

## CHAPITRES V-VI : DIAGRAMMES D'EQUILIBRE (TD)

A.-F. GOURGUES-LORENZON

Ce chapitre contient une série d'exercices d'application des concepts qui ont été présentés dans le Chapitre III. Les objectifs de cette série de travaux dirigés sont les suivants :

- Utilisation de quelques relations thermodynamiques simples.
- Utilisation de diagrammes d'équilibre simples.
- Réflexion sur le chemin de solidification.

L'exercice sur les alliages pour le brasage permet de se familiariser avec l'utilisation des diagrammes d'équilibre. Le lecteur non averti se référera soit au corrigé, soit à un ouvrage de référence tel que celui de Porter et Easterling mentionné à la fin de ce chapitre.

### EXERCICE 1 : RAPPELS ELEMENTAIRES 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 SYSTEME 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 A L'EQUILIBRE DANS UN CORPS PUR

On donne l'enthalpie  $\Delta H_{lac} = 0,8$  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 de ce chapitre).
- $T = 500^\circ\text{C}$ , température typique de remise en solution des alliages d'aluminium.

Note : le résultat de cet exercice sera utilisé dans le Chapitre XXI sur les traitements thermiques des alliages d'aluminium.

Rappel :  $R = 8,314$  J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup> et la charge d'un électron est  $1,6.10^{-19}$  C.

### EXERCICE 4 : ALLIAGES PLOMB - ETAIN 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.

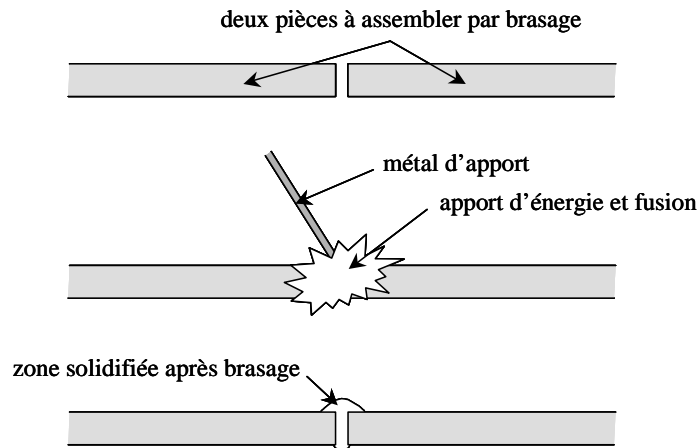


Figure 1 : Principe du brasage

#### 4.1 SOLUBILITE

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.

