

Chap.6 – Changement d'état des alliages métalliques – Diagrammes binaires solide-liquide

1. Courbes d'analyse thermique : protocole, observations, variance

- 1.1. Courbe d'analyse thermique d'un corps pur
- 1.2. Courbe d'analyse thermique d'un alliage métallique
- 1.3. Comment décrire la composition d'un alliage métallique diphasé ?
- 1.4. Variance d'un alliage métallique

2. Diagrammes binaires $T(xA)$ à un seul fuseau

- 2.1. Obtention du diagramme binaire
- 2.2. Lecture du diagramme : températures de changement d'état et composition des phases
- 2.3. Structure de l'alliage à l'échelle microscopique

3. Diagrammes binaires $T(xA)$ à deux fuseaux : point indifférent

4. Diagrammes binaires de solides non-miscibles : point eutectique

- 4.1. Point eutectique et courbe d'analyse thermique
- 4.2. Applications de l'eutectique
- 4.3. Eutectique avec composé défini

5. Exemples d'applications des alliages métalliques

Intro : L'étude du changement d'état des alliages est restreinte au cas *isobare* : le changement d'état est provoqué thermiquement. On peut noter de toute façon que la pression a peu d'influence sur le changement d'état solide-liquide, car les propriétés des phases condensées sont peu sensibles à la pression. Dans ce chapitre, sauf indication contraire, la pression est fixée à 1 *bar*.

Un *mélange binaire* est un mélange de deux corps purs qui ne peuvent réagir chimiquement ensemble. Le mélange ne fait que subir des changements d'état. On étudie dans ce chapitre les *alliages métalliques*, i.e. les mélanges de métaux, du fait de leur *grande utilité industrielle*. Mais le propos est généralisable à tout mélange de corps pur (ex : eau-NaCl pour le salage des routes).

La structure de l'alliage à l'échelle microscopique n'est pas l'objet de ce cours, on ne la mentionnera qu'occasionnellement. C'est pourtant d'une grande importance, car elle permet de comprendre les propriétés des alliages réalisés : résistance mécanique, résistance à la corrosion, vieillissement prématuré, nécessité d'une trempe, etc.

On se restreint au changement d'état solide-liquide, car le plus intéressant en pratique. Les deux métaux liquides sont supposés *totalelement miscibles*. Pour ce qui est de la phase solide, on étudie les deux cas extrêmes : *miscibilité totale* (la phase solide est un mélange homogène des deux métaux) et *miscibilité nulle* (la phase solide est constituée de grains purs de chaque métal).

1. Courbes d'analyse thermique : protocole, observations, variance

1.1. Courbe d'analyse thermique d'un corps pur

Il s'agit ici de rappeler le comportement d'un corps pur lorsqu'il change d'état, pour mieux percevoir en quoi le changement d'état d'un alliage métallique s'en écarte. On rappelle que la pression est fixée.

- Tracer l'allure qualitative de la courbe $T(t)$, représentant la température d'un corps pur initialement liquide et entrain de refroidir (température finale aussi petite que l'on veut).
- Interpréter l'existence d'un palier en température lors du changement d'état grâce à la variance

Valeurs numériques de palier de température à pression standard : $T_{or} = 1337 K$ et $T_{ag} = 1234 K$

1.2. Courbe d'analyse thermique d'un alliage métallique

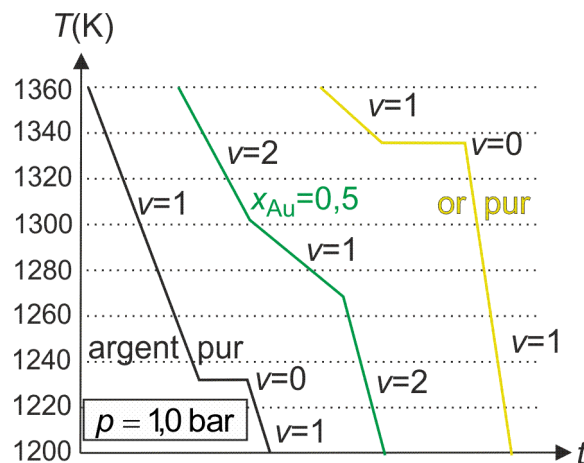
On prend comme exemple l'alliage Or-Argent. Comme on va le voir, le comportement de cet alliage est particulièrement simple. Des cas plus complexes seront présentés par la suite.

Par la suite, l'or sera repéré par la lettre A et l'argent par la lettre B . On rappelle que la pression est fixée.

