

## TD n° 5/6 : Diagrammes d'équilibre

### Objectifs du TD :

- Utilisation de quelques relations thermodynamiques simples
- Utilisation de diagrammes d'équilibre simples.
- Chemin de solidification.

### Exercice 1. Rappels élémentaires de thermodynamique

Expliquer pourquoi, sous une pression donnée, un corps pur est solide à basse température et liquide à haute température.

### Exercice 2. Force motrice de la solidification d'un système en surfusion

En supposant que l'entropie et l'enthalpie de solidification sont indépendantes de la température au voisinage de la température de solidification, calculer l'enthalpie libre de solidification d'un corps pur resté liquide à une température  $T_i$  inférieure à sa température de solidification à l'équilibre  $T_s$ .

### Exercice 3. Concentration en lacunes à l'équilibre dans un corps pur

On donne l'enthalpie  $\Delta H_{lac} = 0,8 \text{ eV/lacune}$  et l'entropie  $\Delta S_{lac} = 2.R$  ( $R$  constante des gaz parfaits) de formation des lacunes dans l'aluminium. Calculer la concentration en lacunes à l'équilibre dans les conditions suivantes :

- $T = 25^\circ\text{C}$  (température ambiante)
- $T =$  température de fusion (donnée par les diagrammes d'équilibre des autres exercices)
- $T = 500^\circ\text{C}$ , température typique de remise en solution des alliages d'aluminium (voir le TD 20 sur les traitements thermiques).

### Exercice 4. Alliages plomb-étain pour le brasage

Dans cet exercice on s'intéresse à l'assemblage de deux pièces grâce à un troisième matériau, que l'on va faire fondre entre les deux, à une température plus basse que la température de fusion des pièces à assembler. Ce procédé est appelé brasage (Figure 1). On le rencontre communément pour l'assemblage de composants électroniques (« au fil à souder ») ou en plomberie. Un des systèmes d'alliages les plus courants est le système plomb-étain (Figure 2), qui fait l'objet de cet exercice.

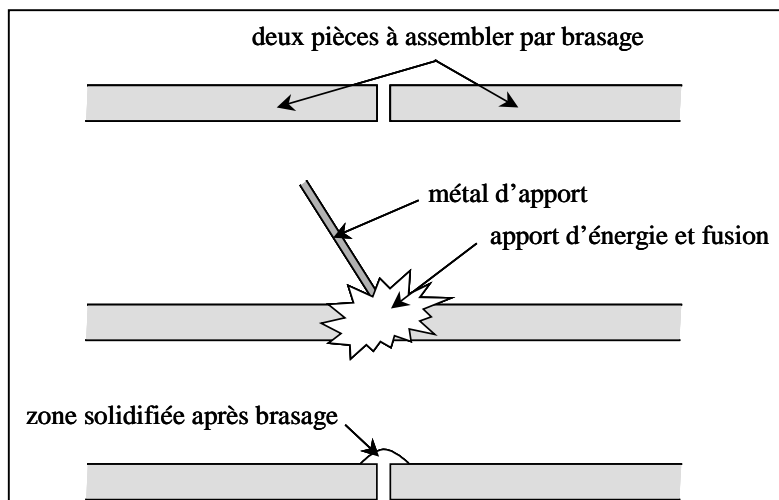


Figure 1 : Principe du brasage.

#### 4.1. Solubilité

Quelles sont les solubilités maximales de Pb dans Sn et de Sn dans Pb ? Comparer les valeurs maximales et les valeurs obtenues à la température ambiante. Donner un argument pour expliquer pourquoi la solubilité à la température ambiante est plus basse.

#### 4.2. Chemin de solidification des corps purs

Quelles sont les températures de fusion de Pb et de Sn purs ? Décrire le chemin de solidification (à l'équilibre) de Pb pur, en donnant en particulier la variance du système et les phases en présence en fonction de la température. Même question pour Sn pur.

