

**Chapitre II**

**Diagrammes de phases**

**binaires**

## II- 1- Bases thermodynamiques

### II-1-1- Introduction

Le problème de l'interprétation des diagrammes d'équilibre se propose sur le plan thermodynamique de la façon suivante. Soit un système chimique renfermant plusieurs constituants en proportion déterminées, quel est le nombre, la nature et la composition des phases en présence lorsque le système est amené à l'équilibre à une température donnée. Parmi toutes les possibilités qui peuvent être imaginées pour permettre au système de réaliser l'équilibre dans les conditions particulières qui lui sont imposées, une seule peut être retenue : c'est celle pour laquelle l'enthalpie libre  $G$  est minimale. Pour déterminer l'état réel de système, il convient donc d'étudier les variations de son énergie libre en fonction de la concentration, à la température considérée. L'énergie libre d'un système chimique est reliée à son enthalpie  $H$  et à son entropie  $S$  par la relation fondamentale :

$$G = H - TS$$

dans la quelle  $T$  représente la température absolue. Il désigne donc en premier lieu d'étudier séparément les variations de  $S$  et de  $H$  (comme on a déjà étudié dans le chap. I).

Dans ce chapitre on commence d'abord par l'étude thermodynamique des diagrammes de phases et puis on passe à l'étude expérimentale de ces diagrammes.

### II-1-2- Relation de Gibbs

En générale, Chaque système se compose des parties homogènes dont des propriétés chimiques et physiques sont différentes. Gibbs définit ces parties par les phases c'est-à-dire chaque système se composé par des groupes de phases séparés par des joints de grains.

Dans le domaine de stabilité d'une phase, on peut faire varier la température et la pression, et la phase va continuer d'être stable. Au moment où deux phases sont en équilibre, on peut choisir ou la température ou la pression et l'autre paramètre est fixé en même temps. Enfin, le point triple ne laisse aucun degré de liberté car il se trouve à une seule température et une seule pression.

En généralisant cette observation on arrive à la règle des phases de Gibbs qui peut s'écrire :

$$V = c - r - k + n - \varphi$$

- $v$  est le degré de liberté de système à l'équilibre (variance) c'est-à-dire le nombre de paramètres physiques ou chimiques (pression, température, composition globale, fractions massiques des phases...) qu'il est possible de faire varier arbitrairement sans changer la nature du système (nombre et identité des phases présentes),
- $c$  est égal au nombre de corps purs en présence,
- $r$  est le nombre d'équations chimiques indépendantes,
- $k$  est le nombre de relations imposées par l'expérimentateur,
- $n$  est le nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend le système ; dans la très grande majorité des cas, ce sont la température et la pression, et  $n=2$ , mais il arrive que la pression ne soit pas un facteur d'équilibre (auquel cas  $n=1$ ),
- $\varphi$  est le nombre de phases présentes dans le système.

Dans le cas très courant d'un mélange sans contrainte extérieure ( $k=0$ ), dans lequel aucune réaction chimique n'a lieu ( $r=0$ ) et pour lequel les facteurs d'équilibre sont la pression et la température ( $n=2$ ) on obtient la relation :

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

On néglige la pression et la relation devient :

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

- **corps purs**

- $c=1 \rightarrow v=2-\varphi$  {
- le corps pur se trouve dans un seul état physique (phase unique) c-à-d solide ou liquide, le degré de liberté devient :  $v=1$ . Dans ce cas on peut varier la température seulement où l'état physique de système (corps pur) ne change pas.
  - Le corps pur se trouve dans deux états (mélange de liquide et solide à l'état d'équilibre) dans ce cas le degré de liberté est égale à 0. Cela est réalisé à la température du fusion et elle est constante. On trouve ce phénomène aussi à la température des transformations allotropique où les deux phases solides de structure différentes ont à l'équilibre.

- **Alliages binaires**

- $c=2 \rightarrow v=3-\varphi$
- $\varphi=3$  : c-à-d il y a trois phases à l'équilibre à température constante (ex : transformation eutectique) où une faible variation de la température mène à la disparition de l'une des phases.
  - $\varphi=2$  : il y a un seule degré de liberté, c-à-d dans le domaine biphasé (liquide et solide) on peu varier la température seulement ou les concentrations des alliages seulement.
  - $\varphi=1$  : dans ce cas les alliages binaires ont une seule phase, pour réalisé cela on peu varier la température et la concentration séparément.

### II-1-3- Variation de l'énergie libre

Nous sommes maintenant en possession des éléments qui vont permettre d'évaluer la variation de l'énergie libre correspondant à la formation d'une solution dans la série des phases homogènes comprises entre A et B, grâce à la relation fondamentale :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Cette évaluation peut se faire qualitativement par voie graphique dans un certain nombre de cas typiques (comme on a déjà expliqué dans le chapitre I). On remarquera que l'entropie  $\Delta S$  étant positive, le terme  $(-T\Delta S)$  est toujours négatif. Le terme  $\Delta H$  au contraire prend, suivant les cas distingués (chap. I), des valeurs positives, nulles ou négatives.

#### **a- Solution idéale**

La courbe da variation de  $\Delta G$  est dans ce cas une courbe à minimum.

#### **b- Solution à enthalpie de mélange négative**

La courbe de variation de  $\Delta G_m$  est une courbe dont le minimum est plus accusé que dans le cas précédent puisque les écarts de  $\Delta H$  par rapport à l'idéalité s'ajoutent aux écarts négatifs du terme  $(-T\Delta S_m)$ .

#### **c- Solution à enthalpie de mélange faiblement positive**

La courbe de variation de  $\Delta G_m$  est une courbe dont le minimum très peu accusé, puisque les écarts de  $\Delta H_m$  par rapport à l'idéalité compensent au moins partiellement ceux de  $(-T\Delta S_m)$ .

**d- Solution à enthalpie de mélange fortement positive**

Les variations positives de  $\Delta H_m$  surpassent les variations négatives de  $(-T\Delta S_m)$  sauf au voisinage des corps purs où ces dernières sont très rapides. Il en résulte que la courbe de  $\Delta G_m$  présente deux inflexions. Cette situation, entièrement nouvelle par rapport aux précédentes, laisse prévoir une tendance à la démixtion de la solution dans la région centrale du diagramme.

**I-6- Aspects thermodynamique des solutions solides**

L'étude thermodynamique signifie l'étude des solutions solides à l'état stable d'équilibre, donc la thermodynamique des solutions solides est liée à l'état d'équilibre des variantes de système, ils sont classés en deux catégories :

-grandeurs extensive : G, H, S, V

-grandeurs intensive : T, P

On peut définir :

- l'énergie libre par :  $dG = VdP - SdT$

- l'enthalpie par :  $dH = VdP + TdS$

- l'énergie interne par :  $dU = TdS - PdV$

D'après ces relations on a :

$$dG = VdP + TdS - TdS + SdT$$

$$dG = dH - d(ST)$$

$$\rightarrow G = H - ST$$

**Problème :** On définit G pour différentes solutions solides (phases) pour tracer le diagramme d'équilibre.

**I-6-1. Relation entre les grandeurs spécifique molaire total et partielle**

On considère  $Z_i$  une grandeur spécifique molaire partielle à T constante d'un élément (i) dans un système de (n) constituants :

$$\bar{Z}_i = \left. \frac{\partial Z_{tot}}{\partial n_i} \right|_{T, n_j}$$

Si on a une solution contient 2 constituants :

$$Z_{tot} = \sum X_i \bar{Z}_i = X_A \bar{Z}_A + X_B \bar{Z}_B$$

Ex :  $Z = G$  donc  $\bar{G}_i = \left. \frac{\partial G_{tot}}{\partial n_i} \right|_{T, n_j}$

$\bar{G}_i$  : est l'énergie libre molaire partielle de l'élément (i), c'est l'énergie nécessaire pour que l'élément (i) rentre dans le système thermodynamique.

$\bar{G}_i$  peut être donnée par :

$$\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

où :

$\mu_i$  : Potentiel chimique de l'élément (i) dans un mélange

$\mu_i^0$  : Potentiel chimique de l'élément (i) pur

$a_i$  : L'activité de l'élément (i).

