

Chapitre 2 : Diagrammes d'équilibre

1 Cristallisation de matériaux

1.1 Principe de la cristallisation et courbes de refroidissement

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 trouver, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres.

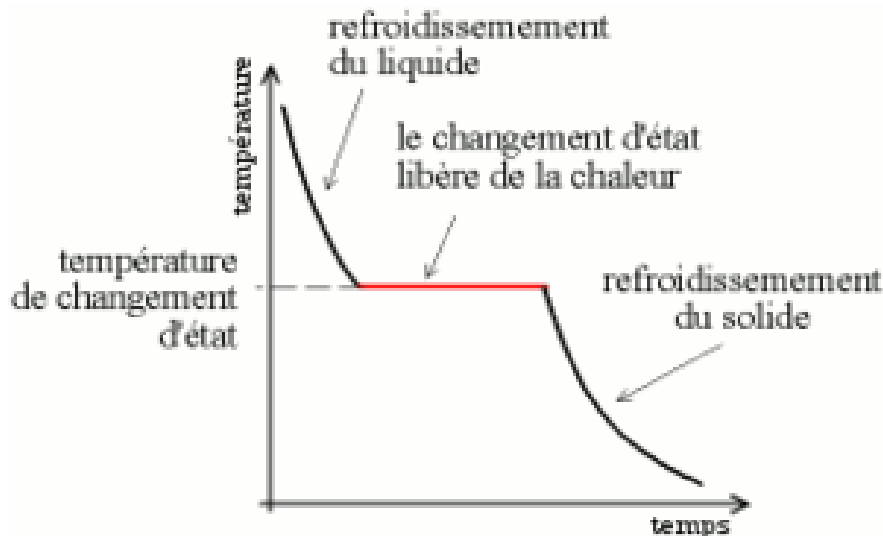
Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes :

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

Deux types de transformations peuvent être retrouvées 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.

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 identiques.
- **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 ...).
- **Solidification** 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.
- **courbe de refroidissement** est le programme précis, dans une fourchette de temps, d'une variation de [température](#) pour atteindre la température ambiante.



Remarque :

- 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.
- 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 chimique;
 - (3) les proportions de ces différentes phases.

Notion de variance :

Variance d'un système.

$$v = c + 2 - \varphi$$

V: La variance d'un système est le nombre de facteurs que l'on peut faire varier indépendamment les uns des autres sans provoquer la rupture de l'équilibre.

C: Le nombre de constituant indépendant

2: Le nombre de variables intensives T et P

φ : Le nombre de phase

Pour ce qui est des phases liquides et solides, la pression n'a que peu d'influence et peut être négligée ce qui permet d'étudier sous un diagramme 2D (l'effet de la température et de la composition).

$$v = c + 1 - \varphi$$

1: variable intensive T

1.2 Cristallisation d'un métal pur

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.

