

## 3 Diagramme d'équilibre

### 3.1 Introduction et définitions

Un diagramme d'équilibre, ou diagramme de phases, est une représentation graphique utilisée en thermodynamique, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés.

**Un diagramme d'équilibre sert à représenter les domaines de stabilité des phases en fonction de plusieurs variables (la composition chimique des constituants, la température et la pression).**

Il permet de prédire la composition d'un mélange à une température et pression données et donc, déduire leurs propriétés physiques et chimiques.

La majorité des diagrammes d'équilibre connus, sont valables pour une pression d'une atmosphère et sont déterminés grâce aux courbes de refroidissement.

Exemple de diagramme de phase : H<sub>2</sub>O

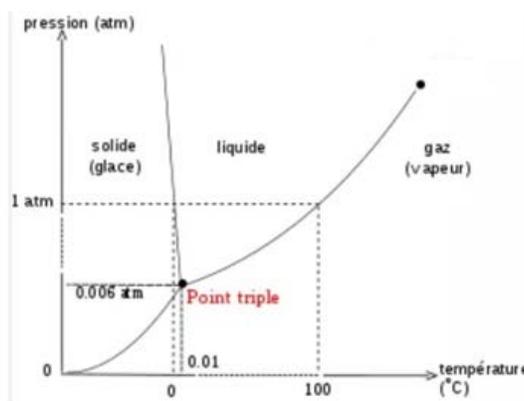


Figure 1 : Diagramme de phase de l'eau H<sub>2</sub>O

Selon la température et la pression, l'eau se présente sous trois formes différentes : solide (glace), liquide ou vapeur. Chacun de ces états est appelé : **phase**.

- **Une phase** : 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** d'une phase est un corps pur, il peut être un élément simple (Fe, C, Ag,...) ou composé (H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>C,...). Il peut être retrouvé dans différentes phases.

Les composants des différentes phases peuvent être miscibles (eau + alcool) ou non miscibles (eau + huile).

Composants miscibles → une seule phase

Composants non miscibles → plusieurs phases.

- **Diagrammes d'équilibres binaires** : Pour un système binaire, un diagramme d'équilibre permet de représenter les domaines de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de deux variables, la température et la composition C.

### 3.2 Cristallisation d'un métal pur

La solidification d'un métal en fusion par refroidissement est appelée : **cristallisation**. C'est un phénomène exothermique (accompagné d'un dégagement de la chaleur). Ce changement d'état (liquide → solide) s'appelle **changement de phase**. Pour les métaux purs, ce changement s'effectue à une température fixe appelée **point de fusion** où les deux phases liquides et solides coexistent : **palier de refroidissement**. Ce palier est d'autant plus large

que le refroidissement est lent et la masse du métal est grande. Cette courbe décrit le comportement de tous les métaux purs sauf le mercure (Hg).

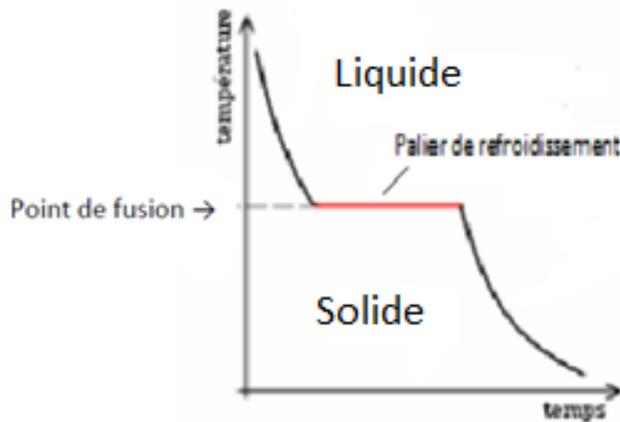


Figure 2 : Exemple de courbe de refroidissement d'un composant pur

La détermination du point de fusion s'effectue en enregistrant la courbe de refroidissement (température en fonction du temps).

