

Chapitre 2 : Matériaux métalliques 2

Partie 2 : Diagramme d'équilibre

II-1 Introduction :

Les matériaux utilisés sont rarement purs ou des mélanges parfaitement homogènes, mais le plus souvent sans forme d'alliages. Les états d'équilibre thermodynamiques des alliages sont définis par les diagrammes de phase à l'équilibre. Bien que ces états soient rarement atteints dans les matériaux réels, ils correspondent à des états de références vers lesquels les systèmes ont tendance à évoluer.

II-2. Phases dans les alliages :

Les alliages s'obtiennent, soit par fusion, soit par frittage de deux ou plusieurs éléments. L'addition à un métal pur, d'un ou de plusieurs éléments, métalliques ou non, peut modifier profondément ses propriétés. Les substances qui forment les alliages sont appelées : "composants". Selon le nombre de composants, un alliage peut être :

- Binaire (2 composants).
- Ternaire (3 composants).
- Quaternaire (4 composants), etc.

Les phases sont les parties homogènes du système. Elles sont caractérisées par :

- La composition chimique, le type de réseau cristallin et les propriétés résultantes.
- La présence d'une surface de séparation avec les autres parties du système appelée "interface".
- Un changement brusque de composition et de propriétés lors du passage à travers cette interface.

Parmi les phases, on distingue : -Les solutions solides.

-Les solutions liquides

- Les combinaisons chimiques (type A_nB_n).

L'état d'équilibre d'un système correspond à la valeur minimale de l'énergie libre G dans les conditions normales d'équilibre (température T , pression P). L'énergie libre doit être constante et le travail des forces internes doit être nul. $dG(T, P) = 0$

L'équilibre des alliages est dit "stable" lorsqu'il ne subit aucun changement spontané dans le temps. Cet état ne peut s'obtenir qu'à de très faibles vitesses de refroidissement ou de chauffage. D'ailleurs l'état d'équilibre réel est rarement obtenu. Dans la plupart des cas, l'équilibre est "métastable" néanmoins son état est proche de l'état stable.

II-2-1. Règle des phases ou loi de Gibbs :

Quand un corps fond, il y a changement de phase (et de réseau), puisqu'il passe de l'état solide à l'état liquide. La règle des phases établit la relation entre le nombre de degrés de liberté V (variance), le nombre de composants C et le nombre de phases Φ :

$$V = C - \Phi + n$$

La variance désigne le nombre de facteurs d'équilibre indépendants que l'on peut faire varier arbitrairement sans que le nombre et la nature des constituants physico-chimiques varient.

n = nombre de facteurs extérieurs (température, pression).

Si on se limite aux diagrammes de phases métalliques, on prend $n=1$, parce que la pression dans ce cas n'influe pas de manière significative sur les points de transformation et l'on obtient alors :

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

Comme la variance ne peut être inférieure à zéro, ni à un nombre fractionnaire, on en déduit que :

$$C - \Phi + 1 > 0 \quad \text{soit} \quad \Phi < C + 1$$

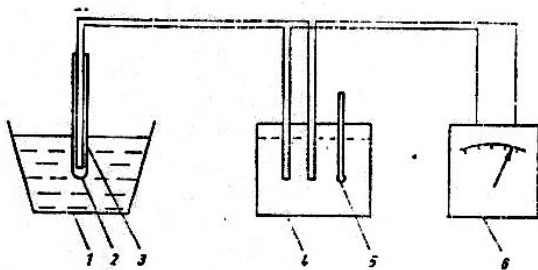
Autrement dit, le nombre de phases d'un alliage en équilibre ne peut dépasser le nombre de composants $C + 1$, cela veut dire qu'un système binaire ne peut avoir plus de trois phases en équilibre, un système ternaire ne peut avoir plus de quatre, etc.

- Lorsque $V = 0$, le système est dit invariant : la transformation de l'alliage commence et se termine à la même température et à la même composition.
- Lorsque $V = 1$, le système est dit monovariant.
- Lorsque $V = 2$, il est dit bivariant, etc.

