



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière  
Filière de Physique  
Physique des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

**Soundos Bougherara & Basma Rehab**

Le : 28-6-2022

## *Etude Hypothétique des diagrammes de phases ternaires par la méthode des coupes isothermes.*

---

### **Jury :**

Dr.	Ghania Benchabane	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Président
Dr.	Djamal Belamri	M.C.A	Université Med Khider- Biskra	Examineur
Mme.	Amel Naceur	M.A.A	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2021/2022



*Remerciement*



## ***Remerciement***

Je remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'étude

Nous sommes très reconnaissantes à Madame **Naceur Amel** Maitre-assistant « A », à l'université de Biskra, pour son encouragement et d'avoir accepté l'encadrement de ce mémoire. Son aide et ses conseils ont été précieux pour finaliser ce travail.

Nous remercions **Dr. Djamal Belamri** Maitre de Conférences «A », à l'université de Biskra Qui a bien voulu accepter de présider le jury remercions.

Nous remerciant également **Dr. Ghania Benchabane** Maitre de Conférences « B » à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à nos proches pour leurs encouragements et pour leur soutien et leur présence à nos côtés. Sans oublier nos collègues dans le domaine de la recherche et durant les années d'étude, nous tenons à les remercier vivement.



# *Sommaire*



Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Les diagrammes de phases : notions et généralité</b>	
I .1.Introduction	2
I.2.Notions de base	2
I.2.1.Alliage	2
I .2.2. La Phase	2
I.2.3. Les diagrammes de phases	2
I.3. Le Diagramme de phases Unaire	3
I.4. Le Diagramme de phases binaires	4
I .4.1.Types de réactions invariants dans un binaire	5
I .4.1.1..Réaction de type eutectique	5
a) Trois phases liquides	5
b) Deux phases solides et une phase liquide	5
c) Trois phases solides	6
d) Deux phases liquides et un solide	6
I .4.1.2.Réaction péritectique	7
a) Trois phases liquides	7
b) Deux phases solides et un liquide	7
c) Trois phases solides	8
d) Deux phases liquides et un solide	8
I.4.2. Diagrammes de phases à miscibilité totale à l'état solide	8
I.4.3. Diagrammes présentant une miscibilité partielle à l'état solide	9
I.5. Le diagramme de phases ternaire	9
I.5.1. Lecture d'un diagramme de phases ternaire	10
I.6.Les différentes méthodes expérimentales d'établissement des diagrammes de phases	11
I.6.1. L'analyse thermique simple (A.T.S) :	11
I.6.2. L'analyse thermique différentielle ATD	11
I.6.3. La calorimétrie différentielle (DSC)	11
I.6.4.La diffraction au RX	12
I.6.4.1.Le dilatomètre	12
I.6.5.L'analyse radiocristallographie	12
I.6.6.L'analyse micrographique	12

I.6.7. L'examen à la microsonde	12
---------------------------------	----

## **Chapitre II :**

### **Etude des diagrammes de phases ternaire**

II .1. Introduction	14
II .2.Equilibres à quatre phases (Invariants ternaires)	14
II .2.1.Diagramme ternaire eutectique	14
II .2.3.Diagramme ternaire péritectique	16
II .2.3.1.Invariant péritectique type I	16
II .2.3.2.Invariant péritectique type II	17
II .3.Méthode d'Etude des diagrammes de phases ternaire :	19
II .3.1.Coupes isothermes	19
II .3.2 Coupes isoplèthique	19

## **Chapitre III :**

### **Etude des ternaire par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel**

#### **Chemix School**

III.1.Introduction	22
III.2. Logiciel Chemix School	22
III.2.1.Présentation	22
III.2.2.La saisie des données	23
III.2.3.Légende	24
III.2.4.1.Mode spline	24
III.2.4.2.Les options de spline	24
III.2.5.Les cases cocher	25
III.2.6.Le diagramme	25
III.3.Présentation des éléments chimiques impliqués dans les systèmes ternaires étudiés	26
III.3.1. Le plomb Pb	26
III.3.2.Le cadmium Cd	26
III.3.3.Le bismuth Bi	26

III.3.4.L'étain Sn	27
III.3.5.L'antimoine Sb	27
III.3.6.Le zinc Zn	27
III.4.Les systèmes ternaires	27
III.4.1. Le système Cd-Pb-Sn	27
III.4.1.1.Le système Cd-Pb	29
III.4.1.2. Le système Pb-Sn	29
III.4.1.3. Le système Cd-Sn	33
III.4.2. Étude des diagrammes de phases des systèmes ternaires par la méthode des coupes isotherme	31
III.4.2.1. Système Cd-Pb-Sn	31
a) Coupe à 350°C	31
b) Coupe à 260°C	32
c) Coupe à 240°C	33
d) Courbe 220°C	33
e) Coupe 180°C	34
f) Coupe 168°C	34
g) Coupe à 160°C	36
h) Coupe à 145°C	36
III.4.3. Le système Pb-Sn-Sb	36
III.4.2.1.Les binaires limitrophes du système ternaire Pb-Sn-Sb	39
III.4.2.1.1.Le système Pb-Sb	39
III.4.2.1.2.Le system Sn-Sb	39
III.4.3.Etude du système Pb – Sn – Sb par la méthode des coupes isothermes	40
a) Coupe à 600°C	40
b) Coupe à 400°C	41
c) Coupe à 300°C	41
d) Coupe à 240°C	42
III.4.3.Le système Bi-Sn-Cd	43
III.4.3.1.Le système Bi-Sn	43
III.4.3.2.Le système Bi-Cd	44

III.4.3.3.L'étude du système Bi-Sn-Cd par la méthode des coups isothermes	45
a) Coupe à 250°C	45
b) Coupe à 175°C	46
c) Coupe à 150°C	46
d) Coupe à 125°C	47
e) Coupe à 103°C	48
III.5.Le diagramme de phase du système	48
III.5.1.Le système Bi-Zn	49
III.5.1. Le système Zn-Sn	59
III.5.3.Le système Bi-Sn-Zn	50
a) Coupe 300°C	50
b) Coupe à 136°C	50
c) Coupe à 120°C	50
Conclusion générale	



## *Introduction générale*



## Introduction générale

L'étude des diagrammes d'équilibres des systèmes poly-constitués s'avère très complexe, même pour les spécialistes en matériaux. Pour les construire, un certain savoir-faire est impératif pour définir l'enchaînement des transformations depuis la phase liquide jusqu'à la solidification totale des matériaux [1-3].

L'intérêt majeur de nos jours, port à l'étude des systèmes métalliques ternaires, pour maitre en œuvre de nouveaux matériaux avec des caractéristiques améliorées par l'addition les éléments chimiques [1].

Dans ce mémoire nous avons choisi l'étude des systèmes ternaires Cd–Pb–Sn [4], Pb–Sn–Sb [5], Cd–Bi–Sn[6], et le système Zn–Bi–Sn [7,8] par la méthode des coupes isothermes qui sont des coupes horizontales a des températures constantes en utilisant le logiciel Chemix School [9]. Pour ce faire nous allons subdiviser ce travail en trois parties rédiger sous forme de chapitre en plus d'une introduction générale.

Le premier chapitre est une étude généralisé des diagrammes de phases selon le nombre de constituant et les méthodes expérimentales utilisées pour les construire.

Dans le deuxième nous allons détailler l'étude des systèmes ternaire.

Dans la dernière partie nous allons utiliser le logiciel pour tracer les coupes isothermes pour les systèmes Cd–Pb–Sn, Cd–Sb–Sn, Cd–Bi–Sn et le système Zn–Bi–Sn pour des températures différentes.

Et en finira par une conclusion générale



# *Chapitre I :*

*Les diagrammes de phases : notions et généralités*



# Chapitre I : Les diagrammes de phases : notions et généralités

## I.1. Introduction

Les diagrammes de phases sont des représentations graphiques résumant en une seule figure les différentes phases en équilibre présentes dans un système en fonction des conditions de coexistence (température, pression ou volume). Les diagrammes de phase sont classés selon le nombre des éléments chimiques qui les constituent.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les diagrammes de phases unaires, binaires et ternaires, en exposant leurs modes de représentation en s'appuyant sur les diagrammes ternaires plus particulièrement.

## I.2. Notions de base

### I.2.1. Alliage

Un alliage est le mélange de plusieurs éléments chimiques, en les faisant fondre dans le but de l'amélioration des caractéristiques de l'élément de base dans qui est généralement un métal [1, 2].

### I.2.2. La Phase

C'est la partie homogène d'une substance qui possède des propriétés physiques et mécaniques distinctives. Une substance peut être constituée d'une phase ou de plusieurs phases, et les métaux purs se trouvent dans trois états, en fonction de la température, qui sont phase : solide, liquide ou gazeux [1, 2].

Les métaux à l'état solide sont constitués de :

- 1- métal pur
- 2- - métal allié
- 3- - composé défini
- 4- - solution solide

### I.2.3. Les diagrammes de phases

Le diagramme de phases est un terme fréquemment utilisé en thermodynamique. Ils représentent l'état physique des phases figurant en équilibre dans un alliage en fonction des variables indépendantes, choisies pour faciliter l'expression et la compréhension des phénomènes étudiés. Sachant qu'il est parfois très difficile d'atteindre l'équilibre thermodynamique [3].

## Chapitre I : Les diagrammes de phases : notions et généralités

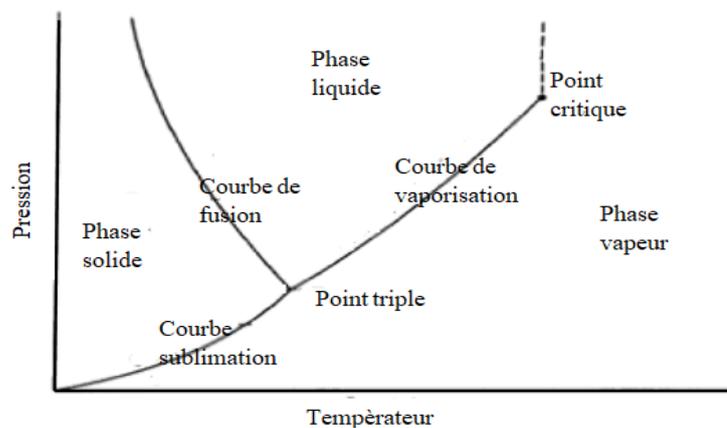
Pour les métallurgistes, et dans le domaine de l'industrie, les alliages n'existent pratiquement qu'à l'état condensé (liquide ou solide), donc la phase gazeuse n'est presque jamais rencontrée [1-3].

Il existe deux types de transformations dans les diagrammes de phase. L'étude des transformations liquide – solide donne l'allure des diagrammes de solidification. Alors que les transformations à l'état solide nous donnent des informations sur les propriétés des alliages après traitement thermique [1-3].

Selon le nombre de constituants impliqués dans l'étude, les diagrammes des phases peuvent être : unaire pour les substances pures, binaire quand il s'agit d'un alliage de deux éléments constituants et ternaire dans le cas de trois composants.

### I.3. Le Diagramme de phase Unaire

C'est la forme la plus simple des diagrammes de phases (figure I.1) où les variables indépendantes les plus utilisées sont la pression (P) et la température (T). Un système unaire représenté par un diagramme (P, T) qui est la schématisation graphique des équilibres entre les trois phases d'un élément pur sous laquelle il peut se figurer. Un constituant pur peut exister sous une forme solide, liquide ou sous forme d'un gaz.



**Figure I.1 :** Le Diagrammes de phases unaires [10]

Tous les métaux purs ont un point de fusion unique. Les métaux mous, dont les liaisons interatomiques sont faibles, fondent à des basses températures ; tels que : plomb  $T_f(Pb) = 327,5^\circ\text{C}$ , l'étain  $T_f(Sn) = 231,9^\circ\text{C}$  et le bismuth  $T_f(Bi) = 271,5^\circ\text{C}$ .

En revanche, les métaux réfractaires ont des points de fusion plus élevés qui dépassent  $2000^\circ\text{C}$  (le Niobium  $T_f(Nb) = 2477^\circ\text{C}$ , le Tantale  $T_f(Ta) = 3017^\circ\text{C}$ , le Molybdène  $T_f(Mo) = 2623^\circ\text{C}$ , le Tungstène  $T_f(W) = 3422^\circ\text{C}$  et le Rhénium  $T_f(Re) = 3185^\circ\text{C}$ ) [11-14].

## Chapitre I : Les diagrammes de phases : notions et généralités

Un système à deux phases existe lorsqu'un récipient se compose à la fois d'une phase liquide et d'une phase vapeur. Dans cet exemple, un liquide est en équilibre avec sa phase vapeur, lorsque le taux moyen d'atomes quittant le liquide vers la phase gazeuse est égal au taux rejoignant le liquide à partir du gaz. Si la pression est augmentée, le résultat est moins d'atomes dans la phase gazeuse et plus dans la phase liquide, et le rapport des atomes dans chaque phase reste constant une fois l'équilibre (à température et à pression constantes) est rétabli [6].

Dans les cas de cet exemple (figure I.1), les trois branches du diagramme délimitent les trois états du corps correspondant :

- Un état gazeux dans la zone haute température, basse pression.
  - Un état solide dans la zone basse température, haute pression.
  - Un état liquide dans la zone haute température, haute pression [3]
- ❖ **Point triple** : un point où la ligne d'équilibre se croise. Un point triple indique les conditions d'un système contenant une substance pouvant coexister dans les trois phases de la matière (solide, liquide et gazeuse).
- ❖ **Point critique** : à température et la pression auxquelles cette substance peut se comporter à la fois comme un gaz et un liquide, Des phases gazeuses et liquides sont indiscernables. Par conséquent, il n'y a pas de limites de phase. Le point critique est l'extrémité de la courbe de vaporisation (ou de condensation)

### I.4. Le Diagramme de phases binaire :

Un système binaire est formé de deux constituants A et B, dont le diagramme d'équilibre, binaire dans ce cas, est représenté dans un plan où la température est portée en ordonnées et la composition en abscisses (figure I.2).

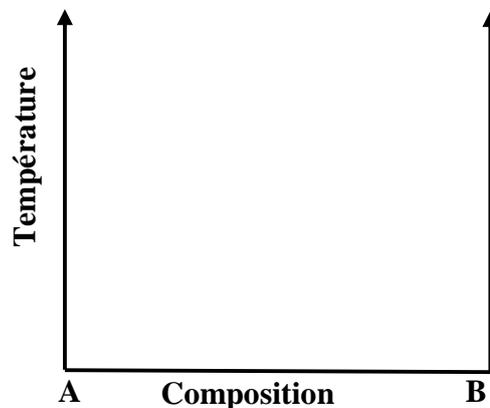


Figure I.2 : Mode de représentation d'un diagramme de phases binaire [15]

## Chapitre I : Les diagrammes de phases : notions et généralités

Ce mode de représentation nous permet de décrire les domaines de stabilité des différents phases ainsi que leurs conditions de coexister en équilibre, et c'est en fonction de la température et de composition suivant la miscibilité des éléments du système étudié. Les diagrammes d'équilibre binaires restent relativement simples à interpréter.

Une approche empirique permet de dire qu'un diagramme d'équilibre binaire est constitué de lignes appelées Frontières qui isolent des surfaces appelées Domaines. Un domaine peut être constitué d'une phase unique, de deux ou de trois phases au maximum [16 ,17].

### I.4.1.Types de réactions invariantes dans un binaire

La plupart des systèmes binaires forment à l'état solide deux solutions solides  $\alpha$  (riche en A) et  $\beta$  (riche en B). Certaines réactions de phases se forment à température constante (réactions isothermes) pour les quelles un équilibre entre trois phases est réalisé, On distingue deux types de réactions [15].

#### I.4.1.1. Réaction de type eutectique

Où ce figure un point particulier noté E et appelé point eutectique. L'équilibre de trois phases dans un système binaire n'étant possible qu'à une température  $T_0$ , les points figuratifs de chacune de ces phases doivent être sur une même droite horizontale ( $T = Cte$ ) que l'on appelle le palier eutectique. La réaction eutectique s'écrit dans le sens du chauffage [15] :



Suivant la nature des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , ont à les différents cas possibles suivant, notons que les réactions sont décrits dans le sens de chauffage [15]

#### a) Trois phases liquides

La réaction qui a lieu quand deux liquides réagissent on donnant naissance à une nouvelle phase liquide, cette réaction est schématisée comme suit :

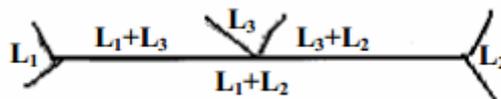


Figure I.3 : Cas de trois liquides

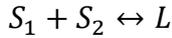
#### b) Deux phases solides et une phase liquide

Quand les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont des phases solides ( $S_1$  et  $S_2$ ) et  $\delta$  est une phase liquide.

