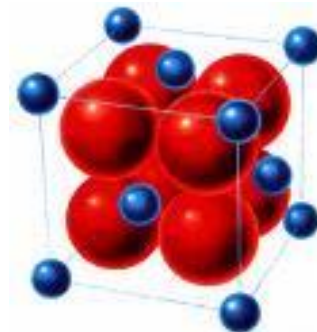


LES SOLUTIONS SOLIDES: ALLIAGES MÉTALLIQUES

A. REGRAGUI



2020-2021

Objectifs du cours

- Connaître les différents types de solutions solides
- Schématiser et commenter une courbe de refroidissement
- Savoir schématiser et commenter les différents types de diagrammes de phases

Plan du cours

Introduction

1- Solutions solides d'insertion

2- Solutions solides de substitution

3- Diagrammes de phases

3-1 Courbe de refroidissement

3-2 Diagrammes d'équilibre

3-2-1 Miscibilité totale à l'état solide

3-2-2 Miscibilité partielle à l'état solide

3-2-3 Miscibilité nulle à l'état solide

3-2-4 Présence de phases intermédiaires

Introduction

Alliage = mélange de 2 ou plusieurs métaux

Solution solide = alliage à structure cristalline homogène

Un **alliage** est constitué d'un nombre de phases solides distinct.

Une **phase** est définie comme une part structurellement homogène du système qui est séparée des autres parties par une ligne de démarcation physique définie.

Chaque phase a sa propre structure et ses propriétés associées.

L'alliage est donc un solide obtenu par cristallisation d'un mélange d' au moins 2 métaux liquides.

Après solidification, on obtient un solide polycristallin et dans ce réseau, on va trouver des atomes des deux métaux (ex : AuCu).

Lorsque deux éléments sont « mélangés », le matériau résultant peut être un alliage à une phase ou un alliage à plusieurs phases.

Celui qui est formé dépend de la solubilité d'un des éléments dans l'autre, et ceci est gouverné par la nature cristalline des éléments et par leurs tailles relatives.

Il y a essentiellement trois phases différentes qui peuvent former un alliage : un métal pur, une solution solide ou un composé intermétallique.

Les alliages binaires comportent 2 éléments ; les alliages ternaires comportent 3 éléments ; alors que les alliages quaternaires comportent 4 éléments.

Une **solution solide** est constituée par un alliage à structure cristalline homogène.

L'élément de base A, appelé solvant, l'élément B, appelé soluté, passe dans le réseau. Il y occupe les sites interstitiels ou substitutionnels.

On a deux types de solution solide :

- En insertion : l'atome étranger se glisse dans les espaces vides, les positions interstitielles, des atomes du cristal
- En substitution : l'atome étranger remplace un des atomes du cristal.

On peut mélanger des liquides par exemple l'eau et l'alcool en toute proportion, on peut solubiliser un solide dans un liquide par exemple le sel dans l'eau jusqu'à une certaine limite de saturation... De façon analogue, on peut obtenir des solutions **solides totales (illimitées) ou limitées.**

On parle de **solution solide illimitée** quand la solubilité réciproque est totale.

Quand il s'agit d'une solubilité réciproque partielle, on parle de **solution solide limitée**.

Dans les solutions solides d'insertion, la solubilité est toujours partielle; alors que dans les solutions solides de substitution, la solubilité est soit totale, soit partielle.

D'autre part, la solution solide (SS) primaire de B dans A intéresse toute solution solide gardant la même structure cristallographique que A.

De même, la **solution solide primaire** de A dans B intéresse toute solution solide gardant la même structure cristallographique que B.

Par contre, on parle de **solution solide secondaire** quand la structure cristallographique obtenue est différente de celle de A et de B.

Récapitulatif

- **SS illimitée: solubilité réciproque totale**
- **SS limitée: solubilité réciproque partielle**

Récapitulatif

Alliages binaires → **2 éléments**

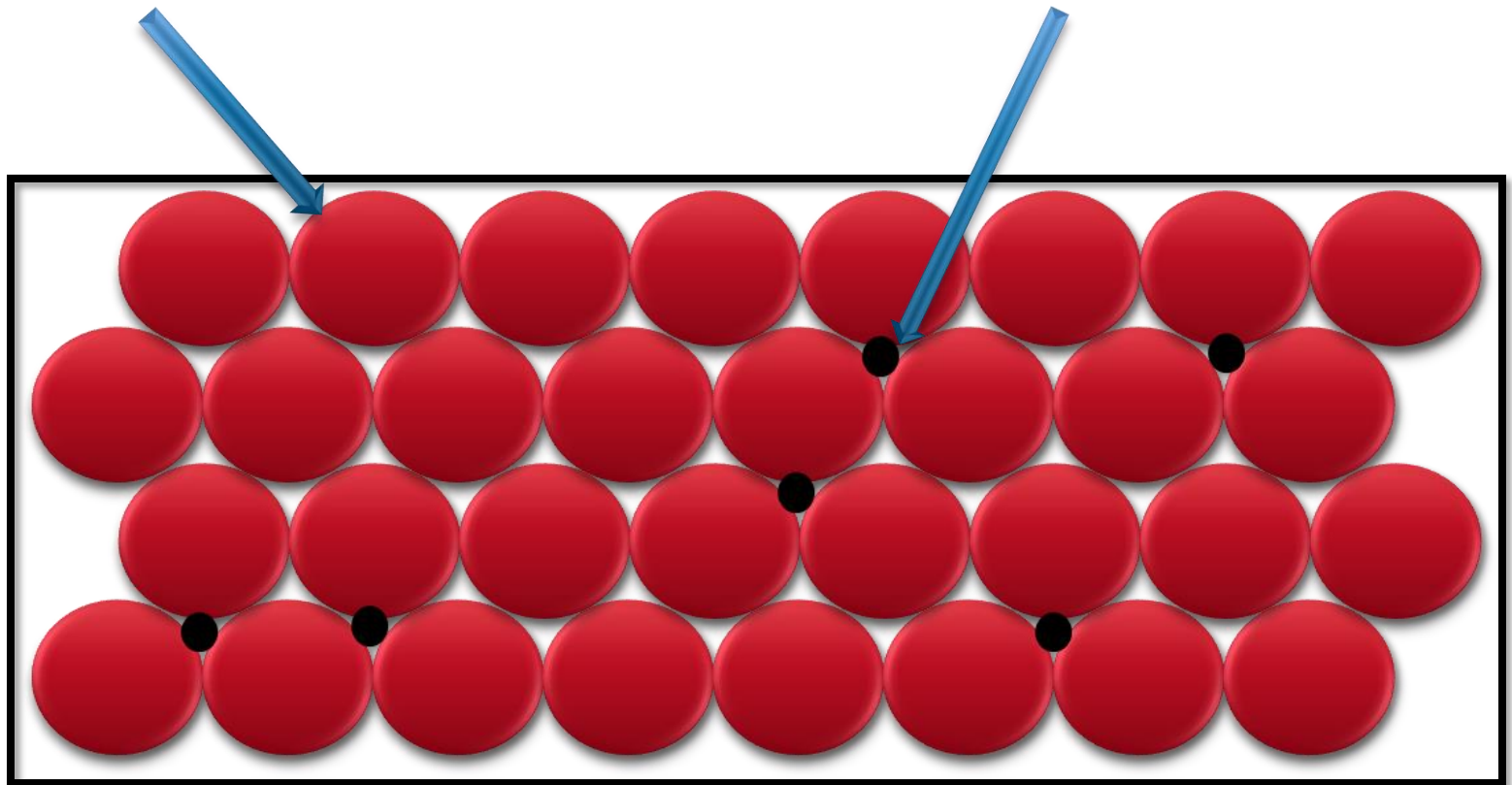
Alliages ternaires → **3 éléments**

Alliages quaternaires → **4 éléments**

Récapitulatif

Solvant A

Soluté B



Récapitulatif

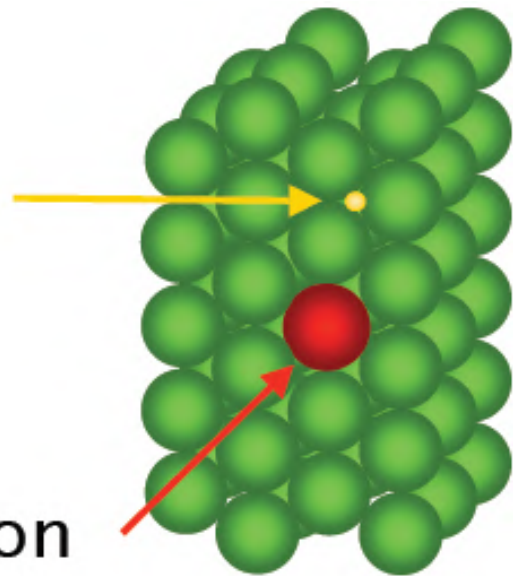
- ✓ **SS primaire de B dans A**: structure cristallographique de A
- ✓ **SS primaire de A dans B** : structure cristallographique de B
- ✓ **SS secondaire**: structure cristallographique \neq de A et de B

Différence entre substitution et insertion

Les solutions d'insertion

H	B	C	N	O
---	---	---	---	---

Les solutions de substitution



1. Solution solide d'insertion

Dans le cas des solutions solides d'insertion, il s'agit de placer des atomes étrangers dans les interstices de la structure existante.

Dans le cas des structures compactes classiques (C.C., C.F.C., H.C.), ces atomes sont petits (H, B, C, N, O).

H	B	C	N	O
0,46 Å	0,97 Å	0,77 Å	0,71 Å	0,60 Å

Pour augmenter la solubilité → augmenter la T°

**Vibrations thermiques → accommodation des
atomes et leur pénétration dans les espaces
disponibles (sites).**

Les solutions solides d'insertion

Les sites interstitiels

Les interstices des structures compactes sont de deux types: sites interstitiels octaédriques et tétraédriques.

✓ Octaédrique

Site entouré de 8 atomes
formant un octaèdre



✓ Tétraédrique

Site entouré de 4 atomes
formant un tétraèdre



1. Solution solide d'insertion

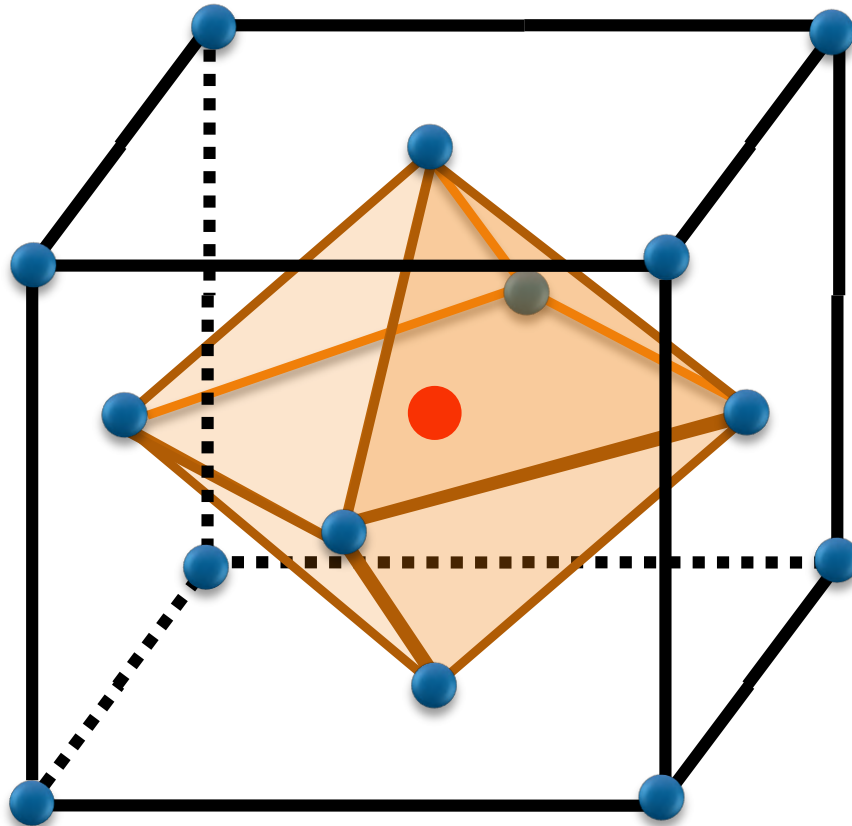
Structure cristalline	Type de sites	Emplacement	Rayon	Nombre de sites par maille	Nombre d'atomes d'insertion par atome
cfc	octaédrique	- Centre du cube; - Milieux des arêtes.	0.414 r	4	1
	tétraédrique	$\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ des diagonales du cube	0.225 r	8	2
cc	octaédrique	- Centre des faces du cube; - Milieux des arêtes.	0.154 r	6	3
	tétraédrique	$\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ des médianes des faces du cube	0.291 r	12	6

1. Solution solide d'insertion

Réseau cfc:



● Atome métallique

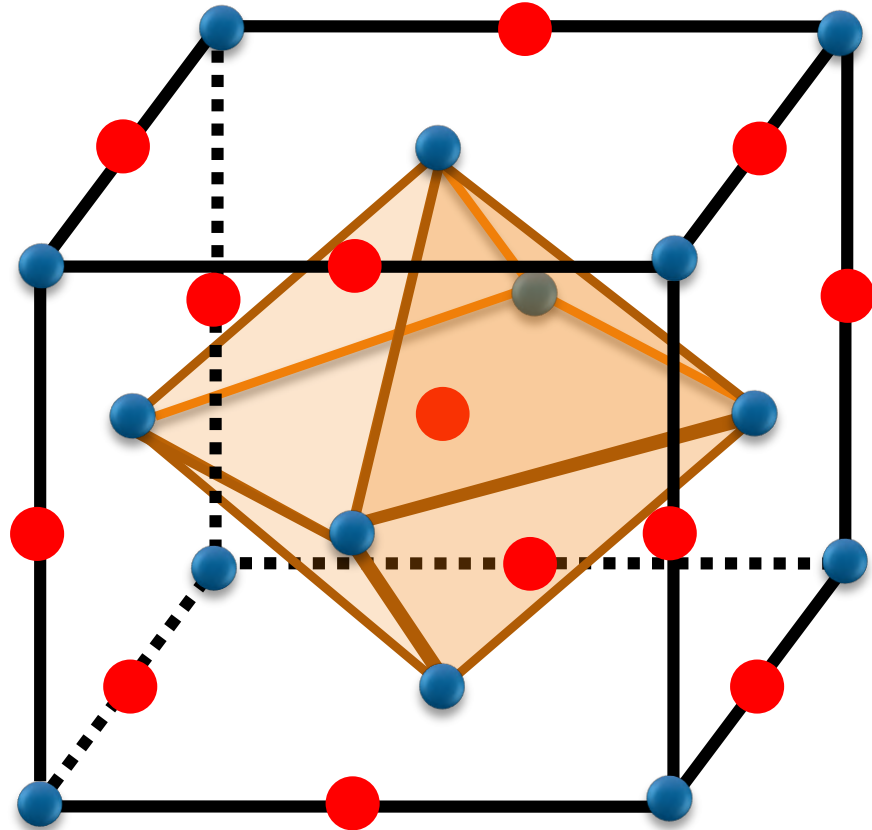
● Site octaédrique



1. Solution solide d'insertion

Réseau cfc:

- | |
|--|
|  Atome métallique |
|  Site octaédrique |



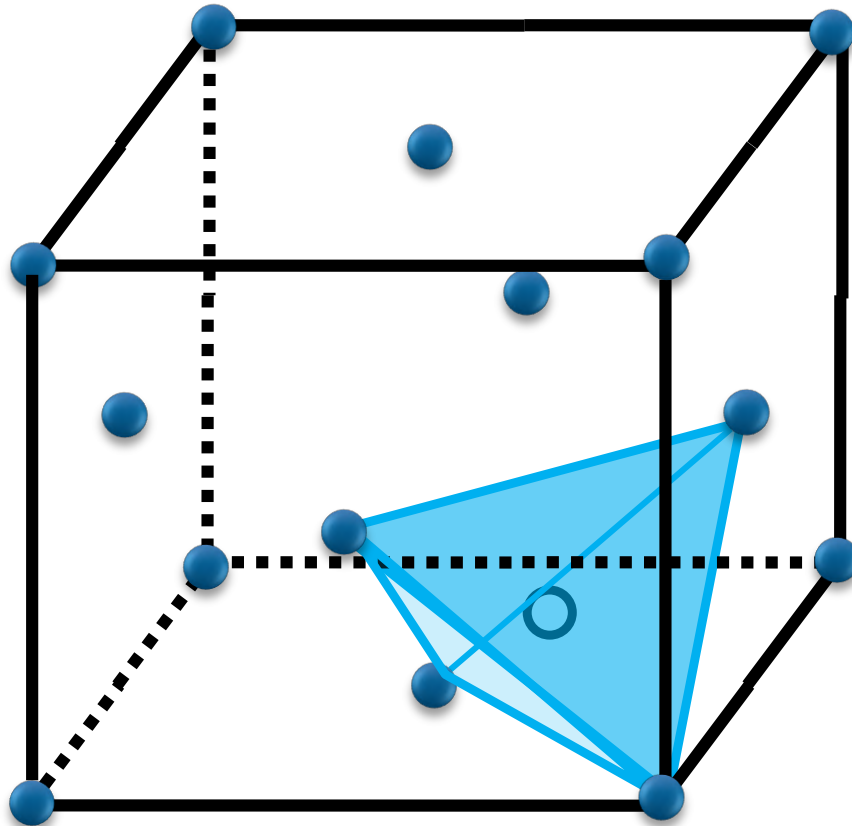
4 sites par maille

1. Solution solide d'insertion

Réseau cfc:

● Atome métallique

○ Site tétraédrique

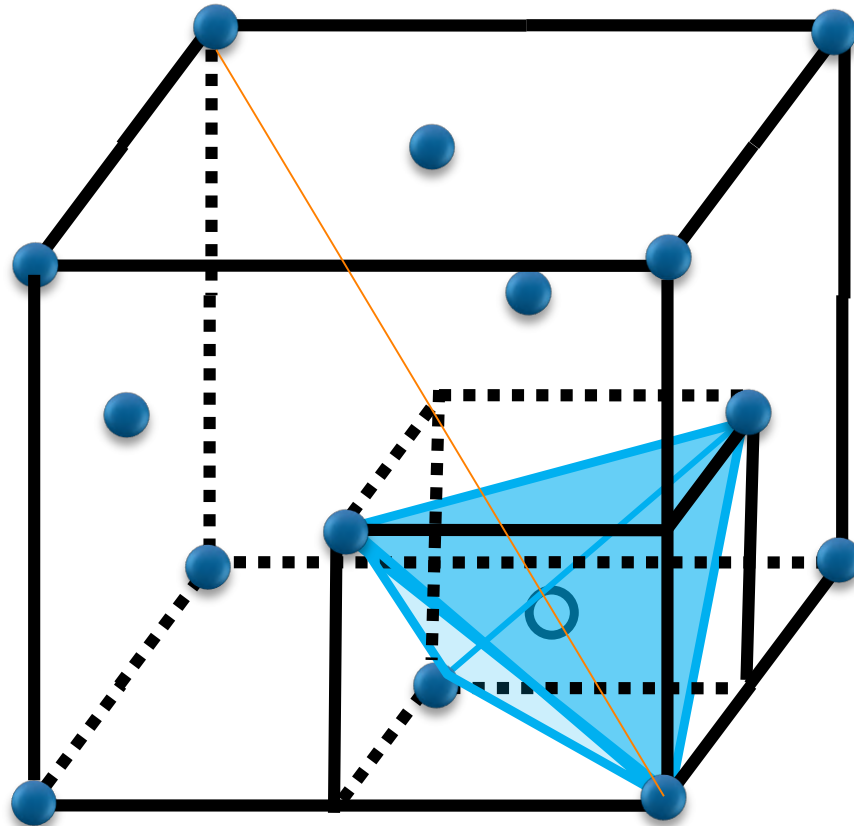


1. Solution solide d'insertion

Réseau cfc:

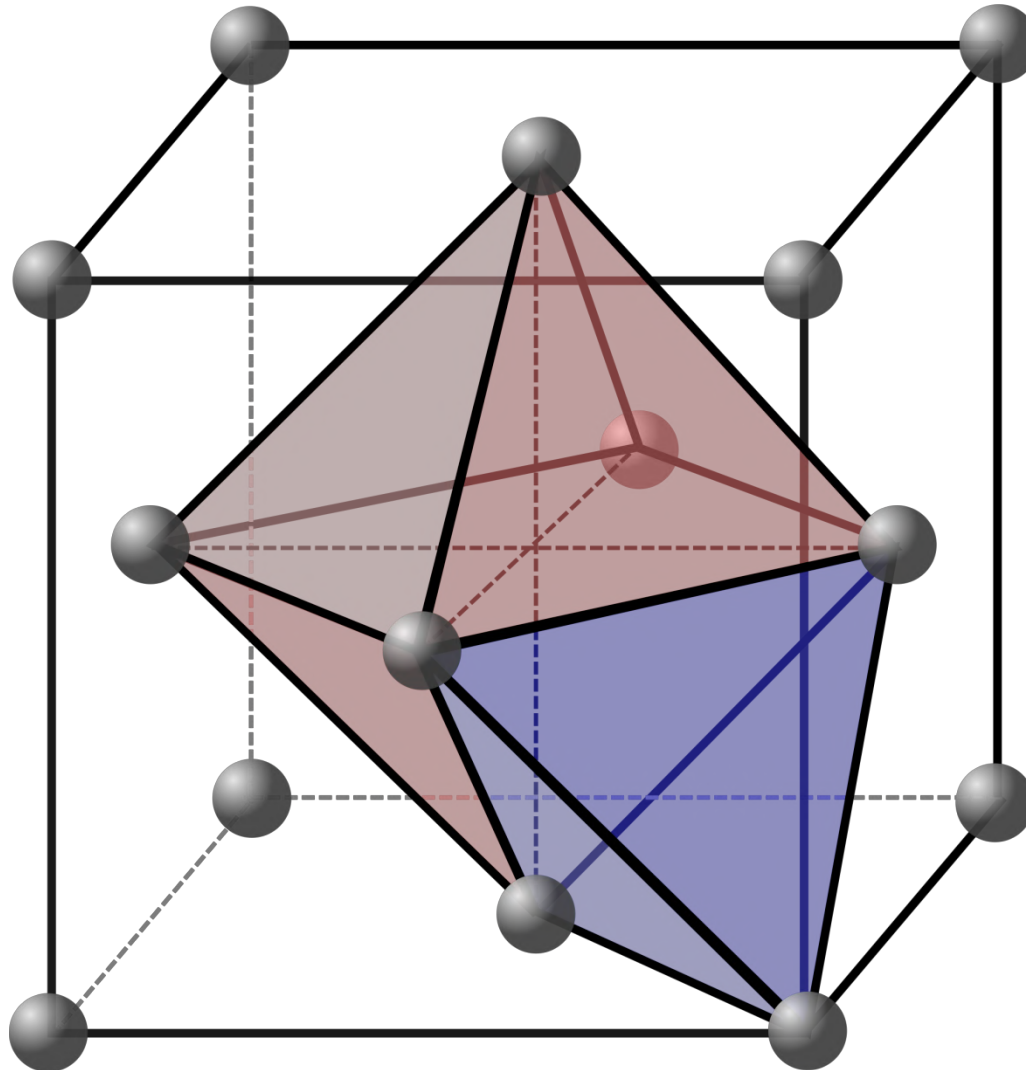
● Atome métallique

○ Site tétraédrique



8 sites par maille

1. Solution solide d'insertion

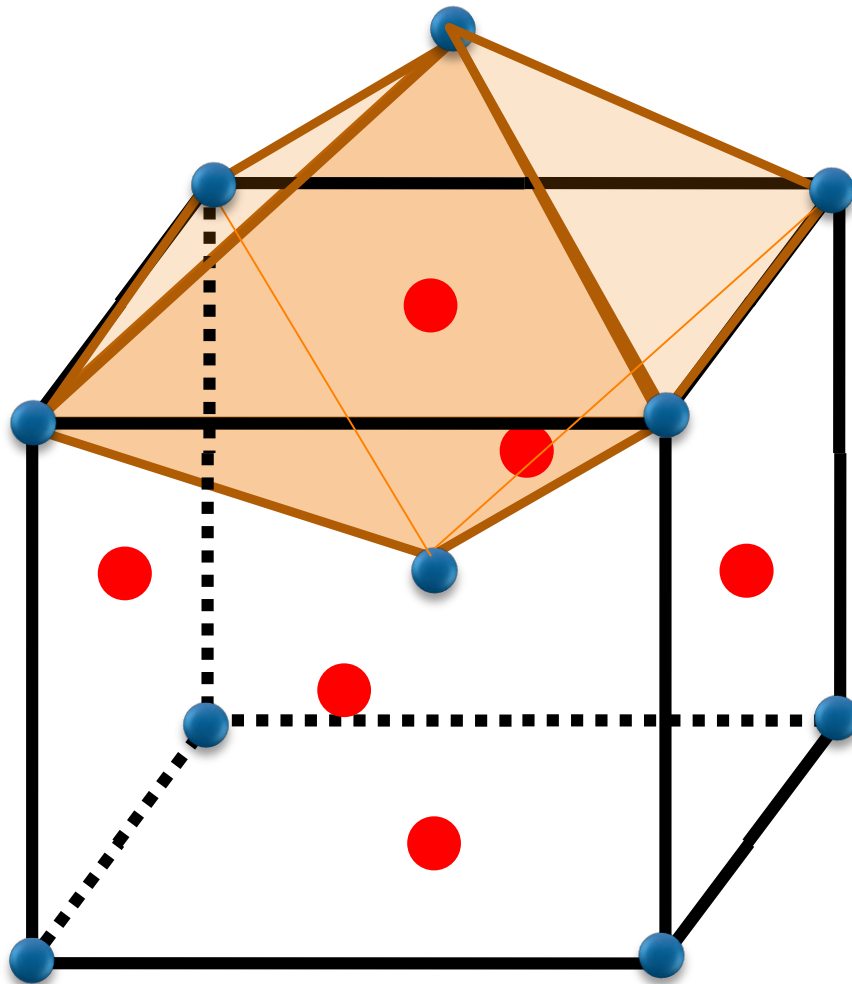


1. Solution solide d'insertion

Réseau cc:

● Atome métallique

● Site octaédrique

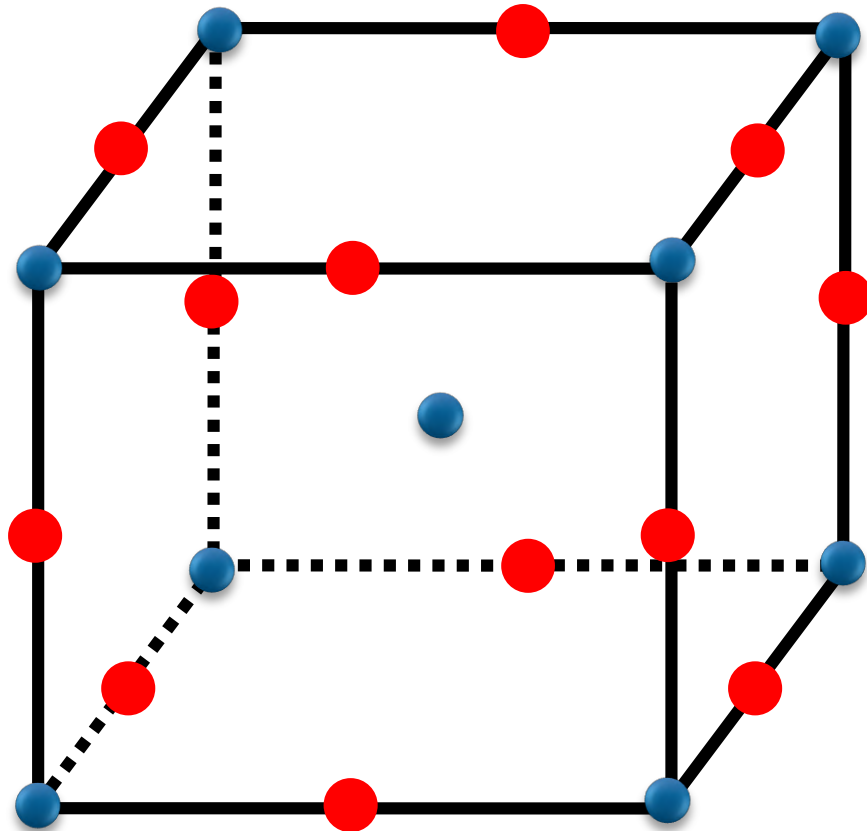


1. Solution solide d'insertion

Réseau cc:

● Atome métallique



● Site octaédrique

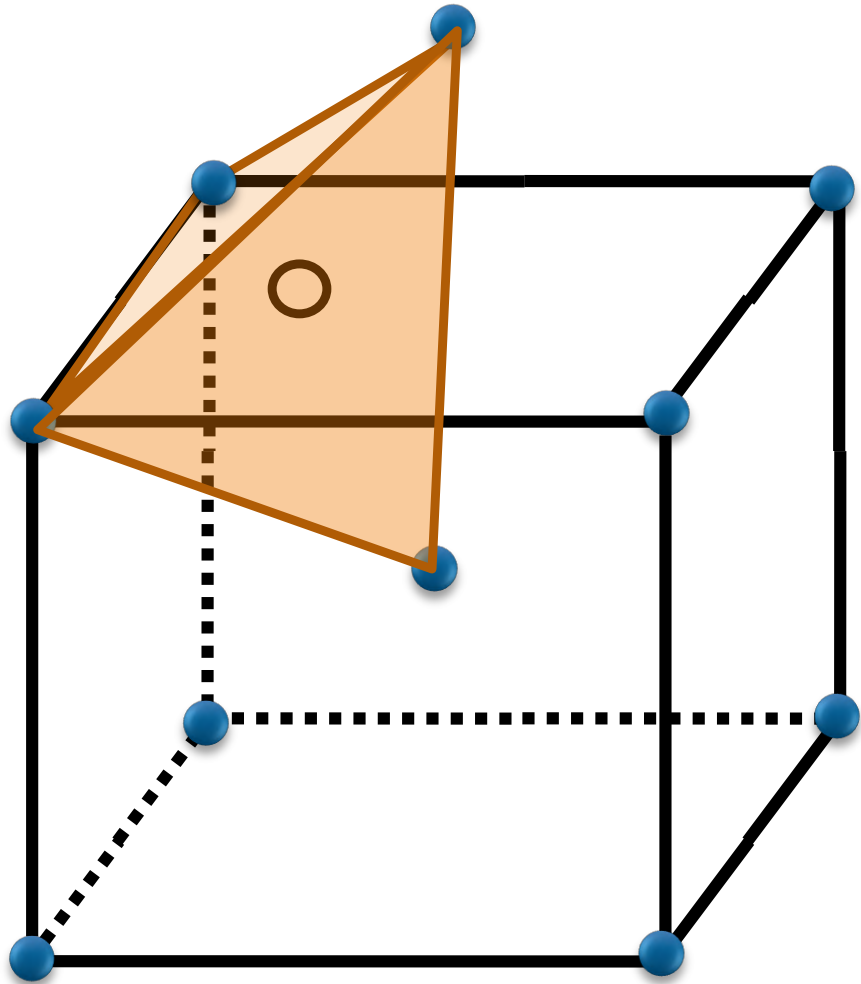


6 sites par maille

1. Solution solide d'insertion

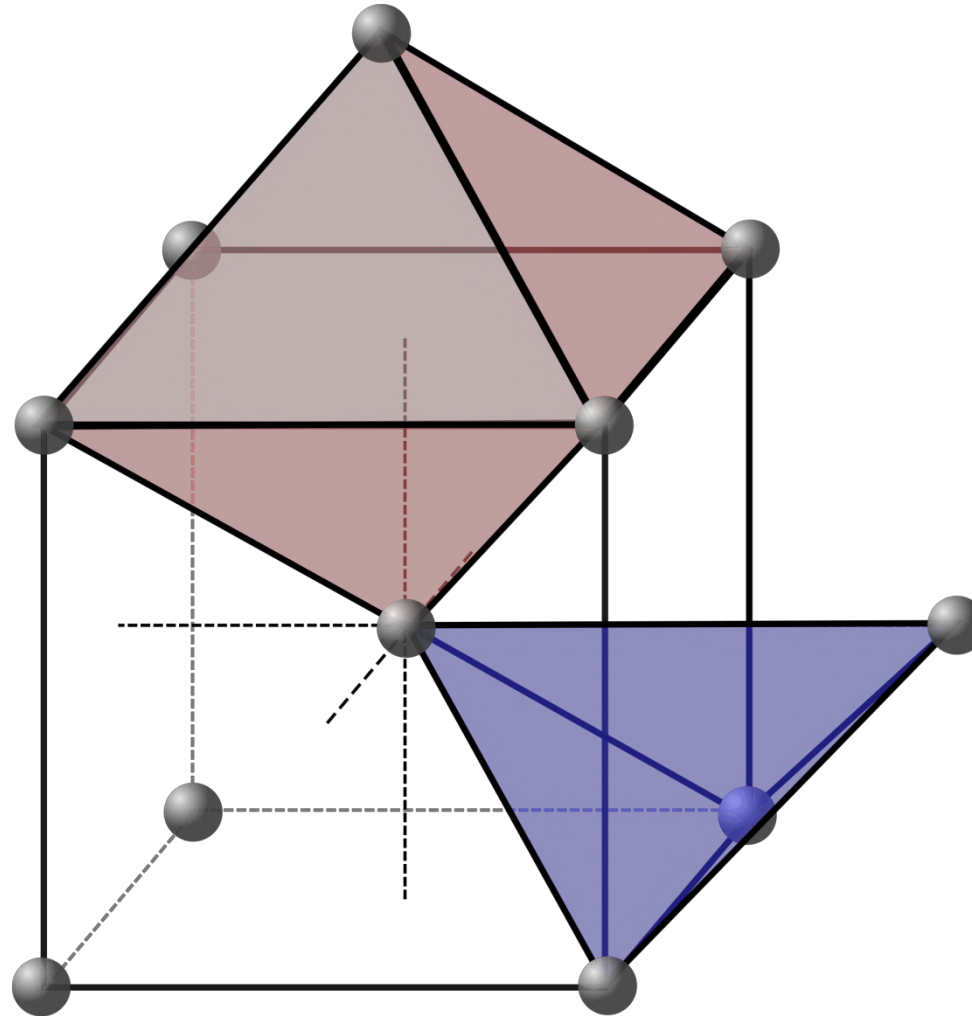
Réseau cc:

- | |
|---|
|  Atome métallique |
|  Site tétraédrique |

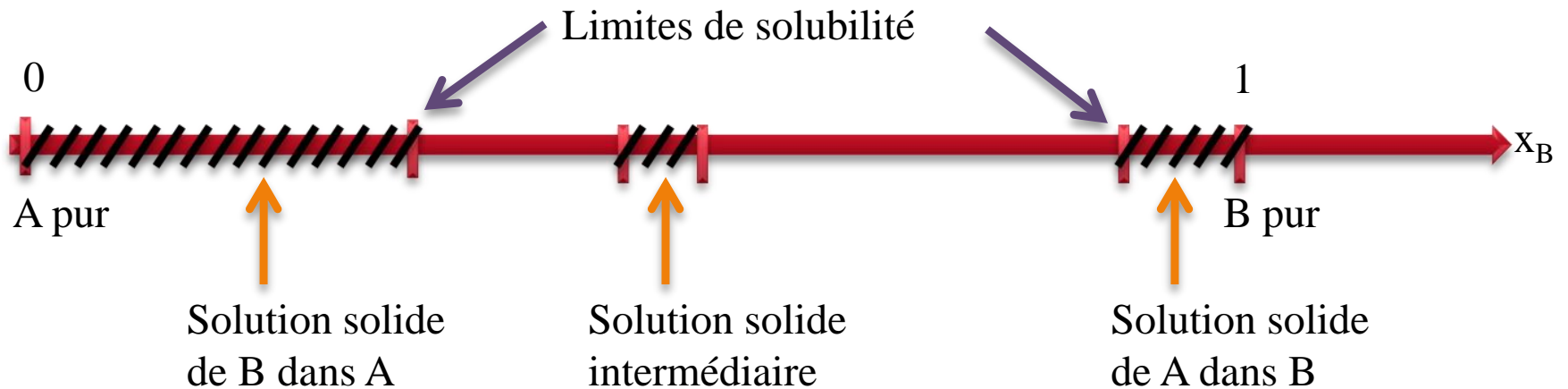


12 sites par maille

1. Solution solide d'insertion

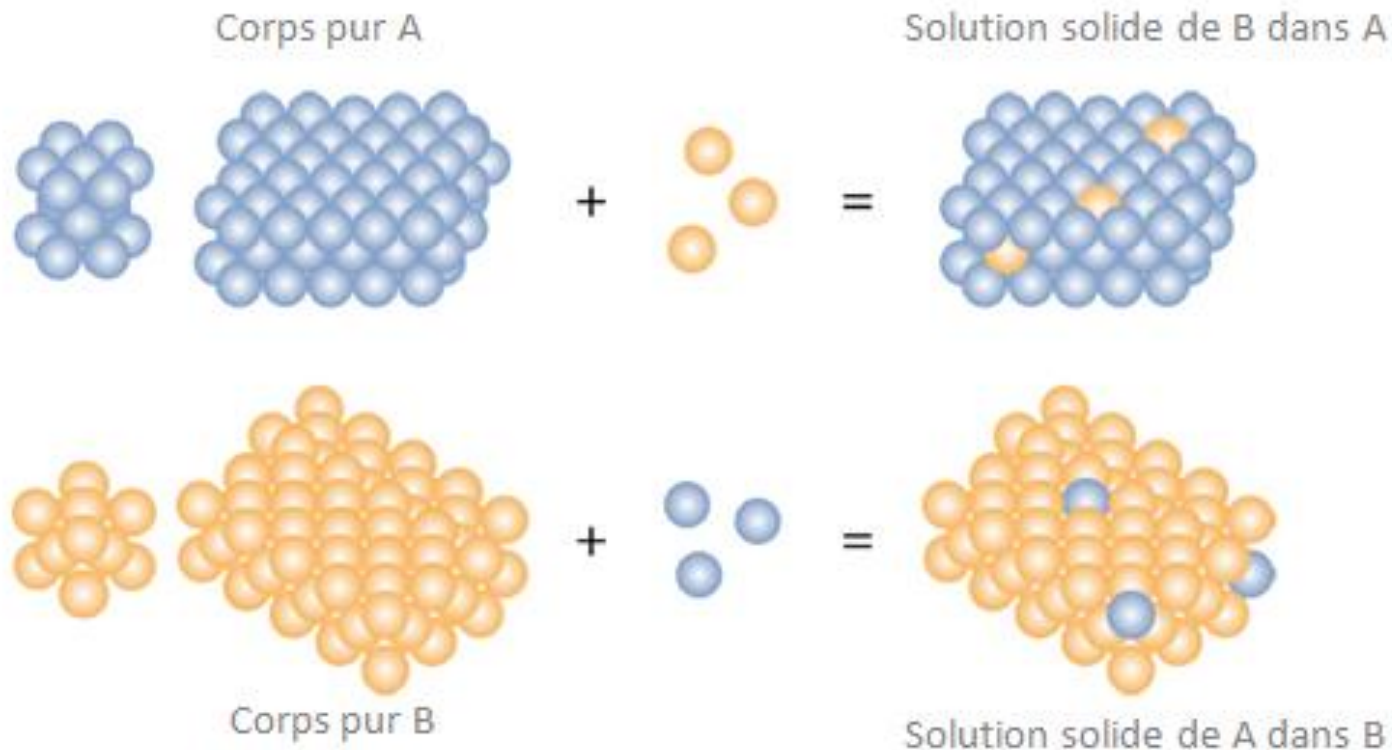


2. Solution solide de substitution



Les solutions solides de substitution

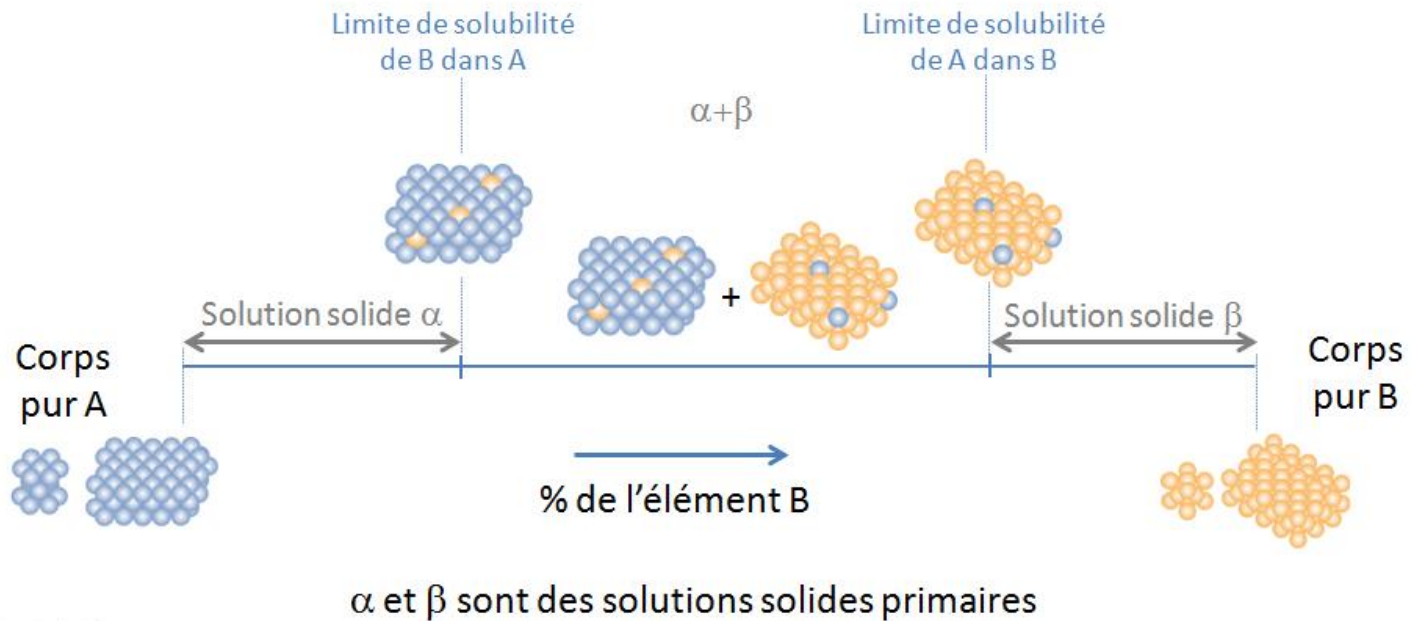
Les solutions solides primaires



La substitution d'une partie des atomes du réseau de base par des atomes étrangers ne modifie pas la structure d'origine.

Quand la structure des deux corps purs que l'on souhaite mélanger est la même et quand les rayons atomiques des atomes qui constituent ces corps purs sont très proches, il arrive que l'on puisse réaliser des solutions solides de substitution pour tous les alliages dont la composition est comprise entre A pur et B pur (miscibilité totale).

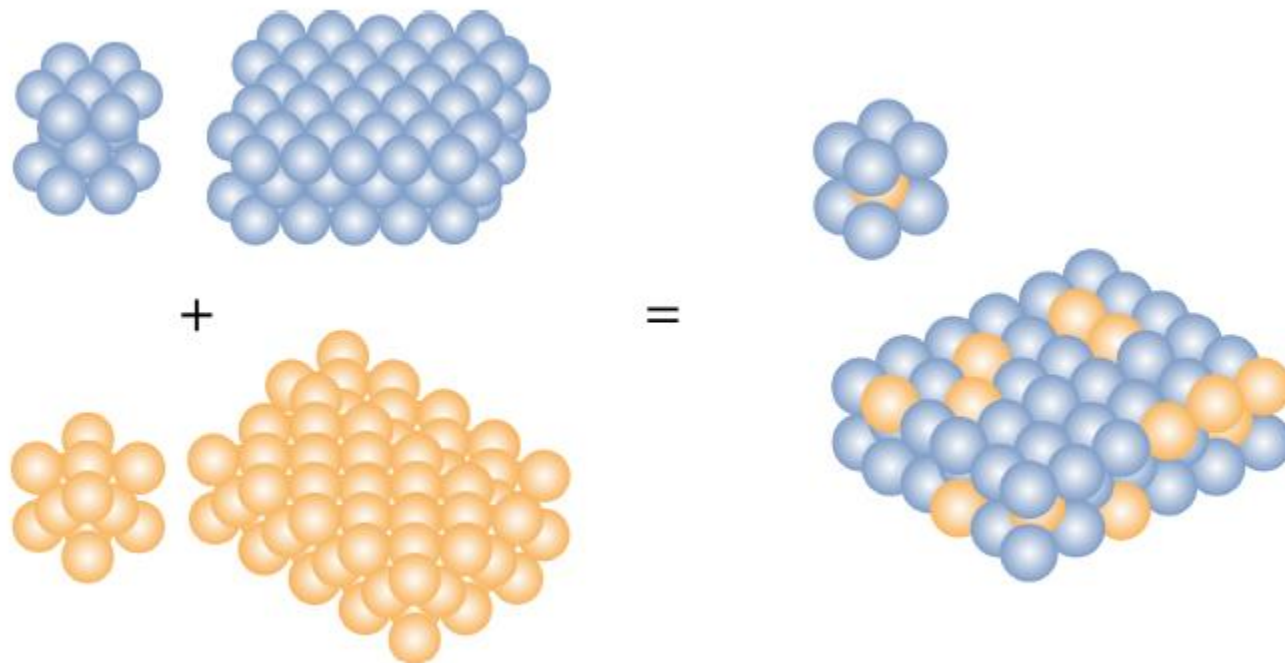
Plus généralement, il existe une limite de solubilité qui limite le phénomène de substitution.



