

Thème 1 : Cristallographie

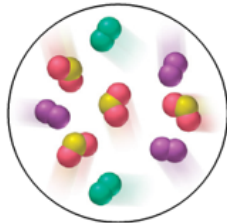
Chapitre 3 : Cristaux métalliques

Les alliages

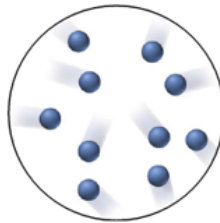
Rappels

Mélanges

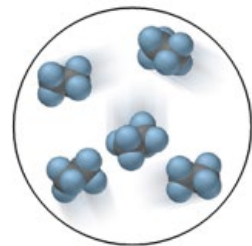
Dans la nature, la matière se présente généralement sous forme de mélanges. L'air, l'eau de mer, le sol et les organismes sont tous des mélanges complexes d'éléments et de composés.



mélange



élément



composé

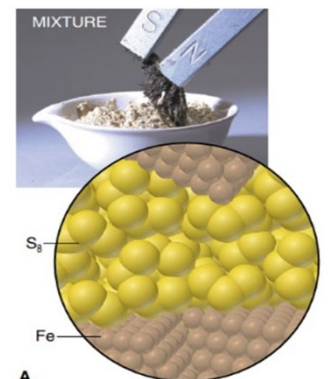
Les mélanges diffèrent des composés de deux façons principales :

1. Les proportions des composants peuvent varier.
2. Les composants peuvent être séparés par des moyens physiques.

La différence entre un mélange et un composé est bien illustrée en utilisant le fer et le soufre comme composants :

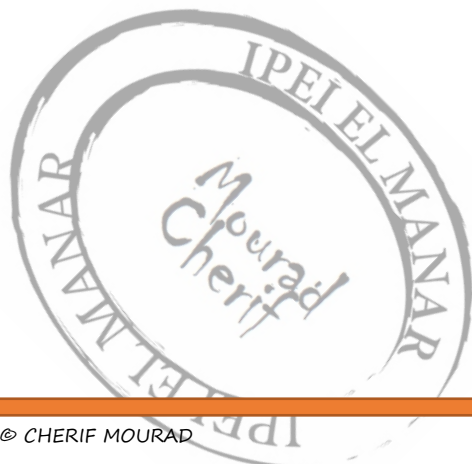
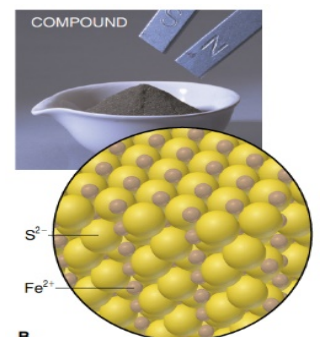
Toute proportion de particules de métal ferreux et de soufre en poudre forme un mélange.

Le fer peut être séparé du soufre avec un aimant.



Mais si nous chauffons fortement le récipient, les composants se combinent en proportions fixes en masse pour former le composé sulfure de fer(II) (FeS).

L'aimant ne peut plus enlever le fer car il existe sous forme d'ions Fe^{2+} chimiquement liés aux ions S^{2-} .



Grandeurs exprimant la composition d'un mélange

La quantité d'un constituant dans un mélange s'exprime au moyen de grandeurs de composition chimique dont les principales sont :

Fractions molaires

$$x_i^{sd} = \frac{n_i^{sd}}{\sum_k n_k^{sd}} \quad \sum_i x_i^{sd} = 1 \quad (\text{si mélange homogène})$$

Exemple : En mélangeant n_A mol de A et n_B mol de B, nous avons obtenu une seule phase solide. Quelle est la composition de A dans ce mélange.

$$x_A^{sd} = \frac{n_A^{sd}}{n_A^{sd} + n_B^{sd}}$$

Déduire alors la composition de B dans ce mélange.

Mélange homogène :

$$x_A^{sd} + x_B^{sd} = 1 \longrightarrow x_B^{sd} = 1 - x_A^{sd}$$

Fractions massiques : fractions pondérales

La fraction massique du constituant "i" est définie par :

$$w_i^{sd} = \frac{m_i^{sd}}{\sum_k m_k^{sd}} \quad \sum_i w_i^{sd} = 1 \quad (\text{si le mélange est homogène})$$

Conversions : fraction molaire-fraction massique

Un mélange solide homogène formé de deux constituants A et B de composition $x_A=0,30$. Trouver sa fraction pondérale en A.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de mélange} &\longrightarrow n_A = 0,3 \text{ mol de A} \longrightarrow m_A = 0,3 \times M_A \\ &\longrightarrow n_B = 0,7 \text{ mol de B} \longrightarrow m_B = 0,7 \times M_B \end{aligned}$$

$$w_A^{sd} = \frac{m_A^{sd}}{m_A^{sd} + m_B^{sd}}$$

Conversions : fraction massique-fraction molaire

Un mélange solide homogène formé de deux constituants A et B de composition $w_A=0,30$. Trouver sa fraction molaire en A.

