

Chapitre V : Diagramme d'équilibre

Pourquoi étudier les diagrammes d'équilibre ?

L'une des raisons pour lesquelles un ingénieur doit connaître et comprendre les diagrammes d'équilibre est que la mise au point et la maîtrise des traitements thermiques en dépendent. Certaines propriétés des matériaux sont fonction de leur microstructure et, par conséquent, de leur antécédent thermique. Même si la plupart des diagrammes d'équilibre représentent des états et des microstructures stables (ou à l'équilibre, ils servent néanmoins à comprendre la formation et la préservation des structures hors équilibre et leurs propriétés sont souvent plus recherchées que celle associées à l'état d'équilibre.

V.1. Introduction

Il est extrêmement important de comprendre les diagrammes d'équilibre des systèmes d'alliage, parce que la microstructure et les propriétés mécaniques sont fortement corrélées et que la formation de la microstructure d'un alliage dépend des caractéristiques de son diagramme d'équilibre. De plus, les diagrammes d'équilibres fournissent des renseignements précieux sur la fusion. La cristallisation et d'autres phénomènes.

Dans ce chapitre, nous présentons et commentons les sujets suivants :1) la terminologie des diagrammes d'équilibre et des transformations de phases; 2) l'interprétation des diagrammes d'équilibre; 3) quelques uns des diagrammes d'équilibre binaires connus et relativement simples, dont celui du système fer-carbone; 4) la formation de microstructure à l'équilibre, lors du refroidissement, dans plusieurs situations.

V.2. Définitions et concepts fondamentaux

Il est importante de jeter les bases de définitions et des concepts fondamentaux relatifs aux alliages, aux phases et à l'équilibre avant d'approfondir l'interprétation et l'utilisation des diagrammes. Le mot **composant** revient dans ce chapitre; les composants sont les métaux purs ou les composés à partir desquels un alliage est constitué. Par exemple, dans un laiton cuivre-zinc, les composants sont Cu et Zn. Les termes courants **soluté** et solvant ont été définis dans le chapitre précédant, où nous avons présenté le concept de solution solide. Rappelons ici qu'une solution solide comporte au moins deux types d'atomes ; les atomes de soluté occupent soit des positions de substitutions, soit des positions interstitielles dans le réseau du solvant, et la structure cristalline du solvant est préservée.

V.2.1. Limite de solubilité :

Dans de nombreux systèmes d'alliages, il existe, à une température précise, une concentration maximale d'atomes de soluté qui peuvent se dissoudre dans le solvant pour former une solution solide; cette concentration maximale est appelée **limite de solubilité**. L'ajout d'une quantité de soluté excédant cette limite entraîne la formation d'une autre solution solide ou d'un autre composé solide de composition distincte. Pour illustrer ce concept, prenons le système eau-sucre ($C_{12}H_{22}O_{11}$ - H_2O). Au début, l'ajout de sucre à l'eau donne une solution sucre-eau ou un sirop. Plus on ajoute de sucre, plus la concentration de la solution devient saturée en sucre. A partir de ce moment, la solution ne peut plus dissoudre davantage de sucre, et tout sucre supplémentaire se dépose simplement dans le fond du récipient. Le système comprend alors deux substances distinctes : une solution liquide de sirop sucre-eau et des cristaux solides de sucre non dissous.

Cette limite de solubilité du sucre dans l'eau dépend de la température de l'eau. On la représente graphiquement par une courbe du rapport entre la température, sur l'axe des ordonnées, et la composition (en pourcentage massique en sucre), sur l'axe des abscisses (Fig. 1). A une température donnée, la limite de solubilité est la composition qui correspond au point d'intersection de cette température et de la courbe de solubilité. Par exemple, à 20°C la solubilité maximale du sucre dans l'eau est de 65%*m*. comme l'indique la figure 1, la limite de solubilité augmente légèrement avec la température.

