

# TCS : CHANGEMENTS D'ETAT DES ALLIAGES METALLIQUES

## I - Equilibre liquide / solide avec miscibilité totale en phase liquide et solide

### 1. Solutions solides en alliage

#### (a) Déf. Exemples

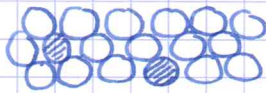
● Sol. solide ou alliage : mélange d'un élément métallique A et d'un autre élément (métallique ou non) B.

→ B métallique : teneur en B jusqu'à 50%. ex: Laiton Cu-Zn

→ B non métallique : \_\_\_\_\_ quelques %. ex: acier, fonte (C)

#### ● Deux types d'alliages :

→ par substitution :



↳ possible si A et B ont des propriétés très voisines.

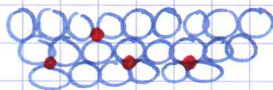
ex: alliage Au - Ag

$c_{Fe}$   
 $R = 144 \text{ pm}$

$c_{Fe}$   
 $R = 144 \text{ pm}$

pas de déformation du réseau

→ par insertion : des atomes B sont logés dans certains sites du réseau A.



⇒ déformation du réseau

ex = Fe - C

$c_{Fe} = CC$

$c_{Fe} = CFC$

$R = 140 \text{ pm}$

H non compact  
 $R = 70 \text{ pm}$

#### (b) Applications

(ex) → aciers inox Fe; C (< 2%); Ni, Cr, Mo (< 4%)

→ bronze : Cu - Sn

→ alliages d'Al : légers, ductiles

→ titane : TAVG Ti + Al 6% + V 4% → aéronautique

→ alliage de nickel : très bonne tenue méca aux hT (turboréacteurs)

#### (c) Composition du mélange : fractions massiques et molaires

→ hypo: on considère 1 phase de l'alliage

↳ ds cette phase :  $\left\{ \begin{array}{l} n_A \text{ mol (ou } m_A \text{ (kg)) de A} \\ \text{et} \\ n_B \text{ mol (ou } m_B \text{ (kg)) de B} \end{array} \right.$

● Déf:  $x_A \hat{=} \frac{n_A}{n_A + n_B}$

fraction molaire

$$w_A \hat{=} \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

fraction massique





③ Courbes d'analyse thermique :  $P = P^0$

(ex) : alliage Cu-Ni

$\left\{ \begin{array}{l} cfc \\ R=128 \mu m \\ T_f = 1085^\circ C \\ M = 63,6 \text{ g/mol} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} cfc \\ R=125 \mu m \\ T_f = 1455^\circ C \\ M = 58,7 \text{ g/mol} \end{array} \right.$
---	---

solution de substitution idéale

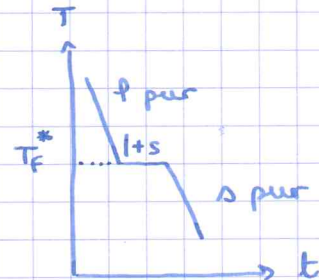
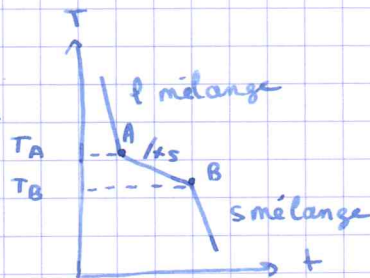
→ expt : on prépare 1 alliage Cu-Ni (avec  $w_{Ni}$  donnée)

