

Les métaux pour le GC
Mercredi 7 Mai 2025

Alliages

Diagrammes de phase (ddp)

Loi des leviers

Un changement de phases: la solidification

Métal pur et alliages

Les métaux purs sont malléables (mous, doux, facilement déformables) et présentent des limites élastiques très faibles.

Pour les durcir, on ajoute des éléments d'alliages:

- atomes de tailles similaires: gamme complète de solution solide (miscibilité complète, eg Ag / Au pour joaillerie)
- atomes de tailles différentes: solution solide limitée (α et β)
- atomes de faible affinité : apparition de nouvelles phases telles que des intermétalliques stœchiométriques ou non eg Al₂Cu

La microstructure des alliages apparaît comme composée:

- de **solutions solides** (substitutionnelle, interstitielle ou mixte)
- de nouvelles **phases intermétalliques** (Al₂Cu, Ni₃Al, Fe₃C, WC) présentant de nouvelles structures cristallographiques
- et de **mélange organisé (comme un composite) de ces phases** (structure eutectique ou péritectique).

Le diagramme de phases (ddp)

Le diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) est l'outil thermodynamique qui donne les phases stables dans un mélange AB et permet de comprendre les microstructures et leur impact sur les propriétés mécaniques.

Quelques définitions:

Constituants ou éléments d'alliage: espèces chimiques ajoutées à un corps pur pour en faire un alliage binaire (AB), ternaire (ABC) etc ...

Solvant: élément majeur, par ex dans Al-Cu4.5% pds, Al est le solvant

Soluté: élément (s) mineur (s), Cu dans Al-Cu4.5% pds.

Phase: ensemble d'atomes dans le même état (vapeur, liquide ou solide) et la même structure cristalline (motif + réseau) pour les solides. Ex, Al liquide, austénite γ , (Al) solution solide (ss) d'un autre atome dans Al...

Solution solide (ss): phase solide qui peut accepter plus ou moins d'éléments d'alliage (**solubilité**) sans changer sa nature cristalline, laiton = (Cu) = ss de Zn dans Cu.

Système multiphasé: système comprenant plusieurs phases. Ex: ferrite et carbure de fer Fe₃C dans la perlite ou (Al) et Al₂Cu dans un eutectique.

Composé stoechiométrique: composé AxBy où x et y sont fixes. Ex Fe₃C = cémentite

Composé avec domaine d'existence: Composé AxBy où x et y varient autour d'une valeur. Ex Mg_xCu₂ où x varie autour de 1.

Le diagramme d'équilibre des phases

Le diagramme de phases donne pour une composition moyenne C₀ d'un alliage binaire :

- **la nature** de la ou des phases en présence à l'équilibre thermodynamique

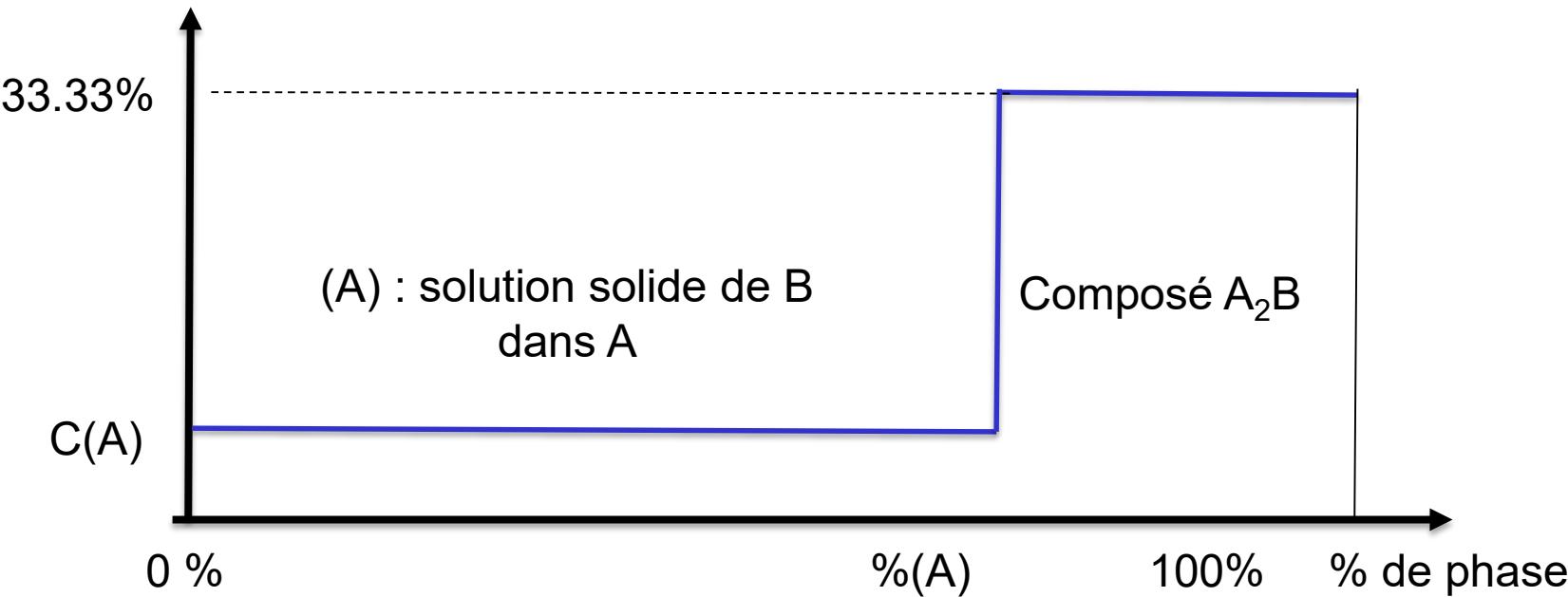
- **la concentration** uniforme dans chaque phase

- et **la proportion** de chaque phase

en fonction de la température T et de la pression P (souvent on fixe P = 1 atm).

Exemple: Alliage AB à Co en B à T et sous 1 atm, la phase (A) est en équilibre avec la phase A₂B. C'est l'état de plus basse énergie qui n'évolue donc pas à T et p.

Concentration atomique en B



Deux diagrammes de phases (ddp) binaires

Le ddp donne la ou les phases en présence à l'équilibre thermodynamique en fonction de la composition c et de la température T , ceci avec $P = 1 \text{ atm.}$.

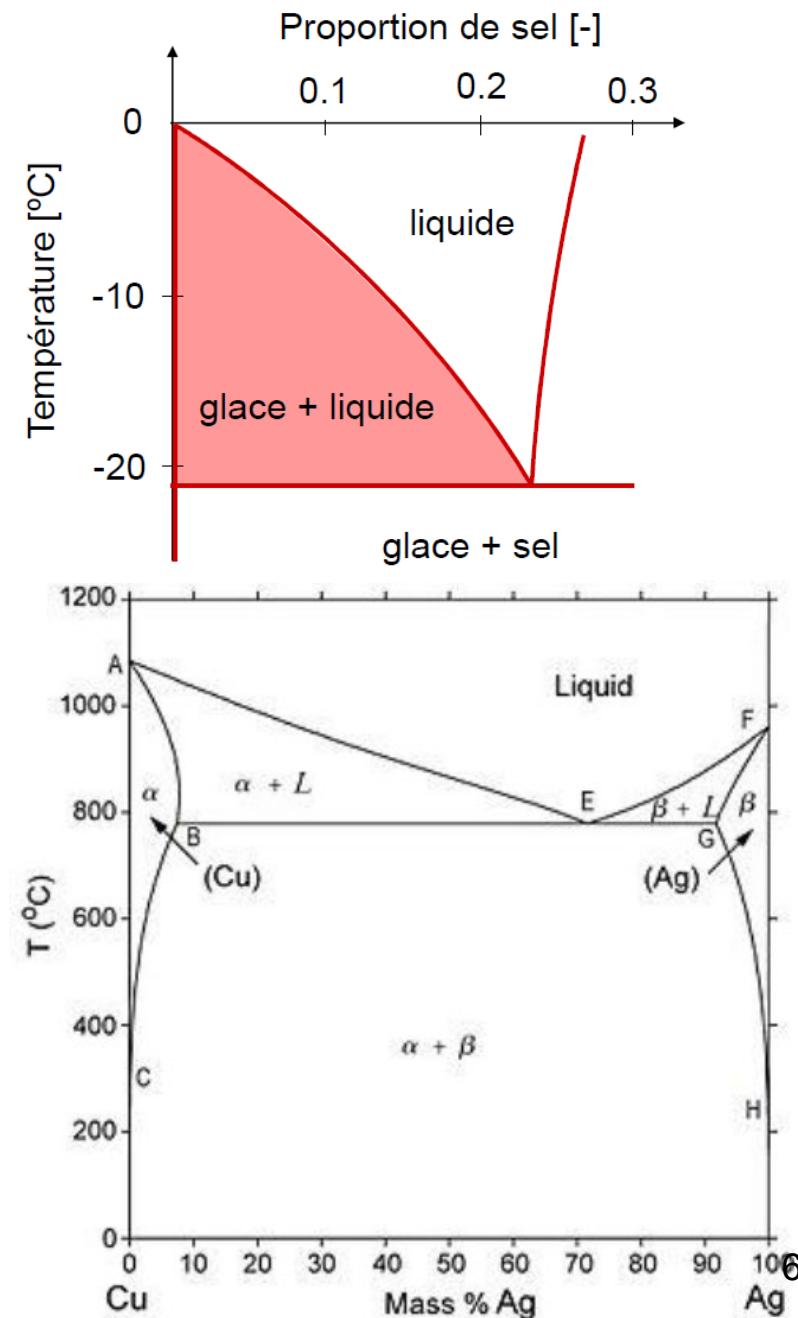
Le diagramme binaire eau-sel

A -10°C , la glace sans sel (solubilité nulle du sel dans la glace) devient un mélange glace + liquide ou même du liquide seul si on ajoute du sel (névasse).