## Chapitre I : Les diagrammes de phases : notions et généralités

Ont à deux cas possibles :

- a) la réaction est appelée réaction eutectique Quand les deux phases solide  $S_1$  et  $S_2$  réagissent au chauffage et donnant une phase liquide L et le schéma qui caractérise cette réaction est le suivant :



I.3

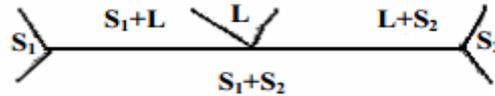
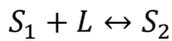


Figure I.4 : Réaction eutectique

- b) Si maintenant la phase solide  $S_1$  réagit avec une phase liquide on donnant naissance à une nouvelle phase solide  $S_2$ , la réaction dans ce cas est dite : métatectique qui est caractérisée par le schéma suivant :



I.4

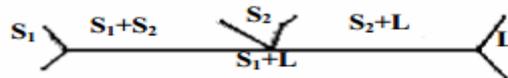
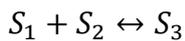


Figure I.5 : Réaction métatectique

### c) Trois phases solides

Quand les trois phases sont des phases solides  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ , c'est la réaction eutectoïde, décrit par le schéma suivant :



I.5

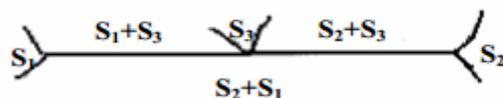


Figure I.6: Réaction eutectoïde

### d) Deux phases liquides et un solide

Si deux phases sont liquides et une phase solide, la réaction invariante dans ce cas aura lieu entre une phase liquide et une phase solide pour former une nouvelle phase liquide. Cette réaction est appelée la réaction monotectique ou on observe un gap de miscibilité à l'état liquide. Le schéma caractéristique d'une telle réaction est :



I.6

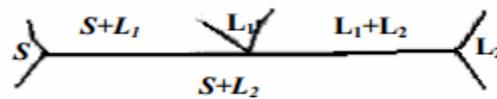
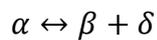


Figure I.7 : Réaction monotectique

#### I.4.1.2. Réaction péritectique

La réaction péritectique correspond elle aussi à un système invariant ( $V = 0$ ), dû à la pression simultanée de trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ . Le palier péritectique, horizontal se caractérise par un point singulier P, équivalent au point E, dans la réaction eutectique, mais dont la position sur le palier est différente par rapport aux autres points représentant les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . La réaction péritectique s'écrit [15] :

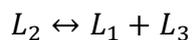


I.7

Ce type de réactions comme le précédent, se décrit de la même façon [15]

#### e) Trois phases liquides

Un liquide  $L_2$  se décompose au chauffage on donnant naissance à deux nouveaux liquides  $L_1$  et  $L_3$ , le schéma de cette réaction est le suivant :



I.8

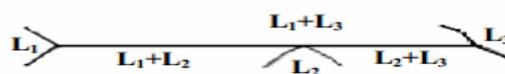
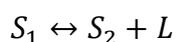


Figure I.8 : Cas de trois liquides

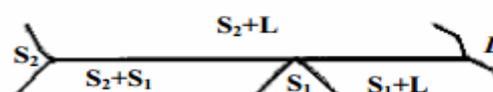
#### f) Deux phases solides et un liquide

Dans ce cas, on a deux possibilités :

- a) Ce solide  $S_1$  se décompose on donnant naissance à une nouvelle phase solide  $S_2$  et un liquide L, cette réaction est appelée la réaction péritectique et son schéma est le suivant :



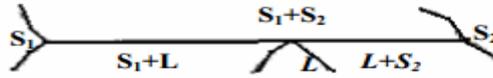
I.9



## Chapitre I : Les diagrammes de phases : notions et généralités

**Figure I.9** : 1<sup>er</sup> cas : Réaction péritectique

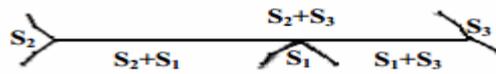
b) Les deux solides  $S_1$  et  $S_2$  interagissent entre eux pour former une phase liquide, on a le schéma suivant :



**Figure I.10** : Deuxième cas

### c) Trois phases solides

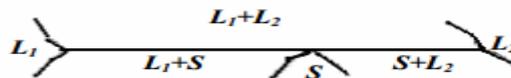
Si les trois phases sont des phases solides  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ , la réaction qui aura lieu dans ce cas est appelée réaction péritectoïde, dont le schéma est le suivant :



**Figure I.11** : Réaction péritectoïde

### d) Deux phases liquides et un solide

Si on a deux liquides et une phase solide, cette réaction est appelée la réaction syntectique, avec le schéma caractéristique suivant :



**Figure I.12** : Réaction syntectique

### I.4.2. Diagrammes de phases à miscibilité totale à l'état solide

La solidification des alliages dépend en général de la température. Entre le liquidus et le solidus, l'alliage est dans un état biphasé (liquide + solide). Il y a une solution solide unique lorsque les éléments d'alliage A et B sont miscibles en toutes proportions à l'état solide, donc les deux métaux forment une seule phase sur toute l'étendue du diagramme. On parle alors de miscibilité totale à l'état solide c'est le cas des systèmes Cu-Ni, Cu-Pb, Ag-Au. La figure I.13 représente l'allure générale d'un diagramme d'équilibre de deux composants A et B miscibles en toute proportion à l'état solide [15].

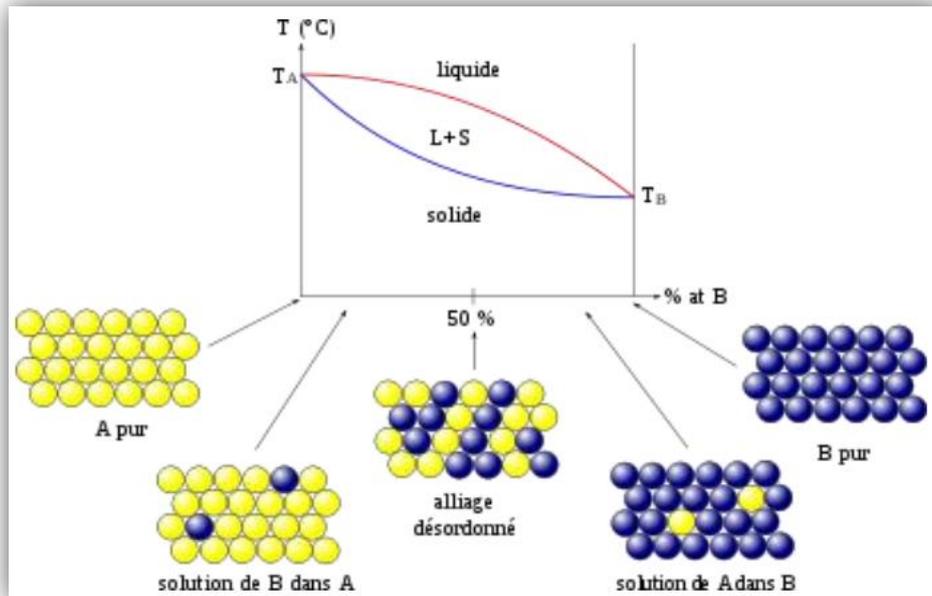


Figure. I.13. Illustration schématique d'un diagramme d'équilibre à miscibilité totale [18]

### I.4.3. Diagrammes présentant une miscibilité partielle à l'état solide

La majorité des alliages binaires ne présente pas une miscibilité totale à l'état solide de leurs constituants, le cas le plus fréquent est l'existence de deux solutions solides  $\alpha$  solution primaire riche en métal  $A$  et  $\beta$  riche en métal  $B$ .

Il existe trois types de diagrammes spécifiques [18] :

1. Diagramme eutectique caractérisé par une transformation eutectique,
2. Diagramme péritectique caractérisé par une transformation péritectique,
3. Diagramme monotectique caractérisé par une transformation monotectique

### I.5. Le diagramme de phases ternaire

Sont des représentations dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme droit. Les diagrammes ternaires sont représentés dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme droit (figure I.14). Un point représentatif  $M$  se projette sur le triangle de base  $enm$ , la longueur  $Mm$  mesure la température, les hauteurs abaissées de  $m$  sur les côtés du triangle les concentrations des trois constituants. Les sommets du triangle correspondent à ces constituants purs [15].

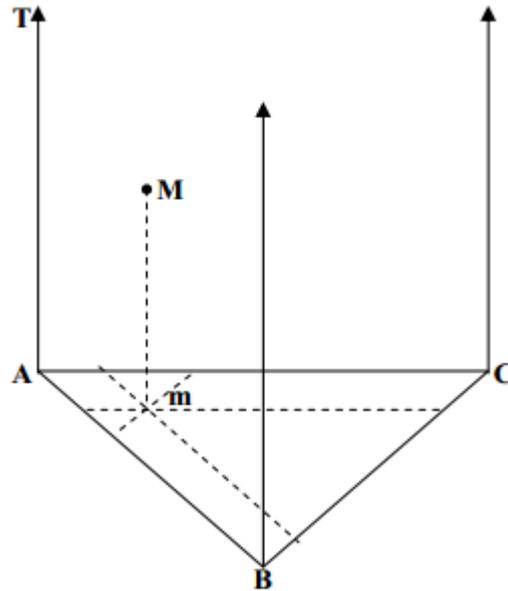


Figure. I.14 : Mode de représentation des diagrammes ternaires [15].

### I.5.1. Lecture d'un diagramme de phases ternaire

La lecture d'un diagramme dans l'espace appelé également diagramme poli-thermique n'est pas commode, c'est souvent des coupes horizontales ou verticales, qui sont utilisées. Une phase est définie par ses concentrations  $x', y', z'$  en teneur de ses éléments  $A, B, C$  respectivement [1].

En exprimant les concentrations en pourcentage massique ou atomique, nous le définissons par la relation :

$$x' + y' + z' = 100 \quad \text{I.13}$$

Soit en fraction, massique, ou atomique et alors :

$$x' + y' + z' = 1 \quad \text{I.14}$$

La représentation la plus commode pour les concentrations, dans le plan horizontal, utilise une grille triangulaire équilatérale. Le sommet représente un métal pur et le point sur un côté du triangle correspond à un alliage binaire des métaux représentés par les deux sommets qui joignent chaque côté [1].

### I.6. Les différentes méthodes expérimentales d'établissement des diagrammes de phases

#### I.6.1. L'analyse thermique simple (A.T.S)

L'analyse thermique simple où directe est l'une des méthodes utilisant les effets thermiques accompagnant les transformations des métaux et alliages pendant un échauffement où un refroidissement [19-21].

Le principe de cette méthode consiste à tracer la courbe donnant au refroidissement (où au chauffage), la variation de la température d'un corps, en fonction du temps [ $\Delta T=f(t)$ ].

Elle est principalement, utilisée pour étudier les transformations liquide-solide, car sa sensibilité n'est pas assez suffisante pour mettre en évidence des effets thermiques accompagnant les transformations allotropiques qui se produisent à l'état solide. Elle est donc employée pour tracer les liquidus et solidus des diagrammes d'équilibre, et aussi, connaissant le diagramme d'équilibre, pour déterminer la composition d'un alliage [20].

#### I.6.2. L'analyse thermique différentielle ATD

Si un matériau où alliage subit un changement de phase, en faisant varier sa température, ce changement se traduit généralement par une anomalie dans l'évolution de son énergie interne.

Cette anomalie se manifeste par un dégagement où absorption de chaleur, et la méthode la plus simple pour détecter ces températures de transition des matériaux est l'analyse thermique différentielle [20].

Dont le principe consiste à suivre, à température croissante ou décroissante, l'évolution de la différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon à étudier et celle d'un étalon qui ne présente aucune transformation dans l'intervalle de température considéré [20].

#### I.6.3. La calorimétrie différentielle (DSC)

L'analyse par calorimétrie différentielle DSC est la plus préférée car elle est à la fois sensible et précise en température et en quantité, et dans les expériences on utilise toujours deux détecteurs réglés de manière à ce que le matériau de référence inerte subisse les mêmes perturbations de l'échantillon, en mesurant la différence de flux thermique entre l'échantillon et le matériau choisi comme référence pendant que l'on augmente (ou diminue) la température de manière linéaire

#### I.6.4. La diffraction au RX

La diffraction des rayons X est une technique analytique non destructive pour déterminer les différentes formes cristallines présentes dans les solides [1,22].

## **Chapitre I : Les diagrammes de phases : notions et généralités**

### **I.6.4.1. Le dilatomètre**

Le dilatomètre permet de compléter ou de confirmer les résultats obtenus lors d'une analyse thermique simple ou différentielle. Cette méthode consiste à enregistrer les variations de longueur d'un échantillon métallique en fonction de la température ou du temps, détectant ainsi les changements de phase, y compris les précipitations ou dissolutions de particules [23].

### **I.6.5. L'analyse radiocristallographie**

L'analyse radiocristallographie, qui permet la détermination, avec une grande précision, des limites de solubilité à l'état solide, est souvent mise en œuvre, à condition que les alliages soient très homogènes. Elle s'applique généralement à des alliages trempés depuis une certaine température, dans le but de figer, hors équilibre, les phases existantes à cette température, mais tous les alliages ne se prêtent pas à ce type d'expérimentation. Il arrive également que les contraintes introduites par la trempe modifient suffisamment le paramètre cristallin pour rendre les mesures imprécises. Il existe aujourd'hui des chambres de diffraction X chauffantes [24].

### **I.6.6. L'analyse micrographique**

L'analyse micrographique au microscope est moins précise, mais elle peut être utilisée soit à la température ambiante, soit, dans quelques cas, à plus haute température [24].

### **I.6.7. L'examen à la microsonde**

L'examen à la microsonde complète utilement les examens précédents qui renseignent sur la structure, la répartition et le pourcentage des différentes phases, en fournissant directement la composition de ces phases et, en particulier, les limites de solubilité du diagramme [24].



## *Chapitre II :*

*Etude des diagrammes de phases ternaire*



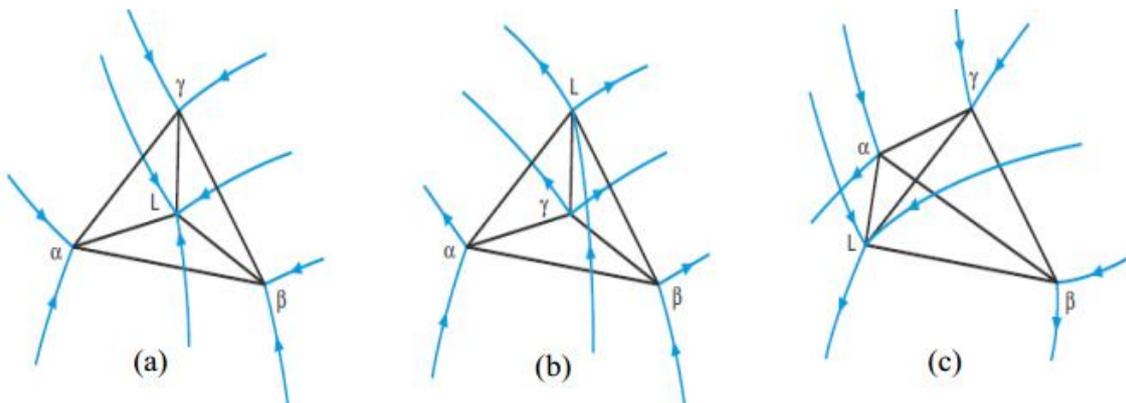
## Chapitre II : Etude des diagrammes de phases ternaires

### II.1. Introduction

La représentation polythermique des diagrammes de phases ternaire s'avère très compliquer à imaginer ainsi qu'interpréter dont le recours à l'utilisation d'autres méthode plus simples de traiter, de comprendre et d'interpréter, il s'agit des méthodes des coupes : horizontales à température fixe appelé également coupes isothermes ou verticale à composition fixe dit méthode des coupes isoplèthes.

### II.2. Equilibres à quatre phases (Invariants ternaires)

Il existe quatre points représentatifs déterminant les phases en équilibre et se trouvent sur ce plan. Ces phases s'inscrivent dans un plan isotherme unique, et il forme soit un quadrilatère isotherme convexe lorsque chaque phase est extérieure au triangle formé par les trois autres, soit un triangle avec un point intérieur relié aux trois sommets appelé quadrilatère concave, la transformation est de type eutectique ou péritectique ternaire (figure II.1 : a et b). Dans le quadrilatère convexe, la transformation est transitoire ou intermédiaire (figure II.1 c) [16].



**Figure II.1** : Equilibre invariants à quatre phases dans un système ternaire [25]

(a) Eutectique

(b) Péritectique

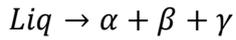
(c) Transitoire (intermédiaire)

#### II.2.1. Diagramme ternaire eutectique

Si les trois systèmes binaires présentent des lacunes de solubilité. Le diagramme ternaire met en évidence l'existence de trois solutions solides limitées, ternaires auxquelles correspondent trois nappes de solidus et trois autre de liquidus, ces dernières se rencontrent deux à deux suivant des courbes concourantes en un point du liquide en équilibre à une température constante avec les trois phases solides  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [2]

La réaction qui se produit est semblable à la réaction eutectique dans un binaire ou le liquide donne naissance à trois phases solide au cours de son refroidissement selon la formule II.1 :

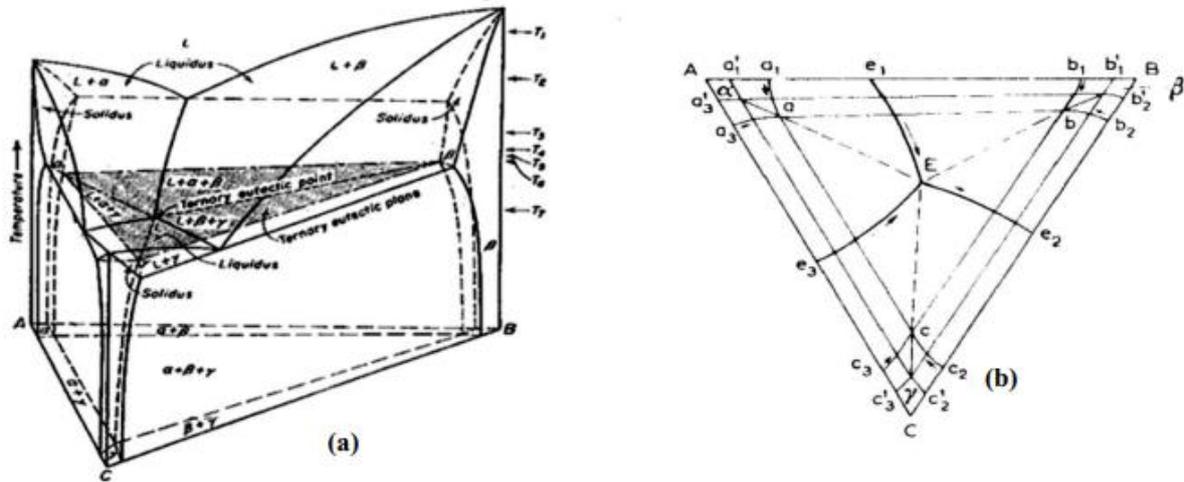
## Chapitre II : Etude des diagrammes de phases ternaires



II.1

La disparition complète du liquide se produit à la température de l'eutectique ternaire.

Le diagramme polythermique : est représenté en projection sur le plan des compositions par (Figure II.2).

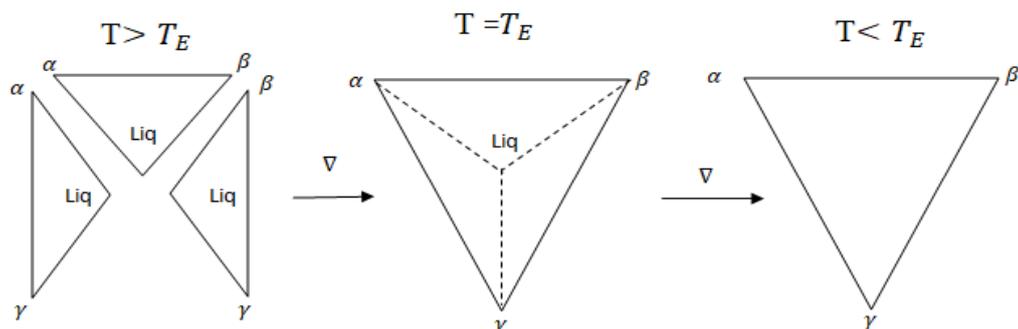


**Figure. II.2 : Diagramme** ternaire présentant une transformation eutectique [26]

(a) Réaction eutectique dans le diagramme polythermique

(b) Réaction eutectique en projection sur le plan des compositions

Le schéma représentatif de la série de changement de phases apparaissant au cours du refroidissement à différentes températures en comparaison avec la température de l'eutectique ternaire  $T_E$ , l'évolution est donné par la figure II.3.



