

## Les solutions solides et les diagrammes d'équilibre binaires

### 1. Les solutions solides

#### a. Description

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 ou limitées.

Le cuivre et le nickel se mélangent en toute proportion. On a une solution solide de substitution primaire unique notée sssp.

sssp



Le plomb et l'étain se mélangent l'un dans l'autre mais atteignent une limite de saturation. On a donc 2 solutions solides primaires notées sssp1 et sssp2. Au-delà de la saturation, on a un mélange des 2 solutions solides sssp1 et sssp2.



Le nickel et le titane se mélangent mais cette fois-ci nous avons en plus des sssp1 et sssp2, 3 solutions solides secondaires ssss1, ssss2 et ssss3. On aura donc la possibilité de mélanges de solutions sssp1 et ssss1, ssss1 et ssss2, ssss2 et ssss3, ssss3 et sssp2.



#### b. Nature des solutions solides de substitution primaires

Les atomes sont répartis au hasard. Leur existence implique évidemment qu'un atome ne soit pas nettement plus petit que l'autre sinon on aurait des solutions solides d'insertion. C'est le cas pour le carbone ou l'azote dans le fer.

La largeur des solutions solides de substitution primaires suit les règles empiriques de Hume-Rothery :

- Les atomes suivent le même réseau cristallin
- Ils ont des rayons atomiques voisins, en tout cas qui ne diffèrent pas de plus de 15 %
- Leur environnement électronique est voisin, typiquement l'électronégativité.

C'est le cas pour le cuivre et le nickel :

|        | Réseau cristallin | Rayon atomique en nm | Electronégativité Pauling |
|--------|-------------------|----------------------|---------------------------|
| Cuivre | cfc               | 0,128                | 1,9                       |
| Nickel | cfc               | 0,125                | 1,8                       |

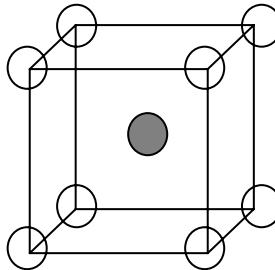
Par contre, pour le cuivre et le zinc :

|        | Réseau cristallin | Rayon atomique en nm | Electronégativité Pauling |
|--------|-------------------|----------------------|---------------------------|
| Cuivre | cfc               | 0,128                | 1,9                       |
| Zinc   | hc                | 0,133                | 1,6                       |

Cependant, le zinc est plus soluble dans le cuivre que l'inverse. La solution solide de substitution primaire du zinc dans le cuivre est soluble jusqu'à 30 %. Le cuivre est par contre très peu soluble dans le zinc. Cela s'explique par le fait que le zinc a une valence de +II et forme des ions  $\text{Zn}^{2+}$  plus petits que les ceux du cuivre dont la valence est +I et dont les ions sont donc  $\text{Cu}^+$ .

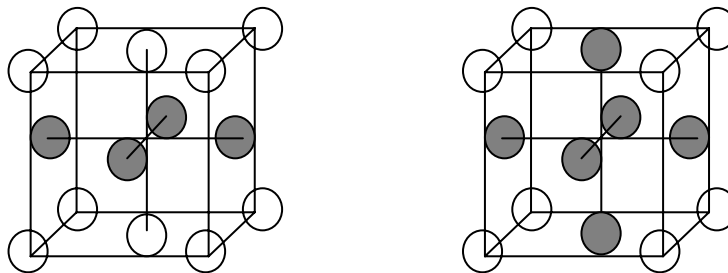
### c. Les solutions solides secondaires

On notera qu'il existe des solutions solides secondaires plus ou moins ordonnées. Certaines sont appelées des surstructures. C'est le cas du laiton  $\beta'$  qui est analogue à un réseau cubique centré :



Le cuivre aux sommets et le zinc au centre (ou le contraire) conduit à un composé de formule stœchiométrique  $\text{CuZn}$ .

On aura de façon analogue des solutions solides secondaires or-cuivre :



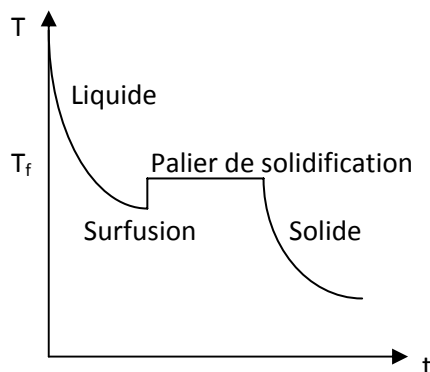
Il s'agit des composés  $\text{AuCu}$  et  $\text{AuCu}_3$ .

On définit aussi des composés électroniques de concentration électronique  $3/2$ ,  $7/4$  et  $21/13$ . Typiquement, on a des laitons  $\text{CuZn}$   $c_e = \frac{1+2}{2}$ ,  $\text{CuZn}_3$   $c_e = \frac{1+2 \times 3}{4}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$   $c_e = \frac{5+2 \times 8}{13}$ .

