

Série n°12 – 15 mai 2025
Diagrammes de phases

Exercice 1 :

Répondez par vrai ou faux aux questions suivantes :

- | | Vrai | Faux |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. De l'eau pure coexistant avec de la glace pure est un système biphasé, mais monoconstitué. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| b. La transition glace-eau (fusion) est indépendante de la pression. | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

Elle dépend plus faiblement de la pression que la transition eau-vapeur, mais néanmoins elle en dépend (voir dia 10 du cours).

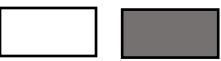
- | | | |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| c. La coexistence de 3 phases pour un système monoconstitué (point triple) n'a lieu qu'à une pression et température fixées. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| d. Au point de fusion d'un corps pur, les énergies libres molaires du solide et du liquide sont égales. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| e. Dans un système binaire, deux phases en équilibre ont aussi la même énergie libre molaire. | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

C'est faux : l'équilibre de deux phases pour un système binaire implique que les potentiels chimiques de A et de B dans les deux phases sont égaux.

- | | | |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| f. L'énergie libre molaire G^m d'une phase dans un système binaire est donnée par $(\mu_A X_A + \mu_B X_B)$ où $\mu_{A,B}$ sont les potentiels chimiques de A et B, $X_{A,B}$ étant leurs compositions molaires. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| g. Sur un invariant eutectique d'un système binaire, les trois phases coexistent, mais uniquement pour la composition eutectique. | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

Non, les 3 phases coexistent pour toute composition du système binaire. En refroidissant un alliage, la réaction à la composition eutectique est simplement : liquide \rightarrow $(\alpha + \beta)$. Mais pour une composition hypoeutectique ($c-a-d < \text{eutectique}$), on a la transformation : liquide + α primaire \rightarrow $(\alpha + \beta) + \alpha$ primaire, $c-a-d$ liquide + α \rightarrow $(\alpha + \beta)$ si l'on ne distingue pas α primaire du α formé à la réaction eutectique (ce sont les mêmes phases, seule leur morphologie est différente). De même pour une composition hypereutectique ($c-a-d > \text{eutectique}$), liquide + β \rightarrow $(\alpha + \beta)$. Donc, liquide, α et β coexistent bien sur tout le plateau eutectique, même si le point invariant lui-même, liquide \rightarrow $(\alpha + \beta)$, est à composition fixée.

h. Une phase stoechiométrique apparaît comme une ligne verticale dans le diagramme de phases d'un système binaire. 

i. Les liquidus des deux phases d'un système binaire pouvant former un eutectique, ont des pentes de même signe au voisinage de la composition eutectique. 

C'est faux : une des phases a une pente de liquidus négative, l'autre phase ayant une pente de liquidus positive.

Exercice 2 : Règles des phases de Gibbs

On considère un système ternaire, i.e. qui a 3 composants (A, B, C), à l'équilibre.

a. Quelles sont les variables de chacune des phases, hormis la pression et la température ?

Dans chaque phase, il y a 2 variables indépendantes : Si A est le solvant, ces variables sont les compositions (par exemple molaires) des deux solutés : X_B et X_C . La composition X_A est alors donnée par $1 - (X_B + X_C)$.

b. Quelles sont les conditions imposées par la thermodynamique pour qu'il y ait équilibre de deux phases α et β ?

Pour qu'il y ait équilibre, il faut que les potentiels chimiques des composants A, B et C soient égaux dans les deux phases : $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$, $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ et $\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta$.

c. Combien de phases peuvent coexister au maximum si l'on a déjà fixé la pression ?

Si N_P est le nombre de phases, le nombre de composants N_C étant fixés à 3, on a $2N_P$ variables (les compositions indépendantes des phases) mais $3(N_P - 1)$ conditions d'équilibre sur les potentiels chimiques. Au final, la pression étant fixée, le nombre de degrés de liberté est donné par :

