

GAVOILLE Joseph
LATEULADE Franck

Lundi 04 Novembre 1996

Groupe 1
Binôme 3

Construction du diagramme de phases des alliages de Pb-Sn par
ANALYSE THERMIQUE SIMPLE

T.P. Matériaux 3

I. But du T.P :

Le but du T.P. sera de déterminer expérimentalement les courbes du solidus et du liquidus des alliages Pb-Sn et d'en déduire la composition du point d'eutectique.

♣ *Définition* : Eutectique (origine grecque « qui fond bien ») : se dit d'un mélange dont la température de solidification est fixe. A cette température on a alors le point dit point eutectique ou d'eutexie.

II. Principe :

La méthode la plus utilisée pour déterminer les températures des changements de phases, en particulier la solidification est l'étude des courbes de refroidissement : $T^{\circ C} = f(t)$.

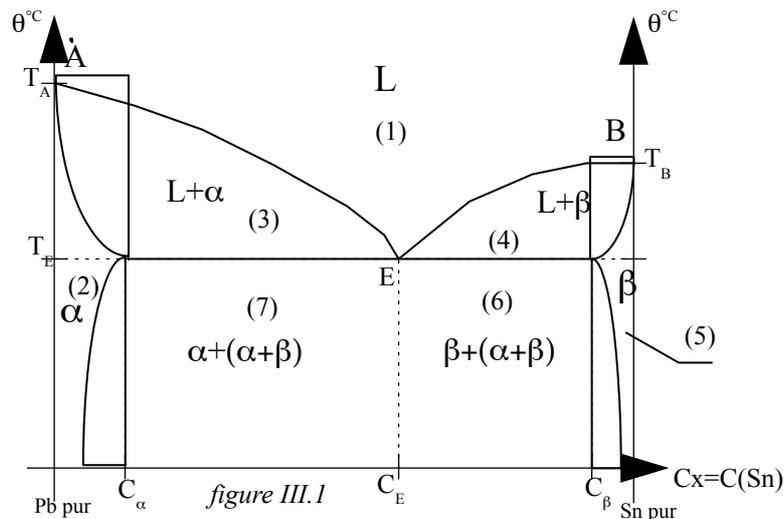
Il s'agit de diagrammes d'équilibre, la vitesse de refroidissement sera donc très faible.

Ici, l'analyse thermique simple sera réalisée en mesurant continuellement la température de l'alliage Pb-Sn en cours de refroidissement grâce à un thermocouple relié à un enregistreur (cf figure IV.1 page). Des courbes $T^{\circ C} = f(t)$ peuvent ainsi être obtenues.

III. Questions préliminaires :

III.1) Etude d'un diagramme eutectique :

Diagramme de phases théorique Pb-Sn



Légende :

A=Pb ; B=Sn

L = Liquide

$L+\alpha$ = Liquide + solution solide de B dans A

$L+\beta$ = Liquide + solution solide de A dans B

α = solution solide de B dans A

β = solution solide de A dans B

$\alpha+(\alpha+\beta)$ = solution solide de B dans A + eutectique

$(\alpha+\beta)+\beta$ = solution solide de A dans B + eutectique

a) Application de la règle des phases aux différents domaines du diagramme :

Il convient avant tout de définir ce qu'est la variance d'un système pour ensuite utiliser la règle des phases.

On appelle variance v d'un système le nombre de variables indépendantes dont il est nécessaire et suffisant de connaître la valeur pour que le système soit parfaitement défini.

On a alors à pression constante (= pression atmosphérique)

$$v = c + 1 - \varphi$$

c : nombre de constituants chimiquement indépendant

φ : nombre de phases présente

le 1 correspond à la température.