II-3 Cristallisation de matériaux :

II-3-1 Principe de cristallisation et courbe de refroidissement :

Pour l'étude des transformations de phases il n'est pas exigé d'acquérir la quantité de chaleur exacte en calorie, mais il est suffisant d'arrêter la variation de la température en fonction du temps sous forme de courbes de refroidissement. Cette méthode est introduite par TAMMAN et désignée par l'analyse thermique. Le principe d'une analyse thermique est représenté sur la figure 1.



1. Four de fusion.
2. Verre de protection des thermo-éléments.
3. Thermo-éléments.
4. Thermostat pour maintenir la température constante
5. Thermomètre.
6. Instrument de mesure de la tension thermique.

Fig 1

Pour la détermination des lignes de phases dans le diagramme d'équilibre, une série d'alliages, avec différentes compositions du système à étudier, sont fondus et successivement refroidis avec l'enregistrement des courbes de refroidissement correspondantes dans un intervalle de temps déterminé.

Si on refroidit un corps ne subissant aucune transformation, on pose :

- T : température du corps.
- T_0 : température ambiante.
- C : capacité calorifique du corps.

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

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

$$dq = - c.dT = K(T - T_0).dt$$

$$\frac{DT}{T} = \frac{K}{C} dt \quad \Rightarrow \quad T = T_0 \cdot \exp\left(-\frac{K}{C} t\right)$$

Cela veut dire que la variation de la température du corps en fonction du temps est une fonction exponentielle, (fig. 2). Si le corps étudié subit une transformation avec changement de phase, un dégagement de chaleur se produit et modifie l'allure de la courbe de refroidissement.

Courbe de refroidissement : $T = f(t)$.

- (1) : sans changement de phase.
- (2) : avec changement de phase entre T_1 et T_2

T_1 : indique le début de la transformation et T_2 la fin de cette transformation

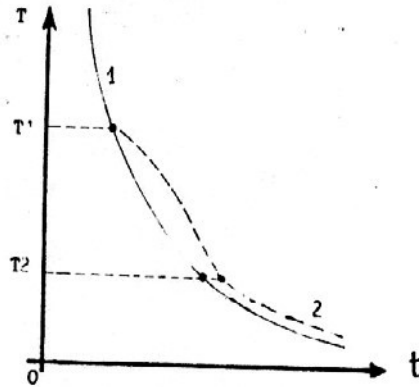


Fig.2

Pour étudier la cristallisation d'un corps, on le fond, puis on le place à l'état liquide dans un creuset, lui-même enfermé dans une enceinte isotherme, afin de limiter la vitesse de refroidissement. La température à l'intérieur du creuset est mesurée à l'aide d'un thermocouple qui est relié à un enregistreur, ce dernier permet de tracer la courbe de refroidissement $T = f(t)$.

II.3.2. Cristallisation d'un métal pur :

Pour un métal pur, la température reste constante pendant toute la durée de la solidification conformément à la règle des phases. En effet entre T_1 et T_2 , le corps est à l'état liquide, il y a un seul constituant (le corps pur) et une seule phase (la phase liquide). $V = 1 - 1 + 1 = 1$

Il y a un seul degré de liberté, par conséquent, on peut choisir, à son gré, la température dans cet intervalle sans affecter l'équilibre physico-chimique.

A la température T_1 , apparaissent les premiers cristaux solides. Ainsi, le constituant reste la même, alors qu'il y a deux phases : le corps liquide et le corps solide. $V = 1 - 2 + 1 = 0$

La variance est nulle et la température reste constante pendant toute la durée de la solidification. Ceci est traduit par un palier sur le courbe $T = f(t)$, appelé "palier de solidification". La longueur de ce palier est proportionnelle à la quantité de métal solidifié. Les métaux à l'état pur, ne cristallisent que difficilement.. La cristallisation ne s'amorce qu'en dessous de la température de fusion T_f . On dit que le métal est en "surfusion".

Lorsque le refroidissement est très lent, le niveau de surfusion est faible et la cristallisation se produit à une température voisine de celle de l'état d'équilibre. Le degré de surfusion est déterminé par la nature et la pureté du métal. Le plus souvent $\Delta T = (10 \text{ à } 30^\circ\text{C})$, sauf pour les métaux très purs, par exemple $\Delta T(\text{Sn}) = 118^\circ\text{C}$ et $\Delta T(\text{Sb}) = 135^\circ\text{C}$.

La figure 3 représente une courbe de refroidissement d'un système mono-constituant pur.

