

D 3-1

Changement d'état des alliages métalliques.

Les alliages métalliques sont très utilisés en mécanique.

Nous allons étudier ici en particulier comment obtenir des alliages solides à partir d'un mélange liquide et étudier leurs caractéristiques.
(On restera à $P = 1 \text{ bar}$: sous atmosphère ambiante)

I) généralités sur les mélanges binaires.

1) Définitions

Def : Un mélange binaire est un mélange de 2 corps purs A_1 et A_2 .

- On va se limiter ici au cas de 2 liquides miscibles entre eux : on parle alors de solution binaire.
- les solides par contre peuvent être miscibles ou non miscibles

Notons

$$x_i = \frac{m_i}{\sum_j m_j}$$

la fraction molaire.

(m_i = quantité de matière de A_i)

et

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_j m_j}$$

la fraction massique

(m_i = masse de A_i)

Ch 3-2

2) Variance

La variance va être un outil très utile ici pour savoir si la transition de phase liquide \leftrightarrow solide s'effectue à température constante ou non.

• Règle des phases
$$v = N + 2 - \phi$$

N = nombre de constituants

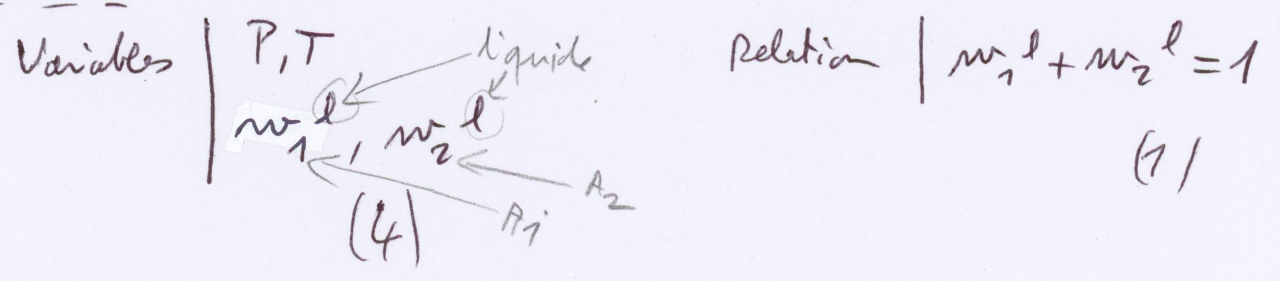
ϕ = nombre de phases.

! il est préférable savoir faire un bilan des facteurs d'équilibre et du nombre d'équation pour en déduire v plutôt que d'appliquer la formule toute faite ci-dessus.

→ Cas d'une solution liquide binaire: (liquide seul sans solide)

$\phi = 1$ $N = 2$ (A_1 et A_2) $\rightarrow v = 2 + 2 - 1 = \underline{3}$

* ou bilan:



$$v = 4 - 1 = \underline{3}$$

Dans le cas d'un mélange de 2 liquides, mais sans solide, on peut fixer P à 1 bar et modifier la température T "librement"

Ch 3-3

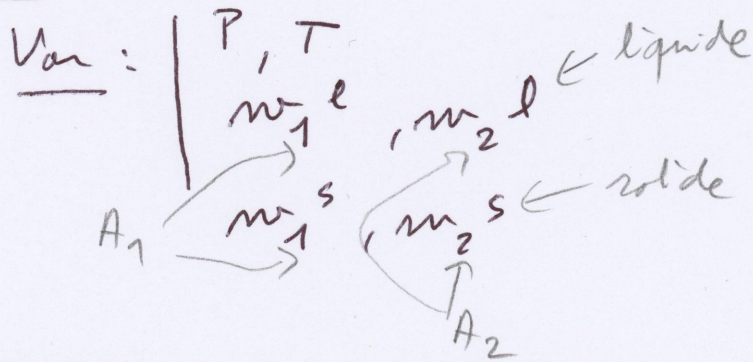
→ cas d'une solution liquide en équilibre avec sa solution solide

Une solution solide est un mélange homogène de 2 solides, sous une seule et même phase.

2 phases → liquide homogène
→ solide homogène $q=2$ $N=2$

$$(v = 2 + 2 - 2 = 2)$$

ou Bilan



6 variables intensives, facteurs d'équilibre.

Relation :

$w_1^l + w_2^l = 1$	phase liquide
$w_1^s + w_2^s = 1$	phase solide

$$\mu_1^s = \mu_1^l$$

égalité du potentiel chimique de A₁ sous les 2 phases.

$$\mu_2^s = \mu_2^l$$

→ 4 relations.

$$v = 6 - 4 = 2$$

On peut fixer $P = 1 \text{ bar}$ (atmosphère ambiante) et faire varier la température T !

ch 3-4



la situation est différente à celle d'un corps pur en équilibre sous 2 phases qui a $\nu = 1$: donc à P fixe, on a T imposé!

→ Cas d'une solution liquide avec 2 solides non miscibles



quand 2 solides sont non miscibles, on les considère comme 2 phases distinctes!

$\varphi = 3$ (2 solides et 1 liquide)

$N = 2$

$\nu = N + 2 - \varphi = 1$

Dans ce cas, si P est fixé, alors T a une valeur bien précise. Sous atmosphère ambiante, la transition de phase se fera à température constante.

Bilan

<u>Var</u>	P, T
	n_1^l, n_2^l
	n_1^s, n_2^s
	<u>6</u>

<u>Relations</u>	$n_1^l + n_2^l = 1$
	$n_1^s = 1$
	$n_2^s = 1$
	$\mu_1^l = \mu_1^s$
	$\mu_2^l = \mu_2^s$
	<u>5</u>

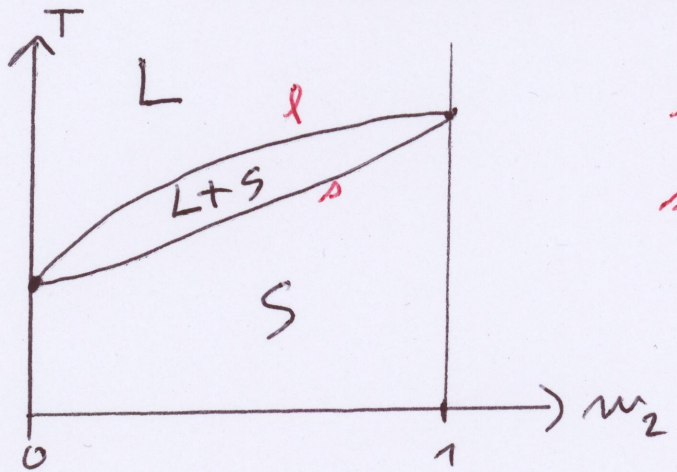
$\nu = 6 - 5 = 1$!

