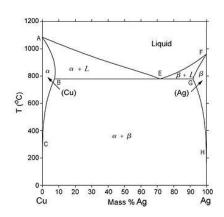
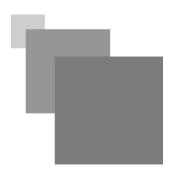
# Transformations de Phases

Première Master-Physique des Matériaux



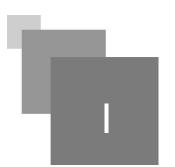
Y. I. BOUREZG



# Table des matières

Chapitre II : Diagramme de phase ou diagramme de d'équilibre	3
1. Thermodynamique de transformations des phases	3
2. Règle de Gibbs pour les	4
3. Construction expérimentale et théorique de diagramme de phase	5
3.1. Expérimentalement	
4. Différents types de diagrammes de phases	6
<ul> <li>4.1. Diagramme de phase avec miscibilité totale à l'état solide ainsi qu'à l'état liquide</li> <li>4.2. Diagramme de phase avec miscibilité partielle à l'état solide et complète à l'état liquide</li> <li>4.3. Diagramme de phase avec miscibilité partielle à l'état solide ainsi qu'à l'état liquide</li> </ul>	7
5. Transformations à l'état solide	9
6. Détermination des différents proportions d'un alliage donné	10
7. Activité d'apprentissage du chapitre II	11
7.1. Exercice	11
II - Exercice : Évaluation finale (liste d'exercices)	12
1. Exercice	13
2. Exercice	14
3. Exercice	15
Solutions des exercices	16





Thermodynamique de transformations des phases	3
Règle de Gibbs pour les	4
Construction expérimentale et théorique de diagramme de phase	5
Différents types de diagrammes de phases	6
Transformations à l'état solide	9
Détermination des différents proportions d'un alliage donné	10
Activité d'apprentissage du chapitre II	11

Un diagramme de phase permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage (mélange de deux éléments ou plus). Il permet de prédire pour un mélange donné (de concentration et température bien définie), les phases en présence.

Un diagramme de phase est une représentation le plus souvent à deux dimensions parfois à trois dimensions, des lieux géométriques de transformations de phases dans un mélange de plusieurs constituants. On représente une fraction molaire (ou massique) en abscisse et la température en ordonnée.

Les courbes d'un diagramme de phase déterminent:

- 1. Les limites des domaines dans lesquels prouvent exister des phases
- 2. La composition chimique
- 3. Les proportions de ces différentes phases

Pour bien comprendre les diagrammes d'équilibres, il est nécessaire de connaître les termes suivants:

- Phase: c'est un domaine du matériau caractérisé par une structure et par un arrangement atomique identique
- Composant:c'est un corps pur, qui peut être simple (Ag, Cu, Mg ...) ou être un composé chimique (H2O, Al2O3, SiO2 ...).

# 1. Thermodynamique de transformations des phases

L'état d'équilibre thermodynamique des phases est défini en fonction des variables intensives (T, P) et des variables extensives (S, V). L'équation de Gibbs s'écrit comme suit:

$$dG = S.dT - P.dV + \sum_{i} \mu_{i}. dn_{i}$$

où: S est l'enthalpie,  $\mu_i$  est le potentiel chimique, T est la température, ni est le nombre de moles du constituant, V est le volume et P est le pression, sachant que:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) . dT$$

où: C\_p où est la chaleur spécifique molaire).

Pour trouver la relation entre les quatre variables (V, P, S et T) et les quatre fonctions (G, H, U et F), on suit la règle suivant:

- dF= -P.dV-S.dT ...... F (V,T) c'est l'énergie de Helmholtz
- dU= -P.dV+ T.dS ...... U (V,S) c'est l'énergie interne
- dG= V.dP-S.dT ...... G (P,T) c'est l'énergie libre (Enthalpie libre)
- dH= V.dP+T.dS ...... H (P,S) c'est l'enthalpie.

Au cours d'une transformation de phase, l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) doit diminuer. Elle s'écrit comme suivant:

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

#### 2. Règle de Gibbs pour les

La règle de Gibbs pour les phases permet de déterminer le nombre de phases présentes  $\phi$  dans un système en équilibre. Celle-ci peut s'écrit:  $V=C+2-\phi$  .... (Règle de Gibbs).

où: V est la variance de système, C est le nombre de constituant indépendant,  $\phi$  est le nombre de phase et 2 est le nombre de variables intensives (T et P).

Dans les système où la pression est fixée, la loi de Gibbs devient:  $V = C+1-\phi$  (P constant).