Pour un mélange A-B :

$$G_{tot} = G_{sol} = X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B$$

Si on a une solution binaire A-B alors :

$$Z_{sol} = X_A \bar{Z}_A + X_B \bar{Z}_B \Rightarrow dZ_{sol} = X_A d\bar{Z}_A + X_B d\bar{Z}_B + dX_A \bar{Z}_A + dX_B \bar{Z}_B$$

$$X_A d\bar{Z}_A + X_B d\bar{Z}_B \quad (\text{Relation de Gibbs-Duhem})$$

A T et P constantes cette relation égale à 0 et si  $Z = G$  : il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système et le milieu

On a aussi :  $X_A + X_B = 1$  donc  $dX_A = -dX_B$

$$\begin{aligned}
 dZ_{sol} &= dX_A \overline{Z}_A + dX_B \overline{Z}_B \\
 \Rightarrow \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= \frac{dX_A}{dX_B} \overline{Z}_A + \overline{Z}_B \\
 \Rightarrow X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= \left( \frac{dX_A}{dX_B} \overline{Z}_A + \overline{Z}_B \right) X_A \\
 \Rightarrow X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= -X_A \overline{Z}_A + \overline{Z}_B X_A
 \end{aligned}$$

Et on a :

$$Z_{sol} = X_A \overline{Z}_A + X_B \overline{Z}_B$$

La somme des deux dernières relations précédentes donne :

$$Z_{tot} + X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} = (X_A + X_B) \overline{Z}_B \Rightarrow Z_{tot} + X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} = \overline{Z}_B$$

Si  $Z = G$  :

$$G_{sol} + X_A \frac{dG_{sol}}{dX_B} = \overline{G}_B$$

$$G_{sol} + X_B \frac{dG_{sol}}{dX_A} = \overline{G}_A$$

On peut trouver les grandeurs spécifiques molaires partielles d'après les courbes de G en fonction de variation de concentration en élément B. Pour une solution d'une concentration X (fig. I-22) l'intersection de la tangente au point M avec les deux axe perpendiculaire ( $X_A = X_B = 1$ ) donne les deux valeurs  $G_A$  et  $G_B$ .

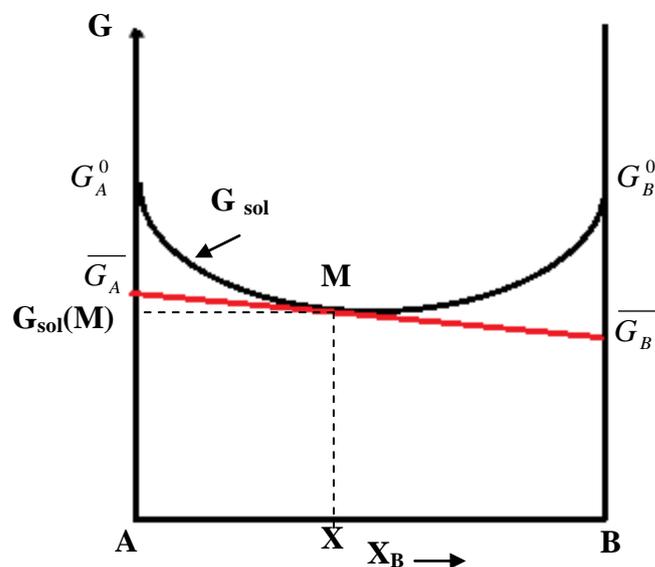


Fig. I-22 : Courbe de variation de G en fonction de concentration  $X_B$ .

### I-6-2. L'énergie libre de système

Si on considère une solution binaire A-B où  $X_A$  et  $X_B$  sont les concentrations atomiques des deux éléments A et B respectivement (où  $X_A+X_B=1$ ) :

$$\overline{G}_A = G_A^0 = H_A^0 - TS_A^0$$

$$\overline{G}_B = G_B^0 = H_B^0 - TS_B^0$$

On a deux types de mélange entre A et B :

- *mélange mécanique* : A et B proche mais il n'y a pas de réaction chimique entre A et B.

$$G_{\text{mélange}} = G_1^0 = X_A G_A^0 + X_B G_B^0$$

- Il ya une réaction chimique entre A et B donc en a une solution solide réelle.

$$G_{\text{sol}} = X_A \overline{G}_A + X_B \overline{G}_B$$

L'énergie libre du mélange est définie par :  $\Delta G_m = G_{\text{sol}} - G_1^0$  où on peut montrer que :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

où :

$$\Delta H_m = H_{\text{sol}} - H_1^0$$

$$\Delta S_m = S_{\text{sol}} - S_1^0$$

où  $S_1^0=0$  (l'entropie d'un élément pur = 0)

### I-6-3. Différentes solutions

Les propriétés d'un élément pur sont différentes de celle de même élément dans un mélange, à cause de la *force de l'interaction* entre les atomes. On a :

- $A \leftrightarrow B = A \leftrightarrow A + B \leftrightarrow B$  : cas idéale où l'activité de l'élément est  $a_i^0 = X_i$
- $A \leftrightarrow B > A \leftrightarrow A + B \leftrightarrow B$ : cas régulier où le coefficient de l'activité de l'élément est

$$\gamma_i^0 = \frac{a_i}{X_i}$$

- $A \leftrightarrow B < A \leftrightarrow A + B \leftrightarrow B$  : il n'y a pas de solution solide Fe-Pb

### ❖ Solutions idéales

L'enthalpie de mélange dans ce cas est :  $\Delta H_m^{id} = 0$  ce qui indique qu'il n'y a pas d'une chaleur absorbée ou dégagée pour former la solution. Mais  $\Delta S_m^{id} \neq 0$

$$\Delta G_m^{id} = -T \Delta S_m^{id} \Rightarrow \Delta S_m^{id} = \frac{-\Delta G_m^{id}}{T}$$

$$\Delta G_m^{id} = G_{sol}^{id} - G_1^0$$

$$G_{sol}^{id} = X_A \overline{G}_A + X_B \overline{G}_B = \ln(\mu_A^0 + RT \log a_A) + X_B \ln(\mu_B^0 + RT \log a_B)$$

Comme la solution est idéale donc :

$$X_A = a_A^0 \text{ et } X_B = a_B^0 \text{ (loi de Raoult)}$$

et on a :

$$G_1^0 = X_A G_A^0 + X_B G_B^0$$

$$\Rightarrow G_{sol}^{id} = G_1^0 + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \Rightarrow \Delta S_m^{id} = \frac{-\Delta G_m^{id}}{T} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Le volume parmi les grandeurs extensives, on a  $V_A^0 = V_A$  et  $V_B^0 = V_B$  donc  $V_{sol} = V_1^0$  ce qui implique que  $\Delta V_m^{id} = 0$  où  $V_{sol} = X_A V_A^0 + X_B V_B^0$ . Cette dernière relation est une fonction linéaire donc la loi de Vegard est réalisée.

### ❖ Solutions réelles

Dans le cas des solutions réelles, les grandeurs spécifiques caractérisés par quantités en excès ce sont les propriétés molaires en excès où

$$\begin{aligned} \Delta G_m^{exc} &= \Delta G_m - \Delta G_m^{id} = \Delta H_m^{exc} - T \Delta S_m^{exc} \\ \Delta H_m^{exc} &= \Delta H_m - \Delta H_m^{id} \Rightarrow \Delta H_m^{exc} = \Delta H_m \\ \Delta S_m^{exc} &= \Delta S_m - \Delta S_m^{id} \end{aligned}$$

On a donc deux types de solutions :

- Solution solide réelle régulière (normale) :  $\Delta S_m^{exc} = 0, \Delta H_m^{exc} \neq 0$
- Solution solide réelle très régulière :  $\Delta S_m^{exc} = 0, \Delta H_m^{exc} = \lambda X_A X_B$

### I-7- Calcul de l'énergie libre de solution solide désordonnée

Si on a un alliage constitué de deux éléments A et B :  $G_{sol} = H_{sol} - TS_{sol}$

$$H_{sol} = \overline{N}_{AA} H_{AA} + \overline{N}_{BB} H_{BB} + \overline{N}_{AB} H_{AB}$$

La solution est désordonnée :  $P_A^\alpha = P_A^\beta = X_A$

$$\overline{N}_{AA} = \frac{\mathfrak{N}Z}{2} * X_A^2$$

$$\overline{N}_{BB} = \frac{\mathfrak{N}Z}{2} * X_B^2$$

$$\overline{N}_{AB} = \mathfrak{N}Z * X_A X_B$$

Donc on obtient :

$$H_{sol} = \frac{\mathfrak{N}Z}{2} (X_A^2 H_{AA} + X_B^2 H_{BB} + 2X_A X_B H_{AB})$$

$$S_{sol} = K_B \ln \varpi_A^\alpha \varpi_A^\beta$$

$$S_{sol} = \ln K_B (X_A \log X_A + X_B \ln X_B)$$

$$G_{sol} = H_{sol} - TS_{sol} = \mathfrak{N}Z [X_A^2 H_{AA} + X_B^2 H_{BB} + 2X_A X_B H_{AB}] / 2 + T \mathfrak{N} K_B [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$$\Delta H_m = H_{sol} - H_1^0$$

$$H_1^0 = X_A H_A^0 + X_B H_B^0$$

Il faut trouver la relation entre  $H_A^0$  et  $H_{AA}$ ,  $H_B^0$  et  $H_{BB}$ , c'est-à-dire la relation entre l'enthalpie d'un élément à l'état pur et l'enthalpie du même élément à l'état de réaction.