Les solutions solides de substitution

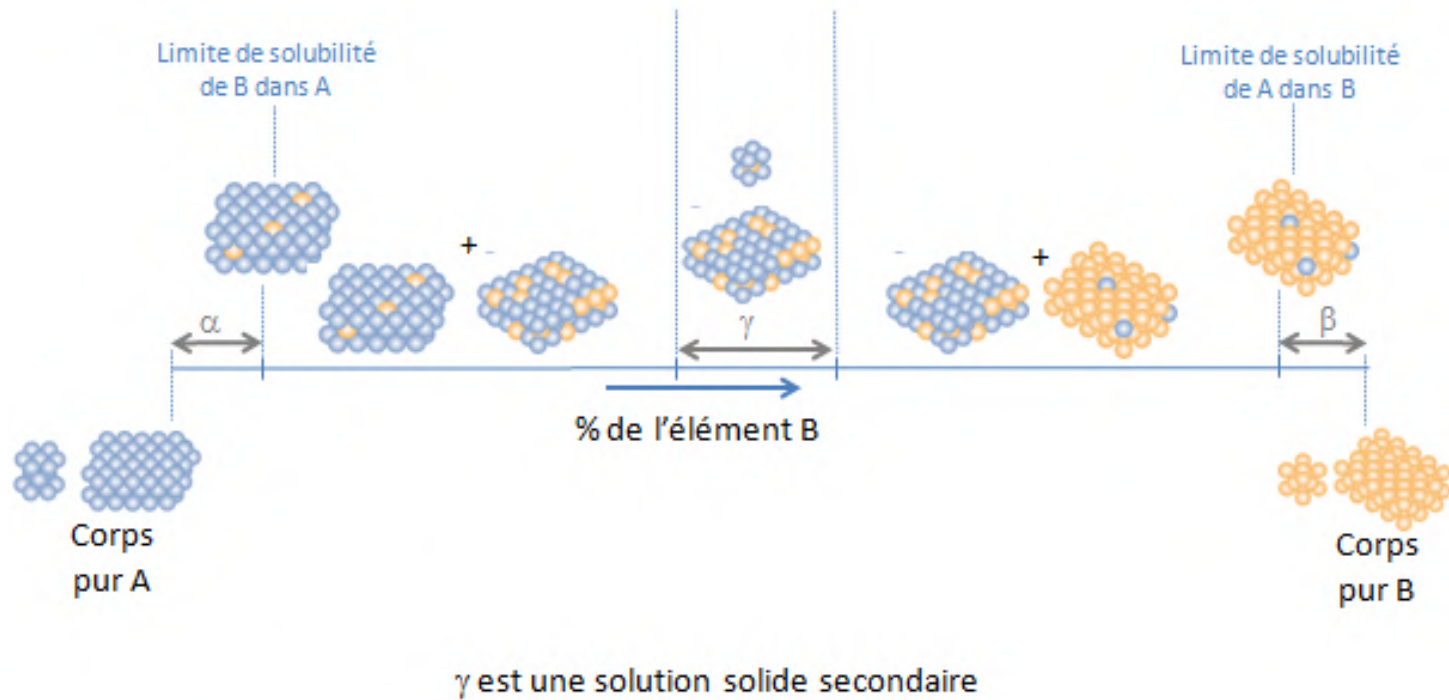
Les solutions solides secondaires

Pour certains éléments A et B, il est également possible de former des *solution solides intermédiaires*, c'est-à-dire pour des *compositions chimiques intermédiaires*. Leur structure cristalline est alors différente de celles des corps pur A et B.



Les solutions solides de substitution

Les solutions solides secondaires



γ est une solution solide secondaire

2. Solution solide de substitution

Règles de HUME-ROTHERY:

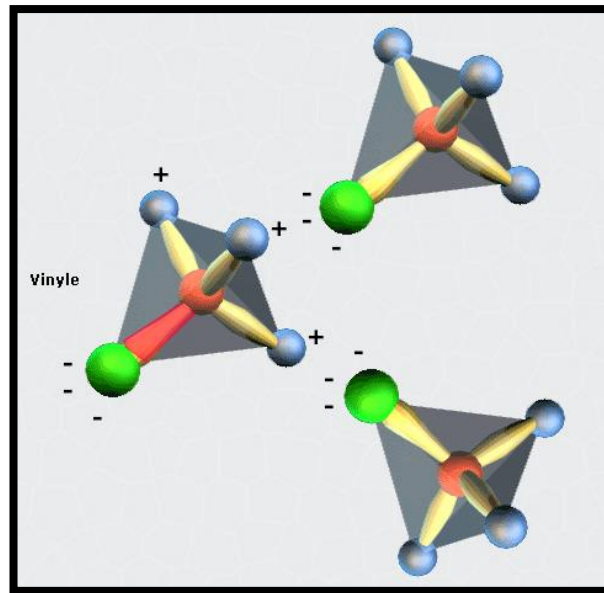
- Règle du rayon atomique
- Règle des structures électroniques
- Règle des valences
- Règle des structures

- Les atomes doivent avoir une taille voisine : leurs rayons ne doivent pas différer de plus de 15%. Dans le cas contraire, la solubilité sera très limitée.
- Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire. Si la différence est trop élevée, les métaux vont tendre à former un intermétallique plutôt qu'une solution solide.
- La valence des deux éléments doit être identique (exemple : bismuth et antimoine).
- Les éléments constituant l'alliage doivent avoir la même structure cristallographique.

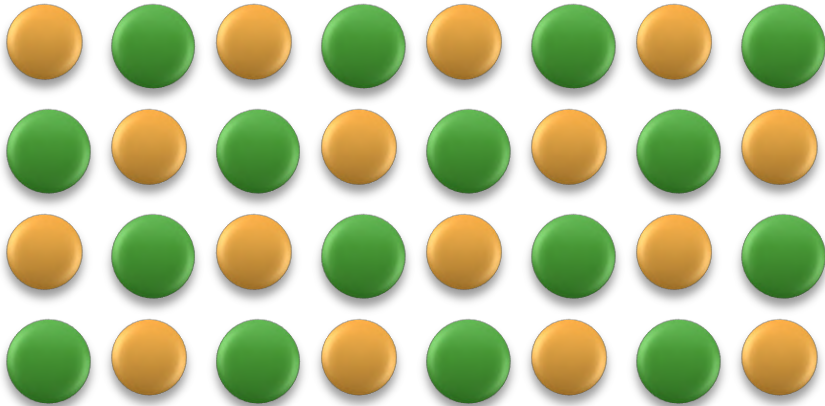
L'électronégativité est la capacité d'un élément à attirer les électrons, donc leur charge électrique, lorsqu'il est lié à un autre atome.

L'électronégativité est relative: un élément A est électronégatif par rapport à un autre élément B si A attire de façon plus forte les électrons, B sera alors dit électropositif par rapport à A. L'électronégativité est généralement noté χ .

Lorsque deux atomes A et B, d'électronégativités différentes, sont liés il y a déplacement des électrons vers le composé le plus électronégatif.



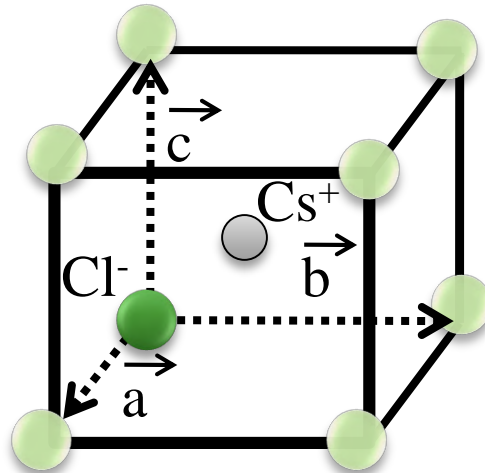
2. Solution solide de substitution



Solution solide parfaitement ordonnée.
Quand les interactions entre les atomes A et B
deviennent prépondérantes.

2. Solution solide de substitution

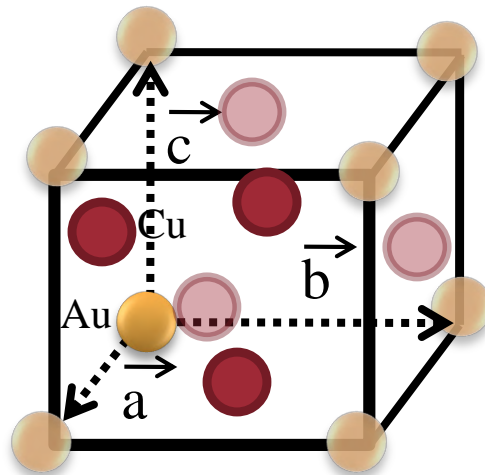
Maille cc



Structure CsCl
(CuZn, NiBe)

2. Solution solide de substitution

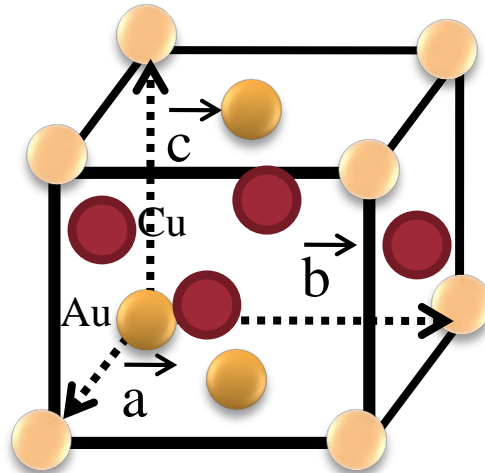
Maille cfc
Motif



Structure AuCu_3
(TiNi_3)

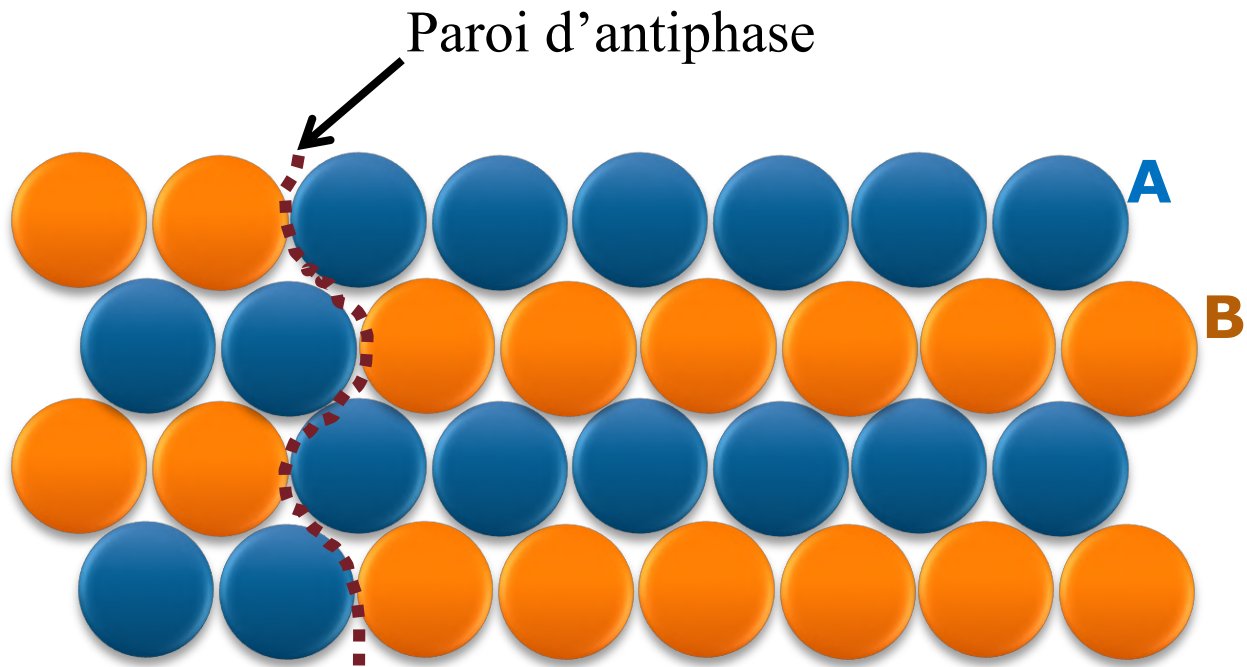
2. Solution solide de substitution

Maille cfc

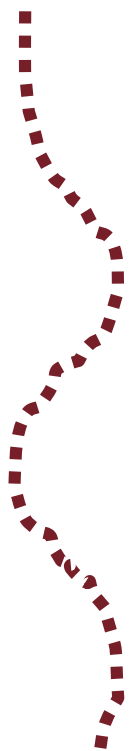


Structure AuCu

2. Solution solide de substitution

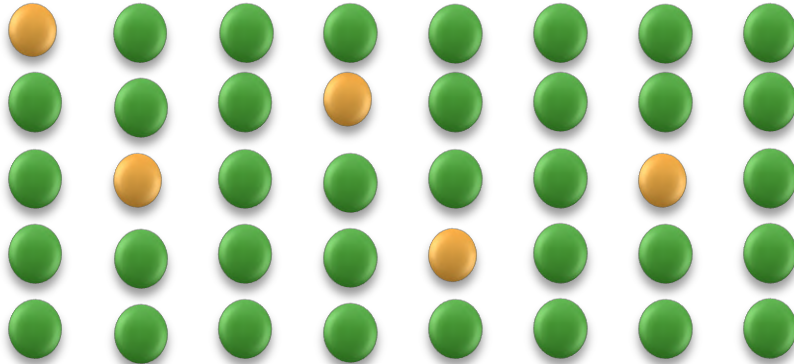


b- ordonné



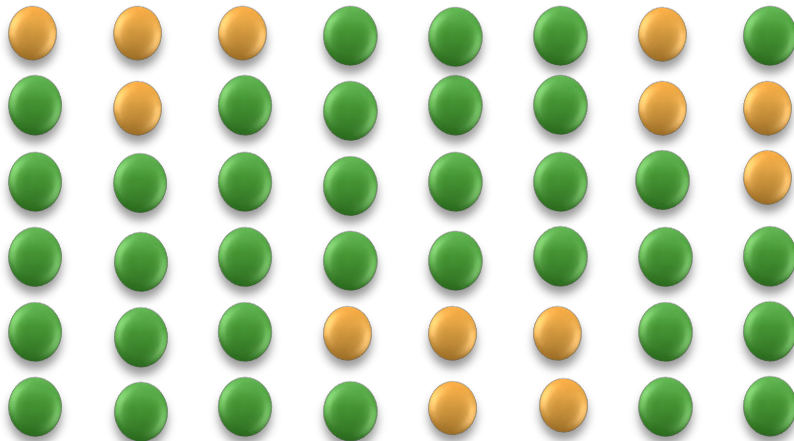
Les **parois d'antiphases** constituent des **défauts plans**. Ceux-ci s'opposent à la propagation des **dislocations**, entraînant le **durcissement** de l'alliage

2. Solution solide de substitution



Solution solide désordonnée.

La substitution se fait au hasard. C'est toujours possible mais parfois en concentration très faible.

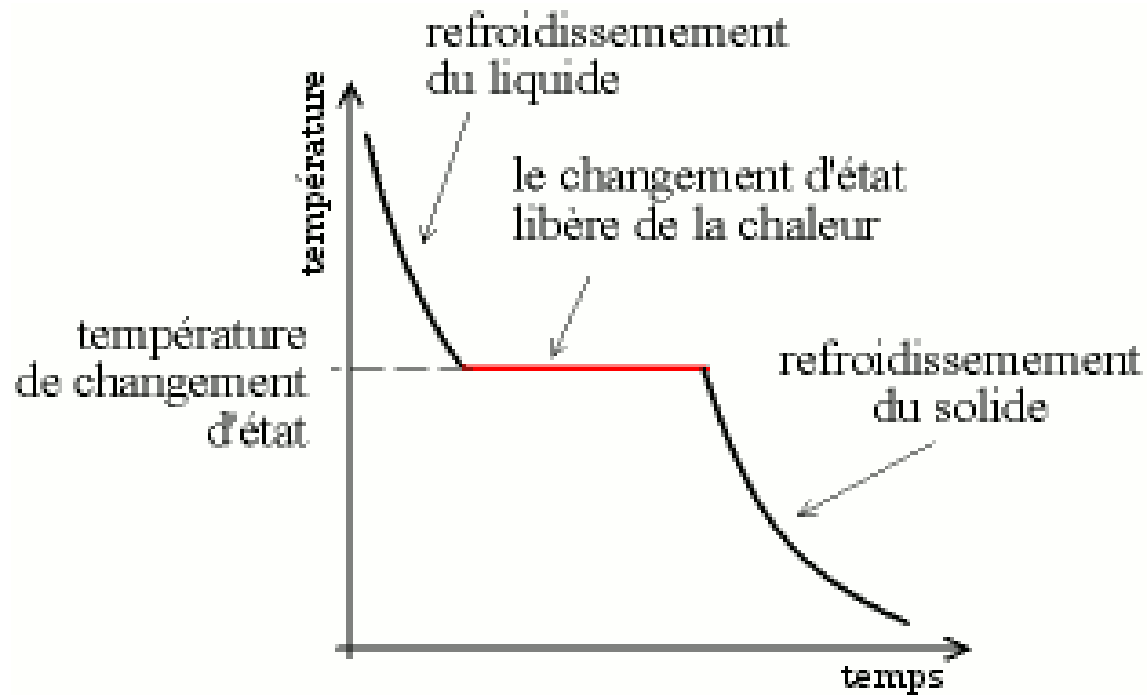


Rassemblement.

