

Équilibres solide liquide de mélanges binaires

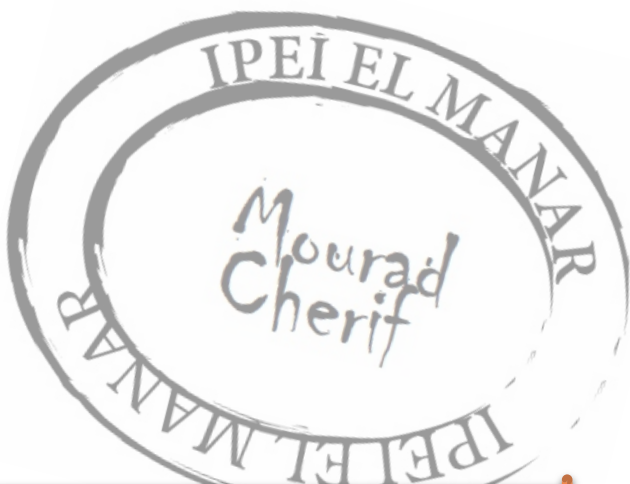
Introduction

On considère un système composé de deux constituants, appelés A et B qui ne réagissent pas chimiquement, répartis dans une (ou deux) phase(s) solide(s) « sd » et une phase liquide « liq »

Courbe d'analyse thermique

Comme pour les équilibres liquide-vapeur, l'analyse thermique consiste à fournir au système un transfert thermique constant en fonction du temps et à suivre l'évolution de la température en fonction du temps tout en notant l'apparition ou la disparition de phases.

La courbe d'analyse thermique présente des ruptures de pente dont les températures sont données par l'intersection de la droite verticale à la fraction massique étudiée avec les courbes solidus et liquidus.



Équilibres solide liquide de mélanges binaires

Solubilité totale des solides et des liquides Mélanges
Solubilité nulle à l'état solide, totale à l'état liquide
Solubilité partielle à l'état solide, totale à l'état liquide

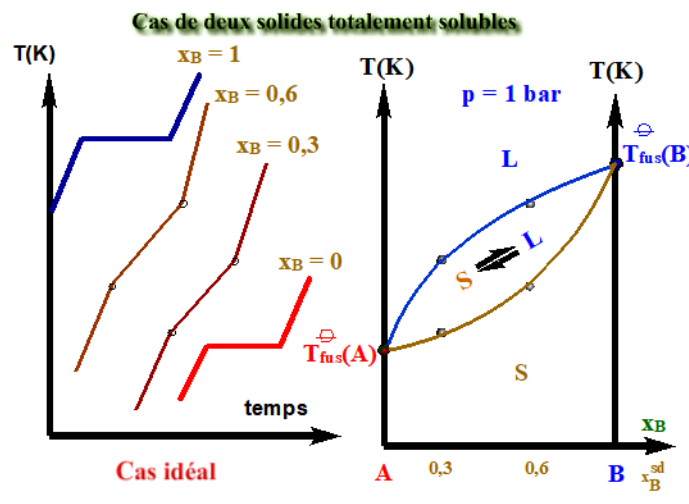
1) Solubilité totale des solides et des liquides

Deux composés forment une solution solide si le mélange formé est homogène. Il existe essentiellement deux cas de solutions solides pour un solide cristallin :

- Les solutions solides de substitution, lorsqu'un atome du premier composé prends la place d'un atome du second, sans modification notable du réseau cristallin et du paramètre de la maille.
- Les solutions solides d'insertion, lorsqu'un petit atome du premier composé vient se loger dans un site interstitiel vacant du réseau cristallin du second composé, ce qui s'accompagne généralement d'une modification du paramètre de maille.

1-a) Diagramme en fuseau simple

Lorsque les deux solides forment un mélange idéal, le diagramme isobare est formé d'un fuseau simple. C'est encore le cas pour un mélange réel lorsque l'écart à l'idéalité est faible.



Le diagramme isobare est composé de trois domaines :

- L : présence de la phase liquide.
- L + S : présence de la phase liquide et de la solution solide.
- S : présence de la solution solide.

