

TD n° 5/6 : Diagrammes d'équilibre

Exercice 1. Rappels élémentaires de thermodynamique

A pression et composition chimique fixée, la grandeur thermodynamique la plus commode à utiliser est l'enthalpie libre $G = H - T.S$.

Un liquide possède une enthalpie basse et une entropie (de vibration et de configuration) élevée.

Un solide possède une enthalpie élevée et une entropie (de vibration et de configuration) plus basse.

A haute température le terme $(- T.S)$ l'emporte et le corps pur est liquide.

A basse température le terme H l'emporte et le corps pur est solide.

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

On note L_s la chaleur latente de solidification (= enthalpie de solidification ΔH_s) et ΔS_s l'entropie de solidification. Ces deux valeurs sont négatives : le système perd de l'enthalpie (chaleur interne) et de l'entropie (désordre interne) lorsqu'il se solidifie.

A la température de solidification T_f on a l'équilibre entre le solide et le liquide et par conséquent :

$$\Delta G_s = 0 = \Delta H_s - T_s \Delta S_s \text{ d'où } \Delta S_s = \frac{\Delta H_s}{T_s}$$

A la température $T_i < T_s$ on a :

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T_i \Delta S_i \approx \Delta H_s - T_i \Delta S_s \text{ d'où } \Delta G_i = \frac{\Delta H_s \cdot (T_s - T_i)}{T_s} = \frac{L_s \cdot (T_s - T_i)}{T_s}$$

Cette valeur est bien négative.

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

Dans cet exercice il faut veiller à bien exprimer les valeurs d'enthalpie et d'entropie dans les mêmes unités. Prenons par exemple comme unités la joule et la mole. Calculons les valeurs de ΔH_{lac} et de ΔS_{lac} dans ces unités :

$$\Delta H_{lac} = 0,8 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 77 \text{ kJ / mol.}$$

$$\Delta S_{lac} = 2 \cdot 8,31 = 16,62 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

La concentration molaire en lacunes dans l'aluminium est donnée par la physique statistique :

$$C_{lac} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{lac}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{lac}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{lac}}{R}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{lac}}{RT}\right) \cdot \exp(2)$$

On en déduit les valeurs de la concentration en lacunes à l'équilibre qui sont données dans le tableau suivant. Noter que la concentration en lacunes à 500°C est nettement plus élevée que celle à la température ambiante. Nous en verrons une conséquence lors du TD sur le traitement thermique des alliages d'aluminium.

T (°C)	T (K)	C_{lac} (molaire)
25	298	$2,3 \cdot 10^{-13}$
500	773	$4,6 \cdot 10^{-5}$
660	933	$3,6 \cdot 10^{-4}$

Exercice 4. Alliages plomb-étain pour le brasage

4.1. Solubilité

Les valeurs de solubilité maximales de Sn dans Pb et de Pb dans Sn sont données par les points extrêmes (en termes de composition) des domaines (Sn) et (Pb), qui sont respectivement des solutions solides de Pb dans Sn et de Sn dans Pb.

La solubilité maximale de Sn dans Pb est de 19% en masse. La solubilité maximale de Pb dans Sn est de $(100-97,5) = 2,5\%$ en masse.

La solubilité à l'ambiante est très faible. L'enthalpie de mélange de ces deux éléments est certainement positive. A haute température le terme d'entropie ($-T.S$), piloté en particulier par l'entropie de configuration, est élevé, ce qui autorise une certaine solubilité. A basse température, l'enthalpie l'emporte et les deux éléments sont très peu solubles l'un dans l'autre.

4.2. Chemin de solidification des corps purs

On lit directement les températures de fusion sur le diagramme : 327°C pour Pb et 231°C pour Sn.

Solidification du plomb pur

On écrit la règle de la variance : on a $c = 1$ constituant, ϕ phases et on se place à pression fixée. Le nombre total de variables est $c + 1$ (la température est une variable mais la pression est fixée). Le nombre d'équations liant ces variables est ϕ . La variance vaut donc ici : $1 + 1 - \phi = 2 - \phi$.

