



## II.1. Objectifs

Les objectifs de ce chapitre sont de comprendre la construction des diagrammes de phase binaires et de retenir les différents types de diagrammes de phases possibles. À partir de ces connaissances, il devient possible d'expliquer l'intérêt des alliages et les variations de leurs propriétés mécaniques en fonction des variations de composition.

## II.2. Introduction

Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage. Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres. Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes :

- la température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des alliages dentaires,
- la pression qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés.

Deux types de transformations peuvent être retrouvés dans les diagrammes de phases. L'étude des transformations liquide-solide donne les diagrammes de solidification. L'étude des transformations solide-solide permet de prédire les propriétés d'un alliage après traitement thermique.

## II.3. Définitions

- **Une phase** est un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisés par une structure et par un arrangement atomique identique.
- **Un composant** est un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique ( $H_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ...).

Un composant peut être présent dans différentes phases, par exemple un glaçon dans de l'eau liquide. Deux composants mélangés peuvent ne former qu'une seule phase, comme l'eau et l'alcool. S'ils peuvent se mélanger quel que soit le dosage, on dit qu'ils sont totalement miscibles. S'ils ne peuvent se mélanger, comme l'eau et l'huile, ils forment alors deux phases, distinctes et sont dits non miscibles. Certains métaux ne sont pas miscibles, comme le germanium et l'aluminium, pour lesquels, dès le stade de la fusion, les deux phases se retrouvent totalement séparées.

## II.4. Construction d'un diagramme de phases

Les diagrammes de phases binaires sont les diagrammes les plus simples à établir. Les courbes du diagramme de phases déterminent

- (1) les limites de domaines dans lesquels peuvent exister des phases,
- (2) la composition
- (3) les proportions de ces différentes phases.

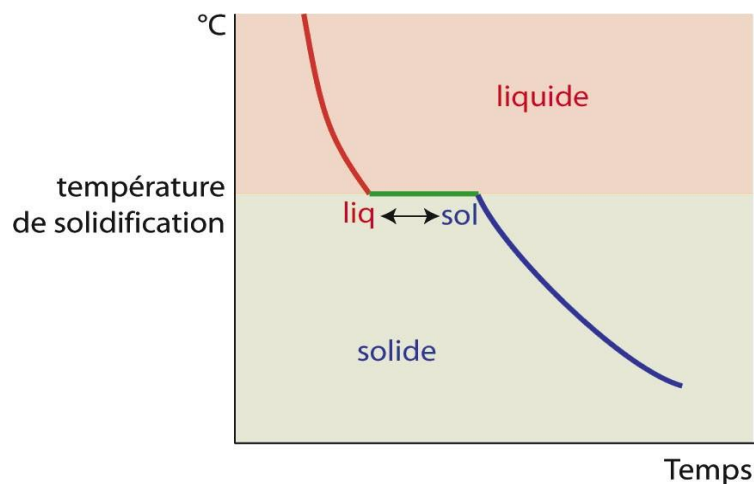
## II.4.1 Solidification

À l'exception du mercure, lorsqu'on refroidit un métal ou un alliage en fusion à température ambiante entraîne une solidification. Le passage de la phase liquide à la phase solide s'appelle un changement de phase.

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante (pression atmosphérique par exemple), le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : **le point de fusion**. Au point de fusion, **les deux phases liquide et solide co-existent**.

La détermination de ce point s'effectue en enregistrant la courbe de refroidissement (température en fonction du temps). La cristallisation étant un phénomène exothermique, au passage par le point de fusion, la chaleur perdue par le refroidissement de l'alliage est temporairement compensée, ce que montre la **figure 1**. Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.

