

D3-1

# 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

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

la fraction molaire.

( $n_i$  = quantité de matière de  $A_i$ )

et

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

la fraction massique

( $m_i$  = masse de  $A_i$ )



Ch 2-2

## 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

$\phi$  = nombre de phases.

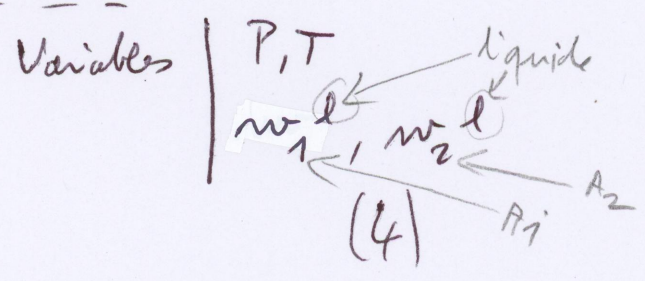


il est préférable savoir faire un bilan des facteurs d'équilibre et du nombre d'équation pour en déduire  $v$  plutôt que d'appliquer la formule toute faite ci-dessus.

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

$\phi = 1$      $N = 2$  ( $A_1$  et  $A_2$ )    →  $v = 2 + 2 - 1 = 3$

\* ou bilan:



Relation |  $w_1^l + w_2^l = 1$   
(1)

$$v = 4 - 1 = 3$$

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.

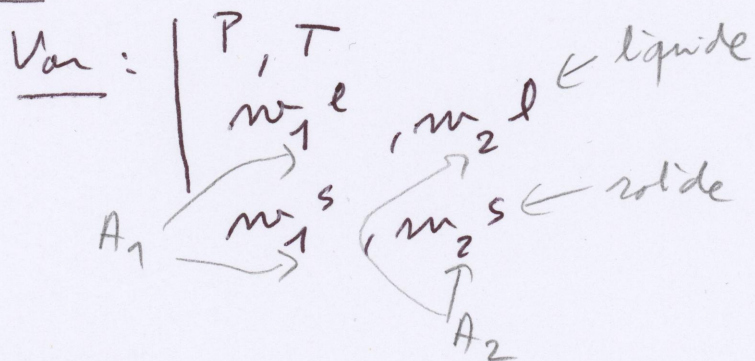
2 phases → liquide homogène  
→ solide homogène

$$q=2$$

$$N=2$$

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

ou Bilan



6 variables.  
intensives,  
facteurs d'équilibre.

Relation :

$$\begin{cases} m_1^l + m_2^l = 1 & \text{phase liquide} \\ m_1^s + m_2^s = 1 & \text{phase solide} \\ \mu_1^s = \mu_1^l \\ \mu_2^s = \mu_2^l \end{cases}$$

égalité du potentiel chimique de  $A_1$  sous les 2 phases.

→ 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!

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

$N = 2$

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

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>	$P, T$
	$m_1^l, m_2^l$
	$m_1^s, m_2^s$
	<u>6</u>

<u>Relations</u>	$m_1^l + m_2^l = 1$
	$m_1^s = 1$
	$m_2^s = 1$
	$\mu_1^l = \mu_1^s$
	$\mu_2^l = \mu_2^s$
	<u>5</u>

$\nu = 6 - 5 = 1$  !

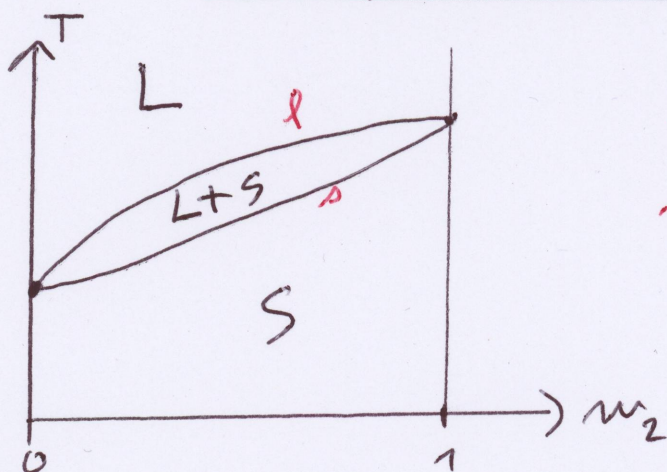


Ch 3-5

### 3) le diagramme binaire.

On se place à  $P = P^\circ$  constante ( $P^\circ$  est  
pode de l'atmosphère ambiante)

On trace  $T$  en fonction de  $w_2$



$l$  = liquidus

$s$  = solidus

Il y a 3 zones :  $\rightarrow S$  : tout est solide

$\rightarrow L+S$  : il y a du solide et du  
liquide en équilibre

$\rightarrow L$  : tout est liquide.

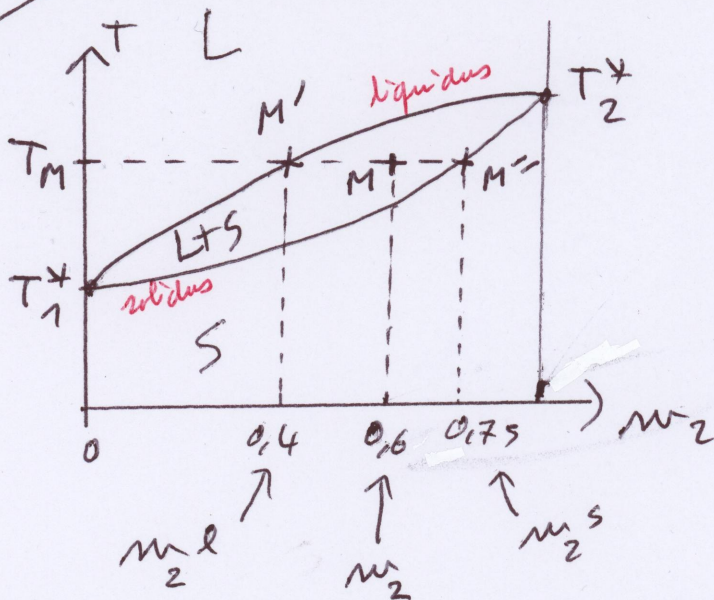
$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$  } Proportion globale de  $A_2$  en masse  
comparé à la masse totale.