La variance (= nombre de degrés de liberté du système) étant nécessairement positive ou nulle, il ne peut pas y avoir plus de deux phases simultanément en présence. La solidification du plomb pur se présente donc de la manière suivante :

- tant que $T > 327^\circ\text{C}$, on a une seule phase (liquide) et la variance vaut 1 (la température est libre) ;
- lorsque $T = 327^\circ\text{C}$ on a équilibre entre solide et liquide et la température reste constante (variance nulle) tant que le plomb n'est pas totalement solidifié ;
- dès que le plomb est solide, la température peut continuer à décroître car la variance vaut de nouveau 1.

Solidification de l'étain pur

Pour l'étain la séquence est un peu différente car l'étain pur existe sous deux variétés allotropiques : β (cubique : étain blanc) entre 13 et 321°C et α (quadratique : étain gris) à $T < 13^\circ\text{C}$. La lente transformation de β en α est à l'origine de la « maladie de l'étain » qui déformait les tuyaux d'orgue de nos cathédrales.

La séquence est alors la suivante :

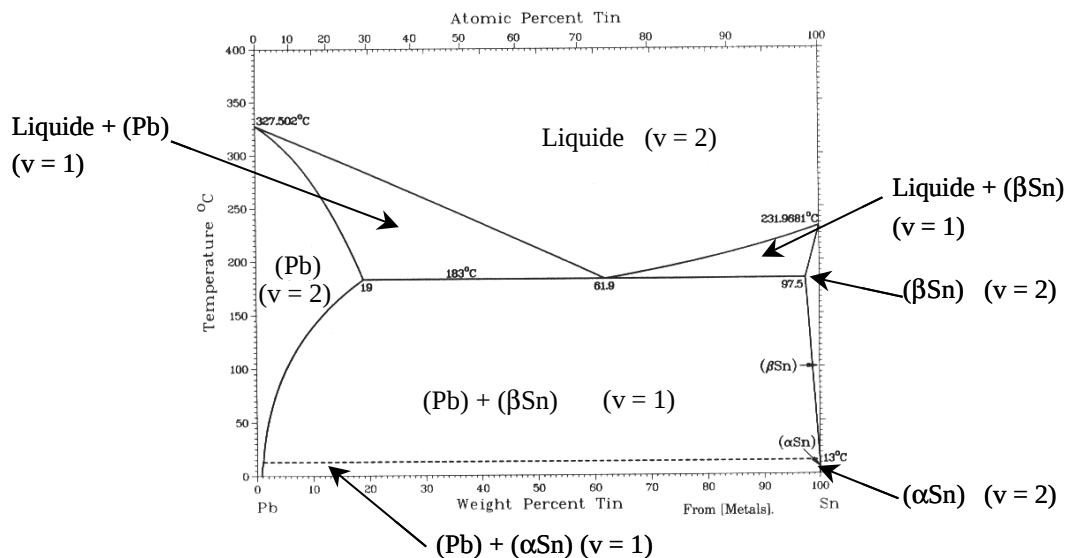
- tant que $T > 231^\circ\text{C}$, on a une seule phase (liquide) et la variance vaut 1 (la température est libre) ;
- à $T = 231^\circ\text{C}$ on a équilibre entre solide β et liquide et la température reste constante (variance nulle) tant que l'étain n'est pas totalement solidifié ;
- lorsque l'étain est devenu un solide monophasé β et la température peut continuer à décroître car la variance vaut de nouveau 1, tant que $T > 13^\circ\text{C}$;
- à $T = 13^\circ\text{C}$ on a équilibre entre solide β et solide α et la température est de nouveau constante (variance nulle) tant que l'étain n'est pas totalement transformé en phase α ;
- lorsque l'étain est entièrement en phase α la température peut continuer à décroître car la variance vaut de nouveau 1.

4.3. Domaines d'existence des phases

Pour remplir le diagramme avec le nom des phases il suffit de constater qu'entre deux domaines monophasés il existe un domaine de coexistence entre deux phases, dès lors qu'on a plus d'un seul constituant. Le « remplissage » des domaines et les valeurs correspondantes de la variance sont donnés sur la figure ci-dessous.

Pour toute composition contenant à la fois Pb et Sn, la variance vaut :

- 2 dans les domaines monophasés : la composition et la température sont libres :
- 1 dans les domaines biphasés : la composition de chacune des phases est une fonction de la température ; elle est donnée par la frontière avec le domaine monophasé correspondant ;
- 0 dans le domaine triphasé, où trois phases sont simultanément à l'équilibre.