Le diagramme isobare est constitué de deux courbes :

- La courbe supérieure, appelée **liquidus**, qui correspond à la température où apparaît, lors du refroidissement du liquide, le premier grain de solide. Elle donne une relation entre la fraction massique en B sous forme liquide et la température.
- La courbe inférieure, appelée **solidus**, qui correspond à la température où apparaît, lors du chauffage de la solution solide, la première goutte de liquide. Elle donne une relation entre la fraction massique en B sous forme solide et la température.

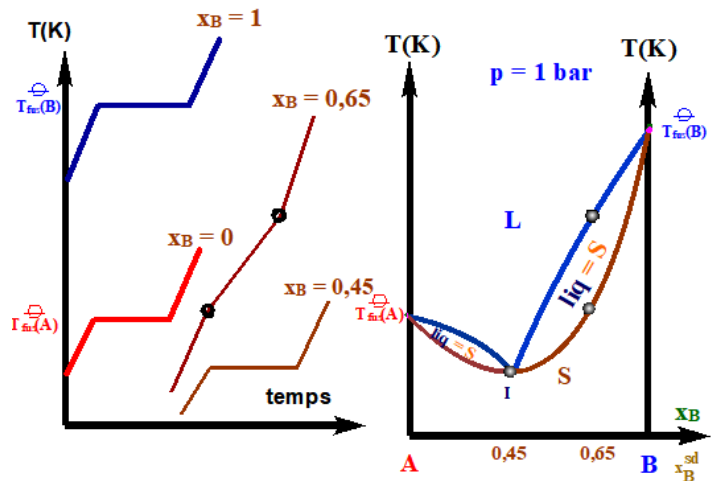
1-b) Diagramme avec point indifférent

Lorsque les deux solides forment un mélange non idéal, le diagramme comporte deux fuseaux et présente un extremum (en général un minimum) au point **indifférent** I. (analogue de l'azéotrope des équilibres liquide-vapeur).

Au point I, la phase liquide et la solution solide coexistent avec la même composition et le liquidus et le solidus se rejoignent.

Remarque :

La courbe d'analyse thermique du mélange indifférent, de même composition que le point indifférent, présente un palier de température lors du changement d'état, comme pour le corps pur.



2) Solubilité nulle à l'état solide, totale à l'état liquide

Cette situation est très fréquente, aussi bien dans les alliages métalliques que dans le cas des sels ioniques ou des composés moléculaires.

Le diagramme isobare est composé de quatre domaines :

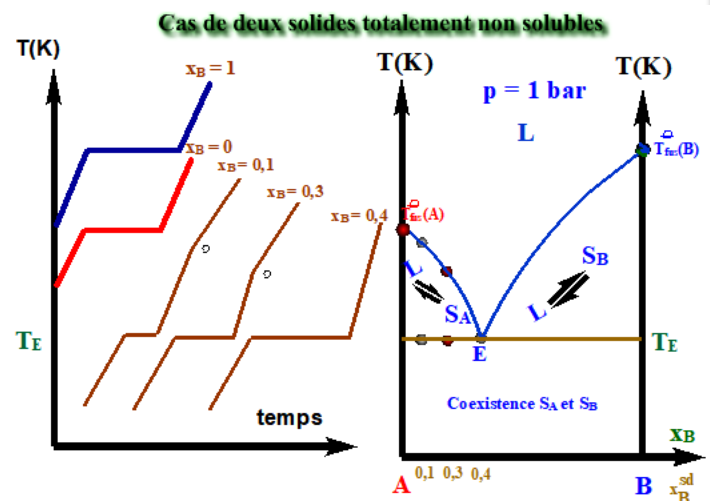
- L : présence de la phase liquide ;
- L + S_A : présence de la phase liquide et du constituant A solide ;
- L + S_B : présence de la phase liquide et du constituant B solide ;
- S_A + S_B : présence des deux phases solides non miscibles.