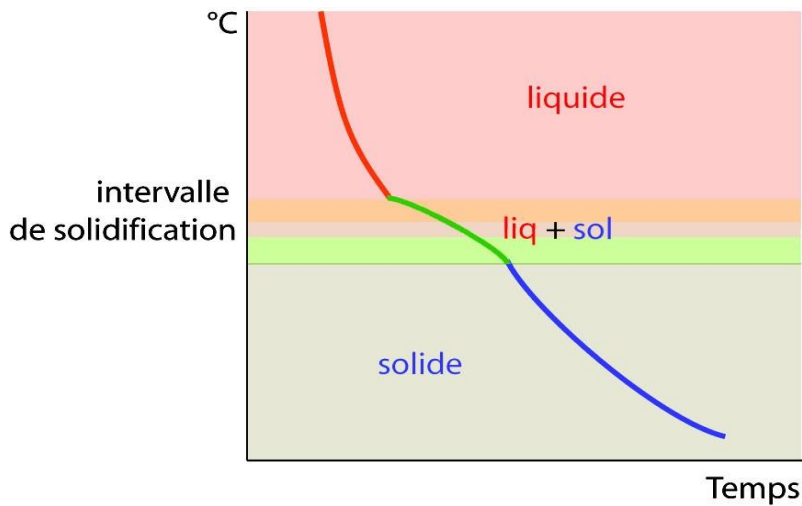
Figure 1 : courbe de refroidissement d'un métal pur



Pour réaliser un alliage, des proportions définies de constituants différents sont fondues et mélangées, puis l'ensemble est refroidi. Comme il a été dit plus haut, le résultat du mélange varie selon les variations relatives de taille des atomes, selon le type de maille d'origine et des propriétés électroniques des différents constituants. Lorsqu'on étudie des alliages, les courbes de solidification deviennent beaucoup plus complexes. Elles comportent alors plusieurs sections de courbes raccordées par des points d'inflexion (**figure 2**). Parfois, elles comportent également des paliers de solidification isotherme. Chacun des points d'inflexion correspond à une variation du nombre de phases. Ainsi, entre deux points d'inflexion successifs, l'alliage comporte le même nombre de phases.

Le point d'inflexion le plus élevé correspond à l'apparition d'un premier cristal solide dans l'alliage en fusion (**température de début de solidification**), le point d'inflexion le plus bas correspond à la fin solidification des dernières traces d'alliage en fusion (**température de fin de solidification**).

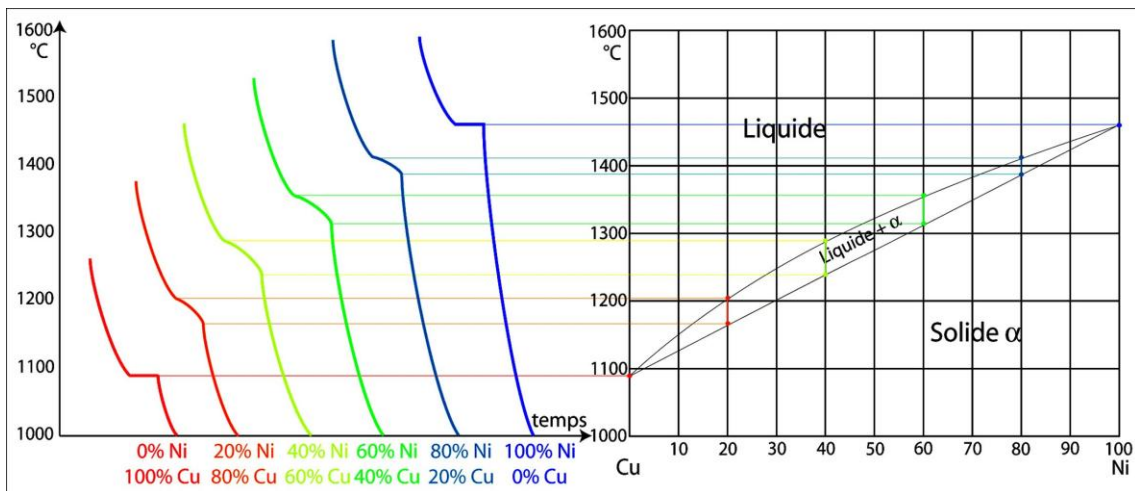
Figure 2 : Exemple de courbe de refroidissement d'un alliage de composition AB



#### II.4.2. Diagrammes de phases avec miscibilité totale à l'état solide

Pour construire le diagramme de phase d'un alliage binaire A-B, il suffit d'enregistrer les courbes de refroidissement pour chaque concentration de B dans A en partant de A, métal pur jusqu'à B, métal pur (exemple **figure 3**).

