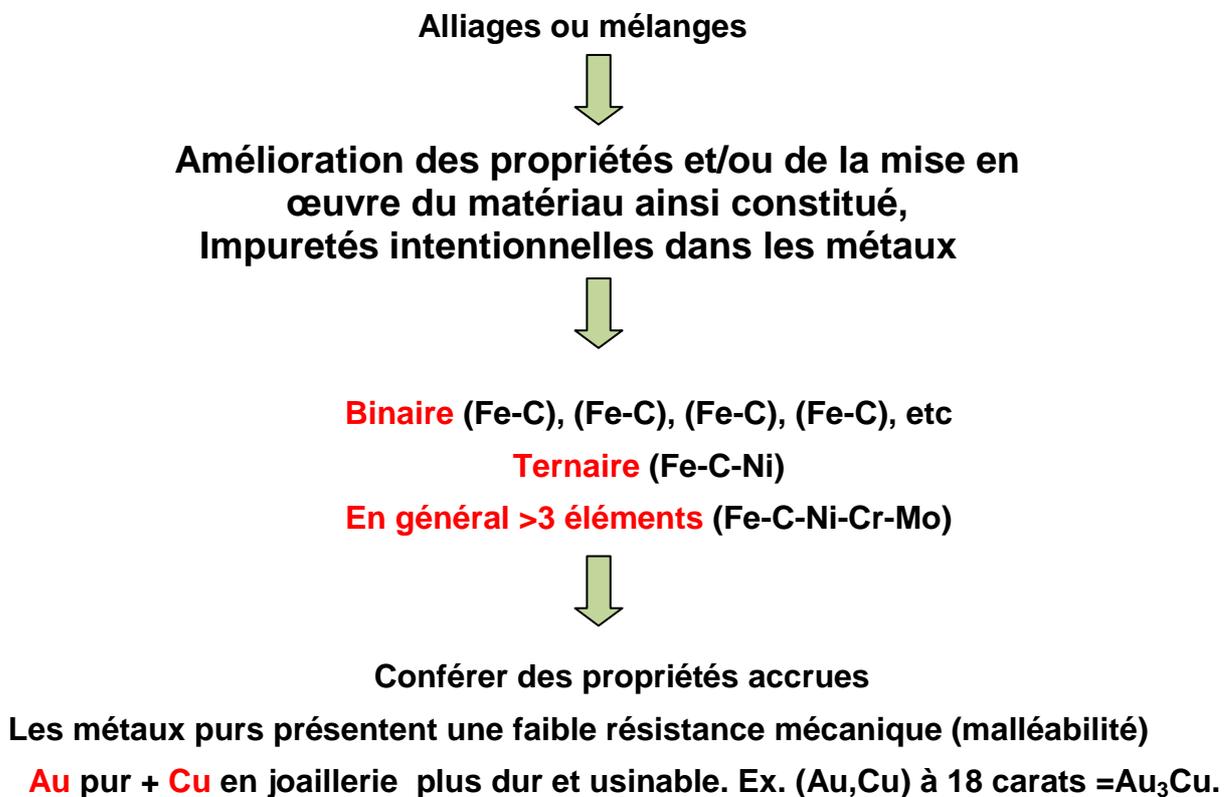


## Chapitre IV : Les Solutions solides

### 4.1. Introduction

Les métaux purs sont très rarement utilisés dans les constructions industrielles car ils présentent souvent des caractéristiques mécaniques très limitées, et la plupart des matériaux de construction sont constitués de différents éléments. Lorsque ces éléments ne sont que partiellement miscibles, le matériau est constitué de plusieurs phases de structures cristallines et de compositions différentes. Il en résulte une influence très importante sur les caractéristiques mécaniques du matériau et son comportement.



### 4.2. Règle de phase (ou relation de Gibbs)

Un alliage métallique contient :

- Eléments purs
  - Solutions solides : solvant+soluté
    - Primaires ou terminales
    - Secondaires ou intermédiaires
  - Composés intermétalliques
  - Précipités
- } → Phases intermédiaires

Variables  
Ou ddl

$$V = C + n - \varphi$$

Eléments  
Binaires: 2, ternaire: 3 etc.