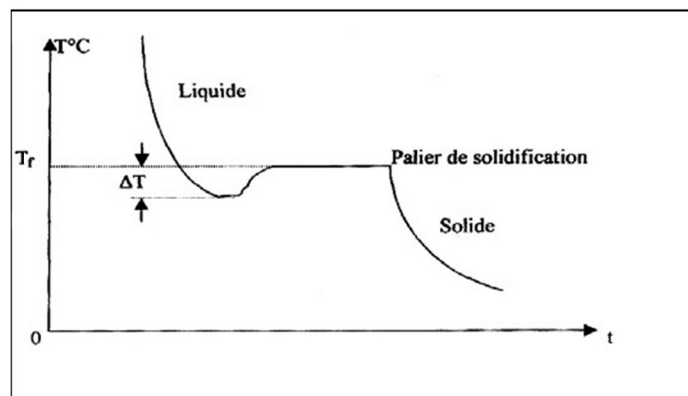


Fig. 3

La cristallisation commence par la formation de germes et se poursuit avec leur développement et l'augmentation de leur nombre.

La figure 4, schématise les étapes de cristallisation d'un métal au cours du refroidissement. Tant que les cristaux en formation s'accroissent librement, leur forme géométrique est régulière, mais lorsqu'ils entrent en contact avec d'autres cristaux, leur forme régulière se perturbe et la croissance se poursuit dans la direction qui laisse passer le liquide d'alimentation. Les cristaux primitifs deviennent irréguliers et prennent l'appellation de grains ou cristallites.

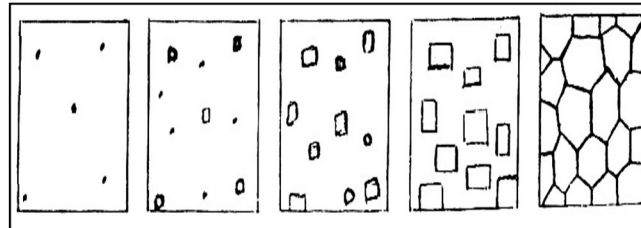


Fig.4

II.3.3. Cristallisation d'un alliage

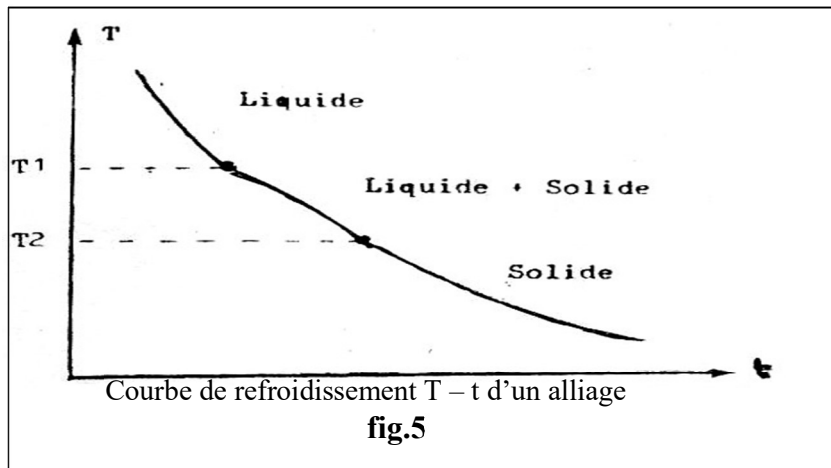
Par alliage, on entend un mélange homogène de deux métaux A et B. A l'état liquide, la solubilité de la plupart des métaux qui forment une solution liquide monophasée est illimitée. Il n'y a que quelques métaux comme le fer et le plomb qui, à l'état liquides sont presque non miscibles l'un dans l'autre et se séparent en fonction de leur densité en deux couches.

La cristallisation d'un alliage ne se poursuit qu'en cas de surfusion et de formation de germes stables (aptés à la croissance). La composition des phases d'un alliage découle de celle de la solution liquide mère. C'est pourquoi les fluctuations structurales et énergétiques d'un alliage ne suffisent pas pour produire un germe stable.

La solidification d'un alliage impose en plus, des fluctuations de concentrations, il s'agit des écarts momentanés de la composition chimique, de petits volumes isolés par rapport à sa composition moyenne. L'origine des fluctuations est, sans doute, liée à la migration des atomes par diffusion, suite à l'agitation thermique de la solution liquide.

