

Métaux - IV. Les alliages

Anne Mertens

Rappel: modèle du cristal parfait

- Propriétés physiques : **OK**
 - Densité, T_{fusion} , dilatabilité
 - Propriétés mécaniques : **pas satisfaisant**
 - OK pour élasticité
 - Niveaux de contraintes prédits pour le clivage ou la déformation plastique sont trop élevés.
 - Propriétés de conduction: **± OK**
 - Mais on ne peut expliquer que l'effet d'un seul paramètre: T
- ⇒ Il faut prendre en compte les défauts!**

Rappel : les défauts cristallins

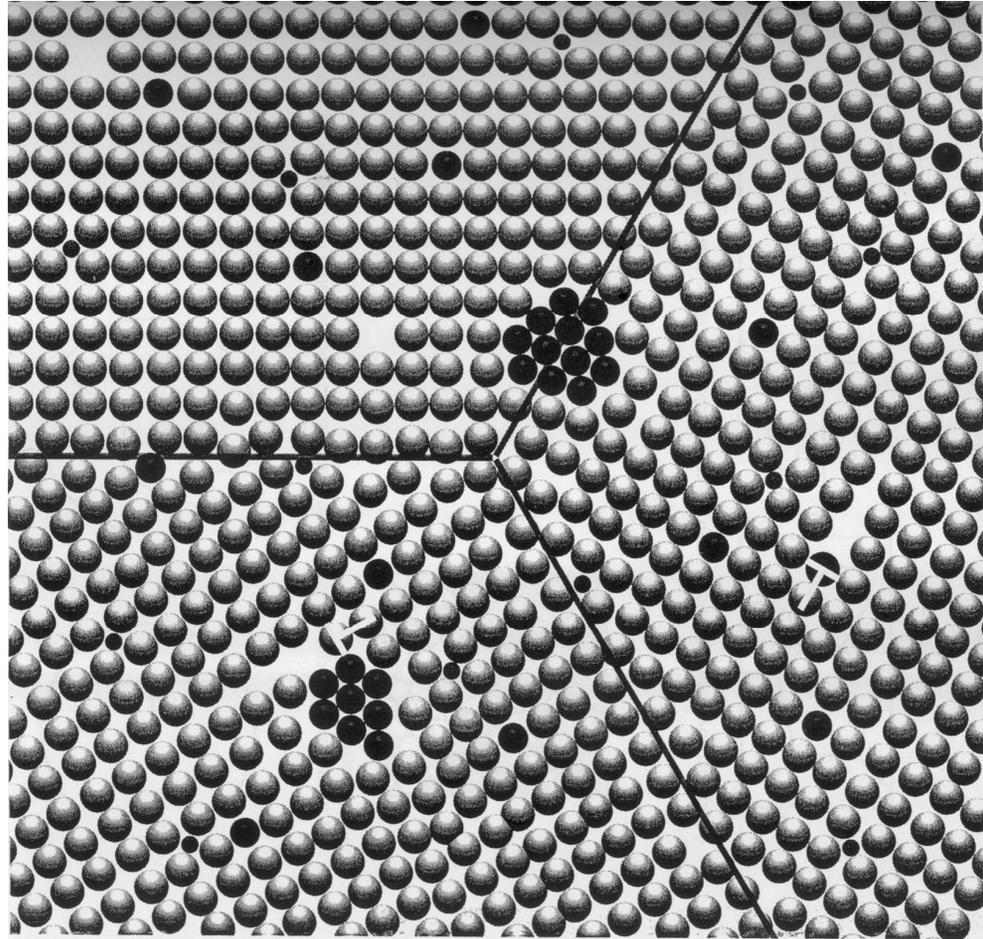
4 types de défauts cristallins (pour un métal pur)

- Défauts ponctuels: lacunes \Rightarrow diffusion
- 1D - dislocations \Rightarrow plasticité, consolidation, restauration, rupture
- 2D - Matériaux polycristallins:
joint de grains et macles
Loi de Hall-Petch, isotropie vs anisotropie,
recristallisation, coalescence
- 3D - Porosités