↓  
on le fait fondre

↓  
on refroidit en enregistrant  $T(t)$

$T_A$  : température de début de cristallisation

$T_B$  : température de fin de cristallisation

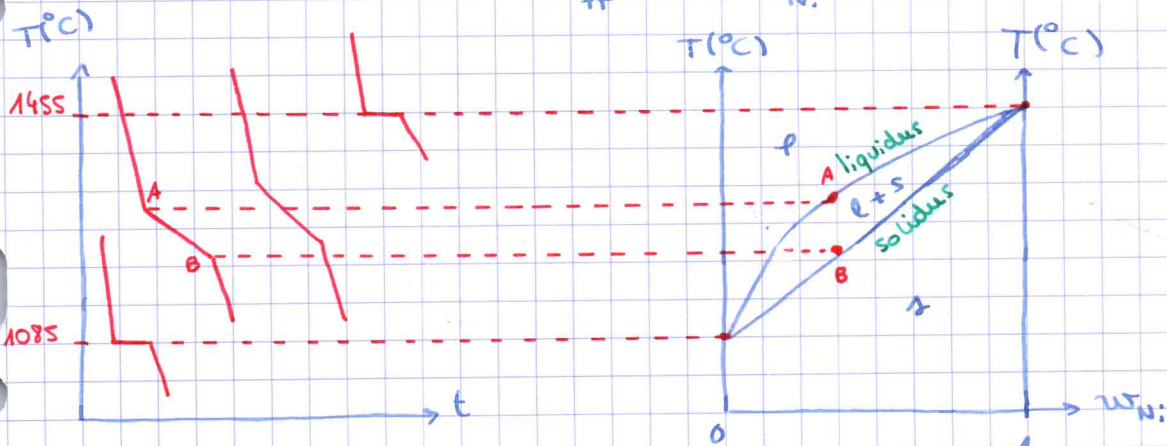


$w_{Ni} = 0$  ou  $1$   
↓ ↓  
Cu pur Ni pur

→  $w_{Ni} \in ]0, 1[$  : pas de palier

$0 < w_{Ni} < 1$

④ Diagramme isobare : enregistrement de  $n$  courbes d'analyse th. pour différentes  $w_{Ni}$



→ liquidus : apparition du 1<sup>er</sup> grain de solide (↔ courbe de rosée)

↳ que du liquide donc  $w_{Ni} = w_{Ni}^l(T)$  ou  $T(w_{Ni}^l)$  :  $\bar{e}_q^l$  du liquidus.

→ solidus : disparition de la dernière goutte de liquide (↔ courbe d'ébullition)

↳ que du solide :  $w_{Ni} = w_{Ni}^s(T)$  ou  $T(w_{Ni}^s)$  :  $\bar{e}_q^s$  du solidus

fin de la cristallisation

(b) Variance dans chaque domaine

⑤ l et s : c'est la même chose

p.ex: l :  $n : T, P, w_{Cu}^l, w_{Ni}^l : n = 4$

$n : w_{Cu}^l + w_{Ni}^l = 1 : n = 1$

⇒  $v = 3$  ou  $v' = 2$  ( $P$  imposée) 2 deg de lib indep :  $T$ , et  $w_{Ni}$

• Domaine  $l+r$  :  $p : T, P, w_{Cu}^l, w_{Cu}^s, w_{Ni}^s, w_{Ni}^l$   $p=6$   
 $r :$   $\begin{cases} w_{Cu}^l + w_{Ni}^l = 1 \\ w_{Cu}^s + w_{Ni}^s = 1 \end{cases}$   $r=4$   
 $\begin{cases} \mu_{Cu}^s = \mu_{Cu}^l \\ \mu_{Ni}^l = \mu_{Ni}^s \end{cases}$

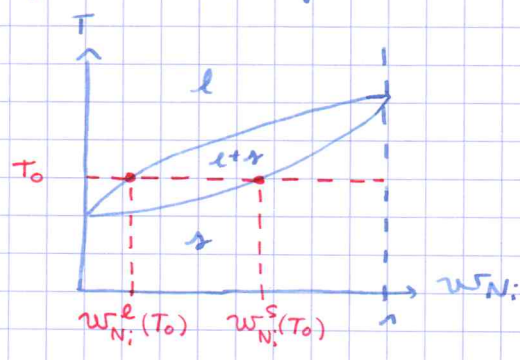
$\Rightarrow v=2$  ou  $v'=1$  (1 ddl : T varie au cours du chngt d'état)

mais : à T donnée,  $\begin{cases} w_{Ni}^l(T) \rightarrow \text{liquides} \\ \text{ou} \\ w_{Ni}^s(T) \rightarrow \text{solides} \end{cases}$  fixées