### 3.3 Cristallisation d'un alliage

Un alliage est obtenu par mélange de différents constituants (composants) qu'on chauffe jusqu'à la fusion totale, et on laisse refroidir. Les propriétés de l'alliage obtenu dépendent des proportions des composants, de leurs natures (taille des atomes, structure électronique, structure cristallographique d'origine) et de la vitesse de refroidissement. Les courbes de solidification deviennent beaucoup plus complexes. Elles comportent alors plusieurs sections de courbes raccordées par des points d'inflexion (Voir figure 3). 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.

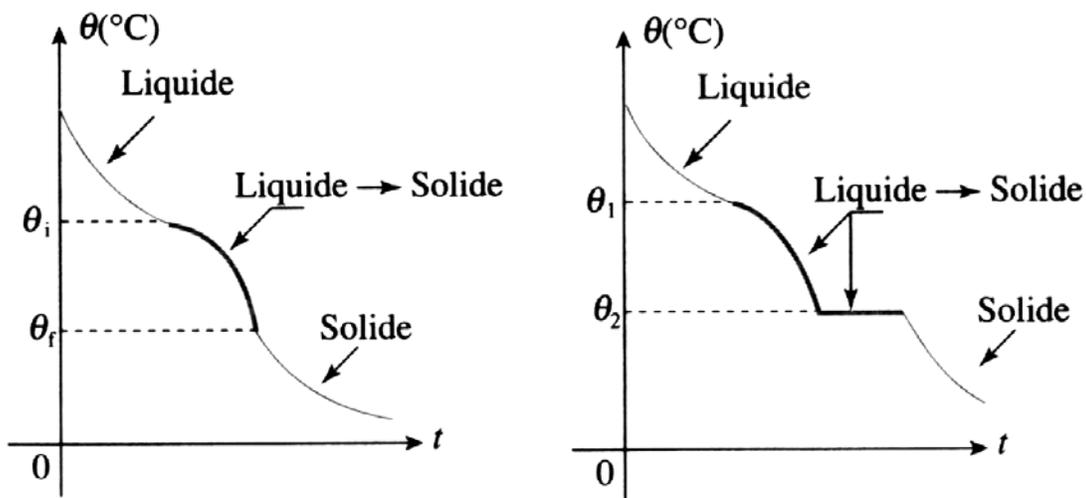


Figure 3 : Exemple de courbe de refroidissement d'un alliage de composition AB

Un métal pur se solidifie à température constante mais un alliage ne se solidifie pas généralement à température constante. En effet la solidification débute à une température  $T_1$  et termine à une température  $T_2 < T_1$ , la solidification a lieu dans un intervalle de  $T^\circ$ . Les lieux géométriques des températures  $T_1$  et  $T_2$  sont appelés respectivement "Liquidus" ( $T_1$ ) et "Solidus" ( $T_2$ ).

**Liquidus** : le point correspondant au début de solidification (apparition du premier cristal solide dans le liquide)

**Solidus** : le point correspondant à la fin de la solidification (disparition des dernières traces de liquide).

Au dessus du liquidus, l'alliage est liquide, au dessous du solidus l'alliage est solide. Entre le liquidus et le solidus, l'alliage est biphasé (Solide + Liquide).

A l'état solide, l'alliage peut présenter des transformations, les lieux géométriques de ces points de transformation, le liquidus et le solidus forment le diagramme d'équilibre de l'alliage qui est présenté dans un plan ( $T^\circ$ , %).

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 5**).