Métal réel - alliage

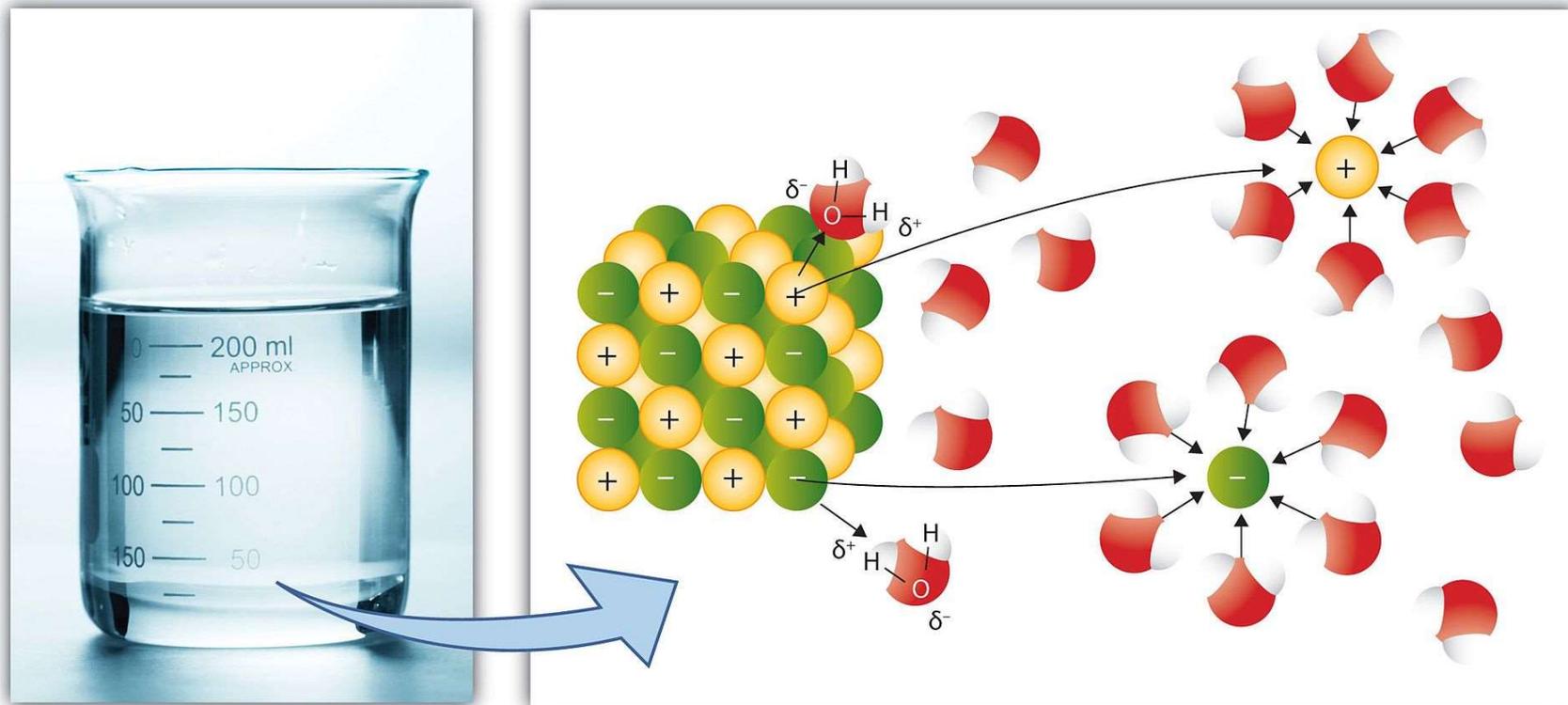
Métal A + autres éléments (B, C...)

- Atomes étrangers en solution (substitution ou insertion)
- Autres phases (précipités, intermétalliques)



Solution vs précipitation

Exemple : Mise en solution de sel (NaCl) dans l'eau

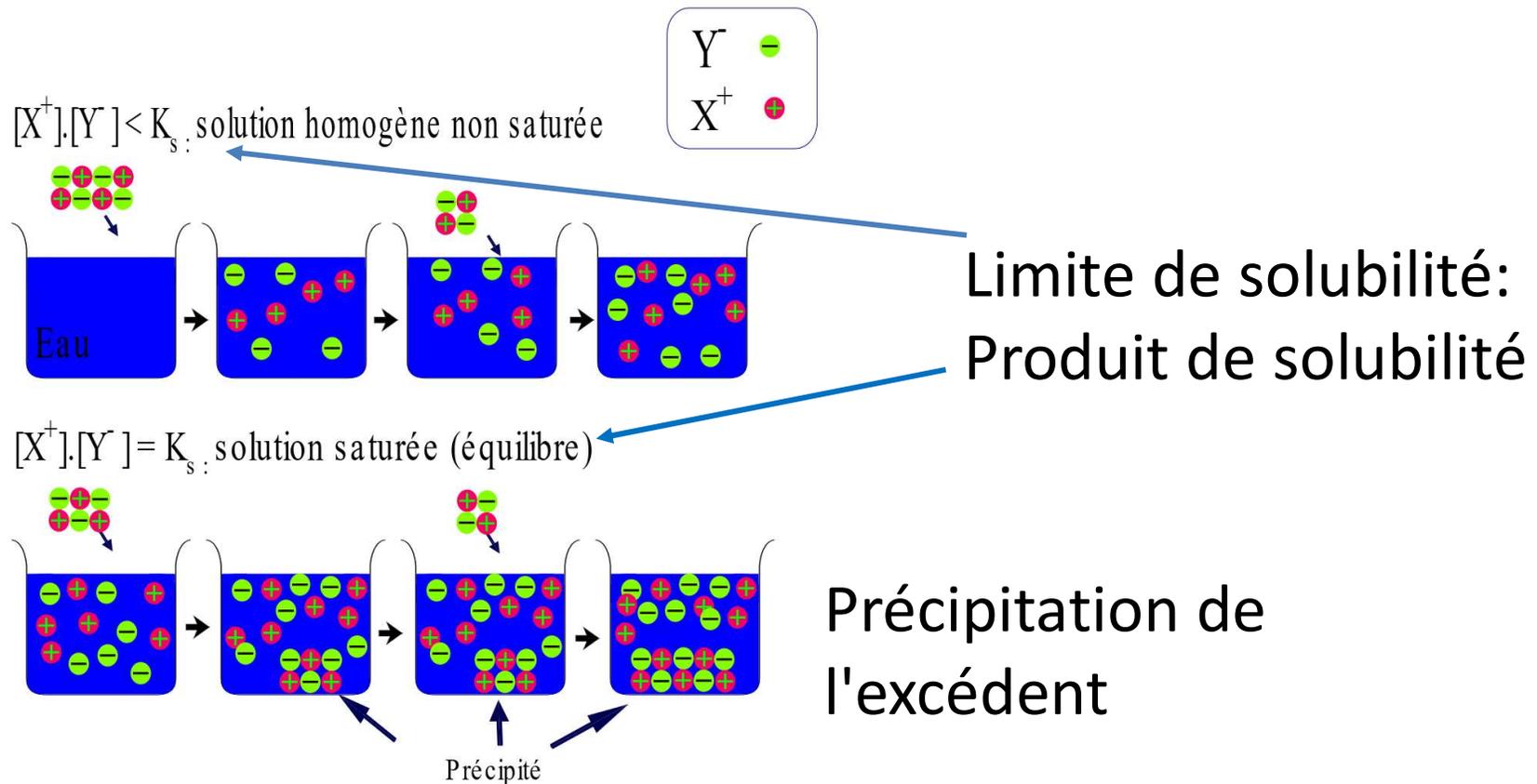


[<http://2012books.lardbucket.org>]

Les molécules de NaCl sont dissociées

Solution vs précipitation

Exemple : Mise en solution de sel (NaCl) dans l'eau



⇒ Même principe à l'état solide!