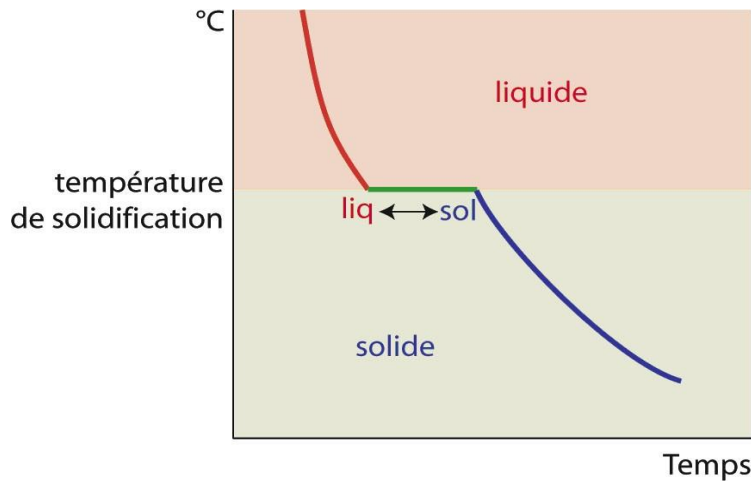


figure 1: courbe de refroidissement d'un métal pur

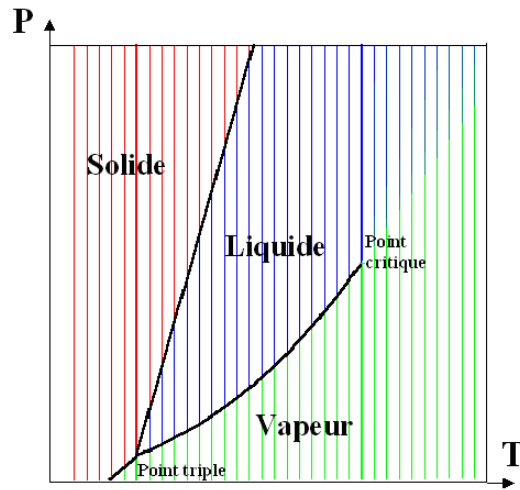


Diagramme d'équilibre d'un corps pur

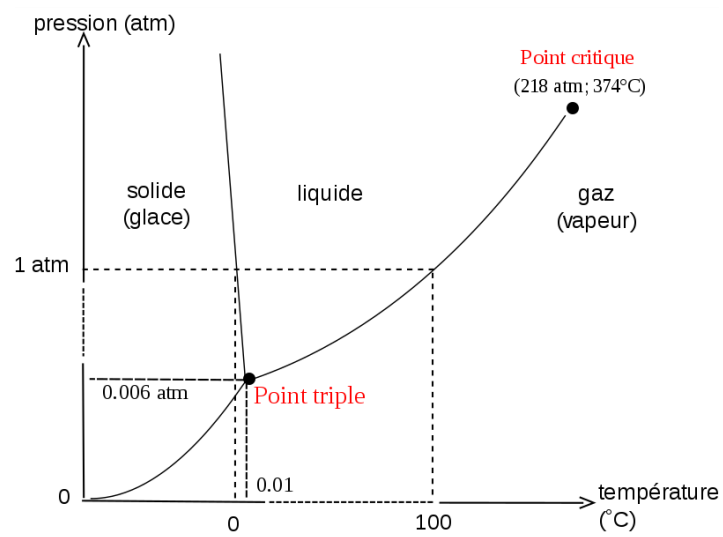


Diagramme d'équilibre de l'eau

1.3 Cristallisation d'un alliage

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 dans l'alliage en fusion, le point d'inflexion le plus bas correspond à la solidification des dernières traces d'alliage en fusion.

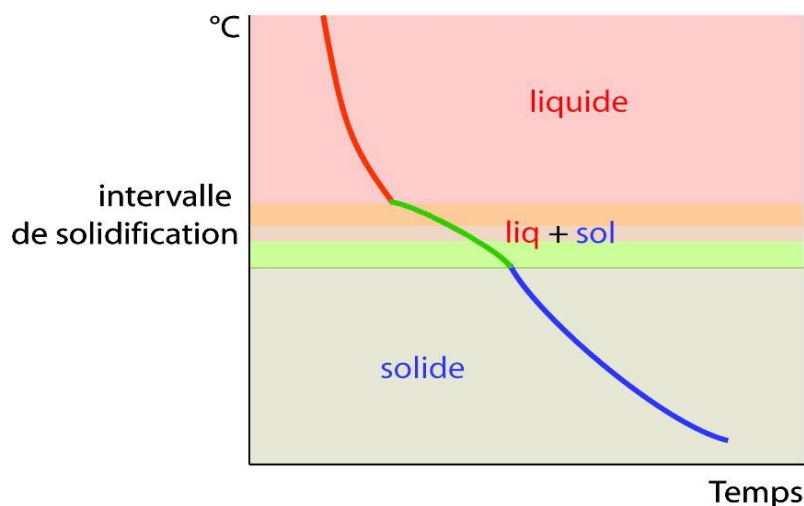


Figure 2 : Exemple de courbe de refroidissement d'un alliage de composition AB

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**).

