

Diagrammes de Phases

Société Francophone de Biomatériaux Dentaires

P. MILLET

Date de création du document 2009-2010

Table des matières

I ENC :	2
II Introduction et définitions	4
III Construction d'un diagramme de phases	5
IV Diagrammes de phases avec miscibilité totale à l'état solide	9
IV.1 Détermination de la composition des phases	10
IV.2 Détermination de la proportion (en masse) de chacune des phases	12
V Diagrammes de phases avec miscibilité partielle à l'état solide	14
V.1 Diagrammes avec point eutectique	14
V.2 Aspect micrographique de la phase a ou de la phase b	15
V.2.1 Aspect micrographique de l'alliage eutectique	15
V.2.2 Aspect micrographique d'un alliage hypoeutectique ou d'un alliage hypereutectique	16
V.2.3 Cas particuliers	16
V.3 Diagrammes avec point eutectoïde	17
V.4 Diagrammes avec point péritectique	17
V.5 Diagrammes avec point péritectoïde	19
VI Annexes	21

OBJECTIFS

Les objectifs de ce chapitre sont de comprendre la construction des diagrammes de phase binaires et de retenir les différents types de diagrammes de phases possibles. À partir de ces connaissances, il devient possible d'expliquer l'intérêt des alliages et les variations de leurs propriétés mécaniques en fonction des variations de composition. Nous découvrons également les transformations solide-solide qui vont permettre de découvrir les effets des traitements thermiques abordés dans le chapitre portant sur les alliages dentaires.

I INTRODUCTION ET DÉFINITIONS

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 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 ...).

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 est 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.

II CONSTRUCTION D'UN DIAGRAMME DE PHASES

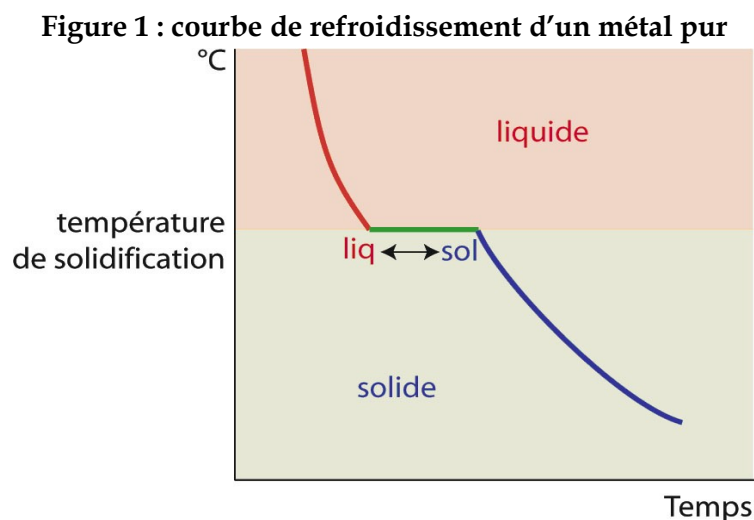
Les diagrammes de phases binaires sont les diagrammes les plus simples à établir. Les courbes du diagramme de phases déterminent (1) les limites de domaines dans lesquels peuvent exister des phases, (2) la composition et (3) les proportions de ces différentes phases.

Solidification

À l'exception du mercure, 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.

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.

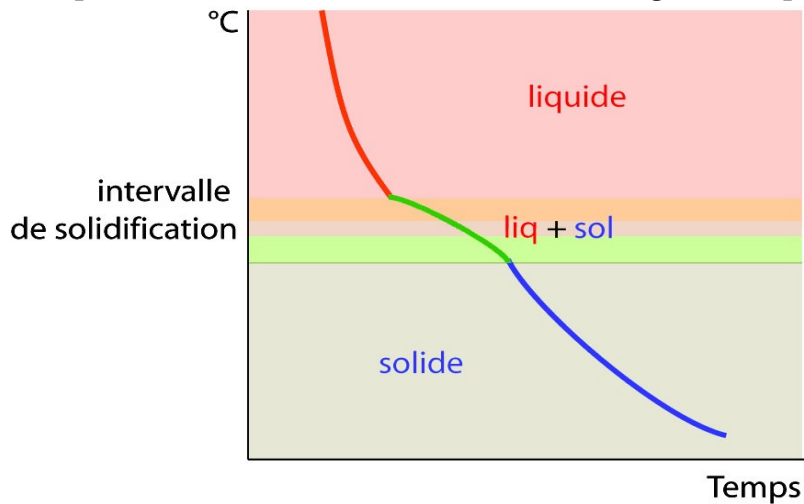


Pour réaliser un alliage, des proportions définies de constituants différents sont fondues et mélangées, puis l'ensemble est refroidi. Comme il a été dit plus haut, le résultat du mélange varie selon les variations relatives de taille des atomes, selon le type de maille d'origine et des propriétés électroniques 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.