Plan

- Les solutions solides
 - Thermodynamique des solutions
 - Structure
 - Propriétés
- Les composés intermétalliques
- Les alliages Fer-Carbone : aciers et fontes
- Les alliages d'aluminium

Thermodynamique des solutions

- Systèmes binaires A + B
- Variance du système, à pression constante

– $V = 2 + 1 - 1 = 2$ si une seule phase est présente

Nombre de corps purs

Nombre de phases

(Choix de T et concentration)

– $V = 2 + 1 - 2 = 1$ si 2 phases sont présentes

(Choix de T ou concentration)

⇒ 2 phases ≠ peuvent coexister!

Systemes binaires A + B

- Solutions solides : B se dissout dans les cristaux de A. Il y a un solvant (A) et un soluté (B)
- Mélanges : cristaux de A et cristaux de B
- Combinaisons intermétalliques :
 - Combinaisons : formation de cristaux de A_xB_y ayant un réseau différent de A et de B (ionique ou covalent).
 - Intermétalliques : conserve un caractère métallique (électrons libres)

⇒ **Thermodynamique définit l'état d'équilibre**

Energie libre des solutions à l'état solide.

Fraction molaire de A

Masse molaire de A

Masse molaire de B

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{\%A}{PM_A}}{\frac{\%A}{PM_A} + \frac{\%B}{PM_B}} \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{\%B}{PM_B}}{\frac{\%A}{PM_A} + \frac{\%B}{PM_B}}$$

Nombre de moles de A

$$N_A + N_B = 1$$

- Energie libre pour les solutions binaires

$$G = N_A G_A + N_B G_B + \Delta G_{solution}$$

Enthalpie de formation des solutions

$$G = N_A G_A + N_B G_B + \Delta G_{solution}$$

$$\Delta G_{solution} = \Delta H_{solution} - T\Delta S_{solution}$$

- L'enthalpie de formation des solutions régulières $\Delta H_{solution}$ vaut $\Omega N_A N_B$ avec
 - $\Omega=0$ pour les solutions idéales
 - $\Omega<0$ (J/moles) pour les solutions à déviation négative
 - $\Omega>0$ (J/moles) pour les solutions à déviation positive

Entropie de formation des solutions

- L'entropie de formation des solutions vaut

$$\Delta S_{solution} = k \ln(n_A + n_B)! - k \ln(n_A)! - k \ln(n_B)!$$

- En appliquant le théorème de Stirling

$$\Delta S_{solution} = k[(n_A + n_B) \ln(n_A + n_B) - (n_A + n_B) - (n_A) \ln(n_A) + (n_A) - (n_B) \ln(n_B) + (n_B)]$$

$$\Delta S_{solution} = k \left[n_A \ln \frac{(n_A + n_B)}{n_A} + n_B \ln \frac{(n_A + n_B)}{n_B} \right]$$

$$\Delta S_{solution} = -k(n_A + n_B) [N_A \ln N_A + N_B \ln N_B]$$

- Pour une mole $\Delta S_{solution} = -R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$

Energie libre des solutions à l'état solide.

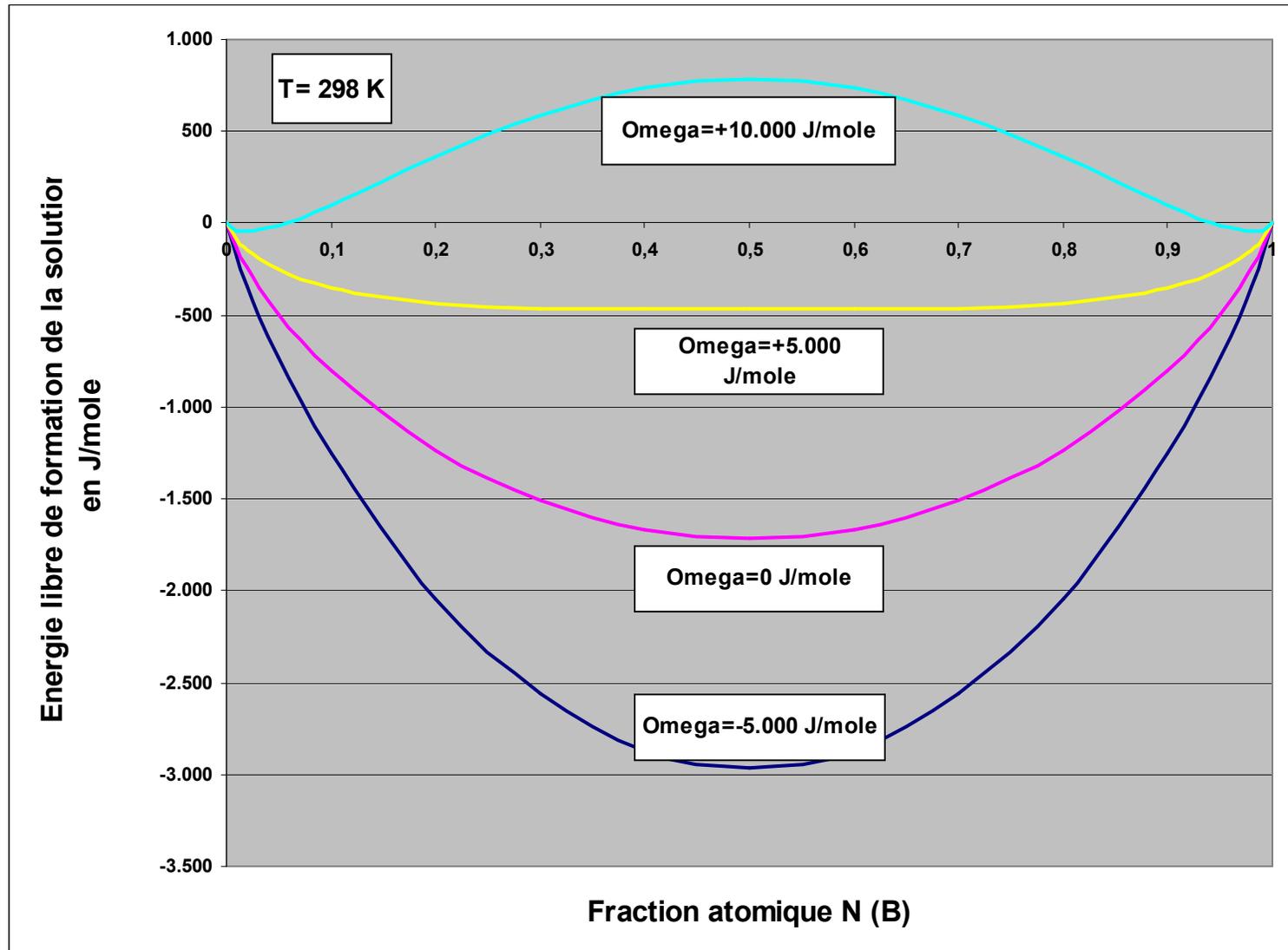
$$G = N_A G_A + N_B G_B + \Delta G_{solution}$$