Facteurs physiques  
(Température, pression)

$$V = 2 + 1 - \varphi$$

Variance du système	Phases	États du système
Bivariant: $V = 2$	$\varphi = 1$	Composition et température varient
Monovariant: $V = 1$	$\varphi = 2$	1 seule variable (comp. ou temp.)
Invariant: $V = 0$	$\varphi = 3$	Point d'équilibre en comp. et temp.

### 4.3. Les Solutions Solides

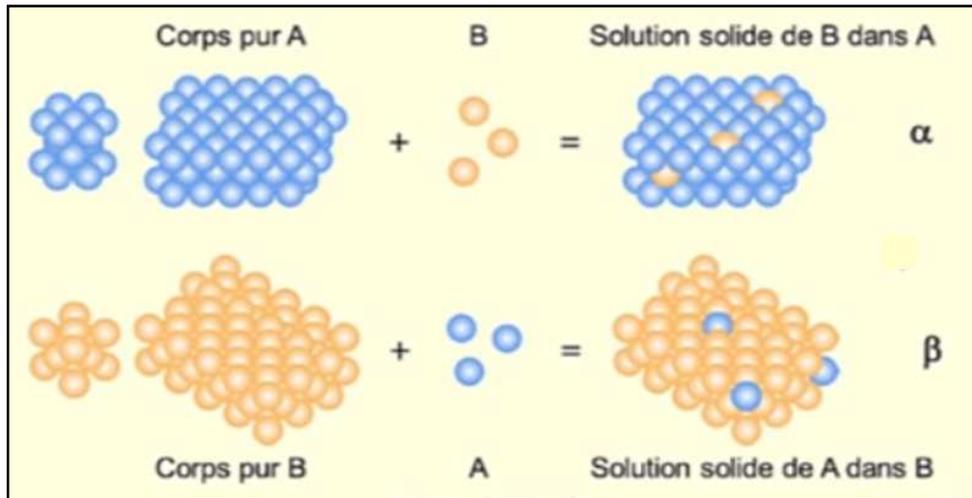
Les solutions solides sont des agrégats, chimiquement homogènes, résultant de l'addition d'un ou de plusieurs éléments étrangers (éléments d'alliage) dans un métal pur lorsque ce dernier est présent en faible teneur dans un alliage. Il s'agit de mélanges intimes à l'échelle atomique dont les atomes du métalloïde ou du métal B peuvent entrer en solution dans le métal A (souvent appelé matrice).

Dans certains cas, les métaux en présence sont miscibles en toute proportion. C'est le cas par exemple de l'or (Au) et de l'argent (Ag) qui forment une solution solide continue. La plupart du temps, il existe une concentration limite (limite de solubilité) en atomes de soluté au delà de laquelle la structure cristalline est modifiée. On observe également des solutions dont l'existence n'est possible que dans un domaine de concentration limité, on dit alors que les constituants forment un composé défini. Les atomes étrangers peuvent entrer en solution avec le métal de base :

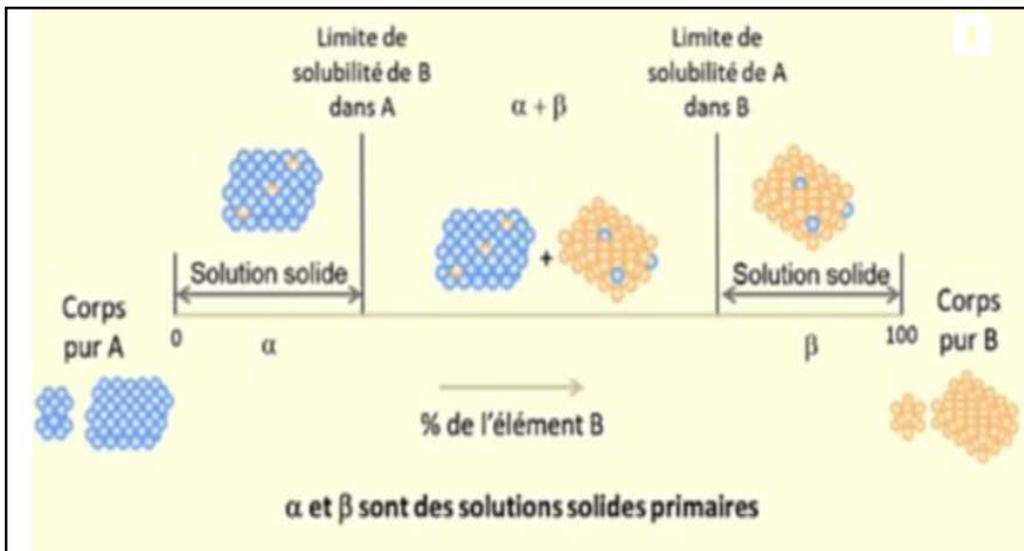
- soit en se substituant à ses atomes, on parle alors de solution solide de substitution,
- soit en se plaçant aux interstices de son réseau, on parle alors de solution solide d'insertion.