Ch 3-5

3) le diagramme binaire.

On se place à $P = P^{\circ}$ constante (P° est
pods de P atmosphère ambiante)

On trace T en fonction de w_2



$l = \text{liquidus}$
 $s = \text{solidus}$

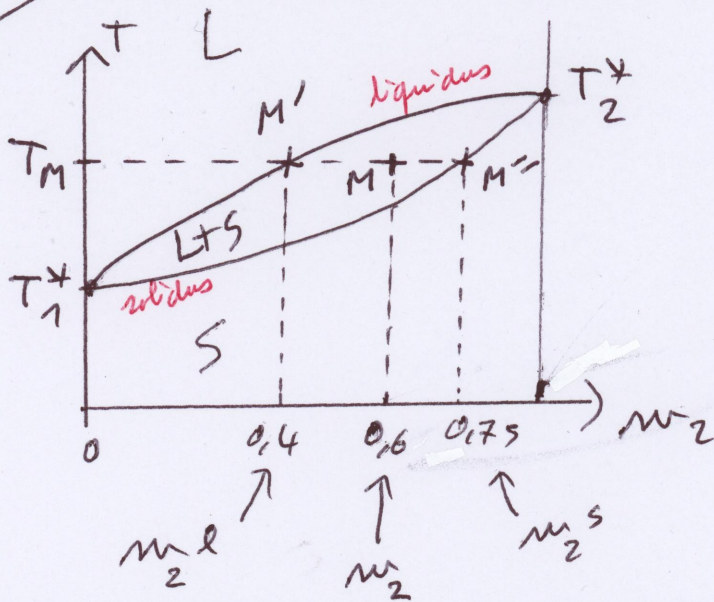
- Il ya 3 zones :
- S : tout est solide
 - L+S : il ya du solide et du liquide en équilibre
 - L : tout est liquide .

$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$) Proportion globale de A_2 en masse comparé à la masse totale .

Exemple de lecture : Prenons w_2 (global) égal à 0,6 et T égale à T_M → point M .

Tracés l'horizontale jusqu'au liquidus et au solidus (M' et M'' respectivement)

Ch 3-6



→ il y a 1 solide de composition w_2^s (solidus) soit
 $w_2^s = 0,75$

→ il y a 1 liquide de composition w_2^l (liquidus) soit
 $w_2^l = 0,4$

(mais globalement, on a $w_2 = 0,6$)

• En $w_2 = 0$, on a donc $w_1 = 1$ ($w_1 + w_2 = 1$)
soit un corps pur A_1 - T_1^* est donc la température
de transition de phase du corps pur A_1

• En $w_2 = 1$ on a donc $w_1 = 0$
soit un corps pur A_2 - T_2^* est donc la température
de transition de phase du corps pur A_2

ch 3-7

II Miscibilité totale à l'état solide

1) Solutions solides idéales

2 solides peuvent se mélanger de manière homogène (solution solide idéale) quand ils ont tout les 2 le même réseau cristallin :

→ Dans le réseau cristallin, un atome A_2 peut prendre la place d'un atome A_1 et inversement.

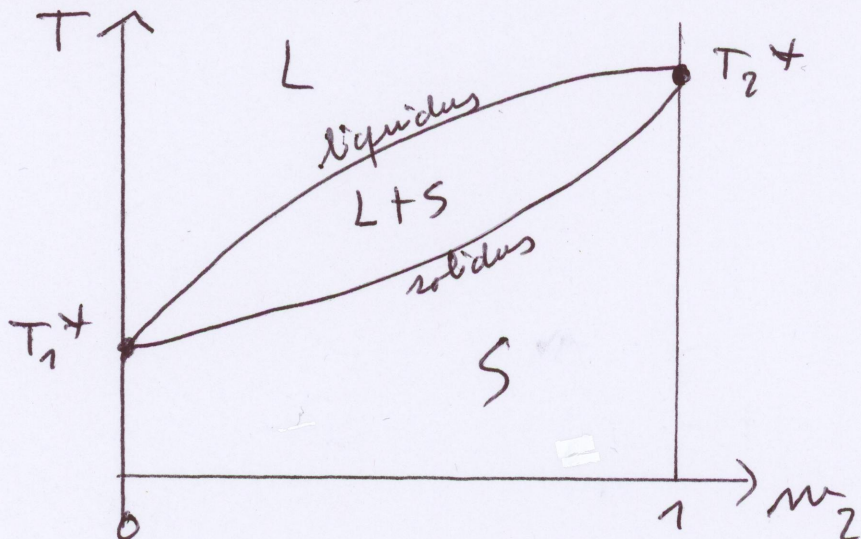
C'est le cas si :

- cristallisation dans le même système (cfc, ...)
- arête de maille identique
- rayon métallique quasi-identique.

Exemple :

Or et argent (cfc; $a = 408 \text{ pm}$
 $r = 144 \text{ pm}$)

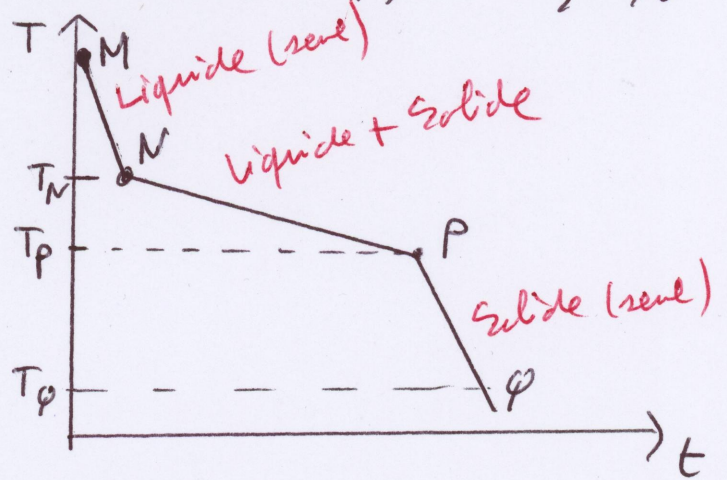
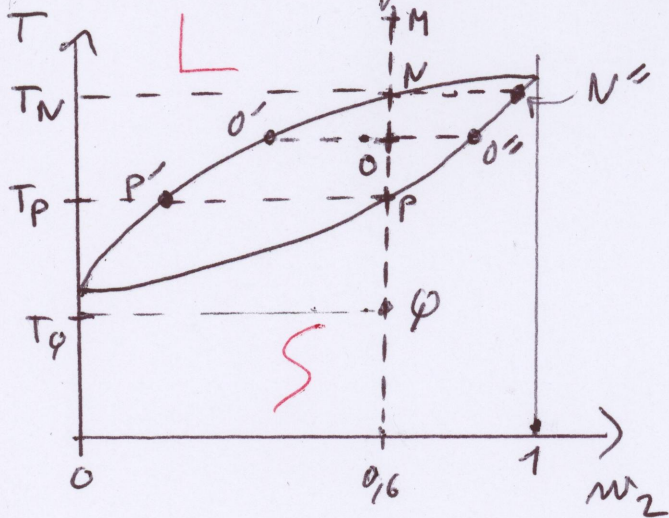
Le diagramme binaire est alors le suivant :



ch 38

- le liquidus est le début de cristallisation du mélange liquide.
- le solidus est le début de fusion du mélange solide.