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

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



Ch 3-6



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

→ il y a 1 liquide de composition  $w_2^l$  (liquides) 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  $A_2$



dr 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.

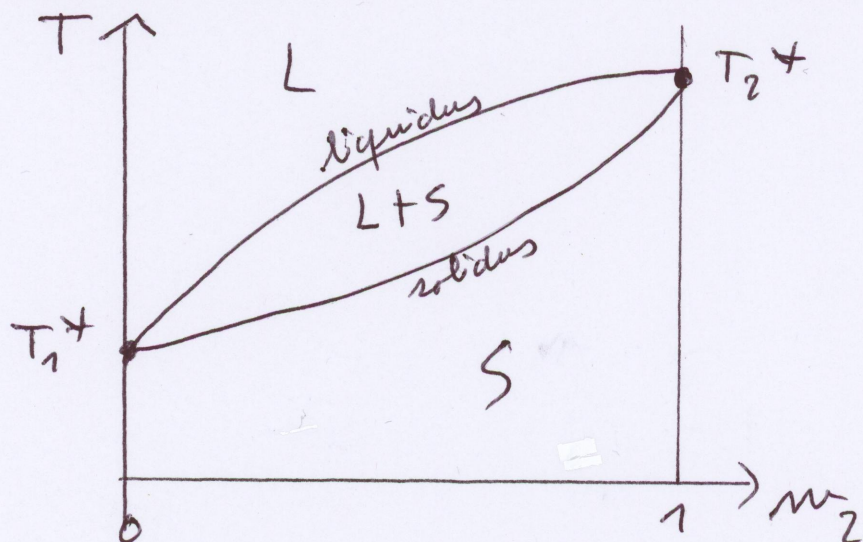
C'est le cas si :

- 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 :

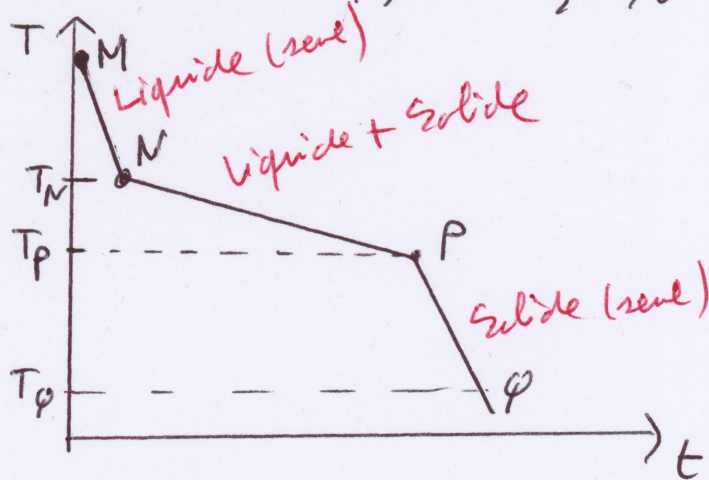
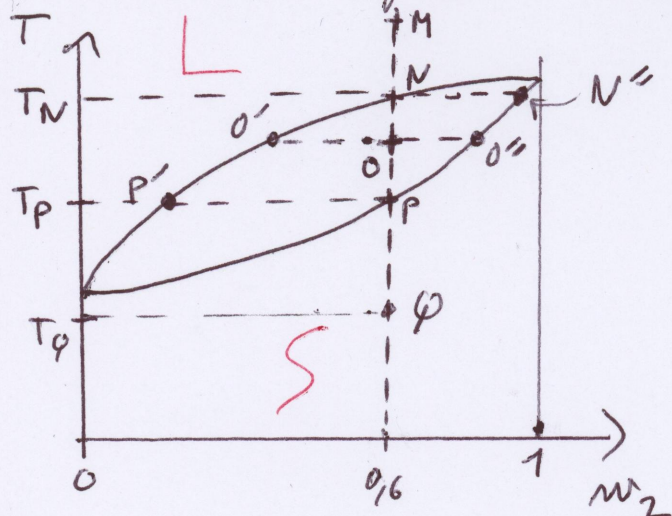




Ch 3-8

- 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 ( $\phi$ ) à  $w_2 = 0,6$



Evolution de  $T$  en fonction du temps

(On refroidit en  $\square$  enlevant une certaine quantité d'énergie)  
par 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  $O''$



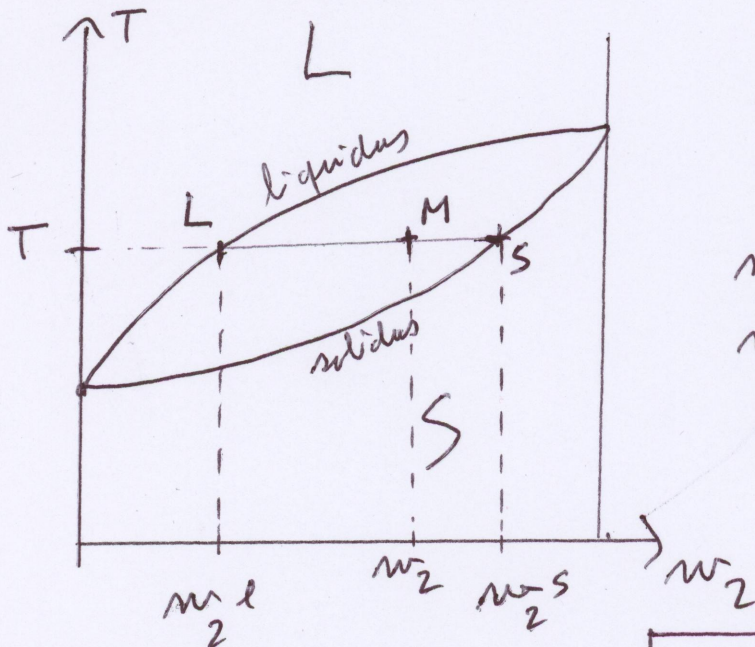
Ch 3-4)

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 solide.

