

3. ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE

Les diagrammes d'équilibre représentent l'état physique et l'état des phases d'un alliage en dépendance de la composition chimique et de la température. La majorité des diagrammes d'équilibre connus, sont valables pour une pression d'une atmosphère et sont déterminés grâce aux courbes de refroidissement. Ces diagrammes sous une forme graphique, commode, indiquent la composition des phases et la structure de l'alliage en fonction de la température et de la concentration.

Les diagrammes d'équilibre sont construits à partir des conditions d'équilibre ou des conditions assez proches de celles-ci. Leur détermination, se basant sur la mesure des propriétés qui varient en fonction des transformations de phases, tels que les variations de longueurs, la susceptibilité magnétique, la résistance électrique, l'enthalpie et autres grandeurs en dépendance de la température.

Un état d'équilibre correspond à la valeur minimale de l'énergie libre. Dans les conditions d'équilibre, à la température et à la pression données, l'énergie libre d'un système ne doit pas changer, c'est à dire, le travail des forces internes doit être nul. L'état d'équilibre des alliages est dit également stable parce qu'il ne subit pas d'autovariations dans le temps. Cet état ne peut s'obtenir qu'à de très faibles vitesses de refroidissement ou avec un chauffage d'une grande durée.

D'ailleurs, il est rare que pratiquement, on réalise un équilibre réel. Dans la grande majorité des cas, les alliages se trouvent à l'état métastable, c'est à dire, à l'état dans lequel la stabilité des alliages est limitée et les interventions extérieures les font passer à l'autre état plus stable, car l'énergie des alliages est plus grande que leur énergie minimale.

3.1. 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 $AnBn$).

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.

Les métaux à l'état fondu, ont un grand pouvoir dissolvant vis à vis de l'état solide. C'est ainsi par exemple, que le mercure qui est liquide, à la température ambiante peut dissoudre l'or qui ne fond qu'à 1063°C . Après dissolution, le liquide obtenu est plus ou moins homogène, il est appelé "alliage liquide".

3.2. 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 diagramme 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 :

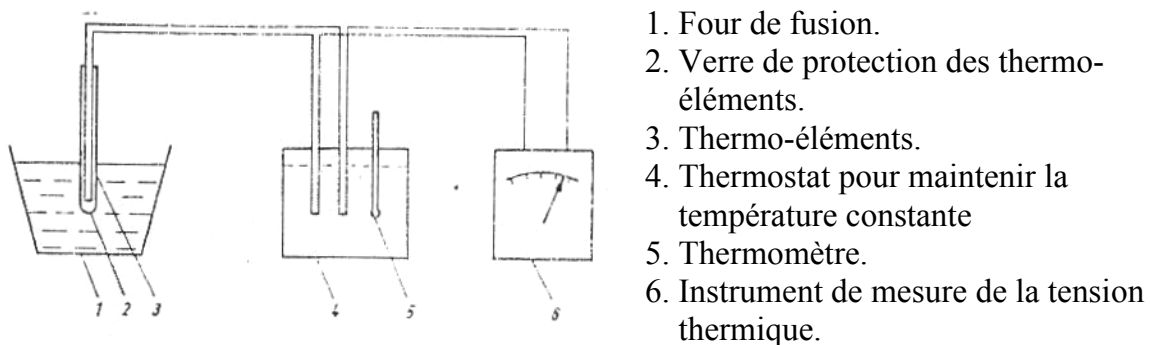
$$C - \Phi + 1 > 0 \quad \text{soit} \quad \Phi < C + 1$$

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.

3.3. Cristallisation des matériaux métalliques

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 91.



(fig. 91)

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 :

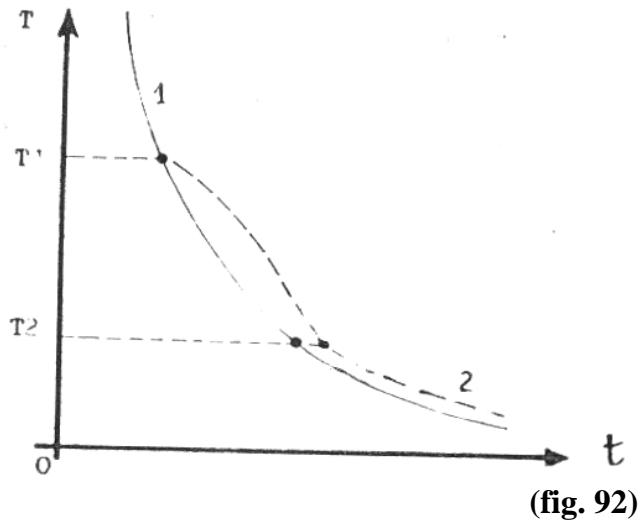
$$dq = - C.dT$$

Si l'on admet que la quantité dq est proportionnelle au temps dt , d'une part et à la différence de température $\Delta T = T - T_0$, 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. 92). 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

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 $T = f(t)$.

3.3.1. 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.