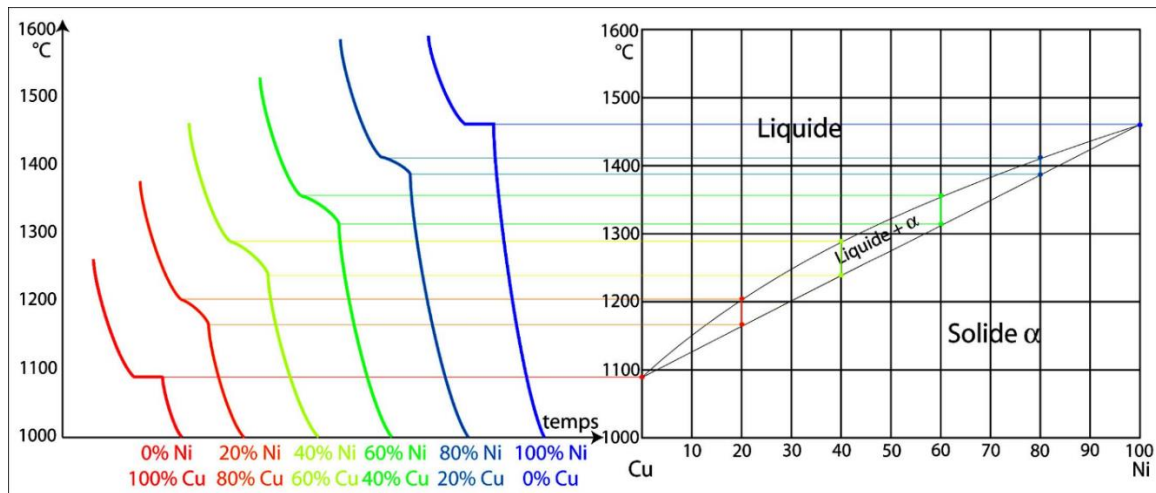


Figure 3 : Exemple de construction du diagramme de phase de l'alliage CuNi

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

2 Diagramme d'équilibre de deux métaux complètement miscibles

C'est par exemple le cas du laiton, un alliage de cuivre (température de fusion = 1084°C) et de zinc (température de fusion = 420°C) ou le cas d'un alliage cuivre (température de fusion = 1084°C) et du nickel (température de fusion = 1453°C). Ils sont alors dits totalement miscibles.

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*

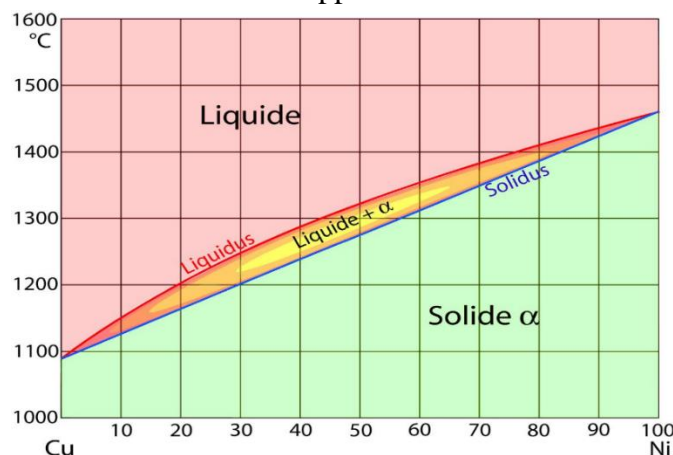


Figure 4 : Diagramme de phase cuivre-nickel avec pourcentage massique du nickel dans le cuivre

Ce type de diagramme est appelé diagramme à un fuseau. 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...

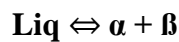
3 Diagramme d'équilibre de deux métaux partiellement miscibles

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.

3. 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 7** : 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 :



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

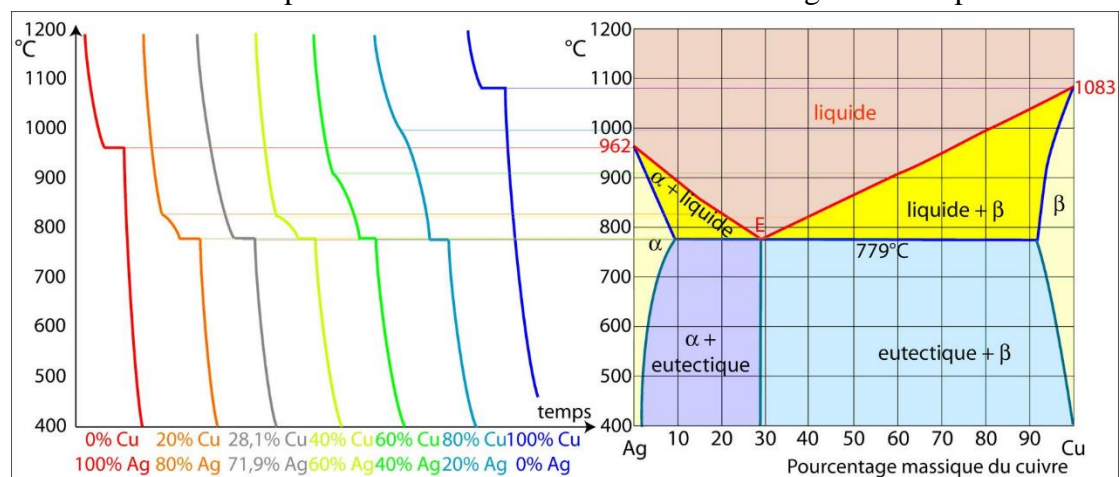


Figure 7 : construction d'un diagramme de phases avec point eutectique

3.2. 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 8**) 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 9**) 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