Si la solution contient les atomes de A seulement ( $X_B = 0$ ) on obtient :

$$H_A^0 = H_{sol}^0 (X_A = 1) = \frac{\mathfrak{N}Z}{2} * H_{AA}$$

$$H_B^0 = H_{sol}^0 (X_B = 1) = \frac{\mathfrak{N}Z}{2} * H_{BB}$$

$$\Delta H_m = \frac{\mathfrak{N}Z}{2} X_A X_B [2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})]$$

$$\Delta H_m = \lambda X_A X_B$$

$$\Delta S_m = S_{sol} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta G_m = \lambda X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

L'étude de l'équilibre d'une solution solide réelle implique l'étude de l'équilibre des phases en fonction de concentration ce qui implique l'étude de variation de l'énergie libre de mélange en fonction de concentration donc c'est une méthode pour schématiser le diagramme d'équilibre.

### I-8- Variation de $G_{sol}$ et $\Delta G_m$ en fonction de concentration des alliages binaires

#### I-8-1. Variation de $S_{sol}$ et $\Delta S_m$

La figure I-23 montre les variations de  $S_{sol}$  et  $\Delta S_m$  en fonction de concentration en élément B ( $X_B$ ). On a :

$$\Delta S_m = S_{sol} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

et comme  $0 < X_B < 1$  donc  $S_{sol} > 0$  et  $\Delta S_m > 0$ .

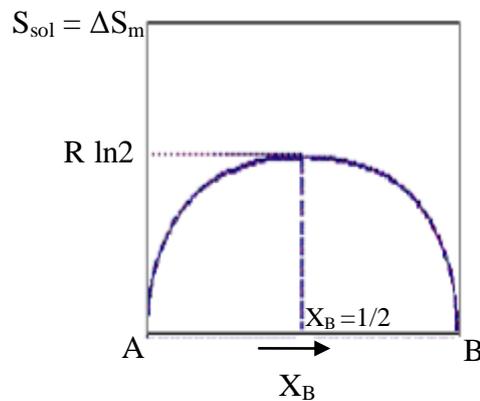


Fig. I-23 : Variation de  $S_{sol}$  et  $\Delta S_m$  en fonction de concentration  $X_B$  d'une solution binaire.

#### I-8-2. Variation de $H_{sol}$ , $\Delta H_m$ , $\Delta G_{sol}$ , $\Delta G_m$

Les variations de  $H_{sol}$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\Delta G_{sol}$  et  $\Delta G_m$  sont liées par le facteur  $\lambda$ , où

$$\lambda = R Z \frac{[2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})]}{2}$$

- $\lambda = 0$

$$H_{sol} = \Re Z \frac{[X_A H_{AA} + X_B H_{BB}]}{2}$$

$$G_{sol} = H_{sol} - T S_{sol}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

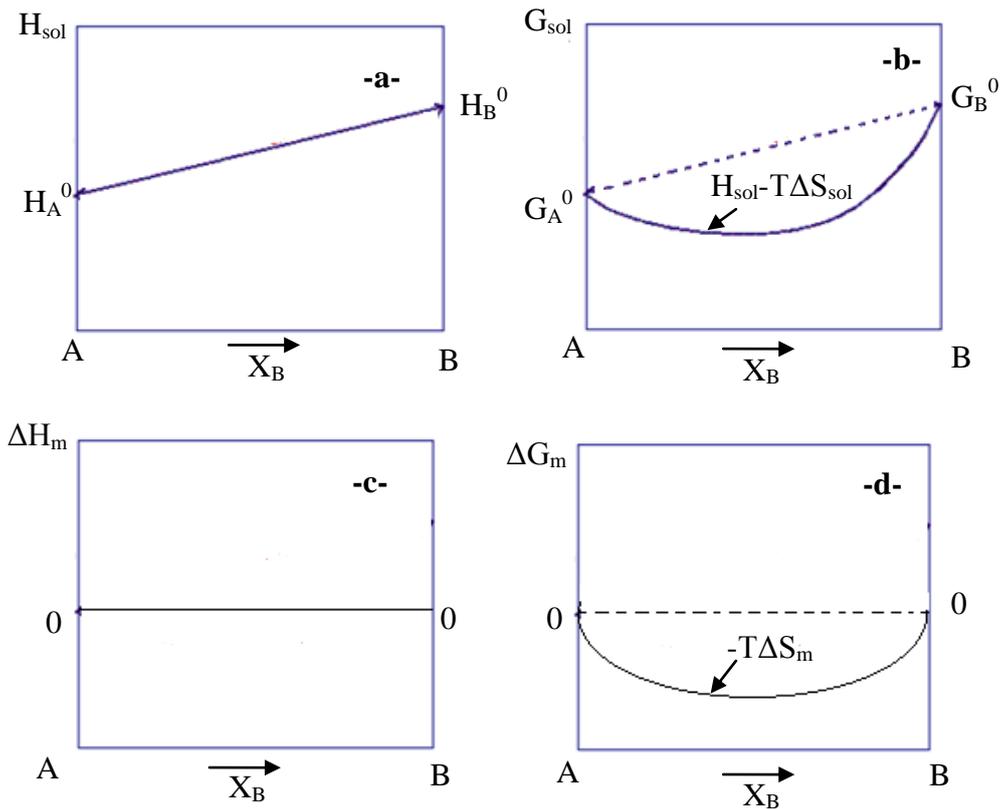


Fig. I-24 : Variation de  $H_{sol}$  (a),  $G_{sol}$  (b),  $\Delta H_m$  (c) et  $\Delta G_m$  en fonction de concentration  $X_B$  d'une solution binaire dans le cas de  $\lambda = 0$

- $\lambda < 0$  (cas des solutions solides réelles)

Si  $H_{AB} < (H_{AA} + H_{BB})/2$  cela indique que lorsqu'un atome d'une espèce s'entoure d'atomes d'espèce différentes, l'énergie mise en jeu est plus grande en valeur absolue que lorsque celui-ci s'entoure d'atomes de même espèce. L'enthalpie est négative, ce qui est en faveur d'une plus grande stabilité de la solution solide.

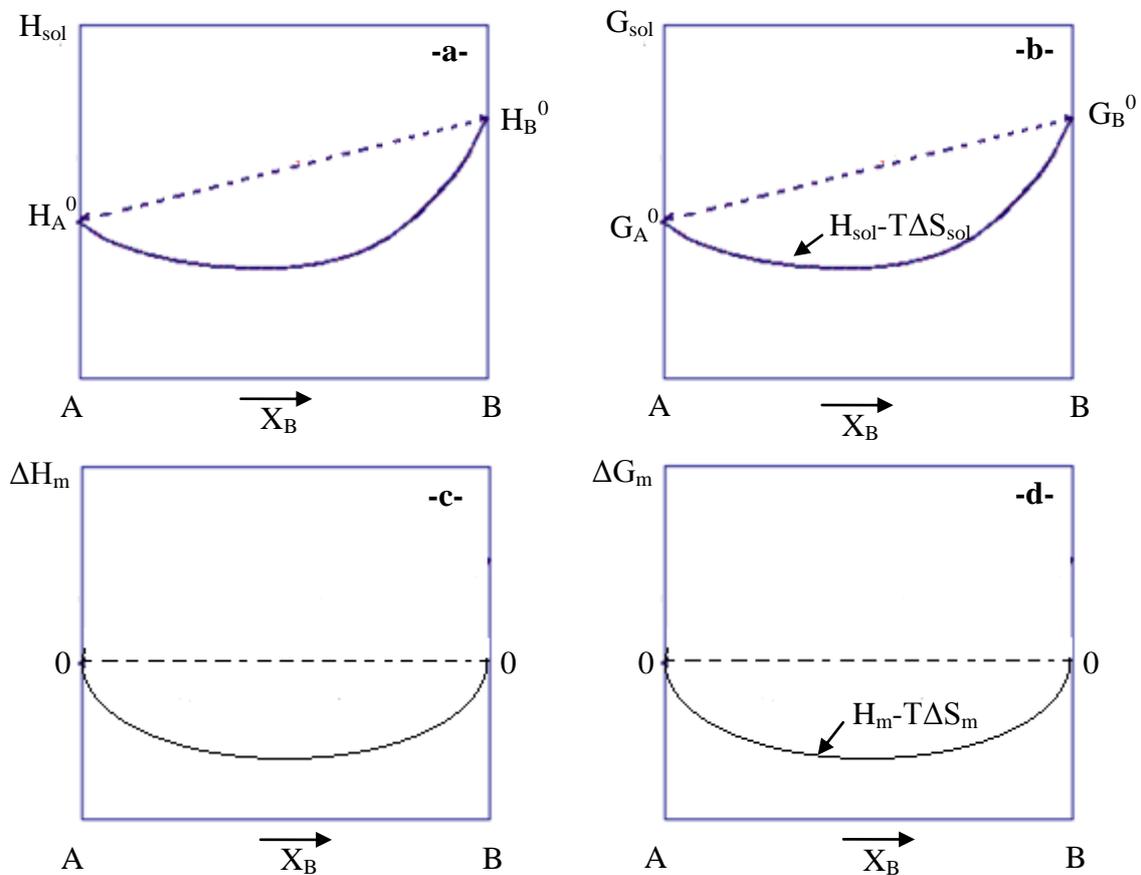


Fig. I-24 : Variation de  $H_{\text{sol}}$  (a),  $G_{\text{sol}}$  (b),  $\Delta H_m$  (c) et  $\Delta G_m$  en fonction de concentration  $X_B$  d'une solution binaire dans le cas de  $\lambda < 0$

