

REPUBLIQUE ALGERIEN DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université El-Hadj Lakhdar-BATNA-



MEMOIRE

Présenté au département des sciences de la matière  
Faculté des sciences

Pour obtenir le diplôme de  
magistère en physique  
Option : physique des matériaux

Par  
ZEMMOURI SALIMA

THEME

---

---

*Etude d'une variété de solutions solides binaires  
traitées par la méthode des sous réseaux de Hillert.*

---

---

Soutenue le : 31/05/2012

Devant le jury :

Président :	A. BALGACEM-BOUZIDA	Pr	U. Batna
Rapporteur :	Y. DJABALLAH	M.C. A	U. Batna
Examineur :	F. BOUHARKAT	Pr	U. Batna
	E. BELBACHA	Pr	U. Batna
	S. BENALIA	M.C.A	U.Tissimsilt

# *Dédicace*

*« Les oeuvres de l'esprit, de la science et du savoir doivent être au service de l'humanité pour rendre la vie plus simple et plus belle, et non à l'enrichissement de quelques individus »*

*Nikola Tesla (1856-1943)*

*ÿ*

*ÿ*

*ÿ*

*ÿ*

*ÿ*

*ÿ*

*N A mes parents*

*Ñ A mes sœurs*

*Ñ A mes frères*

*Y A toute ma famille*

## REMERCIEMENT

*Tous d'abord je remercie le bon DIEU le tout puissant.*

*Je tiens à remercier très vivement Monsieur Djaballah Yassine maître de conférence à l'université de Batna, je lui suis gré de m'avoir orientée, suivie et dirigée dans mon travail, tout mon profond respect pour son aide ses précieuses orientations et ses remarques pertinentes.*

*Je remercie également Monsieur Belgacem Bouzida Aissa, professeur à l'université de Batna, qui ma fait l'honneur de s'intéresser à ce travail proposé, et de présider le jury.*

*Je n'oublie surtout pas monsieur Belbacha El-Djemai, professeur à l'université de Batna, pour ses encouragements, son intérêt pour mon sujet et de faire partie du jury.*

*Ma profonde reconnaissance va ensuite envers, Madame Bouharkat Fouzia, Professeur à l'université de Batna, qui m'a aidé et qui m'a souvent encouragé et conseillé avec beaucoup d'efficacité. Je la remercie encore une fois pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa bonne humeur quotidienne. Qu'il trouve ici l'expression de ma haute gratitude et mon profond respect. Je lui adresse également mes vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements vont également à monsieur Salah Benalia, maître de conférence au centre universitaire de Tissemsilt, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.*

*Je tiens cependant à remercier tout particulièrement Amel Naceur professeur à l'université de Biskra pour son aide inestimable. La bonne maîtrise des diagrammes de phases n'a été possible que grâce à son soutien, ses remarques et conseils précieux. Je la remercie également de m'avoir redonné du courage à chaque fois que j'en avais besoin. Bonne continuation Amel.*

*Enfin un grand merci à ma famille et à tous mes amis qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce mémoire.*

<b>Introduction Générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## Chapitre I

### ALLIAGE ET DIAGRAMME DE PHASES

<b>I-1-Alliage</b> .....	3
I-1-1- Alliage homogène.....	3
I-1-2- Alliage hétérogène.....	4
<b>I-2- La phase</b> .....	4
I-2-1- Homogénéité de la composition .....	4
I-2-2- Structure d'une phase.....	5
I-2-3- Aspect densité ou masse volumique d'une phase.....	5
<b>I-3-Les Solutions Solides</b> .....	6
I-3-1-Les Solutions Solides Primaires.....	6
I-3-2-Les Solutions Solides d'Insertion (ou Interstitielles).....	7
I-3-3-Les Solutions Solides de Substitution.....	7
I-3-4-Les Solutions solides intermédiaires.....	8
<b>I-3-4-1- solutions ordonnées et désordonnées</b> .....	9
<b>I-3-4-2-composés intermétalliques ordonnés (Composés Définis)</b> .....	10
<b>I-4- Structures et dénominations des phases métalliques</b> .....	10
I-4-1-Groupe d'espace.....	11
I-4-2-Notation Pearson.....	12
<b>I-5- Les Diagrammes de Phases binaire</b> .....	12
I-5-1-Règle de phase de Gibbs.....	13
I-5-2- systèmes binaires isomorphes .....	14
I-5-3-Systèmes binaires eutectiques.....	15
I-5-4-Systèmes binaires péritectique.....	16
I-5-5-Systèmes binaires présentant des phases intermédiaires.....	17
<b>I-5-5-1-Formation de composés intermédiaires définis <math>A_mB_n</math></b> .....	17
<b>I-5-5-2-Diagramme binaire avec solution solide secondaire</b> .....	19
I-5-6-Systèmes binaires présentant une miscibilité partielle à l'état liquide.....	19
<b>I-5-7- Ensemble des équilibres triphasés</b> .....	21

## Chapitre II

### LES BASES THERMODYNAMIQUES DES DIAGRAMMES DE PHASES

<i>II-1- Introduction</i> .....	22
<i>II-2- Premier principe de la thermodynamique</i> .....	22
<i>II-3-Deuxième principe de la thermodynamique</i> .....	23
<i>II-4-Troisième principe de la thermodynamique</i> .....	23
<i>II-5-Potentielle chimique</i> .....	24
<i>II-6-L'activité</i> .....	25
<i>II-7-Théorème d'Euler</i> .....	26
<i>II-8-Relation Gibbs- Duhem</i> .....	26
<i>II-9- Relation de Gibbs- Helmholtz</i> .....	27
<i>II-10-L'énergie de Gibbs molaire et le potentiel chimique</i> .....	27
<i>II-11-Critères d'équilibres</i> .....	28
<i>II-12-Stabilité d'une phase</i> .....	28
<i>II-13- Construction de la tangente commune et le potentiel chimique</i> .....	30
<i>II-14- Détermination des courbes de solidus, liquidus et solvus</i> .....	30
<i>II-14-1-La miscibilité totale de A et B</i> .....	31
<i>II-14-2- Gap de miscibilité dans l'état solide</i> .....	31
<i>II-14-3-Le point eutectique sans isomorphes</i> .....	32
<i>II-14-4-Le point eutectique dans le cas isomorphe</i> .....	32
<i>II-15- Présentation de la méthode CALPHAD</i> .....	35
<i>II-16- Description thermodynamique de phases d'un diagramme d'équilibre</i> .....	37
<i>II-16-1-Les éléments purs</i> .....	37
<i>II-16-2- phases stœchiométriques (Composés définis)</i> .....	38
<i>II-16-3-phase étendu (Modèle polynomial)</i> .....	38
<i>II-16-4-Phases intermédiaires</i> .....	40

## Chapitre III

### LE MODELE DES SOUS-RESEAUX

<b>III-1-Introduction</b> .....	42
<b>III-2- modèle à plusieurs sous-réseau</b> .....	43
<b>III-2-1-Définition de fraction de site</b> .....	43
<b>III-2-2- L'entropie idéal de mélange</b> .....	45
<b>III-3- Modèle à deux sous-résau</b> .....	46
<b>III-3-1- L'enthalpie libre molaire</b> .....	46
<b>III-3-1-1- L'enthalpie libre de référence de Gibbs</b> .....	47
<b>III-3-1-2- L'enthalpie libre idéal de mélange de Gibbs</b> .....	48
<b>III-3-1-3- L'enthalpie libre d'excès de mélange de Gibbs</b> .....	48
<b>III-3-1-4-La relation entre l'enthalpie atomique et celle de site</b> .....	49
<b>III-3-2-Cas particuliers</b> .....	49
<b>III-3-2-1-Cas d'une solution</b> .....	49
<b>III-3-2-2-Cas d'un composé défini</b> .....	49
<b>III-3-2-3- Modèle à deux sous-réseaux identiques pour un système binaire</b> .....	50
<b>III-3-2-4-modèle à deux sous-réseau non- identique pour un système ternaire</b> .....	52
<b>III-3-2-5- modèle à deux sous-réseau non- identique pour un système binaire</b> .....	53
<b>III-3-2-6- modèle à deux sous-réseaux présentant du lacune pour un système binaire</b> .....	54
<b>III-4-généralisation du modèle CEF</b> .....	55
<b>III-5-La transformation ordre <math>\leftrightarrow</math> désordre</b> .....	56
<b>III-6- Modélisation de la réaction ordre-désordre</b> .....	57
<b>III-7-Modélisation de l'ordre à courte distance</b> .....	58
<b>III-8-Application du modèle aux différentes phases</b> .....	59
<b>III-8-1- Modélisation des phases de structure B2</b> .....	59
<b>III-8-2- Modélisation de la phase S et C</b> .....	61
<b>III-8-3- Modélisation de la phase AB<sub>2</sub> (phases de laves)</b> .....	62
<b>III-8-4 -modélisation de la phase CFC ( L12, A1, L10)</b> .....	65
<b>III-9 -conclusion</b> .....	71

## Chapitre IV

### ETUDE DES SYSTEME BINAIRE PAR LA METHODE DES SOUS-RESEAUX

<i>IV-1- introduction</i> .....	74
<i>IV-2-Présentation du programme BATNABIN</i> .....	74
<i>IV -3- Méthode de calcul</i> .....	75
<i>IV-4-Présentation du programme PANDAT</i> .....	75
<i>IV-5-Etude du système Cobalt-Antimoine</i> .....	76
<i>IV-5-1-Les données expérimentales</i> .....	76
<i>IV-5-2-Resultats et discussion</i> .....	78
<i>IV-6-Etude du système Cadmium-Antimoine:</i> .....	85
<i>IV-6-1-Les données experimentales</i> .....	85
<i>IV-6-2- Resultats et discussion</i> .....	84
<i>Conclusion générale</i> .....	90
<i>Bibliographie</i> .....	92
<i>Annexe</i> .....	96

**INTRODUCTION**

**GENERALE**

## **Introduction générale**

Les métaux purs sont très rarement utilisés dans les constructions industrielles car ils présentent souvent des caractéristiques mécaniques très limitées, et la plupart des matériaux de construction sont constitués de différents éléments. Lorsque ces éléments ne sont que partiellement miscibles, le matériau est constitué de plusieurs phase de structures cristallines et de compositions différentes. Il en résulte une influence très importante sur les caractéristiques mécaniques du matériau et son comportement.

L'étude de la microstructure du matériau consiste à déterminer la nature des différentes phases en présence, leurs proportions et leurs constitutions. Cette analyse se fait à partir des diagrammes d'équilibres de phases qui traduisent les états d'équilibre entre les différentes phases. Le diagramme de phases d'un mélange est illustration graphique des conditions de température, de pression et de composition aux quelles les différentes phases de ce mélange sont thermodynamiquement stables. Il se caractérise par : le nombre de phase, le nombre de constituants et le degré de liberté.

Les diagrammes de phases présentent souvent des phases liquides, solides primaires, des composés définis et des phases intermédiaires non-stoechiométriques. Pour calculer un diagramme de phase il est indispensable de modéliser ces différents types de phases par différents modèles existant dans la littérature. Notamment, les polynômes de Redlich-Kister sont souvent utilisés pour la modélisation de l'enthalpie d'excès des solutions solides désordonnées primaire. Mais les phases intermédiaires ordonnées considérées pendant longtemps comme stoechiométriques dans un but de simplifier leurs traitements sont aujourd'hui modélisés par la méthode des sous-réseaux régulières de Hillert et Staffanson (1997) initialement développé pour les solutions salines par Temekin. Son formalisme très général permet de prendre également en compte les solutions interstitielles et lacunes et s'applique pratiquement à tous les types de solutions intermédiaires non-stoechiométriques [1,2]

L'idée générale du modèle est venue de la représentation des solutions de sels pour les quels les constituants sont soit des anions, soit des cations qui ne se permutent qu'entre ion de même signes, c'est le modèle de Temekin. Il a été supposé que dans un cristal ionique ils existent deux sous réseaux. L'entropie configurationnelle à été décrite séparément pour les

cations et anions. Plus tard le modèle à été utilisé pour les systèmes métalliques par Hillert et il a été adapté pour les sous réseaux multiples par Sundman et Agren [3,4].

Dans le cadre des systèmes métalliques, l'hypothèse de plusieurs sous réseaux n'a aucun sens physique. Les termes plus corrects et utilisés actuellement sont Sublattice Formalism ou Compound Energy Formalism (*CEF*). Ce dernier a été appliqué à la modélisation d'une grande variété de phases et des méthodes ont été développées pour traiter différentes situations. [5]

Notre travail comporte les parties suivantes :

- Ø Dans le premier chapitre on présente un rappel bibliographique sur les alliages et différents types de diagrammes de phases.
- Ø Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des bases thermodynamique des diagrammes de phases ainsi que la méthode d'optimisation et d'établissement des diagrammes de phases connue sous le nom CALPHAD qui se base sur la minimisation des enthalpies libre. Les différents modèles utilisés dans le calcul ont été également présentés.
- Ø Le troisième chapitre est une étude détaillée sur le modèle des sous-réseaux. Après une présentation générale de ce modèle avec les cas particuliers, on donne les formules des enthalpies libres d'excès pour chaque structure possible des phases intermédiaires.
- Ø Dans le dernier chapitre on a optimisé deux systèmes binaires (Co-Sb) (Cd-Sb) en utilisant deux code de calcul BATNABIN et PANDAT [6].

### I-1-Alliage

Un alliage est une combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments chimiques.

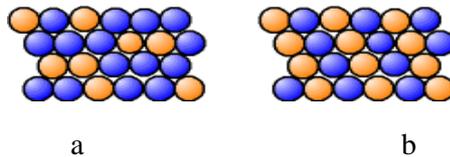
Un métal pur a des caractéristiques mécaniques relativement faibles. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de « durcir » (augmenter les caractéristiques mécaniques). Également, ces ajouts permettent de modifier les caractéristiques chimiques des métaux (en particulier leur comportement à la corrosion) ou d'améliorer d'autres caractéristiques (facilité de mise en œuvre : coulabilité par exemple).

Le métal principal, la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base » ou « base ». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage » (ou d'addition) et les éléments non désirés sont appelés « impuretés ».

Les éléments d'alliages sont le plus souvent des métaux, mais peuvent également être d'autres éléments chimiques : le carbone dans l'acier ou la fonte, le silicium dans l'aluminium, ... etc.

#### I-1-1- Alliage homogène

Un alliage homogène peut être ordonné (les atomes de différentes natures suivent une alternance stricte) ou désordonné (les différents atomes occupent des places aléatoire (Fig- I-1)).



**Figure-I-1 :**  
(a) alliage désordonné                      (b) alliage ordonné

#### I-1-2- Alliage hétérogène

Lorsque la teneur en élément d'alliage augmente, on peut avoir formation de deux phases : une phase contenant peu d'éléments d'alliage, et une phase à forte teneur en éléments d'alliage (Fig-I-2).

Les cristallites à forte teneur sont appelées « précipités ». Les précipités sont souvent des alliages ordonnés, que l'on appelle « intermétalliques ». Les intermétalliques ainsi formés

sont parfois par la suite étudiés en tant qu'alliages propres, comme un nouveau matériau, et on essaie d'en produire en tant que tel et non plus en tant que précipités [7].

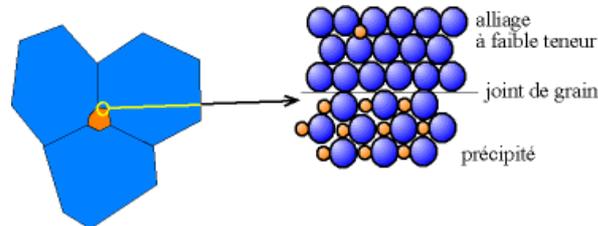


Figure- I-2 : Alliage hétérogène

## I-2- La phase

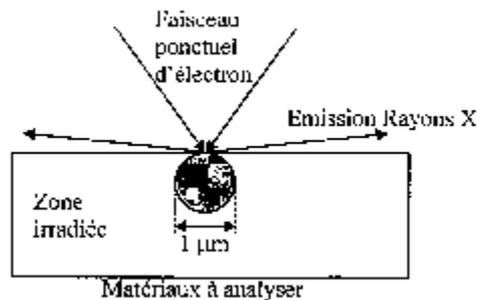
Pour définir l'idée actuelle attachée au concept de phases, trois critères doivent être pris en compte pour définir et identifier une phase à l'intérieur d'un système :

### I-2-1- Homogénéité de la composition :

Pour mesurer la concentration locale d'une phase, il faut procéder à la l'analyse chimique d'un certain prélèvement volumique de la substance. Il est certain qu'il faut préciser la valeur de ce volume de prélèvement si la définition d'homogénéité doit avoir un sens. En effet un volume de l'ordre de quelque Angstrom au cube isolerait l'atome, ce qui est une entité trop petite pour apprécier l'homogénéité d'un mélange. Un volume important permettrait, au contraire, des erreurs d'interprétation dans le cas de phases dispersées liées entre elles on peut donc, penser que le micron cube est une échelle intéressante de prélèvement. Pour les phases solides, il existe précisément un instrument d'analyse chimique qui analyse les diverses substances à l'intérieur du  $(\mu m)^3$ , c'est la microsonde de casting.

Le principe de cet instrument consiste à exciter, par l'impact d'un faisceau électronique pointu, les atomes de la matière d'une cible (Fig. I-3). Environ  $1 \mu m^3$  de matière excité participe alors à l'émission d'un spectre de rayon X, qui est analysé dans un spectrographe. Les longueurs d'ondes émises sont caractéristiques de la nature chimique des atomes et les intensités sont proportionnelles aux fractions massiques (atomiques). Cet instrument convient donc relativement bien pour vérifier l'homogénéité des concentrations chimiques dans les phases solides.

D'autre part, la thermodynamique phénoménologique est toujours globalisante par rapport à la réalité du matériau. Il existe dans le volume même d'une phase réputé homogène, des fluctuations locales de concentrations liées à la diffusion de la matière. Ces fluctuations peuvent être aléatoire ou bien s'organiser en ondulations de longueur d'onde définie, par exemple, dans le mécanisme de décomposition spinodale. En général, on ne doit pas considérer une fluctuation locale de concentration comme un changement de phase. De la même façon un grain fraîchement cristallisé à partir d'un liquide complexe présente toujours une hétérogénéité de composition entre le cœur et la surface de ces dendrites. On ne doit pas pour autant le considérer comme système polyphasé, mais comme une seule phase n'ayant pas encore totalement atteint son état d'équilibre [8].



*Figure - I-3 : Principe de l'analyse par microsonde électronique de Castaing.*

### I-2-2- Structure d'une phase

Le critère d'analyse n'est pas suffisant pour s'assurer de l'unicité d'une phase dans un volume donné de matière, même très petit. Or une même phase ne peut posséder qu'une organisation structurale. On peut donc relier la notion de phase à celle de structure cristalline. La matière peut avoir une structure de type amorphe ou cristallisé. On doit considérer comme un changement de phase tout passage amorphe → cristal ou tout changement de groupe de symétrie cristalline [8].

### I-2-3- Aspect densité ou masse volumique d'une phase

A l'intérieur d'une même phase, on ne doit pas non plus observer une discontinuité de densité local. Ce critère de densité pourrait être rattaché à la notion d'homogénéité de concentration volumique à la place des fractions molaires ou massiques. Soit  $\rho$  la masse volumique local d'un élément  $\Delta V$  de matériaux.

A l'intérieur d'une même phase  $\rho$  ne doit pas subir aucune discontinuité. Les fluctuations de matière par diffusion et les fluctuations locales de volume interdisent de poser de façon absolue  $\rho = \text{cte}$ . Mais en pratique, on se rapproche de cette condition lorsque la phase est dans son état d'équilibre [8].

### I-3-Les solutions solides

Les solutions solides sont des agrégats, chimiquement homogènes, résultant de l'addition d'un ou de plusieurs éléments étrangers (éléments d'alliage) dans un métal pur lorsque ce dernier est présent en faible teneur dans un alliage. Il s'agit de mélanges intimes à l'échelle atomique dont les atomes du métalloïde ou du métal  $B$  peuvent entrer en solution dans le métal  $A$  (souvent appelé matrice) [9].

Dans certains cas, les métaux en présence sont miscibles en toute proportion. C'est le cas par exemple de l'or ( $Au$ ) et de l'argent ( $Ag$ ) qui forment une solution solide continue. La plupart du temps, il existe une concentration limite (limite de solubilité) en atomes de soluté au delà de laquelle la structure cristalline est modifiée. Dans l'intervalle de concentration borné par cette concentration limite, la solution solide est dite primaire ou terminale (exemple le laiton  $\alpha_1$ ). Au delà de cette concentration, les deux constituants peuvent former une solution solide ayant une structure cristalline différente de celle du métal de base : il s'agit d'une solution solide intermédiaire (exemple le laiton  $\beta_1$ ).

On observe également des solutions dont l'existence n'est possible que dans un domaine de concentration limité : on dit alors que les constituants forment un composé défini.

Les atomes étrangers peuvent entrer en solution avec le métal de base soit en se substituant à ses atomes, on parle alors de solution solide de substitution ; Soit en se plaçant aux interstices de son réseau, on parle alors de solution solide d'insertion. On peut distinguer ces deux types de solutions solides par des mesures combinées de densité et de paramètre cristallin (par diffraction de rayons X) [10].

#### I-3-1-Les solutions solides primaires

Sont des solutions solides formées à partir du solvant pur ou du soluté pur. Elles ont évidemment la structure cristallographique du métal pur dont elles dérivent. Si les deux métaux purs ont même structure cristallographique, la solution peut être continue. Les

solutions solides primaires sont définies par la limite de solubilité du ou des éléments d'alliages ( $B$ ) dans le métal de base ( $A$ ). Un certain nombre de règles empiriques, appelées règles de Hume-Rothery, permet d'évaluer qualitativement cette grandeur [10]:

- Ø Effet de taille
- Ø Effet de l'électronégativité (polarisation)
- Ø Effet de valence :
- Ø Effet de concentration électronique :

En résumé, il est sans doute illusoire de vouloir trouver des concentrations magiques qui régiraient la stabilité de diverses phases. Mais il n'en est pas moins vrai que la concentration électronique est un paramètre utile pour classer les phases métalliques.

### I-3-2-Les solutions solides d'insertion (ou interstitielles)

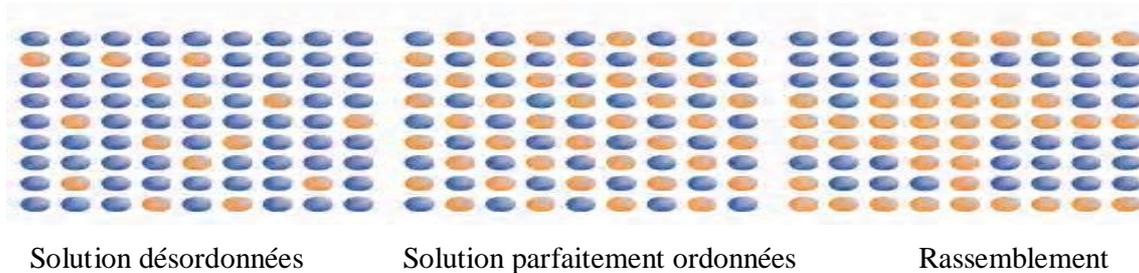
Lorsque le rayon atomique de l'élément  $B$  est suffisamment faible, cet élément peut occuper les sites interstitiels de la structure  $A$ . Seuls les atomes de faible diamètre pourront conduire à des solutions solides de ce type, par exemple  $C$ ,  $N$ ,  $O$ ,  $H$ ,  $B$  [11]. Il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59 % de celui de la matrice  $A$ . Les solutions solides interstitielles sont surtout rencontrées dans les métaux de transition (ou de terres rares, ou d'actinides). Cela est sans doute dû à la facilité de créer une liaison covalente de forte énergie entre les orbitales de valence  $d$  d'un métal de transition et les orbitales  $s$  et  $p$  des atomes légers précités. Dans les métaux alcalins, beaucoup plus électropositifs, il y a tout de suite tendance à former un composé ionique tel que  $Li^+ H^-$ . Les solutions solides interstitielles ont toujours un caractère métallique marqué.

Les solutions solides interstitielles peuvent présenter des phénomènes d'ordre: par exemple, le carbone dissous dans le tantale peut s'ordonner pour donner une phase  $Ta_{64}C$  [10].

### I-3-3-Les Solutions Solides de Substitution

La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution : les atomes étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base. La structure cristalline est en général inchangée mais le paramètre de maille varie avec la concentration en atomes étrangers. Les atomes de base et de l'élément d'alliage peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dite

désordonnée, c'est le cas quand les deux éléments constituants sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines). Dans d'autres cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre (solution ordonnée) ou à un rassemblement d'atomes du même type comme cela est indiqué sur la figure-I-4.



**Figure- I-4 :** Type de solutions solides de substitution.

#### I-3-4-Les Solutions solides intermédiaires

Quand les deux type d'atomes métalliques *A* et *B* sont de tailles très différentes, ils ont tendance à former des composés ordonnés dont le domaine de composition est souvent très étroit.

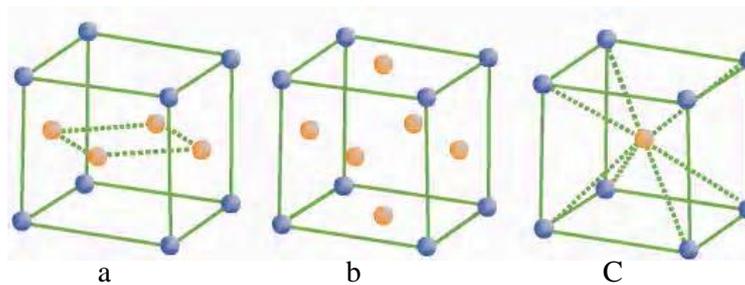
Le domaine d'existence de ces phases intermédiaires évoquées précédemment est compris entre deux valeurs limites de la concentration en élément d'addition. Lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné, on parle de composé intermétallique ou composé défini. Ces composés ne sont généralement stables que sur des domaines de concentration beaucoup plus étroits que les solutions solides intermédiaires désordonnées. Aussi, peut-on les qualifier de composés stœchiométriques bien que l'écart à la stœchiométrie soit parfois très important. Suivant les cas, ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Ce caractère décroît quand on passe des solutions solides intermédiaires aux composés intermétalliques à caractère plus ou moins covalent (ou ionique).

Approximativement, on peut classer les phases intermédiaires en plusieurs ensembles : solutions solides ordonnées, désordonnées (ou à faible énergie de mise en ordre), composé intermétalliques ordonnés.

**I-3-4-1- Solutions ordonnées et désordonnées**

Les phases intermédiaires peuvent être désordonnées ou ordonnées suivant qu'un site du réseau cristallin est occupé indifféremment par un type *A* ou *B*, ou au contraire préférentiellement par un atome de ces atomes [11].

Une solution solide est désordonnée si la probabilité de trouver un atome *A* en un site donné ne dépend pas de la nature des atomes occupant les sites voisins. Dans ce cas, les deux éléments en présence doivent être équivalents. Les solutions sont rarement idéalement désordonnées. Une solution solide est complètement ordonnée si chaque type d'atome correspond un type de site donné. Dans ce cas, les liaisons entre les atomes des deux éléments sont énergétiquement favorisées par rapport aux liaisons entre atomes de même type. A haute température, l'ordre sera détruit par l'agitation thermique qui provoque un brassage permanent des atomes sur les divers sites. La structure ordonnée disparaît à partir d'une température critique  $T_c$  (température de transformation ordre-désordre). Les phénomènes d'ordre se rencontrent aussi bien dans les solutions de substitution que d'insertion [12]. La figure I-5 donne quelques exemples de structures ordonnées.



**Figure- I-5 : Exemple de structures ordonnées**

*a- maille CFC(L<sub>10</sub>)*

*-b- maille CFC(L<sub>12</sub>)*

*-c- maille CC(L<sub>2</sub>)*

- **La structure  $L_{10}$  (type  $AuCu$ )**

C'est une structure *CFC* formée par l'alternance de plans (001) d'atomes de (*Cu*) et de plans (001) d'atomes de (*Au*). Le cube perd ainsi certains de ses éléments de symétrie. La structure ordonnée devient quadratique avec  $c/a = 0,93$  correspondant à un effet stérique de tassement de la structure.

- **La structure  $L_{12}$  (type  $AuCu_3$ )**

C'est également une structure *CFC* dans laquelle les atomes d'une espèce se trouvent aux sommets du cube et les atomes de l'autre espèce se trouvent aux centres des faces du

cube, ce qui correspond dans le cas de *Au* et *Cu* à la composition stœchiométrique  $AuCu_3$ . La symétrie de la maille n'est plus cubique à faces centrées mais cubique simple.

- ***La structure L 2 (type CsCl ou laiton beta)***

Le laiton  $\beta$  a une structure CC. Pour la composition équiatomique, la structure ordonnée présente une alternance de plans de *Cu* et de *Zn* du type (001) ; une espèce d'atomes occupe le centre du cube et l'autre les sommets du cube. La symétrie cubique centrée est perdue, elle devient cubique simple.

### **I-3-4-2-Composés intermétalliques ordonnés (Composés définis)**

On distingue généralement pour les composés intermétalliques :

- ∅ Les composés électroniques (phases de Hume-Rothery) tels que :  $CuZn\beta$ ,  $Cu_3Al$  ou  $Cu_5Sn$ .
- ∅ Les phases de Laves : du type  $AB_2$  ordonné ou le rapport des rayons atomiques  $R_a / r_B$  est souvent voisin de 1.2 et qui peuvent se présenter sous trois formes:  $MgZn_2$  (hexagonal),  $MgCu_2$ (cubique),  $CuAl_2$ . ou  $MgNi_2$  (hexagonal) [10].
- ∅ les phases  $\sigma$  qui apparaissent dans de nombreux alliages de métaux de transition par exemple autour de la composition équiatomique dans le diagramme (*Fe-Cr*) sont souvent considérées comme appartenant à cette catégorie. Elles ont pourtant un domaine d'existence assez étendu. Leurs structures sont complexes [11].