Le diagramme binaire Cu-Ag présente :

- 3 domaines monophasés: liquide, (Cu) ou α et (Ag) ou β .
- 3 domaines biphasés: $\alpha + L$, $\beta + L$ et $\alpha + \beta$.

NB: (Cu) = α -Cu = α = solution solide de Ag dans le cuivre.



Diagrammes de phase binaire (2 éléments)

Variables: T, p, C **uniformes** dans chaque phase et natures des phases (solution solide, liquide, intermétallique, ...)

Variance: nombre de variables indépendantes et nécessaires pour décrire un système thermodynamique (degré de liberté).

Règle de Gibbs: $v = 3 - \phi$ pour un binaire sous 1 atm, $\phi = \text{nbre de phases.}$

La variance est tjs positive donc 3 possibilités pour ϕ :

$\phi = 1$, $v = 2$, T et C varient indépendamment, **domaine monophasé**, sans que la nature de la phase ne change.

$\phi = 2$, $v = 1$, T et C sont liés, **lignes uni-variantes ($T = T(C)$)** dans le diagramme telles que liquidus, solidus, solvus.

Entre ces lignes, **domaines « interdits » qui sont biphasés** (2 phases coexistent). Les compositions de ces 2 phases sont données par les lignes isothermes appelées **conodes**.

Diagrammes de phase binaire (2 éléments)

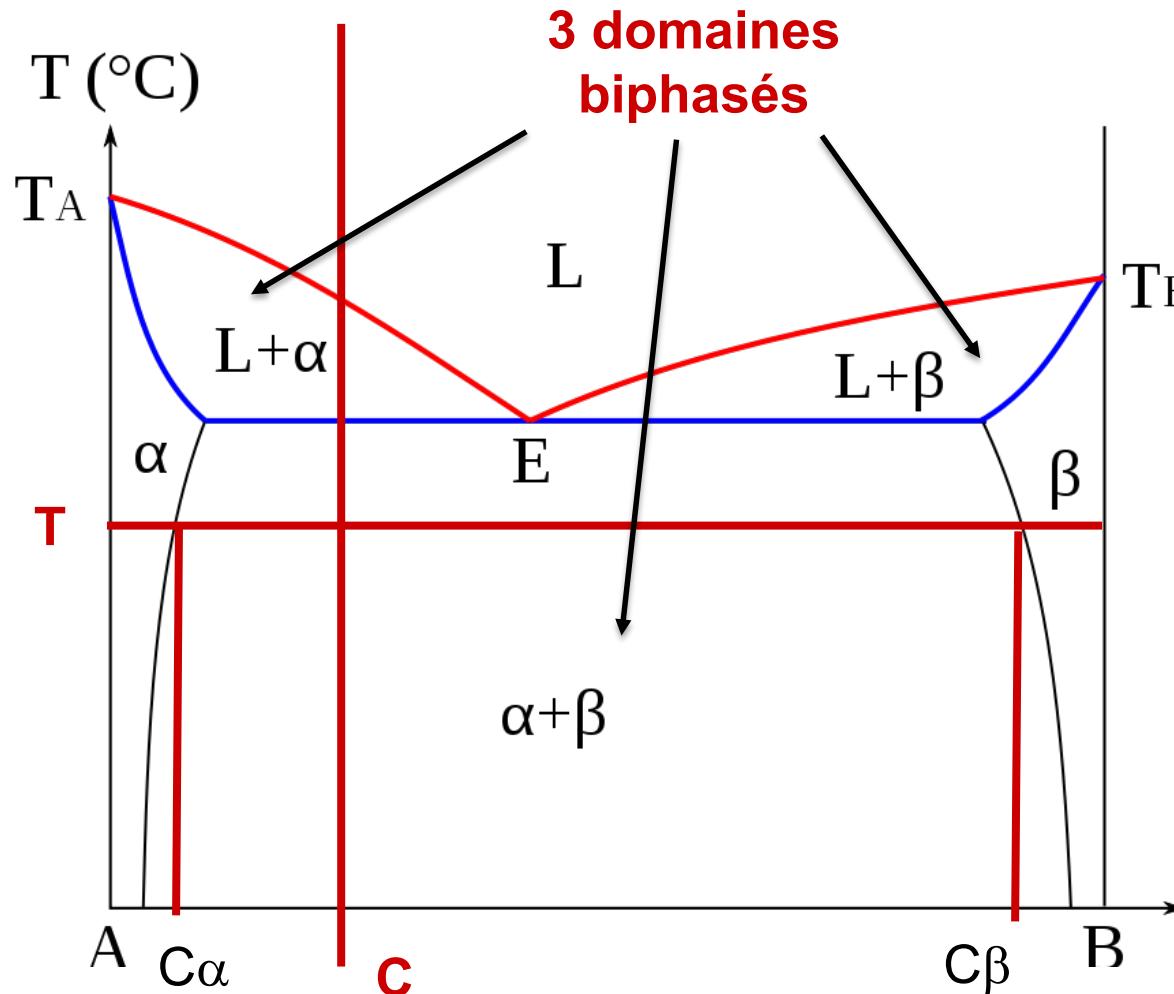
$\phi = 3$, $v = 0$, point triple (ex. point eutectique), T et C sont fixés (invariant).

Autour d'un point triple, une phase doit disparaître qd T diminue, d'où 4 transformations (réactions) pour un binaire:

TABLE II-2 – Typologie et terminologie des points triples.

Nom du point triple	Réaction lors du refroidissement	Apparence schématique sur un diagramme de phase
Eutectique :	$L \longrightarrow \alpha + \beta$	
Eutectoïde :	$\alpha \longrightarrow \beta + \gamma$	
Péritectique :	$L + \alpha \longrightarrow \beta$	
Péritectoïde :	$\alpha + \beta \longrightarrow \gamma$	

Dans un domaine biphasé, le ddp donne la nature et la composition des deux phases en présence.

