

Chapitre 4 :**Diagramme D'équilibre Binaire**

- **Objectifs spécifiques :**
 - Connaitre les phases d'une composition chimique de deux éléments en différentes températures.
 - maîtriser la lecture d'un diagramme d'équilibre binaire et connaitre leurs types
 - Identifier les structures des compositions et calculer les proportions
- **Pré-requis :**

Niveau BAC, notions élémentaires de chimie, diagramme de phase
- **Eléments de contenus :**
 1. *Définition*
 2. *Règles d'utilisation*
 3. *Système à miscibilité totale à l'état solide*
 4. *Système à miscibilité partielle à l'état solide*
 5. *Diagrammes d'équilibre binaires réels*
 6. *Réalité de la solidification des alliages*

CHAPITRE VI

DIAGRAMME D'EQUILIBRE BINAIRE**1. Définition**

Le diagramme d'équilibre binaire est un système formé de deux composants (Fe-C, Cu-Zn, Al_2O_3 - Cr_2O_3 , Cu-Mg,...) et qui permet de représenter les domaines de stabilité des phases et des conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de la température et la composition (exprimée en pourcentage massique, atomique ou molaire).

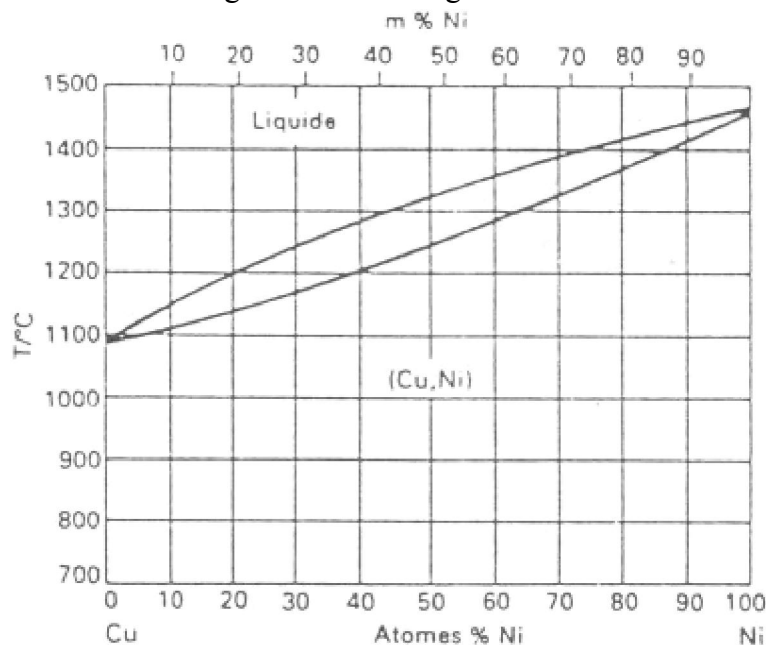
Suivant la miscibilité des éléments du système, on distingue deux types de diagrammes binaires.

- Diagramme d'équilibre binaire d'un système à miscibilité totale à l'état solide,
- Diagramme d'équilibre binaire d'un système à miscibilité partielle à l'état solide.

2. Règles d'utilisation**2.1. Règle de l'horizontale**

Pour, un alliage en cours de solidification, elle permet de connaître les compositions des phases solide et liquide en présence. A une température T, les compositions des phases solide et liquide sont données respectivement par les abscisses des points d'intersection de l'horizontale à la température T avec le liquidus et le solidus ou bien avec deux branches différentes d'un diagramme.

Exemple d'application: Soit le diagramme de l'alliage binaire Cu-Ni



L'alliage à 700/0de Ni et 30% de Cu à la température T_a correspondant au point M. Si nous prenons comme $T_a = 1350^\circ C$, l'horizontale passant par cette température coupe le liquidus au point L et le solidus au point S. Les projections de L et S sur l'axe des abscisses donnent:

l = 56% de Ni

s = 84% de Ni

donc la phase liquide contient 56% de Ni et la phase solide contient 84% de Ni

2.2. Règle des segments inverses

Pour un alliage en cours de solidification dont le point figuratif M (à la température T₀) :

- le % de la phase liquide est égale à : $\frac{MS}{LS} \cdot 100$

- le % de la phase solide est égale à : $\frac{ML}{LS} \cdot 100$

L et S étant les intersections de l'horizontale avec le liquidus et le solidus

Exemple d'application:

Dans l'alliage à 70% de Ni et 30% de Cu à T₀ = 1350°C on a:

$$MS = 84 - 70 = 14$$

$$ML = 70 - 56 = 14$$

$$LS = 84 - 56 = 28$$

$$\text{D'où : \% de la phase liquide} = \frac{14}{28} \cdot 100 = 50\%$$

$$\text{\% de la phase solide} = \frac{14}{28} \cdot 100 = 50\%$$

3. Système à miscibilité totale à l'état solide

3.1. Condition de miscibilité : En général, pour que deux éléments A et B puissent être entièrement miscibles (soluble en toute proportion), à l'état solide, quatre conditions doivent être remplies :