**Figure II.3 :** Evolution de la réaction eutectique invariante d'un système ternaire

La figure présente un schéma de réaction pour un système ternaire à l'équilibre eutectique à quatre phases [25]

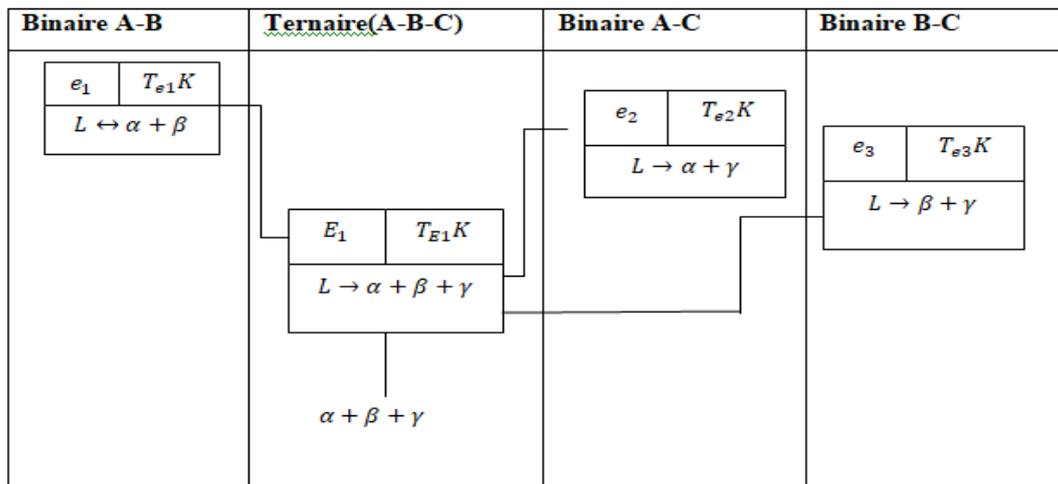


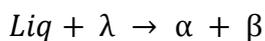
Figure II.4 : Organigramme réactionnel d'un eutectique invariant ternaire [25]

### II.2.3. Diagramme ternaire péritectique

Il existe deux types de réaction [1]

#### II.2.3.1. Invariant péritectique type I

La réaction transitoire (type I)



II.2

Cette réaction n'a pas sa correspondante dans les systèmes binaires. Elle entraîne bien la redissolution dans le liquide d'une phase solide précédemment formée, mais elle conduit à la cristallisation simultanée de deux nouvelles phases solides. A chacune des nappes du liquidus correspond une nappe de solidus [1].

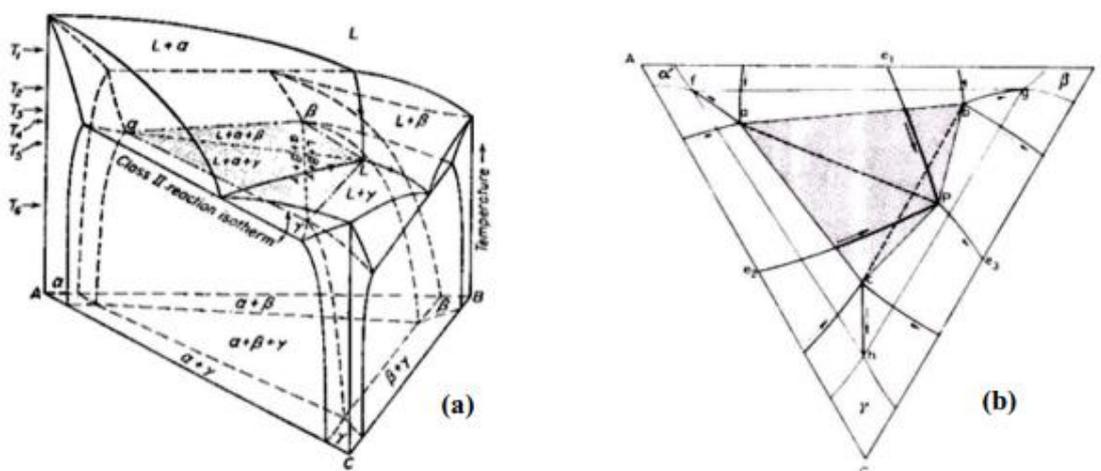


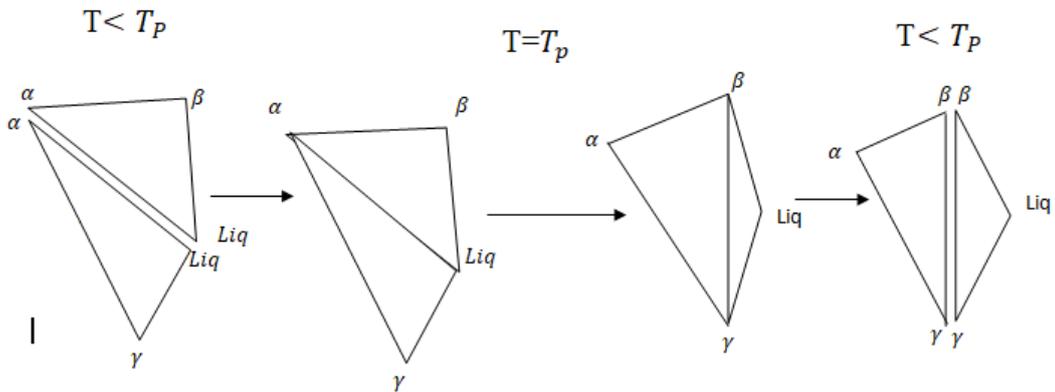
Figure II.5 : Diagramme ternaire péritectique du premier type réaction transitoire [26]

(a) Réaction transitoire dans le diagramme polythermique

(b) Réaction transitoire en projection sur le plan des compositions

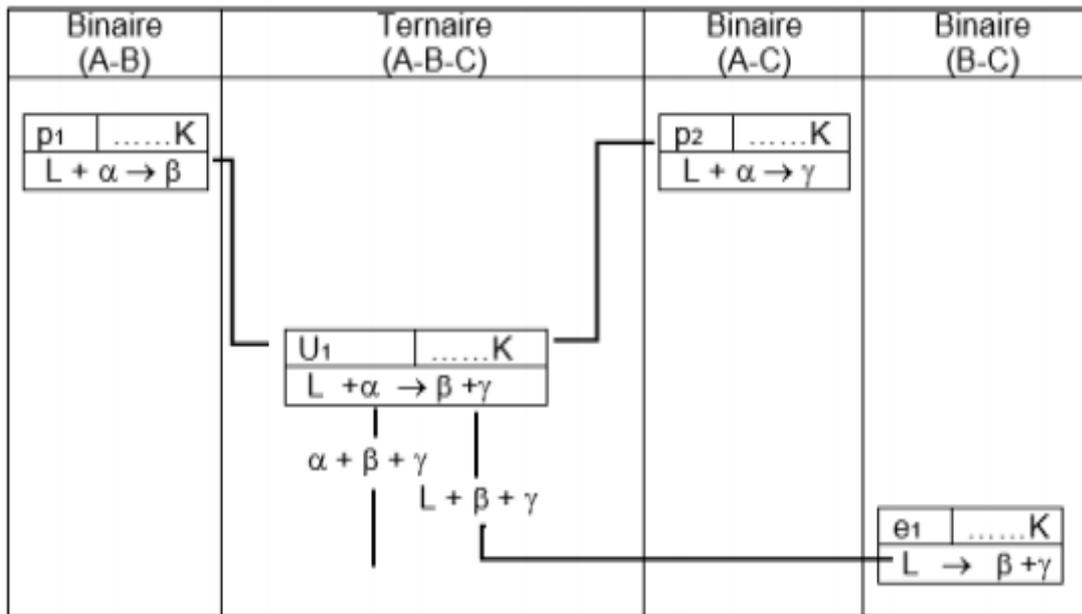
## Chapitre II : Etude des diagrammes de phases ternaires

L'évolution d'une réaction transitoire est représentée sur la figure II.6 [25]



**Figure II.6 :** Unisériel de changements de phases apparaissant au cours du refroidissement lors d'une réaction transitoire ternaire [25]

La figure II.7 présente un organigramme réactionnel d'un système ternaire à l'équilibre à quatre phases (péritectique premier type appelé transitoire).



**Figure II.7 :** Organigramme réactionnel d'un transitoire [25].

### II.2.3.2. Invariant péritectique type II

Si deux des trois systèmes binaires présentent un eutectique et le troisième un péritectique. Deux des trois vallées sont situées au-dessus du plan horizontal passant par  $\pi$ , le troisième est toute entier au-dessous,

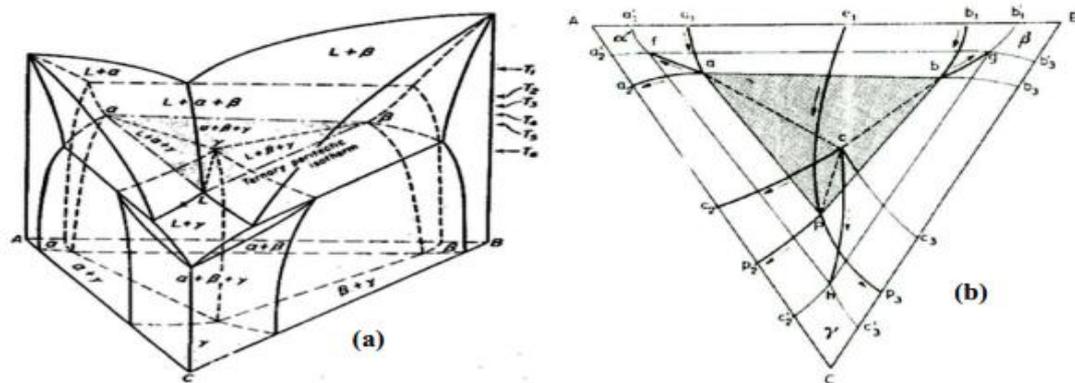


Figure II.8. Diagramme ternaire péritectique de deuxième type [26]

(a): Réaction péritectique dans le diagramme polythermique

(b) : Réaction péritectique en projection sur le plan des compositions

La représentation schématique des changements au cours de la solidification aux températures décroissantes le long du plan à quatre phases est donnée par la figure II.9.

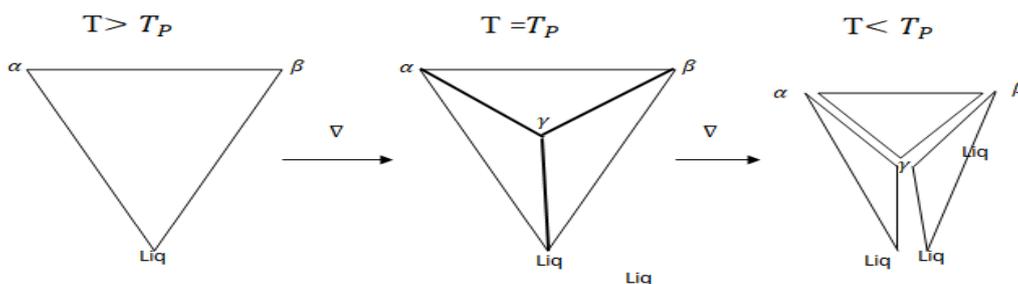


Figure II.9 : Représentation d’une série des changements de phases au cours du refroidissement dans le cas de péritectique du second type[25]

La figure II.10 présente un schéma de réaction pour un système ternaire à l’équilibre péritectique à quatre phases

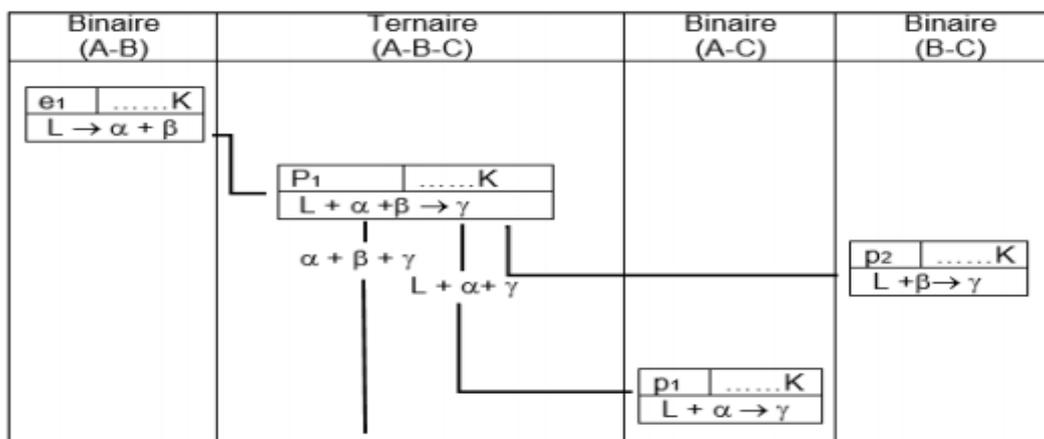


Figure II.10 : Organigramme réactionnel d’un péritectique ternaire du second type [26]

### II.3. Méthode d'étude des diagrammes de phases ternaire :

#### II.3.1. Coupes isothermes :

Une coupe isotherme est l'intersection du diagramme poly-thermique avec un plan isotherme (figure II.11). Ce sont les coupes du diagramme parallèles au plan de composition, à une température imposée  $T_0$ . Dans le diagramme ternaire, ces coupes contiennent en vraie grandeur ternaires basées sur les binaires limitrophes. Les segments de conjugaison ou conoïdes [26].

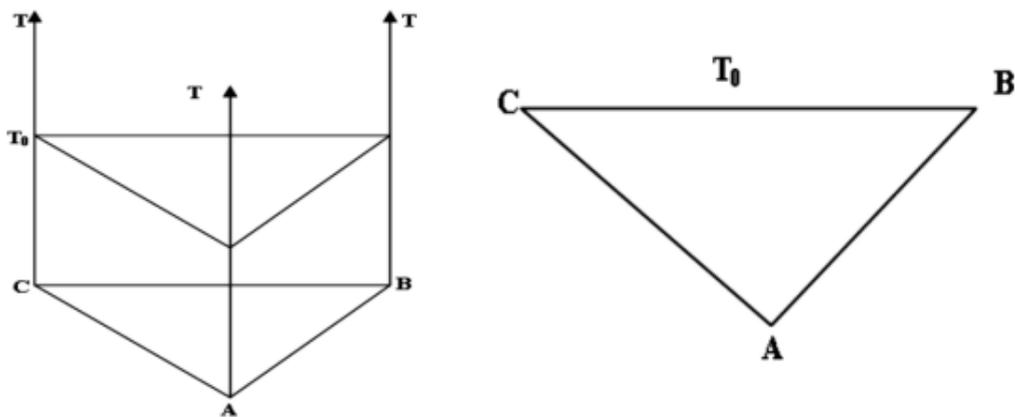


Figure II.11 : Section isotherme du diagramme polythermique [26].

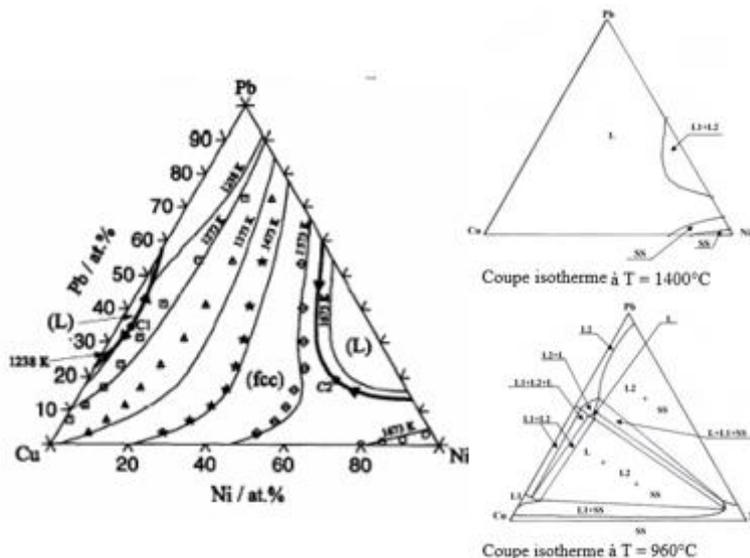


Figure II.12 : Exemple de coupes isotherme pour le système ternaire Cu-Ni-Pb [15]

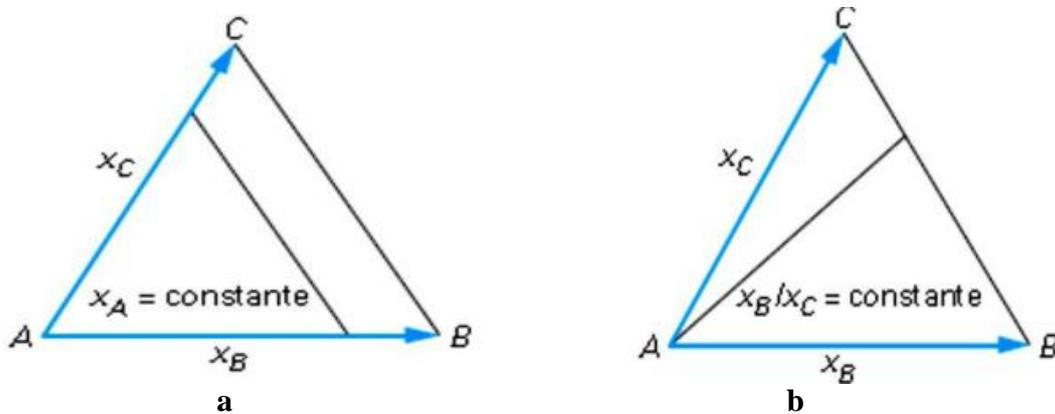
#### II.3.2. Coupes isoplèthique

La définition exacte du terme « coupe isoplèthe » d'un diagramme ternaire ne figure pas explicitement dans les ouvrages spécialisés. Le terme isoplèthe vient du grec « plèthore » qui signifie plénitude mais qui est pris ici au sens d'abondance constante d'une constitution.

## Chapitre II : Etude des diagrammes de phases ternaires

Une coupe isoplèthe d'un diagramme ternaire est toute coupe plane qui établit une relation linéaire entre deux variables de composition [26].

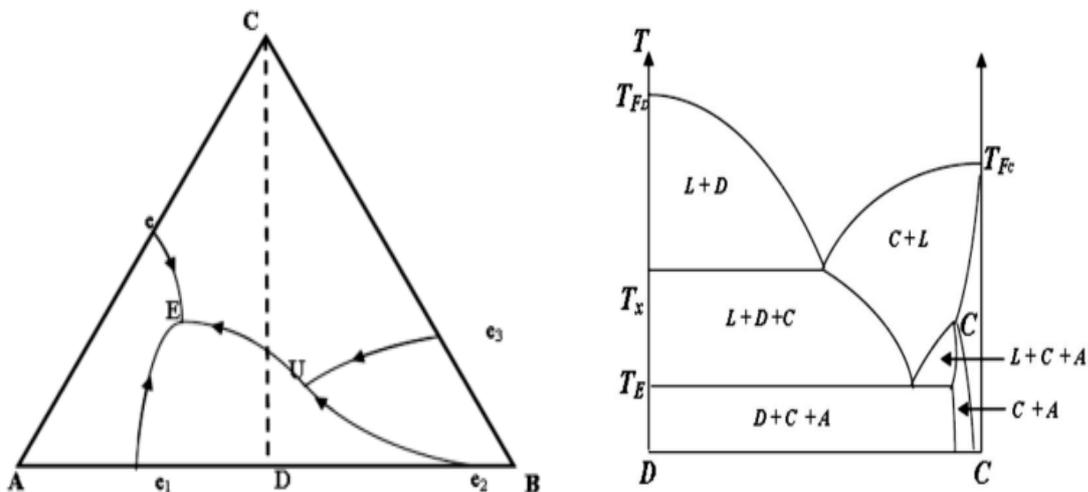
La figure II.13 montre les traces de ces coupes isoplèthes sur le triangle de composition.