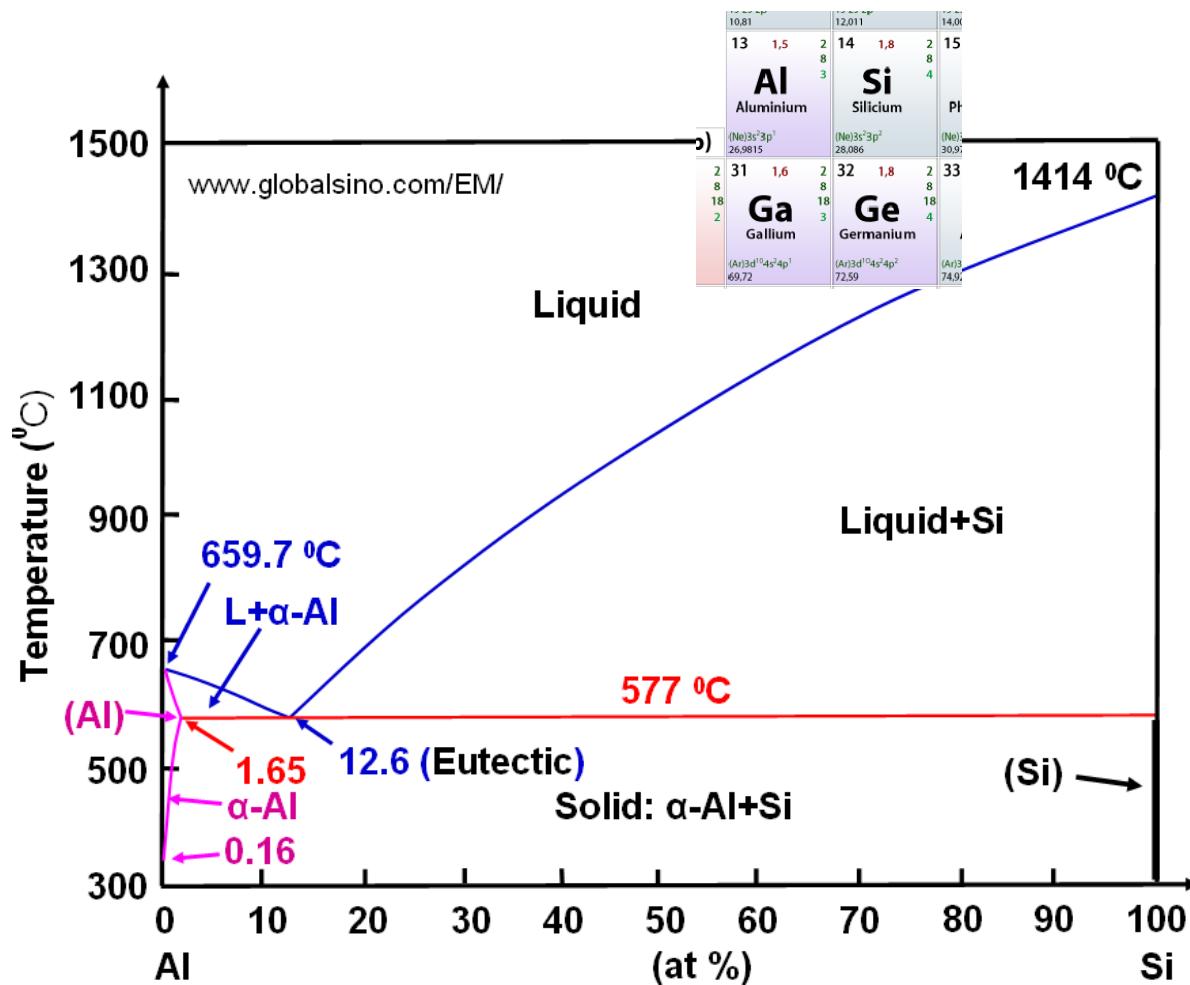


A la temp. T et pour la composition C , un mélange de α à la composition $C\alpha$ et β à la composition $C\beta$ est présent. Aucune phase n'est à la composition C !

(les proportions de α et β seront données par la règle des leviers).

NB: la solubilité de B dans A croît puis décroît avec la température

Diagramme de phase eutectique : exemple Al-Si sous 1 atm.



La ligne bleue en dessous du domaine liquide s'appelle **le liquidus**.

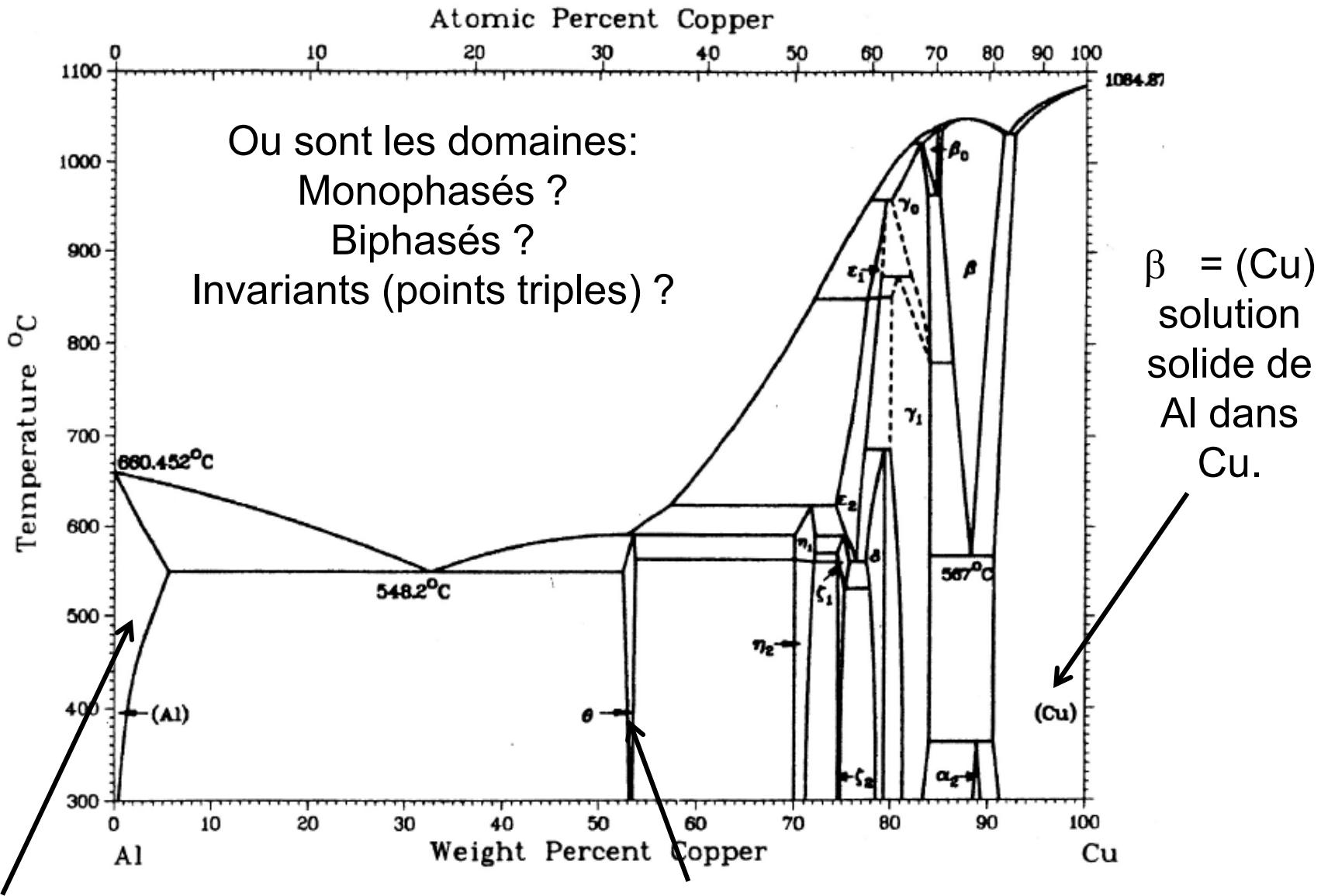
La ligne qui sépare un domaine solide avec un domaine biphasé où le liquide est présent s'appelle **le solidus**.

La ligne entre des domaines solides mono- et biphasés s'appelle **le solvus**.

La ligne rouge eutectique est un invariant.

NB: La solubilité de Al dans Si est nulle. La solubilité de Si dans Al vaut 1.65 %at.

Un exemple: le diagramme de phase binaire Al-Cu



$\alpha = (\text{Al})$ solution
solide de Cu dans Al.

$\theta = \text{Al}_2\text{Cu}$ a un
domaine d'existence

Un exemple: le diagramme de phase binaire Al-Cu

13 phases intermétalliques non stœchiométriques

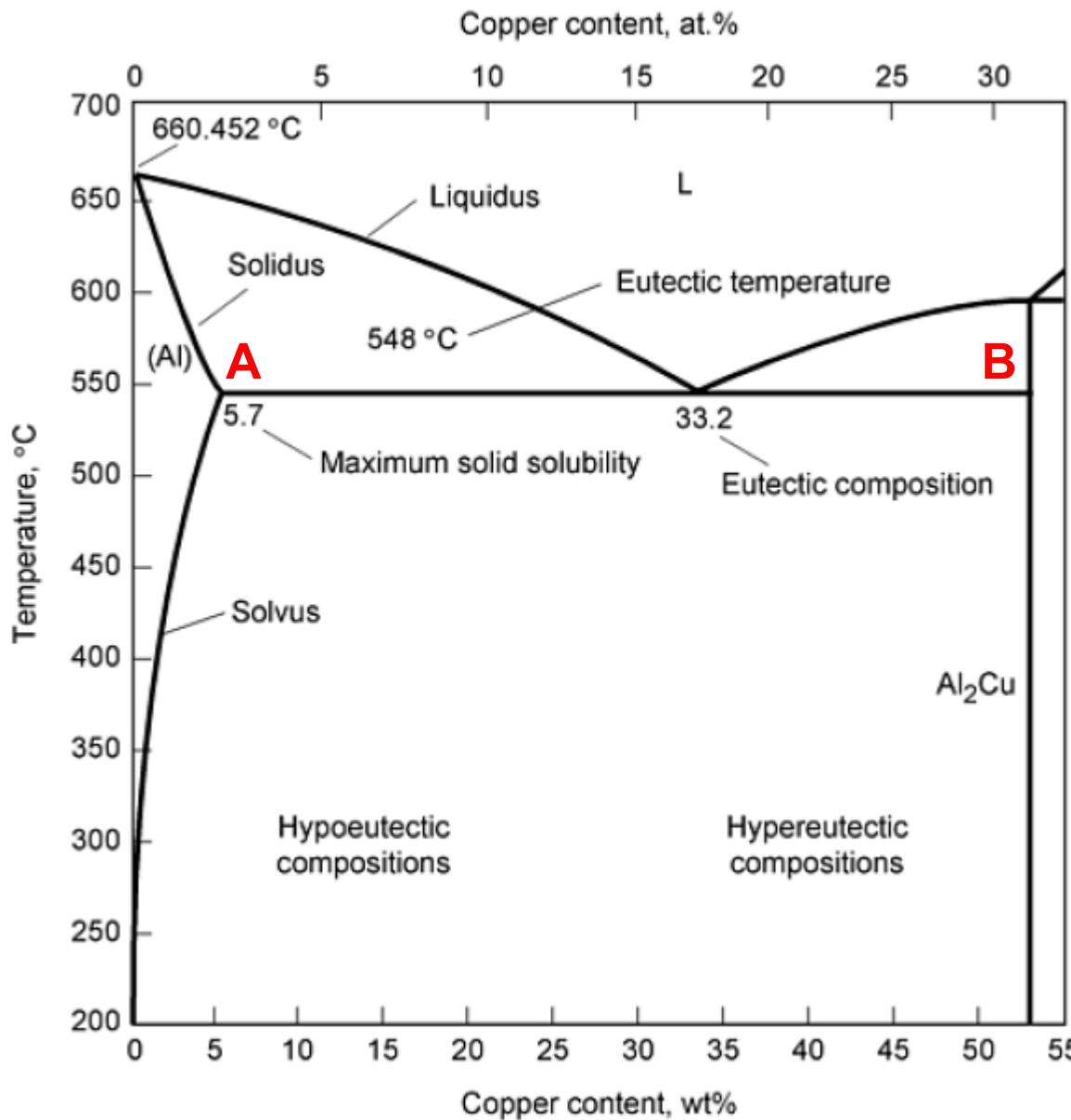
En général, ces phases sont évitées car elles sont fragiles.

