

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdès.



Faculté de Technologie  
Département de Génie Mécanique

## **COURS SUR LA DIFFUSION ET LES TRANSFORMATIONS DE PHASES**

Destiné aux étudiants en 1<sup>ère</sup> année Master Génie des Matériaux.  
(Semestre 2)

Réalisé par : Mr. Hamid DILMI  
Maître de Conférences A, UMBB.

Année universitaire 2019/2020.

# DIFFUSION ET TRANSFORMATIONS DE PHASES

## I- LA DIFFUSION

La diffusion est un déplacement aléatoire d'atomes ou de lacunes dans le réseau cristallin (migration), provoqué par l'agitation thermique, dont l'amplitude est au moins égale à une distance interatomique. Les phénomènes de diffusion régissent la cinétique de nombreux processus métallurgiques tels que :

- la solidification,
- l'homogénéisation par recuit des alliages,
- les transformations de phases (à l'exception des transformations martensitiques),
- la précipitation,
- la restauration,
- la recristallisation.

On peut envisager plusieurs modes de diffusion :

- la diffusion en volume qui se fait à travers le cristal,
- la diffusion intergranulaire, le long des joints et sous-joints de grains,
- la diffusion dans les dislocations,
- la diffusion à la surface du matériau,
- la diffusion à la surface des fissures.

Généralement, c'est la diffusion en volume qui est prépondérante et pour cette étude, on se limitera à ce cas.

Les phénomènes de diffusion sont relativement complexes à modéliser mathématiquement et nous envisagerons dans la suite le cas de la diffusion unidirectionnelle et binaire (entre deux éléments chimiques A et B). L'expérience la plus classique consiste à plaquer deux métaux A et B, à chauffer l'ensemble (couple de diffusion) pour étudier l'interpénétration des deux métaux. Notons que les phénomènes de diffusion se produisent soit dans les solutions (alliages) soit dans les corps purs (autodiffusion).

## 1- MECANISMES DE LA DIFFUSION

La diffusion se produit grâce aux sauts successifs des atomes d'un site à un site libre voisin à travers le cristal. Elle fait intervenir les atomes interstitiels ou les lacunes mais elle est favorisée

dans les régions où le cristal présente des défauts linéaires (dislocations) ou des défauts bidimensionnels (joints et sous-joints de grains, surface de l'échantillon).

Dans les solutions solides d'insertion, les atomes de soluté (de faible dimension) migrent à travers les sites interstitiels du réseau : on parle de mécanisme interstitiel. Dans les solutions solides de substitution, les mécanismes de diffusion mettent en jeu les lacunes présentes dans le matériau : un atome adjacent à une lacune peut venir se loger dans ce site inoccupé, provoquant ainsi le déplacement en sens inverse de la lacune : on parle de mécanisme lacunaire.

Pour qu'un atome situé au voisinage d'une lacune (ou un atome en position d'interstitiel) puisse se déplacer, il faut lui conférer une énergie suffisante pour qu'il puisse écarter les atomes adjacents de leur position d'équilibre. Le phénomène de diffusion implique donc le passage d'une barrière d'énergie potentielle  $\Delta G_t$ , comme cela est indiqué sur le schéma suivant. Le nombre d'atomes ayant une énergie supérieure à cette barrière croît avec la température : les mécanismes de diffusion sont thermiquement activés (voir Fig. suivante). Notons également que les mécanismes de diffusion sont favorisés par une faible énergie de liaison entre atomes.

Dans le cas des solutions solides de substitution caractérisées par des mécanismes de diffusion lacunaire, on peut décrire la diffusion des atomes par une fréquence de saut  $\Gamma_D$  d'une position d'équilibre à une autre. La fréquence de saut dépend de la conjonction de deux événements : la proximité d'une lacune et la disponibilité de l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel entre le site occupé et la lacune.

Dans le cas d'une solution de substitution, la variation de la vitesse de diffusion avec la température résulte de deux phénomènes : la variation du nombre de lacunes et le changement de mobilité des lacunes. Dans le cas d'une diffusion interstitielle, les sites de diffusion sont déjà formés par les interstices du réseau et il ne faut considérer que le passage de la barrière de potentiel caractérisée par  $\Delta H_t$ .

## 2- LOIS PHENOMENOLOGIQUES DE LA DIFFUSION : LES EQUATIONS DE FICK

Les équations de Fick sont les lois macroscopiques établies par analogie avec des phénomènes similaires à la diffusion (conduction thermique et électrique).

On peut en donner une démonstration simplifiée en les rattachant aux mécanismes microscopiques décrits précédemment.

### a- PREMIERE LOI DE FICK

**La 1<sup>re</sup> loi de Fick** stipule qu'à un moment donné de la diffusion  $t$  et en un point donné de l'espace  $x = x_0$ , le flux de diffusion  $J$  d'une espèce (nombre de moles à traverser l'unité de surface d'un plan normal à la direction par unité de temps) est proportionnel à son gradient de concentrations ( $\delta C / \delta x$ )  $x_0 t$  (seule la coordonnée d'espace  $x$  est considérée ici) :

$$J = -D \left( \frac{\delta C}{\delta x} \right)_{x_0, t}$$

D est le coefficient de proportionnalité appelé coefficient de diffusion (ou diffusivité) de l'espèce ; Unité usuelle  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$  (avec alors C exprimée en  $\text{mol cm}^{-3}$ ). Le signe moins s'impose car un flux est obligatoirement positif et le gradient de concentration forcément négatif en vertu du deuxième principe de la thermodynamique. C'est une équation différentielle partielle du premier ordre.

## **b- DEUXIEME LOI DE FICK**

**La 2<sup>e</sup> loi de Fick** s'écrit :  $\delta C / \delta t = \delta^2 C / \delta x^2$

C'est une équation différentielle partielle du deuxième ordre dont la solution générale dépend de trois fonctions mathématiques dépendant elles-mêmes des conditions initiales et à l'infini du système. Sa solution intégrale permet de connaître le profil des concentrations de l'espèce en fonction du temps pour toute abscisse x, en particulier pour  $x = x_0$ , d'où les applications possibles de la première loi, après dérivation.

Les lois de Fick sont d'une importance considérable en électrochimie (fondements théoriques de nombreuses méthodes). Elles le sont aussi en pharmacie galénique pour l'étude des cinétiques de libération des substances actives à partir des SDM contrôlés par diffusion. La 1<sup>re</sup> loi s'applique notamment à la diffusion d'une espèce à travers une membrane, alors que la 2<sup>e</sup> permet de décrire la libération d'une substance à partir d'un système matriciel.

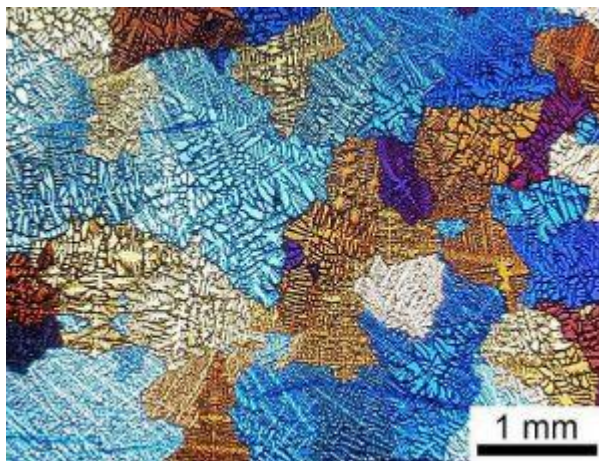
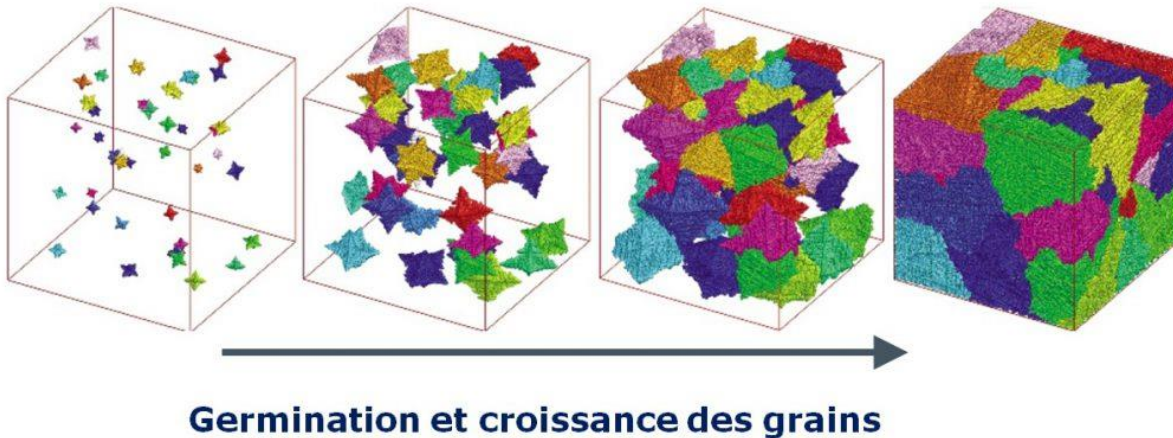
## **II- SOLIDIFICATION**