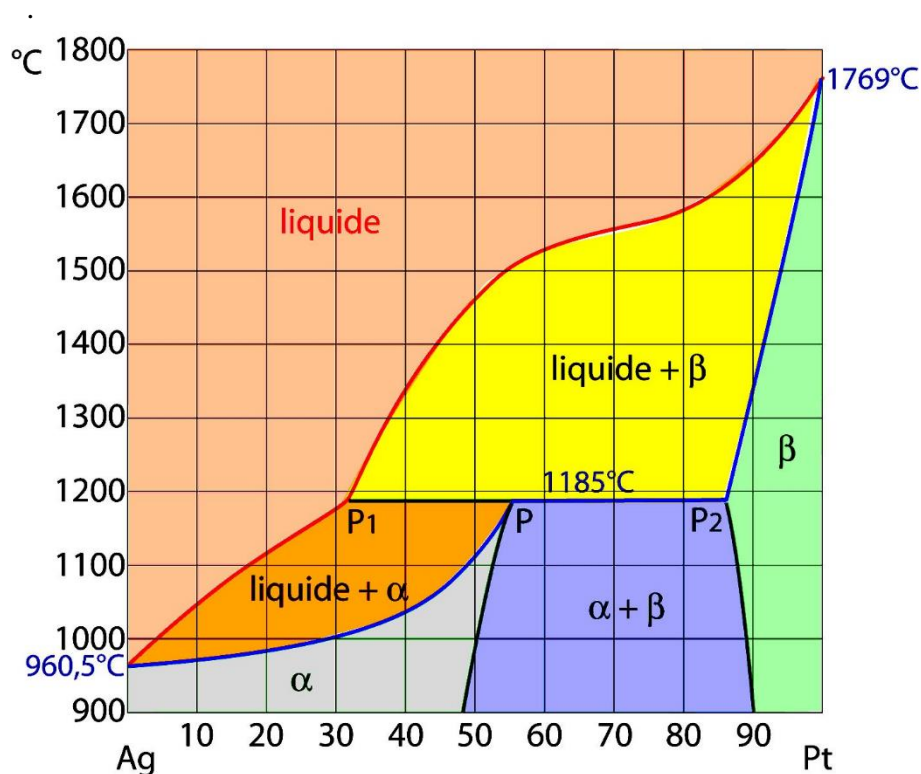


Figure 8 : diagramme de phase de l'alliage Ag-Pt

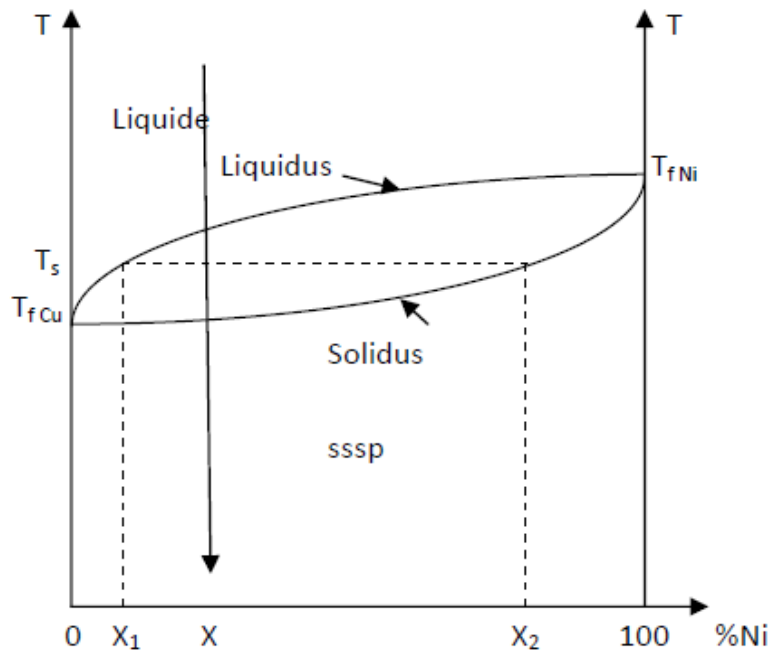
Les alliages dont la composition est inférieure à celle de P1 (32% Pt) et ceux dont la composition est supérieure à P2 (86% Pt) se comportent comme des solutions solides à un seul fuseau.

Les alliages dont la composition est comprise entre P1 et P vont voir apparaître dans un premier temps dans la phase liquide, une phase β 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 β (86% Pt) en solide α (55% Pt). Après cette transformation, il subsiste encore une phase liquide. La solidification va se poursuivre en évoluant vers une phase α 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 β va disparaître, combinée avec le liquide pour former la phase α . Cependant la quantité de liquide n'est pas suffisante pour faire disparaître la totalité de la phase β . Celle-ci va coexister avec la phase α et donnera donc un alliage biphasé.

Regles de phases:

La **règle de l'horizontale** indique que l'on a, à une certaine température T_s , du liquide à la concentration X_1 en Ni et du solide à la concentration X_2 en Ni.



La **règle des segments inverses** donne les proportions respectives avec les **pourcentages massiques** impérativement :

$$\% \text{ liquide à } X_1\% \text{ en Ni} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} \times 100$$

$$\% \text{ solide à } X_2\% \text{ en Ni} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \times 100$$