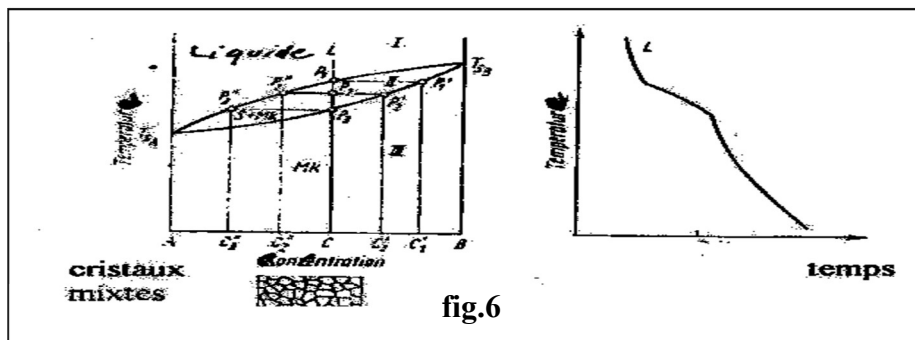
L'analyse thermique dans ce cas, permet de suivre la solidification d'un alliage de l'état liquide à l'état solide. Un exemple du type de courbe de refroidissement qui en résulte est schématisé par la figure 5.

A la température T_1 , débute la solidification qui se manifeste sur la courbe 'T - t', par un changement de pente. Entre T_1 et T_2 , on a un domaine biphasé : une phase solide qui se développe aux dépens de la phase liquide à mesure que la température baisse. A partir de T_2 , et jusqu'à la température ambiante, la phase présente est complètement solidifiée. Ce genre de courbe de refroidissement peut être établi pour n'importe quelle composition de l'alliage.



II-4 Diagramme d'équilibre de deux métaux complètement miscible :

Le type de ce diagramme est représenté sur la figure 6 avec la courbe de refroidissement et structure de la miscibilité des composants A et B.



Les lignes liquidus et solidus délimitent dans ce diagramme trois domaines :

Dans le domaine I, et aux températures supérieures à la ligne liquidus, se présente uniquement une phase qui est le liquide homogène.

Dans le domaine II, entre le liquidus et le solidus, existent le liquide et les cristaux mixtes comme phase thermodynamiquement stable.

Dans le domaine III, au dessous de la ligne solidus, où se trouve seulement une phase solide, les cristaux mixtes de substitution dont les paramètres du réseau sont linéaires et dont la composante A pure peut passer dans la composante B pure. Pour un système homogène, la loi de Gibbs donne une relation entre le nombre de composants K, le nombre de phases P et le nombre de degré de liberté F. $F = K + 2 - P$

Le nombre de degrés de liberté F signifie le nombre de grandeurs d'état (pression, température, concentration) qu'on peut choisir librement et lesquelles peuvent varier indépendamment l'une de l'autre sans que le nombre de phases varie.

Si on considère la pression constante ($P = \text{cst}$), l'équation de Gibbs peut s'écrire : $F = K + 1 - P$

Pour ce système, on peut déterminer le nombre de degrés de liberté dans chaque domaine. Pour le domaine I, où ($K = 2, P = 1$) et $F = 2$, cela signifie que la concentration et la température peuvent être choisies librement dans ce domaine. Les mêmes rapports se trouvent dans le domaine

II, où le nombre de degrés de liberté $F = 1$ (pour $K = 2$ et $P = 2$). Cela signifie qu'on peut varier librement une seule grandeur d'état soit la température ou la concentration. Si on considère la courbe de refroidissement d'un alliage L (figure ci-dessous) avec une composition C, à l'état d'équilibre, on peut constater les phénomènes suivants :

Dans le domaine I, il existe un liquide homogène, sa composition correspond à la concentration C ou $1 - C$ correspondant respectivement à la composante B ou A dans l'alliage. Lors du refroidissement, et lorsque le point P_1 , de la ligne liquidus est atteint, il y a précipitation des cristaux mixtes à partir du liquide.

