



HAL
open science

Sur les états d'équilibre du système ternaire : plomb-étain-bismuth

Georges Charpy

► **To cite this version:**

Georges Charpy. Sur les états d'équilibre du système ternaire : plomb-étain-bismuth. J. Phys. Theor. Appl., 1898, 7 (1), pp.504-511. 10.1051/jphystap:018980070050401 . jpa-00240245

HAL Id: jpa-00240245

<https://hal.science/jpa-00240245>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR LES ÉTATS D'ÉQUILIBRE DU SYSTÈME TERNAIRE : PLOMB-ÉTAIN-BISMUTH;

Par M. GEORGES CHARPY.

Au cours de recherches sur les alliages métalliques, j'ai examiné plus spécialement les alliages ternaires de plomb, d'étain et de bismuth. Ces trois métaux sont susceptibles de se mélanger en toutes proportions pour former, à une température convenable, un liquide homogène ; ils ne forment ni composés définis, ni solutions solides ou mélanges isomorphes. Le système plomb-étain-bismuth correspond donc au cas le plus simple que puisse présenter, au point de vue des équilibres chimiques, un système de trois constituants, cas dans lequel il n'existe, pour employer la terminologie de Gibbs, qu'une seule phase liquide et trois phases solides.

I. — Pour déterminer les compositions de la phase liquide qui peuvent être en équilibre avec les différentes phases solides, c'est-à-dire, dans le cas actuel, avec les métaux purs à l'état solide, j'ai

étudié la fusibilité d'alliages de compositions variées. Je rappellerai d'abord le procédé employé pour représenter graphiquement les résultats.

Pour représenter la composition des alliages ternaires, on peut avoir recours au diagramme triangulaire de Thurston. Un point pris à l'intérieur d'un triangle équilatéral représente l'alliage ternaire qui contient des quantités des trois métaux proportionnelles aux distances de ce point aux trois côtés du triangle. Dans ce système, les sommets représentent les métaux purs; les points placés sur les côtés du triangle représentent les alliages binaires.

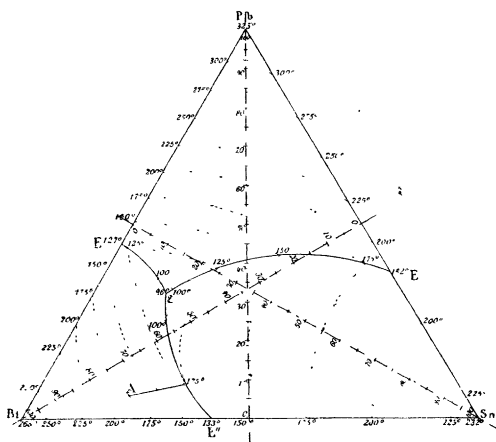


FIG. 1.

Si, en chaque point du triangle, et perpendiculairement à son plan, l'on porte une longueur proportionnelle à la température où commence la solidification de l'alliage dont la composition est représentée par le point considéré, le lieu des extrémités de ces perpendiculaires est une surface qui correspond, pour les alliages ternaires, à ce qu'est la courbe de fusibilité pour les alliages binaires.

J'ai construit cette surface pour le système plomb-étain-bismuth, au moyen de mesures qui ont porté sur cinquante-six alliages. La *fig. 1* représente la projection de cette surface.

On détermine d'abord les courbes de fusibilité des alliages binaires qui sont les coupes de la surface par des plans perpendiculaires au plan du triangle et passant par les côtés de ce triangle; ces courbes présentent toutes trois la même forme; chacune d'elles comprend

deux branches de courbe qui partent des points de fusion des métaux purs et se coupent en un point qui correspond à l'alliage eutectique. Les points représentatifs de ces trois alliages eutectiques binaires sont marqués en E, E', E''.

Le point E correspond à l'alliage eutectique de plomb et de bismuth qui contient 43 0/0 de plomb, 55 0/0 de bismuth, et fond à 127°.

Le point E' correspond à l'alliage eutectique de plomb et d'étain qui contient 37,5 0/0 de plomb, 67,5 0/0 d'étain, et fond à 182°.

Le point E'' correspond à l'alliage eutectique de bismuth et d'étain, qui contient 83,5 0/0 de bismuth, 41,5 0/0 d'étain, et fond à 133°.

On détermine ensuite les températures de solidification d'une série d'alliages dont les points représentatifs sont placés sur une même droite ; chacune de ces séries donne une coupe plane de la surface ; la connaissance de ces coupes permet de construire par points (par interpolation graphique) les isothermes de la surface, c'est-à-dire les lieux des points représentatifs des alliages dont la solidification commence à la même température. Ces isothermes sont marquées sur la figure, de 25° en 25°, en traits pointillés. On connaît ainsi la forme de la surface qui, ainsi qu'on le voit, se compose de trois nappes se coupant suivant les lignes E ϵ , E' ϵ , E'' ϵ . Le point ϵ correspond à l'alliage le plus fusible de la série ou alliage eutectique ternaire ; cet alliage contient environ 32 0/0 de plomb, 16 0/0 d'étain et 52 0/0 de bismuth ; il fond à 96°.

