

Petite Classe 2

G. Guillemot

Elaboration d'alliages métalliques - Le diagramme d'équilibre des phases

Cette petite classe a pour but d'analyser les évolutions microstructurales d'un alliage métallique, selon les conditions de compositions et de températures rencontrées. A cet effet, on s'intéressera au système binaire aluminium-lithium, correspondant à l'alliage d'étude dans ce sujet. On construira ainsi, dans un premier temps, la partie riche en aluminium du diagramme d'équilibre de ce système, avant d'en faire une exploitation plus approfondie. On montrera, notamment, les informations apportées à la caractérisation de l'état microstructural du système.

Introduction : Les alliages à base d'aluminium sont largement utilisés en milieu industriel, et encore plus particulièrement, pour des applications aéronautiques car ils possèdent une bonne tenue mécanique et une densité réduite. Ces propriétés mécaniques sont obtenues par durcissement structural, en contrôlant la précipitation des phases intermétalliques (taille, distribution et nature des précipités) formées à des températures spécifiques. Pour cela, des traitements thermiques sont réalisés et optimisés pour chaque alliage selon les applications visées. L'un des alliages d'aluminium les plus connus, l'alliage 2024 (famille Al-Cu-Mg) est ainsi employé en aéronautique pour développer certaines parties du fuselage des avions. De manière bien plus récente, les alliages d'aluminium-lithium (Al-Li) sont aussi apparus comme des matériaux d'intérêt, en combinant tenue mécanique élevée, résistance à la fissuration brutale (ténacité) et gain de densité et de rigidité supplémentaire. La Fig. 1 présente ainsi des applications dans le domaine aérospatial. Dans le domaine aéronautique, ces matériaux ont également été développés, par les métallurgistes, pour répondre à la montée des composites dans les structures des avions.



Fig. 1 : a) Dôme de cuve sphérique fabriqué à partir d'une plaque plate en alliage 2195 (Al-Cu-Li) pour le vaisseau Orion destiné à emporter des astronautes vers la station spatiale internationale (NASA). b) Premier étage et dôme de la fusée Falcon 9 développés en alliage Al-Li 2198, assemblés par soudage en friction malaxage (source C. Thompson, SpaceX, et M. Niedzinski, Constellation)

On se propose, dans cette séance d'exercice, d'étudier les transformations subies par certains alliages du système binaire Aluminium-Lithium, de différentes compositions, lors des étapes de refroidissement. On se restreint ainsi à ce système de composition chimique très simple, au regard de la complexité des alliages multicomposés Al-Li exploités industriellement. Il faut également noter que les teneurs en lithium, étudiées ici, couvrent une gamme plus large que celles habituellement rencontrées industriellement. En particulier, la composition des générations précédentes d'alliage Al-Li, trop riche en lithium (1.8 ~ 2.3 % pds), est actuellement de l'ordre de 0.7 ~ 1.3 %pds (nuance 2050) ou 0.8 ~ 1.1 %pds (nuance 2198).

Partie 1 :

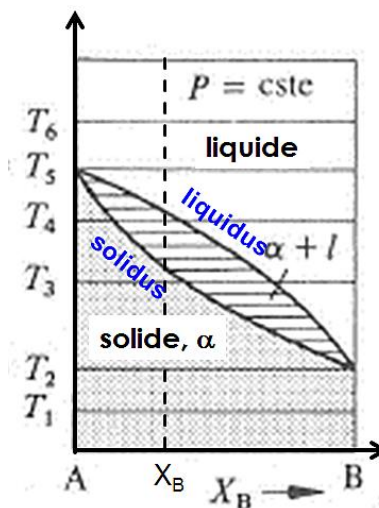
La figure 2 présente une carte 'composition molaire en Li (%mol)' – 'température (K)' à compléter.

- Rappelez comment sont définies, dans un diagramme de phase, les courbes d'équilibre associées au 'liquidus' et au 'solidus' ? A quels équilibres correspondent-elles ?

La courbe associée au liquidus correspond au début d'apparition d'une phase solide, lors d'un processus de refroidissement. Elle donne ainsi accès à la température seuil à laquelle cette phase solide apparaît. Elle renseigne, parallèlement, sur les compositions associées à la phase liquide (axe horizontal) à l'équilibre thermodynamique, pour une température donnée (axe vertical), lorsque les deux phases coexistent.

La courbe de solidus correspond à la température seuil de disparition de la phase liquide lors d'un processus de refroidissement. Elle donne accès à la température seuil à laquelle cette phase liquide disparaît. Elle renseigne, parallèlement, sur les compositions dans la phase solide (axe horizontal) à l'équilibre thermodynamique, pour une température donnée (axe vertical).

Avec la courbe de liquidus, cette courbe de solidus délimite le domaine de co-existence des phases solide et liquide, en l'absence d'apparition de phases supplémentaires.