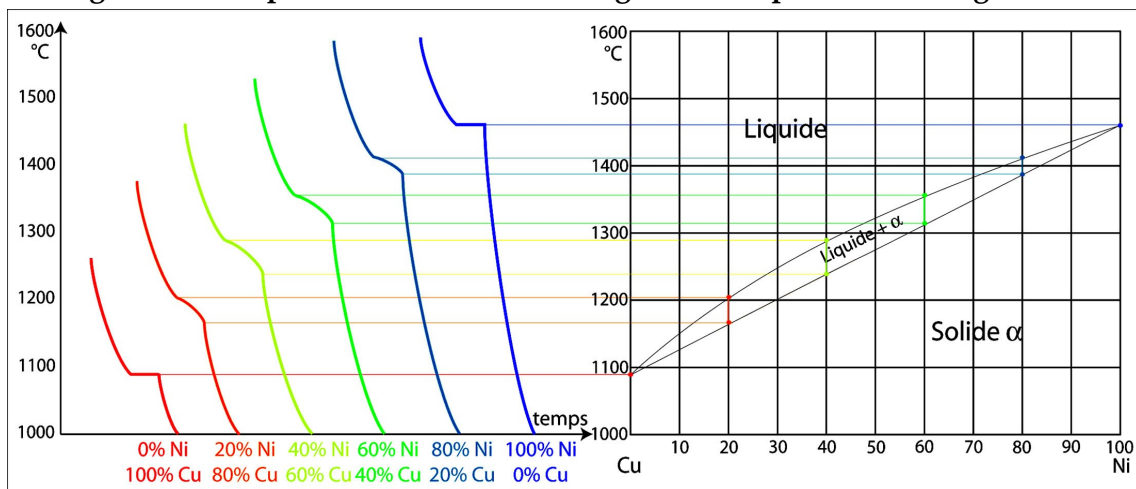
Le point d'inflexion le plus élevé correspond à l'apparition d'un premier cristal dans l'alliage en fusion, le point d'inflexion le plus bas correspond à la solidification des dernières traces d'alliage en fusion.

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



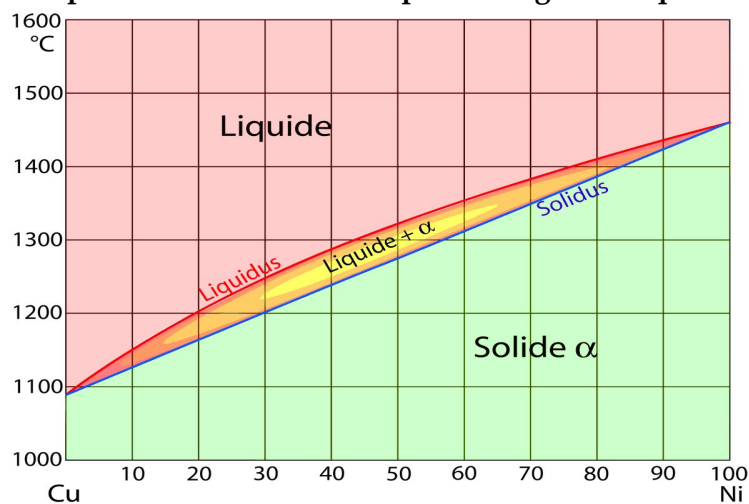
Chaque point du diagramme correspond à un alliage dont la composition est donnée par la projection orthogonale du point sur l'axe des abscisses.