•  $\lambda > 0$

Dans ce cas  $H_{AB} > (H_{AA} + H_{BB})/2$ , l'enthalpie devient positive, ce qui signifie que le système constitué par des agrégats d'atomes de même espèce tend à être plus stable. Ces conditions sont favorables à la démixtion (décomposition des solutions solides). On distingue deux cas :

- à température élevée la valeur absolue de la quantité  $(-T\Delta S_m)$  est supérieur à  $\Delta H_m$ , la figure I-25- montre les variations de l'énergie libre de mélange (similaire au cas de  $\lambda < 0$ ).

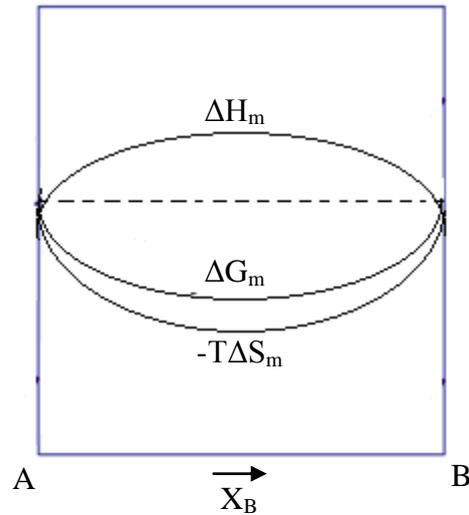


Fig. I-25 : Variation de  $\Delta H_m$ ,  $\Delta G_m$  et  $\Delta S_m$  en fonction de concentration  $X_B$  d'une solution binaire à températures élevés.

- A des basse températures la valeur absolue de la quantité  $(-T\Delta S_m)$  est inférieur à  $\Delta H_m$ . Il en résulte que la courbe de  $\Delta G_m$  présente deux points d'inflexions comme il est indiqué dans la figure I-26-. Cette situation laisse prévoir une tendance à la démixtion de la solution dans la région centrale du diagramme.

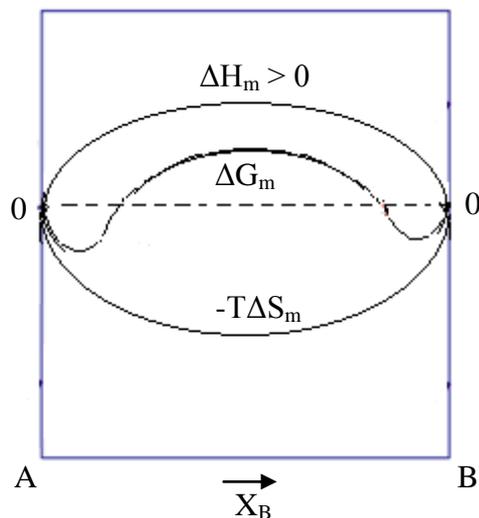


Fig. I-26 : Variation de  $\Delta H_m$ ,  $\Delta G_m$  et  $\Delta S_m$  en fonction de concentration  $X_B$  d'une solution solide binaire à des basses températures (cas d'une démixtion spinodale)

Les limites de la zone de démixtion se définissent graphiquement en traçant la tangente double  $T_\alpha T_\beta$  à la courbe de  $\Delta G$ , les alliages dont les compositions sont situées entre les points de tangence ( $N_B(\alpha)$  et  $N_B(\beta)$  qui sont les limites de solubilités) étant biphasés, tandis que les alliages extérieurs à ce domaine restent monophasés (Fig. I-27-). Il est facile de vérifier en effet que l'énergie libre, telle que  $\Delta G_1$ , d'un alliage de concentration  $X$  situé dans la région centrale du diagramme et supposé monophasé, est plus élevée que l'énergie libre  $\Delta G_2$  d'un alliage de même composition supposé constitué par un mélange de deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  dont l'énergie libre  $\Delta G_\alpha$  et  $\Delta G_\beta$ . L'état biphasé est donc effectivement plus stable dans ce domaine que l'état monophasé.

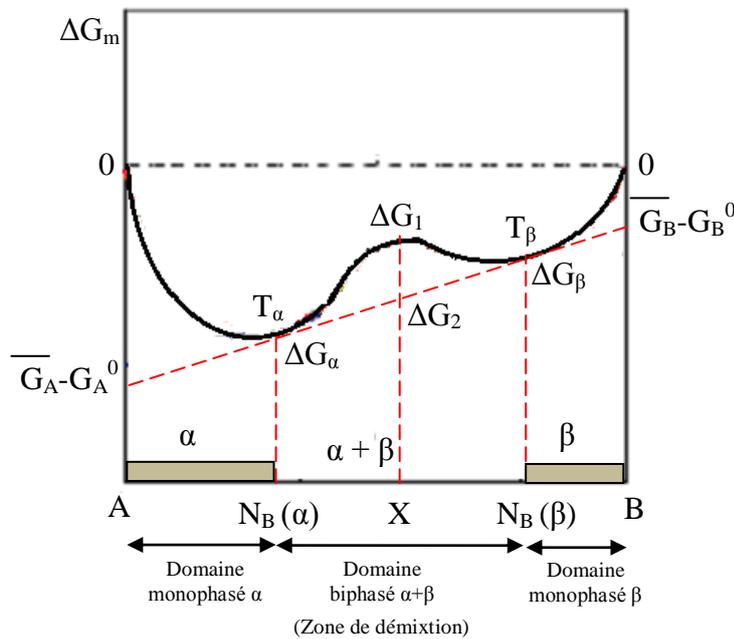


Fig. I-27 : Courbe de variation de  $\Delta G_m$  en fonction de concentration  $X_B$  représente les limites de la zone de démixtion.

### I-9- Influence de la température sur les courbes de $\Delta G_m$ et $G_{sol}$

Avec l'augmentation de la température la valeur absolue de  $(-T\Delta S_m)$  est augmenté ce qui mène au changement de l'allure de la courbe de  $\Delta G_m$  où on note la disparition de la zone de démixtion (fig. I-28). A des températures inférieures à  $T_c$  (une valeur critique de la température), la phase  $\alpha$  se décompose en deux phases  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  ont la même structure cristalline que la phase  $\alpha$  mais d'une composition différente.

La dérivée première de la relation de l'enthalpie libre par rapport à  $X_B$  donne la courbe de solubilité entre les deux éléments  $T(X_B)$  représente une partie de diagramme d'équilibre ce qui donne :

$$\Delta G_m = \lambda X_A X_B + RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

$$d(\Delta G_m)/dX_B = \lambda(1-2X_B) + RT [\ln X_B - \ln (1- X_B)]$$

$d(\Delta G_m)/dX_B = 0$  implique que :

$$T(X_B) = \lambda(1-2X_B) / R \ln [X_B/(1-X_B)]$$

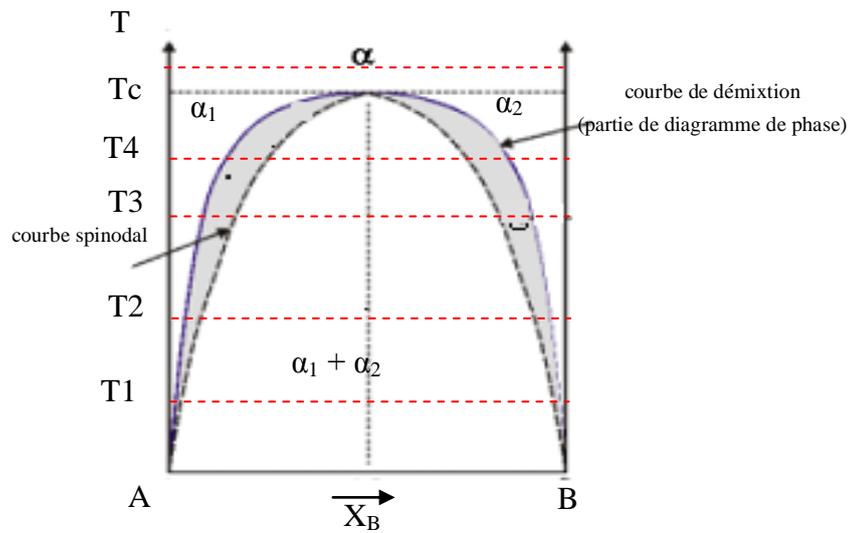
A  $T_c$  la dérivée secondaire de l'enthalpie libre par rapport à  $X_B$  est égale à zéro.