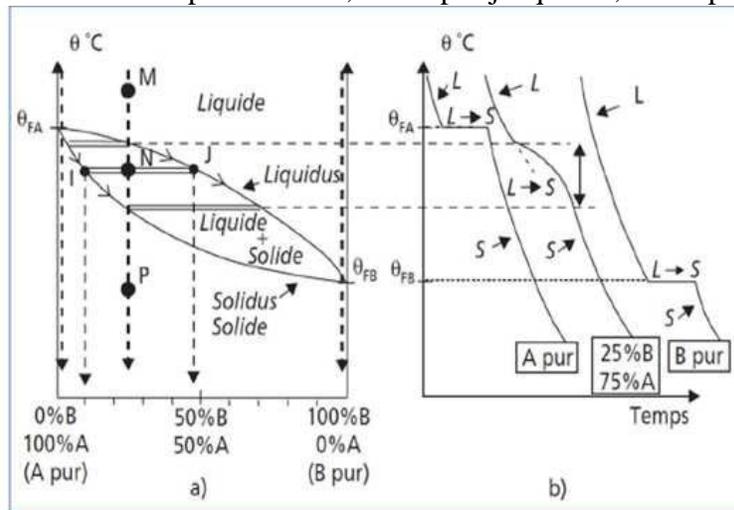


Figure 5 : Construction d'un diagramme de phase a) Diagramme d'équilibre binaire A-B b) Courbes d'analyse thermique de différents mélanges

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

➤ Un diagramme d'équilibre de phases (ou, en plus court, diagramme de phases) est un diagramme qui permet de représenter la constitution d'un mélange de corps purs à l'équilibre, en fonction de sa composition globale et de sa température. Le diagramme d'équilibre de phases d'un mélange binaire A-B comporte en ordonnées un axe de température et en abscisse un axe de composition gradué de A pur (100 % A = 0 % B) à B pur (100 % B = 0 % A).

➤ Sur les axes de température correspondant à chacun des corps purs se retrouvent les points de changement d'état de ces constituants. Le diagramme est divisé en domaines correspondant à la présence d'une seule phase (domaine monophasé) ou de deux phases coexistantes (domaine biphasé), selon les coordonnées du point constitutif du mélange. Les domaines monophasés et biphasés alternent sur le diagramme.

➤ Dans le diagramme des courbes d'analyse thermique, la courbe 1 correspond à du cuivre pur et présente donc un palier horizontal pour le changement d'état. Il en est de même pour la courbe 2 correspondant à du nickel pur. Les autres courbes correspondent à des refroidissements de mélanges liquides cuivre-nickel et présente des changements de rupture de pente au moment du début de cristallisation et de disparition de la dernière goutte de liquide.

➤ En reportant ces points de rupture sur le diagramme binaire isobare situé à droite on obtient les deux courbes de changement d'état : celles du liquidus correspondant au passage du liquide au mélange liquide-solide est celle du solidus correspondant au passage du solide au mélange liquide-solide. Ces deux courbes délimitent donc les domaines dans lesquels il n'y a que du liquide (température élevée), que du solide (température basse) ou le mélange liquide solide.

### 3.4 Diagrammes de phases à miscibilité totale à l'état solide

La solidification des alliages dépend en général de la température. Entre le liquidus et le solidus, l'alliage est dans un état biphasé (liquide + solide). Il y a une solution solide unique lorsque les éléments d'alliage A et B sont miscibles en toutes proportions à l'état solide, donc les deux métaux forment une seule phase sur toute l'étendue du diagramme. On parle alors de miscibilité totale à l'état solide. **La figure 6** représente le diagramme d'équilibre de deux composants A et B qui sont miscible en toute proportion à l'état solide.

