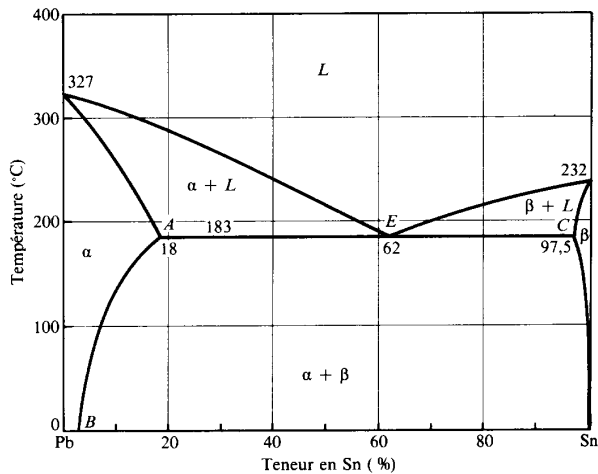


Les mélanges et leur comportement



Plan

- Définitions
- Règles des phases
- Diagramme d'équilibre binaire
 - Miscibilité totale
 - Solidification
 - Calcul des proportions
 - Miscibilité partielle
 - Solidification de l'eutectique
 - Solidification hors eutectique
 - Système Fer-Carbone
- Diffusion atomique
 - Mécanismes
 - Loi de Fick
 - Application

Définitions

- * *Les matériaux utilisés sont rarement des corps purs*
 - ex.: alliages, acier, etc.
- * *Composant* - corps chimiquement pur (T_f définie)
 - ex.: élément simple (Fe, Cu, Al, C, etc.) composés de proportions fixes (NaCl, Al_2O_3 , etc.)
- * *Phase* - régions homogènes d'un corps caractérisée par une structure et un arrangement atomique identique
 - ex.: H_2O à $0^\circ C$; H_2O + huile
- * *Constituant* - phases mélangées mais non confondues
 - ex.: l'eutectique

- * *Diagramme d'équilibre* - sert à représenter les domaines de stabilité des phases en fonction de plusieurs variables :
 - >>> la température
 - >>> la composition (% massique)
 - >>> la pression obtenue par des changements lents

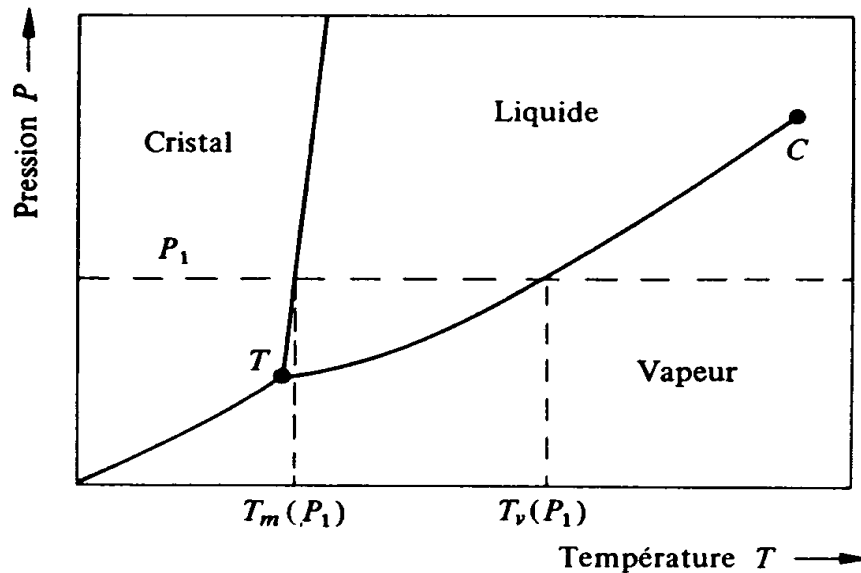


Diagramme de phase typique pour un seul composant

Permet de représenter les domaines de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases

Pour ce qui est des phases liquides et solides, la pression n'a que peu d'influence et peut être négligée, ce qui permet d'étudier sous un diagramme 2D l'effet de la température et de la composition.

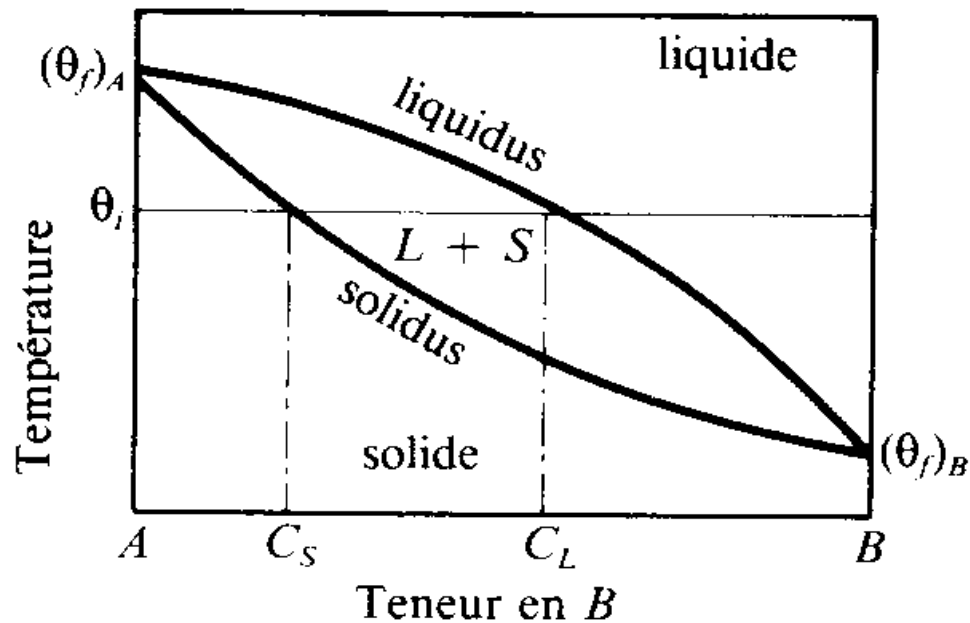


Diagramme d'un système binaire

A. Miscibilité totale

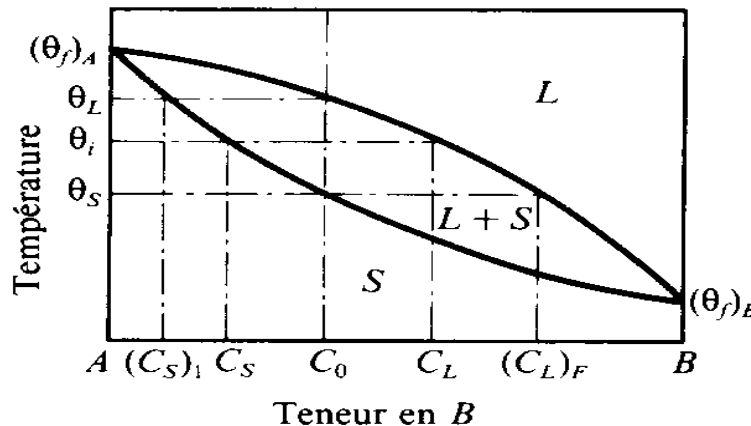
Système binaire

Miscibilité = formation d'un mélange parfaitement homogène. Donc une miscibilité totale à l'état solide signifie que, lorsque le système est solidifié, il ne reste qu'une seule phase en présence.