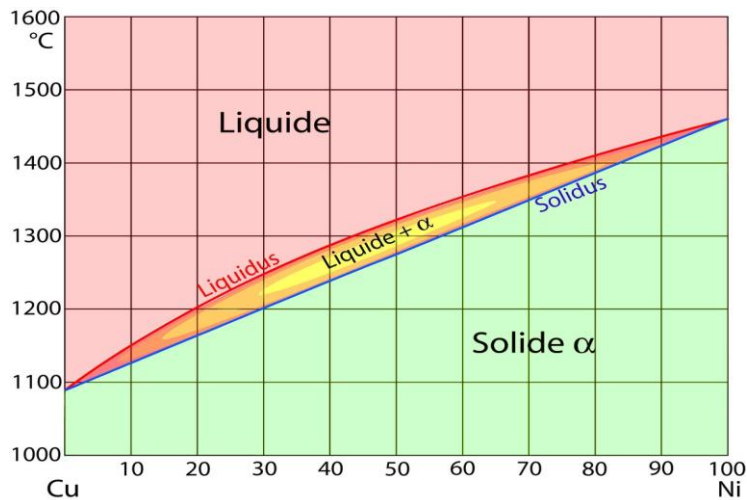
Figure 3 : Exemple de construction du diagramme de phase de l'alliage Cu\_Ni



*Chaque point du diagramme correspond à un alliage dont la composition est donnée par la projection orthogonale du point sur l'axe des abscisses.*

Dans le cas de l'alliage Cu-Ni, nous obtenons la courbe de refroidissement du cuivre avec un palier à 1084°C et la courbe de refroidissement du nickel avec un palier à 1453°C. Entre ces deux extrêmes, les alliages à différentes concentrations présentent un intervalle de solidification non isotherme. De 0% de nickel à 100% de nickel, les points d'inflexion supérieurs qui correspondent au début de la solidification forment une courbe appelée **liquidus**, les points d'inflexion inférieurs qui correspondent à la solidification totale forment une courbe appelée **solidus** (Figure 4).

Figure 4 : Diagramme de phase cuivre-nickel avec pourcentage massique du nickel dans le cuivre



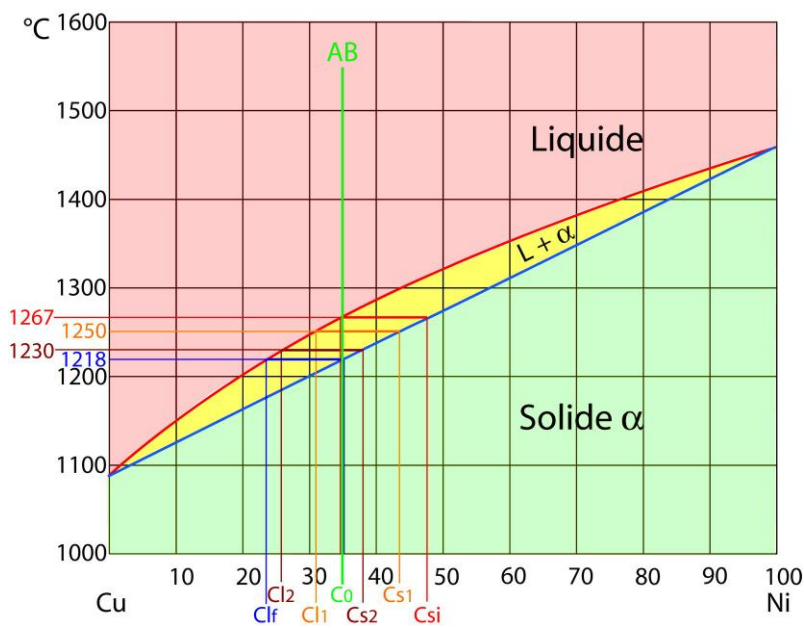
Ce type de diagramme est appelé diagramme à un fuseau appelé digramme **isomorphe**. On obtient un diagramme à un fuseau avec d'autres alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide : Cu-Pd, Ag-Au, Ir-Pt, Ag-Pd...