### **I-4- Structures et dénominations des phases métalliques**

Les métallurgistes ont toujours utilisé des dénominations particulières pour désigner les structures cristallines des phases solides. Pour les métaux purs, la structure peut être décrite par un empilement de sphères dures au contact les unes des autres et qui représentent les atomes ionisés. Ces empilements de sphères se divisent en deux grandes familles, les empilements compacts ou chaque sphère possède 12 premiers voisins et les empilements non compacts dont le principal représentant possède 8 premiers voisins autour d'une sphère centrale. Et pour plus de simplicité des structures métalliques, Ewald et Hermann avaient imaginé une classification appelée « Strukturbericht » qui a été abandonnée parce qu'elle présentait des contradictions internes et qu'elle n'était pas exhaustive. Mais pratiquement l'utilisation de ces notations est encore continue, souvent sans en connaître la signification. C'est pourquoi nous donnons quelques clefs pour en comprendre la logique [13].

Les corps purs et les solutions solides primaires sont notés  $A_n$ ,  $n$  représente le numéro dans la liste des structures des métaux purs et comprend 1 ou 2 chiffres. Les deux principaux empilements compacts sont ainsi  $A_1$ , structure cubique à faces centrées et  $A_3$ , structure hexagonale compacte. La structure non compacte la plus souvent rencontrée est cubique, centrée et s'appelle  $A_2$ . Il est remarquable de constater que 90 % des métaux purs cristallisent dans l'une des structures  $A_1$ ,  $A_2$ , ou  $A_3$ .

Les solutions solides intermédiaires et les composés définis sont notés  $B_n$ ,  $C_n$  et  $DI_n$ , selon que leur stoechiométrie est respectivement 1/1 comme  $AlFe$ , 1/2 comme  $AuAl_2$  ou plus complexe. Le chiffre  $I$  dans  $DI_n$  désigne la stoechiométrie particulière, par exemple  $DO_n$  désigne la stoechiométrie 1/3 comme  $AlFe_3$ ; dans tous les cas  $n$  est un numéro dans la série considérée et qui comporte 1 ou 2 chiffres.

Les phases ordonnées qui se rattachent à la structure désordonnée  $A_n$  sont aussi appelées  $L_{nm}$  le numéro  $n$  est identique dans les deux structures ordonnée et désordonnée tandis que l'indice  $m$  est le numéro dans la série engendrée. Par exemple, la structure cubique à faces centrées  $A_1$  engendre fréquemment deux variétés ordonnées :  $L_{10}$  comme  $AuCu$  ou  $AlTi$  et  $L_{12}$  comme  $AuCu_3$  ou  $AlNi_3$ . C'est ce jeu de double entrée qui provoque l'incohérence de cette classification, par exemple les phases ordonnées non compactes  $CuZn$  ou  $AlFe$  se rattachent à la structure désordonnée  $A_2$  et à ce titre s'appellent  $L_{20}$  mais elles possèdent la stoechiométrie 1/1 et pour cela s'appellent aussi  $B_2$  [14].

#### I-4-1-Groupe d'espace

Il est vain de vouloir construire une classification cristallographique simplifiée pour les seules solutions solides métalliques car les variétés cristallines des solutions intermédiaires aujourd'hui connues couvrent un très large éventail des groupes d'espace. On sait que la cristallographie distingue 7 groupes cristallins, selon la forme extérieure de la maille, 14 modes de Bravais qui permettent par un jeu de maille multiple de ne pas masquer la plus haute symétrie d'une structure, 32 groupes d'espace appelés groupes finis, basés sur la combinaison autour d'un point, les éléments de symétrie ne comportant pas de translation et 230 groupes infinis en incluant la translation dans les éléments de symétrie. On a trouvé des solutions solides intermédiaires appartenant pratiquement à tous ces groupes d'espace. Alors que la notation simplifiée devient impossible [14].

I-4-2-Notation Pearson

Aujourd'hui environ 30 000 cas. Les notations Pearson sont extrêmement simples : une lettre minuscule désigne la première lettre du système cristallin de la phase considérée, suivie d'une lettre majuscule qui est le mode de Bravais, suivie enfin du nombre d'atomes par maille. Ainsi les structures  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont notées respectivement  $cF_4$ ,  $cI_2$ , et  $hP_2$ , (F comme Faces centrées, I comme Intérieur centré, P comme Primitif). Dans les anciens recueils de diagrammes de phases le texte descriptif des structures des phases solides se réfère essentiellement aux notations du Strukturbericht et si nécessaire aux groupes d'espace des cristallographes. Actuellement les trois désignations de structure sont données comme suit : Pearson, groupe d'espace et Strukturbericht ainsi que la phase prototype. Par ailleurs, Hume-Rothery a introduit ces phases sur le tracé du diagramme qui sont souvent désignées par des lettres grecques. Ces phases sont des analogies structurales (phases appelées composés électroniques) observées dans les alliages de cuivre, d'argent et d'or pour une même valence moyenne, puis elle s'est étendue à de très nombreux diagrammes ; pour cette notation on prend souvent les lettres grecques dans leur ordre alphabétique en composition croissante de l'élément B.

Exemple : dans les laitons (Cu,Zn), on rencontre successivement les solutions solides  $\alpha$  ( $cF_4$ ,  $Fm\ m$ ,  $A1$ , Cu),  $\beta$  ( $cI_2$ ,  $Im\ m$ ,  $A2$ , W),  $\beta'$  ( $cP_2$ ,  $Pm\ m$ ,  $B2$ , CsCl),  $\gamma$  ( $cI_{52}$ ,  $I\ 3\ m$ , D82,  $Cu_5Zn_8$ ),  $\delta = \beta$ ,  $\epsilon$  ( $hP_2$ ,  $P63/mmc$ ,  $A3$ , Mg) et  $\eta = \epsilon$ .

Les phases  $\beta$  et  $\beta'$  sont en relation ordre « désordre : l'utilisation de l'apostrophe pour désigner la variante ordonnée est fréquente. Parfois aussi l'apostrophe désigne une phase martensitique qui n'est pas une phase d'équilibre thermodynamique. [14].

I-5- Les Diagrammes de phases binaire

Le diagramme d'équilibre d'un système est une représentation graphique des domaines d'existence, en fonction des variables d'état ( $c$ ,  $T$ ) des différents états sous lesquels ce système existe à l'équilibre thermodynamique. Un diagramme d'équilibre répond à la question : la réaction chimique est elle thermodynamiquement possible ? Autrement dit, pour un système binaire (2 composants), un diagramme d'équilibre permet de représenter les domaines de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de la température et de la composition.

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 [15].

### I-5-1-Règle de phase de Gibbs

La règle des phases établit la relation entre le nombre de degrés de liberté  $V$  (variance), le nombre de composants  $C$  et le nombre de phases  $\Phi$  :

$$V = C - \Phi + n \quad (\text{I-1})$$

La variance désigne le nombre de facteurs d'équilibre indépendants que l'on peut faire varier arbitrairement sans que le nombre et la nature des constituants physico-chimiques varient.

$n$  = nombre de facteurs extérieurs (température, pression).

Si on se limite aux diagrammes de phases métalliques, on prend  $n=1$ , parce que la pression dans ce cas n'influe pas de manière significative sur les points de transformation et l'on obtient alors : [16]

$$V = C - \Phi + 1 \quad (\text{I-2})$$

Comme la variance ne peut être inférieure à zéro, ni à un nombre fractionnaire, on en déduit que :

$$C - \Phi + 1 > 0 \text{ soit } \Phi < C + 1 \quad (\text{I-3})$$

Autrement dit, le nombre de phases d'un alliage en équilibre ne peut dépasser le nombre de composants  $C + 1$ , cela veut dire qu'un système binaire ne peut avoir plus de trois phases en équilibre, un système ternaire ne peut avoir plus de quatre, etc.

### **Ø Le cas d'un diagramme de phase binaire**

Dans ce cas, il n'y a que deux composants ; on a donc :  $v = 3 - j$  .

- Cas d'un domaine monophasé,  $v=2$  (exmp.  $a$ ) : Dans ce domaine on peut faire varier la température et la composition sans que rien d'autre ne change.
- Cas d'un domaine biphasé,  $v=1$  (exmp.  $a + b$ ) : Il n'y a plus qu'un seul degré de liberté. Dès que l'on fixe la température, on en déduit la composition de chacune des deux phases et leur proportion. Cette déduction peut se faire à l'aide de la règle de l'horizontale et de la règle des segments inverses.

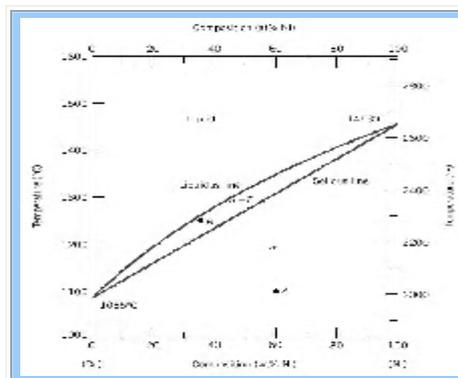
- Cas d'un domaine triphasé,  $\nu=0$  : La variance est nulle, il n'y a aucun degré de liberté donc tous les paramètres sont fixés (entre autre la température). Le domaine se reconnaît graphiquement car il s'agit d'un segment horizontal (isotherme) appelé palier invariant. Ce segment comporte trois points fixes qui représentent les compositions des trois phases invariantes en équilibre.

### I-5-2- systèmes binaires isomorphes

Ce cas est le plus simple des diagrammes de phases dont la solubilité solide mutuelle des deux composants est complète. Exemple d'un système isomorphe : *Ni-Cu* (Fig. I-6) [17]. La solubilité complète se produit parce que le Cu et Ni ont la même structure cristalline (CFC), presque le même rayon, électronégativité et Valence [18].

Ce diagramme est caractérisé par un "fuseau de solidification" délimité par deux courbes correspondant l'une au début de solidification (liquidus) et l'autre à la fin de solidification (solidus). Ces deux courbes aboutissent aux températures  $T_A$  et  $T_B$  qui correspondent aux températures de solidification (ou de fusion) des deux métaux purs. Le fuseau compris entre le liquidus et le solidus correspond à la coexistence de deux phases constituées l'une par un liquide et l'autre par des cristaux formés par une solution solide de substitution de structure cristalline identique à celle des métaux *A* et *B*.

En fait, lorsque deux métaux cristallisent dans la même structure cristalline et ont des rayons métalliques voisins, ils donnent en général des alliages monophasés. Dans l'assemblage de l'un des métaux, tous les atomes peuvent être substitués par des atomes de l'autre métal sans changement de structure cristalline. Dans ce cas, les deux métaux sont totalement miscibles à l'état solide et forment une solution solide de substitution, quelle que soit la composition du mélange [19].



**Figure- I-6** : Exemple d'un système binaire isomorphe [17].

### I-5-3-Systèmes binaires eutectiques

Lorsque les deux constituants  $A$  et  $B$  n'ont pas la même structure cristalline et/ou que les rayons métalliques sont très différents, ils sont en général peu miscibles. L'hypothèse d'une miscibilité nulle est un cas limite (Fig.I-7).

Aux extrémités de ce diagramme existent deux domaines limités en composition, la solution solide primaire qui présente la solubilité de  $B$  dans  $A$  (solution solide  $\alpha$ ) ayant la structure de  $A$ , et l'autre solution solide primaire qui présente la solubilité de  $A$  dans  $B$  (Solution solide  $\beta$ ) ayant la structure de  $B$ . Si l'on s'intéresse par exemple à un alliage de composition  $A_xB_y$  à l'état solide, à la température  $T_0$  (Fig.I-7) il se présente sous la forme d'une seule phase formée par la solution solide  $\alpha$ . Lorsque la température diminue pour atteindre la valeur  $T_1$ , le maximum de solubilité du métal  $B$  dans  $A$  est franchi lors du passage par la température  $T_a$  et l'alliage présente alors deux phases. L'une, majoritaire, est formée par la solution solide  $a$  de composition définie par le point  $A_0$  et l'autre, riche en  $B$ , est formée par la solution solide  $b$  et de composition définie par le point  $B_0$ . Cette seconde phase précipite en général aux joints de grains de la solution solide  $a$ . Les points  $M$  et  $N$  correspondent aux extrémités d'un palier horizontal dit de transformation eutectique passant par le point d'eutectie  $E$  où se rejoignent les deux liquidus partant des points de fusion des métaux purs  $A$  et  $B$ . L'alliage de composition  $C_E$  dénommé "eutectique" est caractérisé par une température de solidification constante comme les métaux purs, et présente une microstructure caractéristique constitué par des lamelles alternées des phases  $a$  et  $b$  de compositions respectives correspondant aux points  $M$  et  $N$  du palier eutectique. Cette constance du point de solidification est explicable par la règle des phases ou règle de la variance  $V$  qui, à pression atmosphérique constante, s'exprime par  $V = C + 1 - \phi$ , où  $C$  est le nombre de constituants de l'alliage et  $\phi$  le nombre de phases distinctes par leur état physique ou leur composition. Pour l'alliage  $C_E$  à  $T_E$  trois phases de compositions  $C_E$  (liquide),  $C_M$  et  $C_N$  solides) coexistent, la variance est donc nulle et le système n'ayant plus de degré de liberté la température est parfaitement déterminée [19].

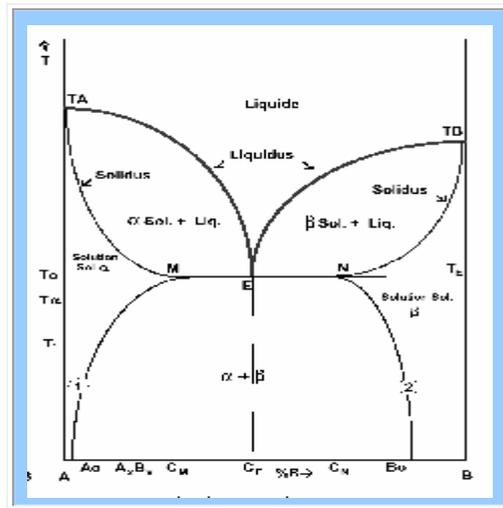


Figure-I-7- systèmes binaire eutectique[19]

#### I-5-4-Systèmes binaires péritectique

Dans ce cas, la température de fusion de l'eutectique vient s'insérer entre la température de fusion des deux composés *A* et *B* purs : le système est appelé péritectique.

Dans certains alliages la solidification s'effectuant par une transformation invariante entre trois phases comme dans le cas de la transformation eutectique peut conduire à une microstructure de l'alliage solidifié complètement différente. Cette transformation, dite péritectique, peut se définir par :

Cristaux *a* + liquide → cristaux *b*.

La solidification débute par la formation des cristaux  $\alpha$ . Lorsque la température décroît, le nombre de ces cristaux augmente et le liquide résiduel s'enrichit en composé *B*. Lorsqu'une teneur critique est atteinte, le liquide transforme les cristaux *a* en cristaux *b*. C'est le cas par exemple des aciers dont la teneur en carbone est inférieure à 0,5% pour lesquels la solidification se termine par une réaction péritectique à 1495°C conduisant à la formation de ferrite *d* (Fig. I-8) [19].

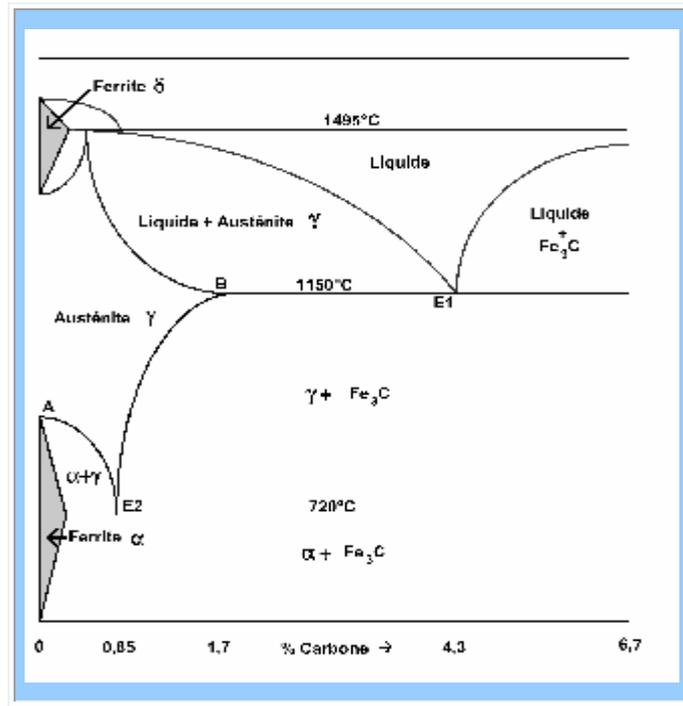


Figure I-8 : diagramme d'équilibre Fer-Carbon métastable à cémentite [19].

I-5-5-Systèmes binaires présentant des phases intermédiaires

I-5-5-1-Formation de composés intermédiaires définis  $A_mB_n$

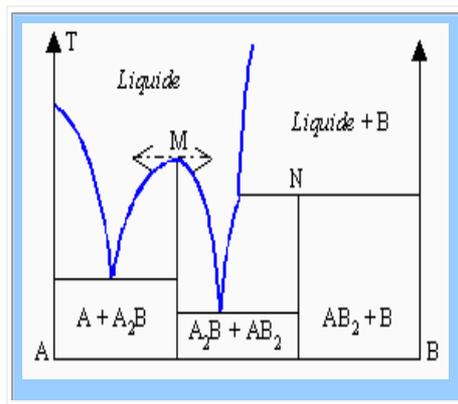
Soit un système binaire  $A-B$  donnant lieu à la formation d'un composé intermédiaire de formule  $A_mB_n$  où  $m$  et  $n$  sont des nombres entiers. Selon la composition globale, on aura soit un excès de  $A$  soit un excès de  $B$  par rapport à la composition  $A_mB_n$ . Le diagramme total peut être considéré comme deux diagrammes juxtaposés : un diagramme  $A-A_mB_n$  et  $B-A_mB_n$ . On observera, par exemple, la formation de deux systèmes eutectiques ayant chacun leur propre température de fusion.

Il faut ajouter que  $A_mB_n$  étant un corps pur, on s'attendrait à ce que le sommet des deux courbes de liquidus se terminant au point de fusion du composé intermédiaire soit anguleux. Or ce point est arrondi, avec tangente horizontale commune aux deux courbes. Cet arrondi indique qu'au point de fusion une partie des molécules  $A_mB_n$  se dissocie. Il s'établit un équilibre de la forme :



On dit que le composé intermédiaire a un point de fusion congruent ou encore a un semitectique. Il existe par contre des cas où le composé intermédiaire se dissocie avant de parvenir à son point de fusion.

La figure I-8 montre un cas où, en plus de deux transformations eutectiques, il y a formation de deux composés intermédiaires  $A_2B$  et  $AB_2$ . On peut voir que le composé  $A_2B$  est stable jusqu'à la température de fusion. On dit que  $A_2B$  a une température de fusion congruente.



**Figure - I-8 :** Formation de composés intermédiaires définis [17]

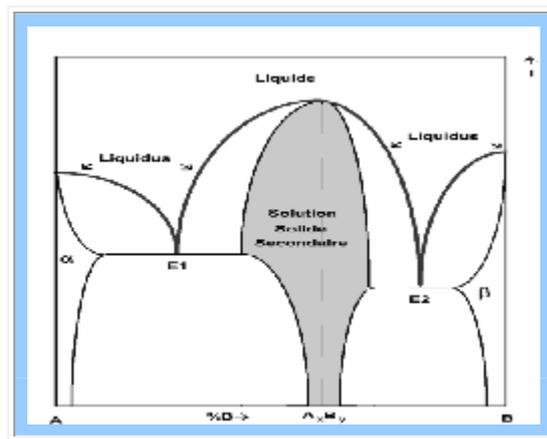
Il faut mentionner qu'en phase liquide le constituant  $A_2B$  n'existe pas. À ce point de fusion, point  $M$ , ce composé se dissocie en ses éléments  $A$  et  $B$ . On montre alors que les courbes de liquidus en ce point de fusion congruente ont des tangentes horizontales.

Au contraire, l'intermédiaire  $AB_2$  se décompose avant d'atteindre la fusion. Parvenu à la température correspondant au point  $N$ , cet intermédiaire laisse place à la formation du liquide et du composé  $B$  pur. On dira que le solide  $AB_2$  a un point de fusion incongruente [17].

La courbe de liquidus présente aussi un ou plusieurs maxima correspondant à des compositions définies, mais contrairement au cas précédent l'écart à la composition stoechiométrique est très réduit. Ces composés sont appelés intermétalliques si  $A$  et  $B$  sont des métaux et ont une liaison de type ionique ou covalente qui définit leur structure cristalline. Par exemple, beaucoup de composés répondant à la formule  $AB$  ont une structure de type  $NaCl$  avec alternance des atomes  $A$  et  $B$  sur un réseau cubique à faces centrées. C'est le cas des carbures  $TiC$  et  $NbC$  qui jouent un rôle important dans les aciers inoxydables.

**I- 5-5-2-Diagramme binaire avec solution solide secondaire**

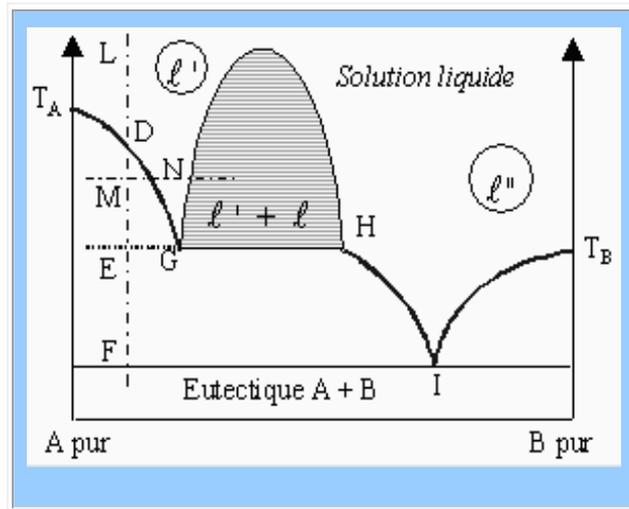
La courbe du liquidus présente un ou plusieurs maxima correspondant en général à des compositions définies telles que  $AB$ ,  $A_2B$ ,  $AB_2$ , etc. Autour de ces compositions existent des intervalles correspondant à des alliages monophasés de structure cristalline en général différente de celle de  $A$  et  $B$ , d'où le nom de solutions solides secondaires ou intermédiaires. Si par exemple le maximum correspond à la composition  $A_2B$ , Les solutions solides secondaires situées autour de ce maximum (zone grisée) de la figure-I-9 auront des compositions correspondant à gauche à  $A_2B_{1-x}$  et à droite à  $A_{2-x}B$ , notées  $A_xB_y$  sur le diagramme, et présentant donc des écarts à la stoechiométrie. Suivant les alliages, le domaine d'existence de la solution secondaire peut atteindre de un à plusieurs %. De part et d'autre d'un maximum se trouvent de plus deux domaines de transformation eutectique  $E_1$  et  $E_2$  [16].



**Figure I-9 : solution solide secondaire**

**I -5-6-Systèmes binaires présentant une miscibilité partielle à l'état liquide**

Soit le diagramme apparaissant à la figure -I-10. On remarque que le diagramme est constitué d'un mélange présentant le phénomène de la cristallisation eutectique. L'une des branches du liquidus est cependant déformée. Une zone de démixtion du liquide en deux phases  $I' + I''$  apparaît.



**Figure- I-10 :** Diagramme binaire isobare avec miscibilité partielle en phase liquide [17].

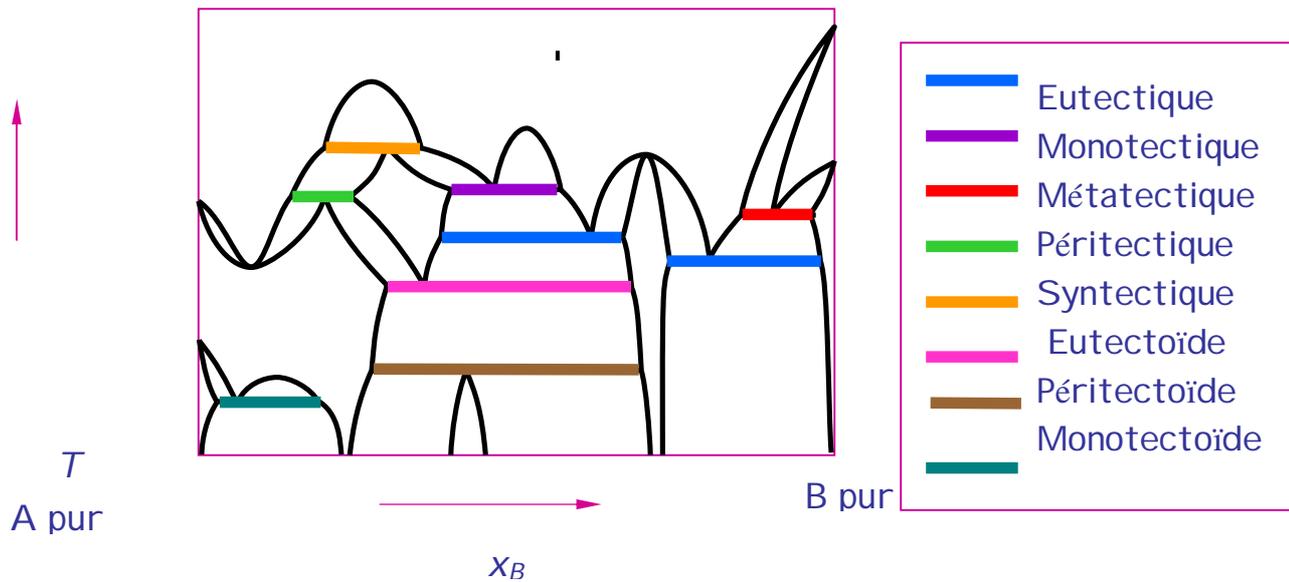
Soit un mélange est représenté par le point  $L$  de composition  $x_L$ . En le refroidissant, en  $D$ , apparaissent les premiers cristaux de  $A$  pur en équilibre avec le liquide. À la température correspondant au point  $M$ , le solide  $A$  est en équilibre avec le liquide de composition indiquée par la position du point  $N$ . Arrivé en  $E$ , le liquide de composition  $x_G$  est saturé en  $B$  : il ne peut plus en dissoudre. Intervient alors la démixtion du liquide : une deuxième phase liquide de composition  $x_H$  apparaît. Le système contient trois phases : il est invariant tant et aussi longtemps que le liquide de composition  $x_G$  est présent. Lorsque cette phase a disparu, la température recommence à diminuer et atteint éventuellement la température de précipitation de l'eutectique [17].

Cela veut dire que les deux métaux à l'état liquide n'étaient pas toujours solubles en toute proportion, il existe des mélanges qui se séparent en deux liquides dans certaines limites de concentration et de température. Le plus souvent, chaque métal peut dissoudre une certaine quantité de l'autre de sorte que les deux couches sont des solutions diluées de  $A$  dans  $B$  et de  $B$  dans  $A$ . L'insolubilité totale est d'ailleurs théoriquement impossible, mais dans certain cas, rare, comme celui du système  $Pb-Al$  on se rapproche beaucoup.

L'équilibre de deux phases est régi, comme celui de deux phases solides, par deux courbes conjuguées. La solubilité réciproque augmente avec la température critique, les deux liquides ont la même composition.

**I-5-7- Ensemble des équilibres triphasés**

La figure I-11 représente un diagramme hypothétique qui rassemble l'ensemble des équilibres triphasés solide-liquide susceptible d'être observés [20].



**Figure I-11:** Ensemble des équilibres triphasés solide-liquide [20].

# **Chapitre II**

***LES BASES***

***THERMODYNAMIQUES***

***DES DIAGRAMMES***

***DE PHASES***



### II-1- Introduction

La description thermodynamique des équilibres entre phase de certains systèmes notamment les systèmes multi constitués s'avère irréalisable à partir de méthodes uniquement expérimentales. Les informations résultantes de ces méthodes sont souvent incomplètes. Le recours à la modélisation numérique est nécessaire. Elle a été rendue possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels de calcul thermodynamique.

En effet différents logiciels de calcul thermodynamique permettent maintenant d'estimer les diagrammes de phase simples, binaires et systèmes ternaires à partir de la modélisation de leurs enthalpies libres des phases de ces systèmes. La description de ces systèmes simples prend en compte les données expérimentales disponibles sur chacun d'eux. Cette étape peut être assistée par l'utilisation de logiciel d'optimisation des paramètres thermodynamiques nécessaires.

La méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) qui prévaut dans ce domaine, est très bien décrite dans de nombreux ouvrages tels que celui de Saunders et Miodowink [2,21]. L'objectif de ce chapitre n'est donc pas d'établir un état de l'art de cette méthode mais plutôt d'en donner le principe et de présenter les modèles thermodynamiques qui sont mise en œuvre dans la description des différents systèmes qui seront étudiés dans le chapitre IV. Nous nous intéressons, en particulier, à étudier le modèle en sous-reseaux, qui est généralisé dans les logiciels Calphad. Il sera étudié en détail dans le prochain chapitre. Avant tout ça on va commencer tout d'abord par l'étude de quelques notions de bases de la thermodynamique nécessaires pour notre étude.

### II-2- Premier principe de la thermodynamique :

Pour un système isolé, c'est à dire pour lequel toute forme d'échange d'énergie avec l'extérieur a été supprimée. L'énergie contenue à l'intérieur du système se conserve globalement. Le système isolé ne peut donc évoluer qu'à énergie constante.

Le premier principe s'écrit :

$$E = W + Q \quad (\text{II-1})$$

Où E : l'énergie interne, et la chaleur ( $Q$ ) et le travail ( $W$ ) sont des modes de transfert de l'énergie dans le cas des systèmes fermés.

En introduisant une nouvelle fonction thermodynamique l'enthalpie  $H$ .

$$H = E + PV \quad (\text{II-2})$$

et

$$dH = dE + PdV + VdP \quad (\text{II-3})$$

$P$ : la pression,  $V$ : le volume

Cette fonction représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante. Pour une phase l'enthalpie est décomposable en chaleur sensible qui représente l'énergie cinétique globale d'agitation des atomes et chaleur latente qui est la somme de toutes les énergies de liaison interatomique, ainsi une transition de phase, la variation de l'énergie globale de liaison des atomes représente la chaleur latente de la transition [8].

### II-3-Deuxième principe de la thermodynamique :

La thermodynamique introduit une grandeur non conservative, c'est l'entropie  $S$ . Elle représente la mesure quantitative du désordre globale du système [22,23].