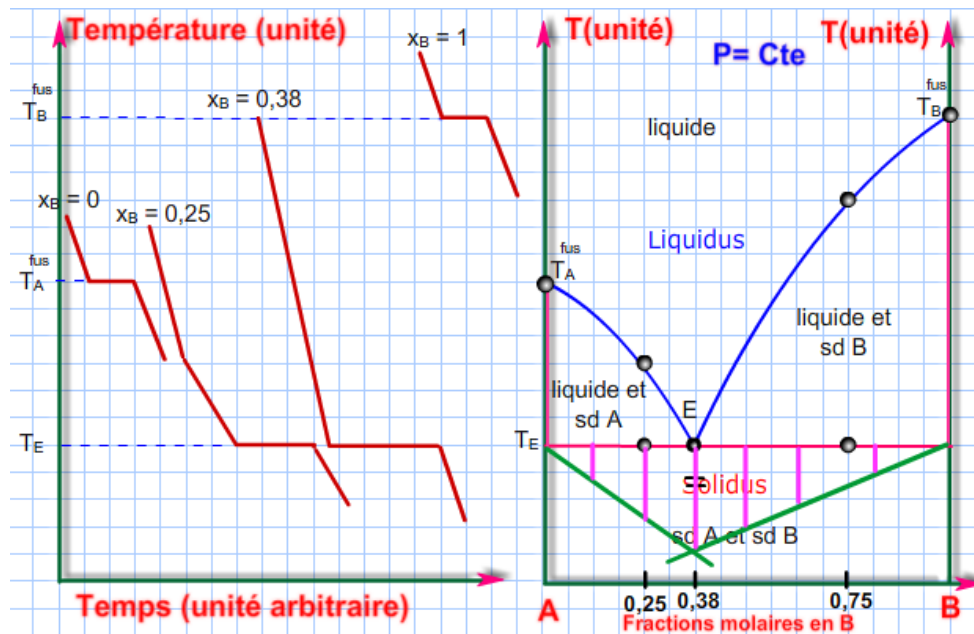
Le solidus est alors horizontal.

Les courbes du solidus et du liquidus se coupent en un point E appelé point **eutectique**. Un mélange eutectique, qui a la composition du point eutectique, a une température de fusion inférieure à celles des corps purs.

Remarque

- Les courbes d'analyse thermique des mélanges présentent un palier de température à T_E, appelé palier eutectique. Le liquide est alors de même composition que le point eutectique, et est en équilibre avec les deux solides.
- Chacun des solides est seul dans sa phase, donc $x_A^{S_A} = 1$ et $x_B^{S_B} = 1$.

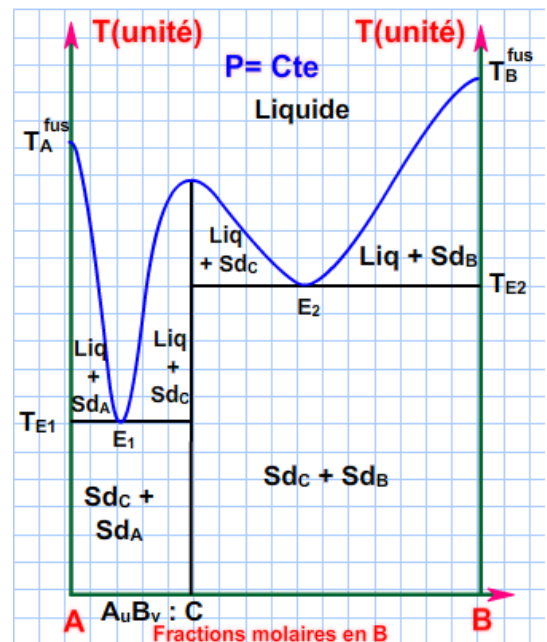
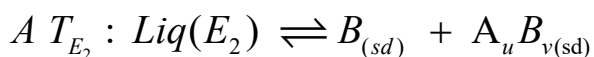
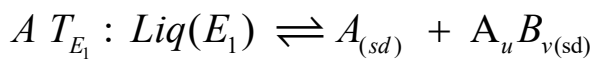




