

## Chapitre 2 : Diagramme d'équilibre:

Ce chapitre sera complété par des exercices –voir fiche de T.D

But du Chapitre 2 :

- Connaitre les phases d'une composition chimique de deux éléments en différentes températures.
- maîtriser la lecture d'un diagramme d'équilibre binaire et connaître leurs types
- Identifier les structures des compositions et calculer les proportions.

### **Pourquoi des diagrammes d'équilibre ? Expliquer ?**

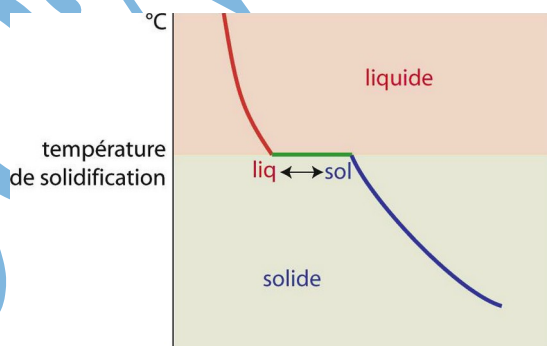
**Introduction :** Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage.

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 : (1) la température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des alliages dentaires, et (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 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.

**Solidification :** 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.

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.



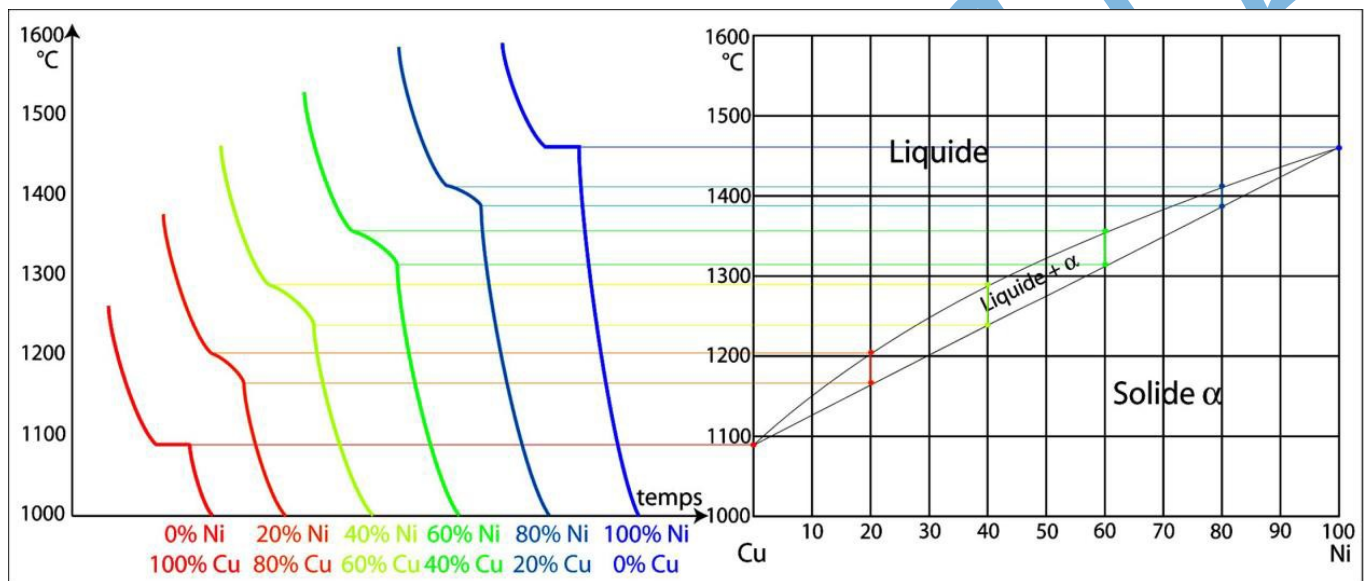
Temps **Figure 1 : courbe de refroidissement d'un métal pur**

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 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**).



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

**II.2.1 Principe de la cristallisation et courbe de refroidissement**

Soit le refroidissement d'un corps ne subissant aucune transformation, on pose :

- T : température du corps
- T0 : température ambiante
- C : capacité calorifique.

Une faible baisse de température dT correspond au dégagement d'une certaine quantité de chaleur

dq telle que :  $dq = - CdT$ .

Si l'on admet que la quantité dq est proportionnelle au temps dt d'une part, et à la différence de température  $\Delta T = T - T_0$  d'autre part, on peut écrire :  $\partial q = - C \partial T = K(T - T_0) \partial t$ .

Ainsi  $\partial T(T) = KC \partial t$  d'où  $T = T_0 \exp(-Kct)$

Cela veut dire que la variation de la température du corps en fonction du temps est une fonction exponentielle. 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 (figure II.1).

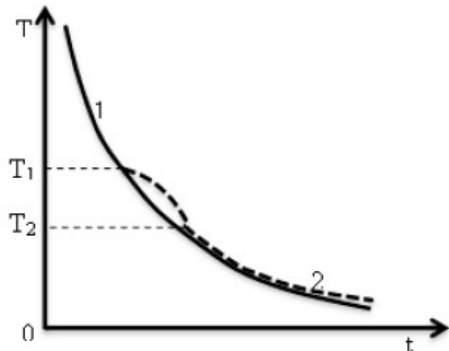


Figure II.1 courbe de refroidissement  $T=f(t)$

1 : sans changement de phase

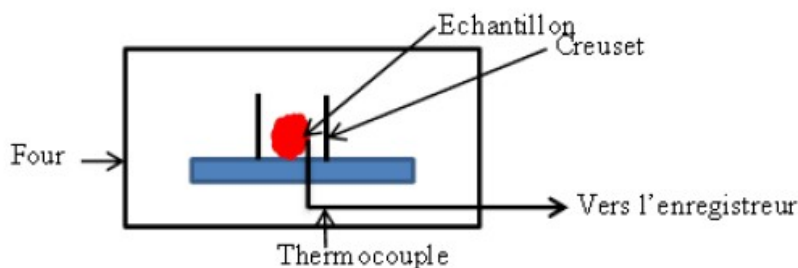
2 : avec changement de phase

$T_1$  : indique le début de la transformation

$T_2$  : indique la fin de la transformation

La technique qui permet l'étude du refroidissement d'un système en observant la variation de la température en fonction du temps est dite : **analyse thermique**.