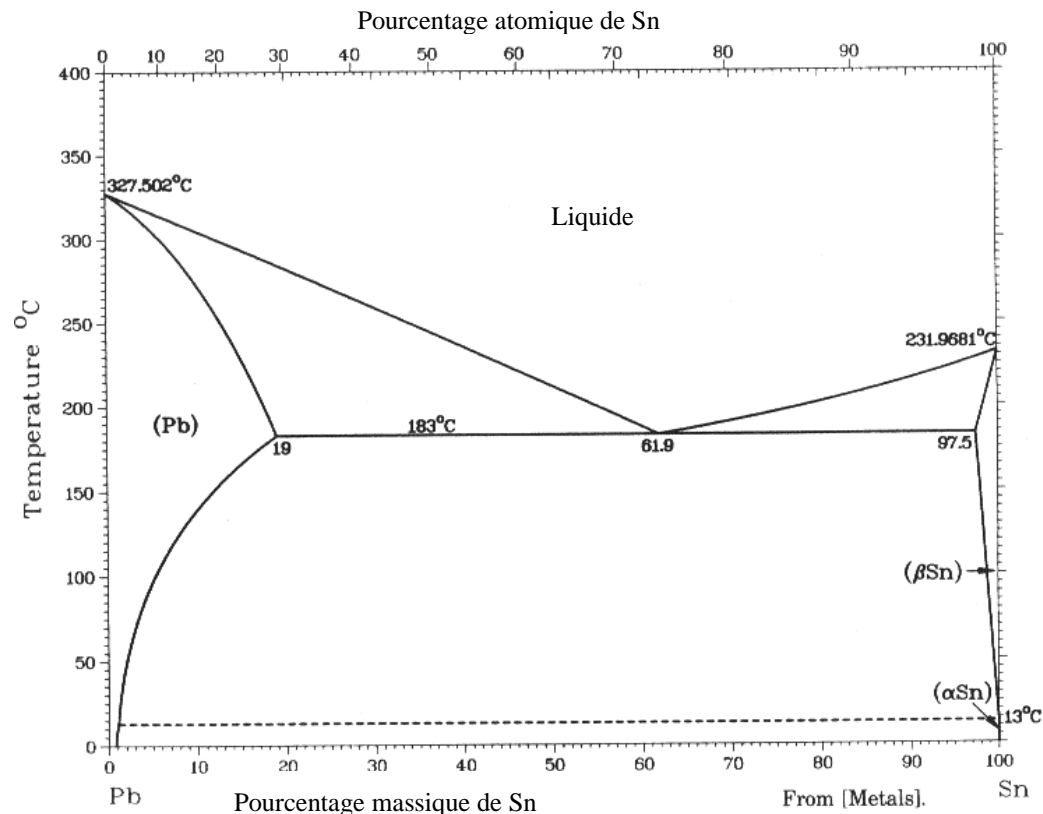


Figure 2 : Diagramme d'équilibre Pb-Sn. D'après T. Massalski (voir référence en fin de chapitre)

### 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'ELECTRONIQUE

#### 4.4.1 Choix de la composition chimique

- 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 Chemin de solidification

- 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 Microstructure

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 dans le liquide, 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 Composition chimique

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

#### 4.5.2 Chemin de solidification

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 Conditions d'utilisation

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 RESULTANTE

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).

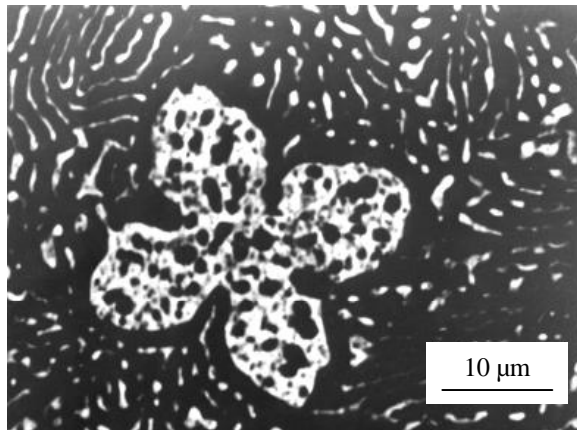


Figure 3 : Microstructure d'une goutte d'alliage 62% Pb – 36% Sn - 2% Ag (en masse) après refroidissement. Cliché Centre des Matériaux

##### 4.6.1 Phases en présence

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

##### 4.6.2 Chemin de solidification

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 Microstructure finale

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 ?

## 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.

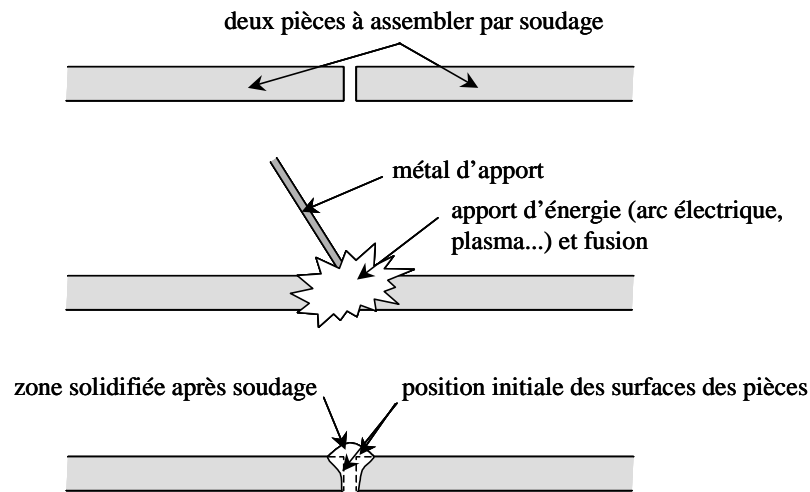


Figure 4 : Principe du soudage. Noter la différence avec le brasage : la fusion locale des pièces à assembler