**Figure II.13** : Tracer d'une coupe isoplèthe dans un triangle de Gibbs [26]

(a) ( $x_A = \text{constante}$ ), (b) ( $x_B/x_C = \text{constante}$ )

Un exemple de coupe isoplèthique D-C, coupant une seule ligne monovariante ( $EU$ ) est représenté sur la figure II.14



**Figure II.14** : Exemple de coupe isoplèthique D-C d'un système ternaire A-B-C hypothétique traversant une seule ligne invariante [26,27]



## *Chapitre III:*

*Etude des ternaire par la méthode des coupes  
isothermes en utilisant le logiciel Chemix School*



## Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School

### III.1.Introduction

L'étude des diagrammes ternaires est une tâche très lourde à mettre en œuvre d'où la nécessité d'étudier ce types de diagrammes par des méthodes de coupes horizontale ou verticales à travers la connaissance de leurs binaires limitrophes.

Nous allons consacrer ce chapitre à l'étude des systèmes ternaires Cd-Pb-Sn [6], Zn-Sn-Bi [8], Pb-Sb-Sn [6], Bi-Sn-Cd [7] en effectuant des coupes isothermes à différentes températures en ce moyennant du logiciel Chemix School [9]

Dans ce qui vient nous allons expliquer l'application et l'exécution ce logiciel pour tracer un diagramme ternaire en générale et on va l'appliquer sur d'ensemble de systèmes ternaire faisant le sujet de ce mémoire.

### III.2. Logiciel Chemix School

Chemix School est un logiciel graphique qui nous permis de tracer des diagrammes des phases binaire et ternaires en deux dimensions pour mieux interpréter ces diagrammes [9].

#### III.2.1.Présentation

Pour dessiner des diagrammes ternaires dans un système Chemix School il faut passer par la fenêtre générale présentée figure III.1.

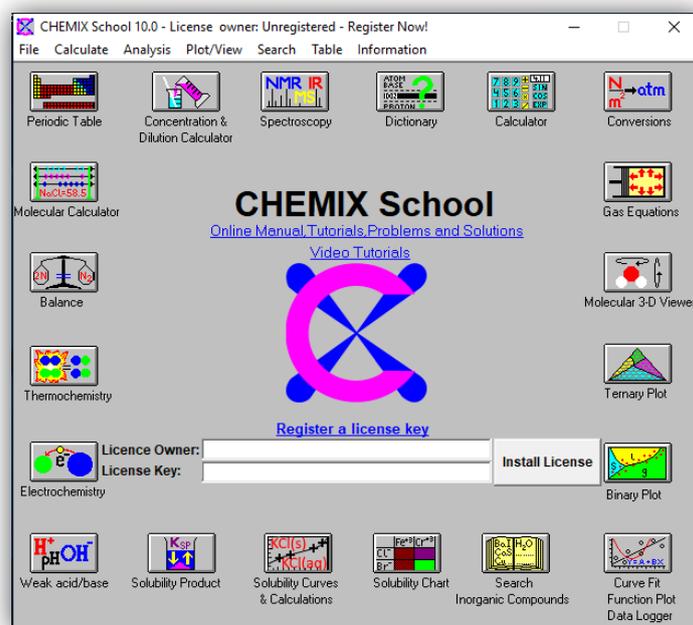


Figure III1 : Fenêtre générale du logiciel Chemix school [9]

On clique sur "Ternary plot "pour voir la fenêtre principale qui regroupe pas mal d'applications.

## Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School

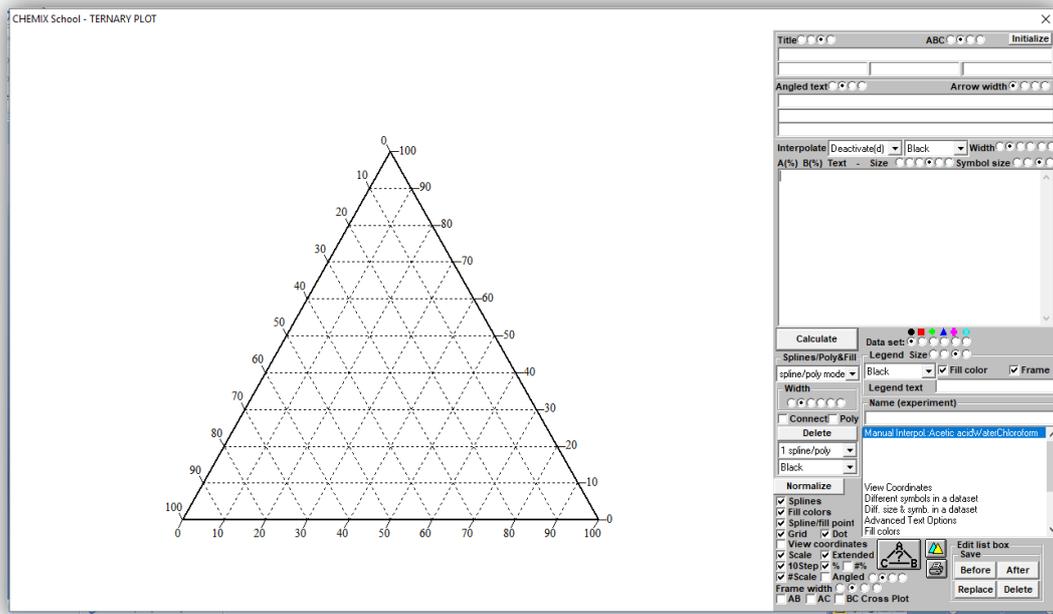


Figure III2 : Fenêtre général du logiciel Chemix School [9]

### III.2.2.La saisie des données

- **Titre-A-B-C**

C'est la zone dans laquelle nous introduisons le titre du diagramme à étudier. Au-dessous de laquelle se trouve trois espaces pour faire entrer les symboles chimiques des trois constituant du système ternaire A, B et C.

- **Texte en angle**

Cette partie est dédiée au pied de page et les autres côtés du page

- **Normaliser A(%) B(%) C(%)**

C'est la zone où nous insérons les valeurs de compositions des éléments A et B en pourcentage massique ou atomique, et la composition du troisième constituant sera automatiquement calculer par la formule III.1

$$C\% = 100\% - (A\% + B\%) \quad \text{III.1}$$

Après avoir insère les valeurs de A(%), B(%), C(%) on clique sur "Calculat" pour avoir le point figuratif de ces trois valeurs sur les ternaire.

## Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School

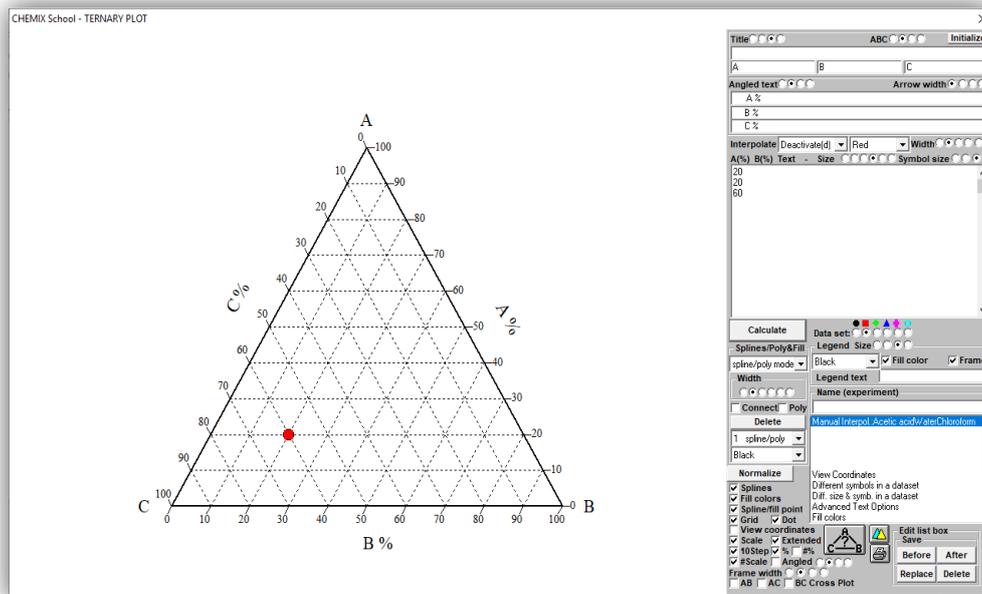


Figure III3 : Représentation d'un point dans le diagramme ternaire [9]

### III.2.3.Légende

Il existe trois options concernant d'une des zone de légende sont

- symbole
- symbole +ligne
- ligne

### III.2.4.1.Mode spline

Ce mode permet de créer des spline. On clique sur splin el ensuite en clique sur la zone triangulaire il monter une petite rectangle représentant le premier point spline. La même chose pour le deuxième point spline ensuite en relie les deux points spline pour obtenir une spline [9]

### III.2.4.2.Les options de spline

- **Spline mince** : Spline fine si vérifier .spline épais si elle n'est pas contrôlée.
- **Connexion** : Connectez le premier et le dernier point.
- **Supprimer** : Supprime les points spline.
- **1spline 2spline 3spline ....** : Ensemble de points spline contient 30 points splines.
- **Noir, rouge,.....** : Sélectionnez la couleur spline.

## Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School

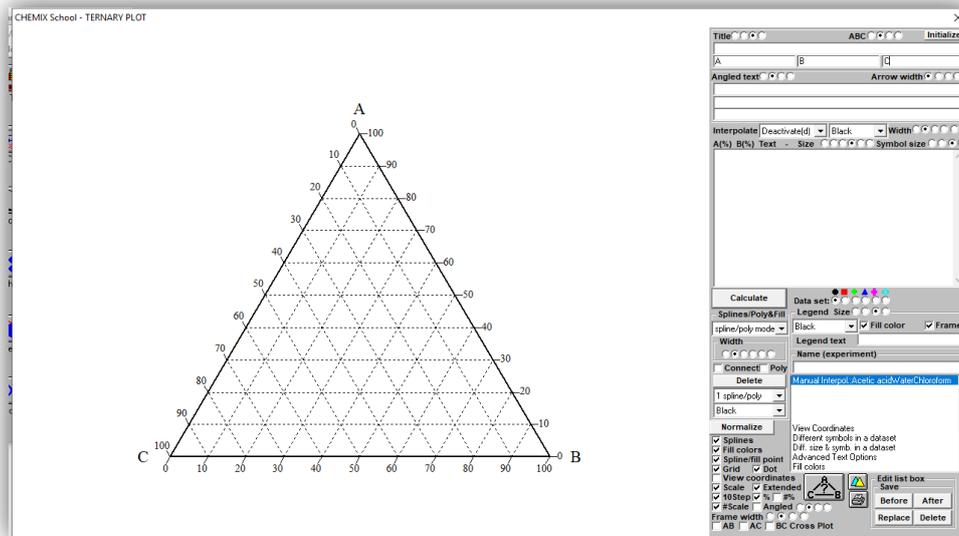


Figure III4 : Exemple de mode spline [9]

### III.2.5. Les cases cocher

- **Symboles** : Décocher pour masquer tous les symboles.
- **Légende** : Décocher pour masquer la légende.
- **Couleurs de remplissage** : Décocher pour masquer la Couleur de remplissage.
- **Grille** : Décocher pour masquer la grille.
- **-Dot** : Décocher pour sélectionner une grille de ligne continue. Cocher pour sélectionner une grille de ligne discontinue.
- **Points spline** : Décocher pour masquer les Points spline
- **Splines** : Décocher pour masquer les splines
- **#Echelle** : Décocher pour masquer l'échelle
- **Echelle** : Décocher pour masquer les graduations.
- **Pourcentage** : Décocher pour voir l'échelle en pourcentage.
- **Copie dans le presse-papier** : En cliquant sur le bouton-poussoir "copie dans le presse-papier" (deux triangles) situé en bas à droite, l'image sera copiée dans le presse-papier.
- **Imprimer** : Imprime l'image actuelle du diagramme.

### III.2.6. Le diagramme

La zone de trace contient le diagramme proprement dit

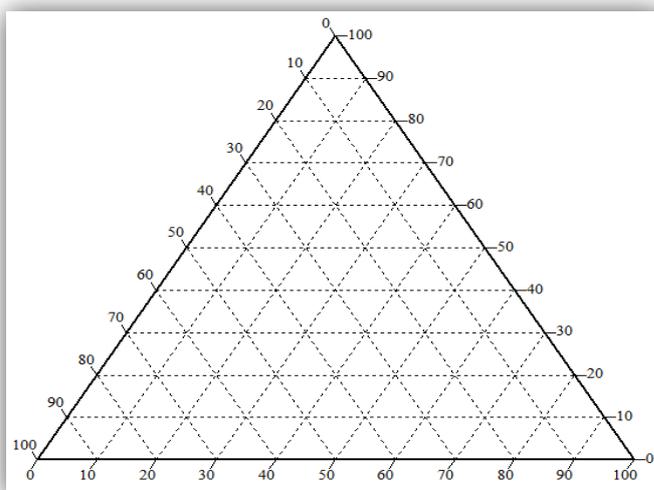


Figure III5 : Zone du tracé du diagramme [9]

### III.3. Présentation des éléments chimiques impliqués dans les systèmes ternaires étudiés

#### III.3.1. Le plomb Pb

Le plomb est Élément chimique métallique dense et ductile, d'un gris bleuâtre, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Le plomb fait partie du groupe 14 (ou IV a) du tableau périodique des éléments

Le plomb métallique est mou, malléable et ductile, on le met facilement en forme lorsqu'il est chauffé à température modérée. Il présente une faible résistance à la traction et il est mauvais conducteur d'électricité. Le plomb a une densité de 11.34, sa masse atomique est égale à 207.20 [28].

#### III.3.2. Le cadmium Cd

Élément métallique de symbole Cd, de numéro atomique 48. Blanc, malléable et ductile, C'est un élément de transition appartenant au groupe 12. Le cadmium a une densité de 8.64 et sa masse atomique est égale à 112.40 [28].

#### III.3.3. Le bismuth Bi

Élément métallique rare, de symbole Bi, et de nuance rosé, de numéro atomique 83, il appartient au groupe 15 (ou Va) du tableau périodique. Il a la masse atomique 208.98 et le numéro atomique le plus bas et a une densité de 9.8 [28].

### **III.3.4. L'étain Sn**

Élément métallique de symbole Sn, du groupe 14 (ou IV) de la classification périodique et de numéro atomique 50. L'étain existe sous deux formes cristallines principales : l'étain gris, c'est la variété  $\alpha$  et l'étain blanc ou la variété  $\beta$ . A température ambiante, c'est un métal blanc argenté (forme  $\beta$ ), mou, peu ductile, mais très malléable. Il a une densité de 7,28. Sa masse atomique est égale à 118,69 [28].

### **III.3.5.L'antimoine Sb**

Élément semi-métallique de symbole Sb, blanc argenté, cassant, de numéro atomique 51. L'élément appartient au groupe 15 (ou V A) du tableau périodique. En général, l'antimoine a les propriétés d'un métal, mais montre parfois les propriétés d'un élément non métallique.

Il existe sous plusieurs formes physiques distinctes. La plus commune est l'apparence métallique. Sa masse atomique est de 121,75 et à une densité de 6,7. On le trouve parfois sous forme libre et couramment associé avec l'argent, l'arsenic ou le bismuth. Il cristallise dans le système hexagonal, mais ses cristaux sont rares. Il a une dureté de 3 [28].

### **III.3.6.Le zinc Zn**

Élément métallique bleuâtre, de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est un élément de transition. Sa masse atomique est de 65.38, il a une densité égale 7.17 [28].

## **III.4. Les systèmes ternaires**

### **III.4.1. Le système Cd-Pb-Sn**

Le système ternaire Cd – Pb – Sn représente la surface liquide à quatre zones [29] Représentant la cristallisation primaire de trois solutions solides primaires (Cd), (Pb) et (Sn)-et d'un intermédiaire Considérant les limites de ces domaines, les courbes monovariantes  $e_1E$ ,  $e_2U$  et  $e_3E$  représentent les séparations eutectiques de (Cd) et (Pb), (Pb) et (Sn), et (Cd) et  $\beta$ , respectivement. Le long de  $pU$ , la séparation péritectique.



Se produit, et le long de  $U et E$ , la séparation eutectique de (Pb) et  $\beta$  se produit.

Il se produit au point eutectique  $T_E = 130^\circ\text{C}$ , la ternaire réaction eutectique



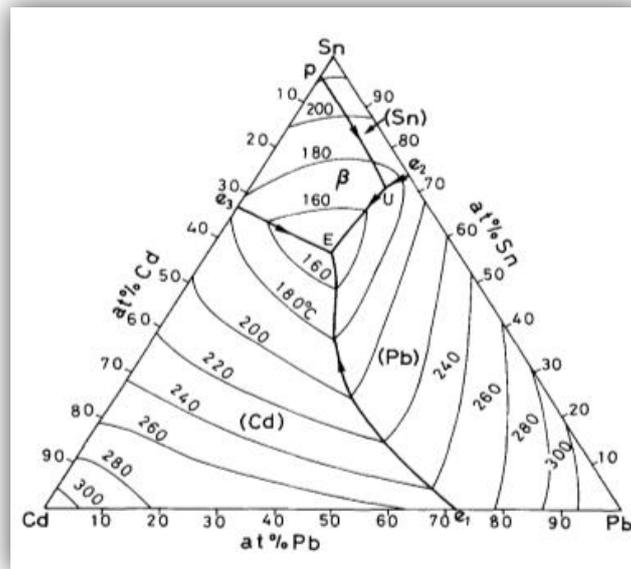


Figure III.6 : Diagramme de phases du ternaire (Cd-Pb-Sn)[6]

La figure III.7 présente un schéma de réactions pour un système ternaire à Pb-Cd-Sn

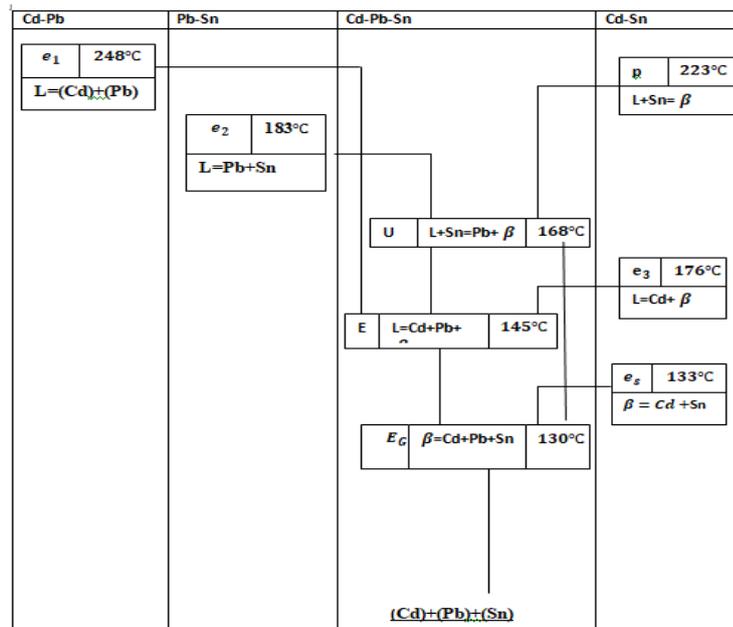
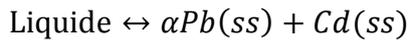


Figure III.7 : Organigramme réactionnel des équilibres liquide-solide et schéma de réaction pour un système ternaire [29]

#### III.4.1.1. Le système Cd-Pb

Une seule réaction eutectique se présente à la température 248°C. Le diagramme de phases de ce système est donné par la figure III.8. Il donne un point eutectique ( $x_{Pb} = 0.825$  à  $T = 248^\circ\text{C}$ ). Et deux solutions solides extrêmes  $\alpha_{Pb}$  et Cd.