La solidification est au cœur même de la métallurgie et du principe de la fonderie et cela pour tous les alliages (fonte, aluminium, cuivreux, ..., titane) et pour l'ensemble des procédés industriels (moulage sable, cire perdue, centrifugation...). Cette étape clef du procédé de fonderie n'est cependant pas si triviale qu'elle en a l'air. Bien maîtrisée, elle conduit à des pièces saines avec un dimensionnel respecté et une microstructure conforme. A contrario, la solidification peut entraîner, dans certains cas, des non conformités dont nous allons expliciter les mécanismes.

### **1- UN CHANGEMENT DE PHASE AVEC LIBERATION DE LA CHALEUR LATENTE DE FUSION**

La solidification, c'est tout d'abord physiquement un changement de phase : le passage d'une phase liquide à une phase solide. En phase liquide, les atomes sont en agitation permanente et sans structure ordonnée spécifique. Inversement, en phase solide, les atomes sont « au repos » – ou tout au moins très faiblement agités – et surtout sont organisés en structure ordonnée (hexagonal compacte, cubique face centrée...) au niveau atomique et en grains, dendrites, ... au niveau macroscopique. De plus, la solidification s'accompagne d'une libération de chaleur (dite chaleur latente de fusion) qui compense la chaleur perdue par le refroidissement. Ainsi, les métaux purs font leur solidification à température constante. Dans le cas d'un alliage composé de plusieurs corps purs, la température baisse en général au cours de la solidification (sauf dans le cas des eutectiques qui se solidifient eux aussi à température constante).

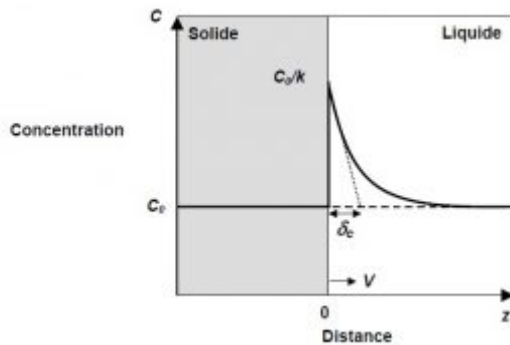
## 2- GERMINATION PUIS CROISSANCE DES GRAINS



La solidification se fait en général par cristallisation à partir de la formation de germes de phase solide au sein du métal liquide puis par la croissance de ces germes. On parle ainsi de germination/croissance. Pendant la solidification, il y en général une redistribution des éléments chimiques qui ségrègent et forment des phases différenciées (dendrites dans une matrice par exemple). La formation des germes solides (embryons des grains équiaxes) peut avoir deux origines distinctes.

Tout d'abord, les germes peuvent provenir de fragments de bras dendritiques (phénomène dit de fragmentation) détachés par refusions locale et transportés par convection dans la zone de liquide surfondu. Ensuite, les germes peuvent avoir été ajoutés volontairement – on parle alors d'inoculation – par ajout de particules germinantes (affinant) dans le métal liquide ( $\text{AlTi5B}$  pour les alliages d'aluminium par exemple) et qui font office de sites préférentiels de germination hétérogène.

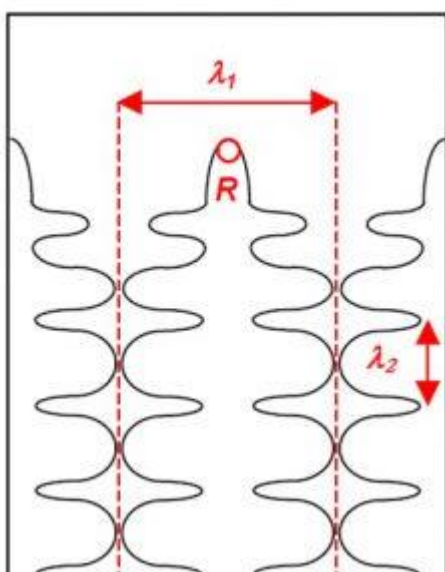
## 3- APPARITION DES DIFFERENTES PHASES A L'ETAT SOLIDE



Alors qu'à l'état liquide, l'alliage est homogène chimiquement, à l'état solide, la plupart du temps, on observe la présence de différentes phases de composition et de morphologie distinctes. Les mécanismes commencent à être relativement bien compris. Tout d'abord, au cours de la solidification, apparaît un front de solidification avec une interface qui se propage des zones déjà solidifiées vers les zones encore liquides. Prenons le cas d'un alliage binaire (avec 2 constituants), dans le cas où la solubilité de l'un des constituants dans le solide est inférieure à celle dans le liquide, il y a rejet du soluté en avant de l'interface et enrichissement.

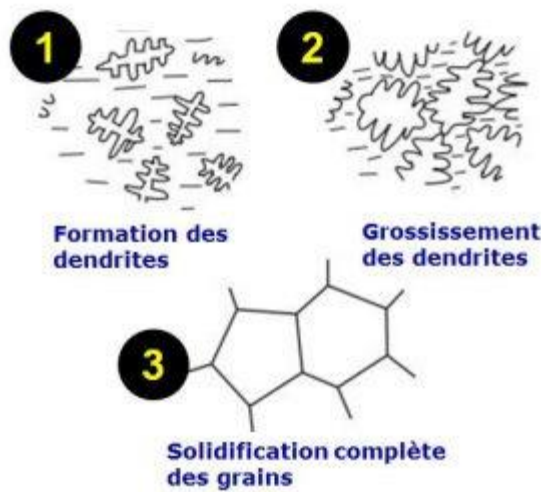
Ce rejet est localisé dans une couche limite en avant de l'interface solide/liquide où la concentration en soluté diminue exponentiellement. On observe donc, à l'interface solide/liquide deux gradients ; un gradient thermique et un gradient de concentration. Ces deux gradients ont un effet sur la stabilité du front de solidification ; le gradient de température a un effet stabilisant alors que le gradient de concentration a un effet déstabilisant. On observe ainsi la formation de différentes phases de composition différentes et qui apparaissent de manière régulière dans la matrice.

#### 4- LA SOLIDIFICATION SOUS FORME DENDRITIQUE



De nombreux alliages présentent en particulier une solidification de type dendritique. Les grandeurs caractéristiques des dendrites en fin de solidification ( $R$  le rayon de courbure de la pointe,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les espacements entre les troncs primaires et les branches secondaires respectivement) ont une influence prépondérante sur les propriétés mécaniques des matériaux.