### 4.4. Les Solutions Solides Primaires

Sont des solutions solides formées à partir du solvant pur ou du soluté pur. Elles ont évidemment la structure cristallographique du métal pur dont elles dérivent. Si les deux métaux purs ont même structure cristallographique, la solution peut être continue. Les solutions solides primaires sont définies par la limite de solubilité du ou des éléments d'alliages (B) dans le métal de base (A) (**Fig.1**).



**Figure 1 :** Solution solide primaire  
 α Solution solide de B dans A,  
 β Solution solide de A dans B



**Figure 2 :** Solution Solide primaire  
 à une proportion donnée

#### 4.4.1 : Règle de Hume-Rothery

Il existe un certain nombre de règles empiriques appelées règles de **Hume-Rothery** (= règles qui régissent la formation des solutions) qui permettent de juger approximativement de la solubilité maximale mutuelle des éléments. Ces règles prennent en considération la taille des ions qui peuvent former une solution solide et leur structure électronique externe.

##### a) effet de taille :

Cet effet est à relier à la variation d'énergie élastique due à la mise en solution. Si les diamètres atomiques des éléments et diffèrent de plus de 15 %, la solubilité de dans sera très limitée (quelques % atomiques seulement),

### b) effet de l'électronégativité :

L'électronégativité est la capacité d'un atome d'attirer des électrons. La tendance d'un atome à montrer un comportement électronégatif ou électropositif est quantifié en donnant aux éléments un nombre électronégativité. Si les éléments ont des électronégativités très différentes, ils ont tendance à former des liaisons à caractère non métallique (ionique ou covalente), ce qui diminue considérablement la solubilité primaire,

### c) effet de valence :

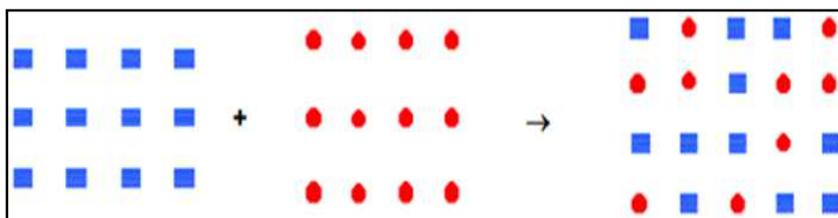
La solubilité mutuelle de deux éléments A et B est relative à leur valence. La solubilité d'un élément de valence élevée est plus forte dans un deuxième élément de valence plus faible, tandis que la solubilité d'un élément de valence faible est moindre dans un élément de valence plus grande.

### d) effet de concentration électronique

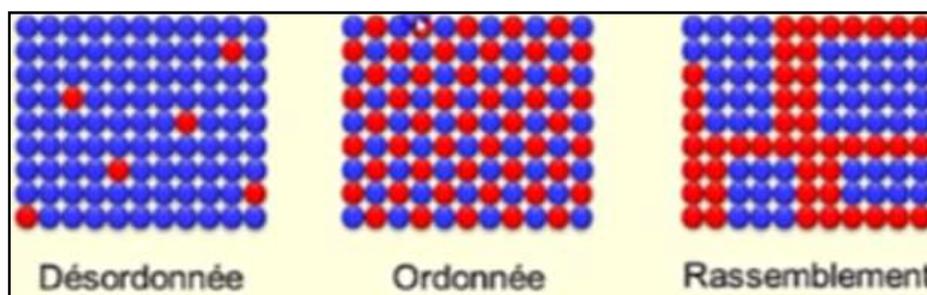
la solubilité limite est gouvernée par la concentration électronique (nombre d'électrons de valence par atomes).