### II.4.3. Règles utiles pour la lecture des diagrammes de phases

#### a) Règle de l'horizontale

Le diagramme de phase permet de connaître à chaque instant de la solidification ou de la fusion, la composition de chacune des phases en présence. L'étude du diagramme cuivre-nickel va permettre de comprendre l'utilisation des diagrammes de phases.

Figure 5 : Détermination des compositions des phases de l'alliage AB (35%*m* de nickel), en fonction de la température



La composition massique globale de l'alliage AB est de 65% de cuivre et de 35% de nickel.

- Lorsque la température est supérieure au *liquidus*, il n'existe qu'une seule phase, une phase liquide. Dans tous les cas, le matériau est totalement homogène avec en tout point une composition de 35% de nickel et 65% de cuivre notée  $C_0$ .

- À l'instant où, au cours du refroidissement, la température franchit le *liquidus*, les premiers éléments solides  $\alpha$  primaires apparaissent dans le liquide. Globalement, la phase liquide conserve la composition  $C_0$  alors que la phase  $\alpha$  solide est de composition  $C_{s1}$  beaucoup plus riche en nickel. L'intersection de la barre isotherme avec le *liquidus* permet de déterminer cette composition.

- La température continuant à s'abaisser, la phase liquide va progressivement s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre. La phase  $\alpha$  va également s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre pour se rapprocher de la composition  $C_0$  de l'alliage AB.

- À 1250°C, la phase liquide et la phase solide  $\alpha$  sont respectivement de composition  $C_{l1}$  et  $C_{s1}$ .

- À 1230°C, la composition des deux phases devient  $C_{l2}$  et  $C_{s2}$ . Lorsque la température atteint le *solidus*, les dernières traces de phase liquide ont la composition finale de  $C_{lf}$  alors que la phase solide  $\alpha$  rejoint la composition initiale  $C_0$ .

Lorsque la température de AB est inférieure au *solidus*, il n'existe qu'une seule phase, une phase solide  $\alpha$ , homogène sur l'ensemble de l'alliage et de composition  $C_0$  de 35% de nickel et 65% de cuivre.

## b) Règle des segments inverses

**Elle nous donne les proportions (en masse) de chacune des phases d'un alliage biphasé.**

À l'instant où la température franchit le *liquidus*, la phase solide  $\alpha$  est en quantité infime. La proportion de cette phase va augmenter rapidement avec la baisse de la température jusqu'à représenter la totalité de l'alliage lorsque le *solidus* est franchi. Il est possible de calculer les proportions de ces phases.

À une température déterminée, on note  $f_s$  la proportion d'alliage solide et  $f_l$  la proportion d'alliage liquide,  $C_s$  la composition de la phase solide et  $C_l$  la composition de la phase liquide. D'après le principe de la conservation de la masse, nous pouvons écrire les deux relations suivantes :

$$f_s + f_l = 1 \quad \text{et} \quad f_s C_s + f_l C_l = C_0$$

De ces deux équations, nous pouvons déterminer la proportion de chacune des deux phases :

$$f_s = \frac{C_l - C_0}{C_l - C_s} \quad \text{et} \quad f_l = \frac{C_0 - C_s}{C_l - C_s}$$

Cette relation s'appelle la règle des bras de levier ou règle des segments inverses. Elle permet de la même façon de déterminer les compositions et les proportions des différentes phases dans tous les diagrammes de phase binaires.