III DIAGRAMMES DE PHASES AVEC MISCIBILITÉ TOTALE À L'ÉTAT SOLIDE

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



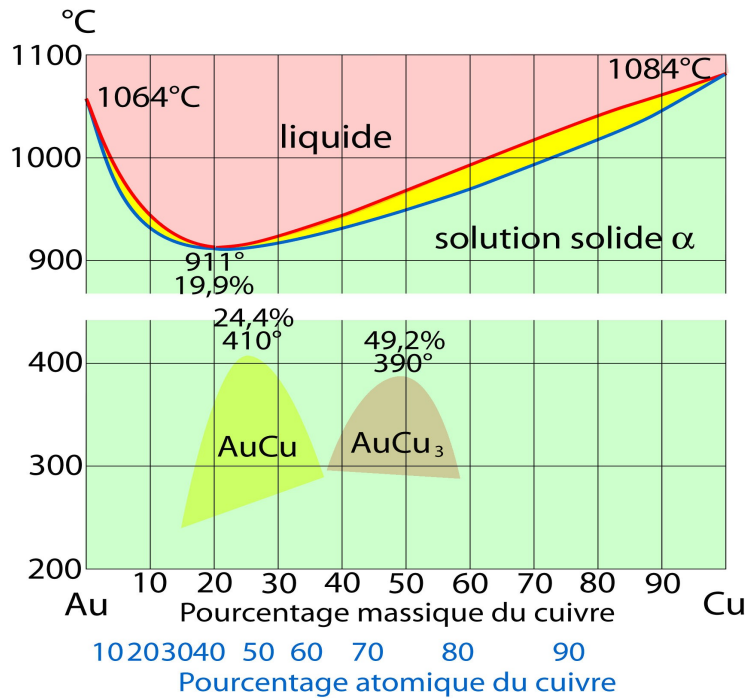
Ce type de diagramme est appelé diagramme à un fuseau. On obtient un diagramme à un fuseau avec d'autres alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide : Cu-Pd, Ag-Au, Ir-Pt, Ag-Pd...

Le diagramme à deux fuseaux (**figure 5**) possède un point de contact intermédiaire entre *liquidus* et *solidus*. Sa température est inférieure à la température de chacun des constituants. À ce point, le comportement de l'alliage est identique à celui d'un corps pur.

Contrairement aux alliages totalement miscibles, ces alliages particuliers ont tendance à présenter des transformations à l'état solide avec, soit une zone de démixtion, soit un ordonnancement comme dans le cas de l'alliage or-cuivre avec formations de composés AuCu ou AuCu₃.

Exemples d'alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide présentant un diagramme de phase à deux fuseaux : Fe-Cr, Cu-Mg et surtout Au-Cu ...

Figure 5 : Diagramme de phase or-cuivre avec deux fuseaux

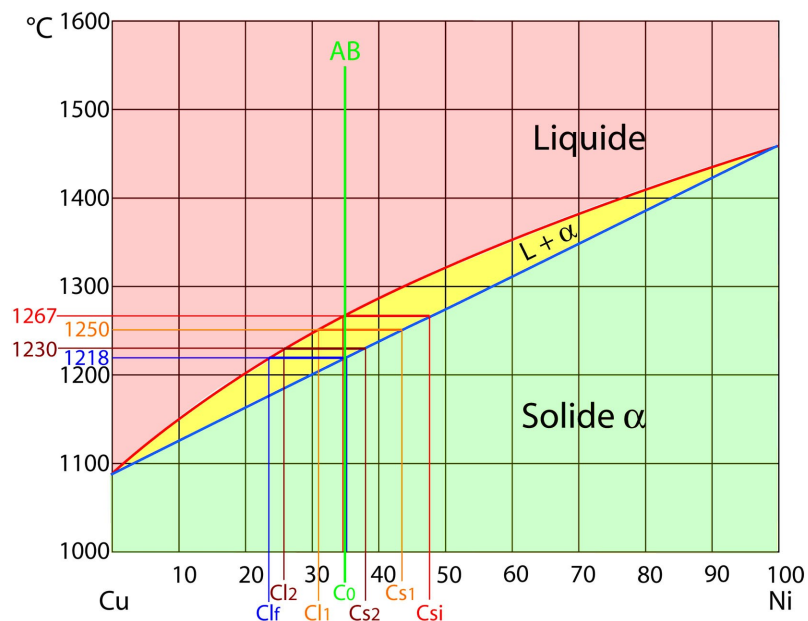


À noter la transformation à l'état solide avec tendance à l'ordonnement de la solution solide.

III.1 DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DES PHASES

Le diagramme de phase permet de connaître à chaque instant de la solidification ou de la fusion, la composition de chacune des phases en présence. L'étude du diagramme cuivre-nickel va permettre de comprendre l'utilisation des diagrammes de phases.

Figure 6 : Détermination des compositions des phases de l'alliage AB (35% m de nickel), en fonction de la température



La composition massique globale de l'alliage AB est de 65% de cuivre et de 35% de nickel.

Lorsque la température est supérieure au *liquidus*, il n'existe qu'une seule phase, une phase liquide. Dans tous les cas, le matériau est totalement homogène avec en tout point une composition de 35% de nickel et 65% de cuivre notée C0.