(c) Evolution de la composition des  $\varphi$  en présence en fonction de T

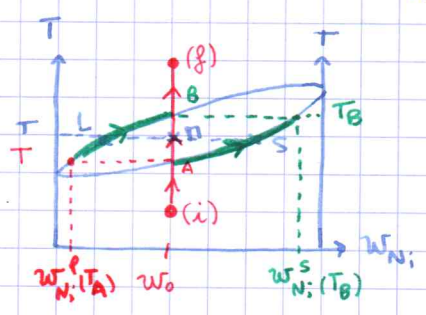
• "Th. de l'horizontale"

$\rightarrow$  liquides donne  $w_{Ni}^l(T)$   
 $\rightarrow$  solides donne  $w_{Ni}^s(T)$

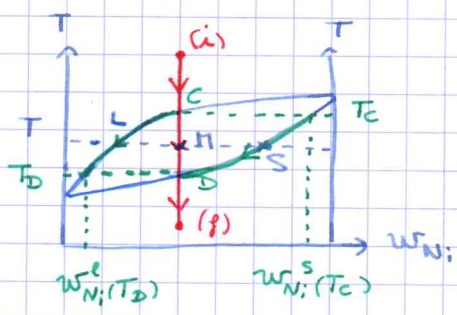


• Evolution d'un mélange avec T

Aliaze solide chauffée



Mélange liquide refroidi



4. Détermination des masses des  $\varphi$  en présence : théorème des moments

Q: pour une masse  $m$  de mélange de fract° mass.  $w_{Ni}$ , masses  $m_l$  et  $m_s$  de  $\varphi$  (l) et (s) à T?

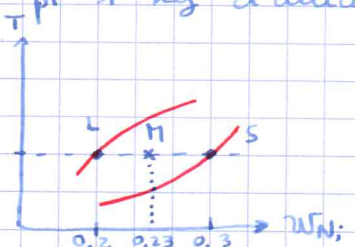
ex: Cu-Ni :  $T = 1200^\circ C$  :  $w_{Ni}^l \approx 20\%$   
 $w_{Ni}^s \approx 30\%$

$\rightarrow$  soit 1 aliaze Cu-Ni à 23% en masse de Ni ;  
 pr 1 kg d'alilaze, que valent  $m_l$  et  $m_s$  ?

• Th. des moments :  $m = m_l + m_s$  et  $m_{Ni} = w_{Ni} \cdot m = 0,23$

$$m_{Ni} = m_{Ni}^l + m_{Ni}^s = w_{Ni}^l \cdot m_l + w_{Ni}^s \cdot m_s$$

$$\Rightarrow w_{Ni} \cdot m = w_{Ni}^l \cdot m_l + w_{Ni}^s \cdot m_s$$





$$\text{d'où: } m_p \times \underbrace{[w_{Ni} - w_{Ni}^l]}_{ML} = m_s \times \underbrace{[w_{Ni}^s - w_{Ni}]}_{MS}$$

$$\Rightarrow m_p \times ML = m_s \times MS \quad \text{théorème des moments}$$

$$\text{Forme utile: } m_s = m - m_p$$

$$\Rightarrow \frac{m_p}{m} = \frac{MS}{LS} \quad \text{ou} \quad \frac{m_s}{m} = \frac{LM}{LS}$$

→ A.N: à 1200°C, pour  $w_{Ni} = 0,23$

$$\begin{cases} m_p = m \times \frac{7}{10} = 700 \text{ g} \\ m_s = m \times \frac{3}{10} = 300 \text{ g} \end{cases}$$

