

Chapitre 3

Diagrammes d'équilibre

Introduction

Les matériaux utilisés sont rarement purs ou des mélanges parfaitement homogènes, mais le plus souvent sous forme d'alliages. Les états d'équilibre thermodynamique des alliages sont définis par les diagrammes de phases à l'équilibre. Bien que ces états soient rarement atteints dans les matériaux réels, ils correspondent à des états de références vers lesquels les systèmes ont tendance à évoluer.

1. Définitions utiles

Une phase : 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 : un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique (H_2O , Al_2O_3 , SiO_2 ...).

Un alliage : est un matériau obtenu soit par fusion, soit par frittage de deux ou plusieurs éléments. L'addition à un métal pur d'un ou plusieurs éléments (métallique ou non) peut modifier profondément ses propriétés. L'acier est un alliage fer-carbone.

2. Règle de phase

Soit un alliage composé de n métaux avec ϕ nombre de phases à pression constante (atmosphérique), on peut définir la variance (le nombre de variable caractérisé du système) par:

$$V = C + n - \phi$$

V : est la variance du système physique en équilibre. C'est le nombre de variables indépendantes ou le nombre de degrés de liberté du système en fonction de ses constituants indépendants. Elle est toujours positive ou nulle, pour avoir un sens physique.

C : est le nombre d'éléments qui constituent l'alliage.

n : est le nombre de facteurs physiques susceptibles d'intervenir dans l'état de l'alliage (température, pression)

ϕ : représente le nombre de phases en présence

3. Solutions solides

Une solution solide est constituée par un mélange homogène de deux éléments différents. L'élément de base A, appelé solvant, forme un réseau de structure α . L'élément B, appelé soluté, passe dans le réseau. Il y occupe les sites interstitiels ou substitutionnels (figure 1).

On a deux types de solution solide :

- En substitution : l'atome étranger remplace un des atomes du cristal.
- En insertion : l'atome étranger se glisse dans les espaces vides, les positions interstitielles, des atomes du cristal.

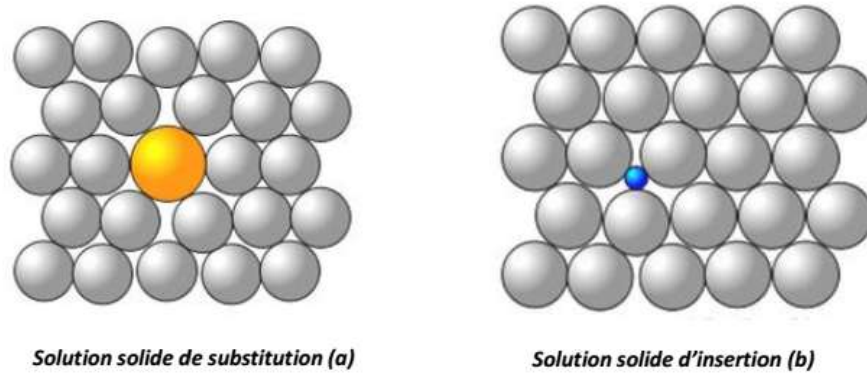


Fig. 1. Solution solide de substitution (a) et d'insertion(b)

4. Diagramme binaires

Pour un système binaire, un diagramme d'équilibre permet de représenter les domaines de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de deux variables, la température et la composition C. (Figure 2)