Protocole :

- On introduit n_A moles d'Or et n_B moles d'Argent dans le réacteur. Ces quantités sont fixées et ne peuvent évoluer, car il n'y a pas de réactions chimiques. Cette composition du système peut être complètement représentée par la fraction molaire en Or : $x_A \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_A}{n_A+n_B}$
- On augmente la température jusqu'à faire fondre l'ensemble du système : les deux liquides sont miscibles et l'on obtient un mélange homogène Or-Argent
- On laisse ensuite refroidir le mélange et l'on enregistre l'évolution temporelle de la température $T(t)$

Voici les courbes obtenues pour trois compositions : Argent pur, moitié/moitié, Or pur.



Observations pour $x_A = 0,5$:

- Rupture de pente lorsque le système est diphasé liquide/solide
- Pas de palier de changement d'état : la variance du système est donc plus élevée que dans le cas du corps pur : on en déduit $v \geq 1$ lorsqu'il y a deux phases
- Lorsque le système est totalement solidifié, on obtient un alliage homogène

Au cours de la solidification, il est possible de stopper le refroidissement et de maintenir le système à une température constante. On mesure alors la composition de chaque phase.

- Lorsque le système est diphasé, la température détermine la composition de chaque phase : on en déduit $v = 1$ lorsqu'il y a deux phases

Composition d'un alliage
(situation isobare)

Lorsque le système est **monophasé**, la **composition est nécessairement fixée**, identique à celle de la préparation.

Lorsque le système est **diphasé**, la **composition de chaque phase dépend de T**.
Une phase peut être **enrichie en Or**, l'autre l'étant nécessairement en Argent.

Remarque : On remarque que la courbe $T(t)$ est plus pentue pour le solide seul que pour le liquide seul, qui est plus pentue que le système diphasé. La puissance des fuites thermiques étant constante au cours du temps, ces différences de pente s'expliquent respectivement ainsi :

- La capacité thermique des liquides est supérieure à celle des solides : « il est plus difficile » d'abaisser la température d'un liquide
- La solidification est un processus exothermique, l'énergie thermique dégagée lors de la formation du solide compense en partie la baisse de température due aux fuites thermiques

1.3. Comment décrire la composition d'un alliage métallique diphasé ?

Système monophasé

Une seule fraction molaire suffit pour connaître la composition de l'alliage : $x_A = \frac{n_A}{n_A+n_B}$ par exemple.

NB : La quantité totale d'alliage ($n_A + n_B$) n'a pas à être connue : c'est une quantité extensive qui ne sert qu'à distinguer deux alliages de composition identique, mais en quantité différente.

Système diphasé :

Comme dans le cas monophasé, il faut connaître x_A représentant la quantité totale de A dans le système.

Il faut y ajouter la composition de chaque phase, par exemple grâce aux deux fractions molaires suivantes :

$$x_A^l \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_A^l}{n^l}$$
$$x_A^s \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_A^s}{n^s}$$

NB évident : lorsque la proportion de A dans une phase est connue, celle de B dans cette phase s'en déduit.

NB moins évident : il n'est pas nécessaire de connaître la quantité totale de liquide (et celle de solide), car on peut montrer qu'elle dépend des trois deux fractions molaires ci-dessus ainsi que de grandeurs extensives. Ce serait donc un information redondante avec x_A , x_A^l et x_A^s .

Passage de molaire à massique :

Dans ce cours, on va travailler en fraction molaire « x », mais on peut aussi travailler en fraction massique « w ».

Il faut pouvoir passer d'une représentation à l'autre si une situation l'exige (rare).

- Définir w_A
- Exprimer w_A en fonction de x_A et des masses molaires M_A et M_B .

1.4. Variance d'un alliage métallique

- En dénombrant les $N + 1$ paramètres intensifs (cf. isobare), puis les φ relations entre fractions molaires, puis les R relations associées à des équilibres, montrer que la variance d'un alliage s'écrit $v = 3 - \varphi$, où φ est le nombre de phases
- Interpréter alors les observations expérimentales du paragraphe 1.2.