À une température donnée, la composition des phases en équilibre est donnée par les intersections de l'isotherme avec le liquidus et le solidus. Donc à θ_i , pour un alliage ayant une composition C_0 , la phase solide a une composition C_S tandis que la phase liquide a une composition C_L

L'intervalle de solidification est donné par

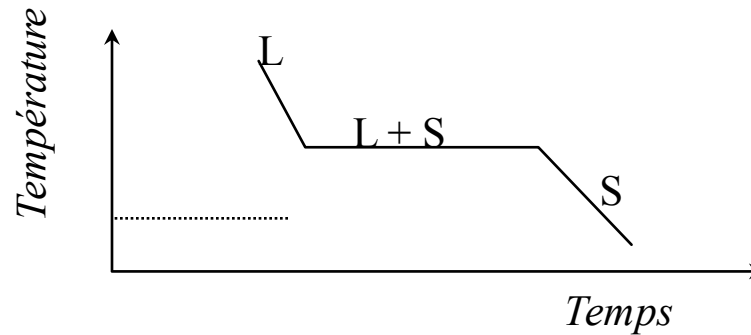
$$\theta_L - \theta_S$$



- * *Solidification d'un corps pur* - elle s'effectue à température constante

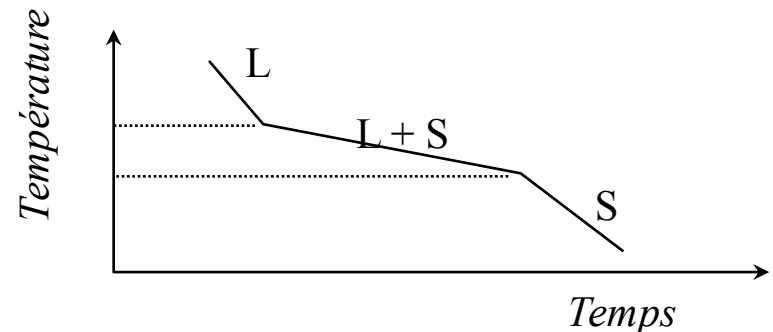
ex.: Cu → 1083°C

Ni → 1453°C



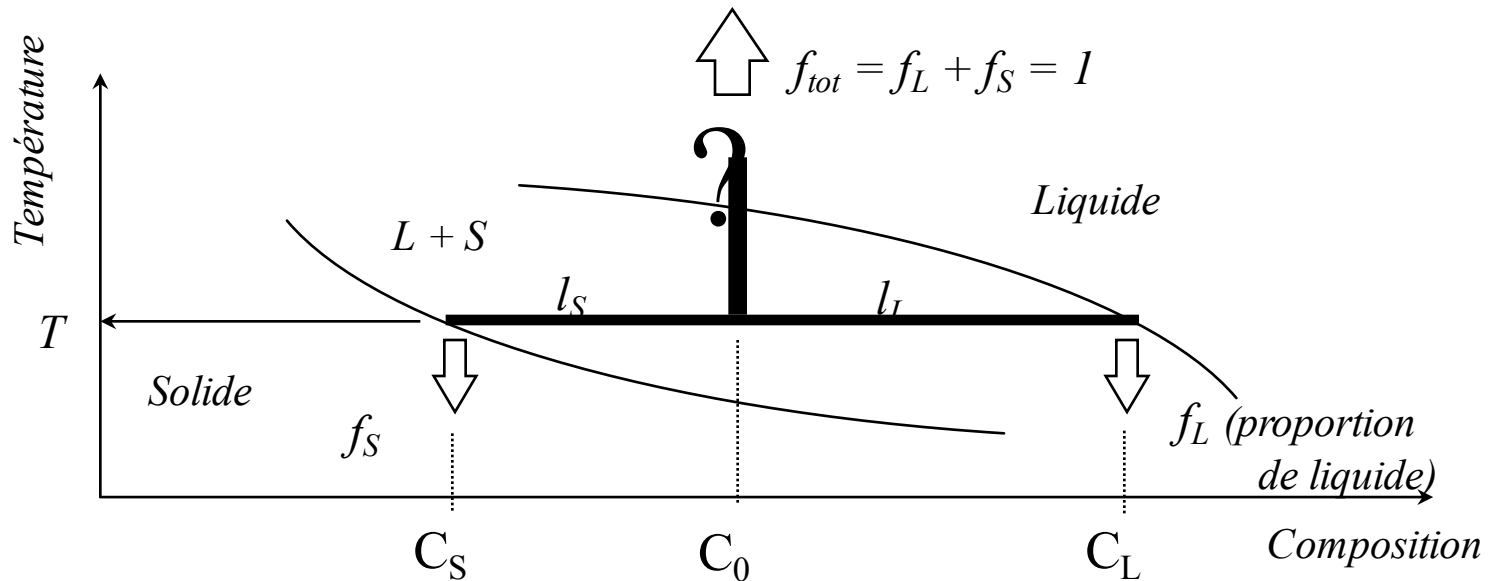
- * *Solidification d'un mélange* - elle s'effectue sur un intervalle de température

ex.: Mélange 50% Cu 50% Ni → entre 1320°C et 1230°C



Suivant la loi de la conservation de la masse et la règle des bras de levier (valable pour les domaines biphasés des diagrammes binaires), il est possible de calculer les proportions relatives de chacune des phases.