Pour étudier la cristallisation d'un corps, on le fond et 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 (figure II.2). 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.2.2 Cristallisation d'un métal pur

Pour un métal pur, la température reste constante pendant toute la durée de solidification, en effet entre  $T$  et  $T_f$ , le corps est à l'état liquide, il y a un seul constituant (le corps pur) et une seule phase (la phase liquide). A la température  $T_f$  apparaissent les premiers cristaux solides, ainsi le constituant reste le même, alors qu'il y a deux phases : la phase liquide et la phase solide.

La température reste constante pendant toute la durée de solidification, ceci est traduit par un palier sur la courbe de refroidissement  $T=f(t)$  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 s'amorce au-dessous de la température de fusion  $T_f$  (figure II.3) : on dit que le métal est en surfusion.

La cristallisation commence par la formation de germes et se poursuit avec leur développement et l'augmentation de leur nombre (voir figure II.4)

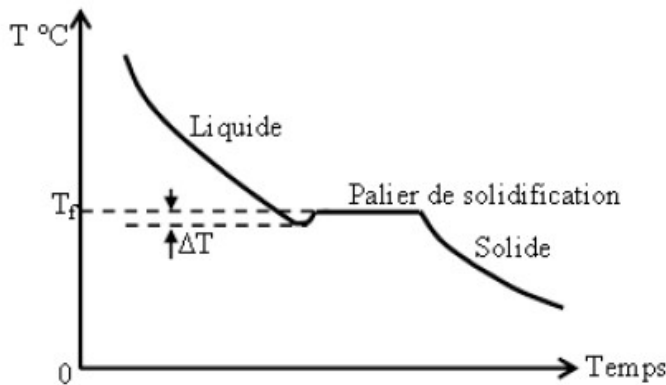


Figure II.3 Courbe de refroidissement d'un système mono constituant pur

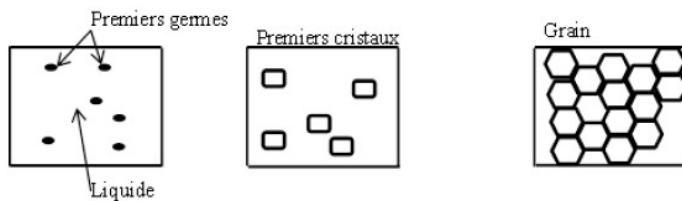
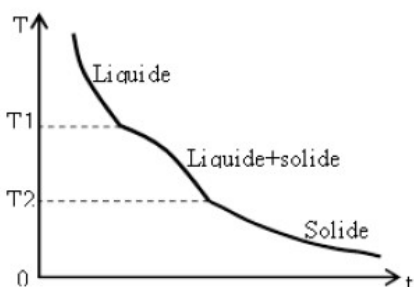


Figure II.4 Étapes de cristallisation d'un métal

**II.2.3 Cristallisation d'un alliage :** On entend par alliage, 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 est illimitée. Sauf pour le fer et le plomb, ils sont immiscibles et se séparent en deux couches (différence de densité). La cristallisation d'un alliage se produit lorsqu'il y a une surfusion et formation de germes stables c'est-à-dire aptes à la croissance).

L'analyse thermique, dans ce cas, permet de suivre la solidification d'un alliage de l'état liquide à l'état solide (voir figure II.5). La solidification débute à la température T1, elle se manifeste par un changement de pente, entre T1 et T2 on a un domaine biphasé : une phase solide qui se développe aux dépens de la phase liquide lorsque la température baisse. A partir de T2 jusqu'à la température ambiante, la phase présente est complètement solidifiée.



## II.3. Diagrammes d'équilibre binaires

Les diagrammes d'équilibre binaires définissent tous les domaines de phases en fonction de la température et de la composition chimique. Ils sont représentés par :

Un axe horizontal qui correspond à la variation de la composition depuis le composant pur A (100% A ,0% B) jusqu'au composant pur B (0% A ,100% B),

Un axe vertical, au niveau de chaque composant, et qui correspond à la variation de la température. Par des courbes ou des droites qui délimitent les domaines de phases.

### 2.1. Règle de l'horizontale

Pour, un alliage en cours de solidification, elle permet de connaître les compositions des phases solide et liquide en présence. A une température T, les compositions des phases solide et liquide sont données l'horizontale à la température T avec le liquidus et le solidus ou bien avec deux branches différentes d'un diagramme.

### Réponse à l'Exercice N°3

**Exercice N° 3** : Définir un cristal ?

Définir la malléabilité d'un matériau ?

Définir un corps cristallin ?

Définir un corps amorphe ?

Définir un réseau cristallin ?

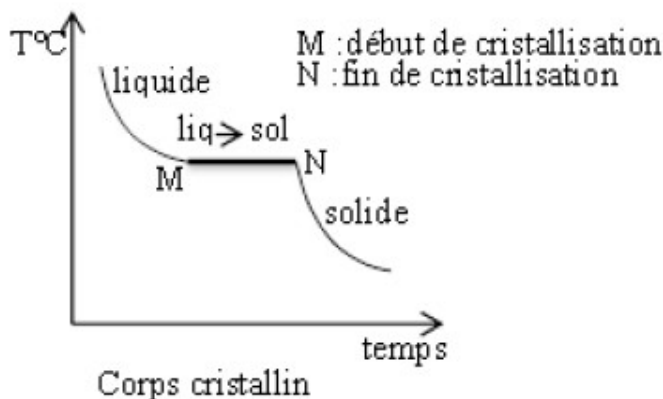
Définir la compacité (ou taux de remplissage) du réseau ?

Définir un système cristallin et donner des exemples de quelques matériaux ?

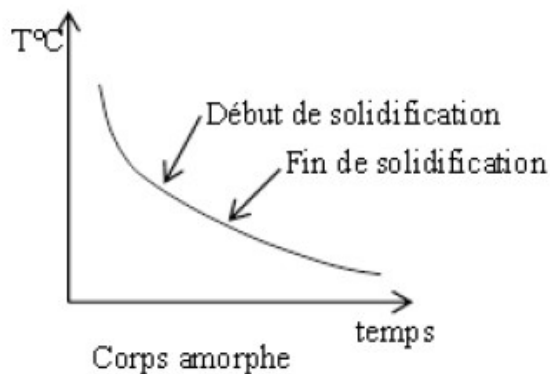
### Définir un cristal ?