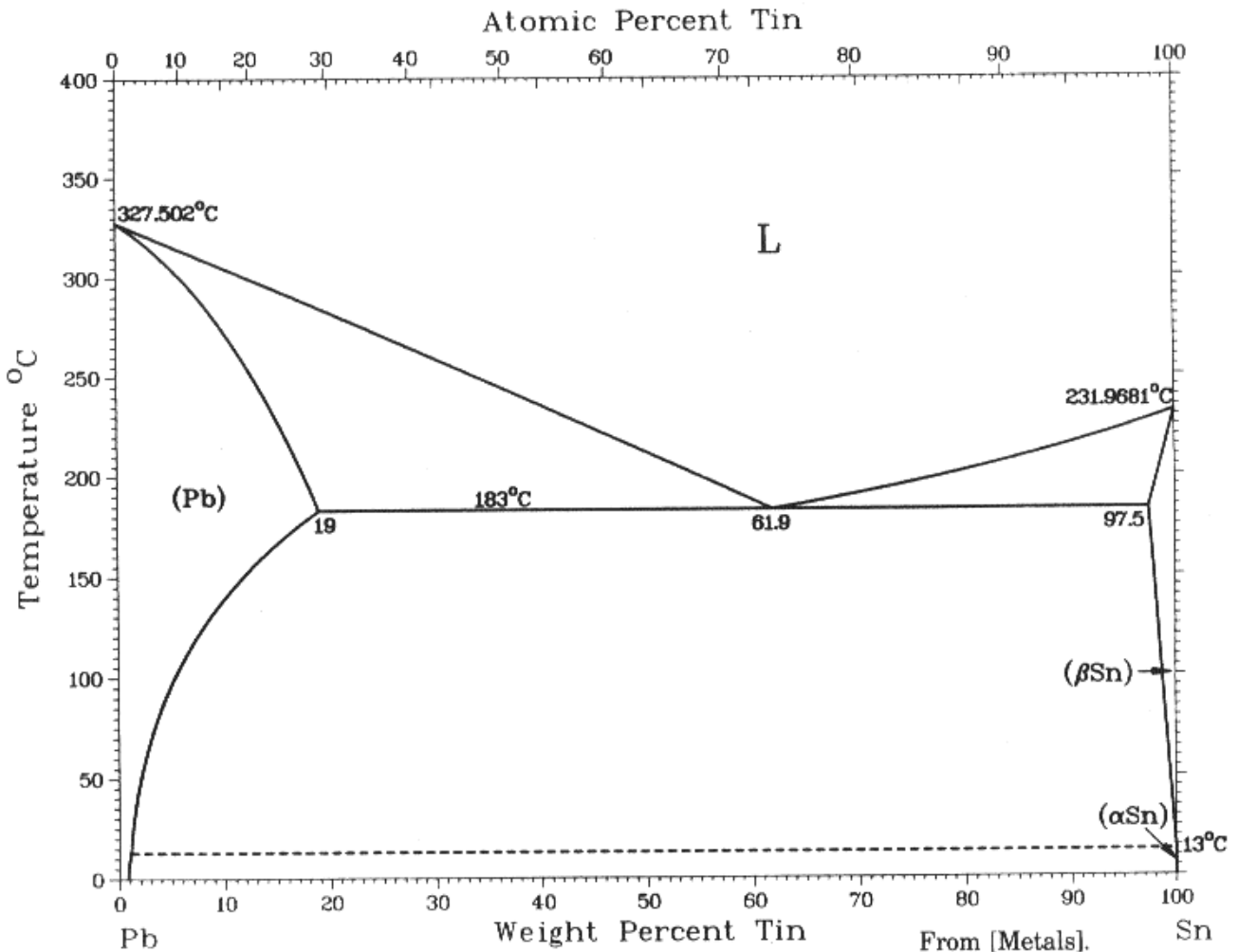


Figure 2 : Diagramme d'équilibre Pb-Sn. Source : T. Massalski (voir Références).

#### 4.3. Domaines d'existence des phases

Remplir le diagramme avec le nom des phases dans les différents domaines. Donner la valeur de la variance dans chacun de ces domaines.

#### 4.4. Brasures pour l'électronique

4.4.1. Quelles doivent être les propriétés de l'alliage Pb-Sn pour que le brasage endommage le moins possible les pièces à assembler ? Quelle est alors la composition chimique la plus adaptée ? On note E le point d'équilibre entre liquide et solide pour cette composition, dite eutectique. Quelles sont les coordonnées du point E dans le diagramme d'équilibre ?

4.4.2. Que se passe-t-il, pour un alliage de composition eutectique, au cours d'un refroidissement quasi-statique depuis l'état liquide ? Donner l'évolution de la nature, de la composition des phases et de la variance en fonction de la température.

4.4.3. On constate qu'un alliage de composition eutectique acquiert une structure lamellaire (lamelles alternées de l'une et l'autre phase) lors de son passage à l'état solide.

Cette information est-elle accessible grâce au diagramme d'équilibre ?

En supposant que la cinétique d'allongement des lamelles est gouvernée par la diffusion, cette morphologie est-elle favorable à la croissance rapide du solide dans le liquide ?

#### 4.5. Alliage tendre des plombiers

Pour le raccordement de certaines tuyauteries, les plombiers utilisaient autrefois l'alliage de brasage à l'état pâteux, de manière à le répartir commodément autour des deux tuyauteries à assembler.