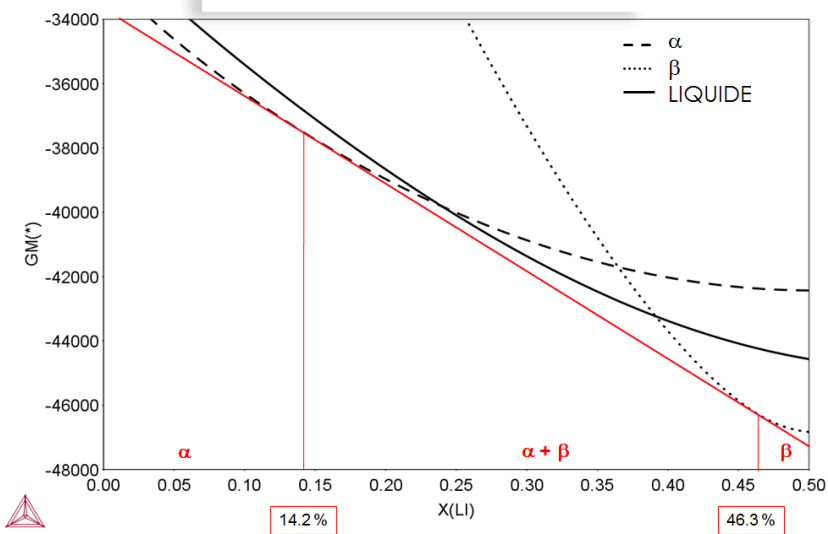


- Construisez le diagramme de phase de cet alliage, en exploitant les courbes enthalpie libre ($G, \text{J.mol}^{-1}$) – température (T, K) données en complément. A cet effet, vous devrez reporter les compositions particulières correspondant aux équilibres entre phases obtenues par l'exploitation de la règle des tangentes communes. La figure suivante et les rappels donnés en annexe doivent permettre de préciser les méthodologies à utiliser. Les points associés à $T = 840 \text{ K}$ sont donnés en première indication (disques - Fig. 2) avec l'analyse développée dans l'annexe (tangente commune). Vous devrez aussi compléter le diagramme en indiquant les phases présentes dans chaque domaine.

Les tangentes aux courbes d'enthalpie libre permettent, pour chaque température, de définir les compositions d'équilibre des différentes phases à l'équilibre thermodynamique, ainsi que la nature des phases présentes selon les domaines de composition. On retrouve ainsi les courbes suivantes, et le diagramme de phase final :

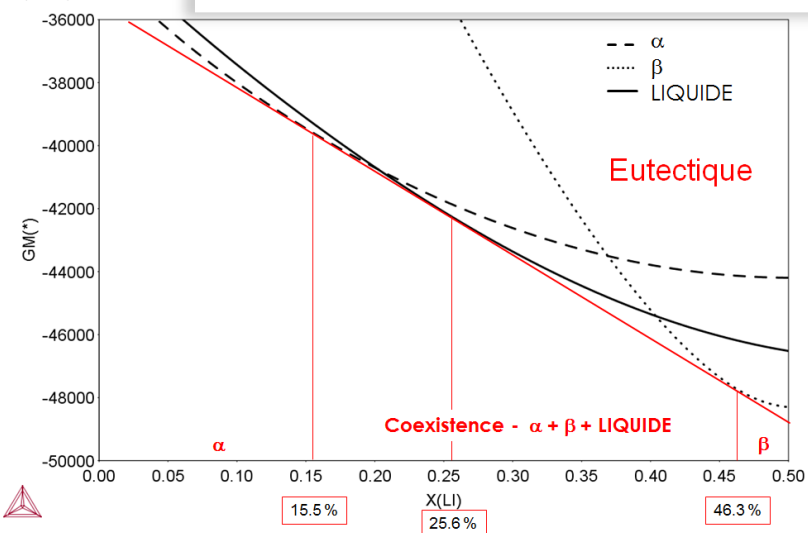
2020.03.04.18.29.06
TCAL4: AL, LI
N=1, T=840, P=1.01325E5

$T = 840 \text{ K} \sim 566.85 \text{ }^{\circ}\text{C}$



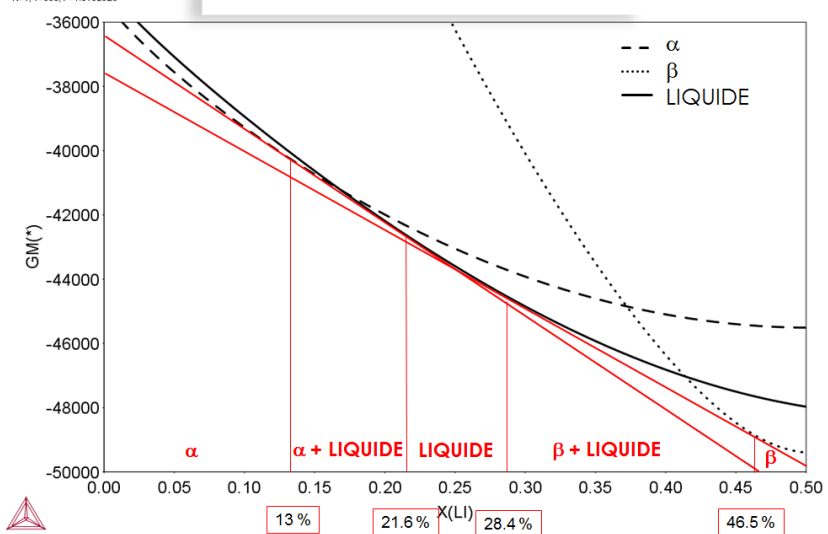
2020.03.04.18.51.09
TCAL4: AL, LI
N=1, T=868.81, P=1.01325E5

