

LES ALLIAGES

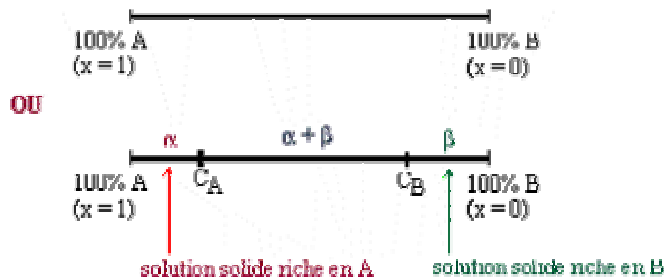
Un alliage métallique est un système solide formé par 2 ou plusieurs métaux.

1) Les alliages de substitution :

A l'état solide, si des atomes d'un métal B remplacent des atomes d'un métal A, il se forme une solution solide: c'est un **alliage de substitution**.

Si on prend le cas d'un alliage de substitution binaire de formule $A_{1-x}B_x$ où x est le taux de substitution :

- soit x est compris entre 0 et 1, et il y a une miscibilité totale entre A et B
- soit x est compris entre 0 et C_B , il y a alors une miscibilité partielle entre A et B



Le paramètre le plus important pour la miscibilité est la dimension des atomes.

- Si la différence de taille entre les deux atomes A et B est inférieure à 15%, il y a possibilité de miscibilité totale. C'est le cas de Cu et de Ni qui forment une solution solide totale (les rayons métalliques sont voisins) :

$$r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$$

$$r_{Ni} = 1,25 \text{ \AA}$$

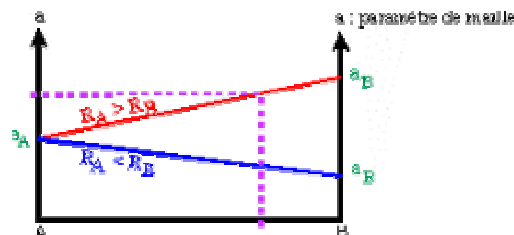
Maille cubique I

$$a = 3,61 \text{ \AA}$$

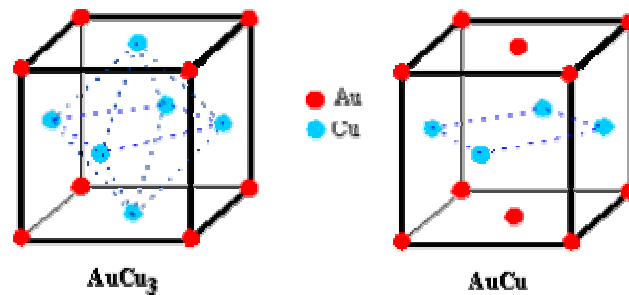
$$a = 3,52 \text{ \AA}$$

Chaque atome du réseau de cuivre peut-être substitué par un atome de nickel. La structure ne change pas. C'est aussi le cas de l'alliage Au-Cu (existence du composé ordonné Au_3Cu).

- Si elle est comprise entre 15 et 30%, il y a possibilité de miscibilité partielle.
- Mais si elle est supérieure à 30%, il n'y a pas possibilité de miscibilité. Selon la loi de Vegard, si B est plus grand que A, alors le volume de la maille augmente, sinon, il diminue.



Notion de *surstructure* : En général, lors de la substitution de A par B, les atomes de B occupent des positions quelconques. Mais pour certaines compositions, et si le refroidissement le permet, il existe un ordre des atomes de A par rapport à B. Il y a création d'une surstructure. Pour chaque surstructure il existe une température critique du passage de l'ordre au désordre (T_c). Ce passage ordre - désordre s'accompagne du changement de nombreuses propriétés physiques de l'alliage (résistivité, ...).



2) Les alliages d'insertion :

C'est un métal A dans lequel un *non-métal* B vient occuper une partie des sites interstitiels. AB_x avec $x \ll 1$ B pouvant être : B, C, O, N, H le plus souvent. Le rayon r de l'espèce insérée est faible ($0,4 \text{ \AA} \leq r \leq 0,8 \text{ \AA}$).

Par exemple, l'hydrogène s'insère facilement dans les sites octaédriques formés par les atomes de palladium (Pd) :

Pd ($R = 1,25 \text{ \AA}$), empilement ABCABC : réseau cubique faces centrées, $a = 3,54 \text{ \AA}$

Il peut s'insérer dans les sites octaédriques de la structure de l'hydrogène ($r = 0,37 \text{ \AA}$).

La formule limite obtenue est donc **PdH**.

On peut ainsi obtenir :

- des insertions faibles dans les métaux à structure cubique I (empilement semi-compact) : avec H, C, N (cas de Fe_α).
- des insertions moyennes dans les métaux à structure cfc (empilement compact) comme pour Fe_4N ou Pd_4N .
- des insertions importantes conduisant à des composés semi-métalliques comme ZrC, VN, TiC, PdH, ZrH_2 ... Ces phases sont plus dures que les métaux de départ mais elles conservent les propriétés de l'état métallique.

L'association d'un métal avec un non-métal comme Bn C, Si, Ge, N, P, As, Sb, S, Se, Te conduit à un mode de liaison mixte situé à mi-chemin de la liaison covalente et de la liaison métallique. C'est le cas de la cémentite Fe_3C , de FeS, NiAs, Mn_4B ... On appelle ces espèces des composés semi-métalliques pour rappeler le mode de liaison.

LA REGLE DES PHASES DE GIBBS

1.1) La variance

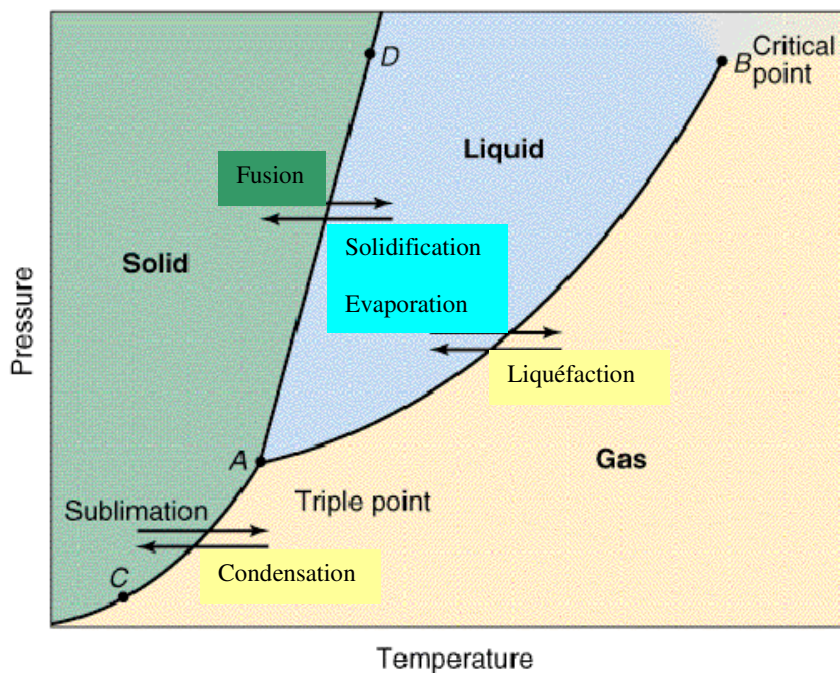
La **variance** v d'un système à l'équilibre est le **nombre minimum de grandeurs intensives qu'il faut connaître afin de pouvoir déterminer l'état thermodynamique du système** (= la totalité des grandeurs intensives = P , T , compositions des phases en présence). *Une propriété extensive dépend de la taille de l'échantillon (masse); une propriété intensive ne dépend pas de la taille de l'échantillon ($T_{\text{ébullition}} \dots$).*

La **variance** d'un système à l'équilibre est le **nombre de facteurs d'équilibre** (= grandeurs intensives P , T , x_i , $p_i \dots$) **indépendants**. C'est donc le nombre de facteurs d'équilibre diminué du nombre de relations qu'on peut écrire entre eux.

1.2.1) Cas d'un système à un seul constituant

Il y a 1 seule substance donc pas de réaction chimique et pas de x_i ou p_i , il existe donc au maximum 2 facteurs d'équilibre indépendants : T et P . Un diagramme à deux dimensions est suffisant pour représenter tous les états possibles du système. **Les 2 variables sont bien entendu T et P d'où le diagramme $P = f(T)$.**

Simple phase diagram



Au point triple A, les 3 phases solide, liquide et vapeur coexistent. Nous n'avons besoin d'aucune indication pour connaître l'état thermodynamique du système :

les seules valeurs de T et P possibles sont imposées par le diagramme. En aucun autre point du diagramme les 3 phases (solide, liquide et vapeur) ne peuvent coexister d'où $v = 0$.

Sur une ligne de changement d'état, 2 phases coexistent à l'équilibre. Pour la transformation solide-vapeur par exemple, si on nous donne la pression du système, le diagramme permettra de déterminer la température du système. Dans ce cas, pression et température sont fonctions l'une de l'autre, d'où $v = 1$.

Pour les autres parties du diagramme, (= surfaces délimitées par les lignes de changement d'état), une seule phase existe à l'équilibre et il est nécessaire de connaître simultanément T et P pour connaître l'état thermodynamique du système, d'où $v = 2$.

1.2) La règle des phases de Gibbs:

La règle des phases s'exprime par la relation suivante : $v = c + n - \rho$, avec :

v = variance du système,

c = nombre de constituants indépendants :

Si le système est constitué de m substances (espèces chimiques) en équilibre dans différentes phases du système (solide, liquide, gaz) le nombre de constituants indépendants est donné par la relation: $c = m - r$, où r est le nombre de relations entre les différents constituants (= réactions chimiques possibles).

exemple 2 : $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(g)}$

- 3 substances chimiques: H_2 , I_2 et $\text{HI}_{(g)}$ d'où $m = 3$,

- et il existe un équilibre chimique entre ces 3 substances d'où $r = 1$ et $c = 2$.

n = nombre de facteurs d'équilibre,

- T et P si le système contient au moins une **phase gazeuse** => $n = 2$,

- seulement T si on impose P (comme c'est habituellement le cas pour les **systèmes condensés** (= solide ou liquide) sur lesquels la pression est sans effet) => $n=1$

ρ = nombre de phases en équilibre,

- les gaz forment une seule phase (même s'il existe plusieurs gaz mélangés),

- les liquides ou les solides miscibles (= qui se mélangent parfaitement = solution liquide ou solide) forment une phase unique,

- les liquides ou les solides non miscibles (= qui ne se mélangent pas, = émulsions ou agrégat) forment n phases de compositions bien définies.

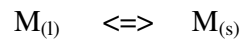
exemple 3 : $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 1 seule phase

$2 \text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{FeO}_{(s)}$ 3 phases

huile + vinaigre (émulsion) 2 phases

1.3) Exemples

exemple 4: **solidification d'un métal pur**



- une seule substance et pas de réaction chimique possible d'où $c = 1$,
- on est en présence d'un système condensé (P imposée) donc $n = 1$,
- lors de la solidification, une phase liquide et une phase solide coexistent d'où $p = 2$,
la variance de ce système lors de la solidification est:

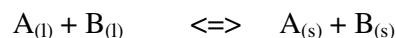
$$\underline{v = 1 + 1 - 2 = 0}$$

le système est invariant, donc la solidification d'un métal pur se fait à une température fixe et constante.

La conséquence est très importante car cela signifie qu'on ne peut pas modifier la température sans modifier l'équilibre thermodynamique du système (passer à l'état totalement liquide ou totalement solide). Autrement dit : **la solidification d'un corps pur se fait à température fixe.**

exemple 5: **solidification d'un alliage binaire**

Un alliage est le résultat de la solidification d'un mélange des deux constituants préalablement fondu. il n'existe pas de réaction chimiques entre les deux constituants



- 2 substances et pas de réaction chimique d'où $c = 2$,
- on est en présence d'un système condensé (P imposée) donc $n = 1$,
- lors de la solidification, une phase liquide et une phase solide coexistent d'où $p = 2$,
la variance de ce système lors de la solidification est:

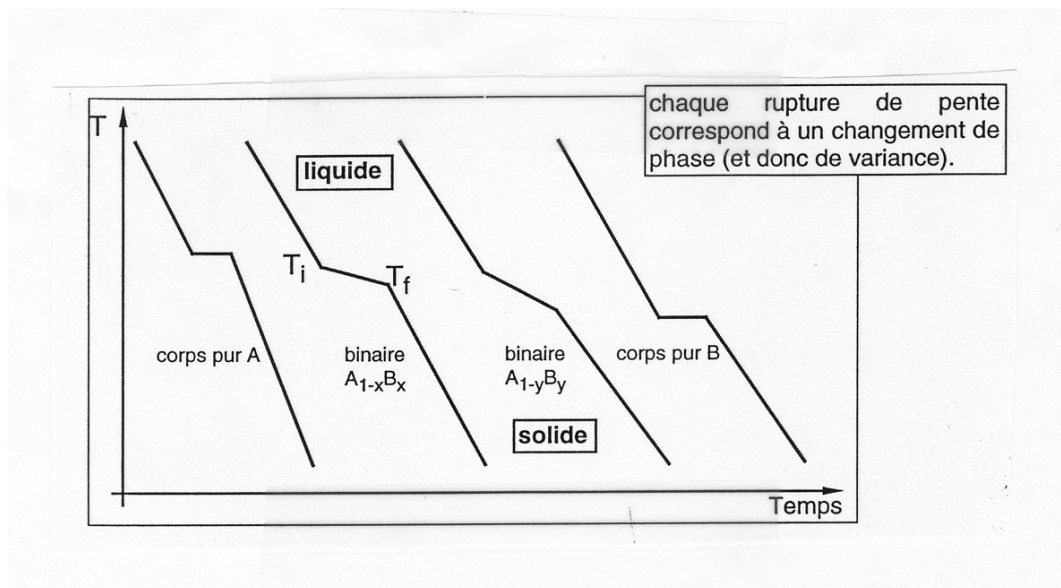
$$\underline{v = 2 + 1 - 2 = 1}$$

le système est monovariant.

Ainsi, pour connaître l'état thermodynamique du système (= composition des deux phases - liquide et solide - et température), il est nécessaire de connaître au moins une de ces valeurs. Les autres grandeurs intensives se déduisent à partir de cette valeur grâce au diagramme de phases.

Cela signifie également que **la solidification d'un alliage binaire ne se fait pas à température constante**. Les températures de début de solidification et de fin de solidification sont fonctions de la composition de l'alliage.

Ainsi, lorsqu'on porte un alliage A_xB_{1-x} à haute température et qu'on enregistre sa température en fonction du temps lors de son refroidissement on obtient une **courbe d'analyse thermique** différente pour chaque composition de l'alliage.