Quand les interactions entre atomes A et B sont faibles.

3. Diagrammes de phases

Analyse thermique simple



Courbe de refroidissement

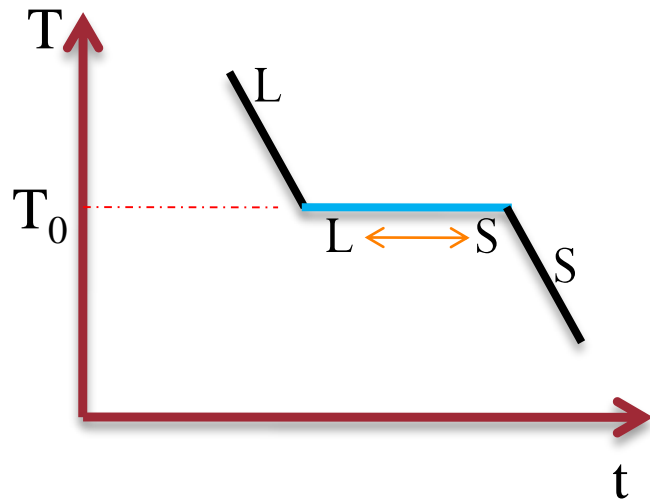
Quand un **métal pur** en fusion est refroidi, sous pression constante, le changement de phase se fait toujours à une **T° fixe** (= point de fusion) où les 2 phases liquide et solide co-existent.

La courbe de refroidissement (T° en fonction du temps):

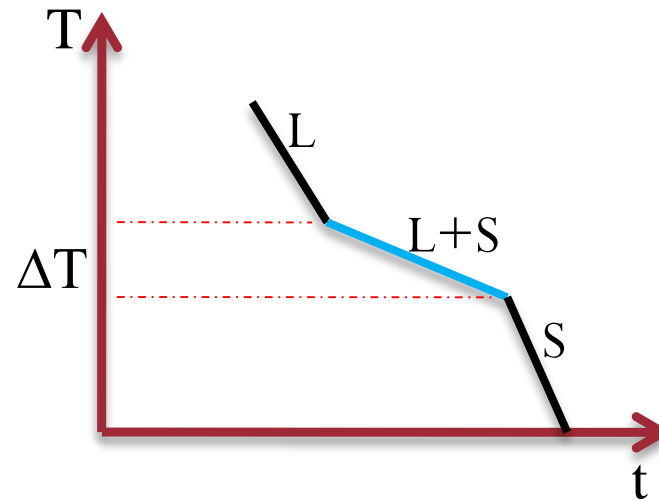
- Cristallisation = phénomène **exothermique**
- **Palier isotherme** d'autant plus marqué que le refroidissement est lent.

3. Diagrammes de phases

Courbes de refroidissement



Changement d'état d'un corps pur. Il s'effectue à température constante T_0



Changement d'état d'un mélange. Il s'effectue à un intervalle de température ΔT qui dépend de la composition du mélange.

Courbe de refroidissement plus complexes:

- Plusieurs sections de courbes raccordées par points d'inflexion; parfois également des paliers isothermes**
- Entre 2 points d'inflexion successifs, l'alliage comporte le même nombre de phases**
- Le point d'inflexion le plus élevé : apparition du 1^{er} cristal dans l'alliage en fusion.**
- Le point d'inflexion le plus bas : solidification des dernières traces d'alliage en fusion.**

3. Diagrammes de phases

Miscibilité totale à l'état solide:

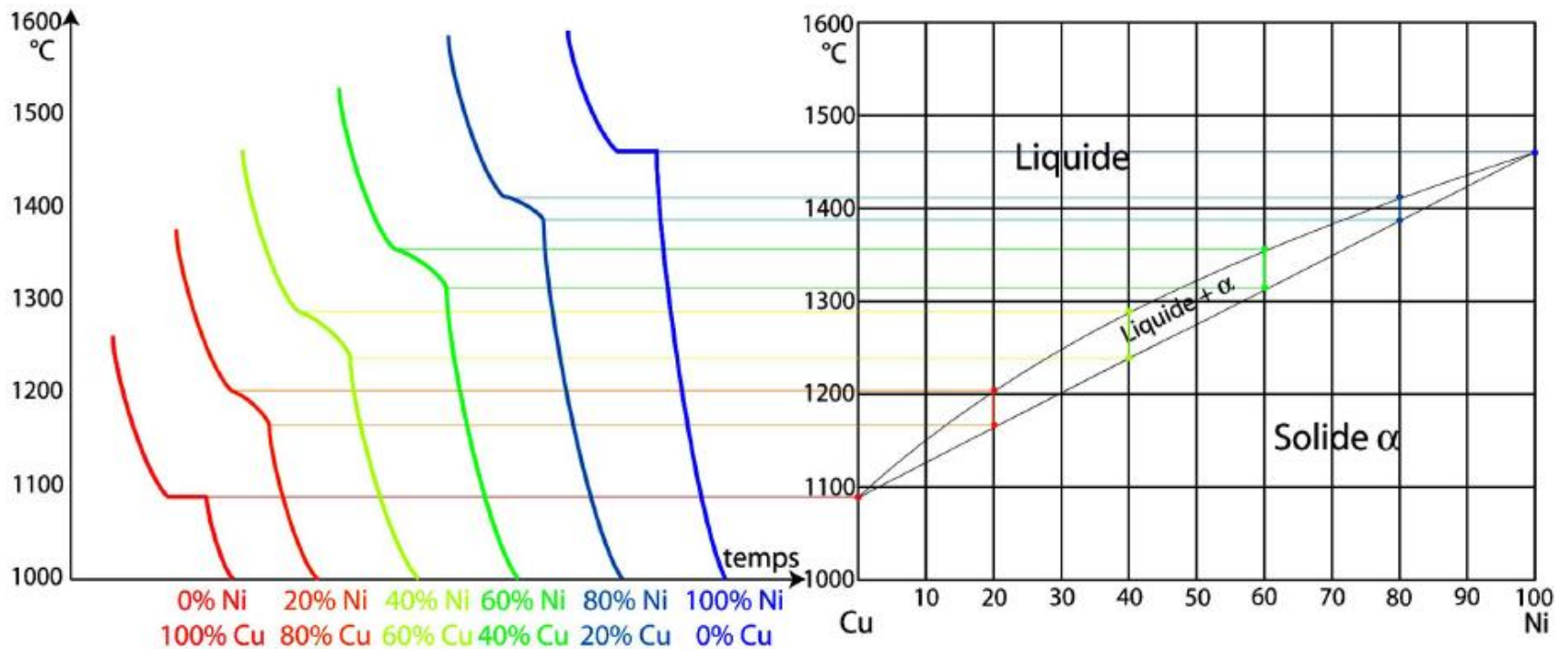
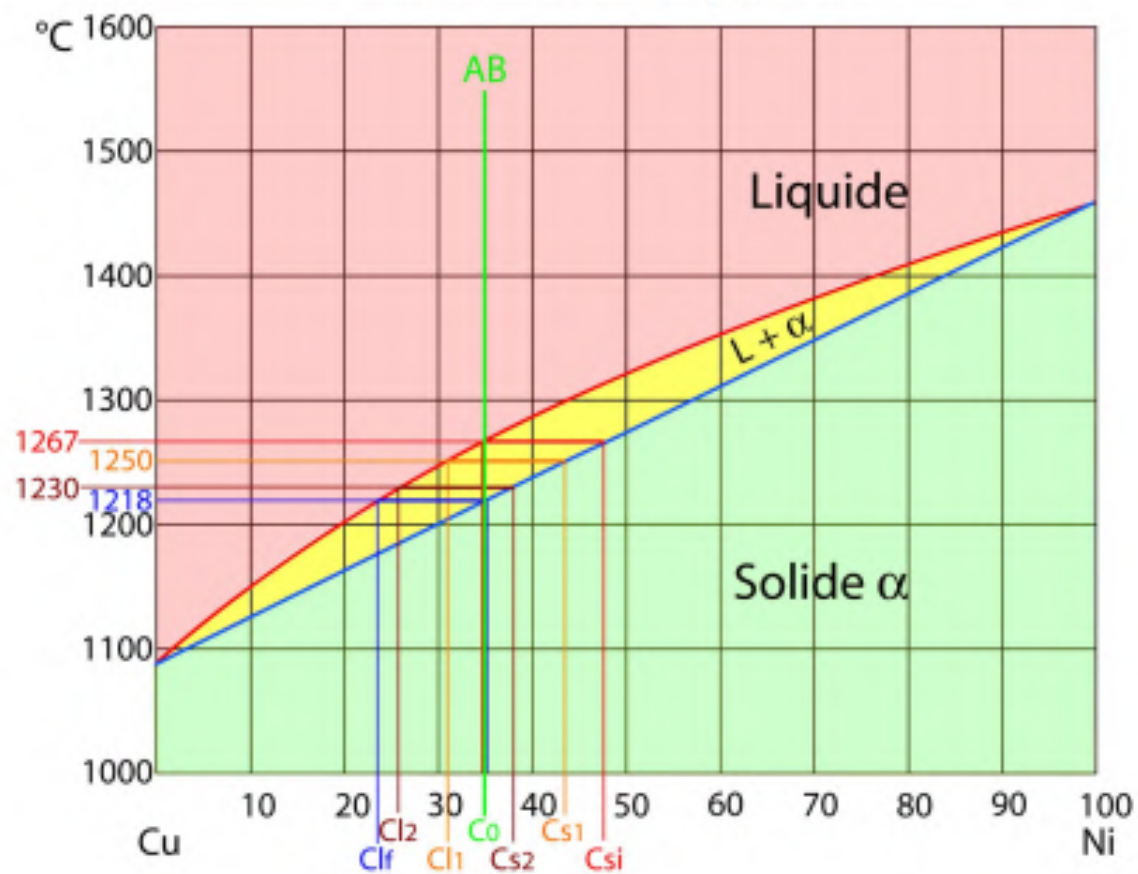


Diagramme à un seul fuseau

Pour **construire le diagramme** de phase d'un alliage binaire A-B, il faut **enregistrer les courbes de refroidissement** pour chaque concentration de B dans A en partant de A, métal pur jusqu'à B, métal pur.

Chaque point du diagramme correspond à un alliage dont la composition est donnée par la **projection orthogonale** du point sur l'axe des abscisses.

Détermination des compositions des phases de l'alliage AB (35%Ni de nickel), en fonction de la température



Analyse du diagramme

- **Composition massique globale** de l'alliage AB est de 35% Ni et 65% Cu.
- qd $T^\circ > \text{liquidus}$: une seule phase (liquide): matériau homogène totalement avec en tout point une composition de 35% Ni et de 65% Cu (C_0)
- lors du refroidissement, la T° franchit le **liquidus**: 1ers éléments solides Ires apparaissent dans le liquide.
 - la phase liq.conserve la composition C_0
 - la phase solide est de composition C_{si} plus riche en Ni
- La T° diminue: la phase liquide va s'appauvrir en Ni, et s'enrichir en Cu

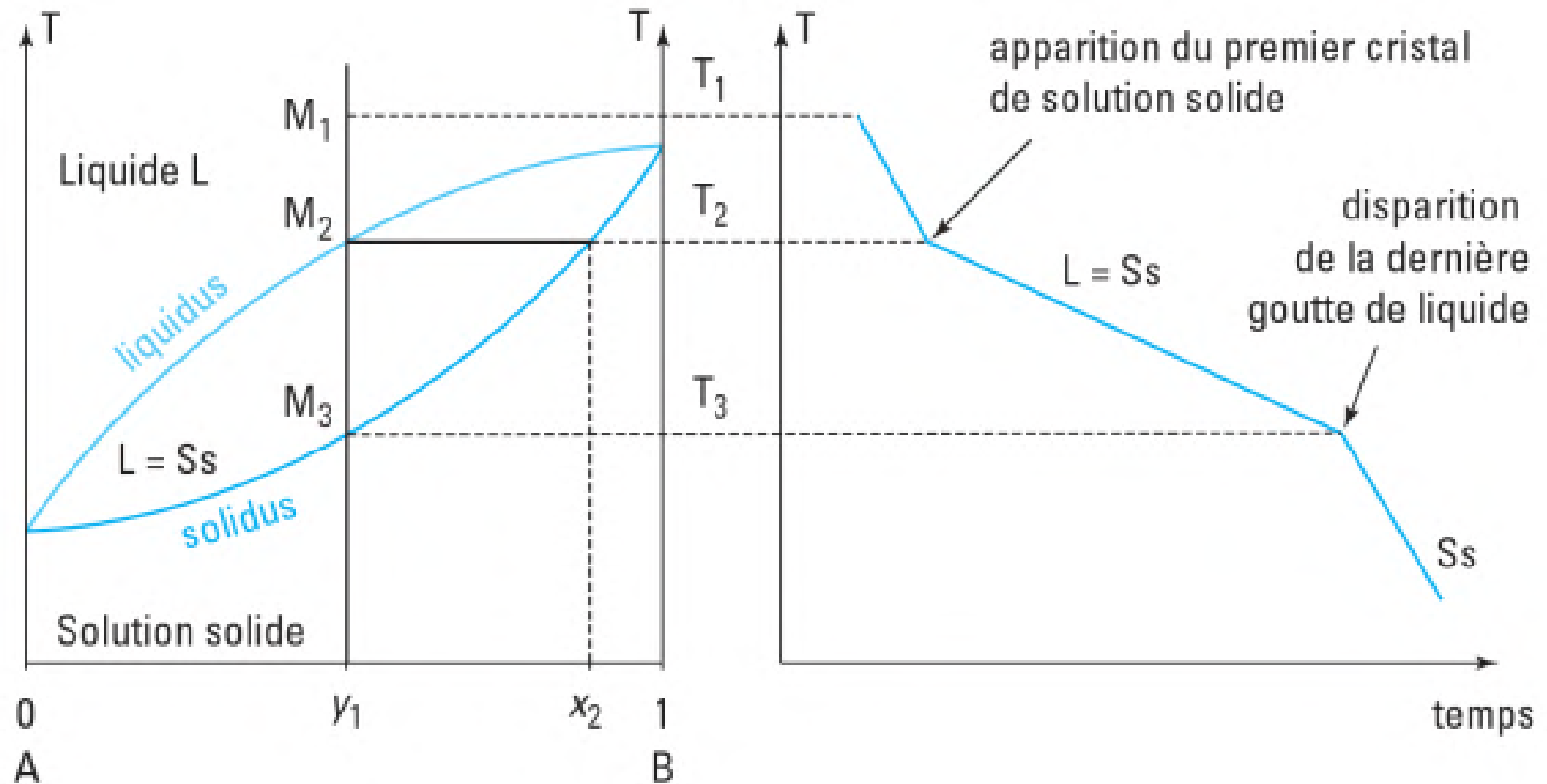
- A **1250°C**, la phase liquide et la phase solide sont respectivement de composition C_{l1} et C_{s1}