$$\frac{d^2(\Delta G_m)}{d(X_B)^2} = -2\lambda + RT \left[ \frac{1}{X_B(1-X_B)} \right] = 0$$

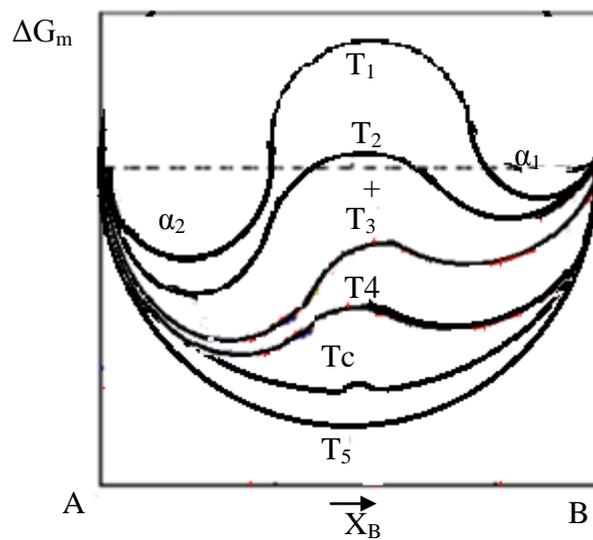
Donc :

$$T(X_B) = \frac{2\lambda X_B(1-X_B)}{R}$$

Cette dernière relation correspond aux points d'inflexion de la courbe de l'énergie libre c'est la courbe spinodale (fig. I-28).



-a-



-b-

Fig. I-28 : (a) Diagramme de phase d'une solution binaire : courbe de démixtion (en traits pleins) et spinodale (en tirets).  
 (b) Courbes de  $\Delta G_m$  en fonction de  $X_B$  d'une solution solide binaire correspondants à chaque température de la figure (a).

#### II-1-4- Relation entre les courbes de l'énergie et les diagrammes d'équilibre

La connaissance maintenant acquise des courbes de l'énergie libre des différentes phases qui sont susceptibles de prendre naissance dans un alliage, permet en principe de justifier le nombre et la composition des phases qui coexistent dans cet alliage lorsque celui-ci est dans un état d'équilibre à une température donnée. Il suffit de superposer sur un même diagramme les courbes de l'énergie libre des différentes phases et de tracer les tangentes communes qui délimitent l'étendue des domaines mono-, di-, ou triphasés.

##### *a. Diagrammes à miscibilité complète*

Dans certains cas, les deux éléments forment une solution solide de même structure cristalline. C'est le cas si :

- les éléments pur cristallisent dans le même réseau ;
- ont des rayons atomiques proches (écart inférieur à 15 %) ;
- et ont des propriétés physiques et chimiques proches, en particulier des électronégativités (capacité à attirer les électrons) proches.

C'est par exemple l'or et l'argent (Au-Ag) ou le cuivre et le nickel (Cu-Ni). On a typiquement un diagramme de phase à un seul fuseau (fig. II-1). On a donc une solution solide unique, qui évolue de manière continue avec la composition.

La figure suivante montre la variation de l'énergie libre des solutions A-B, solide et liquide, aux trois températures  $T_1$  (fig. II-2-a),  $T_2$  (fig. II-2-b) et  $T_3$  (fig. II-2-c). Les domaines homogènes sont matérialisés par une bande grise. On remarque que pour la température supérieure à la température de fusion de l'un des constituants le plus fusible, la courbe de  $\Delta G_m$  du liquide est au-dessous de celle de solide, et inversement pour la température inférieure à la température de fusion de l'autre élément le moins fusible.

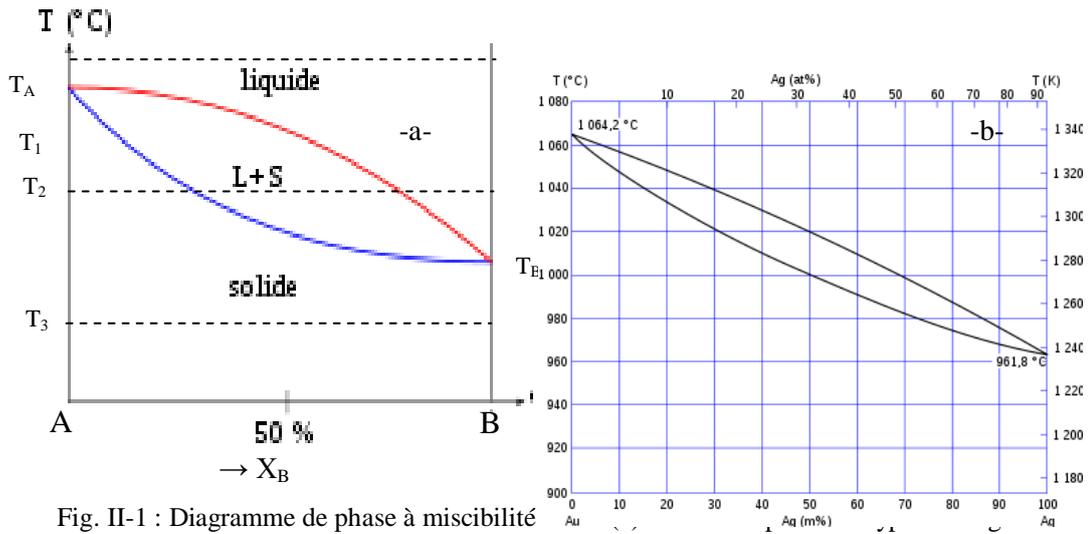


Fig. II-1 : Diagramme de phase à miscibilité de phase (Au-Ag) (b).

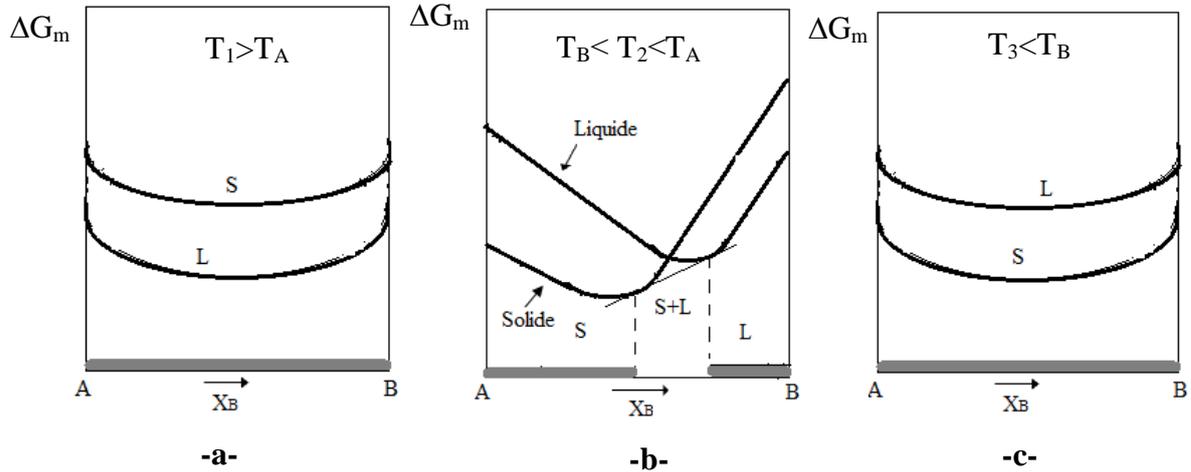


Fig. II-2 : Variation de l'énergie libre des solutions A-B, solides et liquides en fonction de la composition de l'alliage à différentes températures :  $T_1$  (a),  $T_2$  (b),  $T_3$  (c), dans le cas où le diagramme d'équilibre à un seul fuseau (les températures sont indiquées sur la figure I-1).

### b. Diagramme à miscibilité partielle

Dans la plupart des cas, la solubilité d'un élément dans un autre est limitée. Le principe est le même que pour la saturation des solutions aqueuses : si l'on dépasse une certaine teneur, appelée limite de solubilité, on observe de la précipitation, les atomes se réorganisent localement pour former des « composés définis », c'est-à-dire ayant une composition fixe (ou tout du moins admettant peu d'écarts). On va donc avoir des « lignes verticales » sur le diagramme binaire, correspondant aux limites de solubilité.