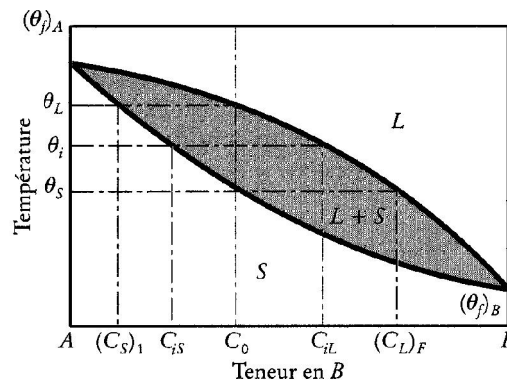
- les diamètres atomiques des éléments A et B ne diffèrent pas plus que 15%,
- les éléments doivent avoir la même structure cristalline,
- les valences des deux éléments doivent être égales (nombre d'électrons sur la couche extérieure de l'atome pouvant faire une liaison avec un autre atome),
- Une électronégativité semblable.

3.2. Allure et lecture du diagramme d'équilibre

Dans ces conditions, le diagramme binaire prend une forme très simple : la solution solide est monophasée. Deux phases sont présentes (phase liquide et une autre solide). Alors seulement trois domaines sont présents :

- Domaine d'une phase liquide (L),
- Domaine d'une phase solide (S),

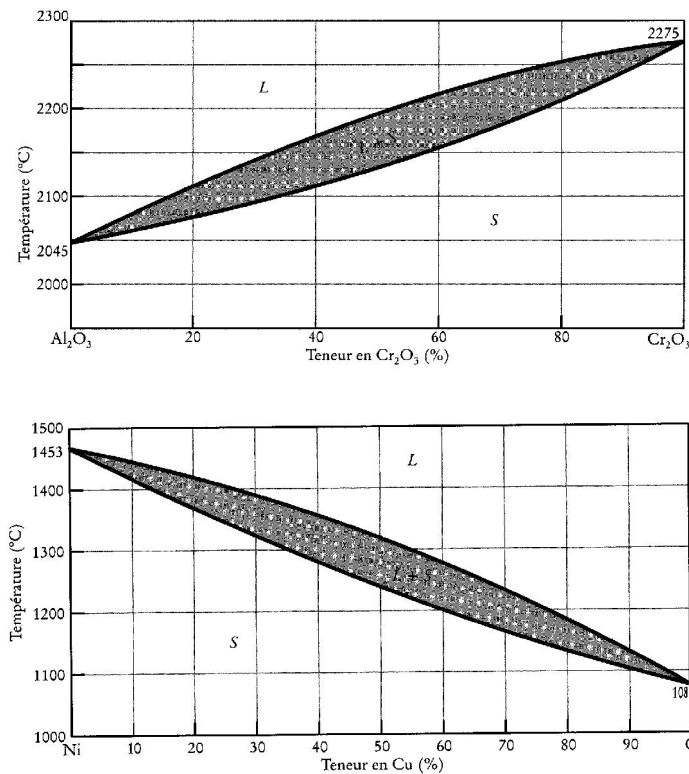
- Domaine intermédiaire contenant les deux phases en équilibre (L+S). Ce domaine est limité par la courbe au-dessus appelée liquidus, et par la courbe au-dessous appelée solidus.



Pour présenter la lecture de ce diagramme, examinons un mélange entièrement liquide de composition C_0 au cours de son refroidissement :

Température	Etat du mélange
$\theta > \theta_L$	Le mélange est entièrement liquide (L), la composition du mélange est $C_0\%$ de B et $(100-C_0)\%$ de A.
$\theta = \theta_L$	Le mélange commence à entrer dans le domaine biphasé formé par une phase liquide et une autre solide (L+S). la composition du premier solide formé à cette température est égale à $(C_S)_1$ de B et la composition du liquide est très proche de $C_0\%$ de B.
$\theta_s < \theta = \theta_i < \theta_L$	Dans l'intervalle de solidification, la composition de la phase solide est $C_{is}\%$ de B et celle de la phase liquide est $C_{iL}\%$ de B. Le pourcentage du solide formé est donné par l'équation suivante : $f_S(\%) = \frac{C_{iL} - C_0}{C_{iL} - C_{is}} * 100$ Le pourcentage du liquide restant est donné par l'équation suivante : $f_L(\%) = \frac{C_0 - C_{is}}{C_{iL} - C_{is}} * 100$ Avec $f_S + f_L = 1$
$\theta = \theta_s$	Le mélange est presque solidifié. La composition du solide est $C_0\%$ de B alors que celle du dernier liquide restant est $(C_L)_F\%$ de B. On remarque que ce phénomène nécessite une redistribution des atomes entre les deux phases pour que l'équilibre soit maintenu en tout temps ; c'est le phénomène de la diffusion : déplacement des atomes à l'état solides.
$\theta < \theta_s$	une fois la solidification est terminée, le mélange solide se trouve avec une composition uniforme C_0 à une température inférieure à θ_s .

Les deux diagrammes suivants présentent respectivement le diagramme d'équilibre binaire Ni-Cu et $Al_2O_3-Cr_2O_3$.