La chaleur reçue par le système lors d'une évolution réversible isobare est reliée tout à la fois à la variation de l'enthalpie et à celle de l'entropie, c'est la relation de Clausius :

$$dQ = dH = TdS \quad (\text{II-4})$$

Ce désordre global d'une phase est la somme de plusieurs contributions :

- L'entropie d'agitation thermique (distribution des phonons);
- L'entropie de configuration (distribution des atomes sur les sites);
- L'entropie électronique (distribution des électrons sur les états quantiques);
- L'entropie magnétique (distribution des spins demi-impairs).

Chacun de ces termes s'exprime par une formule de type Boltzmann [6] :

$$S = k \ln(\nu_{eq}) \quad (\text{II-5})$$

avec

$\nu_{eq}$  : est le nombre de distributions microscopiques à l'équilibre de la population concernée (phonons, atomes, électrons, spins), qui représentent le même état macroscopique, et  $k$  la constante de Boltzmann.

### II-4-Troisième principe de la thermodynamique :

Un troisième principe de la thermodynamique posé par Nernst en 1906, attribue l'entropie nulle  $s=0$  à toute phase en état d'équilibre stable ou métastable, au zéro de l'échelle de température thermodynamique.

En introduisant deux fonctions d'état

$$-l'énergie libre \quad F=E-TS \quad (II-6)$$

$$-l'enthalpie libre de Gibbs \quad G=H-TS \quad (II-7)$$

Ce qui conduit

$$dF = -P dV - SdT - TdS \quad (II-8)$$

$$dG = VdP - SdT - TdS \quad (II-9)$$

$F$  : est une fonction thermodynamique à  $V$  et  $T$  constants.

$G$  : est une fonction thermodynamique à  $P$  et  $T$  constants.

$T$  : la température thermodynamique

Pour les phases condensées (solide et liquide), on peut confondre les deux fonctions  $F$  et  $G$  (tant que l'on reste dans les domaines de pression pas trop élevée (lorsque  $H \dots > E$ ,  $G \dots > F$ ) [24].

### II-5-Potentielle chimique :

Cette grandeur permet de caractériser la présence d'un constituant dans un milieu. Sa valeur permet de prévoir comment va s'opérer le déplacement de matière au cours d'une évolution spontanée : un constituant se déplacera spontanément de la phase où son potentiel chimique est plus élevé, vers la phase où il est plus faible, pour établir l'équilibre thermodynamique caractérisé par l'égalité des potentiel chimique entre les deux phases [24].

La composition d'un système physico-chimique peut varier :

- soit par suit d'une transformation physico-chimique (seul possibilité si le système est fermé )

$$dE = dW + dQ = -PdV + TdS \quad (II-10)$$

- soit, en plus, par suite d'un transfère de matière avec l'extérieur si le système est ouvert

$$dE = dW + dQ + \sum m_i dn_i = -PdV + TdS + \sum m_i dn_i \quad (II-11)$$

Le premier terme représente l'énergie mécanique reçue par le système ( $-PdV$ ), le deuxième représente la chaleur reçue par le système ( $TdS$ ) et le troisième représente l'énergie chimique reçue par le système lors de l'échange du constituant  $i$  ( $m_i dn_i$ ).

Soit un système qui comporte  $i$  constituants différents, chaque constituant comporte  $n_i$  moles

L'enthalpie libre qui est une fonction d'état, est maintenant fonction de  $T$ ,  $P$  et  $n_i$ .

D'où



$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,ni} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,ni} dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} dn_i \quad (\text{II-12})$$

On définit le potentiel chimique  $m_i$  par :

$$m_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} \quad (\text{II-13})$$

d'où

$$dG = VdP - SdT + \sum m_i dn_i \quad (\text{II-14})$$

De la même manière, on peut écrire :

$$dH = TdS + VdP + \sum m_i dn_i \quad (\text{II-15})$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum m_i dn_i \quad (\text{II-16})$$

Des relations précédentes, découlent quatre expressions égales du potentiel chimique, qui peuvent chacune lui servir de définition :

$$m_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \quad (\text{II-17})$$

### **II-6-L'activité:**

Si deux éléments  $A$  et  $B$  sont susceptibles de former une solution solide ou liquide, trois éventualités peuvent être envisagées:

- Ø Les atomes de même nature ont des forces d'attraction égales à celle des atomes de nature différente. Du point de vu chimique les atomes  $A$  et  $B$  sont indiscernables.
- Ø Les atomes de même nature s'attirent plus que les atomes de nature différente. Il y'a tendance à la ségrégation.
- Ø Les atomes de nature différente s'attirent plus que les atomes de même nature, il y'a tendance à la formation d'un ordre.

Les éléments qui constituent une solution liquide ou solide ont une tension de vapeur qui, à l'état pur, est fonction de la température appelée  $P^0$ . Lorsqu'un élément contient un autre élément en solution sa tension de vapeur n'est plus  $P^0$  mais  $P$  inférieur à  $P^0$ . L'activité de l'élément  $i$  dans la solution est définie par la relation:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (\text{II-18})$$

Dans le cas des solutions  $a_i = g_i X_i$  ( $g_i$  est le coefficient d'activité dans le système) [25].

Le potentiel chimique s'écrit :

$$m_i = RT \ln a_i \quad (\text{II-19})$$



**II-7-Théorème d'Euler**

Soit une fonction homogène  $f(X, Y, Z)$  de degré  $p$  :

$$f(lX, lY, lZ) = l^p f(X, Y, Z) \quad (\text{II-20})$$

$$\frac{df(lX, lY, lZ)}{dl} = \frac{\partial f}{\partial lX} \cdot \frac{\partial lX}{\partial l} + \frac{\partial f}{\partial lY} \cdot \frac{\partial lY}{\partial l} + \frac{\partial f}{\partial lZ} \cdot \frac{\partial lZ}{\partial l} = p l^{p-1} f(X, Y, Z) \quad (\text{II-21})$$

Où

$$X \left( \frac{\partial f}{\partial lX} \right) + Y \left( \frac{\partial f}{\partial lY} \right) + Z \left( \frac{\partial f}{\partial lZ} \right) = p l^{p-1} f(X, Y, Z) \quad (\text{II-22})$$

Comme cette relation est vraie pour toute valeurs de  $l$ , on peut aussi poser :

$$X \left( \frac{\partial f}{\partial lX} \right) + Y \left( \frac{\partial f}{\partial lY} \right) + Z \left( \frac{\partial f}{\partial lZ} \right) = p f(X, Y, Z) \quad (\text{II-23})$$

dans le cas d'une fonction d'état extensive, c'est-à-dire homogène de degré 1, on a :

$$X \left( \frac{\partial f}{\partial lX} \right) + Y \left( \frac{\partial f}{\partial lY} \right) + Z \left( \frac{\partial f}{\partial lZ} \right) = f(X, Y, Z) \quad (\text{II-24})$$

Appliqué à la fonction  $G$ , la relation précédente (relation d'Euler) donne :

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i = \sum_i n_i m_i \quad (\text{II-25})$$

$\bar{G}_i$  : est l'enthalpie libre molaire partielle du constant  $i$ [26] .

**II-8-Relation de Gibbs- Duhem**

Pour une transformation élémentaire d'un système ouvert, la variation d'enthalpie libre est :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i m_i dn_i \quad (\text{II-26})$$

A partir de l'expression de l'enthalpie libre  $G = \sum_i n_i m_i$ , on obtient :

$$dG = \sum_i m_i dn_i + \sum_i n_i dm_i \quad (\text{II-27})$$

Par identification, il vient :

$$\sum_i n_i dm_i = VdP - SdT \quad (\text{II-28})$$

C'est la relation de **Gibbs- Duhem**. En particulier, pour une transformation à température et pression constantes :

$$\sum_i n_i dm_i = 0 \quad (\text{II-29})$$

Pour un système à deux constituants notés avec les indices 1 et 2, la relation s'écrit :

$$n_1 dm_1 + n_2 dm_2 = 0 \quad (\text{II-30})$$

Où la fraction molaire  $X_1 = \frac{n_1}{\sum_i n_i}$

$$X_1 dm_1 + X_2 dm_2 = 0 \quad (\text{II-31})$$

Cette expression permet en particulier de calculer le potentiel chimique  $m_2$  lorsque l'expression  $m_1(X_1)$  est connue. [26].

### II-9- Relation de Gibbs- Helmholtz

On va étudier la variation du potentiel chimique avec la température. L'égalité des dérivées secondes de G par rapport à la température et à la quantité ni donne

$$\left( \frac{\partial m_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P} \right)_{P, n_i} = \left( \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right)_{T, P} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = -\bar{S}_i \quad (\text{II-32})$$

Où  $\bar{S}_i$  est l'enthalpie molaire partielle du constituant i

Il est souvent plus facile d'exprimer les variations de  $\frac{m_i}{T}$  en fonction de la température. On utilise pour cela la relation de **Gibbs- Helmholtz**, qui se dérive comme suit :

$$H = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II-33})$$

$$\text{qui s'écrit aussi } \left( \frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2} \text{ Relation de Gibbs- Helmholtz}$$

La dérivation des deux membres de cette relation par rapport à ni donne :

$$\left( \frac{\partial \frac{m_i}{T}}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (\text{II-34})$$

Où  $\bar{H}_i$  est l'enthalpie molaire du constituant i [26].

### II-10-L'énergie de Gibbs molaire et le potentiel chimique

L'énergie libre de Gibbs d'un système à température et pression constantes est la somme des potentiels chimiques de ses constituants (formule (II-25)).

L'énergie libre molaire de Gibbs  $G_m$  est l'énergie d'une mole de substance, à température et pression constante s'écrit :

$$G_m = \sum X_i \bar{G}_i = \sum X_i m_i \quad (\text{II-35})$$

$X_i$  est la fraction molaire de l'élément  $i$

C'est le système contient deux éléments  $A$  et  $B$ , alors  $X_A + X_B = 1$ , l'énergie molaire libre de Gibbs s'écrit :

$$G_m = X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B = X_A m_A + X_B m_B \quad [24] \quad (\text{II-36})$$

### II-11-Critères d'équilibres

Un système fermé, isotherme et isobare est à l'équilibre thermodynamique lorsque sa fonction enthalpie libre de Gibbs  $G$  (plus simplement fonction de Gibbs) est minimale. Cette fonction de Gibbs est la somme de deux contributions (formule (II-7)).

Cependant l'évolution interne du système obéit à deux impératifs contradictoires la tendance énergétique voudrait que l'enthalpie s'écoule au maximum vers l'extérieur ( $dH < 0$ ), tandis que la tendance entropique voudrait que le désordre s'accroisse au maximum ( $dS > 0$ ). Selon la relation (II-4), les variations de  $H$  et  $S$  ne sont pas indépendantes et c'est au minimum de la fonction  $G$  que la balance s'équilibre. Toutefois en considérant l'équation (II-7), on déduit que vers les basses températures l'influence entropique sera faible et que c'est la tendance enthalpique qui régira l'équilibre, tandis qu'aux très hautes températures c'est la tendance au désordre qui l'emportera [8].

Pour un système totalement isolé, Clausius a posé comme second principe de la thermodynamique que l'état d'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'entropie du système est maximale. Boltzmann a montré ultérieurement que ce maximum d'entropie représentait le nombre maximal de distributions microscopiques possibles, pour un même état macroscopique, ce qui équivaut à placer le système dans son état statistiquement le plus probable [6].

### II-12-Stabilité d'une phase

Un extremum se traduit toujours par une différentielle nulle : pour un système fermé, isotherme et isobare, c'est la fonction de Gibbs  $G$  qui présente cet extremum et l'égalité  $dG = 0$  est appelée condition d'équilibre. Mais un extremum peut être un maximum ou un minimum. Le premier cas représente un équilibre instable qui ne peut se réaliser, le second un

équilibre stable vers lequel le système tend à s'établir. Les conditions de stabilité concernent donc les dérivées secondes de la fonction  $G$  et traduisent le fait que la forme quadratique  $d^2G$  est positive lors des échanges internes locaux de chaleur, de volume et de matière. A ces échanges internes locaux correspondent respectivement les fluctuations locales de température, de densité et de potentiel chimique. Toutes ces fluctuations doivent rester stables et réversibles. L'équilibre thermodynamique représente donc une moyenne statistique d'états microscopiques en fluctuation et qui reste stable lorsqu'elle est prise sur un intervalle fini de temps.

Pour un système binaire les conditions de stabilité s'expriment par trois inégalités qui doivent être simultanément satisfaites

$$\frac{\partial T}{\partial S} \geq 0 \quad \frac{\partial P}{\partial V} \leq 0 \quad \frac{\partial m_i}{\partial n_i} \geq 0 \quad (\text{II-37})$$

Avec  $S$  l'entropie,  $T$  la température,  $P$  la pression,  $V$  volume,  $m_i$  le potentiel chimique et  $n$  le nombre de moles du constituant  $i$  dans le système [6].

Les variables qui peuvent être bloquées dans ces dérivées partielles sont assez variées, par exemple la première inégalité est valable en condition isochore ou en condition isobare, la seconde en condition isotherme ou en condition isentropique, etc. Ces conditions de stabilité expriment trois réalités physiques de l'équilibre d'un système : son désordre augmente avec la température, son volume diminue lorsque la pression s'accroît, le potentiel chimique d'un de ses constituants augmente lorsque l'on ajoute des moles de ce constituant au système.

Un état métastable satisfait toutes ces conditions, c'est donc un état d'équilibre thermodynamiquement stable, mais qui s'établit en l'absence d'une phase dont la présence engendrerait un équilibre de plus basse enthalpie libre  $G$ ; la raison de l'absence de cette phase est qu'elle germe très difficilement dans le système. Le passage spontané de l'équilibre métastable à l'équilibre stable est possible à chaque instant et imprévisible, le passage inverse est impossible [6].

Pour un système binaire, si on considère deux phases  $a$  et  $b$  à équilibre qui sont associées respectivement aux  $G^a$  et  $G^b$ , l'énergie libre total du système s'écrit :

$$dG = dG^a + dG^b \quad (\text{II-38})$$

à température et pression constantes on a les égalité suivantes :

$$\begin{cases} dG^a = m_1^a dn_1^a + m_2^a dn_2^a \\ dG^b = m_1^b dn_1^b + m_2^b dn_2^b \end{cases} \quad (\text{II-39})$$

Comme la quantité totale de A et B est constante on a :

$$dn_1^a = -dn_1^b \quad \text{et} \quad dn_2^a = -dn_2^b \quad \text{(II-40)}$$

$$\begin{cases} dG = m_1^a dn_1^a + m_2^a dn_2^a - m_1^b dn_1^b - m_2^b dn_2^b \\ dG = (m_1^a - m_1^b) dn_1^a + (m_2^a - m_2^b) dn_2^a \end{cases} \quad \text{(II-41)}$$

Comme  $dn_1^a$  et  $dn_2^a$  sont indépendantes

A l'équilibre,  $dG = 0 \Rightarrow m_1^a = m_1^b$  et  $m_2^a = m_2^b$

Pour chaque élément, l'égalité du potentiel chimique dans toutes les phases (pas de transfert chimique) [24].

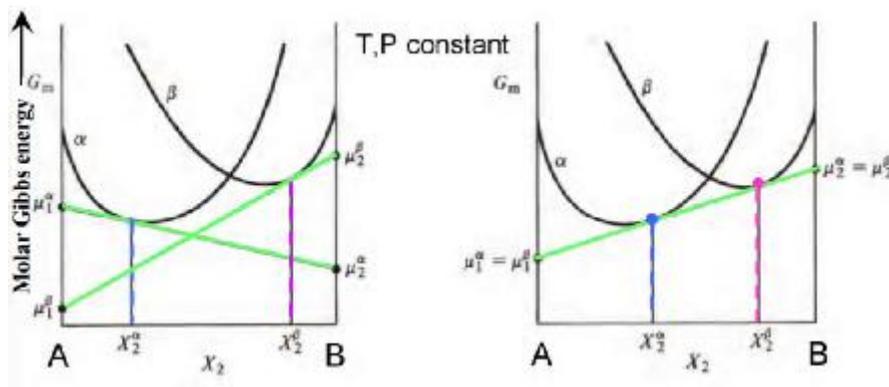
**II-13- Construction de la tangente commune et le potentiel chimique**

La représentation graphique des potentiels chimiques des deux éléments par la méthode d'intersection est schématisée sur la figure II-1.

L'intersection des deux axes par la tangente de la courbe d'énergie libre de la phase  $\alpha$  à la composition  $X_2^a$  représente  $m_1^a$  et  $m_2^b$ . Même chose pour la phase  $\beta$ .

Les conditions d'équilibres sont équivalentes à la tangente commune des deux courbes d'énergie libre :

$$m_1^a = m_1^b \quad \text{et} \quad m_2^a = m_2^b \Leftrightarrow \text{Tangente commune des deux courbes [24].}$$



(a)  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont pas en équilibre

(b)  $\alpha$  et  $\beta$  en équilibre

Figure-II-1 : Représentation de la tangente commune

**II-14- Détermination des courbes de solidus, liquidus**

En considérant un système binaire A-B :  $a(G^a)$  et  $b(G^b)$  deux phases solides et  $L(G^L)$  une phase liquide. Pour chaque température, la tangente commune entre  $G^a$  et  $G^L$  ou entre  $G^a$  et  $G^b$  donne la composition des deux phases en équilibre [24].

**II-14-1-La miscibilité totale de A et B**

La figure-II-2g correspond à un système simple où les deux constituants sont miscibles en toutes proportions dans la phase liquide L comme dans la solution solide  $a$ . Deux phases seulement occupent le diagramme d'équilibre. A haute température, la phase L et, à basse température, la phase  $a$ . Les corps purs isomorphes  $A^*$  et  $B^*$  fondent respectivement à  $T_A$  et  $T_B$ . Entre ces deux températures, le diagramme présente deux lignes conjuguées liquide et solide appelées liquidus et solidus formant un fuseau de coexistence des phases qui se referme aux extrémités du diagramme sur les deux points de fusion des corps purs.

Les enthalpies libres de mélange calculées à  $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5$  et à  $T_6$  sont tracées sur la figure-II-2. A  $T_1$  et  $T_6$  °C, les courbes L et  $a$  sont totalement disjointes et la phase  $a$  et L sont stables respectivement à toute composition. Au contraire à  $T_3$  et  $T_4$  °C, les courbes L et  $a$  se coupent au voisinage de la composition X et une tangente commune définit un segment de conjugaison liquide \*—Solide. Le segment de tangente commune  $a$  L de la figure-II-2b constitue la plus basse enthalpie libre réalisable entre ces deux compositions ; le mélange biphasé ( $a + L$ ) est donc, dans ce domaine, l'équilibre stable. A sa gauche, le domaine  $a$  monophasé et à sa droite le domaine L monophasé. Dans le domaine biphasé et pour une même température, les potentiels chimiques sont indépendants de la composition (ils se lisent à l'intersection de la double tangente avec les axes verticaux des deux corps purs (Fig.II-2b). Aux points de fusion des constituants A et B purs ( $T_A$  et  $T_B$ ) on remarque:  $G_A^L = G_A^a$  à  $T = T_A$  et  $G_B^L = G_B^a$  à  $T = T_B$  [15].

**II-14-2- Gap de miscibilité dans l'état solide**

La figure-II-3 illustre la phase de démixtion qui se réalise à  $T < T_c$  (température critique). La figure-II-3b montre les équilibres réalisés à  $T_1$  et  $T_2$ , températures où apparaissent deux segments de conjugaison séparés, le segment de démixtion solide → solide et présente le domaine d'existence des deux phases isomorphe alors que à  $T > T_c$  il n'y a plus des deux phases, il existe seulement la nouvelle phase solide  $a$  [24].

### II-14-3-Le point eutectique sans isomorphes

Les deux solutions solides ne sont pas isomorphes ( $a$  et  $b$  ont une structure cristalline différente). La figure-II-4-d représente les enthalpies libres de mélange des trois phases  $a$ ,  $b$  et  $L$ , à la température invariante eutectique  $T_E$ . La tangente triple touche une seule fois chacune des courbes. La figure-II-4,b,c,e montrent les courbes d'enthalpie libre de mélange au-dessus et en dessous de la température eutectique  $T_E$ . Au-dessus de  $T_E$ , il existe deux équilibres distincts du liquide soit avec  $a$  soit avec  $b$ , tandis qu'en dessous de  $T_E$  le liquide n'est plus en concurrence pour l'équilibre. La disposition des courbes d'enthalpie libre pour les trois phases ( $a, b$ , et liquide) aux différentes températures figure-II-3 permet d'établir le diagramme de phases eutectique [15].

### II-14-4-Le point eutectique dans le cas isomorphe

La figure-II-5 représente un équilibre eutectique très semblable à celui de la figure-II-4, mais ici les deux solutions solides  $a_1, a_2$  sont isomorphes (même structure cristalline) et proviennent de l'équilibre de démixtion solide  $\rightarrow^*$  solide. Mais la situation eutectique est plus générale et peut concerner deux solides quelconques. Lors de la solidification du liquide eutectique (celui de l'équilibre invariant à trois phases), il se forme simultanément deux phases solides distinctes. La réaction s'opère à température constante. Le liquide eutectique est celui qui fond à plus basse température. La disposition des courbes d'enthalpie libre pour les trois phases ( $a_1, a_2$ , et liquide) aux différentes températures (Fig.II-5) permet d'établir le diagramme de phases eutectique [13].

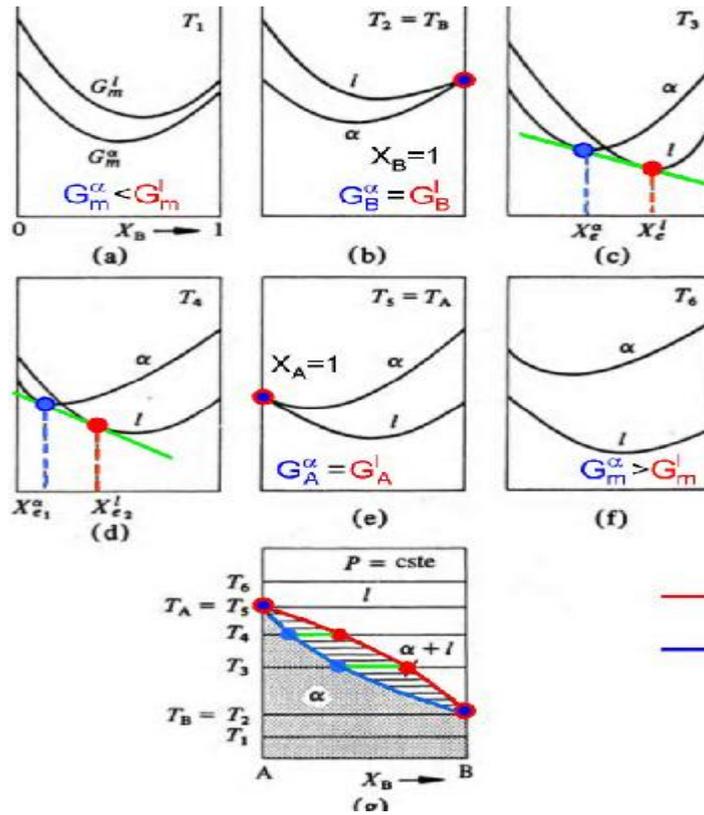


Figure-II-2 : Etablissement du diagramme de phases d'un système présentant une miscibilité totale à partir des courbes des enthalpies libres (a,b,c,d,e,f) Courbes d'enthalpies libres (g) Diagramme d'équilibre de phases correspondant. [24]

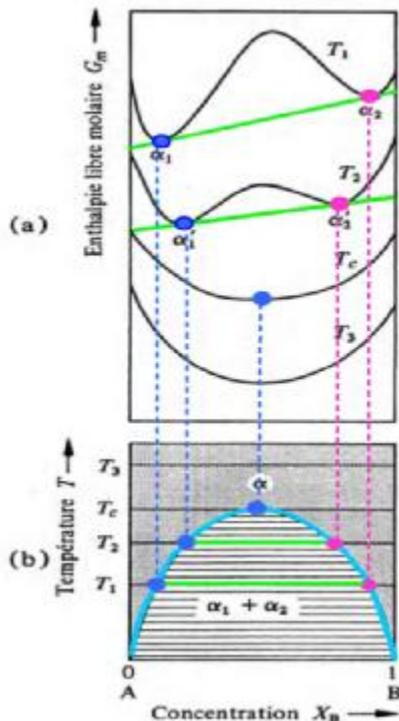
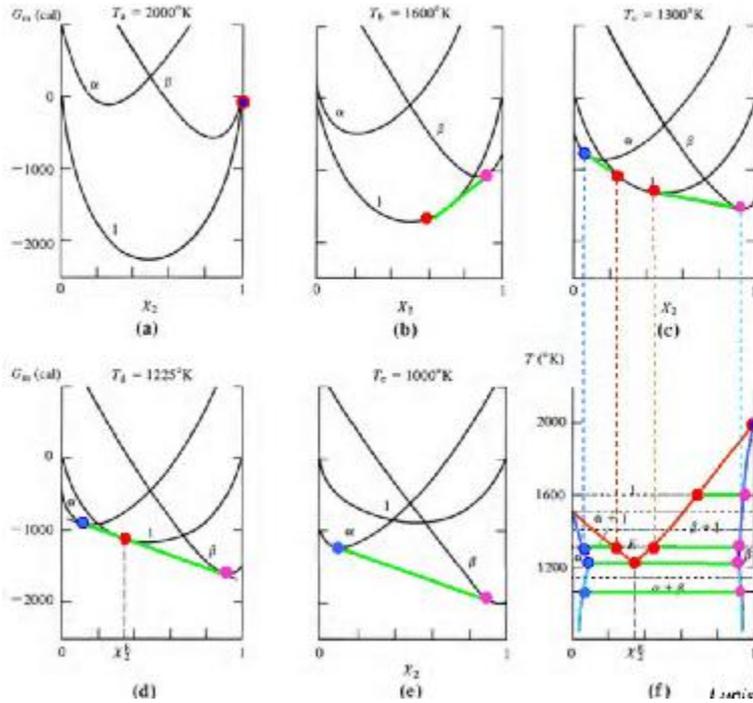
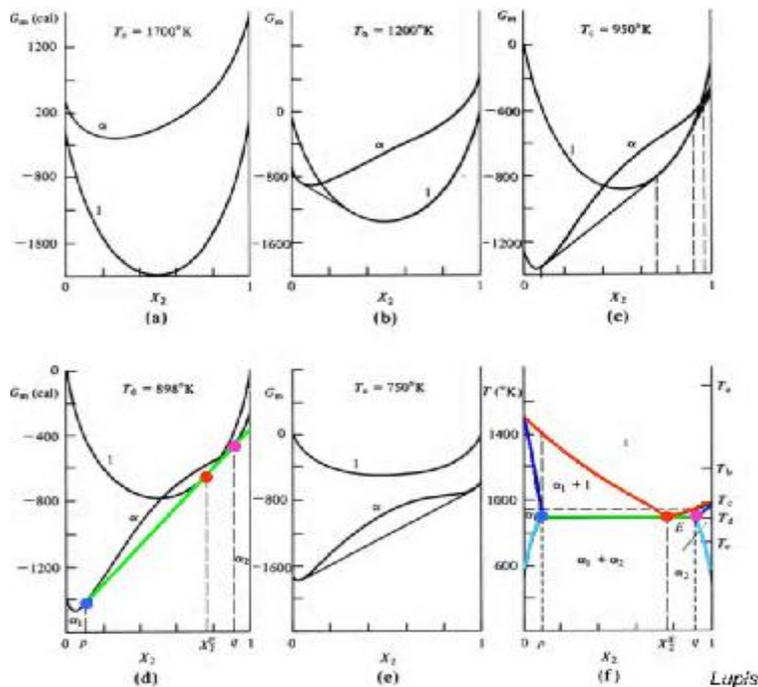


Figure-II-3 : Etablissement du diagramme de phases d'un système présentant une Gap de miscibilité dans l'état solide (a) courbe d'enthalpie libre (b) Diagramme d'équilibre de phases correspondant [24].

— solvus



**Figure-II-4 :** Etablissement du diagramme de phases d'un système non isomorphe présentant une miscibilité limitée à partir des courbes des enthalpies libres  
 (a,b,c,d,e) Courbes d'enthalpies libres (f) Diagramme d'équilibre de phases eutectique [24]



**Figure-II-5 :** Etablissement du diagramme de phases d'un système isomorphe présentant une miscibilité limitée à partir des courbes des enthalpies libres  
 (a,b,c,d,e) Courbes d'enthalpies libres (f) Diagramme d'équilibre de phases eutectique.[24].

**II-15- Présentation de la méthode CALPHAD**

La méthode CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) est basée sur la minimisation de l'enthalpie libre, et elle regroupe plusieurs modèles thermodynamiques. La figure II.6 est un organigramme simplifié des différentes étapes de cette méthode pour calculer les diagrammes de phases. La description thermodynamique du système est basée sur des données expérimentales (thermodynamiques et diagrammes de phases). Le terme « description thermodynamique » signifie que les paramètres des modèles de chaque phases existant dans le système sont obtenus, donc non seulement les propriétés thermodynamiques des phases qui seront calculés mais aussi le diagramme de phases [6].