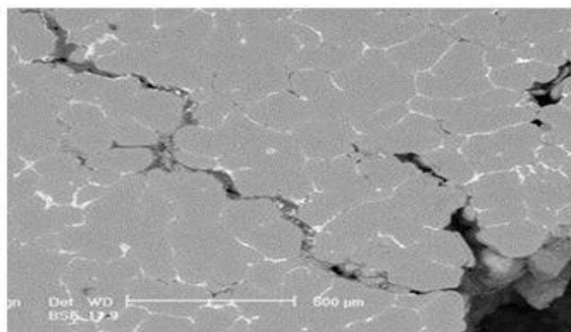
L'espacement des troncs primaires de dendrites est fonction de l'étendue de la zone pâteuse, du gradient thermique et de la vitesse de croissance. Les bras secondaires quant-à-eux, s'épaississent depuis leur naissance jusqu'à leur dimension finale en fin de solidification. La finesse dendritique est fonction de la vitesse de solidification et est très liée au processus de fabrication. Ainsi, pour les alliages d'aluminium, elle est environ de 45  $\mu\text{m}$  en moulage sable. Alors qu'elle est de 20  $\mu\text{m}$  environ en moulage coquille et de 10  $\mu\text{m}$  (ou moins) en moulage sous pression. Cette finesse dendritique, très variable d'un procédé à l'autre, est liée au gradient thermique.



## 5- LES RETASSURES ET LES CRIQUES, DEFAUTS TYPQUES LIES A LA SOLIDIFICATION



**Retassure**



**Crique**

Deux types de défauts sont imputables directement à la solidification de l'alliage : les retassures et les criques. Les retassures, de forme « déchiquetée » et irrégulière, sont des défauts internes (débouchant

quelquefois en surface) qui résultent de la contraction à la solidification (non compensée par les masselottes). On distingue les macro-retassures concentrées des micro-retassures dispersées. Les criques, quant-à-elles, sont des fissures débouchantes, qui peuvent être uniquement en surface de la pièce ou bien affecter la pièce en profondeur et compromettre sa tenue mécanique. Les retassures (défauts internes) sont contrôlées par radiographie alors que les criques (défauts débouchant en surface) sont plutôt diagnostiquées par un contrôle en ressuage.

## 6- L'INTERVALLE DE SOLIDIFICATION

L'intervalle de solidification est l'écart entre le Liquidus (température de début de solidification) et le Solidus (température de fin de solidification). Cet intervalle de solidification conditionne directement les propriétés de l'alliage. Ainsi, les alliages à faible intervalle de solidification (dits « eutectique ») ont un « bon comportement de fonderie » (faible propension à la retassure et à la crique) alors qu'à contrario les alliages à fort intervalle de solidification sont davantage problématiques au niveau de leur mise en forme (sensibilité à la crique et à la retassure plus importante). Pour les alliages d'aluminium, par exemple, l'alliage AlCu5MgTi (intervalle de solidification de 90°C) est réputé pour être très sensible à la crique alors que l'alliage AlSi7Mg0.3 (intervalle de 40°C) est y très peu sensible.

## 7- LE RETRAIT A LA SOLIDIFICATION

La structure à l'état solide étant mieux ordonnée au niveau atomique qu'à l'état liquide, elle occupe également un volume plus réduit. La pièce fait donc un retrait volumique lors de la solidification. Ce retrait se manifeste par une modification du dimensionnel de la pièce (retrait sur les surfaces externes de la pièce) et par des défauts internes possibles (retrait non compensé à l'intérieur de la pièce).

## 8- TEMPS DE SOLIDIFICATION ET LOI DE CHVORINOV

La loi de Chvorinov permet d'estimer de manière assez précise le temps de solidification local. Le temps de solidification est en effet, en première approche, proportionnel au carré du module (ratio du volume sur la surface d'échange). La loi de Chvorinov est dérivée des équations de Fourier (conduction de la chaleur) et de la chaleur nécessaire à évacuer pour solidifier une quantité élémentaire. Les constantes ( $n$  et  $\alpha$ ) sont liées au processus de transformation (moulage en sable, en coquille) et aux matériaux du moule (acier, sable, céramique). La loi de Chvorinov était très utilisée avant l'utilisation de la simulation numérique qui permet d'obtenir des résultats plus précis.

### Loi de Chvorinov

$$T_s = \alpha \cdot (V/S)^n$$

Où :

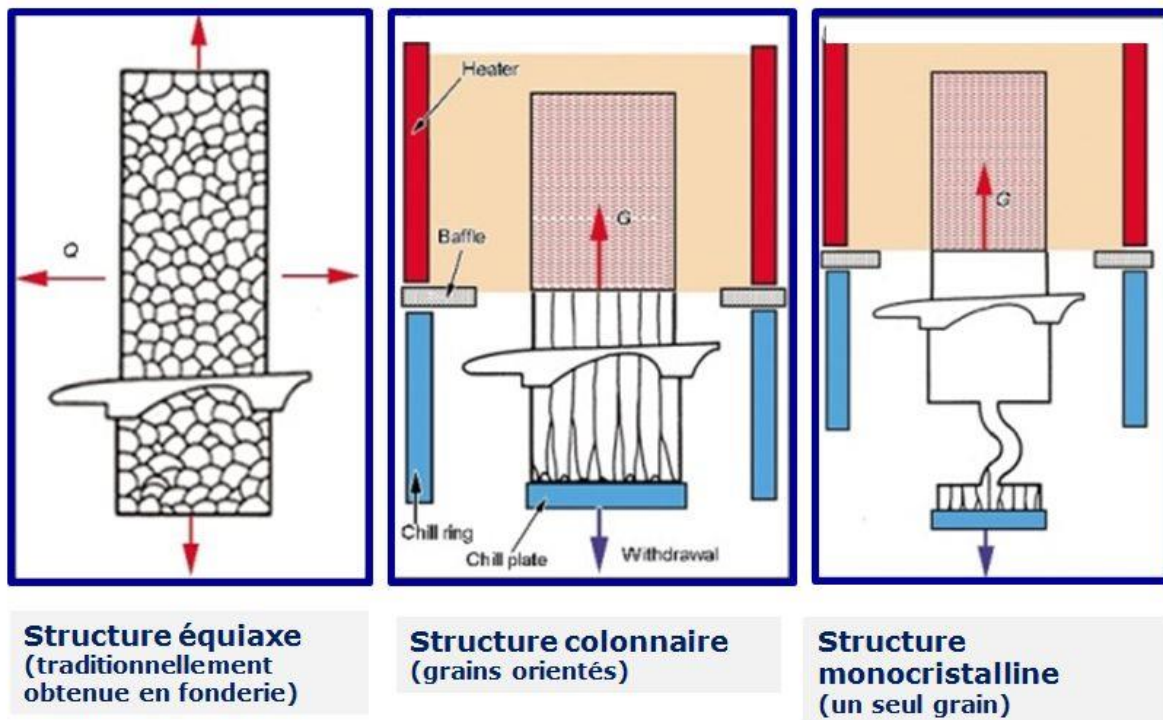
$T_s$  est le temps de solidification

$V$  est le volume de la zone

$S$  est la surface de la zone

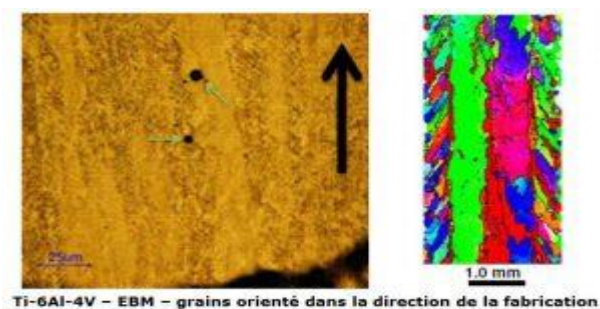
$n$  est compris entre 1,5 et 2

## 9- INFLUENCE DU GRADIENT THERMIQUE A LA SOLIDIFICATION



En fonction des gradients thermiques lors de la solidification, la microstructure finale de la pièce peut prendre plusieurs formes. Tout d'abord, on peut obtenir une structure dite équiaxe (la plus classique) qui ne privilégie quasiment aucune orientation préférentielle des grains dans l'espace.

Ensuite, un gradient thermique marqué dans une direction lors de la solidification va induire une microstructure dite colonnaire avec des grains très allongés dans une direction. Enfin, une solidification dirigée (avec utilisation d'un sélecteur de grain ou un germe en fond de moule) permet d'obtenir des pièces – typiquement des aubes de turbine (en moulage cire perdue)- avec une structure monocristalline (un seul grain).