2-a) Formation de composés définis

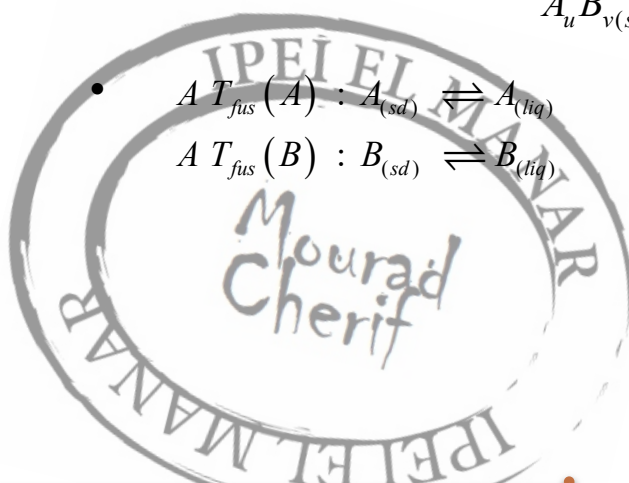
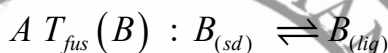
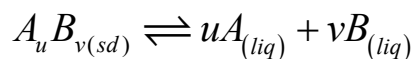
Deux composés A et B peuvent éventuellement former à l'état solide un composé défini de stœchiométrie A_uB_v . Les composés définis sont des composés dont le changement de phase se fait à température constante. Sur un diagramme binaire, l'existence d'une verticale indique la présence d'un composé défini A_uB_v .

En général, les corps purs et les composés définis ne sont pas miscibles à l'état solide et le diagramme binaire présentent des points eutectiques.



Remarque

- Dans une **fusion congruente**, le composé défini se comporte comme un solide pur lors de sa fusion et fond en un liquide de même composition. Il fond en faisant apparaître d'autres espèces.

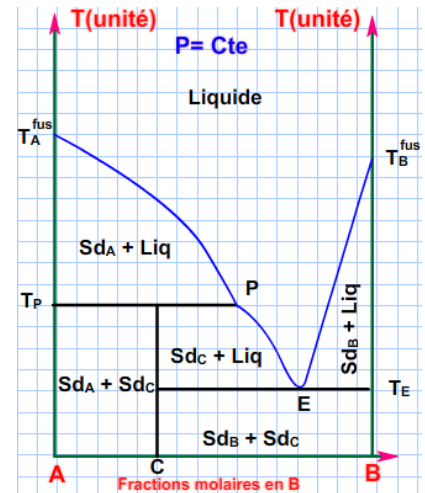
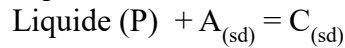


Dans une fusion non congruente, le composé défini se décompose avant d'atteindre la fusion.

A $T = T_p$: $C_{(sd)} = \text{liquide (P)} + A_{(sd)}$

Le point P est appelé péritectique, en ce point il se produit un changement de courbure de la courbe liquidus.

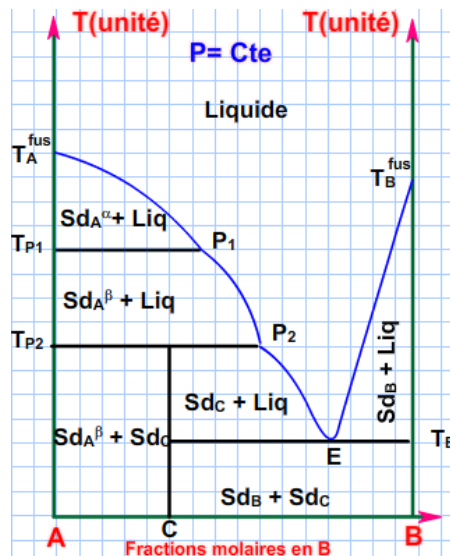
La transformation péritectique :



On appelle aussi point péritectique, tout point qui, sur le diagramme; traduit l'équilibre entre deux variétés allotropiques.