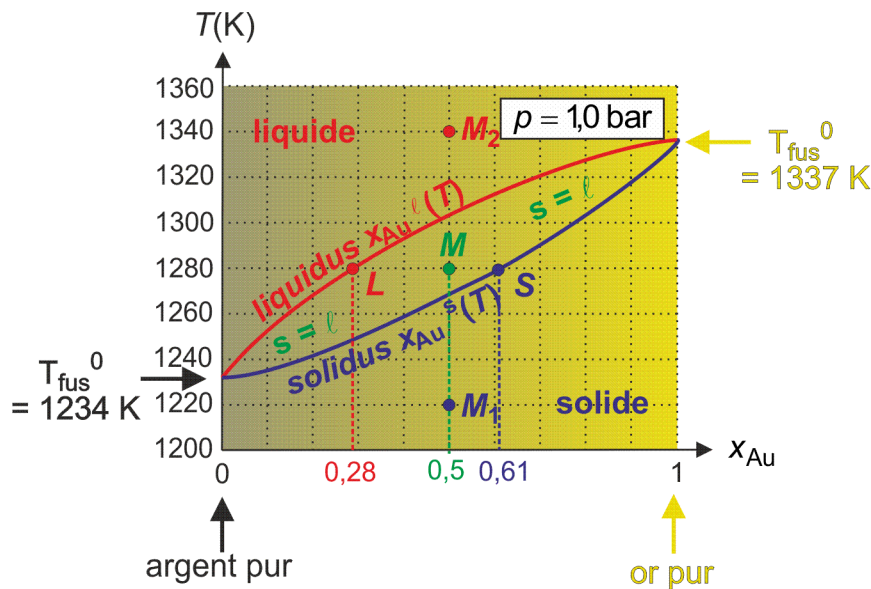
2. Diagrammes binaires $T(x_A)$ à un seul fuseau

On étudie ici l'exemple de l'alliage or-argent. Les solides Au et Ag sont miscibles en toute proportion (« totalement miscibles »), et le diagramme binaire est le plus simple qui soit : il ne présente qu'un seul fuseau

2.1. Obtention du diagramme binaire

On trace les courbes d'analyse thermique de l'alliage pour de nombreuses valeurs de x_A (proportions en or). On note les *températures d'apparition du premier grain* de solide et de *disparition de la dernière goutte* de liquide, repérées par les ruptures de pente sur les courbes d'analyse thermique.

On reporte ces deux valeurs de température en fonction de la fraction x_A en or. On obtient la courbe ci-dessous.



Le diagramme présente un fuseau, à l'intérieur duquel le système est diphasé : liquide + solide.

Les courbes délimitant ce domaine diphasé et constituant le fuseau s'appellent :

- le **Solidus** : symbolise la disparition de la dernière goutte de liquide
- le **Liquidus** : symbolise la disparition du dernier grain de solide

2.2. Lecture du diagramme : températures de changement d'état et composition des phases

On réfléchit toujours en fixant x_A : la quantité d'or introduite dans le réacteur.

On commence par une lecture « verticale ». On part de l'alliage monophasé (ex : état liquide) et on fait varier la température (ex : on la diminue). C'est exactement de cette manière que l'on procède expérimentalement pour obtenir le diagramme. Il est donc facile de le lire :

- $T > T_{liquidus}$: il n'y a que du liquide, de composition connue x_A
- $T < T_{solidus}$: il n'y a que du solide, de composition connue x_A
- A l'intérieur du fuseau : liquide + solide. Composition ??

Pour trouver la composition de chaque phase, on fixe la température et on procède à une lecture « horizontale » :

- on positionne le point M dont on connaît les coordonnées : (x_A, T)
- on trace une droite horizontale qui coupe le liquidus au point L et le solidus au point S :
 - l'abscisse de S donne x_A^S
 - l'abscisse de L donne x_A^L

C'est le **Théorème de l'horizontale**. On connaît alors complètement la composition du système.

Comme précisé précédemment, connaître les quantités respectives de liquide et de solide n'est pas nécessaire pour connaître la composition, car c'est une information que l'on peut déduire de x_A , x_A^L et x_A^S (calcul pas si simple).

Il est tout de même possible de lire cette information sur le diagramme, ce qui économise un calcul fastidieux. Comme dans le diagramme de Clapeyron d'un corps pur, il est possible d'extraire du diagramme la fraction molaire de la phase liquide $x^l \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n^l}{n_{\text{tot}}}$, via le **Théorème des moments chimiques** : $x^l = \frac{MS}{LS}$.