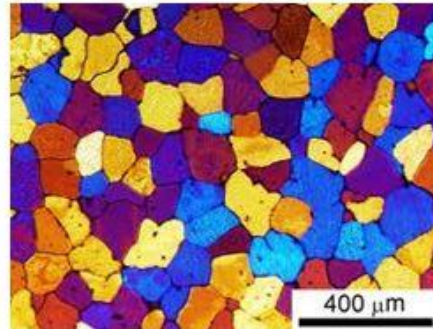
Un matériau avec une structure de grains colonnaires aura des propriétés mécaniques anisotropes alors qu'elles seront davantage isotropes si sa structure de grain est de type équiaxe. D'une manière générale, la croissance équiaxe est favorisée si la vitesse de solidification, la concentration en

éléments d'alliage, ainsi que le nombre de sites de germination sont importants. On peut ainsi observer dans certaines conditions de fabrication des grains de titane colonnaires (dans le sens de construction) en fabrication additive EBM.

## 10-LOI DE HALL-PETCH

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

La loi de Hall Petch relie les caractéristiques mécaniques ( $R_{p0.2}$ ) à la taille des grains ( $d$ )



Il existe une relation directe entre la finesse des grains ( $d$ ) et la limite d'élasticité d'un matériau ( $R_{p0.2}$ ), traduite par la loi empirique de Hall-Petch. Physiquement, les dislocations émises dans un plan vont s'empiler devant les interfaces difficiles à franchir, telles que les joints entre grains d'orientations différentes. Et plus le nombre de grains sera important, plus les dislocations auront du mal à franchir les joints de grains en nombre supérieur.

On constate ainsi en fabrication additive – où la vitesse de solidification est très rapide – que les caractéristiques mécaniques sont en général légèrement supérieures (à iso-composition chimique) par rapport aux pièces issues d'autres procédés de transformation.

## 11- LES LEVIERS D'ACTION SUR LA SOLIDIFICATION

Pour piloter la microstructure d'un alliage et contrer les effets de la solidification (retassures, retrait lors de la solidification), plusieurs leviers sont disponibles. On peut ainsi agir sur le design de la pièce, sur la métallurgie et enfin sur le processus de transformation. Tout d'abord, au niveau du dessin de la pièce, il convient par exemple d'éviter les zones massives isolées qui ne pourront pas être compensées par les masselottes et conduiront à des défauts internes. Ensuite, le choix de l'alliage et son traitement métallurgique (ajouts de germes) peuvent permettre, si besoin, de modifier la finesse de la microstructure.

Enfin, le masselottage permettra par exemple d'amener du métal liquide pendant la solidification et de « combler » les retassures ou des refroidisseurs métalliques (en moulage sable) auront un effet bénéfique pour diriger localement la solidification et pour obtenir un gradient thermique plus important contribuant également à une microstructure plus fine.

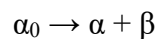
### III- GENERALITES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES TRANSFORMATIONS DE PHASES

#### INTRODUCTION

Les propriétés d'un matériau métallique, que ce soit un métal pur ou un alliage, dépendent dans une large mesure des transformations de tout ordre. Un certain nombre de transformations sans changement de phase sont de nature purement physique ; mais la plupart des transformations qui se produisent dans les matériaux métalliques s'accompagnent d'une modification de la nature et éventuellement des nombres de phases en présence.

Dans le cas de la précipitation, les espèces sont conservées et la germination résulte de fluctuations statiques autorisant l'apparition d'un germe critique de la nouvelle phase.

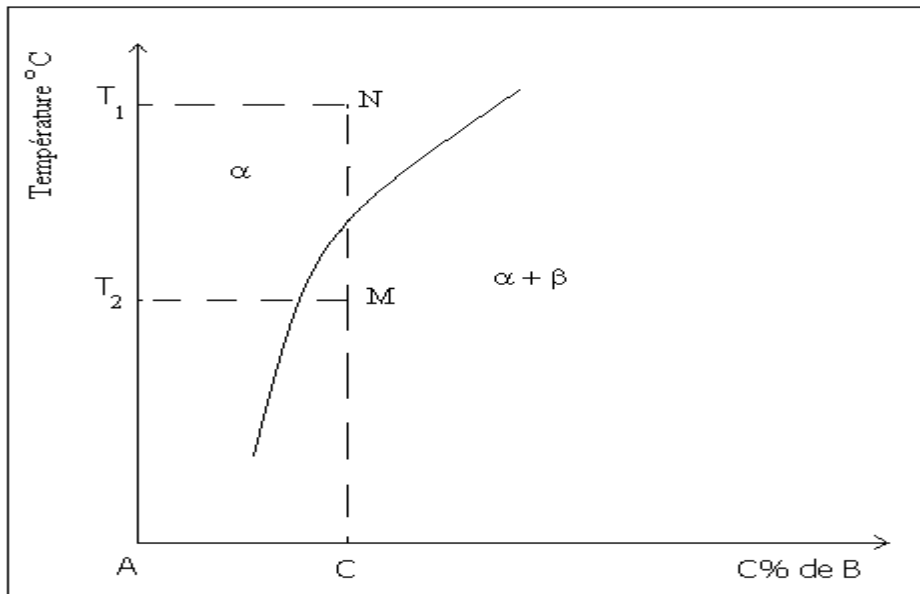
Dans la figure 1. 1 qui représente une solution solide A-B, il en résulte qu'un alliage C à une température T1 (point N) correspondre à un système monophasé ( $\alpha_0$ ) qui deviendra hors d'équilibre après une trempe, mais un recuit du même alliage à une température T2 (point M), doit le transformer en un système biphasé ( $\alpha + \beta$ ). Ce processus qui correspond à une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre des phases est habituellement désigné par le terme de précipitation et caractérisé par l'équation de réaction suivante :



Ou  $\alpha$  : représente la solution solide sursaturée de concentration C.

$\alpha_0$  : représente la phase appauvrie qui à la même structure du réseau que la phase initiale

$\beta$  : représente la phase précipitée qui peut être une phase intermétallique, comme dans le cas de la précipitation cellulaire de la solution solide Ni-In ], une solution solide avec une autre structure (cas du système Pb-Sn) , Al-Zn, une solution solide de même structure du réseau (système Au-Ni) ou bien une phase liquide (cas du système Sb-Bi).



## 1- TRANSFORMATIONS DE PHASES

Les transformations de phases sont des réactions qui s'accompagnent de modification dans la nature et du nombre de phases en présence dans la microstructure de l'alliage. Ces microstructures peuvent être plus ou moins bien contrôlées et ainsi, les propriétés extrinsèques des matériaux peuvent être ajustées aux besoins industriels.

Selon le second principe de la thermodynamique, pour qu'une transformation de phase puisse avoir lieu, une force motrice lui est nécessaire : celle-ci se traduit par l'abaissement de l'enthalpie libre du système lors du passage d'un état à un autre, réarrangement des atomes le constituant. Un état stable d'un système étant celui pour lequel l'enthalpie libre est minimale.

Les mécanismes de précipitation discontinue dépendent en particulier du degré de sursaturation de la solution solide. Il a été suggéré que la précipitation discontinue se produit lorsque la sursaturation est importante et sa cinétique

est d'autant plus rapide que cette sursaturation est forte. Les places préférentielles d'apparition du précipité sont les imperfections tels que : dislocations, plans de glissement, joints de grains, etc....

En réalité, une ou plusieurs phases de transition métastables qui peuvent apparaître, sont difficiles à distinguer, par métallographie, de la phase stable ; aussi diverses complications peuvent apparaître, par exemple la germination et la croissance de la nouvelle phase.

La formation directe de la phase d'équilibre à partir de la matrice instable est représentée sur la Figure 1. 2.

