

Diagrammes binaires liquide/solide

Dans un précédent chapitre, nous nous sommes intéressés aux changements d'état du corps pur. Nous considérons maintenant la présence de deux constituants et plus particulièrement le cas des alliages métalliques.

1 Présentation des diagrammes binaires

1.1 Cadre de l'étude

On s'intéresse aux propriétés d'équilibre d'un système composé de deux constituants (métalliques) notés A et B .

On suppose que les constituants A et B :

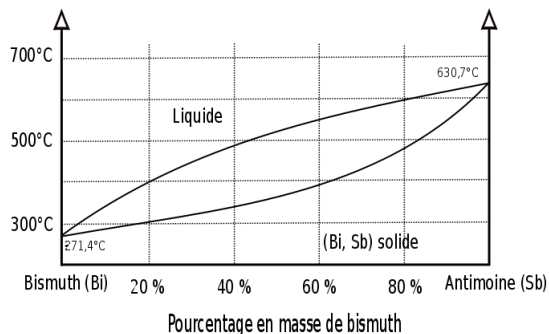
- ne réagissent pas chimiquement ;
- forment une seule phase à l'état liquide (miscibilité totale) ;
- sont répartis en une ou deux phases à l'état solide.

Le comportement du système dépend *a priori* des espèces en présence ainsi que des variables d'état température et pression.

Pour des phases condensées, l'influence de la pression est faible. On se limite pour la suite à des diagrammes isobares.

1.2 Diagramme binaire isobare

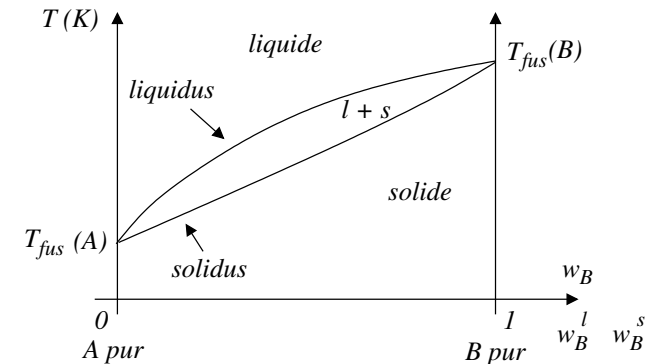
La figure ci-dessous présente le diagramme binaire isobare bismuth-antimoine.



Un diagramme binaire isobare est une représentation graphique qui renseigne sur les phases présentes et leurs compositions en fonction de la température à pression fixée.

1.3 Description et notations

Le diagramme ci-dessous présente le cas d'un mélange idéal avec miscibilité totale à l'état solide. Nous allons sur cet exemple donner les principales caractéristiques d'un diagramme binaire isobare.



→ La grandeur portée en ordonnée est la température.

→ La grandeur portée en abscisse est la **fraction massique** du constituant B . Cette abscisse a trois significations différentes selon les situations : w_B^l fraction massique de B dans la phase liquide, w_B^s fraction massique de B dans la phase solide, w_B fraction massique de B pour l'ensemble du système.

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} ; w_B^l = \frac{m_B^l}{m_A^l + m_B^l} ; w_B^s = \frac{m_B^s}{m_A^s + m_B^s}$$

Pour $w_B = 0$, on retrouve le cas de A pur et pour $w_B = 1$, B pur.

On peut également travailler avec les fractions molaires même si le programme suggère de privilégier les fractions massiques.

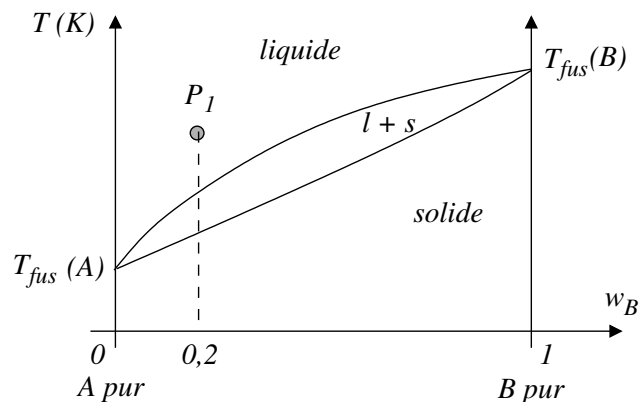
→ Le diagramme est partitionné en trois domaines : la phase liquide seule, la phase solide seule (cette phase représente une structure cristalline avec une certaine proportion de A et de B), et un domaine pour lequel les deux phases coexistent.

→ Le **solidus** correspond à l'apparition, lors du chauffage, de la première goutte de liquide, le **liquidus** à l'apparition, lors du refroidissement, du premier cristal de solide.

1.4 Composition des phases et théorème des moments chimiques

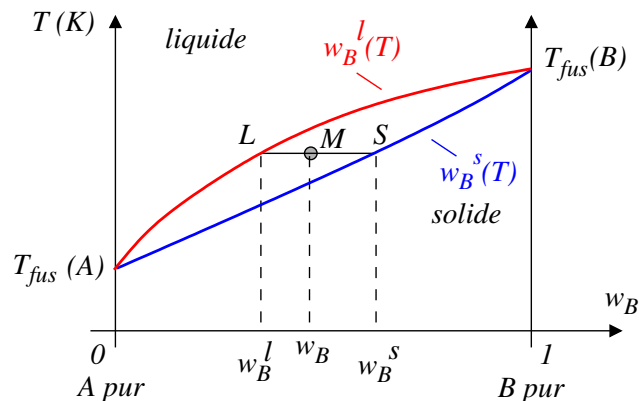
Système monophasé

Pour le point P_1 , le système est entièrement sous forme liquide. La projection de P_1 sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans le système, ici 0,2.



Système diphasé

Un mélange où coexistent les phases liquide et solide est représenté par le point M :



→ La projection de M sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans le mélange : w_B .

→ La projection du point S du solidus sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans la phase solide : w_B^s

→ La projection du point L du liquidus sur l'axe des abscisses donne la fraction massique de B dans la phase liquide : w_B^l

Théorème des moments : pour un système diphasé, m^l masse de la phase liquide et m^s masse de la phase solide vérifient l'égalité :

$$m^l \times ML = m^s \times MS$$

Démonstration :

La conservation de la matière pour le composé B impose :

$$m_B = m_B^l + m_B^s = w_B^l m^l + w_B^s m^s$$

On peut également exprimer m_B en fonction de la masse totale m :

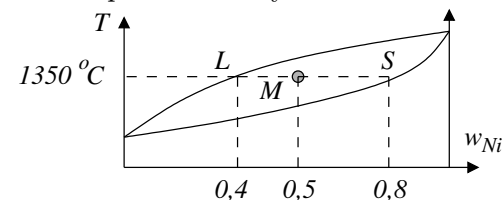
$$m_B = w_B m = w_B (m^l + m^s)$$

La comparaison des deux expressions conduit à :

$$w_B (m^l + m^s) = w_B^l m^l + w_B^s m^s \Rightarrow m^l (w_B - w_B^s) = m^s (w_B - w_B^l)$$

Exemple :

On refroidit un mélange liquide de cuivre et de nickel $m_{Cu} = m_{Ni} = 100$ g. On cherche à déterminer la composition du système à 1350°C .



Grâce au théorème des moments et à la conservation de la masse totale, on a :

$$m^l \times 0,1 = m^s \times 0,3 \quad \text{et} \quad m^l + m^s = 200 \text{ g}$$

phase liquide : $m^l = 150$ g avec :

$$m_{Ni}^l = w_{Ni}^l \times m^l = 0,4 \times 150 = 60 \text{ g et } m_{Cu}^l = 90 \text{ g}$$

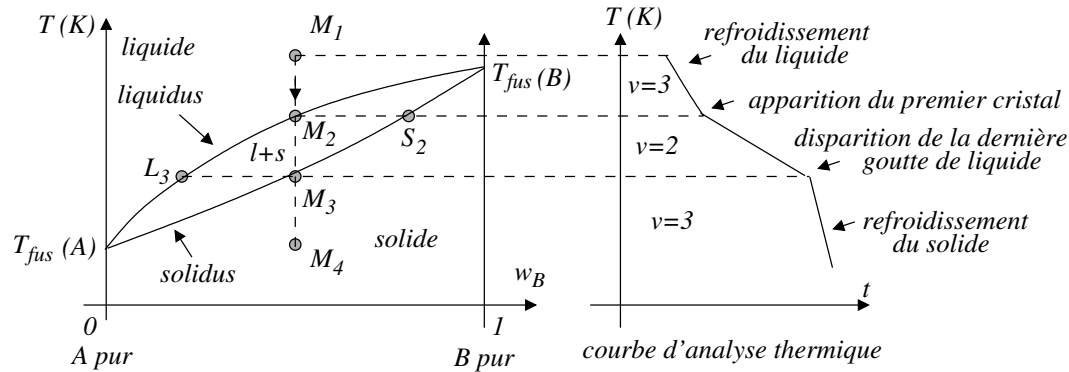
phase solide : $m^s = 50$ g avec :

$$m_{Ni}^s = w_{Ni}^s \times m^s = 0,8 \times 50 = 40 \text{ g et } m_{Cu}^s = 10 \text{ g}$$

2 Miscibilité totale à l'état solide

La miscibilité totale à l'état solide est assez rare, elle nécessite la proximité des deux éléments dans la classification périodique. On peut citer Ag/Au , Cu/Ni .

2.1 Diagramme à un seul fuseau



C'est en étudiant le refroidissement d'un mélange binaire que l'on peut accéder au diagramme binaire. Partant d'un mélange représenté par le point M_1 , on laisse le système se refroidir. Analysons la courbe donnant la température du mélange en fonction du temps.

→ Refroidissement du liquide : M_1M_2 .

Ce système est décrit par 4 paramètres intensifs (P , T , w_A^l et w_B^l) liés par une relation $w_A^l + w_B^l = 1$, la variance vaut 3.

→ Formation du solide : M_2M_3 .

Le point M_2 marque l'apparition du premier cristal de solide. Entre M_2 et M_3 les deux phases coexistent.

Ce système est décrit par 6 paramètres intensifs (P , T , w_A^l , w_B^l , w_A^s et w_B^s) liés par quatre relations (somme des fractions massiques égale à 1 dans chaque phase, égalité des potentiels chimiques $\mu_A^s = \mu_A^l$ et $\mu_B^s = \mu_B^l$), la variance vaut 2.

Fixer la pression (le diagramme est isobare) ne suffit pas à spécifier l'équilibre et à imposer la température; contrairement à un corps pur, la courbe de changement d'état n'est pas marqué par un palier.

La pente diminue en valeur absolue car la solidification est un processus exothermique qui libère de l'énergie et ralentit le refroidissement.

La composition du premier grain de cristal est donnée par l'abscisse du point S_2 . Le premier cristal est plus riche en B que le mélange initial. B pur ayant une température de fusion plus élevée que A , il cristallise préférentiellement à A lors du refroidissement ce qui explique la richesse en B du premier grain de solide.

La composition de la dernière goutte de liquide est donnée par l'abscisse du point

L_3 ; sans surprise ce liquide est très riche en A , la phase liquide s'étant appauvrie en B au cours du refroidissement.

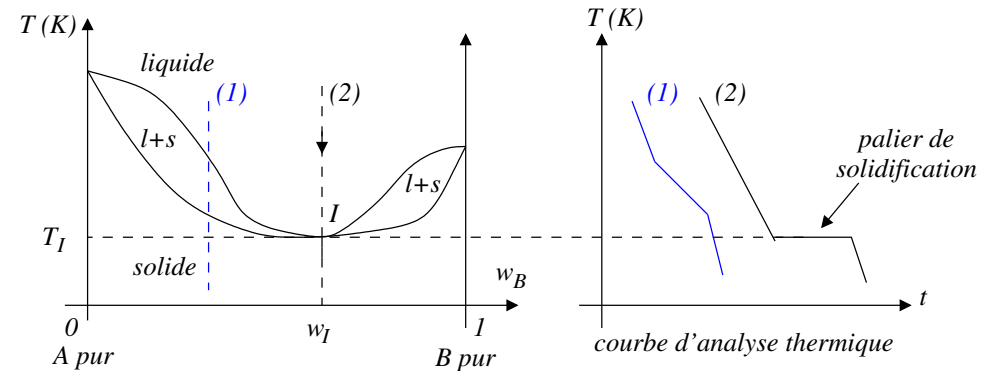
→ Refroidissement du solide : M_3M_4 .

On atteint le solidus, le liquide disparaît, la composition du solide est alors nécessairement identique à celle du liquide en M_1 .

2.2 Diagramme à deux fuseaux, point indifférent

Lorsque deux métaux forment un mélange non idéal en phase solide, le diagramme présente deux fuseaux et possède un extremum au **point indifférent** I . En ce point les phases liquide et solide coexistent avec la même composition. C'est le cas, par exemple, du diagramme Au/Cu.

Ces diagrammes se lisent et s'utilisent exactement comme les diagrammes à un seul fuseau.

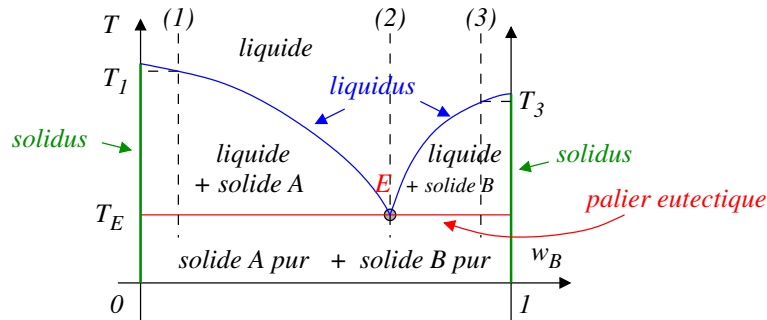


Un mélange indifférent (composition du point indifférent) se comporte comme un corps pur.