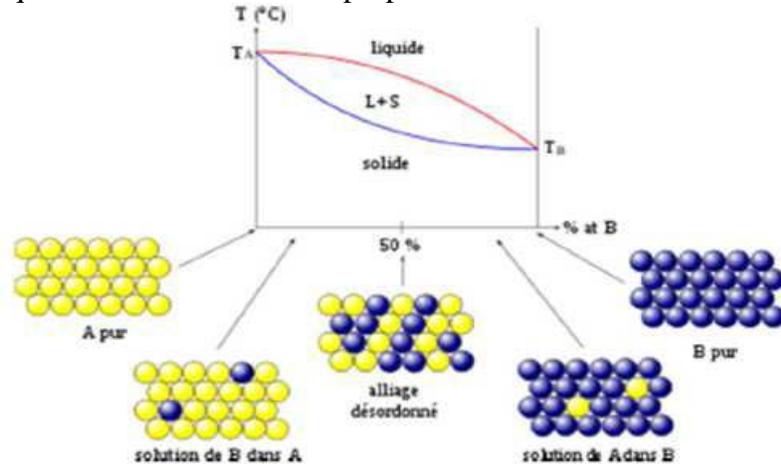


Figure 6 : Illustration schématique d'un diagramme d'équilibre à miscibilité totale

- **Règles de miscibilité à l'état solide :**

Pour que deux solide A et B soient totalement miscibles à l'état solide ils doivent avoir une analogie suffisante :

- Même structure cristalline
- Des rayons atomiques voisins
- Des valences égales
- Électronégativités semblables

Si l'une des règles énoncées n'est pas respectée, on parle de miscibilité partielle à l'état solide entre A et B. En effet, l'addition d'atomes de B dans des atomes de A, ou réciproquement, entraîne une distorsion du réseau des atomes A et une augmentation de l'énergie interne du système. Les lois de la thermodynamique conduisent alors le mélange à se séparer en deux phases l'une riche en A, l'autre riche en B ou à former des composés intermédiaires définis  $A_xB_y$ .

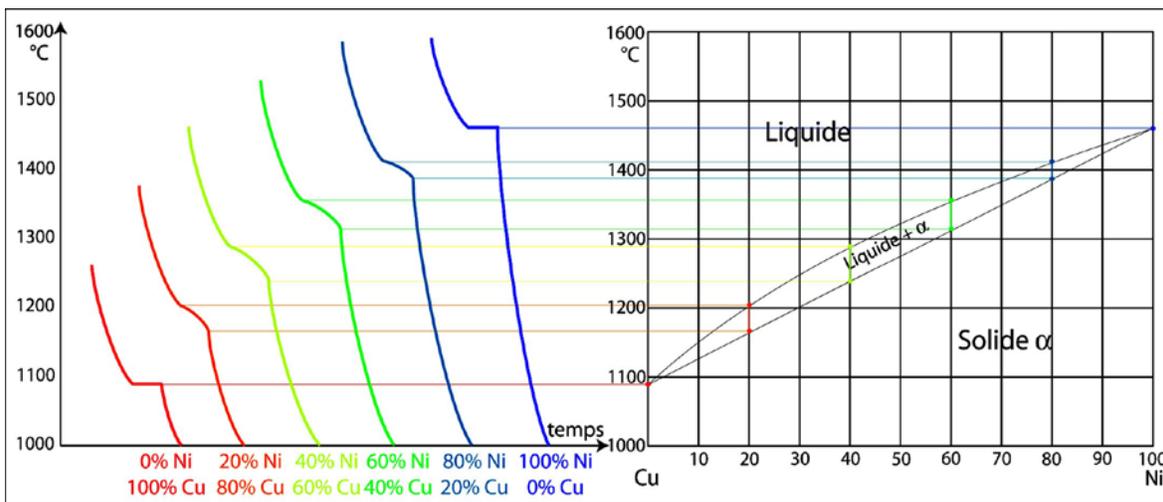


Figure 7 : Exemple de construction du diagramme de phase de l'alliage Cu-Ni (Courbes d'analyse thermique de différents mélanges - Diagramme d'équilibre binaire A-B)

### 3.5 Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide

Dans la majorité des alliages binaires, il n'existe pas de miscibilité des constituants en toutes proportions à l'état solide. Le cas le

plus fréquent, ils existent deux solutions solides :

- $\alpha$  : Solution solide primaire de B dans A (riche en A)
- $\beta$  : Solution solide primaire de A dans B (riche en B)

Les deux fuseaux de solidifications se raccordent dans la région centrale du diagramme en faisant apparaître un point d'équilibre invariant entre une phase liquide commune et deux phases appartenant respectivement aux deux solutions solides.