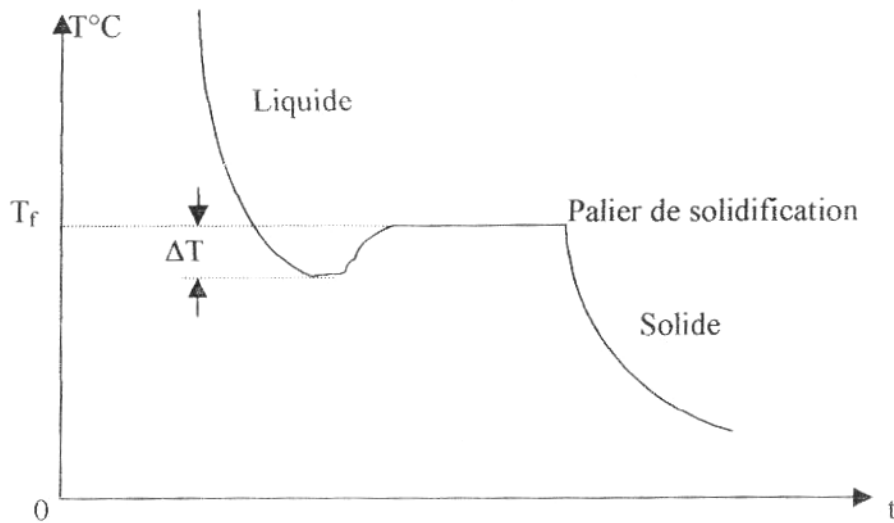
$$V = 1 - 2 + 1 = 0$$

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 , voir (fig. 93). 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 $\Delta T(\text{Sb}) = 135^\circ\text{C}$.

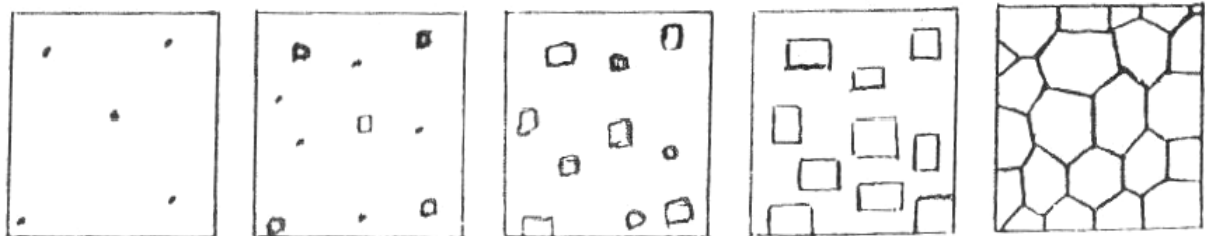
La figure 93 représente une courbe de refroidissement d'un système mono-constituant pur.



(fig. 93)

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

La figure 94, 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. 94)

3.3.2. Cristallisation d'un alliage

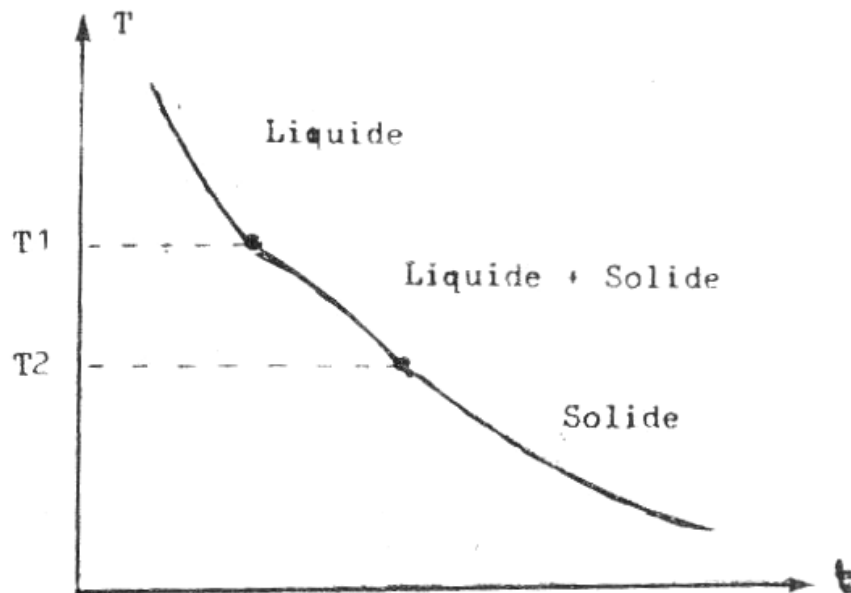
Par alliage, on entend un mélange homogène de deux métaux A et B. A l'état liquide, la solubilité de la plupart des métaux qui forment une solution liquide monophasée est illimitée. Il n'y a que quelques métaux comme le fer et le plomb qui, à l'état liquides sont presque non miscibles l'un dans l'autre 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 95.

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 au 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.