## 2. Refroidissement des liquides et changement d'état

### a. Le cas d'un corps pur

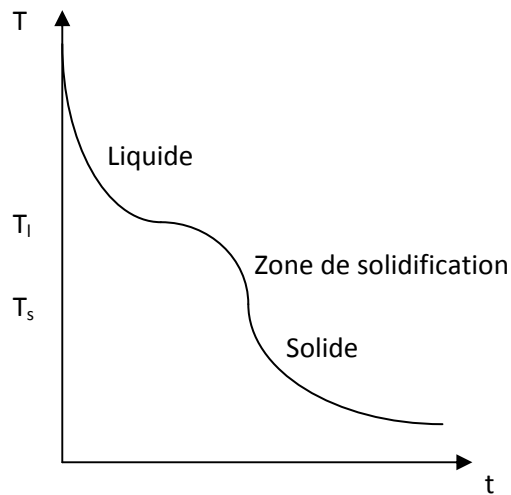
L'allure de la courbe de refroidissement est la suivante :



Le liquide se refroidit en suivant la loi de Newton. Le solide en fait de même. Il y a un phénomène de surfusion qui sera expliqué par la germination et croissance puis un palier de solidification à  $T_f$  caractéristique du corps pur.

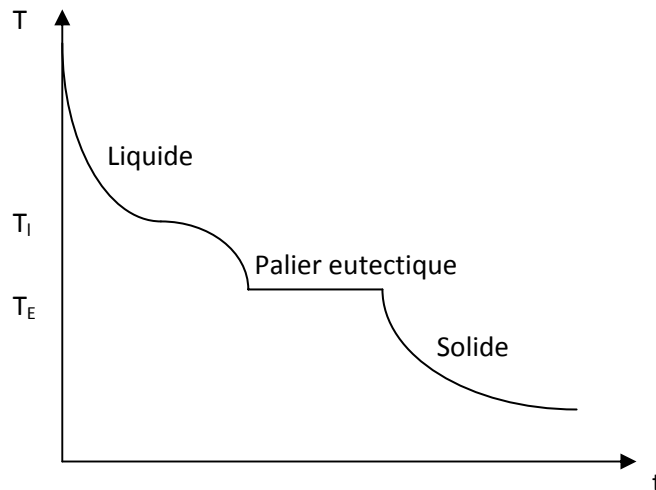
**b. Le cas d'un alliage**

La courbe de refroidissement ne présente plus de palier de solidification. Elle se fait entre 2 températures appelée  $T$  du liquidus et  $T$  du solidus.



**c. Les cas spéciaux par exemple avec eutectique**

Pour certains alliages présentant un eutectique, on va avoir un début de solidification pour une température correspondant au liquidus puis un palier eutectique de température caractéristique. Le palier sera d'autant plus long que l'alliage aura la composition eutectique. Dans ce cas, la température du liquidus se confond avec celle de l'eutectique.

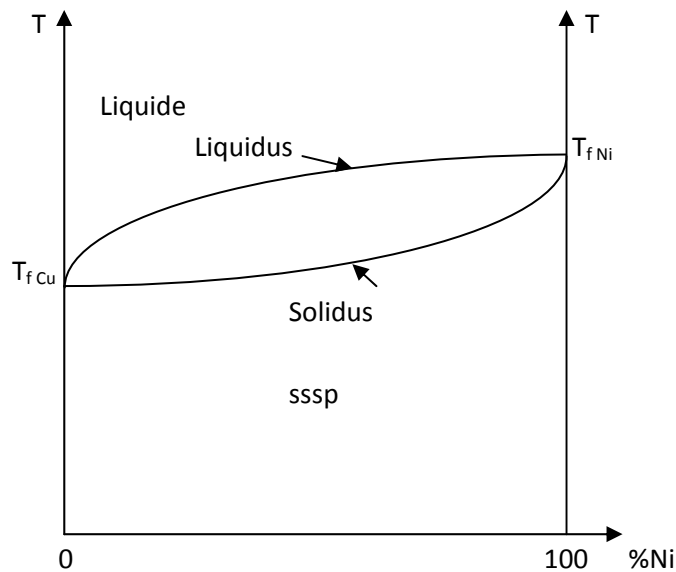


**3. Les diagrammes d'équilibre**

**a. Diagramme à un fuseau**

Considérons 2 métaux purs et des alliages de ces 2 métaux dans diverses proportions. A l'exemple du cuivre et du nickel, ils ne forment qu'une solution solide unique de substitution primaire.