Phase	Composition [%pds Cu]
(Al)	0 à 5.65
θ	52.5 à 53.7
η_1	70.0 à 72.2
η_2	70.0 à 72.1
ζ_1	74.4 à 77.8
ζ_2	74.4 à 75.2
ε_1	77.5 à 79.4
ε_2	72.2 à 78.7

Phase	Composition [%pds Cu]
(suite)	
δ	77.4 à 78.3
γ_0	77.8 à 84
γ_1	79.7 à 84
β_0	83.1 à 84.7
β	85.0 à 91.5
α_2	88.5 à 89
(Cu)	90.6 à 100

Diagramme de phase eutectique entre (Al) et Al₂Cu

Al et Cu ont peu d'affinité et se séparent en deux phases (Al) et $\theta = \text{Al}_2\text{Cu}$



Eutectique: 548°C
33.2 % pds Cu

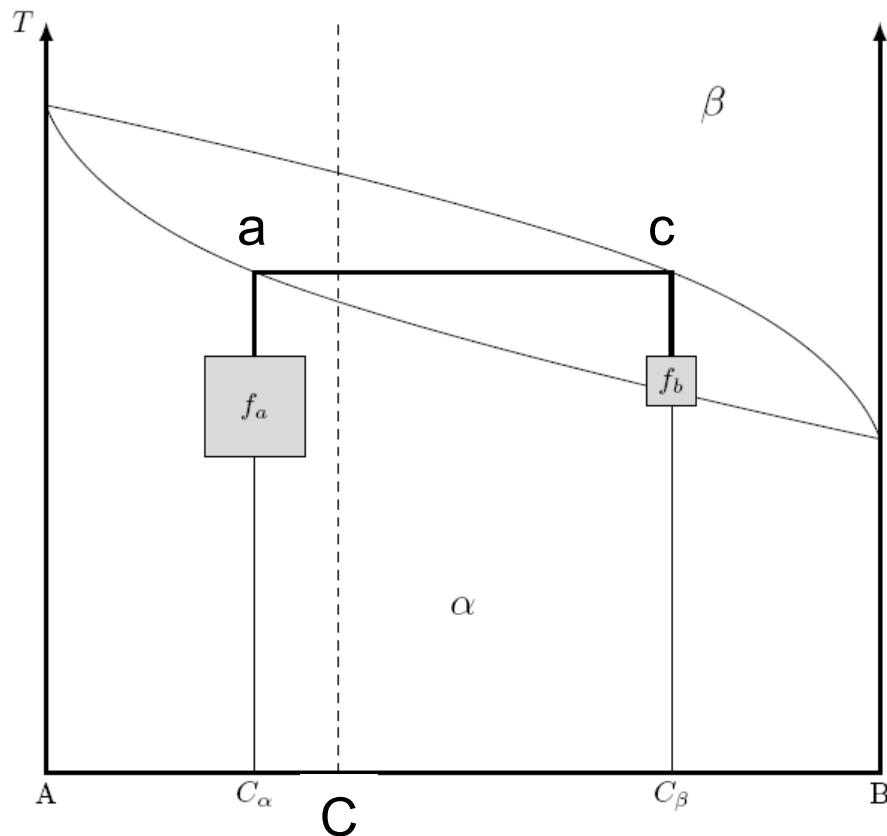
Entre A et B, la réaction
 $L \rightarrow \alpha + \beta$ a lieu quand
T diminue.

NB: θ est supposé stœchiométrique ici et correspond à Al_2Cu 14

Diagramme de phase : règle des leviers

Dans un domaine biphasé, la proportion de phase est donnée par la **règle des leviers ou règle des segments inverses**.

La composition des 2 phases α et β présentes à la température T est donnée par la **conode ac à T** et découle de la conservation globale du soluté.



$$f_\alpha + f_\beta = 1$$

$$C = f_\alpha C_\alpha + f_\beta C_\beta$$

$$f_\alpha = \frac{C_\beta - C}{C_\beta - C_\alpha}$$

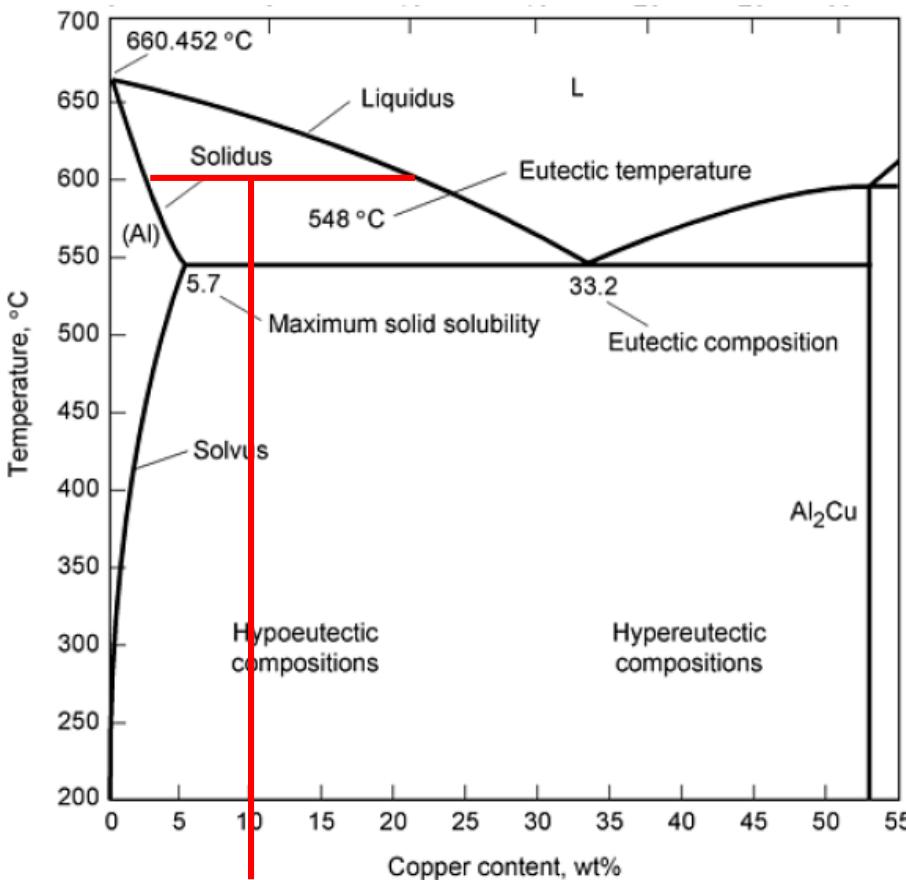
$$f_\beta = \frac{C - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}$$

La règle des leviers (lever rule) est valable à l'équilibre thermodynamique (temps suffisant). Les fractions sont en % pds ou en % molaire/atomique selon l'unité des concentrations C .

Diagramme de phase : règle des leviers

Exemples sur le ddp Al-Cu

À C = 10% pds Cu et 600°C, une phase solide α = (Al) à 2.5% pds Cu coexiste avec une phase liquide à 22% pds Cu.