4.5.1. La composition eutectique vous paraît-elle adaptée à cet usage ? Pourquoi ?

4.5.2. L'alliage utilisé ici est de composition 35% Sn + 65% Pb (en masse). Décrire le chemin de solidification (en conditions quasi-statiques) de cet alliage, en donnant en particulier la variance du système et la nature des phases en fonction de la température. Quelle est l'étendue du domaine pâteux ? Est-elle, en pratique, totalement utilisable pour raccorder des tuyauteries de plomb ?

4.5.3. Une température de 210°C est-elle adaptée à ce procédé ? Pour cela déterminer, à cette température :

- la nature et la composition chimique des phases
- par la conservation de la matière : les proportions relatives de chacune des phases.

#### 4.6. Microstructure résultante

La Figure 3 représente la microstructure d'un alliage 62%Pb – 36%Sn - 2% Ag (en masse) utilisé pour le brasage électronique. Chaque couleur représente une phase enrichie en l'un des deux éléments Pb ou Sn (une couleur par élément).

4.6.1. En faisant abstraction des 2% d'argent, quelles sont les phases en équilibre à la température ambiante ?

4.6.2. Sachant que la phase blanche sur l'image est la phase au plomb, dessiner schématiquement l'évolution de la microstructure au cours de la solidification de cet alliage. Commenter à l'aide du diagramme d'équilibre.

4.6.3. Les proportions relatives des phases sont-elles du même ordre de grandeur que celles données par le diagramme d'équilibre ? Comment une différence pourrait-elle s'expliquer ?

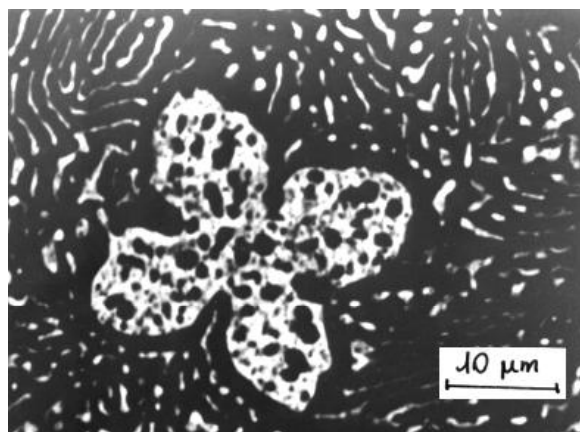


Figure 3 : Microstructure d'une goutte d'alliage 62% Pb – 36% Sn - 2% Ag (en masse) après refroidissement. Cliché Centre des Matériaux.

### Exercice 5 : Soudage des alliages d'aluminium

Les alliages d'aluminium sont largement utilisés dans les secteurs aéronautique et automobile pour leurs propriétés mécaniques élevées en regard de leur faible densité. La plupart d'entre eux sont cependant difficiles, voire impossibles à souder car le joint soudé fissure lors de sa solidification, au refroidissement (Figure 4). Ils sont donc utilisés pour des pièces rivetées mais la suppression des rivets entraînerait un gain de masse de l'ordre de 15% sur le fuselage d'un avion. La tendance actuelle est donc à la suppression des rivets et, en particulier pour l'A380, à l'utilisation d'alliages soudables pour certaines pièces du fuselage.

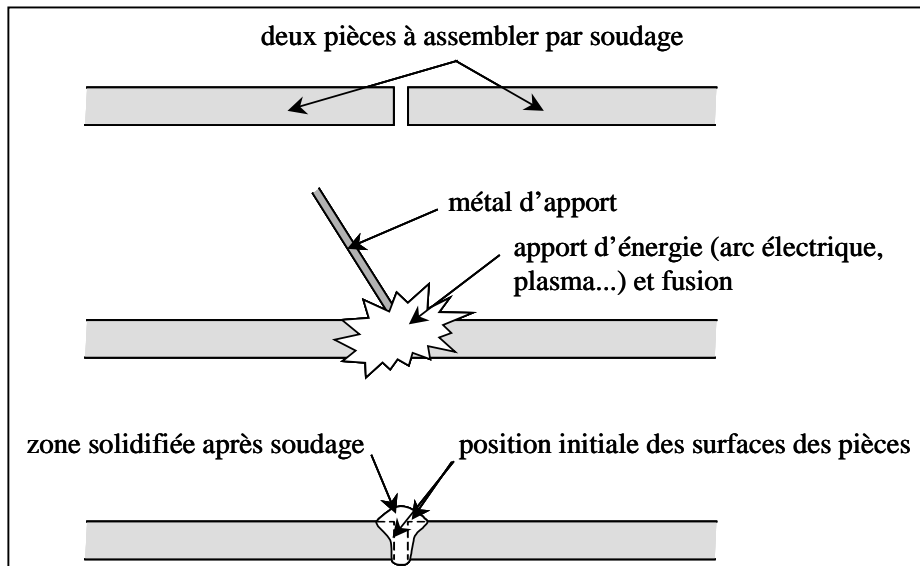


Figure 4 : Principe du soudage. Noter la différence avec le brasage : la fusion locale des pièces à assembler.