→ Partons d'un liquide (point M) que l'on refroidit progressivement jusqu'à obtenir un solide (ϕ) à $w_2 = 0,6$



Evolution de T en fonction du temps

(On refroidit en \square enlevant une certaine quantité d'énergie)
sur temps

- De M à N Tout est liquide et la température baisse
- en N: Apparition des premiers cristaux: ils ont la composition de N'' , donc plus "riches" en A_2 que ne l'est le liquide.
- On baisse encore T, et on arrive en O: le liquide restant a la composition de O' , et le solide déjà formé a la composition de O''

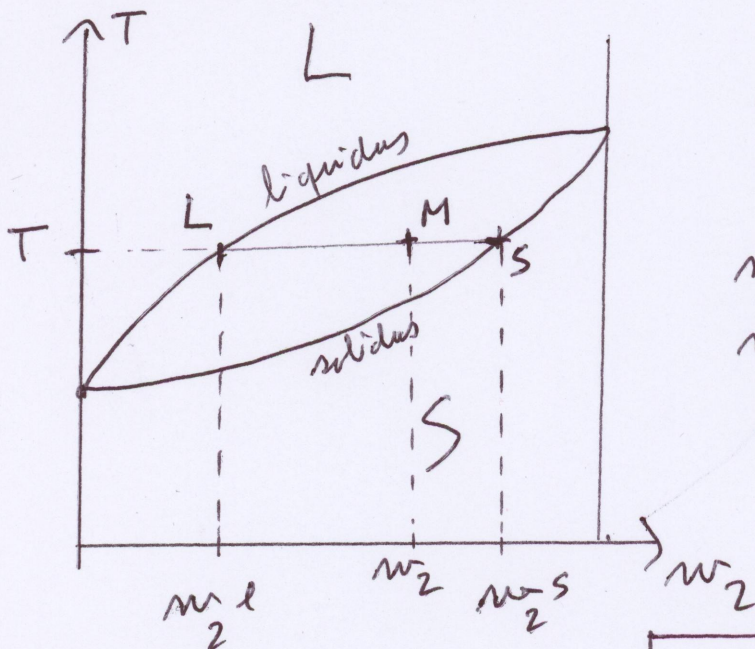
Ch 3-9

On remarque de la température T continue à baisser quand la transition de phase s'effectue, jusqu'en P : en P la dernière goutte de liquide (de composition P') disparaît et c'est le solidus.

entre P et Q : T diminue, et tout est solide.

Remarque : Entre M et P , la température baisse moins rapidement car la transition de phase (solidification) libère de l'énergie (enthalpie de transition de phase L_S)

Théorème des moments



Soit M le point correspond à w_2 à T donnée.

On souhaite retrouver la masse m_S de solide et la masse m_L de liquide.

avec $m_0 = m_S + m_L$ masse totale

Théorème des moments

(Démonstration: voir annex I)

$$\begin{aligned} m_S \overline{MS} + m_L \overline{ML} &= 0 \\ m_S &= m_0 \frac{\overline{LM}}{\overline{LS}} \\ m_L &= m_0 \frac{\overline{SM}}{\overline{SL}} \end{aligned}$$

ch
3-10

2) Solutions solides non idéales

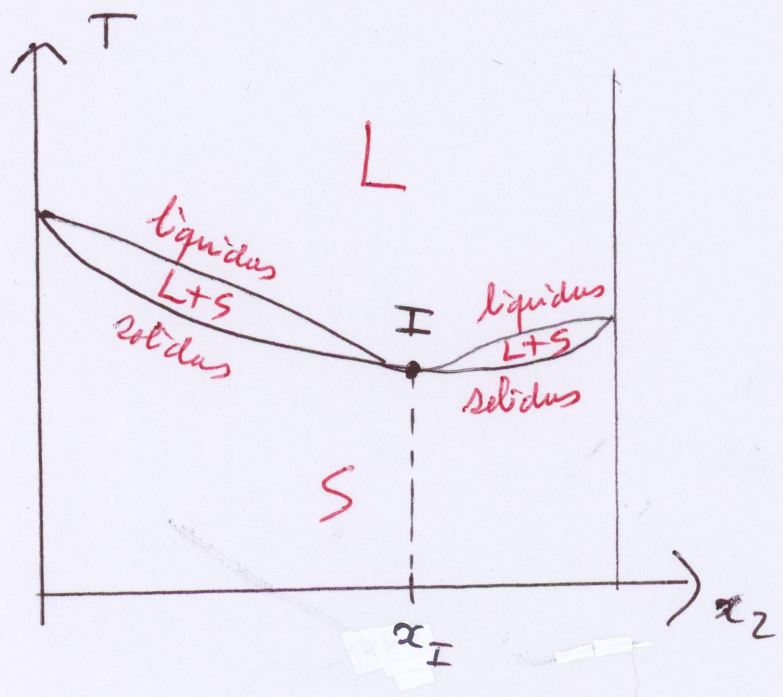
Les solides sont miscibles, mais la solution est non idéale.

cela correspond à :
Même réseau cristallin
mais Paramètres géométriques différents

Exemple : alliage Or / Cuivre → CFC tous les 2
→ $r_{Cu} = 128 \text{ pm}$
→ $r_{Au} = 146 \text{ pm}$ } ≠

→ le diagramme binaire représente alors un extremum I

Point I Les 2 phases ont la même composition
I est appelé le point indifférent.