C = 10 %

$$f_{\alpha} = (22-10)/(22-2.5)$$
$$f_{\alpha} = 61.5 \% \text{ pds}$$

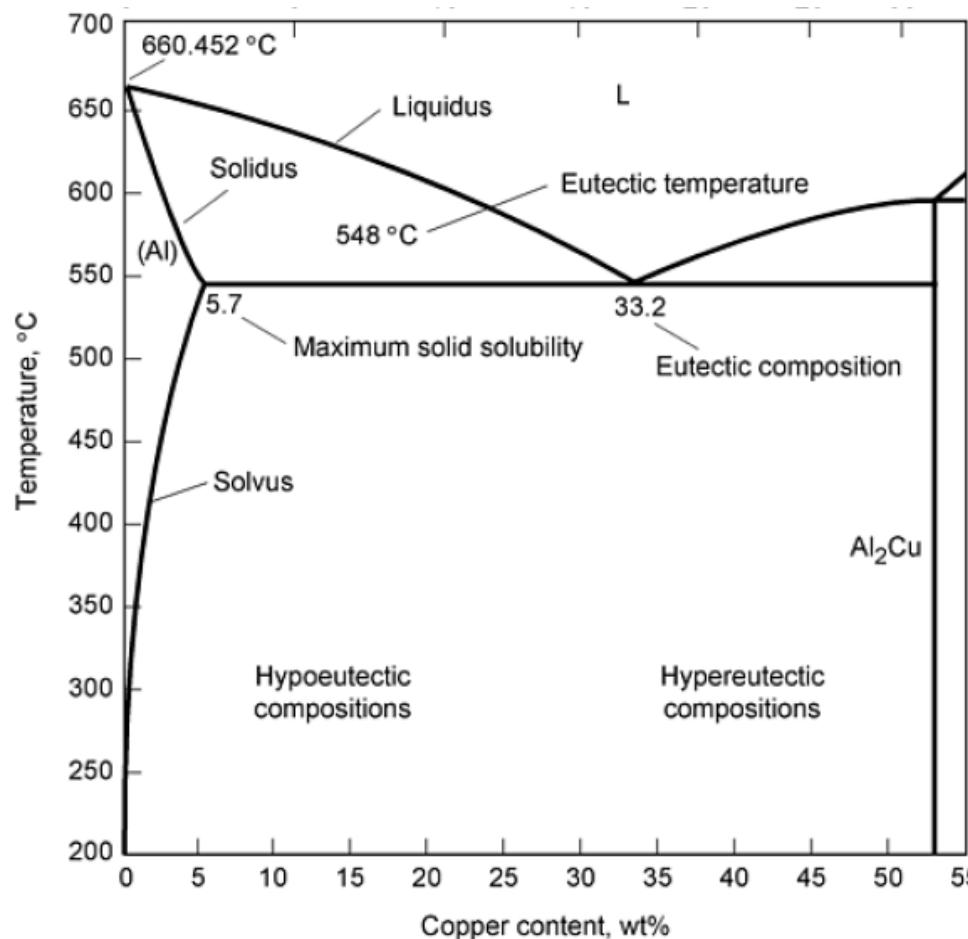
$$f_{\text{liq}} = (10-2.5)/(22-2.5)$$
$$= 38.5 \% \text{ pds}$$
$$(\text{NB } f_{\text{liq}} = 1 - f_{\alpha})$$

Le ddp ne dit rien sur la taille des cristaux et l'arrangement géométrique de ces 2 phases, i.e. sur la microstructure.

Diagramme de phase : règle des leviers

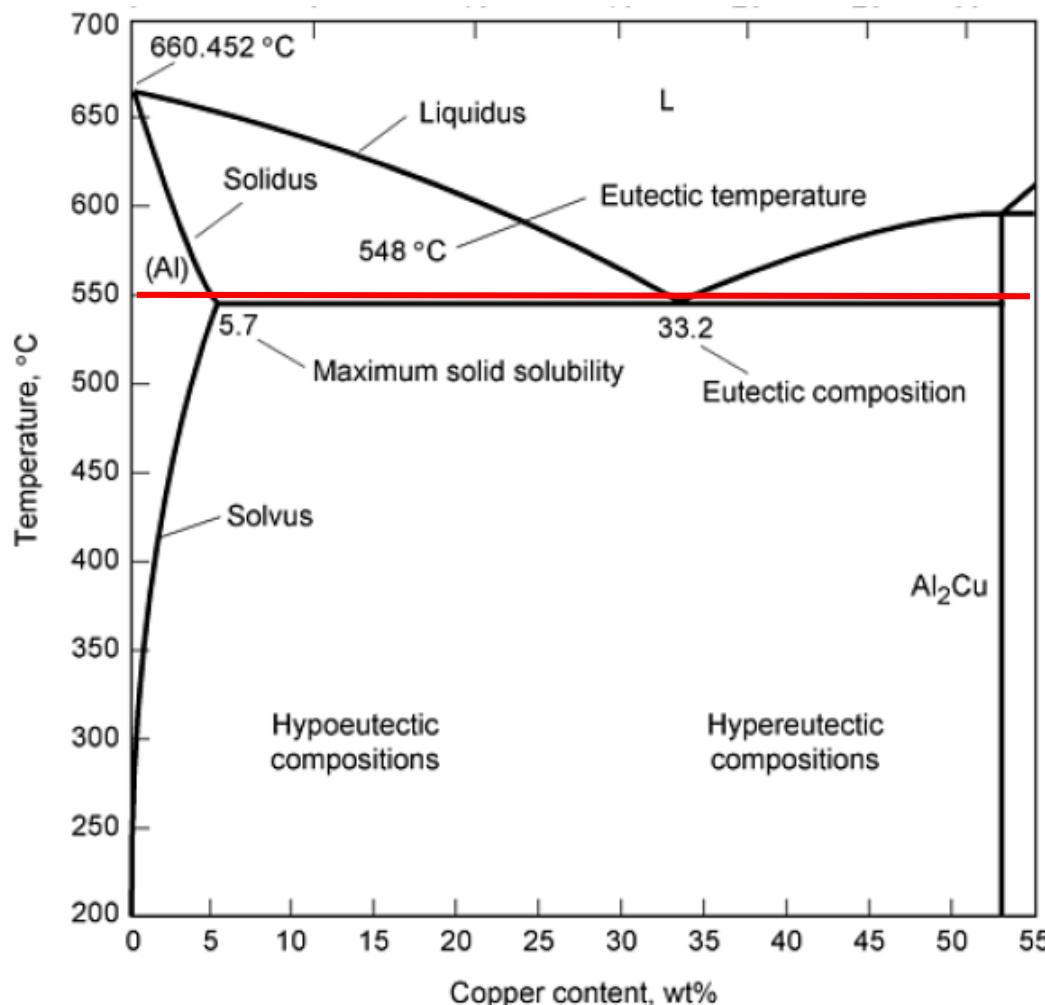
Exo 5a : donner les natures et proportions des phases ainsi que leurs compositions à l'équilibre thermodynamique aux 2 points:

C = 20% pds Cu et 550°C
et C = 45% pds Cu et 300°C.