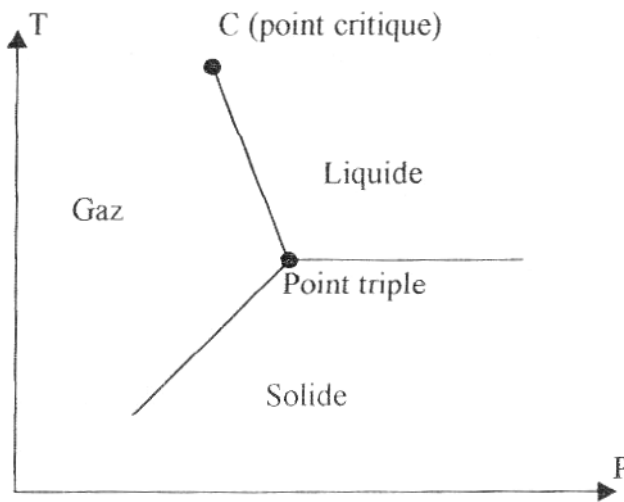
Courbe de refroidissement T - t d'un alliage
(fig. 95)

3.4. Diagramme de phase d'une substance pure

C'est le cas où il n'y a pas de variables de composition. Les seules variables sont la température T et la pression P . En général., on met en abscisse la température T et en ordonnée la pression P . Nous choisissons le cas contraire dans l'exemple qui suit (fig. 96), pour la conformité avec les autres types de diagrammes.

Dans les cas de cet exemple, les trois branches du diagramme délimitent les trois états du corps correspondant :

- Un état gazeux dans la zone haute température, basse pression.
- Un état solide dans la zone basse température, haute pression.
- Un état liquide dans la zone haute température, haute pression.



Exemple de diagramme de phase d'une substance pure.

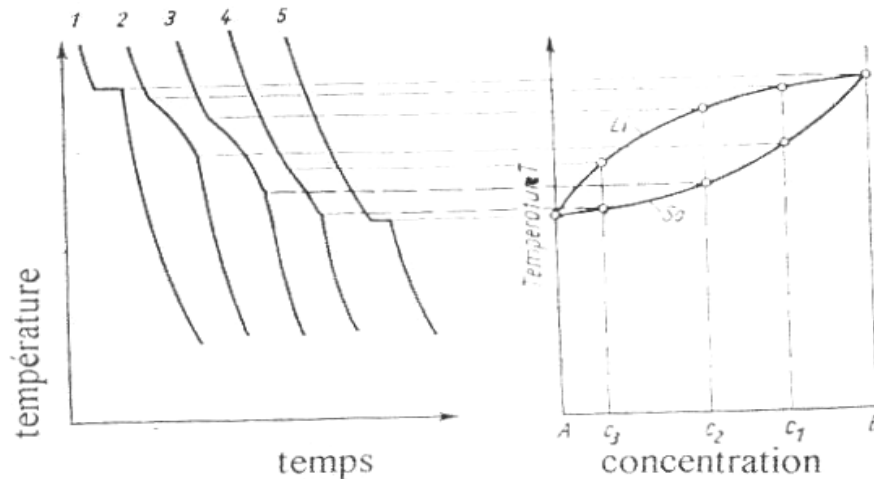
(fig. 96)

3 5. Diagrammes d'équilibre

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 (analyse thermique).

Le refroidissement doit s'effectuer très lentement, afin d'avoir, le plus possible, l'état d'équilibre. Dans le domaine de transformation de phases, la variation de la température avec le temps montre une allure discontinue. Il apparaît des points de flexion et d'arrêt dans la courbe de refroidissement.

Un type de courbe de refroidissement, pour différents alliages d'un système, dont les composants sont totalement miscibles à l'état solide et liquide, est représenté sur la figure 97.

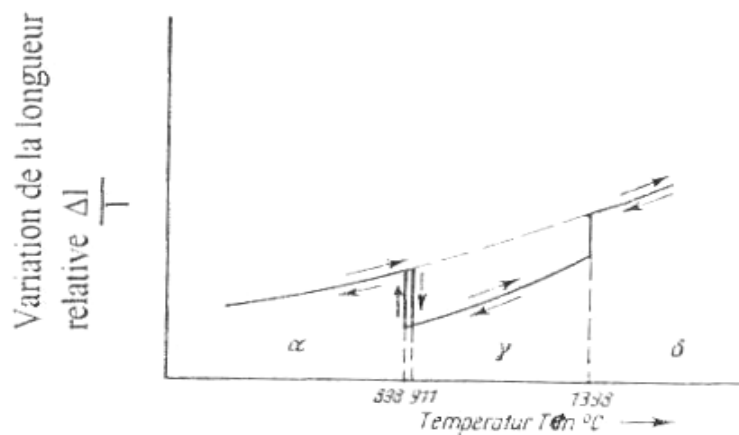


(fig. 97)

Les valeurs de température-concentration, donne les points avec lesquels les lignes de limites de phases peuvent être construites et les domaines d'existence de chaque phase peuvent être représentés graphiquement. Les conditions pour que apparaissent les points de flexion et d'arrêt dans les courbes de refroidissement sont déterminées par le nombre de phases se trouvant en équilibre les unes avec les autres, c'est à dire, par le nombre de degrés de liberté du système.

Pour la détermination des transformations des phases à l'état solide, on utilise le plus souvent, outre l'analyse thermique, le procédé de dilatométrie, surtout dans le cas où on ne peut pas obtenir les résultats envisagés avec l'analyse thermique. Cette méthode est utilisée pour la mesure des variations des volumes spécifiques liés avec la transformation des phases. On ne mesure pas directement la variation, mais la dépendance de la température suite aux variations de volumes (variation de dimensions) de l'éprouvette.