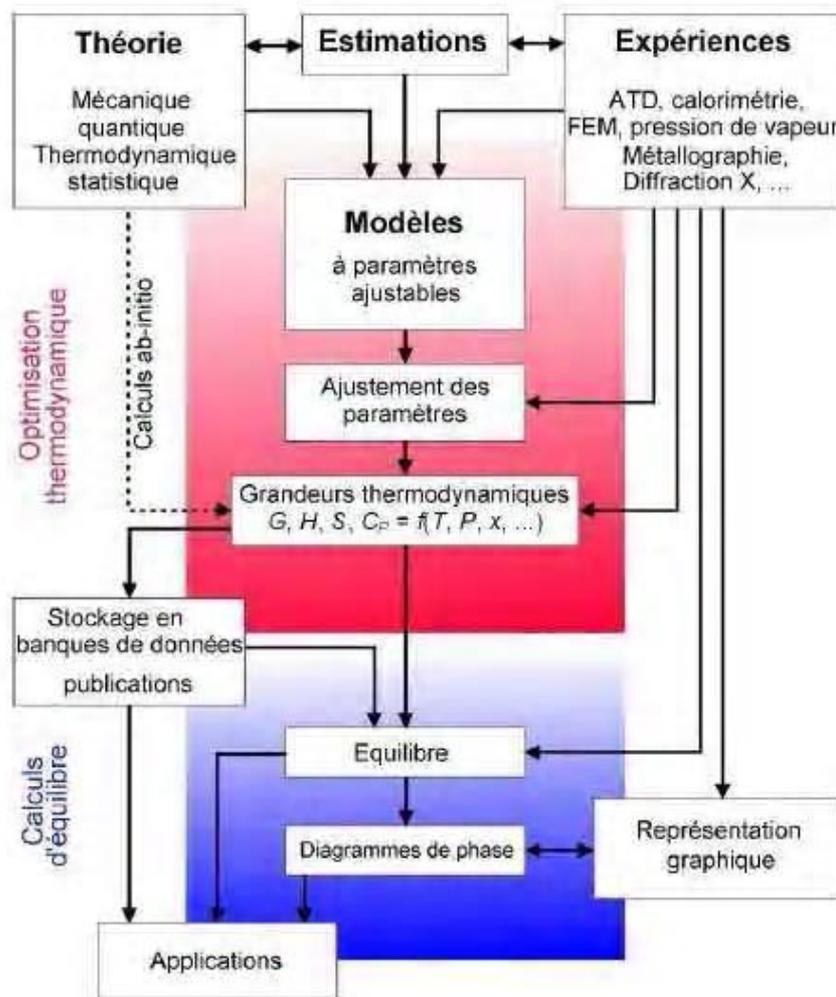


Figure II.6 : La méthodologie Calphad.[21]

Le calcul des systèmes multiconstitués avec plus de constituants peut être obtenu à partir d'une description des systèmes avec moins de constituants en utilisant des méthodes d'extrapolation [27]. La stratégie utilisée dans l'évaluation des systèmes multiconstitués est représentée sur la figure II.7. En premier, une description thermodynamique des systèmes binaires est obtenue, ensuite les fonctions thermodynamiques de ces systèmes sont extrapolées aux systèmes ternaires. Les résultats obtenus sont alors comparés aux données expérimentales et si nécessaire d'autres fonctions sont ajoutées.

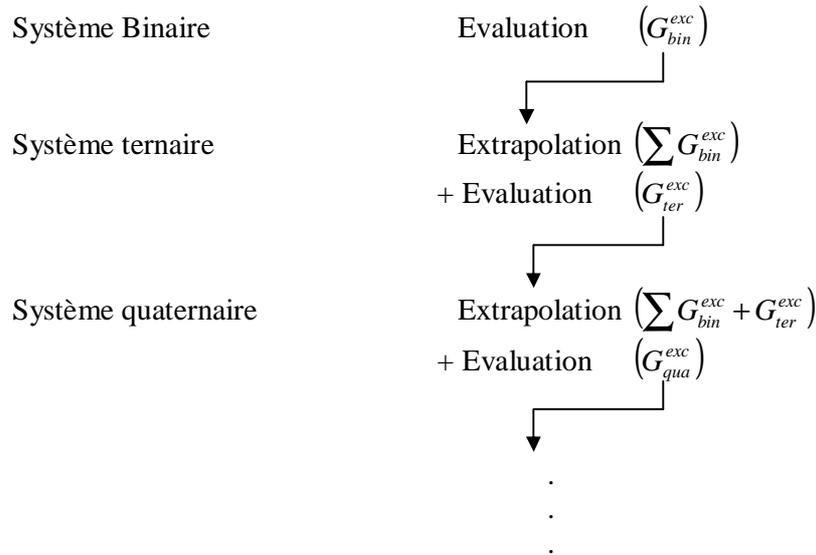


Figure II.7 : Stratégie utilisée par la méthode Calphad pour les systèmes multiconstitués.

Les informations expérimentales peuvent se classer en deux catégories selon leur nature. D'une part les informations concernant les grandeurs thermodynamiques et d'autre part, les informations purement diagrammatiques [21].

Ø Les grandeurs thermodynamiques

Ces grandeurs qu'elles soient partielles ou intégrales, sont directement liées à l'enthalpie libre ou à sa composante enthalpique et sont donc les informations les plus pertinentes

- les potentiels chimiques sont obtenus principalement par des techniques d'équilibres en phase gazeuse (mesure de pression de vapeur, cellule d'effusion de Knudsen...) ou bien par des techniques potentiométriques (mesures f.é.m de cellules électrolytiques à électrolytes liquides ou solides) ;

- la calorimétrie permet d'obtenir les chaleurs spécifiques, les enthalpies de réaction et de formation. Dans ce dernier cas, la mesure peut se faire soit par réaction directe (ex : calorimétrie de chute) ou alors par réaction indirecte (ex : calorimétrie de dissolution).

Les résultats des méthodes d'estimation par calculs *ab-initio* qui deviennent de plus en plus nombreuses et fiables sont également pris en compte dans l'optimisation. Ils sont précieux car ils permettent d'obtenir des informations dans des situations pour lesquelles l'expérience est rendue difficile voire impossible comme dans le cas des états métastables [21].

### Ø Les données diagrammatiques

Ces données proviennent des diagrammes de phases et traduisent des situations d'équilibres entre phases. Ce type de données est généralement plus abondant que le précédent. En effet, elles sont plus facilement accessibles expérimentalement. La plus fréquemment rencontrées sont :

- les mesures d'analyses thermiques (*ATD, DSC ...*) [21].

## II-16- Description thermodynamique de phases d'un diagramme d'équilibre

### II-16-1-Les éléments purs

La description de l'enthalpie libre des corps purs nécessite de définir son états de référence celui couramment utilisé provient de formalisme développé par le *SGTE* (Scientifique Groupe Thermo data Europe) qui recense, établit et compile les descriptions thermodynamiques des corps purs dans les bases de données. Selon le *SGTE*, l'état de référence noté *SER* (stable élément référence) qui correspond à la structure stable de l'élément *i* à 298.15K (sous pression de  $10^5 Pa$ )

L'évolution avec la température de l'enthalpie libre molaire ainsi référencée d'un élément *i* dans son état *j* (stable ou métastable) est donnée par *GHSE<sub>i</sub>* afin de corriger l'enthalpie libre molaire de *i* de cette différence de température.

$$GHSE_i = {}^\circ G_i^j - {}^\circ H_i^{SER} \quad [28] \quad (II-42)$$

avec

$${}^\circ G_i^j(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + hT^{-9} \quad [28] \quad (II-43)$$

${}^\circ G_i^j(T)$  : L'enthalpie libre molaire de l'élément *i* dans la structure *j* à la température *T*

${}^0 H_i^{SER}$  : L'enthalpie de formation de l'élément *i* dans son état *SER* à 298.15K

. Pour représenter ces termes dans un domaine de température étendue il est souvent nécessaire de définir pour un élément donné plusieurs intervalles de température avec des valeurs différentes des coefficients a,b,c,d<sub>n</sub> pour prendre en compte les intervalles de stabilité des divers phases des corps purs [2].

Notons que les changements d'état de référence (stabilité de réseau) entre deux phases *j* et *j'* peuvent s'exprimer par une équation du même type mais se résument généralement à une variation linéaire :

$$G_i^j - G_i^{j'} = a + bT \text{ (Variété allotropique)} \tag{II-44}$$

II-16-2- Phases stœchiométriques (Composés définis)

L'énergie libre molaire de formation d'un alliage binaire i<sub>m</sub>j<sub>p</sub> s'exprime sous la forme:

$${}^{\circ}G_m^{i_m j_p}(T) = mGHSEr_i + pGHSEr_j + \Delta_f G^{i_m j_p} \tag{II-45}$$

Où le terme Δ<sub>f</sub>G<sup>i<sub>m</sub>j<sub>p</sub></sup> représente l'énergie libre molaire de formation du composé intermétallique

$$\Delta_f G^{i_m j_p} = \Delta_f H^{i_m j_p} - T\Delta_f S^{i_m j_p} \tag{II-46}$$

Une telle expression présente des avantages lorsqu'il n'existe pas de données expérimentales de capacité calorifique pour le composé considéré. De ce fait, les termes enthalpiques Δ<sub>f</sub>H<sup>i<sub>m</sub>j<sub>p</sub></sup> et entropiques Δ<sub>f</sub>S<sup>i<sub>m</sub>j<sub>p</sub></sup> sont considérés comme indépendants de la température.

En effet la capacité calorifique du composé est alors simplement égale à la somme pondéré des capacités calorifiques des éléments purs. Toute fois, la capacité calorifique du composé étant liée à son enthalpie libre par une relation similaire à la précédente, les valeurs expérimentales de Cp de ce composé peuvent également être utilisée dans les procédures d'optimisation en exprimant son enthalpie libre molaire de la manière suivante [19] :

$${}^{\circ}G_m^{i_m j_p} - mGHSEr_i - pGHSEr_j = a + bT + cT \ln T \dots \tag{II-47}$$

II-16-3-phase étendu (Modèle polynomial)

Le modèle présent ci-dessous convient particulièrement à la description des solutions solide primaires, de certaines solutions intermédiaires présentant un large domaine de non-stœchiométrie ainsi que la phase liquide rencontrée dans les systèmes intermétalliques.

L'enthalpie libre molaire de ce type de phase s'exprime à partir de trois contributions :

$$G_m^j(T) = G^j + {}^{id}G^j + {}^{ex}G^j \quad (II-48)$$

${}^{ref}G^j$  est l'enthalpie libre de référence prenant en compte les corps purs pris avant le mélange.

$${}^{ref}G^j = \sum_i x_i G_i^j \quad (II-49)$$

Le terme de mélange idéal  ${}^{id}G^j$  est donné par l'entropie de configuration idéale d'un mélange aléatoire des éléments  $A$  et  $B$ , appelé mélange idéal :

$${}^{id}G^j = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (II-50)$$

Le terme d'excès  ${}^{ex}G^j$  sur lequel porte l'essentiel de la modélisation est décrit dans le cas d'une solution binaire par le modèle de Redlich-Kister [29]:

$${}^{ex}G^j = x_i^j x_j^j L_{i,j}^j \quad (II-51)$$

Le terme  $L_{i,j}^j$  introduit dans cette équation traduit l'interaction entre les atomes  $A$  et  $B$  dans la solution. Dans le cas des solutions dites strictement régulière, il ne varie pas avec la composition et peut être relié aux énergies des liaisons  $i-i,j-j$  et  $i-j$ .

Lorsque  $L_{i,j}^j$  est positif, les atomes  $A$  et  $B$  ont tendance à se repousser et la solution présente une lacune de miscibilité dans un certain intervalle de  $T$ .

Lorsqu'il est négatif, le mélange des atomes  $A$  et  $B$  stabilise la solution et peut conduire à une mise en ordre.

Lorsqu'il est faible, on tend vers un mélange idéal.

Dans la plupart des cas que nous étudierons un terme d'interaction indépendant de la composition ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des données expérimentales. Il a le plus souvent été exprimé sous la forme d'un polynôme de Redlich-Kister :

$$L_{i,j}^j = \sum_u L^{n,j}_{i,j} (x_i^j - x_j^j)^u \quad (II-52)$$

Les paramètres  $L^{n,j}_{A,B}$  peuvent dépendre du degré de développement  $n$  (entier positif) du polynôme, et en général une fonction linéaire de la température, ils s'écrivent :

$$L^{n,j}_{i,j} = a_{i,j}^n + b_{i,j}^n T \quad (II-53)$$

$${}^{ex}G^j = x_i x_j \sum_n L_{i,j}^{n,j} (x_i - x_j)^n$$

Où chaque coefficient binaire est partagé entre un terme d'interaction enthalpique et un terme entropique d'excès [2].

II-16-4-Phases intermédiaires

L'écart à la stoechiométrie est très possible dans certains cas où la phase ordonnée devenant étendu, et le modèle utilisé pour décrire ce type de phase est dit modèle des sous-réseau qui sera étudié en détaille dans le prochain chapitre.

# **Chapitre III**

## ***PRESENTATION***

### ***DU MODELE DES***

### ***SOUS-RESEAUX***

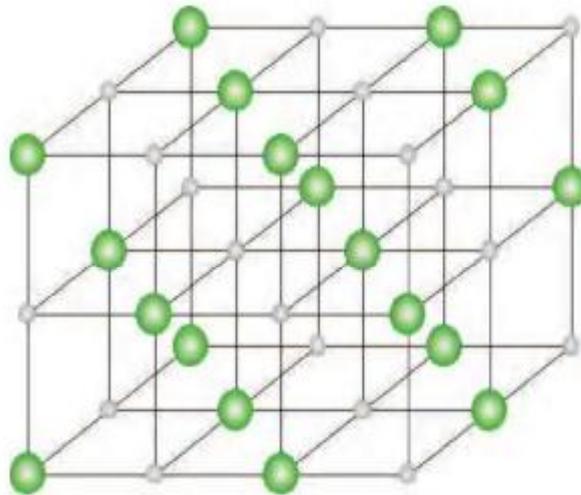


### III-1-Introduction

Le modèle de la solution régulière (Hildebrand) est inapte pour décrire les phases qui présentent un ordre important comme les composés intermétalliques ou ioniques et liquides ioniques. Pour cela on a choisi un autre modèle pour décrire ce type de phase, appelé modèle des sous- réseaux.

Une solution ordonnée est en réalité peut être non-stoechiométrique, elle peut présenter un domaine de stabilité bien étendu. Les différents éléments constituant ces solutions adaptent préférentiellement des sites cristallographiques différents comme la montre la figure-III-1 [30] qui représente l'interpénétration de deux ou plusieurs sous-réseaux. Le modèle en sous-réseaux sera utilisé pour décrire ces solutions qui peuvent admettre différentes espèces chimiques (ion, molécule, atomes, lacunes), pour les solutions solides métalliques chaque type de site cristallographique est appelé sous réseau.

Nous introduirons tout d'abord ce modèle dans le cas général en prenant soin de définir tous les termes impliqués puis nous étudierons quelques cas particuliers que le modèle permet de décrire dans les systèmes métalliques.



**Figure-III-1:** Structure cubique représente l'interpénétration des deux réseaux cubiques à face centrée.

**III-2- Modèle à plusieurs sous-réseaux****III-2-1- Définition de fraction de site**

Dans cette section les concepts généraux de (CEF) seront définis. Le modèle à deux sous-réseaux est utilisé dans la section 2 pour illustrer le modèle des sous-réseaux.

La quantité du composant  $i$  dans le sous-résau  $s$ , est donnée par la fraction de site. Cette fraction de site est défini comme suit [30] :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{N^s} \quad (\text{III-1})$$

où

$n_i^s$  : est le nombre d'atome de l'élément  $i$  dans le sous réseau(s).

et

$N^s$  : est le nombre total de site dans ce sous- réseau.

Dans le cas d'un sous-réseau substitutionnel présentant dans une solution solide interstitielle et qui est occupé par plusieurs genres d'atomes du métal, la fraction de site de ces atomes du métal est donnée par la relation (III-1).

Par exemple, Pour l'alliage  $Fe-Cr-C$ , la fraction de site du fer dans cet alliage est donnée par [31]

$$y_{Fe} = \frac{n_{Fe}}{N} \quad (\text{III-2})$$

L'exposant  $a$  a été négligé dans l'équation (III-2) car tous les paramètres ont été considérés pour un sous-réseau substitutionnel. Evidemment, pour un sous-résau substitutionnel [31]

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (\text{III-3})$$

On peut généralisé le concept de fraction de site en incluant les sites vacants qui sont importants de les considérer dans le cas des phases interstitielle alors l'équation (III-1) devient [31] :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n_{va}^s + \sum_i n_i^s} \quad N^s = n_{va}^s + \sum_i n_i^s \quad (\text{III-4})$$

Où le nombre totale de site  $N^s$  dans le sous réseau ( $s$ ) est égale au nombre totale d'atome  $n_i^s$  plus le nombre totale de site vacants  $n_{va}^s$  existant dans ce sous-réseau [32].

On considère que la solution solide interstitielle décrite par un sous réseau interstitielle et contient seulement du carbone et des lacunes

Exemple : la fraction de site des atomes de carbone est exprimée par [31] :

$$y_c = \frac{n_c}{n_{va} + n_c} \quad \text{(III-5)}$$

et

la fraction de sites vacants s'écrit :

$$y_{va} = \frac{n_{va}}{n_{va} + n_c} \quad \text{(III-6)}$$

$$\text{Pour un sous-réseau interstitielle : } y_c + y_{va} = 1 \quad \text{(III-7)}$$

La fraction molaire  $x_i^j$  de l'élément  $i$  dans la phase  $j$  peut être calculée à partir de fraction de site comme suit [31] :

$$x_i^j = \frac{\sum_s N^s y_i^s}{\sum_s N^s (1 - y_{va}^s)} \quad \text{(III-8)}$$

$$\sum_i y_i^s = 1 - y_{va}^s \quad \text{(III-9)}$$

Lorsque l'équation (III-8) est appliquée dans le cas des solutions interstitielles, le rapport ( $r$ ) entre le nombre de sites interstitiels  $N^i$  et le nombre de sites substitutionnels  $N^s$  est nécessaire de le considérer pour différentes matrices.

Les matrices plus intéressantes sont : *fcc*, *bcc*, *hcp*.

Les différentes valeurs du rapport s'écrivent :

$$\begin{aligned} \left( \frac{N^i}{N^s} \right)_{fcc} &= 1 \\ \left( \frac{N^i}{N^s} \right)_{bcc} &= 3 \\ \left( \frac{N^i}{N^s} \right)_{hcp} &= \frac{1}{2} \end{aligned} \quad \text{(III-10)}$$

Pour le sous-réseau interstitiel, la relation entre la fraction molaire et la fraction de site est s'écrit :

$$y_i = \frac{x_i}{r(1 - x_i)} \quad \text{(III-11)}$$

$$x_i = \frac{ry_i}{1 + ry_i} \quad \text{(III-12)}$$

Où  $r = \frac{N^i}{N^s}$  (III-13)

$y_i$  et  $x_i$  sont respectivement la fraction de site et la fraction molaire de l'élément  $i$  en interstice, comme par exemple le carbone, dont l'élément  $i$  ne présente que les éléments d'alliage et non les sites vacants car  $x_i$  est seulement référée aux éléments en excluant conventionnellement les sites vacants.

Pour le sous-réseau substitutionnel, la relation entre la fraction molaire et la fraction de site est s'écrit aussi :

$$y_j = \frac{x_j}{1 - x_i} \tag{III-14}$$

$$x_j = \frac{y_j}{1 + ry_i} \tag{III-15}$$

avec

$x_j$  et  $y_j$  sont respectivement la fraction de site et la fraction molaire des éléments, comme le fer, chrom et nickel [31].

L'occupation des sous-réseaux est présenté comme suit  $(I, J)(K, L) \dots (M, N)$ , où  $I, J$  sont les éléments qui occupent le premier sous-réseau,  $K$  et  $L$  pour le deuxième etc ...

Dans cette notation les sites vacants sont considérés comme l'un des éléments du sous-réseau.

$G_{I,J;K,L}$  : désigne l'énergie de Gibbs d'une phase modélisée par trois sous-réseaux, dont les éléments  $I, J$  occupent le 1<sup>er</sup> sous-réseau, alors que  $K$  et  $L$  occupent respectivement le 2<sup>ème</sup> et le 3<sup>ème</sup>.

La notation utilisée ici pour indiquer l'occupation des sous-réseaux est la suivante:

les deux points (:) séparent des éléments qui ne sont pas dans le même sous-réseau alors que la virgule (,) sépare deux éléments interagissant sur le même sous-réseau [30].

III-2-2- L'entropie idéal de mélange

$S^{ideal}$  : est l'entropie idéal qui traduit la répartition aléatoire des éléments sur chacun de sites. Le nombre d'arrangement possible des espèces presentant sur le sous-réseau(s) est :

$$W_p = \frac{N^{(s)}}{\prod_{i=1}^{(s)} n_i^{(s)}} \tag{III-16}$$

D'où le nombre total d'arrangements possible sur tous les sites s'écrit [1]:

$$W_p = \prod_s \frac{N^s!}{\prod_{i=1}^s n_i^s!} \quad \text{(III-17)}$$

Ü Pour l'entropie idéale du mélange, on considère que la contribution configurationnelle.

L'enthalpie libre molaire de Gibbs idéal est donnée par:

$${}^{id}G^j = -TS^{id} = RT \sum_s N^s \sum_i y_i^s Lny_i^s \quad \text{(III-18)}$$

où

$y_i^s$  : représente aussi la contribution des sites vacants.

Ü Pour un sous-reseau substitutionnel, l'enthalpie libre de Gibbs idéal est donnée par:

$${}^{id}G^j (\text{substitutionnelle}) = -TS^{id} = RT \sum_i y_i Lny_i \quad \text{(III-19)}$$

Ü Pour un sous-reseau interstitiel (carbon, nitrogène, vacant), l'enthalpie libre de Gibbs idéal est donnée par :

$${}^{id}G^j (\text{interstitiel}) = -TS^{id} = rRT(y_c Lny_c + y_{va} Lny_{va}) \quad \text{(III-20)}$$

Par conséquent, d'après l'équation (III-18), Pour une solution interstitielle l'enthalpie libre molaire de Gibbs idéal s'écrit [31] :

$$\begin{aligned} {}^{id}G^j &= {}^{id}G^j (\text{substitutionnelle}) + {}^{id}G^j (\text{interstitiel}) \\ &= -TS^{id} \\ {}^{id}G^j &= RT \sum_i y_i Lny_i + rRT(y_c Lny_c + y_{va} Lny_{va}) \end{aligned} \quad \text{(III-21)}$$

### III-3- modèle à deux sous-résau

#### III-3-1-L'enthalpie libre molaire

Le calcul de l'enthalpie libre de Gibbs par le modèle de sous-réseau est illustré ici pour le cas hypothétique avec deux sous-réseau (A,B)<sub>a</sub>(C,D)<sub>b</sub>. Encore l'énergie libre molaire peut être présentée sous trois formes de contributions, c'est le cas similaire à celui employé pour les solutions de substitutions :

$$G_{m2s}^j = {}^{ref}G_{2s}^j + {}^{id}G_{2s}^j + {}^{ex}G_{2s}^j \quad \text{(III-22)}$$

$G_{m2s}$  : représente l'enthalpie libre pour deux sous-réseaux

Si l'élément A est substitué par l'élément B sur le premier sous-réseau et même chose pour les deux éléments (D,C), les fractions de sites sont liées à la composition globale par les relations suivantes :

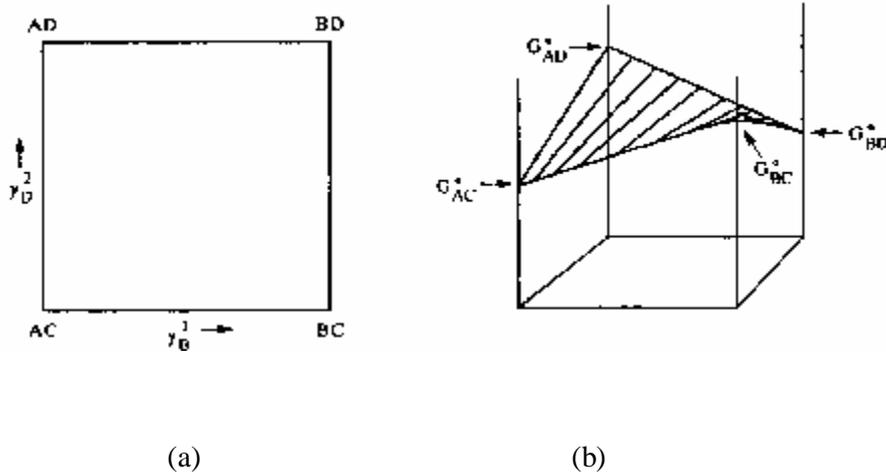
$$x_A^j = \frac{a}{a+b} y_A \quad x_B^j = \frac{a}{a+b} y_B \quad x_C^j = \frac{b}{a+b} y_C \quad x_D^j = \frac{b}{a+b} y_D \quad (\text{III-23})$$

**III-3-1-1- L'enthalpie libre de référence**

L'enthalpie libre de référence dans ce cas est défini pour les composés définis. Ces composés sont obtenus lorsque chaque sous-réseau est occupé par un seul élément. La description d'une tel phase par le modèle (A,B)<sub>a</sub>(C,D)<sub>b</sub>, nous permet d'avoir quatre composés AC, BC, AD et BD [32]. La figure-III-2-a indique une représentation bidimensionnelle des compositions possibles de cette phase. Chaque point de carré obtenu correspond à une composition possible pour la phase. Chaque sommet est associé à l'un des composés stoechiométrique définis par le modèle. La surface de référence d'énergie est représentée sur la même figure-III-2-b.

La surface de référence est représentée par l'équation suivante :

$${}^{ref}G_{2s}^j = y_A^1 y_C^2 G_{A:C}^j + y_B^1 y_C^2 G_{B:C}^j + y_A^1 y_D^2 G_{A:D}^j + y_B^1 y_D^2 G_{B:D}^j \quad (\text{III-24})$$



**Figure-III-2:** a- Représentation de l'ensemble des répartitions de site possibles pour le modèle (A,B)<sub>a</sub>(C,D)<sub>b</sub>.  
 b- Enthalpie libre molaire de référence <sup>ref</sup>G d'un composé décrit par (A,B)<sub>a</sub>(C,D)<sub>b</sub> en fonction de la répartition sur les sous-réseaux [2].

**III-3-1-2- L'enthalpie libre idéal de mélange de Gibbs**

L'énergie idéale de Gibbs de mélange peut être déduite à partir de l'équation (III-18) :

$${}^{id}G_{2s}^j = RT \left[ \frac{a}{a+b} (y_A^1 Lny_A^1 + y_B^1 Lny_B^1) + \frac{b}{a+b} (y_C^2 Lny_C^2 + y_D^2 Lny_D^2) \right] \quad (III-25)$$

**III-3-1-3- L'enthalpie libre d'excès de mélange de Gibbs**

En considérant que la solution est régulière dans chaque sous-réseaux, Alors l'énergie d'excès de mélange de Gibbs peut s'écrire comme suit [30] :

$${}^{ex}G_{2s}^j = y_A^1 y_B^1 L_{A,B:*}^0 + y_C^2 y_D^2 L_{*:C,D}^0 \quad (III-26)$$

où

$L_{A,B:*}^0$  et  $L_{*:C,D}^0$  représente les paramètres d'interaction de la solution régulière dans le sous-réseaux qui sont indépendants de l'occupation de site des autres sous-réseaux. On peut introduire le modèle sub-régulier en considérant que les interactions compositionnelles dépendent de l'occupation de site des autres sous-réseaux.

Si  $* = C, D, A, B \Rightarrow$

$${}^{ex}G_{2s}^j = y_A^1 y_B^1 y_C^2 L_{A,B:C}^{\circ} + y_A^1 y_B^1 y_D^2 L_{A,B:D}^{\circ} + y_C^1 y_D^1 y_A^2 L_{A,C:D}^{\circ} + y_C^1 y_D^1 y_B^2 L_{B,C:D}^{\circ} \quad (III-27)$$

avec

$*$  : Représente le nom de n'importe quel élément existant dans les autres sous-réseaux, lorsque ces derniers sont occupés par plusieurs éléments.

Finalement quelques fractions de site dépendent à ces paramètres sont ajoutées tel que :

$$L_{A,B:C}^{\circ} = y_A^1 y_B^1 y_C^2 \sum_n L_{A,B:C}^n (y_A^1 - y_B^1)^n \quad (III-28)$$

$$L_{A,B:D}^{\circ} = y_A^1 y_B^1 y_D^2 \sum_n L_{A,B:D}^n (y_A^1 - y_B^1)^n \quad (III-29)$$

$$L_{A,C:D}^{\circ} = y_A^1 y_C^2 y_D^2 \sum_n L_{A,C:D}^n (y_C^2 - y_D^2)^n \quad (III-30)$$

$$L_{B,C:D}^{\circ} = y_B^1 y_C^2 y_D^2 \sum_n L_{B,C:D}^n (y_C^2 - y_D^2)^n \quad (III-31)$$

Si on considère que les interactions dépendent de la température et de la composition, un ordre très élevé d'interactions peut être représenté. C'est le cas similaire à celui des paramètres d'interactions de Redlich-kister [2].

**III-3-1- 4-La relation entre l'enthalpie atomique et celle de site**

La relation entre l'enthalpie libre molaire atomique  ${}^0G_{ma}^j$  et l'enthalpie libre molaire de site  ${}^0G_{ms}^j$  est la suivante [30] :

$${}^0G_{ma}^j = \frac{{}^0G_{ms}^j}{\sum_s N^s (1 - y_{Va}^s)} \tag{III-32}$$

Si la description ne fait pas intervenir de lacune ( ${}^0G_{ma}^j = {}^0G_{ms}^j$ )

**III-3-2-Cas particuliers**

**III-3-2-1-Cas d'une solution**

Une solution métallique est décrite par un seul sous-réseau contenant les deux éléments A et B symbolisé (A,B) . C'est le cas d'une solution de substitution.

Les deux éléments A et B sont mélangés dans le sous-réseau avec des fraction telles que  $y_A$  et  $y_B = 1$ . Dans ce cas particulier, les fractions  $y_A$  et  $y_B$  sont égales aux compositions  $x_A$  et  $x_B$  . L'enthalpie de Gibbs de la solution est donnée par [30] :

$$G_m^j = {}^{ref}G^j + {}^{id}G^j + {}^{ex}G^j \tag{III-33}$$

où

$${}^{ref}G^j = x_A G_A^j + x_B G_B^j \tag{III-34}$$

${}^{ref}G^j$  : est le terme de référence correspondant à la somme pondérée de l'enthalpie de Gibbs des éléments pur.

Le terme idéal correspond à une distribution aléatoire des atomes dans la solution et le terme d'excès décrit à l'aide du polynôme de Redlich-kister, ces deux cas ont été discutés dans le chapitre précédent.

**III-3-2-2-Cas d'un composé défini**

Dans le cas d'un composé stoechiométrique, chaque sous-réseaux est occupé par un seul élément les termes  $G^{id}$  et  $G^{ex}$  sont alors nuls et l'enthalpie libre molaire du composé s'exprime simplement par :

$$G_{AaBb} = {}^{ref}G + \Delta H^f - T\Delta S^f \tag{III-35}$$

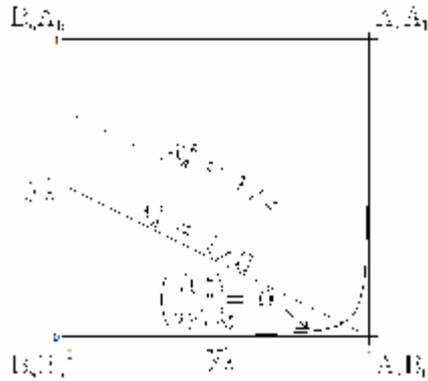
où

${}^{ref}G$  : est la somme pondéré des enthalpies libres des éléments purs dans l'état de référence choisi.  $\Delta H^f$  et  $\Delta S^f$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation.