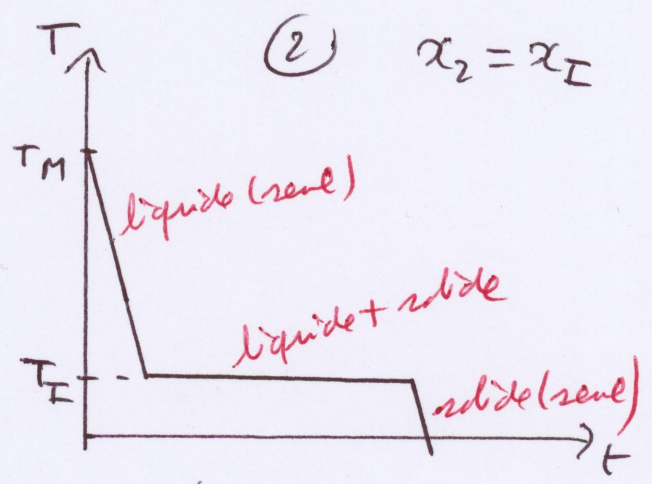
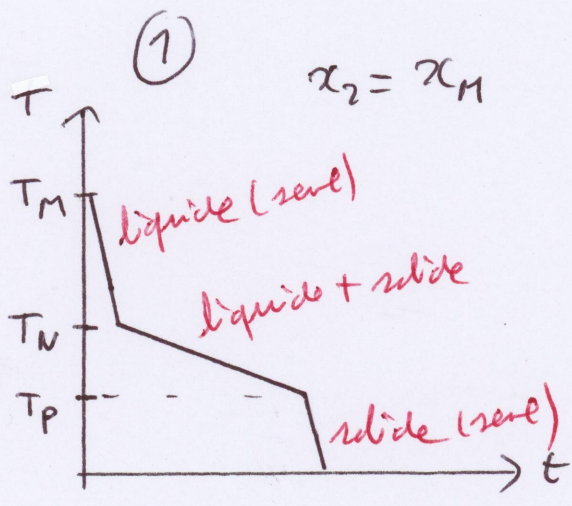
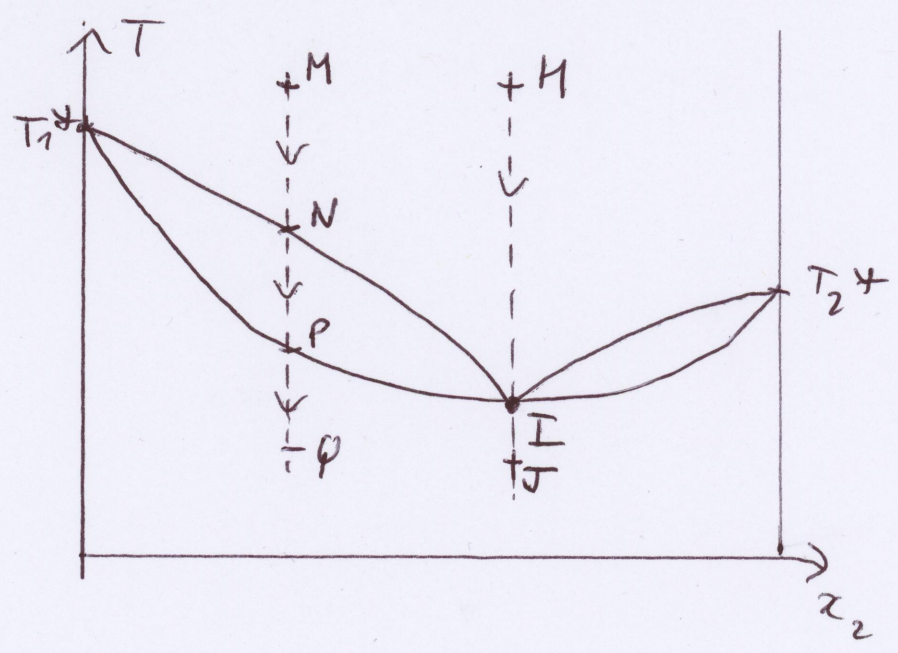


on peut faire le choix
de poser $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$
au lieu de $w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$

du 3-11

Tracons les courbes $T(t)$ du refroidissement en partant

- de M (1)
- de H (2)



Si $x_2 = x_H$

On constate que la transition de phase se fait à température constante T_E .

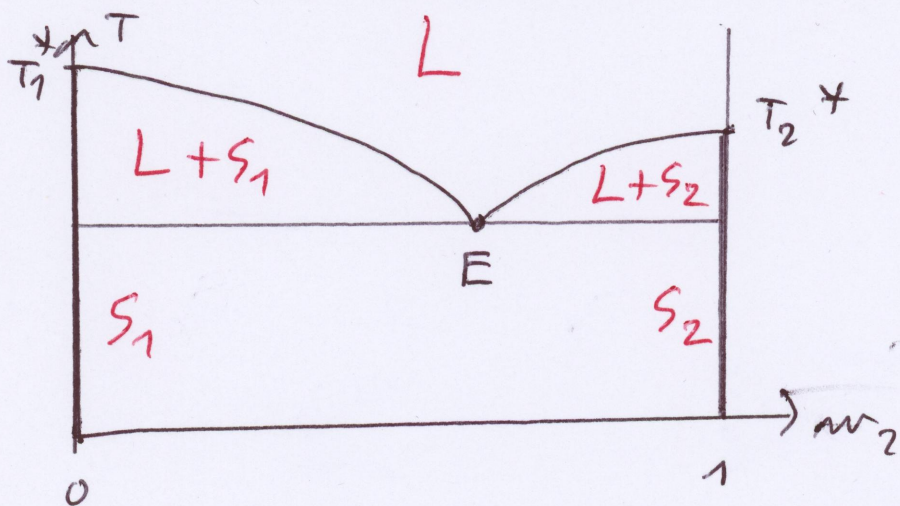
Ch-3-12

III Non miscibilité à l'état solide.

- On suppose que les liquides sont toujours miscibles.
- Par contre les solides sont non miscibles i.e.

C'est en particulier le cas quand les structures cristallines sont différentes.

- le diagramme linéaire isobare est le suivant :



L : liquide

S_1 : solide A_1 seul

S_2 : solide A_2 seul

} non miscibles.

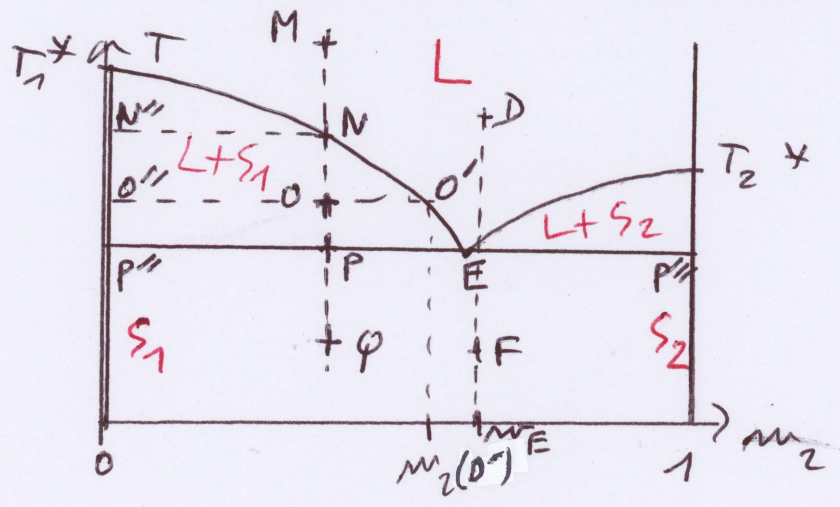
E : point d'eutectic.