A cause des dimensions des longueurs à mesurer, qui sont relativement petits (10^{-4} à 10^{-5} mm), on utilise des méthodes d'enregistrement avec amplification mécanique, optique ou électronique. La figure 98, représente la courbe dilatométrique du fer.



(fig. 98)

La diminution du volume (raccourcissement de l'éprouvette), lors de la transformation des phases α et δ (cubique centré) en phase γ (cubique à faces centrées), est due à l'empilement très compact de la phase γ . Les températures de transformation des phases α et δ sont différentes selon qu'il s'agisse d'un chauffage ou d'un refroidissement.

Les températures de transformation obtenues à partir des courbes de dilatométrie, peuvent être dévaluées lorsque la composition est modifiée par l'addition d'autres éléments d'alliages.

Les méthodes représentées pour la détermination des points de transformation de phase sont valables uniquement pour les systèmes pour lesquels l'état d'équilibre thermodynamique, peut être mis au point dans un intervalle de temps très court.

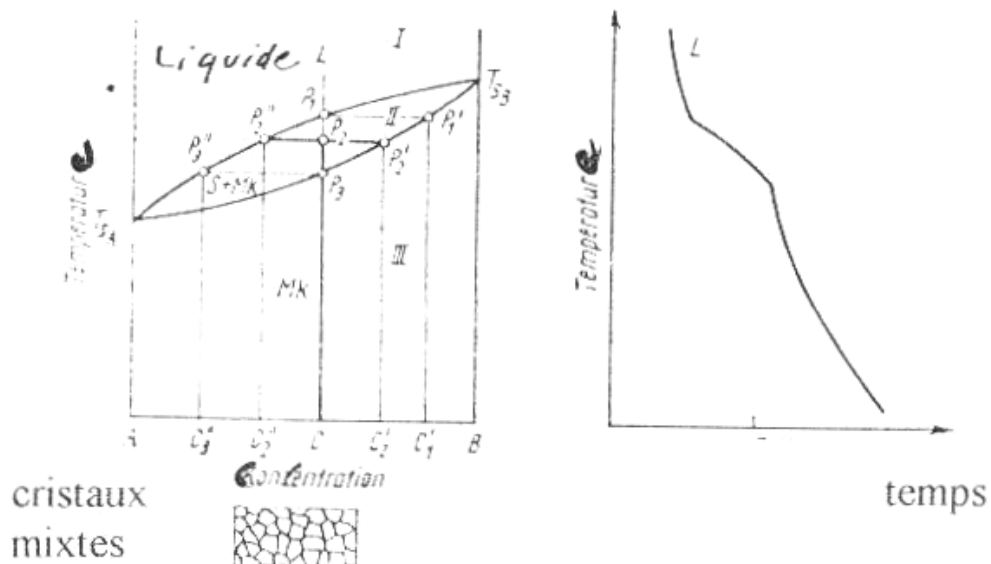
Si l'état d'équilibre n'est atteint qu'après un temps très lent à cause de la vitesse de réaction qui est très faible (dans le cas des systèmes de silicates), dans ce cas, on utilise la méthode de trempe qui consiste à refroidir le système dans un milieu de trempe à l'eau, à l'huile, etc.

Les phases obtenues pour les différentes températures à l'équilibre sont fixées pour chaque éprouvette à la température ambiante. Elles peuvent être identifiées à l'aide du microscope ou par rayon X.

3.5.1. Principaux types de diagrammes d'équilibre du système binaire

3.5.1.1. Diagramme d'équilibre d'un système avec miscibilité totale des composants à l'état solide et liquide.

Le type de ce diagramme est représenté sur la figure 99 avec la courbe de refroidissement et structure de la miscibilité des composants A et B.



(fig. 99)

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 degrés 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 :

$$m_L C''_2 + m_C C'_2 = C$$

$$m_C = 1 - m_L$$

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

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

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

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 composantes à l'état solide et liquide présente un cas limite de la formation d'alliages.

3.5.1.2. Diagramme d'équilibre d'un système avec miscibilité totale des composantes à l'état liquide et non miscibilité totale à l'état solide.

Le diagramme d'équilibre, les courbes de refroidissement des alliages L_1 et L_3 , ainsi que leur structure sont représentés sur la figure 100.

