

DIAGRAMME DE PHASES ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME CADMIUM—PLOMB

LOUIS SCHUFFENECKER, DANIEL BALESDENT et JACQUES HOURIEZ

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Appliquée, Ecole Nationale Supérieure
des Industries Chimiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (France)*

(Reçu le 8 novembre 1979)

ABSTRACT

A solid–liquid phase equilibrium diagram of cadmium–lead has been obtained by thermal analysis. The eutectic point is observed at $T_E = 520.9 \pm 0.3$ K for the mole fraction of lead $x_{Pb} = 0.716 \pm 0.004$. The lack of solubility of lead in solid cadmium allows the calculation of the activity of cadmium along the liquidus curve for the mole fraction of lead $x_{Pb} < 0.716$. An exact thermodynamical calculation confirms the existence of a solid solution of cadmium in lead and allows the deformation of the phase limits. The maximum solubility of cadmium was obtained at the eutectic temperature and found to be $x_{Cd} = 0.055$.

RESUME

Nous avons déterminé avec précision le liquidus des solutions cadmium–plomb. Le point eutectique correspond à $T_E = 520,9 \pm 0,3$ K et $x_{Pb} = 0,716 \pm 0,004$. L'absence de solubilité du plomb dans le cadmium solide a permis de calculer l'activité du cadmium le long du liquidus dans le domaine de composition défini par $0 \leq x_{Pb} \leq 0,716$. Un calcul thermodynamique rigoureux confirme l'existence d'une solution solide de cadmium dans le plomb et permet de déterminer la limite de phase. Le maximum de solubilité du cadmium est obtenu à la température eutectique et correspond à $x_{Cd} = 0.055$.

INTRODUCTION

Le diagramme de phases des solutions cadmium–plomb est assez bien connu. Nous avons reproduit sur la Fig. 1 le diagramme publié par Hultgren

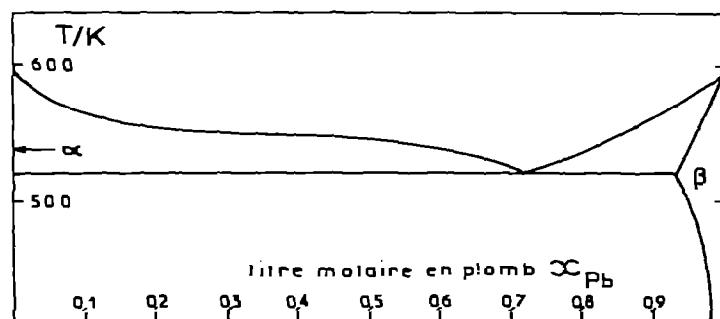


Fig. 1. Diagramme de phases des solutions cadmium–plomb, d'après Hultgren et al. [1].

et al. [1] d'après les données de Hansen et Anderko [2] et de Elliot [3].

L'examen de ce diagramme montre l'existence d'une solution solide de cadmium dans le plomb (β) tandis que la solubilité du plomb dans le cadmium est négligeable (α). Le point eutectique correspond environ à $x_{Pb} = 0,72$ et $T_E = 521$ K.

L'allure du liquidus suggère une tendance à la démixtion. Il résulte de ces observations que, lors de la solidification d'une solution dont la composition est telle que $x_{Pb} < 0,72$, il se dépose du cadmium solide pur.