$T = 868.81 \text{ K} \sim 595.66 \text{ }^{\circ}\text{C}$



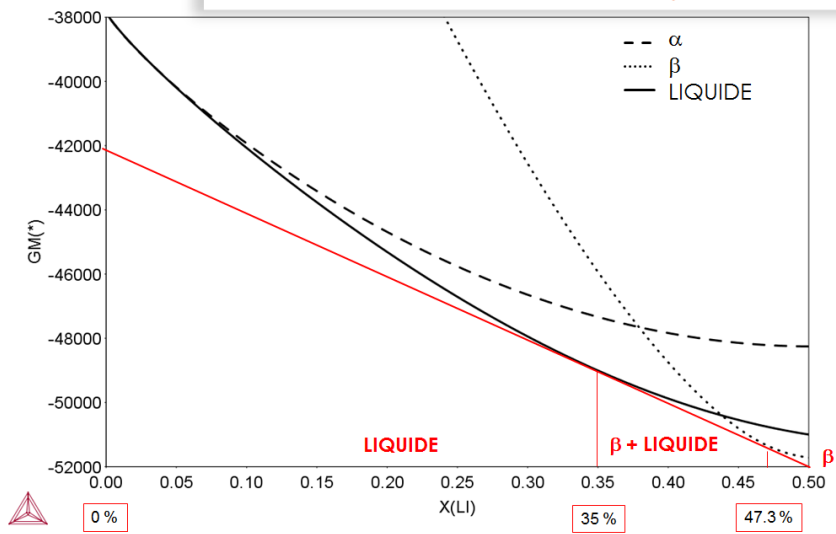
2020.03.04.18.56.57
TCAL4: AL, LI
N=1, T=890, P=1.01325E5

$T = 890 \text{ K} \sim 616.85 \text{ }^{\circ}\text{C}$



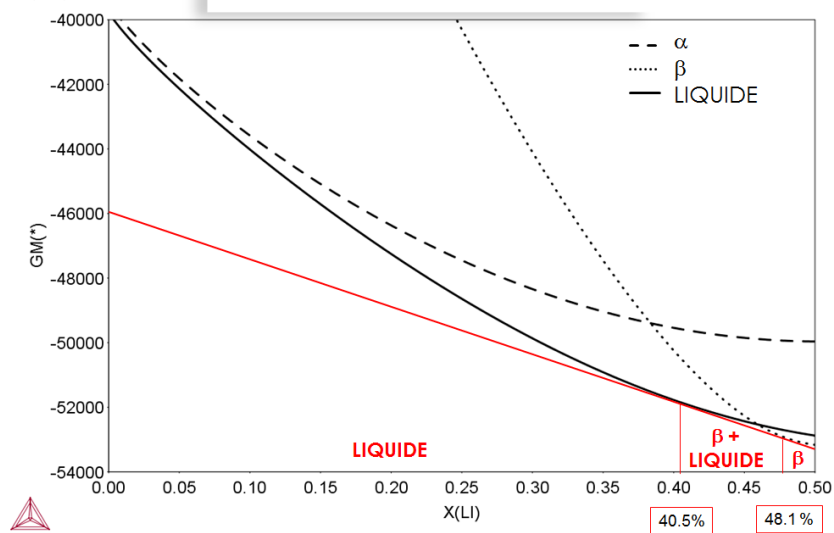
2020.03.04.19.02.02
TCAL4: AL_LI
N=1, T=933.45, P=1.01325E5

$T = 933.45 \text{ K} \sim 660.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fusion Al)



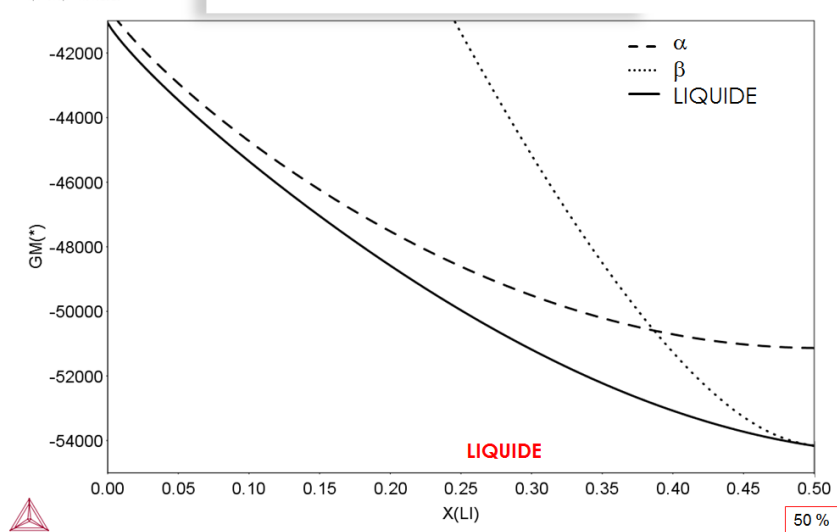
2020.03.04.19.20.50
TCAL4: AL_LI
N=1, T=960, P=1.01325E5