D'après les théories admises sur la solidification des mélanges, chacune des nappes de la surface de fusibilité comprend les points représentatifs de tous les alliages qui, à l'état liquide, peuvent exister, à une température convenable, en équilibre avec l'un ou l'autre des métaux à l'état solide. Les alliages dont la composition est représentée par des points situés sur la nappe PBE ϵ E' peuvent être, à l'état liquide, en équilibre avec le plomb solide ; au commencement de leur solidification, ils laisseront déposer des cristallites de plomb. De même, les alliages dont les points représentatifs sont situés sur les nappes BE ϵ E'' et SE' ϵ E'' peuvent être, à l'état liquide, en équilibre respectivement avec le bismuth et l'étain solides.

Les alliages dont les points représentatifs sont situés sur la ligne E' ϵ peuvent être, à l'état liquide, en équilibre à la fois avec le plomb et l'étain solides ; au commencement de leur solidification, ils laisseront déposer, à la fois, ces deux métaux ; de même les alliages

dont les points représentatifs sont situés sur les lignes $E\epsilon$ ou $E''\epsilon$ pourront être en équilibre soit avec le plomb et le bismuth, soit avec l'étain et le bismuth.

Enfin l'alliage eutectique ternaire, correspondant au point ϵ , pourra être, à l'état liquide, à la température de 96° , en équilibre avec le plomb, le bismuth et l'étain solides ; en se solidifiant, il laissera déposer simultanément ces trois métaux.

L'étude du refroidissement d'un alliage préalablement amené à l'état liquide permet une première vérification de ces considérations.

Considérons l'alliage dont le point représentatif est situé en A sur la nappe $B\epsilon E''$. Laissons-le refroidir à partir de 230° , en notant la température à intervalles réguliers. La courbe qui représente la variation de température en fonction du temps présente une forme parfaitement continue tant que l'alliage est liquide. Au moment où une partie commence à se séparer, la courbe présente un point anguleux et prend une nouvelle direction. S'il se sépare alors du bismuth pur, le point représentatif de la composition de la partie liquide se déplacera sur la droite $B\epsilon A$, puisque les proportions relatives de plomb et d'étain ne changent pas. Le point représentatif arrive ainsi sur la ligne $E''\epsilon$; à ce moment (la température étant ici de 125°), l'alliage laisse déposer à la fois du bismuth et de l'étain et le point représentatif se déplace sur la ligne $E''\epsilon$; on observe, en effet, dans la courbe de refroidissement, un deuxième point anguleux à la température de 125° . Enfin, le point représentatif arrivant en ϵ , l'alliage laisse déposer simultanément les trois métaux, et la solidification s'achève à température constante. On observe, en effet, dans la courbe de refroidissement, une partie horizontale à 96° et qui se retrouve pour tous les alliages de plomb, d'étain et de bismuth à la même température.

II. — Je viens d'indiquer les résultats auxquels conduit l'étude de la fusibilité des alliages ternaires de plomb, d'étain et de bismuth. On peut déduire de là des idées précises sur la constitution de ces alliages à l'état solide. On a vu que la solidification d'un alliage de plomb, d'étain et de bismuth comprend, en dehors des cas limites, trois périodes successives : dans la première, il se sépare des grains d'un métal pur, plomb, étain ou bismuth ; dans la deuxième, il se sépare un mélange de deux de ces métaux ; enfin, dans la troisième période, les trois métaux se déposent simultanément.

L'examen microscopique des alliages solidifiés permet de constater

nettement l'existence de ces trois dépôts successifs. Considérons, par exemple, l'alliage à 74,5 0/0 de bismuth, 5,50 0/0 de plomb et 21 0/0 d'étain, dont nous avons indiqué les points de solidifications successives à 175°, 125° et 96°. Si l'on examine au microscope une plaquette découpée dans cet alliage, polie et légèrement attaquée par l'acide chlorhydrique faible, on distingue facilement : 1° de grandes tables de bismuth métallique ; ce sont les grains qui ont commencé à se séparer à 175° ; ils paraissent en blanc sur la *fig. 2* ; 2° autour de



FIG. 2.

chacun de ces grains de bismuth, une zone dans laquelle des fragments de bismuth alternent avec des fragments d'étain, creusés par l'acide chlorhydrique et marqués en noir sur la photographie ; c'est le dépôt mixte qui s'est formé pendant que le point représentatif parcourt la ligne $E'\epsilon$; enfin, soudant le tout, le mélange eutectique ternaire, qui paraît homogène aux faibles grossissements, mais dans lequel on distingue facilement, avec des grossissements un peu forts, des grains brillants de bismuth, des grains d'étain, creusés par l'acide et paraissant noirs, et enfin des grains de plomb, recouverts d'une couche de chlorure de plomb qui produit des irisations.