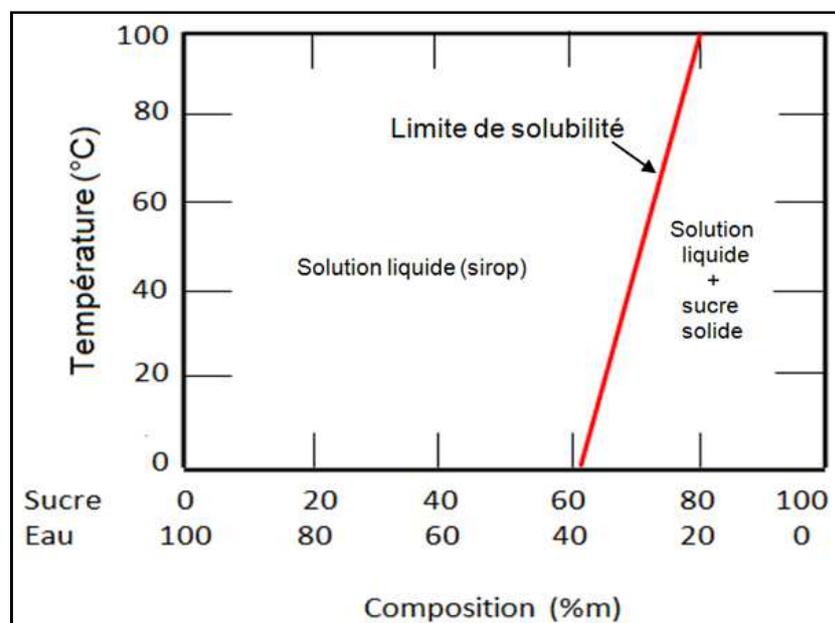


Figure 1: Solubilité du sucre ($C_{12}H_{22}O_{11}$) dans un sirop sucre-eau

V.2.2. Phase

La maîtrise du concept de phase est également essentielle à la compréhension des diagrammes d'équilibre. Par définition, une phase est une partie homogène d'un système dont les caractéristiques physiques et chimiques sont uniformes. Chaque matériau pur est une phase, comme le sont chaque solution solide, chaque solution liquide et chaque solution gazeuse.

Dans le cas d'un système à deux phases, il peut arriver que les propriétés physiques ou les propriétés chimiques soient semblables. Un récipient contenant de l'eau et de la glace renferme deux phases séparées qui sont physiquement dissemblables (l'une est solide et l'autre est liquide), mais chimiquement identiques. Un système à une phase est parfois dit «homogène». Les systèmes composés de deux phases ou plus sont appelés «mélanges» ou «systèmes hétérogènes». La plupart des alliages métalliques, ainsi que les systèmes de céramiques, les systèmes de polymères et les systèmes de composites, sont hétérogènes.

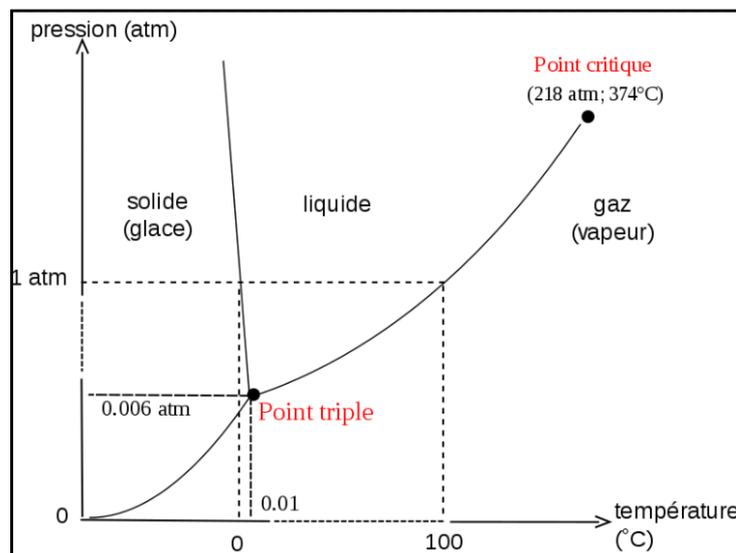


Figure 2: Diagramme de phase de l'eau

V.2.3. Microstructure

Les propriétés physiques et, en particulier, le comportement mécanique d'un matériau dépendent souvent de sa microstructure. Le nombre de phases présentes, leurs proportions et leur arrangement caractérise la microstructure des alliages métalliques. La microstructure d'un alliage dépend de variables telles que les éléments d'alliages en présence, leur concentration et le traitement thermique qu'a subi l'alliage (c'est-à-dire la température, la durée du chauffage à cette température et la vitesse de refroidissement jusqu'à la température ambiante).

V.3. Diagramme d'équilibre

Un diagramme d'équilibre, appelé aussi diagramme de constitution, offre une information concise sur le contrôle de la microstructure ou de la structure de phases d'un système d'alliage donné. De nombreuses microstructures se développent de la transformation de phases faisant suite à un changement de température (un refroidissement, en général). Les diagrammes d'équilibre illustrent la relation entre la température, d'une part, les compositions et les quantités de phase à l'équilibre, d'autre part.

V.3.1. Diagramme d'un système binaire

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 et (3) les proportions de ces différentes phases.

V.3.2. Solidification

A 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 coexistent.

V.3.3. Courbe de refroidissement

La détermination du point de fusion 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 palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande (**Fig.3**). 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 (**Fig.4**). 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.