$T = 960 \text{ K} \sim 686.85 \text{ }^{\circ}\text{C}$



2020.03.04.19.24.55
TCAL4: AL_LI
N=1, T=978, P=1.01325E5

$T = 978 \text{ K} \sim 704.85 \text{ }^{\circ}\text{C}$



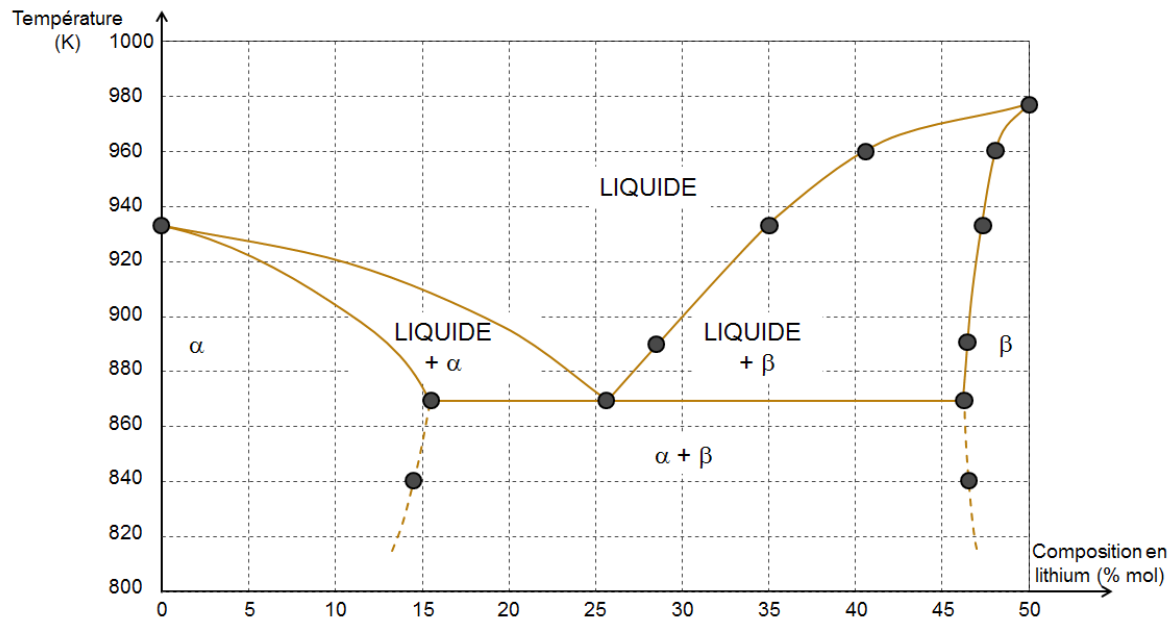


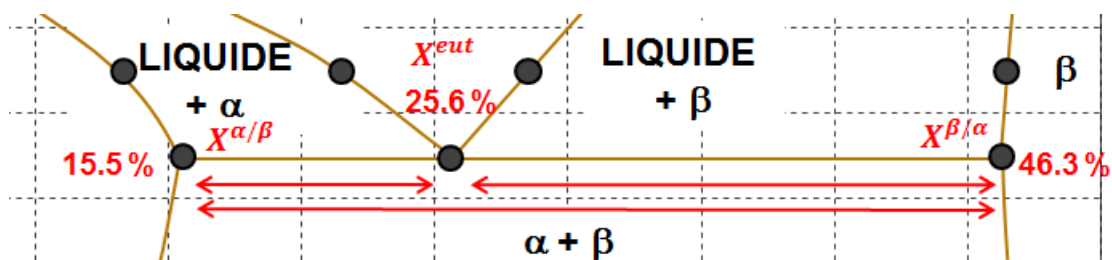
Fig. 2 : Graphe composition molaire - température destiné à la représentation du diagramme de phase du système binaire aluminium – lithium. Les deux phases cristallines d'équilibre sont notées α (solution solide désordonnée de structure cubique à faces centrées) et β (solution solide d'aluminium dans le composé stœchiométrique AlLi).

- Après avoir dessiné ce diagramme, exploiter les courbes tracées, à travers les questions suivantes :
- Quel est l'intérêt de travailler avec des alliages de compositions eutectiques ?

La composition eutectique permet de travailler avec des alliages à bas point de fusion, facilitant le passage à l'état liquide. A titre d'exemple ces alliages sont notamment retrouvés dans le domaine du soudage des composants électroniques en étain-plomb.

- Calculer la fraction molaire des phases α et β en ce point, juste en dessous du palier

On peut calculer ces fractions de phase eutectique, juste en dessous du palier par la règle des bras de levier (ou règle des segments inverses), avec les compositions associées :



On trouve respectivement :

$$g^{\alpha} = \frac{X^{\beta/\alpha} - X^{eut}}{X^{\beta/\alpha} - X^{\alpha/\beta}}$$

$$g^{\alpha} \approx \frac{46.3 - 25.6}{46.3 - 15.5} \approx 0.67$$

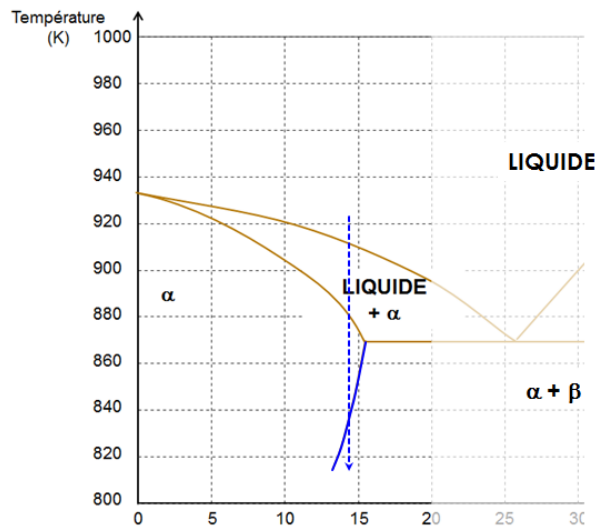
et :