À l'instant où, au cours du refroidissement, la température franchit le *liquidus*, les premiers éléments solides α primaires apparaissent dans le liquide. Globalement, la phase liquide conserve la composition C0 alors que la phase α solide est de composition Cs1 beaucoup plus riche en nickel. L'intersection de la barre isotherme avec le *liquidus* permet de déterminer cette composition.

La température continuant à s'abaisser, la phase liquide va progressivement s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre. La phase α va également s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre pour se rapprocher de la composition C0 de l'alliage AB.

À 1250°C, la phase liquide et la phase solide α sont respectivement de composition Cl1 et Cs1.

À 1230°C, la composition des deux phases devient Cl2 et Cs2. Lorsque la température atteint le *solidus*, les dernières traces de phase liquide ont la composition finale de Clf alors que la phase solide α rejoint la composition initiale C0.

Lorsque la température de AB est inférieure au *solidus*, il n'existe qu'une seule phase, une phase solide α , homogène sur l'ensemble de l'alliage et de composition C0 de 35% de nickel et 65% de cuivre.

III.2 DÉTERMINATION DE LA PROPORTION (EN MASSE) DE CHACUNE DES PHASES

À l'instant où la température franchit le *liquidus*, la phase solide α est en quantité infime. La proportion de cette phase va augmenter rapidement avec la baisse de la température jusqu'à représenter la totalité de l'alliage lorsque le *solidus* est franchi. Il est possible de calculer les proportions de ces phases.

À une température déterminée, on note f_s la proportion d'alliage solide et f_l la proportion d'alliage liquide, Cs la composition de la phase solide et Cl la composition de la phase liquide. D'après le principe de la conservation de la masse, nous pouvons écrire les deux relations suivantes :

$$f_s + f_l = 1$$

et

$$f_s C_s + f_l C_l = C_o$$

De ces deux équations, nous pouvons déterminer la proportion de chacune des deux phases :

$$f_s = \frac{C_l - C_o}{C_l - C_s} \quad \text{et} \quad f_l = \frac{C_o - C_s}{C_l - C_s}$$

Cette relation s'appelle la règle des bras de levier ou règle des segments inverses. Elle permet de la même façon de déterminer les compositions et les proportions des différentes phases dans tous les diagrammes de phase binaires.

À partir de ces équations, nous pouvons par exemple calculer la proportion et les compositions des phases présentes au cours du refroidissement de l'alliage AB, 65%Ni de cuivre et 35%Ni de cuivre. Le tableau 1 montre les différentes valeurs calculées à partir de la figure 6.

Tableau 1 : Composition des différentes phases de l'alliage AB, 65%Ni de cuivre et 35%Ni de cuivre à différentes températures.

Température	C_s		C_l		f_s	f_l
>1267°C	-	-	C_0	35% Ni 65% Cu	0%	100%
1267°C	C_{si}	47,7% Ni 52,3% Cu	C_0	35% Ni 65% Cu	≈ 0%	≈ 100%
1250°C	C_{s1}	44,4% Ni 55,6% Cu	C_{l1}	31% Ni 69% Cu	30%	70%
1230°C	C_{s2}	38% Ni 62% Cu	C_{l2}	25,8% Ni 74,2% Cu	75,4%	24,6%
1218°C	C_0	35% Ni 65% Cu	C_{lf}	23,4% Ni 76,6% Cu	≈ 100%	≈ 0%
<1218°C	C_0	35% Ni 65% Cu	-	35% Ni 65% Cu	100%	0%

Calcul des proportions de ces différentes phases.

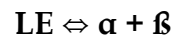
IV DIAGRAMMES DE PHASES AVEC MISCIBILITÉ PARTIELLE À L'ÉTAT SOLIDE

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.