$$N_{DL} = 1 + 2N_P - 3(N_P - 1) = 4 - N_P$$

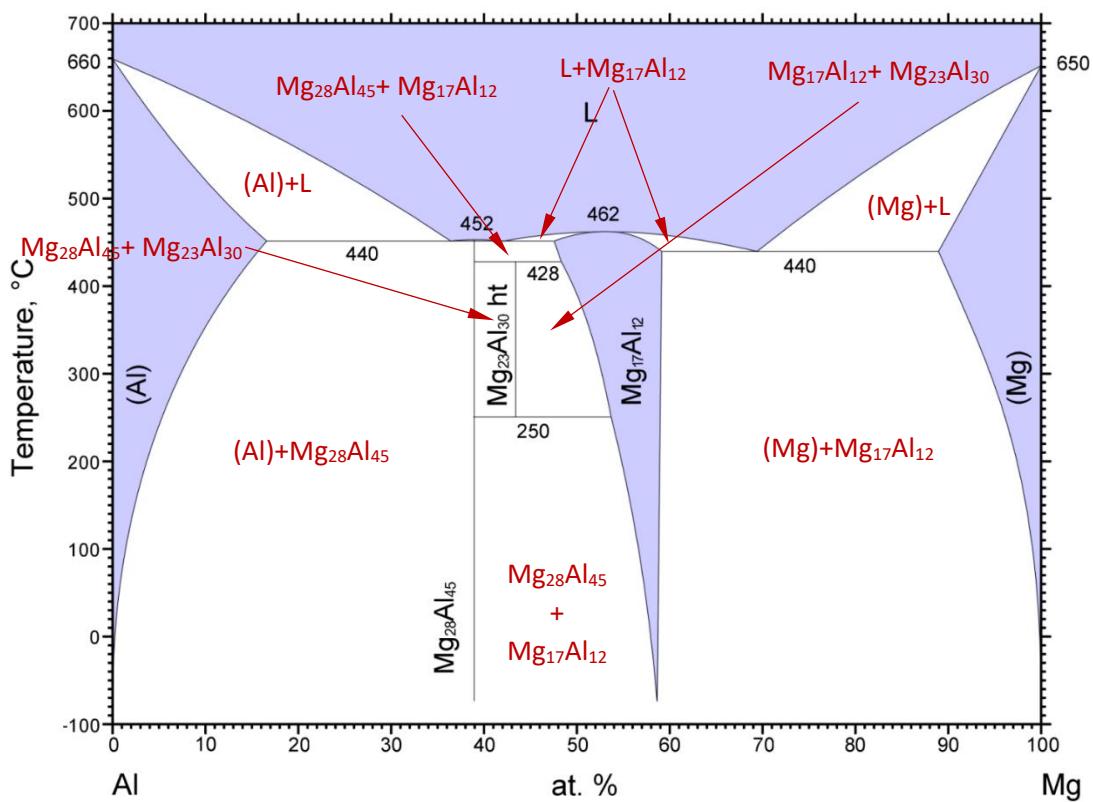
Le nombre maximum de phases N_P est donc égal à 4 (plus de degrés de liberté, invariant).

Exercice 3 : Diagramme de phases Al-Mg

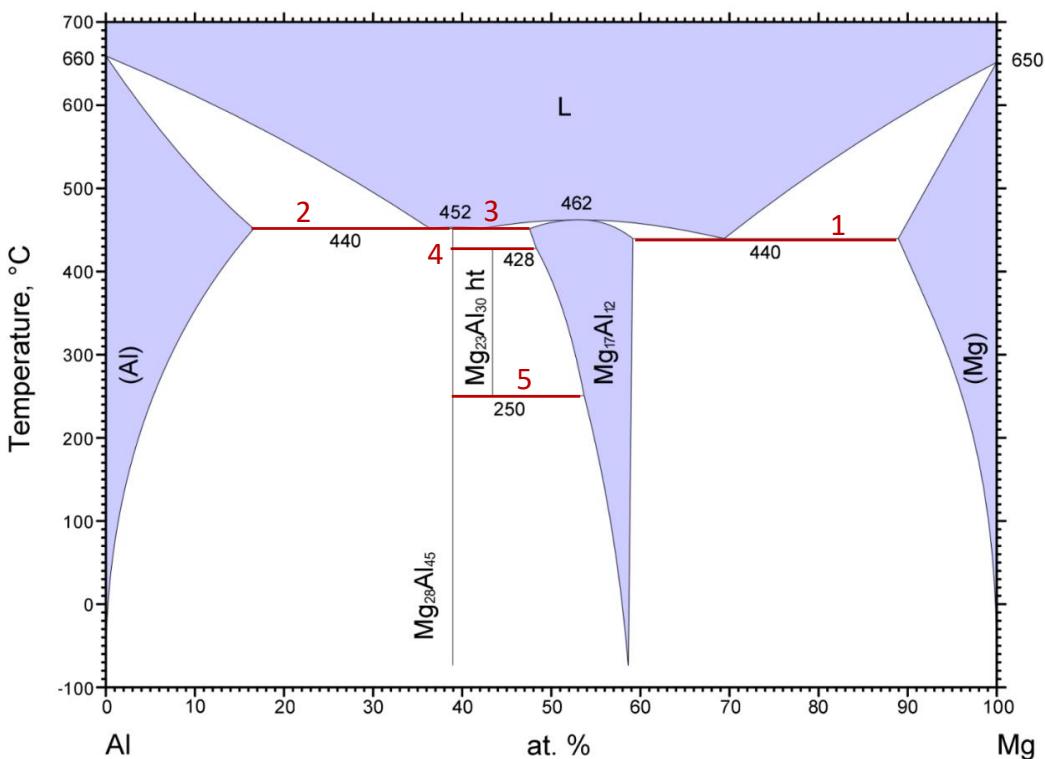
On considère le système binaire Al-Mg dont le diagramme de phases est donné ci-dessous.