$$g^{\beta} = \frac{X^{eut} - X^{\alpha/\beta}}{X^{\beta/\alpha} - X^{\alpha/\beta}}$$

$$g^{\beta} \approx \frac{25.6 - 15.5}{46.3 - 15.5} \approx 0.33$$

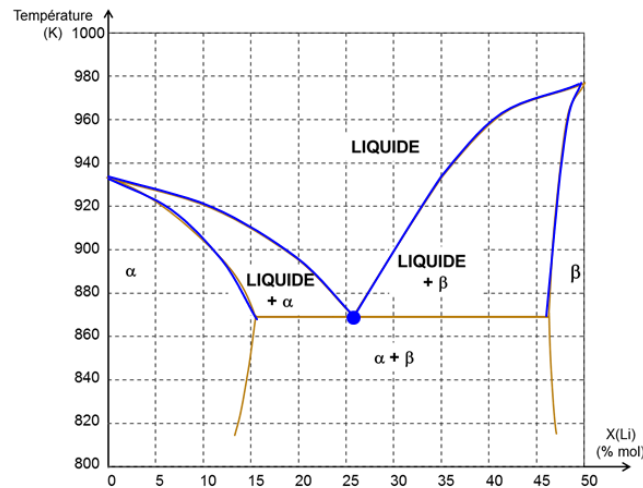
- Où se trouve la courbe associée au 'solvus' de l'alliage ?

La courbe de solvus est, par définition, liée à l'équilibre entre un domaine biphasé (2 solides : un composé intermétallique ordonné et une solution solide désordonnée) et un domaine monophasé avec la solution solide désordonnée. Plus clairement et précisément, dans le cadre présenté ici, cette courbe sépare le domaine monophasé α du domaine biphasé $\alpha + \beta$. Dans le cadre d'un processus de refroidissement, si cette courbe est intersectée, elle correspondrait à la formation de la phase β dans la matrice α . Plus pratiquement, la courbe de solvus renseigne sur la limite de solubilité du lithium dans la phase α , notamment dans le cas présent.



- Quelles transformations métallurgiques, dans le cas d'un refroidissement depuis l'état liquide, sont observables sur ce diagramme de phase ?

Les transformations observées sont visibles sur les courbes suivantes.



Elles sont liées respectivement à :

Au début du processus de solidification de l'alliage (courbe de liquidus):

LIQUIDE \rightarrow LIQUIDE + α et LIQUIDE \rightarrow LIQUIDE + β

A la fin du processus de solidification de l'alliage (courbe de solidus) :

α + LIQUIDE \rightarrow α et LIQUIDE + β \rightarrow β

A la transformation eutectique (à la température et composition eutectique) :

LIQUIDE \rightarrow α + β

En considérant que l'on travaille à pression constante, cette dernière transformation se déroule, ainsi, à la température eutectique $T_{Eut} = 868.81$ K, de manière monovariante donc sans changement de température, tant que les trois phases sont encore présentes.

NB : A noter, en complément, que dans le cas d'un processus (inverse) de chauffage, ce diagramme renseignerait sur les conditions de fusion des phases cristallines, au solidus ou sur le palier eutectique :

$\alpha \rightarrow \alpha$ + LIQUIDE et α + LIQUIDE \rightarrow LIQUIDE

$\beta \rightarrow \beta$ + LIQUIDE et β + LIQUIDE \rightarrow LIQUIDE

α + $\beta \rightarrow$ LIQUIDE

- Quelle est le coefficient de partage molaire de l'alliage, entre les phases liquide et solide (α), à 868.81 K ?

Il doit être estimé par le rapport des teneurs (ici en molaire) en lithium des phases solide α et LIQUIDE à cette température eutectique T_{Eut} :

$$k = X(\text{Li}, \alpha) / X(\text{Li}, \text{LIQUIDE}) = 15.5 / 25.6 \approx 0.61$$

- Quelle est la solubilité maximale du lithium dans la phase α et, en considérant la phase β , l'écart maximal à la composition stœchiométrique de l'aluminium dans le composé Al-Li ? A quelle température sont-elles observées ?

Ces valeurs se lisent sur le diagramme à la température eutectique ($T_{Eut} = 868.81 \text{ K}$) où les lignes d'équilibre présentent un point de rebroussement, associé aux solubilités les plus marquées. Pratiquement, on a :

- Pour la solubilité maximale du lithium dans la phase α :

$$X(\text{Li}) = 15.5 \text{ mol. \%}$$

- Pour l'écart maximal à la composition stœchiométrique :

$$50 \% - X(\text{Li}) = 50 \text{ mol. \%} - 46.3 \text{ mol. \%} = 3.7 \text{ mol. \%} .$$

On est enrichi (sursaturé) en aluminium dans le composé défini Al-Li, d'un écart absolu de 3.7 % .

- Comment la solubilité du lithium dans le composé α évolue-t-elle lors du refroidissement ? Quelle serait ainsi la limite de solubilité à 600 K, en considérant une évolution linéaire de sa valeur sur l'intervalle 600-868.81K ?