- A (a) précipitation continue (non observable par microscopie optique à ce stade), les précipités plus localisés sur les plans de glissement et dans les joints de grains.
- A (b) la précipitation continue élargie, (croissance des particules et appauvrissement de la matrice) et survieillessement des précipités localisés, la précipitation sur les bandes de glissement n'apparaît pas, les précipités localisés peuvent être formés de structure de Widmanstätten
- A (c) la sphéroïdisation des précipités présents dans la matrice appauvrie et non recristallisée

- De B (a) à B (c) et de C (a) à C (c), les précipités discontinus qui ont causé des déformations induisant la recristallisation qui est complète dans B (c) et C (c). dans B (b) et C (b) la précipitation continue est sous forme de structure de Widmanstätten ; cette dernière est consommée dans B (c), aucune précipitation continue n'est observable par microscopie optique de C (a) à C (c).
- B (d) et C (d) la sphéroïdisation des précipités est faite dans une matrice appauvrie et recristallisée.

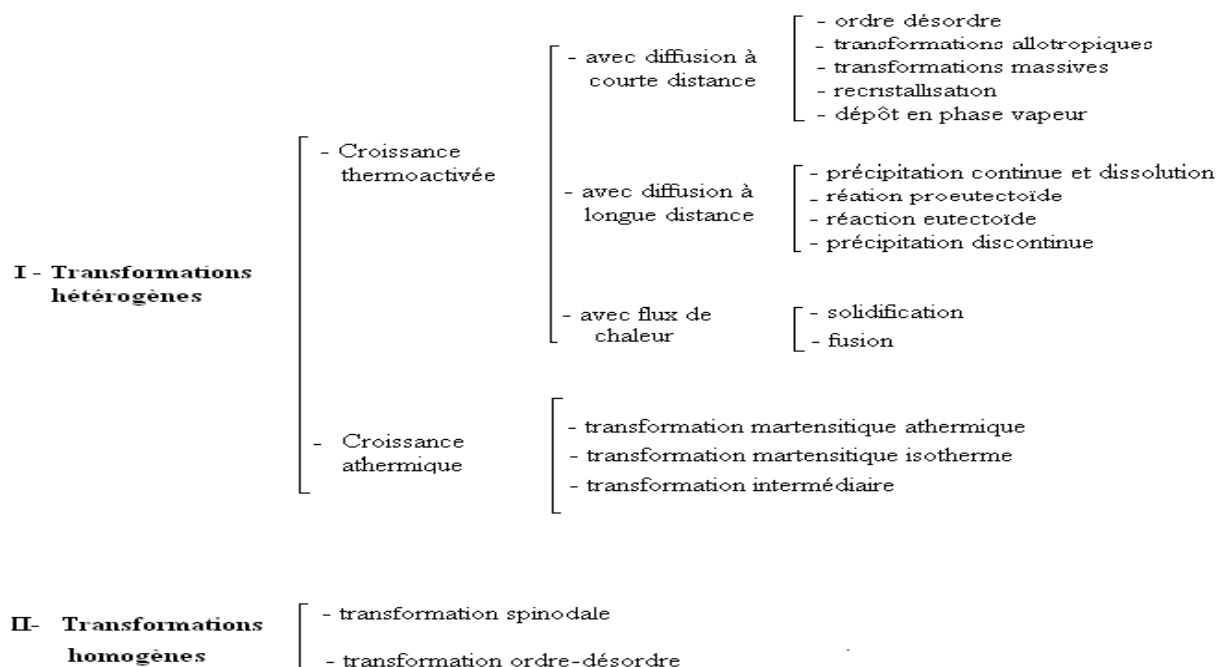
## 2- CLASSIFICATION DES TRANSFORMATIONS DE PHASES

Les paramètres essentiels permettant le classement des transformations de phase (changement de la microstructure) sont de nature « thermodynamique » ou « structurale ».

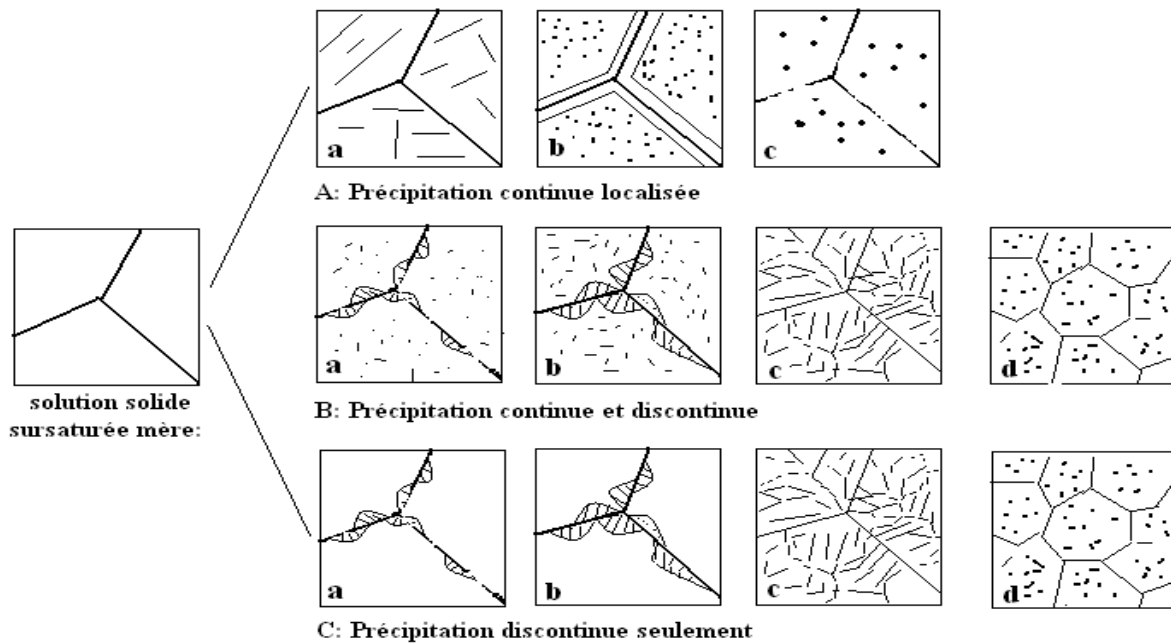
Les changements et les différents types de phases peuvent être classés schématiquement comme l'indique l'organigramme ci-dessous. Cette distinction a été établie par certains auteurs, pour différencier les deux types de processus.

Si tout au cours d'une transformation à l'état solide, des processus continus mis en jeu concernant l'ensemble des atomes de la matrice, celle-ci est dite « homogène ». Par contre, une transformation « hétérogène » se produit par des processus discontinus et localisés tels qu'à chaque instant de la transformation un nombre limité d'atomes seulement par de l'arrangement de départ à l'arrangement produit.

De cette manière, la précipitation peut être distinguée des autres types de transformation de phase à l'état solide comme la transformation polymorphe, spinodale et ordre - désordre qui aboutit souvent à des caractéristiques microstructurales similaires à celles qui résultent de la précipitation.



**Représentation schématique de la plupart des microstructures et leurs caractéristiques, observées par microscopie optique durant les divers stades de précipitation à partir de la solution solide sursaturée.**



#### IV- DIAGRAMMES DE PHASES

Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage. Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres. Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes : (1) la température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des alliages dentaires, et (2) la pression qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés.

Deux types de transformations peuvent être retrouvés dans les diagrammes de phases. L'étude des transformations liquide-solide donne les diagrammes de solidification. L'étude des transformations solide-solide permet de prédire les propriétés d'un alliage après traitement thermique.

## DEFINITIONS :

- 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 identique.

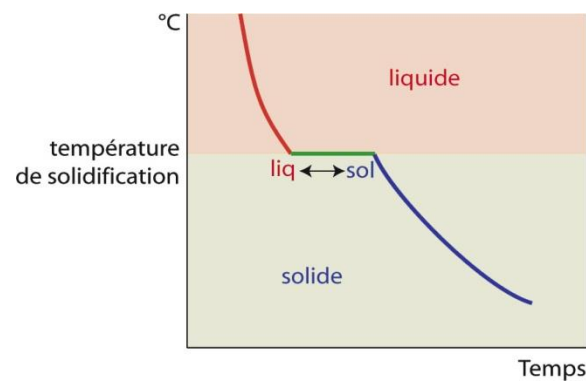
- Un composant est un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique ( $H_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ...). Un composant peut être présent dans différentes phases, par exemple un glaçon dans de l'eau liquide. Deux composants mélangés peuvent ne former qu'une seule phase, comme l'eau et 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.