- analogie avec une balance



Pour garder l'équilibre,

$$\sum F = 0 \quad \rightarrow \quad f_L + f_S = 1$$

$$\sum M = 0 \quad \rightarrow \quad f_L l_L = f_S l_S$$

ou,

$$l_S = C_O - C_S$$
$$l_L = C_L - C_O$$

Nous obtenons donc par substitution:

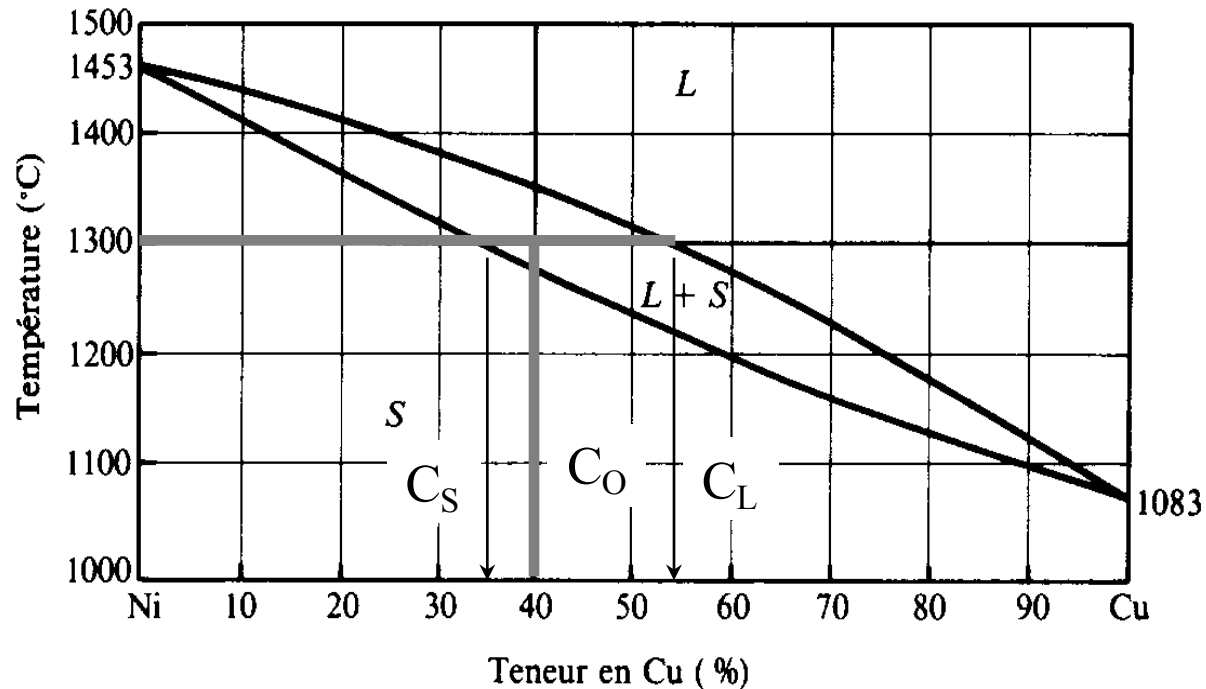
Fraction solide

$$f_S = \frac{C_L - C_O}{C_L - C_S}$$

Fraction liquide

$$f_L = \frac{C_O - C_S}{C_L - C_S}$$

Exemple - alliage 40% Cu - 60% Ni à 1300°C



$$f_S = \frac{C_L - C_O}{C_L - C_S} = \frac{53 - 40}{53 - 35} = 0,72$$

$$f_L = 1 - f_S = 0,28$$

Donc, en résumé, le diagramme d'équilibre donne une représentation graphique du domaine de stabilité des phases.

Dans un domaine biphasé, il donne...

(a) les phases en présence (L, S)

(b) la composition de chacune des phases en équilibre à une température donnée

(c) la proportion des phases en présence dans le cas d'un alliage de composition C_0

Règle générale, pour que deux composants soient entièrement miscibles à l'état solide, quatre conditions doivent être remplies:

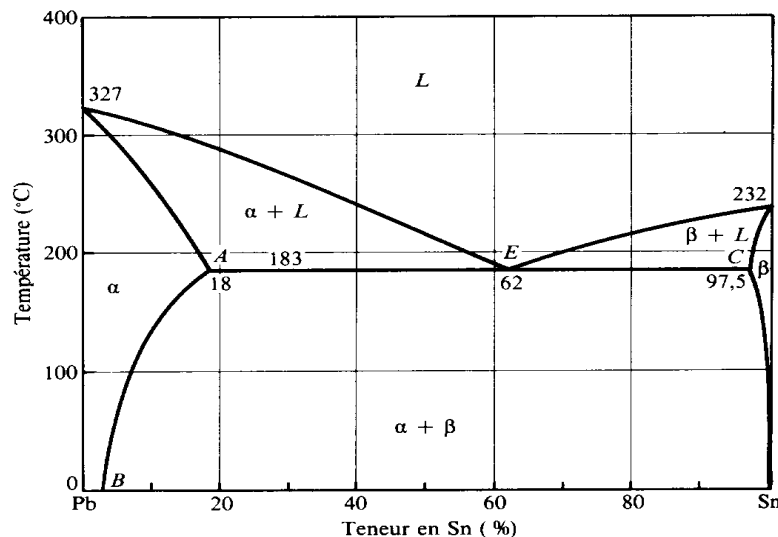
- (a) différences de diamètres atomiques inférieures à 15%
- (b) mêmes structures cristallines
- (c) valences égales
- (d) électronégativités semblables

B. Miscibilité partielle

Si les règles de miscibilité ne sont pas entièrement satisfaites, on aura une miscibilité partielle ou encore la formation de composés intermédiaires. *Transformations eutectiques*

Diagramme plomb - étain

- à l'état liquide → miscibilité complète
 - à l'état solide, solubilité maximale à 183°C
- Sn dans Pb : 18% Sn → Pb dans Sn : 2,5% Pb

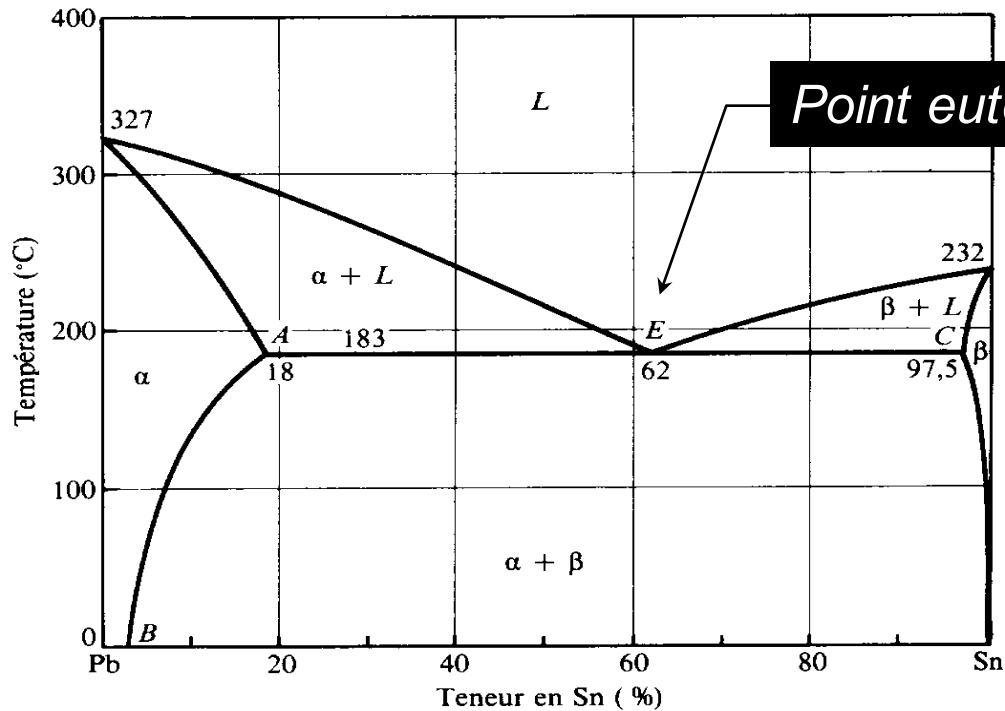


Point eutectique (E)