- Rappeler ce qu'est le diagramme de Clapeyron d'un corps pur pour bien distinguer la différence avec la présente situation

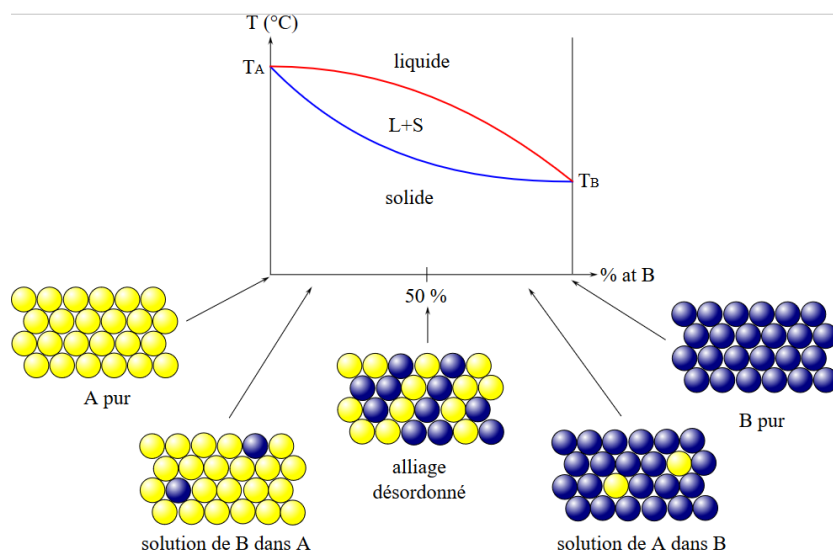
Remarque : Si l'on part d'un alliage homogène or-argent déjà constitué, et que l'on commence à le faire fondre, on remarque que la phase liquide qui apparaît est enrichie en métal qui fond le plus facilement.

ATTENTION : bien que conforme à l'intuition, cette « règle » n'a rien de général (cf. le cas or-cuivre ci-après)

- On récupère un alliage or-argent, et l'on souhaite le purifier pour obtenir de l'or pur. Proposer un protocole.

2.3. Structure de l'alliage à l'échelle microscopique

Comme stipulé dans l'introduction, il n'est pas au programme de connaître l'état microscopique d'un alliage. En parler un peu permettra de comprendre les différences entre les différents diagrammes au programme.



Un cas similaire au diagramme or-argent est présenté ci-dessus. Pour différentes valeurs de x_B , la structure microscopique du solide est présentée. En partant de $x_B = 0$ et en augmentant la quantité de B , on voit que les atomes de B s'insèrent dans le réseau cristallin de A , et ce quelque soit la quantité de B :

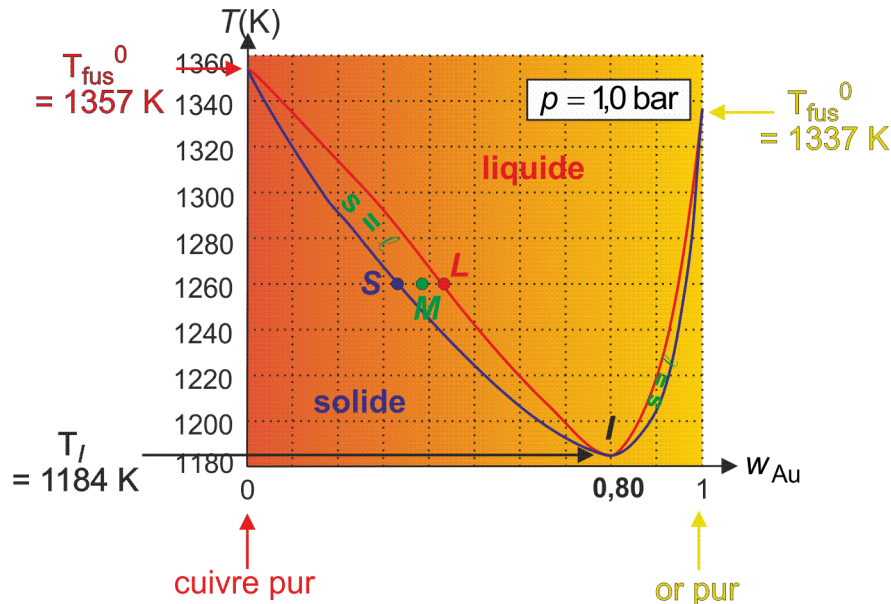
- l'alliage obtenu est homogène (à l'échelle méso, les grandeurs intensives sont uniformes)
- la miscibilité de B et de A est totale

Il existe de nombreuses situations, plus complexes que celle-ci. On peut imaginer par exemple que B soit miscible dans A seulement en faible proportion. Alors, si on met trop de B , lors de la solidification on obtiendra un alliage non-homogène. Il y aura deux phases solides : l'une sera un alliage $A+B$, et l'autre sera du B pur.