A la température T_{p1} :

$$A_{(sd)}^{\beta} = A_{(sd)}^{\alpha}$$



2-b) Déterminer la formule moléculaire d'un composé défini

Ecrire la formule du composé défini sous la forme A_uB_v et sa fraction molaire x_B en B sous la forme

$x_B = \frac{v}{u+v}$ (si la fraction massique W_B est donnée, on exprime la fraction molaire par

$$x_B = \frac{W_B}{W_B + (1 - W_B) \times \frac{M_B}{M_A}})$$

En déduire le rapport $\frac{u}{v} = \frac{1 - x_B}{x_B}$ et écrire la fraction comme rapport de deux entiers, les plus petits possibles, pour déterminer u et v.

3) Solubilité partielle à l'état solide, totale à l'état liquide

Certains mélanges solides ne sont miscibles que dans un domaine restreint de composition qui est fonction de la température. On retrouve sur le diagramme isobare les mêmes domaines que lorsque les solides ne sont pas miscibles (mais S_α représente la phase solide du constituant A saturée en constituant B et S_β la phase solide du constituant B saturée en constituant A), auxquels il faut ajouter deux domaines :

S'_α : présence d'une phase solide, zone de solubilité parfaite de B dans A ;

S'_β : présence d'une phase solide, zone de solubilité parfaite de A dans B.

Le diagramme isobare présente à nouveau un point eutectique E.

Remarque

Les courbes qui séparent le domaine $S_1 + S_2$ des domaines S'_1 et S'_2 sont appelées courbes de démixtion (solvus).

Transformation Eutectique



4) Composition des phases à une température fixée

Un mélange où coexistent la phase liquide et la phase solide est représenté par le point M :

La projection de M sur l'axe des abscisses donne la composition totale de mélange : fraction massique globale : W_B^{glob}

La projection du point S du solidus donne la composition de la phase solide au point M : W_B^{sd} ;

La projection du point L du liquidus donne la composition de la phase liquide au point M : W_B^{liq} ;

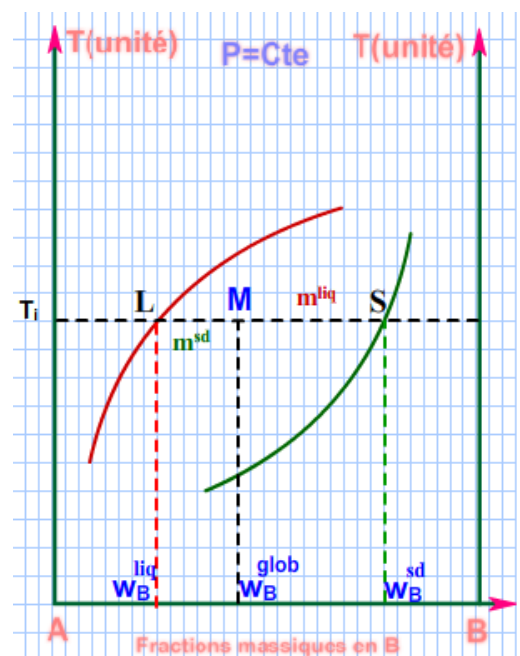
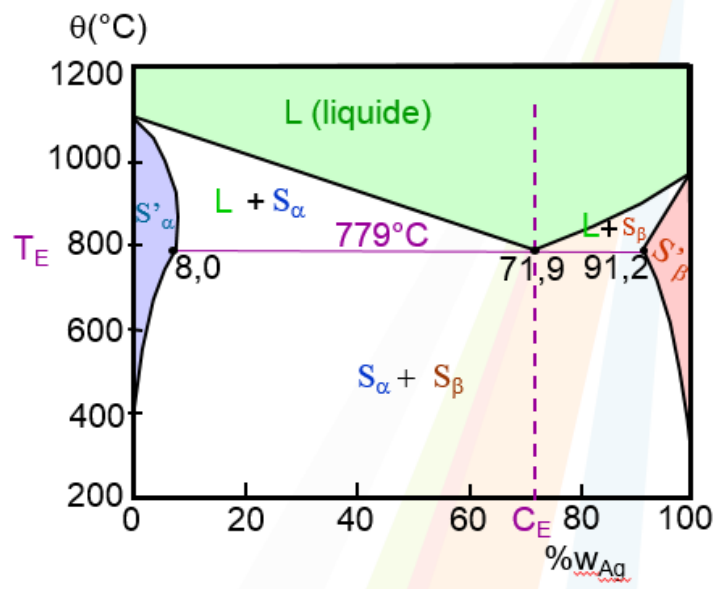
Le théorème des moments permet de calculer la masse de chacune des phases existantes dans un domaine biphasé :

$$m^{sd} \times \overline{MS} = m^{liq} \times \overline{LM}$$

Remarque :