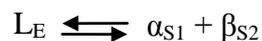
### ❖ Cas de la Transformation Eutectique

Les composés eutectiques ont souvent des applications technologiques importantes en raison de leur température de fusion qui est inférieure de leurs composants. C'est le cas des alliages de brasage (le brasage est un soudage où seul le métal d'apport est fondu, les pièces à assembler restent à l'état solide) tels que les eutectiques Ag-Cu et Pb-Sn. L'alliage Pb-Sn est couramment utilisé pour l'assemblage en électronique et en plomberie. Par ailleurs, en fonderie les alliages eutectiques présentent l'avantage de ne pas comporter d'intervalle de solidification. Ceci limite fortement l'apparition de défauts tels que les ségrégations et le retrait volumique.

Une telle transformation est schématisée sur le diagramme binaire de la figure II-3. Ce diagramme présente trois domaines monophasés :

- le domaine liquide L,
- le domaine de solution solide primaire  $\alpha$  de B dans A,
- le domaine de solution solide primaire  $\beta$  de A dans B.

À la température  $T_E$ , les alliages X % masse de B tels que  $X_{(S1)} \leq X \leq X_{(S2)}$  sont triphasés et composés de  $\alpha_{(S1)}$ , de liquide (E) et de  $\beta_{(S2)}$ . On met en évidence l'équilibre eutectique :



On peut schématiser les diagrammes de phases basant sur les courbes de l'énergie libre de mélange en fonction de concentration à différentes températures.

La figure II-4 montre les différents microstructures dans chaque diagramme de phase a un point eutectique :

- Dans la zone  $\alpha$ , on a une solution solide unique,
- Hors de la (zone d'influence de l'eutectique), des cristaux de  $\alpha$  et quelques cristaux de  $\beta$ ,
- A gauche de la zone d'influence de l'eutectique (zone dite hypereutectique), des cristaux de d'eutectique et des cristaux de phase  $\alpha$ ,
- A la composition eutectique E, on a bien entendu que de l'eutectique ;
- A droite de l'eutectique - zone dite hypereutectique (zone d'influence de l'eutectique) des cristaux d'eutectique et de phase  $\beta$ ,
- Hors de la zone d'influence de l'eutectique, des cristaux de  $\beta$  et quelques cristaux de  $\alpha$ ,
- Dans la zone  $\beta$ , on a une solution solide unique.

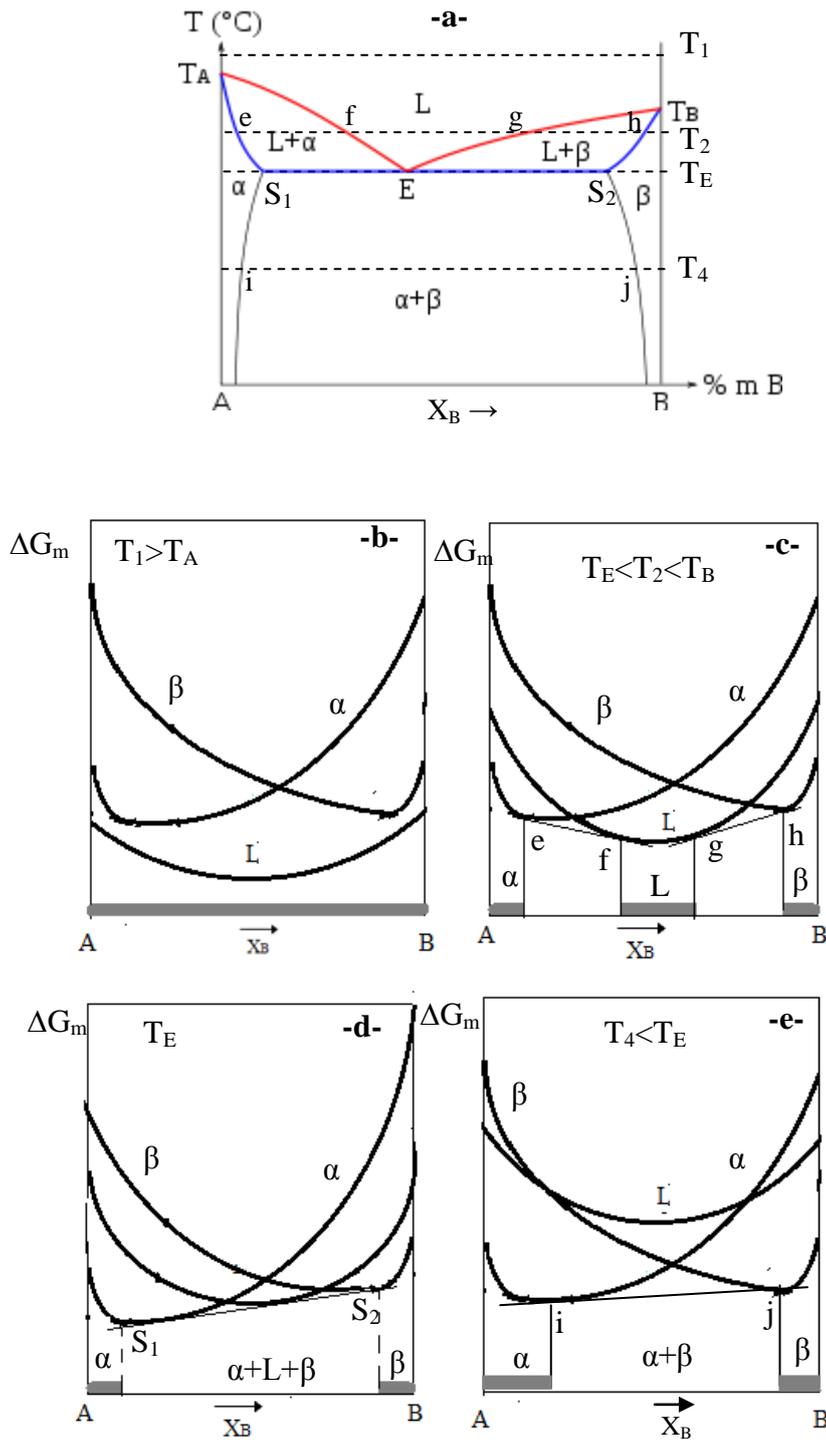


Fig. II-3: Diagramme de phase binaire comportant une réaction eutectique (a) et courbes de variation de l'énergie libre des solutions A-B, solides et liquides en fonction de la composition de l'alliage à différentes températures :  $T_1$  (b),  $T_2$  (c),  $T_3$  (d),  $T_4$  (e).

Les microstructures eutectiques se distinguent par la morphologie des phases solides  $\alpha$  et  $\beta$ . L'apparition de l'une ou l'autre de ces formes dépend des facteurs suivants :

- Composition de l'alliage
- Vitesse de refroidissement
- Présence d'impuretés

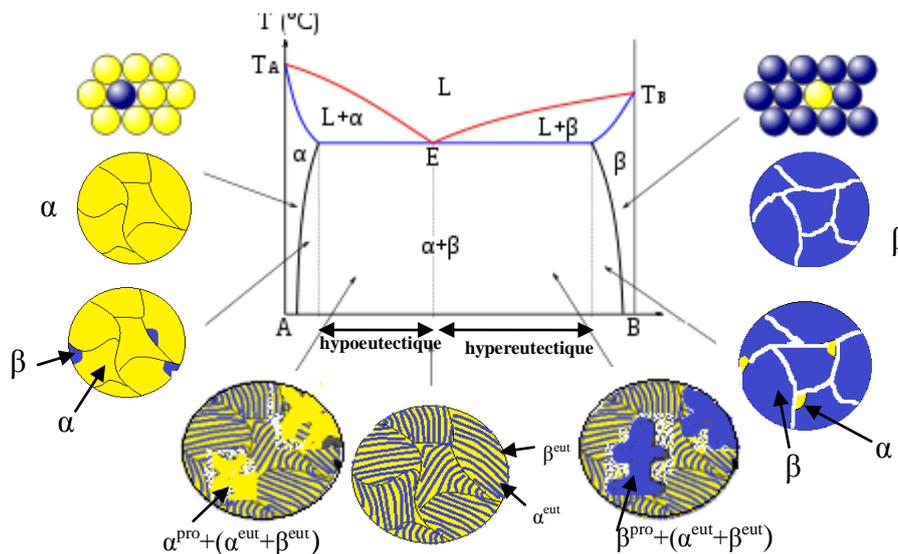


Fig. II-4 : Diagramme binaire à un point eutectique et des schémas représentatifs des structures cristallines pour différentes zones de diagramme de phase.