$$\begin{aligned} 100 \text{ g de mélange} &\longrightarrow m_A = 30 \text{ g de A} \longrightarrow n_A = m_A / M_A \\ &\longrightarrow m_B = 70 \text{ g de B} \longrightarrow n_B = m_B / M_B \end{aligned}$$

$$x_A^{sd} = \frac{n_A^{sd}}{n_A^{sd} + n_B^{sd}}$$



Les alliages

Un alliage est un matériau qui contient plus d'un élément et possède les propriétés caractéristiques d'un métal. L'alliage des métaux est d'une grande importance car c'est l'un des principaux moyens de modifier les propriétés des éléments métalliques purs. Presque toutes les utilisations les plus fréquentes du fer, par exemple, impliquent des compositions d'alliages (par exemple, l'**acier inoxydable**).

Le **bronze** est formé en alliant le cuivre et l'étain, tandis que le **laiton** est un alliage de cuivre et de zinc.

L'or pur est trop mou pour être utilisé en bijouterie, mais les alliages d'or sont beaucoup plus durs.

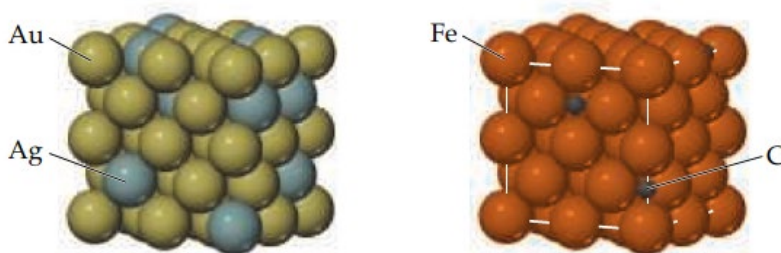
Quelques alliages courants

Nom	Élément principal	Composition typique (en masse)	Propriétés	Utilisations
Laiton jaune	Cuivre	67% Cu, 33% Zn	Ductile	Articles de quincaillerie
Bronze	Cuivre	88% Cu, 12% Sn	Résistant et chimiquement stable à l'air sec	Alliage important pour les premières civilisations
Acier inoxydable	Fer	80.6% Fe, 0.4% C, 18% Cr, 1% Ni	Résiste à la corrosion	Articles culinaires, instruments chirurgicaux

Différents types d'alliages

Les alliages peuvent être divisés en deux catégories : **alliages de substitution** et **alliages interstitiels**.

Les **alliages de substitution** et **d'insertion** sont tous deux des **mélanges homogènes** dans lesquels les composants sont dispersés de manière **aléatoire** et uniformément (figure ci-dessous).



Les solides formant des mélanges homogènes sont appelées **solutions solides**. Lorsque les atomes du soluté dans une solution solide occupent des positions normalement occupé par un atome de solvant, nous avons un alliage de **substitution**. Quand les solutés occupent des positions interstitielles dans les " creux " entre les atomes de solvant, nous avons un **alliage interstitiel**.

a) Les alliages de substitution

Les alliages de substitution sont formés lorsque les deux composants métalliques ont des rayons atomiques et des caractéristiques de liaison chimique similaires.

- Formule générale : $A_{(1-v)}B_v$
- Les rayons atomiques des éléments A et B sont voisins : la différence maximum tolérable est de ± 15 %. On traduit cette réalité en disant que le facteur de dimension doit être inférieur à 15 %.

$$F_{\text{dimension}} = \frac{R_A - R_B}{R_A} < 0,15$$

- Les structures cristallines des deux métaux purs sont identiques.
- Les caractères électro-négatifs des deux composants sont similaires.

Le système Cu- Ni

Exemple

	Réseau	R(Å)	EN
Cu	cc	1,28	1,9
Ni	cc	1,25	1,8

Ils forment une série continue de solutions solides, du nickel pur au cuivre pur.

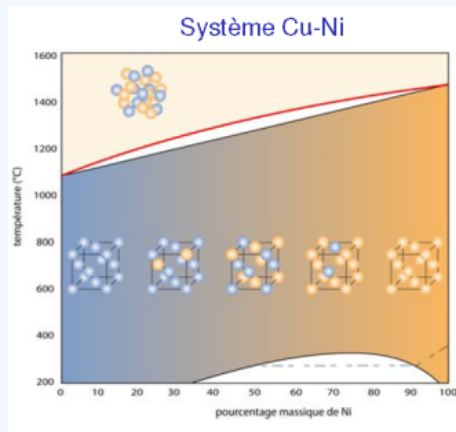


diagramme des phases Ni-Cu

Lorsque les rayons de deux métaux diffèrent de plus de 15 % environ, la solubilité est **généralement plus limitée**.

Exemples :

Le système K- Na

Exemple

	Réseau	R(Å)	EN
Na	cc	1,91	0,9
K	cc	2,35	0,8

Bien que le sodium et le potassium soient chimiquement semblables, le rayon atomique du sodium (1,91 Å) est plus petit de 19% que celui du potassium (2,35 Å), et les deux métaux ne forment pas de solution solide.