La figure 5 illustre un exemple de construction du diagramme de phase de l'alliage Cu Ni. Les deux pourcentages de 0% et 100% de Ni, (0% et 100% de Cu), on trouve un palier isotherme qui correspond au passage directe d'un état liquide à un état solide, par contre dans les autres points de refroidissement choisis, on trouve un domaine de solidification qui correspond à l'existence des deux phases (liq+Sol) confondues

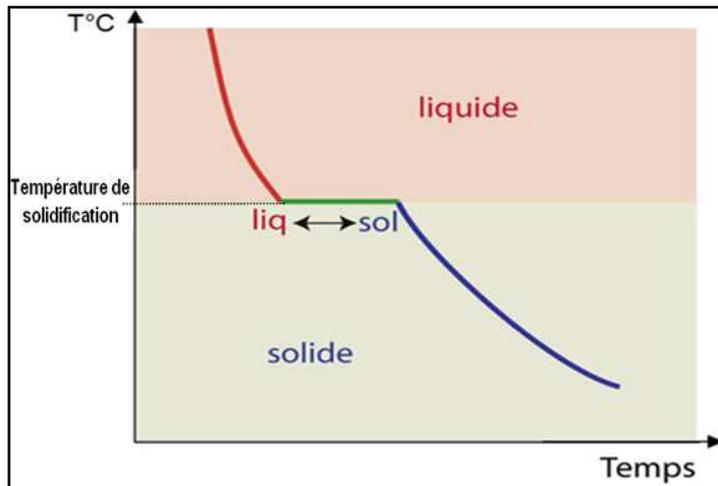


Figure 3 : Courbe de refroidissement d'un métal pur

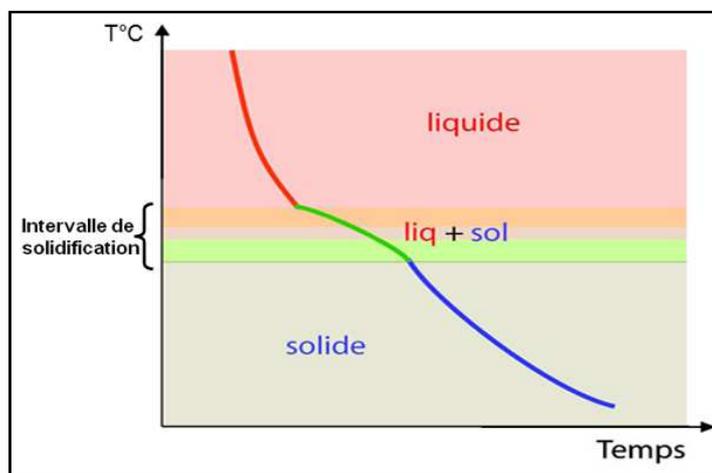


Figure 4 : Courbe de refroidissement d'un alliage

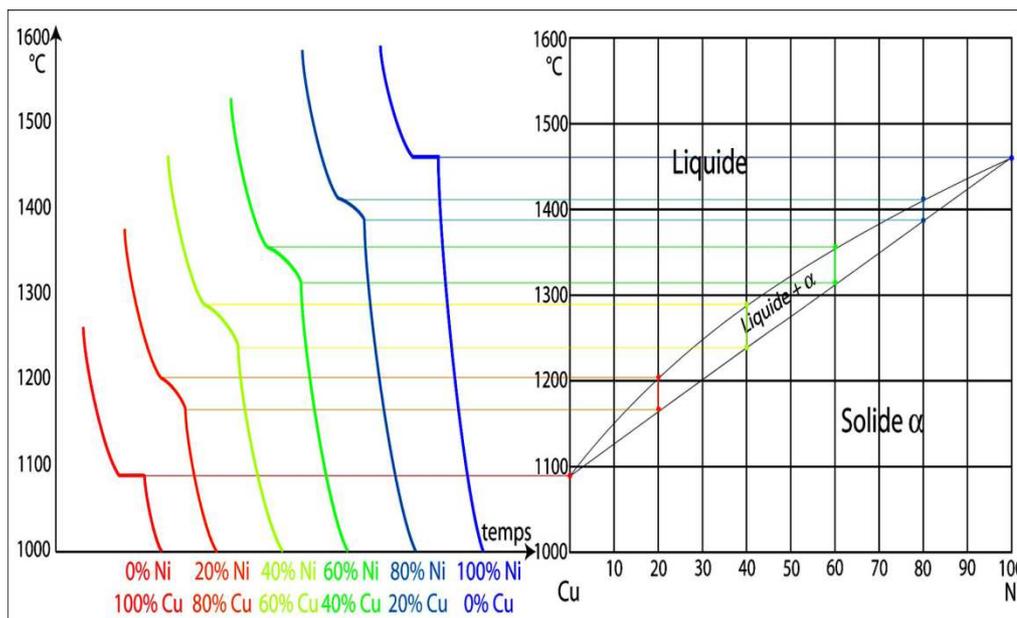


Figure 5 : Exemple de construction du diagramme de phase de l'alliage CuNi

V.3.4. Miscibilité totale

Miscibilité c'est la formation d'un mélange parfaitement homogène. Donc une miscibilité totale à l'état solide signifie que, lorsque le système est solidifié, il ne reste qu'une seule phase en présence. 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**.

