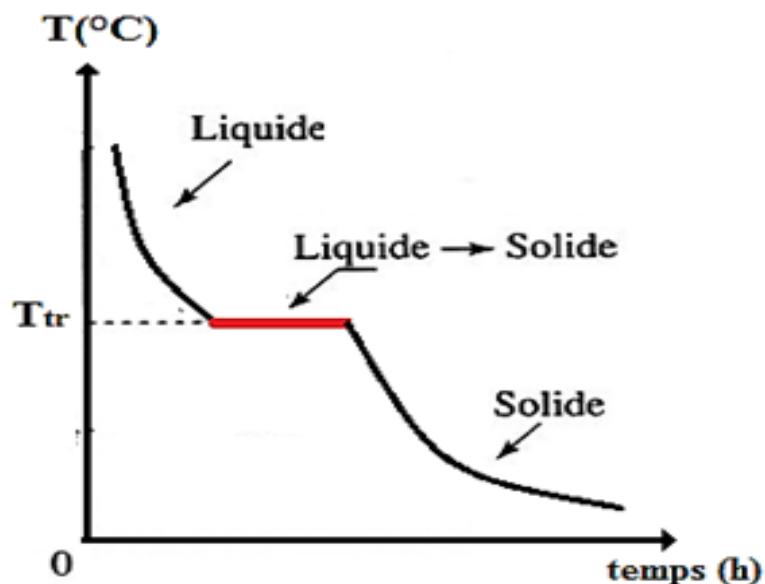


Figure (4.3) : Courbe de refroidissement d'un corps pur

#### 4.2 Méthode d'analyse thermique différentielle (ATD)

Lorsqu'un matériau subit une transformation de phase, ce changement se manifeste par une anomalie en raison de l'évolution de son énergie interne. On peut observer cette anomalie en constatant un dégagement ou une absorption de chaleur. L'analyse thermique différentielle est la méthode la plus facile pour identifier les températures de transformation de phase d'un matériau. Le principe de la méthode est de suivre, l'évolution de la différence de température  $\Delta T$  entre un échantillon et une référence inerte chimiquement, tel que l'alumine. Cette différence de température est mesurée au cours d'un cycle thermique de chauffage ou de refroidissement linéaire par rapport au temps.

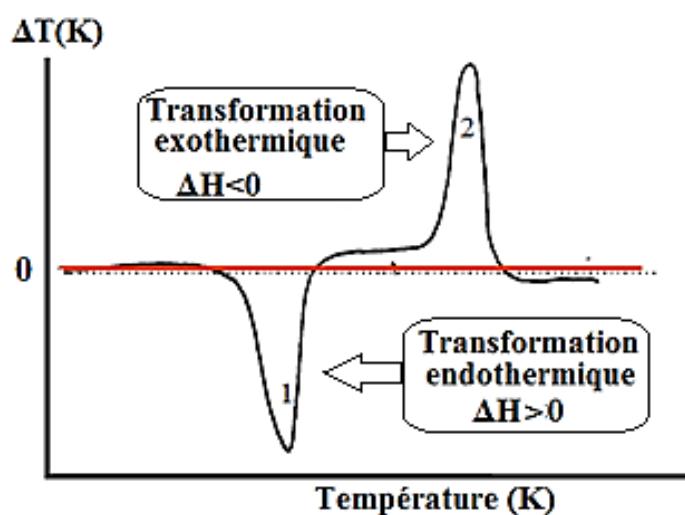


Figure (4.4) : Courbe  $\Delta T = f(T)$  obtenue par la méthode d'analyse thermique différentielle

L'enregistrement de  $\Delta T$  en fonction de la température ou du temps représente le pic d'ATD, pic qui peut être endothermique (la fusion de phase...etc) ou exothermique (la cristallisation, l'oxydation et certaines décompositions) selon la nature de la transformation considérée. Alors, cette méthode permet de tracer les courbes de solidus et liquidus des alliages métalliques.

- d- **Transformation endothermique** : est une transformation au cours de laquelle l'échantillon métallique absorbe de la chaleur venue de l'extérieur. Cette chaleur est comptée positivement ( $\Delta H > 0$ ). C'est le cas de la transformation de fusion (solide  $\rightarrow$  liquide) des alliages, les températures de transformation sont prises au maximum d'intensité des pics car la transformation est considérée comme totale lorsque toute la chaleur a été dégagée, ce qui correspond au maximum du pic (pic2).
- e- **Transformation exothermique** : est une transformation au cours de laquelle un échantillon métallique libère de la chaleur vers l'extérieur. Cette chaleur est comptée négativement: c'est une perte d'énergie ( $\Delta H < 0$ ). C'est le cas de la transformation de solidification (liquide  $\rightarrow$  solide) des alliages, le début de la solidification correspond à la température à partir de laquelle l'effet exothermique apparaît, soit dès que la courbe s'éloigne de la ligne de base (pic1).

#### 4.3 Méthode de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse par calorimétrie différentielle DSC est la plus préférée car elle est à la fois sensible et précise en température et en quantité. Elle est basée sur la mesure du flux de chaleur différentiel entre l'échantillon analysé et une référence inerte soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement linéaires.

Le principe de mesure ressemble à celui de l'analyse thermique différentielle. Il consiste à suivre l'évolution des différences d'énergie en fonction de la température.

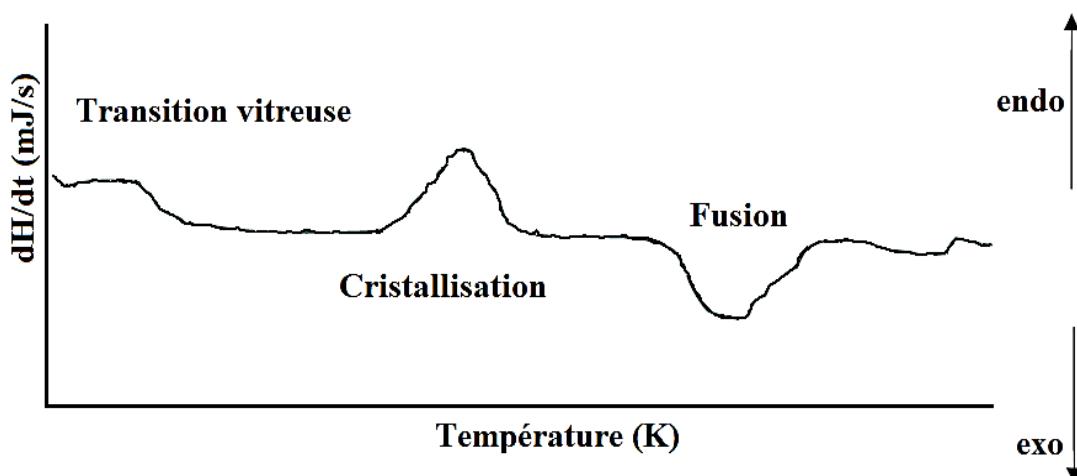


Figure (4.5) : Courbe d'évolution des différences d'énergie en fonction de la température

On utilise deux détecteurs réglés de manière que le matériau de référence inerte subisse les mêmes perturbations de l'échantillon analysé, en mesurant ensuite la différence de flux thermique entre l'échantillon et le matériau de référence pendant que l'on change la température de manière linéaire.

#### 4.4 Méthode d'analyse dilatométrique

La méthode dilatométrique consiste à étudier comparativement la variation dimensionnelle d'un matériau par rapport à un corps qui ne présente aucune anomalie de dilatation (échantillon témoin). On cherche à enregistrer la courbe différentielle:

$$\Delta L = f(\theta)$$

$\Delta L$  : est la différence des allongements de l'échantillon traité et du témoin ;  $\theta$  : est la température repérée grâce à l'allongement du corps témoin.

Le changement dimensionnel linéaire de l'échantillon est mesuré par un système de détection de déplacement précis (tige de poussée ou des capteurs optiques) lorsque le four du dilatomètre est chauffé, refroidi ou maintenu isotherme.

L'enregistrement des variations de longueur d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, détectant ainsi les transformations de phase, y compris les précipitations ou dissolutions de particules

#### 4.5 Méthode de diffraction des rayons X (DRX)

Le dispositif expérimental utilisé est de type Debye-Scherrer utilisant la méthode des poudres. Cette méthode exige que le matériau est poly-cristallin finement broyé et placé sur un morceau d'adhésif double face, collé sur une plaque de verre. Le dispositif consiste d'une table de rotation de l'échantillon, positionné d'un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident et du détecteur faisant un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident de rayons X (Figure (3.7)). La source de rayon X est monochromatique et est produite par un canon à rayons X formé d'une cathode en cobalt produisant un rayonnement à la longueur d'onde  $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ . L'échantillon se trouve dans la condition de Bragg ( $\lambda = 2d \sin\theta$ ).