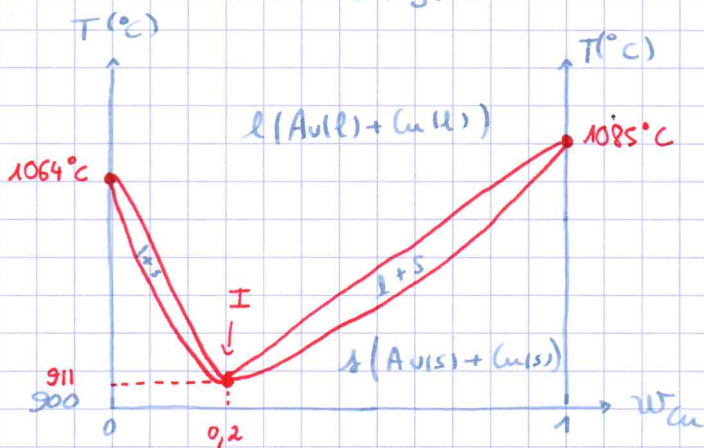
## 5. Solution solide non idéale (avec miscibilité totale) : diagramme à deux fuseaux

a) Diagramme isobare - P<sup>+</sup> indifférent

→ la S.S de substr "non idéale" : les pop des 2 éléments A et B ne sont pas assez proches.

ex: "or rose" Au - Cu

$$\begin{array}{l} \text{fc } R = 144 \text{ pm} \\ T_f = 1064^\circ\text{C} \\ M = 197 \text{ g/mol} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{cfc } R = 128 \text{ pm} \\ T_f = 1085^\circ\text{C} \\ M = 63,6 \text{ g/mol} \end{array}$$



"I" : point indifférent

↳ tir un minimum (alliage - stable que les 2 métaux purs)

b) Propriétés du point indifférent

⊙ en I : liquides et solides tangents  $w_{Cu}^l(T_I) = w_{Cu}^s(T_I) = w_I$

⊙ Variance en I : p : T, P,  $w_{Cu}^l$ ,  $w_{Au}^l$ ,  $w_{Cu}^s$ ,  $w_{Au}^s$  p = 6

$$r : w_{Cu}^l + w_{Au}^l = 1$$

$$w_{Cu}^s + w_{Au}^s = 1$$

$$w_{Cu}^l(T_I) = w_{Cu}^s(T_I) = w_I$$

$$\mu_{Cu}^l = \mu_{Cu}^s$$

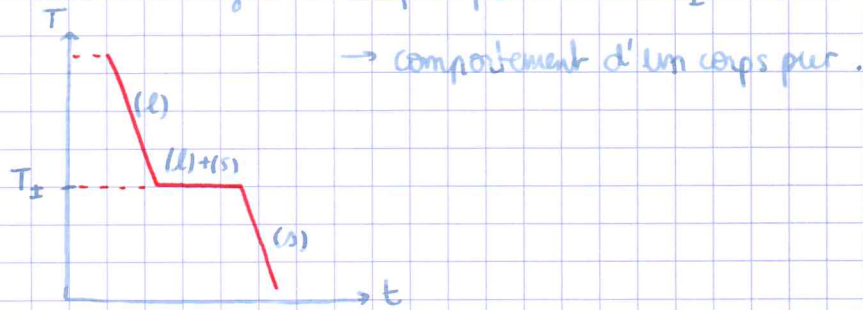
$$\mu_{Au}^l = \mu_{Au}^s$$

$$r = 5$$

$\Rightarrow v=1$  et  $v'=0$  (variance réduite: P imposée à 1 bar)

$\Rightarrow$  la température est fixée à  $T = T_E$  tant que coexistent (l) et (r).