### 5.1 SOUDABILITE

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 PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DE DEUX ALLIAGES D'ALUMINIUM

#### *Propriétés physiques*

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

#### *Compositions chimiques typiques (principaux éléments d'alliage, en masse) :*

Alliage 6061 : Al - (0,15 à 0,4% Cu) - (0,8 à 1,2% Mg)

Alliage 7075 : Al - (1,2 à 2% Cu) - (2,1 à 2,9% Mg) - (0,18 à 0,28% Cr) - (5,1 à 6,1% Zn)

### 5.2 CHOIX DU METAL D'APPORT

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.

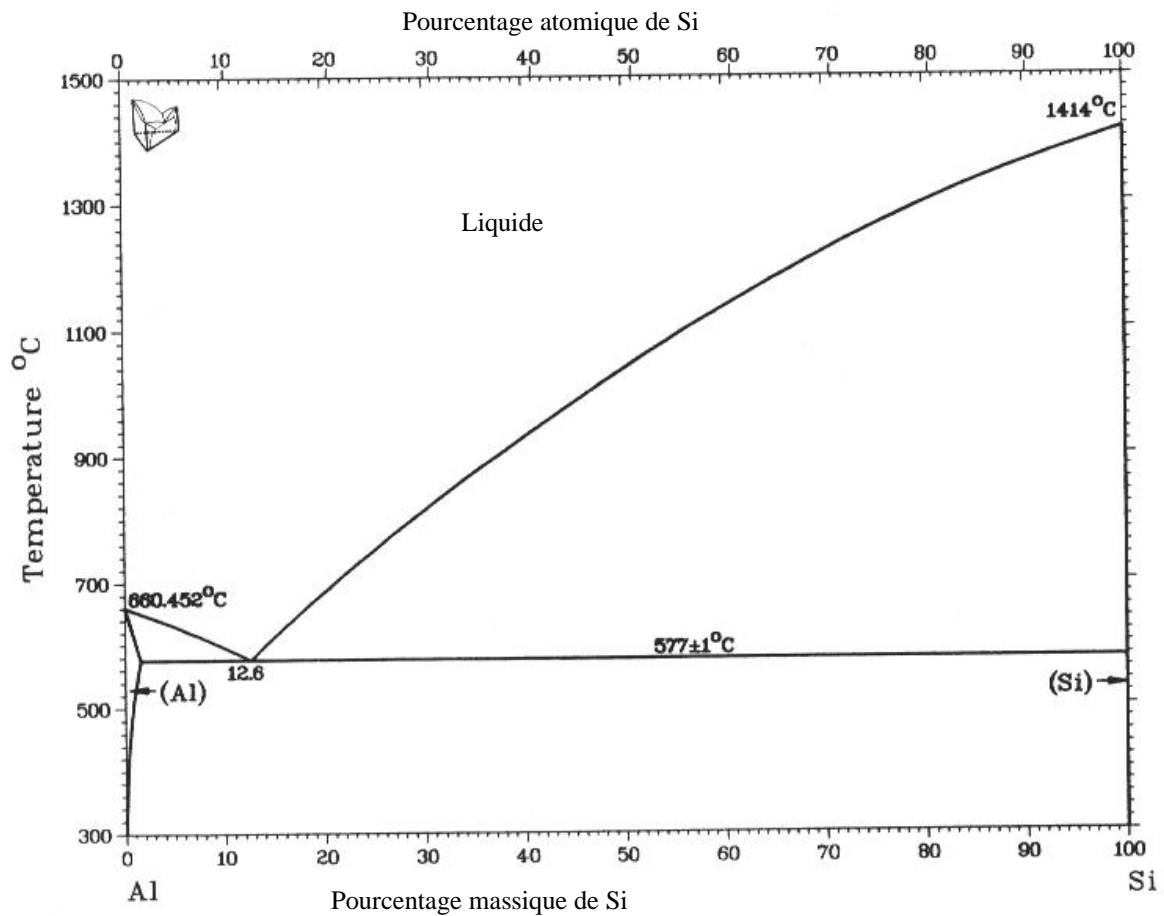


Figure 5 : Diagramme d'équilibre Al-Si. D'après T. Massalski (voir référence en fin de chapitre)

### 5.3 MICROSTRUCTURE FINALE DE LA ZONE FONDUE

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 ?