Prenons le cas du diagramme Ni-Cu et considérons un alliage composé de 40% de Cu et 60% de Ni :

- La solidification débute à 1350°C et se termine à 1280°C
- L'intervalle de solidification est 70°C
- Le premier solide se forme à une composition de 23% de Cu
- Le dernier liquide présent à une composition de Cu de 58%
- A 1300°C la composition de la phase liquide est de 53% de Cu et la composition de la phase solide est de 35%

$$\Rightarrow f_S = \frac{53 - 40}{53 - 35} = 0,72 = 72\%$$

$$f_L = 100 - 72 = 28\%$$

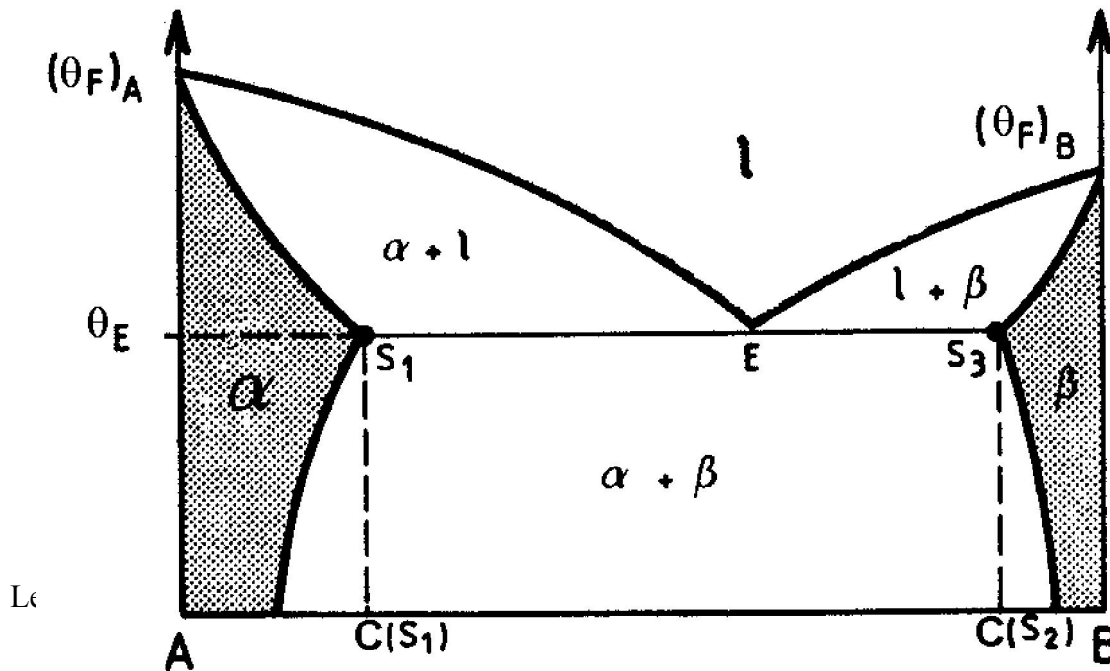
4. Système à miscibilité partielle à l'état solide

Quand les règles de miscibilité ne sont pas respectées, le cas le plus fréquent, la miscibilité est donc partielle. Alors dans certains domaines de compositions, on obtient des solutions solides biphasées. Le diagramme d'équilibre prend donc une forme plus complexe. Il existe trois types de diagrammes spécifiques (typiques) :

- Diagramme eutectique caractérisé par une transformation eutectique,
- Diagramme péritectique caractérisé par une transformation péritectique,
- Diagramme monotectique caractérisé par une transformation monotectique.

4.1. Diagramme eutectique

Son appellation est déduite de la transformation eutectique présente dans le diagramme. Ce type de diagramme a une importance particulière car il conduit à des microstructures de morphologie caractéristique. En plus, sa connaissance aide beaucoup à comprendre des diagrammes binaires souvent utilisés : Fe-C, Al-Si, Cu-Zn, H₂O-NaCl, ...).



- 1- Un liquide (L),
- 2- Une solution solide (α) de B dans A,
- 3- Une solution solide (β) de A dans B.

Six domaines sont donc présents (L, L+ α , L+ β , α , β , $\alpha+\beta$). L'allure générale du diagramme d'équilibre est présentée par le diagramme ci-contre. On définit les entités suivantes :

- 1- le segment $[S_1, S_3]$ est appelé l'horizontale eutectique,
- 2- le point (E) est appelé point eutectique,
- 3- pour un alliage concerné par l'horizontale eutectique, la partie de la phase (α ou β) formée avant l'horizontale eutectique est appelée proeutectique
- 4- pour un alliage concerné par l'horizontale eutectique, la partie de la phase (α ou β) formée après l'horizontale eutectique est appelée eutectique.
- 5- l'alliage dont la verticale caractéristique passe par le point (E) est appelé alliage eutectique,

6- l'alliage dont la verticale caractéristique passe entre les points (S_1) et (E) est appelé alliage hypoeutectique,

7- l'alliage dont la verticale caractéristique passe entre les points (E) et (S_3) est appelé alliage hypereutectique,

La lecture de ce diagramme est relativement différente du précédent, mais tout en conservant le même principe de lecture. Examinons l'évolution de quatre types de mélanges entièrement liquides de composition (C_0) au cours de leur refroidissement. Pour cela, on note

- θ_L : la température du début de solidification,
- θ_S : la température de la fin de solidification,
- θ_E : la température de l'horizontale eutectique,
- θ_t : la température d'une transformation au-dessous de l'horizontale eutectique.