à ce point, trois phases sont en équilibre à 183°C; degré de liberté nul

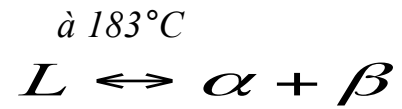
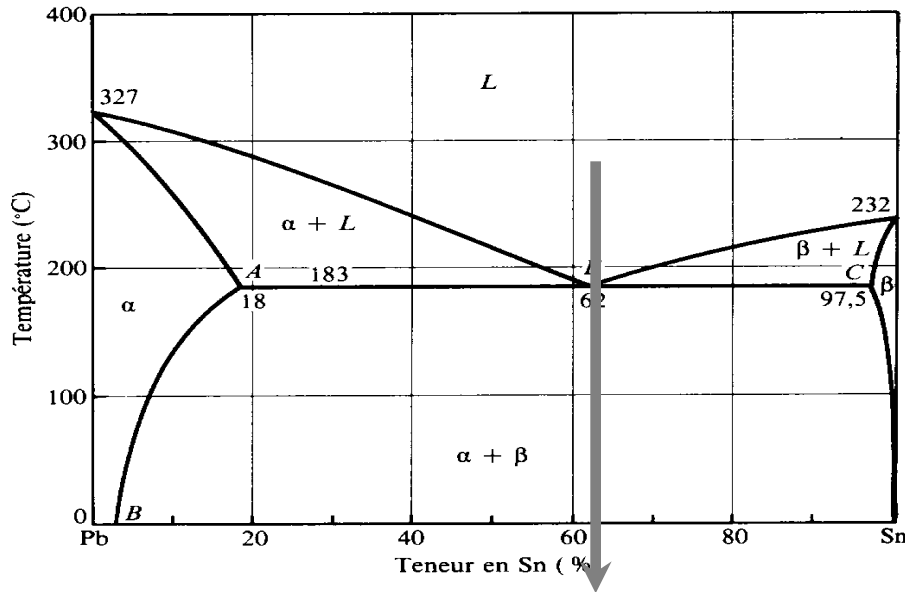
→ 1 phase liquide (62% Sn)

→ 2 phases solides : α (18% Sn) β (97,5% Sn)

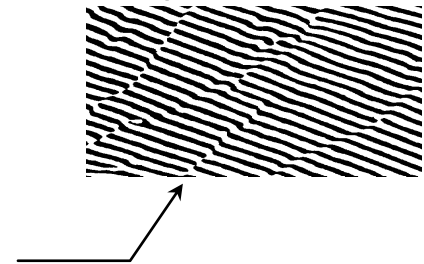


Solidification d'alliages de différentes compositions

(a) composition eutectique $C = C_E = 62\% \text{ Sn}$



α : noir
 β : blanc



$C_E = 62\% \text{ Sn}$

constituant eutectique : solide biphasé,
 agrégat des phases α et β
 de composition **moienne** C_E

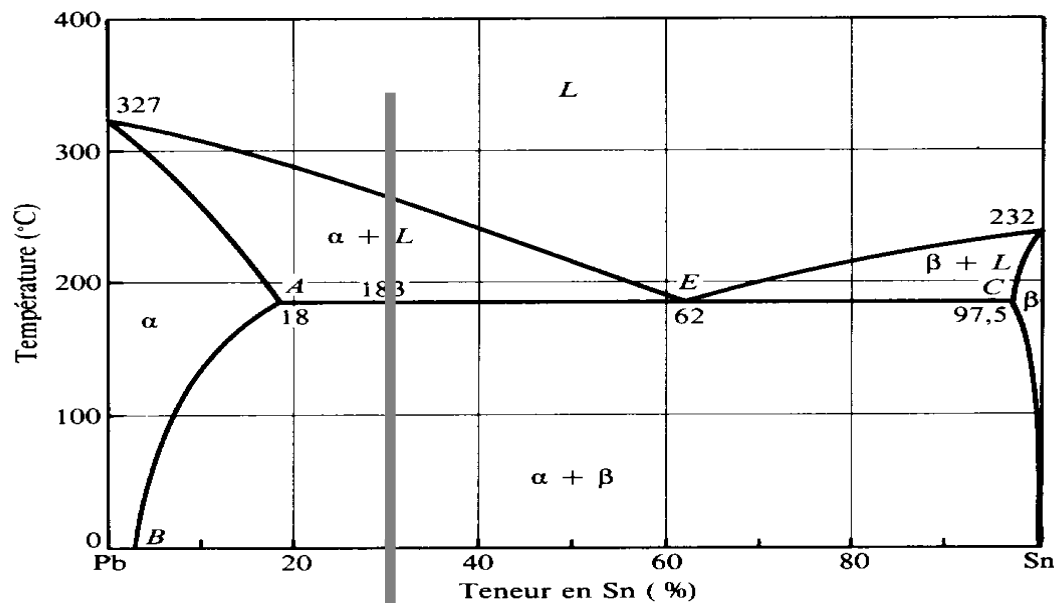
Eutectique ($C_E = 62\% \text{ Sn}$) Hypoeutectique ($18\% \text{ Sn} < C < 62\% \text{ Sn}$)
 Hypereutectique ($62\% \text{ Sn} < C < 97,5$)