#### Exemple : 1

Un matériau pur (l'eau comme exemple) .. C= 1, donc V= 2- φ, alors on a deux cas:

- Première cas: Le matériau pur s'existe dans un état physique unique, solide ou liquide, φ= 1 donc: V= 2-1= 1. Cet état existe à température inférieure ou supérieure à la température de fusion
- Deuxième cas: Le matériau s'existe dans un état de deux phases, solide et liquide, φ= 2 alors,
   V= 2-2= 0. Cet état existe à la température de fusion Tf du matériau

#### 

Alliage binaire A-%B. Nombre de constituant C= 2 alors V= 3-  $\phi$ . Dans tout les cas, V≥0 et  $\phi$ ≤3, alors on a trois cas:

- Première cas: φ= 3 (alors V= 0), il existe 3 phases en état d'équilibre à T constante. Cet état représente toutes les réactions qui se font aux paliers, comme: Eutectique, Péritectique ...
- Deuxième cas: φ= 2 (alors V= 1), Il existe deux phases
- Troisième cas: φ= 1 (alors V= 2), Il existe une seule phase.

## 3. Construction expérimentale et théorique de diagramme de phase

#### 3.1. Expérimentalement

Il existe plusieurs techniques expérimentales pour la construction (établissement) des diagrammes de phases qui se classent en deux catégories:

- 1. Méthodes isothermiques (T constante)
- 2. Méthodes isoplèthiques ou isochronique (T variable)

Parmi les premiers, on note les techniques suivantes:

- Analyse par microscope optique
- Mesure de solubilité
- Analyse physico-chimique
- Analyse par diffraction des rayons X (DRX in-situ isothermiquement)

Parmi les deuxièmes, on note:

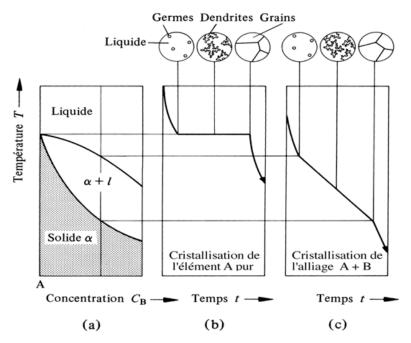
- Analyse thermique de solidification
- Dilatométrie
- Analyse par diffraction des rayons X (DRX in-situ isochroniquement).

#### Exemple : Solidification

La technique de solidification consiste à tracer la courbe Température-Temps au cours de refroidissement d'un matériau.

Lors de la solidification des matériaux de différents concentration (voir figure (a)), il y a toujours un

dégagement important de chaleur qui se produit durant la cristallisation de la phase liquide, ce qui ralentit considérablement le refroidissement du matériau métallique. Dans le cas d'un métal pur et pour des vitesses de refroidissement peu élevées, le refroidissement s'arrête au point de fusion pendant le temps nécessaire a la croissance des grains dendritiques (apparition d'un palier, fig.(b)). Dans le cas des alliages a solution solide (fig.(c)), la solidification ne se produit pas de manière isotherme comme dans les métaux purs. Les cristaux dendritiques se forment de manière progressive dans tout l'intervalle de solidification (il y a un ralentissement dans la courbe de refroidissement lors du passage de domaine biphasé, fig.(c)).



Solidification d'un alliage de différents concentration

#### 3.2. Théoriquement

Par l'utilisation des approches semi-empirique. La méthode le plus utilisée est la méthode CALPHAD (Calculating of Phase Diagramme) ou thermocalc.

#### 4. Différents types de diagrammes de phases

Il existe plusieurs types de diagrammes de phases qu'on peut les déterminer selon la miscibilité (solubilité) des éléments à l'état solide ainsi qu'à l'état liquide comme suivant:

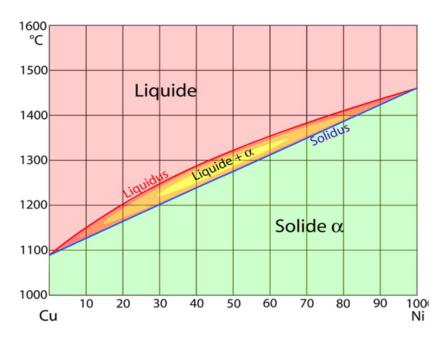
#### 4.1. Diagramme de phase avec miscibilité totale à l'état solide ainsi qu'à l'état liquide

C'est le diagramme le plus simple, il est appelé diagramme a un simple fuseau. Nous prenons comme exemple l'alliage Cu-Ni. Dans ce cas, nous obtenons la courbe de refroidissement du cuivre (0% Ni) avec un palier a 1084°C et la courbe de refroidissement du nickel (0% Cu) avec un palier a 1453°C. Entre ces deux extrêmes, les alliages a différentes concentrations présentent un intervalle de

solidification non isotherme. De 0% de nickel a 100% de nickel, les points d'inflexion supérieurs qui correspondent au début de la solidification forment une courbe appelée liquidus, les points d'inflexion inferieurs qui correspondent a la solidification totale forment une courbe appelée solidus.