Alliage non concerné par l'horizontale eutectique : $C_0 < C(S_1)$

Température	Etat du mélange
$\theta > \theta_L$	Le mélange est à l'état liquide de composition homogène $C_0\%$ de B.
$\theta = \theta_L$	C'est le début de la solidification. Les premiers cristaux de la phase (α) sont apparus.
$\theta_s < \theta < \theta_L$	La solidification continue. La détermination de la composition et du pourcentage du solide (α) et du liquide (L) est analogue à celle présentée pour le type précédent du diagramme d'équilibre.
$\theta = \theta_s$	C'est la fin de la solidification
$\theta_t < \theta < \theta_s$	Une fois la solidification est terminée, le mélange se trouve avec une composition uniforme C_0 sous la forme d'une solution solide de B dans A.
$\theta < \theta_t$	Une fois la température baisse au dessous de θ_t , une partie de la phase (α) se transforme en une solution solide de A dans B d'où la formation d'une nouvelle phase (β). On obtient donc un domaine biphasé ($\alpha+\beta$).

Alliage hypoeutectique : $C(S_1) < C_0 < C(E)$

Tempéra.	Etat du mélange
$\theta > \theta_L$	le mélange est à l'état liquide de composition homogène $C_0\%$ de B.
$\theta = \theta_L$	C'est le début de la solidification. Les premiers cristaux de la phase (α) sont apparus. Les grains de la phase (α) formés avant l'eutectique sont dits proeutectiques.
$\theta_E < \theta < \theta_L$	La solidification continue et la détermination de la composition et du

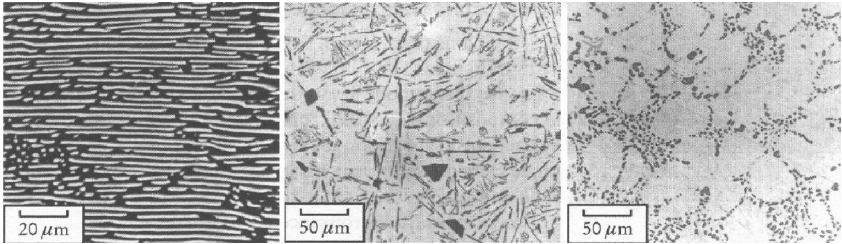
	pourcentage du solide (α) et du liquide (L) est analogue à celle présentée pour le type précédent du diagramme d'équilibre.
$\theta = \theta_E$	C'est la fin de la solidification. La solution solide proeutectique ne subit aucune transformation. Seul le liquide va subir la transformation en phase (α) et (β).
$\theta < \theta_E$	Une fois la température baisse au-dessous de θ_E , l'alliage est biphasé. Il comporte des cristaux de solution solide (α) (proeutectique et eutectique) et des cristaux de solution solide (β) eutectique.

Alliage hypereutectique : $C(E) < C_0 < C(S_3)$

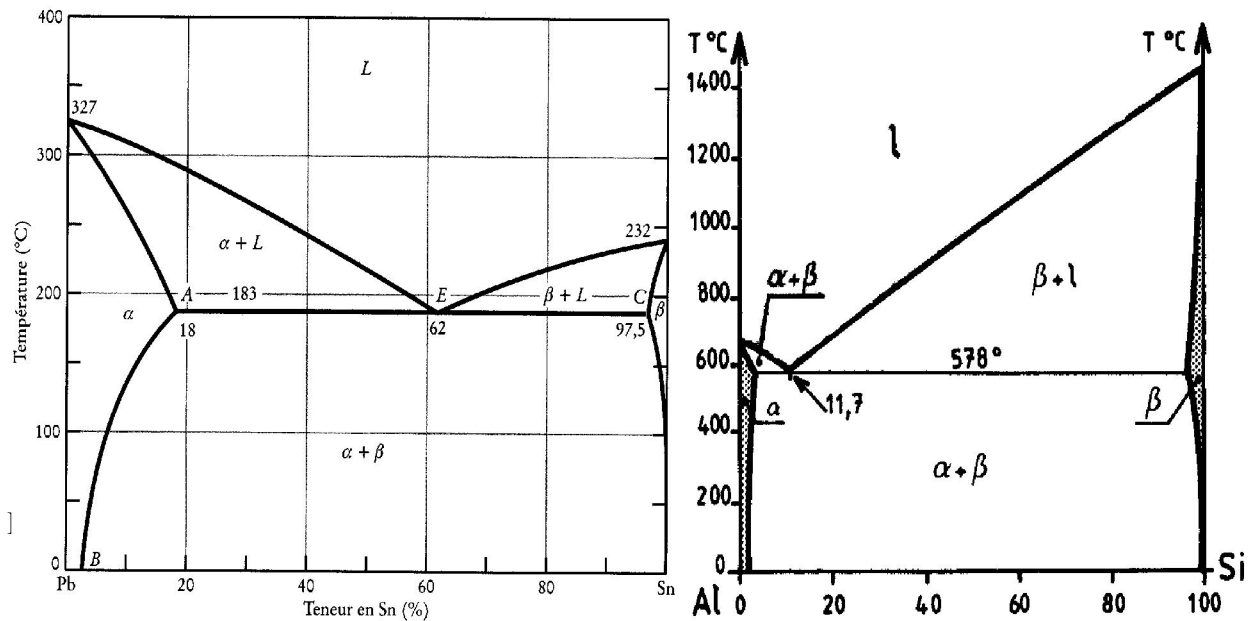
L'étude du refroidissement est similaire à celle faite pour l'alliage hypoeutectique, la phase proeutectique étant cette fois-ci la phase (β).