Ce que nous venons de voir va nous permettre d'étudier les diagrammes d'équilibre de composés binaires, c'est à dire constitués de deux corps purs (simples ou composés).

Revenons aux courbes de solidification des métaux et alliages. Supposons que nous fassions un mélange de deux métaux A et B miscibles l'un dans l'autre et étudions comment se comportent les différentes solutions lorsqu'on les fait passer de l'état liquide à l'état solide:

Variance du système:

Il existe 4 variables d'état: T, P et les fractions molaires x_B et x_A . Combien devons-nous en connaître pour déterminer l'état thermodynamique du système (= déterminer la totalité de grandeurs intensives T, P, x_B et x_A)

- 2 constituants indépendants, $c = 2$,
- 1 seul facteur d'équilibre T (phase condensée donc P constant), $n = 1$,
- au moins 1 phase en présence,

d'où, $0 \leq v \leq 2$ ($v = 3 - \rho$)

donc, un diagramme à 2 dimensions est suffisant pour représenter tous les états possibles du système. Les 2 variables d'état sont bien entendu T et la fraction molaire x_B (ou x_A), d'où le diagramme $T = f(x_B)$.

La constitution de ce diagramme s'appuie sur les points suivants:

- **Les deux métaux purs se solidifient à des températures constantes** qui sont leurs températures de fusion.

- **Chaque solution**, caractérisée par sa composition, **commence à se solidifier à une température T_i et finit de se solidifier à une température T_f inférieure à T_i** . Lorsqu'on trace sur un diagramme, appelé **diagramme d'équilibre**, les températures T_i et T_f en fonction de la composition du mélange A B (de A pur à B pur), la courbe regroupant des températures de solidification commençante s'appelle courbe de **liquidus**; au dessus du liquidus, la solution est à l'état liquide. De même, la courbe regroupant les températures de solidification finissante s'appelle courbe de **solidus**; au dessous du solidus, la solution est solide. Entre le liquidus et le solidus il y a équilibre entre la phase liquide et la phase solide.

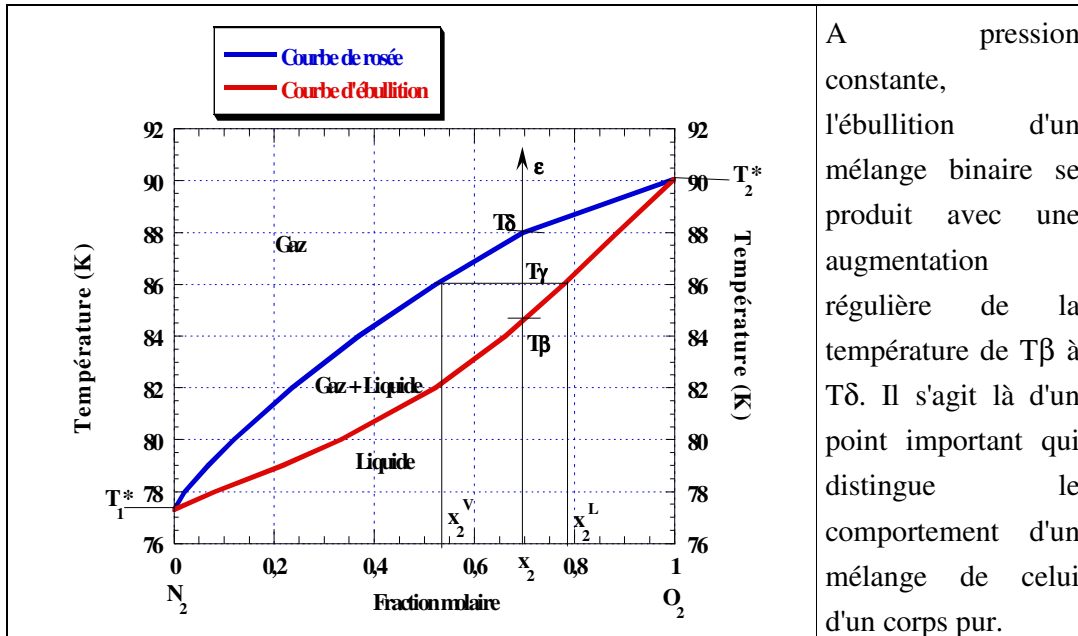
(pour un diagramme liquide - vapeur, la courbe qui regroupe les températures de début de condensation s'appelle la courbe de **rosée** et la courbe qui regroupe les températures de fin de condensation (ou début d'ébullition pour l'échauffement d'un mélange liquide) s'appelle courbe d'**ébullition**).

DIAGRAMMES D'EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DES MELANGES LIQUIDES

Les mélanges liquides étant monophasés pour toute composition, les systèmes binaires considérés seront dans cette partie au plus diphasés.

1.1) Mélanges liquides idéaux

On se propose d'étudier pour les mélanges idéaux les domaines d'existence des systèmes mono et diphasés des diagrammes isobares (x_2, T) (Figure 1-a).



A pression constante, l'ébullition d'un mélange binaire se produit avec une augmentation régulière de la température de T_β à T_δ . Il s'agit là d'un point important qui distingue le comportement d'un mélange de celui d'un corps pur.

Figure 1-a : Mélanges liquides idéaux : Diagramme isobare d'équilibres liquide-vapeur.

La construction du diagramme recherché repose sur la détermination de deux courbes, l'une reliant la température à x_2^L (fraction molaire du constituant A_2 dans le liquide) : $T = f(x_2^L)$, et l'autre, T à x_2^V (fraction molaire du constituant A_2 dans la vapeur) : $T = f(x_2^V)$. On obtient une allure de *diagramme en fuseau* régulier, caractéristiques des mélanges liquides idéaux (Figure 1-a).

On remarque que si le constituant A est plus volatil que B, alors T_1^* est inférieure à T_2^* . De plus, le liquide monophasé se situe vers la partie basse du diagramme, et la vapeur vers la partie haute.

L'ébullition du liquide de composition x_2 commence à la température T_β . Le point b marque ainsi le début de l'ébullition du liquide : c'est la raison pour laquelle la courbe $T = f(x_2^L)$ est appelée **courbe d'ébullition**. Conjointement le liquide s'enrichit en constituant le moins volatil, A_1 , ici.

La température T_γ correspond à un état d'équilibre liquide-vapeur quelconque, dans lequel les compositions respectives du liquide et de la vapeur en présence sont données par les abscisses des points γ^L (x_2^L) et γ^V (x_2^V).

Lorsque la température appliquée atteint la valeur $T\delta$, la dernière goutte de liquide disparaît, et l'on pénètre alors dans la zone correspondant à la seule phase vapeur.

On peut à partir d'un point ε , inverser l'opération de manière à réaliser la liquéfaction de la vapeur ; à la température $T\delta$ apparaît la première goutte de liquide, et c'est pourquoi la courbe $T = f(x_2^V)$ est appelée **courbe de rosée**.

Théorème des moments chimiques

Outre les fractions molaires x_2 , x_2^L et x_2^V , on définit :

$n^{T,L}$: Nombre total de moles des deux constituants dans la phase liquide.

$n^{T,V}$: Nombre total de moles des deux constituants dans la phase vapeur.

$n^T = n^{T,L} + n^{T,V}$: Nombre total de moles du système diphasé.

On conserve le nombre de moles de l'un des deux constituants, A par exemple :

$$n_A^T = n_A^L + n_A^V .$$

La définition des fractions molaires entraîne :

$$x_A^T = \frac{n_A^T}{n^T} \text{ et } x_A^L = \frac{n_A^L}{n^{T,L}} \text{ et } x_A^V = \frac{n_A^V}{n^{T,V}}$$

$$x_A^T \times n^T = x_A^L \times n^{T,L} + x_A^V \times n^{T,V}$$

$$\text{Il vient donc que : } x_A^T \times (n^{T,L} + n^{T,V}) = x_A^L \times n^{T,L} + x_A^V \times n^{T,V}$$

$$n^{T,L} (x_A^T - x_A^L) = n^{T,V} (x_A^V - x_A^T)$$

Sur le diagramme isobare de la figure II - a, à la température T, les trois points x_A^T , x_A^L et x_A^V sont situés de façon précise, x_A^T représente la composition globale du mélange, x_A^L est la composition de la phase liquide lue sur la courbe d'ébullition à la température donnée et x_A^V est la composition de la phase vapeur lue sur la courbe de rosée. On peut donc en déduire les proportions de la phase liquide et de la phase vapeur.

1.2) Mélanges liquides réels. Azéotropie

Le diagramme d'équilibres entre phases relèvent du point suivant :

- Les courbes d'ébullition et de rosée présentent un extremum commun : il s'agit d'un cas fréquent traduisant un comportement qui s'éloigne notablement du cas idéal. Le liquide et la vapeur ont donc même composition. Les figures II - b et II - c sont représentatives des deux cas possibles à savoir maximum commun ou minimum.

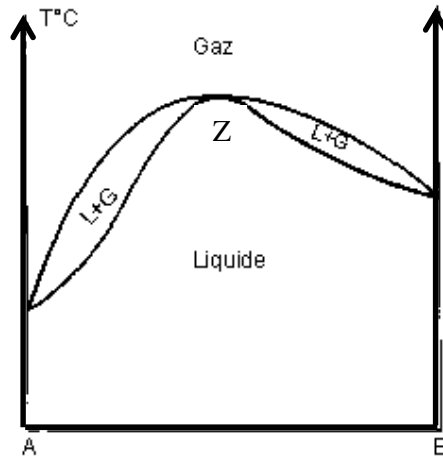


Figure 1-b : Mélanges liquides réels : Azéotropes à maximum.

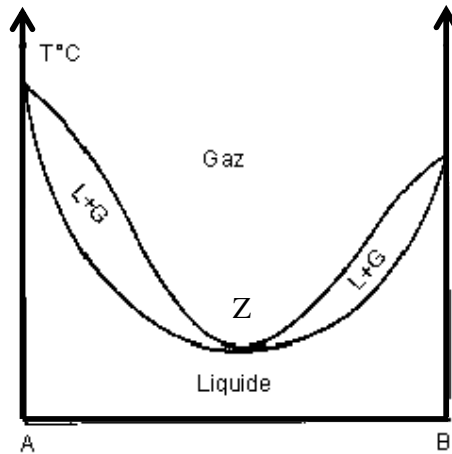


Figure 1-c : Mélanges liquides réels : Azéotropes à minimum.

Pour tout mélange autre que le mélange azéotrope la lecture du diagramme se fait de façon classique et le théorème des moments est applicable. L'extremum Z est appelé **point d'azéotropie**, et le mélange de composition correspondante, **mélange azéotrope**.

Lorsque le liquide a la composition z_2 du mélange azéotrope, l'ébullition n'apparaît que pour la température azéotrope T_Z . Il convient de remarquer les deux points suivants :

- La vapeur émise au cours de l'ébullition a la *même composition* que le liquide. Cette première remarque permet d'interpréter l'origine du mot azéotrope, issu du grec, signifiant "bouillir sans changement".

- Contrairement à tout autre, à pression constante la température d'ébullition du mélange azéotrope reste *constante égale* à T_Z .

Compte tenu de ces remarques, **le mélange azéotrope présente les mêmes caractères qu'un corps pur**. Expérimentalement, pour savoir si l'on a affaire à l'un ou à l'autre, il suffira de faire bouillir le liquide sous différentes pressions : s'il s'agit d'un

corps pur, quelle que soit la pression imposée, la température d'ébullition reste constante au cours du processus ; s'il s'agit d'un mélange azéotrope on doit au contraire observer une modification de cette température puisque les coordonnées de l'azéotrope dépendent de la pression ou de la température appliquée.

1.3) Miscibilité partielle à l'état liquide

Dans cette partie, le milieu liquide pourra être diphasé.

1.3.1) Diagrammes d'équilibres liquide - liquide

Lorsque le mélange liquide de deux constituants s'éloigne notablement des conditions d'idéalité, on peut alors assister à un phénomène de *miscibilité partielle*, c'est-à-dire que suivant la température, la pression imposées, et la composition du binaire, le milieu liquide peut être mono ou diphasé.

La figure 1-d correspond au diagramme isobare liquide - liquide du mélange eau - phénol. Si on laisse refroidir sous la pression atmosphérique normale un mélange eau - phénol, de fraction molaire en phénol égale à 0.2, à 50°C, on observera la séparation des deux phases (point β) : on dit alors qu'il y a **démixtion** du mélange, et la température correspondante est appelée **température critique de démixtion**. Si on laisse le refroidissement se poursuivre les deux phases subsistent, l'une d'entre elles grossissant au détriment de l'autre. A T_γ , nous avons deux phases en équilibre de compositions respectives γ_{L1} et γ_{L2} . Le lieu des températures critiques de démixtion est appelé **courbe de démixtion**.

Certains systèmes binaires présentent à la fois une température critique maximale et minimale de démixtion (Figure 1-e). Le maximum observé peut s'interpréter comme étant la température au delà de laquelle l'agitation moléculaire devient suffisante pour s'opposer à l'agglomération de chaque phase ; le minimum témoigne quant à lui d'une association particulière entre les molécules de chaque constituant qui contribue ainsi à rendre le milieu homogène.

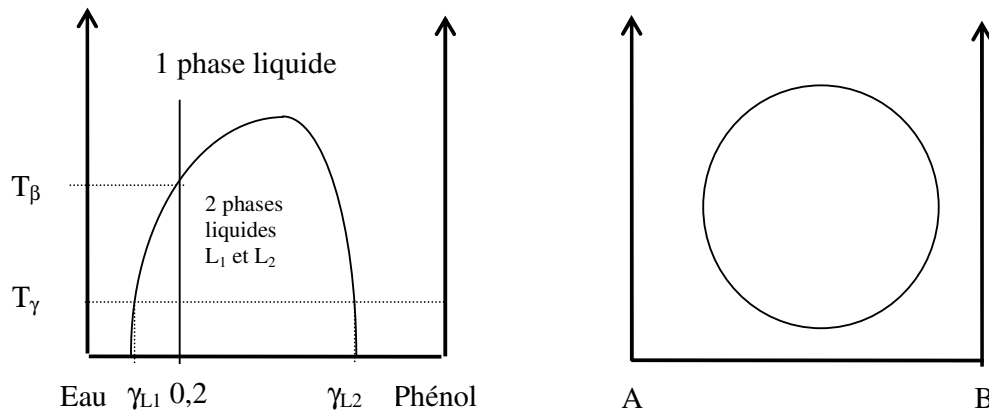


Figure 1-d et 1-e : Diagrammes isobares liquide - liquide ; courbes de démixtion.

1.3.2) Diagrammes d'équilibres liquide - vapeur.

- La courbe de démixtion du milieu liquide ne coupe pas la courbe d'ébullition (Figure 1-f) Ce diagramme consistera en la réunion de deux diagrammes précédemment rencontrés.