**III-3-2-3- Modèle à deux sous-réseaux identiques pour un système binaire**

Dans le cas où A et B sont admis sur les deux sous-réseaux, une phase ordonnée du type: (A,B)<sub>a</sub>(A,B)<sub>b</sub> est modélisée.

Les composés stoechiométriques définis par le modèle sont alors A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>, B<sub>a</sub>A<sub>b</sub>, A<sub>a</sub>A<sub>b</sub>, et B<sub>a</sub>B<sub>b</sub>. Les deux derniers correspondent aux corps purs dans la structure du composé A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>. B<sub>a</sub>A<sub>b</sub> correspond à l'antistrukture de A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>. Chacun de ces composés est reporté sur la figure-III-3 [30].



**Figure -III-3:** Ensemble des réparations de site définies par le modèle (A,B)<sub>a</sub>(A,B)<sub>b</sub>[30].

La composition globale de la phase pourra décrire tout le système binaire A-B. Elle est liée à la répartition sur les sites par les relations suivantes:

$$x_A^j = \frac{ay_A' + by_A''}{a + b} \qquad x_B^j = \frac{ay_B' + by_B''}{a + b} \qquad \text{(III-36)}$$

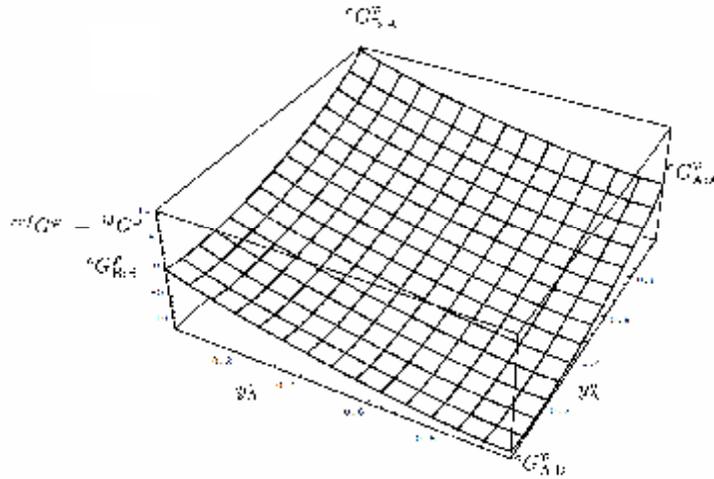
Une composition globale de la phase pourra donc être obtenue par une infinité de répartition de sites. Les fractions de sites occupées par l'élément A sont liées par la relation suivante:

$$y_A'' = \frac{a + b}{b} x_A^j - \frac{a}{b} y_A' \qquad \text{(III-37)}$$

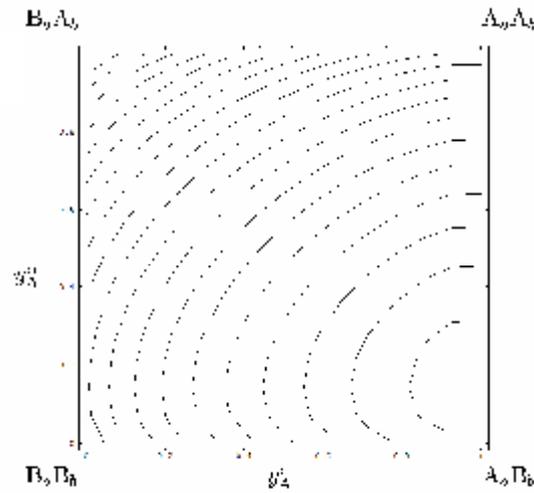
Ainsi, sur la figure-III-3, le lieu de composition constante  $x_A^j$  est-il représenté par la droite de pente  $-\frac{a}{b}$  passant par  $y_A'' = y_A' = x_A^j$ . Les droites correspondant aux compositions  $x_A^j = \frac{1}{3}$  et  $\frac{1}{2}$  sont représentées sur la figure-III-3 dans le cas a=1 et b=2

La figure-III-4-a représente la nappe d'enthalpie libre molaire en fonction de  $y_A''$  et  $y_A'$  pour des valeurs particulières de l'enthalpie libre molaire des composés stoechiométriques définis

par le modèle lorsque les termes d'interactions sont nuls. Pour chaque composition, cette nappe présente un minimum. Le lieu de ces minima est reporté sur la figure-III-3 dans le plan des répartitions de site.



a



b

**Figure -III-4:** enthalpie libre molaire  $^{ref}G^j + ^{id}G^j$ , en kj/mol, à 1000k, en fonction de la répartition sur les sous-réseaux pour  $(A, B)_a(A, B)_b$  avec  $a=1, b=2$   
 a-représentation tridimensionnelle  
 b-projection des contours iso-enthalpie libre [30].

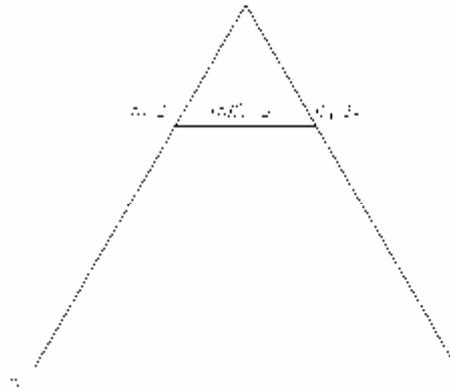
**III-3-2-4-modèle à deux sous-réseau non- identique pour un système ternaire**

Soit un composé ternaire dans lequel les éléments A et C partagent le même site alors que l'élément B occupe seul le sien. Ce type de phase est obtenu lorsque les caractéristiques des atomes A et C sont proches et différentes de celles de B. C'est le cas pour les composés III-V ou les carbures  $M_{23}C_6$  ou  $M_7C_3$  par exemple. Une telle phase peut être schématisée de la manière suivante:  $(A,C)_a B_b$  ou  $(A_{y_A}, C_{y_C})_a B_b$  avec  $y_A + y_C = 1$

La composition de cette phase est liée aux fractions de site par [30]:

$$x_A^j = \frac{a}{a+b} y_A, \quad x_C^j = \frac{a}{a+b} y_C \quad \text{et} \quad x_B^j = \frac{b}{a+b} \tag{III-38}$$

L'ensemble des compositions décrit par ce modèle est représenté par la figure -III-5 dans le cas a=1, b=2.



**Figure -III-5:** Ensemble des compositions décrit par le modèle (A,C) B. L'enthalpie libre est la somme des termes suivants [30]. :

$${}^{ref}G^j = y_A {}^{\circ}G_{A:B}^j + y_C {}^{\circ}G_{C:B}^j \tag{III-39}$$

$${}^{id}G^j = RT \frac{a}{a+b} [y_A \ln(y_A) + y_C \ln(y_C)] \tag{III-40}$$

$${}^{ex}G^j = y_A y_C L_{A,C:B}^j \tag{III-41}$$

L'enthalpie libre de référence est exprimée comme la somme pondérée des enthalpies libres molaires des composés  $A_a B_b$  et  $C_a B_b$  de même structure que  $A_a B_b$ , respectivement

$${}^{\circ}G_{A:B}^j \text{ et } {}^{\circ}G_{C:B}^j .$$

Le paramètre  $E_{A,C:B}^j$  apparaissant dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès représente l'interaction entre les éléments A et C dans le premier sous-réseau lorsque le second est entièrement occupé par B [30].

### III-3-2-5- modèle à deux sous-réseau non- identique pour un système binaire

Le composé  $A_aB_b$  dans lequel A est partiellement substitué par B peut être schématisé de la manière suivante:  $(A, B)_a B_b$  ou  $(A_{1-yB}, B_{yB})_a B_b$

C'est un cas particulier du précédent qui décrit un composé binaire. Ce modèle est principalement utilisé pour décrire les phases de laves

La composition globale de cette phase  $j$  est liée aux fractions de site de la manière suivante:

$$x_A^j = \frac{a}{a+b} y_A \quad \text{et} \quad x_B^j = \frac{a}{a+b} y_B + \frac{b}{a+b} \quad (\text{III-42})$$

Les deux composés stoechiométriques définis par ce modèle sont  $A_aB_b$  et  $B_aB_b$ . Ce dernier correspond à l'élément B pur dans la structure de même symétrie que celle du composé  $A_aB_b$ . Toutefois, le fait d'introduire les mêmes atomes sur tous les sites entraîne une dégénérescence de cette structure; ainsi, le composé  $B_aB_b$  correspond à un état de l'élément B pur, stable ou métastable.

La figure -III-6 représente l'enthalpie libre molaire d'un composé ainsi décrit référée aux états  $a$  pour A et pour  $b$  à la température considérée. Dans le cas représenté par la figure-III-6, le terme d'interaction  $L_{A,B:B}$  est nul. Les différents cas représentés correspondent à des valeurs différentes de l'enthalpie libre molaire de formation du composé de  $A_aB_b$ ,  ${}^0G_{A:B}^j$  [30].

La surface de référence définie par  ${}^{ref}G^j$  se réduit ici à une simple droite liant  ${}^0G_{A:B}^j$  et  $G_{B:B}^j$ .

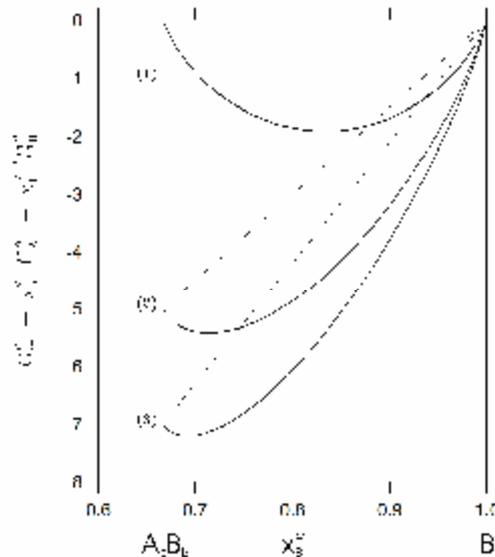
Pour le cas (1), cette droite est confondue avec l'axe.

Pour les cas (2) et (3), elle est tracée en pointillés.

La courbe (1) - pour  $\Delta G_{A:B}^j = 0$  - représente  ${}^{id}G^j$ . Elle traduit simplement le mélange aléatoire des deux éléments dans le premier sous-réseau.

Les courbes (2) et (3) représentent  ${}^{ref}G^j + {}^{id}G^j$  pour  ${}^0\Delta G^j = -5$  et  $-7$  kJ/mol. La comparaison des trois courbes montre que lorsque l'enthalpie libre molaire de formation du composé  $A_aB_b$  devient plus négative, l'enthalpie libre molaire totale diminue sur tout le

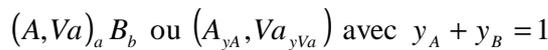
domaine de composition; c'est l'effet dû au terme de référence. De plus, son minimum se rapproche de la composition correspondant à  $A_aB_b$  [30].



**Figure -III-6:** Enthalpie libre molaire d'un composé décrit par  $(A, B)_1B$   
 Sur cette figure, les deux composés stoechiométriques  $A_aB_b$  et  $B_aB_b$  définissent les bornes du modèle. [30].

**III-3-2-6- modèle à deux sous-réseaux présentant de lacune pour un système binaire**

Toujours dans le cas d'une phase du système binaire  $A-B$ , considérons le cas où le site de  $A$  n'est pas entièrement rempli. Ceci peut être schématisé de la manière suivante:



Les composés stoechiométriques définis par ce modèle sont  $A_aB_b$  et  $Va_aB_b$ . Encore une fois, le composé  $Va_aB_b$  correspond à l'élément  $B$  pur dans une structure dégénérée  $\beta$ . La composition globale de la phase  $j$  est liée à l'occupation du premier sous-réseau par les relations suivantes:

$$x_A^j = \frac{a}{ay_A + b} y_A \quad \text{et} \quad x_B^j = \frac{b}{ay_A + b} \tag{III-43}$$

La description faisant intervenir des lacunes, l'enthalpie libre molaire atomique,  ${}^0G_{ma}^j$  et l'enthalpie libre molaire de site,  ${}^0G_{ms}^j$ , sont différentes. Les trois termes d'enthalpie libres deviennent :

$${}^\circ G_{ma}^j = \frac{{}^\circ G_{ms}^j}{ay_A + b} \quad (III-44)$$

avec (III-45)

$$G_{ms}^j = {}^{ref} G^j + {}^{id} G^j + {}^{iex} G^j$$

où

$${}^{ref} G^j = y_A {}^\circ G_{A:B}^j + y_{Va} {}^\circ G_{Va:B}^j \quad (III-46)$$

$${}^{id} G^j = RT \frac{a}{a+b} [y_A \ln(y_A) + y_{Va} \ln(y_{Va})] \quad (III-47)$$

$${}^{ex} G^j = y_A y_{Va} L_{A,Va:B}^j \quad (III-48)$$

### III-4-généralisation du modèle CEF

On peut généralisé Les équations (III-24) (III-25) (III-26) pour un sous-réseau multiple. Pour cela, on définit une matrice de fractions de sites comme suit [32] :

$$y = \begin{bmatrix} y_1^1 y_2^1 y_3^1 \dots y_c^1 \\ y_1^2 y_2^2 y_3^2 \dots y_c^2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_1^i y_2^i y_3^i \dots y_c^i \end{bmatrix} \quad (III-49)$$

Où Chaque rangée représente un sous-réseau et chaque colonne représente un composant. L'occupation  $I$  peut être utilisé pour définir les composant présentant dans les différents sous-réseaux. Si il existe un seul composant dans chaque sous-réseau, l'occupation est de l'ordre zero et noté par  $I_0$ .  $I_1$  représente l'occupation du premier ordre. c-à-dire que tous les sous-réseaux sont occupés par un seul atome sauf un seul qui est occupé par deux éléments différents.  $I_2$  indique que tous les sous-réseaux sont occupés par un seul atome sauf deux sous-réseaux qui sont occupés par deux éléments différents. Les paramètres d'interaction s'appellent les paramètres réciproques. Le choix plus général de l'occupation  $I$  d'un ordre plus supérieur peut être défini comme suit  $I_Z$  avec ces occupations ne doit contenir aucun composant plus d'une fois dans le même sous-réseau. L'enthalpie libre de référence de Gibbs peut s'écrire comme suit [32] :

$${}^{ref} G^j = \sum_I P_I(Y) G_I^j \quad (III-50)$$

$G_i^\circ$  : représente l'enthalpie de Gibbs du composé défini par  $I$

$P_i(Y)$  : représente le produit des fractions de sites de la matrice correspondante.

L'enthalpie idéale de Gibbs est donnée par l'équation (III-18).

L'enthalpie libre d'excès est donnée par :

$${}^{ex}G^j = \sum_{I1} P_{I1}(Y).L_{I1} \quad (III-51)$$

Si la solution est considérée régulière dans les différents sous-réseaux. Pour un ordre d'interaction très élevé l'équation (III-48) deviendra :

$${}^{ex}G^j = \sum_{Z>0} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y).L_{IZ} \quad (III-52)$$

L'enthalpie molaire de Gibbs totale s'écrit [32] :

$$G_{ms}^j = \sum_{I0} P_{I0}(Y).G_{I0}^\circ + RT \sum_s N^s \sum_i y_i \ln(y_i) + \sum_{Z>0} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y).L_{IZ} \quad (III-$$

53)

### III-5-La transformation ordre ↔ désordre

La transformation de type  $a' \leftrightarrow a$  concerne l'équilibre entre une phase ordonnée à longue distance à basse température et désordonnée à longue distance à haute température : on dit qu'une phase est ordonnée à longue distance si on peut distinguer sur son réseau cristallin deux ou plusieurs «sous-réseaux» chacun préférentiellement occupé par un type d'atomes. C'est le cas des composés définis, Il peut se produire que l'occupation des deux sous-réseaux devienne identique en composition vers les hautes températures, lors de l'accroissement du désordre atomique. On ne peut plus alors distinguer les divers sous-réseaux et les deux phases sont identiques. Si le désordre s'installe progressivement sur la phase  $a'$  jusqu'à l'obtention de la phase  $a$  la frontière de séparation des deux phases sera constituée d'une ligne unique appelée ligne critique. C'est le cas par exemple de la transition  $a' \leftrightarrow a$  dans les alliages  $(Al,Fe)$  ou  $(Fe,Si)$ . La transition sur la ligne critique se fait alors sans enthalpie latente de transition ni variation de volume, elle est appelée transition thermodynamique du second ordre ( $A_2 \leftrightarrow B2$ ). L'étude détaillée de ces transitions critiques sort du cadre de notre étude du point de vue diagrammatique, leur particularité est l'existence de la ligne critique à la place du fuseau de lignes conjuguées. La transition  $b' \leftrightarrow b$  des laitons  $(Cu,Zn)$  est également de ce type, elle joue d'ailleurs un rôle technologique très important dans la pratique : les tuyaux

d'échangeurs de chaleur sont souvent réalisés en laiton  $b'$ , phase très fragile à l'état ordonné pour laminier ce matériau il est indispensable de désordonner cette phase, elle devient alors très malléable à haute température (600 °C). À l'inverse dans les laitons dits de décolletage, qui peuvent s'usiner à très grande vitesse de coupe, c'est précisément la fragilité de cette même phase ordonnée  $b'$  qui permet la rupture rapide du copeau sous l'outil de coupe.

Pour d'autres structures ordonnées, la transition ordre  $\leftrightarrow$  désordre s'accompagne d'une enthalpie latente de transformation elle est alors du premier ordre thermodynamique, comme la transitions de phases, telle la fusion.. Par exemple, les congruences signalées dans les alliages  $AuCu$  et  $AuCu_3$  sont des transformations ordre  $\leftrightarrow$  désordre du premier ordre. Les deux congruences observées sur la même composition  $CoFe$  sont de nature très différentes : à 730°C il s'agit d'une transition ordre  $\leftrightarrow$  désordre congruente du premier ordre sur un réseau  $a$  non compact tandis qu'à 990 °C il s'agit de la transition c.c.  $\leftrightarrow$  c.f.c. [12]

### III-6- Modélisation de la réaction ordre-désordre

Souvent on trouve des phases différentes, comme la phase désordonnée ( $A_2$ ) et la phase ordonnée ( $B_2$ ) présentées sur la figure-III-7, mais ils ont la même structure cristalline. L'enthalpie libre de Gibbs de la phase ordonnée peut être modéliser en tenant compte la relation entre la phase ordonnée et la phase désordonnée. En particulier, lorsque la réaction ordre-desordre du second ordre se produit entre les deux phases, il est nécessaire d'avoir une description pour l'enthalpie de Gibbs des deux phases afin de décrire la transition graduelle d'une phase à une autre. L'expression de l'enthalpie de Gibbs pour une phase ordonnée est définit comme suit

$$G_m^{sl} = G_m^{des}(x_i) + \Delta G_m^{ord}(y_i^s) \quad (\text{III-54})$$

Le premier terme représente la contribution de la phase désordonnée et le second terme représente la contribution d'ordre. La phase est désordonnée, c-à-d que lorsque les fractions du réseau sont égales au fraction molaire, l'enthalpie de Gibbs doit être égale à celle de la phase désordonnée .Ceci est assuré en définissant l'enthalpie molaire comme suit :

$$\Delta G_m^{ord}(y_i^s) = G_m^{sl}(y_i^s) - G_m^{sl}(y_i^s = x_i) \quad (\text{III-55})$$

L'enthalpie libre de la phase désordonnée est représentée par le modèle de la solution substitutionnelle comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent. [32]

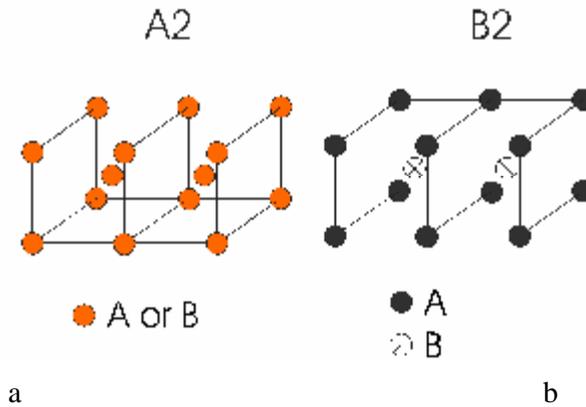


Figure-III-7 : Représentation schématique des structures A2 et B2.

(a) Tous les sites sont équivalents.

(b) Les sommets de la maille sont majoritairement occupés par les atomes A, le centre par les atomes B. [32]

### III-7-Modélisation de l'ordre à courte distance

Le formalisme général des sous-réseaux décrit les phases, qui présentent un ordre à longue distance, par différents sous-réseaux. Cependant, sur chaque sous-réseau, une solution régulière est encore assumée. Ceci signifie que l'ordre à courte distance (OCD) n'est pas pris en considération. Particulièrement pour les phases de structures *fcc*, l'ordre à courte distance peut avoir une contribution importante à toute l'énergie de Gibbs du système. Par conséquent, le formalisme de sous-réseaux ne peut pas décrire d'une manière satisfaisante les deux limites de phase et les propriétés thermodynamiques. Sundman et al. [33] ont rencontré ce problème pour le système *Au-Cu*. Ils ont constaté que dans l'approximation quasi-chimique  $\Delta G_m^{SRO}$  pour de petites valeurs de paramètres d'ordre à court distance peut s'écrire comme suit:

$$\Delta G_m^{SRO} = -y_i^1 y_j^1 y_i^2 y_j^2 \frac{(\Delta^{ref} G)^2}{zRT} \tag{III-56}$$

Pour un système binaire qui est modélisé avec deux sous-réseaux,  $Z$  représente le nombre de coordination et  $\Delta^{ref} G$  égal à :

$$\Delta^{ref} G = {}^{ref}G_{i:j} + {}^{ref}G_{j:i} - {}^{ref}G_{i:i} - {}^{ref}G_{j:j} \tag{III-57}$$

L'équation (III-57) indique que l'enthalpie libre d'une solution présentant un **ordre à courte distance** (OCD) dépend de la composition comme le cas des paramètres d'interaction [32].

III-8-Application du modèle aux différentes phases

Dans cette partie on va présenter la modélisation de quelques phases importante pour notre travail et aussi leurs classement suivant le modèle utilisé pour les décrire (Tableau-III-1) [34-52].

III-8-1- Modélisation des phases de structure B2

La structure cubique centrée  $B2$  de type  $CsCl$  peut être considérée comme l'interpénétration de deux sous-réseaux cubiques simples. Elle peut également être décrite comme une structure ordonnée de la structure cubique centrée  $A2$ . La figure-III-7 représente schématiquement les structures  $A2$  et  $B2$ .

Les phases  $B2$  que nous étudierons présentent des défauts ponctuels de type triple défaut.

- présence d'atomes  $B$  sur le site des atomes  $A$  ( $B$  en antistructure) ;
- présence d'atomes  $A$  sur le site des atomes  $B$  ( $A$  en antistructure) ;
- présence de lacunes sur le site des atomes  $A$  ;
- présence de lacunes sur le site des atomes  $B$ .

La présence de défauts interstitiels est exclue par la faible différence de rayon atomique des éléments conduisant à la formation de ces phases.

Nous les décrivons donc grâce au modèle en sous-réseaux selon le schéma suivant:. Les phases  $B2$  présentant des défauts d'antistructure peuvent être modélisées par  $(A,B)$  ( $A,B$ ) et pour le défauts triple par le modèle  $(A,B)$  ( $B, Va$ ). Afin de pouvoir combiner les descriptions de systèmes présentant des types de défauts différents nous introduirons également une description symétrique équivalente à celle introduite par Krachler [30]:

$$\left( A_{y'_A}, B_{y'_B}, Va_{y''_{Va}} \right) \left( A_{y''_A}, B_{y''_B}, Va_{y''_{Va}} \right)$$

La composition d'une phase ainsi décrite est liée aux fractions de sites par les relations suivantes:

$$x_A^{B2} = \frac{y'_A + y''_A}{(1 - y''_{va}) + (1 - y''_{va})} \quad x_B^{B2} = \frac{y'_B + y''_B}{(1 - y''_{va}) + (1 - y''_{va})} \quad \text{(III-58)}$$

La figure -III-8 présente l'ensemble des répartitions de site décrit par ce modèle. Elle représente en particulier les lieux de composition constante  $x_A = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  et  $0.7$

Les lieux de composition constante sont définis par des équations de droite du type:

$$y_A^i + x_A^j y_{Va}^n - 2x_A^j = 0 \tag{III-59}$$

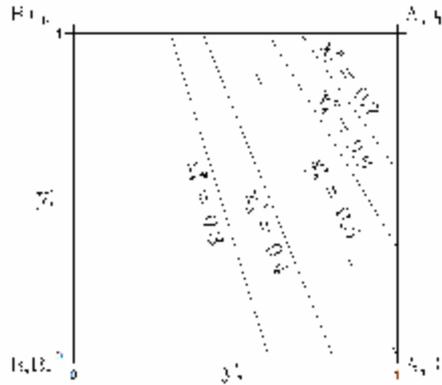


Figure -III-8 : Ensemble des répartitions de site décrit par le modèle (A,B)a(B,Va)b. [30]

L'enthalpie libre molaire,  $G$ , d'une phase décrite par le modèle Krachler est définie par l'équation suivante [53]:

$$G_{ma}^{B2} = \frac{ref G^{B2} + id G^{B2} + ex G^{B2}}{\frac{1}{2}(1 - y_{va}^i) + \frac{1}{2}(1 - y_{va}^n)} \tag{III-60}$$

avec

$$ref G^{B2} = \sum_i \sum_j y_i^i y_j^n G_{i,j}^{B2} \tag{III-61}$$

$$id G^{B2} = RT \left[ \frac{1}{2} y_i^i \ln(y_i^i) + \frac{1}{2} y_i^n \ln(y_i^n) \right] \tag{III-62}$$

$$ex G^{B2} = \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_i^i y_j^i y_k^n L_{i,j,k}^{B2} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_i^n y_j^i y_k^i L_{k,i,j}^{B2} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_i^i y_j^i y_k^n y_l^n L_{i,j,k,l}^{B2} \tag{III-63}$$

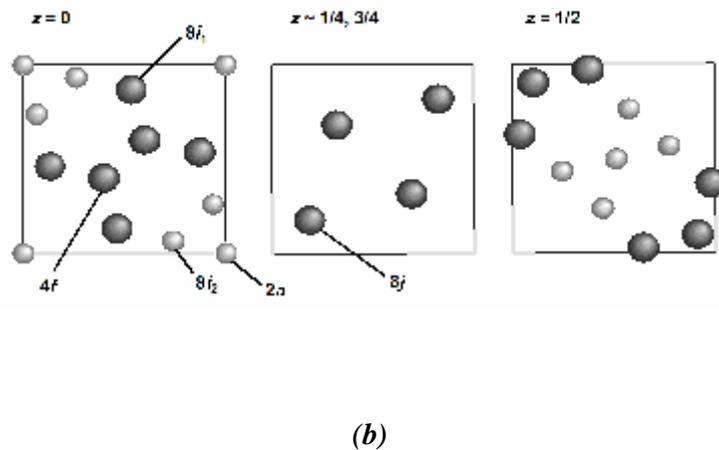
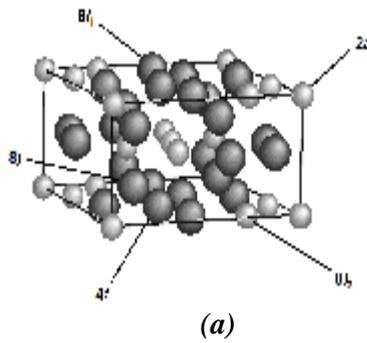
III-8-2- Modélisation de la phase  $s$  et  $c$ 

La plus part des composées intermétalliques dans les systèmes binaires peuvent présenter une solubilité considérable et ils peuvent avoir plus de deux sous-réseaux cristallographique, c'est le cas des composé  $s, m, c$  et les phases de laves. Le choix du modèle pour décrire ces phases est considéré selon la structure interne de ces composés . Dans le cas de  $s$  (Fig.III-9) qui contient cinq sous-réseaux cristallographiques distincts qui sont occupés par des atomes suivant le rapport 2:4:8:8:8. Le nombre total d'atomes par cellule unitaire est alors 30 atomes. Le mélange des composants sur tous les sous-réseaux produit un nombre très élevé de variables, Ce qui rend un calcul Calphad pour un système multi-composant presque impossible. Même la Modélisation d'une phase binaire sera extrêmement difficile et quelques simplifications sont nécessaires. Ceci peut être réalisé pour la phase  $s$  en considérant deux types de composants de taille différente. L'occupation des sous-réseaux peut être simplifier ; pour la première possibilité,  $s$  est considérée comme suit  $(A, B)_{16}(A, B)_{10}(B)_4$  où le premier et le troisième sous-réseau ont été intégrés entre eux , même chose pour le quatrième et cinquième sous- réseau, l'occupation de sites par les atomes  $A, B$  est considéré égale [2]. On peut utilisé la deuxième possibilité  $(A, B)_{16}(A, B)_{10}(B)_4$  où le mélange s'effectue seulement entre le quatrième et le cinquième sous-réseau. Cette dernière occupation survient lorsque la solubilité de  $B$  dans le 2<sup>ème</sup> sous-réseau est minimale.

Les modèles utilisés pour décrire ce genre de phase sont, soit le modèle  $(A, B)_{16}(A, B)_{10}(B)_4$  ou le modèle  $(A, B)_{16}(A)_{10}(B)_4$  en prenant l'exemple du système  $Co-Mo$  ou la phase  $s$  est décrite par  $(Co, Mo)_{16}(Co)_{10}(Mo)_4$ . L'enthalpie libre pour cette phase est donnée par la forme suivante :

$$G_m^s = G_{Co:Co:Mo}^s + G_{Mo:Co:Mo}^s + RT \left[ 16 \left( y_{Co}^1 L n y_{Co}^1 + y_{Mo}^1 L n y_{Mo}^1 \right) \right] + y_{Co}^1 y_{Mo}^1 y_{Co}^2 y_{Mo}^3 \left( \sum_n L_{Co, Mo:Co:Mo}^n \left( y_{Co}^1 - y_{Mo}^1 \right)^n \right) \quad \text{(III-64)}$$

Si  $y_{Co}^2 = y_{Mo}^3$  l'enthalpie libre est celle du modèle de Redlich-Kister . Ce mélange est simplifié à deux composants occupant un seul sous-réseau [2].