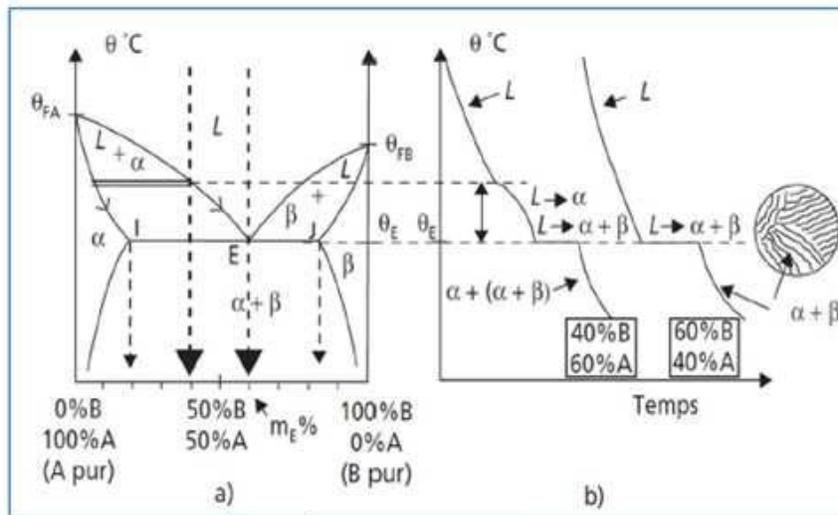


Figure 10 : Construction d'un diagramme de phases à miscibilité partielle : a) Diagramme de phase binaire A-B présentant une réaction eutectique b) Courbes d'analyse thermique d'un mélange quelconque ( 40%B , 60%A) et du mélange eutectique ( 60%B , 40%A)