La composition de ces cristaux mixtes est C'_1 , elle est déterminée sur les coordonnées de concentrations du point P'_1 , représentant l'intersection de $P_1P'_1$ avec la ligne solidus. La vitesse de refroidissement diminue avec l'énergie libre de cristallisation. La courbe de refroidissement est caractérisée par un point de flexion.

Les cristaux mixtes ayant la concentration C'_1 , contiennent plus d'atomes B que la composition de l'alliage correspondant. Avec la diminution de la température, se précipitent encore les cristaux mixtes riches en composante B et la concentration de la composante B dans le liquide diminue. Lorsque la température de l'alliage aura atteint le point P_2 , les cristaux mixtes ont la concentration C'_2 , tandis que la concentration dans le liquide est C''_2 .

Les concentrations C'_2 et C''_2 sont obtenues par l'intersection $P''_2P'_2$ avec la ligne solidus et liquidus.

Au point P_3 , la température solidus de l'alliage est atteinte, la concentration des composants dans les cristaux mixtes correspond à la composition de l'alliage et le liquide résiduel (non solidifié) possède la concentration C''_3 . Au dessous de la température solidus, existent uniquement les cristaux mixtes solides. La vitesse de refroidissement est de nouveau élevée, car il n'y a pas de chaleur de cristallisation libre et dans la courbe de refroidissement l'on a encore un point d'inflexion. Pendant la solidification, la composition des cristaux mixtes varie de la concentration C'_1 à C'_2 .

La compensation de concentration s'effectue selon un processus de changement de place, si leur compensation totale n'est pas possible à cause de la rapidité de refroidissement, il se forme à l'intérieur des cristallites, une différence de concentration, appelée ségrégation de cristaux (ce genre de cristallite est appelé cristaux mixtes zonaux).

Les quantités des phases liquides et cristaux mixtes se trouvant au point P_2 , sont déterminées par la position de ce point par rapport aux lignes solidus et liquidus.

La quantité de la phase liquide est désignée par m_L et la quantité de la phase de cristaux mixtes est désignée par m_C . Donc la quantité unitaire totale de l'alliage sera : $m_L + m_C = 1$

La concentration C de la composante B dans l'alliage total se détermine à partir de la quantité B se trouvant dans le liquide et dans les cristaux mixtes en tenant compte de la concentration d'équilibre dans les deux phases C''_2 et C'_2 . Et selon la loi de levier on peut déterminer m_C et m_L :

$$m_L C''_2 + m_C C'_2 = C \quad m_C = 1 - m_L$$

$$m_L = \frac{C'_2 - C}{C'_2 - C''_2}$$

$$m_C = \frac{C - C''_2}{C'_2 - C''_2}$$

$$m_C = \frac{C - C''_2}{C'_2 - C''_2}$$

Donc le diagramme d'équilibre permet, non seulement, de définir le nombre et type de phases existant pour les différentes températures et concentration mais aussi de déterminer les quantités de ces phases dans la structure. La miscibilité totale des deux composants à l'état solide et liquide présente un cas limite de la formation d'alliages.

II-5 Diagramme d'équilibre de deux métaux partiellement miscible :

Les systèmes ou diagrammes d'équilibre déjà envisagés, sont des cas limites de miscibilité complète et de non miscibilité à l'état solide. Il existe d'autres systèmes qu'on va considérer dans cette partie, dont les composants sont miscibles seulement à une étendue limitée, et le plus souvent, utilisés en pratique.

Dans un tel système, (fig. 7), on peut constater la présence de deux nouvelles phases α et β .