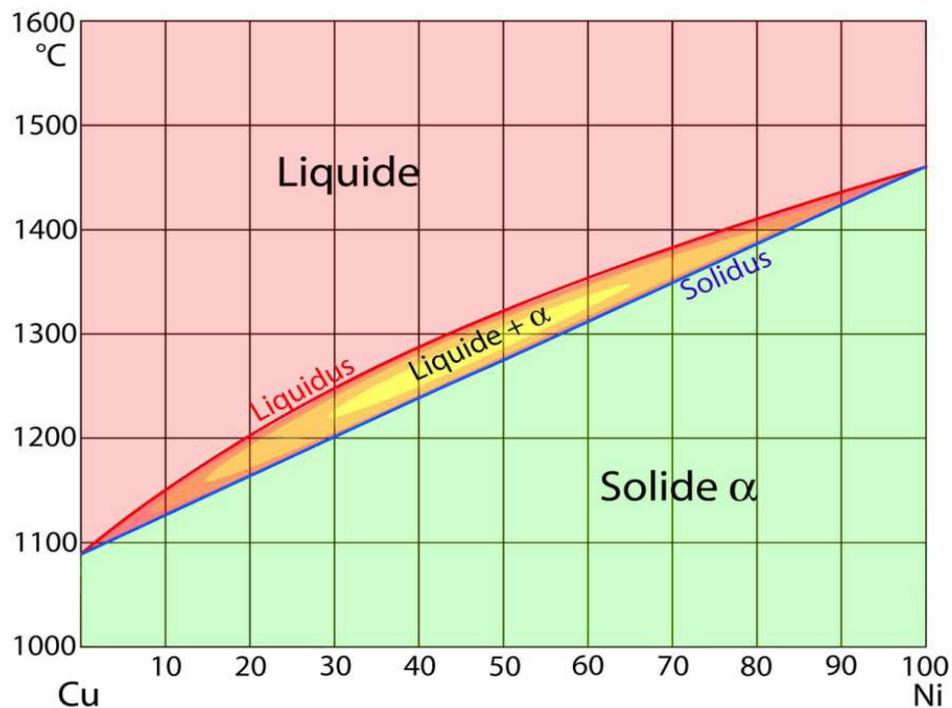


Figure 6 : Diagramme de phase cuivre-nickel avec pourcentage massique du nickel dans le cuivre

Il existe d'autres diagrammes appelés diagrammes à un fuseau. On obtient un diagramme à un fuseau avec d'autres alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide tel que : Cu-Pd, Ag-Au, Ir-Pt, Ag-Pd. Le diagramme à deux fuseaux possède un point de contact intermédiaire entre *liquidus* et *solidus*. Sa température est inférieure à la température de chacun des constituants. À ce point, le comportement de l'alliage est identique à celui d'un corps pur (**Fig.7**).

Contrairement aux alliages totalement miscibles, ces alliages particuliers ont tendance à présenter des transformations à l'état solide avec, soit une zone de démixtion, soit un ordonnancement comme dans le cas de l'alliage or-cuivre avec formations de composés Au-Cu ou AuCu₃.

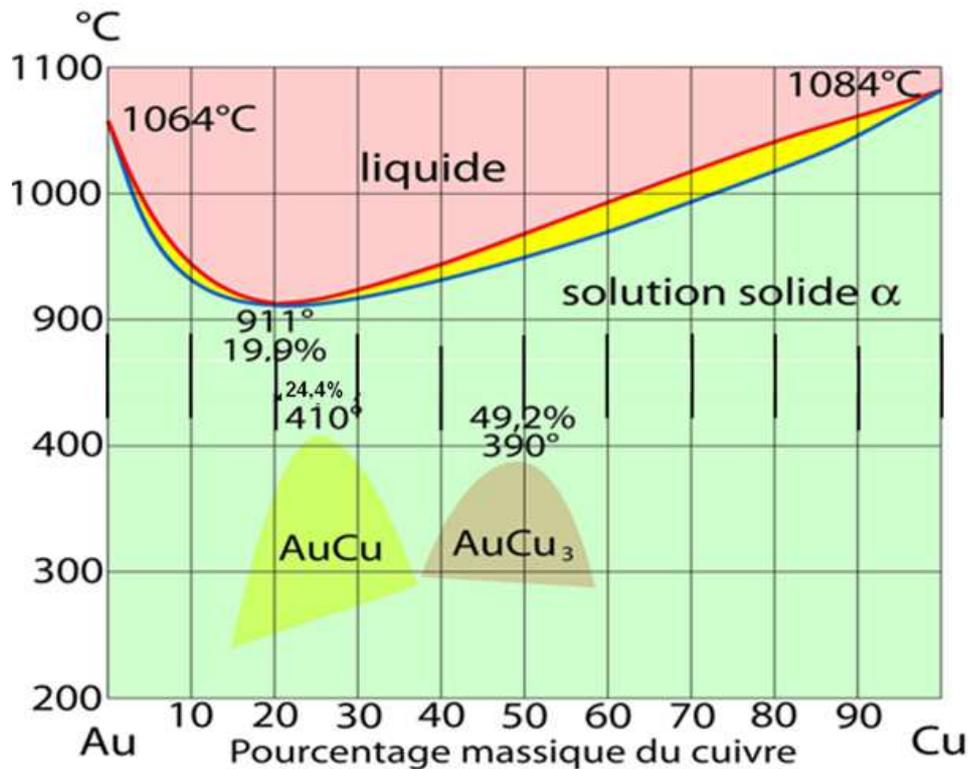


Figure 7 : Diagramme de phase or-cuivre avec pourcentage massique du cuivre dans l'or

V.4. Détermination de la composition des phases

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. La composition massique globale de l'alliage AB est de 65% de cuivre et de 35% de nickel (fig.8).