IV.1 DIAGRAMMES AVEC POINT EUTECTIQUE

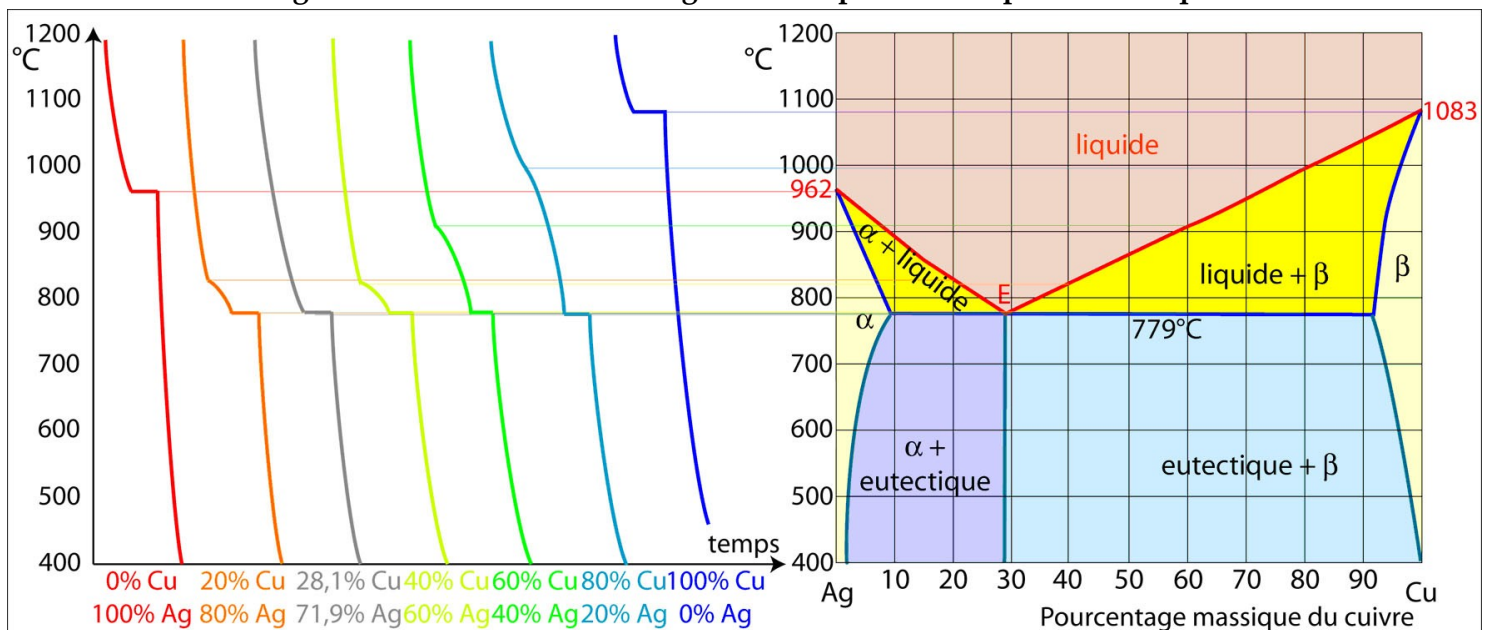
Dans ce type de diagramme existe un point invariant dont la température est inférieure à la température de fusion des deux constituants. Un des intérêts de ces alliages eutectiques est de pouvoir être utilisé en brasure. L'exemple présenté ici est l'alliage binaire argent-cuivre. Les températures de 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



La solubilité du cuivre dans l'argent, maximale à 779°C, diminue rapidement avec la baisse de la température. Cette transformation à l'état solide d'une phase α en deux phases $\alpha + \beta$ eutectique se forme par précipitation d'une deuxième phase β avec la baisse de la température. La ligne séparant ces deux zones du diagramme s'appelle le *solvus*.

IV.2 ASPECT MICROGRAPHIQUE DE LA PHASE A OU DE LA PHASE B

En microscopie métallographique, l'aspect après solidification est identique avec des grains de composition homogène à celui des alliages de constituants totalement miscibles.

IV.2.1 Aspect micrographique de l'alliage eutectique

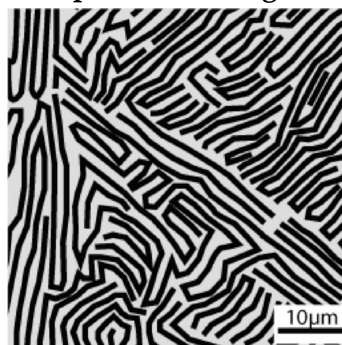
Si la composition est rigoureusement celle de l'alliage eutectique, ici à 39,9% atomique de cuivre dans l'alliage argent-cuivre, nous obtenons un agrégat de grains semblables mais tous d'aspect hétérogène (**figure 8**).

En fonction des composants, l'aspect d'un eutectique peut présenter différentes morphologies, en lamelles, en batonnets, en globules ou aciculaire.