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  $m_2$  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 annexe I)

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

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

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



Ch  
3-10

## 2) Solutions solides non idéales

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

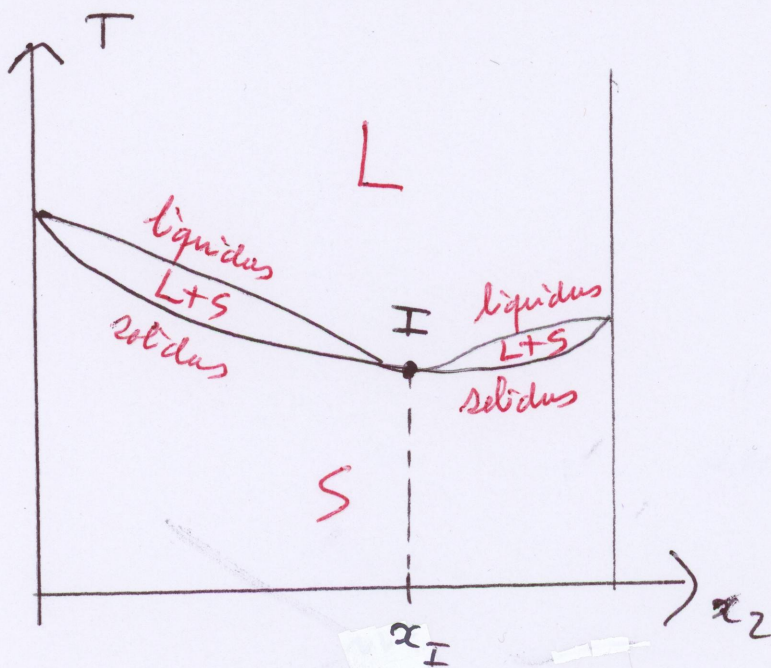
Cela correspond à :  
Même réseau cristallin  
mais Paramètres géométriques différents

Exemple : alliage Or / Cuivre → CFC tous les 2

$$\begin{aligned} \rightarrow r_{Cu} &= 128 \text{ pm} \\ r_{Au} &= 146 \text{ pm} \end{aligned} \neq$$

→ Le diagramme binaire représente alors un extremum I

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



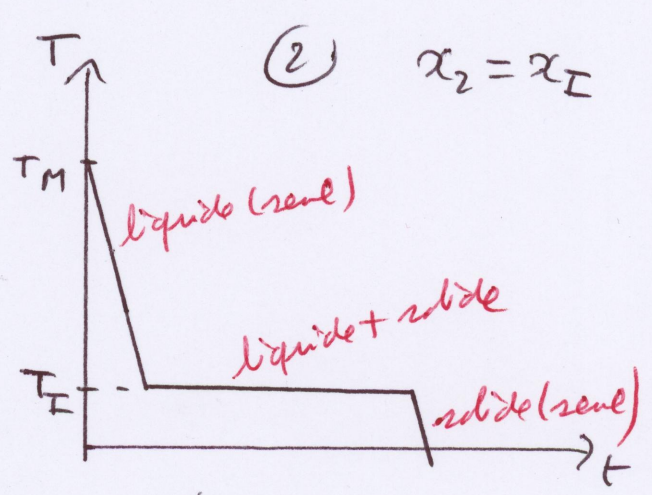
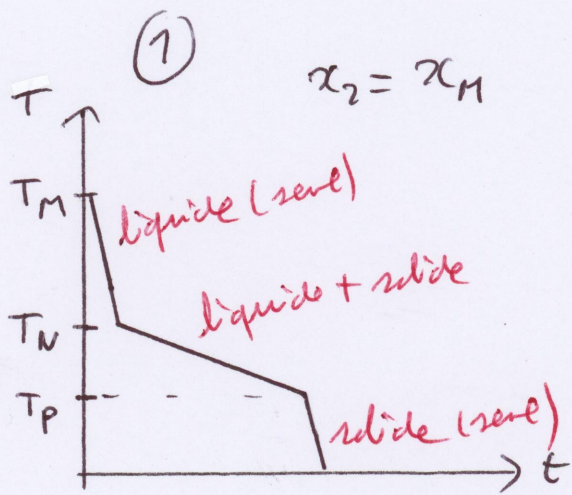
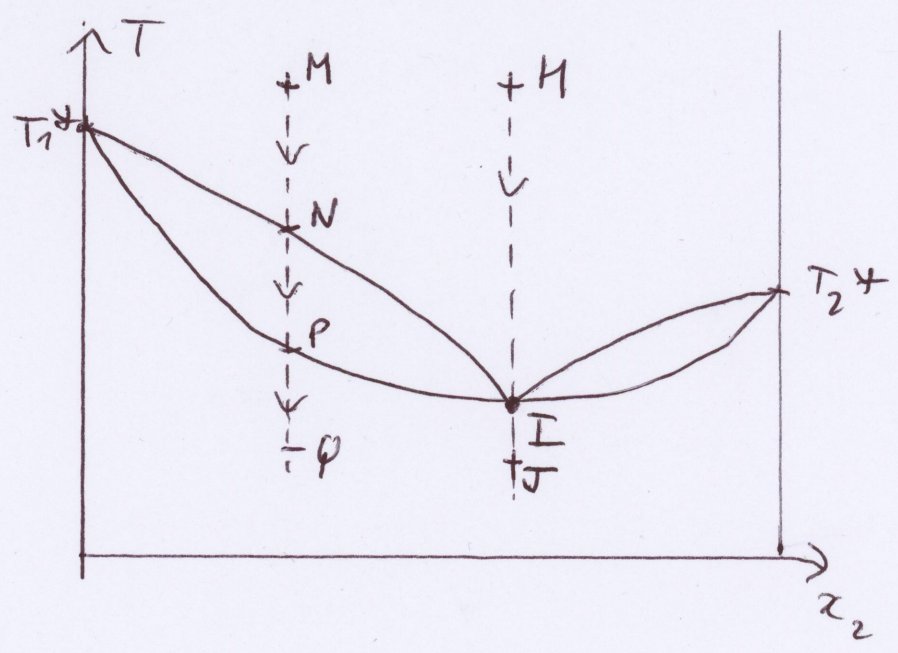
on peut faire le choix  
de poser  $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$   
au lieu de  $w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$