Ici, dans les différents domaines, de 1 à 7 décrits sur le diagramme (figure III.1, page 1) on a toujours deux constituants en présence, sauf aux points A et B. Donc $c=2$ et la variance n'est fonction que du nombre de phases φ .

domaine	nb de phases	variance
1	1 : L	2
2	1 : α	2
3	2 : L + α	1
4	2 : L + β	1
5	1 : β	2
6	2 : $\beta + (\alpha + \beta)$	1
7	2 : $\alpha + (\alpha + \beta)$	1

b) Détermination de la valeur de la variance en A, B et E :

points	constituants	nb de phases	variance
A	1 : A pur	2 : L + solide	0
B	1 : B pur	2 : L + solide	0
C	2 : A et B	3 : L + α + β	0

conclusion : le système est parfaitement défini en ces 3 points car la variance y est nulle. On dit alors que le système est « zérovariant ».

c) Variance et composition d'un alliage de composition C_E :

A la température $T_E + \varepsilon$: Juste au dessus du point eutectique, le système se présente sous phase liquide donc la variance est $v = 2 + 1 - 1 = 2$. Le système est divariant.

A la température T_E : Pour un alliage de composition C_E à la température T_E , nous sommes juste au point eutectique. Donc, d'après le tableau ci-dessus, la variance y est nulle :

Le système se présente alors sous 3 phases : liquide, solution solide de A dans B, solution solide de B dans A.

A la température $T_E - \varepsilon$: Juste au dessous du point eutectique, le système se présente sous 2 phases : solution solide de A dans B, solution solide de B dans A. La variance vaut alors $v = 2 + 1 - 2 = 1$. Le système est dit monovariant.

d) Calcul de $m\alpha/m_E$ en dessous de T_E :

Elle permet de définir des phases en présence dans un système diphasé.

On en déduit que pour:

$C_X \in [0, C_\alpha]$, la phase eutectique est absente. On ne peut donc pas calculer ce rapport.

$C_X \in [C_E, 100\%]$, la phase α est absente. On ne peut toujours pas calculer ce rapport.

$C_X \in]C_\alpha ; C_E[$, les phases α et eutectique sont présentes, on peut donc calculer ce rapport et on obtient grâce à la règle des segments inverses :

$$\frac{m_{ssB \text{ dans } A}}{m_{eutectique}} = \frac{C_E - C_X}{C_X - C_\alpha}$$

e) Structure d'un alliage de composition $\frac{C_\alpha + C_X}{2}$:

• A la température $T_E + \varepsilon$:

Deux phases sont présentes: liquide + solution solide de B dans A. La règle des segments inverses conduit à :

$$\% \text{ (massique) phase liquide} = \left(\frac{C_E + C_\alpha}{2} - C_\alpha \right) \times \frac{100}{C_E - C_\alpha} = 50\%$$

Or, % SSB dans A + % liquide = 100% (pourcentage massique)

donc % SSB dans A = % liquide = 50%

Le système est biphasé, la règle des segments inverses est alors applicable :

• A la température T_E :

La règle des segments inverses s'appliquant pour des systèmes biphasés, elle est inapplicable dans ce cas car nous sommes en présence de 3 phases. Néanmoins, d'après ce que l'on a vu pour la température $T_E + \varepsilon$ et par continuité les masses de SSB dans A et de liquide seront égales. Étant donné que le liquide se transforme en eutectique ou l'inverse, suivant le sens de la transformation, ces deux dernières compositions resteront toutefois indéterminées.

• A la température $T_E - \varepsilon$:

$$\% \text{ massique de SSA dans l'eutectique} = \frac{C_\beta - \frac{C_E + C_\alpha}{2}}{C_\beta - C_\alpha} \times 100 = 50 \cdot \left[1 + \frac{C_\beta - C_E}{C_\beta - C_\alpha} \right]$$

$$\% \text{ massique de SSA dans l'eutectique} = \frac{\frac{C_E + C_\alpha}{2} - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \times 100 = 50 \cdot \left[\frac{C_E - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \right]$$

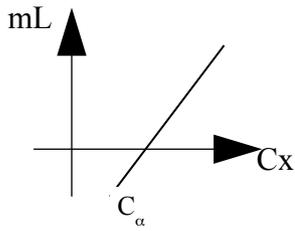
f) Triangle de TAMMAN :

En reprenant la règle des segments inverses, montrons que pour une température $T_E + \varepsilon$, la quantité de liquide restante est une fonction linéaire du titre de cet alliage.