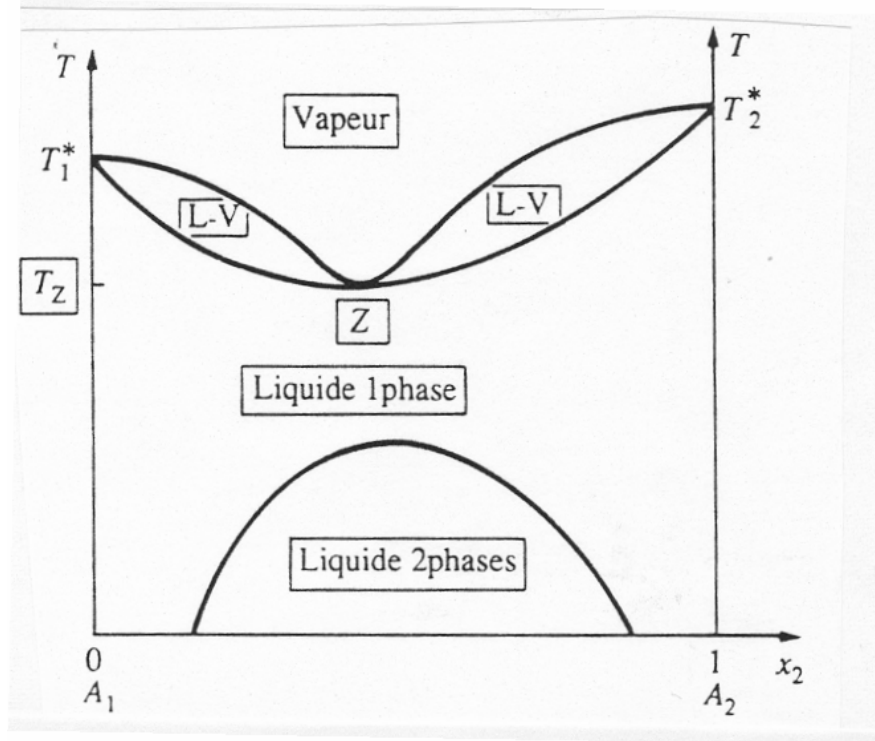


Figure 1-f : Miscibilité partielle à l'état liquide : diagrammes isobares liquide - vapeur.

- La courbe de démixtion du milieu liquide est interrompue par la courbe d'ébullition et de rosée (Figure 1-g). Aux domaines mono et diphasés vient s'ajouter un domaine triphasé (segment M_1M_2), puisqu'on pourra trouver deux phases liquides et une phase vapeur en équilibre. Les compositions respectives des deux phases liquides et de la phase vapeur sont données par les abscisses des points M_1 , M_2 et Z . Sur cette figure, on reconnaît la courbe de rosée $T_1^*ZT_2^*$, la courbe d'ébullition $T_1^*M_1M_2T_2^*$, et vers la partie basse du diagramme les deux branches de la courbe de démixtion limitées par les points M_1 et M_2 .

A la température T_α pour un composé de composition globale x_2 , le milieu liquide est diphasé, les abscisses α_{L1} et α_{L2} indiquant les compositions respectives des deux phases. il en est ainsi jusqu'à la température T_Z .

Lorsqu'on atteint la température T_Z , l'ébullition commence, en émettant une vapeur de composition z_2 , plus riche en A_1 que le milieu liquide qui doit donc s'enrichir globalement en A_2 .

A T_γ , on a équilibre entre une vapeur de composition γ_V et un liquide homogène de composition γ_{L2} .

A T_δ , la dernière goutte de liquide se vaporise.

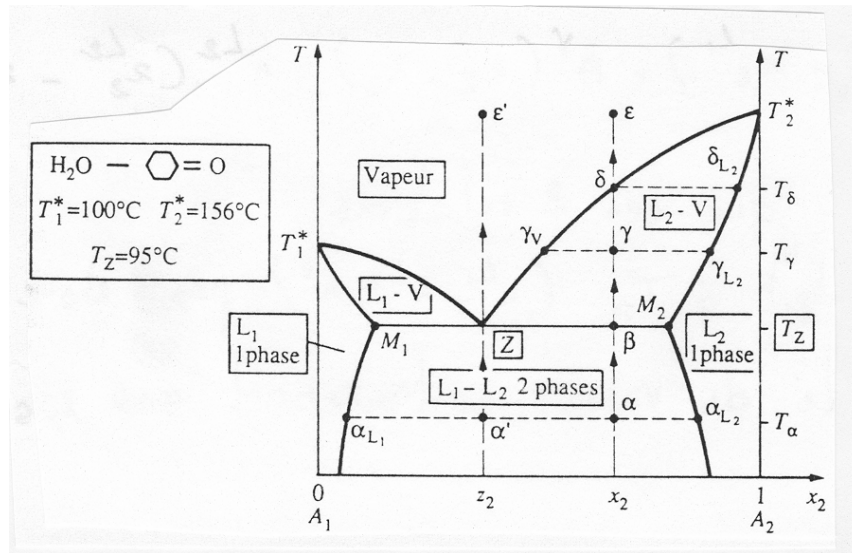


Figure 1-g : Miscibilité partielle à l'état liquide : diagrammes isobares liquide - vapeur.

Sur le segment M1—M2 :

$$n = n^{L1} + n^{L2} + n^v$$

$$x_2(n^{L1} + n^{L2} + n^v) = x_2^{L1} n^{L1} + x_2^{L2} n^{L2} + z_2 n^v$$

$$n^{L1}(x_2 - x_2^{L1}) + n^v(x_2 - z_2) = n^{L2}(x_2^{L2} - x_2)$$

On n'a que ces 2 relations. Le triplet à T_Z ($n^{L1} + n^{L2} + n^v$) peut donc adopter une infinité de valeurs contrairement aux systèmes diphasés.

1.4) Cas limite de miscibilité nulle à l'état liquide

Ce cas se produit, lorsque les deux domaines d'existence des liquides monophasés (L_1 et L_2) disparaissent (Figure 1-h), si bien que la courbe de démixtion se trouve être rejetée sur les axes d'ordonnée, constituée alors par deux portions de droites verticales limitées supérieurement par les points M_1 et M_2 . On reconnaît la courbe de rosée $T_{\phi}^*ZTH_2O^*$, et la courbe d'ébullition $T_{\phi}^*M_1M_2TH_2O^*$.

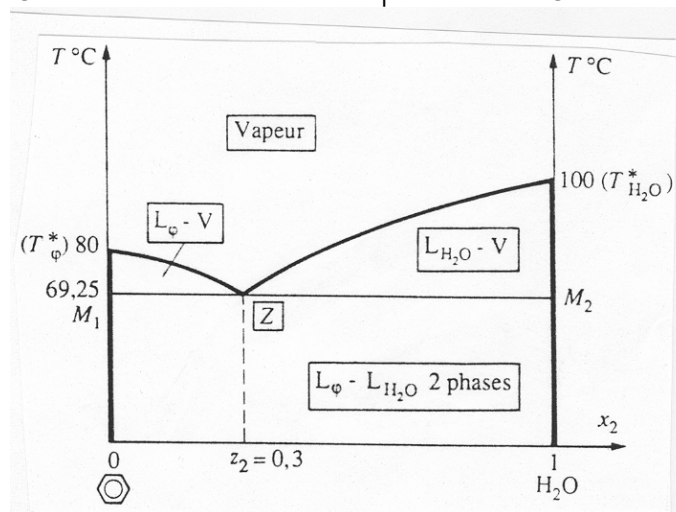
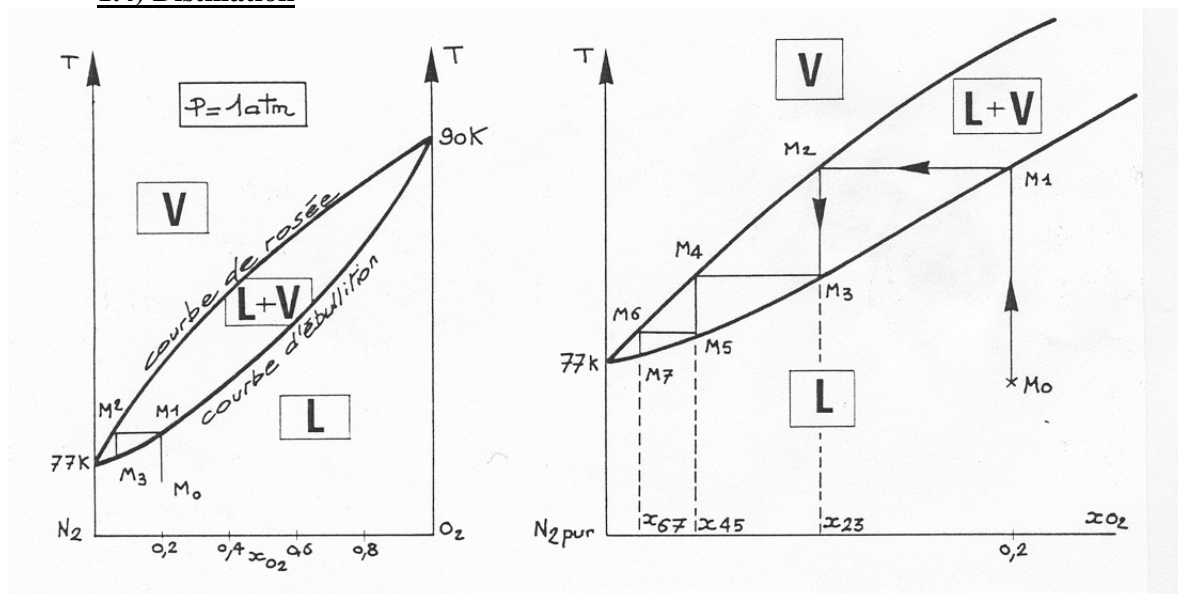


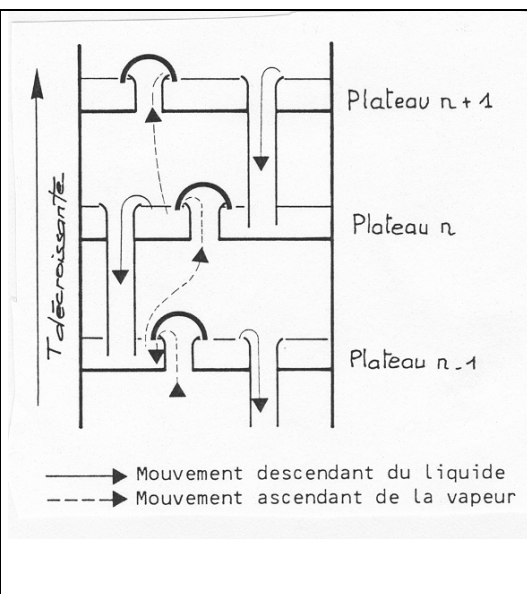
Figure 1-h : Miscibilité nulle à l'état liquide.

1.4) Distillation



Le point M_0 correspond à de l'air liquide : $x_{O_2} = 0.2$. Lorsque la température croît, le point correspondant suit le segment M_0M_1 . En M_1 , il y a alors apparition de la première bulle de vapeur dont la composition est x_{23} plus riche en constituant le plus volatil (N_2) que le liquide de départ.

Au niveau du premier plateau ($n - 1$), dans la colonne, cette vapeur se condense, point M_3 . Ce liquide émet à son tour une vapeur encore plus riche en azote, point M_4 dont la composition est x_{45} , montant au niveau du plateau (n) et qui s'y condense, point M_5 . Ce liquide émet à son tour une vapeur, point M_6 dont la composition est x_{67} , montant au niveau du plateau ($n + 1$) et qui s'y condense, etc. . . On voit donc que la vapeur qui s'échappe du plateau (n) est plus riche en N_2 que le liquide du plateau ($n - 1$).



D'où l'obtention de N_2 gazeux au sommet de la colonne et de O_2 liquide au bas de la colonne.

Dans le cas d'un diagramme mettant en jeu un point azéotrope, lorsqu'on atteint ce point par distillation, celle-ci devient alors inopérante, car la phase liquide a même composition que la phase vapeur. C'est le cas du diagramme eau - alcool présentant un azéotrope à 95 % en alcool. De ce fait, la distillation à pression atmosphérique ne permettra pas de dépasser un taux de 98 % d'alcool dans l'eau.

2) DIAGRAMMES D'EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE DES MELANGES SOLIDES

2.1) Miscibilité totale à l'état solide

Les deux constituants présentent une miscibilité totale à l'état solide si bien que le système à l'équilibre se trouvera au plus diphasé. Ces comportements vis-à-vis de la fusion se rencontrent avec les mélanges solides dits *de substitution* pour lesquels il est possible de remplacer de manière continue et progressive, les atomes ou ions d'un constituant A_1 par ceux d'un autre constituant A_2 . Pour cela, il faut que A_1 et A_2 présentent des ressemblances structurales à l'état cristallisé, ou des rayons atomiques voisins (Cas de Ag-Au, Cu-Au).

La figure 2-a se rencontre avec des constituants A_1 et A_2 de caractères très voisins.

La lecture se fait suivant la démarche habituelle, par analogie avec les mélanges liquides correspondants. La courbe $T_1^* \beta T_2^*$ qui fournit la composition de la phase liquide à la température T est appelée **liquidus**. La courbe $T_1^* \delta T_2^*$ qui fournit la composition de la phase solide à la température T est appelée **solidus**. La détermination de la composition des phases solide et liquide dans la zone biphasée se fait en utilisant le théorème des moments.

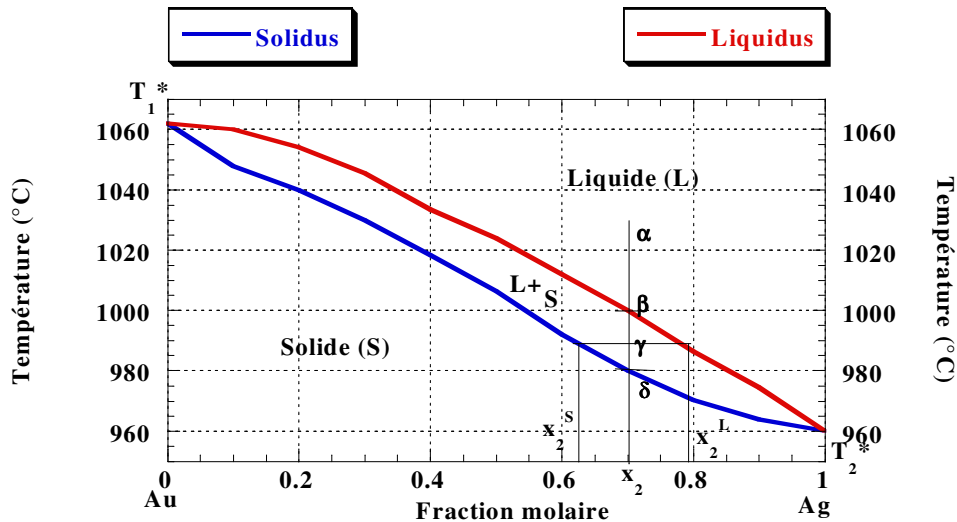


Figure 2-a : Miscibilité totale à l'état solide : Diagramme isobare solide-liquide.