⊙ courbe d'analyse thermique pour  $w = w_E$  ( $P = P^0$ )



## II - Miscibilité nulle en phase solide

→ cas le + fréquent

ex: Au-Si

cfc  $R = 144 \text{ pm}$   
 $T_f = 1064^\circ \text{C}$   
 $M = 197 \text{ g/mol}$   
 $\chi = 2,54$

→ type diamant  $R = 110 \text{ pm}$   
 $T_f = 1412^\circ \text{C}$   
 $M = 28,1 \text{ g/mol}$   
 $\chi = 1,96$

### 1 - Condition d'équilibre entre phases avec miscibilité nulle en phase solide

(a) Mélange liq. homogène en équilibre avec 1 seul solide pur

ex: (l) = Au(l) + Si(l)

(s) = Au(s) (ou Si(s))

Au(l) = Au(s) à l'éq:  $\Delta_r G = 0$

i.e.  $\mu_{Au}^{s*} - \mu_{Au}^l = 0$

i.e.  $\mu_{Au}^{s*}(T, P) = \mu_{Au}^l(T, P, w_{Au}^l)$   
 $\underbrace{1 - w_{Si}^l}$

→ on impose  $p = p^0$  donc donc  $w_{Si}^l(T)$ :  
 - équation du liquidus

(et  $w_{Si}^s(T) = 0$  : "solidus")

(b) Mélange liq. homogène en éq. avec les 2 solides non miscibles

39  $\left\{ \begin{array}{l} \textcircled{1} : \text{Au}(l) + \text{Si}(l) \\ \textcircled{2} : \text{Au}(s) \\ \textcircled{3} : \text{Si}(s) \end{array} \right.$  et  $\left. \begin{array}{l} \text{Au}(l) = \text{Au}(s) \\ \text{Si}(l) = \text{Si}(s) \end{array} \right\}$  à l'éq  
 $\Delta_r G_1 = 0$   
 $\Delta_r G_2 = 0$   
pour chacun  
 de sa p

i.e.  $\mu_{Au}^l(T, P, w_{Au}^l) = \mu_{Au}^{s*}(T, P)$  et  $\mu_{Si}^l(T, P, w_{Si}^l) = \mu_{Si}^{s*}(T, P)$

avec  $w_{Au}^l + w_{Si}^l = 1$

à  $P = P^0$  imp  $\left\{ \begin{array}{l} w_{Au}^l = f(T) \\ \text{et} \\ w_{Si}^l = g(T) \end{array} \right. \Rightarrow f(T) + g(T) = 1$

Cond: T est fixée  $T = T_E$  "eutectique" (qui fond bien)

et  $w_{Si}^l = w_{Si}^l(T_E) = w_E$  NB: sol. purs  $\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} w_{Au}^{s_1} = 1 \\ w_{Si}^{s_2} = 1 \end{array} \right.$





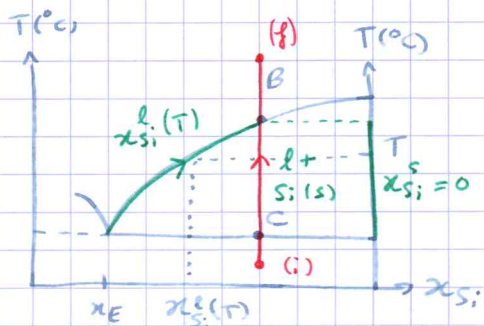
→ de  $A^+$  à  $B^-$ :  $x_{Si}^l(T)$  mit le liquidus

$$x_{Si}^s = 0$$

→ en B: 3T en éq  $x_{Si}^l(B) = x_{Si}^l(T_E) = x_E$  fixé

et  $x_{Si}^{S1} = 1$ ,  $x_{Au}^{S2} = 1$

⊙ Cas  $x_{Si} > x_E$ :



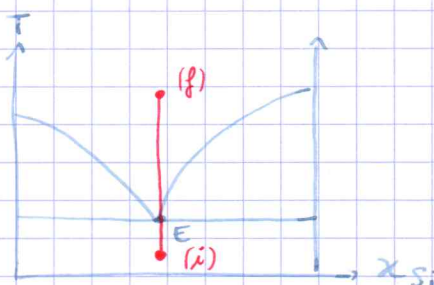
en C  $x_{Si}^l(C) = x_E$

$$x_{Si}^{S1} = 1$$

$$x_{Au}^{S2} = 1$$

⊙ Cas  $x_{Si} = x_E$ :

fusion de l'eutectique



→ en E: liq + Au(s) // Si(s)

$$\begin{cases} x_{Si}^l = x_E \\ x_{Si}^{S1} = 1 \\ x_{Au}^{S2} = 1 \end{cases}$$

→ de E à f: liq. homo  $x_{Si}^l = x_E$

on passe directement des solides au liquide à  $T_E$  cste.