(b) composition hors eutectique

si $C < C_E$: hypoeutectique

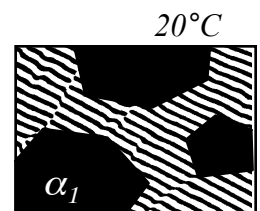
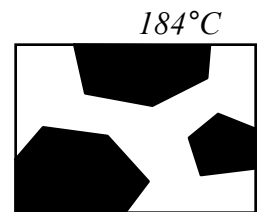
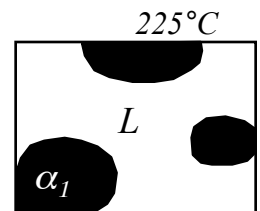
si $C > C_E$: hypereutectique

ex.: alliage hypoeutectique 30% Sn



$C = 30\% \text{ Sn}$

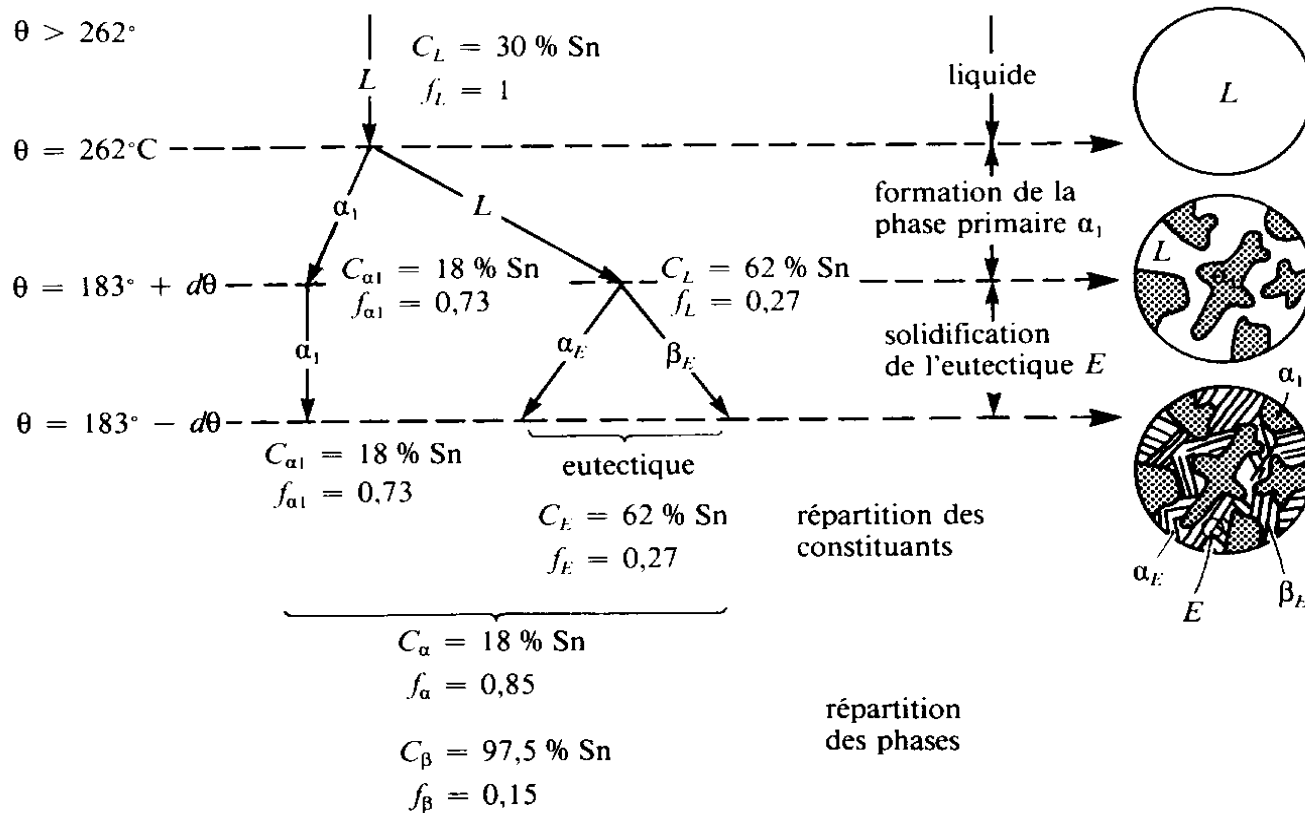
microstructure



α_E : noir
 β_E : blanc

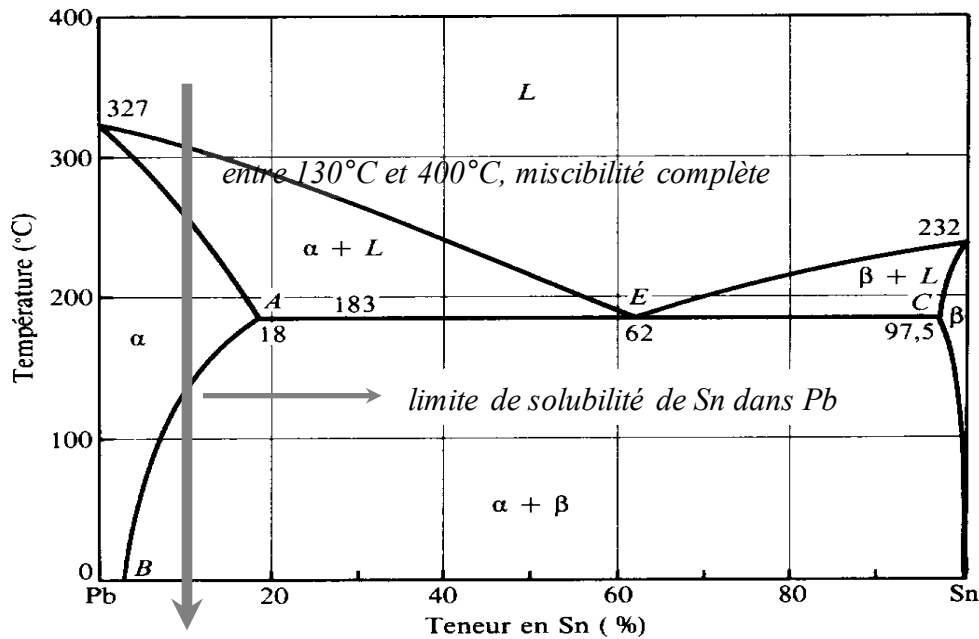
(b) composition hors eutectique (suite)