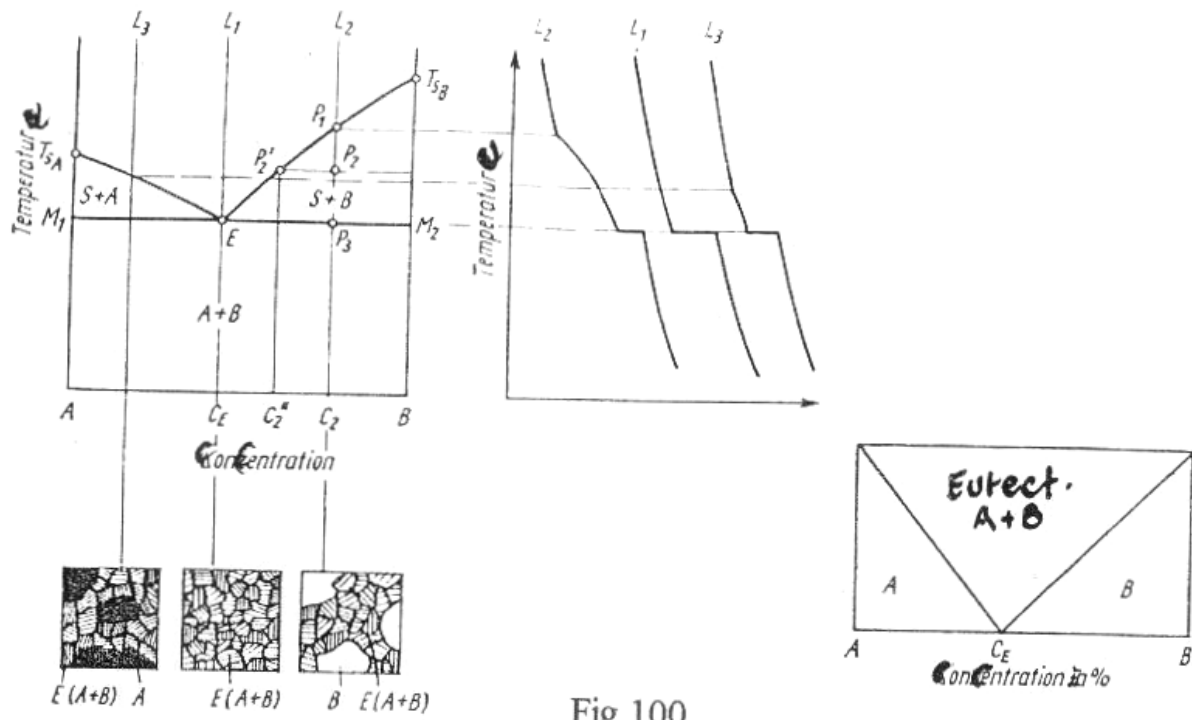


Fig. 100

Ils existe quatre lignes limites de phases formant quatre domaines séparés. Au dessus de la ligne liquidus, T_{SA} , E et T_{SB} existe le domaine du liquide homogène. Les températures de solidification des composantes pures T_{SA} et T_{SB} diminuent avec l'addition de la deuxième composante.

La température du liquidus de l'alliage en dépendance de la concentration peut être déterminée selon Roozeboom, à partir du point de solidification de la composante B pure.

$$T_{SC} = \frac{T_{SB} \cdot U_B}{U_B - R \cdot T_{SB} \cdot \ln C}$$

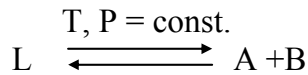
- T_{SB} : température de solidification de la composante B.
- T_{SC} : température de liquidus de l'alliage.
- R : constante des gaz.
- U_B : chaleur de fusion molaire de la composante B.
- C : concentration de la composante B dans l'alliage.

La même expression est valable pour la composante A. Cette relation nous fournit des courbes qui décroissent avec l'augmentation de la concentration de la deuxième composante. Elles se coupent au point E du diagramme d'équilibre. Le point E désigne le point eutectique et auquel se trouvent trois phases en état d'équilibre, l'une avec l'autre (liquide, phase A et phase B).

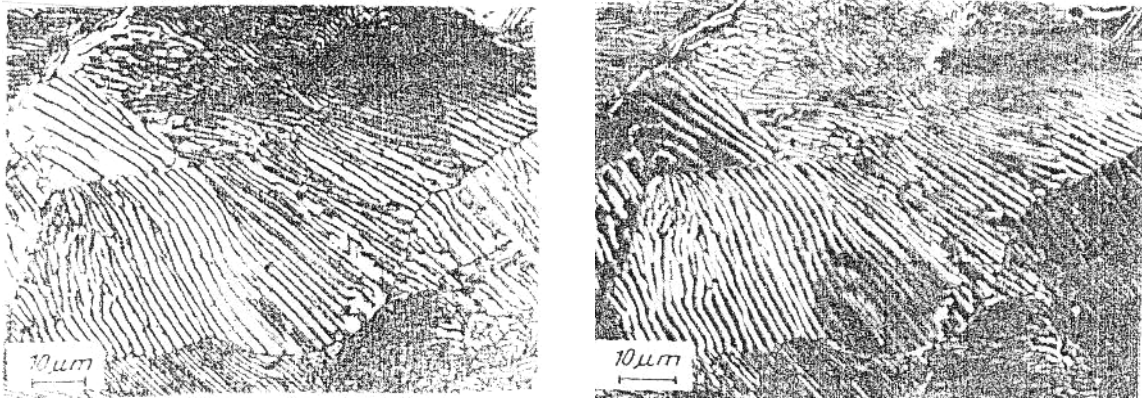
En utilisant la loi des phases, on obtient à ce point $K = 2$, $P = 3$, et le nombre de degrés de liberté $F = 0$.

Si on considère l'allure de la courbe de refroidissement de l'alliage L_1 avec la concentration C_E . L_1 est un alliage eutectique, à la température T_E , il y a cristallisation des phases solide A et B. Les phases solides des composantes A et B sont identiques, car les composantes représentent une non miscibilité totale à l'état solide.