⊙ Exploitation quantitative sur un exemple

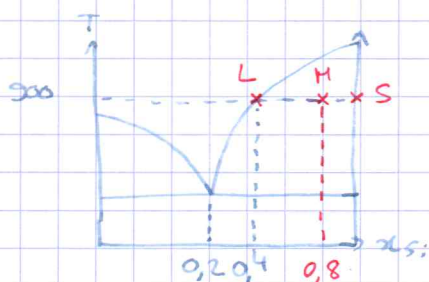
Soit un alliage Au-Si de  $x_{Si} = 80\%$ . ( $x_{Si} = 36\%$ )

→ 10 mol à  $300^\circ\text{C}$  ( $x_{Si} > x_E$ )

Donnée: à  $300^\circ\text{C}$ : du côté  $x_{Si} > x_E$ , liquidus  $x_{Si}^l(300^\circ\text{C}) = 0,4$

Q: composition complète du sys?

\* th. de l'horizontale: à  $300^\circ\text{C}$   $\begin{cases} x_{Si}^l = 0,4 \\ x_{Si}^s = 1 \end{cases}$  donc  $x_{Au}^l = 0,6$



\*  $n_f$  et  $n_s$  via moments

$$n_f = n \times \frac{n_s}{Ls} = 10 \times \frac{1 - 0,8}{1 - 0,4} = 3,3 \text{ mol}$$

$$n_s = n - n_f = 6,7 \text{ mol}$$

\* composition du liquide

$$n_{Si}^l = n_f \times x_{Si}^l = 3,3 \times 0,4 = 1,3 \text{ mol}$$

$$n_{Au}^l = n_f \times x_{Au}^l = 3,3 \times 0,6 = 2,0 \text{ mol}$$



⊗ solide :  $\text{Si}(\text{s})$  pur

$$n_{\text{Si}}^{\text{s}} = n_{\text{s}} = 6,7 \text{ mol}$$

⊗ Au total :  $n_{\text{Si}} = n_{\text{Si}}^{\text{s}} + n_{\text{Si}}^{\text{l}} = 6,7 + 1,3 = 8 \text{ mol}$

$$x_{\text{Si}} = \frac{8}{8+2} = 0,2 \quad n_{\text{Au}} = n_{\text{Au}}^{\text{l}} = 2 \text{ mol}$$

(d) Applications des eutectiques

$T_E$  = fixe et nettement + faible que les  $T_F^*$  des 2 corps purs

⊗ Salage des routes :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$

↳ eutectique [ $T_E = -21,6^\circ\text{C}$   
 $w = 23\%$ ]

→ abaissement du  $p^*$  de congélation de l'eau

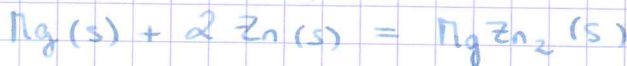
⊗ antigel : mélange eau glycérol ( $w_E \approx 65\%$ )

⊗ "glacons" pro-glaciaire : mélange eutectique de température  $< 0^\circ\text{C}$