### REFERENCES ET LECTURES COMPLEMENTAIRES

**T. Massalski** (éditeur), *Binary phase diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio (1990) (Ouvrage de référence pour les diagrammes de phase binaires)

**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



## CHAPITRE V-VI : DIAGRAMMES D'EQUILIBRE (CORRIGE)

A.-F. GOURGUES-LORENZON

### EXERCICE 1. RAPPELS ELEMENTAIRES DE THERMODYNAMIQUE

A pression et composition chimique fixée, la fonction d'état la plus utile 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 d'entropie l'emporte et le corps pur est liquide. A « basse » température le terme d'enthalpie l'emporte et le corps pur est solide.

### EXERCICE 2. FORCE MOTRICE DE LA SOLIDIFICATION D'UN SYSTEME EN SURFUSION

On note  $L_s$  la chaleur latente de solidification (= enthalpie de solidification  $\Delta H_s$ ) et  $\Delta S_s$  l'entropie de solidification. Ces deux valeurs sont négatives : le système perd de l'enthalpie (chaleur interne) et de l'entropie (désordre interne) lors de la solidification.

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

$$\Delta G_s = 0 = \Delta H_s - T_s \Delta S_s \text{ d'où } \Delta S_s = \frac{\Delta H_s}{T_s} \quad [1]$$

A la température  $T_i < T_s$  on a :

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T_i \Delta S_i \approx \Delta H_s - T_i \Delta S_s \text{ d'où } \Delta G_i = \frac{\Delta H_s \cdot (T_s - T_i)}{T_s} = \frac{L_s \cdot (T_s - T_i)}{T_s} \quad [2]$$

Cette valeur est bien négative.

Pour les métaux, on ne peut obtenir de surfusion que quelques Kelvin, le « record du monde » étant de l'ordre de 200 K. L'entropie de fusion pour les métaux usuels est une constante de l'ordre de  $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

### EXERCICE 3. CONCENTRATION EN LACUNES A L'EQUILIBRE 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 le joule et la mole. Calculons les valeurs de  $\Delta H_{lac}$  et de  $\Delta S_{lac}$  dans ces unités :

$$\Delta H_{lac} = 0,8 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 77 \text{ kJ/mol.} \quad [3]$$

$$\Delta S_{lac} = 2 \cdot 8,31 = 16,62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad [4]$$

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

$$C_{lac} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{lac}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{lac}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{lac}}{R}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{lac}}{RT}\right) \cdot \exp(2) \quad [5]$$

On en déduit les valeurs de la concentration en lacunes à l'équilibre qui sont données dans le Tableau 1 ci-dessous. 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 (Chapitre XX).

TABLEAU 1 : CONCENTRATION EN LACUNES A L'EQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T (°C)	T (K)	C <sub>lac</sub> (molaire)
25	298	2,3. 10 <sup>-13</sup>
500	773	4,6. 10 <sup>-5</sup>
660	933	3,6. 10 <sup>-4</sup>

## EXERCICE 4. ALLIAGES PLOMB-ETAIN POUR LE BRASAGE

### 4.1 SOLUBILITE

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 la température 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, le terme d'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,  $\phi$  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  $\phi$ . 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 :  $\beta$  (cubique : étain blanc) entre 13 et 321°C et  $\alpha$  (quadratique : étain gris) à  $T < 13^\circ\text{C}$ . La lente transformation de  $\beta$  en  $\alpha$  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  $\beta$  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  $\beta$  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  $\beta$  et solide  $\alpha$  et la température est de nouveau constante (variance nulle)

tant que l'étain n'est pas totalement transformé en phase  $\alpha$  ;

- lorsque l'étain est entièrement en phase  $\alpha$  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 1 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.