## IV.5. Les Solutions Solides de Substitution

La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution : les atomes étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base. La structure cristalline est en général inchangée mais le paramètre de maille varie avec la concentration en atomes étrangers (**fig.3**). Les atomes de base et de l'élément d'alliage peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dite désordonnée, c'est le cas quand les deux éléments constitutifs sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines). Dans d'autres cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre (solution ordonnée) ou à un rassemblement d'atomes du même type comme cela est indiqué sur la Figure 4.



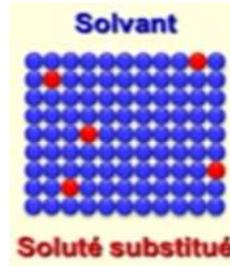
**Figure 3** : Formation d'une solution solide de substitution



**Figure 4** : types des solutions solides de substitution

Plus le rayon  $R_a$  du soluté est proche du  $R_a$  solvant plus la solubilité augmente,

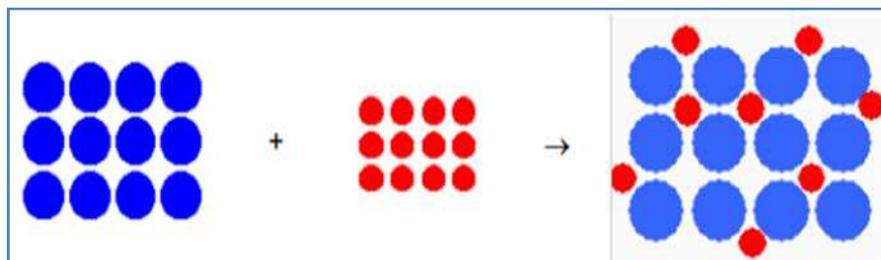
**Ex.** Cu + Zn (laiton) : solvant= Cu, Soluté = Zn  
 max 35 % en masse  
 Cu *cfc* + Zn HC Laiton *cfc*



#### IV.6. Les Solutions Solides d'insertion (ou interstitielles)

Lorsque le rayon atomique de l'élément  $B$  est suffisamment faible, cet élément peut occuper les sites interstitiels de la structure  $A$ . La considération des diamètres atomiques des éléments permet d'indiquer les éléments pouvant entrer en insertion. Les atomes de Carbone, d'Azote, d'Hydrogène, d'Oxygène et de Bore peuvent entrer en insertion dans les réseaux cristallins formés par les métaux. Il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59 % de celui de la matrice  $A$  (**Fig.5**).

Les solutions solides interstitielles sont surtout rencontrées dans les métaux de transition (ou de terres rares, ou d'actinides) (**Fig.6**). Cela est sans doute dû à la facilité de créer une liaison covalente de forte énergie entre les orbitales de valence  $d$  d'un métal de transition et les orbitales  $s$  et  $p$  des atomes légers précités. Les solutions solides interstitielles ont toujours un caractère métallique marqué. Les solutions solides interstitielles peuvent présenter des phénomènes d'ordre: par exemple, le carbone dissous dans le tantale peut s'ordonner pour donner une phase  $Ta_{64}C$



**Figure 5** : Formation d'une solution solide interstitielle

Solution solide d'insertion,  $R_a$  Soluté >  $R_a$  solvant

- Modification des paramètres de mailles par Distorsion du réseau.
- Modification des propriétés physiques, chimique et mécanique.