À partir de ces équations, nous pouvons par exemple calculer la proportion et les compositions des phases présentes au cours du refroidissement de l'alliage AB, 65%<sub>m</sub> de cuivre et 35%<sub>m</sub> de nickel. Le tableau 1 montre les différentes valeurs calculées à partir de la **figure 5**.

*Calcul des proportions de ces différentes phases.*

**Tableau 1 : Composition des différentes phases de l'alliage AB, 65%<sub>m</sub> de cuivre et 35%<sub>m</sub> de cuivre à différentes températures.**

Température	C <sub>s</sub>		C <sub>l</sub>		f <sub>s</sub>	f <sub>l</sub>
>1267°C	-	-	C <sub>0</sub>	35% Ni 65% Cu	0%	100%
1267°C	C <sub>si</sub>	47,7% Ni 52,3% Cu	C <sub>0</sub>	35% Ni 65% Cu	≈ 0%	≈ 100%
1250°C	C <sub>s1</sub>	44,4% Ni 55,6% Cu	C <sub>l1</sub>	31% Ni 69% Cu	30%	70%
1230°C	C <sub>s2</sub>	38% Ni 62% Cu	C <sub>l2</sub>	25,8% Ni 74,2% Cu	75,4%	24,6%
1218°C	C <sub>0</sub>	35% Ni 65% Cu	C <sub>lf</sub>	23,4% Ni 76,6% Cu	≈ 100%	≈ 0%
<1218°C	C <sub>0</sub>	35% Ni 65% Cu	-	35% Ni 65% Cu	100%	0%

*Calcul des proportions de ces différentes phases.*

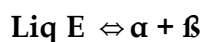
#### II.4.4 Diagrammes de phases avec miscibilité partielle à l'état solide

C'est évidemment le cas le plus fréquent dans les alliages binaires. Deux types de transformations peuvent se rencontrer : les diagrammes avec point eutectique et les diagrammes avec point péritectique.

##### II.4.4.1 Diagrammes avec point eutectique.

Dans ce type de diagramme existe un point invariant dont la température est inférieure à la température de fusion des deux constituants. Un des intérêts de ces alliages eutectiques est de pouvoir être utilisé en brasure. L'exemple présenté ici est l'alliage binaire argent-cuivre. Les températures de fusion de l'argent et du cuivre purs sont respectivement de 962°C et de 1083°C. À 779°C, la solubilité du cuivre dans l'argent est de 8,8% massique et la solubilité de l'argent dans le cuivre est de 8% massique. Pour les alliages compris entre ces deux intervalles, l'ensemble des courbes de refroidissement présente un palier isotherme dont la longueur maximale se situe au point eutectique (**figure 6** : point E situé à 779°C avec 60,1% d'argent et 39,9% de cuivre).