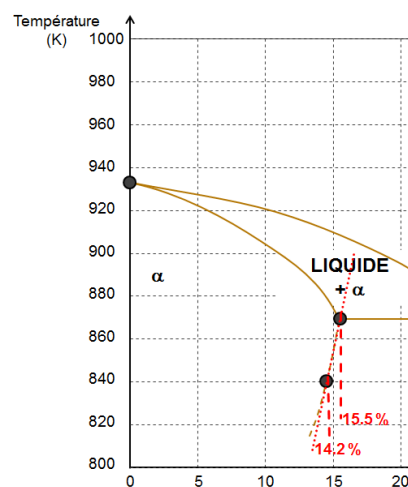
Lors du refroidissement, la solubilité du lithium dans la phase solide α tend à diminuer progressivement, le lithium étant de moins en moins soluble, comme le montre la forme de la courbe de solvus, déportée vers la gauche (plus basse composition). En supposant une évolution linéaire des compositions sur la ligne de solvus avec la température, on trouve :

$$X(\text{Li})_{600 \text{ K}} = X(\text{Li})_{840 \text{ K}} + (X(\text{Li})_{868.81 \text{ K}} - X(\text{Li})_{840 \text{ K}}) \times (600 - 840) / (868.81 - 840)$$

$$X(\text{Li})_{600 \text{ K}} = 14.2 + (15.5 - 14.2) \times (600 - 840) / (868.81 - 840)$$

$$X(\text{Li})_{600 \text{ K}} = 3.37 \text{ (\% molaires)}$$

NB : A noter que la composition obtenue par calculs thermodynamiques donnerait 5.4 mol. % à cette même température, ce qui amener à discuter des limites de l'hypothèse de linéarité.



Partie 2 :

Les compositions portées, précédemment, sur l'axe horizontal sont désignées comme hypoeutectique ou hypereutectique, respectivement, pour des valeurs inférieure ou supérieure à la composition eutectique (i.e. composition de liquide associée à une transformation purement eutectique). On souhaite en étudier le refroidissement.

- On se donne ainsi les compositions molaires suivantes pour les alliages Al-Li :

Al – 20 %mol Li

Al – 25.6 %mol Li

Al – 40 %mol Li

Ces alliages sont refroidis avec une vitesse, constante, d'extraction de la chaleur. On pourra supposer, par la suite, que l'on dispose d'une masse, m , de 1 kg d'alliage Al-Li avec une température initiale de 1000 K, et une extraction fixée à 1000 W. L'enthalpie massique, H , du matériau est donnée par la relation :

$$H = C_p T + g^l L \quad (1)$$

où g^l représente la fraction de liquide présente, C_p la capacité calorifique massique du matériau, supposée identique pour toutes les phases (solides et liquide) et constante. L est associé à la chaleur latente de fusion (transformation liquide \rightarrow solide). On s'intéresse ainsi à la représentation des évolutions thermiques, dans le temps de ces trois échantillons.

- Représentez ainsi, en premier lieu, schématiquement la courbe $T(t)$ associée à la transformation eutectique en faisant apparaître les points particuliers avant de discuter des évolutions thermiques associées aux autres compositions (hypo- et hyper-eutectiques). On s'aidera du diagramme de phase dessiné précédemment. On donne, pour une estimation des points critiques, les valeurs de propriétés suivantes, prises, de manière approchée, indépendantes de la température et de la composition.

Propriété	Notation	Valeur (unité)
Chaleur latente de fusion	L	503 000 J.kg ⁻¹
Capacité calorifique massique	C_p	1600 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

Tab. 1 : Propriétés physiques de l'alliage aluminium-lithium déterminées à la composition et à la température eutectique.

On peut, comme demandé, représenter initialement la courbe associée à la composition eutectique et marquée, essentiellement, par la présence du palier eutectique. La transformation eutectique ($w(\text{Li}) = 25.6 \text{ \% mol}$) se déroulant entièrement à température imposée ($T = T_{\text{Eut}} = 868.81 \text{ K}$), elle est précédée d'un domaine de refroidissement d'un alliage purement liquide et suivie par le refroidissement d'un alliage purement solide. Ainsi, avant d'atteindre ce palier et après avoir franchi celui-ci, on doit calculer la vitesse de refroidissement par la dérivation temporelle de l'enthalpie :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = C_p \times \frac{\partial T}{\partial t} + L \times \frac{\partial g^l}{\partial t}$$

Dans ces deux domaines, on trouve ainsi que :

$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C_p} \frac{\partial H}{\partial t}$ car le deuxième terme de l'équation précédente est nul (domaine monophasé), d'où, toujours dans le cadre d'une transformation réversible :

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx \frac{-1000}{1600 \times 1} \approx -0.625 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour le même alliage, tant que l'on demeure sur le palier eutectique, à température constante égale à T_{Eut} (variance nulle), la variation temporelle d'enthalpie suit la relation :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = L \times \frac{\partial g^l}{\partial t}$$

Ainsi, comme l'extraction de chaleur a lieu à vitesse imposée, la variation temporelle de la fraction liquide est constante et égale à :

$$\frac{\partial g^l}{\partial t} = \frac{1}{L} \frac{\partial H}{\partial t}$$

$$\frac{\partial g^l}{\partial t} \approx \frac{-1000}{503000 \times 1} \approx -0.002 \text{ s}^{-1}$$

Il est ainsi nécessaire de maintenir l'extraction de chaleur pendant au moins 500 s (*plus précisément 503 s*) pour solidifier complètement le métal liquide (g^l évolue de 0 à 1). Ces informations permettent de tracer la courbe d'évolution température-temps pour la composition eutectique, comme présenté dans le graphe final.