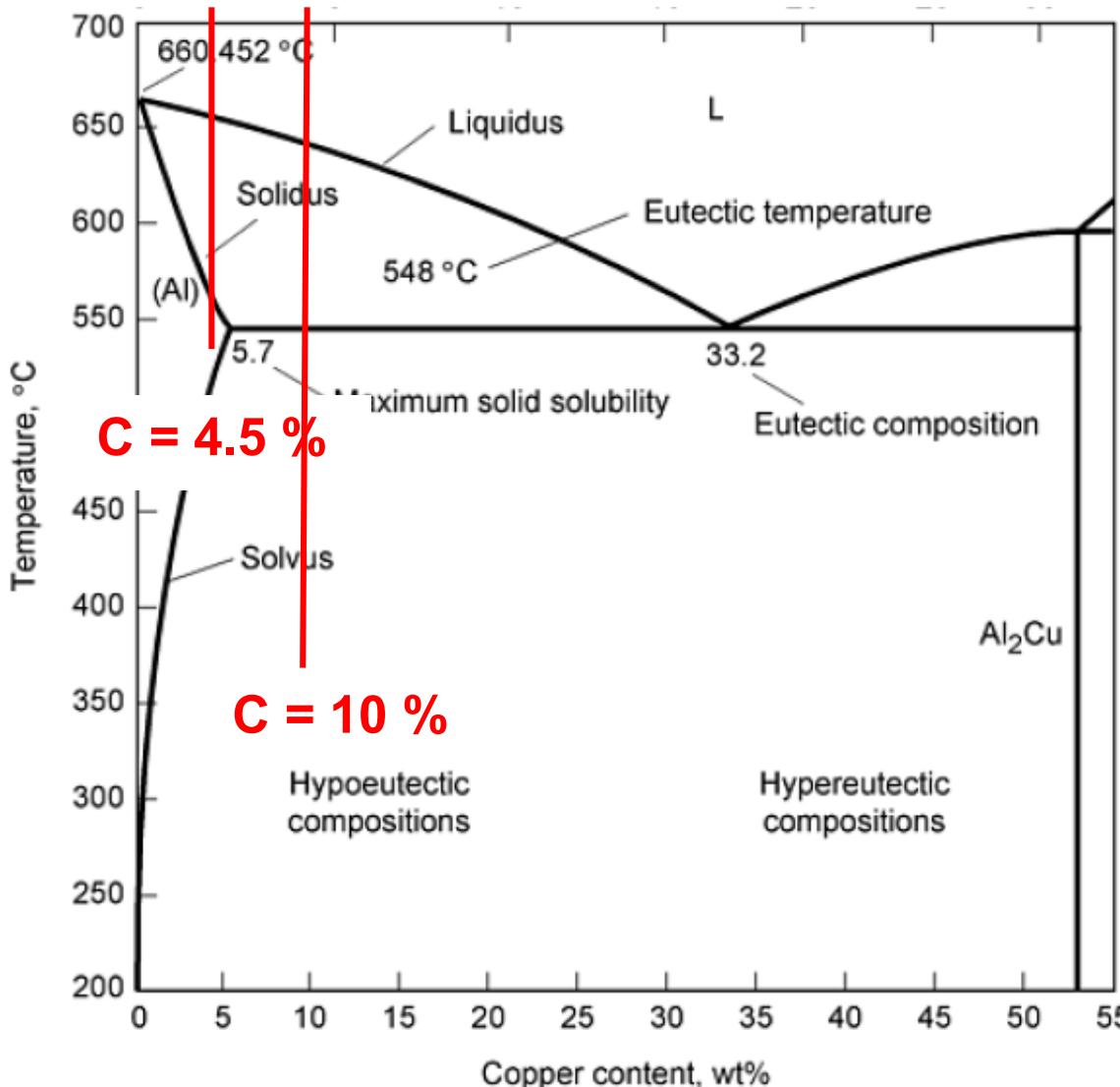


Exo: alliage Al-Cu de composition(s) inconnue(s)

Exo 5b: à $T = 548^\circ\text{C} + \varepsilon$ (juste au dessus de la température eutectique), un alliage Al-Cu est biphasé avec 25% de solide et 75% de liquide. Quelles sont les concentrations possibles en Cu de cet alliage et la nature de la phase solide ?



Solidification d'un alliage Al-Cu de composition hypoeutectique i.e. $C < C_{eut} = 33.2 \text{ wt pct.}$



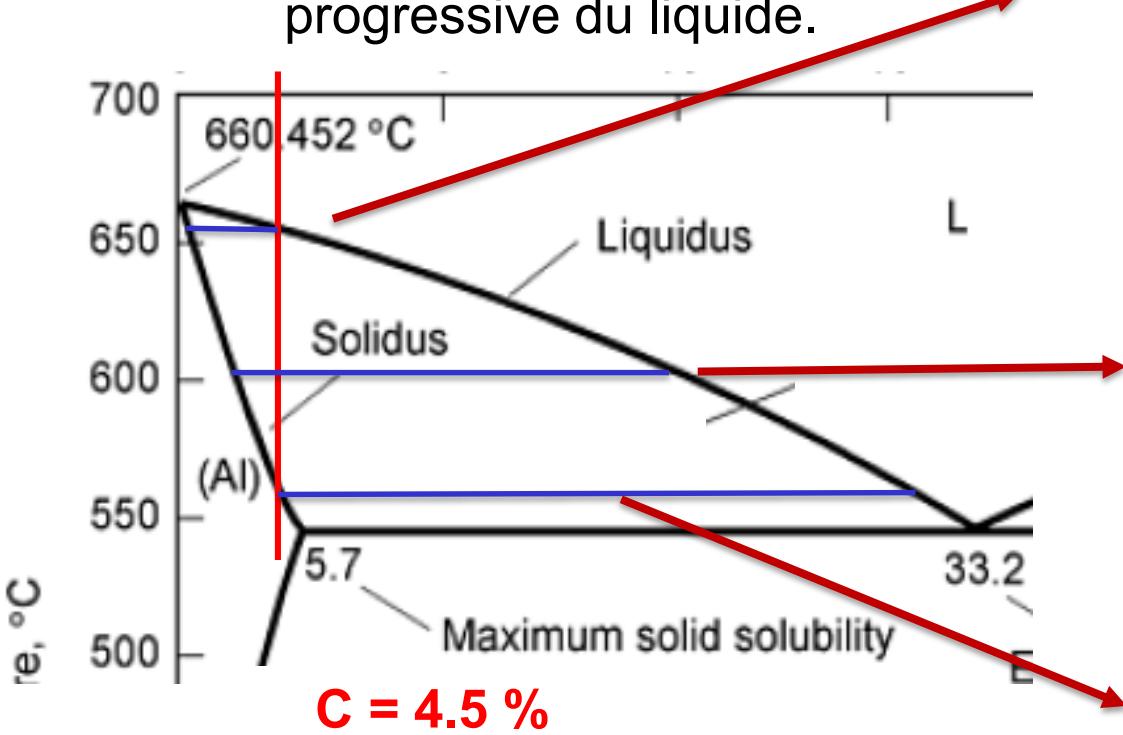
On doit distinguer :
 $C < 5.7 \text{ \%pds}$
et $C > 5.7 \text{ \%pds}$ qui mènera
à la formation d'eutectique,
i.e. de structure $\alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$.

Prenons les deux cas
 $C = 4.5 \text{ \%}$ et $C = 10 \text{ \% pds}$
 Cu.

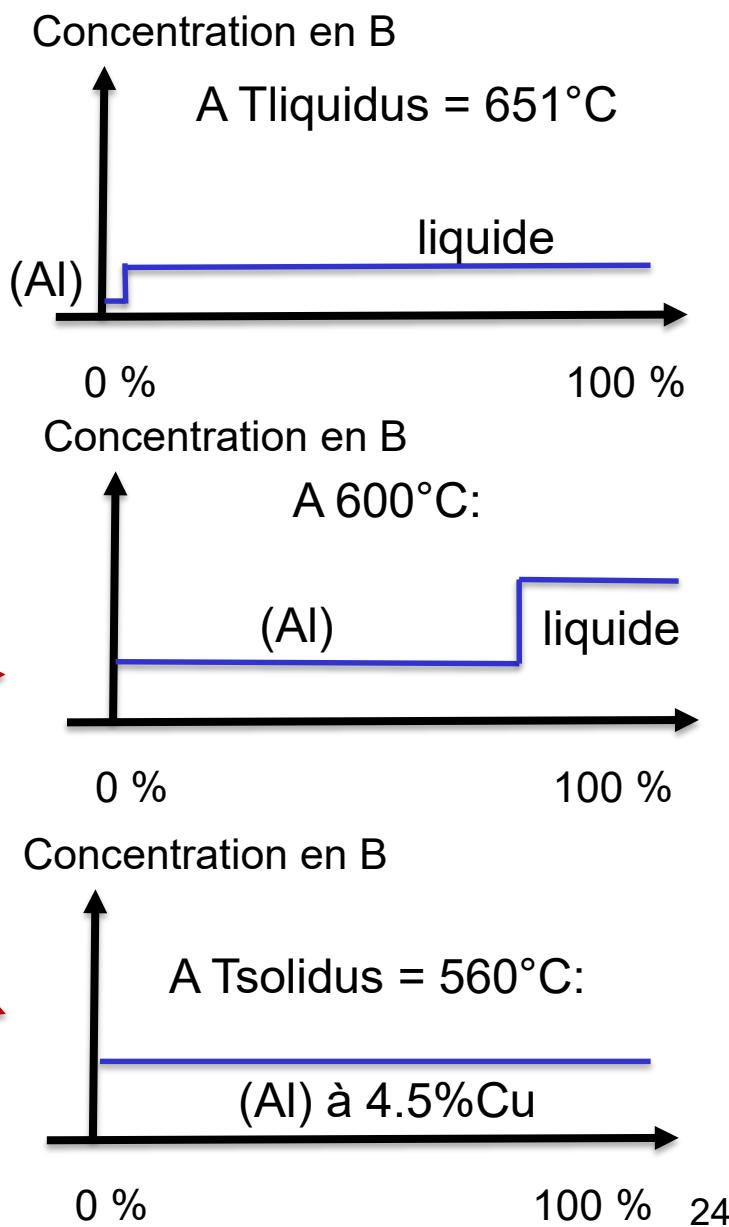
Solidification d'un alliage Al-Cu de composition 4.5 % Cu

A 4.5% pds Cu, la solidification commence à $T_{liq} = 651^\circ\text{C}$ avec l'entrée dans le domaine biphasé L + α

Elle se poursuit avec la croissance de la fraction de (Al) = α et la disparition progressive du liquide.