Un cristal : est un ensemble d'atomes ou de molécules disposés de manière périodique dans les 3 directions et présentant aussi bien un ordre à courte distance qu'à longue distance. il peut être défini à partir de deux données : le réseau cristallin et le motif atomique

Un corps cristallin est un corps solide qui a une structure réticulaire : les atomes se disposent suivant une configuration à trois dimensions dans laquelle on peut identifier des rangées orientées dans diverses directions sur lesquelles les atomes sont régulièrement orientés. Les matériaux métalliques à l'état solides sont des corps cristallin.



**Un corps amorphe** (amorphe veut dire sans forme) est un corps qui n'a pas de forme géométrique particulière, ni de structure interne ordonnée, ses éléments sont répartis en désordre. Les verres, les élastomères et les liquides sont des composés amorphes



Un réseau cristallin à trois dimensions est constitué par un assemblage d'atomes arrangés suivant un *motif* qui se répète périodiquement dans l'espace. On peut le représenter par une infinité de parallélépipèdes identiques disposés parallèlement les uns par rapport aux autres sans laisser de vide.

Les sommets de ces parallélépipèdes sont appelés les *noeuds* du réseau,

- Les droites passant par ces noeuds sont appelés : *rangées*,
- Le groupement de tous les noeuds en famille de plans parallèles équidistants est appelé *plans réticulaires*,
- La distance entre deux plans voisins de la même famille est dite *distance interréticulaire*,
- Le plus petit parallélépipède est appelé *maille* du réseau.

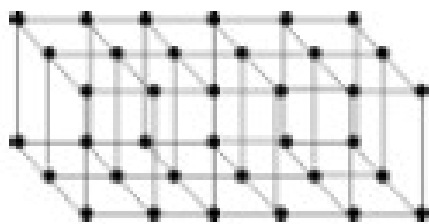


Figure I.4 : réseau cristallin

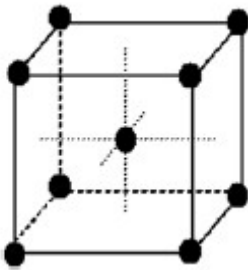
Définir la compacité (ou taux de remplissage) du réseau ? : On appelle *compacité* (taux de remplissage) du réseau le volume occupé par les atomes divisé par le volume de la maille.

Un atome situé sur un nœud à l'intérieur d'une maille compte pour : 1

- Un atome au sommet compte pour :  $1/8$
- Un atome sur une arête compte pour :  $1/4$
- Un atome sur une face compte pour :  $1/2$

### Structure cubique centré (CC) :

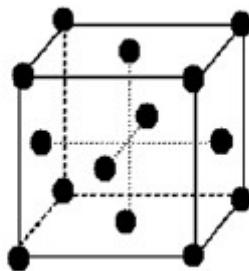
Dans cette structure un (01) atome occupe le centre du cube, et un atome pour chaque sommet du cube, les atomes de sommets de cube sont partagés par les cubes qui lui sont adjacents, ainsi chaque maille possède **2 atomes** : 1 atome du centre et un atome pour les atomes de sommets ( $8 \times 1/8 = 1$ ).



### Structure cubique à face centrée (CFC) :

Dans cette structure un (01) atome occupe chaque sommet du cube, et un atome occupe chaque centre de face.

Le nombre d'atomes que contient cette structure est : **4 atomes** ( $8 \times 1/8$  pour les atomes de sommets) et  $6 \times 1/2$  par face)



### Exercice 1 d'application Chapitre 2 : Diagramme des phases

Alliages Plomb- Étain pour le brasage

Dans cet exercice on s'intéresse à l'assemblage de deux pièces grâce à un troisième matériau, que l'on va faire fondre entre les deux, à une température plus basse que la température de fusion des pièces à assembler. Ce procédé est appelé brasage (Figure ). On le rencontre communément pour l'assemblage de composants électroniques (« au fil à souder ») ou en plomberie. Un des systèmes d'alliages les plus courants est le système plomb-étain (Figure ), qui fait l'objet de cet exercice.