La solidification du mélange eutectique :



III.5

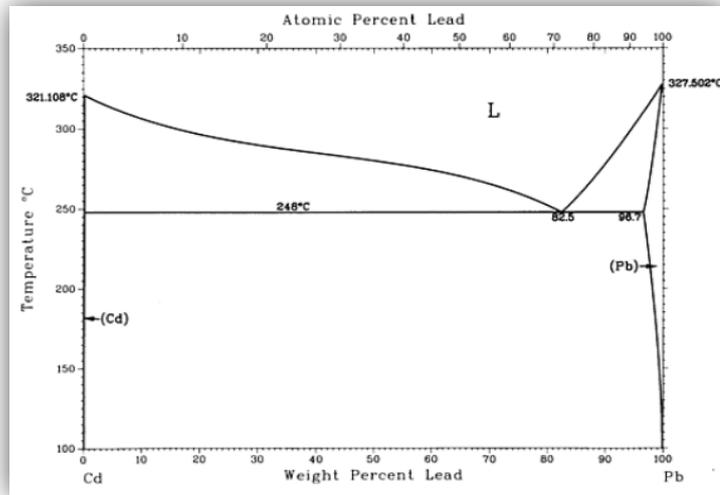
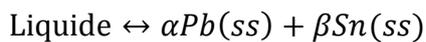


Figure III.8 : Le diagramme d'équilibre du système Cd-Pb [6]

#### III.4.1.2. Le système Pb-Sn

Le diagramme d'équilibre des phases du système Pb-Sn est relativement simple Figure III.9. il donne un point eutectique ( $x_{Sn} = 0.739$  à  $T = 183^\circ\text{C}$ ) et deux solutions solides extrêmes  $\alpha Pb$  et  $\beta Sn$  de structure cristallographique cfc et BCT-A5 respectivement. La solidification du mélange eutectique



III.6

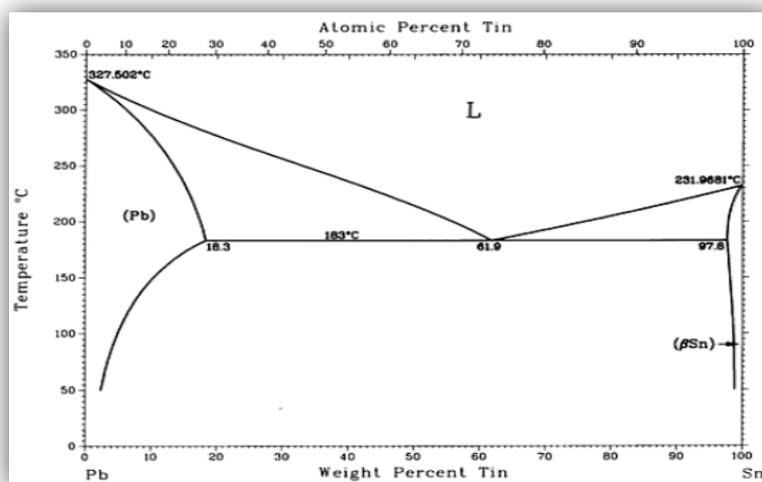


Figure III.9 : Le diagramme d'équilibre du système Pb. Sn [6]

## Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School

### III.4.1.3. Le système Cd-Sn

Le système cadmium-étain Le système Cd – Sn a été évalué par Dutkiewicz et al [29]. Le diagramme de phase Figure III.10. Montre une phase solide intermédiaire  $\beta$  que se forme pèritectiquement à 223°C, la réaction est :



Et se décompose selon une réaction eutectoïde à la température 133°C. La réaction est exprimée par l'équation III.8 :

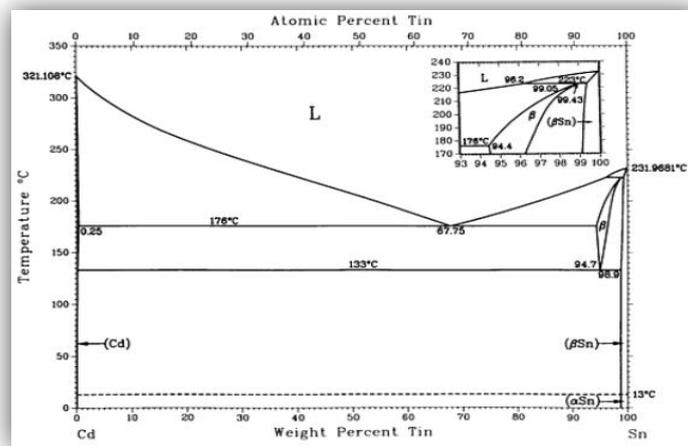


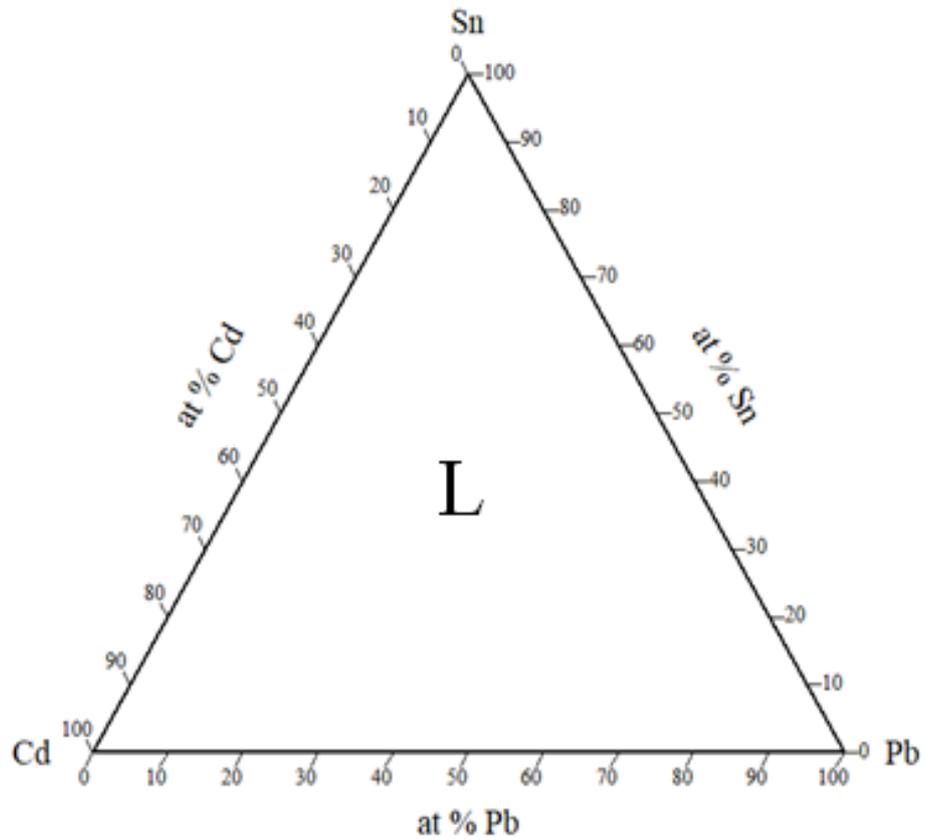
Figure III.10 : Le diagramme d'équilibre du système Cd. Sn [6]

### III.4.2. Étude des diagrammes de phases des systèmes ternaires par la méthode des coupes isotherme

#### III.4.2.1. Système Cd-Pb-Sn

Dans le but d'étudier le système ternaire Cd –Pb – Sn nous avons tracé cinq coupes isothermes à différentes température.

##### a) Coupe 350°C



*Figure III. 11 : Coupe isotherme à 350°C*

Dans cette coupe le système ternaire est stable dans la phase liquide

**b) Coupe 260°C**

À la température 260°C la coupe isotherme (figure III.12) indique l'existence de trois domaines monophasés Cd et Pb et un domaine plus large pour la phase liquide et deux zones biphasés (Cd+liquide) et (Pb+liquide)

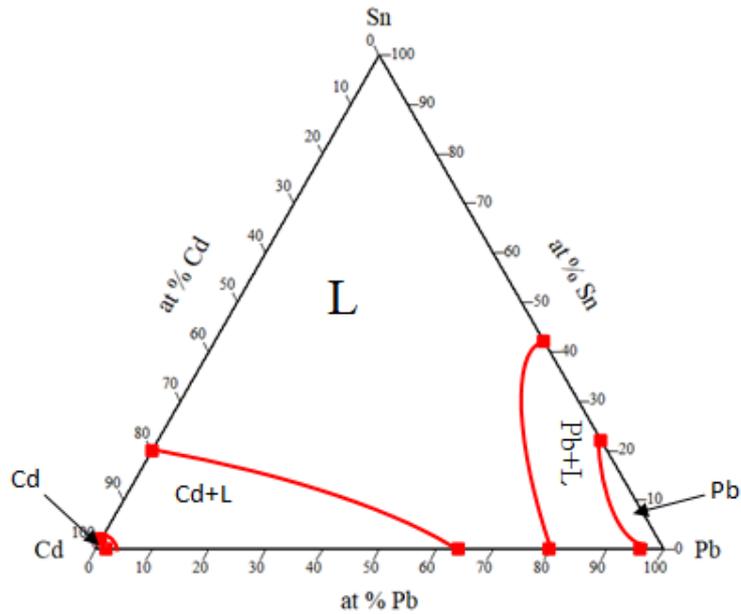


Figure III. 12 : Coupe isotherme à 260°C

c) Coupe 240°C

Sur cette coupe nous observons la présence de trois domaines monophasés solutions solides Cd, Pb et le liquide en plus des domaines : 'Liq + Cd), (Liq + Pb) et (Pb + Cd) l'apparition d'une zone triphasé Liq + Cd + Pb

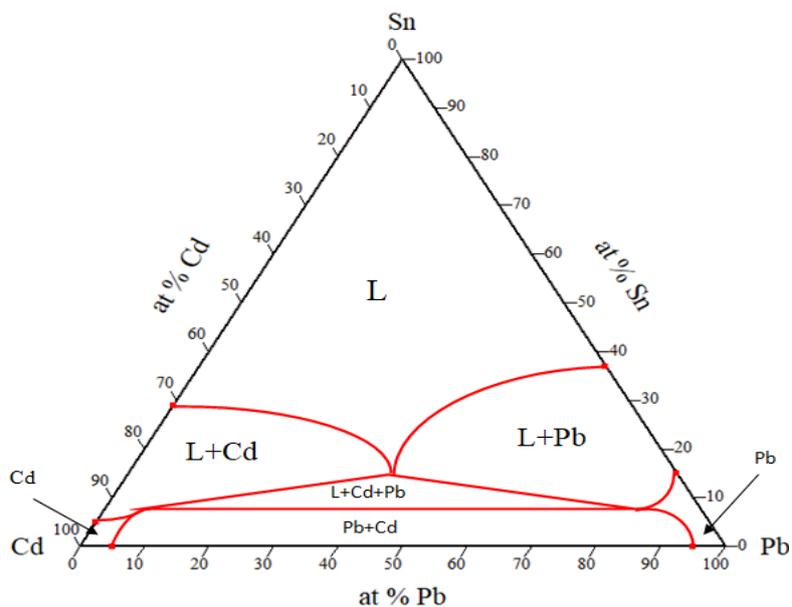


Figure III.13 : coupe isotherme à 240°C

d) Coupe 220°C

Sur cette coupe l'apparition d'un domaine de l'étain solide et de la phase bêta conduit à un équilibre à trois phases dans le côté riche en Sn ce qui augmente le nombre des zones : monophasé à quatre, six zones biphasé et deux zones triphasé

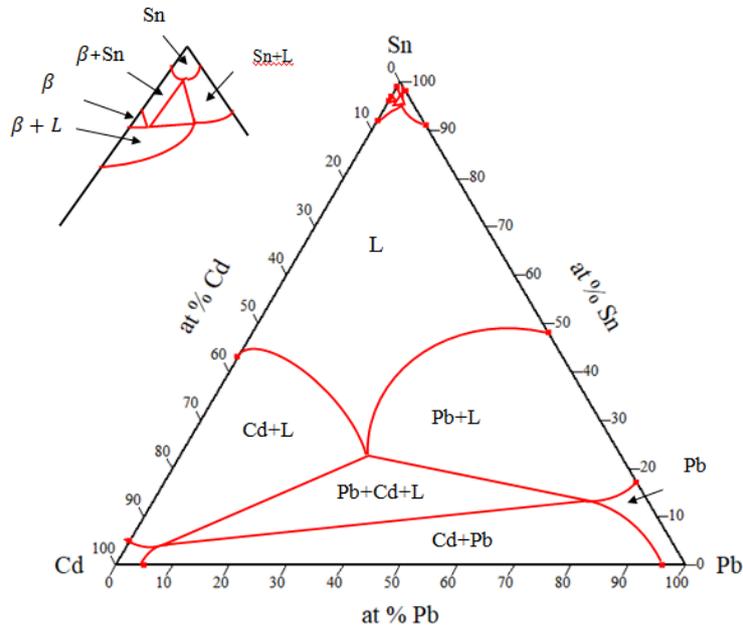


Figure III.14 : coupe isotherme à 220°C

e) Coupe 180

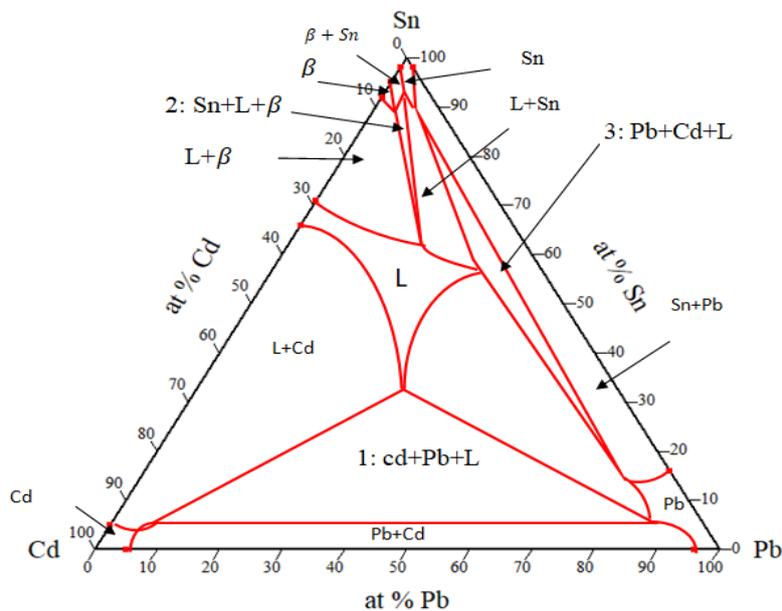
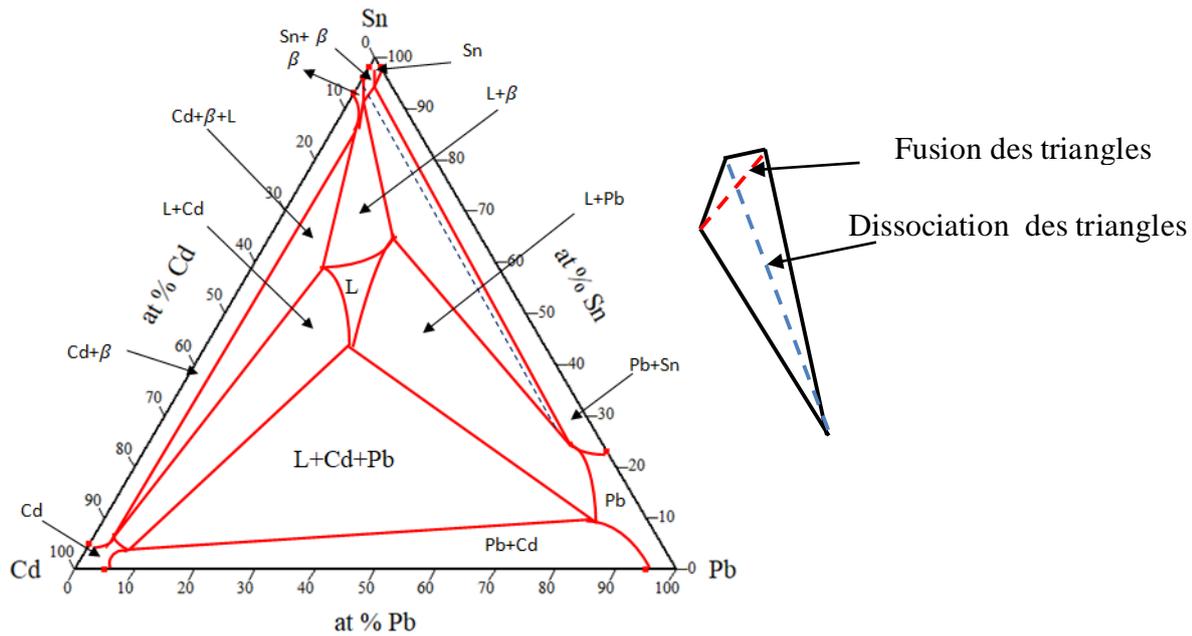


Figure III.15 : Coupe isotherme à 180°C

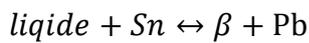
La remarque sur cette coupe est la préparation des deux triangles triphasés 2 et 3 à fusionnés et la diminution du domaine de la phase liquide.

f) Coupe 168°C



**Figure III.16 :** Coupe isotherme à la température du point péritectique transitoire 168°C

Cette coupe est effectuée à la température de la transformation transitoire donnée par la formule



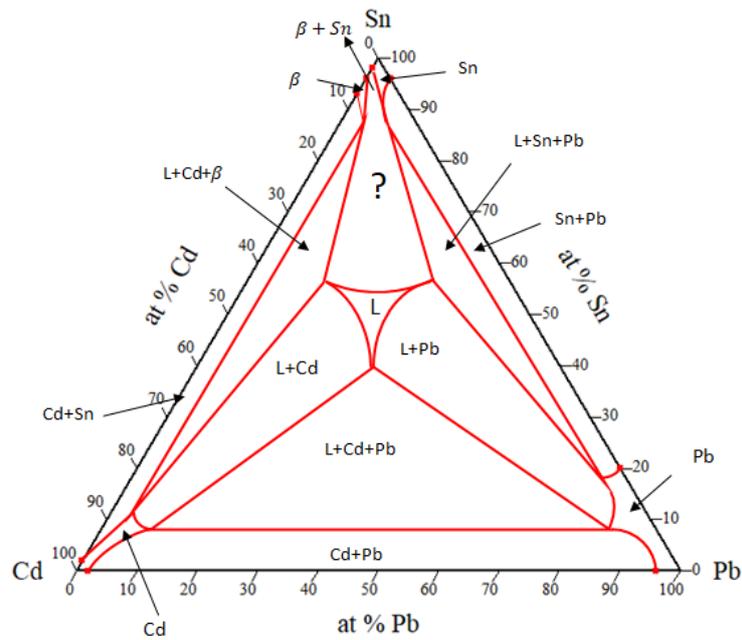
III.9

g) Coupe 160°C

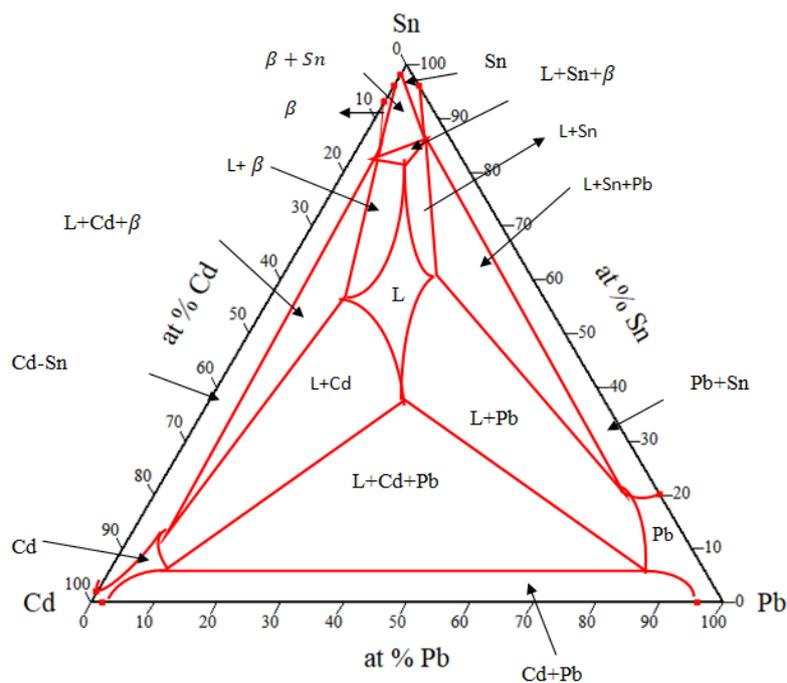
Pour tracer cette coupe (figure III.17.a) nous avons trouvé des difficultés pour accorder tous les points d'équilibre établie à cette température ainsi que la règle de phase de Gibbs n'a pas pu être respecté, nous avons trouvé deux zones biphasées successives

En revenant à l'organigramme des réactions invariante de ce système nous avons trouvé que une réaction invariante binaire n'ai pas pris en compte [30] la figure III.17.b représente la nouvelle coupe en prenant en comptes toutes les réactions invariante binaire.

**Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School**



(a)



(b)

**Figure III.17 : Coupes isotherme à 160°C**

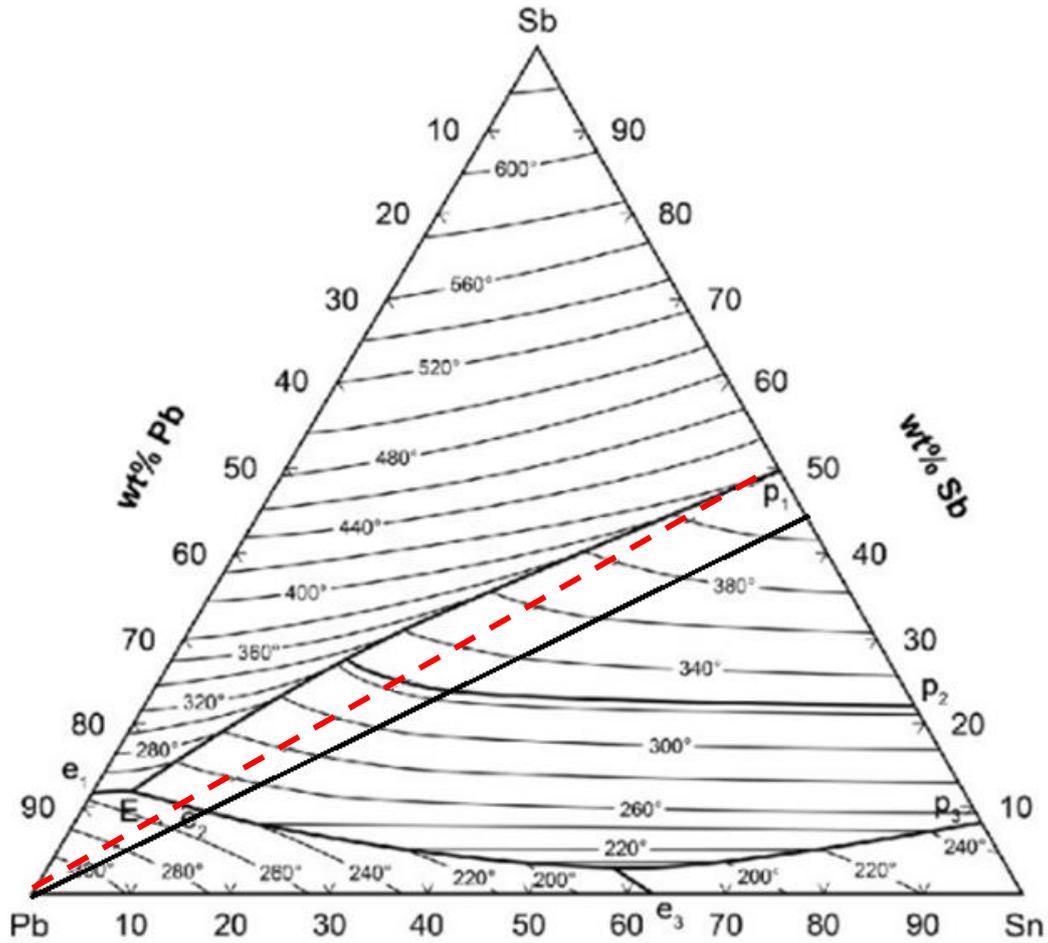
**h) Coupe à 145°C**

Cette coupe (figure III.18) est à la température eutectique ternaire ou l'équilibre est à quatre phases : Liq + Cd + Sn + Pb, et nous remarquons que la phase liquide est en un seul point et qu'elle va disparaître dès que la température soit juste inférieure à la température de l'eutectique ternaire.



**Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School**

L'enchaînement des réactions qui se produit au sein de ce système est regroupé dans l'organigramme présenté sur la figure III.20 [6].



**Figure III19** : liquidus surface de la (Pb-Sn-Sb) system [6].

Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School

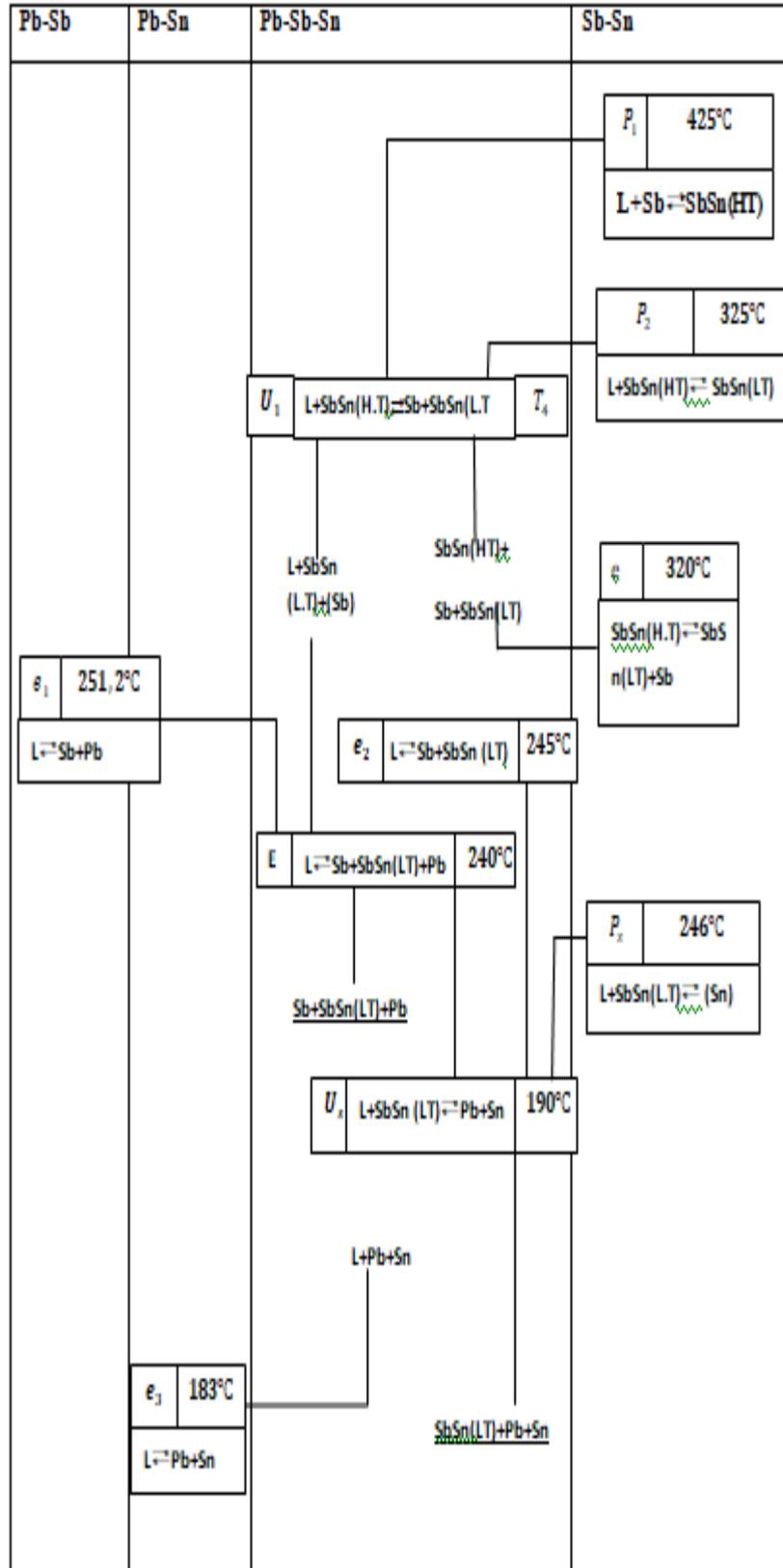
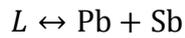


Figure III20 : Organigramme réactionnel du système ternaire Pb-Sn-Sb [6]

### III.4.2.1. Les binaires limitrophes du système ternaire Pb-Sn-Sb

#### III.4.2.1.1. Le système Pb-Sb

Le système Pb-Sb [2] présente une allure simple (figure III.21) avec un eutectique figure dans le côté de l'élément ayant la température la plus faible entre les deux constituants est la réaction invariante est exprimer par l'équation III.11 [5].



III.11

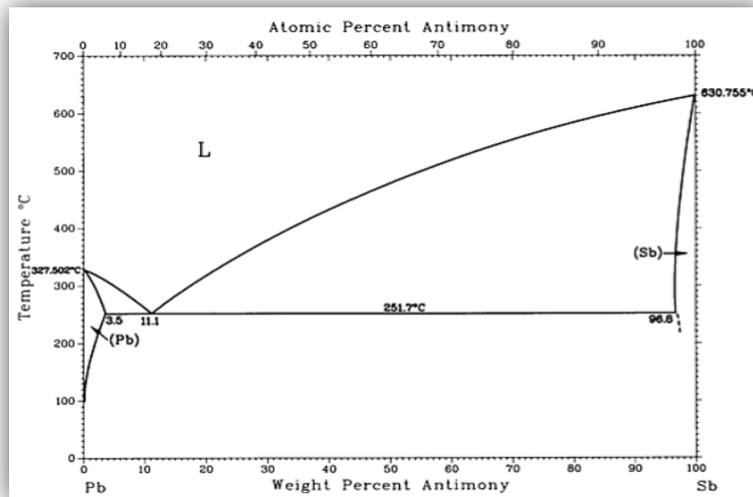


Figure III.21 : Le diagramme d'équilibre du système Pb-Sb [2]

#### III.4.2.1.2. Le système Sn-Sb

Le système Sn – Pb est un peu compliqué (figure III.22), dans lequel apparait quatre réaction invariante. L'une est eutectoïde à la température 242°C, impliquant la forme allotropique de l'étain avec la phase intermédiaire  $\beta$  pour donner naissance à un composé défini  $\text{Sb}_2\text{Sn}_3$ . Ce dernier intervient dans deux réactions de type péritectique. Dans la première l'étain se décompose en liquide et le composé défini. Ce dernier se transforme, de son tour, suivant une réaction péritectique à la température 324°C pour faire réapparaître à nouveau la phase  $\beta$  qui possède un domaine d'existence s'étalant sur l'intervalle de composition de [43% - 62%] et quelle disparaît en se dissociant selon une réaction péritectique à la température 425°C pour donner naissance à une phase liquide et une solution solide Sb [2].

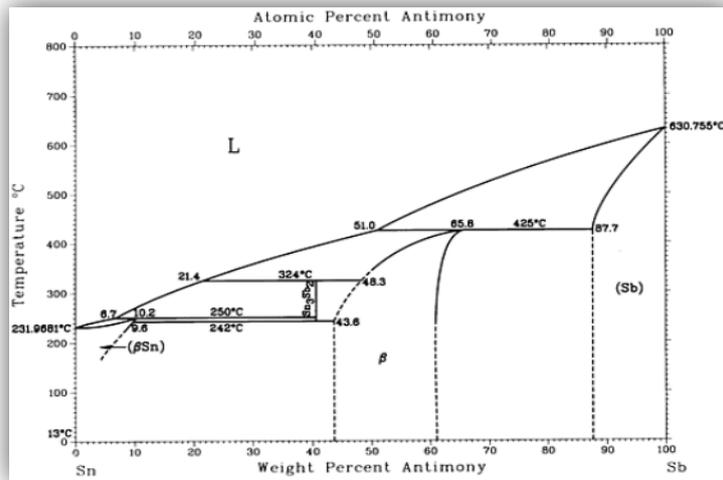


Figure III.22 : Le diagramme d'équilibre du système Sn-Sb [6]

### III.4.3. Etude du système Pb – Sn – Sb par la méthode des coupes isothermes

Pour ce système nous avons effectué quatre coupes isothermes aux températures suivantes : 600°C (figure III.23), 400°C (figure III.24), 300°C (figure III.25) et 240 (figure III.26).

#### a) Coupe 600°C

Sur cette isotherme le plomb et l'étain sont entièrement fondu et nous remarquons qu'une petite quantité d'antimoine est encore cristalline.

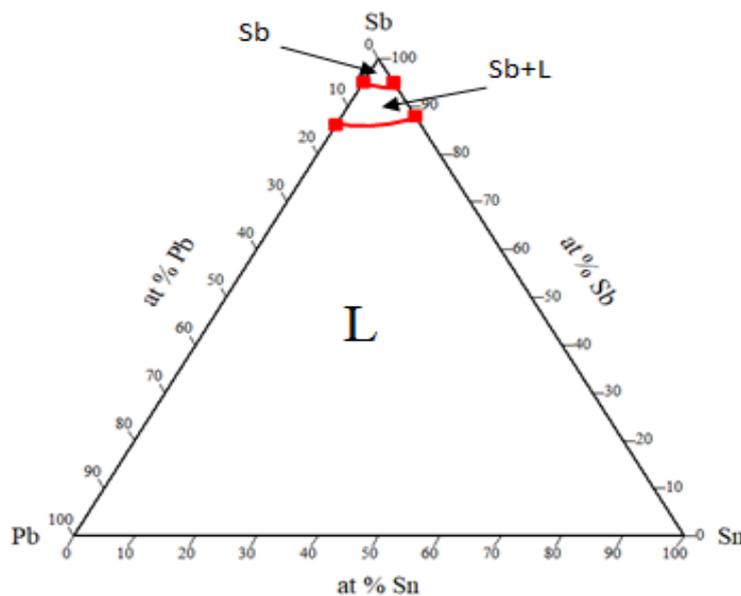
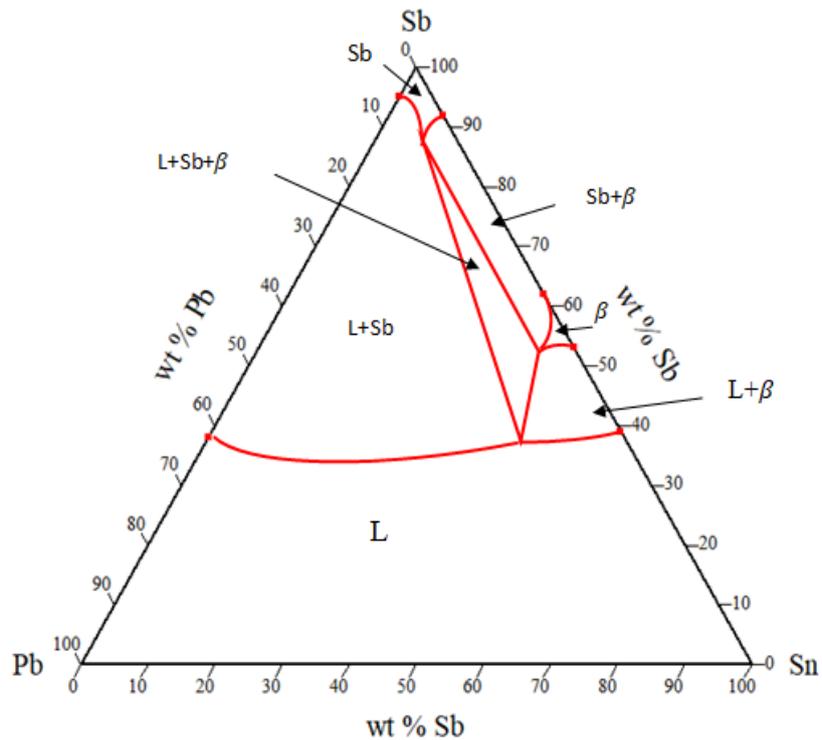


Figure III.24 : Coupe isotherme à 600°C

**Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School**

**b) Coupe 400°C**

Sur cette courbe nous observons la présence de trois domaines monophasés solutions solides Sb,  $\beta$  et le liquide en plus de trois domaines biphasés :  $(Liq + Sb)$ ,  $(Liq + \beta)$  et  $(\beta + Sb)$  l'apparition d'une zone triphasé  $Liq + Sb + \beta$



**Figure III.24 : Coupe isotherme à 400°C**

**c) Coupe 300°C**

Sur cette courbe nous observons la présence de quatre domaines monophasés solutions solides Sb, Pb et le liquide. Cinq domaines biphasés :  $(Liq + Sb)$ ,  $(Liq+Pb)$  et  $(\beta + Sb)$   $(Liq + Sb_2Sn_3)$  et  $(Sb_2Sn_3 + \beta)$  l'apparition de deux zones triphasé  $(liq + Sb + \beta)$  et une zones former par deux triangles avec le quasi-binaire commun  $(Liq + Sb_2Sn_3 + \beta)$



### III.4.3. Le système Bi-Sn-Cd

La figure III.27 regroupe les deux diagrammes du système Bi –Sn – Cd que nous avons trouvé dans la littérature [6,7] pour le tracé des coupes isothermes nous avons travaillé sur le diagramme (b) d’après [7].

Dans ce diagramme les trois surfaces courbes présentent des côtés convexes vers les angles du triangle. La diminution du point de congélation de l’étain, par exemple, causée par l’ajout de bismuth ou de cadmium seul est inférieure à l’ajout d’un mélange de bismuth et de cadmium de poids égal et également à une diminution du point de congélation Cadmium-bismuth.