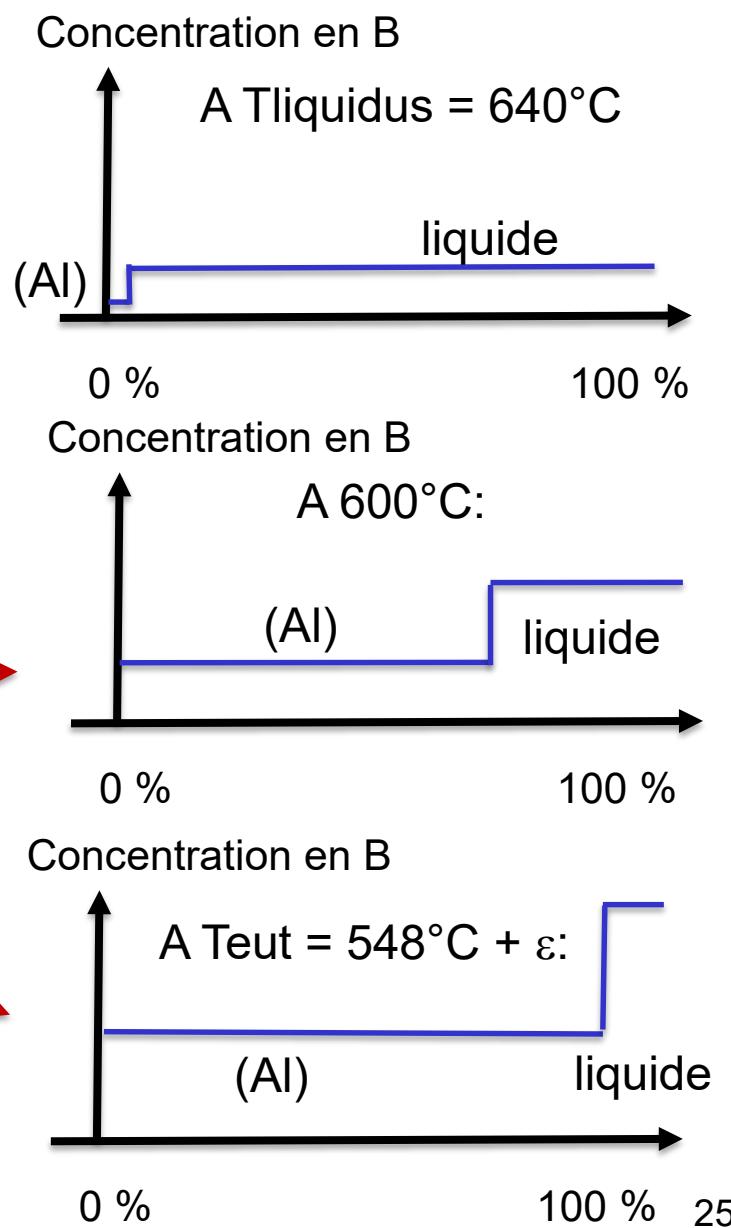
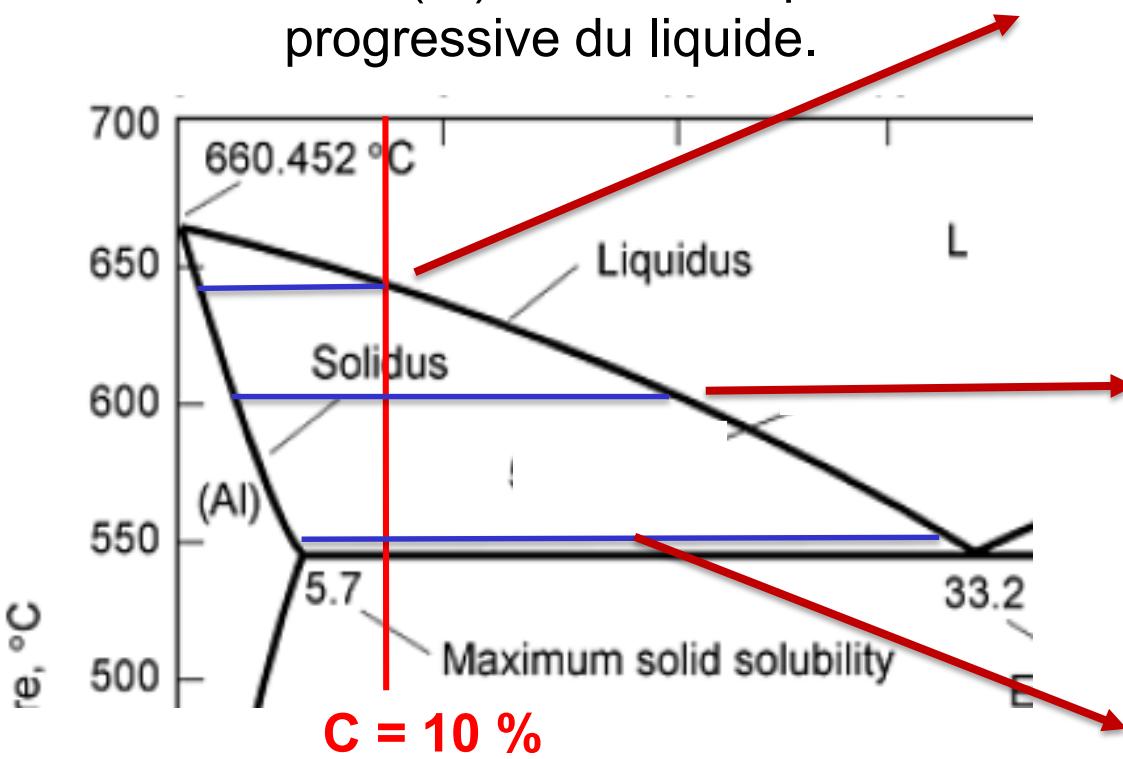
Elle se termine à $T_{sol} = 560^\circ\text{C}$ puisque tout le liquide s'est transformé en solide α .



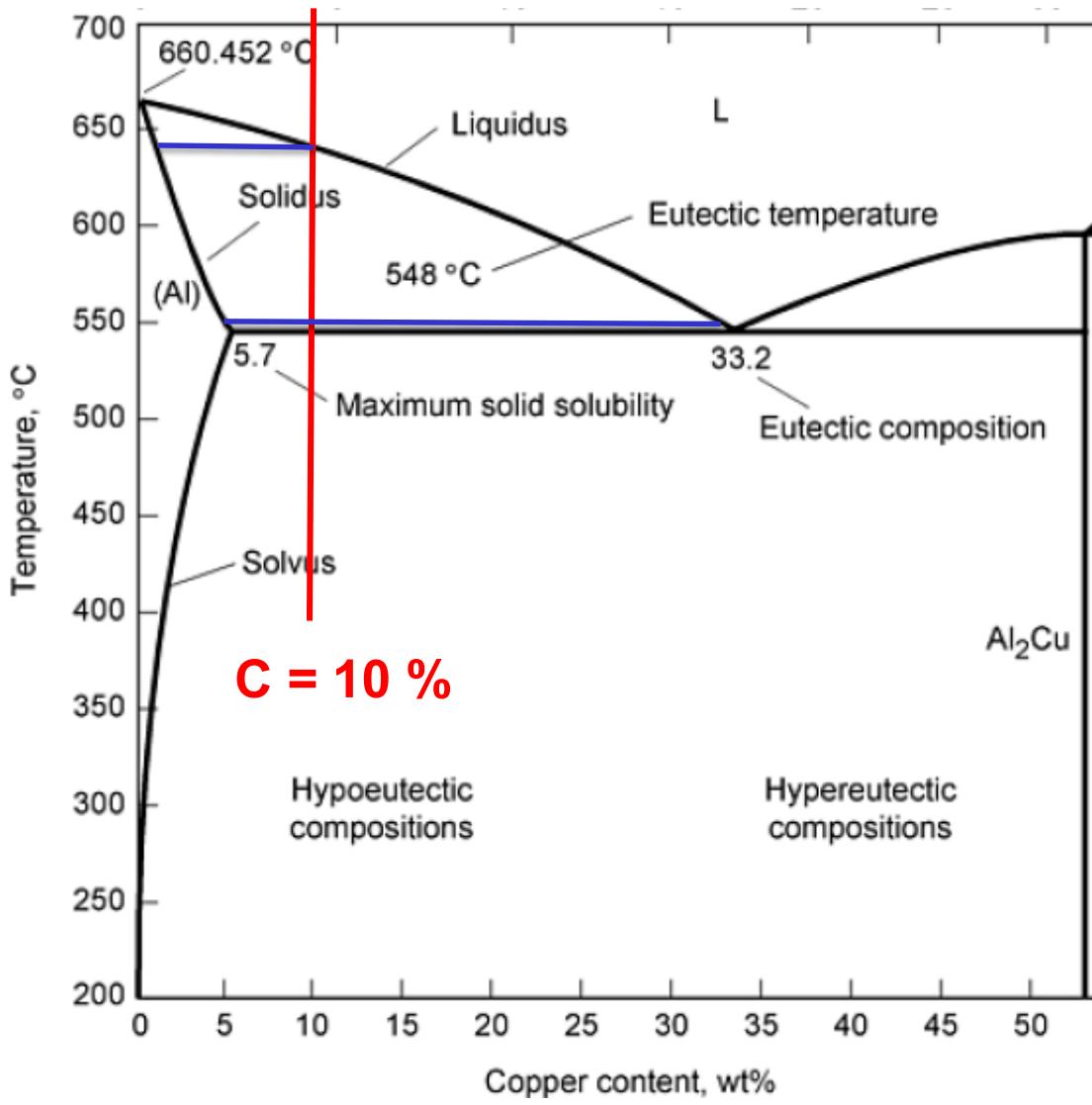
Solidification d'un alliage Al-Cu de composition 10 % Cu

A 10% pds Cu, la solidification commence à $T_{\text{liq}} = 640^\circ\text{C}$ avec l'entrée dans le domaine biphasé L + α

Elle se poursuit avec la croissance de la fraction de (Al) = α et la disparition progressive du liquide.