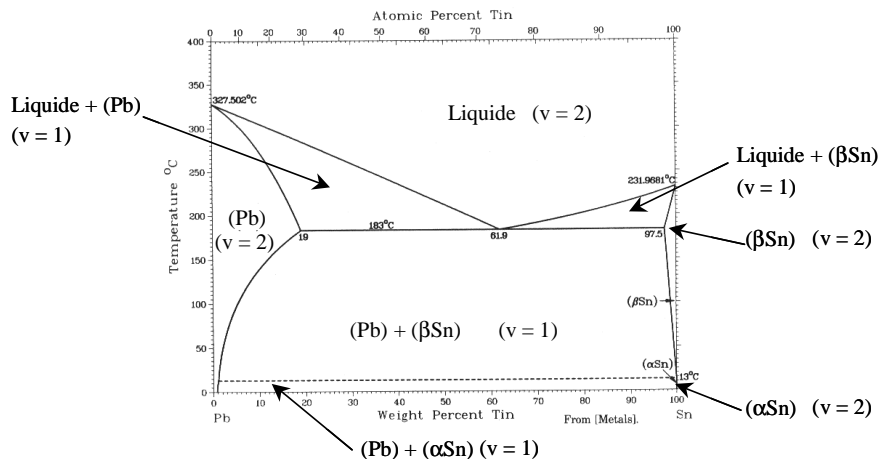


Figure 1 : Phases en présence et variance dans le diagramme d'équilibre Pb-Sn

#### 4.4 BRASURES POUR L'ELECTRONIQUE

##### 4.4.1 Choix de la composition chimique

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  $T = 183^\circ\text{C}$ .

##### 4.4.2 Chemin de solidification

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

- tant que  $T > 183^\circ\text{C}$  l'alliage est à l'état liquide ; on a donc un liquide de composition eutectique ;
- dès que  $T = 183^\circ\text{C}$  l'alliage se solidifie mais la variance est nulle est la température reste constante ; lorsque la solidification est terminée on est en présence de deux phases : une solution (Pb) et une solution ( $\beta\text{Sn}$ ), 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 ( $\beta\text{Sn}$ ), dont les compositions suivent les frontières du domaine biphasé (cf. figure ci-dessous) ;
- dès que  $T = 13^\circ\text{C}$ , la phase ( $\beta\text{Sn}$ ) se transforme en ( $\alpha\text{Sn}$ ) ;
- lorsque  $T < 13^\circ\text{C}$ , on a de nouveau deux phases : (Pb) et ( $\alpha\text{Sn}$ ), dont les compositions suivent les frontières du domaine biphasé (cf. Figure 2 ci-dessous).

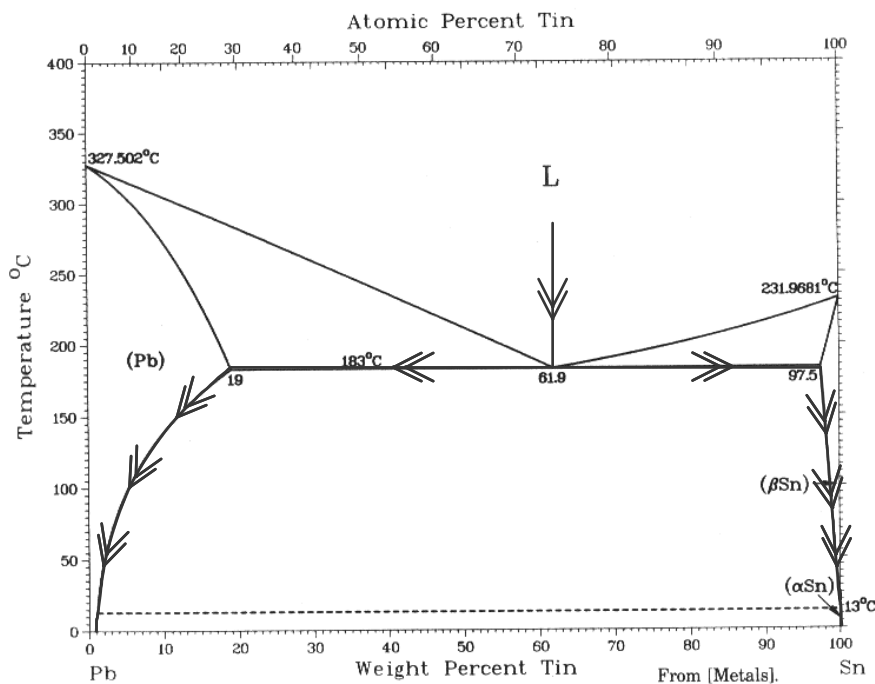


Figure 2 : Chemin de solidification pour la composition eutectique

#### 4.4.3 Microstructure

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 3 ci-dessous.