où $\Delta G_{solution} = \Delta H_{solution} - T\Delta S_{solution}$

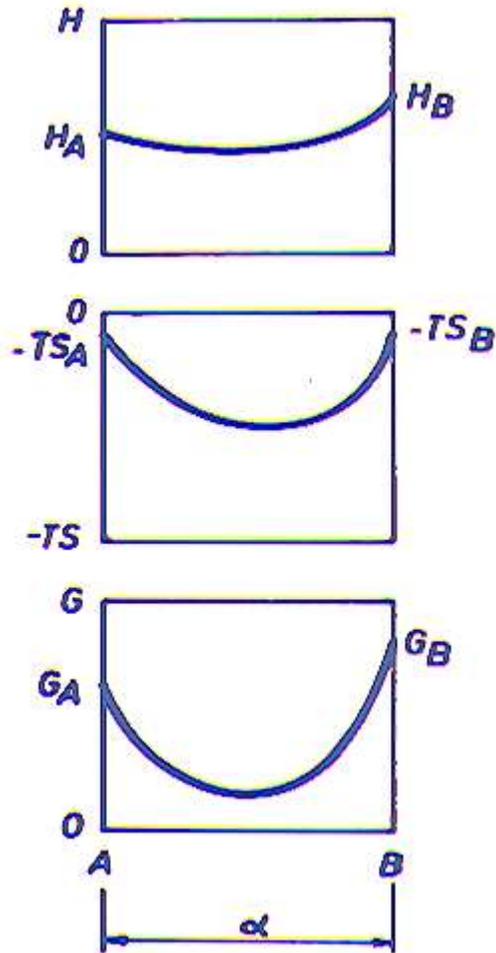
devient ainsi

$$G = N_A G_A + N_B G_B + \Omega N_A N_B + RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

Energie libre de formation des solutions



Solutions idéales ou à déviation négative



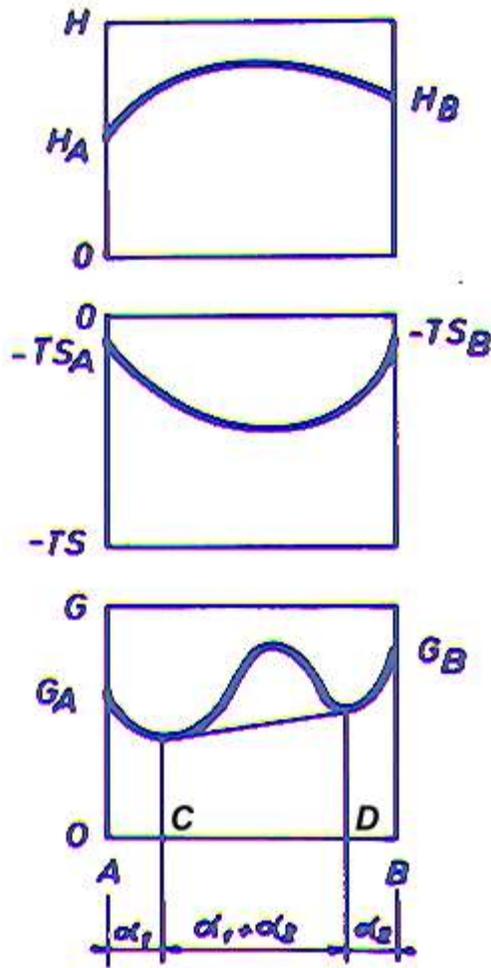
- Dans ce cas, la phase solution est stable dans tout l'intervalle de concentration

Il y a solubilité totale (= solution solide α)