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 . A l'instant où, au cours du refroidissement, la température franchit le *liquidus*, les premiers éléments solides α primaires apparaissent dans le liquide. Globalement, la phase liquide conserve la composition C_0 alors que la phase α solide est de composition C_{s1} . 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 α va également s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre pour se rapprocher de la composition C_0 de l'alliage AB. A 1250°C, la phase liquide et la phase solide α sont respectivement de composition C_{l1} et C_{s1} .

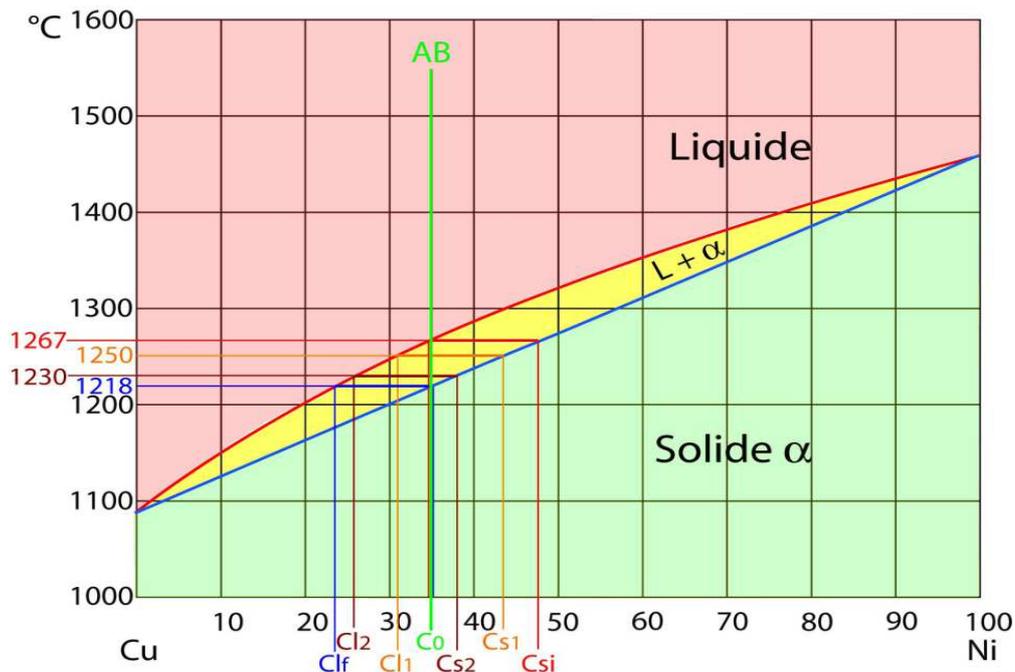


Figure 8: Détermination des compositions des phases de l'alliage AB en fonction de la température

A 1230°C, la composition des deux phases devient Cl_2 et Cs_2 . Lorsque la température atteint le *solidus*, les dernières traces de phase liquide ont la composition finale de Cl_f alors que la phase solide α 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 α , homogène sur l'ensemble de l'alliage et de composition C_0 de 35% de nickel et 65% de cuivre.

V.4.1. Détermination de la proportion (en masse) de chacune des phases

A l'instant où la température franchit le *liquidus*, la phase solide α 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. A 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 Cl la composition de la phase liquide

Suivant la loi de la conservation de la masse et la règle des bras de levier (valable pour les domaines biphasés des diagrammes binaires), il est possible de calculer les proportions relatives de chacune des phases.- analogie avec une balance.