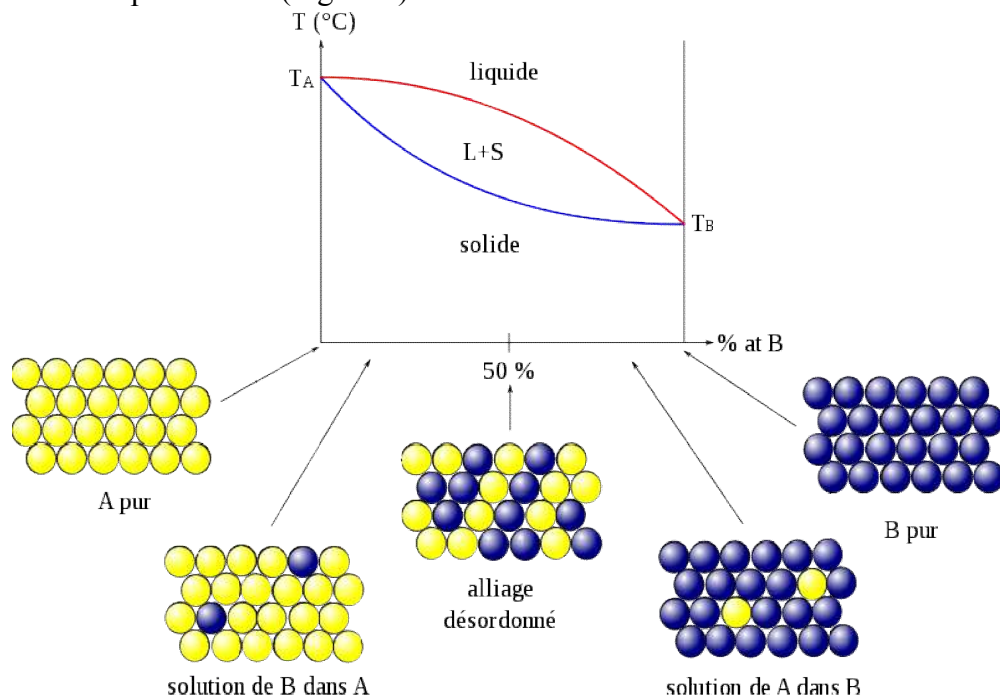


Fig. 2 : Évolution de la structure cristalline selon la composition dans le cas d'éléments à miscibilité totale dans un système binaire

4.1. Solidification

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante, le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : la température de solidification (ou de fusion).

La courbe de refroidissement d'un métal pur, figure 3, présente un palier. Ce palier correspond à la période de coexistence du métal liquide et des cristaux solides déjà formés.

Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.

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. (Figure 3)

Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.

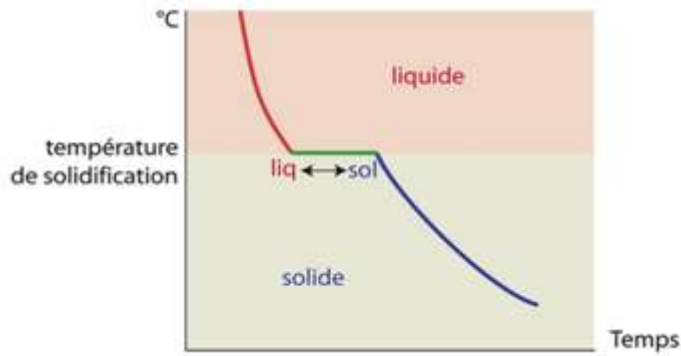


Fig. 3 : courbe de refroidissement d'un métal pur

Lorsqu'on étudie des alliages, les courbes de solidification deviennent beaucoup plus complexes. (Figure 4).

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

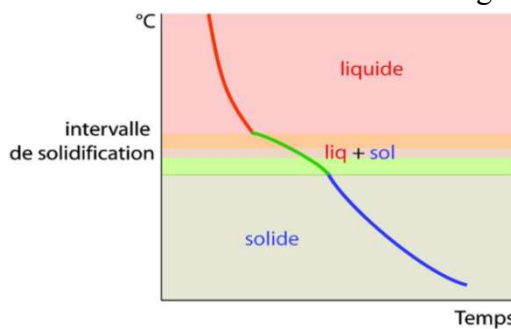


Fig. 4 : courbe de refroidissement d'un alliage de composition AB

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 (figure 5).