Les phases sont ensuite identifiées à l'aide des logiciels spécifiques, qui permettent de déterminer le diffractogramme théorique d'un alliage à partir des données cristallographiques des différentes phases de l'alliage

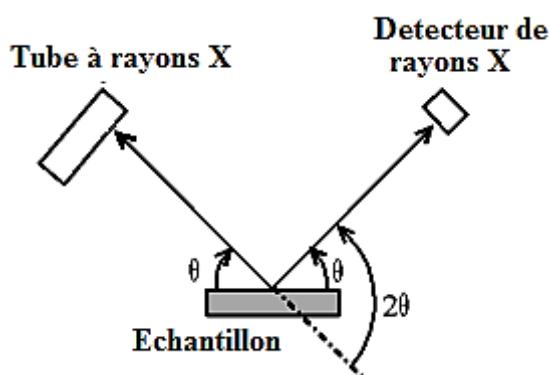


Figure (4.6) : Schéma du montage  $I = f(2\theta)$  de diffraction des rayons X

### 4.6 Méthode d'analyse métallographique

Il est nécessaire de préparer les échantillons pour les analyses métallographiques, chimiques et cristallographiques de manière identique. Tout d'abord, les échantillons sont découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse. Par la suite, les échantillons sont recouverts de résines à chaud ou à froid, en fonction du type d'analyse à réaliser.

Les surfaces analysées sont polies mécaniquement à l'aide du papier abrasif de granulométrie 80 jusqu'à 4000. La finition s'effectuée à l'aide de feutres et de pâte diamantée pour des granulométries varie de 6 à 1 micromètres et attaqués à l'aide d'un réactif chimique avant de l'examiner en métallographie optique. L'observation au microscope optique sera complétée par une analyse au microscope électronique à balayage (MEB).

### 4.7 Méthode d'analyse radiocristallographie

L'analyse radiocristallographie permet la détermination, avec une grande précision, les limites de solubilité à l'état solide. Elle s'applique aux alliages trempés depuis une certaine température, dans le but de figer les phases existantes. Il arrive que les contraintes introduites par la trempe, modifient suffisamment les paramètres cristallins.

### 4.8 Autres méthodes

D'autres méthodes sont appliquées, dont la plupart consiste dans l'étude de diverses propriétés physiques. Parmi ces méthodes on distingue :

- Etude de la résistance électrique, qui sert à déterminer l'étendue des domaines à solution unique par la considération de la courbe : résistivité (ou conductivité)-composition tracée pour une température donnée.
- Les divers essais mécaniques (traction, dureté, choc) permettent parfois de préciser un point particulier d'un diagramme.

### Conclusion générale

Un grand intérêt est porté à l'étude des alliages métalliques et notamment les alliages ternaires. L'étude expérimentale de ces alliages est une tâche très lourde à mettre en œuvre de même, le recours à l'étude de leur diagramme d'équilibre de phases s'avère également très complexe, d'où la nécessité d'étudier ces alliages à travers la connaissance de leur diagramme de phases binaire.

A travers le présent manuscrit, il est possible de décrire les équilibres à deux, trois et quatre phases qui se manifestent dans un diagramme d'équilibre de phases. Même si le chapitre II est suffisamment long pour expliquer les divers diagrammes possibles de ces équilibres, il est loin de mettre en évidence toute la complexité qu'il peut y avoir dans un diagramme ternaire lorsqu'il s'agit de décrire plusieurs transformations isothermes simultanément et de suivre leur progression dans le diagramme. Dans cette partie, j'examinerai en détail les exemples courants de diagrammes de phases ternaires en simplifiant leur compréhension en utilisant des coupes isothermes.

## **Exercices et solutions**

## Exercices et solutions

### Exercice N°1 :

Des essais d'analyse thermique réalisés, sur des alliages métalliques obtenus à partir des composants A et B, ont abouti aux résultats suivants :

Composition (% B)	0	25	50	70	85	100
Tfusion (°C)	600	580	475	400	300	200
T solidification(°C)	600	420	300	250	230	200

1. Etablir le diagramme d'équilibre A-B et indiquer les différentes phases présentes ?
2. Donner la composition et les fractions de phases des alliages 25% B à T=500 °C ?
3. Donner la composition de phase de l'alliage  $x_M = 70\%$  B à T=300°C ?
4. Etablir les courbes de refroidissement des alliages 50% B et 0% A.

### Solution N°1 :

1. Construction du diagramme d'équilibre A-B :

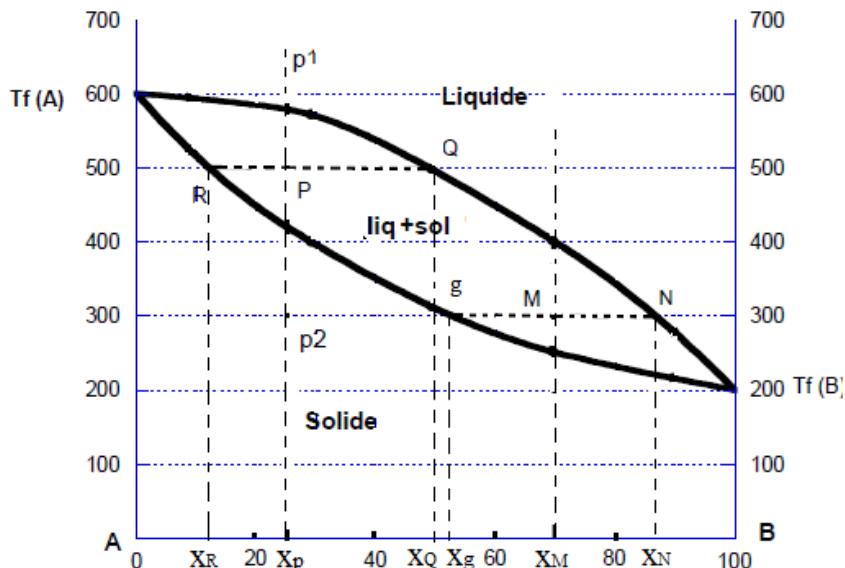


Figure : Diagramme d'équilibre A-B

La courbe  $T_f(A)QNT_f(B)$  est dite liquidus et la courbe  $T_f(A)RLT_f(B)$  est dite solidus , ils marquent respectivement le début et la fin de la solidification de la phase liquide.

2. détermination de la composition et la fraction d'une phase : deux règles permettent d'interpréter et de lire les diagrammes d'équilibre de phases : La règle de la verticale : quand un alliage est représenté par un point figuratif P1 (état liquide), le solide est représenté par un point P2 sur la même verticale quel que soit le trajet P1P2 et la règle de l'horizontale : à une température T, les compositions de phases (liquide et solide) sont données par l'abscisse des intersections de l'horizontale avec les deux branches solidus et liquidus.

**Pour l'alliage 25% B à 500°C** (donné par le point P), cet alliage est constitué de deux (2) phases (liquide + solide). La composition chimique de la phase liquide est : 48% de B et 52% de A. (nous avons pris l'abscisse du point d'intersection avec le liquidus, c'est-à-dire l'abscisse du point Q).

La composition chimique de la phase solide est : 12% de B et 88% de A (abscisse du point R). Par l'application de la règle des segments inverses on détermine la composition en phase d'un alliage donné. Pour l'alliage considéré :

$$\% \text{liquide} = \frac{x_p - x_R}{x_Q - x_R} = \frac{25 - 12}{48 - 12} \times 100 = 36.11\%$$

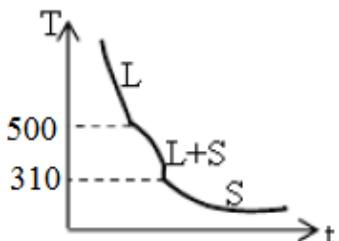
$$\% \text{solide} = \frac{x_Q - x_p}{x_Q - x_R} = \frac{48 - 25}{48 - 12} \times 100 = 63.89\%$$

L'alliage représenté par le point P contient 36.11% de liquide (composé de 48% de l'élément B et 52% de A) et 63.89% de solide (composé de 12% de B et 88% de A).

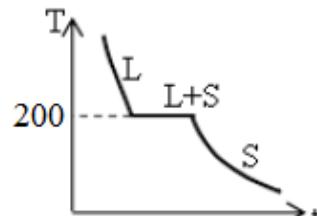
**Pour l'alliage M à T= 300°C :** est un alliage biphasé (liquide + solide) ;

- Composition chimique de la phase liquide : 87% de B et 13% de A, (abscisse du point d'intersection avec le liquidus (point N).
- Composition chimique de la phase solide : 53% de B et 100-53= 47% de A. (abscisse du point L)
- Par l'application de la règle des segments inverses, on détermine la composition en phase d'un alliage donné. Pour l'alliage considéré :
- $\% \text{liquide} = \frac{x_M - x_g}{x_N - x_g} = \frac{70 - 53}{87 - 53} = 50\%$
- $\% \text{solide} = \frac{x_N - x_M}{x_N - x_g} = \frac{87 - 70}{87 - 53} = 50\%$

3)- Courbes de refroidissement :



Courbe de refroidissement de l'alliage  
50% A ou 50% B



Courbe de refroidissement de l'élément pur  
100% B

### Exercice N°=2

Soit un alliage binaire (P) de composition chimique en élément B est de 51%, voir le diagramme de phase ci-dessous :

- Déterminer la variance de chaque domaine de ce diagramme de phase ?
- Que représente les points q, l, s et R ?
- Etudier la solidification totale de l'alliage donné par le point figuratif P ?
- Déterminer la composition en phase de l'alliage à T= 1370°C et à T= 1050°C ?
- Déterminer la composition chimique de chaque phase à T=1370°C ?