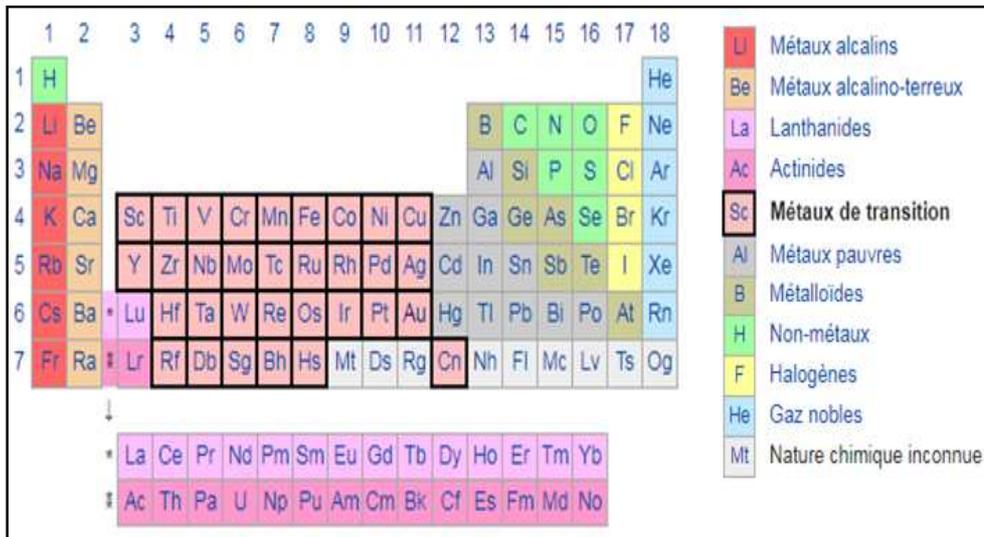


Figure 6 : Distribution des éléments dans le tableau périodique

#### IV.7. Les Solutions Solides Secondaire ou intermédiaires

Quand les deux types d'atomes métalliques *A* et *B* sont de tailles très différentes, ils ont tendance à former des composés ordonnés dont le domaine de composition est souvent très étroit. Le domaine d'existence de ces phases intermédiaires évoquées précédemment est compris entre deux valeurs limites de la concentration en élément d'addition. Lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné, on parle de composé intermétallique ou composé défini. Ces composés ne sont généralement stables que sur des domaines de concentration beaucoup plus étroits que les solutions solides intermédiaires désordonnées. Aussi, peut-on les qualifier de composés stoechiométriques bien que l'écart à la stoechiométrie soit parfois très important. Suivant les cas, ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Ce caractère décroît quand on passe des solutions solides intermédiaires aux composés intermétalliques à caractère plus ou moins covalent (ou ionique). Approximativement, on peut classer les phases intermédiaires en plusieurs ensembles : solutions solides ordonnées, désordonnées (ou à faible énergie de mise en ordre), composé intermétalliques ordonnés.

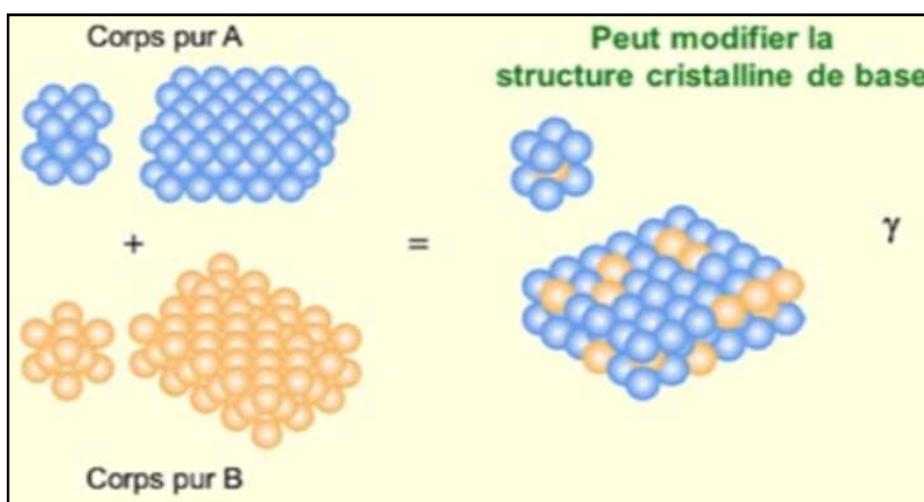
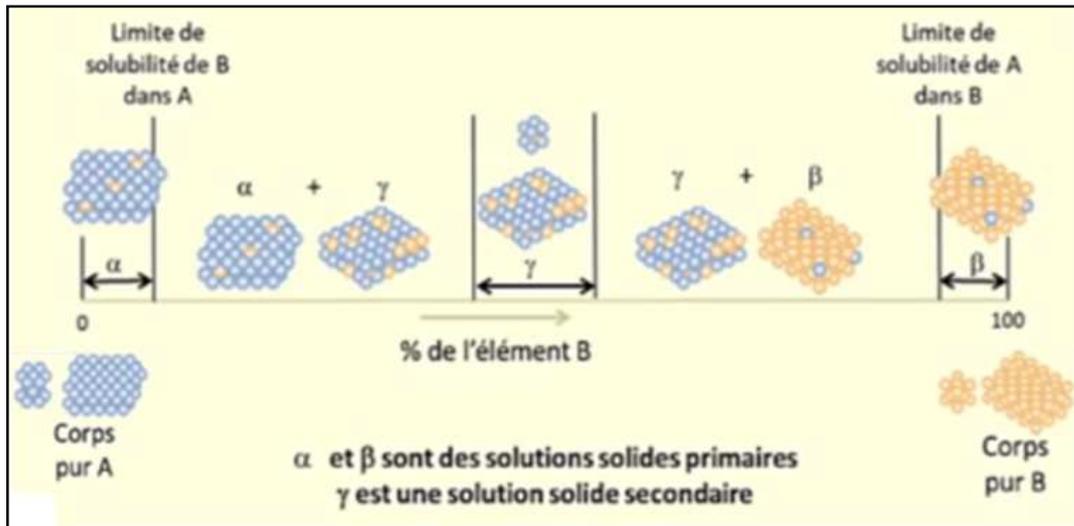