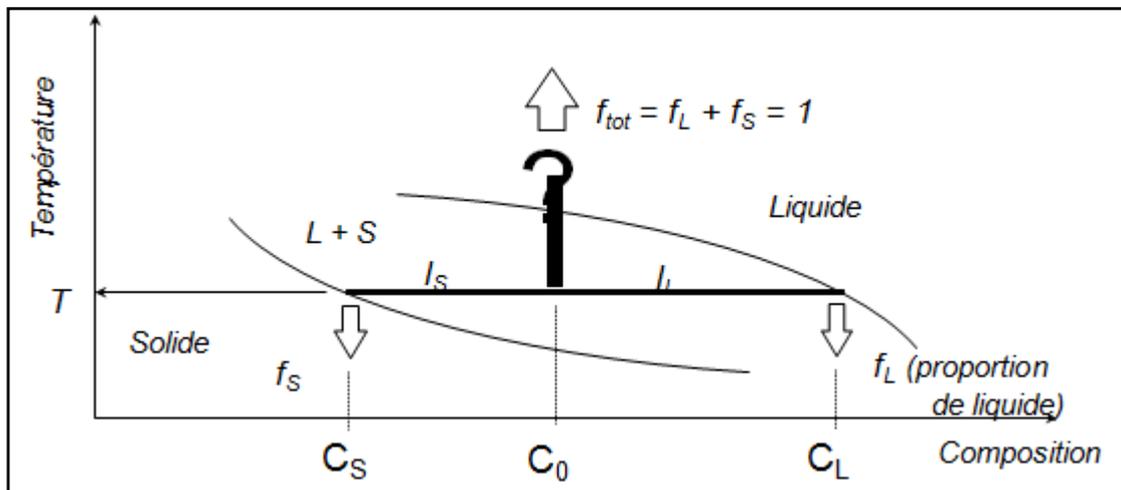


Figure 9 : diagramme de phase : Règle des segments inverses

Pour garder l'équilibre : $\Sigma F = 0 \longrightarrow f_L + f_S = 1$ $l_S = C_0 - C_S$
 Ou
 $\Sigma M = 0 \longrightarrow f_L l_L = f_S l_S$ $l_L = C_L - C_0$

Nous obtenons donc par substitution

Fraction solide $\longrightarrow f_S = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S}$
 Fraction liquide $\longrightarrow f_L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S}$

Donc, en résumé, le diagramme d'équilibre donne une représentation graphique du domaine de stabilité des phases. Dans un domaine biphasé, il donne :

- Les phases en présence (L, S)
- La composition de chacune des phases en équilibre à une température donnée
- La proportion des phases en présence dans le cas d'un alliage de composition C_0

V.5. 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.

V.5.1. 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 utilisés en brasage. L'exemple présent 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. A 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, suivant la figure 10 le point E situé à 779°C avec 60,1% d'argent et 39,9% de cuivre.

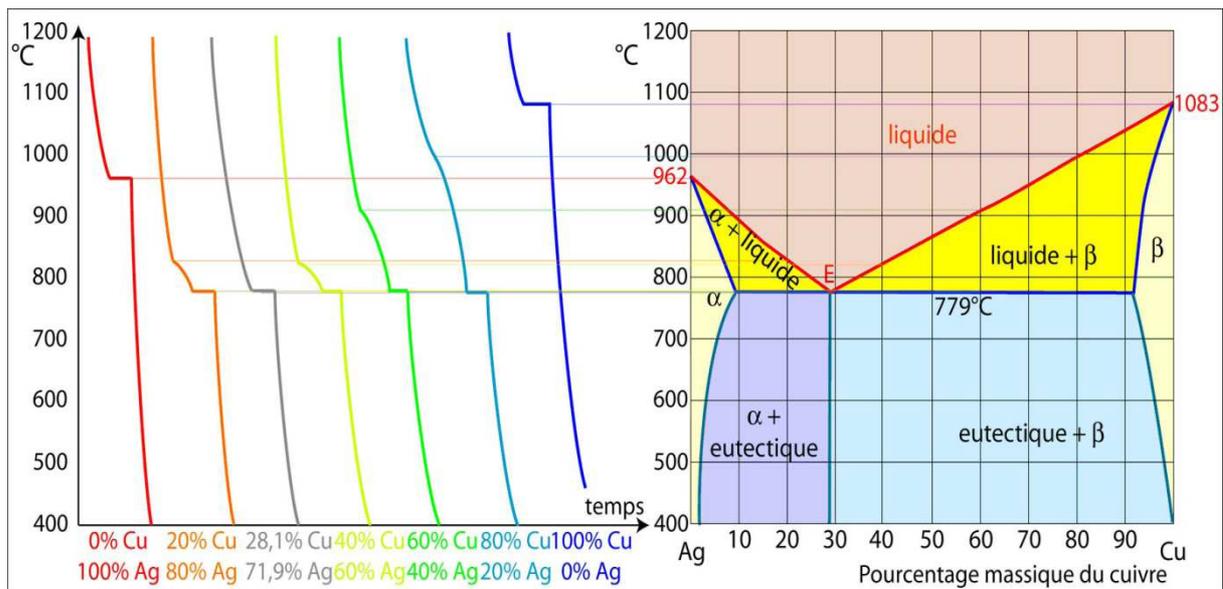
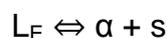


Figure 10 : Diagramme de phase de l'alliage Ag-Cu avec la transformation eutectique.

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. A ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides :



Les alliages situés à gauche du point eutectique s'appellent des alliages hypo-eutectiques et ceux situés à droite des alliages hyper-eutectiques. Cette appellation est purement conventionnelle et dépend évidemment de l'orientation du diagramme de phase.

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 α en deux phases $\alpha +$ eutectique se forme par précipitation d'une deuxième phase β avec la baisse de la température. La ligne séparant ces deux zones du diagramme s'appelle le *solvus*.

Si la composition est rigoureusement celle de l'alliage eutectique, on obtient un agrégat de grains semblables mais tous d'aspect hétérogène (Fig.11). En fonction des composants, l'aspect d'un eutectique peut présenter différentes morphologies, en lamelles, en bâtonnets, en globules ou aciculaire.