Si l'on place dans un graphique l'ensemble des températures correspondants aux températures du liquidus et du solidus pour les diverses proportions considérées, on obtient :



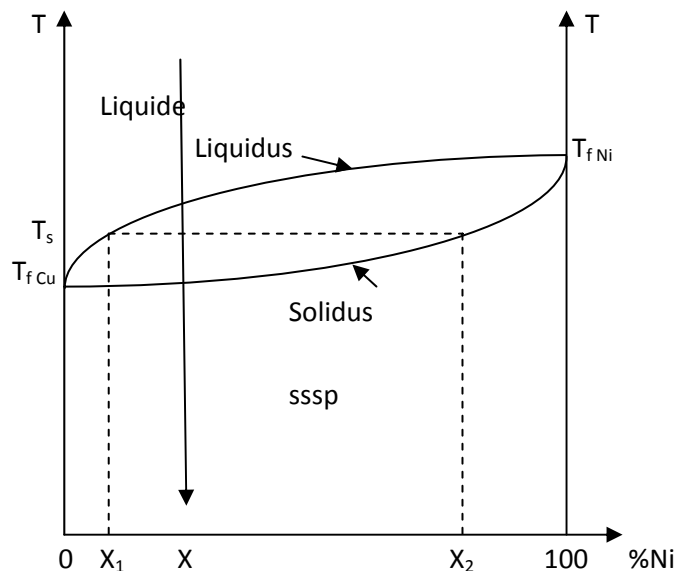
#### b. Interprétation du diagramme

Pour un alliage de concentration X en Ni, on a :

- Au-dessus du liquidus, on a 100 % liquide.
- Au-dessus du solidus, on a 100 % solution solide de substitution primaire.

Entre les 2, on a du liquide et du solide :

- La **règle de l'horizontale** indique que l'on a, à une certaine température  $T_s$ , du liquide à la concentration  $X_1$  en Ni et du solide à la concentration  $X_2$  en Ni.



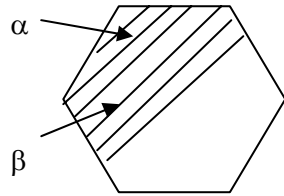
- La **règle des segments inverses** donne les proportions respectives **avec les pourcentages massiques** impérativement :

$$\% \text{ liquide à } X_1\% \text{ en Ni} = \frac{X_2 - X}{X_2 - X_1} \times 100$$

$$\% \text{ solide à } X_2\% \text{ en Ni} = \frac{X - X_1}{X_2 - X_1} \times 100$$

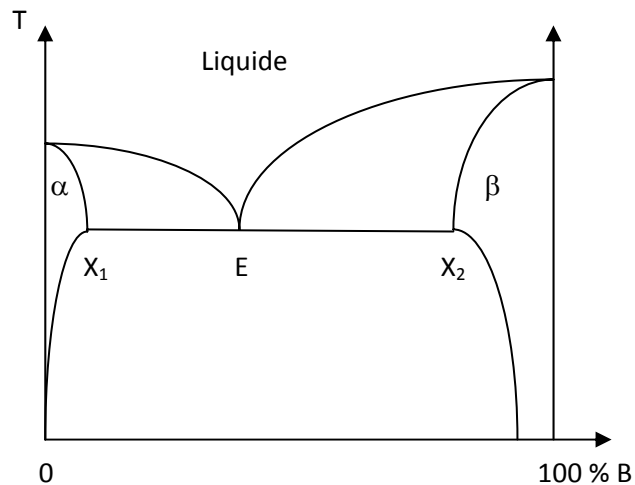
### c. Les diagrammes avec eutectique

Eutectique signifie qui fond bien. Il s'agit d'un constituant micrographique facilement reconnaissable de structure lamellaire qui associe 2 phases dont l'aspect est du type :



Il se solidifie à une température palier dont la durée est proportionnelle à la quantité d'eutectique par rapport à la présence éventuelle d'un autre constituant. C'est le diagramme de Tammann vu en TP.

La forme du diagramme est donc la suivante :



Un alliage 100 % eutectique comporte  $\% \alpha = \frac{X_2 - E}{X_2 - X_1} \times 100$  et  $\% \beta = \frac{E - X_1}{X_2 - X_1} \times 100$ .

Un alliage ayant un pourcentage X de B inférieur à celui de l'eutectique comporte 2 constituants micrographiques α et E avec  $\% \alpha = \frac{E - X}{E - X_1} \times 100$  et  $\% E = \frac{X - X_1}{E - X_1} \times 100$ . Il est appelé hypoeutectique.

Les phases sont α et β avec  $\% \alpha = \frac{X_2 - X}{X_2 - X_1} \times 100$  et  $\% \beta = \frac{X - X_1}{X_2 - X_1} \times 100$ .

Un alliage hypereutectique a u pourcentage X de B supérieur à l'alliage eutectique d'où les constituants sont E et β avec  $\% E = \frac{X_2 - X}{X_2 - E} \times 100$ .