

Chapitre I

Solutions solides

I-1- Introduction

Dans un métal pur A, on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A : les atomes de l'élément d'alliage B entrent en solution dans le métal A, il forme alors la solution A-B. Les atomes de l'élément B peuvent entrer en solution dans le métal A soit en se substituant aux atomes A aux nœuds du réseau de celui-ci, soit en se plaçant dans les interstices du réseau A, d'où deux grandes classes de solution solide que l'élément est en substitution ou en insertion dans le réseau.

Le but de rajouter un ou plusieurs éléments est d'élaborer des alliages métalliques qui ont des meilleures propriétés.

I-2- Solution solide d'insertion

Si un atome étranger occupe une position qui n'est pas un site du réseau, on dit qu'il occupe un site interstitiel (fig. I-1) et la solution formée est *une solution solide d'insertion*.

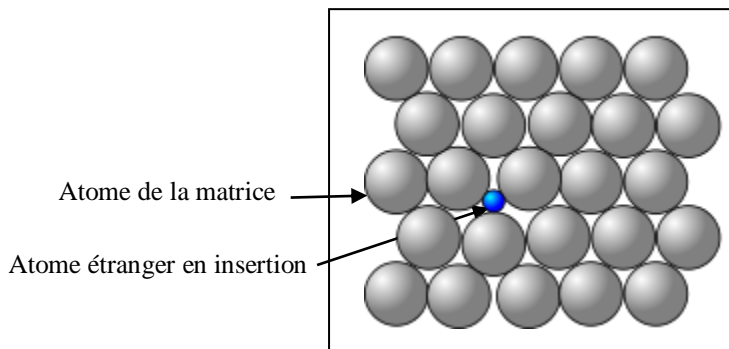


Fig. I-1 : Solution solide d'insertion.

Les sites qui sont occupés par les interstitiels dépendant de la structure de réseau :

I-2-1. Structure cubique à faces centrées (CFC)

Deux types de sites interstitiels sont possibles : les sites octaédriques (O) et les sites tétraédriques (T). Soit r_s le rayon des atomes du réseau et R_i le rayon des sites interstitiels possible que nous allons le chercher.

❖ *Les sites octaédriques*

Ils sont au centre du cube et aux milieux des arêtes $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ (fig. I-2). Chaque site a six voisins à la distance $r = \frac{a}{2}$ (a étant le paramètre de maille). Dans le réseau CFC, les atomes sont en contact suivant les directions $\langle 110 \rangle$. La dimension du site est définie par la plus petite dimension R_i de l'espace laissé libre par les atomes premiers voisins. On a :

$$r_s = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$\text{ou } R_i = a \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{4} \right) = 0,147a ,$$

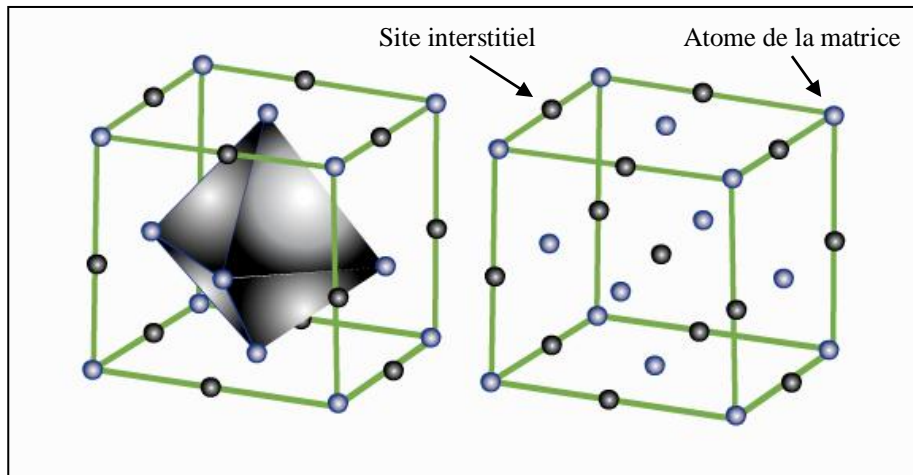


Fig. I-2 : Sites interstitiels octaédriques (CFC).

❖ *Les sites tétraédriques*

Ce sont les centres des petits cubes huitième du cube élémentaire (fig. I-3) en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$. Chaque site a quatre voisins à la distance r (quart de la diagonale de la maille) :

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\text{Son rayon est : } R_i = r - r_s = \frac{a}{4} (\sqrt{3} - \sqrt{2}) = 0,08 a$$

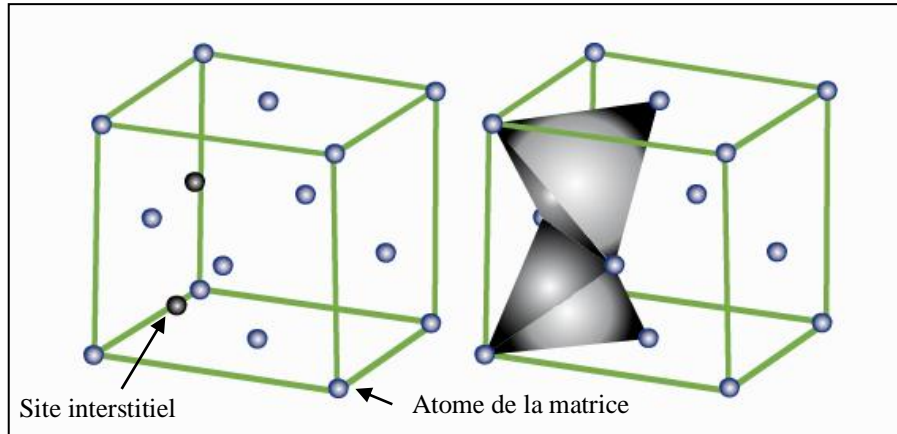


Fig. I-3 : Sites interstitiels tétraédriques (CFC).

I-2-2. Structure cubique centrée (CC)

Deux types de sites interstitiels sont possibles : les sites octaédriques (O) et les sites tétraédriques (T). On a r_s le rayon des atomes du réseau et R_i le rayon des sites interstitiels possible.

❖ Les sites octaédriques

Ce sont les centres des faces et les milieux des arêtes du cube CC en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Chaque site est entouré de 6 atomes du réseau de base (fig. I-4). On a :

$$r_s = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\text{D'où } R_i = a\left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4}\right) = 0.067a$$

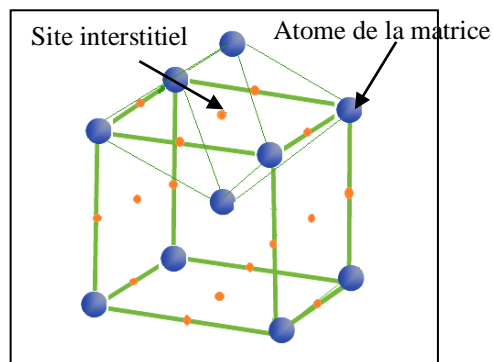


Fig. I-4 : Site interstitiel octaédrique (CC)

❖ *Les sites tétraédriques*

Ils se trouvent sur les faces à mi-distance entre deux sites octaédriques (fig. I-5) en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$. Chaque site est entouré par quatre atomes du réseau de base à la distance (équidistants) :

$$r = \frac{a\sqrt{5}}{4}$$

La dimension du site est : $R_i = r - r_s = \frac{a\sqrt{5}}{4} - r_s = 0,127a$

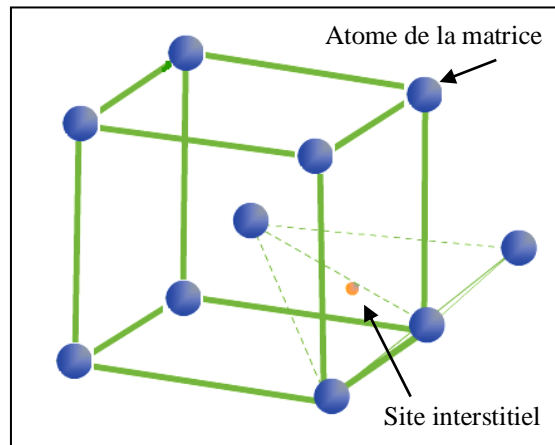


Fig. I-5 : Site interstitiel tétraédrique (CC)

I-2-3. Structure Hexagonale Compacte

Les sites sont très semblables à ceux de la maille CFC. On définit r_s le rayon des atomes du réseau et R_i le rayon des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques.

❖ *Les sites octaédriques*

Ils sont dans un plan parallèle au plan de base entre deux plans compacts et se projettent au centre d'un triangle élémentaire du plan de base $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ (fig. I-6). Ces sites sont équivalents à ceux du réseau CFC. Dans une structure idéale où $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ ils ont six premiers voisins à la distance r :

$$r = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

L'octaèdre n'est régulier que dans la structure idéale où :

$$R_i = r - r_s = a \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2} \right) = 0,207a$$

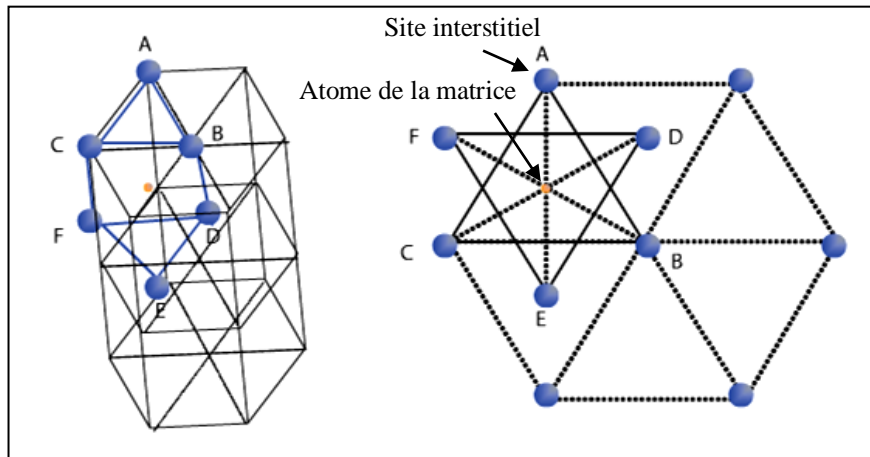


Fig. I-6 : Site interstitiel octaédrique dans la maille HC

❖ Les sites tétraédriques

Ce sont les centres des tétraèdres ayant pour base un triangle du réseau compact et pour sommet un atome du plan immédiatement supérieur (fig. I-7). Les tétraèdres ne sont réguliers que dans la structure idéale. Le site interstitiel a alors quatre voisins à la distance :

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$$

$$R_i = r - r_s = \frac{a}{2} \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,124a$$

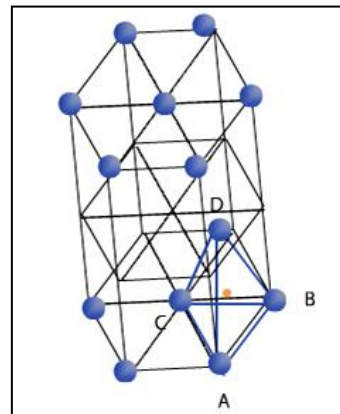


Fig. I-7 : Site interstitiel tétraédrique dans la maille HC

I-2-4. Solubilité des atomes en insertion

Les rayons des sites interstitiels n'étant que de quelques dixièmes de celui des atomes du réseau de base, seuls de petits atomes pourront entrer en solution d'insertion dans les métaux usuels : ce sont essentiellement l'hydrogène et les non métaux de la deuxième ligne de la classification périodique.

Interstitiel possible	⇒ H	O	N	C	B
Rayon atomique (Å)	⇒ 0,3	0,66	0,71	0,77	0,87

On remarque que, compte tenu des rayons atomiques des métaux usuels, tous les éléments présentés précédemment, à l'exception de l'hydrogène, ont une taille supérieure à celle des sites possibles. Ainsi, à priori, les interstitiels se placent dans les sites pour lesquels ils produiront la déformation élastique du réseau la plus faible possible. Dans les structures CFC (ou HC), ce sont les sites octaédriques. Pour les structures CC, le raisonnement est moins simple mais il semblerait que les sites octaédriques soient également les plus favorables.

➤ Exemple d'une solution interstitielle

L'exemple le plus connu est celui du système Fe-C. Il est connu que le fer a des transformations allotropiques et il cristallise dans trois structures cristallines α , γ , δ en fonction de la température (fig. I-8) :

- **Ferrite (phase α)**

Cette phase se forme après un refroidissement lent de l'austénite, la limite de solubilité de Carbone est 0.02% mass.

- **Austénite (phase γ)**

Le carbone situé dans les sites octaédriques du réseau Fe γ . La limite de solubilité du Carbone est 2,06% massique à 1174°C.

- **Ferrite (phase δ)**

Au-delà de $1\ 390\ ^\circ\text{C}$ et jusqu'au point de fusion, on retrouve la structure cubique centrée : c'est le fer δ .

- **Martensite (phase M)**

Le refroidissement rapide (trempe) de l'austénite donne cette phase. La martensite est une solution sursaturée de Carbone dans la phase α mais la maille n'est pas cubique ; elle est quadratique (C occupe les sites octaédrique parallèlement à l'axe Oz). Le paramètre de cette phase varie en fonction de Carbone d'après la relation : $C/a=1+0.046\% \text{ mass. C}$

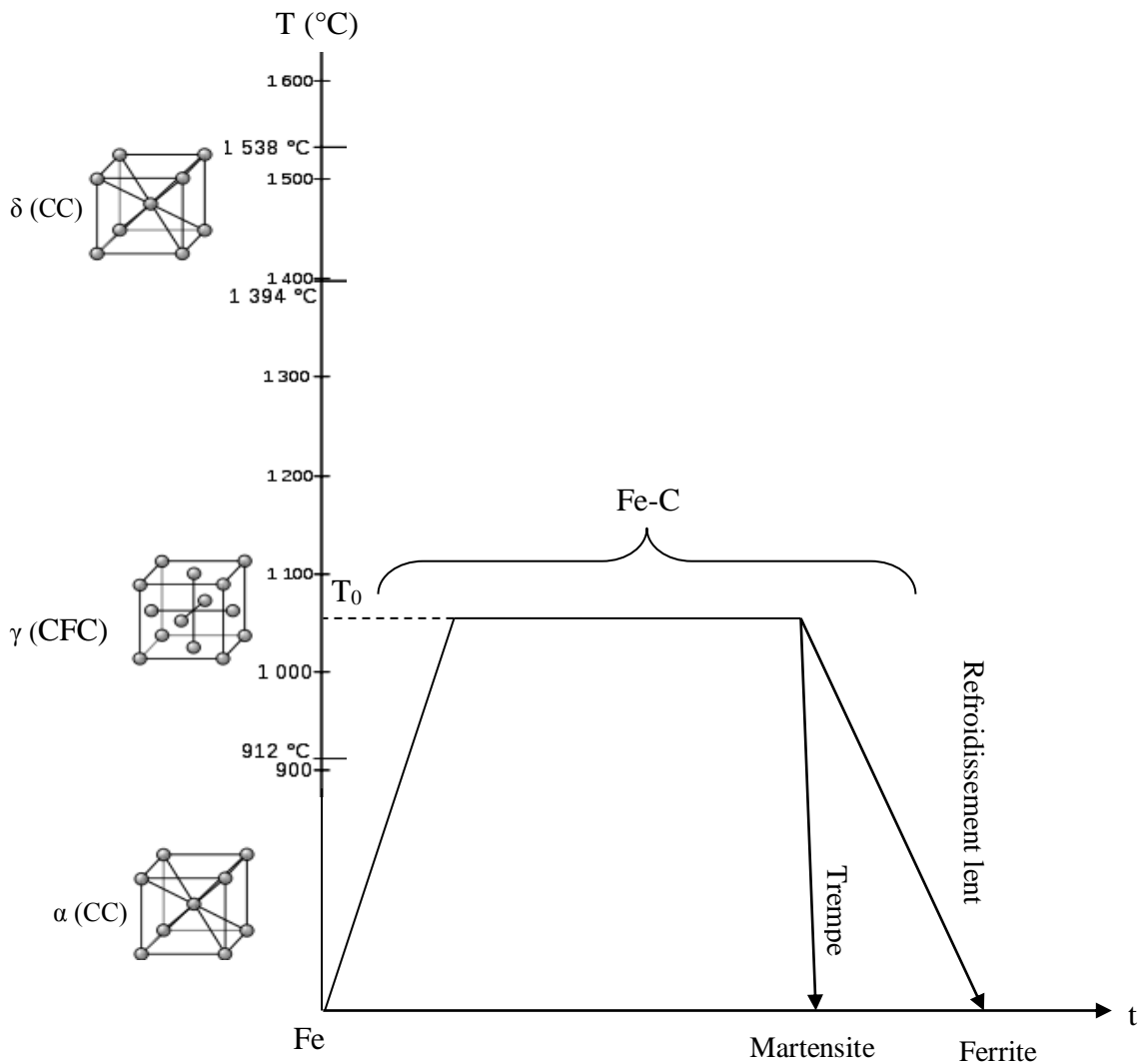


Fig. I-8 : Influence de la vitesse de refroidissement sur l'apparition de solutions interstitielles dans le système Fe-C.

I-3- Solution solide 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 la matrice. La structure cristalline est en général inchangée mais le paramètre de maille varie avec la concentration en atomes étrangers. Les atomes de base et 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 constitutants 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 ci-dessous.

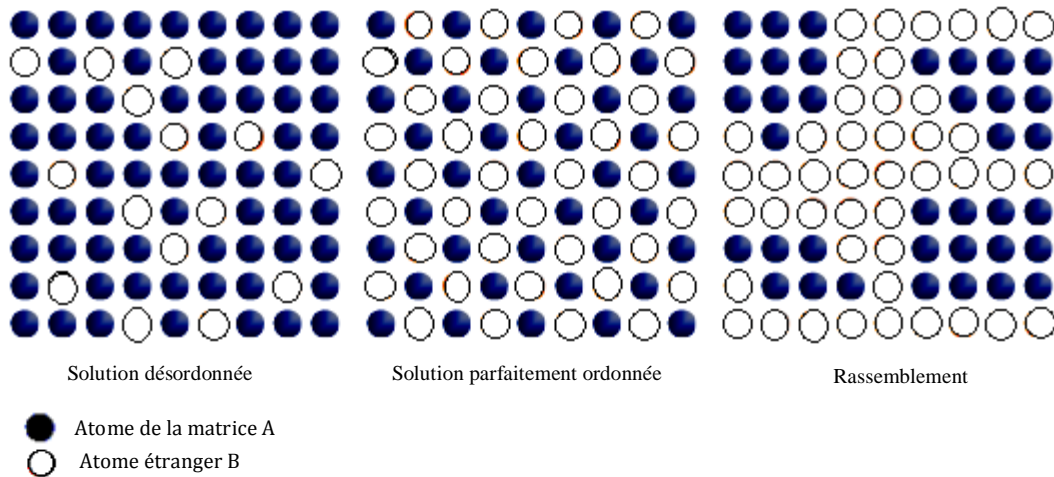


Fig. I-9 : Types de solution solide de substitution [2].

I-3-1. Solubilité

Un certain nombre de règles empiriques, appelées règles de *Hume-Rothery*, permet d'évaluer qualitativement la solubilité d'un soluté dans le solvant:

- *Effet de taille ou règle de 15%*

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

- ***Effet de l'électronégativité***

Si les éléments A et B 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,

- ***Effet de valence***

La solubilité d'un élément de valence élevée est plus forte dans un solvant de valence faible que dans le cas inverse,

- ***Effet de concentration électronique***

La solubilité limite est gouvernée par la concentration électronique e/a (nombre d'électrons de valence par nombre d'atomes de solution).

I-3-2. Changement des paramètres cristallins avec les concentrations des solutions solides

Le concept de volume atomique efficace conduit à admettre que les atomes ont une taille donnée par:

$$V_{sol} = V_A f_A + V_B f_B \text{ (Loi de Vegard)}$$

D'où l'on tire les deux relations suivantes :

- En fonction de paramètre de réseau :

$$a_{sol} = X_A a_A + X_B a_B$$

- En fonction de rayon atomique :

$$R_{sol} = f_A R_A + f_B R_B$$

Où :

- f_A et f_B sont respectivement les fractions atomiques de A et B,
- X_A et X_B sont respectivement les concentrations atomiques,

- V_A et V_B sont respectivement les volumes atomiques des deux éléments A et B

Ainsi le volume atomique de solution varie linéairement avec la composition, donc le volume atomique de la solution diffère de volume atomique de métal pur.

Le volume atomique efficace est lié au type de solution. La loi de Vegard est donnée aussi dans sa formule usuelle en fonction de paramètre de réseau (a) ou en fonction de rayon atomique (R). Il est noté que cette dernière loi n'est pas applicable pour tous les matériaux.

I-4- Solutions ordonnées

Considérons un alliage constitué des éléments A et B. L'arrangement régulier des atomes A et B sur le réseau se fera de façon à obtenir une structure aussi compacte que possible. D'une façon générale, il y a possibilité d'ordre, si du point de vue énergétique, les liaisons interatomiques A-B sont favorisées par rapport aux liaisons A-A et B-B : c'est l'effet d'alliage.

La figure I. 10 montre un exemple d'un alliage binaire AB (50% A-50% B) formant un système ordonné à basse température : tous les atomes de A occupent un site donné (X par exemple) et les atomes de B un autre site (Y). A haute température le système est désordonné, chaque site est occupé indifféremment par un atome ou un autre.

Supposons que l'on ait un nombre égal d'atomes différents A et B d'une part, avec deux types de sites X et Y d'autre part. Chaque site X est entouré uniquement par des sites Y et inversement. Les sites identiques (X ou Y) sont les plus proches voisins suivants. Si l'énergie d'interaction entre deux atomes voisins différents est plus basse que l'énergie moyenne d'interaction entre atomes de la même espèce on doit s'attendre à trouver le système complètement ordonné à très basse température ; tous les atomes A occupent les sites X et les atomes B occupent les sites Y car cette disposition correspond à l'énergie la plus basse pour le système. A température élevée le système devient de plus en plus désordonné.

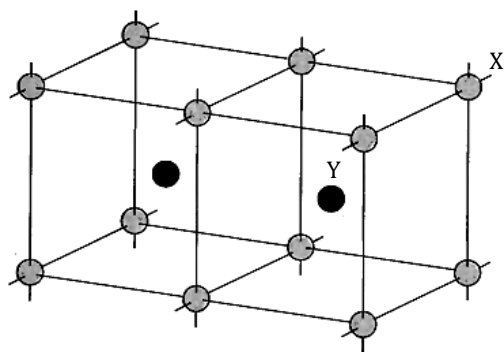


Fig. I. 10 : Structure ordonnée d'un alliage binaire.

I-4-1- Quelques structures ordonnées

- **Type AuCu (ou L10)**

La composition est équiatomique. La solution solide désordonnée initiale est cubique à faces centrées. La figure I-11, donne un schéma de cette solution solide à l'état ordonné. L'alternance des plans de deux types d'atomes mène à la perte de certains de ses éléments de symétrie, la structure ordonnée devient donc quadratique. Chaque atome a quatre premiers voisins de même espèce, huit premiers voisins de l'autre espèce. La maille élémentaire est cubique simple avec un motif :

$$2 \text{ atomes de A (Au) aux positions } \begin{cases} (0 & 0 & 0) \\ (\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0) \end{cases}$$

$$2 \text{ atomes de B (Cu) aux positions } \begin{cases} (\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2}) \\ (0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}) \end{cases}$$

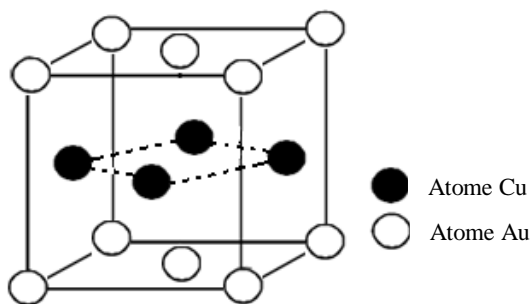


Fig. I-11 : Structure L10.

• **Type AuCu₃ (ou L12)**

Dans la phase ordonnée L12, les atomes majoritaires A occupent le centre de chaque face du cube et les atomes minoritaires B occupent chaque sommet. L'atome de l'élément majoritaire a quatre premiers voisins d'autre espèce, et huit premiers voisins de même espèce, alors que l'atome de l'élément minoritaire a 12 premiers voisins d'autre espèce seulement.

La maille élémentaire est cubique simple avec un motif de 4 atomes :

1 atome de B (Au) à la position $(0 \ 0 \ 0)$.

3 atomes de A (Cu) aux positions $\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right) \\ \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}\right) \\ \left(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right) \end{array} \right.$

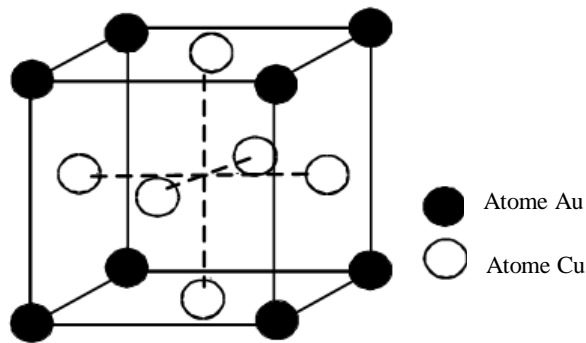


Fig. I-12: Structure L12.

• **Type CuPt (ou L11)**

On observe comme dans le type L10 une alternance de plans contenant ou du Cu ou du platine de type $\{111\}$ (fig. I-13). La symétrie de cube est détruite, la structure ordonnée a la symétrie rhomboédrique. Chaque atome a 6 premiers voisins d'une espèce et 6 premiers voisins d'autre espèce.

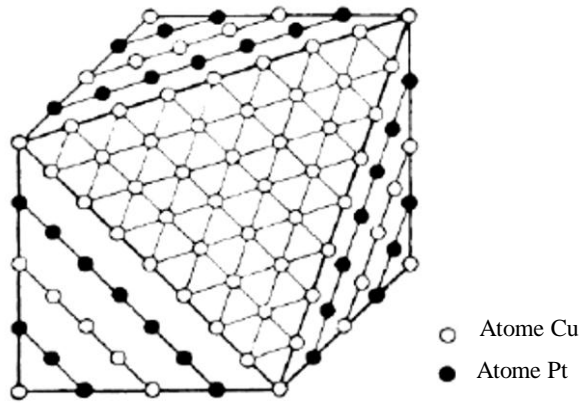


Fig. I-13: Structure L11.

- **Type CsCl ou L20 ou CuZnβ**

La composition est équiatomique, la structure de la solution désordonnée est cubique centré. Dans la solution ordonnée, une espèce d'atome occupe les sommets de cube, l'autre espèce occupe le centre (Fig. I-14). Chaque atome a huit premiers voisins d'autre espèce. La maille élémentaire est cubique simple avec un motif :

1 atome de A (Zn) à la position $\left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right)$

1 atome de B (Cu) à la position $(0 \quad 0 \quad 0)$.

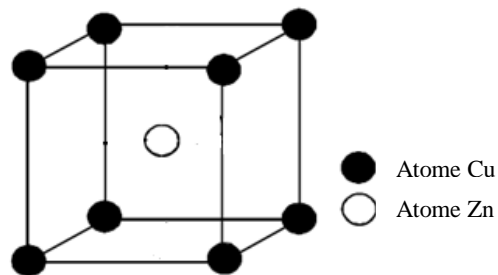


Fig. I-14: Structure L20.

- **Type Fe₃Al (L21)**

La composition stœchiométrique est la même que pour AuCu₃, mais à partir d'une structure désordonnée à réseau cubique centré. Dans la maille de côté a, les sommets sont alternativement occupés par les atomes A et B, le centre est occupé par un atome B (fig. I-

15). Les atomes majoritaires A ont 4 atomes voisins de même espèce et 4 atomes voisins de l'autre espèce. Les atomes minoritaires B ont comme voisins 8 atomes de l'autre espèce.

On dit que les atomes de l'Al se regroupent suivant une surstructure cubique à face centrée de paramètre $2a$.

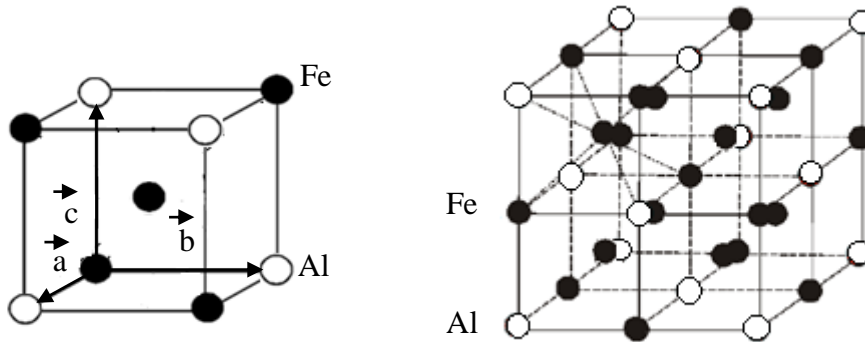


Fig. I-15: Structure L21 ou Fe_3Al .

I-4-2. Mise en évidence par diffraction de rayon X

C'est par diffraction des rayons X que l'existence d'une surstructure peut être directement mise en évidence. L'ordre se manifeste dans le diagramme de DRX par la présence de raies supplémentaires, dites raies de surstructure (fig. I-16). L'origine de ces raies se comprend facilement. On sait que dans une structure CFC on observe des raies (002), mais non (001). Si la structure est ordonnée, les réflexions sur les plans successifs (001) n'ont plus de raison de s'annuler, les plans maintenant de nature différente. Au fond ceci correspond tout simplement à la perte de symétrie corrélative à la surstructure ordonnée.

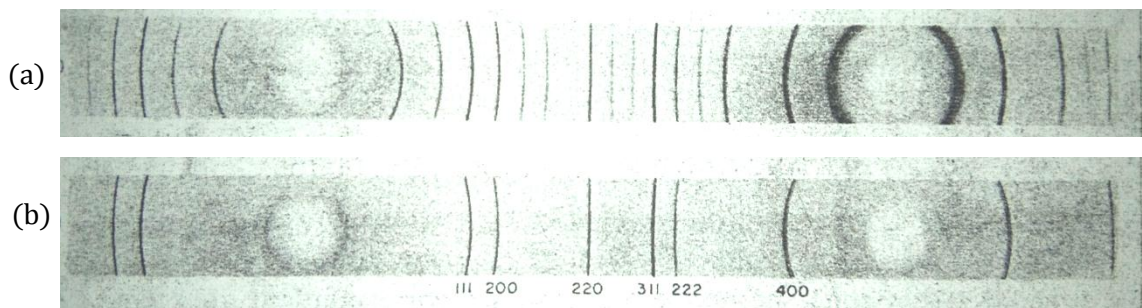


Fig. I-16 : Diagramme de Debye-Scherrer de l'alliage Cu_3Au [2] :
 (a) à l'état ordonné après refroidissement lent,
 (b) à l'état désordonné après trempe

I-4-3. Variation de paramètre d'ordre avec la température

Pour trouver la valeur de paramètre d'ordre δ à chaque température, il suffit de minimiser l'enthalpie libre ΔG par rapport à la variation de δ .

Dans le cas d'une solution solide binaire, à l'état ordonné tous les atomes A occupent des sites α , tous les atomes B occupent les sites β . Par suite de désordre la probabilité moyenne de rencontrer un atome A sur le site α est $P_A^\alpha < 1$ et pour les atomes B : P_B^β c'est la probabilité moyenne de rencontrer un atome B sur le site β .

Bragg et Williams ont défini un paramètre d'ordre à grand distance :

$$\delta = \frac{P_A^\alpha - X_A}{1 - X_A}$$
$$\text{ou } \delta = \frac{P_B^\beta - X_B}{1 - X_B}$$

Où X_A concentration atomique d'atome A en solution et $X_A + X_B = 1$

A basse température ($T \ll T_C$)

Les atomes A occupent les sites α ce qui donne $P_A^\alpha = 1$, et pour une solution AB on obtient $\delta = 1$ (ordre parfait).

A haute température ($T \gg T_C$)

Les atomes A occupent les sites α et β , donc $P_A^\alpha = P_A^\beta = X_A$. Ce qui donne $\delta = 0$ (désordre).

Pour étudier la variation de δ avec la température, il faut étudier la variation de l'énergie libre de solution G en fonction de δ et puis on calcul δ pour une valeur minimale de G ($\frac{\partial G}{\partial \delta} = 0$), et comme $G = H - TS$, il faut calculer H en fonction de δ et S aussi.

❖ Application

Le calcul se fera pour une solution ordonnée du type AB de structure (CC), plus précisément CuZn_β . Ce composé contient n atomes de Cu (A) et n atomes de Zn (B) où $n_A = n_B = n$

- **Calcul de l'enthalpie**

L'enthalpie H à $0K$ de la solution par unité de volume s'écrit :

$$H_{sol} = \overline{N_{AA}} H_{AA} + \overline{N_{BB}} H_{BB} + \overline{N_{AB}} H_{AB}$$

Où $\overline{N_{AA}}, \overline{N_{BB}}$ et $\overline{N_{AB}}$ sont les nombres moyens de liaison des paires d'atomes.

Où :

$$\overline{N_{AA}} = n_A^\alpha \times Z \times P_A^\beta$$

$$\overline{N_{BB}} = n_B^\beta \times Z \times P_B^\alpha$$

$$\overline{N_{AB}} = n_A^\alpha \times Z \times P_A^\beta + n_B^\beta \times Z \times P_B^\alpha$$

Avec Z est le nombre des atomes voisins

On suppose que seules les interactions entre plus proches voisins comptent et que celles-ci sont indépendantes de l'état de l'environnement des atomes ; soient H_{AA}, H_{BB} et H_{AB} les énergies de liaison, à $0 K$ (zéro Kelvin), des paires d'atomes premiers voisins AA, BB et AB respectivement. Pour calculer l'enthalpie du système, il suffit de compter le nombre de paires d'atomes de chaque type par unité de volume.

On considère le nombre des atomes A qui occupent les sites α par n_A^α et de même, n_A^β, n_B^α et n_B^β et on a :

$$n_A^\alpha = P_A^\alpha n_A,$$

$$n_A^\beta = P_A^\beta n_A,$$

$$n_B^\beta = P_B^\beta n_B,$$

$$n_B^\alpha = P_B^\alpha n_B$$

On considère les deux sous réseaux α et β . Dans l'état de désordre complet

$$P_A^\alpha = P_B^\beta = P_B^\alpha = P_A^\beta = X_A = X_B = \frac{1}{2}$$

et $\delta = 0$.

Dans notre cas :

$$\delta = \frac{P_A^\alpha - \frac{1}{2}}{1 - \frac{1}{2}}$$

$$\text{où } P_A^\alpha = \frac{1 + \delta}{2}$$

Avec δ serait défini de façon identique sur les sites β .

Ce dernier formule ($P_A^\alpha = \frac{1 + \delta}{2}$) nous permet de calculer facilement le nombre d'atome A et B sur les sites α et β pour toute valeur du paramètre d'ordre. On prend pour cela un atome A en un site α . Les 8 premiers voisins sont sur le réseau β . On a aussi :

$$P_A^\alpha + P_B^\alpha = 1 \Rightarrow P_B^\alpha = 1 - P_A^\alpha$$

$$P_A^\beta + P_B^\beta = 1 \Rightarrow P_A^\beta = 1 - P_B^\beta$$

On peut résumer les résultats de calcul dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1 : Résumé des résultats de calculs de nombre des atomes A qui occupent les sites α et β dans les deux états ordonné et désordonné.

Nombre d'atome dans le réseau	Etat ordonné partiellement	Etat ordonné parfaitement ($\delta=1$)	Etat désordonné ($\delta=0$)
n_A^α	$\frac{n}{2}(1 + \delta)$	n	$\frac{n}{2}$
n_B^β	$\frac{n}{2}(1 + \delta)$	n	$\frac{n}{2}$
n_A^β	$\frac{n}{2}(1 - \delta)$	0	$\frac{n}{2}$
n_B^α	$\frac{n}{2}(1 - \delta)$	0	$\frac{n}{2}$

Dans ce cas les nombres moyens de liaison des paires d'atomes sont :

$$\overline{N_{AA}} = \frac{n}{2}(1 + \delta) \frac{8}{2}(1 - \delta) = 2n(1 - \delta^2)$$

et de même :

$$\overline{N_{BB}} = 2n(1 - \delta^2)$$

$$\overline{N_{AB}} = 4n(1 + \delta^2)$$

On obtient l'enthalpie de solution :

$$H_{sol} = 2n(H_{AA} + H_{BB} + 2H_{AB}) + 4n\Delta h\delta^2$$

$$\text{Où } \Delta h = H_{AB} - \frac{(H_{AA} + H_{BB})}{2}$$

- **Calcul de l'enthalpie de désordre**

L'énergie nécessaire pour le désordre est donnée par :

$$\Delta H_d = H_{sol}(\delta) - H_0(\delta = 1)$$

$$H_0 = 8nH_{AB}$$

$$\Delta H_d = -4n\Delta h(1 - \delta^2)$$

- **Calcul de l'entropie**

On a

$$S_{sol} = K_B \ln W_{sol}$$

Avec K_B constante de Boltzman

W_{sol} nombre de configurations possibles, où :

$$W_{sol} = W_A^\alpha * W_A^\beta = W_B^\beta * W_B^\alpha$$

- W_A^α le nombre de configuration possible pour que n_A atomes de A situés sur n_α sites de sous-réseau α ,

- W_A^β le nombre de configuration possible pour que n_A atomes de A situés sur n_β sites de sous-réseau β .

On a :

$$W_A^\alpha = \frac{n_\alpha!}{n_A^\alpha!(n_\alpha - n_A^\alpha)!}$$

Où :

$$n_\alpha = n_\beta = n_A = n_B = n, (n_\alpha - n_A^\alpha)! = n_A^\beta! \text{ et } (n_\beta - n_A^\beta)! = n_A^\alpha!$$

Ce qui implique que :

$$W_A^\alpha = W_A^\beta$$

donc :

$$S_{sol} = 2K_B \ln W_A^\alpha$$

W_A^α peut être calculé en utilisant la formule de Stirling approchée suivante :

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n (2\pi n)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{12n} + \dots\right)$$

Lorsque n est très grand (ici $n \sim 10^{23}$) à $\log n! = n \log n - n$ la relation devient :

$$S_{sol} = -K_B n \left\{ (1 + \delta) \ln \left[\frac{(1 + \delta)}{2} \right] + (1 - \delta) \ln \left[\frac{(1 - \delta)}{2} \right] \right\}$$

Si :

$\delta = 1$:

$$S = 0 \text{ (ordre parfait)}$$

$\delta = 0$:

$$S = 2 k_B n \ln 2$$

La figure I-17 montre ces variations de S .

Soit $S = R \ln 2$ par mole, puisqu'il y a $2n = N$ atomes par mole de solution AB .

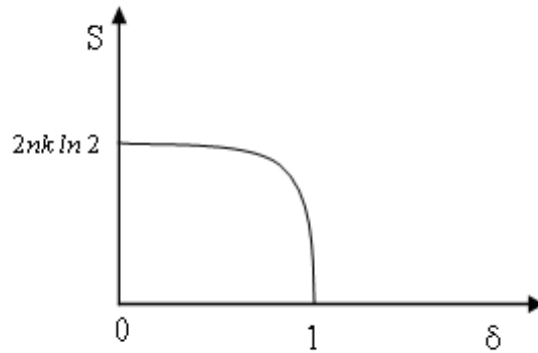


Fig. I- 17: Allure de l'entropie de configuration S en fonction du paramètre d'ordre δ .

A température constante :

$$\frac{\partial G}{\partial \delta} = 0$$

Donc :

$$\frac{\partial H_{sol}}{\partial \delta} = T \frac{\partial S_{sol}}{\partial \delta}$$

$$\frac{\partial H_{sol}}{\partial \delta} = \frac{\partial(4n\Delta h\delta^2)}{\partial \delta} = 8n\Delta h\delta$$

$$\frac{\partial S_{sol}}{\partial \delta} = -nK_B \ln \frac{1+\delta}{1-\delta}$$

Donc :

$$8n\Delta h\delta = -TnK_B \ln \frac{1+\delta}{1-\delta}$$

$$\frac{-8\Delta h}{TK_B} = \frac{1}{\delta} \ln \frac{1+\delta}{1-\delta}$$

On peut calculer δ en fonction de T où δ prend des valeurs minimales quant T s'élève et s'annule à $T=T_c$ se calcul en levant l'indétermination :

$$\ln_{\delta \rightarrow 0} \frac{1+\delta_0}{1-\delta_0} \cong \ln(1+2\delta) \cong 2\delta$$

A $T=T_c$:

$$T_c K_B = -4\Delta h$$

$$T_C = -4\Delta h/K_B$$

La figure I-18 montre que si la température s'élève, δ varie d'abord très lentement, puis de plus en plus vite pour s'annuler très brutalement à T_c . Cette forme de variation traduit le caractère coopératif de transformation ordre-désordre tant que l'alliage est bien ordonné, il faut beaucoup d'énergie pour amener des atomes en de mauvais sites, mais à mesure que l'écart à l'ordre devient plus grand il devient de plus en plus facile d'accroître le désordre.

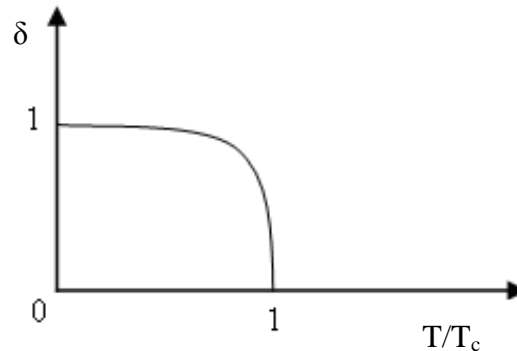


Fig. I-18 : Allure du paramètre d'ordre avec la température pour une solution de type CuZn_β

I-4-4. Influence de l'ordre sur les propriétés physiques

La variation des propriétés physiques avec l'ordre se manifeste par une modification de la plupart de ces propriétés qui dépendent sensiblement de l'ordre local ; donc des indications sur le degré d'ordre peuvent être obtenues par l'étude de ces propriétés.

✓ La chaleur spécifique

Le passage d'un état parfaitement ordonné à un état partiellement ordonné caractérisé avec l'augmentation de la température, il faut lui fournir l'enthalpie supplémentaire ΔH_d (enthalpie de désordre); donc la chaleur spécifique supplémentaire née lors du passage ordre-désordre est :

$$\partial C_p = \frac{\partial \Delta H_d}{\partial T}$$

On prend l'expression de l'enthalpie dans le cas d'une solution équiatomique du type CuZn_β . A l'état parfaitement ordonné, celle-ci vaut, en faisant $\delta = 1$:

$$H(\delta = 1) = 8nH_{AB}$$

$$\Delta H_d = -4n\Delta h(1 - \delta^2)$$

Et on a :

$$\Delta h = \frac{-K_B T_c}{4}$$

$$\Delta H_d = n(1-\delta^2)K_B T_c \text{ où } 2n = \varkappa$$

$$\Delta H_d = \frac{\varkappa(1-\delta^2)K_B T_c}{2}$$

où \varkappa : nombre d'Avogadro

Et comme :

$$\partial C_p = \left(\frac{\partial \Delta H_d}{\partial \delta} \right) \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)$$

on peut écrire :

$$\partial C_p = -R\delta \left(\frac{\partial \delta}{\partial \left(\frac{T}{T_c} \right)} \right)$$

D'après cette relation on note que ∂C_p est maximale quand $T=T_c$ c'est-à-dire quand $\delta = 0$.

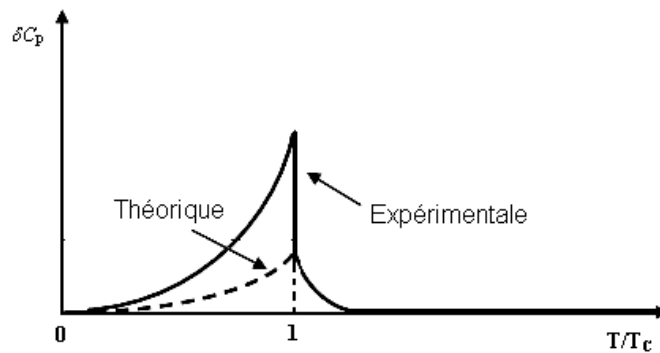


Fig. I-19: Excès de chaleur spécifique dû à la transformation ordre-désordre.

La variation expérimentale de ∂C_p est assez différente de ces prévisions théoriques. Elle montre que ∂C_p ne s'annule pas complètement à la température critique et il existe une chaleur spécifique qui subsiste au-dessus de T_c : ceci est dû à l'existence de l'ordre à courte distance au-dessus de T_c dont la disparition exige de l'énergie.

Si l'ordre à grande distance (la surstructure), a bien disparu, les atomes ne sont néanmoins pas répartis au hasard entre les divers sites dus aux forces interatomiques A-B qui causaient la mise en ordre à courte distance.

✓ Propriétés mécaniques

La surstructure se manifeste par une plus grande résistance à la déformation plastique, le passage d'une dislocation détruisant l'ordre (fig. I-20 (a)). Les dislocations doivent en fait se déplacer par paires ; la seconde rétablissant l'ordre détruit par la première. Entre les deux dislocations s'étend un ruban de paroi d'antiphase (fig. I-20 (b)). Les propriétés mécaniques sont modifiées particulièrement à cause de la difficulté de glissements déviés.

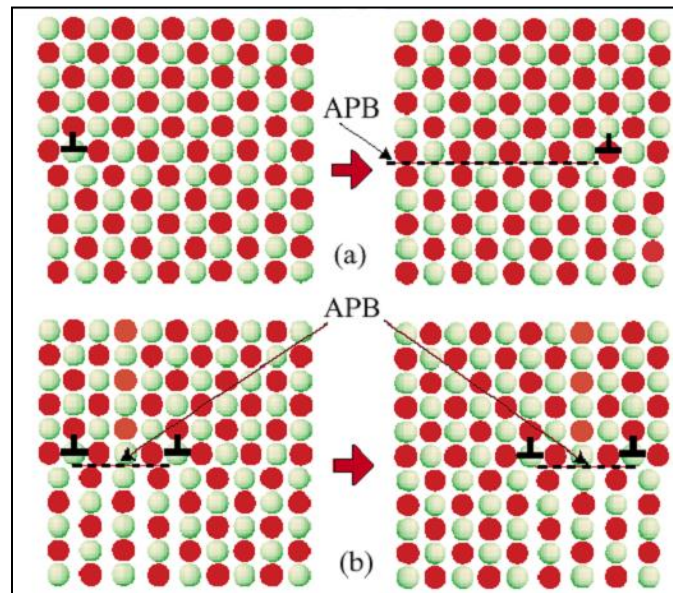


Fig. I-20 : Solution ordonnée, paroi d'antiphase limitée par des dislocations [4] :

- (a) le passage d'une dislocation crée des parois d'antiphase qui sont coûteuse énergétiquement.
- (b) les dislocations doivent circuler par paires pour annuler cet effet ce qui est coûteux au niveau du champ de contrainte élastiques.

✓ Les propriétés magnétiques

Une étude pour les alliages de Heusler, du type Cu_2MnAl (type Fe_3Al) montre que ces alliages sont ferromagnétiques à l'état ordonné.

✓ Résistivité électrique

La résistivité électrique a pour origine la diffusion des ondes électroniques par les défauts du réseau, y compris les vibrations thermiques. Dans une structure désordonnée, les ondes seront

plus fortement diffusées que dans une solution ordonnée. L'apparition de l'ordre devrait donc se manifester par une chute de la résistivité électrique c'est bien ce qui est observé expérimentalement (fig. I-21).

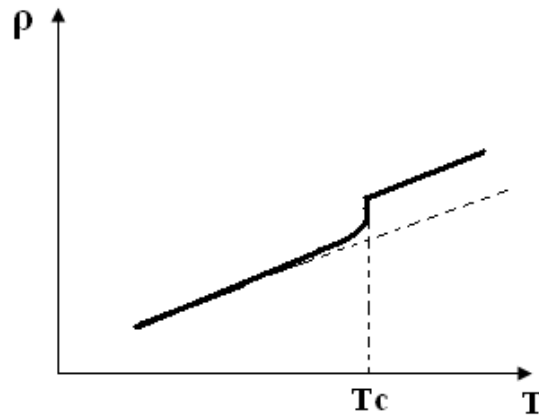


Fig. I-21 : Variation de la résistivité avec la température au cours d'une transformation ordre-désordre.

I-5- Propriétés des phases intermédiaires (composés intermétalliques)

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des surstructures. Les composés A_3B , AB , AB_3 sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires : phases de *Hume Rothery* (la structure du composé liée à la concentration électronique, ex : Cu-Zn), phases de *Laves* (facteur de taille semble prépondérant) et *composés semi-métalliques* (composés d'un métal avec un élément des sous-groupes B, ou présence des atomes interstitiels H, B, C, N, O en solution d'insertion dans un métal) la stabilité de ces dernier composés est d'autant plus élevée que le métal A est plus électropositif et que l'autre élément plus électronégatif.

Ces composés peuvent présenter des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications.

- Propriétés magnétiques

Fe_3Al et les composés analogues Ni_3Mn , MnCu_2Al sont ferromagnétiques. Citons également les composés intermétalliques sous forme finement dispersée dans les alliages à aimants permanents de type Alnico ou PtCo.

- Propriétés électroniques

Les composés covalents comme InSb, GaAs ou CdTe sont des semi-conducteurs, et les composés tels que Nb_3Sn , V_3Si ou Nb_3AlGe sont des supraconducteurs.

