

## CHAPITRE IV

### DIAGRAMMES D'EQUILIBREDES ALLIAGES

#### Généralités

Un alliage peut exister sous différents états : **solide cristallisé**, en agrégat de microcristaux appelés grains, souvent de variétés cristallines distinctes, ou **liquide** ou **gazeux**. Ces différents états représentent les diverses **phases** contenues dans l'alliage et qui peuvent changer en fonction des conditions imposées à ce « **système thermodynamique** », principalement la **composition chimique** et la **température**, mais aussi la **pression**. Pour des conditions fixées, il faut un certain temps de maintien à haute température pour stabiliser le système alliage dans un état apparemment définitif, qui s'identifie à l'**équilibre thermodynamique stable** du système. Mais il existe aussi des faux équilibres, appelés **métastables**. Pour réaliser l'équilibre, il est nécessaire que tous les atomes des constituants puissent se déplacer à l'intérieur de toutes les phases : c'est ce que l'on appelle la **diffusion chimique**. Dans les liquides et les gaz, la diffusion est généralement active et rapide mais, dans les phases cristallisées, il faut dépasser une certaine « température de diffusion » pour obtenir le mouvement interne des atomes, qui s'effectue par permutation avec les sites vacants sur le réseau cristallin. C'est l'expérience qui permet d'observer les phases coexistantes dans un alliage, en fonction de la composition chimique, de la température de réalisation de l'équilibre, voire de la pression appliquée. C'est également l'expérience qui permet de déterminer les lignes des transitions de phases sur lesquelles apparaissent ou disparaissent certaines d'entre elles. La description des équilibres de phases se fait souvent en supposant la pression fixée et en utilisant comme variables les teneurs des constituants et la température. Par exemple pour un alliage binaire, on porte en abscisse la concentration moyenne d'un des deux constituants et en ordonnée la température. Une telle représentation est appelée **diagramme binaire d'équilibre de phases**. L'existence même des diagrammes d'équilibre découle des lois générales de la thermodynamique chimique. Les diagrammes d'équilibre de phases représentent donc, dans des conditions prévisibles par la thermodynamique, les domaines d'existence à l'équilibre des diverses phases qui se forment dans le système en fonction de sa composition chimique et des paramètres externes qui lui sont imposés. Ils permettent une visualisation rapide de l'état du système. Les diagrammes d'équilibre constituent donc le document de base des métallurgistes, outil indispensable que l'on consulte en priorité. De même, les diagrammes de phases ne donnent aucune indication sur les défauts de structure dans les solides tels que les joints de grains, les dislocations ou les défauts ponctuels.

#### 4.1 Diagrammes d'équilibre binaires

Les variables intensives qui définissent un système à 2 constituants A et B sont :

1. La température
2. Les concentrations  $X_A^i$  de l'élément A dans chacune des phases i.
3. La pression est fixée.

#### 4.1.1 Degrés de liberté d'un système binaire.

La règle des phases nous donne la variance du système :

$$V = C+1- \varphi = 3- \varphi \quad \text{avec } (C=2)$$

- a) Si le système est formé que d'une phase,  $V=2$ . Le système a deux degrés de liberté, la température  $T$  et la concentration  $X_A$  peuvent varier indépendamment.

Dans le diagramme d'équilibre, les points représentatifs de cette phase recouvrent une aire qui correspond au domaine d'existence de cette phase.

- b) Si le système est formé de deux phases ; alors  $V=1$ . Le système a un degré de liberté et comme il est décrit par trois variables, on a donc deux relations entre ces trois variables :

$$X^1_A = f_1(T) \text{ et } X^2_A = f_2(T)$$

Dans le diagramme d'équilibre, les deux points qui représentent un système binaire biphasé s'alignent sur 2 courbes et limitent le domaine d'existence biphasé.

- c) Si le système est triphasé, la variance est nulle :  $V=0$ . Ce système ne peut exister que pour une valeur particulière des variables :

$$T=T_0, X^1_A = X_0, X^2_A = X'_0 \text{ et } X^3_A = X''_0.$$

Le système est représenté dans le diagramme d'équilibre par 3 points sur une même horizontale.

- d) Comme la variance ne peut être négative ; dans un système binaire, il ne peut exister simultanément plus de trois phases en équilibre.