Figure 7 : Solution solide intermédiaire

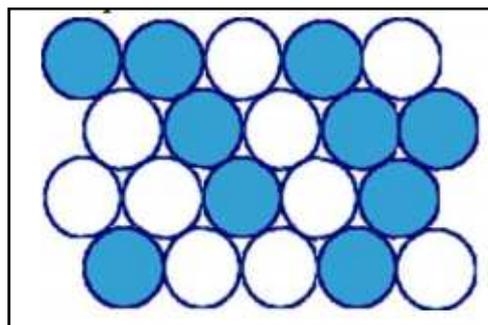


**Figure 8 :** Solution Solide secondaire à une proportion donnée

### A) Solutions ordonnées et désordonnées :

Les phases intermédiaires peuvent être désordonnées ou ordonnées, Dans les solutions désordonnées (Fig.9), les sites de A occupés par des atomes de B sont répartis au hasard. A l'opposé, dans les solutions ordonnées (Fig.10), les atomes de soluté B sont répartis de façon régulière.

Une solution solide est désordonnée si la probabilité de trouver un atome A en un site donné ne dépend pas de la nature des atomes occupant les sites voisins. Dans ce cas, les deux éléments en présence doivent être équivalents. Les solutions sont rarement idéalement désordonnées.



**Figure 9 :** Représentation schématique en 2 dimensions d'une solution solide (HC) désordonnée

Une solution solide est complètement ordonnée si chaque type d'atome correspond un type de site donné. Dans ce cas, les liaisons entre les atomes des deux éléments sont énergétiquement favorisées par rapport aux liaisons entre atomes de même type. A haute température, l'ordre sera détruit par l'agitation thermique qui provoque un brassage permanent des atomes sur les divers sites.

La structure ordonnée disparaît à partir d'une température critique  $T_c$  (température de transformation ordre-désordre). Les phénomènes d'ordre se rencontrent aussi bien dans les solutions de substitution que d'insertion [12]. La figure I-5 donne quelques exemples de structures ordonnées.

Ex : Alliage Au-Cu à 50% (concentration atomique).

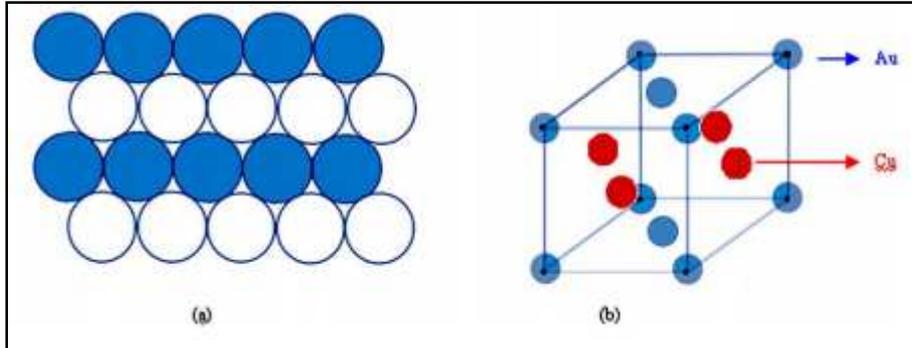


Figure 10 : Représentation schématique d'une solution solide ordonnée.