- Il est difficile de distinguer le solvant et le soluté

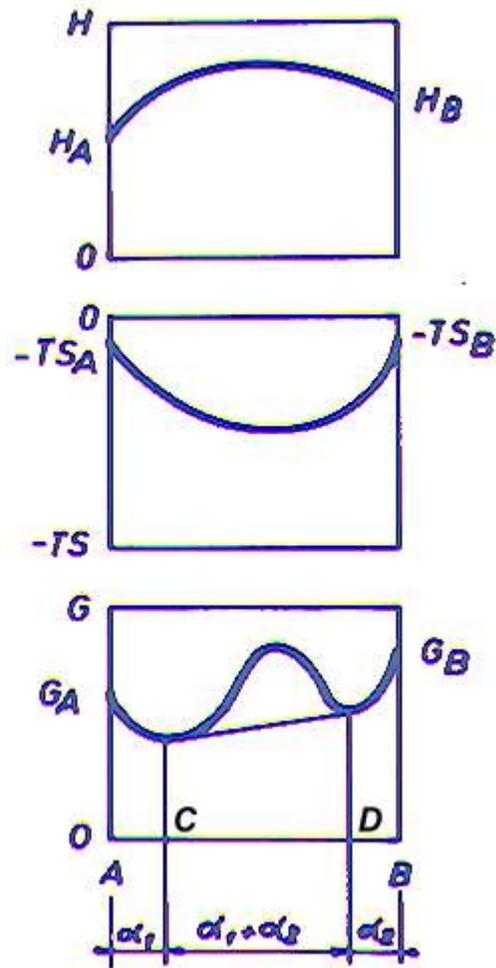
Par définition le solvant > 50%

Solutions à déviation positive



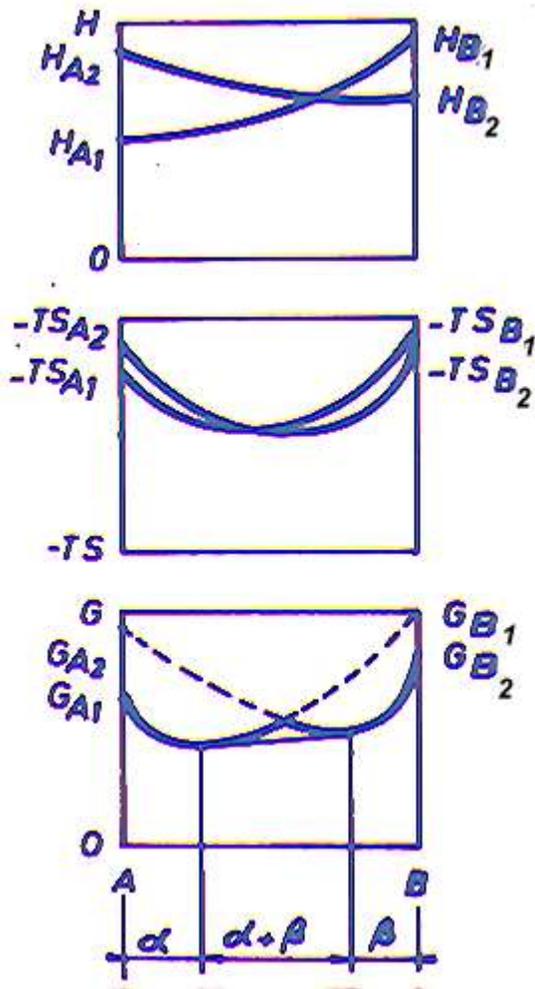
- Dans ce cas, la phase solution α n'est pas la plus stable dans tout l'intervalle de concentration
- Entre les points C et D un mélange de la solution α_C et α_D conduit à une énergie libre plus basse que la solution α seule.
- Entre ces 2 points on aura 2 types de cristaux, dont la concentration en A et B est bien fixée.

Solutions à déviation positive



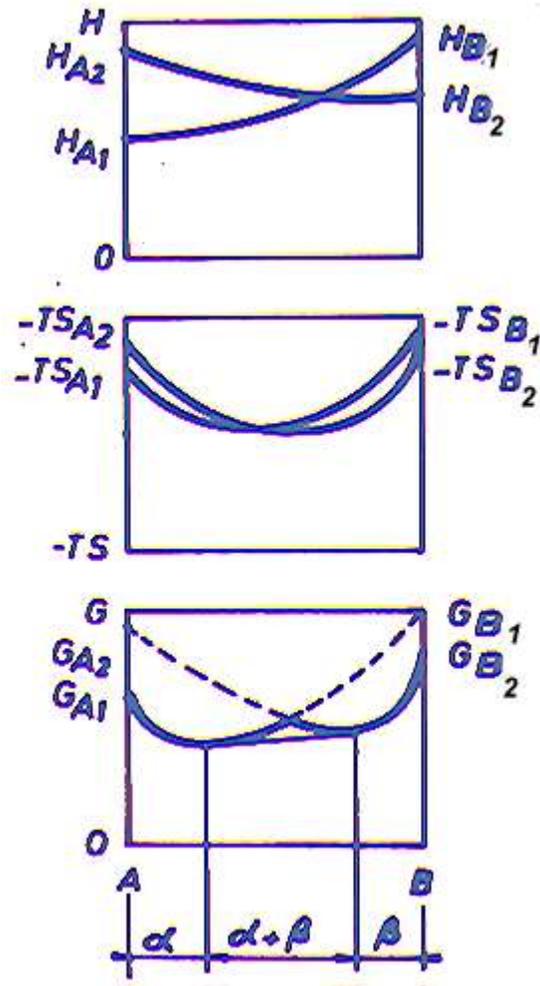
- A et B cristallisent suivant la même structure
- Lorsque la taille des atomes A et B est assez différente, il est difficile de loger beaucoup de A dans B ou vice versa. Le paramètre de maille de α_1 et α_2 est différent.
- Il y a **lacune de solubilité** entre les points C et D. La solubilité est donc partielle.

Solutions à déviation positive



- A et B cristallisent dans des réseaux différents
- Dans ce cas, il existe 2 solutions
 - α possède le réseau cristallographique de A. Elle est la plus stable pour $N_A=1$ et au voisinage.
 - β possède le réseau cristallographique de B. Elle est la plus stable pour $N_B=1$ et au voisinage.