Alliage eutectique : $C_0 = C(E)$

La composition de l'alliage est égale à celle du point eutectique. C'est lui qui demeure liquide à la température la plus basse de tous les alliages A-B. La description du refroidissement est la suivante :

Température	Etat du mélange
$\theta > \theta_E$	le mélange est à l'état liquide de composition homogène $C_0\%$ de B.
$\theta = \theta_E$	Deux nouvelles phases (α) et (β) apparaissent par germination à partir du liquide.
$\theta < \theta_E$	<p>La composition et la quantité des deux phases (α) et (β) de l'alliage évoluent suivant les règles décrites précédemment. Les deux phases apparaissent sous</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>forme de très fins agrégats. Les microstructures les plus rencontrées sont la structure lamellaire et globulaire, aciculaire et en bâtonnets.</p> <p style="text-align: center;">Exemples de diagrammes eutectiques</p>

Prenons le cas du diagramme Pb-Sn:



- La solubilité de l'étain dans le plomb passe de 18% à la température 183°C à 2% environ à la température ambiante.
- La solubilité du plomb dans l'étain à l'état solide est limitée à 2,5% à la température 183°C (point C)
- Nous avons au point eutectique : deux phases solides, α (18% Sn) et β (97,5%), sont en équilibre avec une phase liquide (62% Sn) à 183°C.

Considérons un alliage de composition eutectique (62%Sn, 38%Pb) et examinons ce qui se passe au cours de sa solidification :

- Tant que la température est supérieure à 183°C, l'alliage est entièrement liquide
- Au cours de la solidification pour $T < 183^\circ\text{C}$ deux phases solides distinctes se forment simultanément, la phase α (18%Sn) et la phase β (97,5%Sn) donc on est en présence d'un solide biphasé. La proportion de chacune de ces phases peut alors se calculer par la règle des segments inverses :

$$f_{\alpha} = \frac{C_{\beta} - C_E}{C_{\beta} - C_{\alpha}} = \frac{97,2 - 62}{97,2 - 18} = 0,45$$

$$f_{\beta} = 1 - f_{\alpha} = 0,55$$

Considérons un alliage de composition comprise entre 18% et 97,5% de Sn par exemple 30% de Sn et 70% de Pb et examinons ce qui se passe au cours de sa solidification :

- La solidification débute à la température 262°C par la formation d'une première phase solide α contenant 10% de Sn
- A 183°C+dθ il y a deux phases en présence : un solide α contenant 18% de Sn et un liquide qui contient 62% de Sn ; la proportion de chacune de ces phases, calculée par

la règle des segments inverses, est de 0,73 pour la phase α et de 0,27 pour la phase liquide

- A la température eutectique, le liquide restant, de composition eutectique, se solidifie et donne un constituant eutectique.
- A 183°C-d θ on est en présence d'un alliage biphasé, qu'on peut décrire comme suit :

* phase α : $C_\alpha=18\%$ de Sn, et

$$f_\alpha = \frac{C_\beta - C_E}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{97,2 - 30}{97,2 - 18} = 0,85$$

* phase β : $C_\beta=97,5\%$ de Sn, et

$$f_\beta = 1 - f_\alpha = 0,15$$

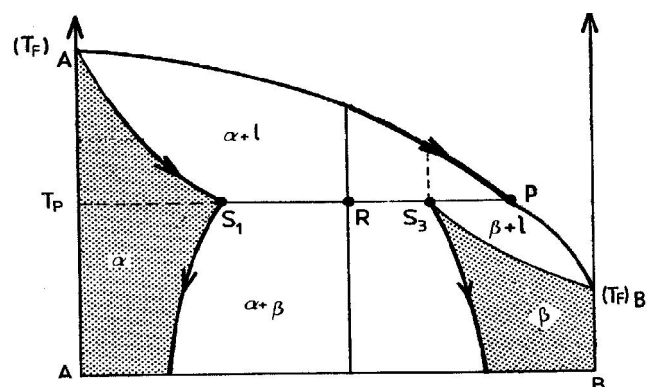
Nous pouvons considérer que cet alliage formé de deux constituants : (α primaire ou α pro eutectique), c'est à dire la partie de la phase α qui s'est formé avant l'eutectique, à une température $\theta > 183^\circ\text{C}$ et eutectique :

- α primaire : $C_{\alpha 1} = 18\%$ Sn, $f_{\alpha 1} = 0,73$
- eutectique : $C_E = 62\%$ Sn, $f_E = 0,27$

Le même raisonnement peut s'appliquer à un alliage riche en étain : 70% par exemple. Dans ce cas après solidification, il existe deux constituants, du β primaire dont la proportion est de 0,33 et de l'eutectique.