Les alliages de compositions différentes donnent des résultats analogues. On a donc bien trois dépôts successifs dont la nature permet de classer les alliages de plomb, d'étain et de bismuth en six groupes indiqués dans le tableau suivant :

	1 ^{er} dépôt	2 ^e dépôt	3 ^e dépôt
1 ^{er} groupe...	Bismuth.	Bismuth et étain.	Eutectique ternaire.
2 ^e ...	—	Bismuth et plomb.	—
3 ^e ...	Plomb.	Plomb et étain.	—
4 ^e ...	—	Plomb et bismuth.	—
5 ^e ...	Étain.	Étain et plomb.	—
6 ^e ...	—	Étain et bismuth.	—

L'un de ces dépôts peut disparaître dans les alliages qui servent de transition entre les divers groupes.

Le cas des alliages de plomb, d'étain et de bismuth est le plus simple que l'on puisse imaginer ; en général, le nombre des types de constitution sera plus considérable, parce que le nombre des corps solides qui peuvent se séparer est supérieur à trois et comprend des composés définis binaires ou ternaires.

On pourra souvent ramener les cas les plus complexes à l'exemple précédemment étudié, en considérant comme constituants les composés définis qui peuvent se séparer à l'état solide. Par exemple, les alliages de cuivre, d'étain et d'antimoine riches en cuivre contiennent les composés définis SnCu^3 et SbCu^2 . On pourra leur appliquer ce qui a été dit pour les alliages de plomb, d'étain et de bismuth, à condition de les considérer comme formés non de cuivre, d'étain et d'antimoine, mais de cuivre, de SnCu^3 et de SbCu^2 , de même que, dans une solution aqueuse de chlorure de sodium, on considère comme constituants l'eau et le sel, et non l'oxygène, l'hydrogène, le chlore et le sodium.

Pour déterminer d'une façon complète la constitution des alliages formés par un groupe de trois métaux, il est nécessaire de construire la surface de fusibilité, ce qui nécessite un nombre d'expériences d'autant plus considérable que cette surface est plus compliquée ; mais, dans la plupart des cas, on aura des indications suffisantes en examinant la structure microscopique d'un certain nombre d'alliages ternaires, après avoir étudié la fusibilité des alliages binaires. J'ai examiné de cette façon la constitution des alliages cuivre-étain-antimoine, plomb-cuivre-antimoine, plomb-étain-antimoine, zinc-étain-antimoine, dans les limites où ces alliages peuvent être employés comme antifriction⁽¹⁾. Dans aucun de ces cas je n'ai rencontré de composé défini ternaire. On retrouve seulement, dans les alliages

(1) L'exposé de ces recherches a été publié dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement*, numéro de juin 1898.

ternaires, les composés définis qui peuvent exister dans les alliages binaires. Par exemple, dans les alliages de cuivre, d'étain et d'antimoine, riches en étain, on aperçoit simultanément des cristaux de SbSn , de forme cubique, inattaquables par l'acide chlorhydrique, et des cristaux de SnCu^3 , formant des étoiles à six branches; la *fig. 3* reproduit l'aspect d'un de ces alliages où l'on distingue nettement les deux composés. Je citerai encore le cas des alliages d'étain, de plomb et d'antimoine, dans lesquels l'antimoine et l'antimoniure d'étain peuvent donner des solutions solides.



FIG. 3.

En résumé, dans les alliages binaires il y a, en général, deux dépôts successifs : le premier, formé par un corps pur, métal simple ou composé défini; le second, par un mélange eutectique formé de deux éléments dont l'un est celui qui s'est déposé en premier lieu; ces deux dépôts peuvent se réduire à un seul, s'il y a formation de solutions solides.

Dans les alliages ternaires il y aura, en général, trois dépôts successifs : le premier, formé par un corps pur, métal simple ou composé défini; le deuxième, par un mélange de deux corps dont l'un est celui qui s'est déposé en premier lieu; le troisième, par un mélange de trois corps comprenant les deux qui se sont déposés précédemment. Le nombre des dépôts peut se réduire à deux et même à un, par suite de la formation de solutions solides.

La nature des dépôts successifs et leur proportion relative dépendent exclusivement de la composition chimique de l'alliage ; mais la dimension et la répartition des éléments constitutifs et, par suite, les propriétés physiques et mécaniques, peuvent varier notablement avec différentes circonstances et, en particulier, avec la vitesse de solidification.