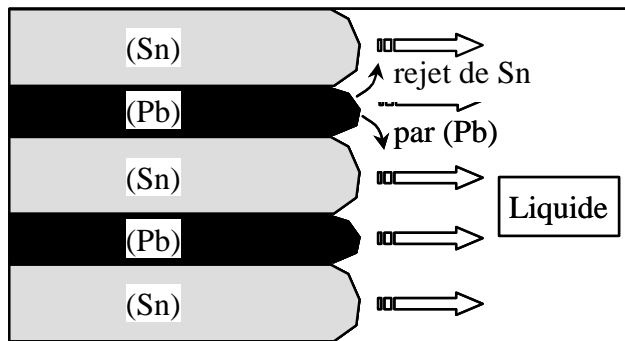


Figure 3 : Schéma de la formation de la microstructure lamellaire lors de la solidification de la composition eutectique. Les flèches évidées indiquent la direction de migration du front liquide/solide

Note : La relation entre l'espacement interlamellaire  $\lambda$  (période de la structure en lamelles) et la vitesse  $V$  d'avancée du front de solidification peut être schématisée de la manière suivante :

- l'énergie consommée par la diffusion est proportionnelle à  $\lambda V$  ;
- l'énergie consommée par la création des interfaces entre (Sn) et (Pb) est inversement proportionnelle à  $\lambda$ .

La somme de ces deux termes est minimale : on obtient  $\lambda^2 \cdot V = \text{constante}$ .

#### 4.5 ALLIAGE TENDRE DES PLOMBIERS

##### 4.5.1 Composition chimique

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 4 ci-dessous.

Tant que la température est supérieure à  $247^\circ\text{C}$  (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  $247^\circ\text{C}$ , 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  $183^\circ\text{C}$ , 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 ( $\beta\text{Sn}$ ) 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 ( $\beta$ Sn). A 13°C, la phase ( $\beta$ Sn) se transforme en ( $\alpha$ Sn).

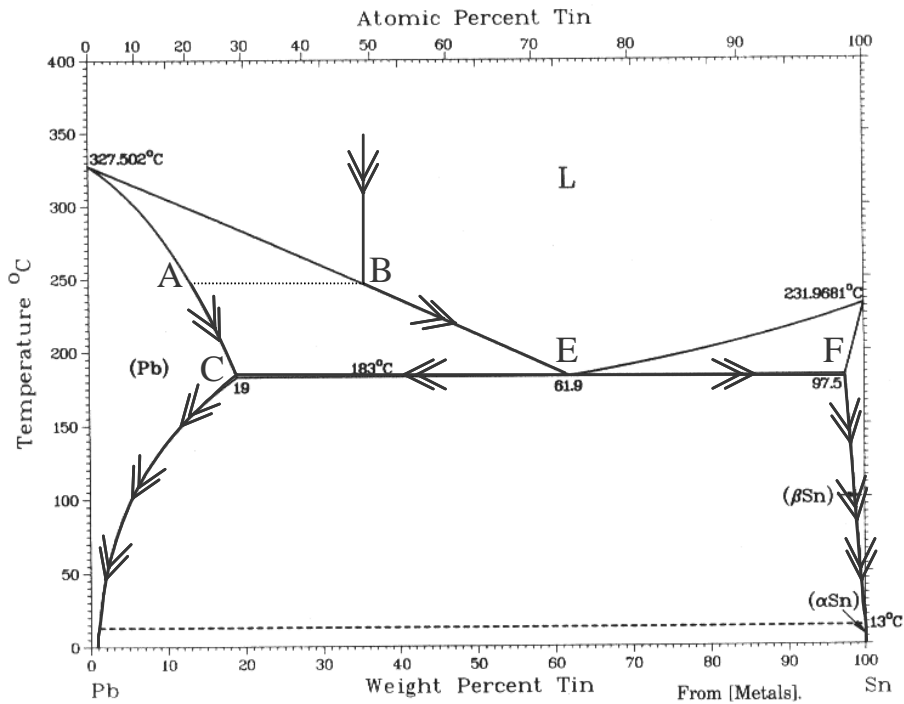


Figure 4 : Chemin de solidification de l'alliage Pb - 35% Sn

#### 4.5.3 Conditions d'utilisation

Cette question est importante car elle contient la « démonstration » de la règle des leviers. Les conventions de notation sont données sur la Figure 5.