**Figure-III-9 :** a- Structure cristalline de la phase  $S$  à la composition  $A_2BL$  l'atome  $A$  est en gris foncé et l'atome  $B$  est en gris clair.  
 b- Projection des atomes sur le plan  $x$ - $y$  [54].

III-8-3- Modélisation de la phase  $AB_2$  (phases de laves)

Les composés intermétalliques de type  $AB_2$  sont des phases de Laves qui cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques et des concentrations en électrons [55]. Les phases de Laves forment une très grande famille structurale et de nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles. Le site  $A$  est occupé en général par un élément du groupe IVA ( $Ti$ ,  $Zr$  ou une terre rare) et le site  $B$  est occupé par un élément de transition de la première rangée (i.e. du vanadium au cuivre).

Les composés de stoechiométrie  $AB_2$  cristallisent dans l'une des trois structures type :  $MgCu_2$  (structure cubique ou  $C15$ ),  $MgZn_2$  (hexagonale ou  $C14$ ) ou  $MgNi_2$  (structure hexagonale ou  $C36$ ) [56,57]. Toutes ces phases sont caractérisées par des polyèdres de coordination identiques pour l'atome  $A$  appelés polyèdres de Friauf. Les trois structures

peuvent être décrites comme un empilement de ces polyèdres. On va décrire les trois structures types de phases de Laves.

**Ø Structure type  $MgCu_2$  ou  $C15$**

Les atomes  $B$  s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joints entre eux par les sommets. Les atomes  $A$  occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres formant entre eux un réseau de type diamant. Le réseau est cubique a faces centrée et il y a 8 motifs  $AB_2$  par maille. La représentation de cette structure est présentée sur la figure-III-10.

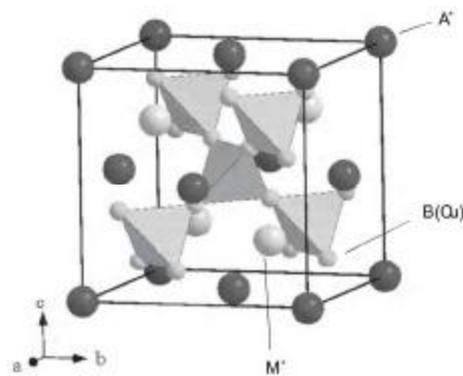


Figure-III-10 : structure de type  $MgCu_2$  ou  $C15$  [58]

**Ø Structure type  $MgZn_2$  ou  $C14$**

Ce réseau est hexagonal. Les atomes  $B$  s'arrangent toujours en tétraèdres mais ces tétraèdres sont alternativement joints par les bases et par les sommets. Il y a cette fois 4 motifs par maille (Fig.III-11).

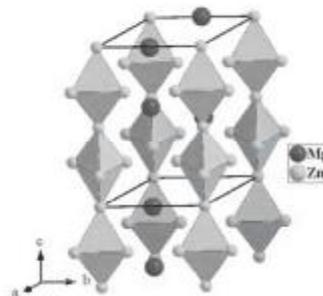


Figure-III-11: Structure de type  $MgZn_2$  ou  $C14$  [58].

Ø Structure type MgNi<sub>2</sub> ou C36

Cette structure est une combinaison des deux précédentes. Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon c par rapport a la structure C14. On retrouve les chaînes des tétraèdres qui existent dans la structure C14 mais ces chaînes ne sont pas infinies et sont décalés les unes par rapport aux autres (Fig.III-12) [58].

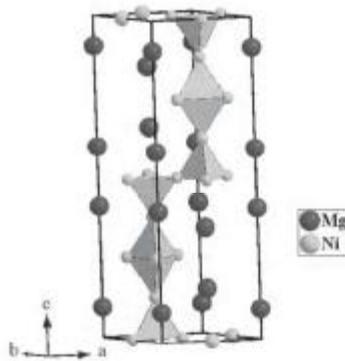
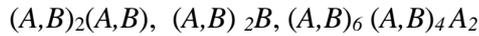


Figure-III-12 : structure de type MgNi<sub>2</sub> ou C36 [58].

Généralement les modèles utilisés pour décrire ce genre de phases sont représentés par trois types de formule:



Les trois termes de l'enthalpie libre molaires sont donc définie comme suit :

**Pour la phase j décrite par (A,B)<sub>2</sub>(A,B):**

$${}^{ref}G^j = \sum_i \sum_j y_i' y_j'' G_{i,j}^j \tag{III-65}$$

$${}^{id}G^j = RT \left[ \frac{2}{3} \sum_i y_i' Lny_i' + \frac{1}{3} \sum_i y_i'' Lny_i'' \right] \tag{III-66}$$

$${}^{ex}G^j = y_A' y_B' \sum_i y_i'' L_{A,Bi}^j + y_A'' y_B'' \sum_i y_i' L_{i,A,B}^j \tag{III-67}$$

avec

$y_A'$  et  $y_A''$  respectivement les fractions de site du premier et du second sous-réseau occupés par l'élément A dans la phase j

Pour la phase C15 décrite par (A,B)<sub>2</sub>A :

$${}^{ref}G^{C15} = \sum_i y_i {}^\circ G_{i:B}^{C15} \tag{III-68}$$

$${}^{id}G^{C15} = RT \frac{2}{3} \sum_i y_i \text{Ln}y_i \tag{III-69}$$

$${}^{ex}G^{C15} = y_A y_B L_{A,B:B}^{C15} \tag{III-70}$$

avec

$y_A$  la fraction du premier sous-réseau occupé par l'élément A dans la phase C15

Pour la phase C14 décrite par (A,B)<sub>6</sub> (A,B)<sub>4</sub> A<sub>2</sub>:

$${}^{ref}G^{C14} = \sum_i \sum_j y'_i y''_j {}^\circ G_{i,j:A}^{C14} \tag{III-71}$$

$${}^{id}G^{C14} = RT \left[ \frac{6}{12} \sum_i y'_i \text{Ln}y'_i + \frac{4}{12} \sum_i y''_i \text{Ln}y''_i \right] \tag{III-72}$$

$${}^{ex}G^{C14} = y'_A y'_B \sum_i y''_i L_{A,B;i:A}^{C14} + y''_A y''_B \sum_i y'_i L_{i,A,B:A}^{C14} \tag{III-73}$$

avec

$y'_A$  et  $y''_A$  respectivement les fractions de site du premier et du second sous-réseau occupés par l'élément A dans la phase C14 [30].

III-8-4 -modélisation de la phase CFC ( L12, A1, L10)

La structure de cette phase peut être décrite par une mise en ordre sur les différents sites de la structure cubique à faces centrées. Les figures.III-13 a et b présentent une maille élémentaire pour les structures A<sub>1</sub> et L12. Dans la structure A<sub>1</sub> désordonnée, tous les sites sont équivalents. Dans la structure L12, la répartition des éléments sur les sites aux sommets de la maille est différente de celle au centre des faces.

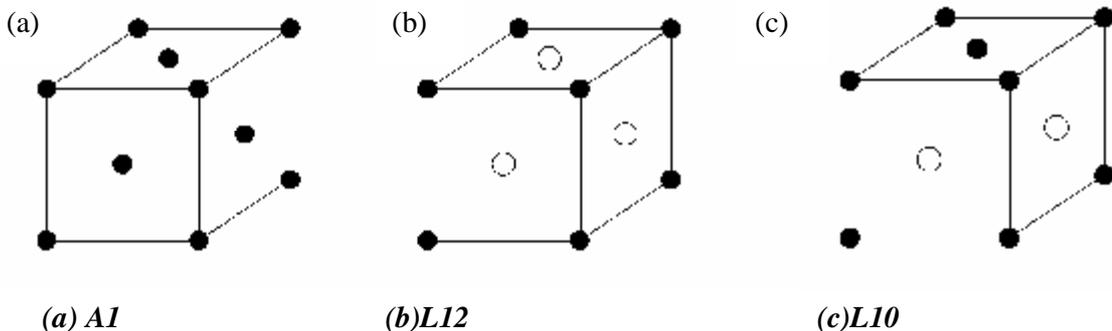
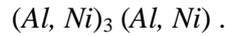


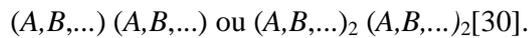
Figure-III-13 : Représentation schématique des structures des phases A<sub>1</sub>, L10 et L12

Toutefois, la structure *c.f.c.* peut également s'ordonner en *L10*. On obtient alors des plans alternés où la répartition des éléments est différente. La figure-III-13-c présente la maille élémentaire correspondant à cette structure.

Ansara et al. [59] ont été traité la phase *L12* dans le cas du système binaire *AlNi* par le modèle en sous-réseaux où les deux éléments peuvent se trouver sur deux sous-réseaux:



On peut également décrire la phase *L10* avec le modèle à deux sous-réseaux mais avec un rapport entre le nombre de sites attribué à chaque sous-réseau égal à 1.



Les phases de structure *L12* sont généralement modélisées par deux et quatre sous-réseaux. L'avantage d'utiliser deux sous-réseaux pour que la modélisation être plus simple. Alors que en réalité , on utilise le modèle à quatre sous-réseau qui a été extrapolé au système plus compliqués (exemple *L21*) d'une part et d'autre part, Certains systèmes font apparaître les trois phases *L12* *Al* et *L10* (*Au-Cu* par exemple) [2]. Il est donc intéressant de décrire ces trois phases avec un même ensemble de paramètres thermodynamiques. Ceci peut être réalisé en utilisant un modèle à quatre sous-réseaux auxquels on affecte un même nombre de sites.  $(A,B,...) (A,B,...) (A,B,...) (A,B,...)$ .

**Expression de l'enthalpie libre de la phase *L12* décrite par deux sous-réseaux**

Pour une structure ordonnée notée (*ord*) de la phase désordonnée (*des*) qui décrite par  $(A,B,...)_a (A,B,...)_b$  où *n* éléments identiques occupent les deux sous-réseaux . Nous avons déjà exprimé l'enthalpie libre d'une phase ainsi décrite par le modèle en sous-réseaux lors de l'étude de la modélisation des composés intermétallique non-stoechiométrique. Rappelons simplement :

$$G_m^{ord} = {}^{ref}G^{ord} + {}^{id}G^{ord} + {}^{ex}G^{ord} \tag{III-74}$$

avec

$${}^{ref}G^{ord} = \sum_i \sum_j y_i' y_j'' G_{i,j}^{ord} \tag{III-75}$$

$${}^{id}G^{ord} = RT \left( \frac{a}{a+b} \sum_i y_i' \ln(y_i') + \frac{b}{a+b} \sum_i y_i'' \ln(y_i'') \right) \tag{III-76}$$

$${}^{ex}G^{ord} = \sum_i \sum_{j>i} y_i' y_j' \sum_K y_k'' L_{i,j,k}^{ord} + \sum_i \sum_{j>i} y_i'' y_j'' \sum_K y_k' L_{k,i,j}^{ord} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_K \sum_{l>k} y_i' y_j' y_k'' y_l'' L_{i,j,k,l}^{ord} \tag{III-77}$$

Pour que la fonction  $G_m^{ord}$  décrive les deux phases (*ord*) et (*des*), elle devra présenter un minimum lorsque la phase (*ord*) correspond à la phase des c'est-à-dire lorsque  $y^i = y^j$  pour certaines compositions [30].

**Expression de l'enthalpie libre de la phase L12 décrite par quatre sous-réseaux**

Les phases ordonnées et désordonnées sont maintenant décrites de la manière suivante:

$$(A,B,\dots) (A,B,\dots) (A,B,\dots) (A,B,\dots).$$

L'expression de l'enthalpie libre molaire fait intervenir de nombreux paramètres. Toutefois, afin de pouvoir décrire la phase désordonnée à l'aide de ce modèle, chacun des quatre sous-réseaux est considéré identique. Il en résulte que les enthalpies de formation des composés de stoechiométrie identique doivent être égales. Ainsi:

$${}^\circ G_{A:B:C:D}^{ord} = {}^\circ G_{A:B:D:C}^{ord} = {}^\circ G_{A:C:B:D}^{ord} = {}^\circ G_{A:C:D:B}^{ord} = \dots\dots$$

l'enthalpie libre est donnée par l'expression suivante:

$$G_m^{ord} = {}^{ref} G^{ord} + {}^{id} G^{ord} + {}^{ex} G^{ord}$$

avec

$${}^{ref} G^{ord} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l y_i^1 y_j^2 y_k^3 y_l^4 {}^\circ G_{i,j,k,l}^{ord} \tag{III-78}$$

$${}^{id} G^{ord} = \frac{1}{4} RT \sum_{s=1}^4 \sum_i y_i^s \ln(y_i^s) \tag{III-79}$$

$${}^{ex} G^{ord} = + \sum_i \sum_{j>i} \sum_K \sum_{l>k} y_i^i y_j^j y_k^k y_l^l L_{i,j,k,l}^{ord} \tag{III-80}$$

$$+ \sum_{s=1}^{4^*} \sum_i \sum_{j>i} \sum_k \sum_l \sum_m y_i^s y_j^s y_k^r y_l^l y_m^u L_{i,j,k,l;m}^{ord}$$

**Expression de l'enthalpie libre de la phase L12 présentant une transformation ordre-desordre**

La phase *c.f.c.* est présente dans de nombreux systèmes sans présenter un ordre. Dans ces systèmes, il serait inutile d'introduire une description comportant deux ou quatre sous-réseaux pour une simple solution de substitution. Toutefois, il est souhaitable d'avoir une description identique d'une même structure dans différents systèmes. Dans ce but, l'enthalpie libre des phases  $A_1$  et  $L12$  comporte deux termes: équation (III-55) [30].

Il en résulte l'expression suivante pour l'enthalpie libre molaire totale de la phase  $j$  [32] :

$$G_m^j = G^{A1}(x_i^j) + G^{L12}(y_i^{s^j}) - G^{L12}(y_i^{s^j} = x_i^j) \tag{III-81}$$

Tableau-III-1 : Classement des phases selon le modèle de sous-réseaux [30,34-52].

<b>La phase AB</b>				
<b>Phase</b>	<b>X<sub>B</sub> %</b>	<b>Structure cristalline</b>	<b>Sous-réseaux</b>	<b>référence</b>
<i>TiB</i>	0.49-0.51	B27	(Ti) <sub>1</sub> (B, Ti) <sub>1</sub>	[34]
<i>RuTi</i>	45- 52 49-55	B2 B2	(Ru, Ti) <sub>0.5</sub> (Ru, Ti) <sub>0.5</sub>	[35]
InPt	48 -51	-	(In,Pt) <sub>1</sub> (In,Pt) <sub>1</sub>	[36] [37]
<i>g PdZr</i>	46-51 49-50	B2	(Pd,Zr) <sub>0.5</sub> (Pd,Zr) <sub>0.5</sub> (Va) <sub>3</sub>	[44]
<i>a TiPt</i>	46-54	B19	(Pt, Ti) <sub>1</sub> (Pt, Ti) <sub>1</sub>	[36]
<i>b TiPt</i>	46-54	B2	(Pt, Ti) <sub>1</sub> (Pt, Ti) <sub>1</sub>	[36]
RuZr	48-52	B2	(Ru, Zr) <sub>0.5</sub> (Ru, Zr) <sub>0.5</sub>	[52]
LiZn	50-54	B32	(Li,Zn) <sub>0.5</sub> (Li,Zn) <sub>0.5</sub> (Va) <sub>3</sub> .	[36] [38]
AlPd	44-56	B2	(Al,Pd) <sub>1</sub> (Al, Pd) <sub>1</sub> (Al, Pd) (Va, Pd)	[40]
TiAl	48-69.5	L10	(Al ,Ti) <sub>1</sub> (Al,Ti) <sub>1</sub>	[36] [40]
AlIr	48-52	B2	(Al,Ir,Va) <sub>1</sub> 2(Al,Ir,Va) <sub>1</sub> 2	
<i>g NiSb</i>	43-52	B8 <sub>1</sub>	SB <sub>1</sub> 3(Ni,Va) <sub>1</sub> 3(Va,Ni) <sub>1</sub> 3	[36] [41]
<i>b CoSb</i>	48-51	B8 <sub>1</sub>	SB <sub>1</sub> 3(Co,Va) <sub>1</sub> 3(Va,Co) <sub>1</sub> 3	[42]
AlFe	23.3-55	B2	(Fe,Al,Va) <sub>0.5</sub> (Fe,Al,Va) <sub>0.5</sub>	[36] [43]
AlTi	48-69.5	L10	(Al ,Ti) <sub>0.5</sub> (Al,Ti) <sub>0.5</sub>	[30]
AlCo	46-78	B2	(Al,Co,Va) (Al,Co,Va) (Al,Co) (Co,Va)	[30] [30]
<i>b AlNi</i>	42-69.2	B2	(Al,Ni,Va) (Al,Ni,Va) (Al,Ni) (Co,Ni)	[30] [30]
RuZr	49-50	B2	(Ru, Zr) <sub>0.5</sub> (Ru, Zr) <sub>0.5</sub> (Va) <sub>3</sub>	[52]
HfRu	-	B2	(Ru, Hf) <sub>0.5</sub> (Ru, Hf) <sub>0.5</sub> (Va) <sub>3</sub>	[52]
MoPt	41-50	B19	(Mo, Pt) <sub>0.5</sub> (Mo, Pt) <sub>0.5</sub>	[45]
NiTi	44-51	B2	(Ni,Ti)(Ni, Va) (Ti,Ni, Va) (Ti,Ni, Va)	[30]
<b>La phase AB<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>B</b>				
<i>TiB<sub>2</sub></i>	0.67-0.69	C <sub>32</sub>	(B, Ti) <sub>1</sub> (B, Ti) <sub>2</sub>	[34]
<i>AlCr<sub>2</sub></i>	65.5-71.4	C <sub>11b</sub>	(Al, Cr) <sub>1</sub> (Al, Cr) <sub>2</sub>	[36] [46]
AlPd <sub>2</sub>	65-73	C <sub>23</sub>	(Al,Pd) <sub>1</sub> (Al, Pd) <sub>2</sub>	[36] [39]
PdZr <sub>2</sub>	66-66.7	-	PdZr(Pd, Zr)	[44]
η, TiAl <sub>2</sub>	65-68	-	(Al,Ti) <sub>2</sub> (Al,Ti) <sub>1</sub>	[36] [40]

Tableau III-1 (Suite)

Pd <sub>2</sub> Zr	33.3-37	-	PdZr(Pd, Zr)	[44]
Fe <sub>2</sub> Hf	-	-	(Fe) <sub>0.6667</sub> (Hf,Fe) <sub>0.3333</sub>	[30]
FeHf <sub>2</sub>	65-67	-	(Fe,He) <sub>0.3333</sub> (Hf) <sub>0.6667</sub>	[36]
Ru <sub>2</sub> Zr	32-34	C15	(Ru, Zr) <sub>0.6667</sub> (Ru, Zr) <sub>0.3333</sub>	[52]
Laves_C15 (€)	25-34	C15	(Co, Zr) <sub>2</sub> (Co, Zr) <sub>1</sub>	[47]
CoZr <sub>2</sub>	26-33	-	(Co, Zr) <sub>1</sub> (Zr) <sub>2</sub>	[47]
Ta <sub>2</sub> Al	39-49	D <sub>8b</sub>	Ta <sub>0.533</sub> Al <sub>0.333</sub> Ta <sub>0.133</sub>	[30]
Cr <sub>2</sub> Ta	33-34	C15	(Cr,Ta) <sub>2</sub> Ta	[30]
	31-38	C14	(Cr,Ta) <sub>2</sub> (Cr,Ta) (Cr,Ta) <sub>6</sub> (Cr,Ta) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> (Cr,Ta) <sub>2</sub> (Cr,Ta)	[30]
MoPt <sub>2</sub>	65-68	-	(Mo,Pt) <sub>0.3333</sub> (Mo,Pt) <sub>0.6667</sub>	[45]
a Cr <sub>2</sub> Zr	31-36	C15	(Cr,Zr) <sub>2</sub> (Cr,Zr) <sub>1</sub>	[30]
b Cr <sub>2</sub> Zr	30-40	C14	(Cr,Zr) <sub>6</sub> Cr,Zr) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub>	[30]
g Cr <sub>2</sub> Zr	31.5-38	C36	(Cr,Zr) <sub>6</sub> Cr,Zr) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub>	[30]

**La phase AB<sub>3</sub>, A<sub>3</sub>B**

CoZr <sub>3</sub> (⊙)	74.2-75.3	E <sub>1a</sub>	(Co, Zr) <sub>1</sub> (Co, Zr) <sub>1</sub> (Zr) <sub>2</sub>	[47]
InPt <sub>3</sub>	71-76	L <sub>12</sub>	(In,Pt) <sub>0.25</sub> (In,Pt) <sub>0.75</sub> (Va) <sub>1</sub> (In,Pt) <sub>0.25</sub> (In,Pt) <sub>0.75</sub>	[36] [37]
Pd <sub>3</sub> Sb	25-27	B <sub>32</sub>	(Pd, Sb) <sub>3</sub> Sb	[48]
Cr <sub>3</sub> Pt	17-23	A <sub>15</sub>	(Cr, Pt) <sub>3</sub> (Cr, Pt)	[49]
βNi <sub>3</sub> Ge	22.5-25	L <sub>12</sub>	(Ni) <sub>0.75</sub> (Ge, Ni) <sub>0.25</sub>	[36]
Ti <sub>3</sub> Pt	22-29	A <sub>15</sub>	(Pt, Ti) <sub>3</sub> (Pt, Ti) <sub>1</sub>	[36]
TiPt <sub>3(γ)</sub>	75-81	L <sub>12</sub>	(Ti, Pt)Pt <sub>3</sub>	[36]
Pd <sub>3</sub> Zr	17-27	Hcp-Do <sub>24</sub>	(Pd,Zr) <sub>0.75</sub> (Pd,Zr) <sub>0.25</sub> (Va) <sub>0.5</sub>	[44]
Cr <sub>3</sub> Ge	20-25.1	A <sub>15</sub>	(Cr,Ge) <sub>0.75</sub> (Cr,Ge) <sub>0.25</sub>	[36] [50]
Ti <sub>3</sub> Al	22-39	Do <sub>19</sub>	(Al,Ti) <sub>3</sub> (Al,Ti) <sub>1</sub>	[40]
AlIr <sub>3</sub>	26.5-28	L <sub>12</sub>	(Al,Ir) <sub>1/4</sub> (Al,Ir) <sub>1/4</sub> (Al,Ir) <sub>1/4</sub> (Al,Ir) <sub>1/4</sub>	[30]
βNi <sub>3</sub> Sb	23-25	Do <sub>3</sub>	(Sb) <sub>1/4</sub> (Ni, Va) <sub>1/2</sub> (Ni, Va) <sub>1/4</sub>	[36] [41]
δNi <sub>3</sub> Sb	23.7-25.1		(Ni) <sub>3/4</sub> (Ni,Sb) <sub>1/4</sub>	[41]
AlPt <sub>3</sub>	67-77	L <sub>12</sub>	(Al,Pt) <sub>0.25</sub> (Al,Pt) <sub>0.25</sub> (Al,Pt) <sub>0.25</sub> (Al,Pt) <sub>0.25</sub>	[36]
FeAl <sub>3</sub>	74.5-76.6	Do <sub>3</sub>	(Al) <sub>0.6275</sub> (Fe) <sub>0.235</sub> (Al, Va) <sub>0.1375</sub>	[36][43]
hNi <sub>3</sub> Ti	20-25	Do <sub>21</sub>	(Ni,Ti) <sub>3</sub> (Ni,Ti) <sub>1</sub>	[30]
AlNi <sub>3</sub>	73-76	L <sub>12</sub>	(Al,Ni) <sub>3</sub> (Al,Ni) <sub>1</sub> Al <sub>3</sub> (Al,Ni) <sub>1</sub>	[30]
Mo <sub>3</sub> Pt	38-51	Do <sub>19</sub>	(Mo, Pt) <sub>3</sub> Pt	[45]
Mo <sub>3</sub> Si	24-25	A <sub>15</sub>	Mo <sub>0.75</sub> (Mo,Si) <sub>0.25</sub>	[45]

Tableau III-1 (Suite)

<b>Divers phases de types <math>A_mB_n</math></b>				
<b>La phase A2B3 et A3B2</b>				
$g$ Ni <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	41-43	B8 <sub>1</sub>	(Ge,Ni) <sub>0.6</sub> (Ge) <sub>0.4</sub>	[36]
$\beta$ Li <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub>	50-67	-	(Li,Zn) <sub>2</sub> (Li,Zn) <sub>3</sub>	[38]
Al <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>	38-41.5	D5 <sub>13</sub>	(Al,Pd) <sub>3</sub> (Al,Pd) <sub>2</sub>	[36] [39]
$\alpha$ Li <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub>	58-60	-	Li <sub>2</sub> (Li,Zn) <sub>3</sub>	[36] [38]
$b$ In <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub>	58-61	B8 <sub>1</sub>	(In,Pt) <sub>2</sub> (In,Pt) <sub>3</sub>	[36] [37]
Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>	36.8-41.5	D5 <sub>13</sub>	Al <sub>3</sub> (Al,Ni) <sub>2</sub> (Al,Ni) Al <sub>3</sub> (Al,Ni) <sub>2</sub> (Al,Va)	[30]
<b>La phase A5B3</b>				
$\alpha$ Cr <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	37.41-38.2	D8m	(Cr,Ge) <sub>0.625</sub> (Cr,Ge) <sub>0.375</sub>	[36] [50]
$\beta$ Cr <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	37.41-38.2	D8m	(Cr,Ge) <sub>0.625</sub> (Cr,Ge) <sub>0.375</sub>	[36] [50]
$\epsilon$ Ni <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	35-44	B8 <sub>1</sub>	(Ge,Ni) <sub>5</sub> (Ge,Ni) <sub>3</sub>	[36]
Pd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>	34.3-38.5	B8 <sub>1</sub>	(Pd,Sb) <sub>5</sub> (Pd,Sb) <sub>3</sub>	[48]
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	37-40	D8m	(Mo,Si) <sub>0.625</sub> (Mo,Si) <sub>0.375</sub>	[45]
<b>La phase A9B13</b>				
In <sub>9</sub> Pt <sub>13</sub>	55-59	-	In <sub>9</sub> (In,Pt) <sub>13</sub>	[36] [37]
<b>La phase A19B12</b>				
Ni <sub>19</sub> Ge <sub>12</sub>	38-41	-	(Ge,Ni) <sub>19</sub> (Ge,Ni) <sub>12</sub>	[36]
<b>La phase A2B5</b>				
$\theta$ Ni <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub>	25.2-28.8	-	(Ni) <sub>5/7</sub> (Ni,Sb) <sub>2/7</sub>	[36] [41]
$\beta$ Li <sub>2</sub> Zn <sub>5</sub>	71-92	-	(Li,Zn) <sub>2</sub> Zn <sub>5</sub>	[36] [38]
$\alpha$ Li <sub>2</sub> Zn <sub>5</sub>	70-73	-	(Li,Zn) <sub>2</sub> Zn <sub>5</sub>	[36] [38]
Al <sub>2</sub> Pd <sub>5</sub>	70.7-71.7	-	(Al) <sub>2</sub> (Al,Pd) <sub>5</sub>	[36] [39]
<b>La phase A5B6</b>				
In <sub>5</sub> Pt <sub>6</sub>	51-54.5	-	(In,Pt) <sub>5</sub> (In,Pt) <sub>6</sub>	[37]
<b>La phase AB4</b>				
$b$ LiZn <sub>4</sub>	50-54	B32	(Li,Zn) <sub>02</sub> (Li,Zn) <sub>08</sub> (Va) <sub>0.5</sub> .	[36] [38]
$a$ LiZn <sub>4</sub>	77-85	-	(Li,Zn) <sub>1</sub> (Li,Zn) <sub>4</sub>	[38]
Al <sub>4</sub> Cr	18.5-20	-	Al <sub>4</sub> (Al,Cr) <sub>1</sub>	[46]

Tableau III-1 (Suite)

<b>La phase <math>\sigma</math> et <math>\chi</math></b>				
$\sigma$	55-70	D8b	$Re_{10}(Mo,Re)_4(Mo,Re)_{16}$	[36] [51]
$\sigma$			$(Co,Mo)_{16}(Co)_{10}(Mo)_4$	[2]
			$(Mo,Re)_{20}(Mo,Re)_{10}$	[51]
$\chi$	75.6-78	A15	$(Mo,Re)_{10}(Mo,Re)_{24}Re_{24}$	[36] [51]
<b>Les phases de la structure L12 et L10</b>				
TiAl	48-69.5	L10	$(Al, Ti)_1 (Al, Ti)_1$	[40]
InPt <sub>3</sub>	71-76	L12	$(In,Pt)_{0.25}(In,Pt)_{0.75}(Va)_1 (In,Pt)_{0.25}(In,Pt)_{0.75}$	[36] [37]
AlIr	48-52	L10	$(Al, Ir)_{1/4}(Al, Ir)_{1/4}(Al, Ir)_{1/4}(Al, Ir)_{1/4}$	[36] [30]
Al <sub>3</sub> Ir	-	L12	$(Al, Ir)_{1/4}(Al, Ir)_{1/4}(Al, Ir)_{1/4}(Al, Ir)_{1/4}$	[30]
AlIr <sub>3</sub>	-	L12	$(Al, Ir)_{1/4}(Al, Ir)_{1/4}(Al, Ir)_{1/4}(Al, Ir)_{1/4}$	[30]
AlPt <sub>3</sub>	67-77	L12	$(Al,Pt)_{0.25}(Al,Pt)_{0.25}(Al,Pt)_{0.25}(Al,Pt)_{0.25}$	[36]

**III-9 - conclusion**

L'énergie libre de Gibbs d'une phase modélisé par le formalisme CEF, en tenant en compte l'ordre à longue et courte distance, peut être écrite comme suit :

$${}^{tot}G_m = G_m^{dis}(x_i) + \Delta G_m^{ord}(y_i^s) \tag{III-82}$$

$G_m^{dis}(x_i)$  : S'écrit comme dans le cas d'une solution non-régulière en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

$\Delta G_m^{ord}$  : S'écrit en utilisant le modèle de sous-réseau.

$$\Delta G_m^{ord}(y_i^s) = {}^{sl}G_m(y_i^s) - {}^{sl}G_m(y_i^s = x_i) \tag{III-83}$$

et

$${}^{sl}G_m = \sum P_{10}(Y)G_i^0 + RT \sum_s N^s \sum_i y_i \ln(y_i) + \sum P_{11}(Y).L^1 + \sum P_{12}(Y).L^2 \tag{III-84}$$

Où

$\sum P_{11}(Y).L^1$  : représente l'interaction des deux éléments présentant dans le même sous-réseau lorsque les autres sous-réseaux présentant un seul élément.