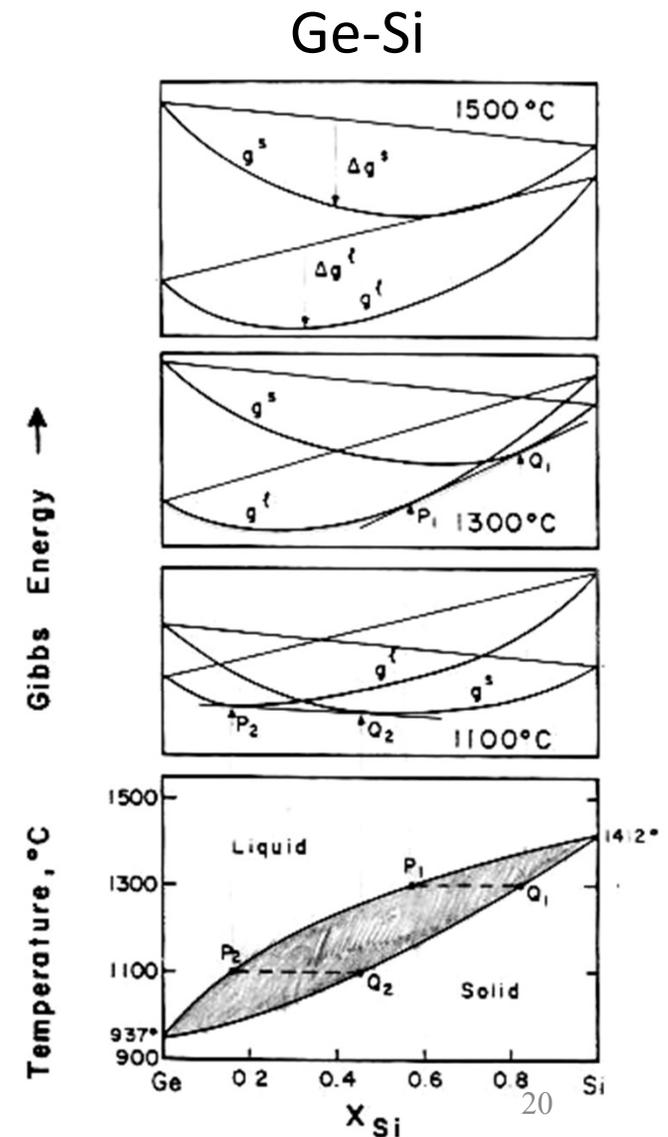
Solutions à déviation positive



- A et B cristallisent dans des réseaux différents
- Entre les 2 points de tangence, un mélange des 2 solutions α et β conduit à l'énergie libre la plus basse.
- Entre ces 2 points, on aura 2 types de cristaux différents. Leur concentration en A et B est bien fixée (c'est celle des points de tangence).

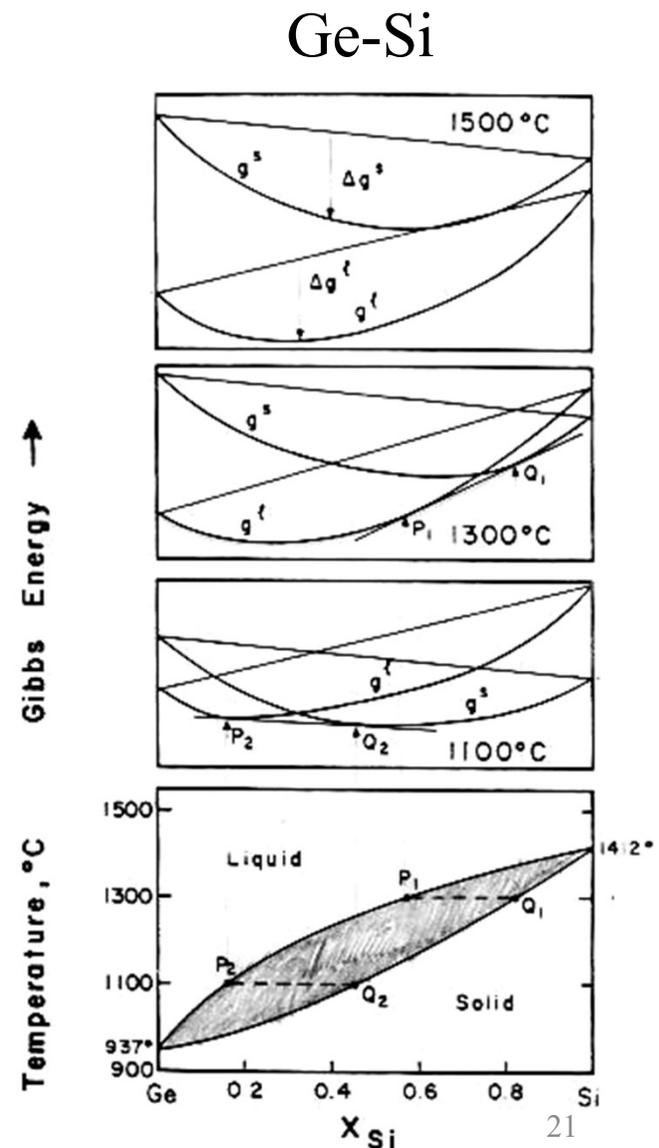
Effet de la température – solubilité totale

- Si T augmente d'autres phases peuvent apparaître dont la phase liquide
- Au total, si P est constant, $V = 2 + 1 - \text{phases} = 3 - \text{phases}$
On peut donc avoir jusque 3 phases en présence (1L et 2S ou 2L et 1S).
- Lorsque T diminue, G augmente. G augmente plus vite pour les liquides (entropie + élevée) que les solides.