On étudiera plus loin l'autre cas extrême : A et B seront de miscibilité nulle. Les atomes de l'un ne viendront pas s'insérer dans le réseau de l'autre, mais on trouvera des grains purs en A à côté de grains purs en B .

3. Diagrammes binaires $T(x_A)$ à deux fuseaux : point indifférent

On étudie ici encore le cas de deux phases solides totalement miscibles : le cas or-cuivre. Voici le diagramme :



Observations :

On remarque plusieurs différences avec le diagramme précédent :

- il existe deux fuseaux séparés par un point I nommé **point indifférent**
- au point I , le liquidus et le solidus se rejoignent et sont toutes deux minimales
- l'ajout d'or au cuivre fait baisser la température de fusion et l'inverse est également vrai !

NB : Le point indifférent peut correspondre à un maximum, mais c'est plus rare.

Propriétés du point indifférent

- d'après le théorème de l'horizontal :
 - $x_A^l = x_A$ à tout instant au cours du changement d'état
 - $x_A^s = x_A$ à tout instant au cours du changement d'état
- un alliage réalisé avec $x_{Au} = x_I$ possède la même courbe thermique qu'un corps pur (palier)

NB : au point indifférent, c'est l'égalité $x_A^l = x_A^s$ du système diphasé qui réduit la variance à $v = 0$ et implique un palier de température.

NB : On notera qu'on ne peut pas obtenir de l'or pur si la teneur initiale en or de l'alliage est inférieure à celle du point indifférent. Idem pour l'obtention de cuivre pur si l'on se trouve à droite du point I .

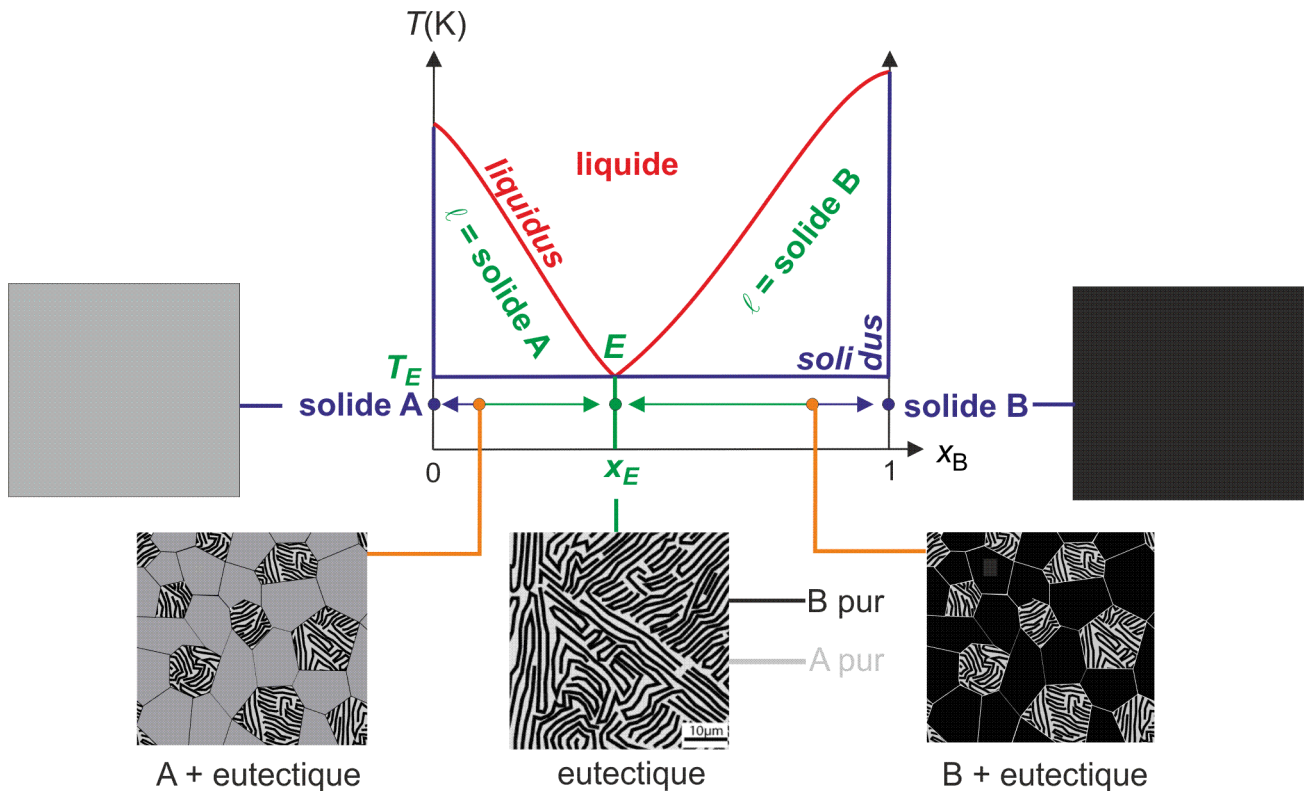
Application possible : (j'imagine, je n'ai rien trouvé sur le web ou dans mes livres)