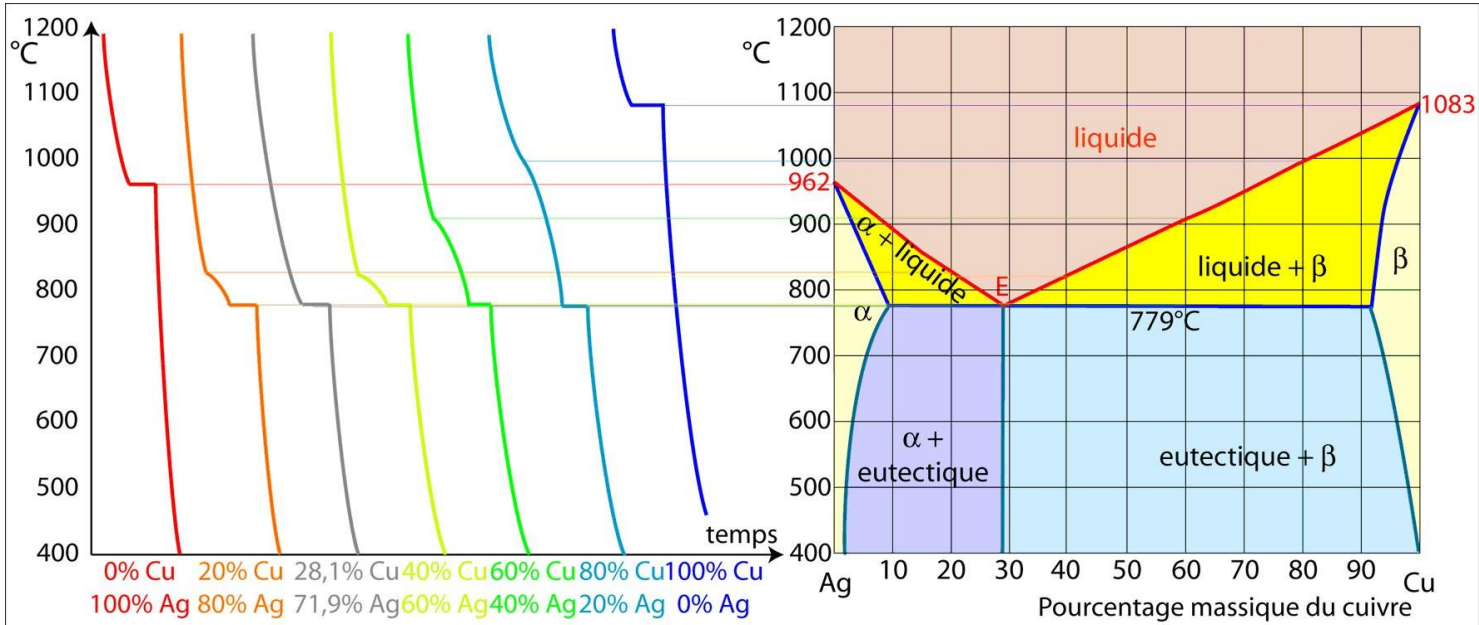
**Au niveau du point E ou point eutectique, l'équilibre s'établit entre trois phases : une phase liquide d'une part, et deux phases solides d'autre part. À ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides :**



**Cette réaction est appelé réaction eutectique**

Les alliages situés à gauche du point eutectique s'appellent des **alliages hypo-eutectiques** et ceux situés à la droite des **alliages hyper-eutectiques**.

Figure 6 : construction d'un diagramme de phases avec point eutectique



La solubilité du cuivre dans l'argent, maximale à 779°C, diminue rapidement avec la baisse de la température. Cette transformation à l'état solide d'une phase  $\alpha$  en deux phases  $\alpha + \text{eutectique}$  se forme par précipitation d'une deuxième phase  $\beta$  avec la baisse de la température. La ligne séparant ces deux zones du diagramme s'appelle le *solvus*.

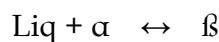
#### II.4.4.2. Diagrammes avec point eutectoïde

Le mécanisme de la transformation eutectoïde est très ressemblant à la transformation eutectique, mais au cours de cette transformation, c'est une phase solide qui se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides.