#### 4.1.2 Enthalpie libre.

Si on connaît la fonction enthalpie libre  $G(T, P, X_i)$  en fonction de la température, la pression et les concentrations, la thermodynamique permet de prévoir les conditions de stabilité d'un système.

En particulier, lorsque plusieurs phases peuvent coexister, on peut en déduire les fonctions  $G(T, P, X_i)$  correspondantes aux conditions d'équilibres entre ces phases pour les construire :

- $(P, T)$  pour les variétés allotropiques d'un corps pur
- Les diagrammes  $T(X_A)$  pour les phases d'un alliage binaire A-B.

Dans tous les cas, le tracé du diagramme doit obéir à certaines règles topologiques imposées par la thermodynamique. Ces règles simples permettent de dessiner correctement un diagramme à partir de points expérimentaux et de vérifier la cohérence.

#### 4.1.3 Démixtion.

C'est le cas le plus simple, car une seule fonction  $G(T, X_i)$  doit être considérée.

##### 1) Solution idéale.

Une solution est idéale si l'enthalpie de mélange est nulle et si l'entropie de mélange est l'entropie de configuration d'une solution parfaitement aléatoire.

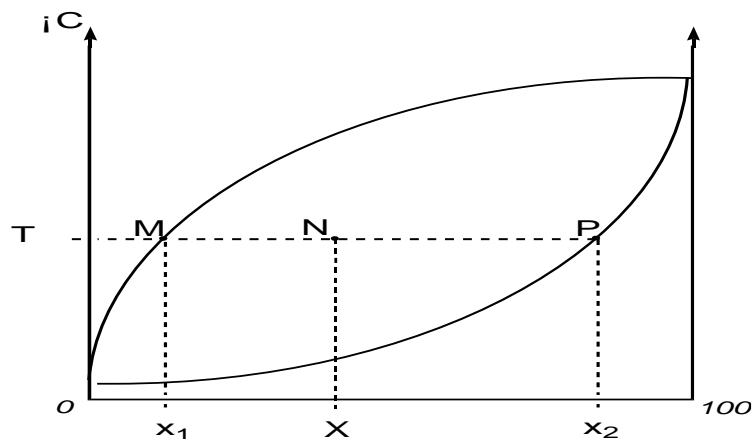
$$\Delta H_m^{id} = 0$$

#### 4.2 Alliage binaire formé de deux phases en équilibre (une phase liquide et une phase solide par exemple)

##### a) Composition chimique des deux phases : **règle de l'horizontal**

Pour tous les alliages dont la composition varie de  $X_1$  à  $X_2$  à la température  $T$ , la loi des phases donne  $V_r = 2 + 1 - 2 = 1$  (où  $V_r$  est la variance réduite). La température étant fixée arbitrairement, les autres facteurs d'équilibre sont bien déterminés ; donc la composition de chacune des deux phases a une valeur unique.

**D'où la règle :** A la température  $T$ , les titres des phases liquide et solide d'un alliage binaire en équilibre sont donnés par les abscisses des points d'intersection de l'horizontale isotherme  $T$  avec le liquidus et le solidus



**Fig.26** Alliage binaire

##### Masse des deux phases en présence : **Règle des segments inverses**

Soit à calculer les proportions en masses  $L$  et  $S$  des phases liquide et solide en présence à la température  $T$ , pour un alliage contenant la fraction  $m$  de l'élément  $C$ .

La somme de ces proportions est égale à :  **$L+S = 1$** .

Ecrivons que la masse de l'élément  $C$  contenu dans l'unité de masse de l'alliage est égale à la somme des masses de cet élément contenu dans chacune des phases :

$$m = Ll + Ss$$

De ces deux équations, on tire :

$$L = \frac{s-m}{s-l} = \frac{NP}{MP} \quad \text{et} \quad S = \frac{MN}{MP}$$

La proportion de chaque phase est fonction linéaire du titre de l'alliage.

Remarque : On peut appliquer cette règle sous la forme suivante :  $\frac{L}{S} = \frac{NP}{MN}$

### 4.3 Les diagrammes d'équilibre des alliages binaires

Pour expliquer la lecture des principaux types de diagrammes d'équilibre d'alliages binaires, nous partons tout d'abord de l'état liquide c'est-à-dire des hautes températures pour descendre jusqu'à la température ambiante et ensuite en sens inverse en partant de la température ambiante pour monter jusqu'à la fusion. Nous admettons qu'à l'état liquide la solubilité de A dans M est totale (il en est de même pour M dans A).