L'alliage obtenu au point indifférent possède la plus petite température de fusion possible. Cela peut être utilisé en soudure, car il est intéressant de pouvoir faire fondre le solide sans trop chauffer : dispositif plus simple et moins coûteux. En outre, lors de la solidification de la soudure, le solide obtenu sera de même composition en tout point.

4. Diagrammes binaires de solides non-miscibles : point eutectique

4.1. Point eutectique et courbe d'analyse thermique

Prenons l'exemple de l'alliage Argent-Cuivre. Ces deux métaux sont peu miscibles. En première approximation, on peut considérer qu'ils sont totalement non-miscibles. Voici le diagramme binaire approché de cet alliage :



Observations :

- Le Solidus est horizontal pour toute fraction de solide B , sauf en $x_B = 0$ et $x_B = 1$
- Il y a deux fuseaux, à base triangulaire
- Le Liquidus et le Solidus se rejoignent en un point E appelé **eutectique**
- Si $x_B < x_E$, lors du refroidissement, le solide A commence à se former seul : le système est diphasé
- Si $x_B > x_E$, c'est l'inverse, c'est le solide B qui commence à se former seul : système encore diphasé
- Dans tous les cas : à T_E le système est triphasé : liquide, solide A et solide B

➤ Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique pour plusieurs valeurs de x_B

Interprétations :

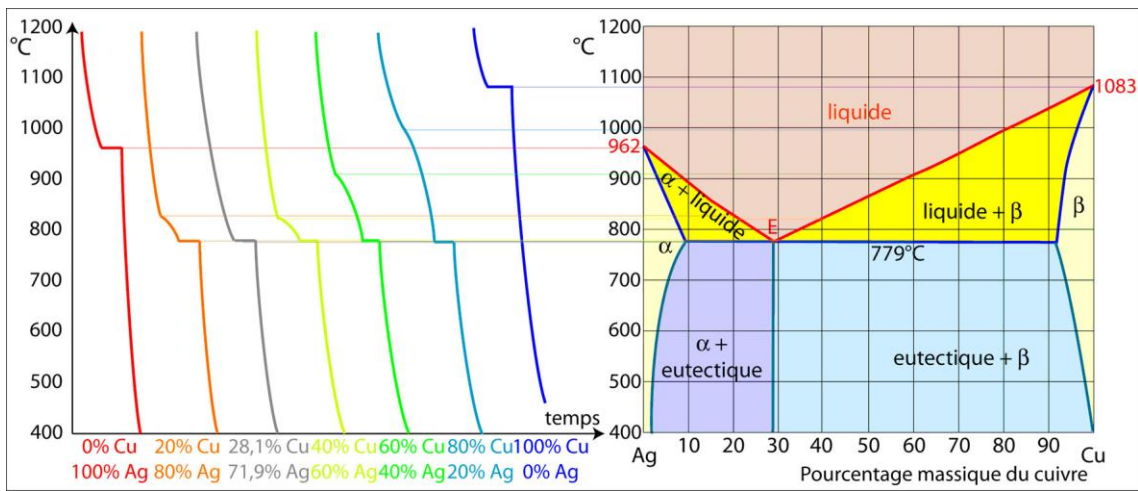
- Le Solidus est horizontal car le système est triphasé lors de l'apparition de la première goutte de liquide : le système est invariant, la température est donc nécessairement fixée
- A l'intérieur des fuseaux, le Théorème de l'horizontal donne la composition de la phase liquide et celle de la phase solide : cette dernière est nécessairement pure étant donné l'allure du solidus

Propriétés du point eutectique

La courbe d'analyse thermique est identique à celle d'un corps pur (palier).