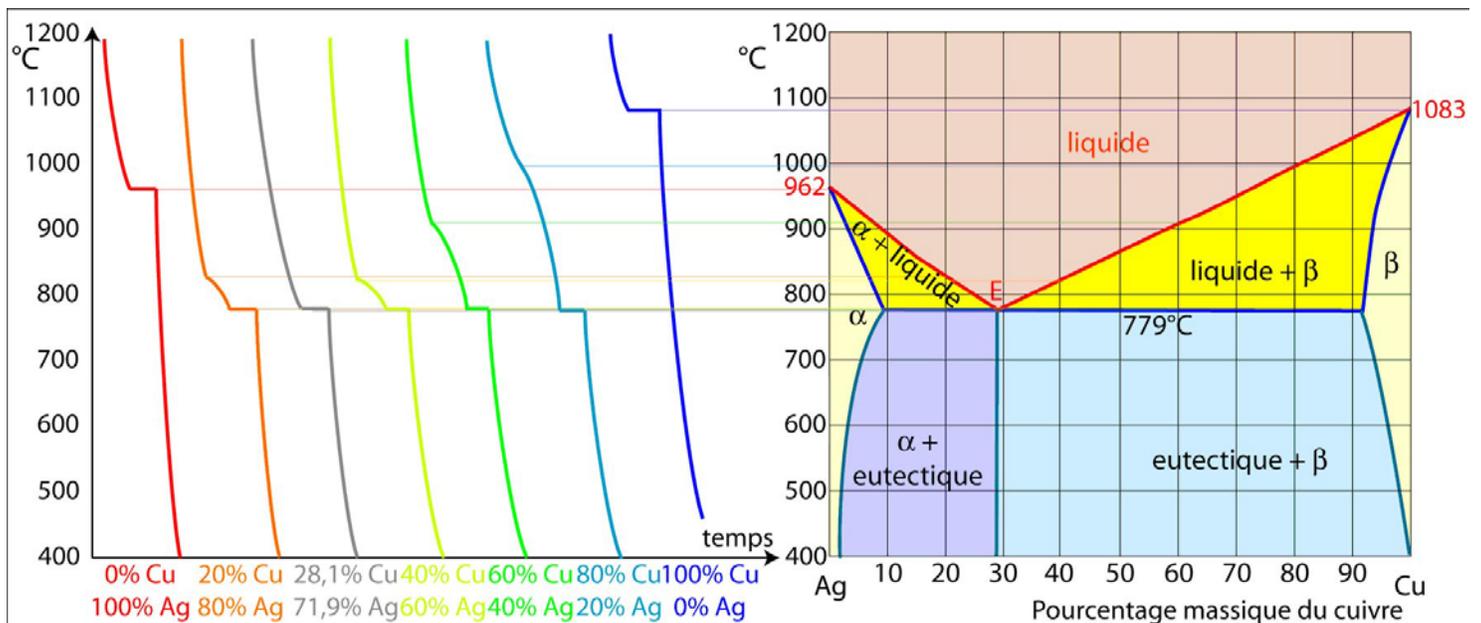


Figure 11 : Exemple de construction d'un diagramme de phases de l'alliage Ag-Cu

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 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. 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 (**figure 11** : point E situé à 779°C avec 60,1% d'argent et 39,9% de cuivre).

### 3.5.1 Différentes transformations :

#### 3.5.1.1 Diagramme avec point eutectique

Dans ce type de diagramme, il existe un point E dont la température est inférieure à la température de fusion des deux constituants. Prenons le cas du système argent-cuivre.

Points de fusion :  $T_f(\text{Cu}) = 1084 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $T_f(\text{Ag}) = 962 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La température du point eutectique E est  $T_E = 779 \text{ }^\circ\text{C}$ . En ce point, la transformation suivante se produit :

Phase liquide (L)  $\rightleftharpoons$  deux phases solides ( $\alpha$  et  $\beta$ )