La courbe de refroidissement de cet alliage présente un point d'arrêt à la température eutectique T_E à cause de $F = 0$, c'est à dire la température T_E reste longtemps constante jusqu'à ce que la totalité du liquide soit consommée selon la réaction eutectique :



Puisque la température de solidification de l'eutectique se trouve très au dessous de la température de solidification des composantes pures, il se forme une infinité de germes de cristallisation qui s'empêchent de s'accroître et ce qui donne, le plus souvent, une structure lamellaire à grains fins, tels que l'exemple des aciers upereutectoïdes représentés sur la figure 101.



(fig. 101)

Les alliages eutectiques sont les plus utilisés dans l'industrie, à cause de leur point de fusion faible, leur structure fine et leurs bonnes propriétés mécaniques. Au dessous de le ligne liquidus, deux phases séparées l'une de l'autre par l'eutectique, où les cristaux de la composante A et B se trouvent en état d'équilibre avec le liquide. La règle de phase de Gibbs donne pour les deux domaines de phases, le nombre de degré de liberté $F = 1$.

Si on commence le déroulement du refroidissement de l'alliage L_2 avec la concentration C_2 et lorsque l'alliage L_2 aura atteint le point P_1 de la ligne liquidus, à cet instant, commence la précipitation des cristaux de la composante pure B à partir du liquide à cause de la chaleur libre de cristallisation, la vitesse de refroidissement de l'alliage diminue et un point d'inflexion apparaît dans la courbe de refroidissement.

La précipitation des cristaux de la composante B continue à augmenter avec la diminution de la température, ce qui fait changer la composition du liquide. Lorsque le point P_2 de la ligne liquidus est atteint, la concentration est C'_2 . Selon l'équation de Roozboom, la température de solidification du liquide diminue avec la diminution de la concentration de la composante B.

Au point P₃, la température de solidification T_E de l'eutectique est atteinte et le liquide restant, possède la composition eutectique C_E, à ce moment se précipitent simultanément les cristaux de la composante B et A, c'est à dire la solidification du liquide restant, s'effectue eutectiquement. Dans la courbe de refroidissement de l'alliage L₂ apparaît à la température T_E, un point d'arrêt où P = 3, K = 2 et F = 0.

Dans la structure de l'alliage L₂ existe à coté des cristaux primaires de la composante B, l'eutectique se composant de cristaux fins des composantes A et B. Les rapports analogues sont valables pour les alliages à intervalle de concentration 0 ≤ C ≤ C_E, dans ce cas, les cristaux primaires sont composés de A et de l'eutectique. Pour le point P₂, on peut déterminer la quantité de cristaux B selon l'expression :

$$\frac{\text{Quantité de cristaux B}}{\text{Quantité du liquide restant}} = \frac{C_2 - C''_2}{1 - C_2}$$

De la même façon, les quantités de A, B et de l'eutectique peuvent être déterminées.

3.5.1.3. Diagramme d'équilibre d'un système avec miscibilité complète des composants à l'état liquide et miscibilité partielle à l'état solide

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. 102), on peut constater la présence de deux nouvelles phases α et β.

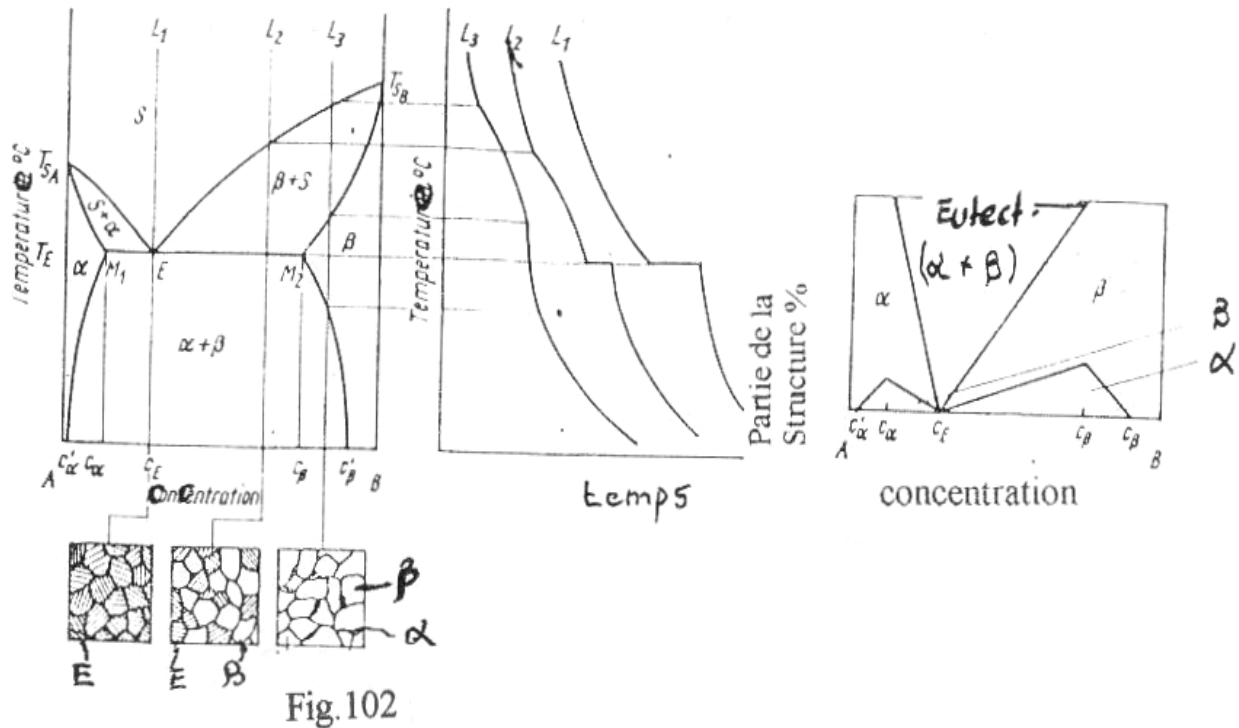
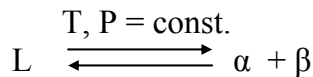