du 3-11

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

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



Si  $x_2 = x_I$

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



~~Ch-3-12~~

III Non

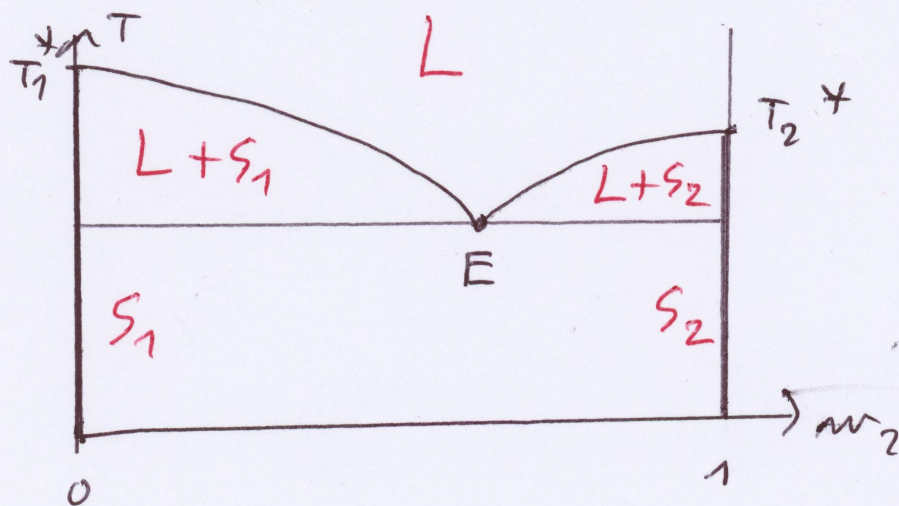
~~Ch-3-12~~  
III Non

→ 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 | non miscibles.

$S_2$ : w/d  $A_2$  send

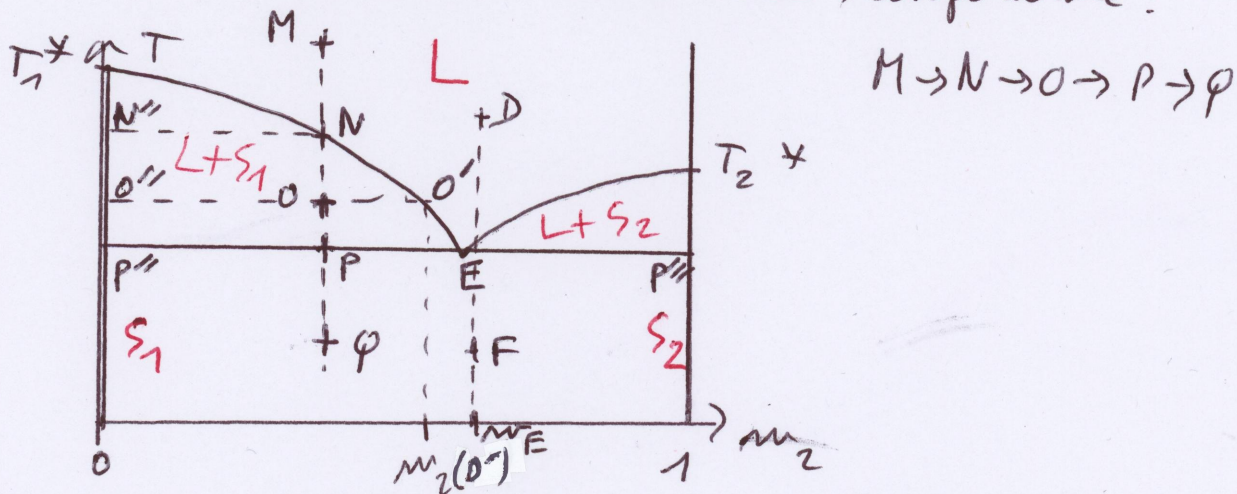
E: point d'entree.



Ch 7-13

## lecture du diagramme

Partons de M et baissons la température :



E-M: le liquide est seul ... et T baisse  $\rightarrow N$

E-N: les premiers cristaux de solide apparaissent.

Ils ont la composition de  $N'' = \text{solide} = A_1 \text{ pur seul}$   
 $\rightarrow$  le seul  $A_1$  se forme seul (et pur)

N-O: Au fur et à mesure que T baisse, il continue à se solidifier du solide  $A_1$  pur.

en O: le solide est  $A_1$  pur (point  $O''$ ) et le liquide restant a la composition  $m_2$  de  $O'$   
 $\hookrightarrow$  le liquide est appauvri en  $A_2$  car il ne s'est solidifié que de  $A_1$ .