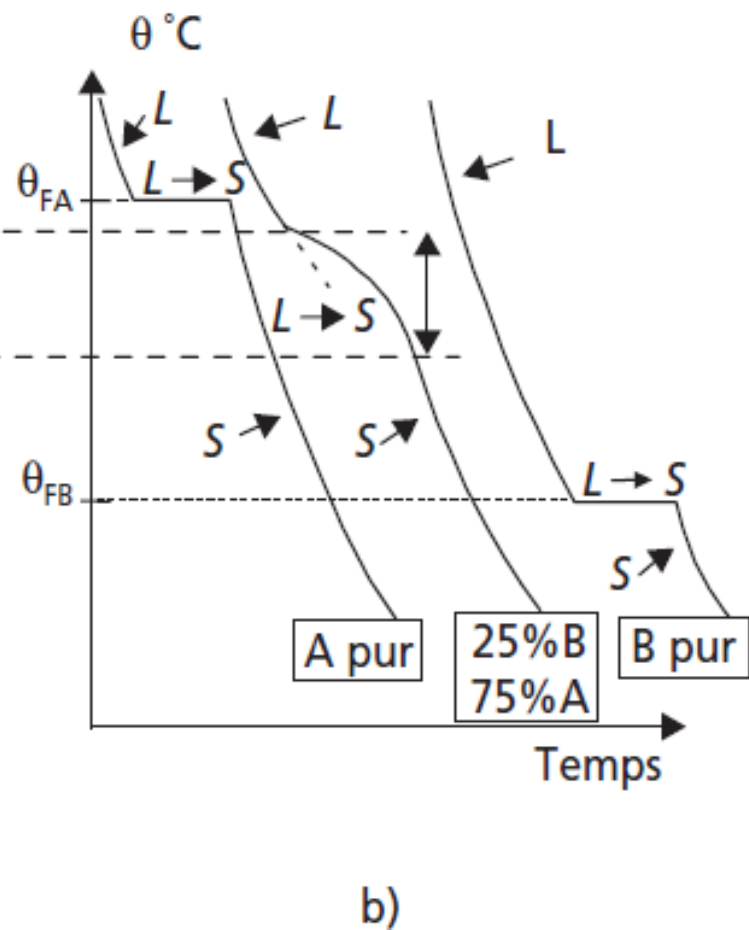
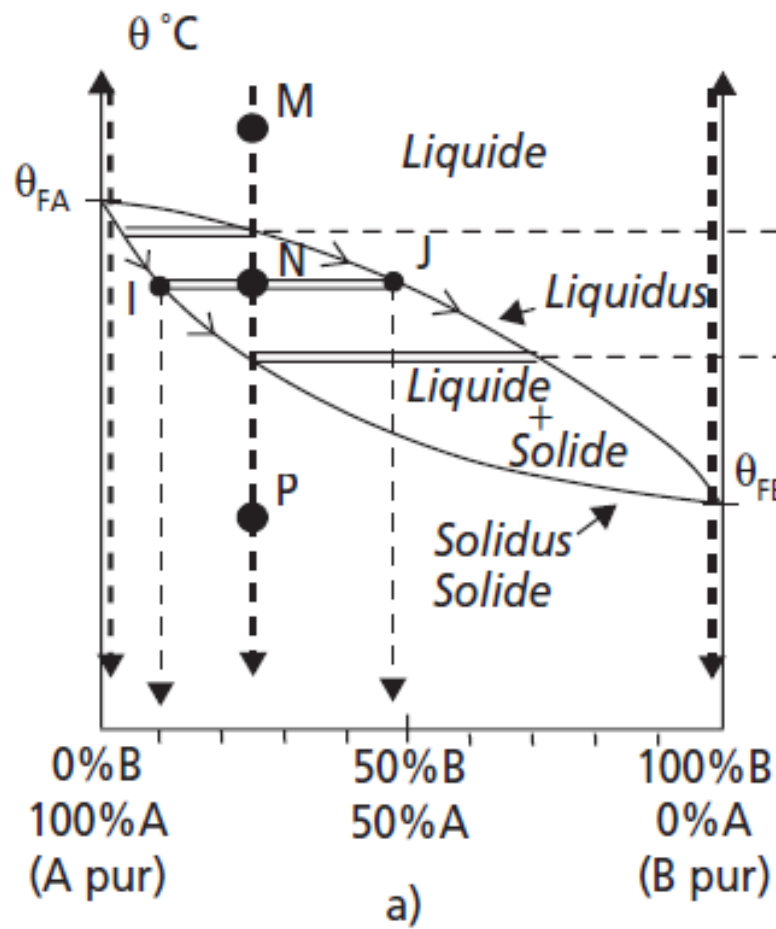
-A **1230°C**, la composition des 2 phases = C_{l2} et C_{s2}

- Quand la T° atteint le solidus, les dernières traces du liquide ont la composition finale C_{lf} , alors que la phase solide rejoint la composition initiale C_0

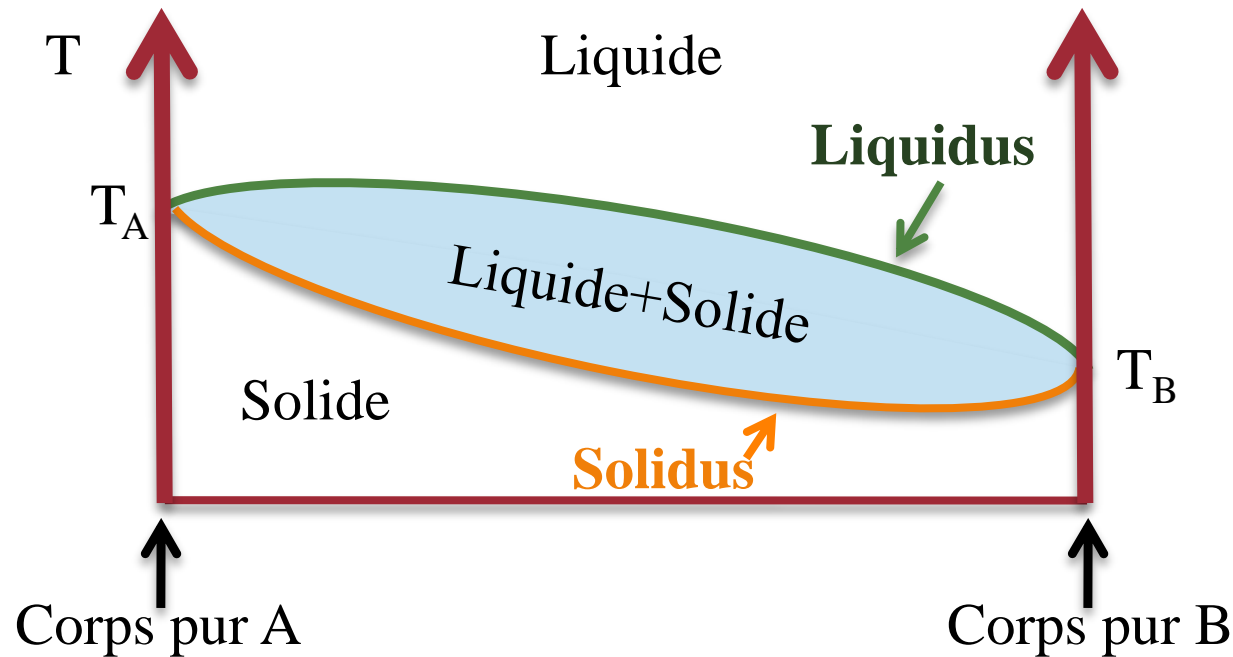
- **$T^\circ < \text{solidus}$** : une seule phase solide (homogène à une composition C_0 de 35% Ni et 65% Cu)

3. Diagrammes de phases



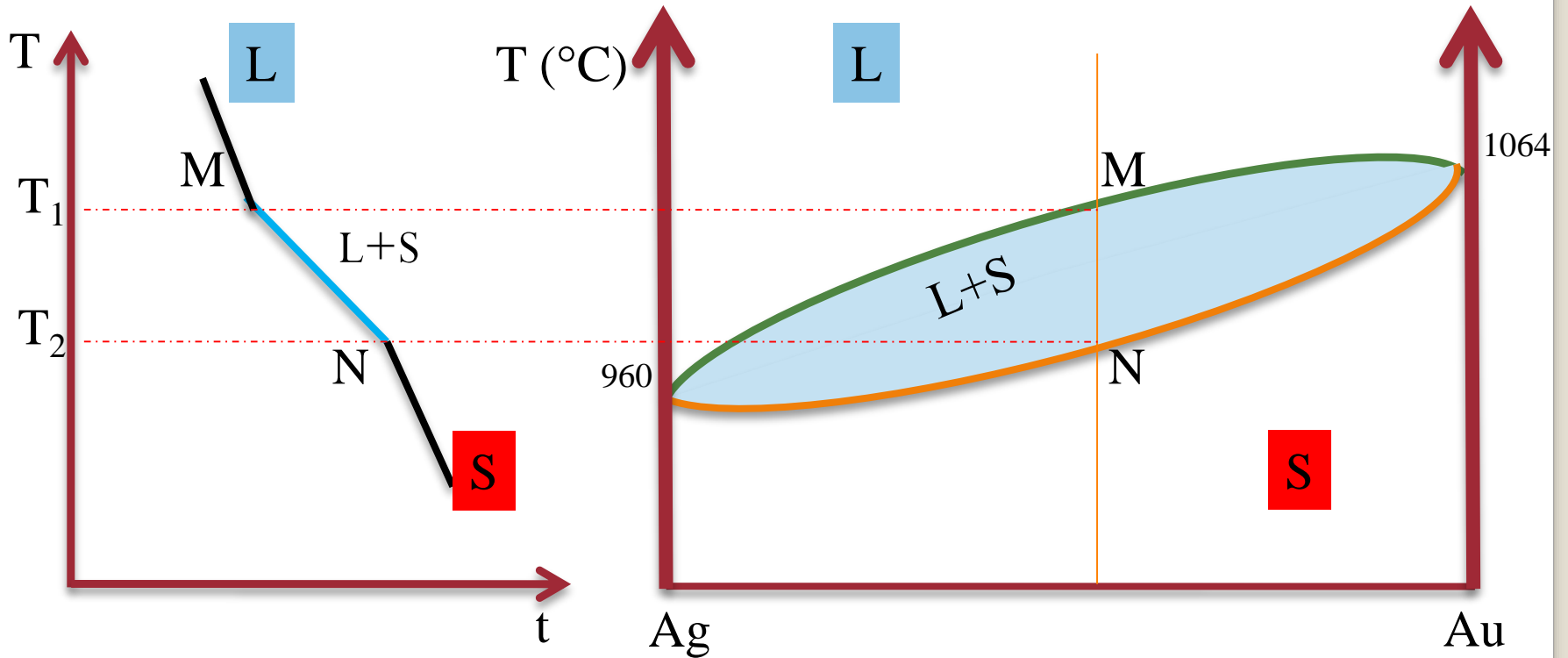


3. Diagrammes de phases



- **Liquidus**: courbe qui rejoint les points correspondant à l'apparition des premiers cristaux solides. Au dessus il n'existe que la phase liquide.
- **Solidus**: courbe qui rejoint les points correspondant à la disparition des derniers cristaux solides. En dessous il n'existe que la phase solide.

3. Diagrammes de phases



Courbe de refroidissement thermique

Diagramme de phases à un fuseau

3. Diagrammes de phases

Miscibilité totale à l'état solide:

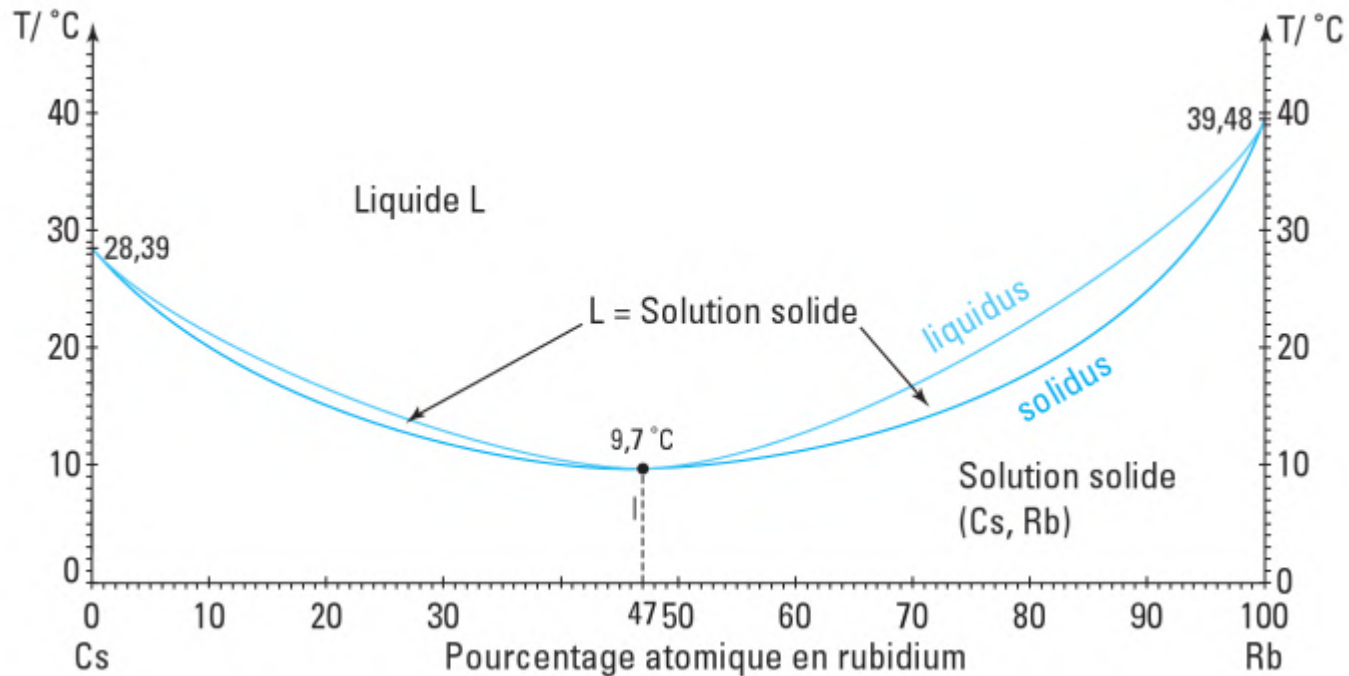
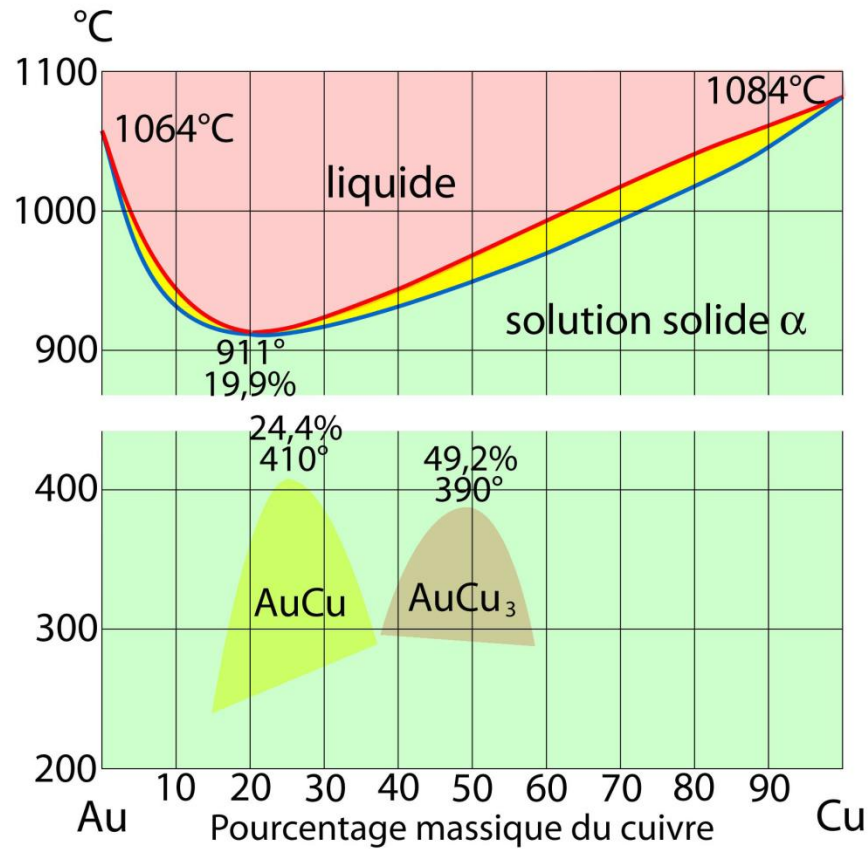


Diagramme à **deux fuseaux**

Diagramme de phase or-cuivre avec deux fuseaux



3. Diagrammes de phases

Miscibilité partielle à l'état solide:

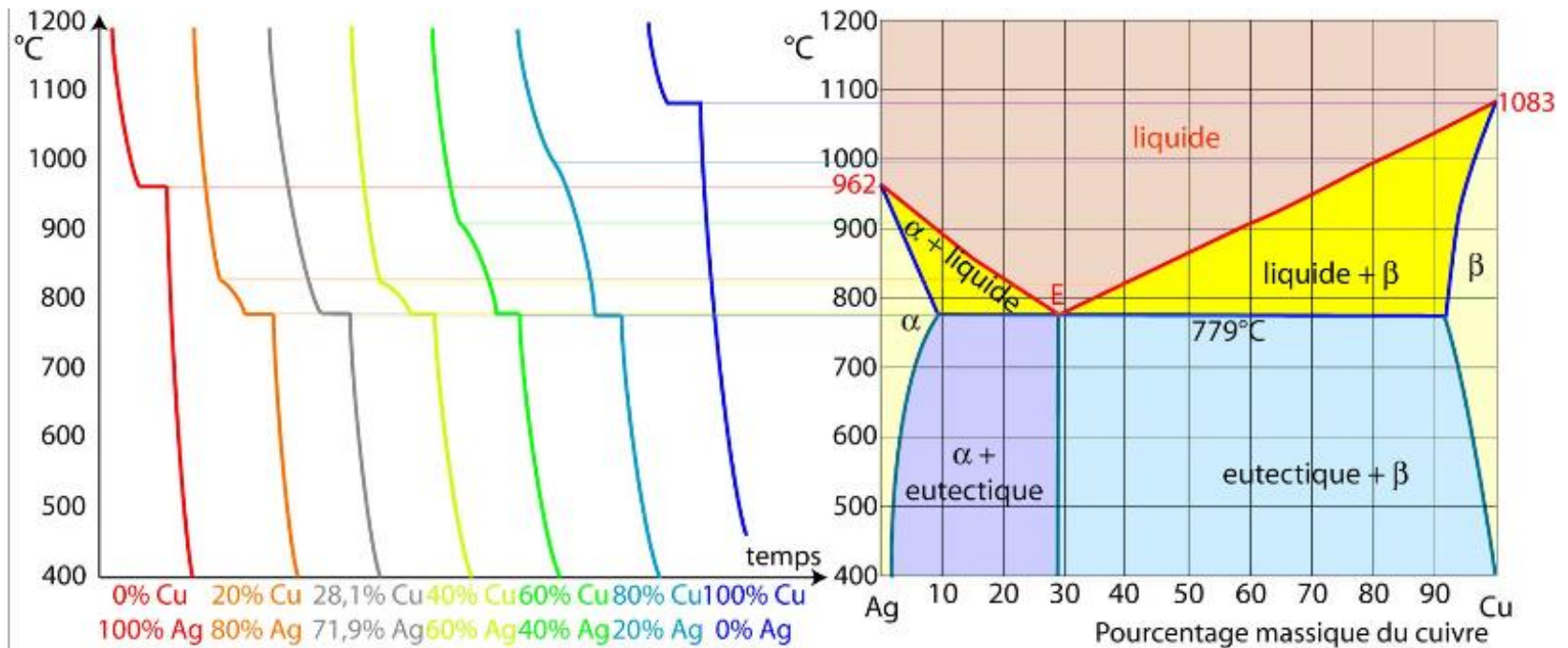


Diagramme avec **point eutectique**

3. Diagrammes de phases

Miscibilité partielle à l'état solide:

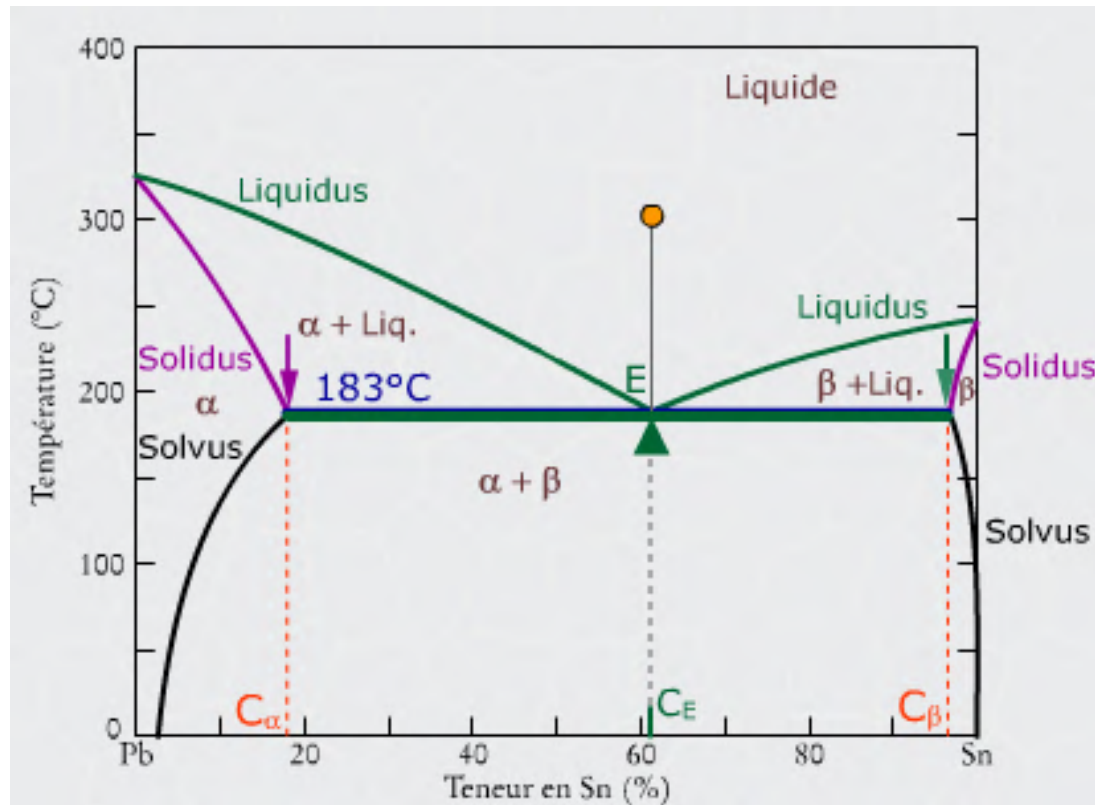
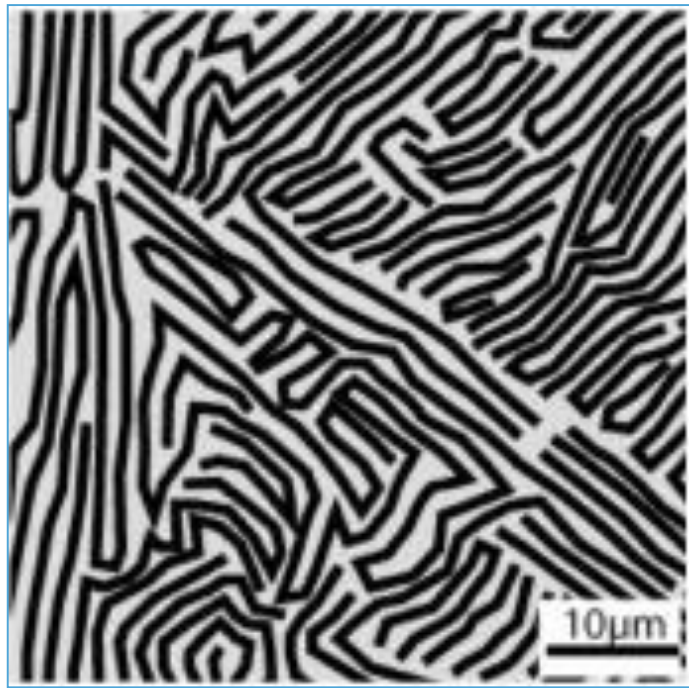


Diagramme avec **point eutectique**



Aspect d'un alliage eutectique

3. Diagrammes de phases

Miscibilité partielle à l'état solide:

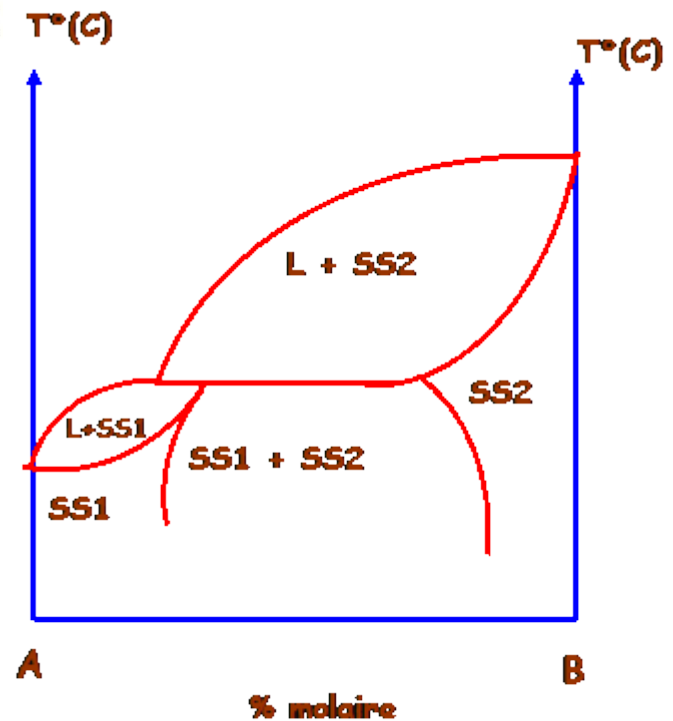
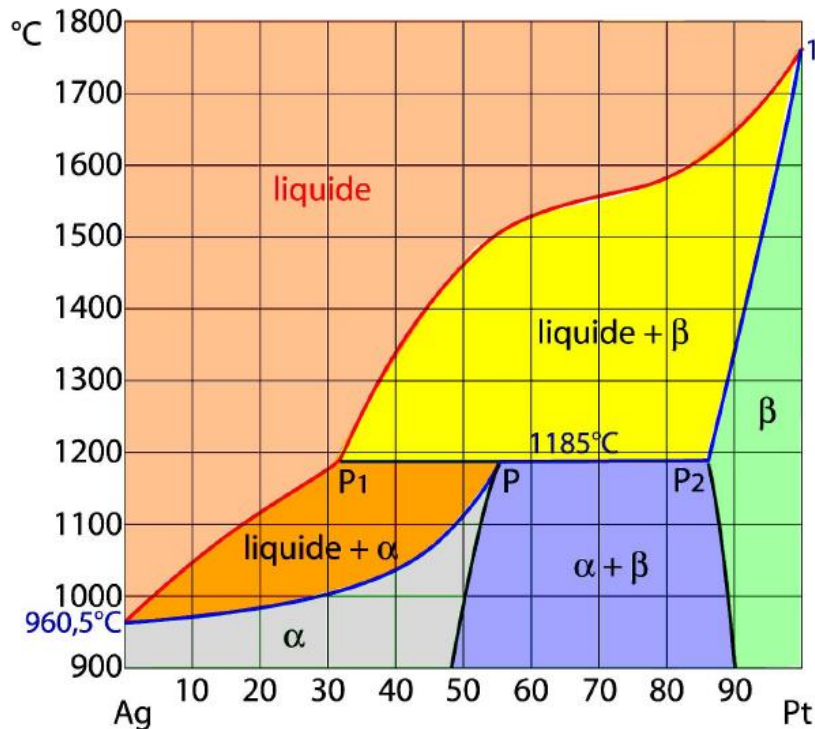


Diagramme avec point peritectique

3. Diagrammes de phases

Miscibilité partielle à l'état solide:

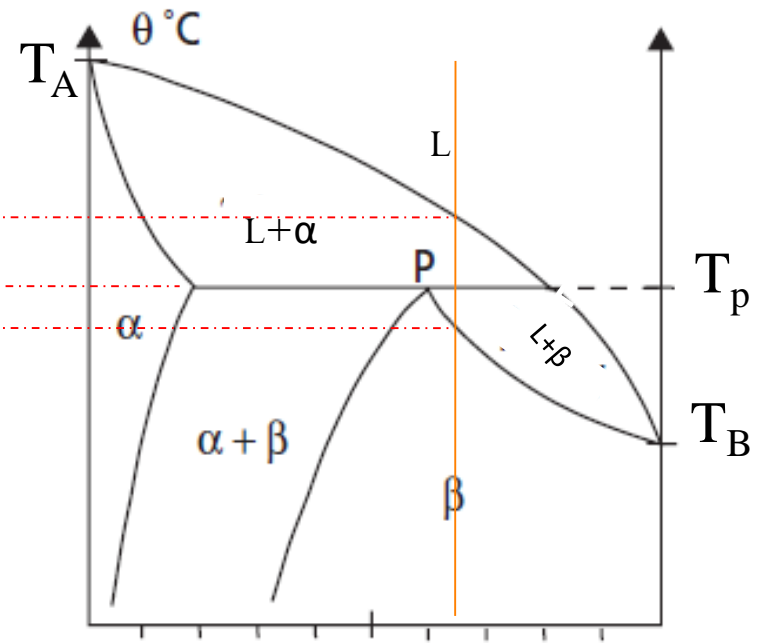
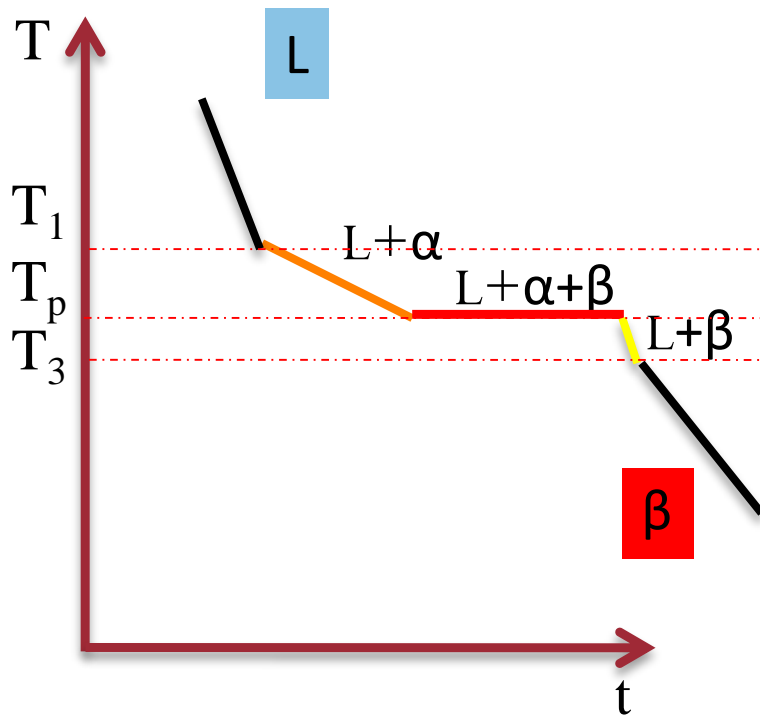


Diagramme avec point peritectique



Diagrammes avec **point eutectoïde**

Le mécanisme de la transformation eutectoïde est très ressemblant à la transformation eutectique, mais au cours de cette transformation, c'est une phase solide qui se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides (diagramme de phases Fer-Carbone).