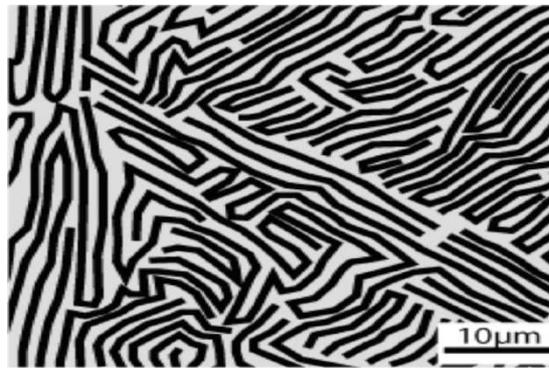


Figure 11 : Aspect d'un alliage eutectique

Dans le cas d'un alliage hypo-eutectique, lorsque la température descend sous le niveau du *liquidus*, il y a apparition de grains de structure riche en argent dans un liquide plus riche en cuivre. Lorsque la température passe sous la température eutectique, l'ensemble se solidifie avec un mélange de grains de nature α et de grains semblables à l'alliage eutectique (fig.12).



Figure 13 : Alliage hypo eutectique, Mélange de grains α et de grains eutectiques

Les grains α sont appelés α primaire ou α pro-eutectique car ils se sont formés avant l'apparition de l'eutectique. Le phénomène identique se produit pour les alliages hypereutectiques, avec apparition des grains β primaire puis de l'eutectique

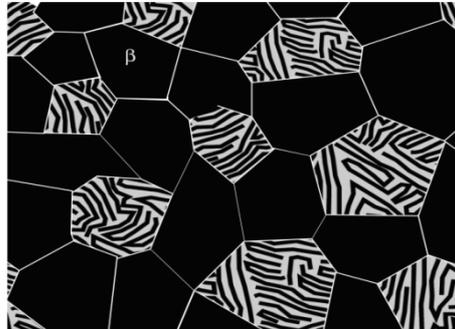


Figure 14 : Alliage hypereutectique
Mélange de grains β et de grains eutectiques

V.5.2. 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 (Le diagramme de phases Fer-Carbone Fig. 16) $y \leftrightarrow \alpha + s$

V.5.3. Diagrammes avec point peritectique

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, fig.15) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases.



La partie supérieure du diagramme de phases de l'alliage argent platine (**fig.15**) 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 β solide de composition $C_\beta = 86\%$ Pt et une phase liquide de composition $C_l = 32\%$ Pt. À 1185°C, ces deux phases se transforment brutalement en une seule phase solide α de composition $C_\alpha = 55\%$ Pt.

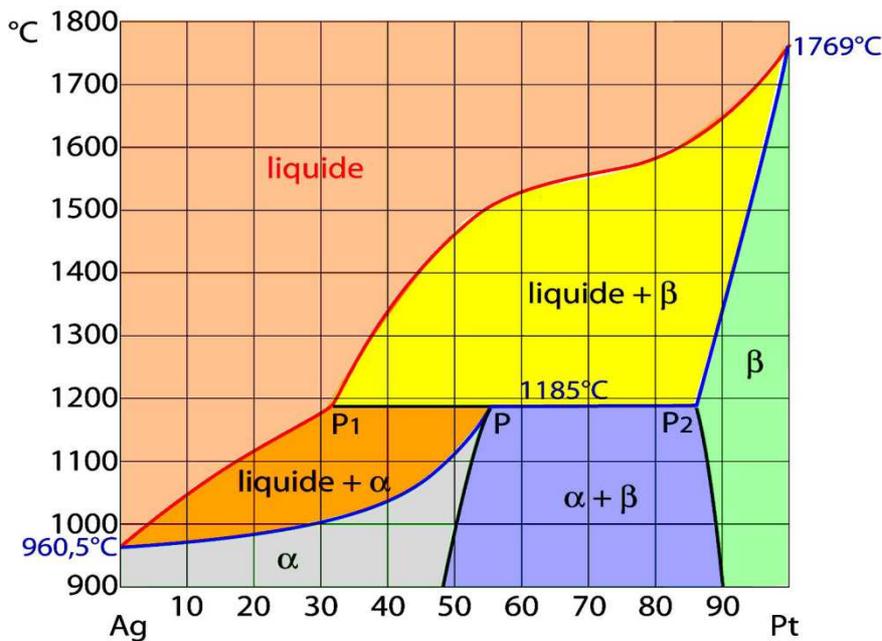


Figure 15 : Diagramme de phase Argent-platine
Avec transformation péritectique

V.6. Système Fer-Carbone

Le plus important de tous les systèmes d'alliages binaires est probablement celui du fer et du carbone. Les aciers et les fontes, matériaux structuraux essentiels dans toute société technologiquement avancée, sont essentiellement des alliages fer-carbone.