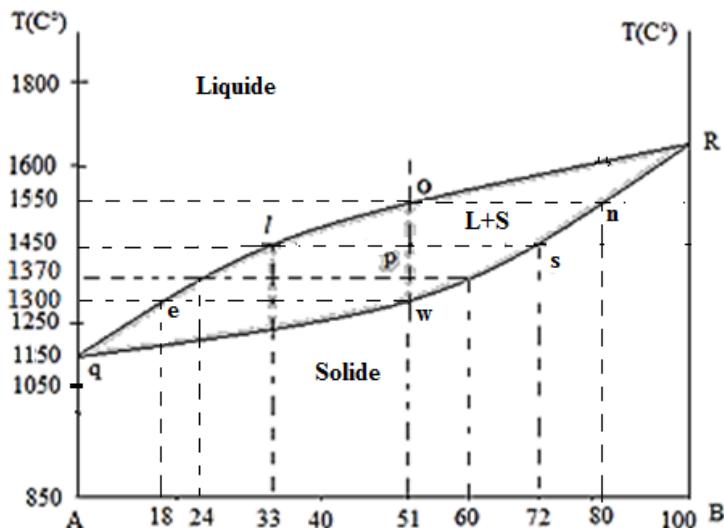


Figure : Diagramme de phases du système binaire A-B

**Solution N°2**

1- La variance d'un alliage métallique est donnée par l'expression suivante :

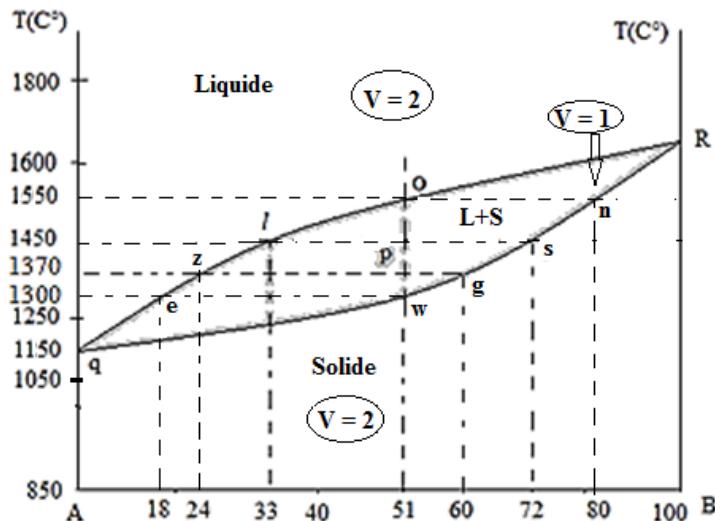
$V = N + 1 - \Phi$  Où N : le nombre de constituants d'un alliage et  $\Phi$  : le nombre de phase.

2- Les points :

- q : représente la température de fusion de métal pur 100% A.
- l : représente le début de la solidification de l'alliage de composition chimique 33% de B et 67% A.
- s : fin de solidification de l'alliage de composition chimique 72% B et 28% A.
- R : point de fusion du métal pur 100% B

3- Etude de la solidification totale de l'alliage P : L'alliage P est de composition 51% en B et 49% en A.

- Au cours du refroidissement et à  $T > 1550^\circ\text{C}$  l'alliage est complètement liquide leur refroidissement se fait sans aucun changement de phase.
- À  $T = T_0 = 1550^\circ\text{C}$ , débute la cristallisation des premières gouttes liquides, donnant des premiers cristaux solides riche en élément B (de composition 80% B et 20% A).
- À  $1300^\circ\text{C} < T < 1550^\circ\text{C}$ , l'alliage est composé de deux phases (liquide + solide) le liquide se solidifie, donnant des cristaux solides qui forment la phase solide. En diminuant la température, la solubilité de A et B dans le liquide varie selon la courbe (O, e), et celle dans le solide varie suivant la courbe (n, w).
- À  $T=1300^\circ\text{C}$ , les dernières gouttes liquides non solidifiées (de composition 18% B + 82% A) se cristallisent formant des cristaux de la phase solide, leur composition est 51% B et 49% B.



- À  $T < 1300^{\circ}\text{C}$  l'alliage p est totalement solide, leur refroidissement est régulier et sans aucun changement de phase.

4- Par l'application de la règle des segments inverses on détermine la composition en phase d'un alliage à  $T = 1370^{\circ}\text{C}$  :

$$\% \text{ liquide} = \frac{xg - xp}{xg - xz} \times 100 = \frac{60 - 51}{60 - 24} \times 100 = 25\%$$

$$\% \text{ solide} = \frac{xp - xz}{xg - xz} \times 100 = \frac{51 - 24}{60 - 24} \times 100 = 75\%$$

- À  $T = 1050^{\circ}\text{C}$ , l'alliage p est totalement solide (100% solide)

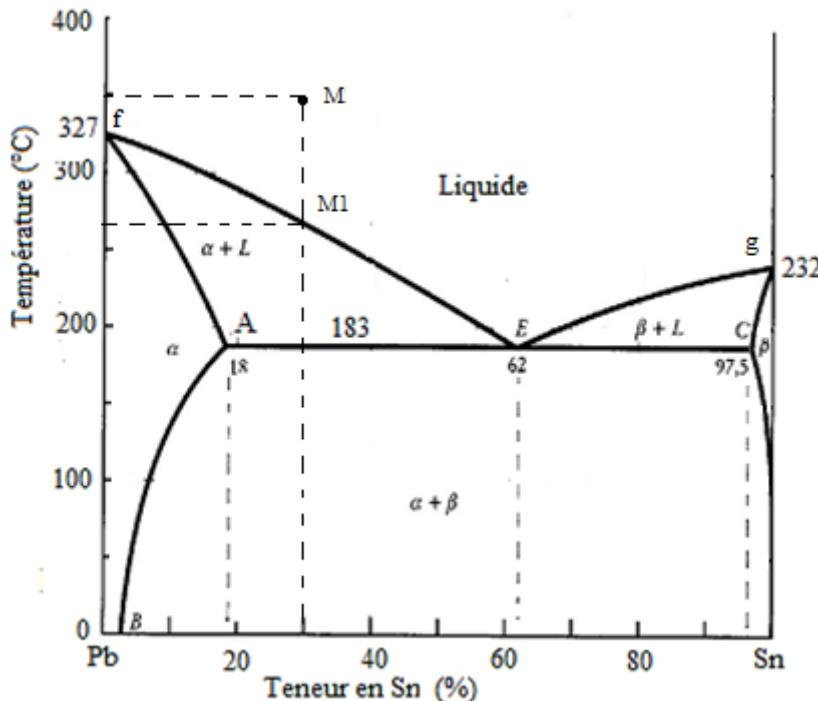
5- À  $T = 1370^{\circ}\text{C}$ , l'alliage p est constitué de :

- la phase liquide de composition  $xz = 24\% \text{ B et } 76\% \text{ A}$
- la phase solide de composition  $xg = 60\% \text{ B et } 40\% \text{ A}$

### Exercice N°3 :

Soit le diagramme d'équilibre de phases des alliages Pb-Sn présenté sur la figure ci-dessous.

- 1- De quel type de diagramme d'équilibre s'agit-il ?
- 2- Que représentent les points : f, g et E ?
- 3- Que représentent les courbes et les lignes : fEg, fA, gC et AEC.
- 4- Déterminer la solubilité limitée de l'étain dans plomb et celle du plomb dans l'étain aux températures  $0^{\circ}\text{C}$  et  $183^{\circ}\text{C}$  ?
- 5- Considérons l'alliage de composition 30% Sn donné par le point figuratif M. Etudier la cristallisation totale de cet alliage ?
- 6- Tracer les courbes de refroidissement des alliages 10% Sn, 30% Sn et 38% Pb ?



### Solution N°3:

- la figure présente le diagramme d'équilibre de phases Pb-Sn avec transformation eutectique.
  - Les points suivants représentent ce qui suit :
    - f : température de fusion du métal 100% Pb,
    - g : température de fusion du métal 100% Sn,
    - E : point de fusion de l'alliage eutectique (62% Sn et 38% Pb),
  - les courbes et les lignes représentent :
    - fEg : la courbe liquidus des alliages Pb-Sn,
    - fA : la courbe solidus de la phase  $\alpha$ ,
    - gC : la courbe solidus de la phase  $\beta$ ,
    - AEC : droite isotherme de la transformation eutectique,
  - La solubilité de l'étain dans le plomb passe de 18% à la température 183°C à 2% environ à la température ambiante. La solubilité du plomb dans l'étain à l'état solide est limitée à 2,5% à la température 183°C (point C)
  - La cristallisation totale de l'alliage à 30% Sn :
    - La solidification de l'alliage de composition 30%Sn commence à  $T = T_{M1} \approx 262^\circ\text{C}$  donnant des cristaux solides de la phase  $\alpha$ .
    - À  $183^\circ\text{C} < T < T_{M1} \approx 262^\circ\text{C}$ , le liquide se solidifie en formant des cristaux solides contenant environ de 10% Sn. La composition du liquide varie selon la courbe liquidus, elle décroît.
    - À  $183^\circ\text{C} + \epsilon$ , température d'équilibre de trois phases : liquide (62%Sn) solide  $\alpha$  (18%Sn) et solide  $\beta$  (97,5%Sn) où la dernière fraction liquide (de composition eutectique 62%Sn et 38%Pb) se transforme en deux phases solides selon la réaction isotherme eutectique suivante :
- $\text{Liquide (62\%Sn)} \rightleftharpoons \alpha (18\%Sn) + \beta (97,5\%Sn)$

La proportion de chacune de ces phases est calculée par l'application de la règle des segments inverses.