Ch 3-13

lecture du diagramme

Partons de M et baissons la température :

M → N → O → P → Q



E → M : le liquide est seul ... et T baisse → N

E → N : les premiers cristaux de solide apparaissent.

Ils ont la composition de N'' = solide = A₁ pur seul
→ le seul A₁ se forme seul (et pur)

N → O : Au fur et à mesure que T baisse, il continue à se solidifier du solide A₁ pur.

en O : le solide est A₁ pur (point O'') et le liquide restant a la composition m₂ de O'.
↳ le liquide est appauvri en A₁ car il ne s'est solidifié que de A₁.

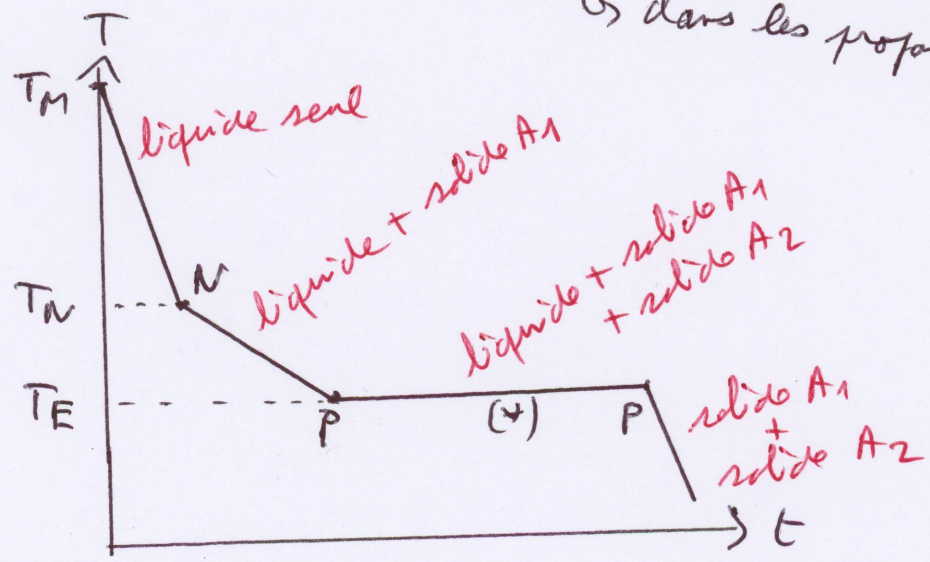
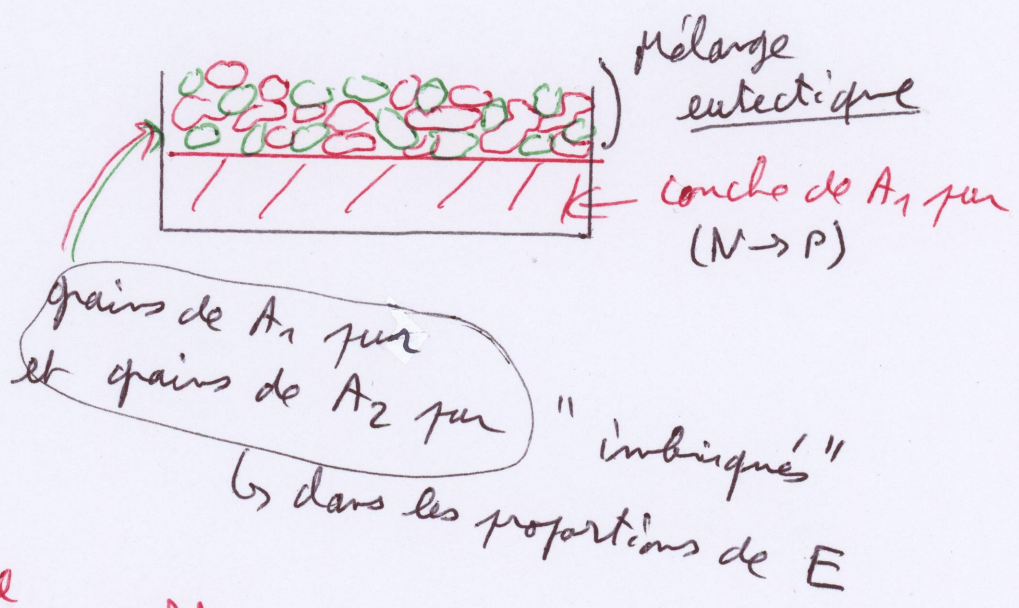
en P : le liquide restant a la composition de E, l'Eutectique. T ne peut plus baisser tant qu'il reste du liquide (rappel: v = 1 : cf I-2)

Q 3-14

Le liquide restant continue à se solidifier mais en A_1 pur (point P'') et A_2 pur (point P''')
 * quand il n'y a plus de liquide, que tout est solide, T peut se remettre à baisser ($P \rightarrow Q$)

Solide obtenu:

A_1
 A_2



Variance? Le solide solide eutectique est composé de grains purs de A_1 et de grains purs de A_2 \rightarrow il est considéré comme 2 phases !

Entre N et P 1 solide A_1 et 1 liquide: $\varphi = 2$ $\nu = N + 2 - \varphi = 2$
 à P fixé, T peut varier.

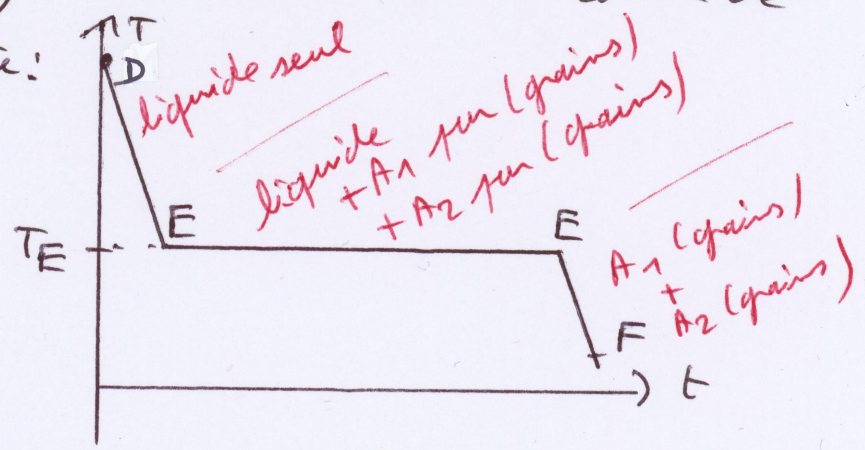
$P \rightarrow P'$ (ψ) 1 solide A_1 , 1 solide A_2 , 1 eq $\varphi = 3$ $\nu = N + 2 - \varphi = \underline{\underline{1}}$!