1^{er} cas : $C_\alpha \leq C_X \leq C_E$

$$\text{La règle des segments inverses donne : } \frac{mL}{mT} = \frac{C_X - C_\alpha}{C_E - C_\alpha} \Rightarrow mL = \left(\frac{mT}{C_E - C_\alpha} \right) \cdot C_X - \left(\frac{mT \cdot C_\alpha}{C_E - C_\alpha} \right)$$

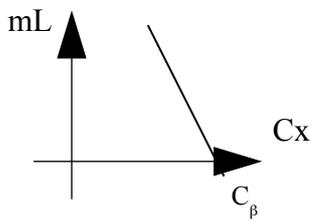
comme $C_E > C_\alpha$, on obtient une pente positive:



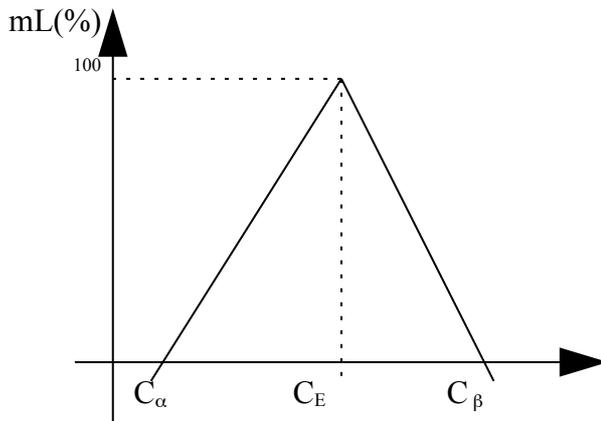
2^{me} cas : $C_E \leq C_X \leq C_\beta$

La règle des segments inverses donne : $\frac{mL}{mT} = \frac{C_\beta - C_X}{C_\beta - C_E} \Rightarrow mL = \left(\frac{mT}{C_E - C_\beta} \right) \cdot C_X + \left(\frac{mT \cdot C_\beta}{C_\beta - C_E} \right)$

comme $C_E < C_\beta$, on obtient une droite de pente négative :



Bilan : en regroupant ces résultats, on obtient la courbe suivante:



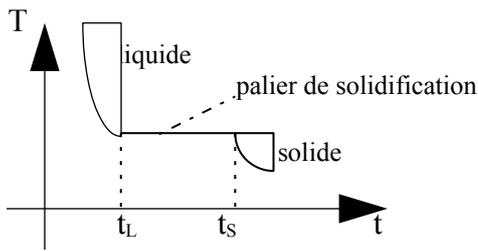
TRIANGLE DE TAMMAN THEORIQUE

g) Pour un alliage de concentration inférieure à C_α .

on n'observe pas de composé eutectique, car pour cet alliage, lors du refroidissement, on ne passe pas par le palier de formation eutectique. On observe en fait la SSB dans A + quelques grains de SSA dans B.

III.2. Etude des différentes courbes de refroidissement :

a) Cas du corps pur :



t_L : température d'apparition du premier grain solide.
 t_S : température de disparition de la dernière goutte de liquide.

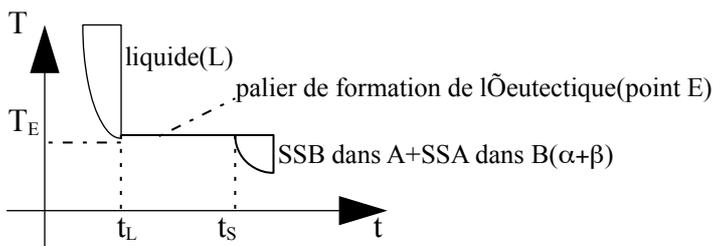
- $t \in [0, t_L]$: on refroidit simplement le corps pur liquide, sans changement d'état. Le système est imparfaitement défini car sa variance vaut 1. La température, seul paramètre non fixé, évolue.

- $t \in [t_L, t_S]$: On est en présence d'un changement d'état (solidification). La variance de ce système vaut 0. Le système est donc parfaitement défini et la température reste constante (d'où la présence d'un palier).