Les microstructures eutectiques se distinguent par la morphologie des phases solides  $\alpha$  et  $\beta$ . L'apparition de l'une ou l'autre de ces formes dépend des facteurs suivants :

- Composition de l'alliage
  - Vitesse de refroidissement
  - Présence d'impuretés
- **Eutectique lamellaire** : C'est la forme la plus courante. On la rencontre dans les systèmes présentant une composition eutectique située à égale distance des compositions des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . C'est le cas des systèmes Al-Zn ou Pb-Sn (fig. II-5-a).
  - **Eutectique globulaire** : Peu courant. C'est le cas du système Cu - Cu<sub>2</sub>O dans lequel la phase Cu<sub>2</sub>O est sous forme de globules (fig. II-5-b).
  - **Eutectique aciculaire (aigu)** : Une des phases apparaît sous une forme irrégulière, souvent en aiguilles réparties dans une phase continue. C'est le cas de l'eutectique Al-Si. Ce type de structure ne présente pas une bonne ductilité. Cependant, la structure aciculaire peut être modifiée en agissant sur la vitesse de solidification ou bien en ajoutant un inoculant spécifique. (fig. II-5-c).

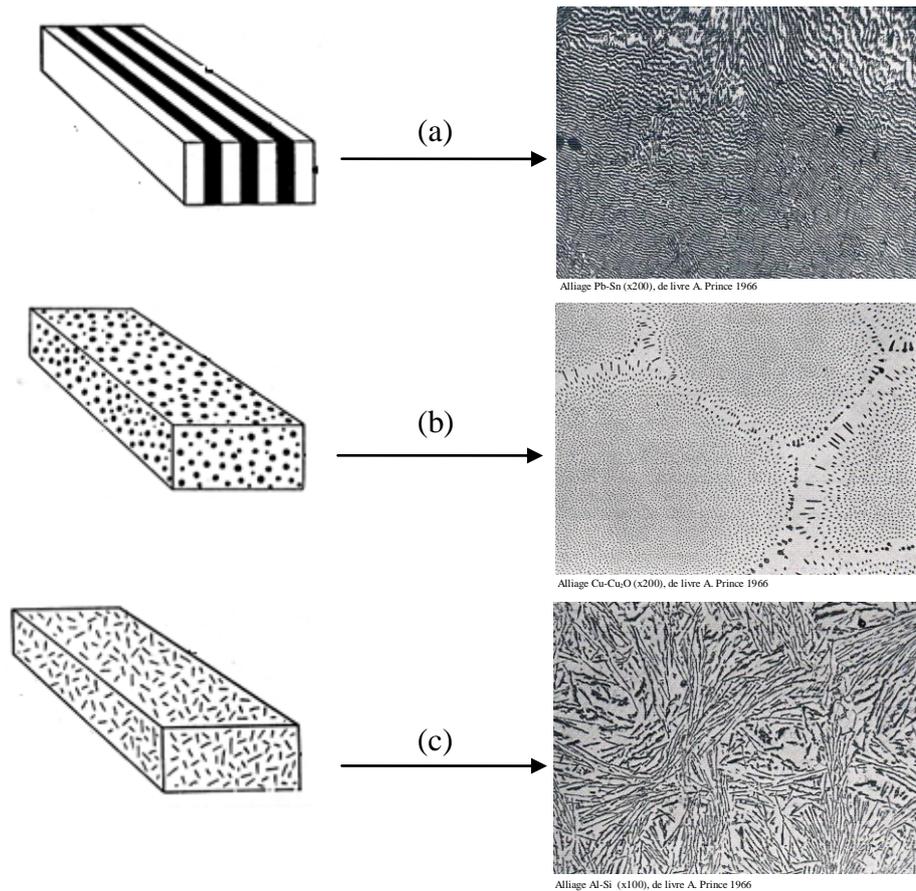
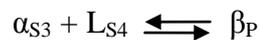


Fig. II-5 : Les différentes morphologies de la structure eutectique [16] :  
 a) lamelles b) globules c) aiguilles

### ❖ Cas de la transformation 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 II-6) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases.



La figure II-6 illustre l'aspect typique d'une transformation du type péritectique. Juste au-dessus de palier coexiste deux phases, une phase  $\alpha$  solide et une phase liquide. À  $T_P$  ces deux phases se transforment brutalement en une seule phase solide  $\beta$ .

### ❖ Cas des diagrammes contient des phases intermédiaires

Lors du refroidissement des alliages métalliques des composés intermétalliques peuvent apparaître. Il y a des réactions péritectique donnent une phase intermédiaire ou un composé intermétallique ce qui est représenté dans la figure II-7-a et la figure -b. Ces composés se comportent comme des corps pur.

On observe que le composé intermétallique peut s'allonger dans un intervalle de concentration puis se réduit jusqu'on arrive à un alliage de composition  $A_xB_y$ . Dans ce cas il fonde en se décompose, on dit qu'il a un point de *fusion non congruent* (fig. II-7-a- et -b-).

On trouve aussi un composé intermétallique résultant d'une solidification directe d'un liquide :  $L \leftrightarrow \gamma$ , dans ce cas il fonde normalement, on dit qu'il a un point de *fusion congruent* (fig. II-7-c).

C'est par une réaction eutectoïde qu'on note la disparition de ces phases intermédiaires (fig. II-8 (b)).

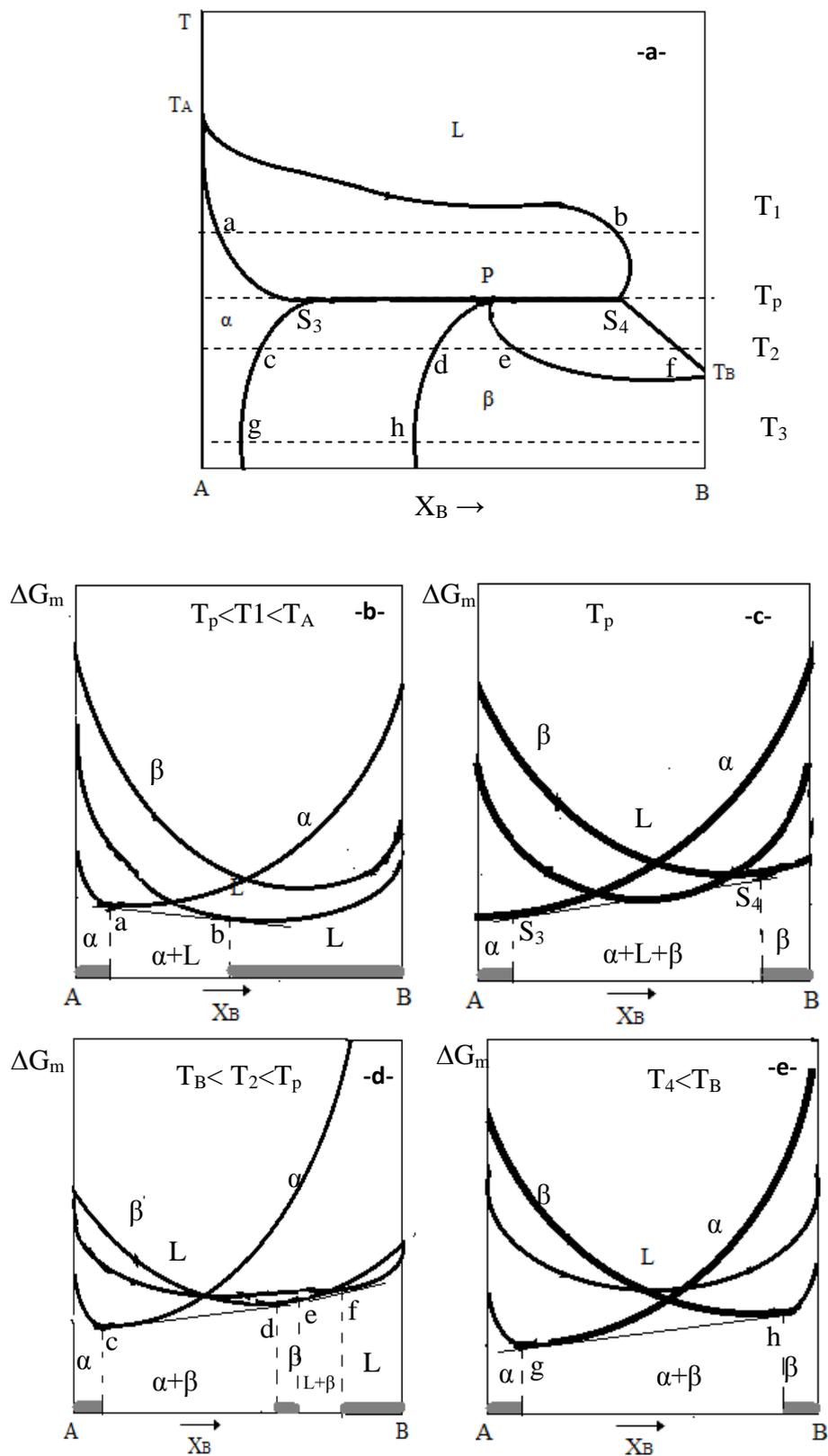


Fig. II-6 : Diagramme de phase binaire comportant une réaction péritectique (a) et courbes de variation de l'énergie libre des solutions A-B, solides et liquides en fonction de la composition de l'alliage à différentes températures :  $T_1$  (b),  $T_2$  (c),  $T_3$  (d),  $T_4$  (e).