Effet de la température – solubilité totale

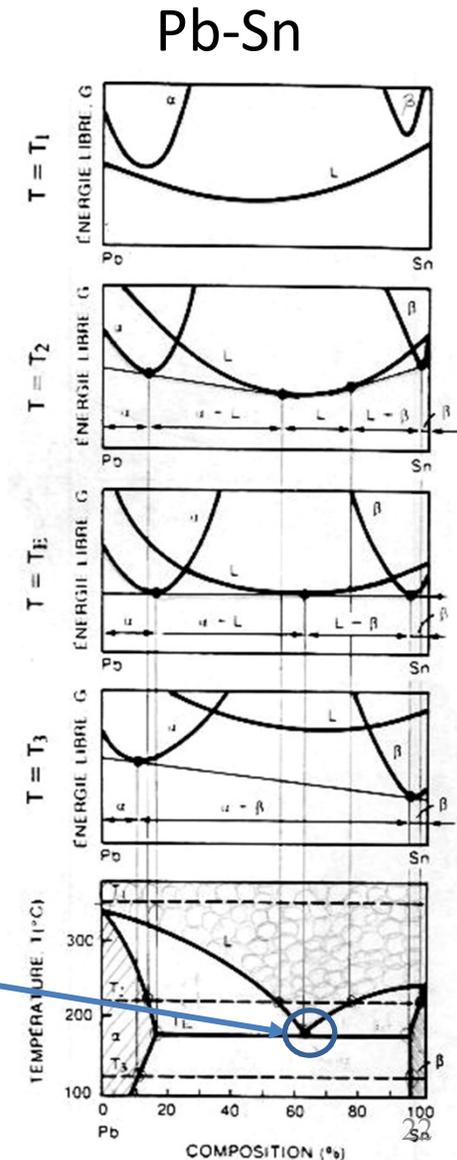
- En traçant les bitangentes, on peut découvrir les zones où il n'y a qu'une phase (liquide ou solide) et celles où 2 sont présentes.
- En procédant de la sorte pour chaque température, on élabore **le diagramme d'état** qui donne les phases en présence en fonction de T et N_B
- Ce diagramme fournit notamment
 - Le liquidus, lieu des températures de début de solidification
 - Le solidus, lieu des températures de fin de solidification



Effet de la température – solubilité partielle

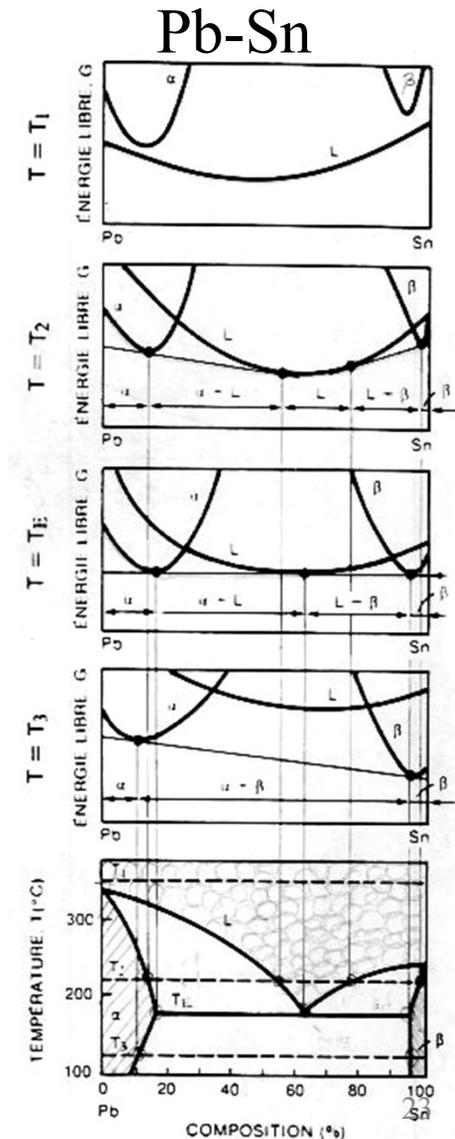
- Dans ce cas, 3 phases sont à envisager: 2 solides et 1 liquide
- Il en résulte la possibilité de tracer 2 bitangentes délimitant 5 zones différentes.

Point eutectique (correspond à un minimum de température de fusion)