4.4. Brasures pour l'électronique

4.4.1. Pour endommager le moins possible les composants et le circuit imprimé, il faut un alliage qui fonde à basse température et dont la viscosité soit faible à cette température. Il faut en particulier un intervalle de solidification faible : dès que l'on atteint la température de fusion, l'alliage se répand dans les zones à mouiller pour assurer l'assemblage.

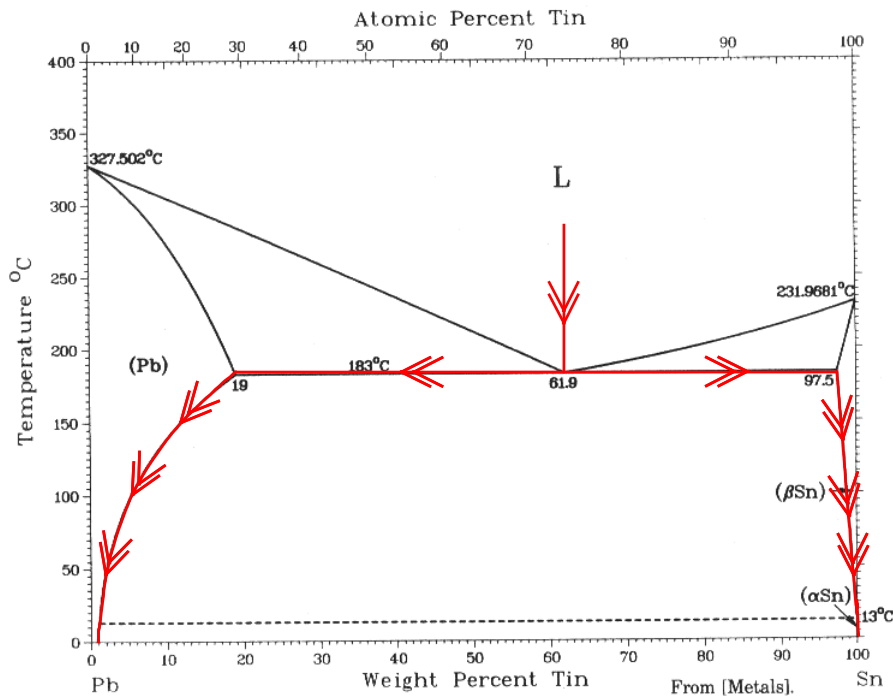
La composition chimique la plus adaptée est donc celle qui donne la température de fusion la plus basse : 183°C. Eutectique signifie « qui fond bien » en grec... En conditions de quasi-équilibre, l'intervalle de solidification est nul car on a équilibre entre trois phases : liquide, (Pb) et (βSn) et la variance est nulle. La température est donc fixée tant que l'alliage n'est pas complètement solidifié.

Les coordonnées du point E sont donc : X = 61,9% d'étain en masse et T = 183°C.

4.4.2. Au cours du refroidissement l'alliage de composition eutectique passe par les étapes suivantes :

- tant que $T > 183^{\circ}\text{C}$ on est à l'état liquide ; on a donc un liquide de composition eutectique ;
- dès que $T = 183^{\circ}\text{C}$ le système se solidifie mais la variance est nulle est la température reste constante ; lorsque le système est complètement solidifié on est en présence de deux phases : une solution (Pb) et une solution (βSn), dont les compositions chimiques sont données par le diagramme : ce sont les solubilités maximales déterminées dans la première question ;

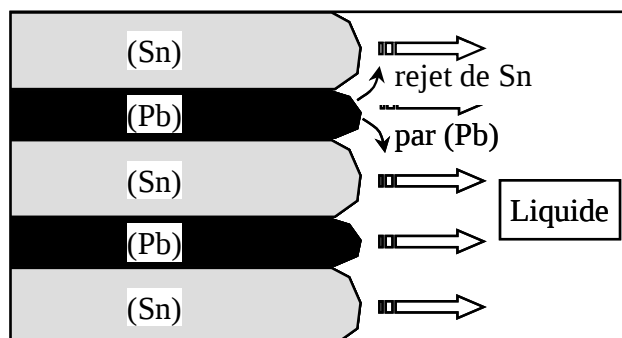
- dès que le système est solidifié la variance vaut 1 et la température peut de nouveau décroître ; on est en présence de deux phases (Pb) et (β Sn), dont les compositions suivent les frontières du domaine biphasé (cf. figure ci-dessous) ;
- dès que $T = 13^\circ\text{C}$, la phase (β Sn) se transforme en (α Sn) ;
- lorsque $T < 13^\circ\text{C}$, on a de nouveau deux phases : (Pb) et (α Sn), dont les compositions suivent les frontières du domaine biphasé (cf. figure ci-dessous).