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)



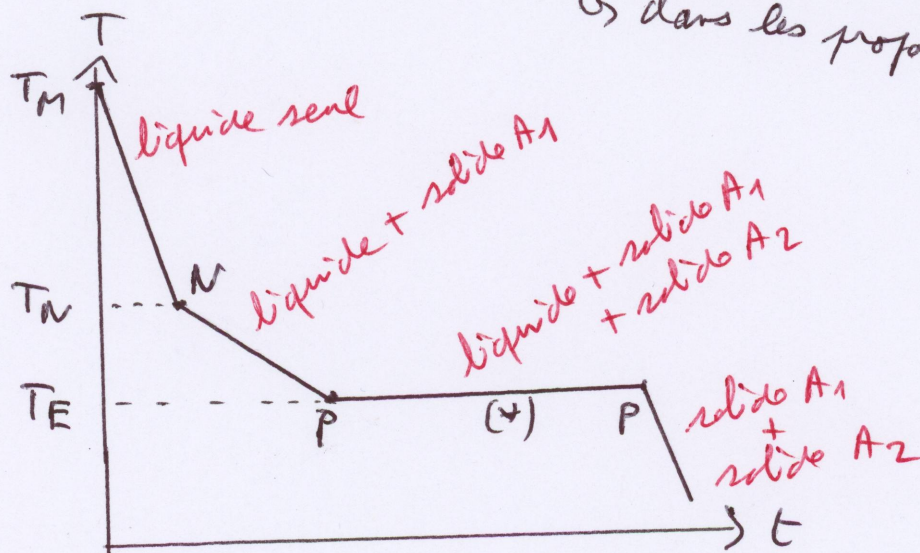
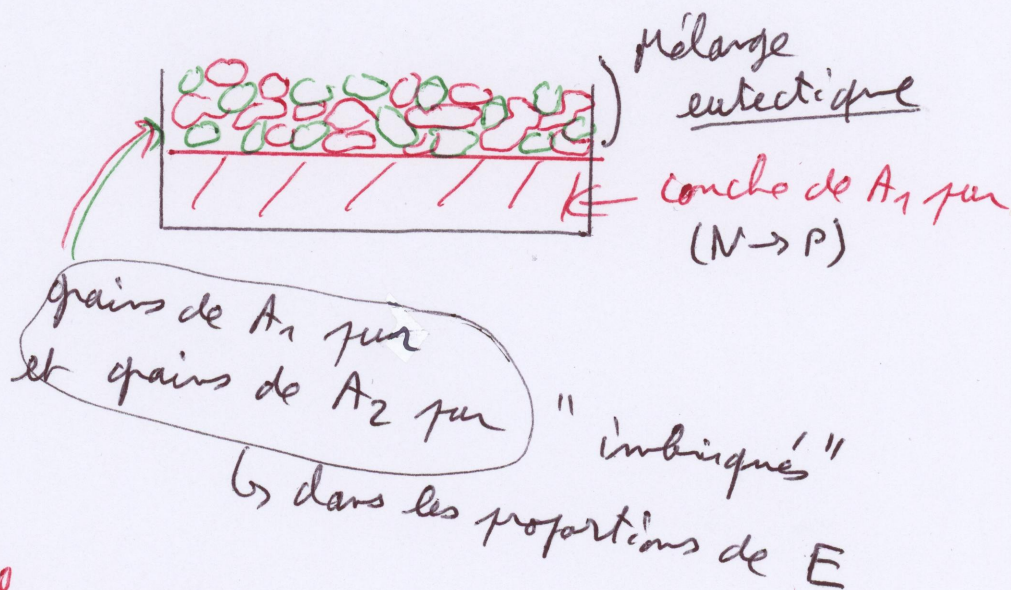
Q3-14

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:  $\phi = 2$   $\nu = N + 2 - \phi = 2$   
 à  $P$  fixé,  $T$  peut varier.

$P \rightarrow P$  (4) 1 solide  $A_1$ , 1 solide  $A_2$ , 1 eq  $\phi = 3$   $\nu = N + 2 - \phi = \underline{\underline{1}}$  !

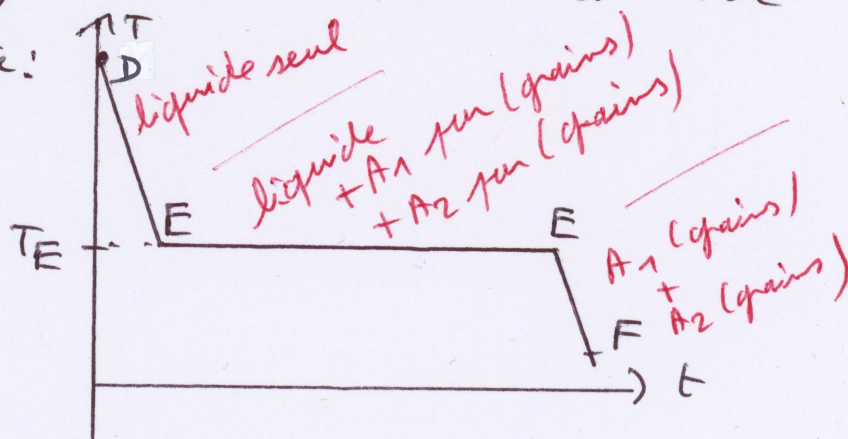


Ch-3-15

- $P \xrightarrow{(+)} P$  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.