L'équilibre des phases à la température T de solidification se traduit alors par l'égalité des potentiels chimiques du cadmium solide pur et du cadmium liquide en solution.

$$g_{Cd}(T, x_{Cd}, \text{solution}) = g_{Cd}(T, \text{solide pur}) \approx g_{Cd}^0(T, \text{solide pur standard}) \quad (1)$$

En prenant le cadmium liquide pur comme état de référence pour a_{Cd} , activité du cadmium en solution, on peut écrire

$$g_{Cd}(T, x_{Cd}, \text{solution}) = g_{Cd}^0(T, \text{liquide pur}) + RT \ln(a_{Cd}) \quad (2)$$

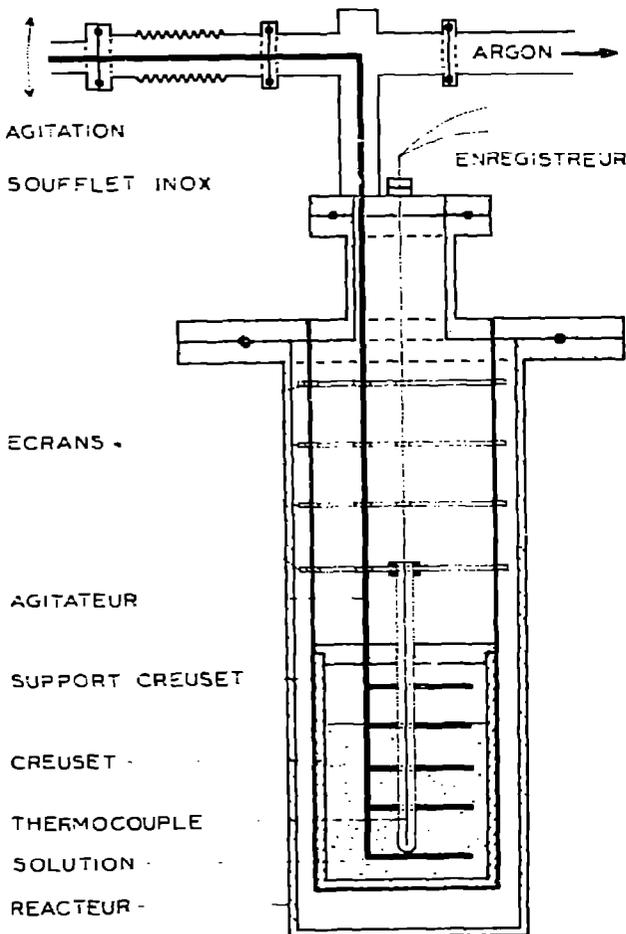


Fig. 2. Dispositif expérimental utilisé pour établir le diagramme de phases solide-liquide des solutions Pb/Cd.

Il en résulte

$$\ln(a_{\text{Cd}}) = -\frac{\Delta H_{\text{F}}^{\circ}(\text{Cd})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{F}}(\text{Cd})} \right) + \frac{1}{R} \int_{T_{\text{F}}}^T \Delta C_{\text{p}}^{\circ}(\text{Cd}) \frac{dT}{T} - \frac{1}{RT} \int_{T_{\text{F}}}^T \Delta C_{\text{p}}^{\circ}(\text{Cd}) dT \quad (3)$$

avec $\Delta H_{\text{F}}^{\circ}(\text{Cd})$ = enthalpie standard de fusion du cadmium à sa température de fusion; $T_{\text{F}}(\text{Cd})$ = température de fusion normale du cadmium; $\Delta C_{\text{p}}^{\circ}(\text{Cd}) = C_{\text{p}}^{\circ}(T, \text{Cd liquide pur}) - C_{\text{p}}^{\circ}(T, \text{Cd solide pur})$.

La relation (3) permet de calculer l'activité du cadmium le long de la courbe de solidification, en fonction de la température T .

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous avons réalisé un dispositif expérimental dérivé de celui de Cristol [4,5] et destiné à enregistrer la température d'une solution cadmium-plomb liquide au cours du refroidissement (Fig. 2). L'alliage à étudier est placé dans un creuset en acier inoxydable suspendu dans une enceinte étanche.