4.4.3. Structure lamellaire

Le diagramme d'équilibre donne accès à la composition chimique des phases et à la fraction de phases en présence mais ne donne aucune information sur la morphologie des phases. Il ne tient généralement pas compte de l'énergie d'interface et ne prend jamais en compte le mécanisme de transformation de phases. On ne peut donc pas savoir, à partir du diagramme d'équilibre, que l'eutectique a une morphologie lamellaire. Celle-ci dépend d'ailleurs étroitement des conditions de refroidissement.

Lors de la croissance des lamelles aux dépens du liquide, la lamelle (Pb) va rejeter du Sn sur les côtés et la lamelle (Sn) va rejeter du Pb sur les côtés. La lamelle (Sn) en train de croître à côté de la lamelle (Pb) va donc trouver un liquide enrichi en Sn, avec donc moins de Pb à rejeter. Sa croissance est donc favorisée, puisqu'elle est pilotée par la diffusion du Pb dans le liquide. De même, la croissance de la lamelle (Pb) est favorisée par le voisinage de la lamelle (Sn). On aura donc un front de croissance commun aux dépens du liquide, schématisé sur la figure ci-dessous.



4.5. Alliage tendre des plombiers

4.5.1. Composition chimique et mise en œuvre

La composition eutectique n'est pas adaptée car l'alliage sera alors soit entièrement solide ($T < 183^{\circ}\text{C}$), soit entièrement liquide et peu visqueux ($T > 183^{\circ}\text{C}$). On cherche à mettre en forme l'alliage à l'état pâteux, c'est-à-dire dans un domaine biphasé (solide + liquide). Il faut donc un intervalle de solidification suffisamment large pour permettre au plombier de réaliser sa brasure en un temps non infiniment petit : il commencera à une température élevée et finira à une température plus basse (du fait des déperditions de chaleur) mais toujours dans le domaine biphasé. Il faut donc s'éloigner de la composition eutectique, en privilégiant le plomb qui est moins cher que l'étain.

4.5.2. Chemin de solidification

L'alliage utilisé ici est de composition 35% Sn + 65% Pb (en masse). Le chemin de solidification est décrit sur la figure ci-dessous.

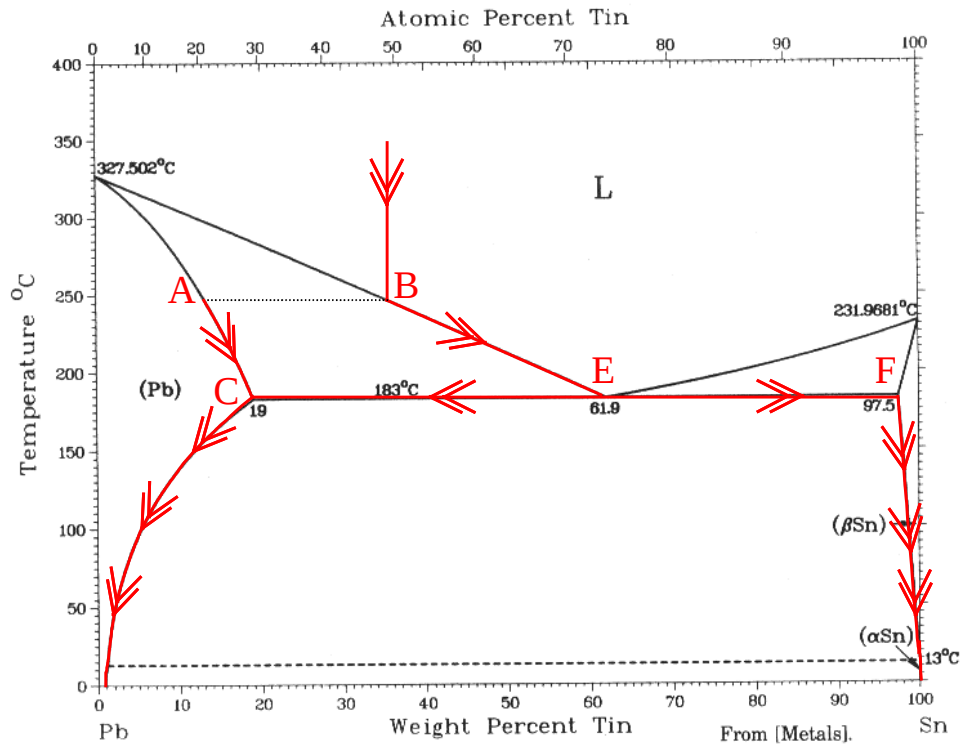
Tant que la température est supérieure à 247°C (celle du point B), l'alliage est dans le domaine liquide et sa composition est homogène (variance 2).