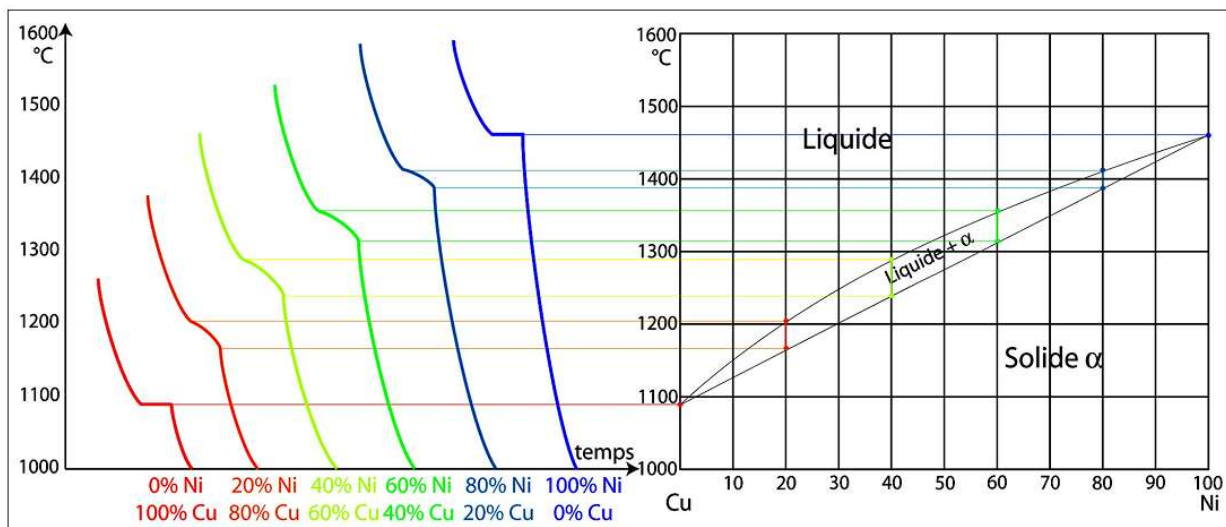


Fig.5 : Exemple de construction du diagramme de phase de l'alliage CuNi

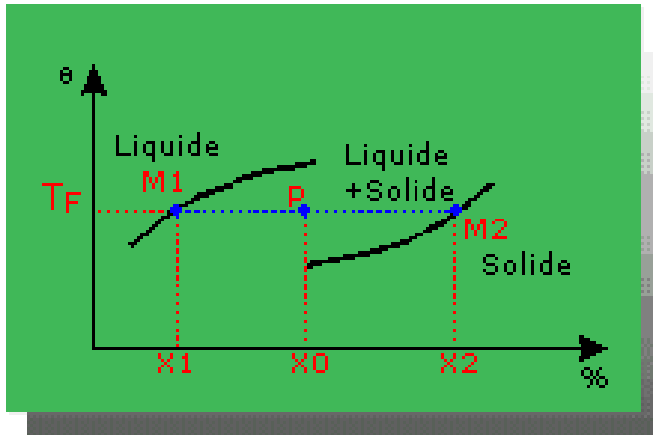
Chaque point du diagramme correspond à un alliage dont la composition est donnée par la projection orthogonale du point sur l'axe des abscisses.

4.2. Règle des segments inverses

La règle des segments inverses permet, pour une température donnée, de connaître la proportion de chacune des deux phases du domaine d'équilibre concerné.

Au point d'étude (X_0 et T_f), on trace une ligne horizontale. Soit M_1 et M_2 les intersections de cette ligne avec les lignes de transformation.

Les pourcentages massiques de chaque phase sont inversement proportionnels aux longueurs des deux segments issus du point figuratif (P) de l'alliage et des points M_1 et M_2 .



$$\% \text{Liquide} = \frac{PM_2}{M_1M_2} \times 100 = \frac{X_2 - X_0}{X_2 - X_1} \times 100$$

$$\% \text{Solide} = \frac{PM_1}{M_1M_2} \times 100 = \frac{X_0 - X_1}{X_2 - X_1} \times 100$$

$$\frac{\text{Liquide}}{\text{Solide}} = \frac{PM_2}{PM_1} = \frac{X_2 - X_0}{X_0 - X_1}$$

Cette règle est vérifiée quelque soit la nature des phases (liquide ou solide).

5. Variétés allotropique du fer

Le Fer existe sous deux variétés allotropiques différentes, c'est-à-dire avec deux formes cristallines : CC et CFC.

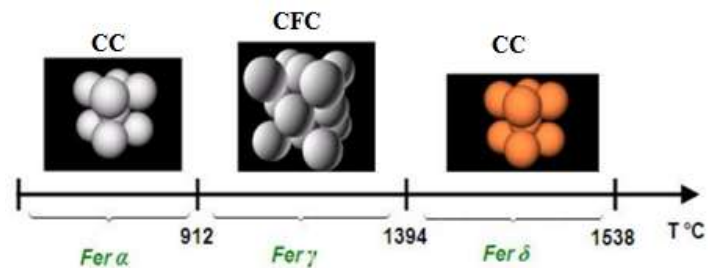


Fig. 6. Transformation allotropique du Fer

6. Les différentes phases du système Fer-Carbone

6.1. La ferrite α

Solution solide d'insertion de carbone dans le Fer α , à structure cubique centrée. Elle est relativement tendre ($HB \approx 80$), peu tenace ($R \approx 300$ MPa), mais très ductile ($A \approx 35\%$).

6.2. La ferrite δ

Solution d'insertion de quelques atomes de carbone dans le fer δ . Sa structure est cubique centrée CC. Il se forme à la marge 1394-1538 °C et renferme 0.11% de carbone.

6.3. L'austénite γ

Solution solide d'insertion d'atome de carbone dans le Fer γ , à structure cubique à face centrée, la quantité de carbone atteint $\approx 2\%$ à 1145°C. Il est stable qu'à haute température. L'austénite est très ductile.