Ch-3-15

• $P \rightarrow P$ s'appelle le palier eutectique.

Sur le palier eutectique, la variance vaut 1, ce qui signifie que à P fixée (ambiante) la température est imposée.

• Si l'on veut uniquement un solide eutectique, on doit partir d'un liquide dans les proportions $w_2(E)$ (Point D). On aura alors la courbe de température suivante:



Remarque: sur le diagramme, on remarque que T_E de solidification est inférieur à T_1^* température de solidification de A_1 pur, et inférieur à T_2^* . On peut donc utiliser les mélanges pour abaisser la température de solidification.

Exemple $\rightarrow T_{\text{eau pure}}^* = 0^\circ\text{C}$ pour l'eau pure.

• $T_f(\text{eau+sel}) < 0^\circ\text{C}$: l'eau salée gèle à plus basse température.

\rightarrow On ajoute du silicium dans les hauts-

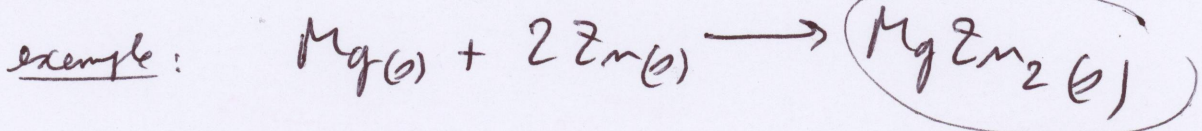
Fondants : (- Fourneaux pour abaisser T_{fusion} du fer

Ch 3-16

IV Existence de composé défini à

fusion congruente.

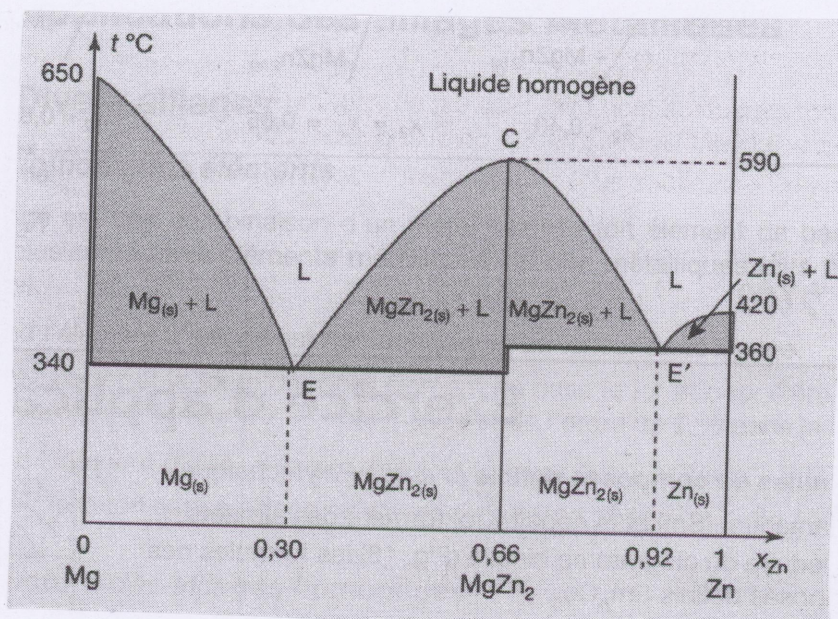
2 corps purs peuvent donner lieu à une réaction chimique :