Lorsque la température de l'alliage atteint 247°C , celui-ci entre dans le domaine biphasé liquide + (Pb). La variance vaut donc 1 et le système ne peut se refroidir que si un solide se forme. Sa composition est donnée par le point A, soit environ 13% en masse d'étain. Le liquide a la composition donnée par le point B, c'est-à-dire (pour une quantité infinitésimale de solide formé) celle de l'alliage.

La variance du système valant 1, la température continue à diminuer tandis que la composition du solide se déplace le long de la courbe AC et celle du liquide le long de la courbe BE. Le liquide et le solide s'enrichissent tous deux en étain, la conservation de la matière étant assurée par les proportions relatives des phases.

Lorsque la température atteint 183°C , le liquide de composition E va se solidifier le long du palier eutectique, donnant simultanément naissance à deux phases : (Pb) de composition C (19% Sn) et (βSn) de composition F (2,5% Pb). Il y a trois phases en équilibre, la variance est donc nulle et la réaction est isotherme.

Lorsque tout le liquide est solidifié, la variance vaut de nouveau 1 et la température peut continuer à diminuer. On se retrouve dans le même cas que pour l'alliage de composition E, sauf que la proportion de phase (Pb) est plus élevée. Il y a rejet de Sn par la phase (Pb) et rejet de (Pb) par la phase (βSn). A 13°C , la phase (βSn) se transforme en (αSn).



4.5.3. Cette question est importante car elle contient la « démonstration » de la règle des leviers.

La température de 210°C se situe, pour cette composition chimique, dans le domaine pâteux (c'est ce qu'on cherche) et le plombier a environ 30°C de « marge » pour étaler sa brasure avant que celle-ci se solidifie. C'est peu, mais suffisant pour un ouvrier expérimenté.

L'alliage de composition A est biphasé à 210°C. Il contient :

- un liquide dont la composition est donnée par le point L : 51% d'étain en masse ;
- un solide dont la composition est donnée par le point S : environ 16,3% d'étain en masse.

On écrit ensuite le bilan de matière pour l'étain. On appelle f_L la fraction massique de liquide et f_S la fraction massique de solide. On note X_L la teneur du liquide en étain et X_S la teneur du solide en étain.

On écrit alors :

$$f_L \cdot X_L + f_S \cdot X_S = X_A \text{ (conservation de la matière) et } f_L + f_S = 1,$$

$$\text{d'où } (1 - f_S) \cdot X_L + f_S \cdot X_S = X_A$$

$$\text{soit encore : } X_L - X_A = (X_L - X_S) \cdot f_S$$

$$\text{soit finalement : } f_S = \frac{X_L - X_A}{X_L - X_S} = \frac{AL}{SL}$$

$$\text{et de même : } f_L = \frac{X_A - X_S}{X_L - X_S} = \frac{SA}{SL}$$

règle du levier (ou : des segments inverses)

Application numérique : on trouve $f_S = 46\%$ en masse. On est en plein milieu du domaine pâteux.