- 6- Les courbes de refroidissement des différents alliages sont présentées sur la figure suivante.

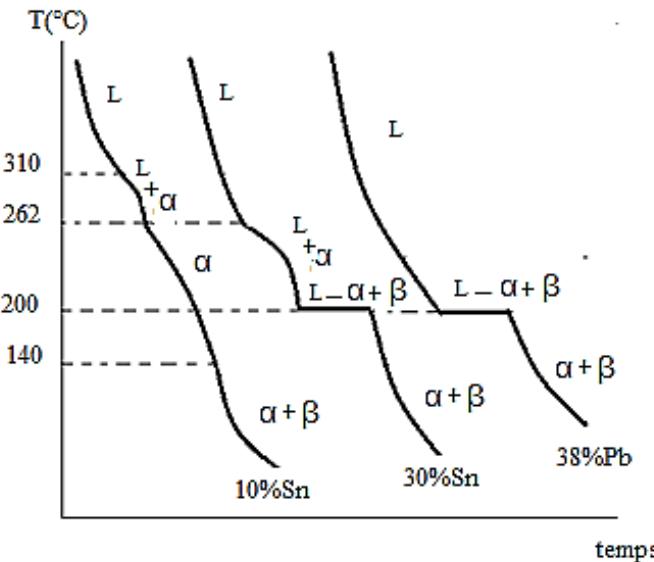


Figure : Courbes de refroidissement des différents alliages.

### Exercice N°=4

Soit le diagramme d'équilibre métastable fer-cémentite présenté par la figure ci-dessous,

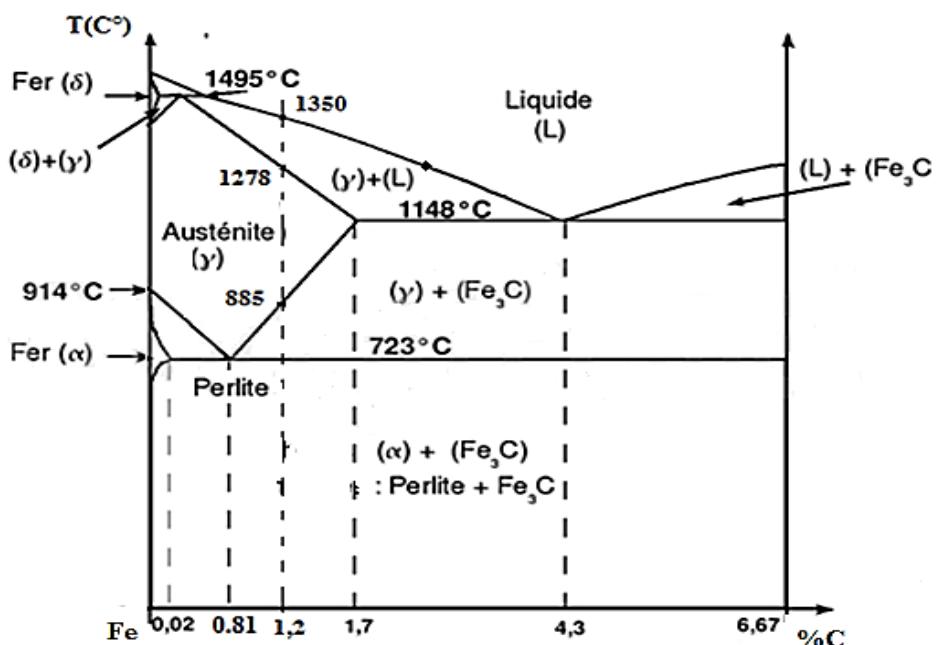


Figure (1) : Diagramme d'équilibre de phases (métastable) fer-carbone

- 1 - Le carbone se combine avec le fer pour former la cémentite (composé intermédiaire  $Fe_3C$ ). Déterminer la concentration du carbone dans ce composé, on donne les masses atomiques :  $M_{Fe} = 56 \text{ g/mol}$ ;  $M_C = 12 \text{ g/mol}$

- 2- Sachant que la perlite est un agrégat de la ferrite et de la cémentite. Déterminer les proportions massiques de la ferrite et de la cémentite dans la phase perlitique ?
- 1- Citer l'ensemble des transformations isothermes dans ce diagramme en donnant les coordonnées de ces transformations ?
- 2- Etudier la solidification de l'alliage à 1.2% de carbone en déterminant leur composition en phase à la température ambiante ?

## Solution •N4

- 1- Le carbone se combine avec le fer pour former la cémentite  $Fe_3C$  selon la réaction :



La concentration du carbone dans la cémentite est :

$$\%C = \frac{M_C}{\sum \mu_i M_i} \times 100 = \frac{M_C}{3M_{Fe} + M_C} \times 100 = \frac{12}{3 \times 56 + 12} \times 100 = 6.67\%$$

Le pourcentage du carbone dans la cémentite est égal 6.67%

- 2- Par l'application de la règle des segments inverses à  $T = 723^\circ C$  :

$$\begin{aligned} \% \text{ Cémentite} &= \frac{0.81 - 0.02}{6.67 - 0.02} \times 100 = 12\% \\ \% \text{ ferrite} &= \frac{6.67 - 0.81}{6.67 - 0.02} \times 100 = 88\% \end{aligned}$$

Alors, 100% perlite = 88% ferrite + 12% cémentite

- 3- Les différentes transformations isothermes sont :
  - a- Transformation péritectique à  $T = 1494^\circ C$  où le liquide réagit avec la ferrite( $\delta$ ) en donnant de l'austénite ( $\gamma$ ).
  - b- Transformation eutectique à  $T = 1148^\circ C$  où le liquide de composition 4.3% C se cristallise en formant de la lédéburite (agrégat de l'austénite eutectique et de la cémentite eutectique)
  - c- Transformation eutectoïde à  $T = 723^\circ C$  où l'austénite se transforme donnant de la perlite (agrégat de la ferrite ( $\alpha$ ) eutectoïde et de la cémentite eutectoïde).
  - d- Transformations allotropiques :  $Fe(\delta) \rightarrow Fe(\gamma) \rightarrow Fe(\alpha)$
- 4- Etude de la solidification de l'alliage à 1.2% C :
  - La solidification de l'alliage de composition 1.2% C commence à  $1350^\circ C$  donnant de l'austénite ( $\gamma$ ).
  - À  $1278^\circ C < T < 1350^\circ C$ , le liquide se solidifie en formant des cristaux solides de l'austénite. La composition du liquide varie selon la courbe liquidus, elle décroît.
  - À  $1278^\circ C$ , fin de solidification de la phase liquide
  - À  $885^\circ C < T < 1278^\circ C$ , l'alliage est totalement austénitique et se refroidi régulièrement sans aucun changement de phase.
  - À  $723^\circ C < T < 885^\circ C$ , l'austénite s'appauvrit en carbone jusqu'à 0.81% par la précipitation de la cémentite secondaire dans la proportion est de  $(1.2 - 0.81)/(6.67 - 0.81) = 6.65\%$
  - À  $T = 723^\circ C$ , la proportion de l'austénite restant est égale  $(100 - 6.65) = 93.34\%$ , elle est de composition 0.81% C se transforme en perlite (agrégat de 88% la ferrite ( $\alpha$ ) eutectoïde et 12% de la cémentite eutectoïde). A cette température la composition en phase de l'alliage est de 82.14% de ferrite eutectoïde et 11.20% de cémentite eutectoïde.

- À  $T < 723^{\circ}\text{C}$ , la composition la ferrite en carbone passe de 0.02% à 0.001% et il y a précipitation de la cémentite tertiaire dans la proportion égale  $0.8214x(0.02 - 0.001)/(6.67 - 0.001) = 0.23\%$
- À la température ambiante, la composition en phase de l'alliage à 1.2%C est la suivante : 6.65% cémentite secondaire, 11.2% cémentite eutectoïde, 0.23% cémentite tertiaire et  $(82.14 - 0.23) = 81.91\%$  de la ferrite ( $\alpha$ ).

### Exercice N°5:

Soit le diagramme de phases présenté par la figure (1). Sachant que, les deux constituants Zn et Al des alliages sont partiellement miscibles à l'état liquide qu'à l'état solide. La solubilité limitée de l'Al dans Zn et celle de Zn dans l'Al à la température ambiante sont respectivement 1% et 84%. Supposons qu'on a 10Kg de l'alliage à 21% de l'aluminium

- 1- Compléter le diagramme de phase ?
- 2- De quel type de diagramme de phase s'agit-il ?
- 3- Citer toutes les informations peut-on tirer à partir de ce diagramme ?
- 4- Etudier la cristallisation totale de l'alliage à 40% Al ?
- 5- Déterminer la composition (massique) chimique et la composition (massique) en phase du point eutectoïde ?
- 6- Tracer les courbes de refroidissement correspondant aux concentrations : 5% Al, 13% Al, 40% Al, 80% Al?