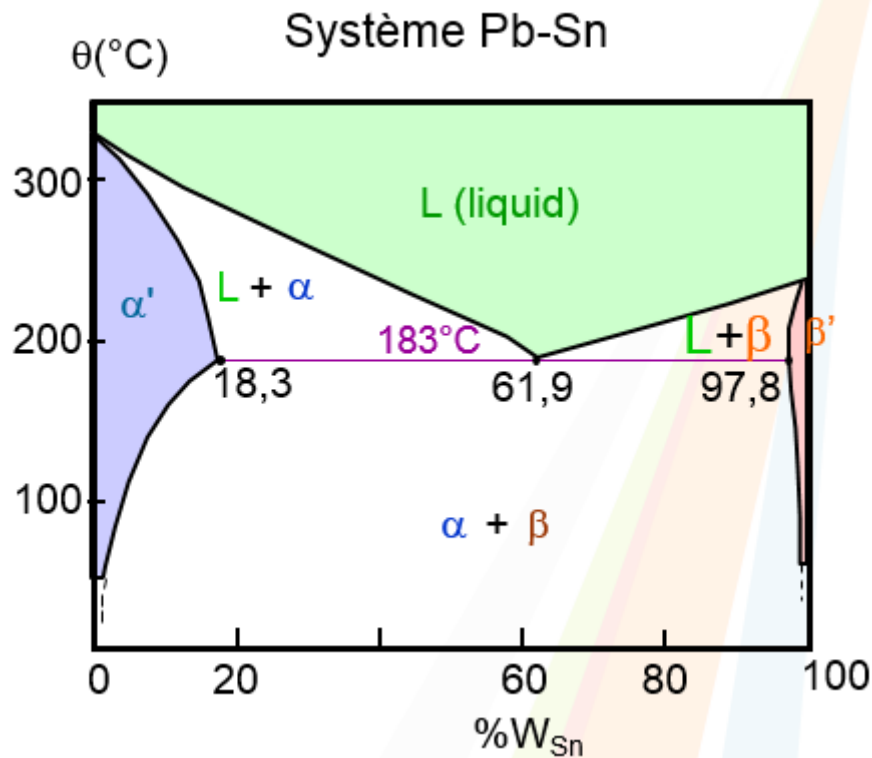
Le théorème des moments permet de calculer de la même manière la quantité de chacune des phases lorsque l'axe des abscisses est gradué en titre molaire.

Système Cu-Ag



Alliage plomb/étain

On considère des mélanges binaires d'étain et de plomb.



Préciser les phases présentes dans chacun des domaines du diagramme.

L : étain et plomb sous forme de liquides miscibles

L + α : liquide et plomb solide saturé en étain,

L + β : liquide et étain solide saturé en plomb,

α' : Étain parfaitement miscible dans le plomb solide,

β' : Plomb parfaitement miscible dans l'étain solide,

α + β : deux phases solides, plomb saturé en étain et étain saturé en plomb,

Pour un alliage à 40% massique en Sn à 150°C, quelles sont les phases présentes.