Au cours du refroidissement, la phase liquide reste de composition identique $x_B^l = x_E$. Idem pour la phase solide.

En réalité l'argent et le cuivre sont un peu miscibles, ce qui complique un peu le diagramme binaire (hors programme), cf. ci-dessous.



4.2. Applications de l'eutectique

Comme pour le point indifférent présenté précédemment, on remarque qu'en se plaçant à l'eutectique $x_B = x_E$, la température de fusion du solide est la plus basse possible. C'est cet abaissement qui est en général recherché.

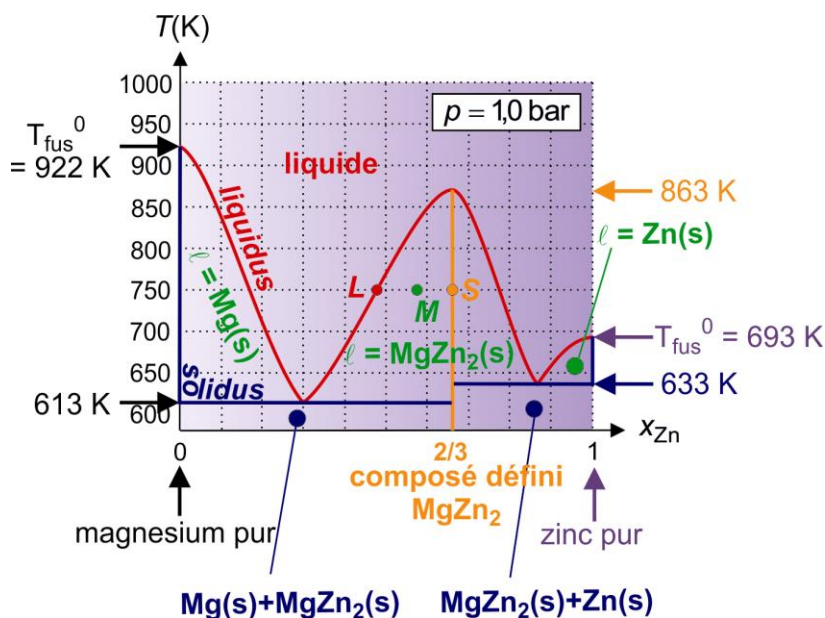
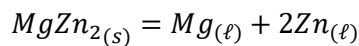
- Salage des routes : on ajoute $NaCl$ dans l'eau, cela provoque une baisse de la température de fusion du mélange ($-21^\circ C$)
- Eau-glycérol : antigel radiateur voiture ou lave vitre
- Soudure plomb étain : basse température de fusion à $200^\circ C$

4.3. Eutectique avec composé défini

Pour une *stœchiométrie bien précise*, les deux phases solides non-miscibles le deviennent et forment un *composé défini*. Dans le cas de l'alliage Magnésium-Zinc ci-dessous, ce composé défini apparaît pour $x_{Zn} = 2/3$.