## 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

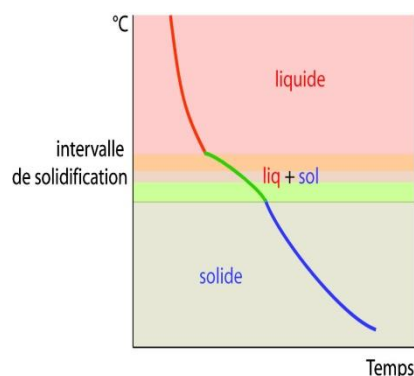
À l'exception du mercure, lorsqu'on refroidit un métal ou un alliage en fusion à température ambiante entraîne une solidification. Le passage de la phase liquide à la phase solide s'appelle un changement de phase. Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante (pression atmosphérique 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 coexistent. La détermination de ce point s'effectue en enregistrant la courbe de refroidissement (température en fonction du temps). La cristallisation étant un phénomène exothermique, au passage par le point de fusion, la chaleur perdue par le refroidissement de l'alliage est temporairement compensée, ce que montre la figure 1. Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.



**Figure 1 : Courbe de refroidissement d'un métal pur**

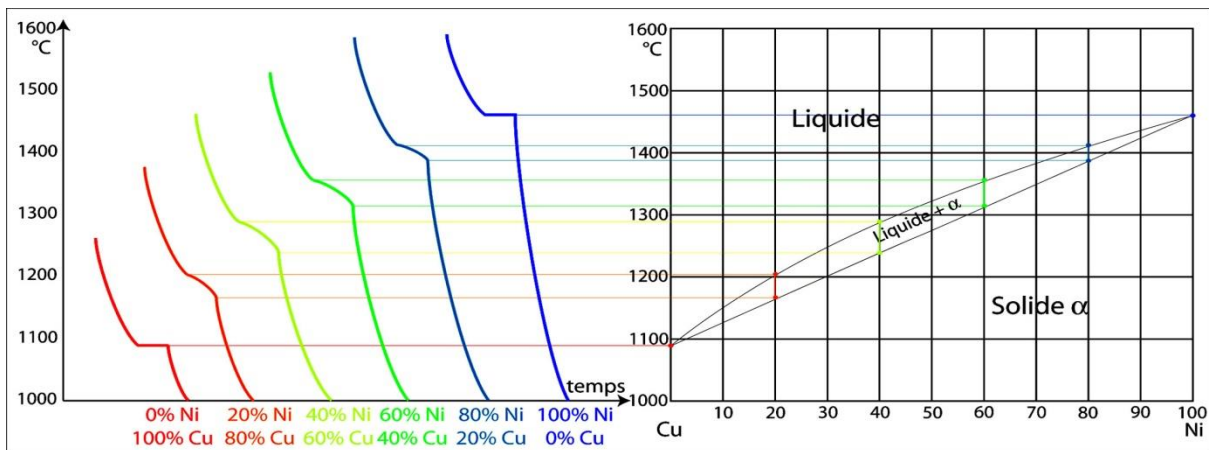
Pour réaliser un alliage, des proportions définies de constituants différents sont fondues et mélangées, puis l'ensemble est refroidi. Comme il a été dit plus haut, le résultat du mélange varie selon les variations relatives de taille des atomes, selon le type de maille d'origine et des propriétés électroniques des différents constituants. Lorsqu'on étudie des alliages, les courbes de solidification deviennent beaucoup plus complexes. Elles comportent alors plusieurs sections de courbes raccordées par des points d'inflexion (**figure 2**). Parfois, elles comportent également des paliers de solidification isotherme. Chacun des points d'inflexion correspond à une variation du nombre de phases. Ainsi, entre deux points d'inflexion successifs, l'alliage comporte le même nombre de phases.

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



**Figure 2 : Courbe de refroidissement d'un alliage métallique**

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**).

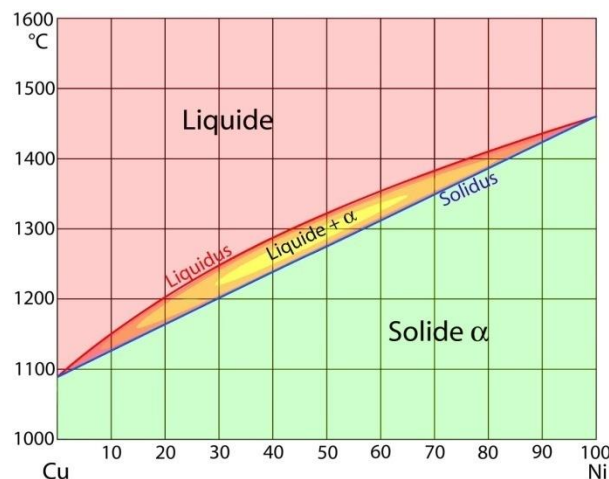


**Figure 3 : Exemple de construction du diagramme de phase des alliages Cu-Ni**

### DIAGRAMMES DE PHASES AVEC MISCIBILITE TOTALE A L'ETAT 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**

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 AuCu<sub>3</sub>.

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 ...

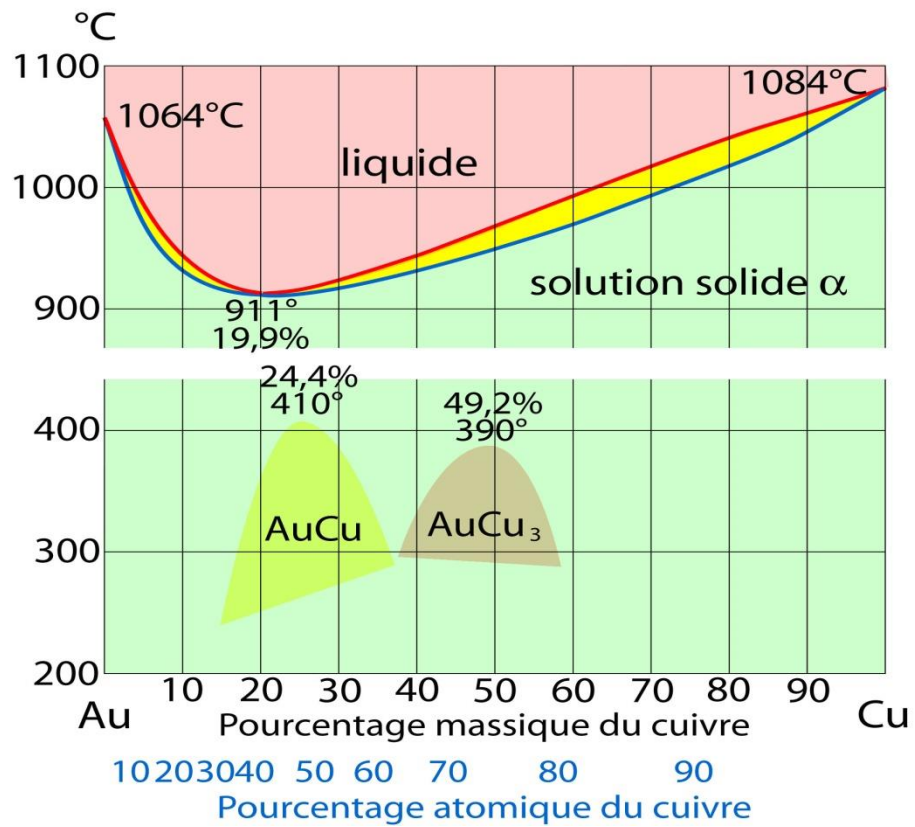
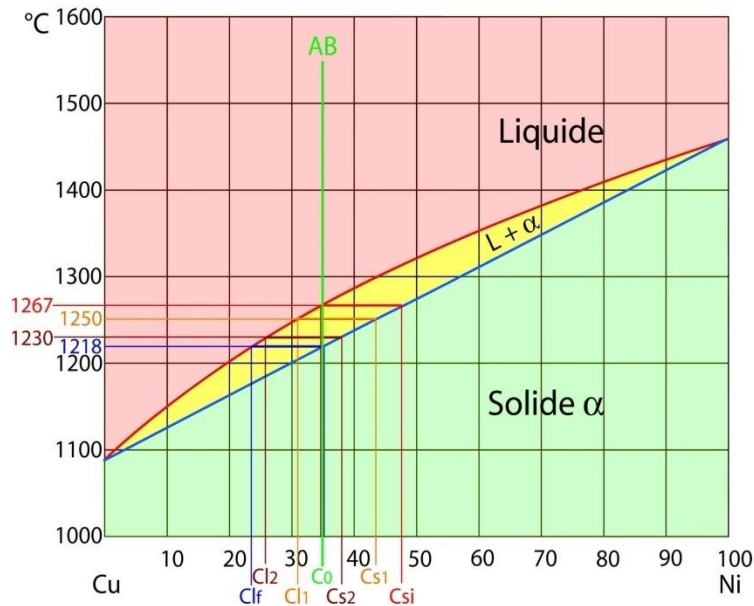


Figure 5 : Diagramme de phase Or-Cuivre à deux fuseaux

### 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 : diagramme à miscibilité totale**

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  $C_0$ .