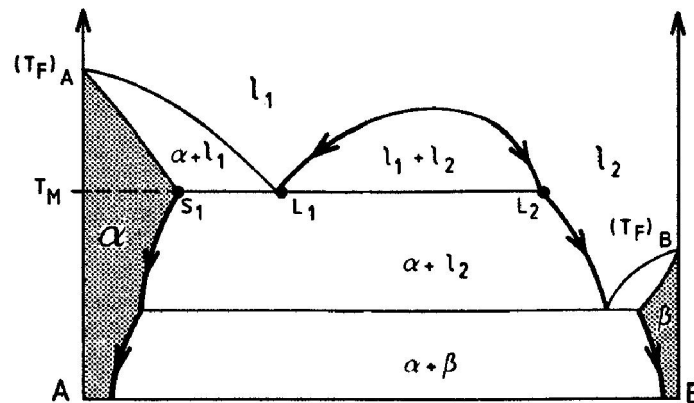
4.2. Diagramme péritectique

Son appellation est déduite de la transformation péritectique présente dans le diagramme. L'allure générale du diagramme d'équilibre est présentée par le diagramme ci-contre. Le segment $[S_1, P]$ est appelé l'horizontale périeutectique. Le point (P) est appelé point péritectique. Par rapport au diagramme eutectique, les deux branches du liquidus et du solidus sont situés de part et d'autre de l'horizontale périeutectique. Ce type de diagramme est moins important que le diagramme eutectique. Cependant il est caractéristique des systèmes Ag-Pt, Ag-Au, Cu-Sn, ... Les lois de refroidissement d'un alliage de concentration donnée C_0 restent analogues à celles décrites pour un diagramme eutectique.



4.3. Diagramme monotectique

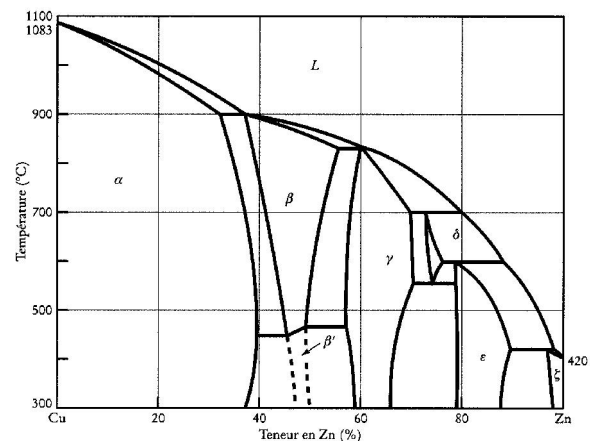
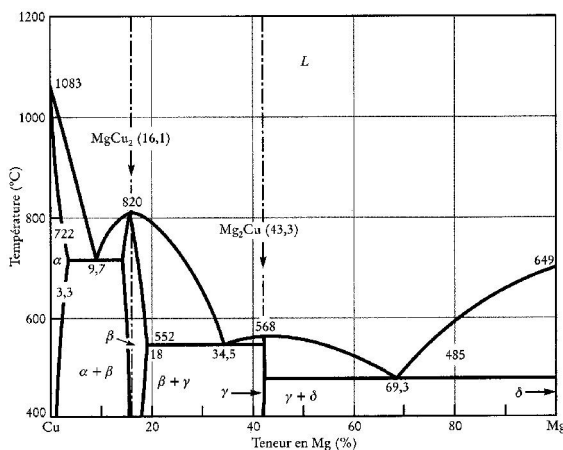
Son appellation est déduite de la transformation monotectique présente dans le diagramme. Il est caractérisé par l'existence d'un domaine à deux phases liquides non miscibles. Deux éléments de masses volumiques très différentes comme le cas de Cu et Pb pourront s'allier suivant un diagramme de ce type. Le raisonnement de refroidissement sur ce diagramme de phase est de la même façon que pour les diagrammes eutectique et péritectique.