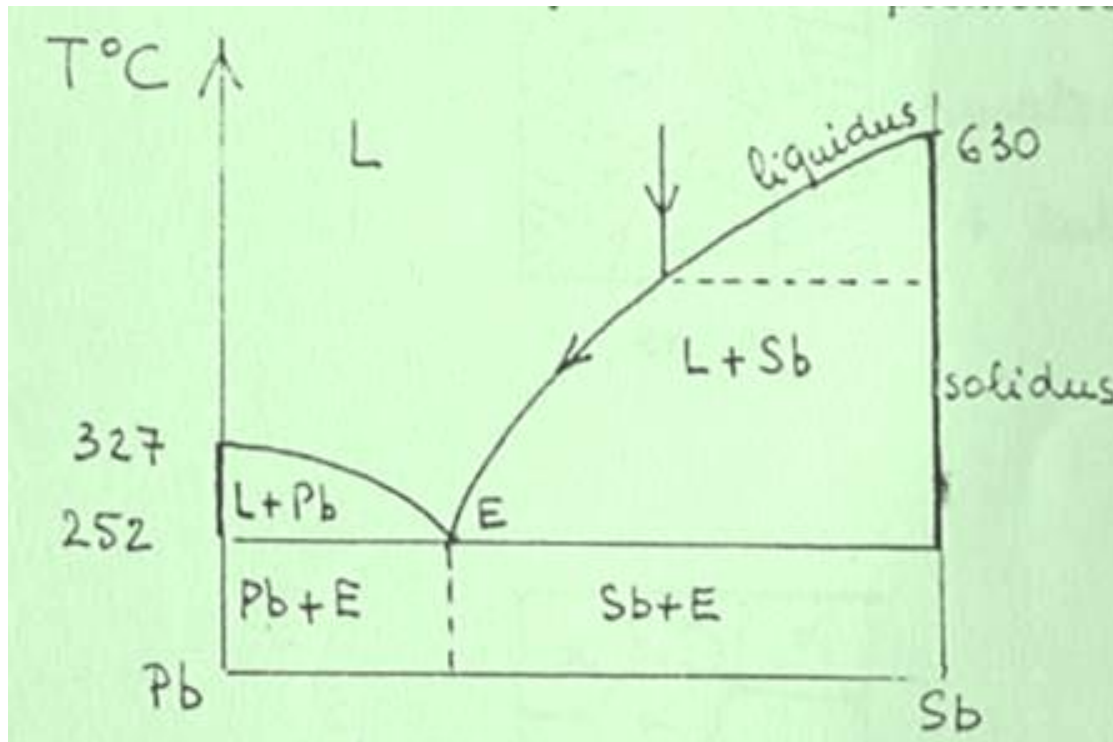
Diagrammes avec **point peritectoïde**

Le mécanisme de la transformation peritectoïde est très ressemblant à la transformation peritectique, mais au cours de cette transformation solide, ce sont deux phases solides qui se transforment simultanément en une nouvelle phase solide.



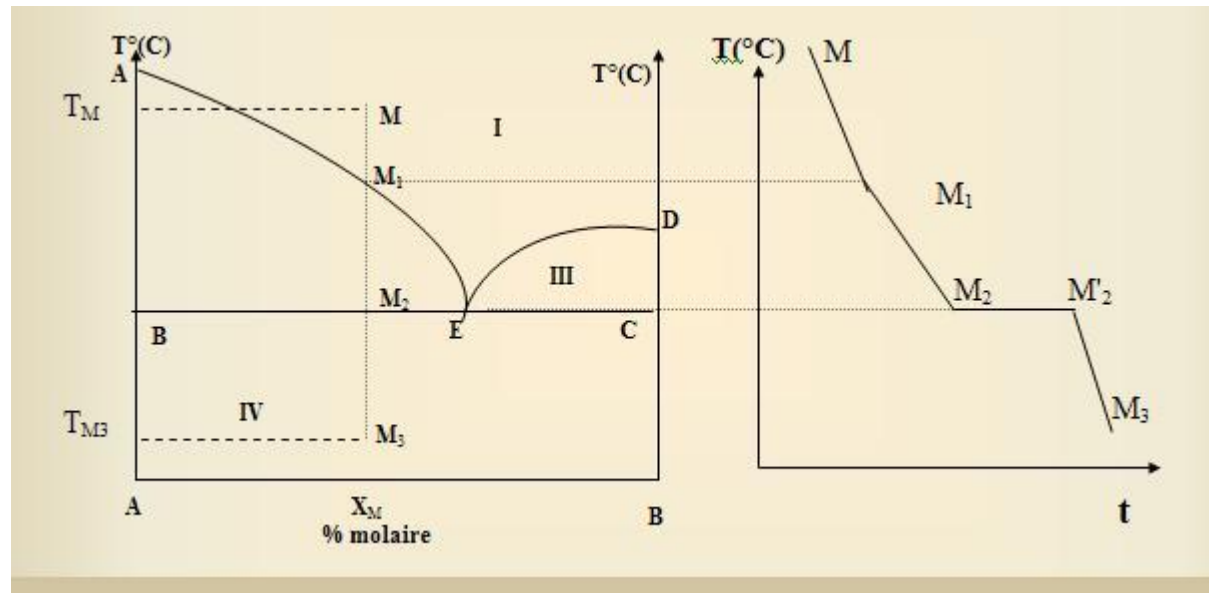
3. Diagrammes de phases

Miscibilité nulle à l'état solide:



3. Diagrammes de phases

Miscibilité nulle à l'état solide:



3. Diagrammes de phases

Présence de phases intermédiaires:

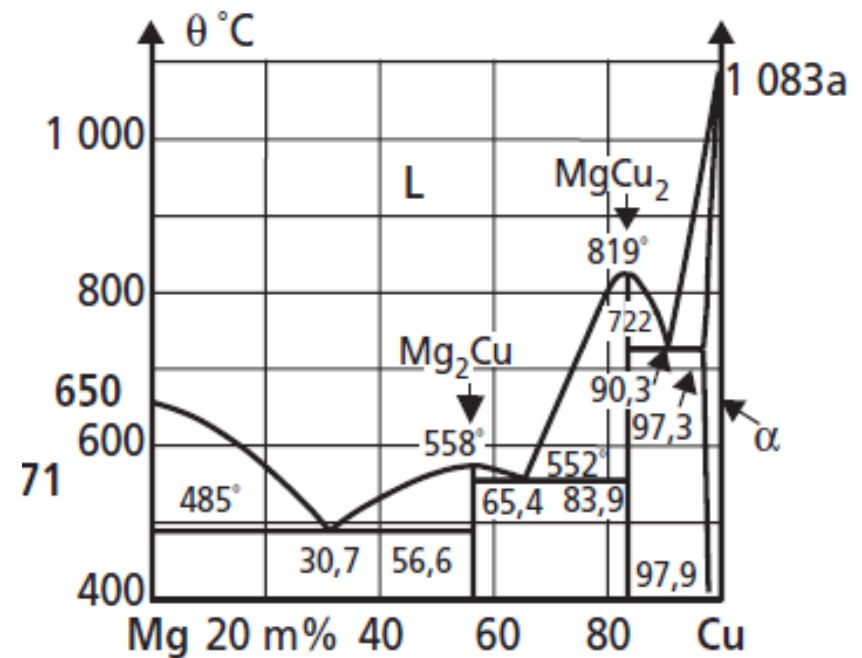
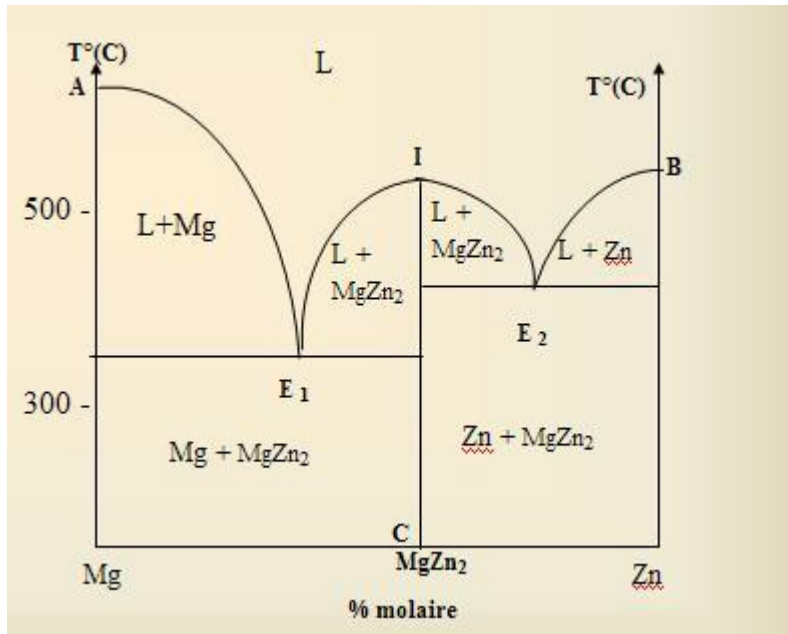
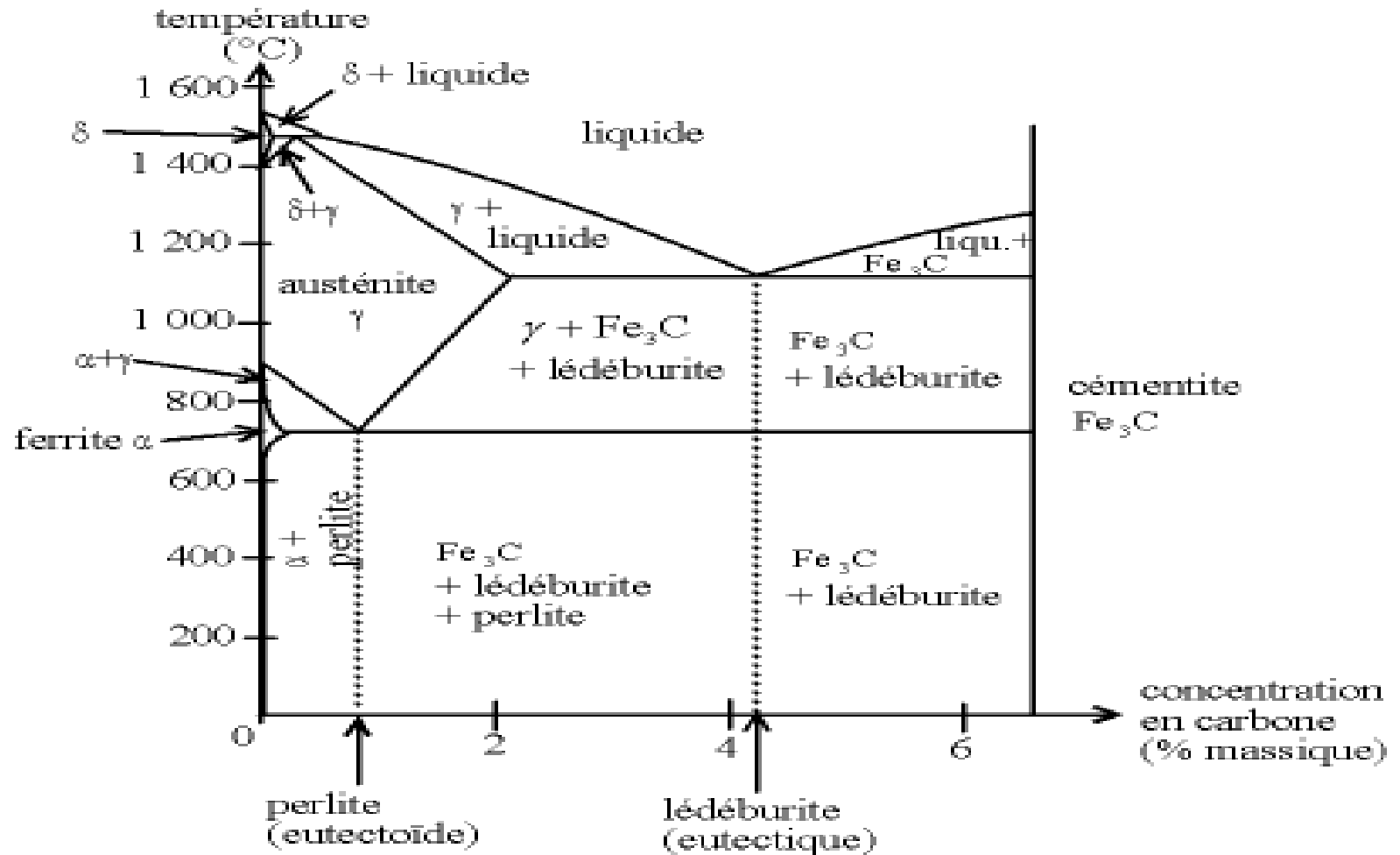


Diagramme de phases avec composé défini

3. Diagrammes de phases

Diagramme Fer - Carbone



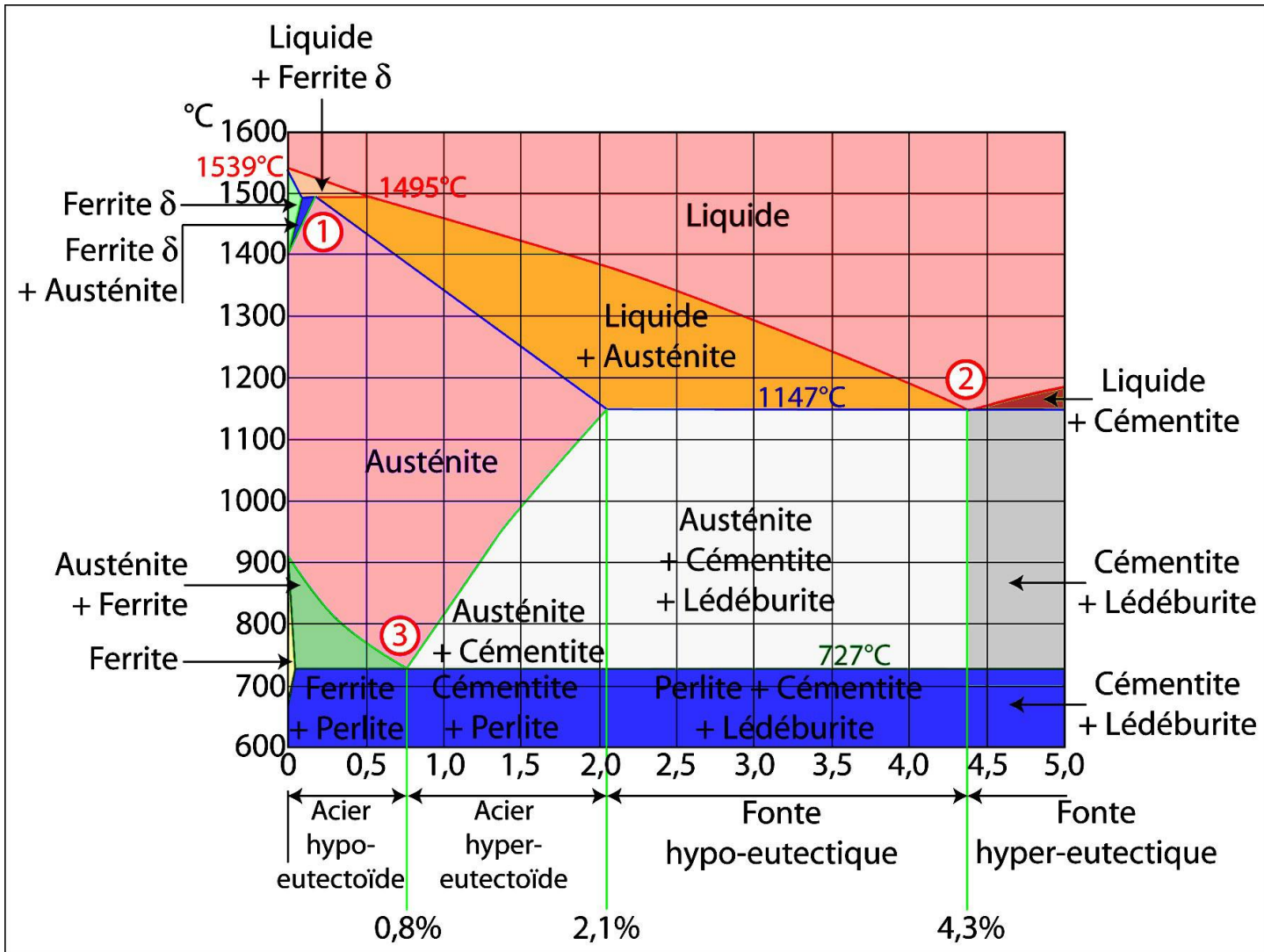


Diagramme de phases des alliages Fer-Carbone (en concentration massique)