Et  $\sum P_{12}(Y).L^2$  représente les termes d'interactions réciproques en tenant compte l'ordre à courte distance.

Généralement la structure considérée pour les phases de type AB est représentée par  $B_2$ . De nombreux composés intermétalliques de composition équiatomique présentent cette structure (FeAl, RuTi, InPt, aTiPt, RuZr, AlPd,...). Leur domaine de stabilité est généralement étendu

en composition. Les déviations à la composition stoechiométrique d'un de ces composés de structure de  $B_2$  sont possibles grâce à la formation de quatre types de défauts ponctuels.

Les phases  $B_2$  qu'on a étudiées présentent des défauts ponctuels de type triple défaut, car il nécessite la présence de trois défauts à la stoechiométrie : un atome en antistructure et deux lacunes sur l'autre sous-réseau.

Dans notre étude, on a remarqué que la phase équiatomique  $AB$  de structure  $B_2$  a été décrite par deux formes de sous-réseaux.

1. la première forme, lorsque la phase ne présente pas de lacune, on peut la schématiser par la formule suivante :  $(A,B)_m(A,B)_m$ . La structure  $B_{19}$  et  $L_{10}$  ont été décrites par la même formule.
2. La deuxième forme, lorsque la phase présente de lacunes, on peut la décrire par trois formes :
  - ✓ soit en utilisant deux sous-réseaux de la forme  $(A,B)(A,Va)$ , lorsque les lacune existent sur le site de  $B$ . Ou bien de la forme  $(A,B)(Va,B)$ , lorsque les lacune présentent sur le site  $A$ .
  - ✓ soit en utilisant trois sous-réseaux de la forme  $(A,B)_{0,5}(A,B)_{0,5}Va_3$ . La structure  $B_{32}$  a été décrite aussi par la même formule.
  - ✓ Soit en utilisant deux sous-réseaux de schéma  $(A,B,Va)(A,B,Va)$ , lorsque les lacune existent sur les sites  $A$  et  $B$  (défaut triple).

✚ On a remarqué que le modèle utilisé pour décrire les phases de laves de la forme  $AB_2$  et  $A_2B$ , notamment les phases  $C_{14}$ ,  $C_{15}$  et  $C_{36}$ , est presque le même selon le schéma suivant  $(A,B)_1(A,B)_2$  dans tous les cas qu'on a vue dans le tableau. Toute fois, on peut aussi modéliser les phases  $C_{14}$  et  $C_{36}$  par  $(A,B)_6(A,B)_4A_2$  et pour la phase  $C_{15}$  par  $(A,B)_2B_3$ , lorsque l'un de constituant ne présente pas assez de solubilité dans l'autre. Notre étude pour ce type de phases présente des cas exceptionnels comme les phases  $AlPd_2$ ,  $Ta_2Al$ ,  $PdZr_2$ ,  $Pd_2Zr$  et  $Ta_2Al$  qui ont été modélisées différemment aux autres composés tableau (III-1).

✚ Généralement les modèles utilisés pour décrire la phases de type  $A_3B$  et  $AB_3$  sont respectivement de schéma  $(A,B)_3(A,B)$  et  $(A,B)_3A_3$ . Il y a encore des exceptions dans ce cas pour les phases :  $CoZr_2$ ,  $InPt_3$ ,  $Pd_3Zr$ ,  $AlIr_3$ ,  $Ni_3Sb$ ,  $AlPt_3$  et  $FeAl_3$  tableau (III-1). On s'intéresse en particulier au modèle  $(A,B)_{1/4}(A,B)_{1/4}(A,B)_{1/4}(A,B)_{1/4}$  qui a été discutés en détaille dans le paragraphe( III-8-4).

✚ Les phases de types  $L_{10}$  et  $L_{12}$  ont été modélisées par deux ou quatre sous-réseaux pour simplifier la modélisation d'une part et d'autre part pour faire une base de

données cohérente. Il y a une exception pour le composé  $InPt_3$  ( $L12$ ) qui a été modélisé par trois sous-résau grâce à la présence de lacune (défaut cristallin).

✚ On conclut que le choix d'un modèle pour modéliser une phase intermédiaire est commandé par deux considérations impératives :

La géométrie cristallographique (solubilité de  $A$  dans  $B$ ) des phases joue un rôle principal pour choisir un modèle adéquat.

La présence de défauts cristalline influent aussi sur notre choix du modèle.

D'après notre recherche dans la littérature on a trouvé que dans la majorité de diagrammes de phases qui présentent plusieurs phases différentes, on doit choisir le même modèle de sous-réseau pour pouvoir construire une base de donnée cohérente.

# **Chapitre IV**

***ETUDE***

***DES SYSTEMES***

***BINAIRES***

***(Co-Sb) et (Cd-Sb)***



### **IV-1- Introduction**

Pour optimiser les diagrammes de phases on utilise souvent des logiciels pour nous faciliter la tâche. Parmi les logiciels existants pour cet objectif le logiciel, BATNABIN, PANDAT, TERMOCALC...etc.

Dans ce travail, on a utilisé le programme de BATNABIN pour calculer les diagrammes de phases binaires (Co-Sb) et (Cd-Sb), en considérant que toutes les phases intermédiaires sont stoechiométriques. Ce programme permet l'optimisation des grandeurs thermodynamiques des différentes phases coexistantes dans un diagramme d'équilibre. La méthode d'optimisation sera étudiée dans le paragraphe IV -3.

Ensuite pour étudier les phases intermédiaires existantes dans les deux systèmes on a utilisé le programme PANDAT. On a construit pour chaque système un fichier de données (TDB) à partir des grandeurs d'excès de la phase liquide et les grandeurs de formation des composés définis déjà calculer par BATNABIN en plus des enthalpies libres d'excès des phases non stœchiométriques calculées par d'autre auteurs. Ce fichier nous a permet le calcul du diagramme de phases.

### **IV-2-Présentation du programme BATNABIN**

Le programme BATNABIN permet le calcul des fonctions thermodynamiques des phases existantes dans un système binaire et la restitution du diagramme de phases en utilisant différents modèles thermodynamiques.

Après l'introduction des informations expérimentales relatives au système, celles-ci seront traduites en équations linéaires par rapport aux coefficients ajustables. Pour obtenir des résultats plus précis on multiplie chaque équation par un facteur poids qui dépend de notre certitude de la mesure expérimentale lui correspondant. Ce système surdéterminé est résolu selon la méthode des moindres carrés.

Les coefficients obtenus permettent le calcul des différentes fonctions thermodynamiques (enthalpie, entropie et enthalpie libre) des phases existantes dans le système, ainsi que la restitution du diagramme de phases.

Si on constate une incohérence entre les données expérimentales et les résultats de calcul, le calcul est refait en modifiant les ordres de développement ou/et le poids des données expérimentales, ce qui permet d'aboutir à une meilleure harmonisation entre les grandeurs mesurées et celles calculées [6].

**IV-3- Méthode de calcul**

La détermination des coefficients  $a_i$  et  $b_i$  et les enthalpies libres de formation des composés définis repose sur l'harmonisation d'un ensemble d'informations expérimentales distinctes concernant les équilibres entre phases d'un système binaire. La condition qui régit l'équilibre entre deux phases est basée sur l'égalité des potentiels chimiques de chaque élément dans les deux phases (condition d'équilibre de Gibbs) [6]. Cette condition se traduit en deux équations dans le cas de deux phases non Stoechiométriques (équation IV-1) ou en une seule équation dans le cas d'une phase non stoechiométrique et une phase stoechiométrique (équation IV-2) [60].

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{G_a(x_a, T) - G_b(x_b, T)}{x_a - x_b} = \frac{\partial G_a(x_a, T)}{\partial x_a} \\ \frac{\partial G_a(x_a, T)}{\partial x_a} = \frac{\partial G_b(x_b, T)}{\partial x_b} \end{array} \right. \quad (IV-1)$$

$$\frac{G_a(x_a, T) - G_c(T)}{x_a - x_c} = \frac{\partial G_a(x_a, T)}{\partial x_a} \quad (IV-2)$$

**IV-4-Présentation du programme PANDAT**

En 1996, le professeur Y. Austin Chang a établi le CompuTherm LLC en se basant sur le développement d'une nouvelle génération du logiciel de calcul de diagramme de phase. Jusqu'aujourd'hui, PANDAT est identifié comme progiciel intelligent (calcul automatique), fiable, robuste et facile à utiliser et largement répandu dans le milieu universitaire et l'industrie dans le domaine des sciences de matériaux et de technologie [61, 62].

Ces dernières années, le logiciel PANDAT est devenu un environnement informatique intégré pour le calcul de diagramme de phase et la simulation des propriétés du matériau des systèmes à plusieurs éléments basés sur l'approche CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) avec une bonne fiabilité et intelligence [63].

PANDAT, est un logiciel de calcul des diagrammes de phases à plusieurs composants. En donnant un ensemble de paramètres thermodynamiques de toutes les phases coexistant dans un système ainsi que l'ensemble de contraintes d'utilisateur, PANDAT calcul automatiquement le diagramme de phases stables sans exiger la connaissance antérieure du diagramme de phases. Il combine des moteurs puissants de calcul comme :

- Ø PanEngine (calcul thermodynamique)
- Ø PanOptimizer (optimisation de propriété)

- Ø PanPrecipitation (simulation de précipitation)
- Ø (PanGUI) Fenêtre windows avec une interface graphique facile à utiliser.

L'architecture du logiciel de PANDAT est schématiquement montrée sur la figure-IV- 1[64,65].

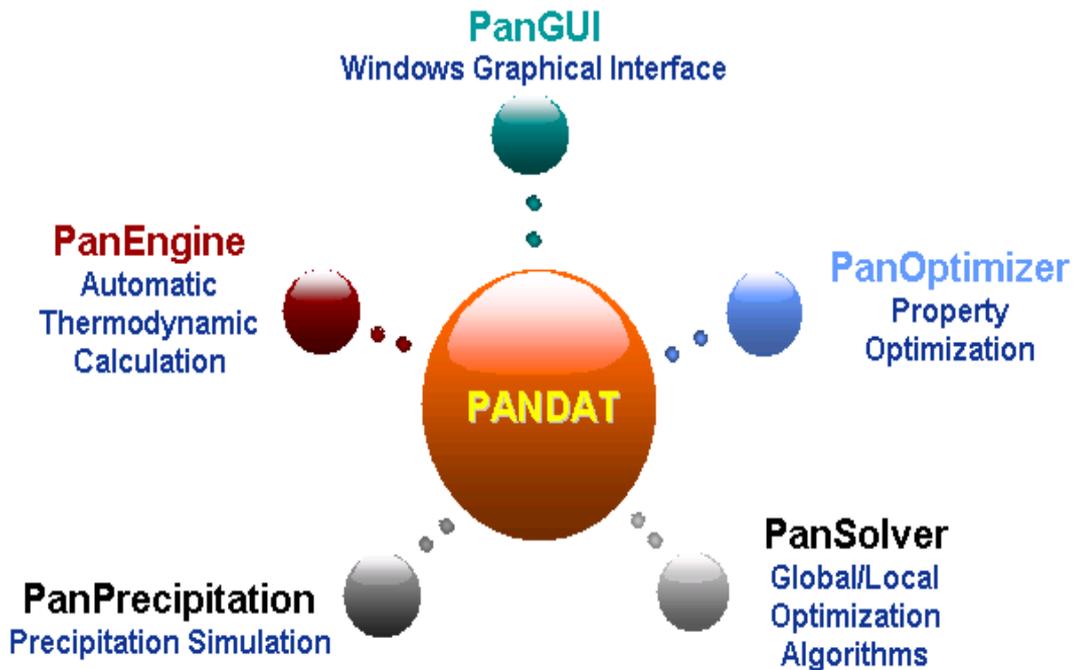


Figure -IV-1. Les modules du logiciel PANDAT [66]

#### IV-5-Etude du système Cobalt-Antimoine:

##### IV-5-1- Les données expérimentales :

Le système Co-Sb est l'un des systèmes binaires de Co les plus importants grâce à ses propriétés électroniques remarquables.

Le diagramme de phases du système (Co-Sb) comporte trois composés intermétalliques  $b$  CoSb,  $g$  CoSb<sub>2</sub>,  $d$  CoSb<sub>3</sub> (Fig IV-2). Les deux réactions eutectique  $Liq \leftrightarrow (aCo) + (bCoSb)$  et  $liq \leftrightarrow (dCoSb_3) + (Sb)$  sont respectivement à  $T \approx 1113^\circ C$  et  $T \approx 623^\circ C$  et les deux décompositions péritectique  $Liq + (bCoSb) \leftrightarrow (gCoSb_2)$  et  $liq + gCoSb \leftrightarrow dCoSb_3$  sont respectivement à  $931^\circ C$  et  $876^\circ C$ . La phase intermédiaire  $b$  présente une fusion congruente à  $T=1202^\circ C$ .

Le liquidus à été déterminé par plusieurs auteurs [67-72]. Lewkonja [67], Lossew [68] et Geller [69] ont mesurés les températures du liquidus qui sont inférieures à celles de Feschotte [70] et Hanninger et al. [71] du coté riche en Sb. Ishida et al. [73] ont déterminés la solubilité de Sb dans ( $\alpha$ Co) qui est inférieur à celle des anciens données [72,74]. Il n’y a pas de donnée disponible pour la solubilité de Co dans Sb.

Le diagramme de phases expérimental utilisé pour cette optimisation (Figure IV-2) est tiré de l’ouvrage de Massalsski [36] ainsi que les données cristallographiques figurant dans le tableau (IV-1). Les points extraits de ce diagramme utilisés dans l’optimisation sont présentés dans le tableau (IV-2)

Oelsen [75], Predel and Vogelbein [76] ont mesurés l’enthalpie de formation de mélange dans la gamme de 0.12 - 0.86 at% Sb à T=873K et de 0.02 - 0.66 at% à T=1060K.

Pour les données thermodynamiques des composés définis, il existe des valeurs d’enthalpies de formation (tableau IV-5) et celles d’enthalpies libre de formation (tableau IV-6) déterminées par différents chercheurs [75-79].

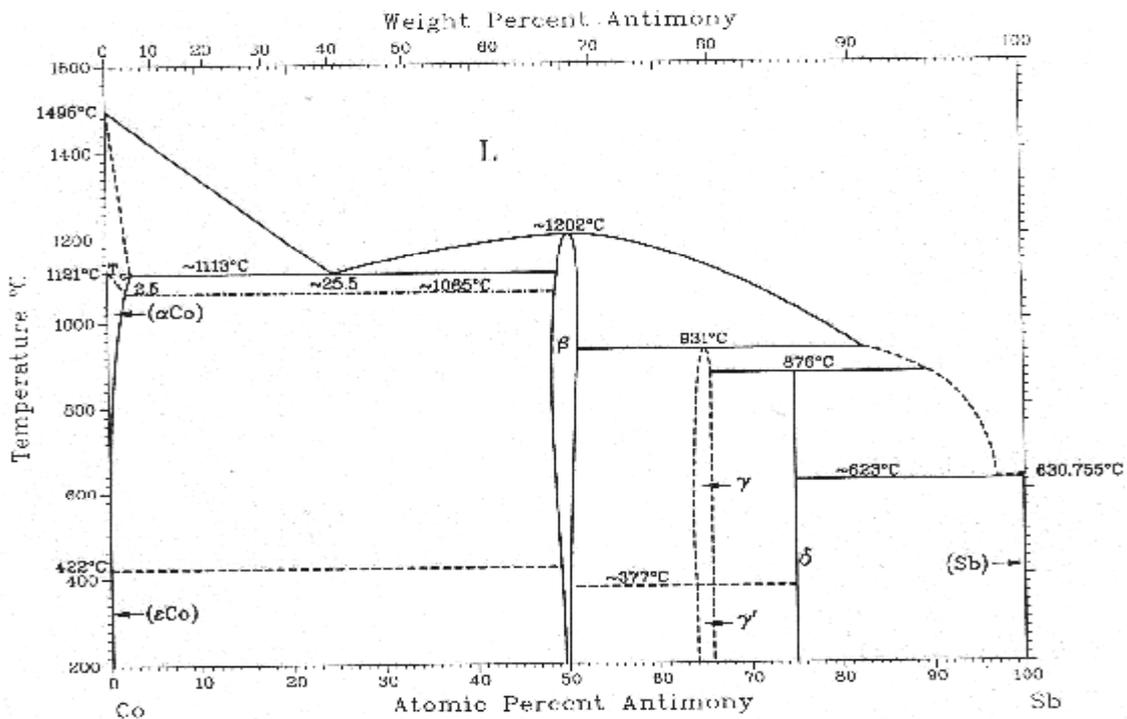


Figure IV-2 : Diagramme de phases expérimental du système (Co-Sb) [36]

Tableau IV-1 : Les données cristallographiques du système Co-Sb [80-82].

Phase	Composition Sb (at.%)	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
( $\alpha$ Co)	0–2.5	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>A1</i>	<i>Cu</i>
( $\epsilon$ Co)	0–2.5	<i>hP2</i>	<i>P6<math>_3</math>/mmc</i>	<i>A3</i>	<i>Mg</i>
( $\beta$ CoSb)	48–51	<i>hP4</i>	<i>P6<math>_3</math>/mmc</i>	<i>B8<math>_1</math></i>	<i>NiAs</i>
( $\gamma$ CoSb $_2$ )	64–67	<i>oP6</i>	<i>Pnmm</i>	<i>C18</i>	<i>FeS<math>_2</math></i>
( $d$ CoSb $_3$ )	$\approx 75$	<i>cI32</i>	<i>Im<math>\bar{3}</math></i>	<i>Do<math>_2</math></i>	<i>CoAs<math>_3</math></i>
(Sb)	100	<i>hR2</i>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>A<math>_7</math></i>	<i>aA<math>_s</math></i>

IV-5-2-Résultats et discussion

Dans une première étape, on a considéré que la phase *bCoSb* est stœchiométrique. La résolution d'un système d'équation surdéterminé construit à partir des données diagrammatiques et thermodynamique injectées dans le programme BATNABIN pour un développement de l'enthalpie d'excès de la phase liquide jusqu'à l'ordre 2 nous a permis le calcul des coefficients  $a_i$  et  $b_i$  de la phase liquide et les grandeurs de formation des composés définis. Les grandeurs thermodynamiques optimisées sont présentées dans le tableau IV-3. Le diagramme de phases calculé à partir de ces résultats est présenté sur la figure IV-3.

Ensuite dans la deuxième étape on a utilisé les grandeurs calculées de la phase liquide et les deux composés CoSb $_2$  et CoSb $_3$  ainsi que l'enthalpie libre d'excès de la phase intermédiaire CoSb calculée par Zhang et al. [83] pour construire un fichier de données (TDB). Ce fichier est utilisé par PANDAT pour tracé le diagramme de phases présenté sur la figure IV-4.

La phase CoSb présente une gamme d'homogénéité considérable au niveau des deux cotés de la composition équiatomique. La déviation à la stoechiométrie du coté riche de Sb est réalisée par la présence de sites vacants à la place des atomes de Co, alors que pour le coté riche en Co elle est effectuée par la présence des atomes de Co en positions interstitielles (Fig. IV-5).

Les trois sous-réseaux  $Sb_{1/3}(Co,Va)_{1/3}(Va,Co)_{1/3}$  ont été utilisé pour décrire cette phase [83] :

Tableau IV-2: Données expérimentales relatives au diagramme (Co-Sb)-BATNABIN

T (K)	Phase	X <sub>1(Sb)</sub>	Phase	X <sub>2(Sb)</sub>	W
1573	Liquide	0.012490	Co	0.000000	1
1702	Liquide	0.042990	Co	0.000000	1
1661	Liquide	0.071770	Co	0.000000	1
1613	Liquide	0.102300	Co	0.000000	1
1558	Liquide	0.141200	Co	0.000000	1
1513	Liquide	0.173400	Co	0.000000	1
1465	Liquide	0.212300	Co	0.000000	1
1427	Liquide	0.249500	Co	0.000000	1
1386	Liquide	0.280000	Co	0.000000	1
1386	Liquide	0.280000	(βCoSb)	0.500000	1
1431	Liquide	0.323700	(βCoSb)	0.500000	1
1458	Liquide	0.367400	(βCoSb)	0.500000	1
1482	Liquide	0.412900	(βCoSb)	0.500000	1
1486	Liquide	0.453400	(βCoSb)	0.500000	1
1493	Liquide	0.480300	(βCoSb)	0.500000	1
1486	Liquide	0.522500	(βCoSb)	0.500000	1
1472	Liquide	0.558000	(βCoSb)	0.500000	1
1455	Liquide	0.596800	(βCoSb)	0.500000	1
1424	Liquide	0.639000	(βCoSb)	0.500000	1
1386	Liquide	0.686400	(βCoSb)	0.500000	1
1355	Liquide	0.720200	(βCoSb)	0.500000	1
1325	Liquide	0.750600	(βCoSb)	0.500000	1
1294	Liquide	0.786100	(βCoSb)	0.500000	1
1294	Liquide	0.818300	(βCoSb)	0.500000	1
1256	Liquide	0.818300	(βCoSb)	0.500000	1
1218	Liquide	0.843700	(βCoSb)	0.500000	1
1218	Liquide	0.843700	(γCoSb <sub>2</sub> )	0.660000	1
1170	Liquide	0.884300	(γCoSb <sub>2</sub> )	0.660000	1
1191	Liquide	0.864000	(γCoSb <sub>2</sub> )	0.660000	1
1143	Liquide	0.897800	(γCoSb <sub>2</sub> )	0.660000	1
1143	Liquide	0.897800	(dCoSb <sub>3</sub> )	0.750000	1
1098	Liquide	0.925000	(dCoSb <sub>3</sub> )	0.750000	1
1057	Liquide	0.943600	(dCoSb <sub>3</sub> )	0.750000	1
1002	Liquide	0.962300	(dCoSb <sub>3</sub> )	0.750000	1
961.1	Liquide	0.975900	(dCoSb <sub>3</sub> )	0.750000	1
926.9	Liquide	0.984500	(dCoSb <sub>3</sub> )	0.750000	1
902.9	Liquide	0.991300	(dCoSb <sub>3</sub> )	0.750000	1

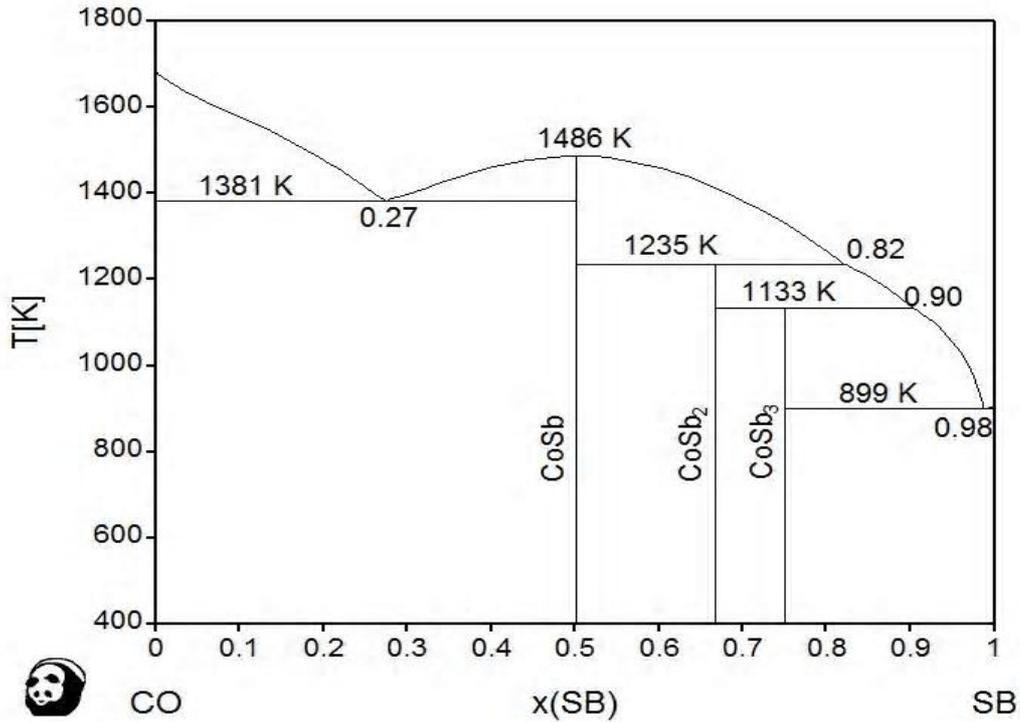


Figure-III-3 : Diagramme de phases calculé du système (Co-Sb) avec des composés définis

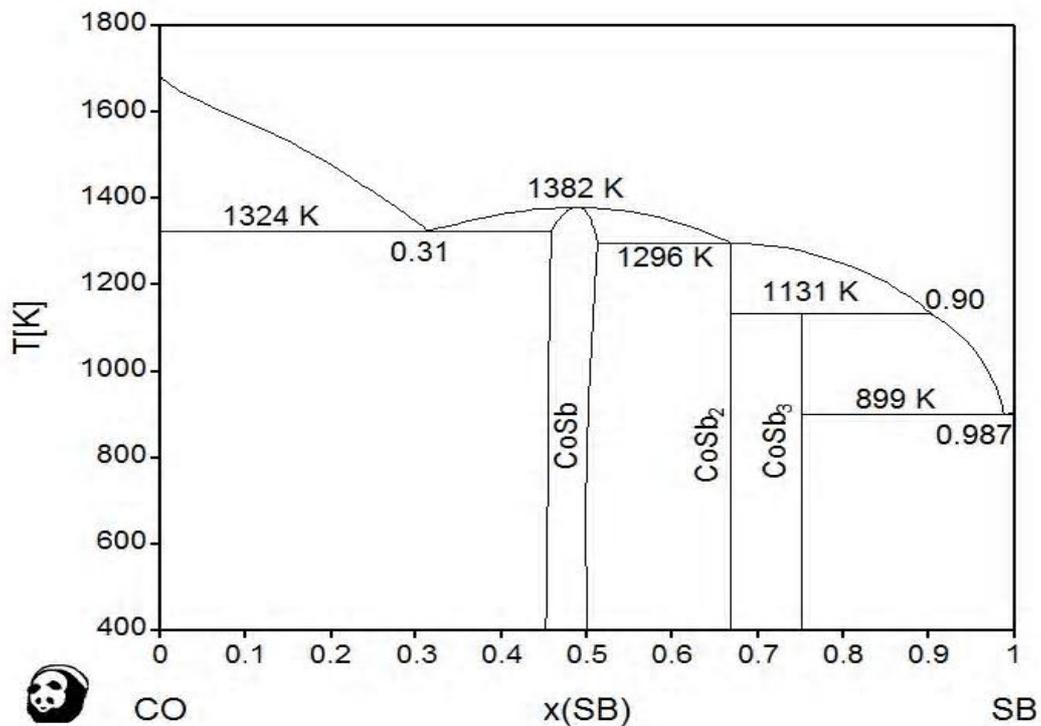


Figure-III-4 : Diagramme de phases calculé du système (Co-Sb) présentant la phase intermédiaire.

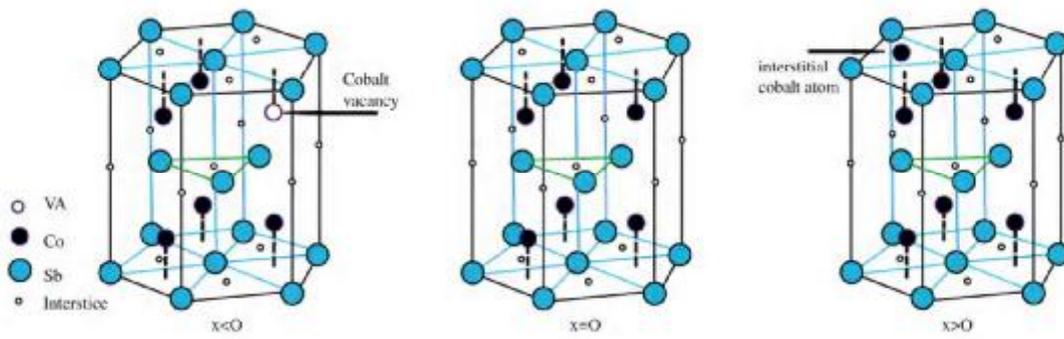


Figure IV-5: Illustration de sites de sous-réseau Co de la phase  $Co_{1+x}Sb$  [83].

Tableau IV- 3 : paramètres thermodynamiques optimisés

phase	Paramètres
Liquide	$L_0 = 2462 - 32.090T.$
	$L_1 = 91735 - 59.401T.$
	$L_2 = -1407 + 18.173T.$
CoSb	$\Delta G^{for} = -31373 + 4.0191T$
CoSb [83]	$G_{Sb:Co:Va}^\circ = -15370 - 3.95T$
	$G_{Sb:Co:Co}^\circ = -12044.4 + 3.2T$
	$G_{Sb:Va:Va}^\circ = 2010.6 + 14T$
	$G_{Sb:Va:Co}^\circ = -7103.3 + 50T$
	$L_{Sb:Co,Va:Co}^\circ = 1064.8 - 15.0661T$
	$L_{Sb:Co:Co,Va}^\circ = 1064.8 - 15.0661T$
	$L_{Sb:Co:Va,Co}^\circ = -7522.5 + 4T$
$L_{SbVaVa,Co}^\circ = -7522.5 + 4T$	
CoSb <sub>2</sub>	$\Delta G^{for} = -25545 + 3.727T$
CoSb <sub>3</sub>	$\Delta G^{for} = -21841 + 3.777T$

Sur le tableau (IV-4) on a données les coordonnées des équilibres invariants calculés dans les deux cas et comparés aux résultats expérimentaux des différents auteurs.