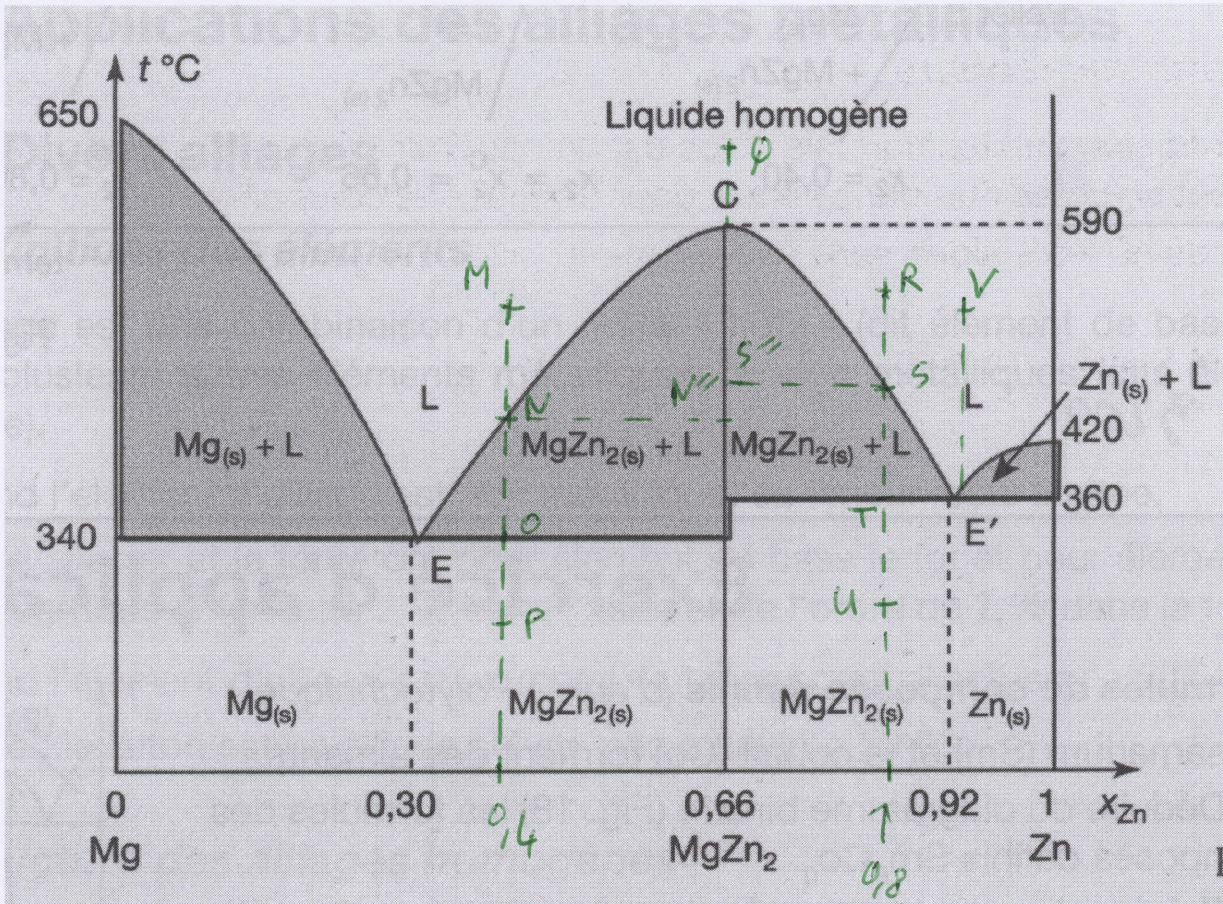
Composé défini

Le composé défini ne peut exister que à l'état solide

- Liquide: mélange homogène de $Mg(l)$ et de $Zn(l)$
- Solides possibles
 - $Mg(s)$ pur
 - $Zn(s)$ pur
 - $MgZn_2(s)$ pur.



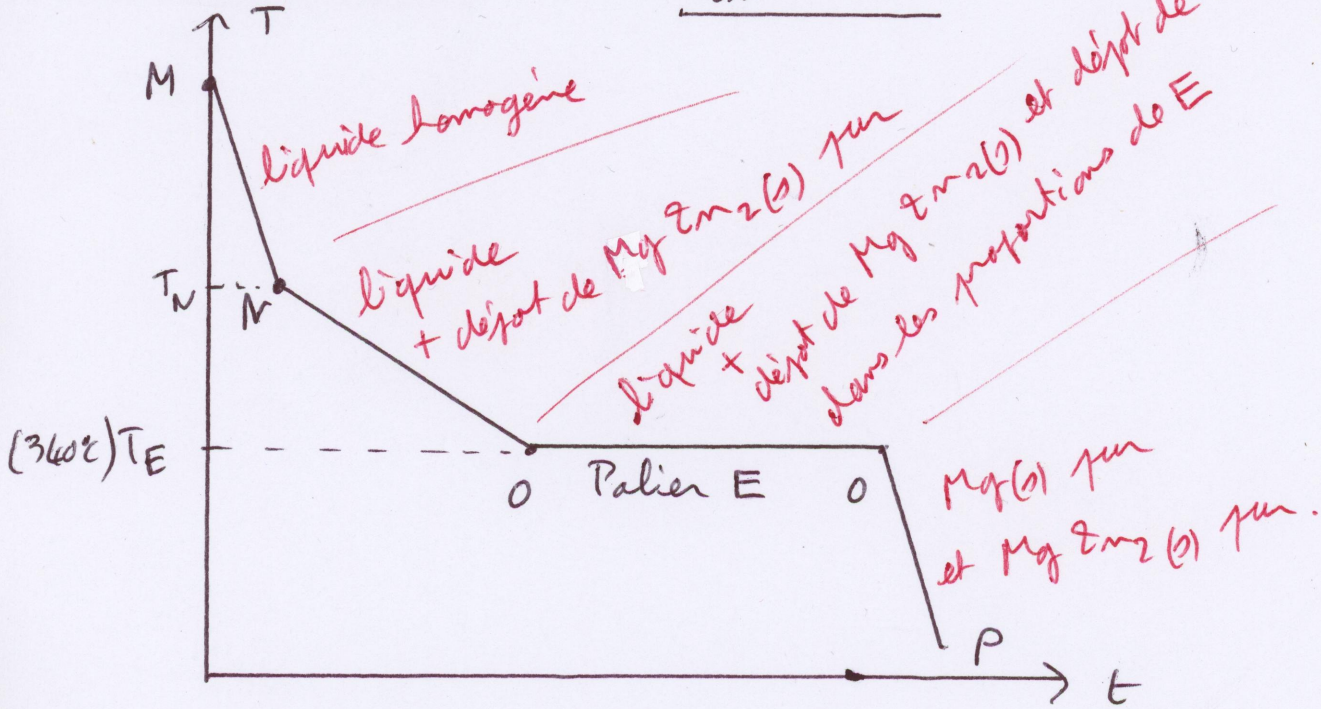
Q 3-17



Courbes de température :