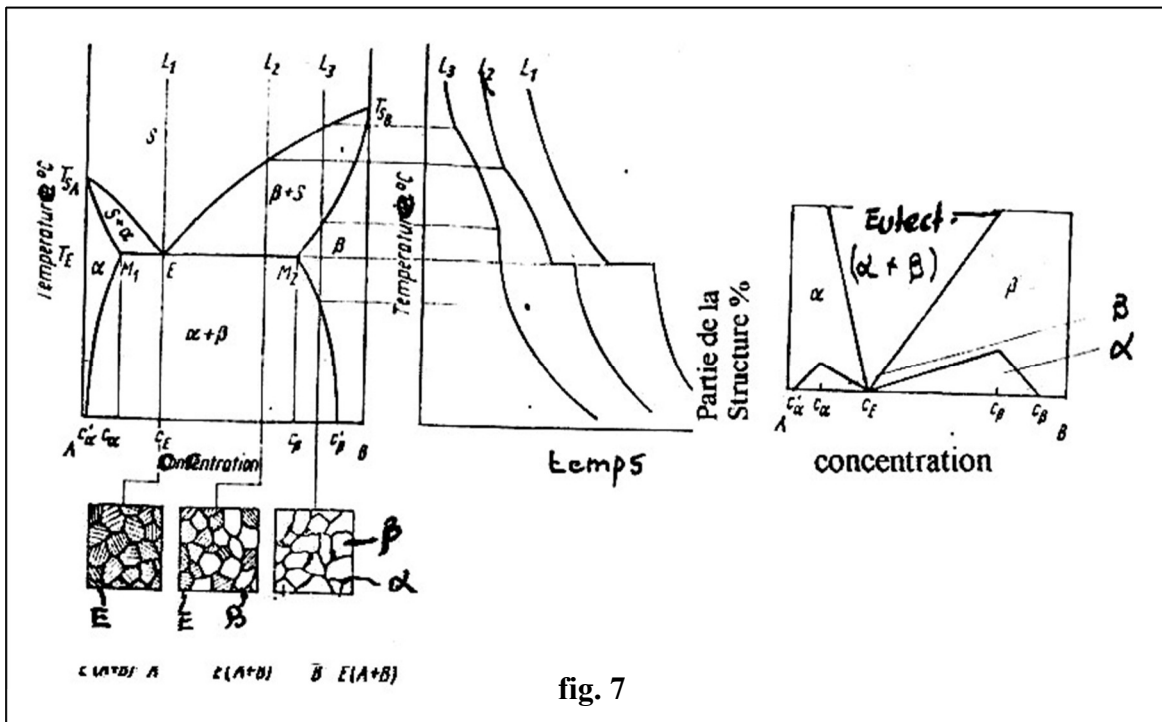
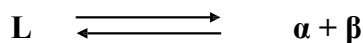


fig. 7

Les cristaux mixtes α possèdent le réseau fondamental du réseau cristallin de la composante A, de même que les cristaux mixtes β possèdent le réseau fondamental du réseau cristallin de la composante B. Ces deux cristaux peuvent apparaître comme cristaux mixtes de substitution ou d'intercalation et sont thermodynamiquement stables seulement pour certains domaines de concentrations en dépendance de la température.

Dans le diagramme, apparaît une séparation eutectique. La ligne liquidus TSAETS de ce diagramme, présente principalement la même allure comme dans le système avec miscibilité complète. L'allure de la ligne solidus est donnée par la courbe TSAM1M2TSB. La séparation du liquide homogène s'effectue selon la réaction :

T, P = const.



Cette réaction est différente de celle déjà étudiée dans les diagrammes d'équilibre précédents où elle est donnée sur la totalité du domaine de concentration de 0 jusqu'à 1, mais seulement dans l'intervalle $C_\alpha \leq C \leq C_\beta$ où C_α et C_β sont les concentrations d'équilibre dans les phases de cristaux mixtes α et β à la température eutectique TE.

Dans les intervalles de concentration $0 < C < C_\alpha$ et $C_\beta < C < 1$, le liquide se solidifie selon le système à miscibilité totale à l'état liquide et solide. A l'état solide, apparaît d'autres lignes limites de phases avec les courbes $M1C'_\alpha$ et $M2C'_\beta$ qui donnent les limites de solubilité des cristaux mixtes α et β pour les composantes A et B.

Au point M1, et à la concentration C_α , les cristaux mixtes α possèdent la solubilité maximale pour la composante B, avec la diminution de la température, diminue le nombre d'atomes B solubles dans le réseau cristallin de la composante A, ils se diffusent alors dans le domaine du réseau cristallin où l'énergie est favorable.

Dans cette position, la concentration C_β , augmente et se forme le réseau cristallin de la composante B, et les cristaux mixtes β se séparent sous la forme de ségrégation.

Les limites de solubilité sont, le plus souvent, déterminées par les méthodes de mesures magnétiques ou radiographiques. Les réactions de démixtion (séparation) peuvent s'effectuer non seulement dans le liquide homogène mais aussi à l'état solide sous la forme de réaction eutectique.