Des écrans placés au dessus du creuset limitent les fuites thermiques par rayonnement. L'ensemble est placé dans une atmosphère d'argon purifié. Un système d'agitation très efficace permet d'avoir une phase liquide homogène et isotherme. La température est mesurée à l'aide d'un couple platine-platine rhodié placé dans une gaine en acier inoxydable. Les contrôles et étalonnages du thermocouple sont effectués in situ, dans les conditions mêmes de l'expérience, à l'aide de la solidification de cadmium, de plomb et d'étain purs. Il est à noter que les différentes mesures ont eu lieu à des températures suffisamment basses pour que les indications du thermocouple aient été stables dans le temps. Les mesures de températures ont été faites à 0,25 K près, à l'aide d'un enregistreur potentiométrique.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons rassemblé les résultats des mesures dans le Tableau 1. Le diagramme obtenu (Fig. 3) est conforme aux déterminations antérieures citées par Hansen et Anderko [2] et Elliot [3] et plus particulièrement à celle de Schürmann [6]. Chaque courbe de refroidissement enregistrée nous fournit à la fois la température de solidification commençante et la température eutectique. Ceci nous permet de proposer pour le point eutectique: $T_{\text{E}} = 520,9 \pm 0,3 \text{ K}$ et $x_{\text{pb}} = 0,716 \pm 0,004$.

La température de solidification a été déterminée avec une incertitude maximale de 0,5 K ce qui conduit à des valeurs de a_{Cd} très précises. La principale source d'incertitude est alors liée à la qualité des données thermodynamiques nécessaires au calcul (1). Les valeurs de a_{Cd} figurant dans le Tableau 1 sont connues avec une précision de l'ordre de 0,5%.

TABLEAU 1

Détermination expérimentale du diagramme de phases solide—liquide des alliages cadmium—plomb

x_{Cd} , titre molaire du cadmium; T , température de solidification, en Kelvin; a_{Cd} , activité du cadmium liquide en solution; f_{Cd} , coefficient d'activité du cadmium liquide en solution.

| x_{Cd} | T (K) | a_{Cd} | f_{Cd} |
|----------|---------|----------|----------|
| 0,0000 | 600,50 | | |
| 0,0100 | 597,50 | | |
| 0,0200 | 593,60 | | |
| 0,0300 | 590,00 | | |
| 0,0500 | 582,10 | | |
| 0,1000 | 564,90 | | |
| 0,1500 | 549,10 | | |
| 0,2000 | 535,50 | | |
| 0,2500 | 525,80 | | |
| 0,2600 | 524,30 | | |
| 0,2700 | 522,60 | | |
| 0,2800 | 521,30 | | |
| 0,2900 | 522,80 | 0,843 | 2,908 |
| 0,3000 | 524,30 | 0,847 | 2,823 |
| 0,3100 | 526,40 | 0,852 | 2,747 |
| 0,3500 | 531,10 | 0,862 | 2,464 |
| 0,4000 | 536,80 | 0,875 | 2,188 |
| 0,4100 | 537,90 | 0,878 | 2,140 |
| 0,4500 | 540,40 | 0,883 | 1,963 |
| 0,5000 | 542,60 | 0,888 | 1,776 |
| 0,5500 | 544,70 | 0,893 | 1,623 |
| 0,6000 | 546,20 | 0,896 | 1,494 |
| 0,6500 | 547,60 | 0,899 | 1,384 |
| 0,7000 | 549,00 | 0,902 | 1,289 |
| 0,7500 | 551,20 | 0,907 | 1,210 |
| 0,8000 | 553,50 | 0,912 | 1,140 |
| 0,8500 | 557,10 | 0,920 | 1,083 |
| 0,9000 | 563,60 | 0,935 | 1,038 |
| 0,9500 | 575,10 | 0,960 | 1,010 |
| 0,9700 | 581,20 | 0,973 | 1,003 |
| 0,9800 | 584,70 | 0,980 | 1,000 |
| 0,9900 | 588,70 | 0,989 | 0,999 |
| 1,0000 | 594,00 | 1,000 | 1,000 |

ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE DE CADMIUM DANS LE PLOMB

Le long de la courbe de solidification des solutions correspondant à $x_{Pb} > 0,716$, l'équilibre entre les solution liquides et solides, respectivement de titre molaire en plomb, x_{Pb} et y_{Pb} , se traduit par

$$g_{Pb}(T, x_{Pb}, \text{liquide}) = g_{Pb}(T, y_{Pb}, \text{solide})$$

$g_{Pb}(T, x_{Pb})$ est le potentiel chimique du plomb dans la solution liquide de titre molaire x_{Pb} ; $g_{Pb}(T, y_{Pb})$ est le potentiel chimique du plomb dans la solution solide de titre molaire y_{Pb} qui est en équilibre avec la phase liquide; T est la température de solidification.

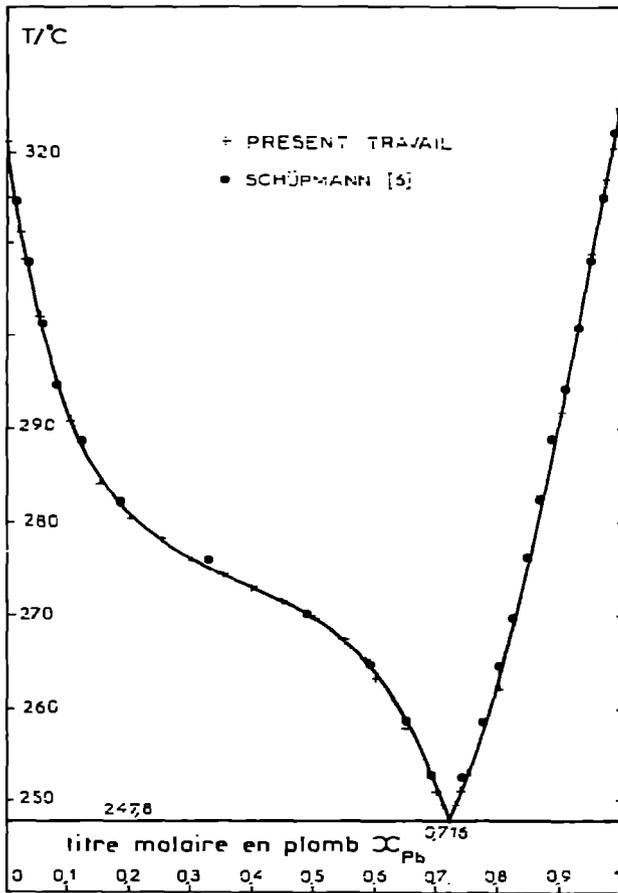


Fig. 3. Diagramme de phases solide—liquide des solutions Pb—Cd.

On obtient la relation (4) qui est à rapprocher de la relation (3)

$$\ln \frac{a_{Pb}(x_{Pb}, \text{liquide})}{a_{Pb}(y_{Pb}, \text{solide})} = - \frac{\Delta H_F^0(Pb)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F(Pb)} \right) + \frac{1}{R} \int_{T_F}^T \Delta C_p^0(Pb) \frac{dT}{T} - \frac{1}{RT} \int_{T_F}^T \Delta C_p^0(Pb) dT \quad (4)$$

avec $\Delta H_F^0(Pb)$ = enthalpie standard de fusion du plomb pur; $T_F(Pb)$ = température de fusion du plomb, en Kelvin; $\Delta C_p^0(Pb) = C_p^0(T, Pb \text{ liquide pur}) - C_p^0(T, Pb \text{ solide pur})$; $a_{Pb}(x_{Pb}, \text{liquide})$ = activité du plomb dans la solution liquide à la température T et de titre molaire x_{Pb} ; $a_{Pb}(y_{Pb}, \text{solide})$ = activité du plomb dans la solution solide à la température T et de titre molaire y_{Pb} .