Réponse : α + β

Compositions

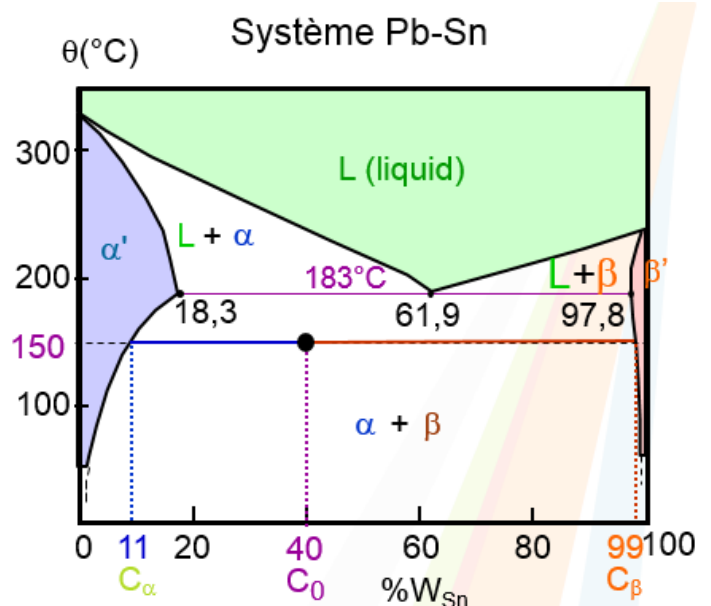
$C_\alpha = 11\%$

$C_\beta = 99\%$

la masse de chaque phase:

$$\frac{m^\alpha}{m_{\text{tot}}} = \frac{C_\beta - C_0}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{99 - 40}{99 - 11} = \frac{59}{88} = 0,67$$

$$\frac{m^\beta}{m_{\text{tot}}} = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{40 - 11}{99 - 11} = \frac{29}{88} = 0,33$$

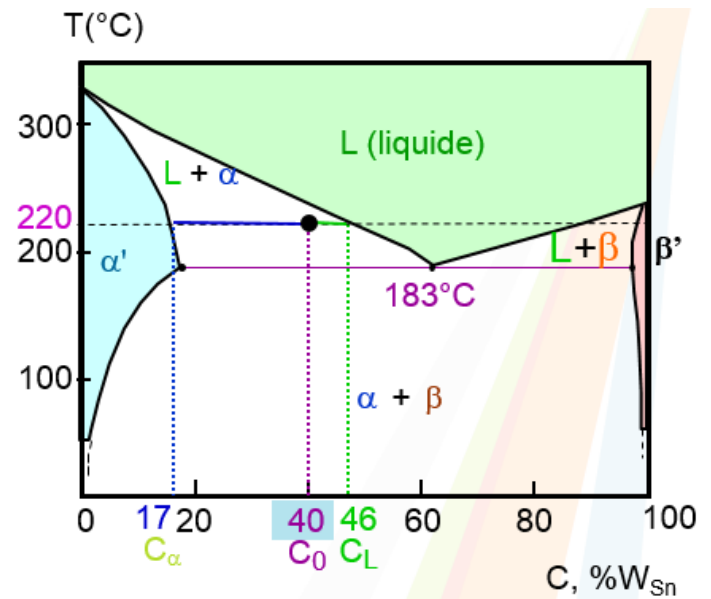


Pour un alliage à 40% massique en Sn à 220°C, déterminer :

- les phases présentes : $\alpha + L$
- les compositions des phases:
 $C_\alpha = \%W_{Sn}=17$ et $C_L = \%W_{Sn}=46$
- la masse de chaque phase

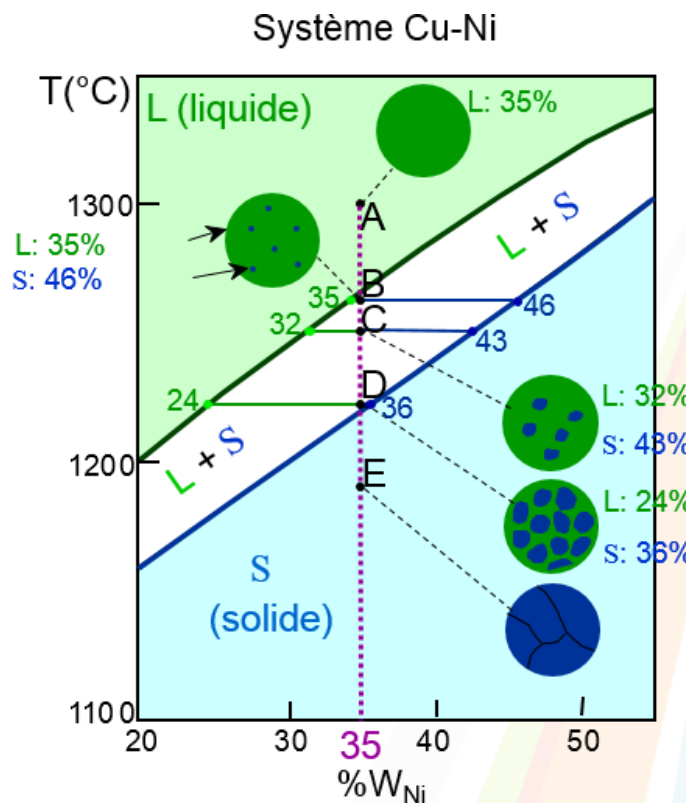
$$\frac{m^\alpha}{m_{tot}} = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_\alpha} = \frac{46 - 40}{46 - 17} = \frac{6}{29} = 0,21$$

$$\frac{m^L}{m_{tot}} = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_L - C_\alpha} = \frac{23}{29} = 0,79$$



5) Lecture d'un diagramme

Considérons le changement microstructurale qui accompagne le refroidissement d'un liquide de composition $\%W_{Ni} = 35\%$



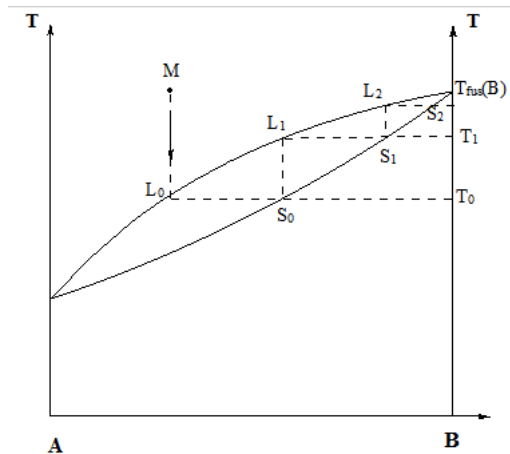
6) Applications expérimentales

Purification par cristallisation

a) Cristallisation fractionnée (au laboratoire)

Par analogie avec la distillation fractionnée, on peut séparer totalement deux constituants A et B (dont le diagramme isobare est sans extrémum) en refroidissant leur mélange liquide (bain eau-glace par exemple), en recueillant le solide formé (filtration) et le reportant à la fusion, puis en refroidissant à nouveau, etc.

Par refroidissement, lorsque le point représentatif atteint L_0 (température T_0) apparaît la première trace de solide S_0 .



Le solide obtenu, S_0 est plus riche en B que le liquide de départ M.

Recueillons le solide S_0 et chauffons-le : il fond à $T_1 > T_0$ en donnant le liquide L_1 qui par cristallisation va donner un nouveau solide S_1 . L'opération de cristallisation fractionnée peut donc se poursuivre jusqu'à l'obtention de B pur.

Cette méthode est longue et fastidieuse. Elle a le désavantage de ne pouvoir se faire en continu comme la distillation fractionnée.

L'existence d'un point indifférent limite cette séparation.

b) La fusion de zone (en industrie)

C'est une technique fine pour éliminer les dernières impuretés d'un solide que l'on veut extrêmement pur (exemple ; le silicium pour l'électronique : pureté 10^{-6} à 10^{-10} près)

On part d'un barreau cylindrique du métal à purifier et on chauffe par courants haute fréquence (HF) sur une petite tranche (zone fondue). La phase liquide s'enrichit en impuretés toujours plus fusibles. Par lent déplacement de la boucle HF, on fait avancer la zone fondue, c'est-à-dire les impuretés, jusqu'à l'extrémité du barreau. Après plusieurs passages toujours dans le même sens, toutes les impuretés sont concentrées dans l'extrémité du barreau qu'on élimine.