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 :

$$f_L \cdot X_L + f_S \cdot X_S = X_A \text{ (conservation de la matière) et } f_L + f_S = 1, \quad [6]$$

$$\text{d'où } (1 - f_S) \cdot X_L + f_S \cdot X_S = X_A \quad [7]$$

$$\text{soit encore : } X_L - X_A = (X_L - X_S) \cdot f_S \quad [8]$$

$$\text{soit finalement : } f_S = \frac{X_L - X_A}{X_L - X_S} = \frac{AL}{SL} \quad [9a]$$

$$\text{et de même : } f_L = \frac{X_A - X_S}{X_L - X_S} = \frac{SA}{SL} \quad [9b]$$

Les équations [9a] et [9b] expriment la règle du levier (ou des segments inverses).

*Application numérique* : on trouve  $f_S = 46\%$  en masse. L'alliage est dans le domaine solide + liquide, autrement appelé domaine pâteux.

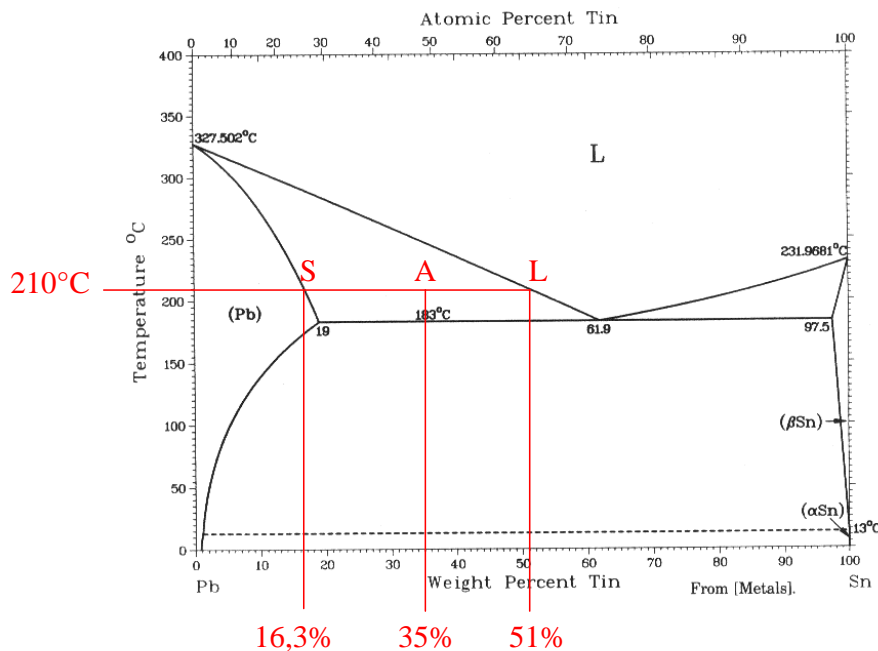


Figure 5 : Règle du levier

#### 4.6 MICROSTRUCTURE RESULTANTE

##### 4.6.1 Phases en présence

À 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 Chemin de solidification

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 chapitre sur la solidification.

Le chemin de solidification est donné schématiquement ci-dessous (Figure 6). Il n'est valable que pour des vitesses de refroidissement lentes, pour lesquelles on suppose être constamment à l'équilibre (conditions quasi-statiques).