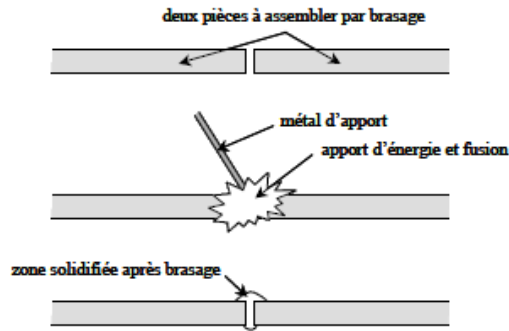


Fig.1. Principe du brasage

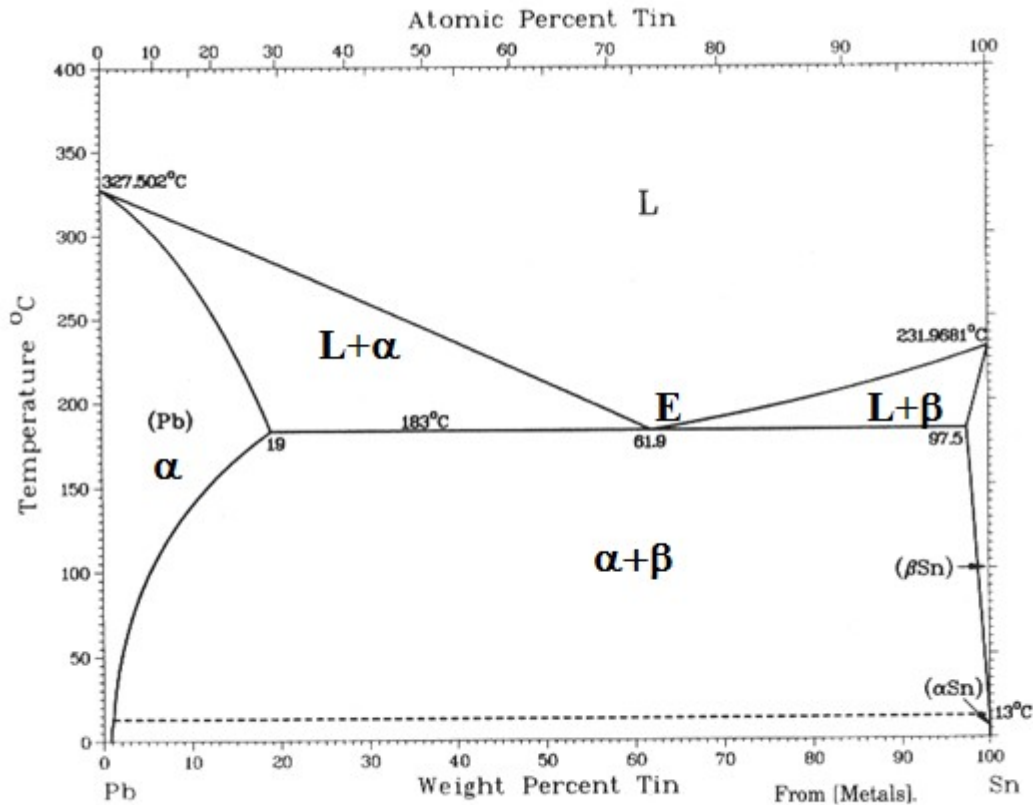


Fig. 2. Diagramme d'équilibre Pb-Sn

### 1. Étude de la solubilité

Quelles sont les solubilités maximales de Pb dans Sn et de Sn dans Pb ? Comparer les valeurs maximales et les valeurs obtenues à la température ambiante. Donner un argument pour expliquer pourquoi la solubilité à la température ambiante est plus basse.

### 2. Étude du chemin de solidification des corps purs

Quelles sont les températures de fusion de Pb et de Sn purs ? Décrire le chemin de solidification (à l'équilibre) de Pb pur, en donnant en particulier la variance du système et les phases en présence en fonction de la température. Même question pour Sn pur.



**Réponse :**  $T_{pb} = 327,502 \text{ } ^\circ\text{C}$  ;  $T_{sn} = 231,9681 \text{ } ^\circ\text{C}$

### **3. Domaines des phases**

Remplir le diagramme avec le nom des phases dans les différents domaines. Donner la valeur de la variance dans chacun de ces domaines.

**Réponse Définition :**  $Variance = C - \phi - 1$

où  $C$ =constituant ;  $\phi$ =Phase (Liquide ; Solide)

### **4. Brasures pour l'électronique :**

- Quelles doivent être les propriétés de l'alliage Pb-Sn pour que le brasage endommage le moins possible les pièces à assembler ?
- Quelle est alors la composition chimique la plus adaptée ?
- On note E le point d'équilibre entre liquide et solide pour cette composition, dite eutectique. Quelles sont les coordonnées du point E dans le diagramme d'équilibre ?

### **5. Chemin de solidification**

Que se passe-t-il, pour un alliage de composition eutectique, au cours d'un refroidissement quasi-statique depuis l'état liquide ?

Donner l'évolution de la nature, de la composition des phases et de la variance en fonction de la température.

6. Quelle sont les coordonnées de la **transformation eutectique** .....**Le point E**

Les coordonnées du point E sont donc :  $X = 61,9\%$  d'étain en masse et  $T = 183^\circ\text{C}$ .

7. Calculer les fractions massiques des phases présentes à la transformation eutectique ainsi que leurs compositions chimiques

Réponse

8. Tracer la courbe de refroidissement de l'alliage à 20% en masse de Pb et décrire qualitativement et quantitativement la solidification de cet alliage aux températures suivantes  $T = 250 \text{ } ^\circ\text{C}$

Donner la température de fusion de (Sn) et (Pb)

$$T_{fusion}(Pb) = 327,502 \text{ } ^\circ\text{C} \quad T_{fusion}(Sn) = 231,9681 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Sur ce diagramme indiquer le nom de chaque domaine et définir les solutions solides présentes

- $\alpha$  : solution solide primaire d'insertion de l'étain dans plomb  
 $\beta$  : solution solide primaire d'insertion de plomb dans d'étain

3) Quelles sont les coordonnées du point eutectique : E : (61.9% (Sn) ;  $183^\circ\text{C}$ )

4) Calculer les fractions massiques des phases présentes à la transformation eutectique ainsi que leurs compositions chimiques

La réaction eutectique s'écrit:  $liquide (61.9 \text{ m\% Sn}) \rightleftharpoons \alpha (19 \text{ \% Sn}) + \beta (97.5 \text{ \% Sn})$

Les fractions massiques sont :

$$y_{\alpha} = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} = 0.453$$

$$y_{\beta} = \frac{61.9 - 19}{97.5 - 19} = 0.546$$

### Exercices d'applications: Cours Sciences des Matériaux

#### Exercice n° 1 : Structures du fer

On donne les paramètres cristallins des mailles des deux structures cristallines du fer :

Fer  $\alpha$  (cubique centré) :  $a_1 = 286 \text{ pm}$

Fer  $\gamma$  (cubique à faces centrées) :  $a_2 = 356 \text{ pm}$

$M_{Fe} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$

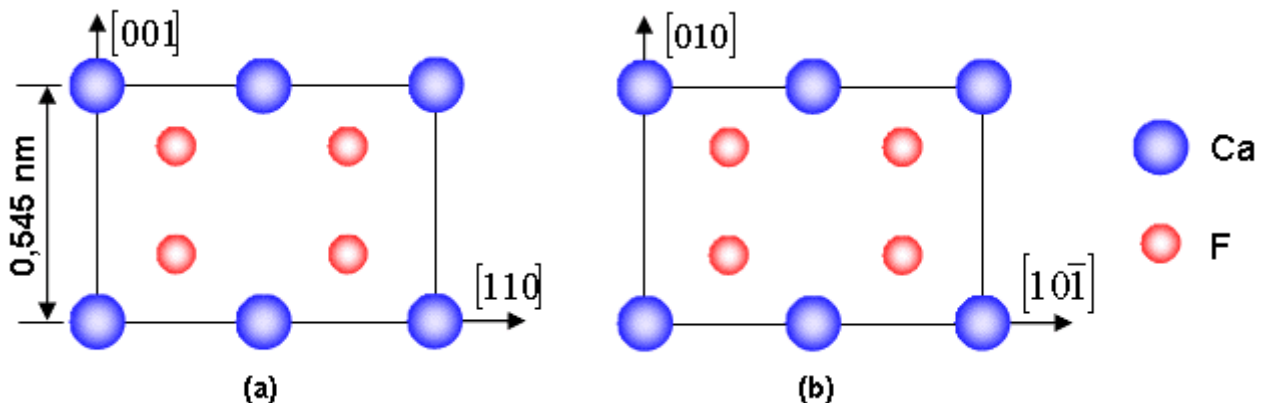
- Pour chacune des deux structures : placer les nœuds, donner sa compacité et calculer le rayon atomique du fer
- Calculer la masse volumique du fer dans chacune de deux structures et conclure ?

