

Approche documentaire sur LES ALLIAGES

Les alliages sont des solides constitués par plusieurs métaux, ou obtenus par addition d'un non-métal (type carbone ou bore) à un métal. Les propriétés physiques des alliages peuvent être très différentes de celles observées pour les corps purs constituant l'alliage. Différents types d'alliages sont rencontrés, et nous décrirons quelques alliages particuliers utilisés par l'industrie, en particulier l'industrie aéronautique.

ALLIAGE D'INSERTION OU DE SUBSTITUTION

On rencontre des alliages d'insertion et des alliages de substitution. Ces qualificatifs décrivent la construction géométrique des alliages à partir de la structure du corps pur solide.

Alliages de substitution

Ces alliages sont obtenus à partir d'un métal M, et en remplaçant progressivement les atomes M de la structure cristallographique par des atomes X. Un exemple rencontré est l'alliage Au-Ag. Les deux métaux purs cristallisent dans un système cubique faces centrées, avec des rayons atomiques comparables (144.2 pm pour l'or et 143.2 pm pour l'argent). Nous noterons ainsi que les alliages de substitution sont rencontrés pour des atomes de taille comparable. De la même façon, l'or Au forme un alliage avec le cuivre Cu, avec un rapport Au/Cu égal à 1/3. Une forme ordonnée de cet alliage peut être observée, elle est de type cubique, les atomes de cuivre se situent au centre de chacune des faces de la maille cubique. Les atomes d'or situés aux sommets de la maille comptent pour $8 \times 1/8$, ce qui fait un atome d'or par maille, et les atomes de cuivre situés au centre de chacune des faces comptent pour $6 \times 1/2$, ce qui fait trois atomes de cuivre par maille.

Un alliage peut présenter une structure cristallographique qui évolue avec la quantité d'atomes substituant les atomes métalliques de la structure initiale. Considérons à titre d'exemple l'alliage argent-cadmium (Ag-Cd). L'argent pur possède une structure cristallographique de type cubique faces centrées tandis que le cadmium pur possède une structure cristallographique de type hexagonale compacte. Il existe cinq types d'alliages Ag-Cd dont nous donnons trois exemples simples :

- alliage β (50% en masse de cadmium), structure de type cubique faces centrées ;
- alliage ε (70 à 82% en masse de cadmium), structure de type hexagonale.
- alliage η (teneur élevée en cadmium), structure de type hexagonale compacte, quelques positions des atomes de cadmium sont remplacées par des atomes d'argent

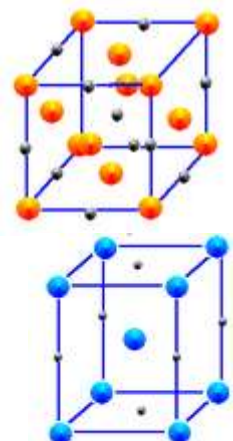
Alliages d'insertion

Ces alliages sont obtenus à partir d'un métal M, en insérant des atomes dans les sites interstitiels de la structure cristallographique du métal M. Seuls les atomes de petits rayons peuvent occuper les interstices qui existent dans les structures relativement compactes. Souvent ces possibilités sont limitées aux atomes suivants : H ($r = 37$ pm) ; B ($r = 82$ pm) ; C ($r = 77$ pm) ; N ($r = 75$ pm).

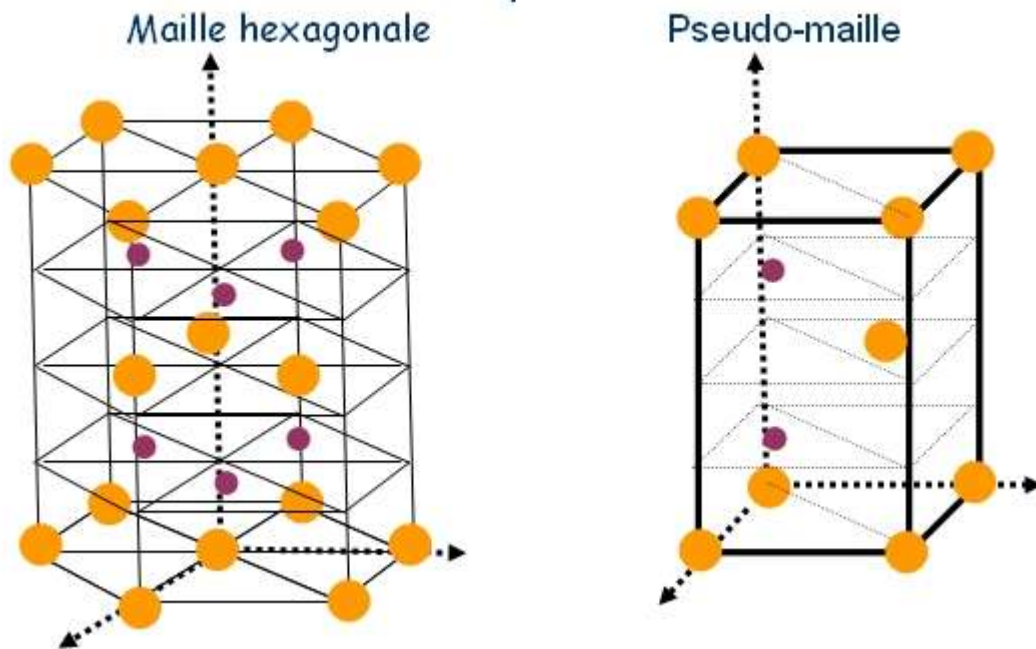
Ces alliages ont une grande importance technique et industrielle : tous les aciers et toutes les fontes sont des alliages d'insertion fer-carbone (Fe-C). La teneur en carbone inséré est comprise entre 0 et 2% en masse pour les aciers. Lorsque la teneur en carbone inséré est supérieure à 2% en masse, l'alliage fer-carbone est qualifié de fonte. L'importance des alliages Fe-C est due au mode de préparation du fer métallique : la réduction des oxydes de fer par le carbone qui suppose la présence simultanée des deux éléments chimiques. Généralement, on observe que les atomes de carbone ou d'azote occupent de façon privilégiée les sites octaédriques des structures cristallographiques, tandis que les atomes d'hydrogène occupent de façon privilégiée les sites tétraédriques des mêmes structures cristallographiques.

Considérons l'exemple des alliages fer-carbone à faible teneur en carbone (acier). Un alliage rencontré est l'austénite. Le fer adopte une structure cubique faces centrées avec remplissage aléatoire d'un douzième des sites octaédriques de la structure. L'acier austénitique est stable à haute température.

Par refroidissement rapide (trempe) de l'acier austénitique, la structure cristallographique du fer évolue (et devient une structure cubique centrée). Des atomes de carbone sont toujours présents entre les atomes de fer, ce qui engendre une structure quadratique plutôt cubique. L'alliage alors rencontré est la martensite (ou acier martensitique)



Considérons désormais l'exemple de l'arséniure de nickel (ou nickeline) NiAs. Les atomes d'arsenic forment un réseau hexagonal (avec occupation de la maille de type structure hexagonale compacte). Les atomes de nickel sont situés dans les sites octaédriques de la structure cristallographique des atomes d'arsenic. La maille présentée possède deux atomes de nickel et deux atomes d'arsenic, la stœchiométrie de l'alliage Ni-As est une stœchiométrie 1/1.



ALLIAGE DE FER

Propriétés mécaniques

L'examen des propriétés mécaniques du fer montre qu'il n'est pas mécaniquement très performant. Il manifeste en effet une faible résistance à la traction et un faible dureté. Ce constat est souvent valable pour la totalité des métaux purs et le métallurgiste sait qu'il devra durcir le matériau pour lui conférer les propriétés mécaniques recherchées par l'industrie. Pour augmenter les performances mécaniques du fer, il faut diminuer ses possibilités de déformation, en installant par exemple des atomes étrangers dans la structure cristallographique. Ce point est rendu possible par l'insertion d'atomes de carbone et l'utilisation d'aciers.

Résistance à la corrosion

La résistance à la corrosion est augmentée par l'ajout de nouveaux atomes (chrome Cr, Nickel Ni ou molybdène Mo). Les aciers dits inoxydables sont des alliages métalliques à base d'acier, contenant au moins 15% de chrome en masse (norme européen) et souvent d'autres éléments tels que le nickel, le manganèse ou le molybdène dans une moindre mesure. Les aciers inoxydables austénitiques représentent 80% du marché mondial. La structure cristallographique de type cubique faces centrées est conservée, et on observe des propriétés physiques intéressantes (fortes ductibilité, forte ténacité, excellente soudabilité qui favorise ainsi la mise en œuvre). La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est expliquée par la formation d'un film passif à la surface de l'alliage. Il s'agit d'une couche solide isolante qui se forme à la surface du solide au contact de l'eau ou du dioxygène de l'air et qui rend la vitesse de corrosion ultérieure négligeable. Pour que le phénomène puisse être constaté dans le cas de l'acier, il est nécessaire que l'alliage possède une teneur en chrome de l'ordre de 11%. En effet, le film passif est la superposition d'une couche d'oxyde mixte fer-chrome solide $[\text{FeCr}]_2\text{O}_3$ et d'une couche d'hydroxyde solide $[\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}, n\text{H}_2\text{O}]_{(s)}$. L'épaisseur de ce film est de l'ordre de 10 à 20 nm.

Les aciers inoxydables sont autopassivables : le film apparaît naturellement au contact du dioxygène de l'air ou de l'eau. En cas d'endommagement accidentel du film passif (rayure), il possède la propriété de pouvoir se reconstituer.

ALLIAGE DE TITANE

Structure des alliages de titane

Les alliages de titane ont une structure cristallographique de deux types, en fonction de la nature des éléments d'addition au titane. Le titane pur est le siège d'une transition allotropique à 882°C. Pour une température inférieure à 882°C, le titane adopte une structure hexagonale pseudo-compacte (pratiquement compacte) : il s'agit de la phase α . Pour une température supérieure à 882°C, le titane adopte une structure cubique centrée : il s'agit de la phase β .

Les éléments additionnés sont dits α -gènes (respectivement β -gènes) quand ils stabilisent à température ambiante la forme α ou β du titane. Les éléments α -gènes sont : Al ; O ; C et N tandis que les éléments β -gènes sont : H, Mo, V (vanadium), Nb (niobium)... Dans les alliages usuels, on rencontre des alliages présentant exclusivement une forme de type α , exclusivement une forme de type β , mais aussi des alliages mixtes présentant des formes α et β . Les éléments d'addition influencent la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques.

A titre d'exemple nous présentons deux alliages courants du titane :

- TA5E (nom commercial) : titane additionné d'aluminium (5% en masse) et étain (2.5% en masse).
- TV15CA (nom commercial) : titane additionné d'aluminium (3% en masse), vanadium (15% en masse), chrome (3% en masse) et étain (3% en masse).

Propriétés mécaniques

De façon générale les alliages de titane ont une masse volumique faible (60% de la masse volumique d'un acier) et présentent de très bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 600°C. Le module d'Young (qui évalue la capacité du matériau à se déformer de façon élastique suite à une contrainte mécanique) est proche de celui des structures osseuses (d'où l'utilisation des alliages de titane dans le domaine biomédical). Les différents éléments d'addition permettent une augmentation de la dureté (durcissement de la phase comme des aciers), mais aussi une amélioration du fluage (propriété de déformation mécanique sous contrainte) et une baisse de la ductibilité (possibilité d'allongement du matériau sans rupture).

Résistance à la corrosion

Les alliages de titane résistent bien à la corrosion par formation d'un film passif de dioxyde de titane (qui peut aussi contenir d'autres éléments chimiques). Cette couche se révèle très adhérente et se reforme spontanément par contact avec l'eau ou le dioxygène de l'air en cas de rayure. L'ajout de chrome, de zirconium ou de tantale augmente la tendance des alliages de titane à la passivation (formation d'un film passif).

La corrosion des alliages de titane est observée dans des conditions particulières (on parle de corrosion sous contraintes) : dans l'eau de mer en présence d'entailles aiguës, ou trempe dans du chlorure de sodium fondu. On observe alors que les alliages de type β résistent encore à la corrosion tandis que les alliages de type α subissent cette corrosion sous contraintes.

Utilisations des alliages de titane

80% de la production des alliages de titane concerne l'aéronautique et l'aérospatiale. Le matériau possède d'excellentes aptitudes mécaniques, résiste à la corrosion, et possède une masse volumique bien plus faible que la plupart des métaux. Ainsi, le train d'atterrissage du B777 est en alliage 10-2-3 (nom commercial). Le 10-2-3 est un alliage de titane constitué de titane additionné de 10% de vanadium, 2% de fer et 3% d'aluminium.

Les alliages de titane possèdent une très bonne biocompatibilité : ils sont avec l'or et le platine les meilleurs matériaux biocompatibles (résistants aux fluides corporels et pouvant être introduits dans l'organisme). Leur haute résistance mécanique et leur module d'élasticité (module de Young) proche de celui des os en fait le matériau de choix pour la conception de prothèses osseuses. Les alliages titane-niobium sont fréquemment rencontrés dans le milieu médical des prothèses osseuses, car en plus des qualités déjà signalées, on observe une bonne prise de l'os sur l'implant.

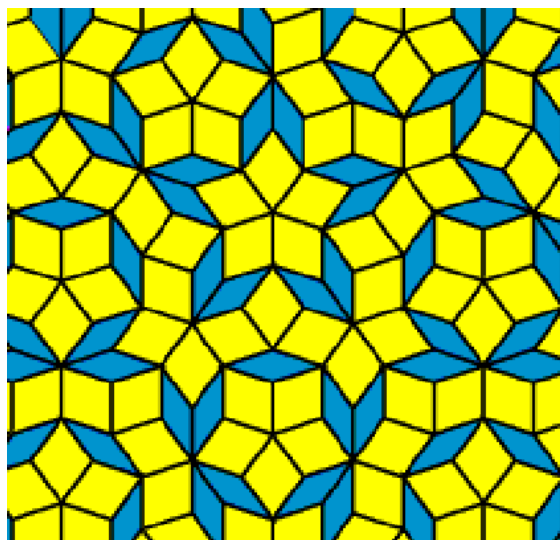
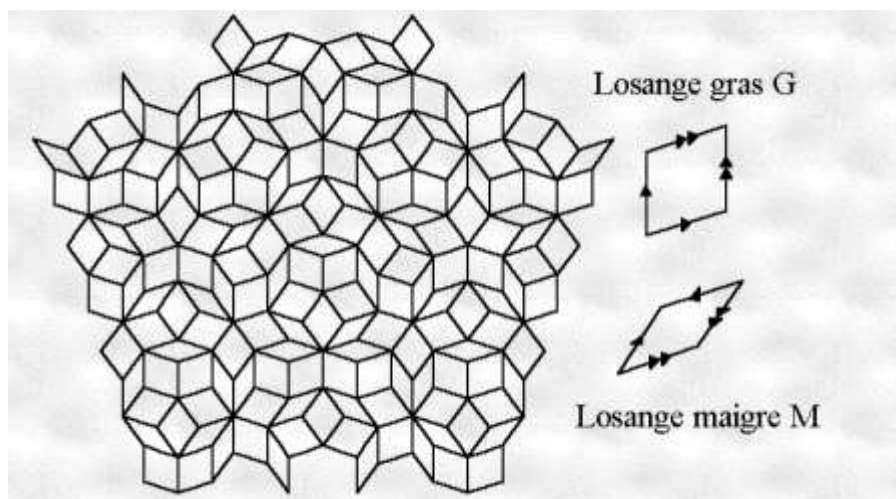
ALLIAGES DE MAGNESIUM

Les alliages de magnésium sont aussi rencontrés dans le domaine aéronautique. Ce sont des alliages entre le magnésium et l'aluminium, le zinc, le zirconium, l'argent, le thorium, le cérium ou encore le lithium. Ces alliages permettent de conserver la faible masse volumique du magnésium, tout en conjuguant des propriétés mécaniques plus intéressantes que celles du magnésium pur. Là encore, on observe que la présence d'éléments additionnels permet de gagner en résistance du matériau. On constate un excellent amortissement des vibrations (tout particulièrement dans le cas des alliages magnésium-zirconium). Cette propriété conjuguée à un alliage de faible densité permet leur emploi dans des structures légères soumises à des régimes vibratoires pouvant avoir des conséquences néfastes sur la bonne utilisation de ces structures (boîtes noires d'avion, éléments de fusées, etc.)

Le point négatif des alliages de magnésium est leur moins bonne résistance à la corrosion (même s'ils résistent mieux que les aciers). Ces alliages sont donc soumis à des traitements protecteurs. Nous citerons l'exemple du mordantage, qui consiste à traiter l'alliage au moyen d'une solution aqueuse d'ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, produisant à la surface du métal un film passif d'un sel complexe insoluble et bien adhérent (le film passif naturel qui peut se former à la surface des alliages de magnésium ne se révèle pas assez efficace).

DES ALLIAGES TRES PARTICULIERS / LES QUASI-CRISTAUX

Un cristal est obtenu en pavant entièrement l'espace à l'aide de parallélépipèdes juxtaposés sans vide ni superposition (carrés, triangles isocèles ou équilatéraux, rectangles). En 1979, le mathématicien R. Penrose a montré qu'il est possible de paver de manière apériodique une surface au moyen de deux losanges d'angles au sommet $\pi/5$ et $2\pi/5$.



En avril 1982, ce résultat a trouvé une application en chimie lorsque sont préparées des structures cristallines (un alliage d'aluminium et de manganèse) possédant un pavage à trois dimensions non périodiques appelées les quasi-cristaux. Les spectres de diffraction des rayons X des quasi-cristaux montrent l'existence d'une structure ordonnée à grande distance, mais également deux caractéristiques absentes des cristaux (existence de symétries d'ordre 5 « interdites » dans le cas des cristaux, intervalles aperiodiques entre les réflexions de Bragg sur les plans atomiques) : le travail est publié en 1984.

Préparation des quasi-cristaux

La plupart des quasi-cristaux identifiés sont des alliages ternaires contenant de l'aluminium auquel sont ajoutés un ou deux métaux (souvent de transition) : alliages Al-Mg-Si, Al-Fe-Cu, Al-Pd-Mg, Al-Cu-Li, Al-Cu-Rt. D'autres quasi-cristaux ne contenant pas d'aluminium ont également été préparés : alliages Ti-Cr, Ti-Mn, Ga-Mg-Zn, U-Pd, Si.

Le premier quasi-cristal aluminium-manganèse a été fabriqué au moyen d'une trempe ultrarapide d'alliage liquide (vitesse de refroidissement de l'ordre de 1 million de degrés par seconde), la structure est ainsi figée dans un état métastable. Le matériau obtenu dans ce cas a la forme de petits rubans contenant de microscopiques quasi-cristaux dispersés dans une matrice d'aluminium.

Les quasi-cristaux possèdent des propriétés physiques et chimiques très remarquables dont certaines sont paradoxales :

- grande résistivité électrique, à la différence des alliages classiques à base d'aluminium. Ainsi le quasi-cristal aluminium-palladium-rhénium possède une résistivité 10^6 fois plus grande que l'aluminium ;
- faible conductivité thermique à la différence des métaux ;
- grande dureté, de l'ordre de cinq fois celle des aciers spéciaux ;
- non-mouillabilité, c'est-à-dire qu'une goutte de liquide déposée à leur surface ne s'étale pas en film mince ;
- résistance à l'oxydation et à la corrosion supérieure à celle des métaux ;
- coefficient de frottement sur la surface d'un quasi-cristal pouvant être jusqu'à dix fois plus faible que sur celle d'un acier.

Les quasi-cristaux ont d'abord été des objets artificiels mais en 2009, un article de la revue Science signalait la découverte de quasi-cristaux naturels, alliage d'aluminium, de cuivre et de fer ($\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$) dans la Khatyrkite, une roche provenant des montagnes Koryak au nord-est de la péninsule du Kamchatka (Russie).

Un dernier aspect des quasi-cristaux est à relever : leur découverte, qui a valu à Daniel Shechmann le prix Nobel de chimie en 2011, a conduit les chimistes à réviser la définition du cristal. La notion de cristal était basée depuis deux siècles sur le caractère ordonné et périodique du solide, la découverte des quasi-cristaux a obligé, pour permettre leur intégration dans la catégorie des solides cristallins, à élaborer une définition plus générale. EN 1992, l'union internationale de cristallographie a repris la définition du cristal, enlevant de celle-ci la notion de périodicité et ne retenant que le critère de diffraction. Un cristal est depuis cette date un solide qui produit une figure discrète de diffraction dans rayon X.



Diagramme de diffraction d'un quasi-cristal, montrant une symétrie d'ordre 5.