V.6.1. Le fer et ses composants dans le diagramme d'équilibre fer-cémentite

Le fer est l'élément numéro 26 du tableau périodique, sa masse atomique est de 55,85 g. sa température de fusion est de 1539°C et sa masse volumique est de 7,68 g/cm³. Il présente deux formes allotropiques : le fer α avec une structure cristallographique cubique centrée avec comme paramètre de la maille $a = 2.86$ Angströms et le fer γ de structure cubique à face centrée avec comme paramètre de maille $a = 3.64$ Angströms :

- En dessous de 912°C il est **Cubique Centré** (Fer alpha ou ferrite)
- Entre 912° et 1394° il est **Cubique à Face Centrées** (Fer gamma ou austénite)
- Entre 1394° et la fusion (1538°) il est à nouveau **Cubique Centré** (Fer Delta).

Le carbone est un élément qui a un rayon atomique de 0.77 Angströms, sa masse atomique est de 12g. La taille de l'atome de carbone fait que cet élément forme des solutions solides d'insertion avec le fer : la ferrite et l'austénite. Il forme aussi avec le fer une combinaison chimique : la cémentite.

a) La ferrite

Elle est constituée de fer alpha contenant une faible quantité de carbone à la température ambiante (0.002%). La ferrite est une solution solide d'insertion de carbone dans le fer alpha. Dans la structure cubique centrée, les sites tétraédriques (0.127 a) sont plus grands que ceux octaédrique (0.067 a), ce qui permet de supposer que les atomes de carbone les occuperont. Au microscope, elle se présente sous forme de grains polyédrique. Sa dureté est de 80 HB, sa résistance à la traction est $R = 30 \text{ daN/mm}^2$. Elle est très ductile $A = 35\%$ et sa résilience $K = 30$. Sa masse volumique est de 7.86 g/cm^3 .

b) L'austénite

C'est une solution solide d'insertion de carbone dans le fer gamma. Elle peut dissoudre dans son réseau jusqu'à 2.14% de carbone. Pour la structure à face centrée, les sites octaédrique (0.147 a) sont plus grands que les sites tétraédriques (0.08a) et probablement seront occupés par les atomes de carbone.

c) La cémentite

Contrairement à la ferrite, la cémentite est dure (c'est une combinaison chimique de fer et carbone Fe_3C). La cémentite est composée de 3 atomes de fer et un atome de carbone d'où un pourcentage en masse de 7.82 g/cm^3 et une résilience presque nulle ($K \approx 0$)

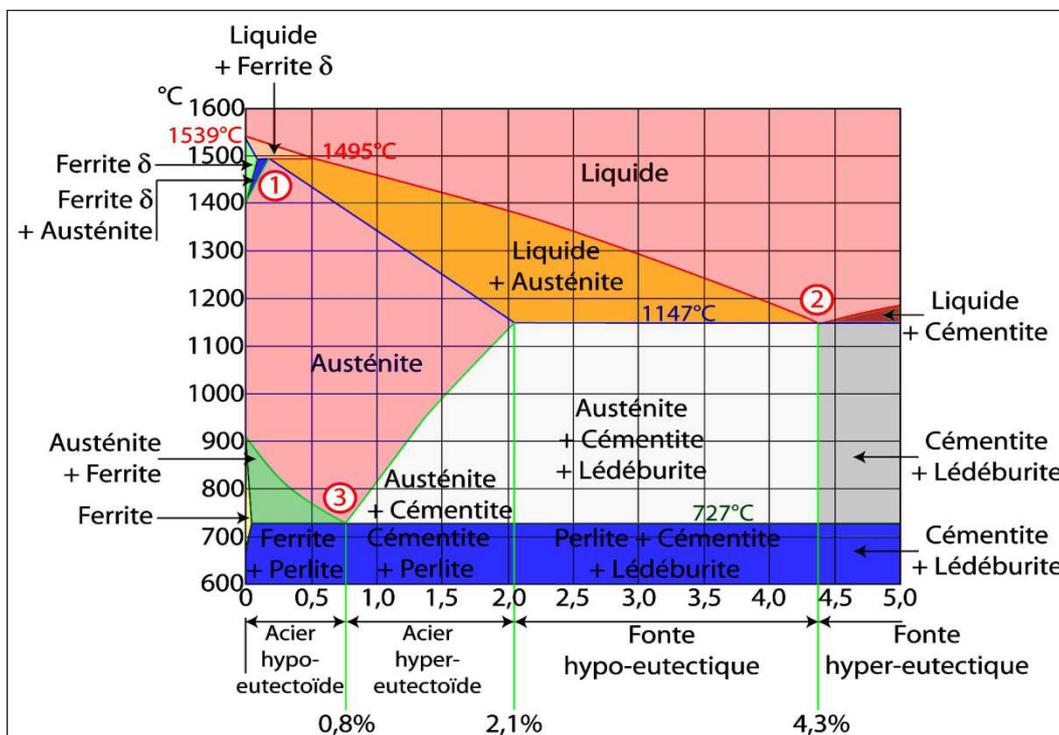


Figure 16 : Diagramme fer-carbone 1) transformation peritectique 2) transformation eutectique, 3) transformation eutectoïde (solide-solide).

DIAGRAMME D'EQUILIBRE DES ALLIAGES FER-CARBONE