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$

$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$

**Exercice N°2 :** Le fluorure de calcium cristallise selon le système cubique et la figure ci-dessous montre la disposition des ions Ca et F dans deux plans particuliers de cette maille cubique.



Quels sont les indices de Miller des plans (a) et (b) ?

Quels sont les indices de la direction cristallographique définie par l'intersection des plans (a) et (b) ?

**Exercice N° 3** : Définir un cristal ?

Définir la malléabilité d'un matériau ?

Définir un corps cristallin ?

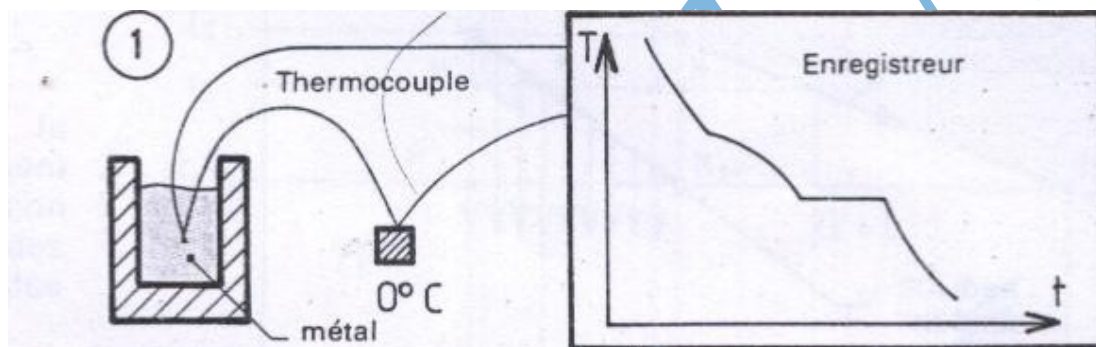
Définir un corps amorphe ?

Définir un réseau cristallin ?

Définir la compacité (ou taux de remplissage) du réseau ?

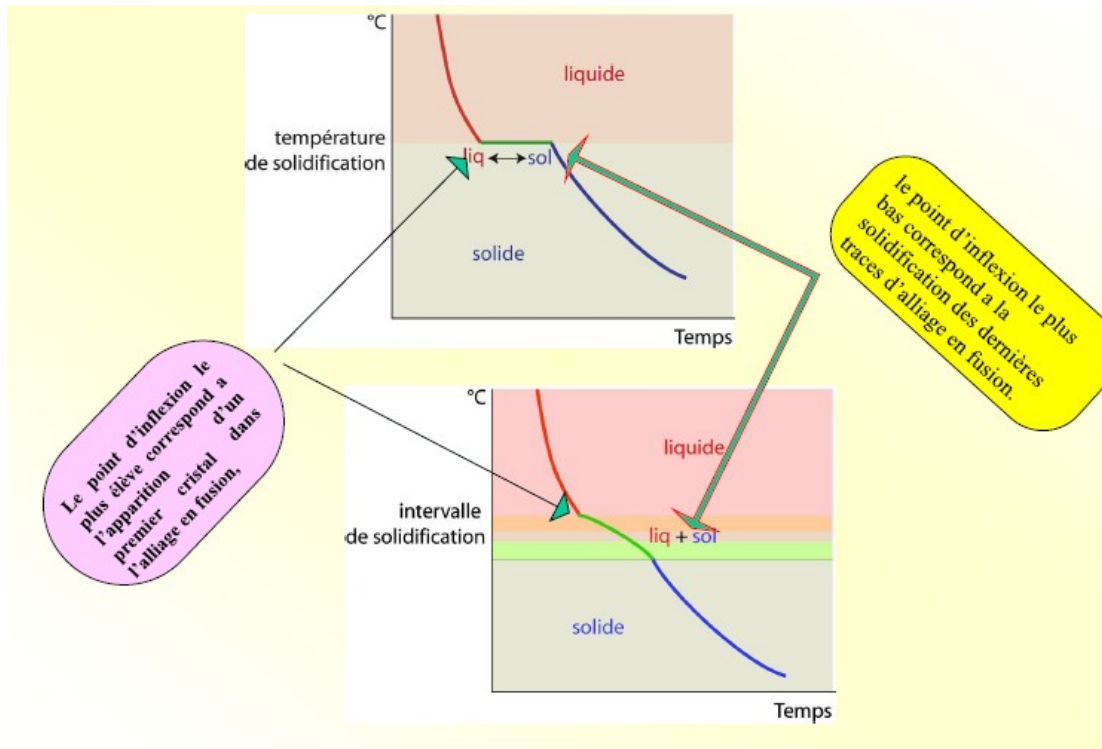
Définir un système cristallin et donner des exemples de quelques matériaux ?