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

$\rightarrow$  On ajoute du silicium dans les Hauts-

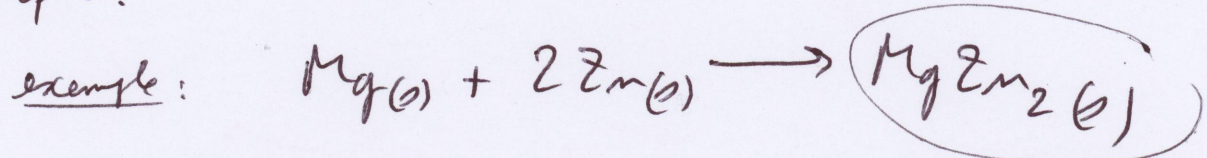
Fondants : (- Fourneaux pour abaisser  $T_{\text{fusion}}$  du fer



Ch 3-16

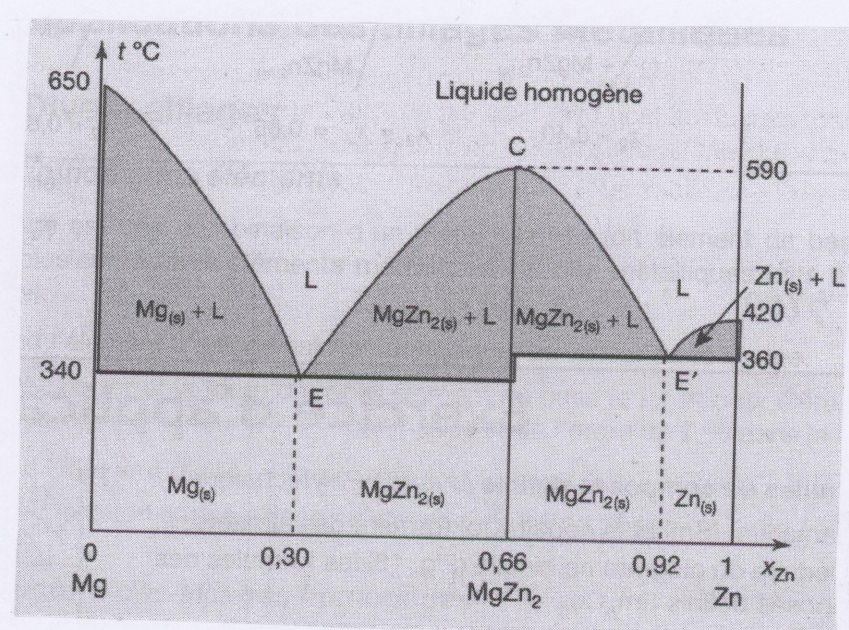
# IV Existence de composé défini à fusion congruente.

2 corps purs peuvent donner lieu à une réaction chimique :



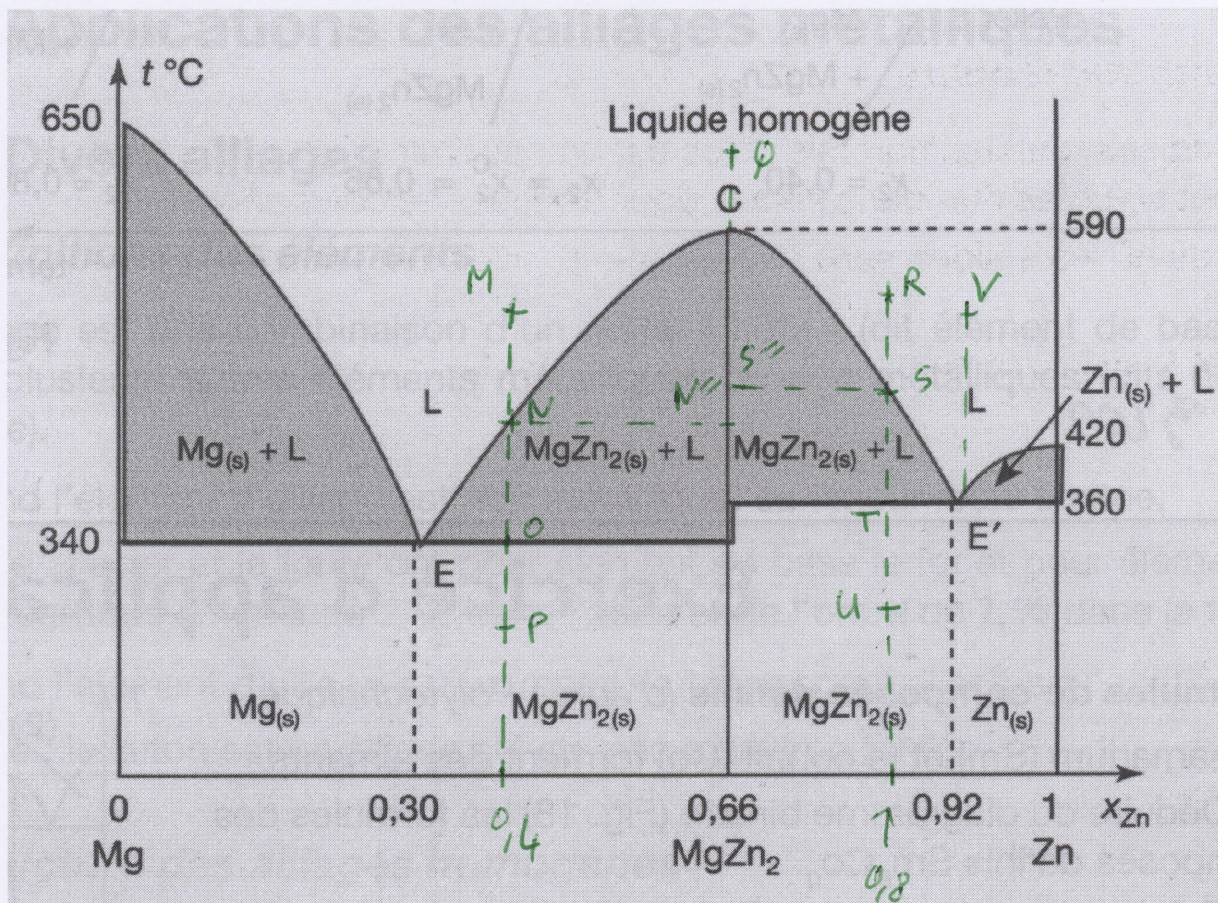
Le composé défini ne peut exister que à l'état solide