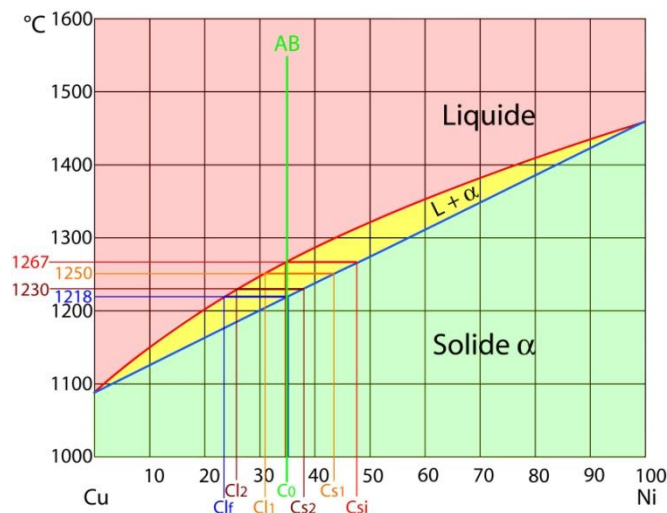
Les divers cas qui peuvent se présenter peuvent-être classés en trois grandes catégories :

- Les métaux sont entièrement miscibles à l'état liquide
- Les métaux sont partiellement miscibles à l'état liquide
- Les métaux sont entièrement immiscibles à l'état liquide

#### 4.3.1 Les métaux sont entièrement miscibles à l'état liquide

##### Alliage a solution solide unique :

Dans le cas d'une solution solide unique, les deux métaux sont entièrement miscibles à l'état solide. Ils forment une seule phase dont le titre en chaque métal peut varier de 0 à 100%. On peut citer le cas des alliages nickel-cuivre.



**Fig.27** Détermination des compositions des phases de l'alliage AB (35% m de nickel), en fonction de la température [14]

Soit un alliage liquide nickel-cuivre à 35% m de nickel représenté par la verticale AB. Etudions son refroidissement. A la température  $T = 1267^{\circ}\text{C}$ , la solidification commence, il ya dépôt d'une première parcelle solide de titre  $C_{s1}$ ; le liquide s'enrichit donc en cuivre. En continuant à diminuer la température, la masse du solide déposé s'accroît aux dépens du liquide. A  $1250^{\circ}\text{C}$  par exemple nous avons en présence une phase liquide de titre  $Cl_1$  et une phase solide de titre  $C_{s1}$ . A la température  $T = 1218^{\circ}\text{C}$ , la solidification est terminée. La règle de l'horizontale montre que la dernière goutte liquide a pour titre  $Cl_f$ . En résumé le titre du liquide varie de  $C_0$  à  $Cl_f$  et celui du solide de  $C_{s1}$  à  $C_0$ .

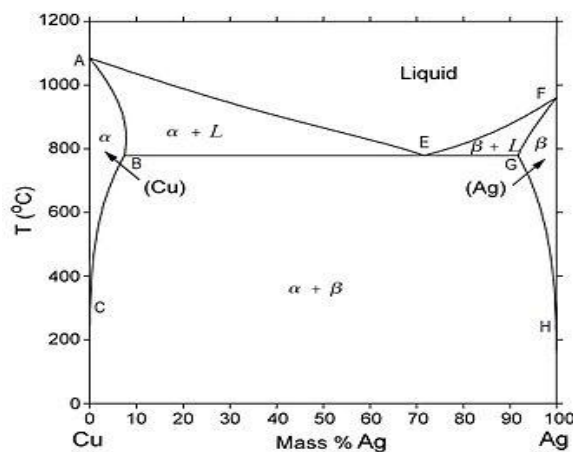
#### 4.3.2 Alliages à deux solutions solides avec point eutectique

La particularité de ce diagramme est l'existence d'un point invariant que l'on appelle point eutectique dont la température est inférieure à la température de fusion des deux constituants A et B. A titre d'exemple prenons l'alliage binaire cuivre-argent.