À l'instant où, au cours du refroidissement, la température franchit le *liquidus*, les premiers éléments solides  $\alpha$  primaires apparaissent dans le liquide. Globalement, la phase liquide conserve la composition  $C_0$  alors que la phase  $\alpha$  solide est de composition  $C_{si}$  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  $\alpha$  va également s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre pour se rapprocher de la composition  $C_0$  de l'alliage AB.

À 1250°C, la phase liquide et la phase solide  $\alpha$  sont respectivement de composition  $C_{11}$  et  $C_{s1}$ .

À 1230°C, la composition des deux phases devient  $C_{12}$  et  $C_{s2}$ . Lorsque la température atteint le *solidus*,

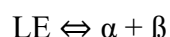
les dernières traces de phase liquide ont la composition finale de  $C_{lf}$  alors que la phase solide  $\alpha$  rejoint la composition initiale  $C_0$ .

## 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 peritectique.

### 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  $962^{\circ}\text{C}$  et de  $1083^{\circ}\text{C}$ . À  $779^{\circ}\text{C}$ , 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  $779^{\circ}\text{C}$  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 hypoeutectiques 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.

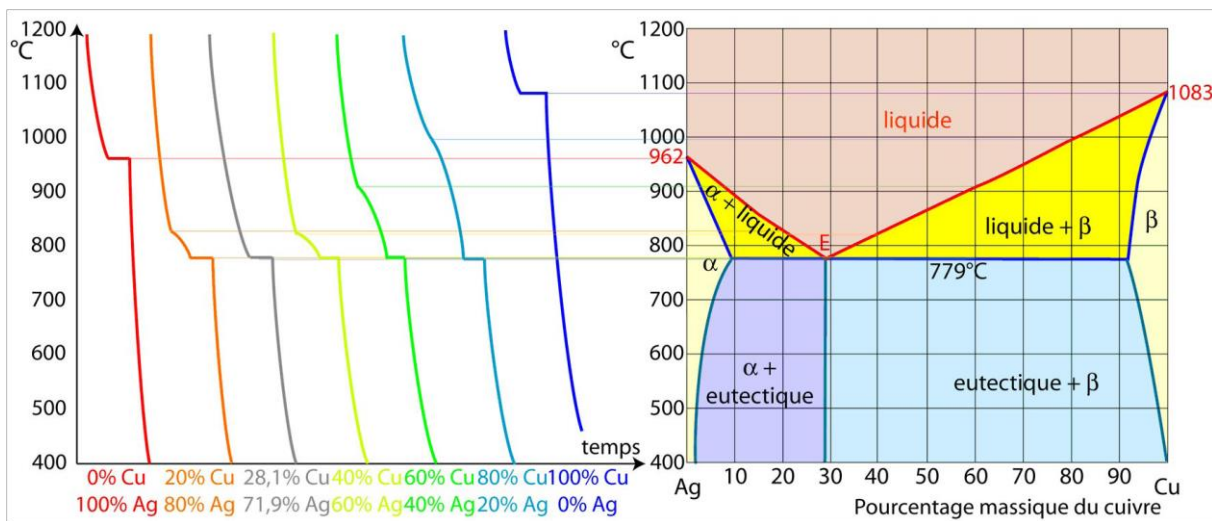


Figure 7 : construction d'un diagramme de phases avec point eutectique

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  $\alpha$  en deux phases  $\alpha + \text{eutectique}$  se forme par précipitation d'une deuxième phase  $\beta$  avec la baisse de la température. La ligne séparant ces deux zones du diagramme s'appelle le *solvus*.

### 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.

#### 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 bâtonnets, 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  $\alpha$  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  $\beta$  (cuivre : 95,1%at.) et rejeter alors l'argent en excès. Cet argent forme une nouvelle couche  $\alpha$ ... Cette

succession alternée de solidification de deux types cristallins différents donne cet aspect caractéristique des alliages eutectiques.

**Figure 8 : aspect d'un alliage eutectique**

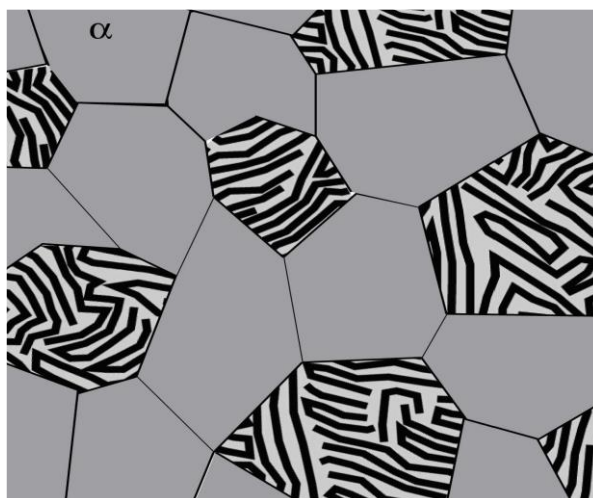


Les bandes grises composées essentiellement d'argent avec 14,1%at. de cuivre et les bandes noires sont essentiellement du cuivre à 95,1%at.

### **ASPECT MICROGRAPHIQUE D'UN ALLIAGE HYPOEUTECTIQUE OU D'UN ALLIAGE HYPEREUTECTIQUE**

Dans le cas d'un alliage hypoeutectique, 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  $\alpha$  et de grains semblables à l'alliage eutectique.

**Figure 9 : Alliage hypoeutectique**

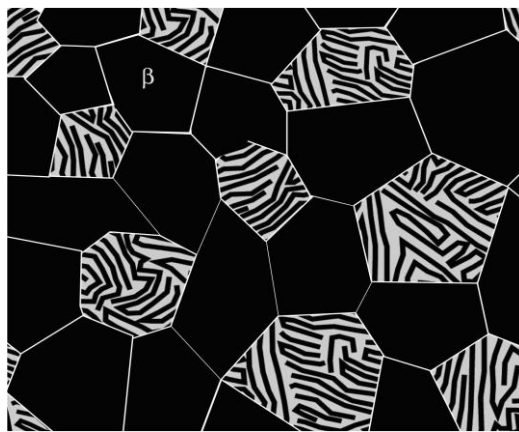


Mélange de grains  $\alpha$  et de grains eutectiques

***Mélange de grains  $\alpha$  et de grains eutectiques***

Les grains  $\alpha$  sont appelés  $\alpha$  primaire ou  $\alpha$  proeutectique car ils se sont formés avant l'apparition de l'eutectique. Le phénomène identique se produit pour les alliages hypereutectique, avec apparition des grains  $\beta$  primaire puis de l'eutectique.