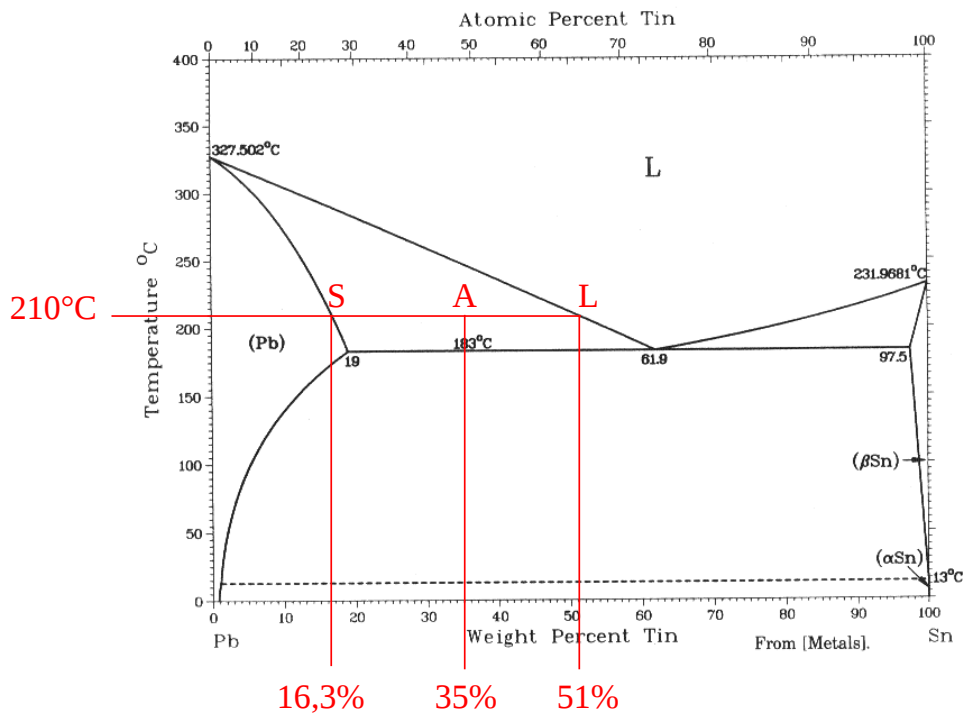


Figure : Règle du levier

4.6. Microstructure résultante

4.6.1. A la température ambiante, l'alliage contient une phase (Pb) de plomb presque pur et une phase (Sn) d'étain presque pur.

Par la règle du levier, on montre que la phase majoritaire est le plomb. Comme les pourcentages molaires des deux phases sont proches, il est difficile de déterminer la phase majoritaire d'après la micrographie.

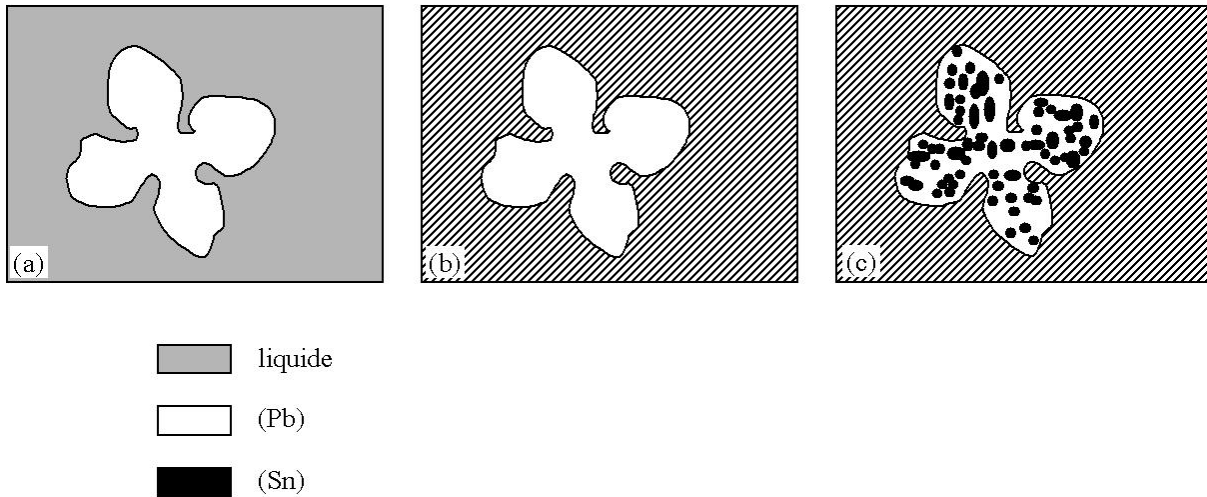
4.6.2. Le chemin de solidification est similaire à celui suivi par l'alliage tendre des plombiers car les compositions chimiques sont proches.