Le mécanisme de formation peut être expliqué de la façon suivante :

Les deux composants, le solvant et le soluté ne sont pas miscibles dans les proportions eutectiques. Un premier germe de cristallisation va se former à l'interface du liquide. Ce germe peut être par exemple du type α soit très riche en argent (85,9%at.). Pour atteindre cette concentration, il va rejeter le cuivre en excès dans son voisinage immédiat. Ce cuivre va à son tour se solidifier en phase β (cuivre : 95,1%at.) et rejeter alors l'argent en excès. Cet argent forme une nouvelle couche α ... Cette succession alternée de solidification de deux types cristallins différents donne cet aspect caractéristique des alliages eutectiques.

Figure 8 : aspect d'un alliage eutectique

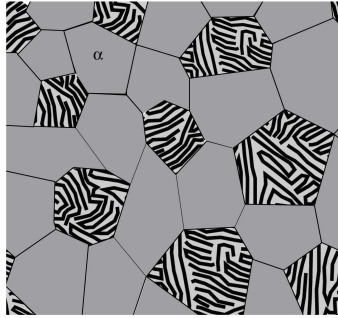


Les bandes grises composées essentiellement d'argent avec 14,1%at. de cuivre et les bandes noires sont essentiellement du cuivre à 95,1%at.

IV.2.2 Aspect micrographique d'un alliage hypoeutectique ou d'un alliage hypereutectique

Dans le cas d'un alliage hypo-eutectique, lorsque la température descend sous le niveau du *liquidus*, il y a apparition de grains de structure riche en argent dans un liquide plus riche en cuivre. Lorsque la température passe sous la température eutectique, l'ensemble se solidifie avec un mélange de grains de nature α et de grains semblables à l'alliage eutectique (**figure 9**).

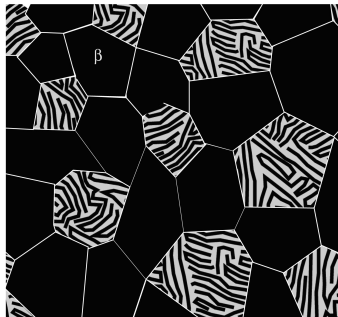
Figure 9 : Alliage hypoeutectique



Mélange de grains α et de grains eutectiques

Les grains α sont appelés α primaire ou α pro-eutectique car ils se sont formés avant l'apparition de l'eutectique. Le phénomène identique se produit pour les alliages hyper-eutectiques, avec apparition des grains β primaire puis de l'eutectique (**figure 10**).

Figure 10 : Alliage hypereutectique



Mélange de grains β et de grains eutectiques

IV.2.3 Cas particuliers

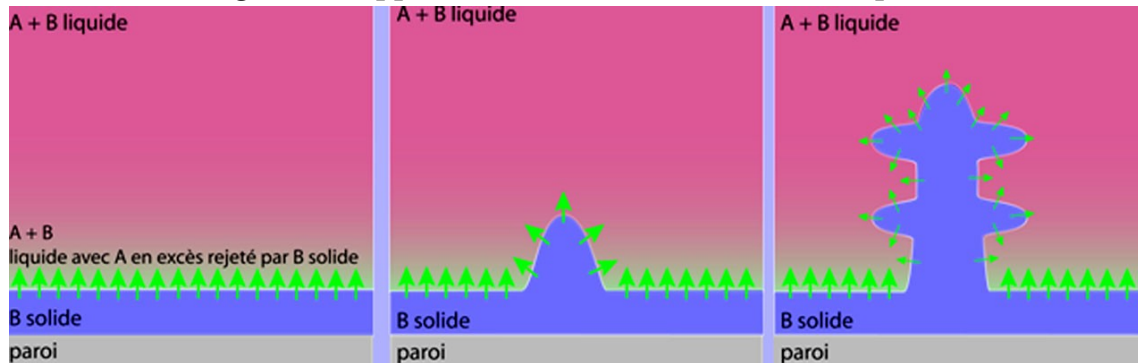
Les dendrites :

Au cours du refroidissement, les parois du moule sont les zones les plus froides, où habituellement débute la solidification. Cette solidification avance normalement selon un front unique et rejette et enrichit le liquide en contact avec du soluté. Parfois, une croissance localisée du front solide permet de percer cette couche enrichie de soluté pour se retrouver en contact à nouveau avec un liquide riche en solvant. Il y a alors rapidement cristallisation et ce relief va croître rapidement sous forme arborescente pour former des « dendrites » (**figure 11**).

La ségrégation :

Pour qu'un alliage soit homogène, il est nécessaire que le refroidissement se produise lentement pour que la diffusion entre les différentes phases puisse se produire. Ainsi lors du refroidissement dans une transformation eutectique, lorsqu'une phase a primaire se forme dans le liquide, la taille de ce solide fait qu'au cours de la solidification totale, l'extérieur peut diffuser mais le cœur de cet a primaire conserve un gradient de concentration élevé en solvant.