Les deux branches du liquidus se coupent en E; en ce point, trois phases sont présence : le liquide E, et deux solutions solides de titres respectifs B et G. En ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides :  $LE \Leftrightarrow \alpha + \beta$

La variance réduite en ce point est alors égale :  $V_r = 2 + 1 - 3 = 0$ . L'équilibre ne peut donc avoir lieu que pour une température bien déterminée ; la moindre variation de température entrainera la disparition d'au moins une phase, la phase de titre intermédiaire donnant naissance aux deux autres, ou inversement.

La température de fusion du cuivre est de  $1083^{\circ}\text{C}$ , celle de l'argent est de  $962^{\circ}\text{C}$ .



**Fig.28** Diagramme d'équilibre de phases du système Cu-Ag [15]

#### Refroidissement de l'alliage eutectique.

A la température eutectique ( $780^{\circ}\text{C}$ ), on a l'équilibre suivant :

Liquide E  $\leftrightarrow$  Solution solide B + Solution solide G

L'équilibre se déplace vers la droite si le système cède de la chaleur au milieu ambiant. L'alliage eutectique après solidification est un agrégat c'est-à-dire un mélange hétérogène de

ces deux solutions solides, dont le rapport des masses est donné par la règle des segments inverses.

$$\frac{\text{masse } B}{\text{masse } G} = \frac{EG}{EB}$$

Le titre de la solution solide  $\alpha$  varie entre 0 et B, celui de la solution  $\beta$  entre G et 100%. Les solutions B et G sont les limites respectives des solutions  $\alpha$  et  $\beta$ .

#### 4.3.3 Alliages à deux solutions solides avec transformation péritectique

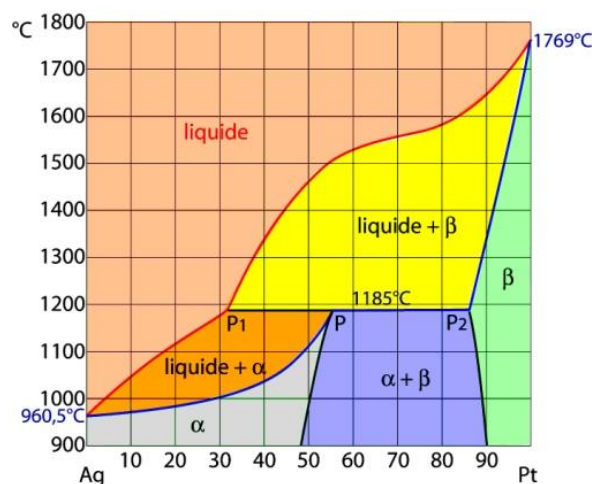
A la température  $T + \varepsilon$  légèrement supérieure à la température T (1185°C), deux phases sont en présence : solution solide  $P_2$  et le liquide  $P_1$ . La proportion du liquide étant  $\frac{P_1P}{P_2P_1}$

Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique (point P, figure 29) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases.



La partie supérieure du diagramme de phases de l'alliage argent platine (figure 29) illustre l'aspect typique d'une transformation du type péritectique. Le point péritectique se situe à 1185°C pour une composition de 55%*m* de platine et 45%*m* d'argent.

A cette composition, juste au-dessus de 1185°C coexistent deux phases, une phase  $\beta$  solide de composition  $C_\beta = 86\%$  Pt et une phase liquide de composition  $C_1 = 32\%$  Pt. À 1185°C, ces deux phases se transforment brutalement en une seule phase solide  $\alpha$  de composition  $C_\alpha = 55\%$  Pt.



**Fig.29** Diagramme d'équilibre de phases de l'alliage Argent-Cuivre [14]

### 4.3.3.1 Règles de lecture des diagrammes binaires

**Les règles suivantes facilitent la lecture des diagrammes d'équilibre binaires :**

- Un domaine ne peut être occupé que par une phase (solution solide ou un liquide) ou deux phases
- Tout domaine dont le contour comporte une portion horizontale est à deux phases
- Une ligne oblique sépare un domaine à une phase d'un domaine à deux phases, autrement dit lors du franchissement d'une ligne oblique le nombre de phases varie de 1 unité (en plus ou en moins)
  
- Une ligne horizontale définit le « domaine » de coexistence de trois phases. Les domaines à deux phases qui lui sont adjacents sont occupés par deux de ces trois phases ; il ne peut apparaître que trois domaines de ce type :
  
- - Phase 1 + phase 2
  - Où phase 2 + phase 3
  - Où phase 1 + phase 3