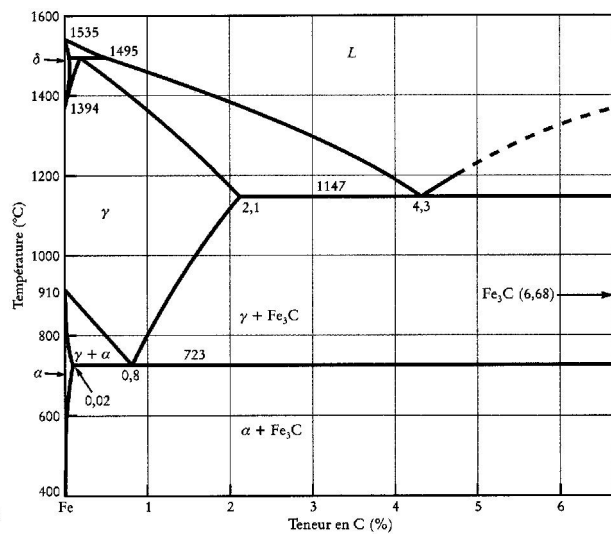
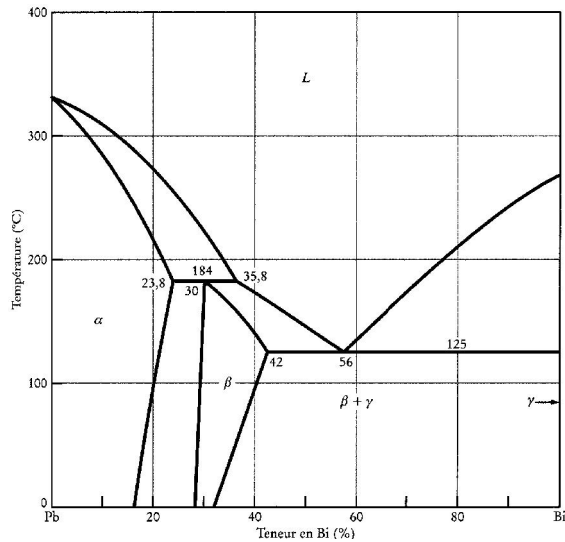
5. Diagrammes d'équilibre binaires réels

Dans le cas général, les diagrammes d'équilibre sont plus complexes que ceux présentés. Cette complexité survient surtout lorsque les alliages donnent naissance à des composés définis (Fe_3C par exemple pour le Fe-C), ou à plusieurs solutions solides ($\alpha, \beta, \gamma, \nu, \xi, \dots$). En effet les diagrammes peuvent présenter entre les composants situés à chaque extrémité du diagramme des phases intermédiaires. De ce fait,

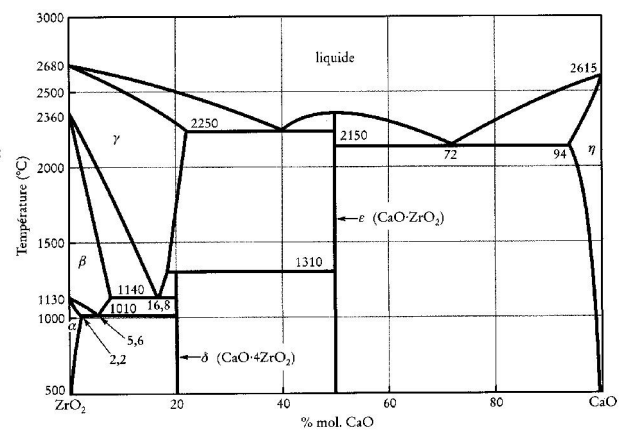
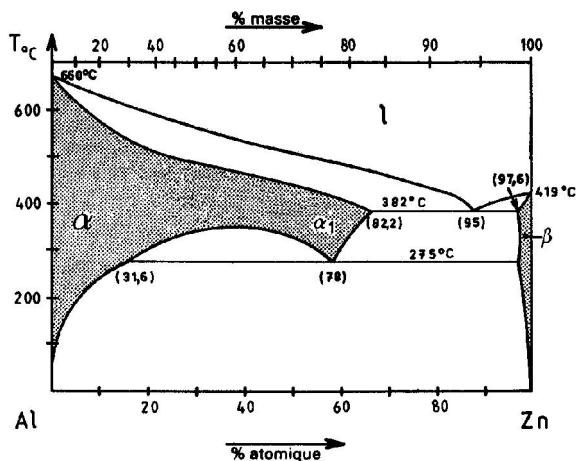
- Un diagramme peut associer à la fois plusieurs transformations simples de même types (3 transformations eutectiques, 5 transformations péritectiques, ...),



- Un diagramme peut associer à la fois deux types de transformations simples (une transformation eutectique associée à une autre péritectique,...),



- Même une fois solidifié, un matériau peut subir des transformations qui se traduisent par des changements de phases ou l'apparition de nouvelles phases. Ce phénomène est expliqué par le fait que les atomes cherchent la structure la plus stable sous l'effet de l'agitation thermique. Nous pouvons même assister à des transformations analogues aux trois déjà présentées mais à l'état solide. Dans ce cas le principe de description reste toujours le même, seule la terminaison de l'appellation change : transformation eutectoïde, péritectoïde et monotectoïde.