Diagramme des phases –ou courbes d'équilibre-----comment obtenir ces courbes

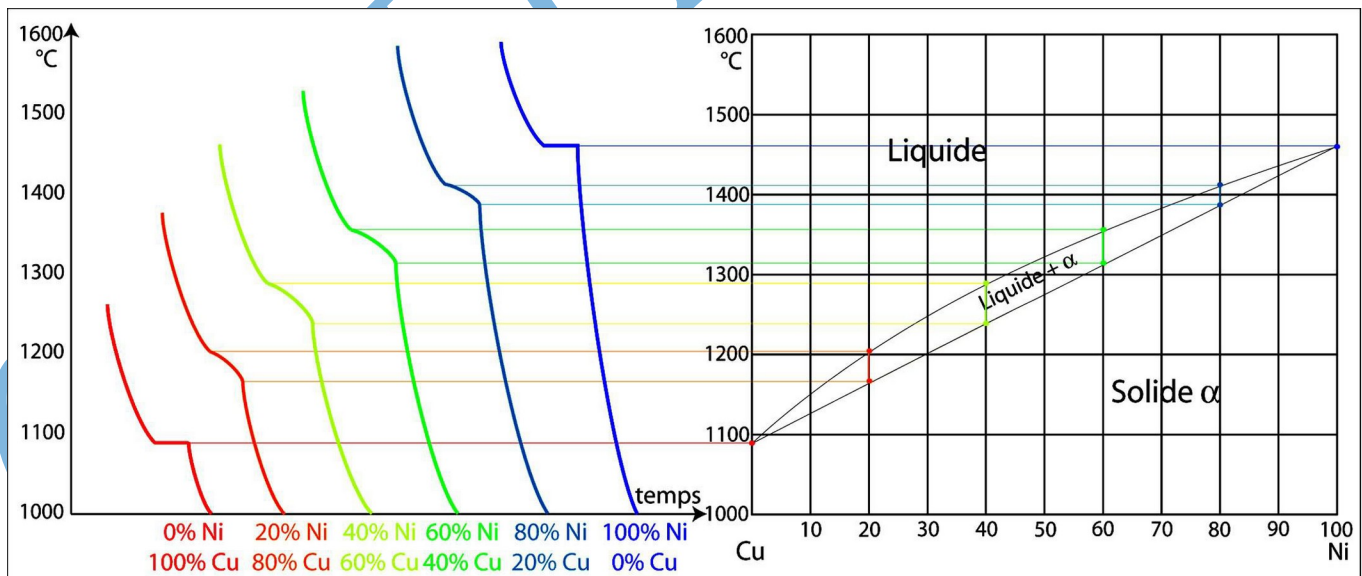


l'analyse thermique ( ATD) qui consiste à observer le changement de la température  $T(^{\circ}\text{C})$  du système qui évolue en fonction du temps  $t(\text{s})$ .

Exemples de courbe de refroidissement d'un alliage de composition A-B



Afin de donner une première idée de l'allure d'un diagramme de phases, nous schématisons le cas fictif d'alliages binaires A-B, mettant en évidence des domaines (monophasés) à une phase et des domaines (biphasés) à deux phases.

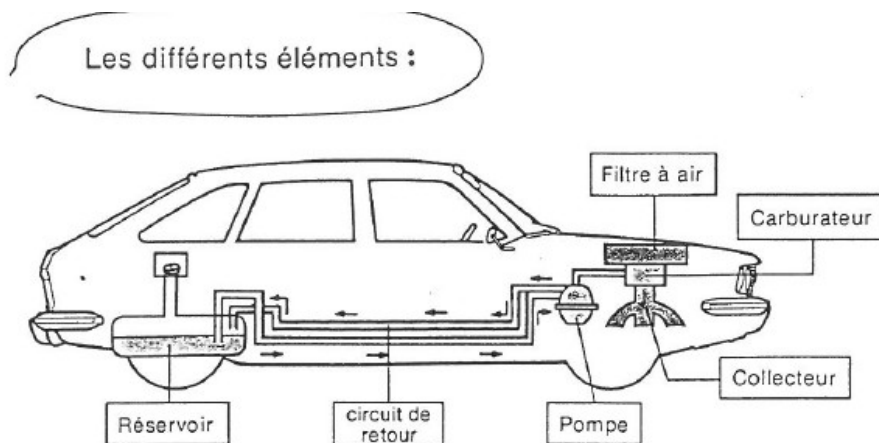


Chaque point du diagramme correspond à un alliage dont la composition est donnée par la projection orthogonale du point sur l'axe des abscisses.

## Devoir de maison à rendre le jour de l'examen S.D.M

### Choisir 05 Exercices parmi les 10 proposés.

**EXERCICE 1** : le moteur d'une voiture est composé de plusieurs pièces. Citer les matériaux utilisés pour ces parties du moteur ? (voir Figure ).



**EXERCICE 2** : De nos jours, on pense que l'énergie solaire est l'énergie du futur. Citer le ou les matériaux utilisés pour fabriquer les plaques solaires ?

**EXERCICE 3** : Citer comment fabrique-t-on l'acier « inox » ? Citer comment fabrique-t-on les aimants ?

**EXERCICE 4** : Citer le ou les matériaux pour fabriquer les bouteilles d'eau plastiques ; pots de yaourt ?

**EXERCICE 5** : En sciences des matériaux on parle souvent des indices de Miller ? Définir ces indices ?

Soit une maille cristalline cubique à faces centrées ayant une arête  $a = 4$  déterminer :

- le nombre d'atomes par unité de surface dans le plan (110) et (111).
- La densité d'atomes par unité de longueur suivant les directions [110] et [111].

**EXERCICE 6** : Expliquer la Recyclabilité des matériaux métalliques.

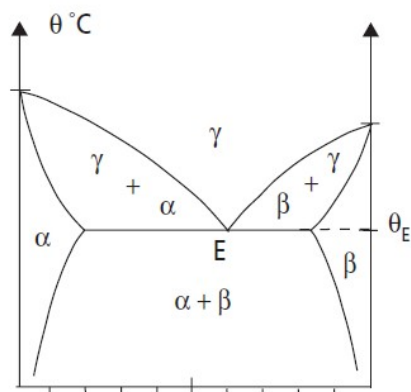
**EXERCICE 7** : Expliquer la Recyclabilité des matériaux organiques.

**EXERCICE 8** : Certains matériaux se corrodent –CORROSION- plus vite que les autres ? Expliquer en quoi consiste la corrosion des métaux ? Et quels sont les moyens pour diminuer la corrosion ?

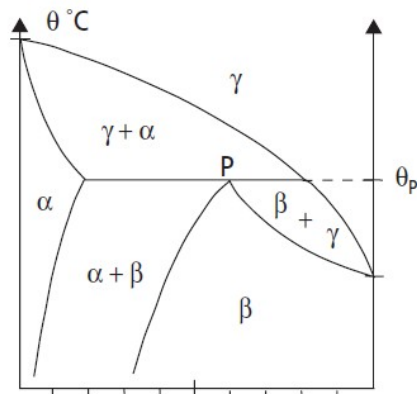
**EXERCICE 09** : Expliquer en quoi consiste :

- Essais de dureté.
- Essai de Brinell.
- Essai Rockwell.
- Dureté de Knoop.
- Essai de pliage.