6.4. La cémentite (Carbone de fer Fe_3C)

La cémentite est un composé chimiquement défini CCD. Sa décomposition égale à 6,67% en masse de carbone, en état métastable. Elle est très dure et très fragile.

6.5. La perlite

Agrégat eutectoïde ayant une structure alternée de ferrite et de cémentite. Ce constituant contient 0.8%C. La perlite est dure ($HB \approx 200$), résistante ($R_m \approx 850$ MPa) et assez ductile ($A \% \approx 10$).

7. Diagramme Fer-Carbone : Il existe deux diagrammes d'équilibre fer-carbone:

- **Diagramme métastable ou à cémentite** produit une phase riche en carbone de formule Fe_3C appelé carbone de fer ou cémentite.

- **Diagramme stable ou à graphite** forme une phase riche en carbone qui reste à l'état de graphite pur Cgr, qui a une miscibilité nulle avec le fer.

7.1. Analyse du diagramme Fer-carbone à cémentite

Le diagramme d'équilibre Fer-carbone est très utile pour comprendre les aciers, les fontes et les traitements thermiques. Il est limité à droite par la cémentite Fe₃C (6.67%C) est fait apparaître les deux grandes familles de métaux ferreux : les aciers (entre 0.008%C et 2.1%C) et les fontes (de 2.1%C à 6.67%C).

Remarque: Théoriquement, les aciers contiennent moins de 2.06% C et les fontes de 2.06 à 6.67% C.