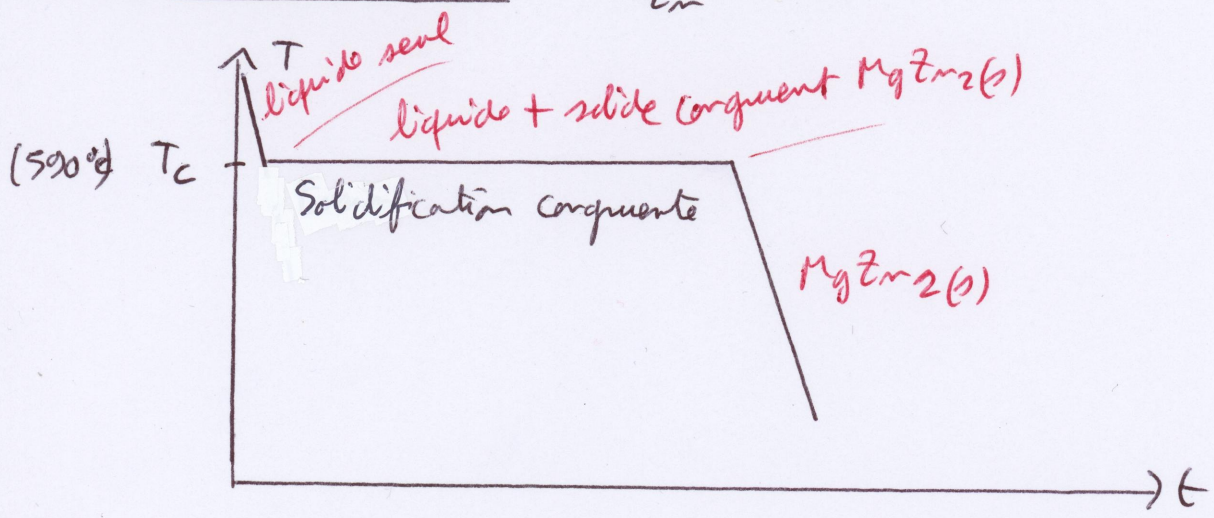
(a) Partons de M

$x_{\text{Zn}} = 0,4$

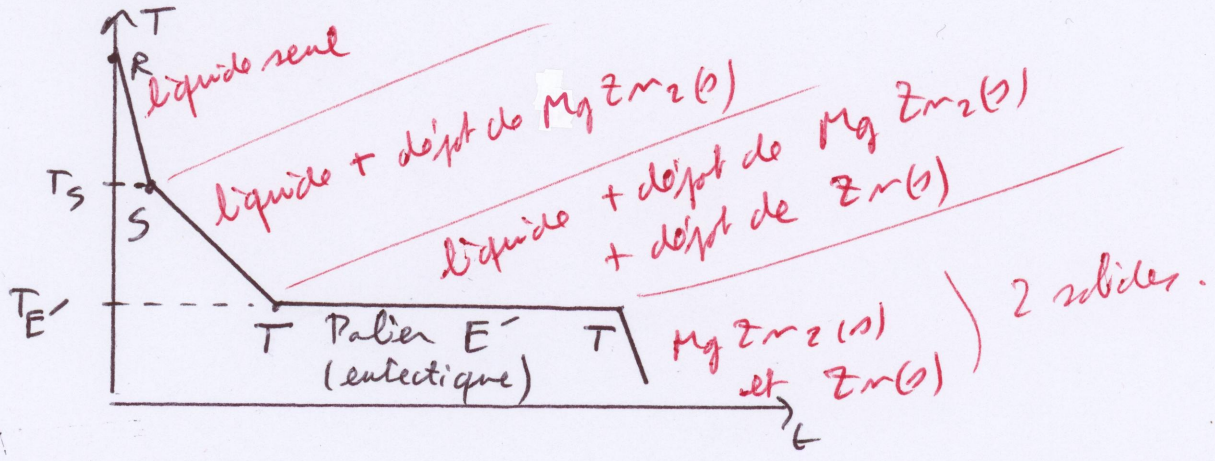


Ch 3-18

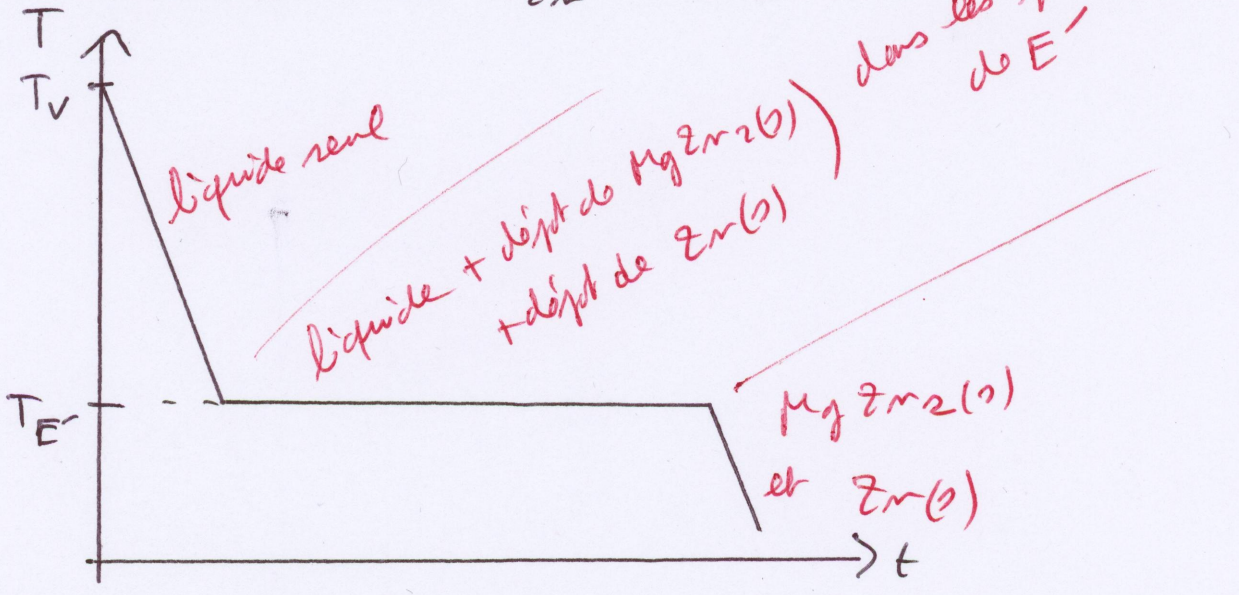
(b) Partons de φ $x_{Zn} = 0,66$



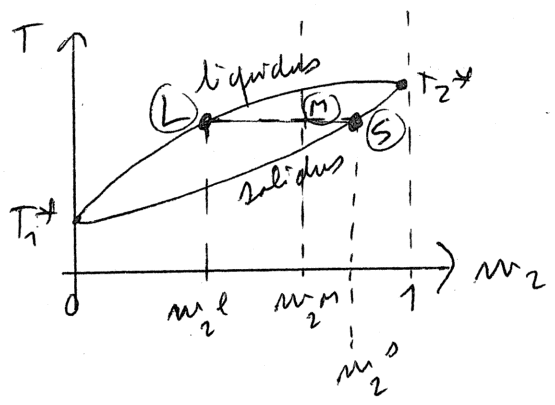
(c) Partons de R $x_{Zn} = 0,8$



(d) Partons de V $x_{Zn} = 0,92$



Annexe I



Proportion du liquide m_2^l
du solide m_2^s

Théorème des moments

→ Recherche des masses m_s de solide
 m_L de liquide

• Masse totale : $m_0 = m_s + m_L$

• Masse de 2 en M : $m_2 = m_2^M m_0 = m_2^M (m_s + m_L)$ (1)

$$\left. \begin{array}{l} \text{" en L } m_2^l = m_2^l m_l \\ \text{" en S } m_2^s = m_2^s m_s \end{array} \right\} m_2 = m_2^l + m_2^s \quad (2)$$

de (1) et (2) : $m_2^l m_0 + m_2^s m_s = m_2^M m_s + m_2^M m_L$
 $0 = m_s (m_2^M - m_2^s) + m_L (m_2^M - m_2^l)$

$$0 = m_s \overline{MS} + m_L \overline{ML}$$

Théorème des moments

M est donc le barycentre des points L et S affectés des coefficients m_s et m_L .

on a aussi :
$$\begin{cases} 0 = m_s \overline{MS} + m_L \overline{ML} \\ m_0 = m_s + m_L \end{cases}$$

donc $0 = m_s \overline{MS} + (m_0 - m_s) \overline{ML}$ soit $m_s (\overline{ML} - \overline{MS}) = m_0 \overline{ML}$

$$m_s = m_0 \frac{\overline{LM}}{\overline{LS}}$$

$$\text{et } m_L = m_0 \frac{\overline{SM}}{\overline{SL}}$$