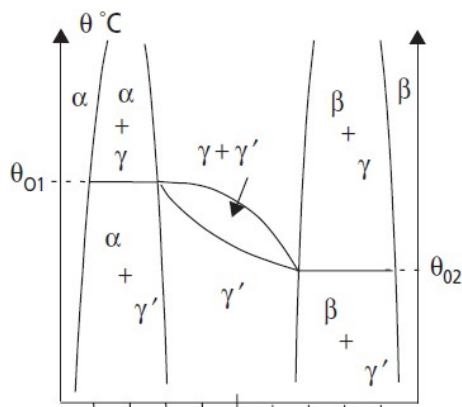
**Exercices 10** : -Obligatoire- Expliquer ces diagrammes des phases.



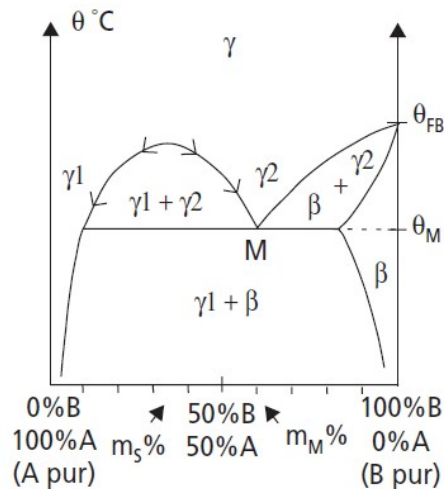
a)



b)



c)



d)

**Exercice d'application ....Chapitre 1**

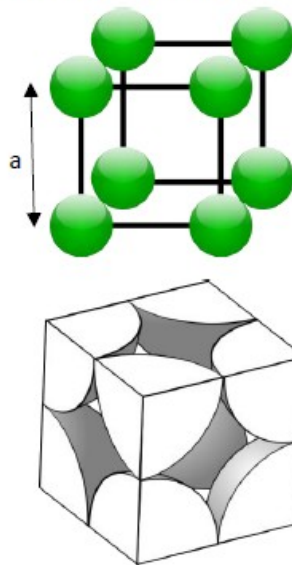
**Exercice N°1** : Si l'or cristallise selon une maille cubique simple, le paramètre de maille (arrête du cube) serait :  $a = 282 \text{ pm}$ .

**Étude de la maille cubique simple** : Déterminer la compacité  $C$  ?

(Rappel la compacité est le rapport entre le volume occupé par les atomes et le volume de la maille).

Déterminer la masse volumique de l'or dans l'éventualité où celui-ci cristallise selon une maille cubique ?

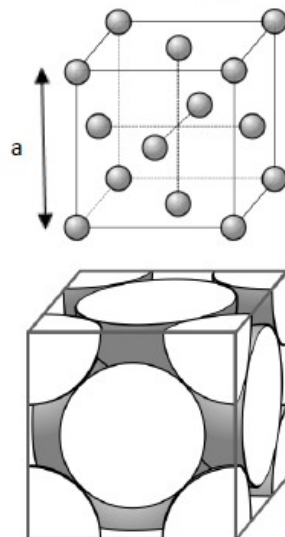
Document 1 : La maille cubique simple



**Exercice N° 2** : Si l'or cristallise selon une maille cubique faces centrées, le paramètre de maille (arrête du cube) serait :  $a = 400 \text{ pm}$ .

**Étude de la maille cubique à faces centrées** : Déterminer de la compacité  $C$  ? Déterminer de la masse volumique ?

Document 2 : La maille cubique faces centrées



**Données sur l'Or :**

Symbole chimique de l'Or : Au

Rayon de l'atome d'or :  $R = 141 \text{ pm}$

Masse d'atome :  $m_{\text{atome}} = \frac{M_{\text{atome}}}{N_A}$  ou  $M_{\text{atome}}$  est la masse molaire de l'atome (classification

périodique et  $N_A$  le nombre d'Avogadro

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$1\text{pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

**Exercice N° 3 :** Quels sont l'état du solide ? Définir le motif ? Définir la maille ?

Définir le Réseau ? Définir la structure Cristalline ?

**Exercice N° 4 :** le cobalt se cristallise dans le système hc « hexagonal centré » la maille est décrite par prisme droit à base losange, elle contient 2 atomes et elle représente 1/3 d'un prisme droit à base hexagonale.

Déterminer la compacité C du cobalt ? Déterminer la masse volumique du cobalt ?

**Exercice N° 5 :** Rappeler les Indices de Miller.

Soit une maille cristalline cubique à faces centrées ayant une arête  $a = 4$  déterminer :

- le nombre d'atomes par unité de surface dans le plan (110) et (111).
- La densité d'atomes par unité de longueur suivant les directions [110] et [111].