3 Miscibilité nulle à l'état solide

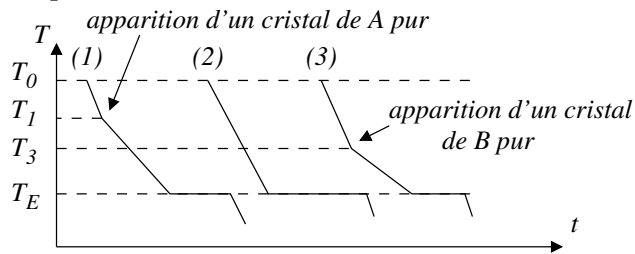
La non miscibilité à l'état solide est une situation très courante. Dans ces systèmes, la coexistence des trois phases (deux solides non miscibles et la phase liquide) se traduit par l'existence d'un point caractéristique appelé **eutectique** « qui fond bien ».

3.1 Diagramme binaire



Lorsque les trois phases sont présentes, les paramètres intensifs décrivant le système sont au nombre de 4 (pression, température et fractions massiques de la phase liquide); les relations liant ces paramètres sont au nombre de 3 : somme des fractions massiques égale à 1 dans la phase liquide, $\mu_A^s = \mu_A^l$ et $\mu_B^s = \mu_B^l$. La variance est donc égale à 1. Le diagramme étant isobare, la pression est fixée. On ne peut plus choisir d'autres paramètres intensifs, température et fractions massiques sont imposées à celles du point eutectique E .

Analyse thermique



→ Expérience 1 : lorsque la température atteint T_1 , il y a apparition de cristaux purs de A . Le système entre dans le domaine biphasique (A solide pur et liquide). Comme seul A cristallise, le liquide s'enrichit en B , le point représentatif de la phase liquide parcourt le liquidus.

Quand la température atteint T_E , la composition du liquide est celle de l'eutectique, le solide B apparaît. On observe la cristallisation simultanée des solides A pur et B pur. Pendant tout le processus, la température est bloquée à T_E .

→ Expérience 2 : le liquide possède la composition de l'eutectique, il se refroidit jusqu'au point eutectique. Les deux solides cristallisent à la composition de l'eutectique. On observe un palier de température.

Une fois la cristallisation terminée, on observe le simple refroidissement des solides.

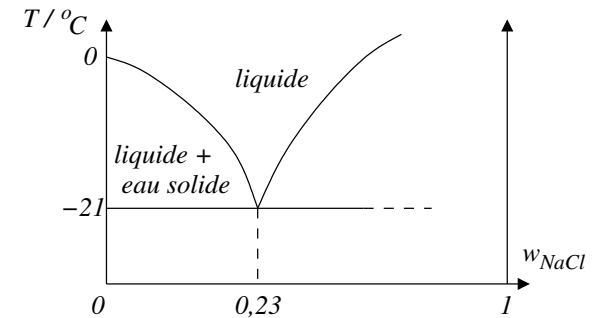
On note que, quelle que soit la composition initiale, il y a toujours un palier horizontal pour la courbe de refroidissement. Ceci différencie le diagramme à eutectique (miscibilité nulle à l'état solide) du diagramme à point indifférent (miscibilité totale à l'état solide, mélange non idéal).

Bien que le solide eutectique soit un système de deux phases pures, il cristallise selon un mélange homogène de microcristaux. Les deux phases peuvent être distinguées par microscopie.

3.2 Applications

→ Traitement des routes en hiver

S'il ne s'agit pas d'un alliage métallique, l'eutectique le plus connu est celui du couple eau-sel. En hiver, les services d'entretien salent les routes afin d'éviter la formation de glace. La justification de cette action se comprend en étudiant le diagramme binaire eau-chlorure de sodium :



En dessous de $-21^\circ C$, l'utilisation du chlorure de sodium se révèle inefficace.

→ Brasage de composants électroniques

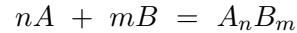
Le brasage est l'assemblage de deux matériaux à l'aide d'un métal d'apport ayant une température de fusion plus faible que celle des matériaux à assembler. En électronique, le métal d'apport était généralement constitué de 60% d'étain et de 40% de plomb en masse afin de produire un mélange presque eutectique (point de fusion inférieur à $190^\circ C$).