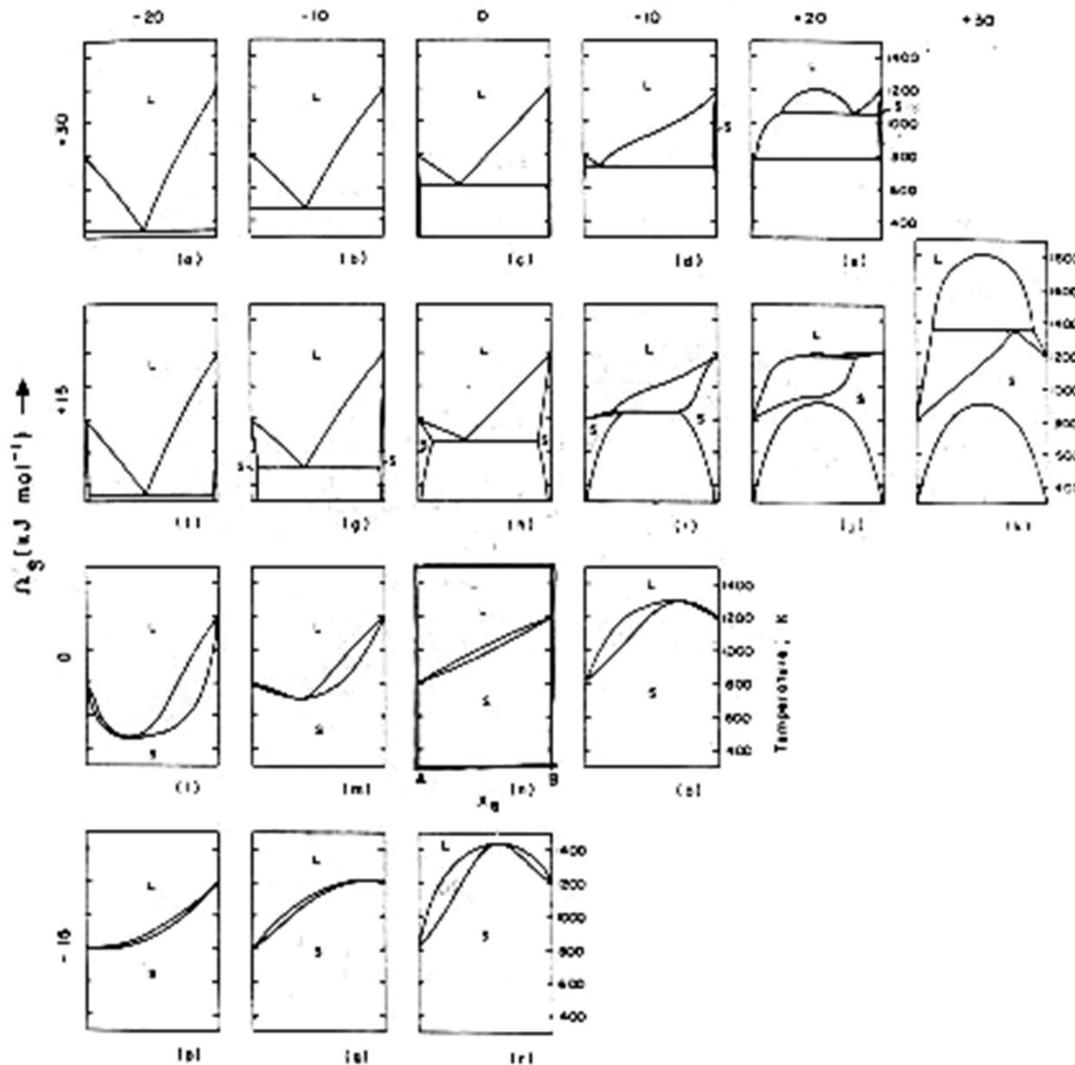


Effet de la température – solubilité partielle

- A la température **eutectique**, les 2 bitangentes se confondent : les 3 phases sont présentes simultanément. Ce point est un invariant
 - T est fixé
 - Les concentrations en B dans les 3 phases sont fixées
- En dessous de la T eutectique, il n'y a plus que 3 zones
 - Solution riche en A
 - Solution riche en B
 - Lacune de solubilité (les 2 solutions sont présentes)



Effet de la température – vue d’ensemble



- Ensemble des cas possibles, en faisant varier Ω_S (ordonnées) et Ω_L (abscisses).
- On note 4 points singuliers

Eutectique $L \rightarrow \alpha + \beta$

Péritectique $L + \alpha \rightarrow \beta$

Monotectique $L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$

Syntectique $L_1 + L_2 \rightarrow \alpha$

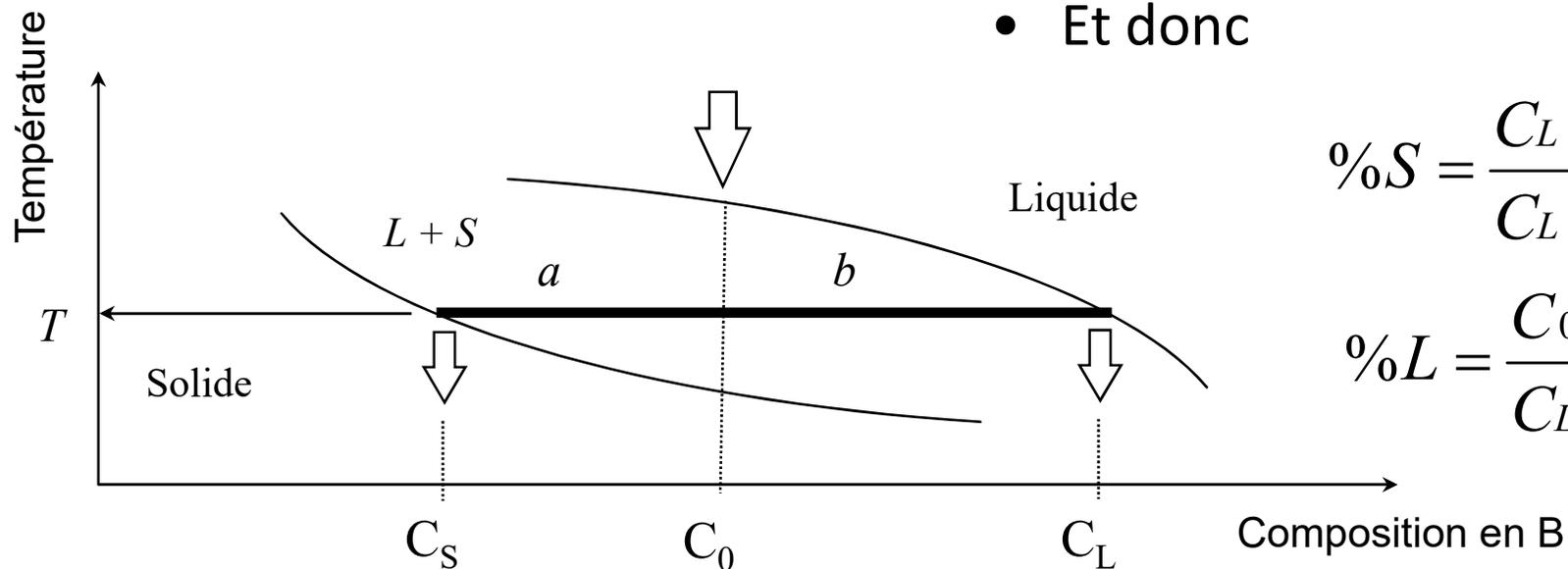
Exploitation des diagrammes d'équilibre

- Dans les zones où 2 phases sont présentes, les diagrammes binaires permettent de déterminer facilement le pourcentage de chacune des phases.
- On a les 2 équations suivantes
 - Bilan total
 $\%S + \%L = 100\%$
 - Bilan de la substance B
 $100C_0 = \%SC_S + \%LC_L$

- On en déduit
- $100C_0 = \%SC_S + (100 - \%S)C_L$
- Et donc

$$\%S = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} 100$$

$$\%L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S} 100$$



Exploitation des diagrammes d'équilibre

$$\%S = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} 100 \quad \%L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S} 100$$

➔

$$\%S = \frac{b}{a+b} 100 \quad \%L = \frac{a}{a+b} 100$$

C'est la loi des segments inverses