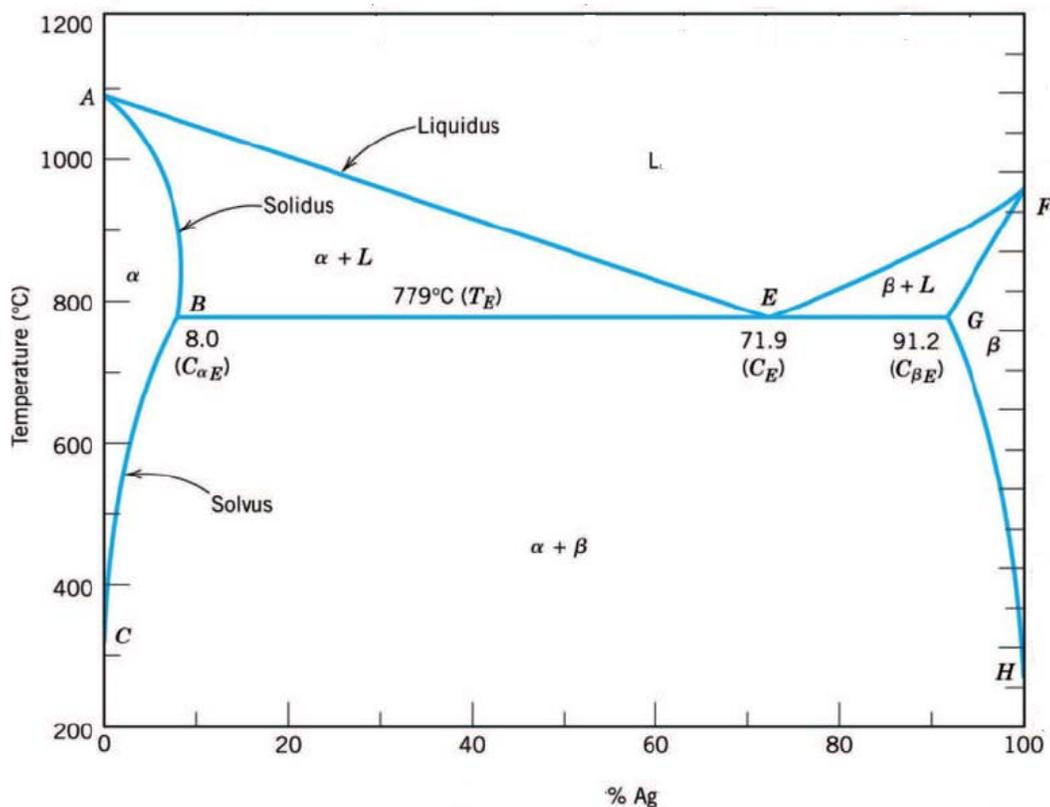


Figure 12: diagramme de phase de l'alliage Cu-Ag

Le point eutectique E est observé pour une concentration  $C_E$  de (71.9% Ag ou 28.1% Cu).

#### Définition des différents points et lignes :

Point A (1084°C, 100% Cu ou 0% Ag) : point de fusion de Cu.

Point F (962°C, 100% Ag ou 0% Cu) : point de fusion de Ag.

Point E (779°C, 71.9% Ag) : point eutectique.

Point B (779°C, 8% Ag) : Solubilité maximale de Ag dans Cu.

Point G (779°C, 91.2% Ag) : Solubilité maximale de Cu dans Ag.

Lignes AE et EF : lignes liquidus, lignes en dessus desquelles on a une solution liquide L.

Lignes AB, BG et GF : lignes solidus, lignes en dessous desquelles on a une ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) ou deux ( $\alpha$  et  $\beta$ ) phases solides.

Lignes BC et GH : lignes solvus : lignes de solubilité solide séparant les régions ( $\alpha$  et  $\alpha + \beta$ ) et ( $\beta$  et  $\alpha + \beta$ ).

La réaction eutectique au point E s'écrit :

**Refroidissement**

$L (71.9\% \text{ Ag}) \rightleftharpoons \text{phase solide } \alpha (8\% \text{ Ag}) + \text{phase solide } \beta (91.2\% \text{ Ag})$

**Chauffage**

### 3.5.1.2 Diagramme avec point eutectoïde

Cette transformation est similaire à celle de la transformation eutectique sauf qu'elle permet le passage d'une phase solide en deux phases solides :

$y \rightleftharpoons \alpha + \beta$

Un exemple de système qui présente cette transformation est le système fer-carbone qu'on verra au troisième chapitre.

### 3.5.1.3 Diagramme avec point péritectique

C'est un diagramme qui permet le passage d'un mélange (solide + liquide) en une phase solide :

$\text{Liquide} + \beta \rightleftharpoons \alpha$

Un exemple de système qui présente une telle transformation est l'alliage argent-platine (Ag-Pt).

Le point où se produit cette transformation est le point péritectique P (55% Pt, 1185°C).