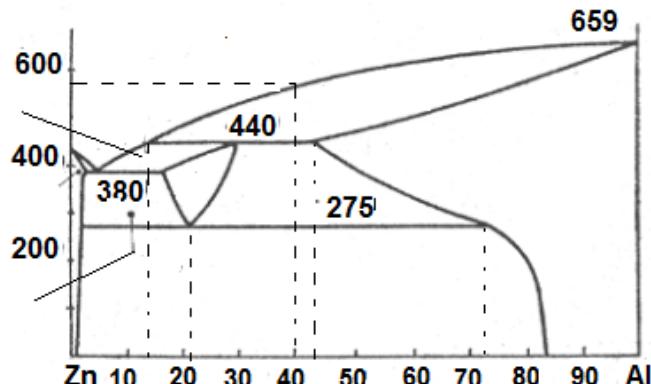


Figure (1) : diagramme d'équilibre de phases des alliages métalliques Zn-Al.

### Solution N°5:

1-

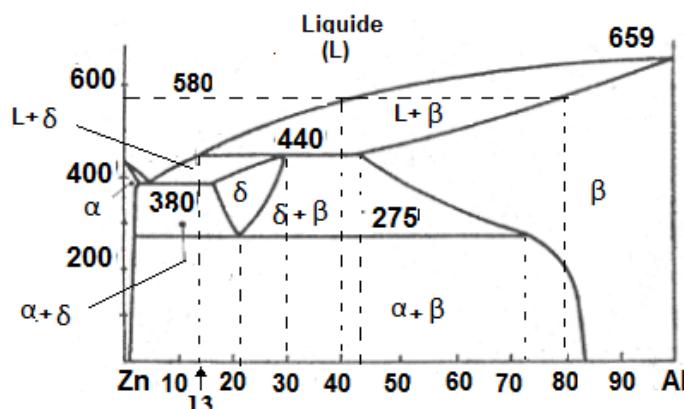
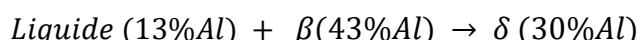


Figure (1) : diagramme d'équilibre de phases des alliages métalliques Zn-Al.

- 2- Il s'agit d'un diagramme de phases binaire à trois transformations isothermes : péritectique, eutectique et eutectoïde.
- 3- Les informations retirées de ce diagramme sont :
- Zn et Al sont partiellement soluble l'un dans l'autre à l'état solide et totalement soluble à l'état liquide,
  - La température de fusion de Zn et de l'Al est, respectivement égale 400°C et 659°C
  - La solubilité limitée de l'Al dans Zn et celle de Zn dans l'Al à la température ambiante sont respectivement 1% et 84%.
  - La solubilité maximale de l'Al dans le Zn est de 2% à 380°C et celle de Zn dans l'Al est de 43% à 440°C
  - Les alliages Zn-Al présentent trois transformations isothermes : une transformation péritectique à 440°C, une transformation eutectique à 380°C et une transformation eutectoïde à 275°C.
- 4- La cristallisation totale de l'alliage à 40% Al :
- À  $T > 580^\circ\text{C}$ , l'alliage est totalement liquide homogène. Le refroidissement se fait sans aucun changement de phase.
  - À  $T = 580^\circ\text{C}$ , début d'apparition des premiers cristaux solides riches en Al (composition 80% Al et 20% Zn) formant la phase  $\beta$ ,
  - À  $440 < T < 580^\circ\text{C}$ , le liquide se solidifie continuellement donnant des nouveaux cristaux de la phase  $\beta$  et sa composition devient de moins en moins riche en Al, elle passe de 40% Al à 13% Al avec la diminution de la température de 580°C à 440°C.
  - L'application de la règle des segments inverses permet d'évaluer le liquide restant non solidifié à  $(440+\varepsilon)^\circ\text{C}$  :

$$\% \text{liquide} = \frac{43 - 40}{43 - 13} \times 100 = 10\%$$

- À  $T = 440^\circ\text{C}$ , les 10% du liquide de composition 13% Al et 87% Zn se réagit avec la phase solide  $\beta$ , et se transforme totalement à la nouvelle phase solide  $\delta$  suivant une transformation péritectique :



- À  $T = (440-\varepsilon)^\circ\text{C}$ , début réapparition de la phase  $\beta$  résultant de la transformation d'une petite fraction la solution solide  $\delta$  (30% Al).
- À  $275^\circ\text{C} < T < (440-\varepsilon)^\circ\text{C}$ , l'alliage est biphasé ( $\delta + \beta$ ). La solubilité de l'Al dans la phase  $\delta$  passe de 30% à 21% Al avec la diminution de la température de  $(440-\varepsilon)^\circ\text{C}$  à  $275^\circ\text{C}$ .
- À  $T = (275+\varepsilon)^\circ\text{C}$ , la fraction de la phase  $\delta$  non transformée est :

$$\% \delta = \frac{72 - 40}{72 - 21} \times 100 = 62.74\%$$

- 5- Cette fraction, de composition chimique de 21% Al et 79% Zn, se transforme à  $T=275^\circ\text{C}$  suivant une réaction eutectoïde en donnant de  $\alpha$  eutectoïde et de  $\beta$  eutectoïde :

$$\% \alpha_{\text{eutectoïde}} = \frac{72 - 21}{72 - 2.5} \times 100 = 73.38\%$$

$$\% \beta_{\text{eutectoïde}} = \frac{21 - 2.5}{72 - 2.5} \times 100 = 26.62\%$$

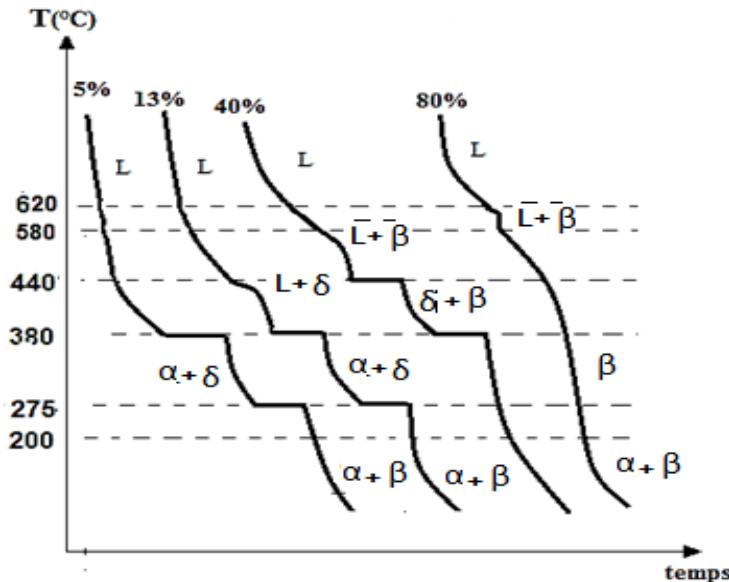


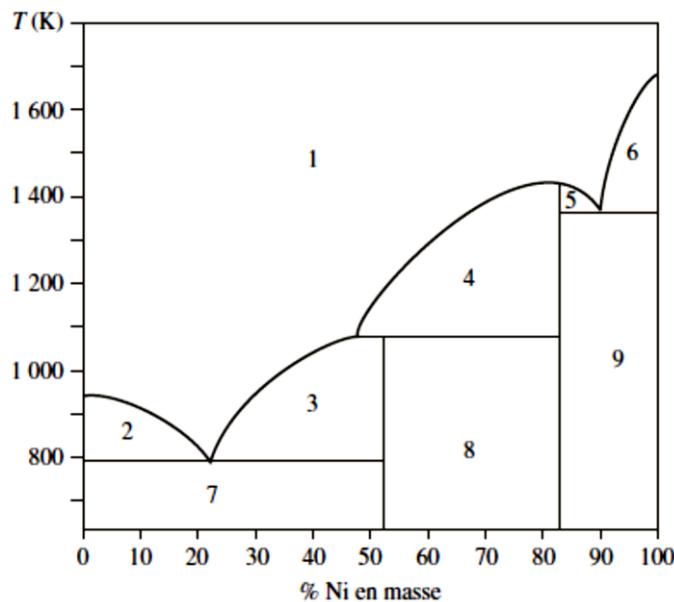
Figure : Courbes de refroidissement des différents alliages

### Exercice N°6

Soit le diagramme de phases binaire Mg-Ni ( $P = 1 \text{ bar}$ ) est donné ci-dessous. En abscisse, est porté le titre en % masse de Ni. ce diagramme présente 2 eutectiques E1 (%Ni = 24;  $TE1 = 783 \text{ K}$ ) et E2 (%Ni = 90 ;  $TE2 = 1\ 368 \text{ K}$ ), voir la figure ci-dessous.