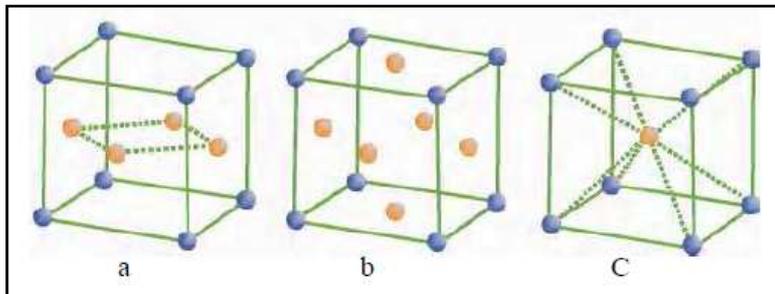


Figure 11 : Représentation de quelques structures ordonnées

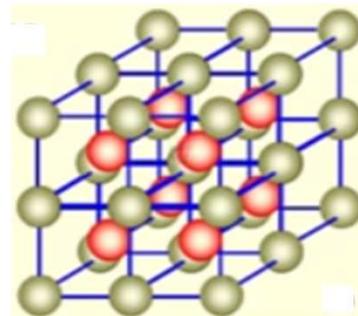
### B) Composés intermétalliques ordonnés (Composés définis)

Entre le domaine des compositions chimiques des solutions solides primaires de A dans B et de B dans A, on peut distinguer les solutions solides intermédiaires et les composés intermétalliques. Les solutions solides intermédiaires sont des solutions solides qui possèdent une structure cristalline différente de celles des métaux de base à partir desquels elles se forment (Fig. 12). Les composés intermétalliques sont des phases à l'état ordonné et sont généralement stables sur un domaine de composition chimique étroit.

#### Figure 12 : Représentation schématique du **CuZn**

Le laiton  $\text{Cu}_{(1)}\text{Zn}_{(1)}$  : Composé intermétallique

- 50% Cu / 50% Zn en atomes
- Cu **cfc** et Zn Hc  $\implies$  CuZn **cc**



On distingue généralement pour les composés intermétalliques :

- Les composés électroniques (phases de Hume-Rothery) : La concentration électronique (le nombre d'électron sur le nombre d'atomes) caractérise les composés de Hume-Rothery. Les valeurs de ces concentrations sont  $7/4$ ,  $21/13$  et  $3/2$  tels que :  $CuZn\beta$ ,  $Cu_3Al$  ou  $Cu_5Sn$ .
- Les phases de Laves : du type  $AB_2$  ordonné ou le rapport des rayons atomiques  $R_A/R_B$  est souvent voisin de 1.2 et qui peuvent se présenter sous trois formes:  $MgZn_2$  (hexagonal),  $MgCu_2$  (cubique),  $CuAl_2$  ou  $MgNi_2$  (hexagonal).
- les phases  $\sigma$  : qui apparaissent dans de nombreux alliages de métaux de transition par exemple autour de la composition équiatomique dans le diagramme ( $Fe-Cr$ ) sont souvent considérées comme appartenant à cette catégorie. Elle possède une structure très complexe et comporte 30 atomes par maille.
- Composés semi-métalliques: ces composés se forment par alliage d'un métal A avec un élément du sous-groupe B du tableau périodique. La différence d'électronégativité entre les éléments de l'alliage fait que la liaison qui en résulte entre l'élément A et l'élément B du groupe IV B, V B IV B a un caractère non métallique, limitant ainsi le domaine de stabilité du composé. La dureté de ces phases est élevée ce qui les rend très fragiles. On distingue :
  - ✓ Composés interstitiels: sont formés d'un métal A dans le quel un des éléments suivants C, N, H, O et B se trouve en insertion dans son réseau de base
  - ✓ Composés de Haag: ces composés sont tels que le rapport du rayon du métal  $R_m$  de base et le rayon de l'élément en insertion  $R_i/R_m < 0.59$ .
  - ✓ Carbures complexes: la rapport  $R_i/R_m$  dans ce cas  $> 0.59$ , la règle de Haag n'est plus vérifiée et la structure devient plus complexe

**Exemple de composé intermétallique :**

▪ Cémentite  $Fe_3C$  maille orthorhombique  
à 6,67% en masse et 25% en atome de C.

▪ Combinaison très dure ( $H_v = 800$ )

Mais très fragile  $A = 0\%$ .

▪ Très bonne tenue à l'abrasion et à l'érosion