Notion de solution solide

Dans ce type de diagramme, lorsqu'on ajoute progressivement A_2 à A_1 , les atomes de A_2 se substituent à A_1 , au hasard dans la structure : si on considère un petit élément de volume du solide, la composition en A_2 de cet élément sera égale à la composition du solide entier et cela quelque soit le petit élément considéré. Le solide est homogène et ne constitue qu'une seule phase. On dit que l'on a une **solution solide**.

2.2) Miscibilité nulle à l'état solide

La miscibilité nulle apparaît fréquemment à l'état solide. Le diagramme isobare correspondant est montré figure 2-b.

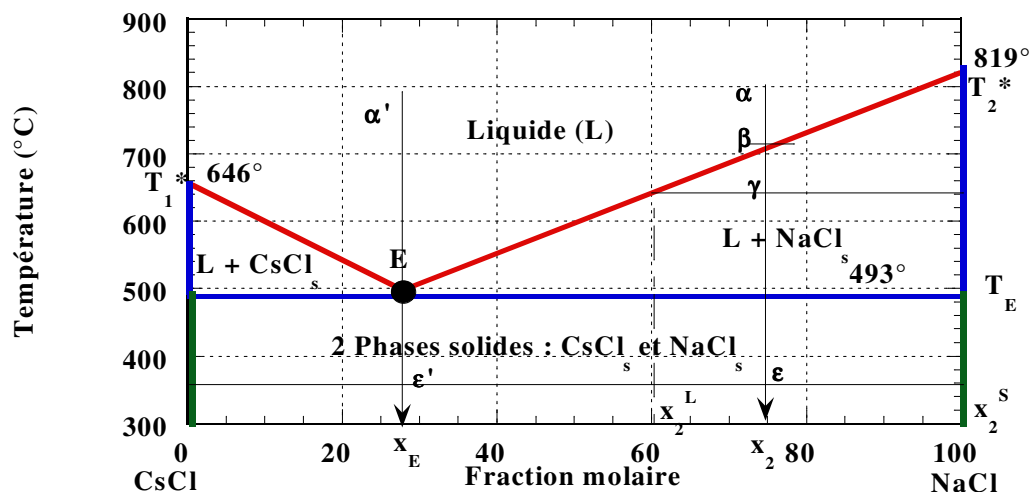


Figure 2-b : Miscibilité nulle à l'état solide : Diagramme isobare solide-liquide.

On retrouve la courbe du **liquidus** qui correspond à $T_1^*E T_2^*$. On retrouve également les courbes du **solidus** situées sur les axes d'ordonnées et limitées par les points T_1^* et T_2^* ainsi que les branches inférieures de la **courbe de démixtion**.

Le segment horizontal M_1M_2 représente le domaine d'existence des systèmes triphasés. La composition e_2 indique l'unique composition du mélange liquide pouvant coexister avec les deux solides purs.

Si on effectue le refroidissement progressif d'un mélange homogène de composition x_2 , la solidification commencera à la température T_β avec l'apparition du premier cristal du constituant A_2 pur. Le mélange liquide s'enrichit donc en A_1 . A une température T_γ , on trouve un équilibre diphasé entre le cristal A_2 pur, et le mélange liquide de composition x_2^L . Les quantités relatives des deux phases en présence sont fournies par le théorème des moments. Le premier cristal de A_1 apparaît à la température T_E où le système devient triphasé. Lorsque la solidification est terminée, se produit alors le refroidissement d'un milieu solide diphasé de composition globale x_2 .

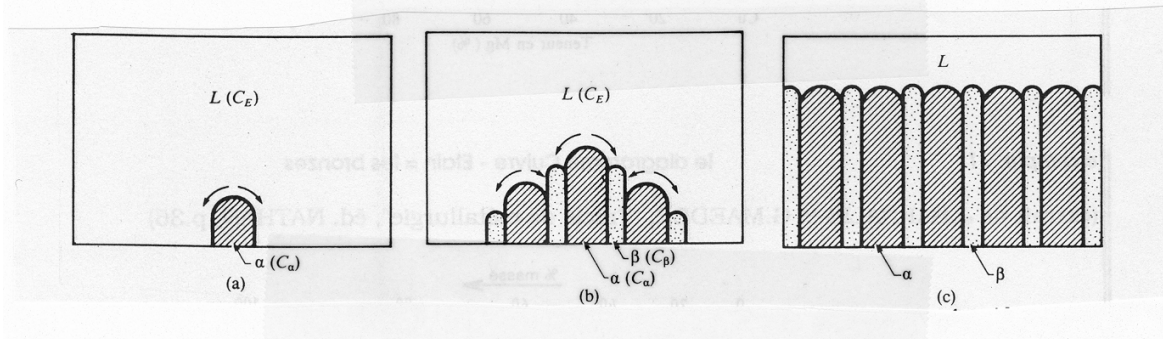
Le point E s'appelle **eutectique** (signifiant "qui fond facilement") et le mélange liquide, **mélange eutectique**.

Ce dernier présente donc les mêmes caractéristiques qu'un corps pur du point de vue du changement d'état, mais ici encore s'en distingue par le fait que si l'on modifie la pression de façon importante les coordonnées de E ne seront plus les mêmes.

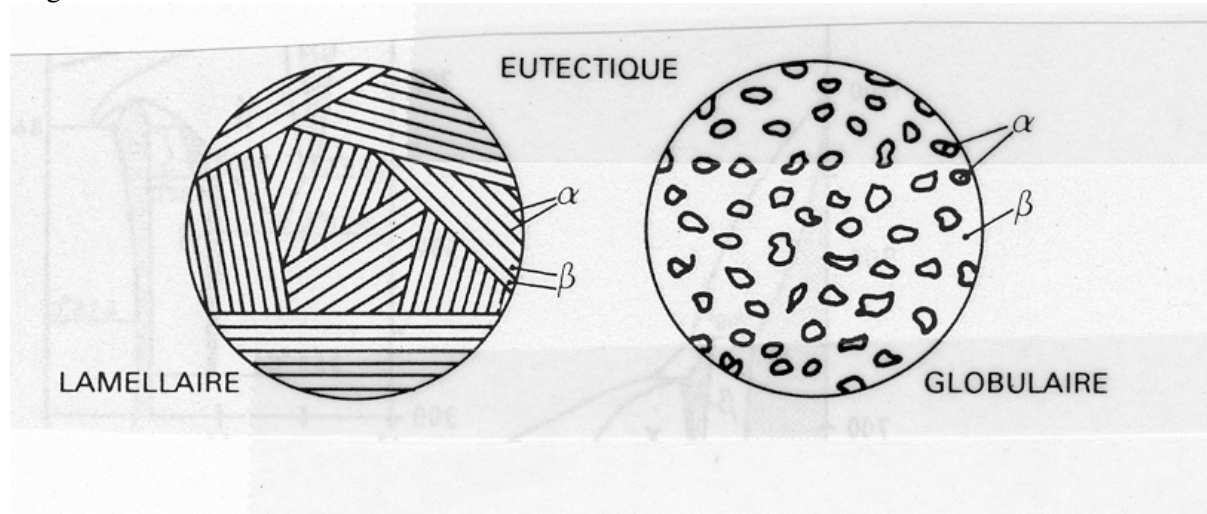
Un mélange situé avant le point eutectique ($0 < x < C_E$) est appelé **hypo-eutectique**, après le point eutectique ($C_E < x < 1$), il se nomme **hyper-eutectique**.

Microstructure des mélanges eutectiques

Pendant une réaction eutectique, 2 solides, l'un pauvre et l'autre riche en soluté B se forment à partir d'un liquide de composition homogène. Au niveau de l'interface de solidification, dans le liquide, il doit donc se produire une redistribution du soluté. Ainsi, si un germe de solide α , de composition $C_\alpha < C_E$ (eutectique) apparaît dans le liquide, il devra rejeter du soluté B. Le liquide autour du germe α s'enrichit donc en B ce qui favorise l'apparition d'une phase β , de composition $C_\beta > C_E$, dans son voisinage. La formation de cette phase β , par ailleurs appauvrit le liquide environnant en soluté et l'enrichit donc en solvant. Ce phénomène favorise à son tour la formation de nouveaux germes d' α . Cette transformation constituée d'une succession d'étapes de cristallisation est schématisée sur la figure ci-dessous :



Ce mécanisme de formation explique le fait que la microstructure eutectique soit un mélange intime et souvent régulier des 2 phases dont il est constitué. Selon les conditions de solidification, la nature du système et son niveau d'impuretés, un constituant eutectique peut avoir plusieurs types de morphologie : structure en lamelles, en globules.



2.2.1) Analyse thermique

L'analyse thermique consiste à suivre en fonction du temps la température d'un mélange liquide que l'on refroidit à une composition donnée (Figure 2-c).

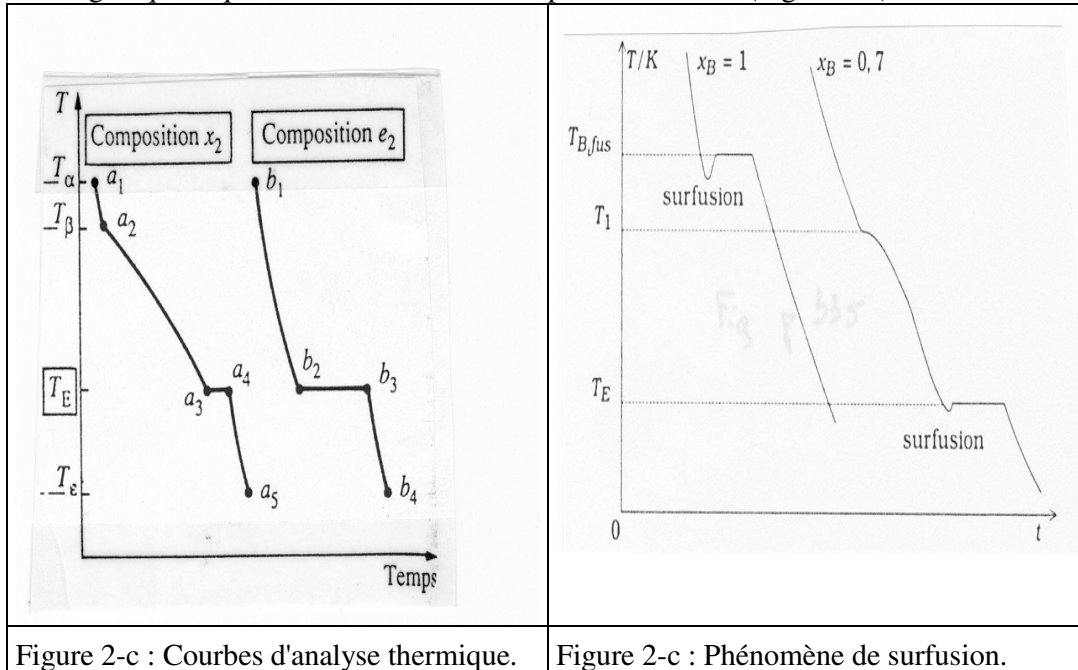


Figure 2-c : Courbes d'analyse thermique.

Figure 2-c : Phénomène de surfusion.

Mélange de composition x_2 :

- a_1a_2 : Refroidissement du liquide homogène.
- a_2a_3 : Solidification de A_2 pur ; la vitesse de refroidissement diminue alors brusquement car la solidification est un phénomène exothermique.
- a_3a_4 : C'est la *pause eutectique* au cours de laquelle la température reste constante jusqu'à la disparition complète du liquide.
- a_4a_5 : Refroidissement du milieu solide diphasé.

Mélange de composition e_2 :

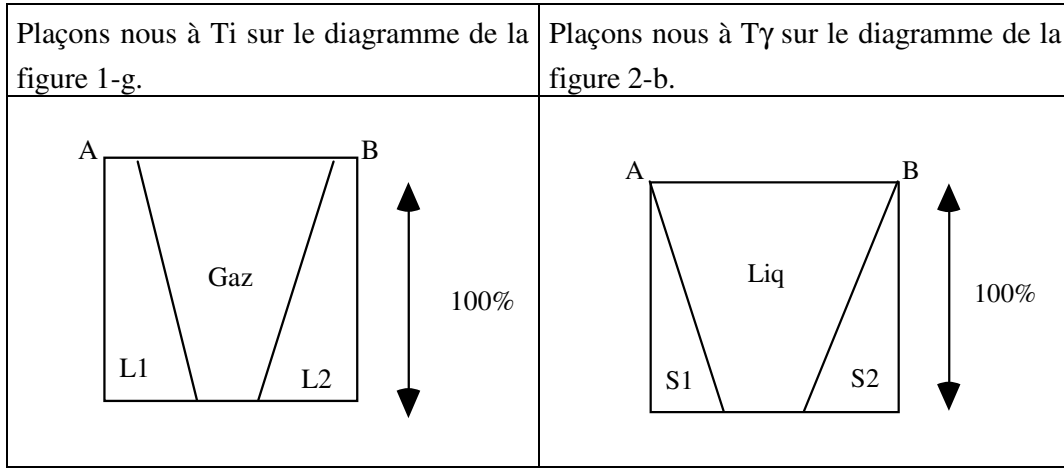
- b_1b_2 : Refroidissement du liquide homogène.
- b_2b_3 : Pause eutectique qui se révèle être dans ce cas la plus longue de toutes puisque ce n'est qu'à la température de l'eutectique que se produit la solidification.
- b_3b_4 : Refroidissement du milieu solide diphasé.

En réalité, la cristallisation est souvent retardée par le phénomène de surfusion (Figure 2-c') : ce refroidissement permet au corps pur ou au mélange considéré d'atteindre une température inférieure à la température usuelle de changement d'état, tout en restant à l'état liquide.

Cet état de surfusion cesse brusquement (spontanément ou par introduction d'un cristal autour duquel le solide s'agglomère) et le système revient à la température T_{fus} .

2.2.2) Les diagrammes isothermes de constitution

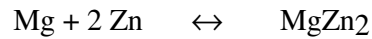
La règle des segments inverses étant linéaire en fonction de x_B , il est facile de représenter sur un diagramme et à une température donnée, la composition et les proportions des phases présentes en fonction de la composition x_B de l'alliages A - B.



2.3) Formation de composés définis à point de fusion congruent

Dans ce cas, l'étude du système global se ramènera à la considération de plusieurs systèmes binaires non réactifs juxtaposés (Figure 2-d).

On peut examiner l'exemple du système binaire Mg-Zn pour lequel on assiste à la combinaison totalement déplacée :



Dans ce cas, la fraction molaire en constituant Zn dans le composé défini est $x_1 = \frac{2}{3}$.