5.1. Parmi les deux alliages mentionnés dans le Tableau 1, un seul est soudable. Lequel ? Pour quelle raison ? On réfléchira pour cela aux changements de phase intervenant lors du soudage et à leurs propriétés bien connues.

Tableau 1 : Quelques propriétés physiques et mécaniques d'alliages d'aluminium

Alliage	Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	Température de solidus ( $^{\circ}\text{C}$ )	Température de liquidus ( $^{\circ}\text{C}$ )	Module d'Young à $20^{\circ}\text{C}$ (GPa)	Densité ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
6061	25	593	651	69	2,7
7075	25	477	635	72	2,8

5.2. Les alliages de la série 6000 (Al-Mg-Si) se soudent, lorsque c'est possible, en utilisant comme métal d'apport un alliage Al-Si. En tenant compte des contraintes thermiques (cf. question précédente) et à l'aide du diagramme d'équilibre Al-Si (Figure 5), donner la composition de l'alliage utilisé.

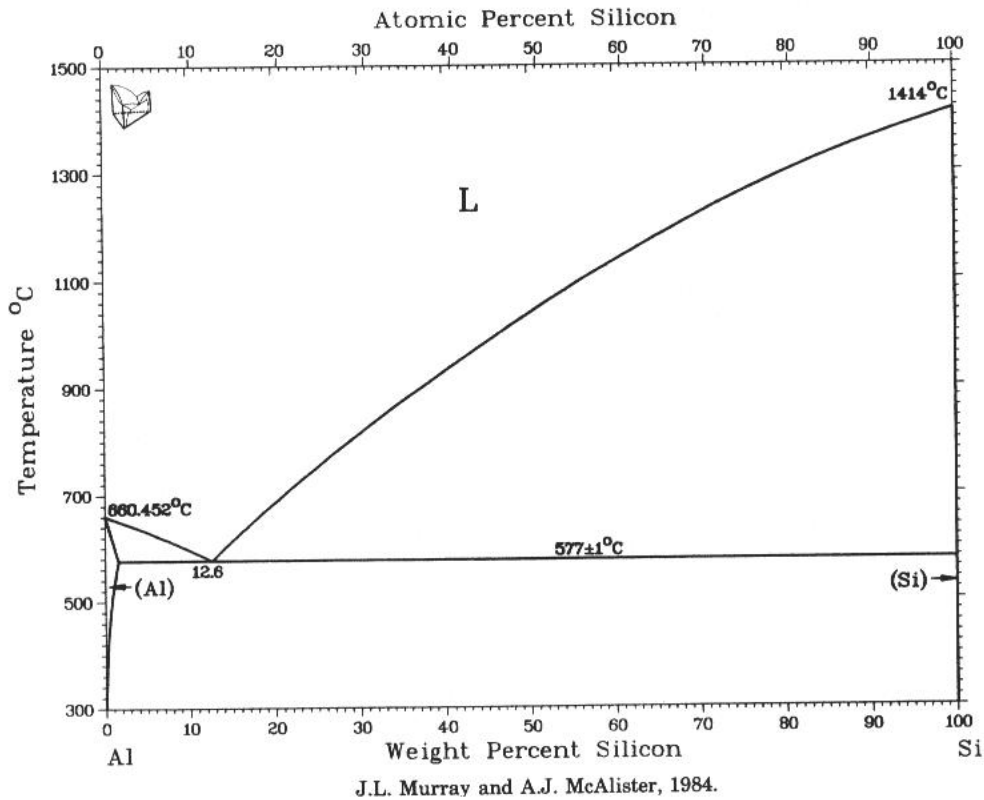


Figure 5 : Diagramme d'équilibre Al-Si. Source : T. Massalski (voir Références).

5.3. Au cours du soudage, se produit un phénomène de dilution, c'est-à-dire de mélange, au sein du bain de métal liquide, entre le fil d'apport (fondu) et les parties des pièces à assembler qui ont fondu lors du soudage (Figure 4). Quelles sont les phases présentes dans la soudure, une fois celle-ci refroidie ?

#### Références

1. T. Massalski (éditeur) : *Binary phase diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
2. D.A. Porter, K.E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*, deuxième édition, Chapman & Hall, Londres, 1992, chapitres 1 à 4 (thermodynamique, diffusion, interface, lois cinétiques). Voir en particulier les séries d'exercices corrigés.