Figure 11 : Apparition de dendrite au contact de la paroi



Une croissance localisée de la phase solide passe au travers de la zone enrichie en soluté relargué au cours de la solidification. Le processus se répète pour former une arborescence appelée dendrite.

IV.3 DIAGRAMMES AVEC POINT EUTECTOÏDE

Le mécanisme de la transformation eutectoïde est très ressemblant à la transformation eutectique, mais au cours de cette transformation, c'est une phase solide qui se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides (Le diagramme de phases Fer-Carbone est présenté en annexe). $y \leftrightarrow a + \beta$

IV.4 DIAGRAMMES AVEC POINT PÉRITECTIQUE

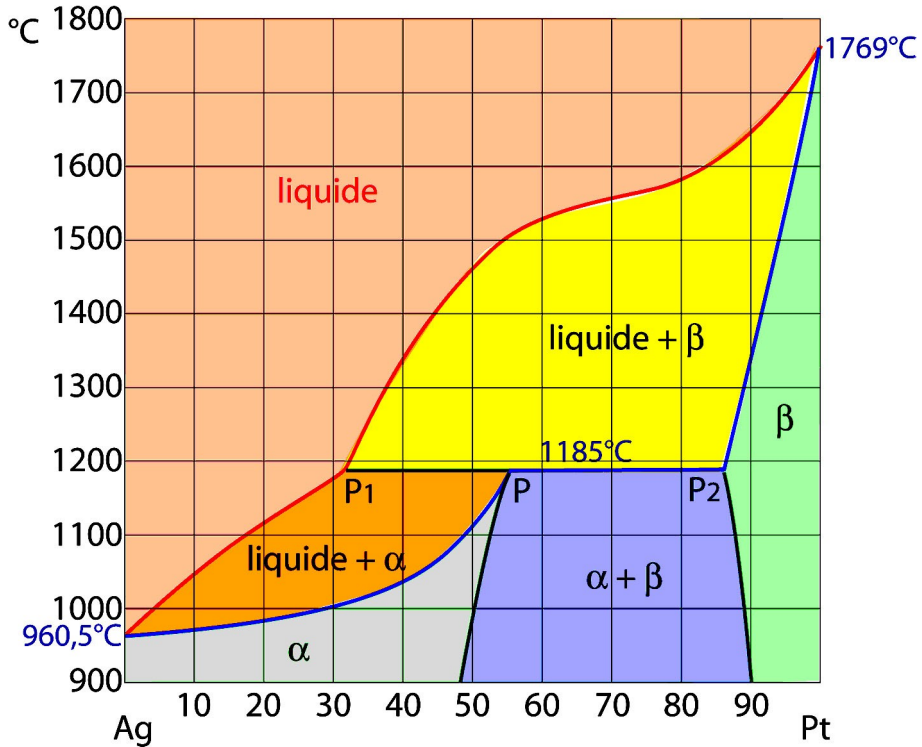
Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique (point P, **figure 13**) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases.



La partie supérieure du diagramme de phases de l'alliage argent platine (**figure 12**) 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.