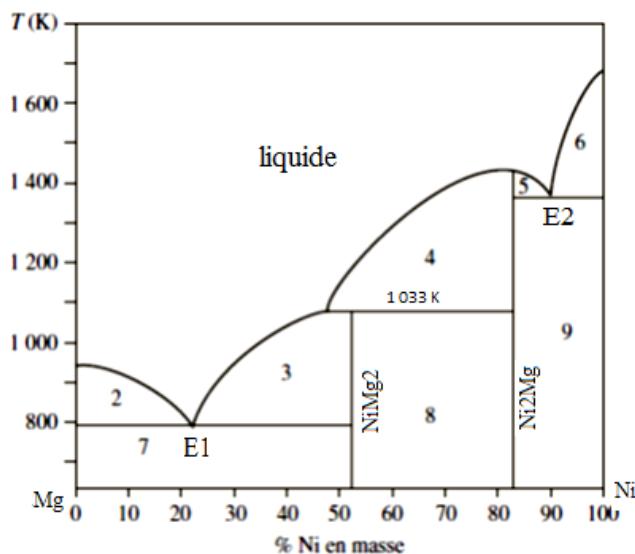
On donne les températures de fusion suivantes :  $T_{\text{fus}}(\text{Mg}) = 923 \text{ K}$ ;  $T_{\text{fus}}(\text{Ni}) = 1\ 726 \text{ K}$ ;  $T_{\text{fus}}(\text{Ni}_2\text{Mg}) = 1\ 418 \text{ K}$ . Le composé  $\text{NiMg}_2$  se décompose à  $1\ 033 \text{ K}$  pour donner le composé  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  et un liquide dont le pourcentage en masse de Ni est 48 %.

- 1- De quel type de diagramme s'agit-il ?
- 2- Compléter le diagramme dans les domaines (1,2, 5, 6, 8, 9) en précisant la nature des phases mises en présence ainsi que la variance du système ?
- 3- Le composé  $\text{NiMg}_2$  se transforme à  $1033 \text{ K}$ . Donner les coordonnées de la réaction de transformation ?
- 4- Donner l'allure de la courbe de refroidissement de l'alliage liquide de titre % Ni = 60 dans l'intervalle  $1\ 700 \text{ K} - 700 \text{ K}$ .



### Solution N°6

- C'est un diagramme de phases binaire à deux composés définis. En plus des deux points de transformations eutectiques, ce diagramme comporte une transformation à fusion non congruente à 1033K et une transformation à fusion congruente à 1418K.
- L'énoncé nous donne les coordonnées des deux points eutectiques E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>, ainsi que l'existence de deux composés définis. Les indications fournies permettent de placer ces deux composés sur le diagramme :
  - Ni<sub>2</sub>Mg : la température de fusion est de 1 418 K;
  - NiMg<sub>2</sub> : se décompose à 1 033 K pour donner Ni<sub>2</sub>Mg et un liquide contenant 48 % de Ni en masse.



La nature des phases dans les domaines demandés :

- Domaine 1 : liquide ;
- Domaine 2 : liquide +Mg solide
- Domaine 5 : liquide + composé défini Ni<sub>2</sub>Mg solide ;
- Domaine 6 : liquide + Ni solide ;
- Domaine 8 : composé défini Ni<sub>2</sub>Mg solide + composé défini Ni<sub>2</sub>Mg solide.

Domaine 9 : composé défini  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  solide + Ni solide.

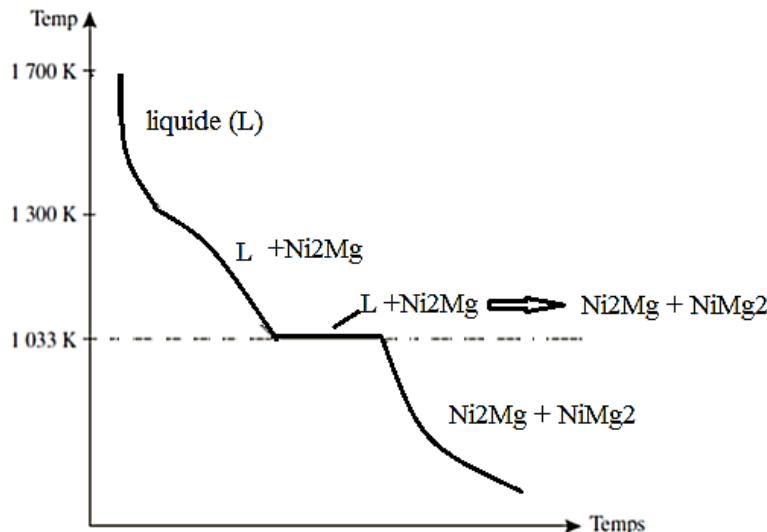
On applique la variance réduite  $V'$  dans chacun de ces domaines, puisque l'influence de la pression sur une phase condensée est négligeable. Cette variance réduite  $V'$  vaut donc  $V' = C + 1 - \phi$ .

- Domaine 1 :  $V' = 2 + 1 - 1 = 2$  ;
- Domaine 5 et 6 :  $V' = 2 + 1 - 2 = 1$  ;
- Domaine 9 :  $V' = 2 + 1 - 2 = 1$ .

3- Le composé  $\text{NiMg}_2$  se décompose à 1 033 K pour donner le composé défini  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  et un liquide dont le pourcentage en masse de Ni est 48 %. La transformation qui se produira est la suivante :

Le composé défini  $\text{NiMg}_2$   $\longleftrightarrow$  liquide (48% Ni) + le composé défini  $\text{Ni}_2\text{Mg}$

4- Courbe de refroidissement



### Exercices N°7

Considérons le système ternaire A-B-C donné par la figure (1),

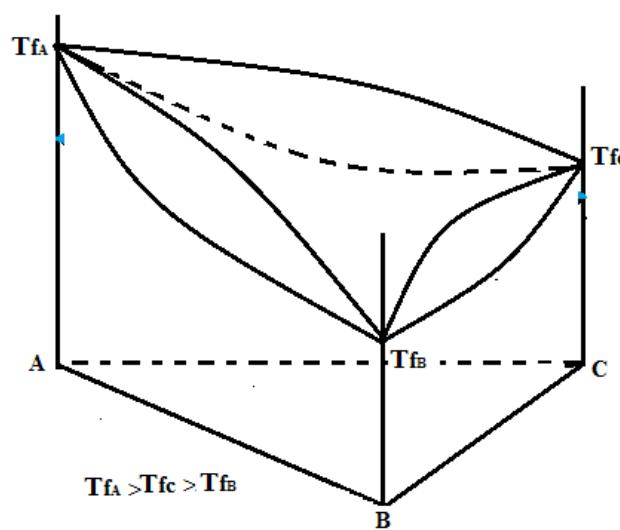


Figure (1)

- 1- De quel type de diagramme s'agit-il ?
- 2- Présenter les coupes isothermiques des domaines de température suivants :
  - a)  $T > T_{fA}$  ;
  - b)  $T_{fC} < T < T_{fA}$  ;
  - c)  $T_{fB} < T < T_{fC}$  ;
  - d)  $T < T_{fB}$
- 3- Schématiser la nappe liquidus et la nappe solidus ?

### Solution N°7

- 1- La figure (1) présente un diagramme ternaire à solubilité totale tant à l'état liquide qu'à l'état solide.
- 2- L'évolution des coupes isothermiques depuis l'état liquide jusqu'à l'état solide est présentée sur la figure suivante.

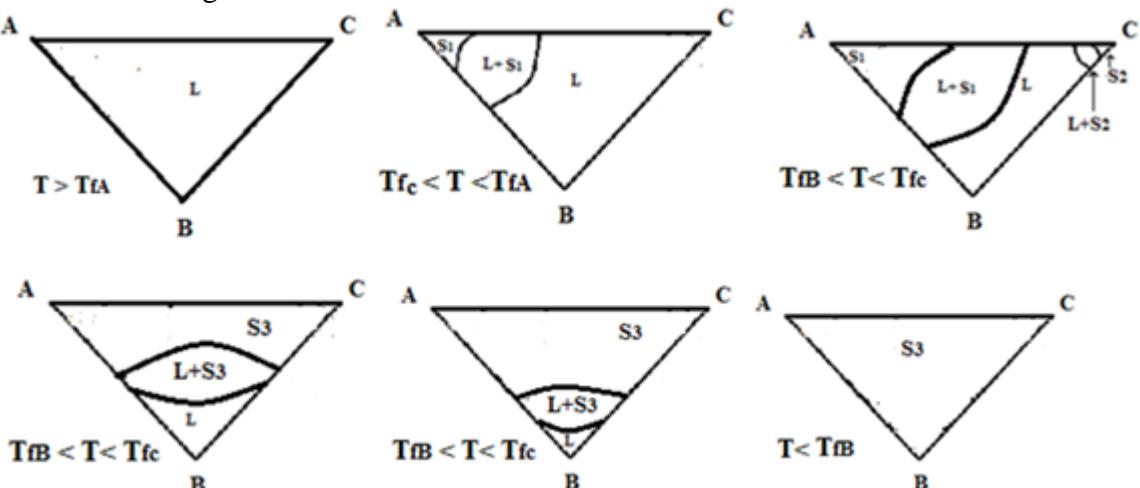
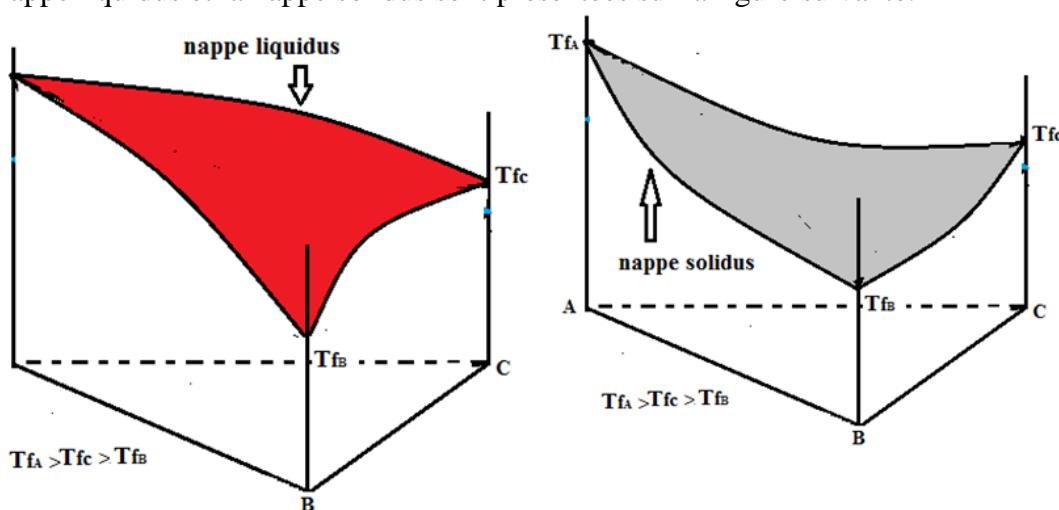


Figure : Evolution des coupes isothermiques selon la diminution de la température

- 3- La nappe liquidus et la nappe solidus sont présentées sur la figure suivante.