a. Identifiez toutes les zones biphasées et mentionnant les phases présentes dans ces zones.

Certaines zones biphasées sont facilement identifiables (par exemple : L + (Al)), mais d'autres sont moins évidentes par la présence de phases stoechiométriques : ces phases (en l'occurrence $Mg_{28}Al_{45}$ et $Mg_{23}Al_{30}$) se présentent comme des droites verticales puisqu'elles ont une composition parfaitement définie ($X_{Mg} = 28/(28 + 45) = 38.4\%$ pour la première et $X_{Mg} = 23/(23 + 30) = 43.4\%$ pour la deuxième). A noter aussi que la phase $Mg_{17}Al_{12}$ est quasiment stoechiométrique à basse température ($X_{Mg} = 17/(17 + 12) = 58.6\%$), mais a un domaine de composition à plus haute température.



- b. Identifiez les 5 invariants : trois eutectiques ($liq \rightarrow sol1 + sol2$), un eutectoïde ($sol1 \rightarrow sol2 + sol3$) et un péritectoïde ($sol1 + sol2 \rightarrow sol3$). Mentionner à chaque fois les transformations qui s'opèrent si l'on traverse ces invariants en baissant la température.



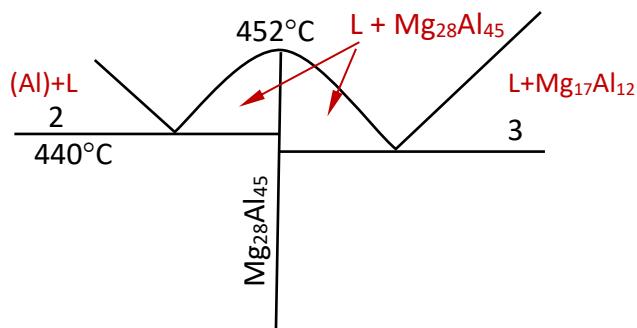
Les 5 transformations associées aux 5 invariants sont les suivantes :

1. Eutectique : $L \rightarrow (Mg) + Mg_{17}Al_{12}$
2. Eutectique (plus de détails traités au point suivant) : $L \rightarrow (Al) + Mg_{28}Al_{45}$
3. Eutectique (plus de détails traités au point suivant) : $L \rightarrow Mg_{17}Al_{12} + Mg_{28}Al_{45}$
4. Péritectoïde : $Mg_{28}Al_{45} + Mg_{17}Al_{12} \rightarrow Mg_{23}Al_{30}$
5. Eutectoïde : $Mg_{23}Al_{30} \rightarrow Mg_{28}Al_{45} + Mg_{17}Al_{12}$