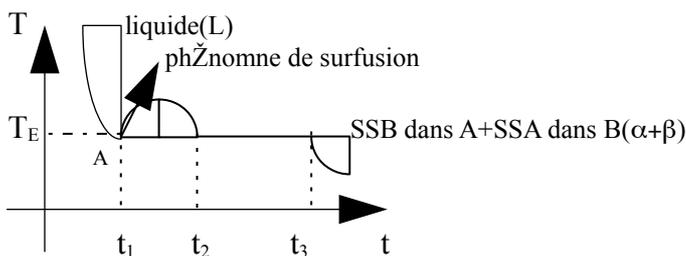
- $t \in [t_S, \infty]$: On refroidit simplement le corps pur solide. La variance de ce système vaut 1, la température, seul paramètre non fixé, évolue, le système est imparfaitement défini.

Par analogie, d'après l'étude d'un alliage de composition CE aux températures $T_E - \epsilon$, T_E , $T_E + \epsilon$

on en déduit que celui-ci a la même courbe de refroidissement.



b) Cas d'un alliage dont la concentration est comprise entre C_α et C_E ou C_E et C_β :

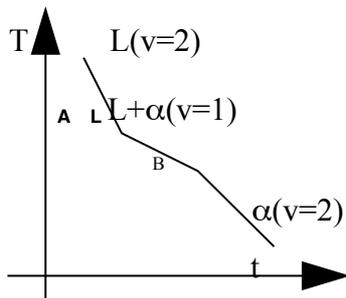


On observe un phénomène de surfusion pour $t \in [t_1, t_2]$. L'apparition d'une nouvelle phase se traduit par un effet thermique : dégagement de chaleur qui correspond à une anomalie sur la courbe $T=f(t)$. En A apparaît un solide.

Sachant que la solidification est une transformation isotherme, celle-ci se traduit par la présence d'un palier $t \in [t_2, t_3]$. L'effet thermique est alors proportionnel à la fraction massique de l'alliage transformé.

Dans le cas de la transformation isotherme, la durée du palier est donc en première approximation proportionnelle à cette fraction d'alliage transformé.

c) Cas d'un alliage dont la concentration est comprise entre 0 et C_α :



Il n'y a pas de palier de formation eutectique car pour $C_x \in [0, C_\alpha]$, il n'y a pas de composition eutectique. De plus, la variance du système n'est jamais nulle, donc la température peut évoluer. Les points A et B délimitent respectivement le début et la fin de la cristallisation.

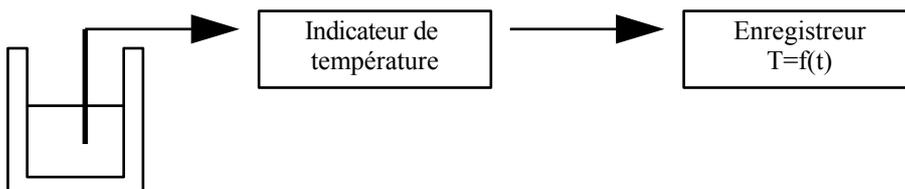
IV. Analyse thermique :

Elle permet de déterminer les lois de variation de température d'un corps en fonction de son refroidissement. Un métal qui se refroidit sans transformation suit une loi de refroidissement régulier du type exponentiel.

$$\theta = \theta_0 \cdot e^{-\frac{k \cdot t}{C}} \text{ avec } C : \text{capacité calorifique ; } k : \text{coefficient .}$$

♣ *Remarque:* toute modification de constitution se traduit par un dégagement ou une absorption de chaleur que l'on cherche à analyser.

Le montage utilisé est schématisé ci-dessous :



Résultats expérimentaux : Ceux-ci nous ont été fournis par une série de courbes de refroidissement.

Méthode : sur chaque courbe de refroidissement, on relève les points de rupture de pente ainsi que les longueurs de palier. On construit ensuite le triangle de TAMMAN expérimental(longueur de palier =f(Cx)). On en déduit le diagramme de phases (voir feuille de papier millimétré).