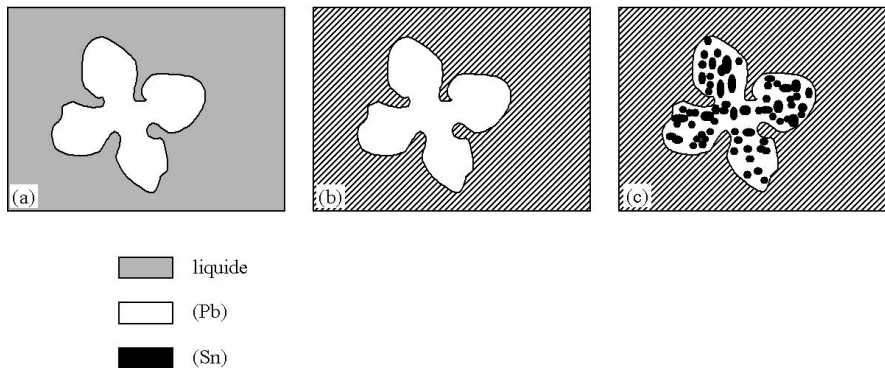


Figure 6 : Chemin de solidification conduisant à la microstructure illustrée sur la Figure 3 de l'énoncé

(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 Microstructure finale

Cette question montre notamment les limites des méthodes de dosage « à l'œil » et les limites de l'utilisation des diagrammes de phase (déjà évoquées dans le chapitre sur les diagrammes d'équilibre).

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 SOUDABILITE

Le changement de phase lors du soudage comporte 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 liquide. Un risque de fissuration apparaît alors en fin de solidification : c'est la fissuration « à chaud ».

Les paramètres physiques qui interviennent sont donc le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  et l'intervalle de température  $\Delta T$  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 :

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T. \quad [10]$$

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 7075 :  $(635-477) \cdot 25 \cdot 10^{-6} = 0,395\%$

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 d'avion sont essentiellement des structures rivetées.

### 5.2 CHOIX DU METAL 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 MICROSTRUCTURE FINALE DE LA ZONE FONDUE

Dans le bain liquide de fusion, se produit un mélange un alliage 6000 (composition typique : celle du 6061 donnée dans le tableau) avec un alliage à 12% de silicium. Ce phénomène est appelé « dilution ». Le mélange contiendra donc moins de 12% de silicium. Le chemin de solidification est représenté schématiquement sur la Figure 7 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.

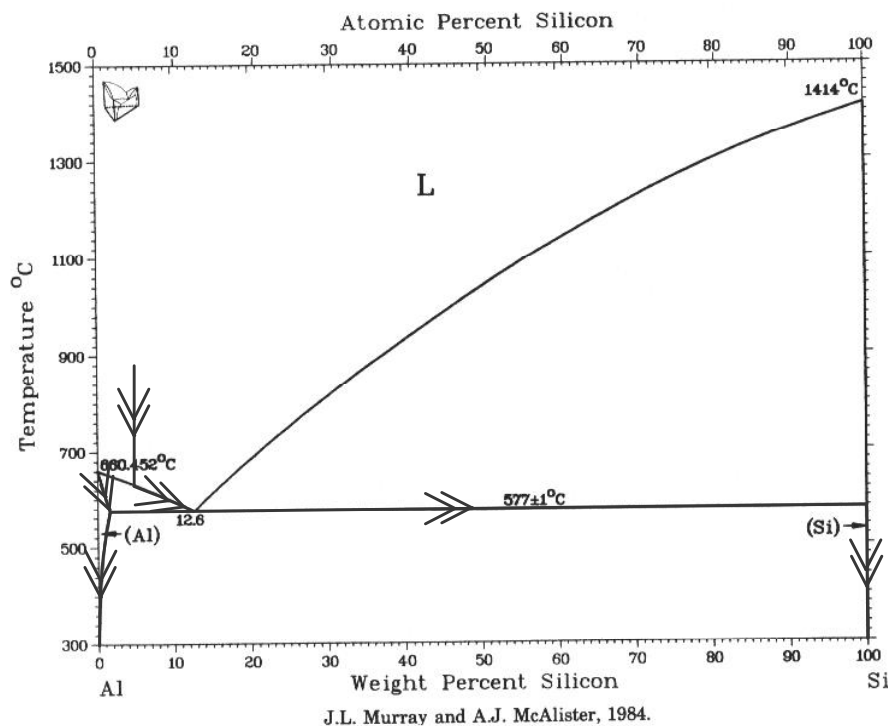


Figure 7 : Chemin de solidification du joint soudé en alliage d'aluminium