Pour les deux autres compositions, le raisonnement tenu dans le domaine purement liquide reste valable. Ainsi, tant que la température, T , reste au-dessus du liquidus, T_L , la vitesse de refroidissement est identique à la valeur précédemment calculée. La température de transition entre les deux comportements, T_L , doit donc être déterminée à la lecture du diagramme de phase, par exemple par linéarisation, ou en exploitant plus directement le schéma. Lorsque la température atteint la température de liquidus, T_L , la solidification débute et la vitesse de refroidissement est diminuée en raison de la libération de chaleur latente au fur et à mesure de la solidification. On trouve respectivement :

$$T_L(20\% \text{ mol}) = 897 \text{ K}$$

$$T_L(40\% \text{ mol}) = 958 \text{ K}$$

Ces valeurs (exactes) peuvent être remplacées par des valeurs approchées, déduites de la lecture du diagramme de phase.

Il est ensuite possible de déterminer la fraction de liquide résiduelle obtenue à la température eutectique selon la règle des bras de levier (ou règle des segments inverses) pour fixer la durée du palier eutectique. On trouve alors :

$$g^l(\text{X(Li)} = 20\% \text{ mol}) \approx \frac{20-15.5}{25.6-15.5} \approx 0.445 \qquad g^s(\text{X(Li)} = 20\% \text{ mol}) \approx \frac{25.6-20}{25.6-15.5} \approx 0.555$$

$$g^s(\text{X(Li)} = 20\% \text{ mol}) \approx \frac{25.6-20}{25.6-15.5} \approx 0.555$$

$$g^l(\text{X(Li)} = 40\% \text{ mol}) \approx \frac{46.3-40}{46.3-25.6} \approx 0.304$$

$$g^s(\text{X(Li)} = 40\% \text{ mol}) \approx \frac{40-25.6}{46.3-25.6} \approx 0.696$$

La plus faible fraction de liquide résiduelle pour l'alliage hyper-eutectique analysé explique que le temps de présence sur ce palier eutectique est raccourci. En effet, le nombre de moles de liquide à

solidifier est plus réduit lorsque le palier est atteint et ce palier est ainsi franchi plus rapidement. Une fois la solidification terminée, du fait que toutes les phases ont la même capacité calorifique, les systèmes sont considérés (du point de vue de leurs propriétés thermiques) comme identiques, la poursuite du processus de refroidissement est identique entre les trois systèmes étudiés, et redonné par la première pente calculée.

On peut ensuite déduire le temps restant sur le palier pour atteindre la fin de solidification au regard des fractions de phases liquide résiduelles :

$$\Delta t_{X(\text{Li})=20\% \text{ mol}} = \Delta t \times g^l(X(\text{Li}) = 20\% \text{ mol}) = 500 \times 0.445 = 222.5 \text{ s}$$

$$\Delta t_{X(\text{Li})=40\% \text{ mol}} = \Delta t \times g^l(X(\text{Li}) = 40\% \text{ mol}) = 500 \times 0.304 = 152 \text{ s}$$

Le graphique donné ci-après représente schématiquement les courbes attendues.

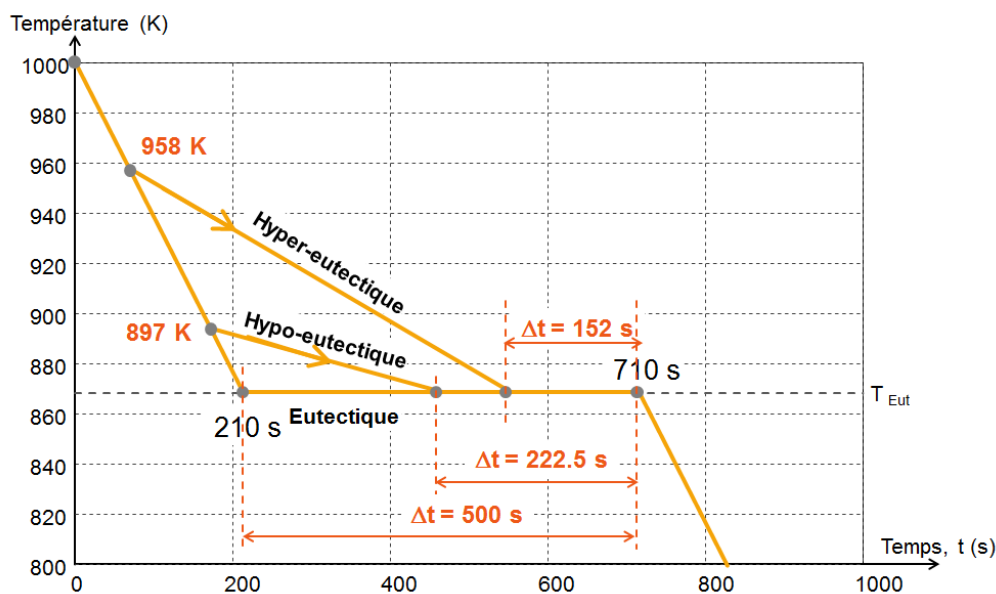


Fig. : Evolution thermique des échantillons en conditions de refroidissement contrôlées.