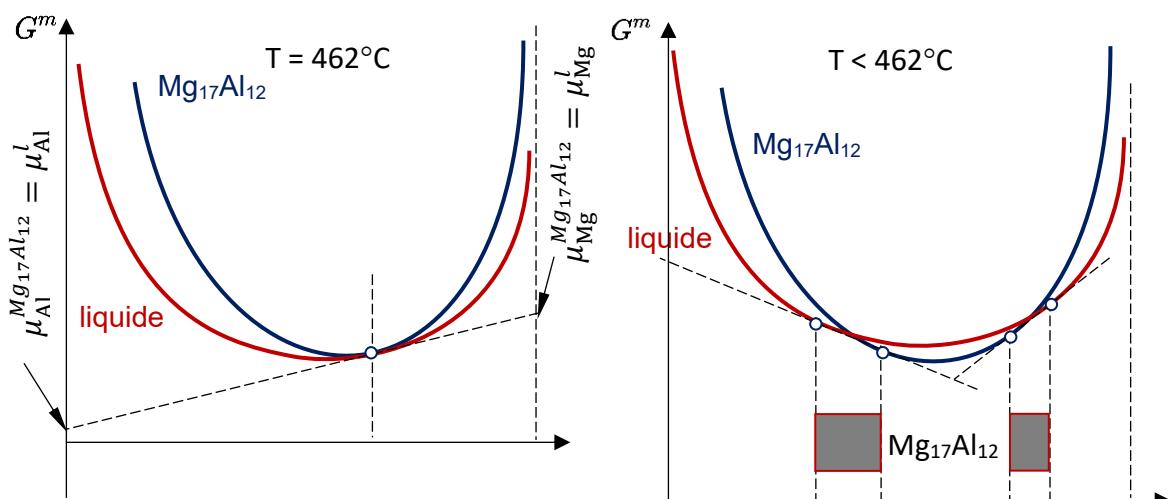
A noter que la phase $Mg_{23}Al_{30}$ apparaît par une réaction péritectoïde à $428^{\circ}C$, puis disparaît par une transformation eutectoïde à $250^{\circ}C$.

- c. La zone 1 marquée d'un rectangle rouge semble violer la thermodynamique car à la température de $440^{\circ}C$ il y aurait 4 phases à l'équilibre : (Al) , $Al_{45}Mg_{28}$, liquide et $Al_{12}Mg_{17}$. Si vous zoomiez cette zone, comment pourrait se présenter le diagramme de phases de cette région ?

L'invariant No 2, à $440^{\circ}C$ est très légèrement en-dessous de $452^{\circ}C$, la valeur mentionnée dans cette zone 1 : c'est le point de fusion de la phase stoechiométrique $Mg_{28}Al_{45}$. Si on zoomait cette région, on aurait donc la situation ci-dessous. Cela fait apparaître deux nouvelles zones biphasées de part et d'autre de cette phase stoechiométrique. A noter que les deux invariants, 2 et 3, n'ont pas nécessairement la même température.



- d. La phase $Mg_{17}Al_{12}$ présente ce que l'on appelle « un point congruent » : pour la composition en ce point (voir zone 2 encadrée en rouge), il n'y a pas de zone biphasée et la fusion s'opère comme pour un corps pur à $462^{\circ}C$. Représentez schématiquement les énergies libres molaires du liquide et de cette phase à la température de $462^{\circ}C$ ainsi que 2 ou 3 °C en-dessous.



Même si la phase $Mg_{17}Al_{12}$ a un certain domaine de composition à haute température, elle a des caractéristiques d'une phase stœchiométrique : La forme de son énergie libre est beaucoup plus convexe que celle du liquide, i.e. une forme de « U » plus resserrée. (Une phase stœchiométrique aurait une forme de « V »). Au point de fusion, les deux courbes G_l^m et $G_{Mg_{17}Al_{12}}^m$ ont un seul point de tangence comme montré à gauche.

Lorsque l'on baisse un peu la température, les courbes montent (à cause du terme $-TS$ dans l'énergie libre), celle du liquide plus rapidement que celle du solide (son désordre, donc son entropie, étant plus grande). Cela fait apparaître deux zones biphasées (rectangles grisés) de part et d'autre de la zone monophasée $Mg_{17}Al_{12}$, comme le montre d'ailleurs le diagramme de phases.

Exercice 4 : Fraction de phases

L'alliage Al – 7% pds Si est fréquemment utilisé en fonderie ou pour souder. On reproduit ici le diagramme de phases de ce système dans sa partie hypoeutectique.

- a. Effectuez la conversion de %at de l'échelle horizontale en %pds (ou %masse), sachant que les masses molaires de Al et Si sont respectivement de 27 et 28 g/mole.

La composition massique de Si est donnée par :

$$C_{Si} = \frac{X_{Si} M_{Si}}{X_{Si} M_{Si} + X_{Al} M_{Al}} = \frac{28 X_{Si}}{28 X_{Si} + 27(1 - X_{Si})} = \frac{28 X_{Si}}{X_{Si} + 27}$$

- b. En assimilant les liquidus et solidus de (Al) à des droites, aidez-vous du graphique pour déduire l'équation décrivant (en fraction massique) les compositions du liquide et du solide (Al) dans cette zone biphasée.