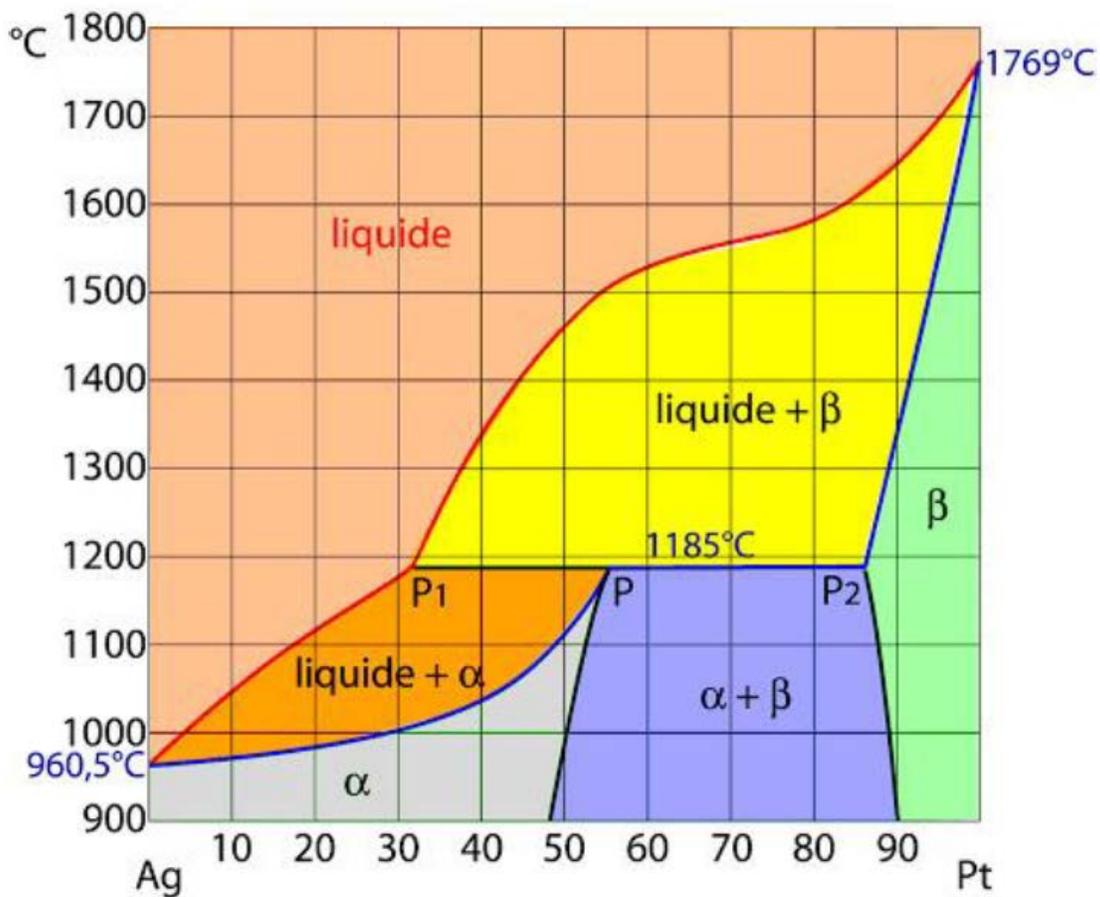


Figure13 : diagramme de phase de l'alliage Ag-Pt

Le liquidus (en rouge) et le solidus (en bleu) n'ont que deux points de rencontre à 0% et à 100% de platine. Le point P est appelé point péritectique du diagramme.

### 3.5.1.4 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.



### 3.6 Diagramme à miscibilité nulle à l'état solide

Les deux métaux se séparent par densité et on obtient deux phases à l'état solide. Ex Al-Pb

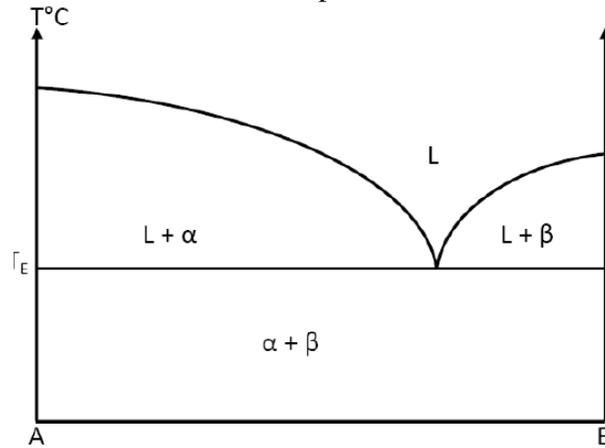


Figure 14 : Diagramme à miscibilité nulle.