Résumé et microstructure



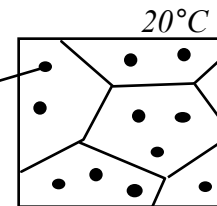
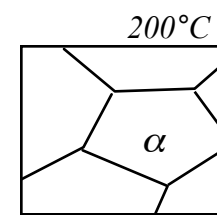
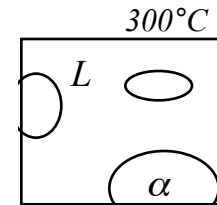
(c) composition d'un alliage monophasé

ex.: Sn < 18%



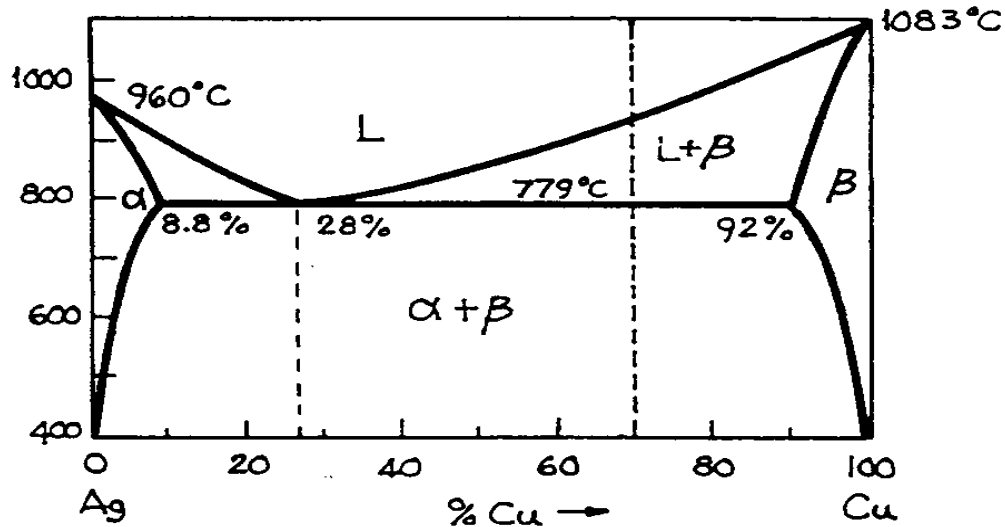
C = 10% Sn

microstructure



à la température ambiante : solide biphasé,
phase α (phase principale)
phase β précipitée

Exemple: alliage Ag-Cu



70% Cu - 30% Ag * 780°C : β + L

Composition des phases : β : 92% Cu L : 28% Cu

Proportion des phases :

$$\beta : \frac{70 - 28}{92 - 28} \times 100 = 66\%$$

$$L : \frac{92 - 70}{92 - 28} \times 100 = 34\%$$

C. Diagrammes complexes

Phases intermédiaires

Diagramme plomb – bismuth

- phase intermédiaire β - point péritectique : transformation d'une phase solide et d'une phase liquide en une nouvelle phase solide unique ($L+\alpha\rightarrow\beta$)

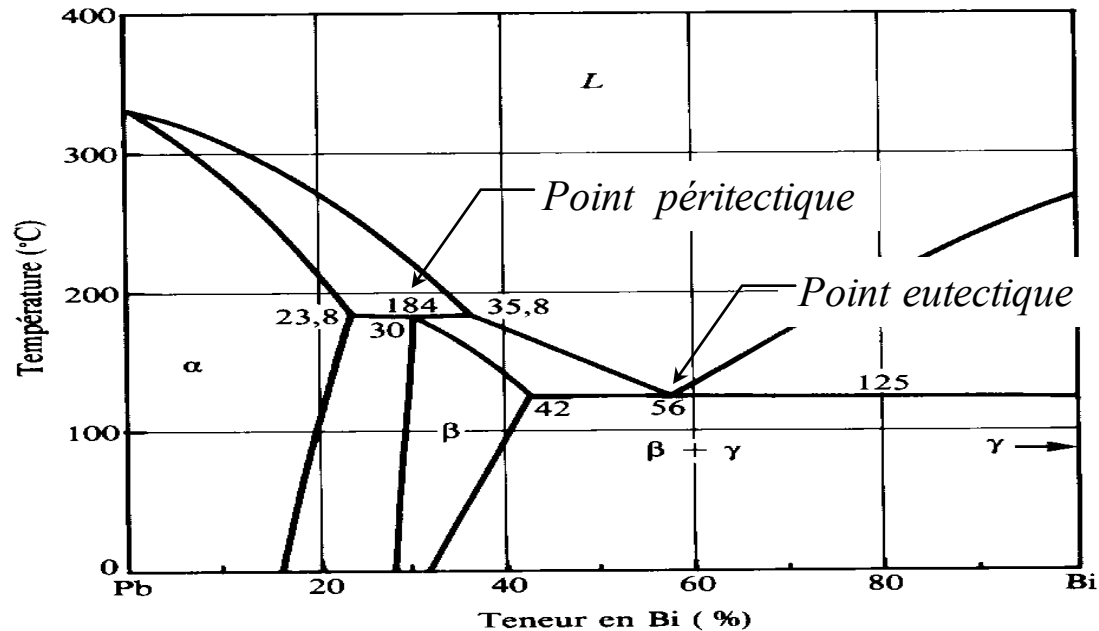


Diagramme cuivre - magnésium

- phases intermédiaires β et γ
- 3 diagrammes distincts, chacun présentant une transformation eutectique