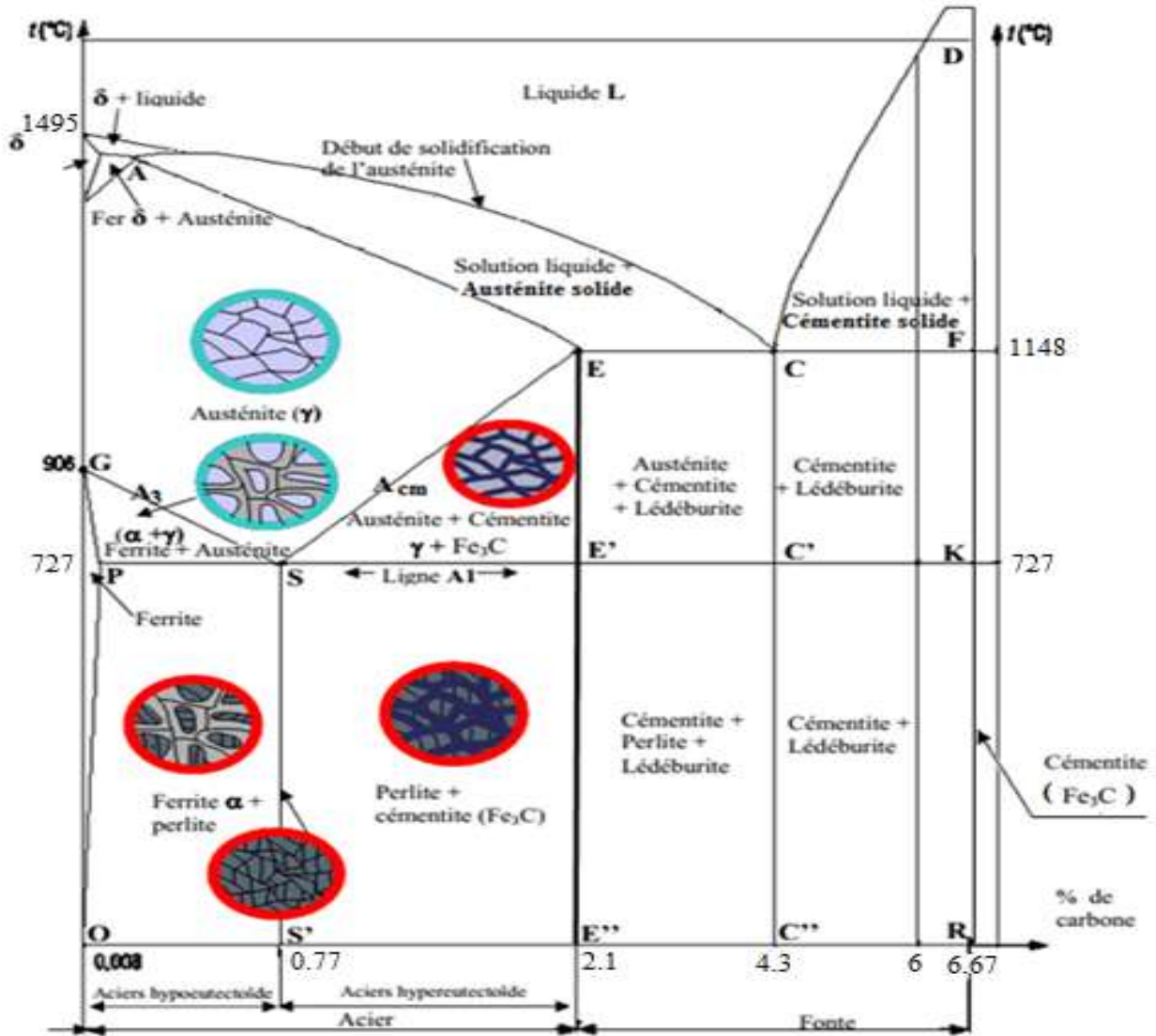


Fig. 7. Diagramme métastable Fe₃-C

7.2. Description du diagramme

Description du diagramme	
Les Lignes	
ACD	Liquidus
AEF	Solidus
ECF	Eutectiques (palier)
A ₁ (727°C) (PK)	Eutectoïde (palier) Elle marque la fin de la solidification de la perlite, mixture de fer contenant 0.77% C, en austénite ; Au-dessus de 727°C la perlite n'existe plus.
A ₃	Elle précise la fin de la transformation de la ferrite en austénite ; la ferrite n'existe plus au-dessus de cette ligne
A _{cm}	Elle indique la fin de la dissolution, aux normes internationales. Après

	dissociation, de la cémentite dans l'austénite lorsque celle-ci existe.
Les phases	
Austénite	C'est une solution solide de carbone dans le fer γ . Cette solution solide occupe seule le domaine AESG (fer γ) et coexiste avec d'autres phases dans les domaines adjacents: - avec la ferrite (GSP) - avec la cémentite (ESKF)
Ferrite	C'est une solution solide de carbone dans le fer α . Cette solution occupe seule le domaine GPQ et coexiste avec l'austénite dans le domaine GPS et avec la cémentite PQRK
Cémentite	C'est une combinaison chimiquement définie (carbure de fer à 6.67% de carbone). La cémentite coexiste avec l'austénite dans le domaine (SEFK) et avec la ferrite dans le domaine (PQRK).
Les points particuliers	
Point eutectiques Point C à 4.3% de carbone	A 1148°C, le liquide eutectique à 4.3% de carbone se solidifie en donnant la lédéburite (eutectique formé de Cémentite et d'austénite à 2.1% C). La règle des segments inverses donne le rapport des masses de ces constituants. $\%Austénite = \frac{CF}{EF} 100 = \frac{6.67 - 4.3}{6.67 - 2.1} 100; \%Cémentite = \frac{CE}{EF} 100$ $= \frac{4.3 - 2.1}{6.67 - 2.1} 100$
Point eutectoïdes Point S à 0.77% de carbone	Au point S, l'austénite de composition 0.77% de carbone est convertie en perlite eutectoïde formée de ferrite et de cémentite dans des proportions : $\%Cémentite = \frac{SP}{PK} 100 = \frac{0.77 - 0}{6.67 - 0} 100; \%Ferrite = \frac{SK}{PK} 100$ $= \frac{6.67 - 0.77}{6.67 - 0} 100$

7.3. Interprétation du diagramme

Tout alliage contenant moins de 4.3% C, sa solidification commence par un dépôt de solution solide de carbone dans le fer γ le long de la branche AC et tout alliage contenant plus de 4.3% jusqu'à 6.67% de carbone, sa solidification commence par un dépôt de cémentite primaire. Tout alliage à température et une teneur donnée, situé au dessous de AECF représente un alliage entièrement solide formé de 1 ou 2 phases et 1 ou plusieurs constituants (voir tableau ci-dessous).

Domaines	Zones	Phases	Constituants
AESG	AESG	1	1 (austénite)
GSP	GSP	2	2 (austénite + ferrite)
GPQ	GPQ	1	1 (ferrite)
ECFKS	EE'S	2	2 (austénite + cémentite)
	ECC'E'	2	3 (austénite + cémentite secondaire + lédéburite)
	CFKC'	2	2 (lédéburite + cémentite primaire)
PSKLQ	PSS'Q	2	2 (ferrite + perlite)
	SE'E''S	2	2 (cémentite secondaire + perlite)
	E'C'C''E''	2	3 (cémentite secondaire + perlite + lédéburite)
	C'KRC''	2	2 (cémentite primaire + lédéburite)