Le système Zn- Cu

Exemple

	Réseau	R(Å)	EN
Cu	cc	1,28	1,9
Zn	hc	1,37	1,6

Dans cet exemple, le zinc et le cuivre sont partiellement miscibles et ne forment des solutions solides que dans un petit domaine de concentrations.

(b) Solutions solides interstitielles

Pour qu'un **alliage interstitiel** se forme, les atomes de **solutés** doivent avoir un rayon atomique beaucoup plus petit que les atomes de **solvant**.

Typiquement, l'élément interstitiel est un élément non métallique qui se lie aux atomes métalliques voisins. La présence des liaisons supplémentaires fournies par la composante interstitielle rend l'assemblage métallique plus dur, plus résistant et moins **ductile**.

La formule générale de la solution solide obtenue : AB_v .

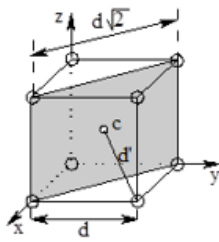
La condition géométrique à vérifier est la suivante : $R + r_{\text{site}} \leq d'$

r_{site} : le rayon de l'atome sphérique pouvant être introduit dans le site.

R : le rayon des atomes sphériques formant les sommets du polyèdre de coordination.

d' : la distance entre le centre du polyèdre et l'un des sommets les plus proches.

cubiques [C]



polyèdre éclaté

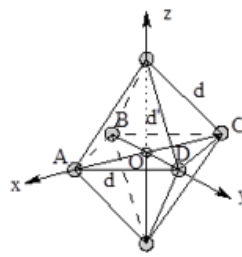
$$d' = \frac{a \times \sqrt{3}}{2}$$

$$R + r_c \leq \frac{a \times \sqrt{3}}{2}$$

$$2 \times R = a$$

$$\frac{r_c}{R} \leq 0,732$$

octaédriques [O]



polyèdre éclaté

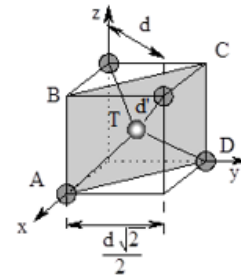
$$d' = \frac{a}{2}$$

$$R + r_o \leq \frac{a}{2}$$

$$a \times \sqrt{2} = 4 \times R$$

$$\frac{r_o}{R} \leq 0,414$$

tétraédrique [T]



polyèdre éclaté

$$d' = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

$$R + r_t \leq \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

$$a \times \sqrt{2} = 4 \times R$$

$$\frac{r_t}{R} \leq 0,225$$

Rappel



Pour un rapport r_{site}/R fixé, lorsque plusieurs sites sont permis, l'atome étranger occupera préférentiellement le site interstitiel de coordination la plus faible.

coordination	site	0	$\frac{\sqrt{3}-1}{2} \approx 0,225$	$\frac{\sqrt{2}-1}{2} \approx 0,414$	$\frac{\sqrt{3}-1}{2} \approx 0,732$	1,0
8	cubique C				Pref	
6	octaédrique O			Pref.		
4	tétraédrique T	Pref.				

Domaines d'existence des sites dans les structures des corps simples

Alliage d'insertion Pd-H



Les atomes H s'insèrent facilement dans les sites [O] formé par les atomes de palladium.

	Réseau	R(Å)
Pd	ccf	1,25
H		0,37

Alliage d'insertion Pd-N

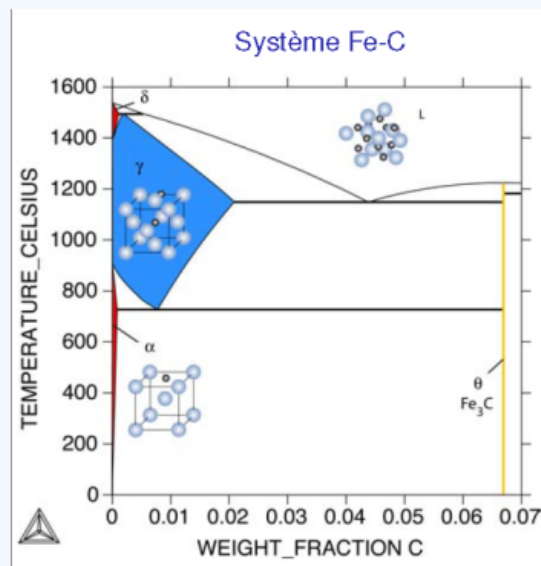


L'insertion de l'azote (N) dans les sites [O] de la structure de palladium (Pd) entraînant une distorsion de la maille cfc.

	Réseau	R(Å)
Pd	ccf	1,25
N		0,74

L'insertion du carbone (C) dans les sites [O] de la structure de fer entraînant une distorsion de la maille dfc de la variété Fe_γ

	Réseau	R(Å)
Fe_γ	dfc	1,26
C		0,77



Partie du diagramme des phases Fe-C

Exercices à chercher : Activité du cours 3 – Ex2.1, Ex2.2 Ex2.3 et Ex2.4