Ces derniers  $e$  et  $p$  indiquent des points : eutectique et péritectique binaires. Une réaction eutectique ternaires produit, représentée par la relation suivante :

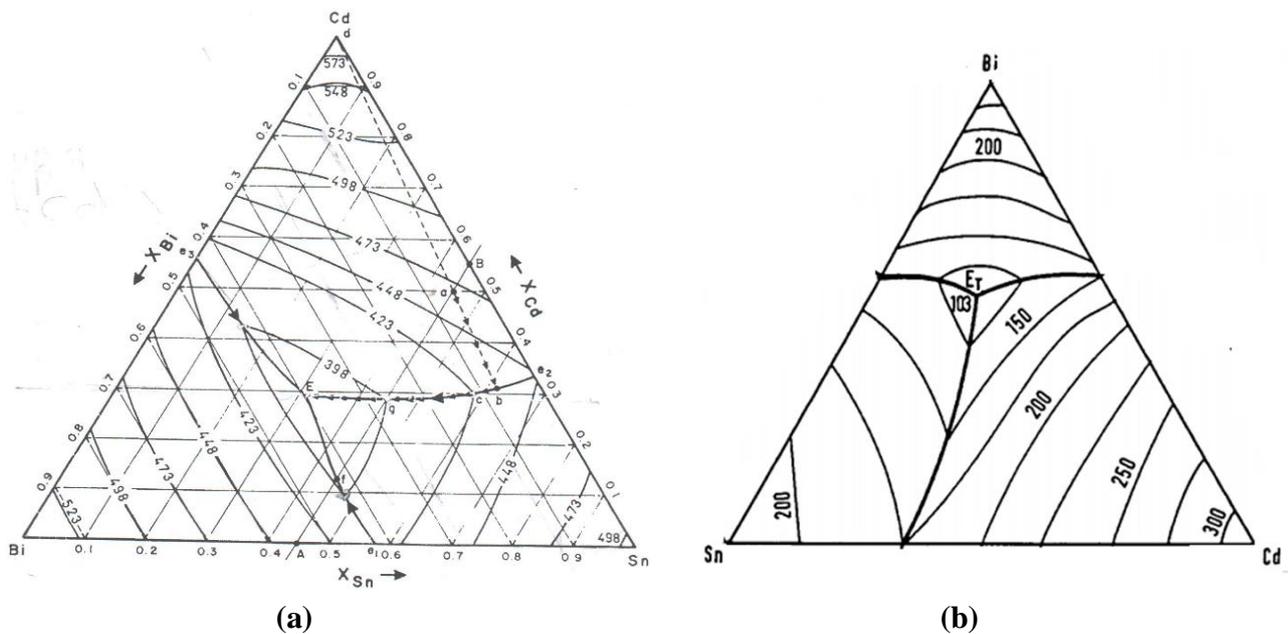


Figure III.27 : Projection du liquidus du système Bi-Sn-Cd

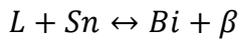
(a) : d’après [6]      (b) : d’après [7]

#### III.4.3.1. Le système Bi-Sn

Le système Bi-Sn a une composition eutectique de Bi<sub>0.43</sub>Sn<sub>0.57</sub> et une température eutectique relativement basse de 139°C (Figure III.28). A la température ambiante, les largeurs des solutions solides sont très différentes : une solubilité quasi nulle de l’étain dans le bismuth

### Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School

$x_{Sn} = 0.023$  [31] et la solubilité maximale de Bi dans l'étain est  $x_{Bi} = 0.13$ , environ [31]. Une réaction transition se produit à la température  $T_U = 168^\circ\text{C}$  selon l'équation III.13



III.13

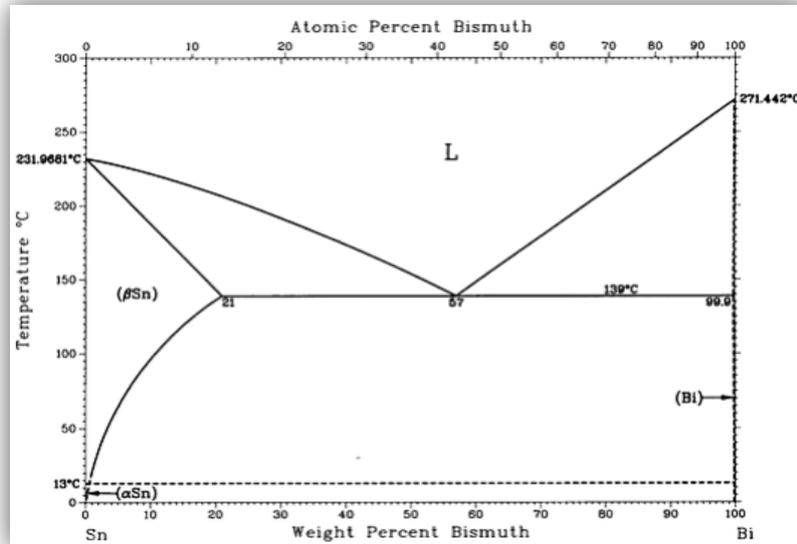


Figure III.28 : Diagramme de phases du système Sn-Bi [6]

#### III.4.3.2. Le système Bi-Cd

Le système Bi-Cd (figure III.29) est un eutectique simple à deux phases de solution solide, (Bi) et (Cd). Dans le diagramme de phase évalué. Les solubilités mutuelles du Bi et du Cd à l'état solide sont extrêmement faibles. Selon [32].

La solubilité de Bi dans (Cd) est inférieure à 0,03 at.%. Et la température eutectique a été déterminée à  $\sim 146$ .

Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School

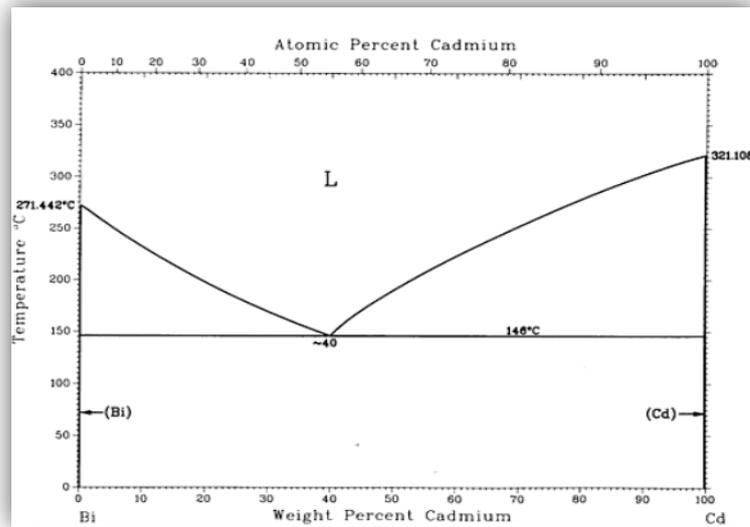


Figure III29 : Diagramme de phases du système Cd-Bi [6]

III.4.3.3. L'étude du système Bi-Sn-Cd par les méthodes des coupes isothermes

a) Coupe 250°C

Cette courbe à l'allure d'être simple ou nous nous observons trois domaines monophasés : le liquide, Cd et Bi. Deux domaines biphasés apparaissent (Cd+Liq) et (Bi+Liq).

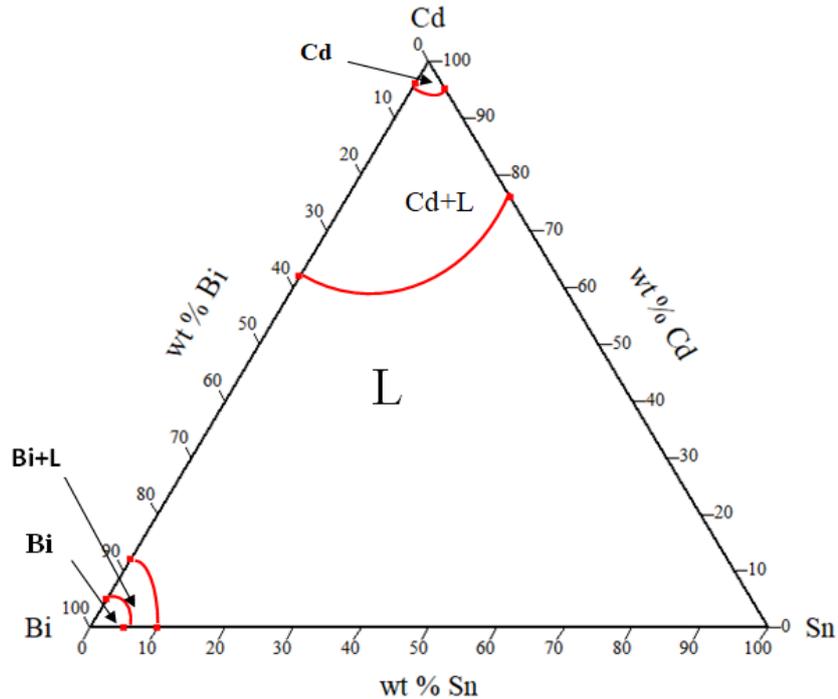


Figure III.30 : Coupe isotherme à 250°C

b) Coupe 175°C

Dans cette coupe représentée par la figure III.31 nous avons trouvé cinq domaines monophasés, six domaines biphasés et deux domaines triphasés.

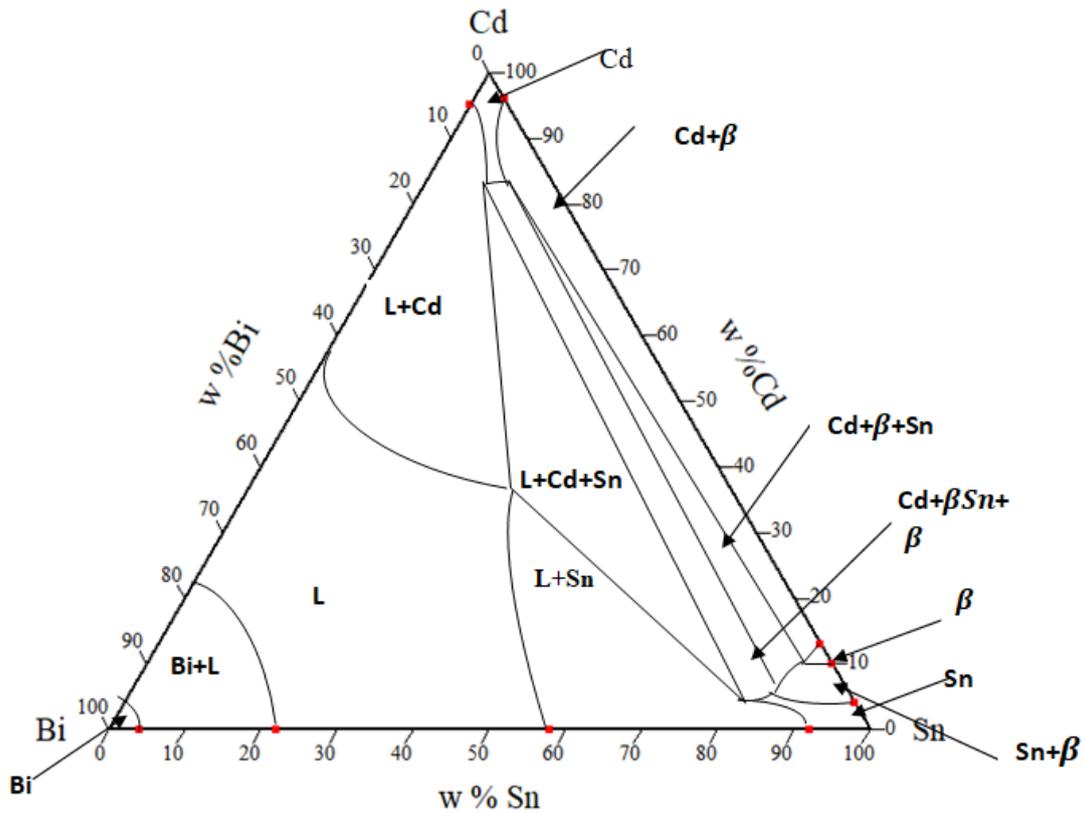


Figure III.31 : Coupe isotherme à 175°C

c) Coupe 150°C

La coupe représentée par la figure III.32 regroupe : cinq domaines monophasés, six domaines biphasés et deux domaines triphasés.

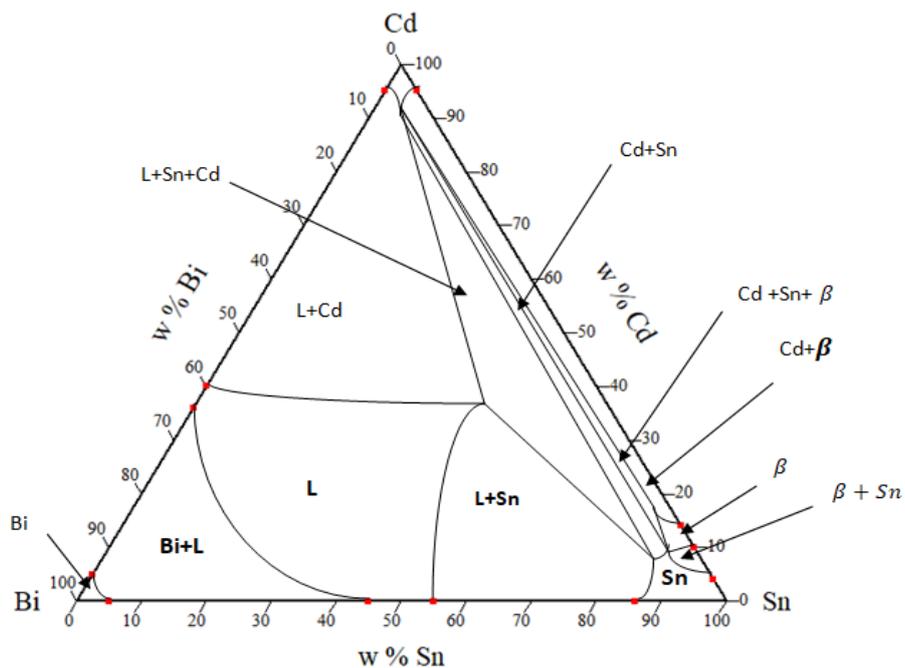
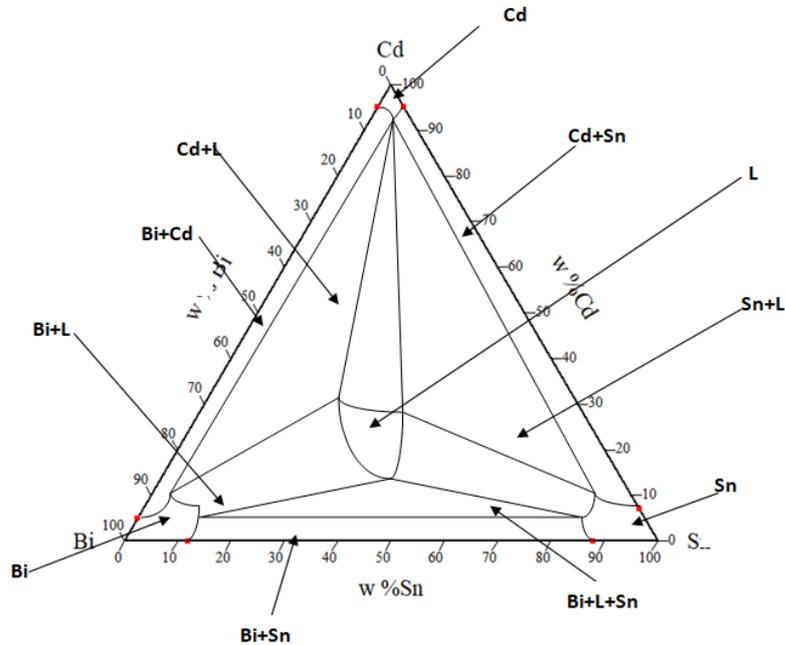


Figure III.32 : Coupe isotherme à 150°C

**Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School**

**d) Coupe 125°C**

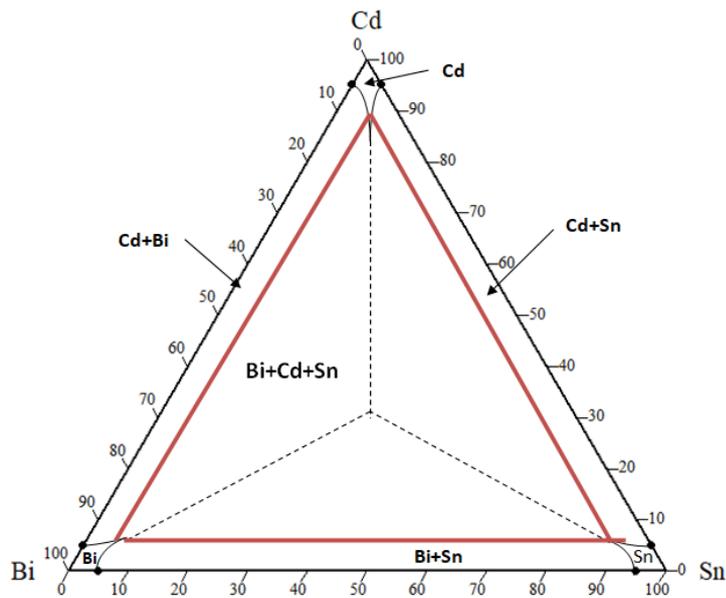
Dans cette coupe le domaine du liquide rétrécit et les triangles triphasé ce rapproches annonçant la probabilité de l'apparition d'une réaction eutectique



*Figure III.33 : Coupe isotherme à 125°C*

**e) Coupe 103°C**

C'est la coupe réalisée à la température eutectique ternaire où les trois triangles se réunissent en point de liquide pour former un équilibre à quatre phases.



*Figure III.34 : Coupe isotherme à 103°C*

### III.5. Le diagramme de phase du système Zn-Sn-Bi

Ce diagramme est caractérisé par la présence d'un gap de miscibilité à l'état liquide parvenant du système binaire Bi-Zn [6,15] et qui s'étale sur un large domaine de composition dans le système ternaire [8].