La température de fusion Tf de chaque substance représente un point double (solidus≡liquidus).

D'autres alliages, (comme: Au-Ag, Cr-Mo, Cr-W et Cu-Ni ...) prennent la forme de ce type de diagramme.



Digramme de phase de Cu-Ni

### 4.2. Diagramme de phase avec miscibilité partielle à l'état solide et complète à l'état liquide

Ce type de diagramme porte une lacune de miscibilité qui est par définition le domaine définie par les deux branches de parabole, représentants les courbes de variation des concentration xA et xB (limite de solubilité de A en B et B en A): Il existe plusieurs cas de ce type:

- Première cas (TfA et TfB proches): En prend le diagramme de Cu-Ag comme exemple. Ce type porte deux fuseaux et un réaction eutectique à Te (L devient α+ β:
  - Le palier (MN) est appelé Palier Eutectique
  - Le lieu du droite (EM) représente la réaction Hypo-Eutectique: L devient (α+ β) + α (dépôt).
  - Le lieu du droite (EN) représente la réaction Hyper-Eutectique: L devient  $(\alpha + \beta) + \beta$  (dépôt).

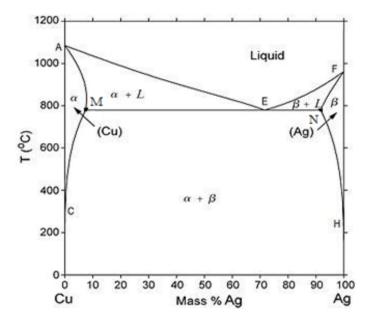


Diagramme de phase de Cu-Ag

 Deuxième cas (TfA et TfB distincts): On prend le diagramme de Ag-Pt comme exemple. Ce type est caractérisé par une réaction péritectique à TP (L devient + α β) comme suivant :

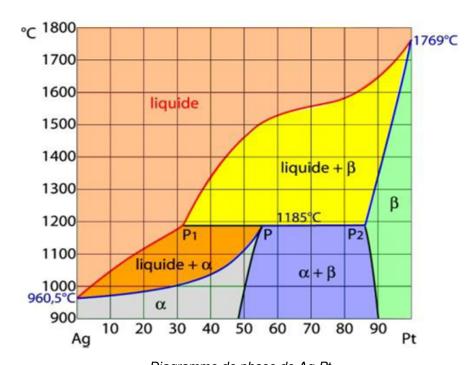


Diagramme de phase de Ag-Pt

 Troisième cas (TfA et TfB distincts): On prend le diagramme Cu-Mg comme exemple. Ce diagramme de phase porte une phase intermédiaire δ (MgCu2) ou composé intermédiaire se forme AxBy (Mg2Cu).

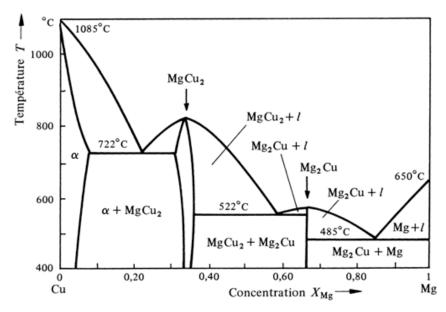


Diagramme de phase de Cu-Mg

### 4.3. Diagramme de phase avec miscibilité partielle à l'état solide ainsi qu'à l'état liquide

Ces types de diagrammes présentent une lacune de miscibilité à l'état liquide. Ils présentent plusieurs réactions telles que:

Monotectique: L1 ..... L2+ a

Syntectique: L1+ L2 ..... δ

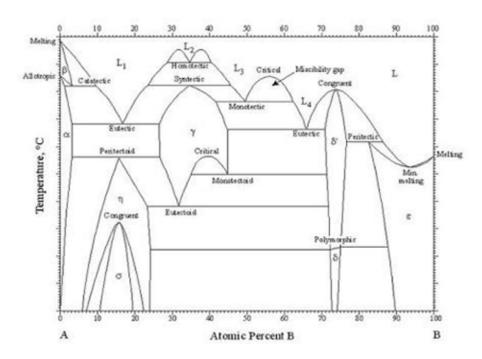


Diagramme de phase avec miscibilité partielle à l'état liquide

#### 5. Transformations à l'état solide

Généralement, on distingue cinq réactions à l'état solide:

- 1. *Transformation Eutectoide:* C'est la transformation d'une phase solide simultanément en deux nouvelles phases solides. y ...... α+β
  - Comme le diagramme Fer-C qui contient ce type de réaction comme suivant:
  - γ (Austenite) ...... α (ferrite) + Fe3C (Cémentite)
- Transformation Péritectoide: C'est une transformation ressemblant à la transformation péritectique, de façon que deux phases solides se transforment en une nouvelle phase solide. (α+β ..... y). Voir le diagramme de phase Al-Cu comme exemple.
- 3. *Transformation Monotectoide:* C'est une transformation ressemblant à la transformation monotectique.  $\alpha 1 \dots \alpha 2 + \beta$ .
- 4. Transformation Allotropique: C'est une transformation qui provoque une modification de la structure cristalline, sans aucun changement de la composition des phases
  Ex: Fe (α) Fe (δ) à 912 °C.

## 6. Détermination des différents proportions d'un alliage donné

La règle des Bras de Levier (ou règle des segments inverses) permet à déterminer les compostions et les proportions des différentes phases dans tout les diagrammes de phases binaires.

Pour bien comprendre celle-ci, on considère un alliage binaire A-%B, son concentration de B est XB. Cet alliage se compose de deux phases  $(\alpha+\beta)$  à température T0. La règle des bras de levier permet de déterminer la proportion des phases  $\alpha$  et  $\beta$  dans l'alliage A-%B comme suit (La concentration de  $\alpha$  et  $\beta$  est en atome):

$$\alpha.MR = \beta.RN$$
  $\alpha\% = (\beta.RN).\%/(M.R).....(1)$   
 $\alpha.\% + \beta.\% = 1$   $\alpha.\% + \beta.\% = 1.....(2)$ 

A partir de (1) et (2), la règle des bras de Levier est s'écrit comme suivant :

$$\alpha$$
. %= RN/MN  
 $\beta$ . %=MR/MN

#### Remarque

Si la concentration est en masse, la règle reste valable, donc  $\alpha\%$  devient M( $\alpha$ ) et  $\beta\%$  devient M( $\beta$ ).

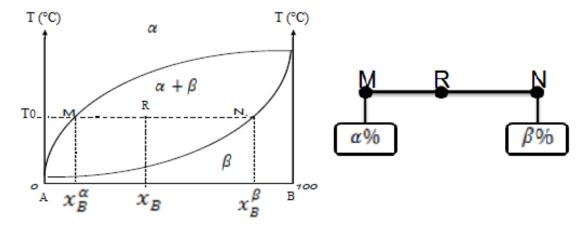


Diagramme de phase montrant la règle des bras de Levier

#### 7. Activité d'apprentissage du chapitre II



#### 7.1. Exercice

[solution n°1 p.16]

Définir en bref le terme 'Phase' :

#### 7.2. Exercice

[solution n°2 p.16]

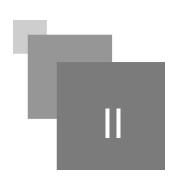
Définir en bref le terme 'Composant' :

#### 7.3. Exercice

[solution n°3 p.16]

Qui s'appelle la règle qui détermine la portion des phase :

# Exercice : Évaluation finale (liste d'exercices)



[solution n°4 p.16]

#### 0. Exercice

C'est quoi la phénomène de restauration d'un matériau métallique (Recovery en englais)

- O réarrangement des grains
- O réarrangement des dislocations

#### 0. Exercice

La recristallisation dans les matériaux métalliques est

 $\hfill \Box$  Une germination des petits grains suivie par une croissance

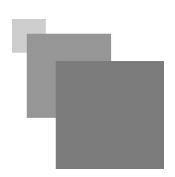
☐ Formation et migration des joints à grandes angles (HAGB)

☐ Formation de joints de grains

#### 0. Exercice

La transformation eutectique est

# Solutions des exercices



> Solution n°1 Exercice p. 11

Définir en bref le terme 'Phase' :

c'est un domaine du matériau caractérisé par une structure et par un arrangement atomique identique

> **Solution** n°2 Exercice p. 11

Définir en bref le terme 'Composant' :

C'est un corps pur, qui peut être simple (Ag, Cu, Mg ...) ou être un composé chimique (H2O, Al2O3, SiO2 ...).

> **Solution** n°3 Exercice p. 11

Qui s'appelle la règle qui détermine la portion des phase :

Règle de bras de Levier

> Solution n°4 Exercice p. 12

Exercice

C'est quoi la phénomène de restauration d'un matériau métallique (Recovery en englais)

- O réarrangement des grains
- réarrangement des dislocations

Exercice

La recristallisation dans les matériaux métalliques est

- ☑ Une germination des petits grains suivie par une croissance

Exercice

La transformation eutectique est

Le liquide se transforme en deux phases solides (alpha et bita à titre exemple)