Cx (%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
masse totale(g)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
masse Pb (g)	60	54	48	42	36	30	24	18	12	6	0
masse Sn (g)	0	6	12	18	24	30	36	42	48	54	60

Cx (%)	X	10	20	30	40	50	60	70	80	90	X
θ_{rp} (°C)	X	287	268	250	232	208	X	189	197	214	X
longueur palier (cm)	X	X	1,7	3,8	5,2	6,5	10,3	6,8	4,8	1,8	X

On obtient ainsi :

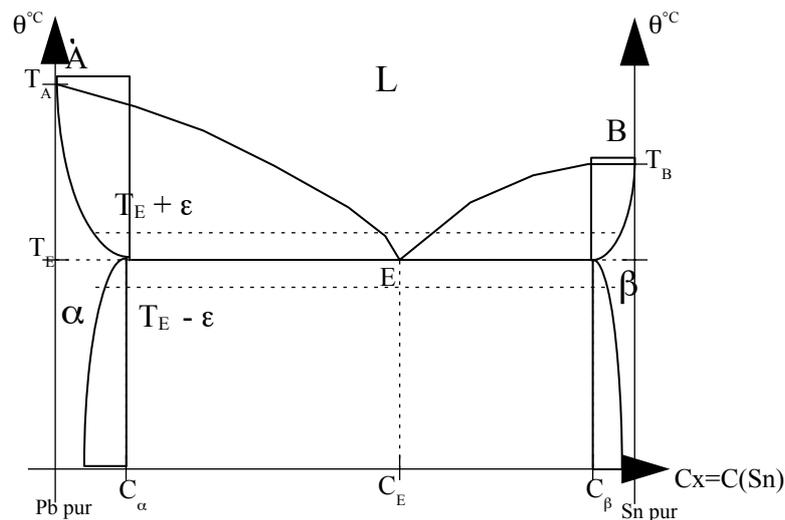
- Température de palier eutectique : 183°C
- Température de fusion du plomb : 320°C
- Température de fusion de l'étain : 230°C

V. Rôle des éléments oxydables :

L'apparition d'un nouveau constituant modifierait la répartition des phases de l'alliage, c'est pourquoi il est conseillé de travailler sous une température inférieure à 320°C, température où entre en jeu l'oxydation des métaux.

Pour éviter cette oxydation, l'expérience pourrait être faite sous une atmosphère ne contenant pas d'oxygène, ou mieux encore, utiliser une atmosphère constituée uniquement d'un gaz inerte.

ANNEXE :



Notations :

EX : excédentaire

TOT : total

I : intérieur

E :eutectique

T_E + ε : On a $m_{\alpha EX} + m_L = m_{TOT}$

$$(1) \frac{m_{\alpha EX}}{m_{TOT}} = \frac{C_E - C_X}{C_E - C_\alpha}$$

$$(2) \frac{m_L}{m_{TOT}} = \frac{m_E}{m_{TOT}} = \frac{C_X - C_\alpha}{C_E - C_\alpha}$$

T_E - ε :

$$(3) \frac{m_{\alpha TOT}}{m_{TOT}} = \frac{C_\beta - C_X}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$(4) \frac{m_\beta}{m_{TOT}} = \frac{C_X - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$(5) \frac{m_{\alpha I}}{m_{TOT}} = \left[\frac{m_{\alpha I}}{m_E} \right] \cdot \left[\frac{m_E}{m_{TOT}} \right] = \left(\frac{C_\beta - C_E}{C_\beta - C_\alpha} \right) \cdot \left(\frac{C_X - C_\alpha}{C_E - C_\alpha} \right)$$

De même, il est facile de vérifier (en réduisant au même dénominateur et en simplifiant les expressions) que (3) = (1) + (5).

SOMMAIRE :

I. But du T.P.

II. Principe

III. Questions préliminaires

III.1. Etude d'un diagramme eutectique

a) règle des phases

b) variances en points spéciaux

c) variance d'un alliage de composition C_E

d) calcul du rapport m_α/m_E en dessous de T_E

e) structure d'un alliage de composition $\frac{C_\alpha + C_x}{2}$

f) triangle de TAMMANN

III.2. Etude des différentes courbes de refroidissement

a) cas du corps pur

b) Cas d'un alliage dont la concentration est comprise entre C_α et C_E ou C_E et C_β

c) Cas d'un alliage dont la concentration est comprise entre 0 et C_α

IV. Analyse thermique

- Courbe expérimentale correspondant à $C_x = 60\%$
- Triangle de TAMMANN expérimental et diagramme de phase expérimental Pb-Sn

V. Rôle des éléments oxydables

ANNEXE