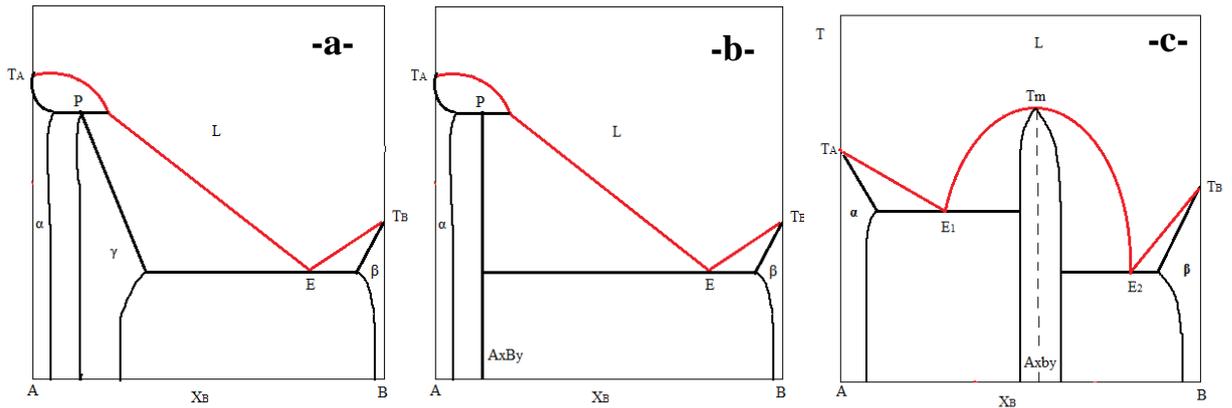


Fig. II-7 : Diagrammes de phases montre l'apparition d'un composé intermétallique résultant d'une réaction péritectique (a) et (b) ou d'une solidification directe (c).

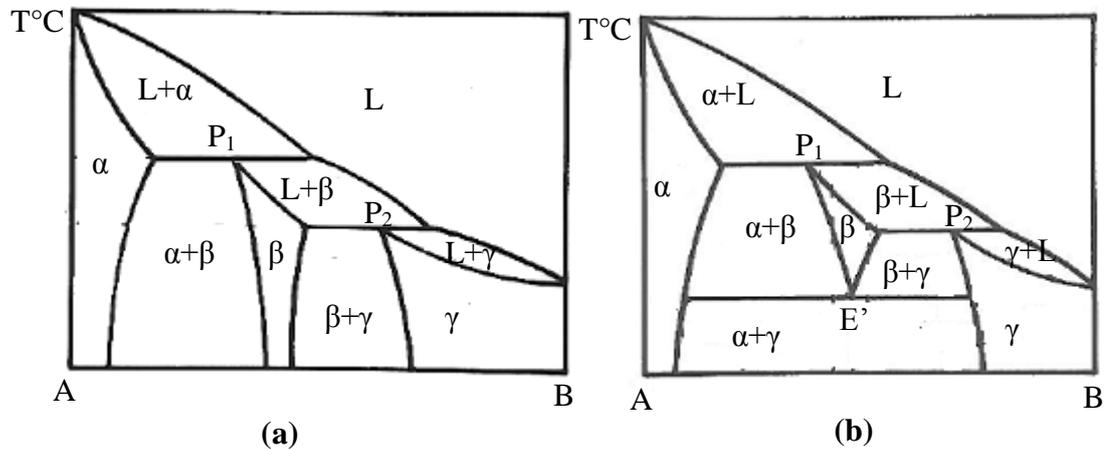


Fig. II-8 : Diagrammes de phases :  
 (a) diagramme de phase montre l'apparition d'une phase intermédiaire,  
 (b) diagramme de phases montre la disparition de la phase intermédiaire par une transformation eutectique

### II-1-5- Détermination de pourcentage des phases en équilibre

Dans les domaines biphasés, les compositions des deux phases en équilibre sont parfaitement déterminées à une température donnée. Deux règles simples permettent de les déterminer.

#### ✓ La règle de l'horizontale

À la température  $T_0$  (Fig. II-9-) tous les alliages A-B de composition X tels que  $X_B^\alpha < X < X_B^\beta$  sont constitués de deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  où  $X_B^\alpha$  et  $X_B^\beta$  sont les concentrations en élément B dans les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement, correspond aux deux points de limite de solubilité M

et P respectivement (limites du domaine biphasé) (fig. II-9-). La règle de l'horizontale précise donc la nature et la composition chimique des phases en équilibre à toutes les températures où le domaine biphasé existe.

✓ **La règle des segments inverses**

À la température  $T_0$  (fig. II-9-), l'alliage particulier de composition X en élément B est caractérisé par une fraction  $(1 - \chi)$  de phase  $\alpha$  et par une fraction  $(\chi)$  de la phase  $\beta$ . Les écarts de concentration sont les segments algébriques m et n.

On considère que l'alliage de concentration X contient N atomes, et que  $n_B^x$ ,  $n_B^\alpha$  et  $n_B^\beta$  sont les nombres des atomes B dans l'alliage considéré, la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  respectivement. Connaissant bien que :

$$n_B^x = n_B^\alpha + n_B^\beta$$

ce qui donne :

$$NX_B = NX_B^\alpha(1 - \chi) + NX_B^\beta(\chi)$$

On trouve donc :

$$\% \beta = \chi = \frac{(X_B - X_B^\alpha)}{(X_B^\beta - X_B^\alpha)} = \frac{m}{(m + n)}$$

$$\% \alpha = (1 - \chi) = \frac{(X_B^\beta - X_B)}{(X_B^\beta - X_B^\alpha)} = \frac{n}{(m + n)}$$

et  $\frac{\chi}{(1-\chi)} = \frac{m}{n}$  (Loi de Levier).

Cette loi exprime aussi qu'une balance qui repose sur un couteau placé à la concentration moyenne est équilibrée lorsque les masses suspendues à ses extrémités sont celles de phases voisines. Le segment  $xM$  correspond à la fraction massique  $m_\alpha$  et le segment  $xP$  correspond à la fraction massique  $m_\beta$ .

$\frac{m_\beta}{m_\alpha} = \frac{m}{n}$  ce qui donne la balance de levier (fig. II-11) où  $m_\beta n = m_\alpha m$

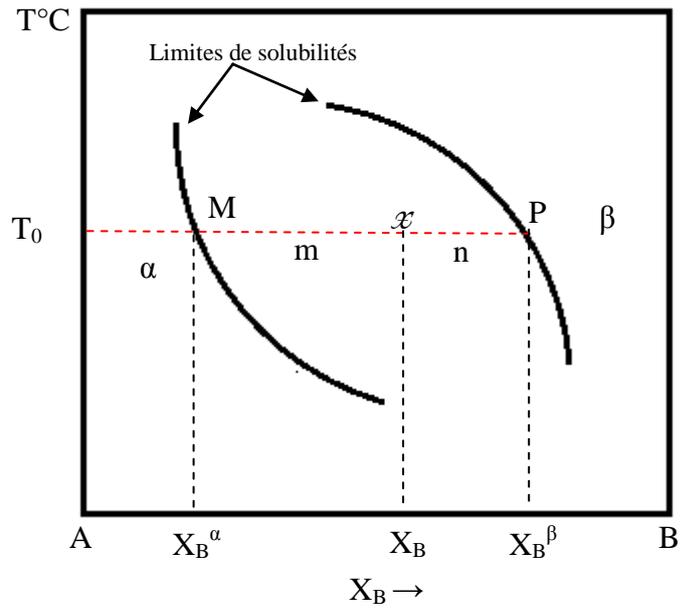


Fig. II-10 : La règle de l'horizontale et de segments inverses dans un domaine biphasé de diagramme de phase.

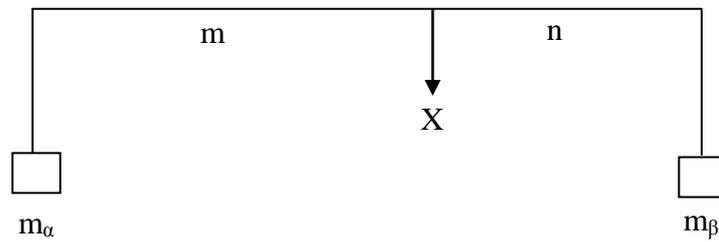


Fig. II-11 : Balance de Levier