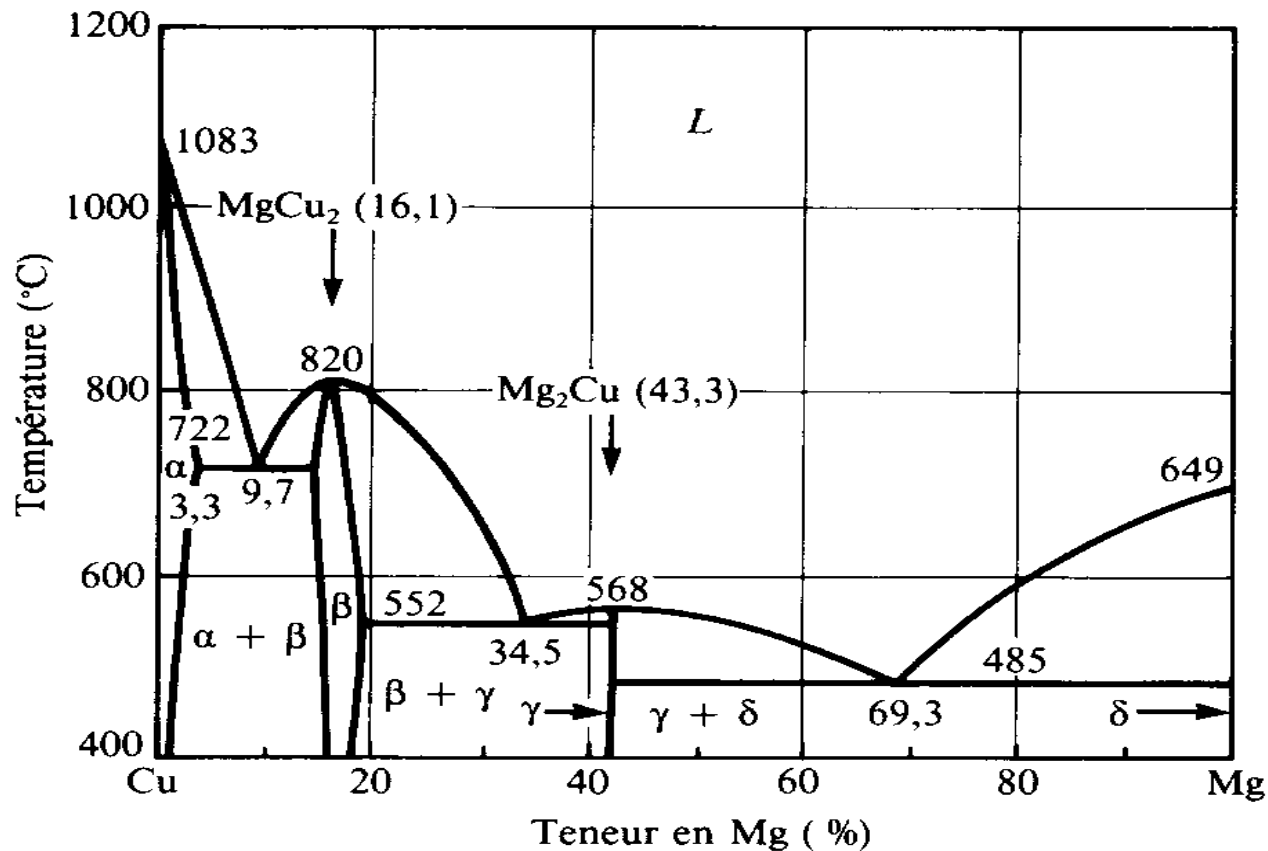


Diagramme fer-carbone

Aciers et fontes

%C < 2% → aciers

%C > 2% → fontes

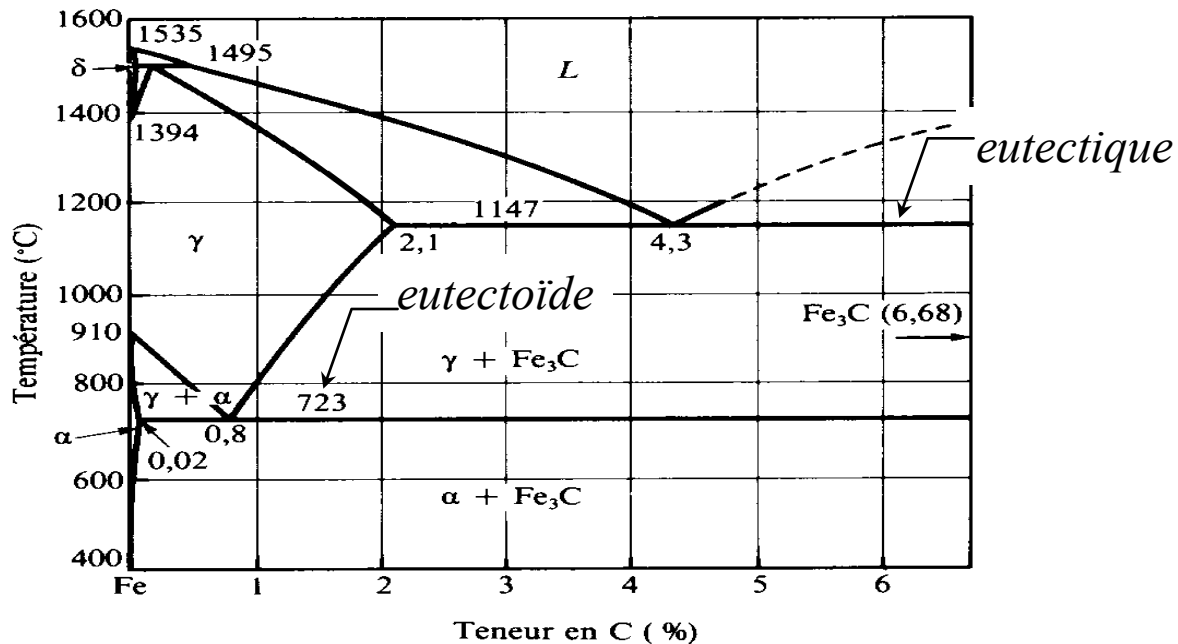
Phases

δ : ferrite (c.c.)

γ : austénite (c.f.c.)

α : ferrite (c.c.)

Fe_3C : cémentite



Ferrite (phase α) - solution solide de C (max 0,02%)
dans le fer de structure cubique centrée

Austénite (phase γ) - solution solide de C (max 2,1%)
dans le fer de structure cubique à faces centrée

Cémentite - carbure de fer Fe_3C (max 6,68% C)

Perlite - mélange «eutectoïde» de lamelles de ferrite et
de cémentite créé par la décomposition de l'austénite
(0,8% C)

Transformations allotropiques $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$

Transformations eutectiques $\text{L} \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$

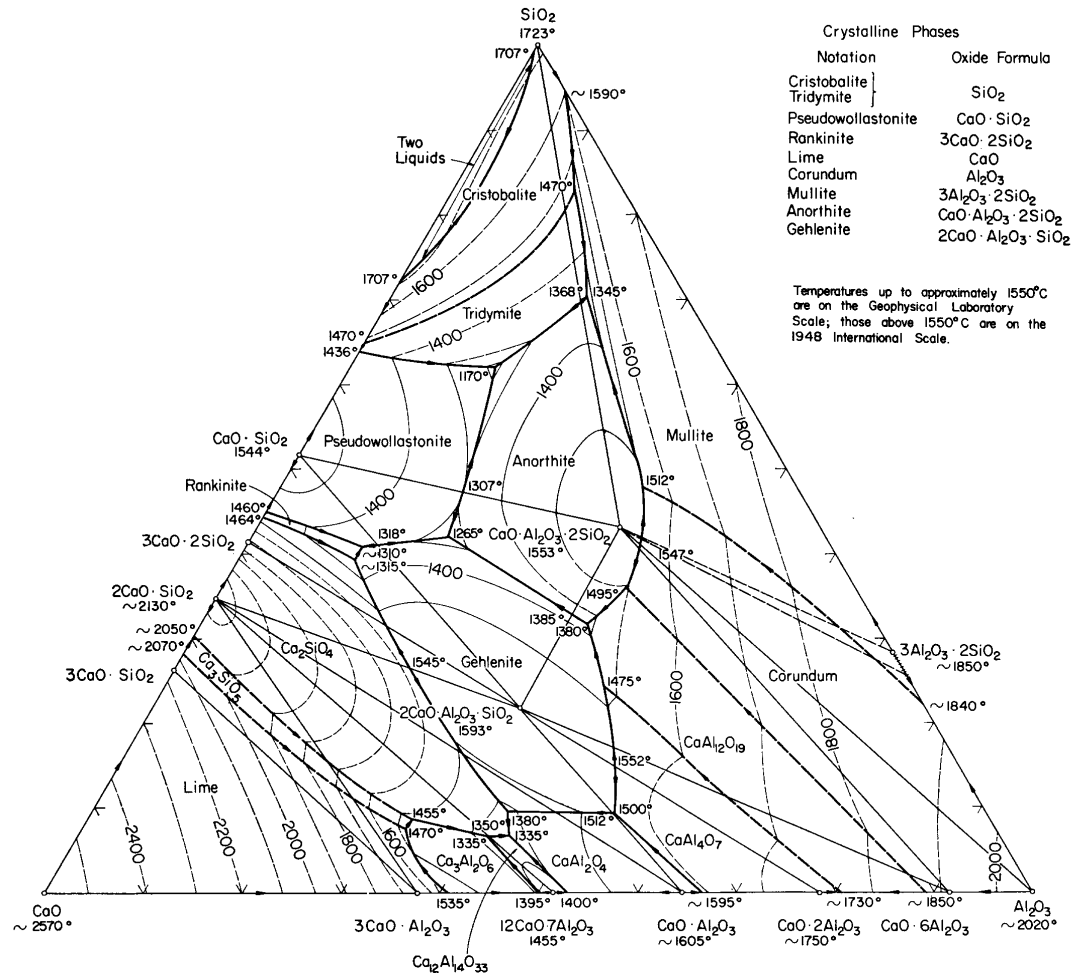
Transformations péritectique $\text{L} + \delta \rightarrow \gamma$