**Figure 10 : Alliage hypereutectique**



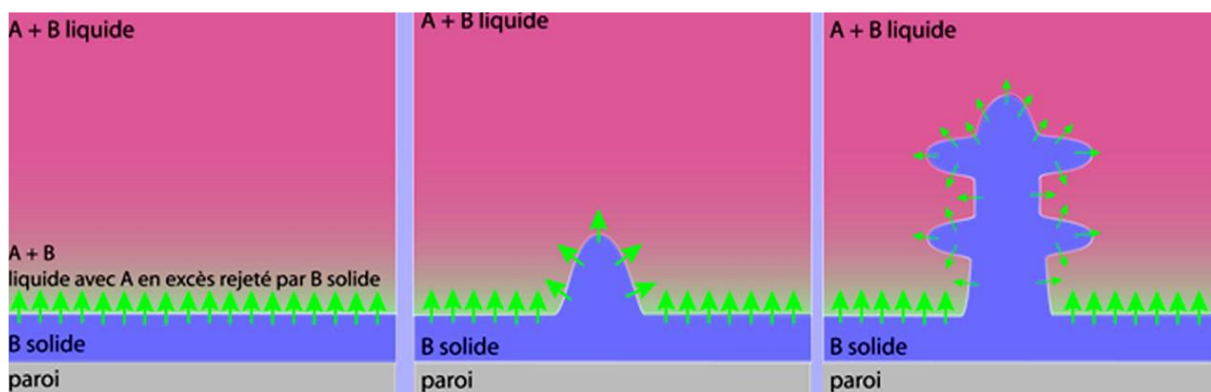
Mélange de grains  $\beta$  et de grains eutectiques

**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 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 élevée en solvant.

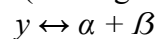


**Figure 11 : Apparition de détrite au contact de la paroi**

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

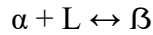
### **DIAGRAMMES AVEC POINT EUTECTOIDE**

Le mécanisme de la transformation eutéctoïde 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 présente en annexe).



### **DIAGRAMMES AVEC POINT PERITECTIQUE**

Dans une transformation peritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point peritectique (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 peritétique. Le point peritétique se situe à 1185°C pour une composition de 55% de platine et 45% d'argent.

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

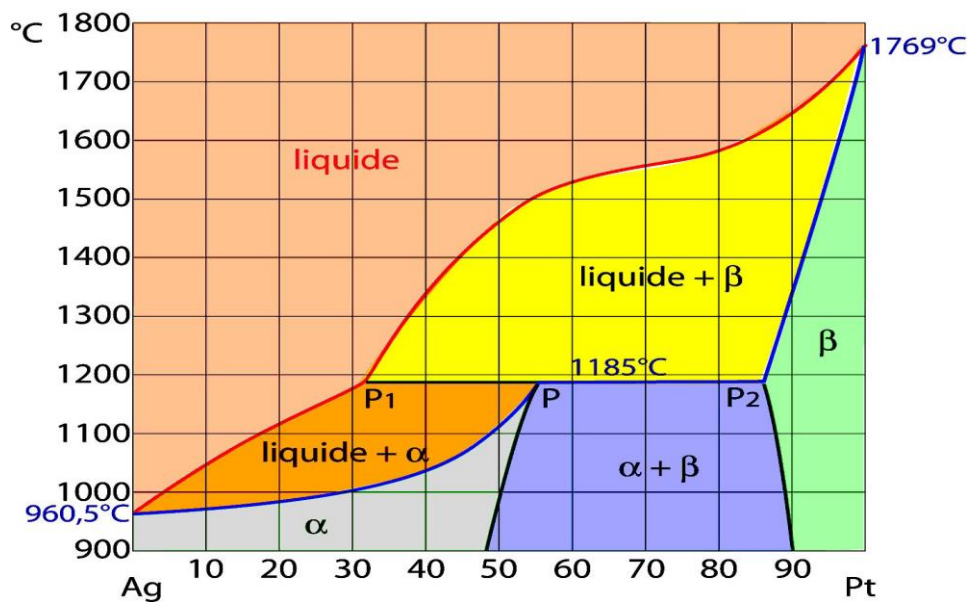
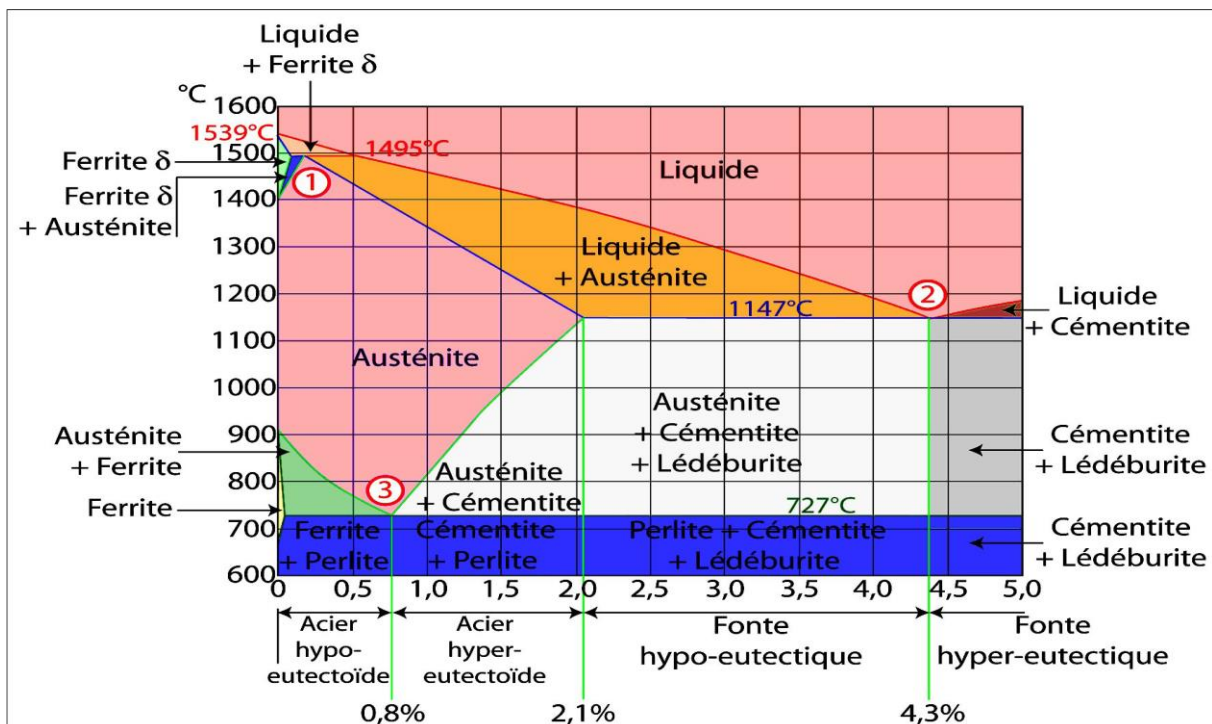


Figure 12 : diagramme de phase de l'alliage Ag-Pt

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 peritétique du diagramme.



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

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

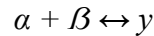
Les alliages dont la composition est inférieure à celle de P1 (32% Pt) et ceux dont la composition est supérieure à P2 (86% Pt) se comportent comme des solutions solides à un seul fuseau.

Les alliages dont la composition est comprise entre P1 et P vont voir apparaître dans un premier temps dans la phase liquide, une phase  $\beta$  dont la composition va évoluer progressivement jusqu'à la concentration en P2 (86% Pt). Lorsque la température peritectique est atteinte, il se produit une transformation isotherme de ce solide  $\beta$  (86% Pt) en solide  $\alpha$  (55% Pt). Après cette transformation, il subsiste encore une phase liquide. La solidification va se poursuivre en évoluant vers une phase  $\alpha$  unique.

Les alliages dont la composition est comprise entre P et P2 débutent de façon identique aux précédents, mais lorsque la température peritectique est atteinte, une partie de la phase  $\beta$  va disparaître, combinée avec le liquide pour former la phase  $\alpha$ . Cependant la quantité de liquide n'est pas suffisante pour faire disparaître la totalité de la phase  $\beta$ . Celle-ci va coexister avec la phase  $\alpha$  et donnera donc un alliage biphasé.

## DIAGRAMMES AVEC POINT PERITECTOÏDE

Le mécanisme de la transformation peritectoïde est très ressemblant à la transformation peritectique, 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 présentes 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.