Au cours de la solidification, le premier solide formé est un alliage (Pb) qui s'enrichit en étain. Le liquide atteint la composition eutectique et donne naissance simultanément à deux solides (Pb) et (Sn).

Les phases blanches grossières sont les phases (Pb) formées en premier, tandis que les lamelles sont issues de la solidification du liquide eutectique (cf. question 4.4.3.). Comme les phases grossières (Pb) sont plus riches en étain (lorsqu'elles se forment) que ce qu'elles peuvent en dissoudre à froid, elles rejettent de l'étain. C'est l'origine des précipités noirs dans ces phases.

Les phases grossières, avec leur structure très branchée, sont appelées dendrites, d'un mot grec qui signifie « arbre ». On les retrouvera dans le cours sur la solidification.

Le chemin de solidification en quasi-statique est donné schématiquement ci-dessous.



Chemin de solidification de l'alliage :

(a) : solidification primaire en (Pb)

(b) : le liquide subit une solidification eutectique (lamelles alternées de (Pb) et de (Sn))

(c) : les dendrites (Pb) continuent à rejeter Sn qui précipite à l'intérieur

4.6.3. Cette question montre notamment les limites des méthodes de dosage « à l'œil » et les limites de l'utilisation des diagrammes de phase (vues en cours).

Les proportions relatives des phases ne semblent pas respecter le diagramme car on voit beaucoup de phase noire. Ceci peut avoir plusieurs raisons :

- illusion d'optique : l'œil « dose » très mal la quantité de précipités ;
- effet d'échantillonnage : on a une seule coupe d'une petite zone (par rapport à la taille des phases) et non une vision en 3D d'un gros volume de matière ;
- effet de vitesse de solidification : les brasures sont de petite dimension et se solidifient donc vite. Les dendrites n'ont pas le temps de se former partout. De fait, dans une goutte solidifiée, les dendrites ne se trouvent en réalité que dans une petite zone proche de l'interface avec le substrat. La structure est essentiellement composée de lamelles.

Exercice 5 : Soudage des alliages d'aluminium

5.1. Fissuration à chaud

Le changement de phase lors du soudage est évidemment un passage par la phase liquide. La fusion n'entraîne pas de dégradation mécanique (un liquide ne se fissure pas !) mais lors de la solidification, une contraction va se produire car le volume molaire du solide est, comme pour la plupart des matériaux, inférieur à celui du solide.

Les paramètres physiques qui interviennent sont donc le coefficient de dilatation thermique α et l'intervalle de température ΔT durant lequel se produit la solidification.

Si on modélise le joint par deux pièces attachées et une zone fondue en train de se solidifier, de largeur L , la déformation imposée par la solidification (en-dehors du retrait) est la suivante :

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T.$$

Les valeurs respectives pour les deux alliages mentionnés sont :

- pour l'alliage 6061 : $(651-593) \cdot 25 \cdot 10^{-6} = 0,145\%$
- pour l'alliage 67075 : $(635-477) \cdot 25 \cdot 10^{-6} = 0,395\%$

L'alliage 7075 subit une déformation plus importante à l'état pâteux, avec risque de séparation entre les dendrites de phase solide. Cet alliage, de fait, n'est pas soudable, de même que l'alliage 2024 (Duralumin), ce qui explique qu'en l'état actuel des choses les fuselages sont des structures rivetées.

5.2. Composition du métal d'apport

On cherche un alliage avec bas point de fusion (éviter de faire fondre une partie trop importante des pièces à assembler) et faible intervalle de solidification (éviter les risques de fissuration à l'état pâteux, cf. question précédente). Il faut donc choisir la composition eutectique : 12,6% de silicium. C'est bien ce qui est choisi en pratique.

5.3. Dilution et microstructure finale

On mélange un alliage 6000 (composition typique : celle du 6061 donnée dans le tableau) avec un alliage à 12% de silicium. Le mélange contiendra donc moins de 12% de silicium. Le chemin de solidification est représenté schématiquement sur la figure ci-dessous.

Il y a formation d'une phase riche en aluminium, puis le liquide (qui entre-temps atteint la composition eutectique) se solidifie en (Al) + (Si). Il y a donc deux phases : (Al) et (Si), sachant que (Al) se trouve à la fois dans les lamelles d'eutectique et dans les phases grossières apparues en premier dans le liquide.