- Propriétés mécaniques

Les composés intermétalliques sous forme de précipités ou de particules finement dispersées dans une matrice métallique peuvent conférer à cette matrice des propriétés mécaniques très intéressantes. De nombreux matériaux industriels sont durcis par précipitation : précipitation de carbures (aciers spéciaux), de composés intermétalliques (alliages légers, alliages réfractaires, aciers à hautes caractéristiques). Par ailleurs, la grande dureté et le caractère réfractaire des carbures conduit à leur utilisation sous forme de pièces frittées pour certaines applications (outils de coupe par exemple).

I-6- Aspects thermodynamique des solutions solides

L'étude thermodynamique signifie l'étude des solutions solides à l'état stable d'équilibre, donc la thermodynamique des solutions solides est liée à l'état d'équilibre des variantes de système, ils sont classés en deux catégories :

-grandeurs extensive : G, H, S, V

-grandeurs intensive : T, P

On peut définir :

- l'énergie libre par : $dG = VdP - SdT$

- l'enthalpie par : $dH = VdP + TdS$

- l'énergie interne par : $dU = TdS - PdV$

D'après ces relations on a :

$$dG = VdP + TdS - TdS + SdT$$

$$dG = dH - d(ST)$$

$$\rightarrow G = H - ST$$

Problème : On définit G pour différentes solution solides (phases) pour tracer le diagramme d'équilibre.

I-6-1. Relation entre les grandeurs spécifique molaire total et partielle

On considère Z_i une grandeur spécifique molaire partielle à T constante d'un élément (i) dans un système de (n) constituants :

$$\bar{Z}_i = \left. \frac{\partial Z_{tot}}{\partial n_i} \right|_{T, n_j}$$

Si on a une solution contient 2 constituants :

$$Z_{tot} = \sum X_i \bar{Z}_i = X_A \bar{Z}_A + X_B \bar{Z}_B$$

Ex : $Z = G$ donc $\bar{G}_i = \left. \frac{\partial G_{tot}}{\partial n_i} \right|_{T, n_j}$

\bar{G}_i : est l'énergie libre molaire partielle de l'élément (i), c'est l'énergie nécessaire pour que l'élément (i) rentre dans le système thermodynamique.

\bar{G}_i peut être donnée par :

$$\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

où :

μ_i : Potentiel chimique de l'élément (i) dans un mélange

μ_i^0 : Potentiel chimique de l'élément (i) pur

a_i : L'activité de l'élément (i).

Pour un mélange A-B :

$$G_{tot} = G_{sol} = X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B$$

Si on a une solution binaire A-B alors :

$$Z_{sol} = X_A \overline{Z}_A + X_B \overline{Z}_B \Rightarrow dZ_{sol} = X_A d\overline{Z}_A + X_B d\overline{Z}_B + dX_A \overline{Z}_A + dX_B \overline{Z}_B$$

$$X_A d\overline{Z}_A + X_B d\overline{Z}_B \quad (\text{Relation de Gibbs-Duhem})$$

A T et P constantes cette relation égale à 0 et si $Z = G$: il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système et le milieu

On a aussi : $X_A + X_B = 1$ donc $dX_A = -dX_B$

$$\begin{aligned} dZ_{sol} &= dX_A \overline{Z}_A + dX_B \overline{Z}_B \\ \Rightarrow \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= \frac{dX_A}{dX_B} \overline{Z}_A + \overline{Z}_B \\ \Rightarrow X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= \left(\frac{dX_A}{dX_B} \overline{Z}_A + \overline{Z}_B \right) X_A \\ \Rightarrow X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= -X_A \overline{Z}_A + \overline{Z}_B X_A \end{aligned}$$

Et on a :

$$Z_{sol} = X_A \overline{Z}_A + X_B \overline{Z}_B$$

La somme des deux dernières relations précédentes donne :

$$\begin{aligned} Z_{sol} + X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= (X_A + X_B) \overline{Z}_B \\ Z_{sol} + X_A \frac{dZ_{sol}}{dX_B} &= \overline{Z}_B \end{aligned}$$

Si $Z = G$:

$$\begin{aligned} G_{sol} + X_A \frac{dG_{sol}}{dX_B} &= \overline{G}_B \\ G_{sol} + X_B \frac{dG_{sol}}{dX_A} &= \overline{G}_A \end{aligned}$$

On peut trouver les grandeurs spécifiques molaires partielles d'après les courbes de G en fonction de variation de concentration en élément B. Pour une solution d'une concentration X

(fig. I-22) l'intersection de la tangente au point M avec les deux axes perpendiculaire ($X_A=X_B=1$) donne les deux valeurs \overline{G}_A et \overline{G}_B .

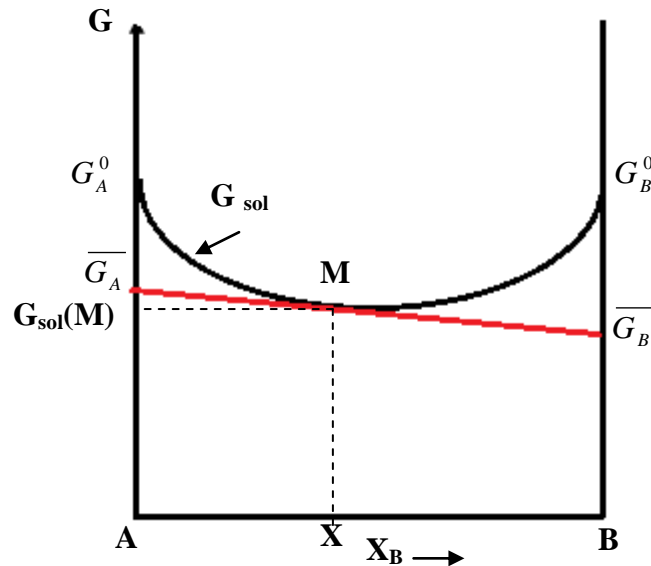


Fig. I-22 : Courbe de la variation de G en fonction de la concentration X_B .

I-6-2. L'énergie libre de système

Si on considère une solution binaire A-B où X_A et X_B sont les concentrations atomiques des deux éléments A et B respectivement (où $X_A+X_B=1$) :

$$G_A^0 = H_A^0 - TS_A^0$$

$$G_B^0 = H_B^0 - TS_B^0$$

On a deux types de mélange entre A et B :

- *mélange mécanique* : A et B proche mais il n'y a pas de réaction chimique entre A et B.

$$G_{\text{mélange}} = G_1^0 = X_A G_A^0 + X_B G_B^0$$

- Il y a une réaction chimique entre A et B donc on a une solution solide réelle.

$$G_{\text{sol}} = X_A \overline{G}_A + X_B \overline{G}_B$$

L'énergie libre du mélange est définie par : $\Delta G_m = G_{\text{sol}} - G_1^0$ où on peut montrer que :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

où :

$$\Delta H_m = H_{\text{sol}} - H_1^0$$

$$\Delta S_m = S_{\text{sol}} - S_1^0$$

où $S_1^0 = 0$ (l'entropie d'un élément pur = 0)

I-6-3. Caractéristiques des différentes solutions

Les propriétés d'un élément pur sont différentes de celle de même élément dans un mélange, à cause de la *force de l'interaction* entre les atomes. On a :

- $A \leftrightarrow B = \frac{1}{2}(A \leftrightarrow A + B \leftrightarrow B)$: cas idéal où l'activité de l'élément est $a_i^0 = X_i$
- $A \leftrightarrow B > \frac{1}{2}(A \leftrightarrow A + B \leftrightarrow B)$: cas régulier où le coefficient de l'activité de l'élément est $\gamma_i^0 = \frac{a_i}{X_i}$
- $A \leftrightarrow B < \frac{1}{2}(A \leftrightarrow A + B \leftrightarrow B)$: il n'y a pas de solution solide (ex : Fe-Pb).

❖ Solutions idéales

L'enthalpie de mélange dans ce cas est : $\Delta H_m^{id} = 0$ ce qui indique qu'il n'y a pas d'une chaleur absorbé ou dégagé pour former la solution. Mais $\Delta S_m^{id} \neq 0$

$$\Delta G_m^{id} = -T \Delta S_m^{id} \Rightarrow \Delta S_m^{id} = \frac{-\Delta G_m^{id}}{T}$$

$$\Delta G_m^{id} = G_{sol}^{id} - G_1^0$$

Comme la solution est idéale donc :

$$X_A = a_A^0 \text{ et } X_B = a_B^0 \text{ (loi de Raoult)}$$

et on a :

$$G_1^0 = X_A G_A^0 + X_B G_B^0$$

$$\Rightarrow G_{sol}^{id} = G_1^0 + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \Rightarrow \Delta S_m^{id} = \frac{-\Delta G_m^{id}}{T} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Le volume parmi les grandeurs extensives, on a $V_A^0 = V_A$ et $V_B^0 = V_B$ donc $V_{sol} = V_1^0$ ce qui implique que $\Delta V_m^{id} = 0$ où $V_{sol} = X_A V_A^0 + X_B V_B^0$. Cette dernière relation est une fonction linéaire donc la loi de Vegard est réalisée.