Fig.102

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, (fig. 102), apparaît une séparation eutectique. La ligne liquidus $T_{SA}ET_{SB}$ 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 $T_{SA}M_1M_2T_{SB}$. La séparation du liquide homogène s'effectue selon la réaction :



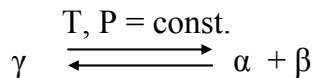
Cette réaction est différente de celle déjà étudiée dans les diagrammes d'équilibre précédents où elle est donnée sur la totalité du domaine de concentration de 0 jusqu'à 1, mais seulement dans l'intervalle $C_\alpha \leq C \leq C_\beta$ où C_α et C_β sont les concentrations d'équilibre dans les phases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

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 $M_1C'_\alpha$ et $M_2C'_\beta$ qui donnent les limites de solubilité des cristaux mixtes α et β pour les composantes A et B.

Au point M_1 , 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.

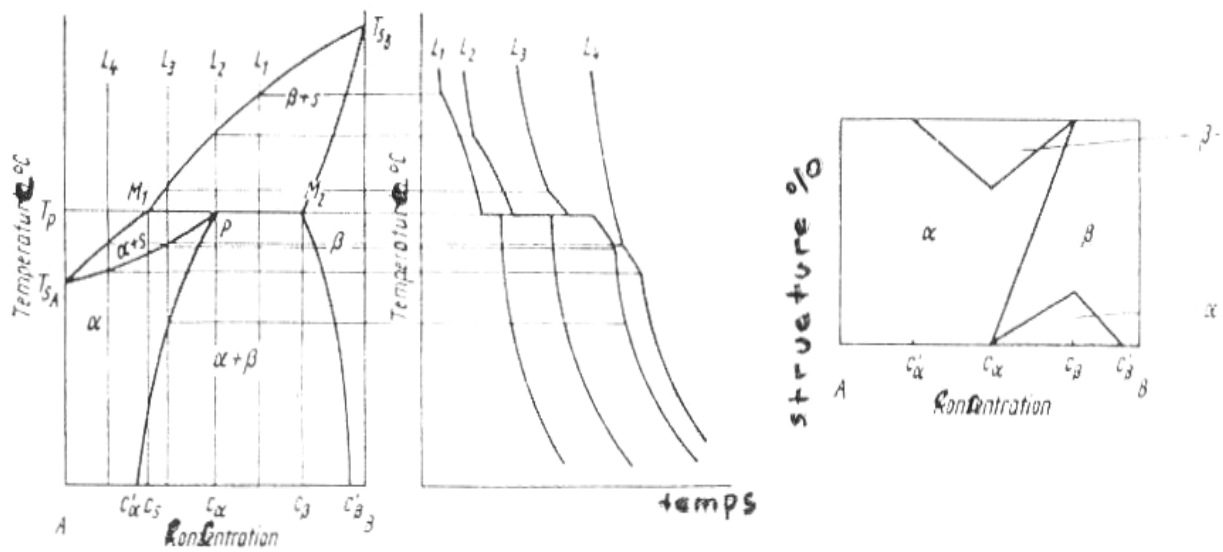
Dans cette position, la concentration C_β , augmente et se forme le réseau cristallin de la composante B, et les cristaux mixtes β se séparent sous la forme de ségrégation.

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.



Un autre type de réaction pouvant s'effectuer pour les trois phases se trouvant en état d'équilibre, l'une avec l'autre, est la réaction péritectique. Elle est caractérisée par la précipitation des cristaux mixtes du liquide, par exemple, la réaction des cristaux mixtes β en cristaux mixtes α .

Le diagramme d'équilibre d'un système péritectique est représenté par la figure 103.



(fig. 103)

Dans l'intervalle de température $T_{SB} > T > T_p$, se précipitent les cristaux mixtes β à partir du liquide homogène. Leur concentration d'équilibre varie suivant la ligne $T_{SB}M_2$ et atteint, à la température $T = T_p$, la valeur maximale C_β . La composition du liquide varie suivant la ligne $T_{SB}M_1$ et possède au point M_1 la valeur C_s .