En microélectronique, les puces en silicium peuvent être assemblées au support préalablement doré en utilisant l'eutectique Au-Si.

3.3 Composés définis à fusion congruente

Principe

Deux composés A et B peuvent éventuellement former à l'état solide un **composé défini** de stœchiométrie A_nB_m .

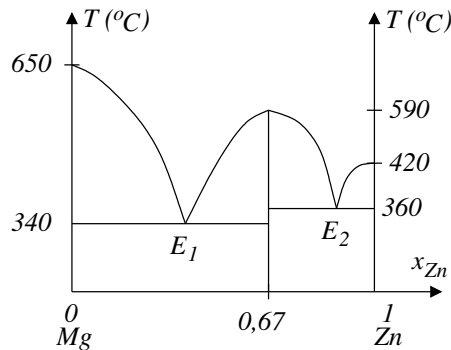


Dans le cas d'une **fusion congruente**, le composé défini se comporte comme un solide pur lors de sa fusion et fond en un liquide de même composition.

Le composé congruent possède une structure cristalline bien spécifique, ce n'est pas un simple mélange de deux phases dans les proportions n/m .

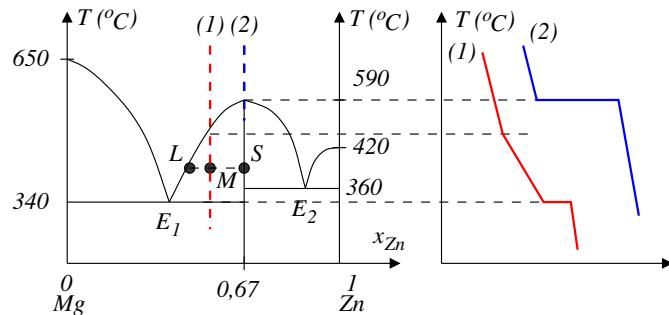
Exemple magnésium/zinc

La figure ci-dessous représente le diagramme binaire isobare magnésium/zinc en fonction de la fraction molaire en zinc.



La fraction molaire en zinc est égale à 2/3 dans le composé défini : celui-ci a donc pour formule $MgZn_2$.

Analyse thermique



→ Partant d'une phase liquide ayant la composition du composé défini (cas n°2), on observe la courbe de refroidissement d'un corps pur avec un palier à la température de fusion du composé défini.

→ Pour une composition légèrement inférieure en zinc, on observe un changement de pente à l'apparition de $MgZn_2(s)$, le palier n'étant présent qu'au niveau de l'eutectique E_1 .

Théorème des moments

Partant d'un mélange équimolaire liquide 1 mole de Mg /1 mole de Zn , on refroidit le système à la température $T = 400^\circ C$, avec $x_L = 0,37$, $x_M = 0,50$ et $x_S = 0,67$.

Le système est constitué d'une phase liquide et d'une phase solide $MgZn_2$. Le théorème des moments conduit à :

$$n^l ML = n^s MS \Rightarrow \frac{n^s}{n^l} = \frac{0,50 - 0,37}{0,67 - 0,50} = 0,765$$

Comme $n^l + n^s = 2$ moles, on en déduit $n^l = 1,13$ mol et $n^s = 0,87$ mol. Avec $x_{Zn}^l = x_L = 0,37$, on en déduit $n_{Zn}^l = 0,42$ mol et $n_{Mg}^l = 0,71$ mol.

Enfin $n_{Zn}^s + n_{Mg}^s = n^s = 0,87$, on en déduit qu'il y a $n_{MgZn_2} = 0,87/3 = 0,29$ mol de composé défini.

Applications

Les composés définis peuvent présenter des propriétés physiques intéressantes : propriétés thermiques (les températures de fusion de nombreux nitrures et carbures voisinent ou dépassent $3000^\circ C$), propriétés électriques (semi-conducteur GaAs), propriétés magnétiques (ferromagnétisme pour Fe_3Al , Ni_3Mn , $MnCu_2Al$).

Capacités exigibles :

Diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide :

— avec miscibilité totale des solides ;

— avec miscibilité nulle des solides, avec ou sans composé défini à fusion congruente.

→ Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en fraction massique donnée :

- décrire le comportement d'un mélange binaire lors d'une variation de température en traçant l'allure de la courbe d'analyse thermique.

- déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ;

- donner la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les masses dans chaque phase (théorème des moments chimiques) ;

- identifier les compositions relatives aux mélanges indifférents, eutectiques et aux composés définis et leur intérêt dans l'utilisation des alliages métalliques.