❖ Solutions réelles

Dans le cas des solutions réelles, les grandeurs spécifiques caractérisés par des quantités en excès ce sont les propriétés molaires en excès où

$$\begin{aligned}\Delta G_m^{exc} &= \Delta G_m - \Delta G_m^{id} = \Delta H_m^{exc} - T \Delta S_m^{exc} \\ \Delta H_m^{exc} &= \Delta H_m - \Delta H_m^{id} \Rightarrow \Delta H_m^{exc} = \Delta H_m \\ \Delta S_m^{exc} &= \Delta S_m - \Delta S_m^{id}\end{aligned}$$

On a donc deux types de solutions :

- Solution solide réelle régulière (normale) : $\Delta S_m^{exc} = 0, \Delta H_m^{exc} \neq 0$
- Solution solide réelle très régulière : $\Delta S_m^{exc} = 0, \Delta H_m^{exc} = \lambda X_A X_B$

I-7- Calcul de l'énergie libre de solution solide désordonnée

Si on a un alliage constitué de deux éléments A et B : $G_{sol} = H_{sol} - TS_{sol}$

$$H_{sol} = \overline{N}_{AA} H_{AA} + \overline{N}_{BB} H_{BB} + \overline{N}_{AB} H_{AB}$$

La solution est désordonnée : $P_A^\alpha = P_A^\beta = X_A$

$$\begin{aligned}\overline{N}_{AA} &= \frac{N}{2} * Z * X_A^2 \\ \overline{N}_{BB} &= \frac{N}{2} * Z * X_B^2 \\ \overline{N}_{Ab} &= N * Z * X_A X_B\end{aligned}$$

Donc on obtient :

$$\begin{aligned}H_{sol} &= \frac{NZ}{2} (X_A^2 H_{AA} + X_B^2 H_{BB} + 2X_A X_B H_{AB}) \\ S_{sol} &= K_B \ln \overline{\omega}_A^\alpha \overline{\omega}_A^\beta \\ S_{sol} &= -NK_B (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)\end{aligned}$$

$$G_{sol} = H_{sol} - TS_{sol} = \frac{NZ}{2} [X_A^2 H_{AA} + X_B^2 H_{BB} + 2X_A X_B H_{AB}] - NK_B [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$$\Delta H_m = H_{sol} - H_1^0$$

$$H_1^0 = X_A H_A^0 + X_B H_B^0$$

Il faut trouver la relation entre H_A^0 et H_{AA} , H_B^0 et H_{BB} , c'est-à-dire la relation entre l'enthalpie d'un élément à l'état pur et l'enthalpie du même élément à l'état de réaction.

Si la solution contient les atomes de A seulement ($X_B = 0$) on obtient :

$$H_A^0 = H_{sol}^0 (X_A = 1) = \frac{\sum Z}{2} * H_{AA}$$

$$H_B^0 = H_{sol}^0 (X_B = 1) = \frac{\sum Z}{2} * H_{BB}$$

$$\Delta H_m = \frac{\sum Z}{2} X_A X_B [2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})]$$

$$\Delta H_m = \lambda X_A X_B$$

$$\Delta S_m = S_{sol} = -\sum K_B (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta G_m = \lambda X_A X_B + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

L'étude de l'équilibre d'une solution solide réelle implique l'étude de l'équilibre des phases en fonction de concentration ce qui implique l'étude de variation de l'énergie libre de mélange en fonction de concentration donc c'est une méthode pour schématiser le diagramme d'équilibre.

I-8- Variation de G_{sol} et ΔG_m en fonction de concentration des alliages binaires

I-8-1. Variation de S_{sol} et ΔS_m

La figure I-23 montre les variations de S_{sol} et ΔS_m en fonction de concentration en élément B (X_B). On a :

$$\Delta S_m = S_{sol} = -\sum K_B (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

et comme $0 < X_B < 1$ donc $S_{sol} > 0$ et $\Delta S_m > 0$.

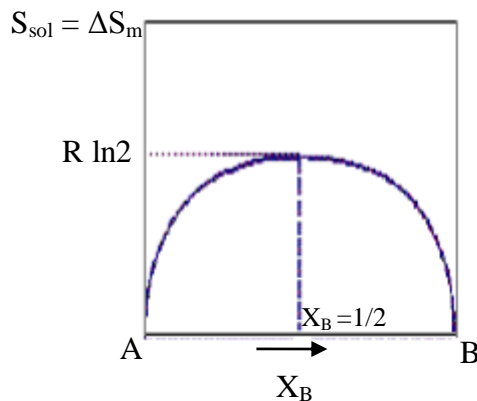


Fig. I-23 : Variation de S_{sol} et ΔS_m en fonction de concentration X_B d'une solution binaire.

I-8-2. Variation de H_{sol} , ΔH_m , ΔG_{sol} , ΔG_m

Les variations de H_{sol} , ΔH_m , ΔG_{sol} et ΔG_m sont liées par le facteur λ , où

$$\lambda = \Re Z \frac{[2H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})]}{2}$$

• $\lambda = 0$

$$H_{sol} = \Re Z \frac{[X_A H_{AA} + X_B H_{BB}]}{2}$$

$$G_{sol} = H_{sol} - T S_{sol}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

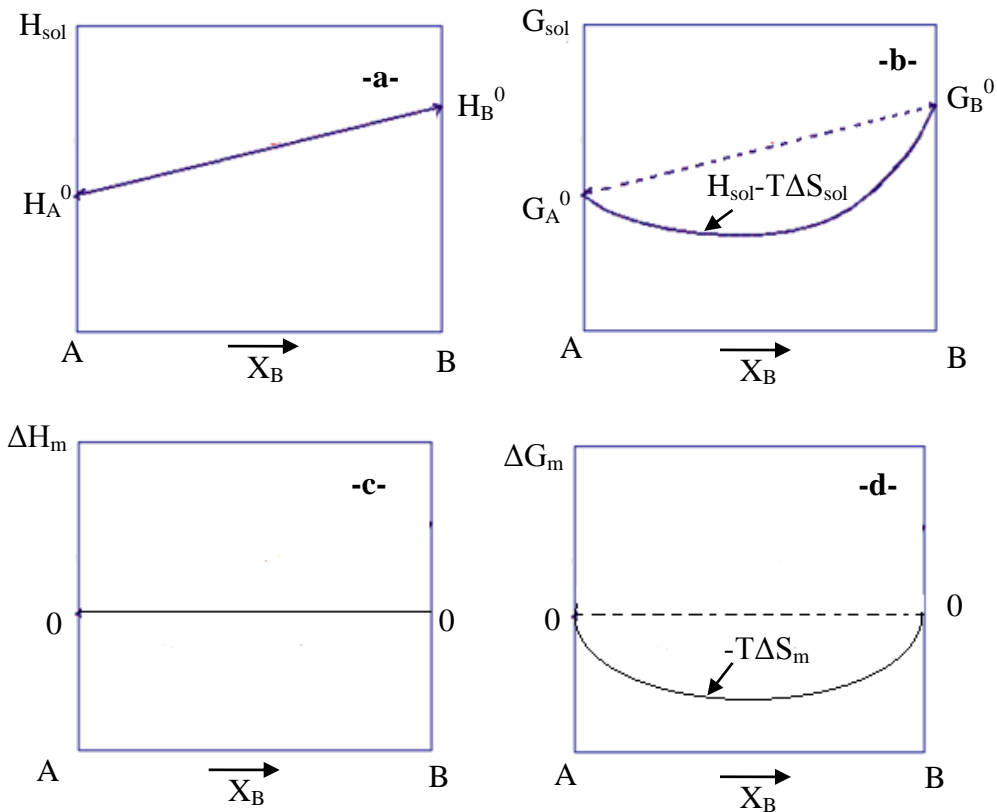


Fig. I-24 : Variation de H_{sol} (a), G_{sol} (b), ΔH_m (c) et ΔG_m en fonction de concentration X_B d'une solution binaire dans le cas de $\lambda = 0$

• $\lambda < 0$ (cas des solutions solides réelles)

Si $H_{AB} < (H_{AA} + H_{BB})/2$ cela indique que lorsqu'un atome d'une espèce s'entoure d'atomes d'espèce différentes, l'énergie mise en jeu est plus grande en valeur absolue que

lorsque celui-ci s'entoure d'atomes de même espèce. L'enthalpie est négative, ce qui est en faveur d'une plus grande stabilité de la solution solide.

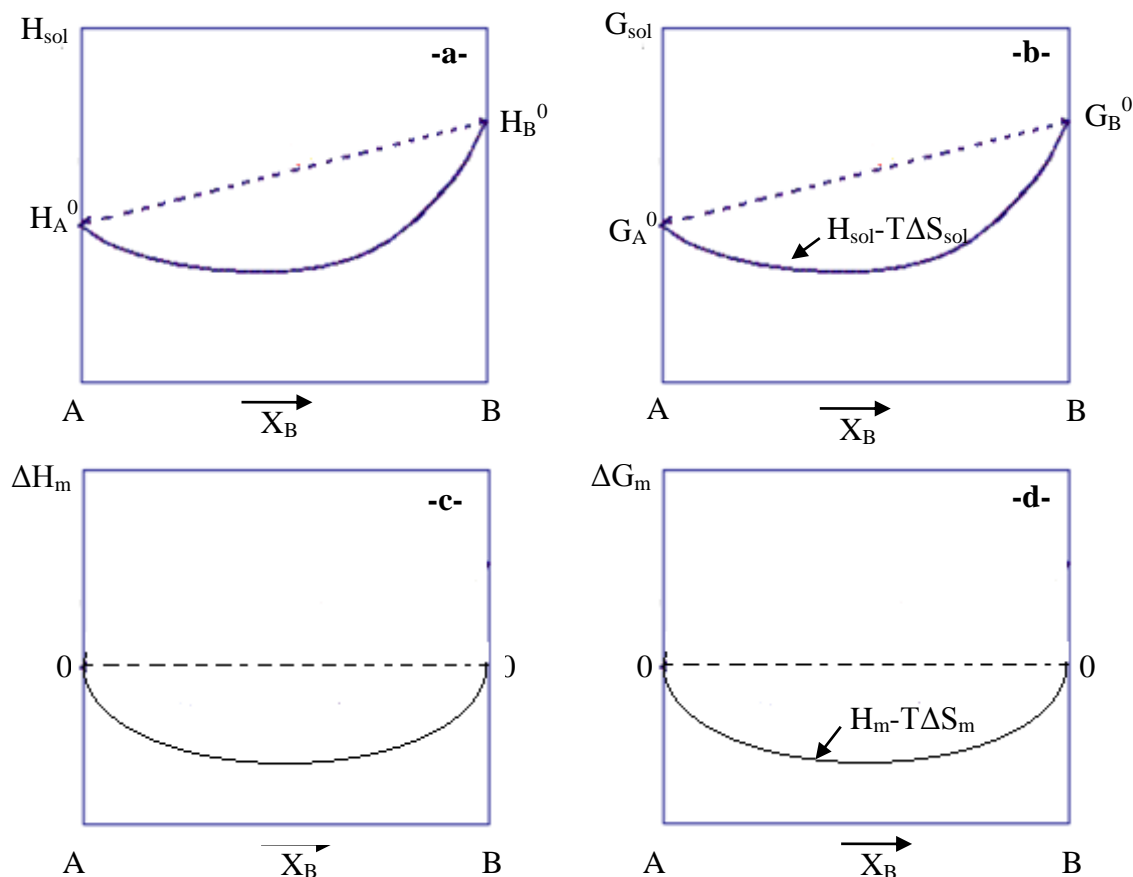


Fig. I-24 : Variation de H_{sol} (a), G_{sol} (b), ΔH_m (c) et ΔG_m en fonction de concentration X_B d'une solution binaire dans le cas de $\lambda < 0$

• $\lambda > 0$

Dans ce cas $H_{AB} > (H_{AA} + H_{BB})/2$, l'enthalpie devient positive, ce qui signifie que le système constitué par des agrégats d'atomes de même espèce tend à être plus stable. Ces conditions sont favorables à la démixtion (décomposition des solutions solides). On distingue deux cas :

- à température élevée la valeur absolue de la quantité $(-T\Delta S_m)$ est supérieur à ΔH_m , la figure I-25- montre les variations de l'énergie libre de mélange (similaire au cas de $\lambda < 0$).

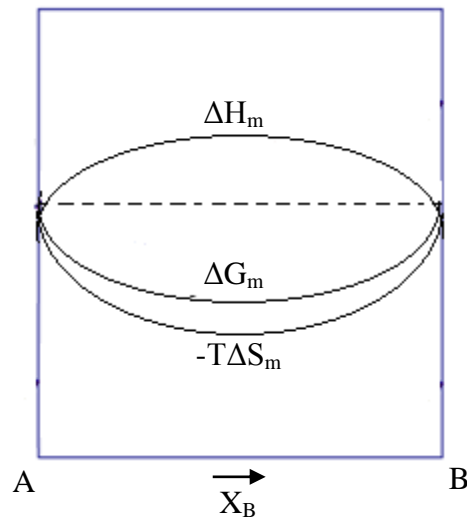


Fig. I-25 : Variation de ΔH_m , ΔG_m et ΔS_m en fonction de concentration X_B d'une solution binaire à températures élevés.

- A des basse températures la valeur absolue de la quantité $(-T\Delta S_m)$ est inférieur à ΔH_m . Il en résulte que la courbe de ΔG_m présente deux points d'inflexions comme il est indiqué dans la figure I-26-. Cette situation laisse prévoir une tendance à la démixtion de la solution dans la région centrale du diagramme.

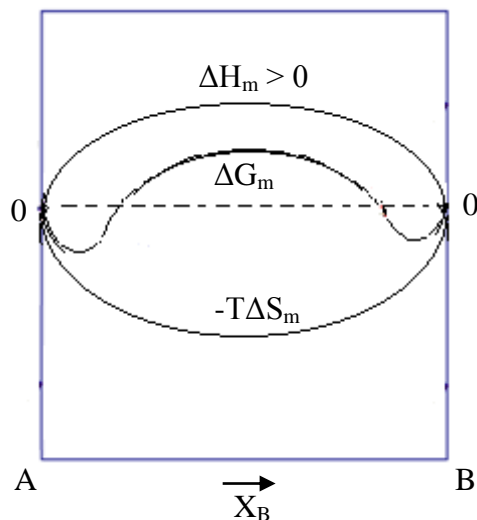


Fig. I-26 : Variation de ΔH_m , ΔG_m et ΔS_m en fonction de concentration X_B d'une solution solide binaire à des basses températures (cas d'une démixtion spinodale)

Les limites de la zone de démixtion se définissent graphiquement en traçant la tangente double $T_\alpha T_\beta$ à la courbe de ΔG , les alliages dont les compositions sont situées entre les points de tangence ($N_B(\alpha)$ et $N_B(\beta)$ qui sont les limites de solubilités) étant biphasés, tandis que les alliages extérieurs à ce domaine restent monophasés (Fig. I-27-). Il est facile de vérifier en effet que l'énergie libre, telle que ΔG_1 , d'un alliage de concentration X situé dans la région centrale du diagramme et supposé monophasé, est plus élevée que l'énergie libre ΔG_2 d'un alliage de même composition supposé constitué par un mélange de deux phases α et β dont l'énergie libre ΔG_α et ΔG_β . L'état biphasé est donc effectivement plus stable dans ce domaine que l'état monophasé.

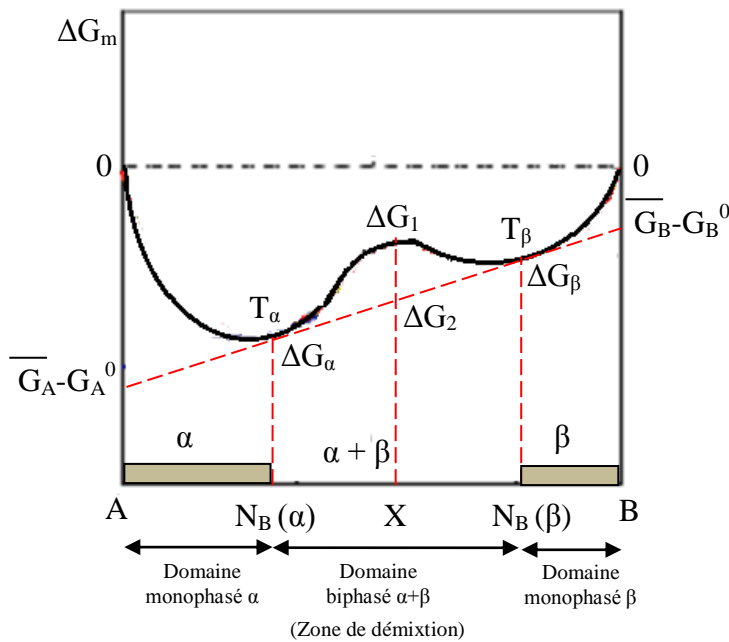


Fig. I-27 : Courbe de variation de ΔG_m en fonction de concentration X_B représente les limites de la zone de démixtion.

I-9- Influence de la température sur les courbes de ΔG_m et G_{sol}

Avec l'augmentation de la température la valeur absolue de $(-T\Delta S_m)$ est augmenté ce qui mène au changement de l'allure de la courbe de ΔG_m où on note la disparition de la zone de démixtion (fig. I-28). A des températures inférieures à T_c (une valeur critique de la température), la phase α se décompose en deux phases α_1 et α_2 ont la même structure cristalline que la phase α mais d'une composition différente.

La dérivée première de la relation de l'enthalpie libre par rapport à X_B donne la courbe de solubilité entre les deux éléments $T(X_B)$ représente une partie de diagramme d'équilibre ce qui donne :

$$\Delta G_m = \lambda X_A X_B + RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

$$d(\Delta G_m)/dX_B = \lambda(1-2X_B) + RT [\ln X_B - \ln (1- X_B)]$$

$d(\Delta G_m)/dX_B = 0$ implique que :

$$T(X_B) = \lambda(1-2X_B) / R \ln [X_B/(1-X_B)]$$

A T_c la dérivée secondaire de l'enthalpie libre par rapport à X_B est égale à zéro.

$$\frac{d^2(\Delta G_m)}{d(X_B)^2} = -2\lambda + RT \left[\frac{1}{X_B(1-X_B)} \right] = 0$$

Donc :

$$T(X_B) = \frac{2\lambda X_B(1-X_B)}{R}$$

Cette dernière relation correspond aux points d'inflexion de la courbe de l'énergie libre c'est la courbe spinodale (fig. I-28).

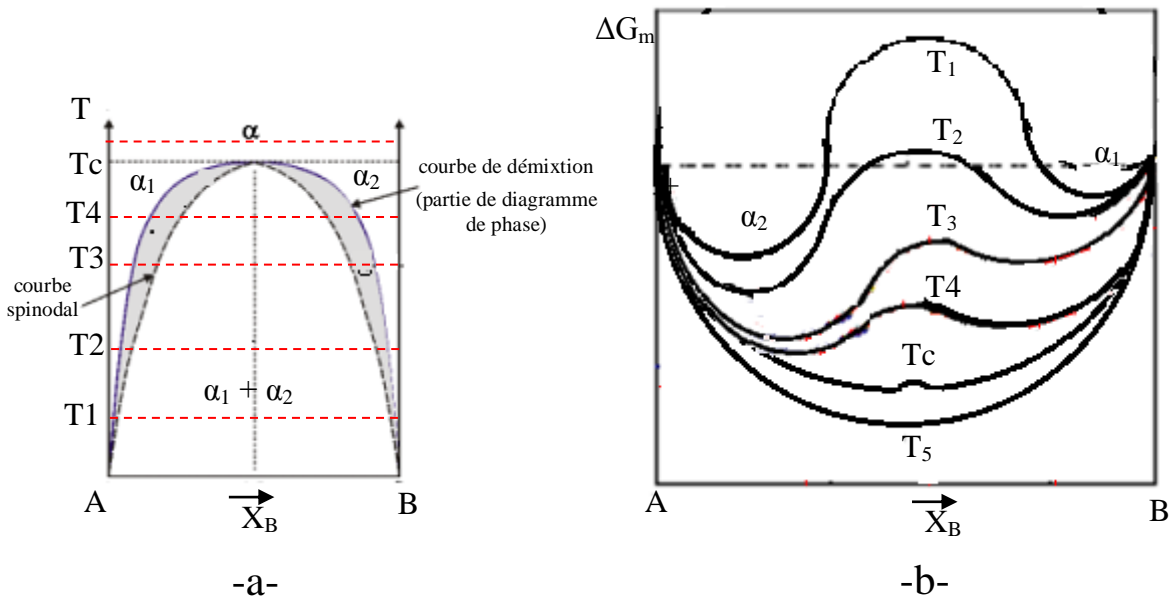


Fig. I-28 : (a) Diagramme de phase d'une solution binaire : courbe de démixtion (en traits pleins) et spinodale (en tirets).
 (b) Courbes de ΔG_m en fonction de X_B d'une solution solide binaire correspond à chaque température de la figure (a).