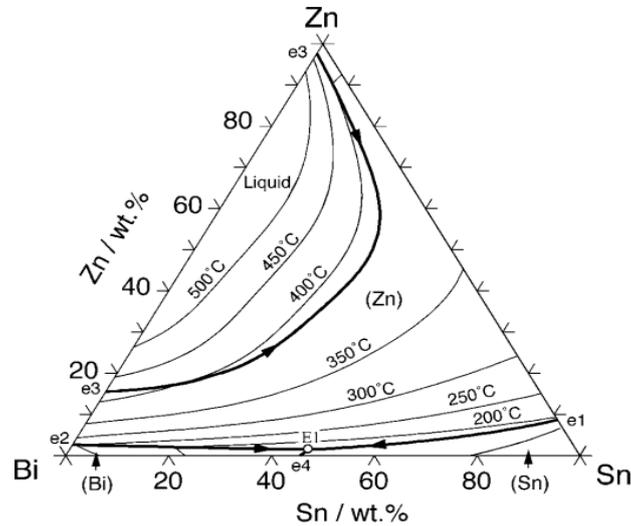
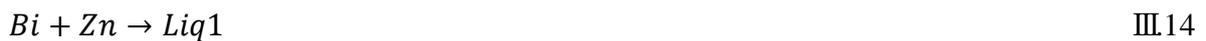


Figure III.35 : Projection du liquidus du système Zn-Sn-Bi [8]

#### III.5.1. Le système Bi-Zn

Le système Bi-Zn présente deux transformations invariantes de type eutectique (figure III.36) [6,15], la première est une réaction eutectique qui se produit à la température 254.5°C schématisée par l'équation III.14



La deuxième est la réaction monotectique figurant à 416°C donnée par la réaction III.154 :



Chapitre III : Etude des ternaires par la méthode des coupes isothermes en utilisant le logiciel Chemix School

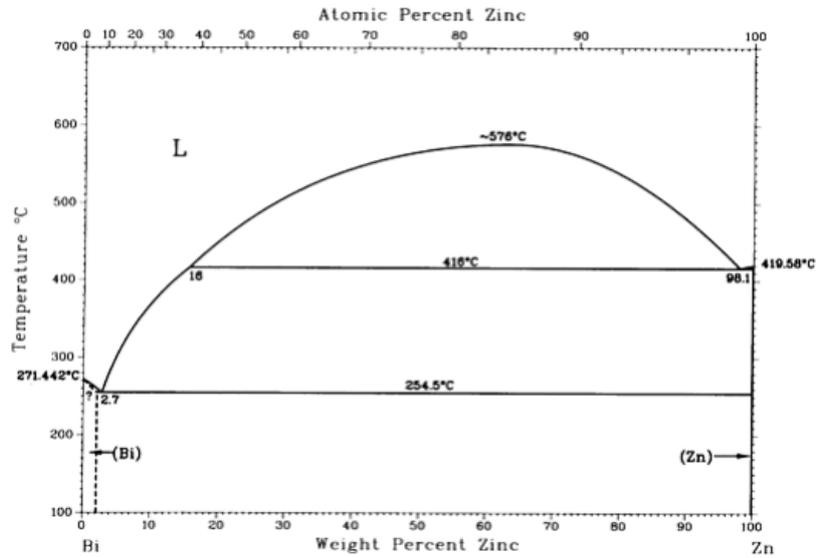
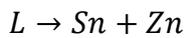


Figure III36 : Diagramme de phases du système Bi-Zn [6.15]

III5.1. Le système Zn-Sn

Le diagramme de phase Sn-Zn à est un système eutectique simple comme le montre la figure III37. Une seule réaction eutectique se présente à la température 196.5°C [8]



III.16

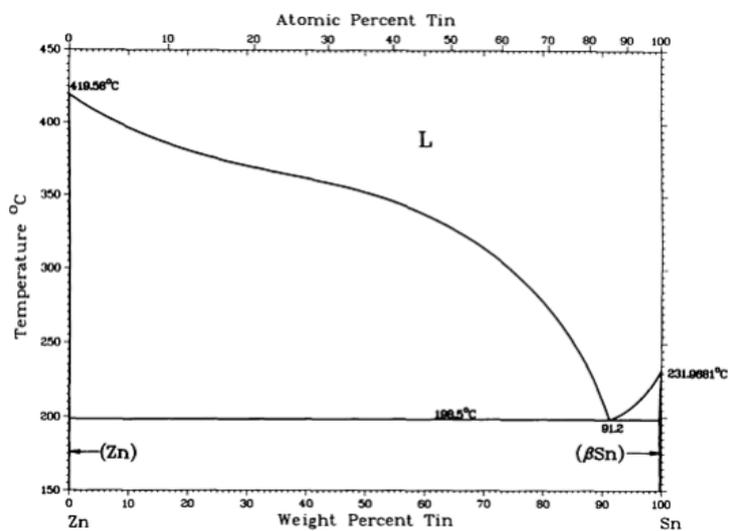


Figure III37 : Diagramme de phases du système Zn-Sn [6]

III.3. Le système Bi-Sn-Zn

Nous avons effectué trois coupes isothermes

a) Coupe 400°C

Dans cette courbe le Bismuth et l'étain sont entièrement fondus et le zinc présente un petit domaine solide (figure III.39).

b) Coupe 136°C

C'est la coupe à la température eutectique dans laquelle l'équilibre à quatre phases est établi (figure III.40).

c) Coupe 120°C

Cette coupe est la plus simple dans laquelle les phases sont entièrement solides et immiscibles dont l'apparition du domaine triphasé à l'état solide (figure III.41).

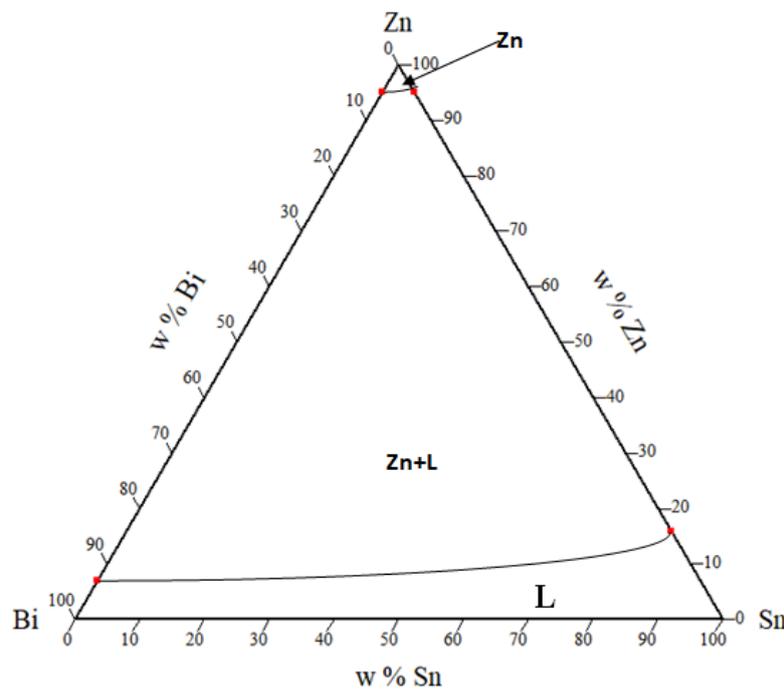


Figure III.39 : Coupe isotherme à 400°C

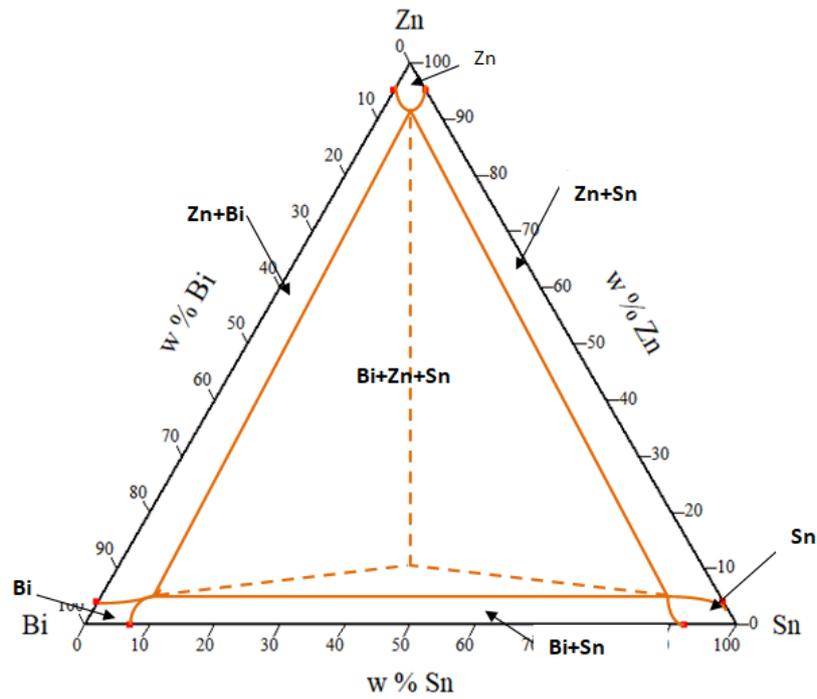


Figure III.40: Coupe isotherme à 136°C

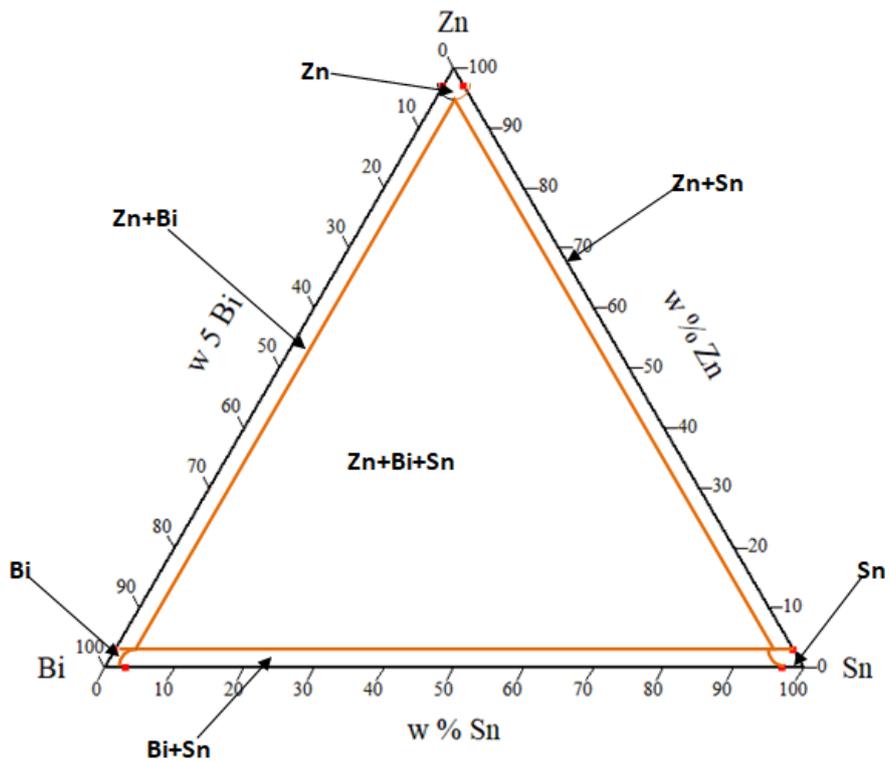


Figure III.41 : Coupe isotherme à 120°C



## *Conclusion générale*



## Conclusion générale

Ce travail est une première approche à l'étude des diagrammes de phases ternaire par la méthode des coupes isothermes, où nous avons traité quatre systèmes : Cd–Pb–Sn, Pb–Sb–Sn, Cd–Bi–Sn et le système Zn–Bi–Sn. Leurs choix se basent sur la variation des phénomènes présentés.

Nous avons commencé ce travail en donnant des généralités sur les diagrammes de phases, ensuite nous avons entamé les systèmes ternaires avec plus de détail.

L'utilisation du logiciel Chemix School pour tracer les coupes isothermes nous a vraiment facilité cette tâche et il nous a permis de déduire les anomalies qui ont été fixées en suite.

Le tracé des courbes isothermes nous a permis de faire des modifications sur l'allure des projections des liquidus sur le triangle de Gibbs appelé également triangle équilatéral. C'est ce qu'on a fait dans l'étude du système Pb–Sb–Sn. La négligence des transformations dans le côté riche en Cd nous a imposé des difficultés pour respecter la règle de phase de Gibbs.

Pour le système Bi – Cd – Sn le composé défini a été placé dans une concentration hors celle déduite de sa stœchiométrie et après l'avoir repositionné nous avons pu faire des coupes en respectant toujours la règle de Gibbs.



## *Références Bibliographiques*



- [1] N. Mamri. METHODES D'ELABORATION DES DIAGRAMMES. DE PHASES METALLIQUES TERNAIRES. Mémoire de Magister, 2008
- [2] Y. Djaballah. MODELISATION DES SOLUTIONS LIQUIDES ET SOLIDES NON STœCHIOMETRIQUES DES ALLIAGES BINAIRES ET TERNAIRES .Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2005.
- [3] EL. G.Khalil. chapitre 1 Les diagrammes de phase binaires.univ hassan2 Ain chok. 2013.
- [4] Osamura, K., Du, Z. The Cd-Pb-Sn system (cadmium-lead-tin). JPE 14, 206–213 (1993)
- [5] S. Ashtakala, A.D. Pelton, and C.W. Bale, The Pb-Sb (Lead-Antimony) System, Bull. Alloy Phase Diagr, 1981, 2(1), p 86-89.
- [6] H. Edward, Jr .Kottcamp, L Edward. Langer. ASM. Handbook, Volume 3, Alloy Phase .1992
- [7] M. A Ruggiero, J. W. Rutter. Microstructure of Bi–Cd–Sn ternary eutectic, p 523-530.2013.
- [8] D V. Malakhov, X. Jun Liu, I .Ohnuma, and K.Ishida. Thermodynamic Calculation of phase Equilibria of the Bi-Sn-Zn system. p514-520.vol21.2000.
- [9] <https://www.chemix-chemistry-software.com/download/chemistry-software-download.html>. Last update 30 May. 2007.
- [10] <https://moodle.univ-medea.dz/mod/resource/view.php?id=449>. Université Yahia Fares Médéa - Copyright © 2022
- [11] Iridium and R.I.L Guthrie, the physical properties of liquid oxford clarendon.1988.
- [12] A.T.Disdal, Calphad, vol15, pp317, 1991.
- [13] B.Cheyne, techniques-ingénieur, 1984.
- [14] J.P.Mprniroli, Techniques de l'ingénieur.1984.
- [15] A.Naceur. Etude des caractères communs des systèmes binaires présentant une démixtion liquide-liquide.extension aux system ternaires, Mémoire magister, université de Batna, 2006
- [16] J.Hertz, « Diagramme d'Equilibre, Alliages Binaires », Technique de l'ingénieur, M 70, 1999.
- [17] S. Zemouri, Etude d'une variété de solutions solides binaires traitées par la méthode des sous réseaux de Hillert. Mémoire de magistère. Université El-Hadjar Lakhdar-BATNA.2012
- [18] [https://fad.umi.ac.ma/pluginfile.php/19476/mod\\_folder/content/0/SMP\\_S6\\_ThermoApp\\_Kammouni%20Chapitre%201.pdf?forcedownload=1](https://fad.umi.ac.ma/pluginfile.php/19476/mod_folder/content/0/SMP_S6_ThermoApp_Kammouni%20Chapitre%201.pdf?forcedownload=1) . Ecole Normale Supérieure. 2 - 204 . Ecole Supérieure de Technologie. 0 - 36 .
- [19] A.P.Rolet et R. Bouaziz, "analyse thermique, tome I, les changements de phase", Gautier-Villars 1972
- [20] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert et J. Tablot, " .métallurgie générale", Masson & Cie, 1969.
- [21] L.yamauchi, T.Irie, H.Sakaguchi, Journal of Alloys and Compounds, Vol 403, pp211-216, 2005

- [22] J.P Eberhart, méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin édition, 1976
- [23] NAA-Lacene," Prédétermination structurale de  $Al_2(WO_4)_3$ , synthèse et caractérisation par diffraction X de composés du système A-P-W-O (A=Cd,Y ,La)", mémoire de magistère, université badji Mokhtar Annaba .2007
- [24] J. Pokorny et A. Pokorny, «Métallographie », Technique de l'ingénieur, M. 90, (1994)
- [25] R.BENHAFID. Etude et modélisation des solutions liquides et solides binaires et ternaires. Thèse de Doctorat, Université de Banta I, 2019.
- [26] N. BOUBICHE. Thèse Doctorat, Université Batna. 2012
- [27] F. Zerara, Mémoire de magister, Batna, 2006.
- [28] j. Emsley, The elements ,third edition,Clarendon press.Oxford,1998
- [29] ] J. Dutkiewicz. L. Zabdyr, Z. Moser and J. Salawa, Bull, of Alloy Phase Diagrams. 10 (3) (1989) 223-229
- [30] H. Ohtani, K. Okuda, and K. Ishida, Thermodynamic Study of Phase Equilibria in the Pb-Sn-Sb System, J. Phase Equilib., 1995, 16(6), p 416-42
- [31] G. Tammann and H.J. Rocha, "On the Detection of the Eutectic by Fracture Stress Estimation in Dependence on Temperature," Z. Metallkd., 25, 133-134 (1933) in German. (Equi Diagramm; Expérimental).
- [32] D V.Malakhov, Xing Jun Liu,I .Ohnuma,and K.Ishida ,Thermodynamic Calculation of phase Equilibria of the Bi-Sn-Zn system.30 /05/200.

## الملخص

يعتبر هذا العمل مقارنة نظري لدراسة منحنيات الأطوار الثلاثية بالاعتماد على المنحنيات الثنائية لكل زوج من المركبات بواسطة طريقة المقاطع الأفقية في درجات حرارة ثابتة، وقبل بداية الدراسة قمنا بإعطاء عموميات على منحنيات الأطوار بصفة عامة وتناولنا المنحنيات الثلاثية بإسهاب أكبر. هذه الطريقة طبقت على أربع أنظمة ثلاثية وذلك بالاستعانة ببرنامج مخصص لرسم هذا النوع من المنحنيات وهو برنامج Chemix School. المنحنيات التي طبقت عليها الدراسة كانت لكل من:  $\text{Cd-Pb-Sn}$ ،  $\text{Pb-Sn-Sb}$ ،  $\text{Cd-Bi-Sn}$  و المنحنى  $\text{Zn-Bi-Sn}$ . النتائج المتحصل عليها كانت على توافق كبير مع القواعد الترموديناميكية خاصة قاعدة الأطوار لـ Gibbs.

**كلمات مفتاحية:** منحنيات الأطوار، الأنظمة الثنائية، الأنظمة الثلاثية، مقاطع متساوية الحرارة، توازن

## Résumé

Ce travail est une approche hypothétique à l'étude des diagrammes de phases ternaires, en se basant sur leurs binaires limitrophes par la méthode des coupes isothermes, avant d'effectuer cette étude nous avons commencé par des généralités sur les diagrammes de phase d'une façon générale et sur les diagrammes ternaires en particulier. La méthode des coupes isothermes a été appliquée sur quatre systèmes ternaires, nous avons utilisé le logiciel Chemix School pour tracer ces coupes. Il s'agit des systèmes :  $\text{Cd-Pb-Sn}$ ,  $\text{Pb-Sn-Sb}$ ,  $\text{Cd-Bi-Sn}$  et le système  $\text{Zn-Bi-Sn}$ . Les résultats obtenus sont en cohérence avec la thermodynamique notamment la règle des phases de Gibbs

**Mots clés :** Diagrammes de phases, systèmes binaires, systèmes ternaires, coupes isothermes, équilibre.

## Abstract

This work is a hypothetical approach to study ternary phase diagrams, based on their bordering binaries by the method of isothermal section, before carrying out this study we started with generalities on the phase diagrams of a generally and on ternary diagrams in particular. The method of isothermal sections was applied to four ternary systems; by using the Chemix School software to draw these sections. These are the systems:  $\text{Cd-Pb-Sn}$ ,  $\text{Pb-Sn-Sb}$ ,  $\text{Cd-Bi-Sn}$  and the  $\text{Zn-Bi-Sn}$  system. The results obtained are consistent with thermodynamics, in particular the Gibbs phase rule.

**Keywords:** Phase diagrams, binary systems, ternary systems, isothermal sections, equilibrium