### 3- Composé défini en $\gamma$ solide avec fusion congruente

a) Notion de composé défini

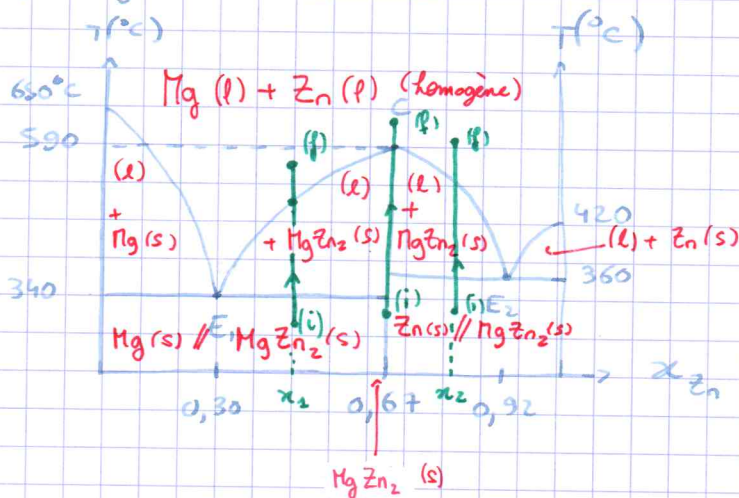
⊗ les 2 métaux solides réagissent chimiquement



$$x_{\text{Zn}}^{\text{CO}} = \frac{2}{1+2} = 0,67$$

↳ composé défini solide  
 pas d'existence en  $\gamma$  liquide

b) Diagramme isobare



C : point de fusion congruente  
 ↳  $T_C$  : temp. de fusion de  $\text{MgZn}_2(\text{s})$

c) Variance en C - courbes d'analyse thermique

⊗ Variance en C : coexistence de  $\text{MgZn}_2(\text{s})$  pur  
 liq. homog. =  $\text{Mg}(\text{l}) + \text{Zn}(\text{l})$

$$p : T, P, x_{\text{Mg}}^{\text{l}}, x_{\text{Zn}}^{\text{l}}$$

$$r : x_{\text{Mg}}^{\text{l}} + x_{\text{Zn}}^{\text{l}} = 1 \quad \text{et} \quad x_{\text{Zn}}^{\text{s}} = 0,67 ; \quad \text{eq. 4-X} : \text{MgZn}_2(\text{s}) = \text{Mg}(\text{l}) + 2\text{Zn}(\text{l})$$

$$\Delta_r G = 0 = \mu_{\text{Ni}}^l + \mu_{\text{Zn}}^l - \mu_{\text{Ni}_3\text{Zn}_2}(s)$$

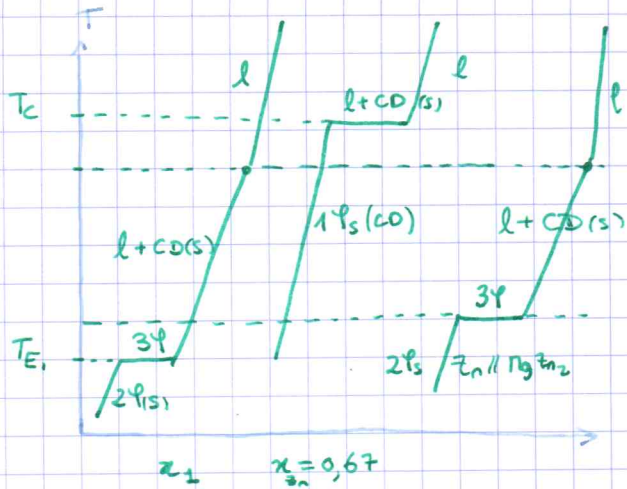
⇓

$r=3$  d'où  $r'=1$  et  $r''=0$  in Pimposée

↳  $T = T_c = \text{cste}$ .

La fusion du CD se fait à  $T^*$  cste

⊗ Courbes d'analyse thermique



#### d) Applications

⊗ Comportement inverse des eutectiques  
 $T_f$  élevée

→ matériaux résistants aux hT  
TiC, VC, WC (carbures)

⊗ prop. magnétiques  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$   
 $\text{AlNi}_3\text{C}_6$

⊗ prop. électroniques : InSb, GaAs : semi-conducteurs