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





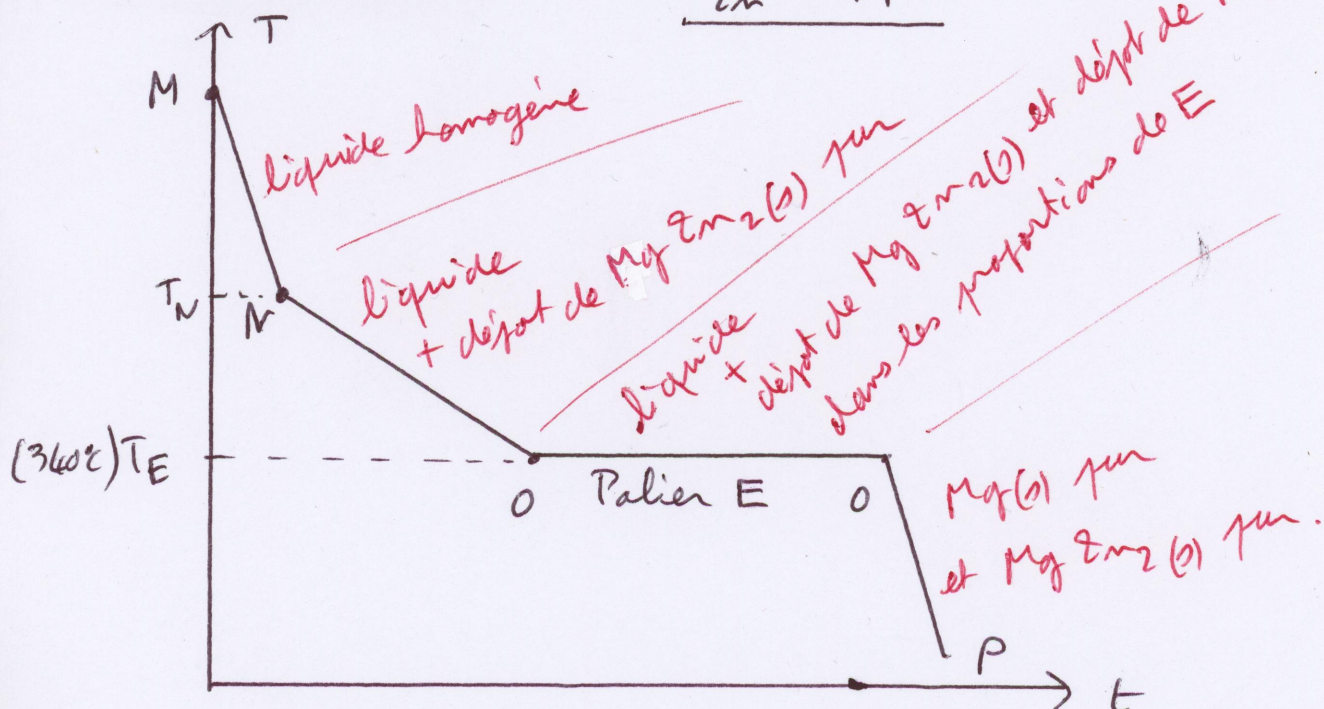
Ch 3-17



Courbes de température :