### Exercice N°8:

Soient les alliages ternaires figuratifs par les points P, Q et R sur le triangle de base A-B-C. voir figure (1).

- 1- Compléter le diagramme donné par la figure (1)
- 2- Donner la composition chimique et la composition en phase des trois alliages ternaires ?

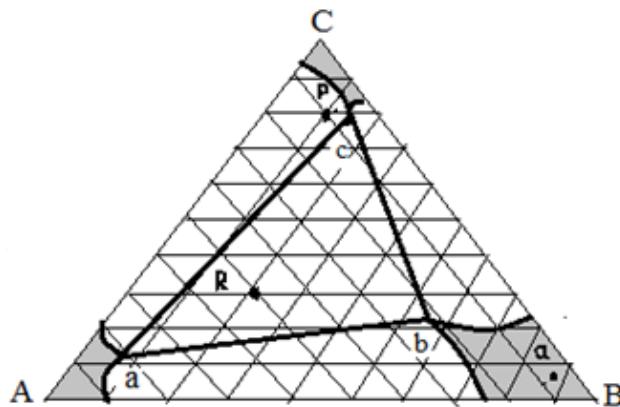
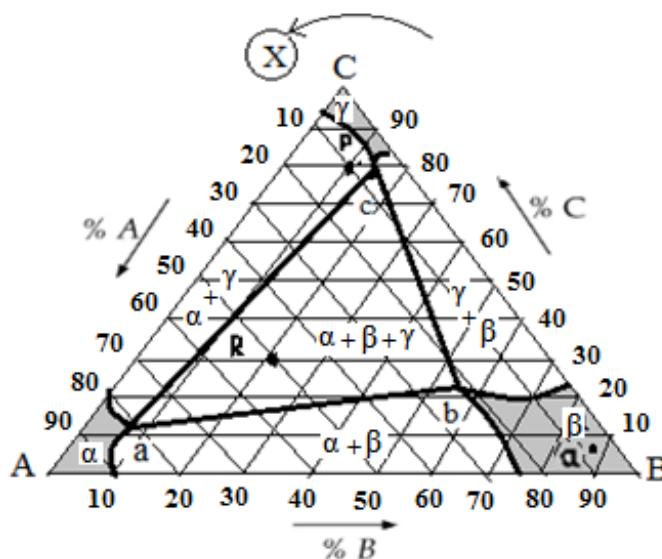


Figure (1) : Triangle de base du diagramme ternaire ABC

**Solution N°8**

- 1- la composition chimique des trois alliages ternaires :

En utilisant la règle de détermination de la composition chimique, décrite dans la partie ( ). Prenons le sens positif : les côtés sont orientés dans le sens contraire au sens trigonométrique.

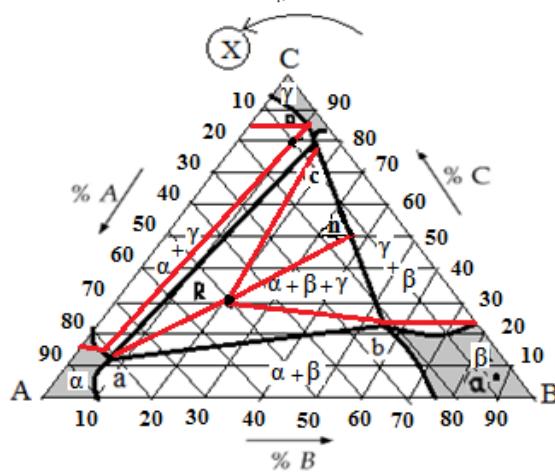


- Alliage P : %A = 10%, %B = 10% et %C =  $(100 - (10 + 10)) = 80\%$
- Alliage Q : %A = 6%, %B = 87% et %C =  $(100 - (6 + 87)) = 7\%$
- Alliage R : %A = 50%, %B = 20% et %C = 30%

- 2- La composition en phase des trois alliages.

En utilisant la règle des segments inverses entre deux phases en équilibre et la règle des surfaces inverses dans le domaine triphasé, on peut étudier la composition en phase des trois alliages ternaires

**Alliage P** : Le point P fait partie du domaine  $\alpha + \gamma$ . La méthode du traçage des conodes permet de tracer les droites de conjonction qui les titres des phases en équilibre. La règle des segments inverses est ensuite appliquée entre les points correspondant aux deux phases en équilibre et le point p. Le titre de chaque point est déterminé par la projection des trois points sur le côté AC.



$$\% \alpha = \frac{20-16}{84-16} \times 100 = 5.88\%$$

$$\% \gamma = \frac{\frac{84-16}{84-16}}{84-16} \times 100 = 94.12\%$$

Alliage Q : est un alliage ternaire monophasé, sa composition est 100%  $\beta$

## Alliage R :

L'alliage ternaire R est triphasé ( $\alpha + \beta + \gamma$ ).

En utilisant la règle des segments inverses et en projetant sur le côté BC, il est possible d'en déterminer le pourcentage des phases qui composent l'alliage R :

$$\% \alpha = \frac{Rn}{an} \times 100 = \frac{50-30}{50-13} \times 100 = 54.05 \%$$

$$\%(\beta + \gamma) = \frac{Ra}{an} x 100 = \frac{30-13}{50-13} x 100 = 45.94 \%$$

Avec 100 %( $\beta + \gamma$ ) et composé de :

$$\% \beta = \frac{nc}{bc} \times 100 = \frac{80 - 50}{80 - 23} \times 100 = 52.63 \%$$

$$\% \gamma = \frac{nb}{bc} \times 100 = \frac{50 - 23}{80 - 23} \times 100 = 47.37 \%$$

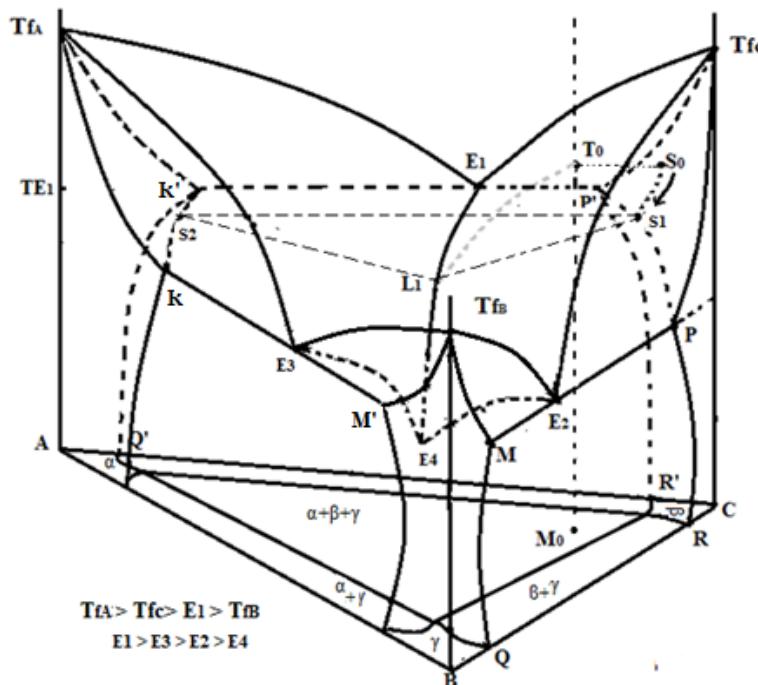
Alors, l'alliage R est composé de :

- $\% \alpha = 54.05 \%$
  - $\% \beta = \left( \frac{Ra}{an} \right) x \left( \frac{nc}{bc} x 100 \right) = 0.459 x 52.63\% = 24.15 \%$
  - $\% \gamma = \left( \frac{Ra}{an} \right) x \left( \frac{nb}{bc} x 100 \right) = 0.459 x 47.37\% = 21.74\%$

### *Exercice N°9*

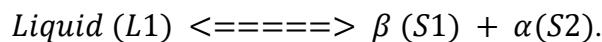
Soit le diagramme de phases présenté sur la figure (2).