Si l'on dispose d'un mélange liquide homogène Mg-Zn pour lequel la fraction molaire en zinc soit inférieure à x_1 , on se trouvera confronté au système binaire non réactif Mg-MgZn₂ présentant une miscibilité nulle à l'état solide.

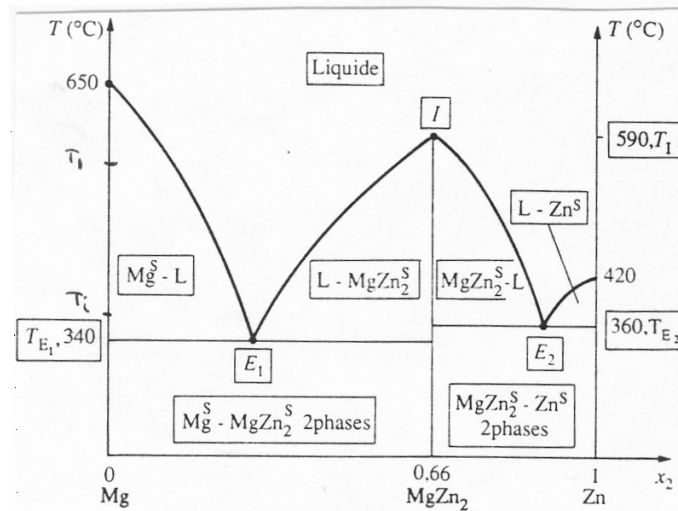


Figure 2-d : Composé défini à point de fusion congruent.

Inversement, si l'on choisit des proportions initiales où la fraction molaire de Zn est supérieure à x_I , on se trouve cette fois en présence du système $MgZn_2$ -Zn. Ainsi, le diagramme d'équilibres solide-liquide du système global est constitué par la *réunion des deux sous-systèmes* précédents.

Outre les interprétations habituelles des différents domaines d'existence, on remarque l'existence de deux eutectiques E_1 et E_2 correspondant respectivement aux deux sous-systèmes définis.

Le point I désigne le point de fusion du composé défini $MgZn_2$; comme ce dernier est très stable les branches E_1I et E_2I se coupent de façon nette. On dit alors qu'il y a **point de fusion congruent**.

2.4) Formation de composés définis à point de fusion incongruent

C'est le cas d'un **péritectique** (Figure 2-e)

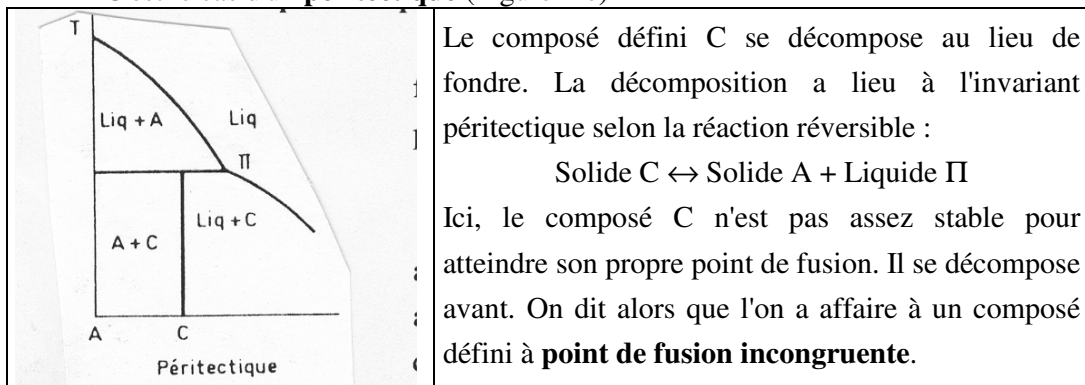
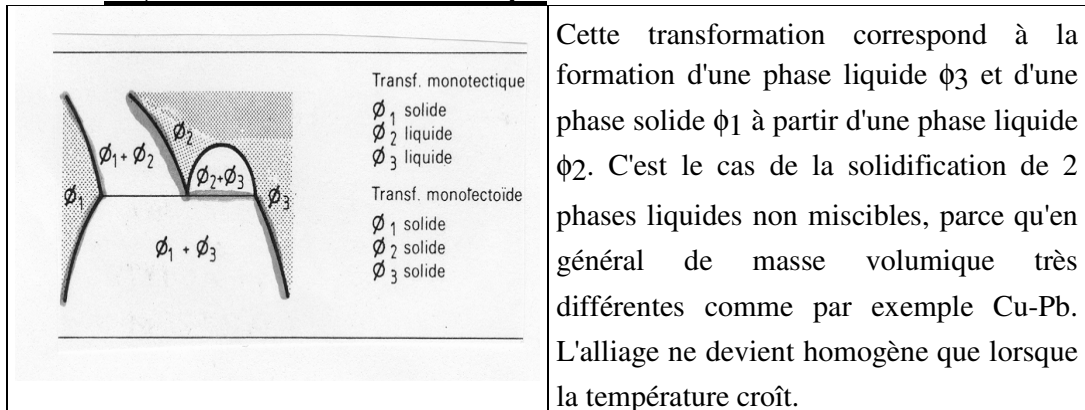


Figure 2-e : Composé défini à point de fusion incongruent.

2.5) Transformation monotectique



Chaque fois qu'une phase liquide intervient, le nom se termine par **-ique**.

Chaque fois que la transformation se fait uniquement entre phases solides, la terminaison est **-oïde**.

2.6) Le diagramme Fer-Carbone

2.6.1) Le diagramme

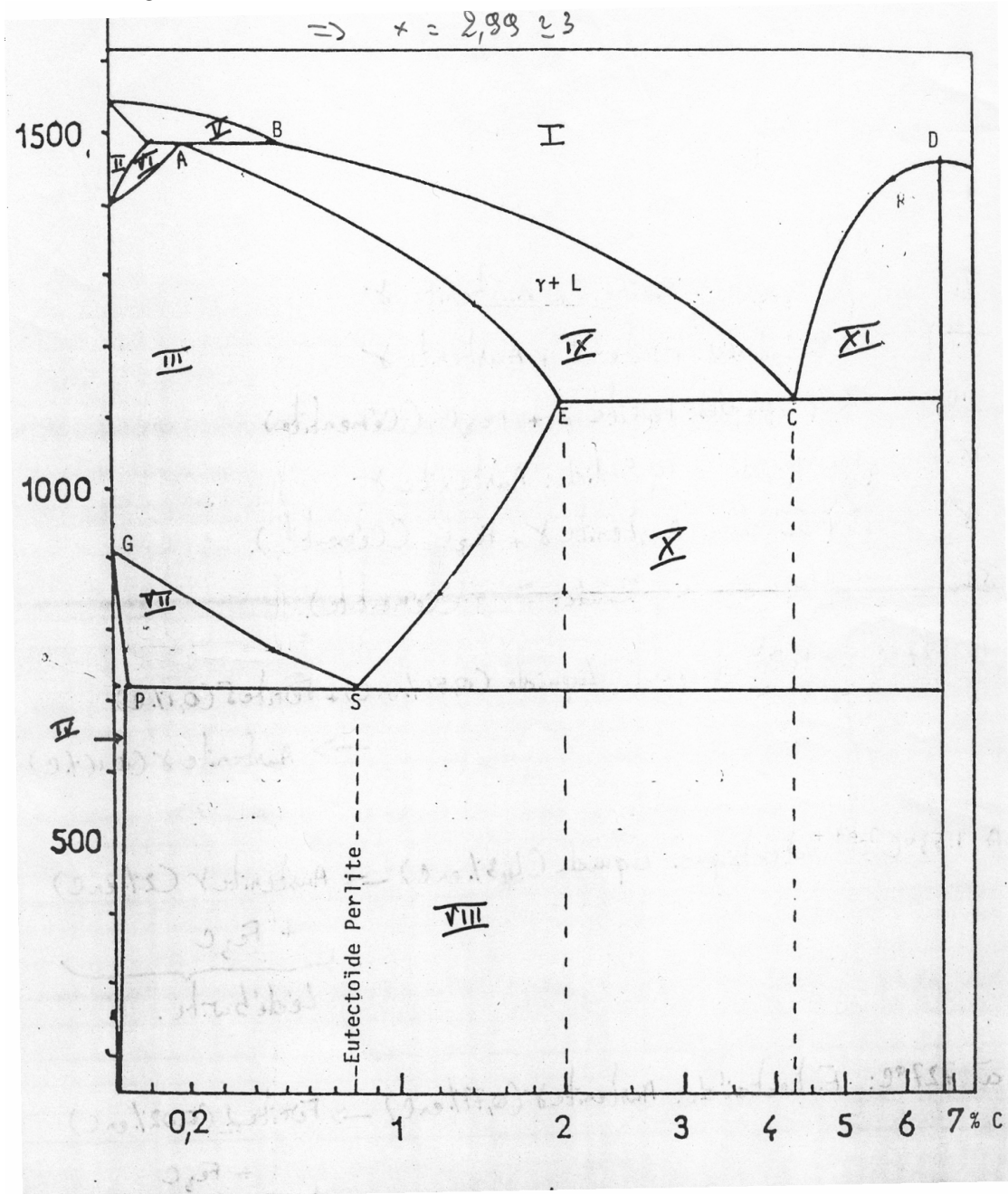


Diagramme métastable fer-cémentite

% Massique : 12 g représente 6,7 % de la masse totale.

$$\Rightarrow \text{Masse totale} = \frac{12}{0,067} = 179,1\text{g},$$

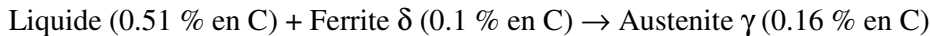
$$\Rightarrow 55,85x + 12 = 179,1$$

$$\Rightarrow x = 3. \quad \text{D'ou la formule de la cémentite est } \text{Fe}_3\text{C}.$$

2.6.2) Les différentes zones du diagramme et les réactions :

- (I) : 1 phase liquide
- (II) : 1 phase solide: Ferrite δ
- (III) : 1 phase solide: Austénite γ
- (IV) : 1 phase solide: Ferrite α
- (V) : 1 phase liquide + 1 phase solide: Ferrite δ
- (VI) : 2 phases solides: Ferrite δ + Austénite γ
- (VII) : 2 phases solides: Ferrite α + Austénite γ
- (VIII) : 2 phases solides: Ferrite α + Cémentite ou Fe_3C
- (IX) : 1 phase liquide + 1 phase solide: Austénite γ
- (X) : 2 phases solides: Austénite γ + Cémentite ou Fe_3C
- (XI) : 1 phase liquide + 1 phase solide: Cémentite ou Fe_3C

A 1487°C, on a la réaction péritectique suivante:



A 1153°C, on a la réaction eutectique suivante:



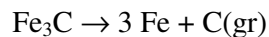
NB: Austénite γ (2 \% en C) + Fe_3C est aussi appelé Lédéburite

A 727°C, on a la réaction eutectoïdique suivante:



NB: Ferrite α (0.02 \% en C) + Fe_3C est aussi appelé Perlite

C'est un diagramme métastable car la cémentite (Fe_3C) est un carbure métastable qui a tendance à se décomposer en ferrite (ou austénite) et graphite selon la réaction:



2.6.3) Les fontes et les aciers

Les **fontes** se définissent comme des alliages Fe-C dans lesquels le carbone est présent à des teneurs supérieures à sa limite de solubilité dans le fer 1 (2 %) et inférieures à celle correspondant à la cémentite pure (6.67 %). On distingue 3 grandes familles de fontes: la **fonte hypoeutectique** ($2 < C < 4.3$ %), la **fonte eutectique** à la composition de l'eutectique (4.3 % en C) appelé lédéburite et la **fonte hypereutectique** ($4.3 < C < 6.67$ %). Avant 2 % se trouvent les **aciers**, **aciers hypoeutectoïdes** ($0.02 < C < 0.77$ %),

acier eutectoïde à la composition de l'eutectoïde (0.77 % en C) appelé perlite et **aciers hypereutectoïdes** ($0.77 < C < 2$ %).

2.6.4) Les solutions solides

Ferrite α (Domaine IV) :

Il s'agit d'une solution solide de carbone venant en insertion dans les sites octaédriques déformés (milieu de la face et des arêtes du cube) de la structure cubique centrée du fer α . La solubilité reste toujours très faible (au maximum 0.02 % en C). Par suite d'une mauvaise stabilité thermique, la ferrite contient souvent du carbone qui a précipité au cours du refroidissement. Cette phase inhomogène, ferrite + carbone ségrégué, souvent désignée sous le nom de **martensite**, se trouve être le constituant normal des aciers. La ferrite possède pratiquement les propriétés métalliques du fer α ; c'est un matériau mécaniquement doux et malléable, ferromagnétique et à forte conductivité électrique.

Austénite γ (Domaine III) :

C'est une solution solide dans le fer γ de structure cubique à faces centrées. Les atomes de carbone viennent occuper les sites octaédriques. La solubilité du carbone meilleur que dans le cas précédent est égale à 2 %. L'austénite présente un domaine d'existence important. Au cours de refroidissement lents, elle évolue lentement, en libérant selon la teneur en carbone ferrite α ou cémentite, jusqu'à la composition à 0.77 % en C où se produit la réaction **eutectoïdique**. L'austénite possède les propriétés du fer γ légèrement modifiées par la présence de carbone: c'est une phase douce, malléable, antiferromagnétique et moyennement conductrice de la chaleur et de l'électricité.

Ferrite δ (Domaine II) :

De domaine d'existence très réduit, cette phase a été mise en évidence dans certains aciers hypereutectoïdes. De structure cubique centrée, elle présente des caractéristiques voisines de celle de la ferrite α .

2.6.5) Cas des aciers: cas de la structure eutectoïdique

* Structure d'équilibre; cas de la structure eutectoïdique

Si la force motrice n'est pas trop grande (si on laisse la température diminuer par simple inertie) on observe une structure appelée Perlite et formée de cémentite Fe_3C et de ferrite

α . La transformation est alors entièrement contrôlée par la vitesse de diffusion des atomes de carbone dans l'austénite γ .

** Structures hors équilibre: Traitements thermiques, Courbes TTT

Pour décrire la cinétique de transformation à l'état solide on peut utiliser les courbes Temps- Transformation-Température (TTT).

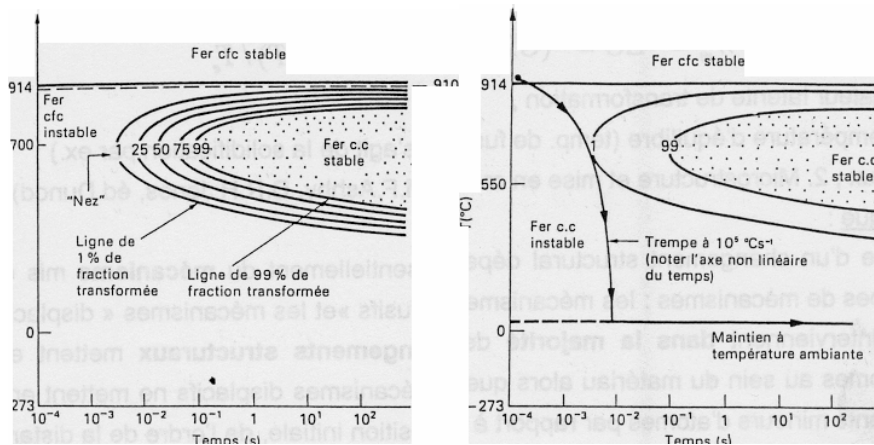


Figure 3 : Courbes TTT dans le fer

Chaque courbe indique pour une température donnée le temps au bout duquel $x \%$ de la transformation est effectué. Le faisceau des courbes va de 1 % (début de transformation) à 99 % (fin de transformation).

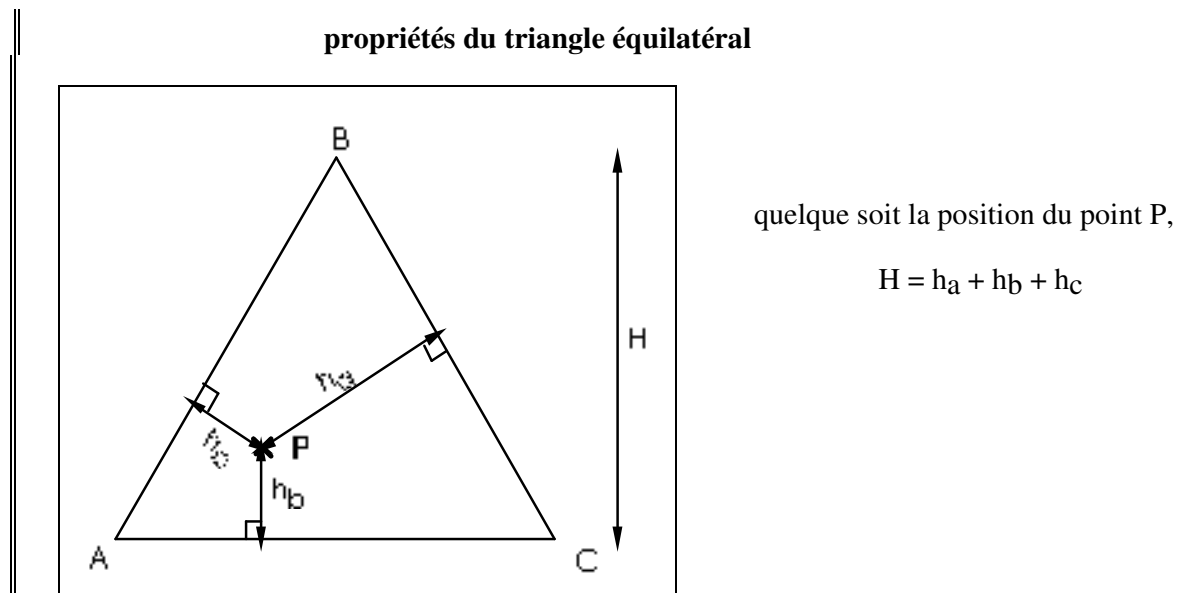
Sur le diagramme figure b, on observe que si l'on impose une vitesse de refroidissement très rapide ($10^5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) on évite le nez des courbes. Dans ce cas là, la force motrice de la réaction CFC H CC est si importante que le matériau n'évolue pas vers la structure CC stable (ou ferrite α). Une nouvelle phase est formée qui correspond à la martensite car on n'a pas laissé le temps aux atomes de carbones pour migrer. Il y aura des zones où on a une structure sursaturée en carbone.

3) DIAGRAMMES D'EQUILIBRES TERNAIRES

Les diagrammes binaires étudiés jusqu'ici permettent de décrire des mélanges constitués de deux éléments. Cependant, la plupart des matériaux sont constitués de plus de deux constituants.

3.1) Représentation des diagrammes ternaires

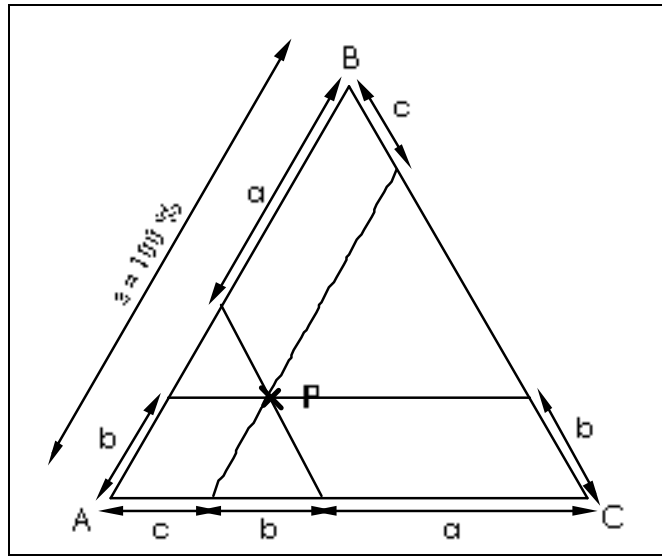
La **composition** de la phase ternaire est donnée sur un plan triangulaire généralement équilatéral (= **triangle de GIBBS**) qui constitue la **base du diagramme**. Les sommets du triangle correspondent aux trois constituants purs. Pour la lecture des diagrammes ternaires on utilise le fait que dans un triangle équilatéral, la somme des plus courtes distances d'un point intérieur aux trois cotés est constante. On prend donc la somme de ces distances = 100%.



On peut ainsi représenter un mélange quelconque à l'intérieur d'un triangle ABC de hauteur 100, en convenant de lui attribuer le point P tels que les distances aux trois cotés soient égales aux trois pourcentages ; le point est parfaitement déterminé, et à un mélange donné ne correspond qu'un point représentatif.

Si on trace les parallèles aux cotés passant par le point P représentatif du mélange considéré, les intersections avec les cotés du triangle permettent d'avoir accès à la composition du mélange. Le côté du triangle est pris comme étant égal à 100 % du mélange P. La proportion en constituant A est proportionnelle au segment a allant de B (ou C) à l'intersection de la parallèle au coté BC passant par le point P.

composition du point P



on a:

a % du constituant A,

b % du constituant B,

c % de constituant C,

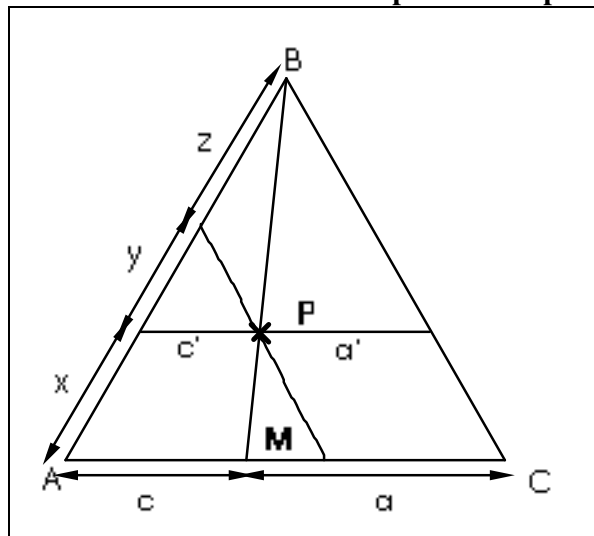
et $a + b + c = 100\% = s$

Voici quelques conséquences importantes de cette représentation :

- Une **droite parallèle à l'un des côtés** du triangle représente la série des **mélanges pour lesquels la concentration de l'élément situé au sommet opposé est constante**.

- Tous les mélanges situés sur une **droite passant par P et l'un des sommet**, c'est à dire lorsqu'on ajoute ou retranche des quantités croissantes d'un constituant à un mélange ternaire, contiennent les **deux autres constituants dans des proportions relatives identiques**. Si on ajoute ou retranche A on a $\frac{P_B}{P_C} = \text{cte.}$

composition du point P



en M : 0 % de B, c % de C et a % de A

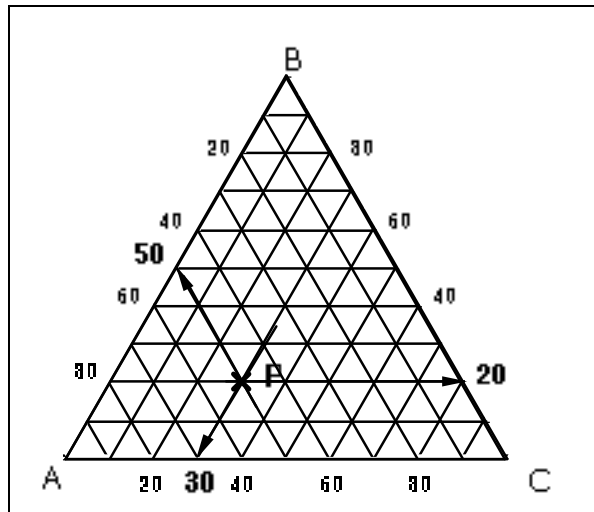
en P : x % de B, y % de C et z % de A

en B : 100 % de B, 0% de C et 0% de A

$$\frac{c'}{a'} = \frac{c}{a}$$

Afin de faciliter la lecture de ces diagrammes, ils sont généralement représentés sur un triangle sur lequel figure les principales lignes de composition.

composition du point P



le mélange P est constitué de :

50 % de A,

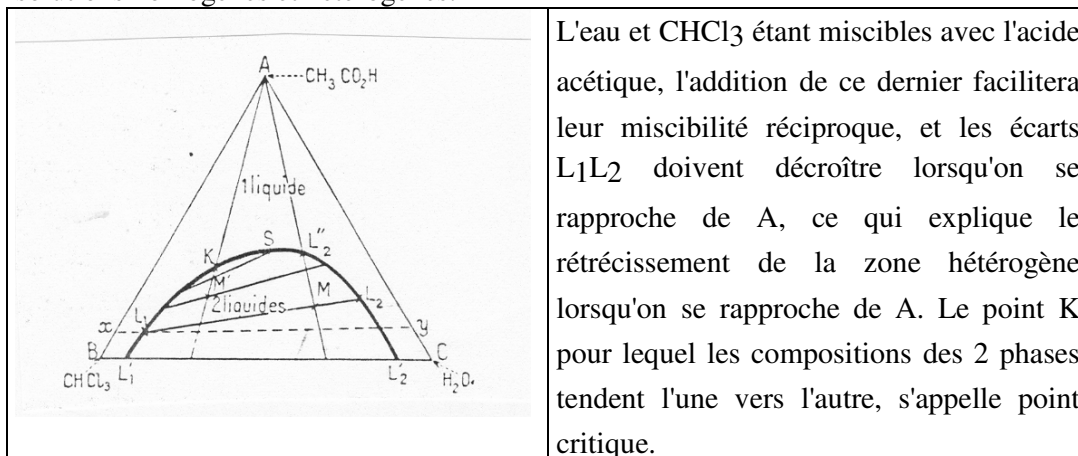
20 % de B,

30 % de C

3.2) Représentation isotherme

Soit le système Eau- CHCl_3 -Acide acétique, P et T étant maintenues constantes.

Le lieu des points L_1 et L_2 dessine une courbe binodale qui sépare les domaines des solutions homogènes et hétérogènes.



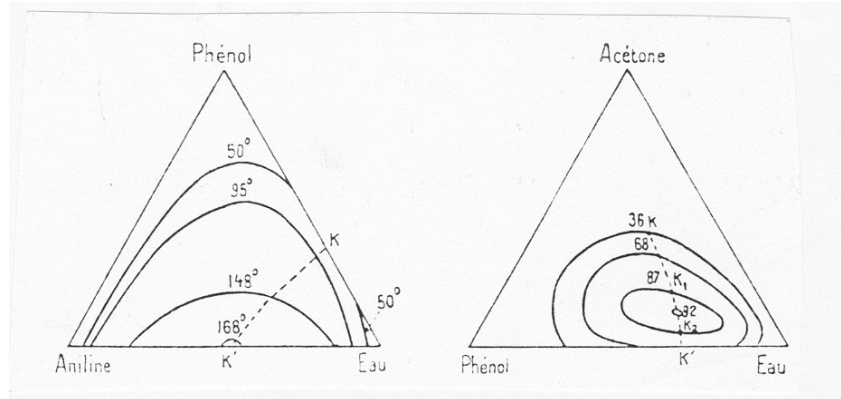
L'eau et CHCl_3 étant miscibles avec l'acide acétique, l'addition de ce dernier facilitera leur miscibilité réciproque, et les écarts L_1L_2 doivent décroître lorsqu'on se rapproche de A, ce qui explique le rétrécissement de la zone hétérogène lorsqu'on se rapproche de A. Le point K pour lequel les compositions des 2 phases tendent l'une vers l'autre, s'appelle point critique.

Partons d'un mélange représenté en M. Il est formé de 2 phases L_1 et L_2 , dont les proportions peuvent être déterminés par la règle des moments. Si l'on ajoute de l'acide acétique, le point figuratif va décrire la droite MA qui coupe la courbe binodale en L_2 , point où le mélange devient homogène par disparition d'une des phases.

La droite L_1-L_2 n'est pas parallèle à la droite $\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ car les teneurs en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ des 2 liquides ternaires ne sont en général pas les mêmes.

3.3) Influence de la température

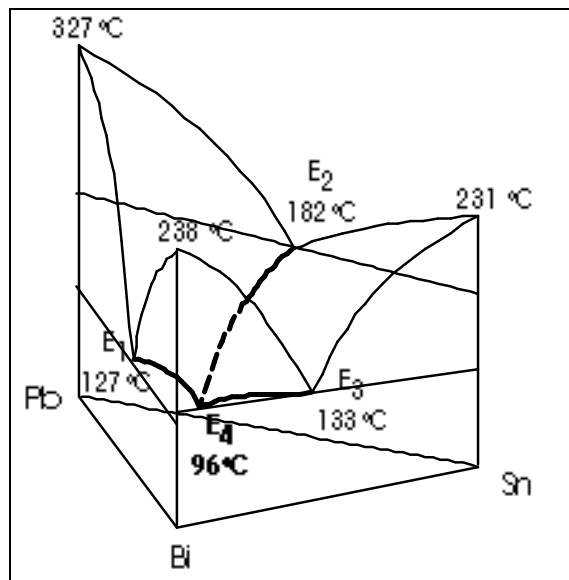
Les courbes binodales varient avec T. On projette les diverses sections sur un même plan, et l'on obtient un réseau de courbes binodales à différentes T.



En général lorsque T croît, les solubilités augmentent, et le domaine hétérogène décroît. In versement, aux basses T, il peut s'élargir au point de couper un deuxième coté (courbe à 50°).

3.4) Systèmes Liquide-solide

Cet alliage ternaire qui possède un eutectique ternaire à bas point de fusion est utilisé pour le contrôle et le déclenchement des extincteurs dans certains dispositifs anti-incendie.



Sur ce diagramme on reconnaît :

- les systèmes à deux composants - (Pb - Bi, Bi - Sn et Sn - Pb) qui constituent les trois faces verticales du diagramme.
- les eutectiques de ces différents systèmes :
 E_1 pour Pb - Bi, $T_{E1} = 127 \text{ °C}$,
 E_3 pour Bi - Sn, $T_{E3} = 133 \text{ °C}$,
 E_2 pour Sn - Pb, $T_{E2} = 182 \text{ °C}$,
- le mélange **eutectique ternaire** E_4 .
- le liquidus qui est une surface appelée **nappe de liquidus** formée de trois parties : $E_1E_4E_2$ $T_{\text{fusion}}\text{Pb}$ E_1 , $E_3E_4E_2$ $T_{\text{fusion}}\text{Sn}$ E_3 et $E_1E_4E_3$ $T_{\text{fusion}}\text{Bi}$ E_1 .

A T_{E4} , **4 phases coexistent**, les 3 solides Pb, Bi et Sn, et le liquide eutectique. Au dessous de T_{E4} , aucune phase liquide n'existe et le système est un solide triphasé (= agrégat de 3 phases Pb, Bi, et Sn).

Il est donc possible de réaliser des diagrammes ternaires à trois dimensions. Cependant, on comprend qu'une telle **représentation** n'est **pas très facile d'emploi**. On préfère avoir recours à les **coupes isothermes** (plan de coupe parallèle au plan de concentration). Ces représentations planes sont plus faciles à lire.

3.4.1) Coupe isotherme

On coupe les surfaces précédentes par des plans horizontaux (T constante) et on projette sur un plan ces diverses sections. On obtient ainsi un réseau d'isothermes. Le point où chacune d'elles coupe un côté du triangle donne la composition de la solution en équilibre avec une phase solide, dans le mélange binaire, à la T considérée.

le diagramme Bismuth - Etain - Plomb



- les eutectiques binaires sont repérés sur les cotés du triangle,
 - les courbes d'eutectique ternaires sont représentés en traits gras, le sens des flèches indique les températures décroissantes,
 - Surface $PbE_1E_4E_2$: Nappe de cristallisation de Pb
 - Surface $BiE_1E_4E_3$: Nappe de cristallisation de Bi
 - Surface $SnE_2E_4E_3$: Nappe de cristallisation de Sn
 - 2 isothermes à 150 °C et 200 °C sont représentées en tirets,
- ainsi, à 200 °C, les 3 zones grisées sont constituées d'une phase liquide et d'une phase solide de métal pur (Pb, Bi ou Sn selon le cas). Entre ces zones le système est monophasé liquide.

Ex1 : A 200°C, point A, on a l'équilibre suivant :

Liq homogène (composé de Bi, Pb et Sn) Sn(s)

Ex2 : A 150°C, point B, on a l'équilibre suivant :

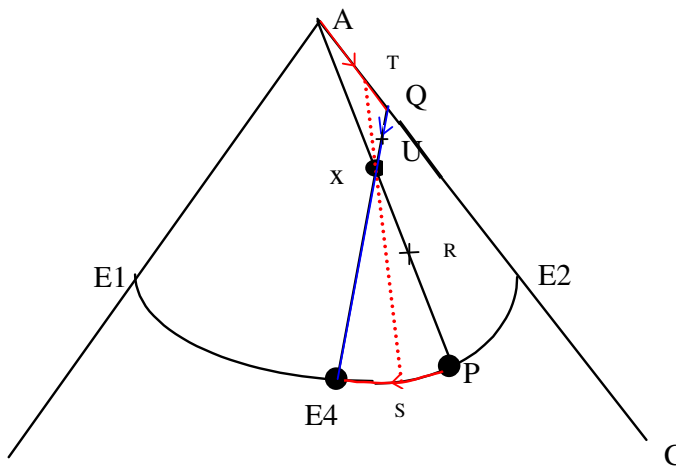
Liq homogène (composé de Bi, Pb et Sn) Pb(s)

Ex3 : A 150°C, point C, on a l'équilibre suivant :

Liq homogène (composé de Bi, Pb et Sn) Pb(s) + Sn(s)

Par contre à 150°C les isothermes montrent que l'on ne peut pas déposer conjointement les 2 phases solides Pb-Bi et Bi-Sn, car ces isothermes sont au dessus des points eutectiques E1 et E3.

Exemple I : Etude du refroidissement d'un mélange liquide de composition x



A haute température, tant que l'on n'a pas atteint la nappe du liquidus, le mélange est liquide. Puis, on atteint cette surface, les premiers cristaux de A apparaissent. La composition du liquide décrit la courbe xP. Le seul solide est A. Sa composition ne bouge pas (= 100 %).

Le liquide s'appauvrit globalement en A. Exemple de proportion :

$$\text{En R, } n_s = \frac{xR}{AR}; n_{lq} = \frac{Ax}{AR}$$

En P, on atteint la courbe E2E4, il y a donc apparition de la phase solide C. Le point représentatif du liquide se déplace sur la courbe PE4, tandis que le point représentatif du solide décrit une partie du segment AC : AQ. Q est déterminé de la manière suivante : Les points qui appartiennent au solide, au liquide et au mélange restent toujours alignés. Exemple de proportion :

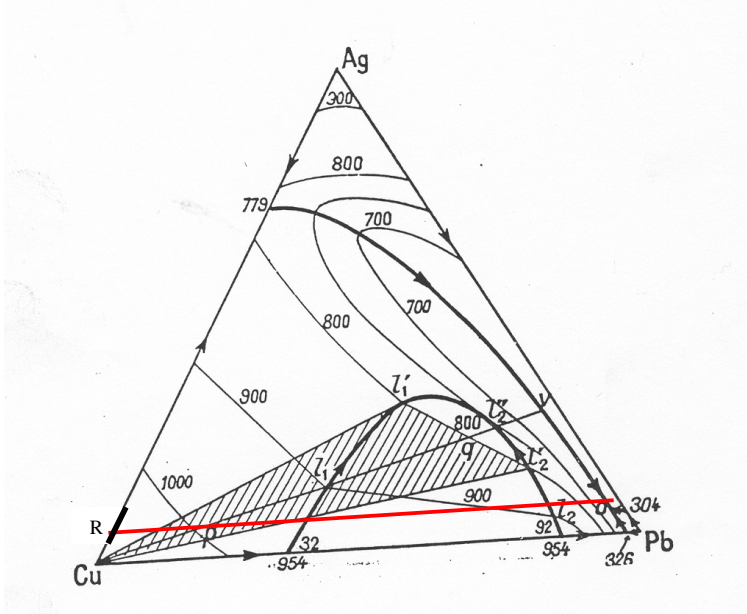
$$\text{En S, } n_s = \frac{xS}{ST}; n_{lq} = \frac{xT}{ST} \text{ et } n_s = A_s + C_s \quad A_s = \frac{TC}{AC} \quad C_s = \frac{TA}{AC}$$

En E4, il y a apparition de la troisième phase solide B. On est alors sur le segment E4Q. On reste à cette température jusqu'à ce que toute la phase liquide a disparu, ce qui va correspondre à un déplacement sur la droite Qx en ce qui concerne le point représentatif des solides.

Quand on arrive en x, cela signifie que toute la phase liquide a disparu. La composition de la phase solide a rejoint celle de la phase liquide, donc tout le mélange est solide. Exemple de proportion :

$$n_s = \frac{x E_4}{E_4 U}; n_{lq} = \frac{x U}{E_4 U}$$

Exemple II : Etude du refroidissement d'un mélange liquide de composition p



Pour un mélange p, on atteint la nappe du liquidus à 1000°C. Les premiers cristaux de Cu apparaissent puisque on est dans la nappe du liquidus du cuivre (Cu-779-O-326-Cu). Le point représentatif de la phase liquide décrit la droite pV vers V. Le point représentatif de

la phase solide va en Cu. A 900°C, quand le point représentatif de la phase liquide arrive en L₁, on touche une courbe de démixtion à l'état liquide et donc la phase liquide se démixte. Par exemple à 800°C, lorsque le point représentatif de la phase liquide arrive en q, on a donc 3 phases, L₁, L₂ et Cu_(s). la composition des 2 phases liquides pourra être déterminée en appliquant la règle des parallèles aux points L₁' et L₂'. Pour les proportions on aura :

$$n_{Cu} = \frac{QP}{CuQ}; n_L = \frac{CuP}{CuQ} \text{ et } n_L = n_{L'_1} + n_{L'_2} \text{ avec } n_{L'_1} = \frac{QL'_2}{L'_1L'_2} \text{ et } n_{L'_2} = \frac{QL'_1}{L'_1L'_2}$$

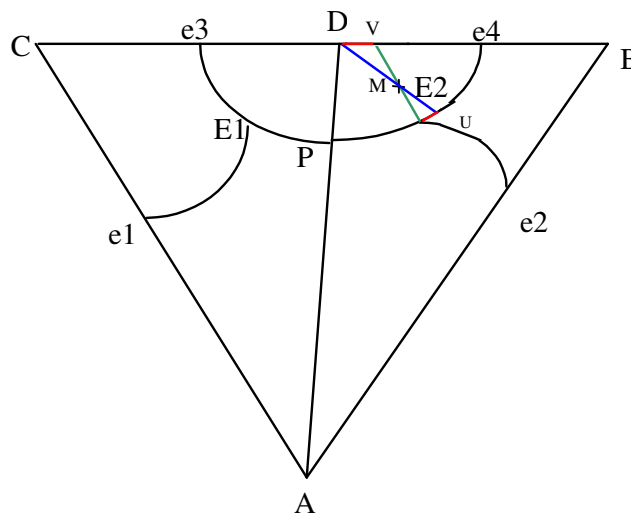
Quand le point représentatif de la phase liquide arrive en L₂'', on quitte la zone de démixtion. De nouveau il n'y a plus qu'une seule phase liquide. Au point V, le point représentatif de la phase liquide arrive sur la courbe 779-O, qui est une partie de la nappe de liquidus de Cu mais aussi de Ag (Ag-779-O-304-Ag). **On forme donc une nouvelle phase solide : Ag. Dans le milieu, 3 phases : 1 phase liquide, Cu_(s) et Ag_(s). Le point représentatif de la phase liquide va sur le côté du triangle Cu-Ag vers Ag jusqu'au point R. Le point représentatif de la phase liquide suit la courbe V-O jusqu'au point O.** Quand le point représentatif de la phase liquide arrive en O, on forme une 3^{ème} phase solide : Pb_(s). On est alors sur le segment RP. On reste à cette température jusqu'à ce que

toute la phase liquide a disparu, ce qui va correspondre à un déplacement sur la droite RP vers P en ce qui concerne le point représentatif des solides.

Quand on arrive en P, cela signifie que toute la phase liquide a disparu. La composition de la phase solide a rejoint celle de la phase liquide, donc tout le mélange est solide.

Il existe un composé défini binaire à fusion congruente.

On a 2 triangles ABD et ACD avec seulement des eutectiques. D est le composé à fusion congruente de composition B_xC_y . Cela correspond en fait à la juxtaposition de deux diagrammes ternaires avec par exemple la nappe de cristallisation de $A Ae_1E_1P$ et Ae_2E_2P .

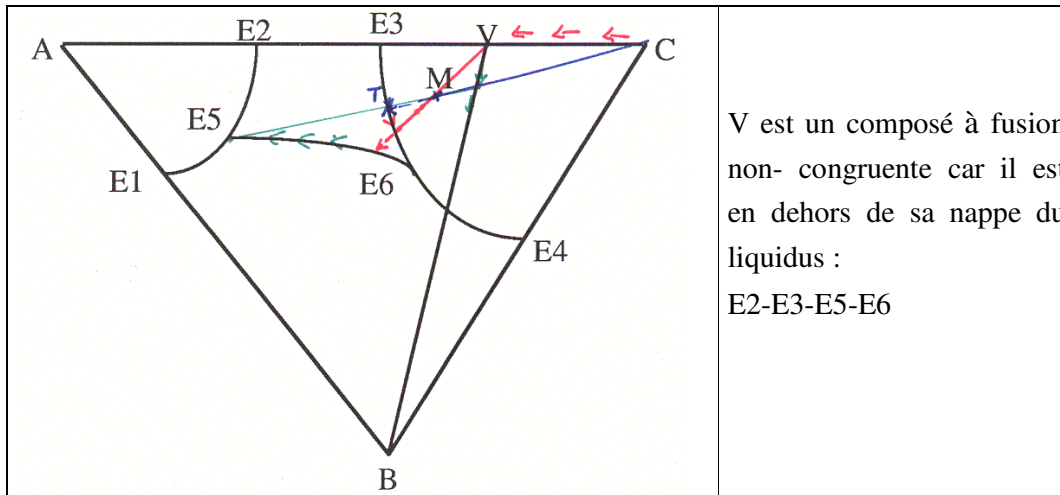


Soit un mélange de composition M. Quand la température atteint la nappe de cristallisation de D, le premier cristal de D apparaît. La température baisse, le liquide s'appauvrit globalement en D. On se déplace vers le point U. Le liquide arrive en U sur la ligne E_2e_4 ; il y a donc apparition de nouveaux cristaux de composition égale à B.

Le liquide s'appauvrit alors aussi en B et va vers E_2 . Comme les trois points représentant le liquide, le solide et le mélange sont alignés, le point représentant le solide décrit DV.

Quand le point représentatif du liquide arrive en E_2 , il y a apparition d'une troisième espèce de cristaux : A. On reste alors à cette température tant que toute la phase liquide n'a pas entièrement disparu. On se déplace donc sur le segment VM. Lorsqu'on arrive à M, toute la phase liquide s'est transformé en phases solides.

Il peut exister des cas où le composé défini est binaire à point de fusion incongruent.



On reconnaît aussi la nappe du liquidus de A : A-E2-E5-E1-A On reconnaît aussi la nappe du liquidus de B : B-E3-E6-E4-B On reconnaît aussi la nappe du liquidus de C : C-E4-E6-E5-E1-C

Soit un point M que l'on refroidit.

Les 1^{er} cristaux ont pour composition C. Le point représentatif de la phase solide va en C, celui représentatif de la phase liquide se déplace sur le segment CMT vers le segment E3- E6.

Quand on atteint le point T, une deuxième phase solide apparaît : V. Le point représentatif de la phase solide se déplace le long du segment CV vers V, celui représentatif de la phase liquide sur le segment E3-E6, vers E6.

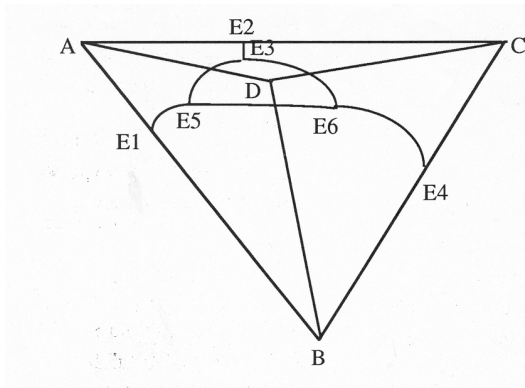
Quand on arrive en V, il n'y a plus qu'une seule phase solide V, le liquide se déplace au sein de la nappe du liquidus de V vers le segment E5-E6.

Quand on arrive sur le segment E5-E6, une nouvelle phase solide apparaît : B. Le point représentatif de la phase solide se déplace le long du segment VB, vers B. Celui représentatif de la phase liquide se déplace le long du segment E5-E6, vers E5.

Quand il arrive en E5, une troisième phase solide apparaît : A. Le point représentatif de la phase liquide reste fixé sur E5, puisqu'il n'y a qu'à cette température où l'on peut déposer simultanément V, B et A solide : Pause Eutectique. Le point représentatif de la phase solide se déplace vers le point M.

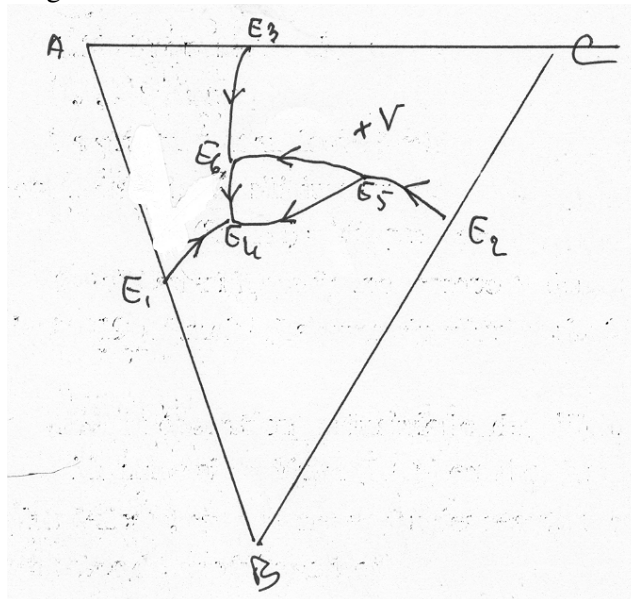
Quand il arrive en M, cela signifie que toute la phase liquide a disparu et que tout est sous forme solide et on refroidit les solides A, B et V.

Il peut exister des cas où le composé défini est ternaire, à point de fusion congruent : D.



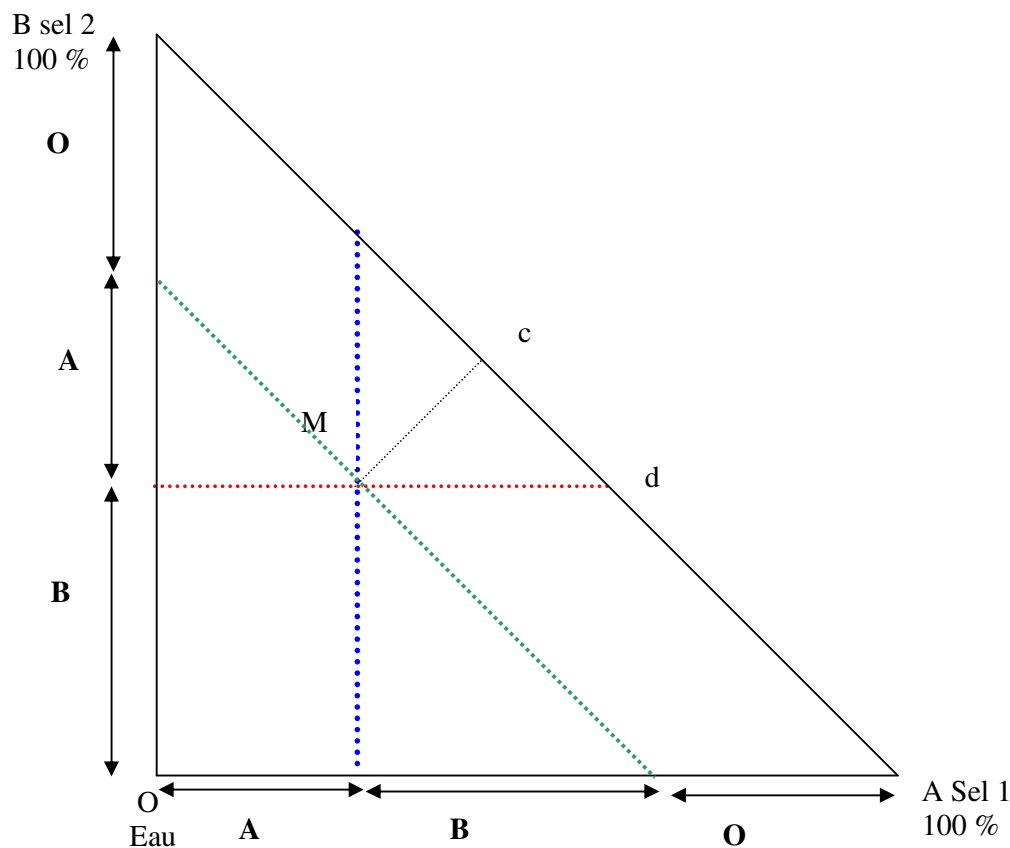
Ce cas correspond à la juxtaposition de trois diagrammes de miscibilité nulle ternaire à l'état solide.

De la même manière, il peut exister des cas où le composé défini est ternaire, à point de fusion incongruent : V.



3.4.2) Cas des solutions aqueuses

L'eau jouant généralement, dans ce cas, le rôle de solvant vis-à-vis de substances solides telles que les sels, ces systèmes ne sont pas étudiés dans le domaine de T où l'eau pourrait être solide. L'eau ne jouant plus un rôle symétrique par rapport aux autres constituants, il est moins indispensable d'utiliser un mode de représentation symétrique, et l'on adopte souvent la représentation d'un triangle rectangle isocèle.



On porte en abscisses la proportion (en moles ou en poids) du sel 1, en ordonnées la proportion du sel 2 ; les points ABO représentent respectivement 1 pur, 2 pur, et l'eau. Si nous joignons A et B, le triangle rectangle isocèle AOB acquiert la même signification et les mêmes propriétés que le triangle équilatéral habituel. (dont il dérive par déformation).

Pour déterminer la composition d'un mélange situé à l'intérieur du triangle, on continue d'utiliser la méthode des parallèles. On fait passer par le point M, les parallèles aux trois cotés du triangle. La proportion en sel 2 (B), sera proportionnelle à la longueur du segment allant de O jusqu'à l'intersection avec le segment parallèle au côté OA du triangle passant par M.

On a ainsi les points représentatifs suivants :

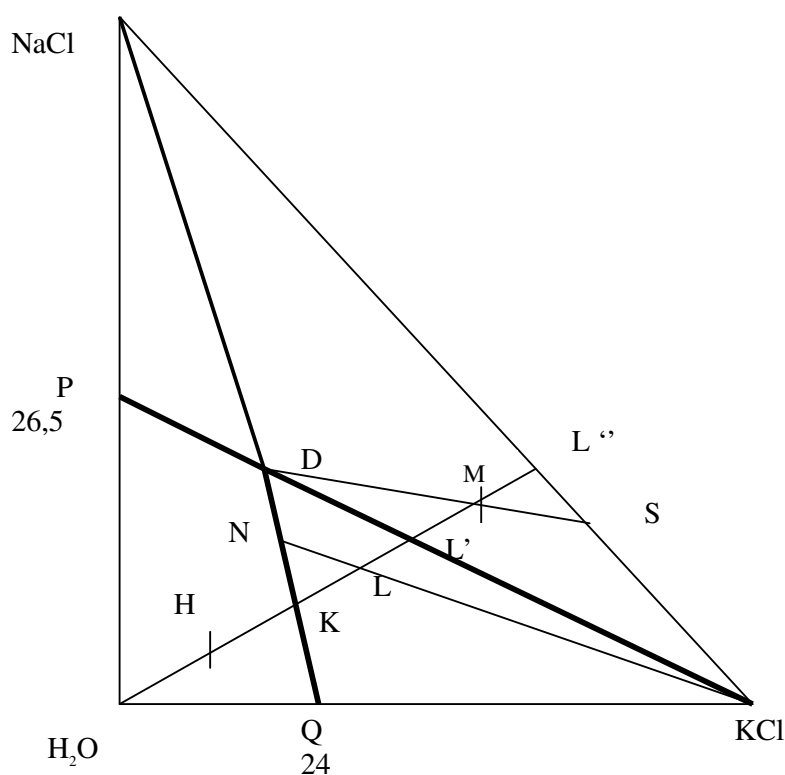
- *Sel anhydre* : A ou B
- *Sel hydraté* : point situé sur OA ou OB
- *Sel double anhydre* : point situé sur AB
- *Sel double hydraté* : point situé à l'intérieur du triangle.

3.4.2.1) Systèmes liquide-solide. Etude particulière des solutions aqueuses

- Représentation isotherme

Système NaCl-KCl (2 sels à ion commun).

La solubilité de NaCl dans l'eau n'est pas la même en présence de KCl, qu'en son absence. On obtient la branche PD de la courbe.



De même, la solubilité de KCl est fonction de la concentration en NaCl ; on obtient la branche de courbe QD.

Si l'on augmente la quantité de KCl ou NaCl on finit par atteindre un point D où les 2 sels solides ainsi qu'une phase liquide coexistent. Les 2 phases solides sont NaCl et KCl et la composition de la phase liquide sera lue au point D.

OP représente la solubilité de NaCl dans l'eau et OQ celle de KCl dans l'eau. Le domaine BDP est celui où NaCl solide est en équilibre avec la phase liquide (solution saturée), les proportions de solution et de sel solide étant données par la règle des moments. Le domaine ADQ représente les mélanges où KCl solide est en équilibre avec la solution solide saturée. Le domaine ADB représente les mélanges des 2 sels solides

en contact avec la solution de composition donnée en D. Pour un mélange figuré en M, on a :

$$n_{\text{Iq}} = \frac{\text{MS}}{\text{SD}} \text{ et } n_{\text{s}} = \frac{\text{MD}}{\text{SD}} \text{ avec } n_{\text{KCl}} = \frac{\text{SB}}{\text{AB}} \text{ et } n_{\text{NaCl}} = \frac{\text{SA}}{\text{AB}}$$

Le domaine OPDQ représente le liquide homogène.

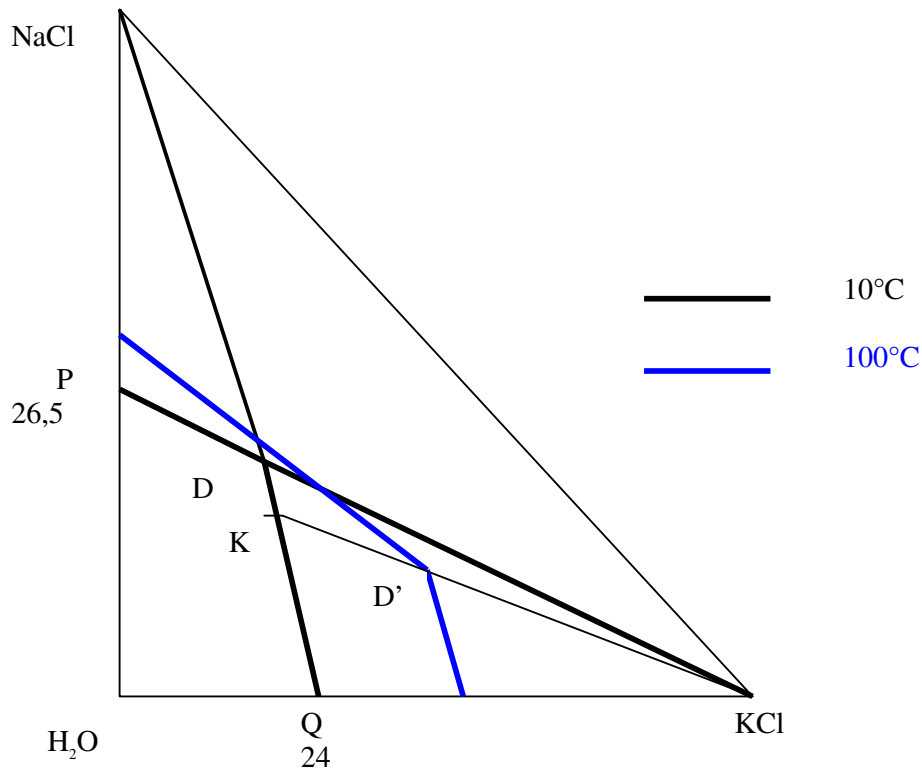
Soit une solution de composition H ; le solvant disparaissant peu à peu par évaporation, le point figuratif décrit la droite OH en s'éloignant de O. En K, il y a apparition de la phase solide KCl. Le point représentatif de la phase solide va en KCl, le point représentatif de la phase liquide se déplace sur la droite DQ vers D. En L on a :

$$n_{\text{Iq}} = \frac{\text{LA}}{\text{AN}} \text{ et } n_{\text{KCl}} = \frac{\text{LN}}{\text{AN}}$$

L'évaporation continuant, on atteint L' où NaCl apparaît à son tour, et l'on aboutit au domaine des 2 sels en présence de leur solution saturée (voir point M). Enfin en L'', toute l'eau a disparu, et l'on n'a plus en présence que les 2 sels solides.

- Représentation non isotherme

Lorsque T varie, on obtient de nouvelles isothermes. Si l'on veut construire le diagramme, il suffit de placer chaque isotherme à une côte correspondant à sa T.



On peut en faisant varier T arriver à extraire au moins partiellement une substance pure à partir d'un mélange.

Exemple : préparation de KCl pur à partir de la sylvinite naturelle (35% KCl pour 65 % de NaCl).

Le minerai est attaqué à 100°C par de l'eau en quantité juste suffisante pour dissoudre le KCl. Le NaCl reste non dissous, et nous sommes dans les conditions du point D'.

Si on refroidit ensuite à 10°C, D' se trouve maintenant dans le domaine hétérogène ADQ (KCl + phase liquide) de l'isotherme 10°.

La quantité de KCl recueillie est telle que :

$$n_{\text{KCl}} = \frac{D'K}{AK} \text{ avec aussi } n_{\text{liq}} = \frac{D'A}{AK}$$

Les eaux mères d'ou KCl s'est déposé servent à une nouvelle extraction.