(a) Partons de M

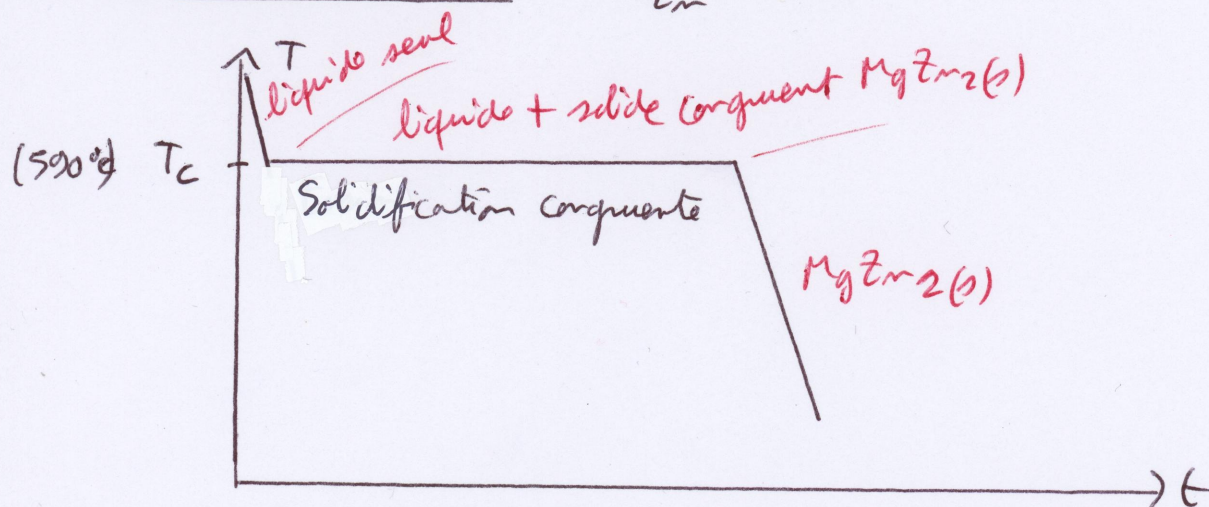
$$x_{\text{Zn}} = 0,4$$



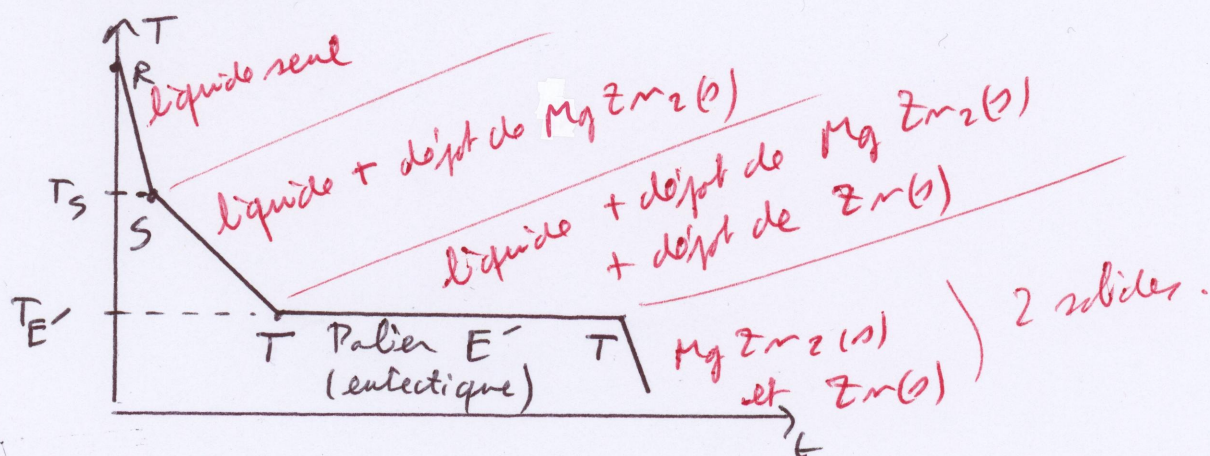


Ch 3-18

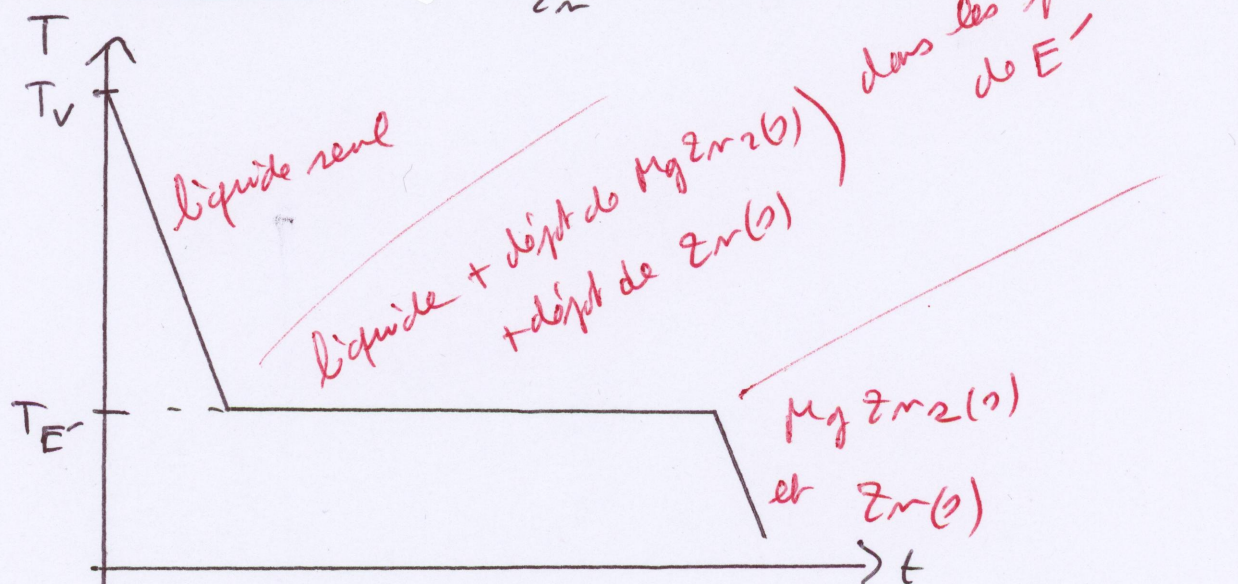
(b) Partons de  $\varphi$   $x_{Zn} = 0,66$



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

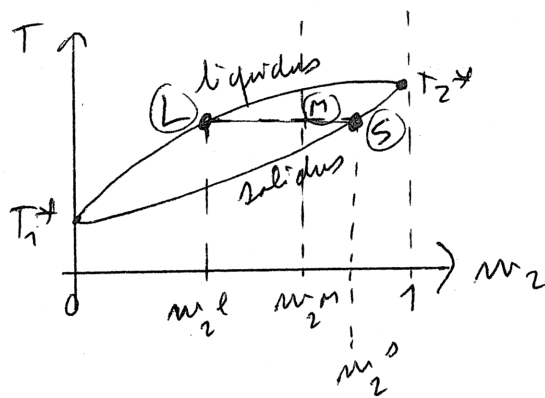


(d) Partons de V  $x_{Zn} = 0,92$





# 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)

" en L  $m_2^L = m_2^L m_L$   
" en S  $m_2^S = m_2^S m_S$  }  $m_2 = m_2^L + m_2^S$  (2)

de (1) et (2) :  $m_2^L m_0 + m_2^S m_S = m_2^M m_S + m_2^M m_L$   
 $0 = m_S (m_2^M - m_2^S) + m_L (m_2^M - m_2^L)$

## Théorème des moments

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

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  $m_S (\overline{ML} - \overline{MS}) = m_0 \overline{ML}$

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

et

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