La relation (4) associée à la connaissance précise de la courbe de solidification (T, x_{Pb}) nous permet de calculer en chaque point la valeur du rapport

$$z = \frac{a_{Pb}(x_{Pb}, \text{liquide})}{a_{Pb}(y_{Pb}, \text{solide})} \quad (\text{Tableau 2}) \quad (5)$$

TABLEAU 2

Calcul de la limite de phase de la solution solide du cadmium dans le plomb

| T (K) | x_{Pb} | $z = \frac{a_{Pb}(x_{Pb} \text{ liquide})}{a_{Pb}(y_{Pb} \text{ solide})}$ | $a_{Pb}(x_{Pb} \text{ liquide})$ | $a_{Pb}(y_{Pb} \text{ solide}) = y_{Pb}$ | y_{Cd} |
|---------|----------|--|----------------------------------|--|----------|
| 597,5 | 0,99 | 0,99503 | 0,990 | 0,995 | 0,005 |
| 593,6 | 0,98 | 0,98874 | 0,981 | 0,981 | 0,008 |
| 590,0 | 0,97 | 0,98291 | 0,971 | 0,988 | 0,012 |
| 582,1 | 0,95 | 0,96999 | 0,954 | 0,984 | 0,016 |
| 564,9 | 0,90 | 0,94139 | 0,915 | 0,972 | 0,028 |
| 549,1 | 0,85 | 0,91450 | 0,882 | 0,964 | 0,036 |
| 535,5 | 0,80 | 0,89089 | 0,853 | 0,958 | 0,042 |
| 525,8 | 0,75 | 0,87380 | 0,830 | 0,950 | 0,050 |
| 524,3 | 0,74 | 0,87114 | 0,826 | 0,948 | 0,052 |
| 522,6 | 0,73 | 0,86811 | 0,822 | 0,947 | 0,053 |
| 521,3 | 0,72 | 0,86578 | 0,819 | 0,945 | 0,055 |

Une étude détaillée des propriétés thermodynamiques des solutions liquides cadmium—plomb que nous avons effectuée par ailleurs, nous a fourni des expressions analytiques précises pour décrire ces propriétés en fonction de la température et de la composition du liquide [7,8].

En particulier les enthalpies et entropies molaires partielles d'excès du plomb sont données par les relations (6) et (7)

$$h_{Pb}^E (\text{J mole}^{-1}) = 4,184 (2\,552 - 7\,042 x_{Cd} + 25\,265 x_{Cd}^2 - 35\,325 x_{Cd}^3 + 18\,291 x_{Cd}^4) x_{Cd}^2 \quad (6)$$

$$s_{Pb}^E (\text{J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}) = 4,184 (0,4587 - 2,480 x_{Cd} + 13,418 x_{Cd}^2 - 23,217 x_{Cd}^3 + 13,290 x_{Cd}^4) x_{Cd}^2 \quad (7)$$

Nous avons pu ainsi calculer les valeurs de l'activité $a_{Pb}(x_{Pb}, \text{ liquide})$, le long de la courbe de solidification (Tableau 2), ce qui avec la valeur de z donnée précédemment conduit, grâce à (5) à la valeur de $a_{Pb}(y_{Pb}, \text{ solide})$ donnée dans la dernière colonne du Tableau 2. On constate que $a_{Pb}(y_{Pb}, \text{ solide}) < 1$, ce qui traduit le fait que le plomb ne se dépose pas à l'état pur. Les activités du plomb ne sont cependant pas très éloignées de 1, ce qui montre que la solution solide reste diluée en cadmium.

Dès lors, la loi de Raoult, appliquée à la solution solide diluée en cadmium nous permet d'affirmer que le coefficient d'activité du Plomb est très proche de un, si bien que l'on peut écrire

$$a_{Pb}(y_{Pb} \text{ solide}) = y_{Pb}$$

Cette relation nous fournit alors les valeurs de y_{Pb} , d'où la solubilité maximale $y_{Cd} = 1 - y_{Pb}$ du cadmium, dans le plomb solide, en fonction de la température T (Tableau 2 et Fig. 4).