Transformations eutectoïde $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$

Diagramme ternaire

Exemple : ciment hydraulique

CaO-Al₂O₃-SiO₂



Diffusion

Les changements de composition entre les différentes phases au cours du refroidissement (ou du chauffage) des matériaux ne peut être expliqués que par des mouvements d'atomes.

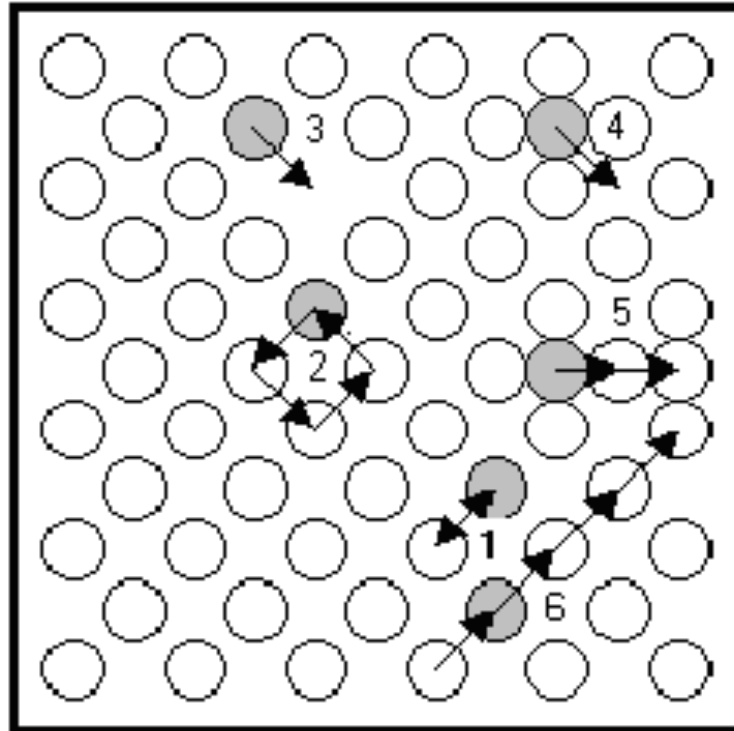
C'est la DIFFUSION

- phénomène activé thermiquement

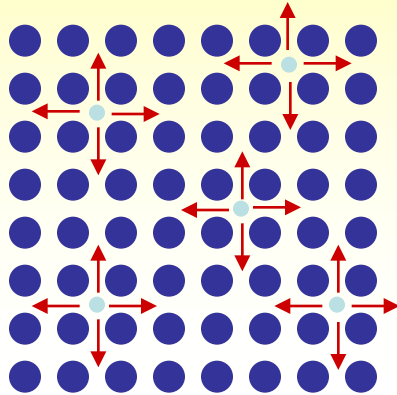
Les atomes en substitution ont besoin de lacunes pour se déplacer.

Les atomes en insertion n'ont pas besoin de lacunes.

Mécanismes élémentaires de diffusion



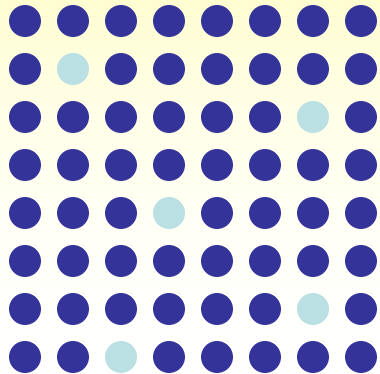
La diffusion intersticielle



**Canaux de diffusion constitués
des sites intersticiels adjacents**

La vitesse de diffusion est importante

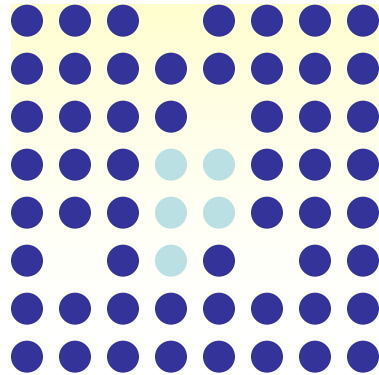
La diffusion substitutionnelle



**Diffusion des atomes impossible
s'il n'y a pas de lacune à proximité
de l'atome de substitution**

La diffusion substitutionnelle est liée à la densité de lacunes

La diffusion substitutionnelle



Plus il y a de lacunes, plus la vitesse de diffusion est importante

La densité de lacunes augmente avec la température

1ère loi de Fick

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Régime non permanent : Equation de Bilan $\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t}$

2ième loi de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

D ne dépend pas de $C(x,t)$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\operatorname{erf}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-u^2) du$$

Variation du coefficient de diffusion avec la température

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Solvant	Soluté	D_0 en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Q (eV)
Al	Al	0.035	1.25
Ag	Ag	0.44	1.92
Cu	Cu	0.62	2.12
Ni	Ni	1.9	2.95
Au	Au	0.091	1.81
Pb	Pb	1.37	1.13
Pb	Sn	0.16	0.997
Fe- α	Ag	2.50	2.42
Fe- α	Al	5.15	2.54
Fe- α	Au	21.6	2.86
Fe- α	Fe	2.01	2.50

Application de la diffusion

- **Homogénéisation**
- **Traitements thermiques**
- **Soudage et brasage**
- **Dopage des semi-conducteurs**
- **Modification chimique des verres**
- **Durcissement**
- **Transformation à l'état solide**
- **Guérison des matériaux irradiés**
- **Oxydation des métaux**