Les figures suivantes présentent, ainsi, schématiquement, des microstructures obtenues, à une température de 300 K, par un refroidissement très lent, sur des alliages Al-Li pour les différentes compositions étudiées précédemment ($X(\text{Li}) = 20\% \text{ mol}$; $X(\text{Li}) = 25.6\% \text{ mol}$; $X(\text{Li}) = 40\% \text{ mol}$). On peut ainsi considérer que le diagramme de phase obtenu précédemment, à plus haute température, se prolonge naturellement jusqu'à température ambiante, sans transformation supplémentaire, et que les microstructures ne sont pas modifiées.

Les couleurs représentées correspondent aux différentes phases observables. La couleur sombre (bleue) peut ainsi être attribuée à la phase β et la couleur claire (blanche) à la phase α . On cherchera à revenir sur l'histoire des transformations endurées par les différents échantillons métallographiques présentés.

- Expliquer quelles microstructures sont observées sur ces différents échantillons, en précisant les mélanges de phases présents.

- Définissez ainsi les domaines de composition associés à la formation de ces différentes microstructures : composition hypoeutectique, eutectique et hypereutectique, et dans le cas étudié ici, la composition spécifique du matériau ($X(\text{Li}) = 20 \text{ \% mol}$; $X(\text{Li}) = 25.6 \text{ \% mol}$ ou $X(\text{Li}) = 40 \text{ \% mol}$).

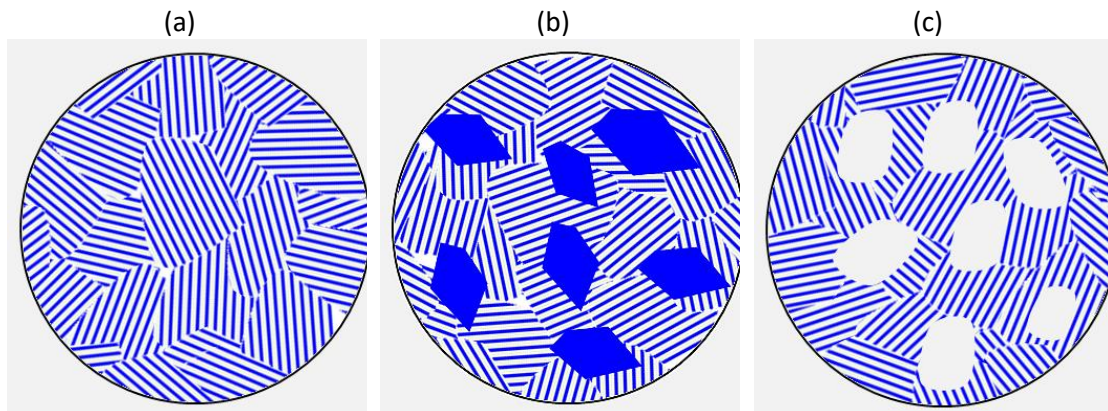


Fig. 3 : Observations schématisées de 3 échantillons d'aluminium-lithium, après refroidissement montrant les différentes phases en présence.

Les schémas présentés montrent des structures en lamelles, alternant les deux phases α et β . Cette structure est caractéristique d'une transformation eutectique, formée au passage du palier eutectique, à $T_{Eut} = 868.81 \text{ K}$. On retrouve ici une structure purement eutectique (cas a), et, également, les phases formées de manière pro-eutectique ($T > T_{Eut}$) soit β (cas b), soit α (cas c). Les trois microstructures présentées sont ainsi associées respectivement aux compositions :

(cas a) eutectique ($X(\text{Li}) = 25.6 \text{ mol. \%}$) car on observe uniquement des colonies de lamelles

(cas b) hyper-eutectique ($25.6 \text{ mol.\%} < X(\text{Li}) < 46.3 \text{ mol.\%}$ soit $X(\text{Li}) = 40 \text{ \% mol}$) car on observe des phases β (probablement apparues en premier) et la structure eutectique lamellaire sans doute apparue en fin de transformation.

(cas c) hypo-eutectique ($15.5 \text{ mol.\%} < X(\text{Li}) < 25.6 \text{ mol.\%}$ soit $X(\text{Li}) = 20 \text{ \% mol}$) (cf. (b) mais ici α au lieu de β)

- Quelles sont les fractions des phases α et β présentes, après refroidissement de l'alliage :

On utilise à nouveau la règle des bras de leviers (ou règle des segments inverses) :

$X(\text{Li}) = 20 \text{ \% mol}$

$$g^{\alpha}(X(\text{Li}) = 20 \text{ \% mol}) \approx \frac{46.3-20}{46.3-15.5} \approx 0.85 \quad g^{\beta}(X(\text{Li}) = 20 \text{ \% mol}) \approx \frac{20-15.5}{46.3-15.5} \approx 0.15$$

$X(\text{Li}) = 25.6 \text{ \% mol}$

$$g^{\alpha}(X(\text{Li}) = 25.6 \text{ \% mol}) \approx \frac{46.3-25.6}{46.3-15.5} \approx 0.67 \quad g^{\beta}(X(\text{Li}) = 25.6 \text{ \% mol}) \approx \frac{25.6-15.5}{46.3-15.5} \approx 0.33$$

$X(\text{Li}) = 40 \text{ \% mol}$

$$g^{\alpha}(X(\text{Li}) = 40 \text{ \% mol}) \approx \frac{46.3-40}{46.3-15.5} \approx 0.20 \quad g^{\beta}(X(\text{Li}) = 40 \text{ \% mol}) \approx \frac{40-15.5}{46.3-15.5} \approx 0.80$$