#### II.4.4.3 Diagrammes avec point péritectique

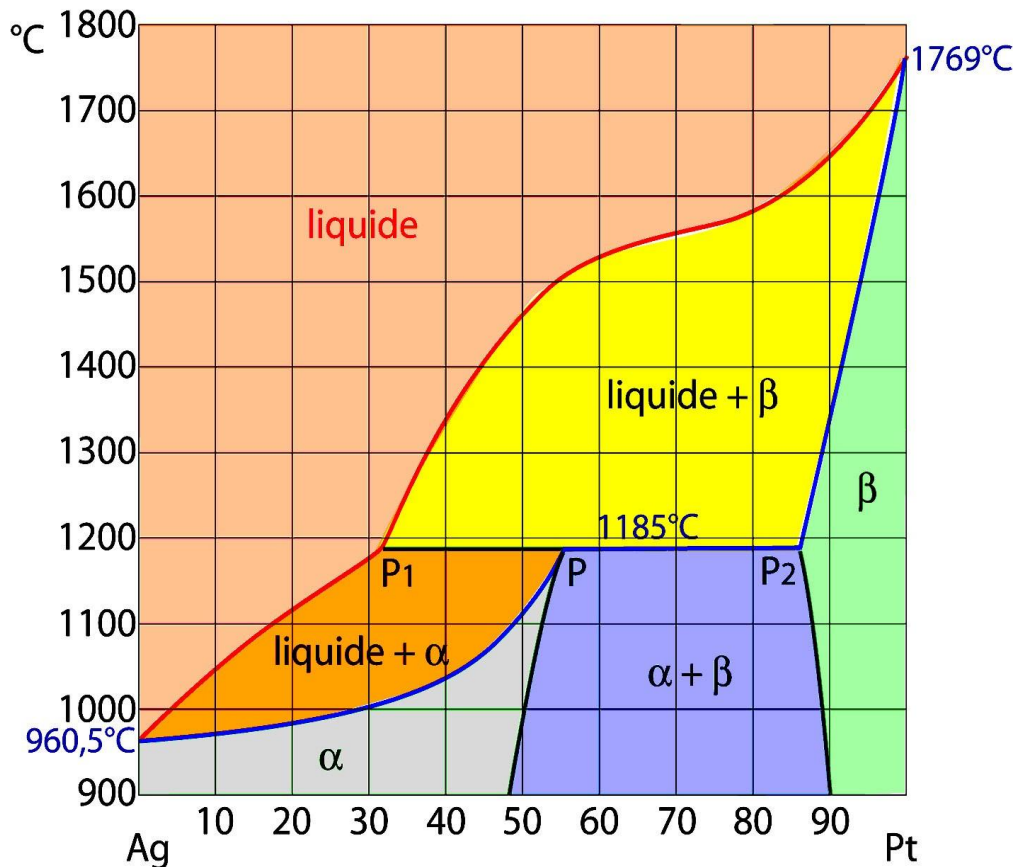
Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique (point P, **figure 7**) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases.



La partie supérieure du diagramme de phases de l'alliage argent platine (**figure 7**) 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.

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

Figure 7: Diagramme de phases des alliages Argent-Platine (en concentration massique)



Le point P est appelé point péritectique du diagramme. Les alliages dont la composition est inférieure à celle de P1 (32% Pt) et ceux dont la composition est supérieure à P2 (86% Pt) se comportent comme des solutions solides à un seul fuseau.

Les alliages dont la composition est comprise entre P1 et P vont voir apparaître dans un premier temps dans la phase liquide, une phase  $\beta$  dont la composition va évoluer progressivement jusqu'à la concentration en P2 (86% Pt). Lorsque la température péritectique est atteinte, il se produit une transformation isotherme de ce solide  $\beta$  (86% Pt) en solide  $\alpha$  (55% Pt). Après cette transformation, il subsiste encore une phase liquide. La solidification va se poursuivre en évoluant vers une phase  $\alpha$  unique.

Les alliages dont la composition est comprise entre P et P2 débutent de façon identique aux précédents, mais lorsque la température péritectique est atteinte, une partie de la phase  $\beta$  va disparaître, combinée avec le liquide pour former la phase  $\alpha$ . Cependant la quantité de liquide n'est pas suffisante pour faire disparaître la totalité de la phase  $\beta$ . Celle-ci va coexister avec la phase  $\alpha$  et donnera donc un alliage biphasé.

#### II.4.4.4. Diagrammes avec point péritectoïde

Le mécanisme de la transformation péritectoïde est très ressemblant à la transformation péritectique, mais au cours de cette transformation solide, ce sont deux phases solides qui se transforment simultanément en une nouvelle phase solide.