Faculté de Technologie

Module : Sciences des matériaux

Niveau : L Génie Mécanique

## SDM\_Chapitre 2.....

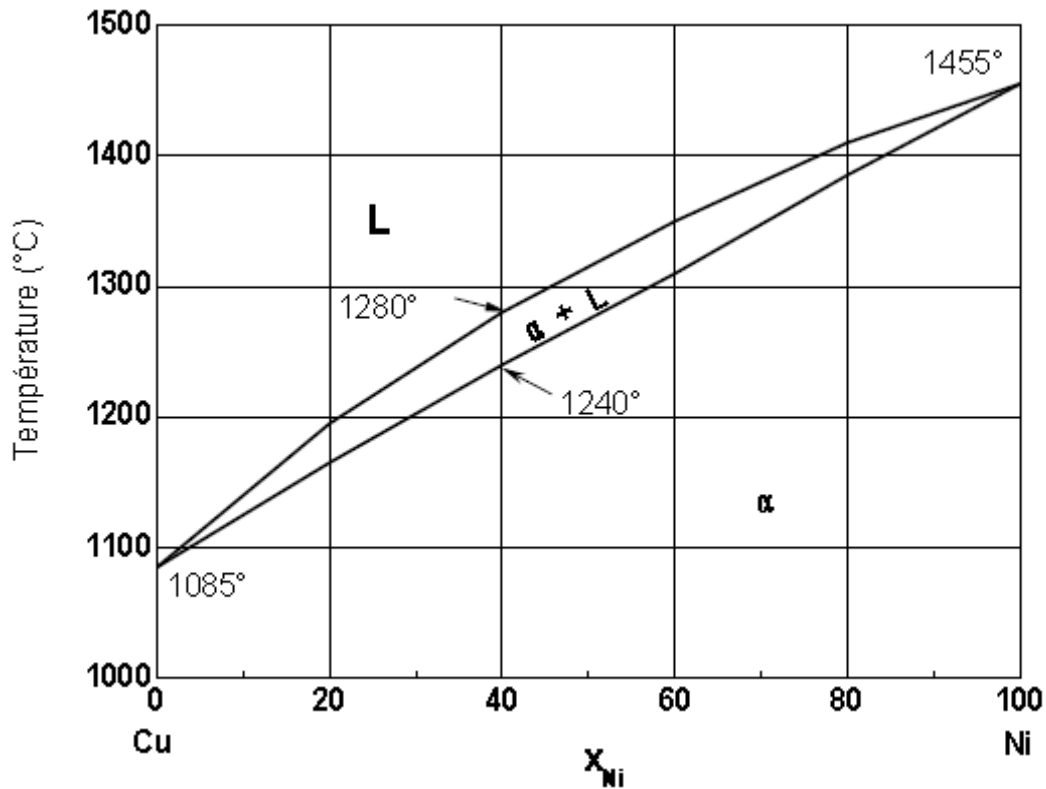
**Science des Matériaux Travaux Dirigés - 2 - Diagrammes de phases**

### **Exercice 1 :**

On donne le diagramme binaire solide – liquide du système Cu -Ni.

Pour un alliage à 40% de Ni, Déterminer la composition et les proportions des phases solide et liquide à 1300°C, à 1250°C et à 1200°C





### Exercice 2 :

Vous trouverez ci-dessous le diagramme de phase Etain-Bismuth (Sn-Bi), un alliage de remplacement pour le Pb-Sn (à cause de Pb) pour utilisation dans le brasage tendre des circuits de microélectroniques.

1 – Complétez le diagramme de phase en indiquant :

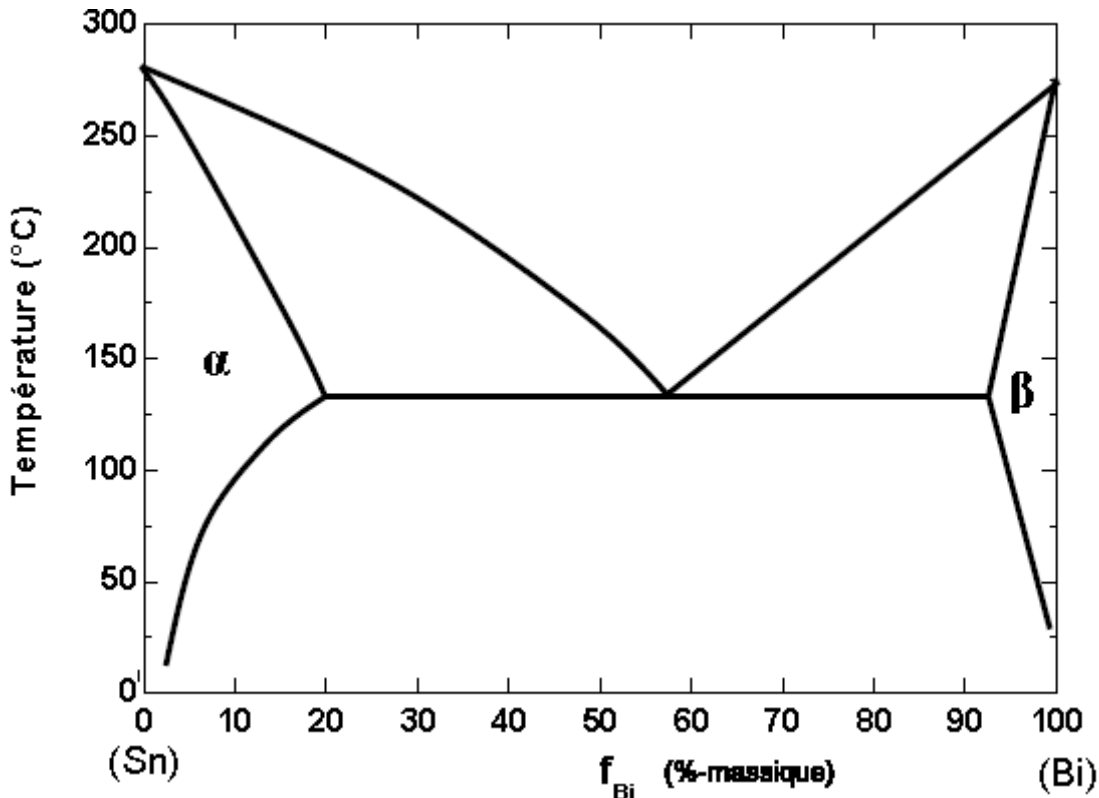
- les phases en présence dans les différentes régions
- le point eutectique.

2 – Déterminez la composition des deux phases solides en équilibre juste en dessous du point eutectique.

3 – Estimez les fractions massiques des deux phases présentes en équilibre à une température

$T = 100^\circ\text{C}$  pour un alliage de 40%-masse d'Etain.

4 – Pour un alliage de 30%-masse de Bismuth, quelle est la température en dessus de laquelle l'alliage est entièrement liquide ? Pour un même alliage, à partir de quelle Température sera-t-il complètement solidifié ?



### Exercice 3 :

**A.** Rappeler l'analyse thermique ? Décrire l'expérience ? Citer 02 méthodes pour obtenir les diagrammes des phases ?

**B. Application :** Afin de donner une première idée de l'allure d'un diagramme de phases, nous schématisons le cas fictif d'alliages binaires A-B, mettant en évidence des domaines (monophasé) à une phase et des domaines (biphasés) à deux phases. Chaque point du diagramme correspond à un alliage dont la composition est donnée par la projection orthogonale du point sur l'axe des abscisses.

**C.** Autre exemple de construction du diagramme de phase de l'alliage AgCu

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL