

SUR LA FORME
DES
COURBES DE REFROIDISSEMENT

DES MÉLANGES BINAIRES ¹

PAR E. RENGADE

Chef de Travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Paris

Parmi les différentes méthodes permettant d'entreprendre l'étude des alliages métalliques, ou plus généralement des mélanges binaires, l'une des plus générales et des plus fécondes est sans contredit celle qui consiste à suivre, avec la composition des mélanges, la variation des points de solidification et de transformation de ces mélanges ; méthode aujourd'hui universellement connue sous le nom d'*analyse thermique* que lui a donné le professeur Tammann.

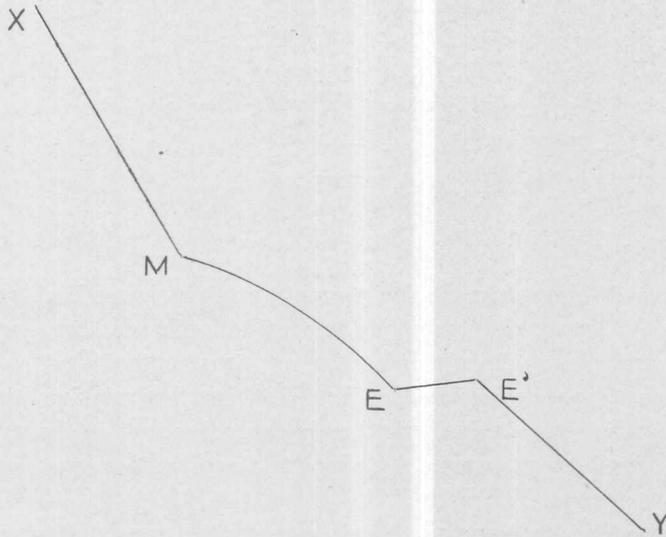
Or la pratique de l'analyse thermique repose sur la détermination préalable des *courbes de refroidissement* des différents mélanges étudiés, courbes dans lesquelles les températures sont portées en ordonnées et les durées de refroidissement en abscisses. Ces courbes, que l'on obtient soit par pointage, soit, mieux, par enregistrement photographique direct au moyen d'un galvanomètre enregistreur, ne sont pas en réalité des courbes continues au sens mathématique du mot : chacune d'elles se compose de plusieurs portions distinctes qui, au moins théoriquement, ne se *racordent* pas ; par exemple, dans le cas le plus simple où les composants du mélange, que nous appellerons A et B, sont complètement miscibles à l'état liquide et ne donnent à l'état solide ni combinaison, ni cristaux mixtes, on aura une première branche descendante XM représentant le refroidissement du liquide, une portion à vitesse ralentie ME correspon-

¹ Ce mémoire fut présenté à la Section des Sciences Physiques et Mathématiques du Congrès Scientifique International Américain de Buenos Aires (10-25 juillet 1910).

dant à la cristallisation du composant A, un *palier* horizontal EE' correspondant à la formation du mélange eutectique AB, enfin une dernière branche $E'Y$ représentant le refroidissement du mélange solidifié.

D'une manière générale, si compliqué que soit le diagramme d'équilibre du système, les courbes de refroidissement seront toujours divisées en un certain nombre de portions distinctes, que l'on pourra répartir entre trois catégories :

1) Les unes, telles que XM ou $E'Y$, représentent le refroidissement d'un liquide homogène ou d'un solide sans transformation. Ce seront des courbes exponentielles si l'on admet la loi du refroidissement de



Newton ; elles se confondront sensiblement avec des lignes droites si l'on suppose la température de l'air ambiant beaucoup plus basse que celle du mélange étudié, et l'intervalle de refroidissement relativement petit. C'est ce que nous ferons toujours dans la suite, en admettant que la chaleur rayonnée est simplement proportionnelle au temps, $q = \lambda t$.

2) D'autres portions, telles que EE' , correspondent à une transformation invariante (transition, eutexie, transformation allotropique). Ce sont les paliers horizontaux, dont la mesure exacte sert de base à la méthode d'analyse thermique.

3) Enfin les branches telles que ME représentent la cristallisation progressive d'un liquide, ou la transformation graduelle d'un mélange de cristaux mixtes. Ces branches ne sont pas rectilignes, l'expérience le montre suffisamment. Elles se déforment graduellement, quand varie la composition du mélange étudié, et il serait intéressant de déterminer la forme correcte de ces courbes et d'étudier la loi de leur déformation.

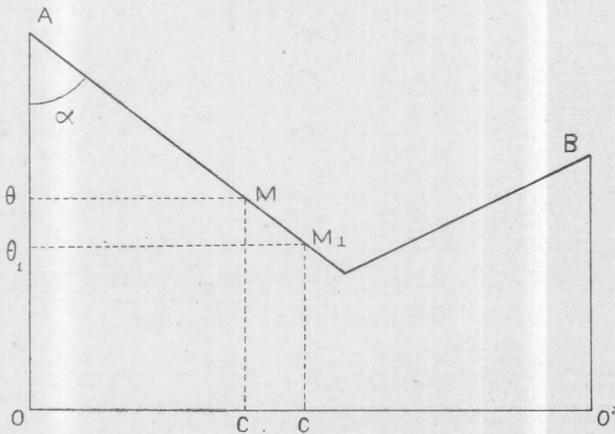
C'est cette étude, que l'on n'avait pas entreprise jusqu'à présent, qui fait l'objet de ce mémoire. On verra que les résultats trouvés sont intéressants en ce qu'ils rendent compte d'une manière très nette et très simple de nombreuses particularités expérimentales.

Le problème se divise naturellement en deux, suivant que durant la solidification graduelle représentée par la branche ME :

- 1° Il se dépose des cristaux purs ;
- 2° Il se dépose des cristaux mixtes.

I. CAS DES CRISTAUX PURS

Supposons-nous placés dans le cas le plus simple où les composants A et B ne sont pas miscibles à l'état solide et ne forment pas de combi-



naison. Considérons le diagramme représentant l'équilibre thermique en fonction de la concentration moléculaire. Il se compose de deux branches AE, EB se coupant au point eutectique E. Nous ferons les hypothèses suivantes qui, sans être absolument rigoureuses, se rapprochent néanmoins beaucoup de la réalité :

a) La branche AE du liquidus, lieu des points de solidification du constituant A, est une droite (ce qui revient à dire que l'abaissement cryoscopique est proportionnel à la concentration moléculaire) ;

b) La chaleur spécifique de la phase liquide se calcule par la méthode des mélanges à partir des chaleurs spécifiques m_1 et m_2 des deux constituants A et B à l'état liquide ;

c) La quantité de chaleur L dégagée par la solidification de A à par-

tir du mélange liquide est indépendante de la composition de ce mélange (en d'autres termes, la chaleur de dilution est nulle).

Considérons un mélange liquide de concentration c renfermant $1 - c$ molécules de A et c molécules de B. Il commencera de cristalliser à une température θ correspondant au point M du liquidus. A la température θ_1 , il se sera déposé s molécules de A, et la concentration du liquide sera devenue c_1 , le point représentatif étant venu en M_1 .

On a par définition :

$$(1) \quad (1 - s) c_1 = c.$$

D'autre part

$$c_1 - c = (\theta - \theta_1) \operatorname{tg} \alpha$$

ou, en posant $\theta - \theta_1 = y$ et $\operatorname{tg} \alpha = k$

$$(2) \quad c_1 - c = ky.$$

Des égalités (1) et (2) on tire

$$s = \frac{ky}{ky + c}.$$

Pour représenter la courbe de refroidissement cherchée, nous prendrons comme origine M le point de solidification commençante; nous porterons en abscisses le temps t et en ordonnées, de haut en bas, les différences $\theta - \theta_1 = y$.

La quantité de chaleur dq rayonnée pendant le temps dt pour une chute de température dy se compose :

De la chaleur perdue par le liquide

$$(1 - s) [(1 - c_1) m_1 + c_1 m_2] dy;$$

de la chaleur perdue par la partie déjà solidifiée

$$sm'_1 dy,$$

en désignant par m'_1 la chaleur spécifique des cristaux A.

Enfin, de la chaleur dégagée par la solidification, Lds .

On a donc :

$$dq = (1 - s) [(1 - c_1) m_1 + c_1 m_2] dy + sm'_1 dy + Lds = \lambda dt$$

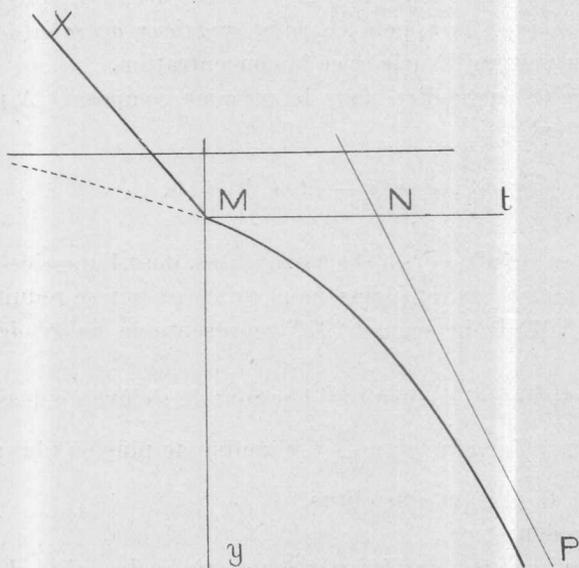
ou, en remplaçant s et e_1 par leurs valeurs en fonction de e et y , et réduisant :

$$\lambda dt = \frac{cm_1 + km'_1 y}{ky + e} dy + c(m_2 - m_1) dy + kcL \frac{dy}{(ky + e)^2}$$

ce que l'on peut écrire

$$(3) \quad \lambda dt = [m'_1 + c(m_2 - m_1)] dy + c(m_1 - m'_1) \frac{dy}{ky + e} + kcL \frac{dy}{(ky + e)^2}.$$

Telle est l'équation différentielle de la courbe cherchée. Cette équation se simplifie si l'on suppose $m_1 = m'_1$, ce qui est toujours approximati-



vement vrai, la chaleur spécifique d'un corps variant très peu au moment de la fusion; et $m_2 = m_1$, hypothèse très sensiblement vérifiée quand les constituants A et B sont des corps simples et surtout des métaux, en vertu de la loi de Dulong et Petit.

Dans ce cas il reste

$$\lambda dt = m_1 dy + kcL \frac{dy}{(ky + e)^2}.$$

D'où, en intégrant et exprimant que la courbe passe par l'origine :

$$(4) \quad \lambda t = m_1 y - \frac{cL}{ky + e} + L$$

c'est-à-dire

$$(4') \quad (m_1 y - \lambda t + L)(ky + c) = cL.$$

On reconnaît l'équation d'une hyperbole ayant pour asymptotes les droites $m_1 y - \lambda t + L = 0$, et $ky + c = 0$, dont la première est une droite fixe NP et dont la seconde est une horizontale variable avec c , parallèle à Mt.

Seule la portion de l'hyperbole située au-dessous de l'origine répond à la question. Au-dessus du point M, la courbe de refroidissement doit représenter le rayonnement du mélange liquide de chaleur spécifique m_1 , c'est donc la droite XM d'équation $m_1 y - \lambda t = 0$, droite parallèle à l'asymptote NP. L'angle de cette droite et l'hyperbole au point M est ce que l'on appelle le *point anguleux de solidification commençante*; on voit qu'il varie avec la concentration.

Quand $c = 0$, c'est-à-dire pour le premier composant A pur, l'équation (4') devient

$$y(m_1 y - \lambda t + L) = 0.$$

L'hyperbole se réduit alors à ses asymptotes, dont l'une s'est confondue avec Mt. La courbe de refroidissement du corps pur se réduit donc à la ligne brisée XMNP. Le segment MN représente le *palier de solidification*.

Quand c augmente, l'asymptote horizontale s'élève au-dessus de Mt, et la tangente à l'origine $y = \frac{c\lambda}{kL} t$, s'incline de plus en plus; l'angle M devient donc de plus en plus obtus.

On voit en définitive :

1° Que l'on passe par une déformation continue du palier de solidification du composant A pur au point anguleux de solidification commençante du mélange AB;

2° Que le point anguleux de solidification commençante devient de moins en moins net au fur et à mesure qu'augmente la concentration du corps B.

Une troisième remarque intéressante est relative à l'inclinaison du liquidus AE du diagramme thermique.

On sait en effet que les lois de la cryoscopie donnent :

$$\lg \alpha = k = 500 \frac{L}{T^2}$$

T étant la température absolue de solidification du corps A, ce qui re-

vient à dire que le liquidus se rapproche d'autant plus de la verticale que la chaleur de fusion L est plus faible.

Or la tangente au point M , à la branche hyperbolique de la courbe de refroidissement a pour équation

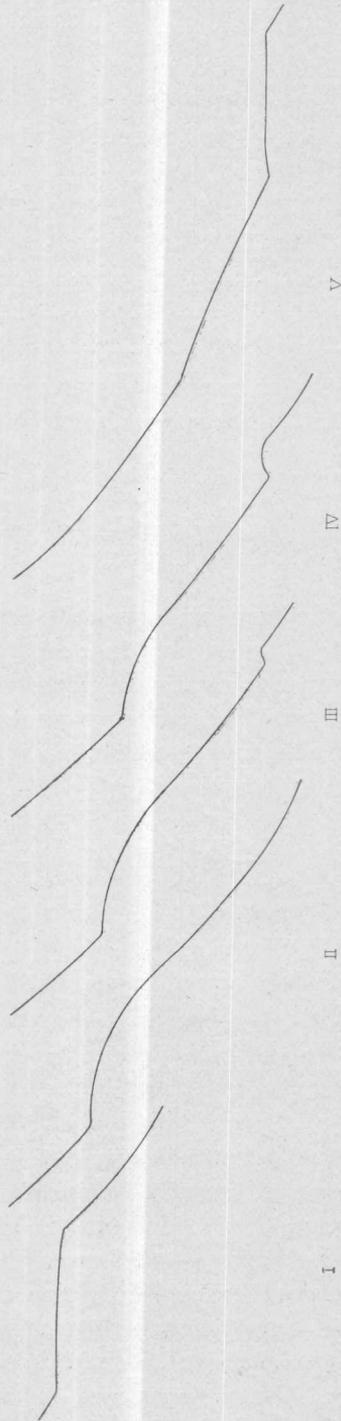
$$y = \frac{c\lambda}{kL} t = \frac{500 c\lambda}{k^2 T^2} t.$$

Donc, plus l'angle α est petit, plus la tangente en M est inclinée, pour une même concentration. D'ailleurs le palier de solidification MN du corps A pur a pour longueur $\frac{L}{\lambda} = \frac{kT^2}{500 \lambda}$; il est donc aussi proportionnel à k .

On voit par suite que *le point anguleux de solidification commençante est, à concentration égale, d'autant moins net que le liquidus du diagramme est plus incliné.*

Ces déductions se vérifient d'une manière remarquable sur les courbes de refroidissement obtenues par l'enregistrement photographique ¹ : on voit le palier de solidification du corps pur se déformer progressivement quand on ajoute des quantités croissantes du second constituant, et se transformer en un point anguleux de moins en moins prononcé.

Nous donnons ci-inclus les courbes de refroidissement des alliages $Pb Sn$:



¹ Voir pour la description du galvanomètre à enregistrement photographique de l'auteur, le *Bulletin de la Société chimique de France*, 4^e série, t. V, page 945.

I. Plomb pur II. Pb + 8 % Sn III. Pb + 13,5 % Sn IV. Pb + 20 % Sn V. Pb + 40 % Sn	}	obtenues avec cet appareil; elles vérifient, on le voit, très sensiblement les conclusions de ce mémoire, sauf pour la partie inférieure qui s'incline davantage, par suite de la température trop voisine de celle de l'air ambiant.
---	---	---

On constate également bien dans la pratique que les liquidus presque horizontaux correspondent à des points de solidification commençante extrêmement nets, tandis qu'il est fort difficile de déterminer les liquidus très inclinés, le point anguleux M devenant dans ce cas à peu près invisible dès que la concentration c augmente quelque peu.

Si l'on suppose maintenant que les chaleurs spécifiques des deux constituants m_1 et m_2 soient différentes, en admettant toujours $m_1 = m'_1$, l'équation (3) devient après intégration

$$(5) \quad \lambda t = [(1 - c) m_1 + c m_2] y - \frac{cL}{ky + c} + L.$$

On retrouve une hyperbole analogue à (4) mais dans laquelle l'asymptote NP n'est plus fixe : elle tourne autour du point fixe N quand la concentration c varie, en même temps d'ailleurs que la droite XM qui lui est parallèle, tourne autour du point M.

Enfin dans le cas où l'on suppose $m_1 = m_2 = m'_1$, on trouve en intégrant l'équation (3) :

$$\lambda t = [(1 - c) m_1 + c m_2] y - \frac{cL}{ky + c} + L + c(m_1 - m'_1) \log \left(1 + \frac{ky}{c} \right).$$

La courbe la plus générale s'obtient donc en ajoutant, pour chaque valeur de y , aux abscisses de l'hyperbole (4) celles de la courbe logarithmique

$$t = \frac{c}{\lambda} (m_1 - m'_1) \log \left(1 + \frac{ky}{c} \right)$$

qui admet même asymptote horizontale que l'hyperbole et présente, au voisinage du point M, une allure analogue. En sorte que les conclusions formulées précédemment ne sont pas sensiblement modifiées.

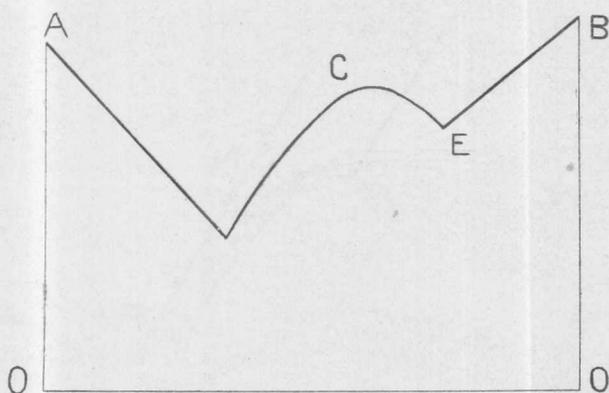
Remarques. — 1. Nous avons supposé dans ce qui précède que les mélanges successifs dont on étudiait le refroidissement contenaient en tout 1 molécule (ou le même nombre de molécules); et d'autre part nous avons admis que la quantité de chaleur rayonnée dans l'unité de temps était la même pour tous ces mélanges.

La première de ces conditions est également nécessaire si l'on veut

que les longueurs des paliers horizontaux qui représentent le dépôt du conglomérat eutectique varient suivant une fonction linéaire de la concentration (méthode de Tammann).

Mais en pratique elle est inconciliable avec la seconde condition qu'on ne peut réaliser d'une manière simple qu'en enfermant dans des creusets identiques des volumes égaux des différents mélanges. Les deux conditions ne pourraient être remplies simultanément que si les volumes moléculaires des deux constituants étaient les mêmes (et la contraction du mélange nulle).

On opérera donc pratiquement avec des volumes égaux, et il est facile de voir que la seule modification apportée aux combinaisons précé-



dentes sera d'admettre que la pente de la droite XM et de la parallèle NP varie progressivement avec c (ce qui était d'ailleurs déjà le cas pour $m_2 = m_1$).

2. La branche d'hyperbole caractérisant le dépôt des cristaux A ne se continue pas, bien entendu, indéfiniment au-dessous du point M. Elle s'arrête au palier horizontal EE' qui représente la prise en masse de l'eutectique, après lequel on trouvera une droite E'Y parallèle à XM, relative au refroidissement du système complètement solidifié.

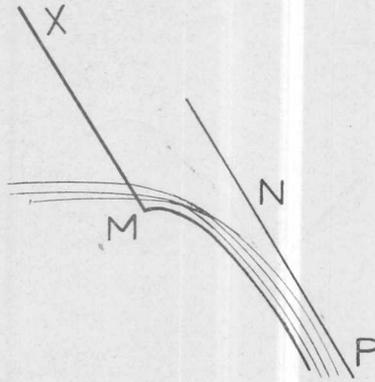
Généralisation. — Comme nous l'avons expliqué tout à l'heure, les phénomènes seront les mêmes toutes les fois qu'il se déposera, à partir d'un liquide homogène, des cristaux d'un constituant pur, qu'il s'agisse d'un des composants primitifs du système binaire ou d'une combinaison définie formée par ces composants.

Mais ceci suppose avant tout que le liquidus correspondant du diagramme d'équilibre est une ligne droite. Or cette hypothèse est inadmissible quand il s'agit d'une combinaison définie C des constituants du système, fusible sans décomposition. On sait en effet que dans ce cas le

liquidus présente un maximum à tangente horizontale. La courbe CE a donc une forme arrondie qu'il est impossible d'assimiler à une droite.

Sans vouloir résoudre complètement le problème dans ce cas, remarquons que le liquidus CE peut être considéré comme l'enveloppe de ses tangentes, c'est-à-dire de droites pour lesquelles la valeur de $\text{tg } \alpha = k$ diminue progressivement quand la concentration augmente.

Dès lors en se reportant à l'équation (4) on voit que la nouvelle courbe de refroidissement sera l'enveloppe d'une famille d'hyperboles ayant comme asymptote commune la droite NP, et comme seconde asymptote une droite horizontale $ky + c = 0$, s'élevant progressivement au-dessus



de Mt à mesure que la solidification se poursuit. La tangente au point M de solidification commençante aura toujours pour équation

$$y = \frac{c_k}{Lk} t,$$

en donnant à t la valeur qui correspond à la tangente du liquidus pour la concentration c du mélange considéré.

II. CAS DES CRISTAUX MIXTES

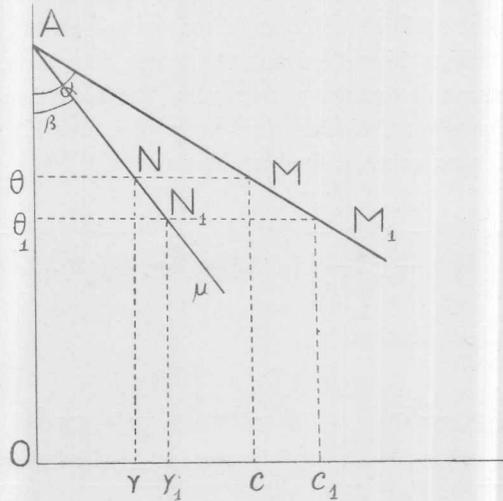
Dans ce cas, le diagramme d'équilibre du système comprendra deux lignes AM , A_p , la première, lieu des points de solidification commençante, ou *liquidus* ; la seconde, lieu des points de solidification complète, ou *solidus*.

Nous ferons les mêmes hypothèses que précédemment, et en particu-

lier nous admettrons que les lignes AM , $A\mu$, se confondent sensiblement avec des droites faisant avec la verticale les angles α et β .

La solidification d'un mélange de concentration moléculaire c commencera à se produire à la température θ correspondant au point M du liquidus. La concentration des cristaux qui se déposeront sera donnée par l'abscisse γ du point N du solidus.

La solidification continuant, la température s'abaisse et les compositions de la phase liquide et des cristaux se modifient d'une manière continue (bien entendu, nous supposons le refroidissement assez lent pour que les cristaux se maintiennent homogènes par diffusion).



A la température θ_1 , ces compositions sont devenues c_1 et γ_1 ; il s'est déposé s molécules de cristaux mixtes.

En posant

$$\operatorname{tg} \alpha = k \qquad \operatorname{tg} \beta = k'$$

on trouve

$$c_1 = ky + c \qquad \gamma = \frac{k'}{k} c \qquad \gamma = \frac{k}{k} (ky + c) \qquad s = \frac{k^2}{k - k'} \frac{y}{ky + c}$$

Pour un abaissement infiniment petit dy de la température à partir de θ_1 , la masse moléculaire des cristaux mixtes augmente de ds , et la composition de ces cristaux devient $\gamma_1 + d\gamma_1$; ils contiennent donc $(s + ds)(1 - \gamma_1 - d\gamma_1)$ molécules de A. Or les s molécules de cristaux de composition γ_1 contenaient, à la température θ_1 , $s(1 - \gamma_1)$ molécules

du même constituant A ; il s'est donc déposé, dans l'intervalle de température dy

$$(s + ds)(1 - \gamma_1 - d\gamma_1) - s(1 - \gamma_1) = ds(1 - \gamma_1) - sd\gamma_1$$

molécules de A ; on trouverait de même qu'il s'est déposé simultanément

$$(s + ds)(\gamma_1 + d\gamma_1) - s\gamma_1 = ds\gamma_1 + sd\gamma_1 \text{ molécules de B.}$$

Désignons par m_1 et m_2 les chaleurs spécifiques moléculaires de A et B à l'état liquide, par m'_1 et m'_2 les chaleurs spécifiques de ces mêmes constituants à l'état solide, par L_1 et L_2 leurs chaleurs de solidification. La quantité de chaleur dégagée durant le temps dt pour un refroidissement dy est la somme des chaleurs dégagées par le refroidissement de la phase liquide, par le refroidissement de la phase solide et par la solidification des cristaux mixtes. On aura donc :

$$dq = \lambda dt = (1 - s)[(1 - c_1)m_1 + c_1m_2]dy + s[(1 - \gamma_1)m'_1 + \gamma_1m'_2]dy + [ds(1 - \gamma_1) - sd\gamma_1]L_1 + [ds\gamma_1 + sd\gamma_1]L_2$$

ou, en effectuant les calculs :

$$\lambda dt = \frac{dy}{k - k'} \left[k'm_1 - km'_1 + c(k - k')(m_2 - m_1) + kk'(L_2 - L_1) + kk'(m'_2 - m_2 + m_1 - m'_1)y + \frac{kc(m_1 - m'_1)}{ky + c} + \frac{k^2cL_1}{(ky + c)^2} \right].$$

Nous prendrons encore comme origine des axes Mt et My le point M de solidification commençante.

1. Supposons comme précédemment $m_1 = m_2 = m'_1 = m'_2$. L'équation se simplifie et devient :

$$\lambda dt = \frac{dy}{k - k'} \left[(k - k')m_1 + kk'(L_2 - L_1) + \frac{k^2c}{(ky + c)^2}L_1 \right].$$

En intégrant, et exprimant que la courbe passe par l'origine, il vient :

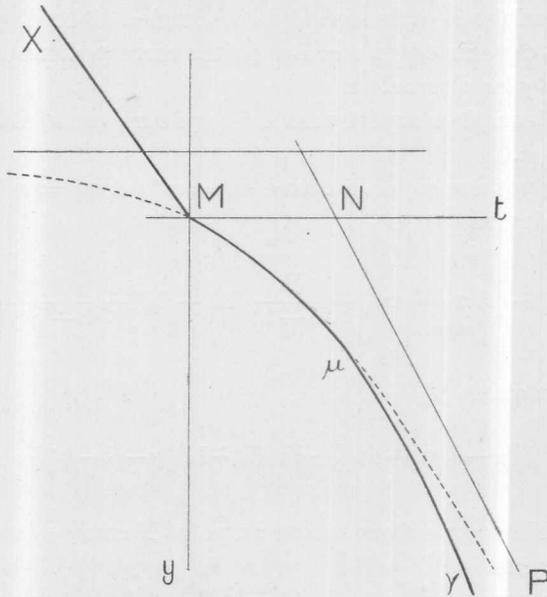
$$\lambda t = \frac{1}{k - k'} [(k - k')m_1 + kk'(L_2 - L_1)]y - \frac{kcL_1}{ky + c} + kL_1$$

ou bien

$$(7) \quad (ky + c) \{ [(k - k')m_1 + kk'(L_2 - L_1)]y - (k - k')\lambda t + kL_1 \} = kcL_1.$$

On reconnaît l'équation d'une hyperbole dont une des asymptotes NP est fixe et dont l'autre se déplace en restant parallèle à NP. La portion utile de cette courbe est limitée au point M par son intersection avec la droite XM d'équation $\lambda t - m_1 y = 0$, représentant le refroidissement du mélange liquide, et au point μ par sa rencontre avec la parallèle μY à MX, correspondant au refroidissement de la masse solidifiée. Les angles que font ces deux droites avec les tangentes à l'hyperbole aux points M et μ sont les *points anguleux de solidification commençante et de solidification complète*.

Si nous supposons un moment $L_2 = L_1$, on voit que l'asymptote fixe



NP est parallèle à MX. On retrouve dans ce cas une hyperbole tout à fait semblable à l'hyperbole (4) trouvée dans le cas des cristaux purs (p. 97) et conduisant aux remarques suivantes, dont les deux premières avaient déjà été énoncées à cet endroit :

a) Pour $c = 0$, l'hyperbole se réduit à ses asymptotes MN et NP. On passe donc par une déformation continue du palier de solidification du composant pur A au point anguleux de solidification commençante du mélange.

b) L'angle $XM\mu$ s'ouvre progressivement quand on fait croître la concentration c : Le point anguleux de solidification commençante devient de moins en moins net à mesure qu'augmente la concentration du corps B.

c) Enfin l'angle $Y\mu M$ est toujours plus ouvert que l'angle $XM\mu$. De sorte que le point de solidification complète est toujours moins visible que

le point de solidification commençante, la différence de netteté étant d'autant plus grande que le solidus s'éloigne davantage du liquidus.

Cette dernière remarque explique la difficulté que présente l'observation des points de solidification complète, qui sont presque toujours invisibles sur les courbes de refroidissement.

Mais en général $L_2 - L_1$ n'est pas nul. Si $L_2 > L_1$, on voit que l'asymptote fixe NP est *moins inclinée* que XM, ce qui a pour effet de rendre moins obtus les angles en M et μ , et par suite de rendre ces points plus facilement observables.

Si au contraire $L_2 < L_1$, l'asymptote NP est *plus inclinée* que XM. Les angles en M et μ s'ouvrent davantage, et l'on voit que, pour des valeurs convenables de c , le second de ces angles d'abord, puis le premier, peuvent devenir égaux à π . Les points correspondants ne sont alors *rigoureusement plus observables*.

Pour les valeurs de c supérieures à ces valeurs critiques, les angles deviennent $> \pi$.

2. Dans l'hypothèse $m_1 = m_2$, avec $m_1 = m'_1$ et $m_2 = m'_2$, l'équation différentielle devient

$$\lambda dt = dy \left[(1 - c) m_1 + c m_2 + \frac{k k'}{k - k'} (L_2 - L_1) + \frac{1}{k - k'} \frac{k^2 c L_1}{(k y + c)^2} \right].$$

D'où en intégrant

$$(k y + c) \{ [(k - k') [(1 - c) m_1 + c m_2] + k k' (L_2 - L_1)] y - (k - k') \lambda t + k L_1 \} = k c L_1.$$

L'asymptote NP tourne alors autour du point N comme dans l'équation 5
er cas.

3. Enfin, en supposant $m_1 = m'_1 = m_2 = m'_2$, on trouve par intégration de l'équation générale :

$$\begin{aligned} \lambda (k - k') t = & [k m'_1 - k' m_1 + c (k - k') (m_2 - m_1) + k k' (L_2 - L_1)] y - \frac{k c}{k y + c} L_1 - k L_1 \\ & + c (m_1 - m'_1) \log \left(1 + \frac{k y}{c} \right) \\ & + \frac{1}{2} k k' (m_2 - m_1 + m'_1 - m'_2) y^2. \end{aligned}$$

La courbe s'obtient donc en ajoutant successivement, pour chaque valeur de y , aux abscisses d'une hyperbole analogue à (8), les abscisses de la courbe logarithmique

$$t = \frac{c}{(k - k') \lambda} (m_1 - m'_1) \log \left(1 + \frac{ky}{c} \right)$$

et celles de la parabole

$$t = \frac{1}{2\lambda} \frac{kk'}{k - k'} (m_2 - m_1 + m'_1 - m'_2) y^2,$$

ce qui ne change pas sensiblement l'allure de l'hyperbole.

On raisonnerait comme dans le premier cas pour étudier la déformation subie par ces courbes quand le liquidus et le solidus du diagramme d'équilibre ne présentent plus la forme rectiligne.

Paris, 15 juin 1910.