Pour le liquidus, on a deux indications : à 0%Si, on a le point de fusion de Al pur, soit 660°C et sur l'eutectique (577°C), le diagramme indique $X_{Si} \cong 11.6\%$, soit $C_{Si} = 12\% = 0.12$. Avec ces deux valeurs, on peut trouver les coefficients A_{liq} et B_{liq} décrivant la composition $C_{liq}(T)$ du liquidus :

$$0 = A_{liq} T_f + B_{liq} \quad \text{et} \quad C_{Si} = A_{liq} T_{eut} + B_{liq}$$

$$\text{D'où : } A_{liq} = C_{Si} / (T_{eut} - T_f) = -1.45 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad \text{et} \quad B_{liq} = -A_{liq} T_f = 0.954$$

On procède de même pour le solidus, en remarquant que la composition à l'eutectique est 1.3%, soit $C_{Si} = 1.35\% = 0.0135$. Avec les mêmes expressions que ci-dessus, on trouve :

$$A_{sol} = C_{Si} / (T_{eut} - T_f) = -1.626 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad \text{et} \quad B_{sol} = -A_{sol} T_f = 0.107$$

- c. Trouvez la température de liquidus pour l'alliage Al – 7% pds Si.

On utilise l'équation décrivant le liquidus pour trouver la température du liquidus T_{liq} de cet alliage soit :

$$0.07 = A_{liq} T_{liq} + B_{liq} \quad \text{soit} \quad T_{liq} = (0.07 - B_{liq}) / A_{liq} = 611.5^\circ C$$

d. Faites un bilan de soluté pour déduire la fraction de solide (Al) pour toute température comprise entre la température eutectique (577 °C) et le liquidus.

Le bilan de soluté (silicium) massique entre 577°C et 612°C s'exprime par la loi des leviers :

$$f_s(T) = \frac{C_{liq}(T) - C_0}{C_{liq}(T) - C_{sol}(T)} = \frac{A_{liq}T + B_{liq} - C_0}{(A_{liq} - A_{sol})T + (B_{liq} - B_{sol})}$$

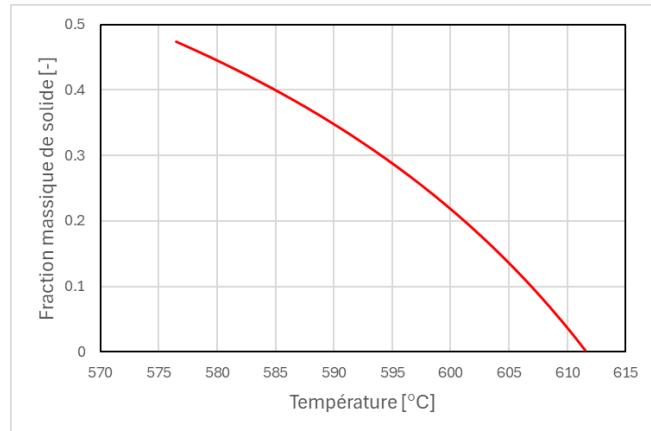
Cette fonction est représentée ci-contre.

e. Quelle sont les fractions de (Al) et de liquide juste avant de passer la température eutectique, i.e. à (577 +0.1) °C ? Quelle est alors la situation à (577-0.1) °C ?

A la température eutectique, l'expression trouvée ci-dessus donne : $f_s(577) = 47\%$.

Cette valeur aurait bien sûr pu être directement déduite par la règle des leviers

à cette température, soit $(12\%-7\%)/(12\%-1.35\%)$. Mais l'intérêt de cette question est de montrer que $f_s(T)$ n'est pas une relation linéaire, quand bien même les liquidus et solidus ont été approximés par des droites, comme on peut le voir sur le graphique ci-dessus.



Juste en-dessous de l'eutectique, tout est solidifié. Si on imagine que le liquide restant, soit 53%, forme un eutectique (Al+Si) « indépendant » de la phase (Al) **primaire** déjà formée, la répartition d'environ 50% de phase (Al) et 50% d'eutectique (Al+Si) permet de comprendre la microstructure que l'on peut voir sur la dia No 35 du cours.