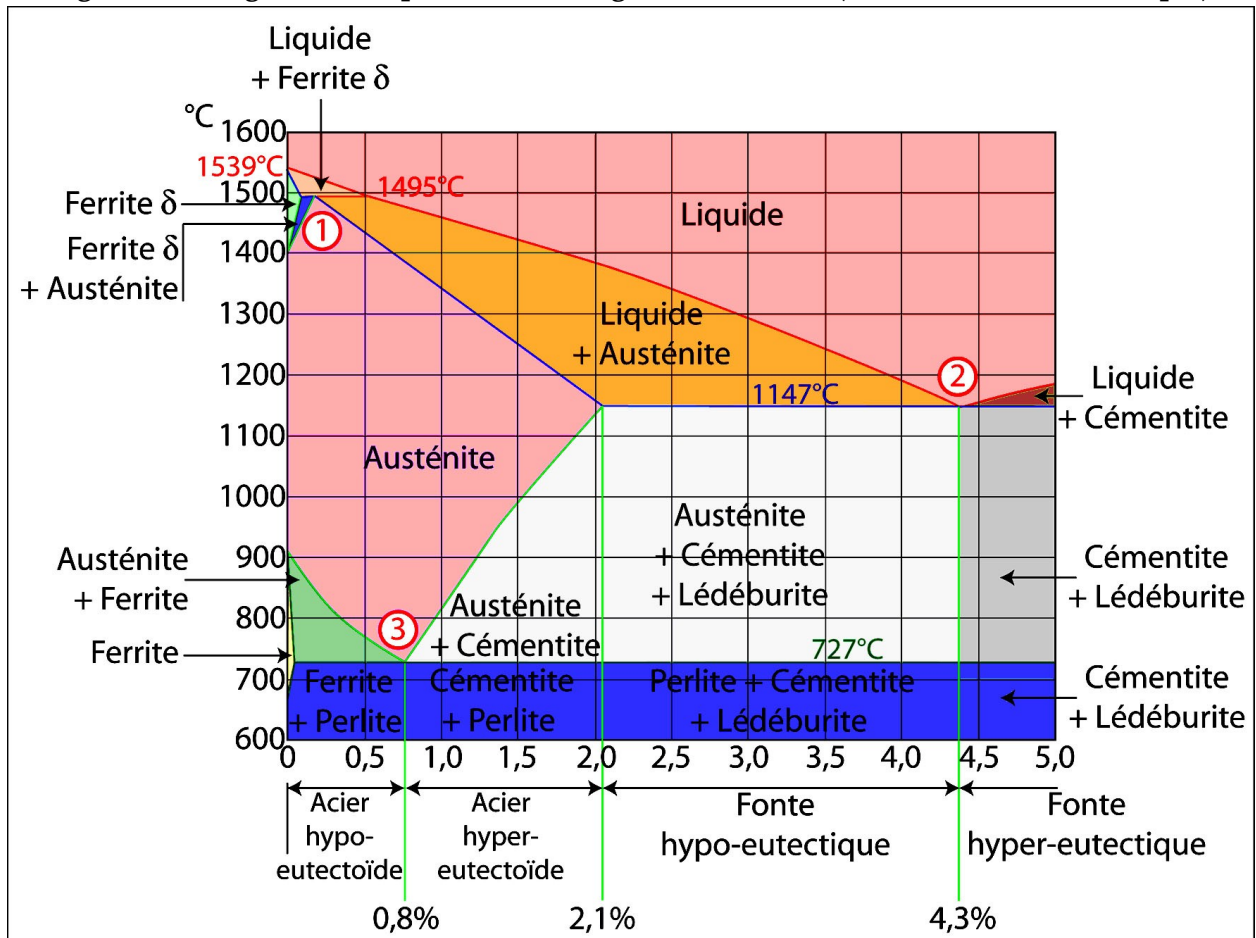
À cette composition, juste au-dessus de 1185°C coexistent deux phases, une phase β solide de composition $C_\beta = 86\%$ Pt et une phase liquide de composition $C_L = 32\%$ Pt. À 1185°C, ces deux phases se transforment brutalement en une seule phase solide α de composition $C_\alpha = 55\%$ Pt.

Figure 12 : 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.

Figure 13 : Diagramme de phases des alliages Fer-Carbone (en concentration massique)



En 1 : transformation péritectique En 2 : transformation eutectique En 3 : transformation eutectoïde (solide-solide)

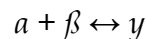
Les alliages dont la composition est inférieure à celle de P1 (32% Pt) et ceux dont la composition est supérieure à P2 (86% Pt) se comportent comme des solutions solides à un seul fuseau.

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.

IV.5 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.



CONCLUSION

Les diagrammes d'équilibre binaires restent relativement simples à interpréter. Ils peuvent parfois combiner de nombreuses transformations à l'état liquide comme à l'état solide. Il convient de dissocier ces différentes transformations pour comprendre l'évolution des phases présentes.

Les diagrammes de phase ternaires n'ont pas été présentés ici. Ils permettent d'analyser le comportement au cours de la solidification ou de la fusion d'alliages ternaires. L'analyse de ces diagrammes tridimensionnels est évidemment beaucoup plus complexe. La plupart des alliages commerciaux sont des alliages à plus de 3 composants. La constitution et l'interprétation de ces alliages est beaucoup plus complexe.

V ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

- J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot : Métallurgie générale, Masson éd., Paris, 1984, 2ème éd., 651p.
- J.-P. Bâilon, J.-M. Dorlot : Des Matériaux, Presse Internationales Polytechniques, Montréal, 2000, 3ème éd., 736p.
- M.F. Ashby, D.R.H. Jones : Matériaux, 2. Microstructure et mise en œuvre, Dunod éd., 1991, 385p.