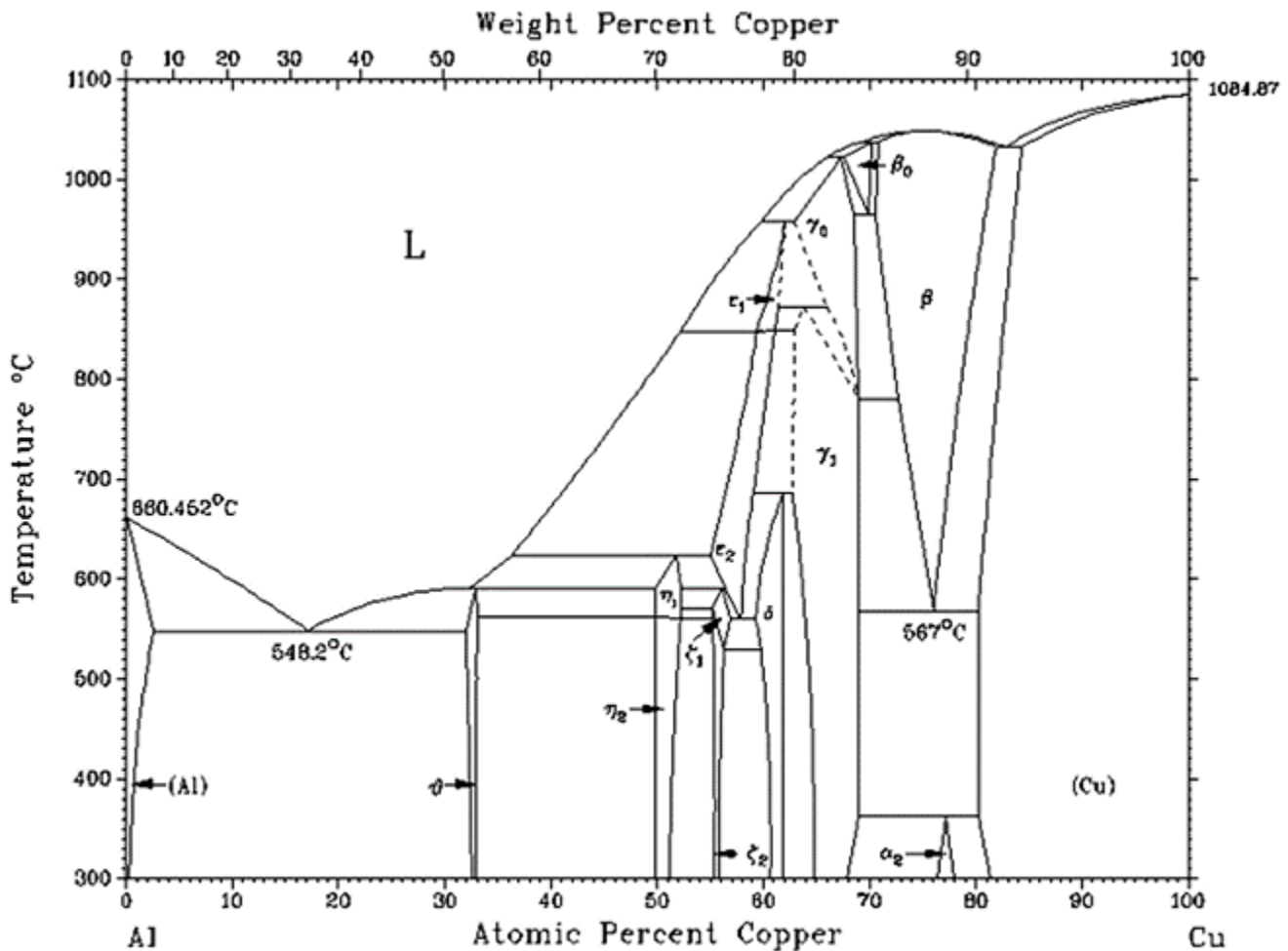
Propriétés du composé défini (ici $MgZn_2(s)$)

Il se comporte comme un corps pur, sauf que les atomes de Zn et de Mg se séparent lors de la fusion de $MgZn_2(s)$



La lecture du diagramme se fait comme au paragraphe précédent. Le Théorème de l'horizontal s'applique comme avant, en traitant le composé défini comme s'il était un corps pur.

Ce à quoi vous avez échappé



5. Exemples d'applications des alliages métalliques

Ci-après quelques exemples (en vrac) d'utilisation des alliages.

- MCrAl : métal + chrome + aluminium + parfois de l'yttrium (MCrAlY), *alliages réputés pour leur bonne tenue mécanique et résistance à la corrosion à haute température*

FeCrAl : fer + chrome + aluminium

NiCrAl : nickel + chrome + aluminium

- Les alliages présentant de *faibles coefficients de dilatation* : Invar (36 % de nickel, 0,4 % de manganèse, 0,1 % de carbone, 63,5 % de fer), *dix fois moins dilatable que le fer*

- Les alliages du **cuivre** :

bronze : cuivre + étain, l'airain est l'ancien nom du bronze

laiton : cuivre + zinc

billon : cuivre + argent, utilisé principalement pour frapper des monnaies de faible valeur

- TA6V : titane + 6 % aluminium + 4 % vanadium, très utilisé dans l'industrie aéronautique

- et en fin... **l'acier** = fer + carbone

La teneur en carbone a une influence considérable (et assez complexe) sur les propriétés de l'acier : en dessous de 0,008 %, l'alliage est plutôt malléable et on parle de « fer » ; au-delà de 2,1 %, on entre dans le domaine de l'eutectique fer/carbure de fer ou bien fer/graphite, ce qui modifie profondément la température de fusion et les propriétés mécaniques de l'alliage, et l'on parle de fonte.

Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la dureté de l'alliage et à diminuer son allongement à la rupture ; on parle d'aciers « doux, mi-doux, mi-durs, durs ou extra-durs » selon la "classification traditionnelle".