Ce pendant les règles exposées pour les diagrammes simples s'appliquent toujours : détermination de la nature, la composition et la fraction des constituants de tout alliage. Toutefois, trois règles restent généralement applicables

- Un diagramme d'équilibre donne les limites des domaines d'existence, en température et en composition des mélanges monophasés,
- Deux domaines monophasés sont séparés par une région à deux phases,

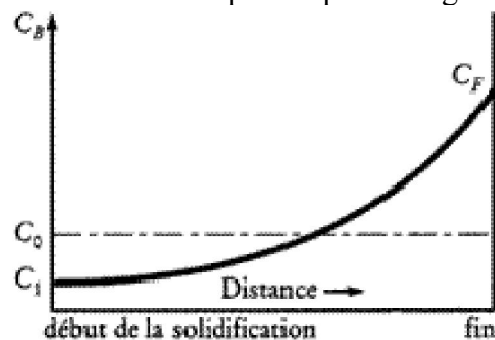
- Dans un domaine à deux phases la composition de chacune des phases en équilibre à une température est donnée par l'intersection de l'horizontal et des frontières qui séparent ce domaine des deux domaines monophasés adjacents

6. Réalité de la solidification des alliages

Les diagrammes d'équilibre sont élaborés en supposant une série d'hypothèses telles que une solidification à l'équilibre, une vitesse de refroidissement suffisante pour que la diffusion s'effectue à l'état solide, une vitesse de refroidissement homogène pour tout le mélange, une composition pure en A et B, ... Mais la pratique montre qu'il est difficile de respecter ces hypothèses notamment à l'échelle industrielle. En conséquence, plusieurs phénomènes d'hétérogénéité peuvent éventuellement apparaître.

6.1. Ségrégation mineure

En pratique, une solidification entièrement à l'équilibre ne peut jamais se produire : le temps requis pour que la composition du solide s'uniformise continuellement par diffusion serait excessivement long. Lorsqu'on dit qu'un alliage de composition C_0 ce n'est que la moyenne. En réalité elle varie de C_1 , composition du premier germe solide formé, à C_F , composition du dernier solide formé. De ce fait, au sein d'un grain on trouve une variation de composition. Ce phénomène est appelé ségrégation mineure. On observe donc une température de fin de solidification différente de celle prévue par le diagramme d'équilibre.



6.2. Ségrégation majeure

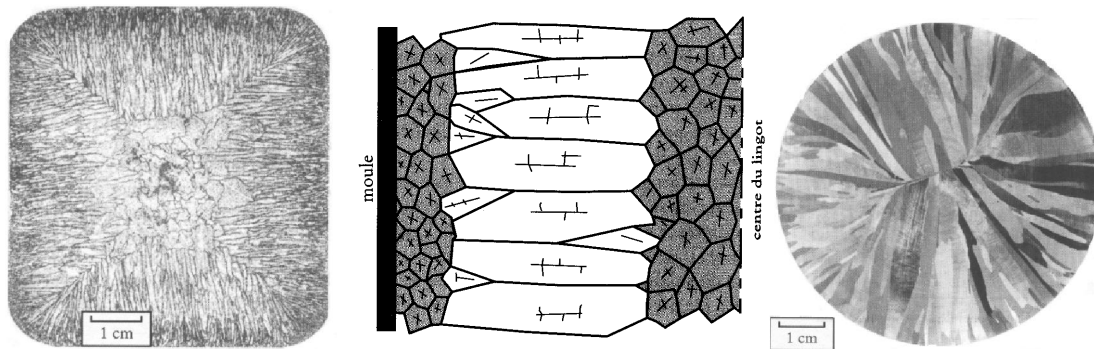
Le centre de la pièce se solidifie en dernier. Sa composition est différente de celle de la zone qui s'est solidifiée en premier (parois). Cette différence dans certains cas n'est pas négligeable. Par exemple pour un lingot d'acier de teneur moyenne en carbone de 0,44%, elle peut atteindre 0,36% en surface et jusqu'à 0,61% au cœur. On peut donc conclure que les propriétés mécaniques varient de façon importante de la surface du lingot à son cœur.

6.3. Différence de structure

Une pièce brute de solidification présente en général trois zones distinctes dont la formation dépend des conditions de refroidissement :

- **Zone de peau** : quand le matériau en fusion entre en contact avec un moule de température très inférieure à celle du liquidus, il est brusquement refroidi. Il se forme alors de nombreux cristaux dendritiques orientés au hasard,
- **Zone basaltique** : une fois la zone de peau formée, la vitesse de refroidissement diminue, la croissance dendritique des grains se poursuit. Les grains formés ont la même section et la même orientation. La longueur du grain basaltique peut atteindre plusieurs centimètres.
- **Zone équiaxe** : en fin de solidification l'évolution de la zone basaltique est limitée par la germination de nombreux cristaux au sein du liquide restant. Les grains sont orientés au hasard.

Ces trois zones ne sont pas toujours présentes. Leur présence est liée à l'épaisseur de la pièce, à la pureté du matériau ou de l'alliage,...



6.4. Eléments d'addition

Dans l'industrie, les alliages ne sont jamais purs c'est à dire, ils ne sont jamais formés de deux types d'atome A et B mais ils contiennent des éléments d'addition. Ces éléments d'addition dont le pourcentage faible ont dans certains cas pratiques une influence sur la stabilité de la solidification et sur les températures des transformations. Ils influent notamment sur la répartition des domaines de stabilité des phases.

Bien que les alliages industriels contiennent toujours des impuretés et des éléments d'additions, la solidification est faite hors équilibre au sein du grain et au sein de la pièce, il est toujours nécessaire d'étudier le diagramme du système binaire en équilibre qui servira de référence à l'étude pratique de l'alliage concerné.