Schürmann [6], à partir d'une détermination expérimentale du liquidus, a

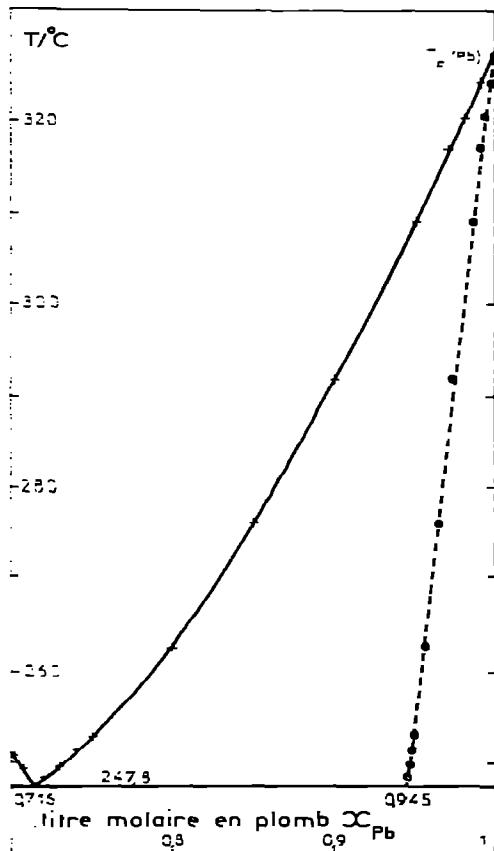


Fig. 4. Limite de solubilité du cadmium dans le plomb solide.

effectué un calcul analogue au nôtre mais en utilisant des données calorimétriques [13] que nous avons été amenés à rejeter [7]. Il obtient un maximum de solubilité pour $y_{Pb} = 0,938$ et $T = 533$ K, alors qu'à la température eutectique (521 K) il trouve $y_{Pb} = 0,941$.

Nos résultats, en revanche, montrent que la limite de phase est sensiblement linéaire, justifiant ainsi l'hypothèse de travail de Dobovisek et Pretnar [9]. Le maximum de solubilité est donc obtenu à la température eutectique et correspond à $y_{Pb} = 0,945$. Cette valeur est en bon accord avec celles proposées par Jenckel et Mäder [10] ($y_{Pb} = 0,944$), Rollason et Hysel [11] ($y_{Pb} = 0,941$), et Larikov et Yurchenko [12] ($y_{Pb} = 0,941$).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Hultgren, R.L. Orr, Ph.D. Anderson et K.K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, Wiley, New York, 1963; et Supplement to Selected Values, 1966.
- 2 M. Hansen et K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 2ième edn., MacGraw Hill, 1958.
- 3 R.P. Elliott, Constitution of Binary Alloys 1er Suppl., MacGraw Hill, 1965.

- 4 B. Cristol, Thèse d'Etat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, C.N.R.S. No. 12 679 (1976).
- 5 B. Cristol, *Thermochim. Acta*, 23 (1978) 337.
- 6 E. Schürmann, *Arch. Eisenhuettenwes*, 30 (1959) 103.
- 7 L. Schuffenecker, Thèse d'Etat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, C.N.R.S. No. A.O. 12 887 (1976).
- 8 L. Schuffenecker, D. Balesdent et J. Houriez, *J. Chem. Thermodyn.*, (1980) à paraître.
- 9 B. Dobovisek et B. Pretnar, *Rud. Metal. Zb.*, (1961) 319.
- 10 E. Jenckel et H. Mäder, *Metallwirtsch.*, 16 (1937) 499.
- 11 E.C. Rollason et V.B. Hysel, *J. Inst. Met.*, 63 (1938) 191.
- 12 Larikov et Yurchenko, *Ukr. Fiz. Zh.*, 9 (1964) 1345.
- 13 W. Oelsen et E. Schürmann, *Arch. Eisenhuettenwes.*, 27 (1956) 487.