Solidification d'un alliage Al-Cu de composition 10 % Cu: Formation d'eutectique

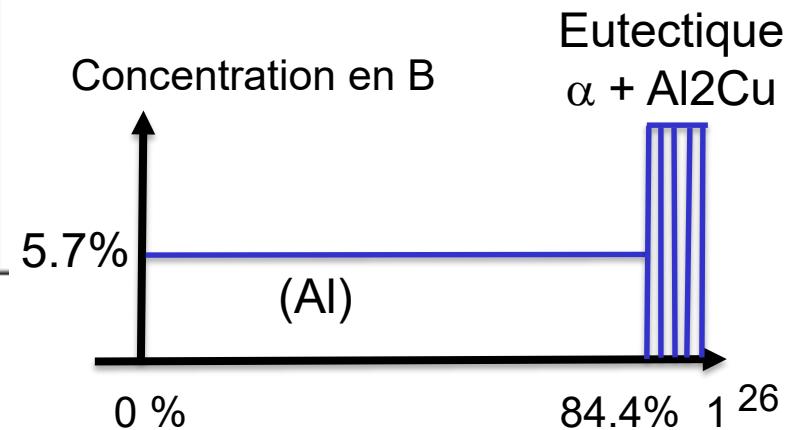


A Teut (548°C) + ε , le solide (Al) coexiste avec du liq. à Ceut = 33.2 % et à fraction fliq = $(10-5.7)/(33.2-5.7)$
 $fliq = 15.6\% (= 1-f\alpha) = feut$

La solidification se termine à Teut par la transformation de ce liquide eutectique en eutectique $\alpha + \beta$.

La réaction donne 15.6% d'eutectique.

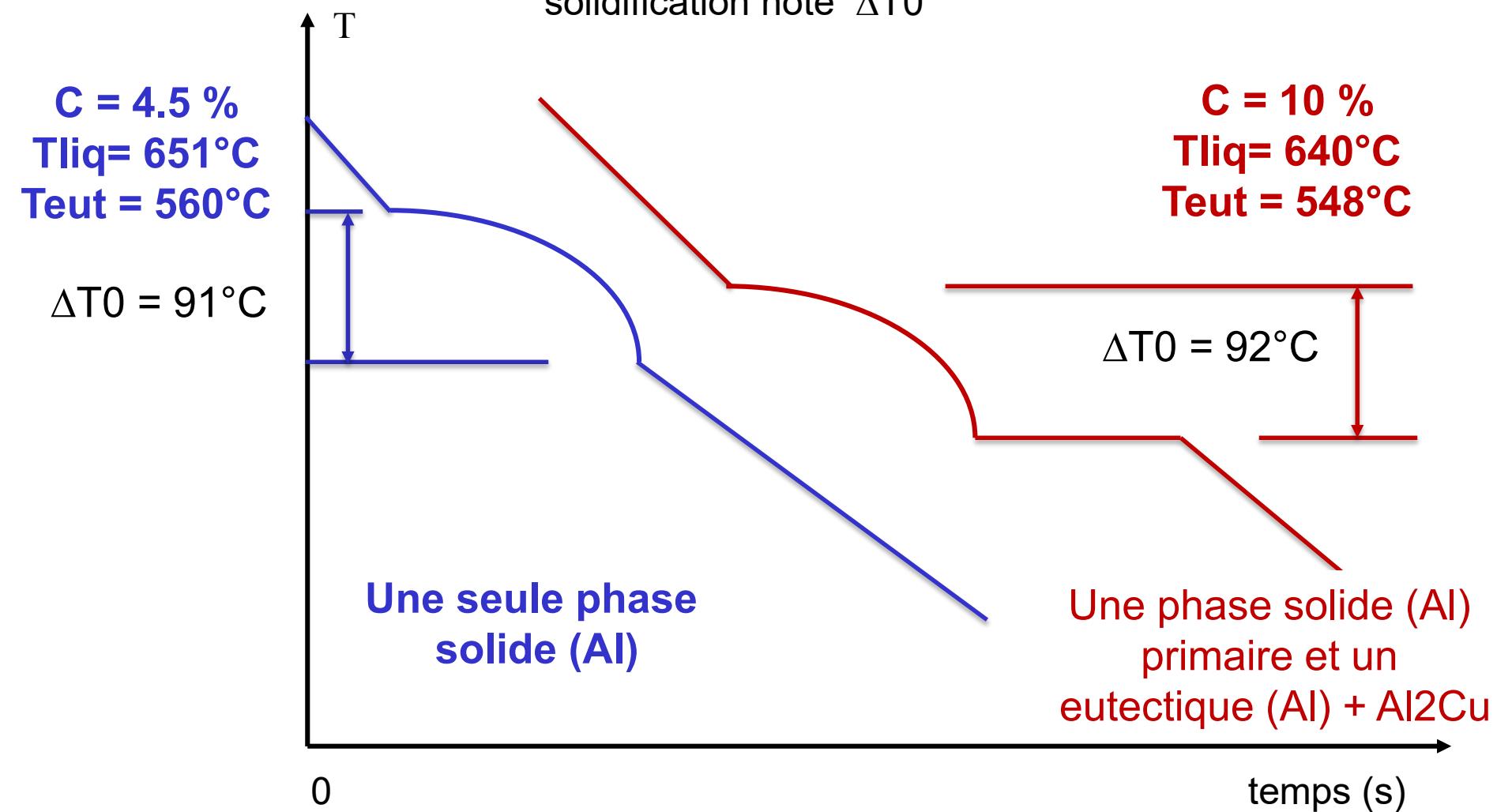
Intervalle de solidification:
 $\Delta T_0 = 640 - 548 = 92^\circ\text{C}$



Solidification de deux alliages Al-Cu : analyse thermique

la solidification est exothermique: rejet de chaleur latente

Un thermocouple est positionné dans un creuset dans lequel est fondu l'alliage puis on coupe le four. Chaque alliage se solidifie sur un intervalle de solidification noté ΔT_0



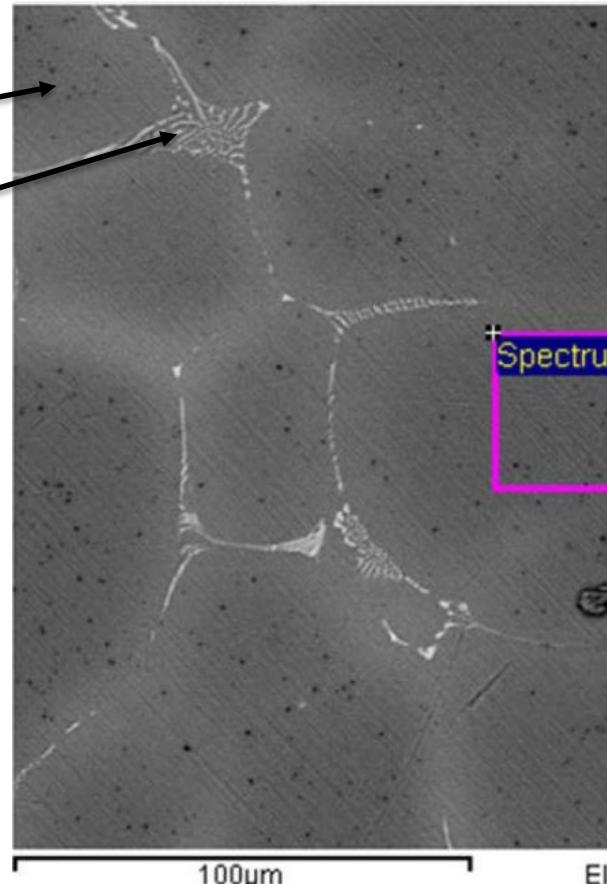
Solidification de deux alliages Al-Cu : microstructure de AlCu10%

Enrobage, polissage, attaque chimique puis observation au microscope.

Enfin, la structure de

AlCu10% est faite:

- de grains primaires α
- entourés d'eutectique lamellaire $\alpha + \theta$.



C = 10 %

Tliq= 640°C

Teut = 548°C

NB: aucune lamelle d'eutectique n'apparaît dans l'alliage à 4.5% Cu.....

Les métaux pour le GC

Lundi 12 Mai 2025

Le diagramme Fe-C et les aciers

La solidification des aciers

La transformation perlitique

Le durcissement composite