Lorsque la température péritectique T_p est atteinte, il y a transformation (recomposition) des cristaux mixtes β avec le liquide en cristaux mixtes α dont la concentration d'équilibre prend la valeur C_α . La loi de phase donne pour le point péritectique P, le nombre de degrés de liberté $F = 0$ avec $C = 2$ et $P = 2$.

Les courbes de refroidissement des alliages dont la composition se trouve dans l'intervalle $C_s \leq C \leq C_\beta$ (L_1, L_2, L_3) doivent posséder un point d'arrêt. La température reste longtemps constante, jusqu'à ce que le liquide ou les cristaux mixtes β sont consommés à la transformation péritectique.

Les alliages dont la composition se trouve dans l'intervalle $C_\alpha \leq C \leq C_\beta$ (L_1), possèdent une grande quantité de cristaux mixtes β , lesquels sont consommés avec le reste du liquide lors de la transformation péritectique.

Après solidification, la structure est composée de cristaux mixtes α formés lors de la transformation péritectique et de reste de cristaux mixtes β . Les alliages qui ne sont pas compris dans l'intervalle de concentration $C_s \leq C \leq C_\beta$ se solidifient selon le système à miscibilité complète, dont la précipitation des cristaux mixtes α s'effectue dans l'intervalle $0 < C < C_s$ et celle de β dans l'intervalle $C_\beta < C < 1$.

À l'état solide, la solubilité des cristaux mixtes α se rétrécit suivant la ligne PC'_α , et pour β suivant la ligne $M_2C'_\beta$.

La structure contient des ségrégations de cristaux mixtes α et β dont la quantité est donnée sur le rectangle de structure de la figure 103.

3.5.1.4. Diagramme d'équilibre d'un système avec phases intermétalliques

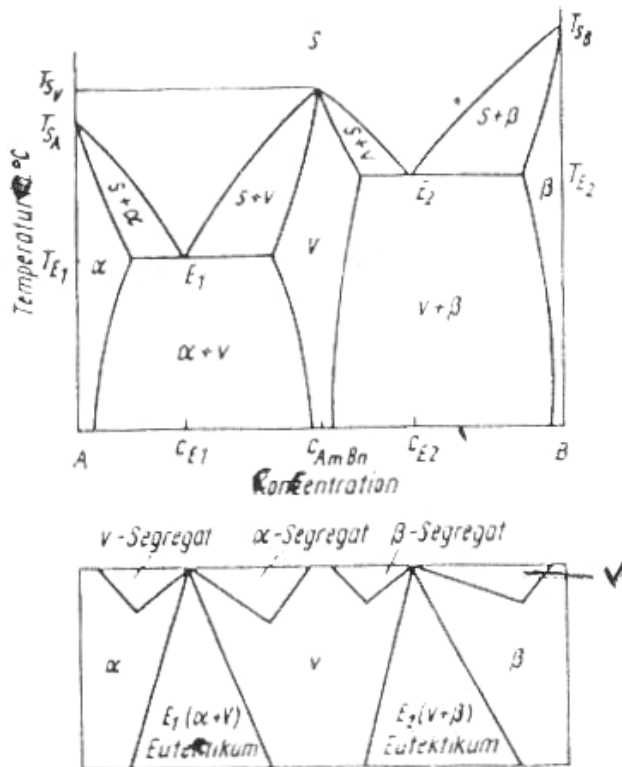
Les composantes d'un système peuvent former une ou plusieurs phases intermétalliques ayant la forme générale $AmBn$ ($m, n = 1, 2, 3, \dots$). Le nombre et la forme des lignes limites de phases dans le diagramme d'état dépendent principalement des propriétés des phases intermétalliques, lesquelles sont déterminées par les composantes A et B.

Le réseau cristallin des phases intermétalliques est très compliqué et plusieurs possibilités peuvent exister, notamment :

- La phase intermétallique se cristallise à partir du liquide et peut dissoudre dans son réseau les atomes des composantes A et B dans un étendu limité, donc dans un certain domaine de concentration, ou elle peut aussi exister sous la forme de la composition C_{AmBn} .
- La phase intermétallique se forme ensuite à la transformation péritectique, comme suite d'une réaction entre deux liquides.

La figure 104 montre le diagramme d'état d'un système avec phases intermétalliques $AmBn$, et caractérise la composition moyenne. Pour $AmBn$, correspond la concentration C_{AmBn} et pour laquelle on a un maximum dans la ligne liquidus.

Plus la température de fusion de la phase intermétallique est élevée, plus l'énergie de sa formation est grande. La courbe de refroidissement d'un alliage avec composition $AnBm$ et à la température T_{SV} , est caractérisée par la présence d'un point d'arrêt.



(fig. 104)

Diagramme d'équilibre d'un système avec miscibilité complète des composantes A et B à l'état liquide et miscibilité partielle à l'état solide et dans lesquelles la phase intermétallique se forme jusqu'au point de fusion $V(AmBn)$.

Le comportement d'une phase intermétallique lors de la solidification est le même que celui du métal pur. Le diagramme d'état peut se décomposer en deux diagrammes de solidification eutectiques, dont le premier se compose de la composante A et V et l'autre de la composante V et B. Lors de la solidification, les mêmes processus s'effectuent dans chaque diagramme.