- 1- De quel type de diagramme s'agit-il ?
  - 2- Décrire la cristallisation totale de l'alliage ternaire indiqué par le point m sur le triangle de base ?
  - 3- Donner la nature des phases des plans isothermes de chaque intervalle de température :  
(a)  $T > T_f_A$  ; (b)  $TE1 < T < T_fC$  ; (c)  $TE3 < T < T_fB$  ; (e)  $TE4 < T < TE2$  ; (f)  $T < TE4$
  - 4- Dessiner la nappe liquidus ainsi la nappe solidus du système ternaire A-B-C.



### Solution N°9 :

- 1- Type de diagramme ternaire formé de trois binaires présentant 2 à 2 une réaction eutectique. Une des caractéristiques de ce type de diagramme est la convergence des trois vallées d'eutectie binaire vers le point d'eutectie ternaire (E4)
- 2- Description de la cristallisation totale de l'alliage ternaire donné par le point figuratif M<sub>0</sub> sur le plan de base.
  - La verticale à M<sub>0</sub> traverse la nappe liquidus du côté C au point T<sub>0</sub>. Ce point désigne la température de début de solidification de l'alliage ternaire M<sub>0</sub>, les premiers cristaux précipités (la phase β) ont le titre S<sub>0</sub>. Ils sont riches en élément C.
  - À  $T_0 < T < T_{L1}$ , le liquide se solidifie en donnant des cristaux de la phase β. L'évolution de la solubilité en fonction de la température des constituants dans le liquide suit l'allure de la courbe T<sub>0</sub>L<sub>1</sub> et celle des constituants dans la phase β varie selon la courbe S<sub>0</sub>S<sub>1</sub>.
  - Au point T<sub>0</sub>, la verticale à M<sub>0</sub> traverse la nappe liquidus du côté C. La température de début de solidification de l'alliage ternaire M<sub>0</sub> est représentée par ce point, tandis que les premiers cristaux précipités, de la phase β, ont la composition chimique désignée par le point S<sub>0</sub> (de la nappe solidus). Ils sont riches en élément C.
  - À  $T_0 < T < T_{L1}$ , le liquide se cristallise en formant des cristaux de la phase β. La courbe T<sub>0</sub>L<sub>1</sub> montre comment la solubilité des composants dans le liquide évolue en fonction de la température, tandis que celle des composants dans la phase β évolue en fonction de la courbe S<sub>0</sub>S<sub>1</sub>.
  - À  $T = T_{L1}$ , avec L<sub>1</sub> est le point d'intersection de la courbe liquidus T<sub>0</sub>L<sub>1</sub> et la vallée E<sub>1</sub>E<sub>4</sub>, le liquide de composition donnée par le point L<sub>1</sub> est en équilibre avec la phase β de titre S<sub>1</sub> et la phase α de titre S<sub>2</sub>. Cet équilibre est désigné par le triangle de conjugaison <S<sub>0</sub>S<sub>1</sub>L<sub>1</sub>>. Une fraction du liquide se transforme en solide suivant la réaction d'eutectie binaire :



- À  $T_{E4} < T < TL_1$ , la solidification se poursuit jusqu'à  $T = TE_4$
- À  $T = TE_4$ , la dernière fraction du liquide de composition correspond au point E4, en donnant trois phases selon la réaction d'eutexie ternaire suivante :
- $76Liquid (E4) \rightleftharpoons \beta (S') + \alpha (S'') + \gamma (S''')$ .

3- Coupes isothermes.

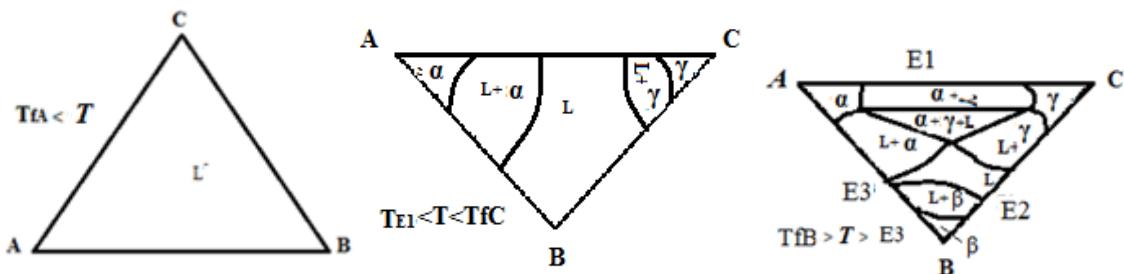
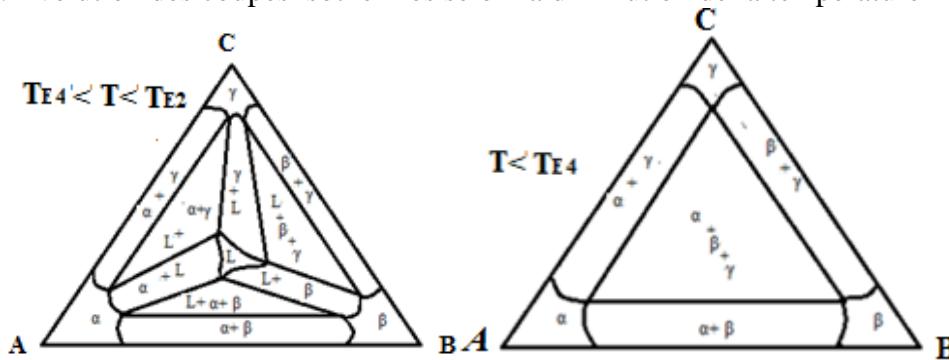


Figure : Evolution des coupes isothermes selon la diminution de la température



4- La nappe liquidus et la nappe solidus sont présentées sur la figure suivante.

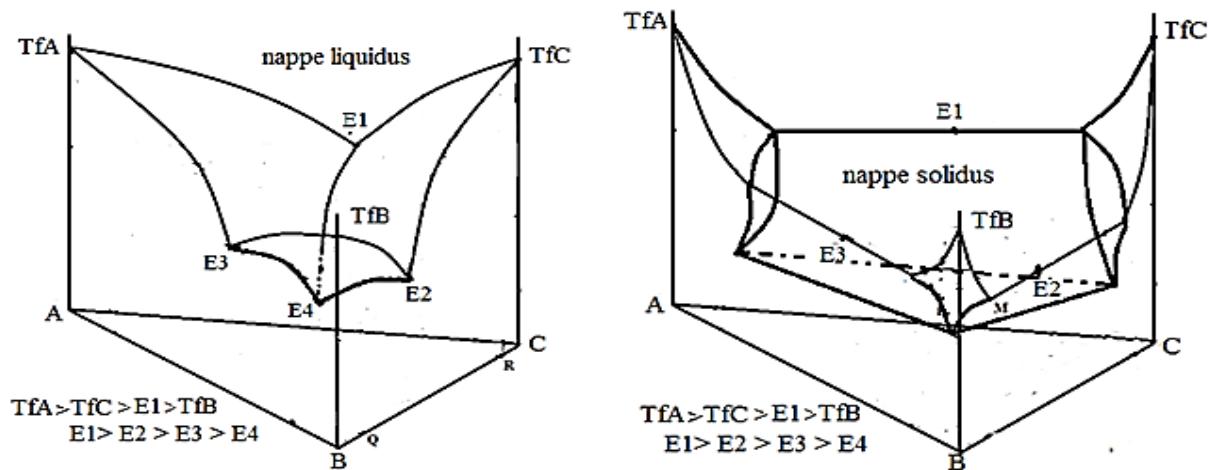


Figure : Schéma de la nappe liquidus et la nappe solidus

[ **Références bibliographiques** ]

## Références bibliographiques

- [1] H. Bernard, P. Philippe, Techniques de L'ingénieur, M 76, 1999.
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot : Métallurgie générale, Masson éd., Paris, 1984, 2ème éd., 651p.
- [3] J.-P. Baillon, J.-M. Dorlot : Des Matériaux, Presse Internationales Polytechniques, Montréal, 2000, 3ème éd., 736p.
- [4] J. Hertz, Diagrammes D'équilibre, Alliages ternaires et Multiconstitués, Techniques de l'ingénieur Edition 2000
- [5] A. Prince, Alloy Phase Equilibria, Elsevier publishing, Library of congress catalog number 65, 1966
- [6] M.F. Ashby, D.R.H. Jones : Matériaux, 2. Microstructure et mise en œuvre, Dunod éd., 1991, 385p.
- [7] C. Chaussin, G. Hilly, J. Barralis, Chaleur et thermodynamique, Ed. Dunod, 92 Paris 326-1999.
- [8] C. Lhuillier, J. Rous, Introduction à la thermodynamique, Ed. Dunod, Paris 1998.
- [9] J. Hertz, J. Phase Equilibria, 13, 450, (1992).
- [10] M. Hillert; Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations, their thermodynamic basis , Cambridge University Press, (1998).
- [11] L. Guillet, Diagramme de phases en métallurgie, Edition Masson & Cie, (1964).
- [12] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, (1990).
- [13] J. Hertz, Diagramme d'Equilibre, Alliages Ternaires et Multiconstitués; Technique de l'Ingénieur, M 4105, (2003).