Le composés définis  $\text{CoSb}_3$  se décompose par une transformation péritectique est en accord avec le diagramme de phases expérimental. Alors que la transformation péritectique du composé  $\text{CoSb}_2$  présente un décalage important plus de 14% de Sb pour la phase liquide (Fig-IV-4)

L'écart entre les températures calculés et expérimentales de transformations est acceptable si on tien en compte l'incertitude sur les résultats expérimentaux à haute température.

On peut dire que les diagrammes de phases calculés (Fig-IV-3) et (Fig-IV-4) sont globalement cohérent avec le diagramme expérimental avec une légère distorsion de la phase  $\text{CoSb}$  entre  $x_{\text{Sb}}=46\%$  et  $x_{\text{Sb}}=50\%$

Dans les tableaux (IV-5) et (IV-6) on a comparé les valeurs des enthalpies et des enthalpies libres de formation des composés définis calculées et obtenues expérimentalement par d'autres auteurs [75-79].

**Tableau IV-4 :** Les coordonnées des équilibres invariants calculés comparés aux résultats expérimentaux.

Réaction	$x_{\text{Sb}}\%$	T(K)	Type de transformation	référence
$L \leftrightarrow a\text{Co} + b\text{CoSb}$	23.6 65 49.6	1391	eutectique	[67]
	23.3 - -	1366	eutectique	[68]
	25.2 - -	1375	eutectique	[69]
	29 22 44	$1385 \pm 20$	eutectique	[70]
	28 - 43.5	1391	eutectique	[71]
	- 48 -	1370	eutectique	[72]
	- - 42	1386	eutectique	[84]
	25.5 25 48.5	1386	eutectique	[85]
	25.37 38 46.2	1391	eutectique	[83]
	27 100 50	1381	eutectique	Calcul 1
31 100 46	1324	eutectique	Calcul 2	
$L \leftrightarrow b\text{CoSb}$	-	1466	congruente	[67]
	-	1463	congruente	[68]
	-	1468	congruente	[69]
	50	1488	congruente	[70]
	$47 \pm 0.5$	$1493 \pm 5$	congruente	[71]
	47	1475	congruente	[84]
	50	1493	congruente	[85]
	49.08 49.08	1493	congruente	[83]

	50 46-50			1486 1382	congruente congruente	Calcul 1 Calcul 2
$L + bCoSb \leftrightarrow gCoSb_2$	86	52.5	66.7	1209	péritectique	[86]
	83.1	-	66.7	1170 ± 6	péritectique	[67]
	81.3	-	66.7	1179 ± 3	péritectique	[68]
	83	-	66.7	1167	péritectique	[69]
	89	51.6	66.7	1202 ± 2	péritectique	[70]
	-	52.5	66.7	1209	péritectique	[71]
	83	-	66.7	1192	péritectique	[84]
	-	-	66.7	1204	péritectique	[87]
	89.26	52.53	66.7	1209	péritectique	[83]
	82	50	67	1235	péritectique	Calcul 1
68	50	67	1296	péritectique	Calcul 2	
$L + gCoSb_2 \leftrightarrow dCoSb_3$	90	66.7	75	1146 ± 5	péritectique	[70]
	-	66.7	75	1147	péritectique	[71]
	90	66.7	75	1132	péritectique	[84]
	90	66.7	75	1149	péritectique	[85]
	-	66.7	75	1149	péritectique	[87]
	95.31	66.7	75	1147	péritectique	[83]
	90	67	75	1133	péritectique	Calcul 1
90	67	75	1131	péritectique	Calcul 2	
$L \leftrightarrow dCoSb_3 + Sb$	97.1	75	-	889 ± 3	eutectique	[67]
	100	75	-	898 ± 5	eutectique	[68]
	97	75	-	891	eutectique	[69]
	-	75	-	891 ± 2	eutectique	[70]
	-	75	-	902	eutectique	[71]
	-	75	-	896	eutectique	[84]
	100	75	-	896	eutectique	[85]
	99.98	75	-	903.7	eutectique	[83]
	98	75	-	899	eutectique	Calcul 1
	98.7	75	-	899	eutectique	Calcul 2

Suite tableau IV-4

Tableau IV-5: Enthalpie de formation des composés définis

Composé	$\Delta H_f$ (kJ/mol)	T(K)	référence
CoSb	-26.16		[76]
	-20.55	873	[75]
	-16.11	850	[77, 78]
	-31.373		Notre calcul
CoSb <sub>2</sub>	-16.11	873	[75]
	-15.55	850	[77, 78]
	-25.545		Notre calcul
CoSb <sub>3</sub>	-15	873	[75]
	-13.88	850	[77, 78]
	-21.841		Notre calcul

Tableau IV-6 : Enthalpie libre de formation des composés définis

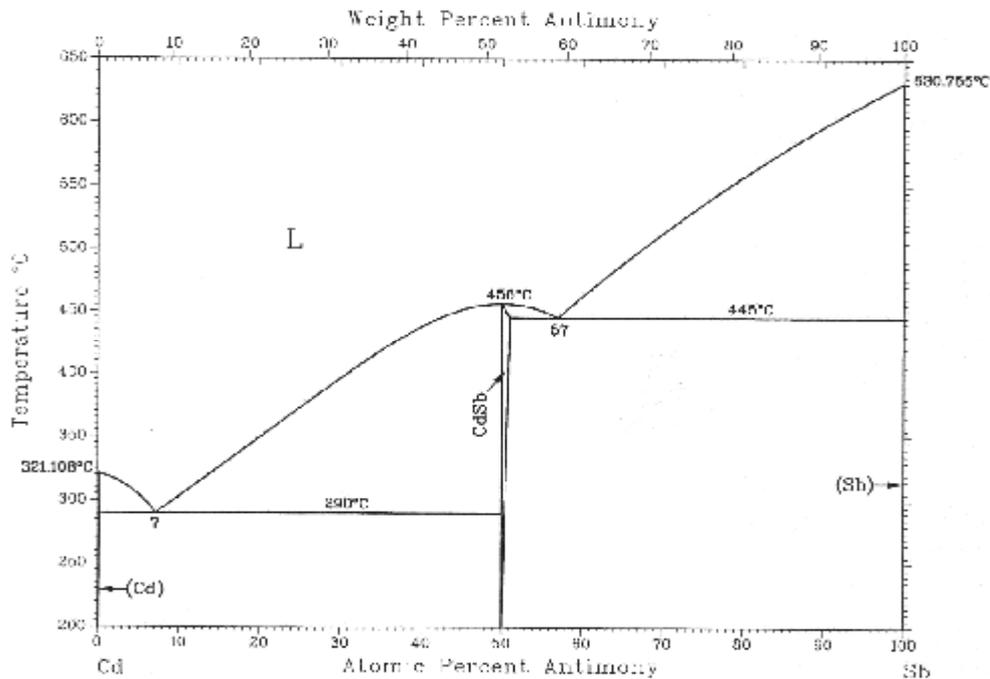
Composé	$\Delta G_f$ (kJ/mol)	T (K)	référence
CoSb	-15.80	873	[79]
	-27.86		Notre calcul
CoSb <sub>2</sub>	-16.80	873	[79]
	-22.291		Notre calcul
CoSb <sub>3</sub>	-14.4	873	[79]
	-18.54		Notre calcul

IV-6-Etude du système Cadmium-AntimoineIV-6-2- Les données Expérimentales

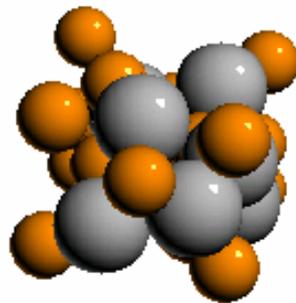
Le diagramme de phases du système (Cd-Sb) tiré de l'ouvrage de Massalski présente une seule phase intermédiaire avec deux réactions eutectiques (Fig- III-6):

$Cd + CdSb \leftrightarrow L$  à  $T=290^{\circ}C$  et  $Sb + CdSb \leftrightarrow L$  à  $T=445^{\circ}C$  et une fusion congruente à  $T=456^{\circ}C$ . Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau (III-8) [36].

La structure cristallographique de la phase intermédiaire  $CdSb$  est représentée sur la figure-IV-7 [14].



**Figure -IV-6 :** Diagramme de phases expérimental du système (Cd-Sb) [36].



**Figure IV-7:** La structure cristallographique de la phase  $CdSb$  [14].

**Tableau III-8 :** Les données cristallographiques du système Cd-Sb [36]

Phase	Composition Sb (at.%)	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
<i>Cd</i>	0	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>A3</i>	<i>Mg</i>
<i>CdSb</i>	50–51	<i>Op16</i>	<i>Pbca</i>	<i>B<sub>e</sub></i>	<i>CdSb</i>
<i>Sb</i>	100	<i>hR2</i>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	<i>A7</i>	<i>aA<sub>s</sub></i>

Les points extraits de ce diagramme utilisés dans l'optimisation figurent dans le tableau (IV-9).

On a également utilisé comme données l'enthalpie et l'entropie de formation de la phase CdSb déterminé par [88] :

$$\Delta H^{\text{for}}(\text{CdSb}) = -7500 \text{ J/mole}$$

$$\Delta S^{\text{for}}(\text{CdSb}) = -2.3 \text{ J/mole. K}$$

Ainsi que des enthalpies et des entropies de mélange de la phase liquide mesurées par Geffken et al. à 773K [89].

**Tableau IV-9 :** Données expérimentales relatives au diagramme (Cd-Sb).

T (K)	Phase	X <sub>1(Sb)</sub>	Phase	X <sub>2(Sb)</sub>	W
594.108000	Liquide	0.000000	Cd	1.000000	1
583.000000	Liquide	0.033000	Cd	1.000000	1
573.000000	Liquide	0.058000	Cd	1.000000	1
563.000000	Liquide	0.075000	Cd	1.000000	1
718.000000	Liquide	0.570000	Sb	1.000000	1
773.000000	Liquide	0.683300	Sb	1.000000	1
823.000000	Liquide	0.800000	Sb	1.000000	1
873.000000	Liquide	0.916000	Sb	1.000000	1
903.755000	Liquide	0.990000	Sb	1.000000	1
563.000000	Liquide	0.075000	CdSb	0.500000	1
573.000000	Liquide	0.090000	CdSb	0.500000	1
583.000000	Liquide	0.108000	CdSb	0.500000	1
594.108000	Liquide	0.141600	CdSb	0.500000	1
623.000000	Liquide	0.200000	CdSb	0.500000	1
673.000000	Liquide	0.308000	CdSb	0.500000	1
723.000000	Liquide	0.533	CdSb	0.500000	1
725.000000	Liquide	0.5	CdSb	0.500000	1
713.000000	Liquide	0.558000	CdSb	0.500000	1
718.000000	Liquide	0.570000	CdSb	0.500000	1

IV-3-2- Résultats et discussion

Les fonctions thermodynamiques de la phase liquide et le composé défini optimisé après le développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide jusqu'à l'ordre 2 sont représentées dans le tableau (IV-10). Le diagramme de phase restitué est présenté sur la figure IV-8.

Ensuite on a construit un fichier TDB à partir de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide et l'enthalpie libre de la phase intermédiaire CdSb calculé par Liu et Tedenac. [90] (Tableau IV-10).

Le diagramme de phases calculé à partir de ce fichier et en utilisant le programme PANDAT est représenté sur la figure IV-9.

Le modèle des sous-réseaux proposé par Liu et Tedenac [90] est de la forme Sb(Cd,Va). Ce choix du modèle est complètement compatible avec les résultats qu'on a présentées dans le troisième chapitre pour un composé équiatomique tableau (III-1).

Les différentes températures des transformations invariantes expérimentales et calculées de ce système sont donnés dans le tableau (IV-11).

On conclut à partir de ces résultats que le processus d'optimisation (dualité BATNABIN et PANDAT) utilisé pour calculer le diagramme de phases (Cd-Sb) est très efficace. On a abouti à une bonne cohérence entre le diagramme expérimental et celui calculé ainsi que les températures des diverses transformations invariantes qui sont globalement identiques avec celle de diagramme de phases expérimental.

Les grandeurs thermodynamiques de formations de la phase intermédiaire et de mélange de la phase liquide, calculées sont en bon concordance avec les résultats expérimentaux tableau (IV-12, 13).

**Tableau IV-10** : paramètres thermodynamiques optimisés.

phase	Paramètres
Liquide	$L_0 = -9311 - 3.247T.$ $L_1 = -1065 - 3.621T.$ $L_2 = 1247611.772T.$
CdSb	$\Delta G^{for} = -9964 + 5.563T$
(CdSb) [90]	$G_{Sb: Cd}^\circ = -24952.46 + 121.02062T$ $G_{Sb: Co: Co}^\circ = +10000$ $L_{Sb: Cd, Va}^\circ = +1.70161893 + 14.1708673$

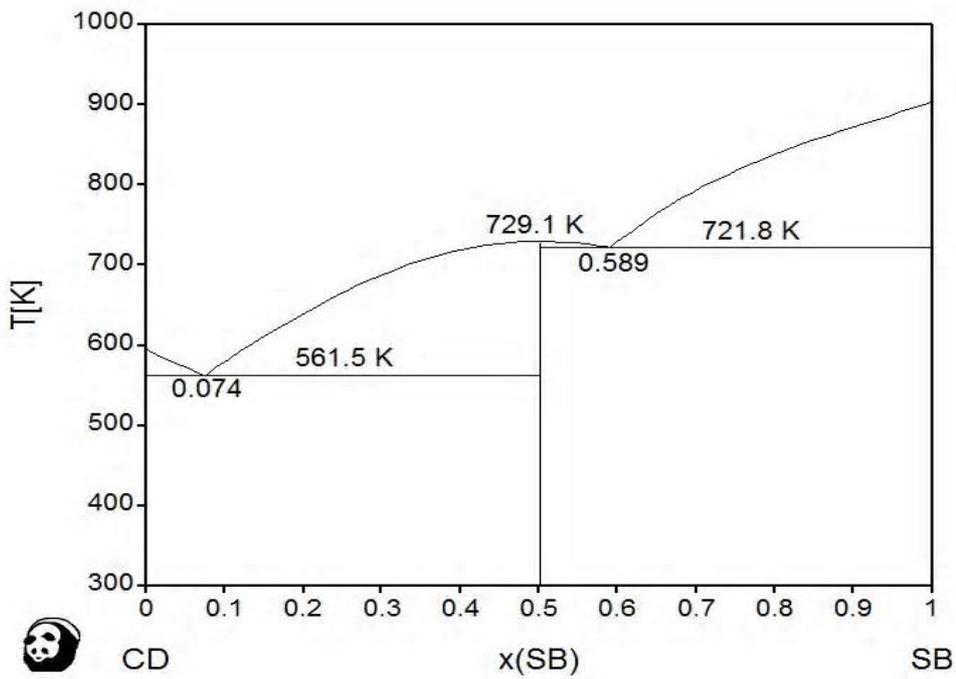


Figure-IV-8 : Diagramme de phases calculé du système (Cd-Sb) avec un composé définis

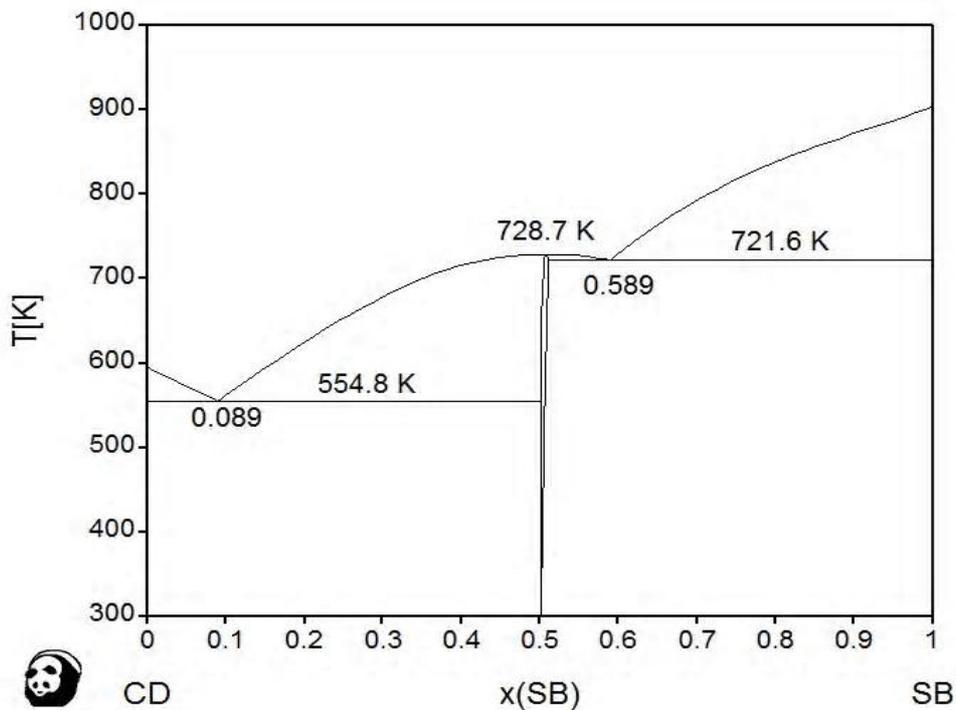


Figure-IV-9: Diagramme de phases calculé du système (Cd-Sb) avec une phase intermédiaire.

Tableau IV-11 : les coordonnés des équilibres invariants

Réaction	X <sub>sb</sub> %			T (K)	Type de transformation	Référence
$L \leftrightarrow Cd + CdSb$	7	100	50	563	eutectique	[36]
	7.4	100	50	561.5	eutectique	Calcul 1
	5.89	100	50	554.8	eutectique	Calcul 2
$L \leftrightarrow CdSb$	50			729	congruente	[36]
	50			729.1	congruente	Calcul 1
	50			728.7	congruente	Calcul 2
$L \leftrightarrow Sb + CdSb$	57	51	100	718	eutectique	[36]
	5.89	100	50	721.8	eutectique	Calcul 1
	5.89	100	50	721.6	eutectique	Calcul 2

Tableau IV-12 : Grandeurs intégrales de formation de composé CdSb.

Le composé	$\Delta H_f (kj/mol)$	$\Delta S_f (kj/mol.K)$	Référence
$CdSb$	-7.5	-2.3	[88]
	-9.964	-5.55	Notre calcul

Tableau IV-13 : Grandeurs intégrales de mélange de la phase liquide à 773K

x	$H (kj/mol)$	$S (kj/mol.K)$	Référence
0.1	-1.81	4	[89]
	-1.96	3.92	Notre calcul
0.2	-0.6	5.85	[89]
	-0.87	5.67	Notre calcul
0.3	-1.45	6.4	[89]
	-1.62	6.45	Notre calcul
0.4	-2.2	6.5	[89]
	-1.857	7.05	Notre calcul
0.5	-2.2	6.5	[89]
	-2.327	6.56	Notre calcul
0.6	-1.6	6.5	[89]
	-2.06	6.3	Notre calcul
0.7	-1.11	5.9	[89]
	-1.446	5.84	Notre calcul
0.8	-0.7	4.9	[89]
	-0.67	4.99	Notre calcul
0.9	-0.3	2.9	[89]
	-0.361	3.13	Notre calcul

**CONCLUSION**

**GENERALE**



## CONCLUSION GNENERALE

La modélisation des phases non-stoechiométriques, qui ont été considérées depuis longtemps comme stoechiométriques pour simplifier leurs traitement est récemment effectuée par la méthode des sous-réseaux de Hillert et Staffanson. Cette méthode permet de décrire une phase à l'aide de plusieurs sous-réseaux (CEF). Ces derniers pouvant admettre différentes espèces chimiques (ions, molécules, atomes, lacunes).

On a introduit tout d'abord ce modèle dans le cas général en prenant soin de définir tous les termes impliqués puis on a étudié quelques cas particuliers que le modèle permet de décrire dans les systèmes métalliques. L'étude de cas simples, lorsque la substitution d'un seul ou de deux sous-réseaux est envisagée, nous permettra d'introduire des notations plus explicites que dans le cas général et de représenter les grandeurs thermodynamiques introduites lors de la présentation du modèle. Le calcul de l'enthalpie libre de Gibbs pour le modèle de sous-réseau est illustrée dans ce travail pour différents cas et elle peut être divisée en trois contributions, c'est le cas similaire à celle employé pour les solutions de substitution mais avec un calcul qui est effectué pour une mole de sites de la phase  $j$  au lieu d'une mole d'atome. En raison il y a une relation entre les deux enthalpies libres qui a été défini dans notre travail. Mais si la description de la phase  $j$  ne fait pas intervenir de lacunes, les deux enthalpies libres sont égales et la composition des éléments de la phase égale à celle de fraction de site.

Dans ce travail et après une étude détaillée du modèle des sous-réseaux on a réalisé un recensement complet sur les différentes phases étendues existantes dans la littérature et leur modèle de sous-réseau adéquat pour les décrire. On conclut que le choix d'un modèle pour modéliser une telle phase est commandé par deux considérations impératives :

La géométrie cristallographique (solubilité de  $A$  dans  $B$ ) de phases joue un rôle principal pour choisir un modèle adéquat.

La présence de défauts cristalline influent aussi sur notre choix du modèle.

D'après notre recherche dans la littérature on a trouvé que la majorité de diagrammes de phases présentent plusieurs phases différentes, dans ce cas on doit choisir le même modèle de sous-réseau pour pouvoir construire une base de donnée cohérente.

Enfin est afin d'appliquer ce modèle à des système binaires, on a optimisé les deux systèmes Co-Sb et Cd-Sb . On premier on a considéré que toutes les phases intermédiaires sont stoechiométrique pour simplifier les calculs par le programme BATNABIN. Ensuite on a introduit les enthalpies libres d'excès des phases intermédiaires et les autres enthalpies libres déjà calculer dans le programme PANDAT pour tracer les diagrammes de phases. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales.

# ***REFERENCE***

# ***BIBLIOGRAPHIQUE***



## Bibliographie

- [1] M. Hillert «Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations, », Cambridge University Press, (1998).
- [2] N. Saunders and A. P. Miodownik, CALPHAD «Calculation of Phase Diagrams», University of Surrey, Guildford, UK, (1998).
- [3] I. Ansara, C. Chatillon, H. L. Lukas, T. Nishizawa, H. Ohtani, K. Ishida, M. Hillert, B. Sundman, B. B. Argent, A. Watson, T. G. Chart and T. Anderson, Calphad, 14, 203, (1994).
- [4] J.H. Hildebrand, J. Ame. Chem. Soc, 51, 66-80, (1929).
- [5] B. Sundman, B. Jansson and J. O. Andersson, Calphad, 9, 153, (1985).
- [6] Y. Djaballah, thèse de Doctorat, Université de Batna, (2005).
- [7] J. D. Eshelby , Solid state physics, 3, 7-79, (1956).
- [8] J. Hertz, «Thermodynamique de l'Equilibre Chimique dans la Matière », Edition du laboratoire de thermodynamique métallurgique, Nancy (France), (1995).
- [9] J. Benard, A. Michel, J. Philbert et J. Talbot « Métallurgie générale », Massonet Cie, (1986).
- [10] C. Henri, D. Novion et D. Lesueur. « L'état métallique et propriétés atomique-structure atomique », Technique de l'ingénieur, (1993).
- [11] Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philbert, Y. Quere. «Alliage-défauts cristallins. tomIII», laboratoire d'optique électronique du C.N.R.S, Toulouse, (1977).
- [12] C. H. Novion, D. Lesueur, « L'état métalliques propriétés atomiques», Technique de l'ingénieur, M 35, (1979).
- [13] D. Schwarzenbach et G. Chapuis, « Cristallographie » Presses polytechniques romandes, (2006).
- [14] [www.nrl.navy.mil/Lattice/pearson](http://www.nrl.navy.mil/Lattice/pearson), «Crystal Lattice Structures».
- [15] J. Hertz, «Diagramme d'Equilibre, Alliages Binaires », Technique de l'ingénieur, M 70, (1999).
- [16] A. Prince, «Alloy phase equilibria», Elsevier, Amsterdam, (1966) .
- [17] [http://wwwens.uqac.ca/chimie/Thermochemie/Chap\\_html/CHAP\\_11.html](http://wwwens.uqac.ca/chimie/Thermochemie/Chap_html/CHAP_11.html)
- [18] L. Guillet, «Diagramme de Phases en Métallurgie », Edition Masson & Cie, (1964).

- [19] J. Hertz. «Application de la thermodynamique à la détermination des diagrammes de phases », Ecole d'été du C.N.R.S - Aussois (France) ,(1990).
- [20] I. Ansara. «Diagramme de phases et stoechiométrie», Masson et Cie, (1972)
- [21] I. Diop, thèse de Doctorat, Université Nancy I, (2008).
- [22] J. Manenc, «Thermodynamique Structurale des Alliages », Presse Universitaire de France, (1972).
- [23] P. Haasen, « Physical Metallurgy », Cambridge University Press, (1978).
- [24] G. Maurin, «cours thermochimie», (2005).
- [25] Y. Djaballah, Mémoire de Magister, Université de Batna, (1999).
- [26] D. Jacques, «thermodynamique», ENS de Cachan, (2007)
- [27] Y. Austinchany, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fetzer and W. A. Oates, Prog. Mater. Sci., 49, 313-345, (2004).
- [28] R. Fourmentin, Thèse de doctorat, Université de Lille, (2004).
- [29] O. Redlich and A. Kister, Md. Eng. Chem., 40, 345-348 (1948).
- [30] N. Dupin, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1992)
- [31] G. Xiaoting, Master memory, Case Western reserve university, (2008).
- [32] D. Keyzer, these de doctorat, Katholieke Universiteit Leuven, (2008).
- [33] B. Sundman, S. G. Fries, and W. A. Oates. Calphad, 22(3):335- 354, (1998).
- [34] M. Xiaoyan, L. Changrong, D. Zhenmin and Z. Weijing, Journal of Alloys and Compounds 370, 149–158, (2004).
- [35] G. Yongliang, G. Cuiping, L. Changrong, C. Shaohua and D. Zhenmin , Journal of Alloys and Compounds 479, 148–151, (2009).
- [36] T. B. Massalski, «Binary Alloys phase diagrams» ASM International, (1990).
- [37] Y. Liang, G. Cuiping, L. Changrong and D. Zhenmin, Journal of Alloys and Compounds 475, 220–226, (2009).
- [38] Y. Liang, D. Zhenmin, G. Cuiping and L. Changrong, Journal of Alloys and Compounds 455, 236-242, (2008).
- [39] M. Lia, C. Lia, F. Wang, Z. Weijing, Journal of Alloys and Compounds, 14, 39-46, (2006).
- [40] V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht, S. Rexa, T. Ya. Velikanova, Journal of Alloys and Compounds, 465, 64–77, (2008).
- [41] H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 30, 3, (2009).
- [42] Y. Zhang, L. Changrong, D. Zhenmin and T. Geng, Calphad, 11,001, (2007).
- [43] M. H. G. Jacobs, R. Schmid-Fetzer, Calphad, 33, 170-178, (2009).

- [44] D. Arias, j. Abriata, L. Gribaudo, Journal of Nuclear Materials 229, 24-28, (1996).
- [45] T. Benlahrache, thèse de doctorat, Université Nancy 1, (2008).
- [46] Y. Liang, G. Cuiping, L. Changrong and D. Zhenmin, Journal of Alloys and Compounds 460, 314–319, (2008).
- [47] A. Durga, K. C. Han Kumar, Calphad 34, 200-205, (2010).
- [48] W. Han, L. Mei, Journal of Alloys and Compounds, 507, 521-525, (2010).
- [49] C. Zhang, J. Zhu , A. Bengtson, D. Morgan, F. Zhang, Y. Yang and Y.A. Chang, Acta Materialia 56, 5796–5803, (2008).
- [50] L. Mei , G. Cuiping, L. Changrong , D. Zhenmin, Journal of Alloys and Compounds 481, 283–290, (2009).
- [51] M. Pingli, K. Hana and Y. Xin, Journal of Alloys and Compounds 464, 190-196, (2008).
- [52] N. David, T. Benlahrache, J.M. Fiorani, M. Vilasi, Intermetallics 15, 1632-1637, (2007).
- [53] R. Krachler, H. Ipser, et K. L. Komarek, J. Phys. Chem. Solids, 50, (11), 1127-1135 (1989).
- [54] J. M. Joubert, Progress in Materials Science 53, 528- 583, (2008).
- [55] G. Renaudin, L. Guenee and K. Yvon, J. Alloys Compd. 350, 145, (2003).
- [56] L. Schlapbach and A. Züttel, Nature 414, 353, (2001).
- [57] K. Yano, I. Umehara, T. Miyazawa, Y. Adachi and K. Sato, Physica B 367, 81, (2005).
- [58] C. Iuliana, thèse de doctorat, Université de Bordeaux et de Bucarest, (2008).
- [59] I. Ansara, B. Sundman and P. Willemin, Acta metall., 36, (4), 977-982, (1988).
- [60] N. Djenane, mémoire de magistère, Université de Batna, (2009).
- [61] S.L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X.Y. Yan, F.Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, and W.A. Oates, Calphad 26(2), 175-188, (2002).
- [62] S.L. Chen, F. Zhang, S. Daniel, F.Y. Xie, X.Y. Yan, Y.A. Chang, R. Schmid-Fetzer, and W.A. Oates, JOM 55(12), 48-5, (2003).
- [63] W. Cao, S. L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y. A. Chang, R. Schmid-Fetzer and W. A. Oates, Calphad, 33(2), 328-342, (2009).
- [64] S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X. Y. Yan, F. Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, W.A. Oates, Calphad 26, 2 175-188, (2002).
- [65] S. L. Chen, F. Zhang, S. Daniel, F. Y. Xie, X. Y. Yan, Y. A. Chang, R. Schmid-Fetzer, and W.A. Oates, Springer, (2003).
- [66] <http://computherm.com/main.html#contact>.
- [67] K. Lewkonja, Z. Anorg. Chem. 59, 305- 312, (1908).
- [68] K. Lossew, Zhur. Russ, Fiz.-Khim. Obschestva. 43, 375 -392, (1911).

- [69] W. Geller, Arch. Eisenhfltttenwes. 13, 263 -266, (1939).
- [70] P. Feschotte, D. Lorin, J. Less-Common Met. 155, 255- 269, (1989).
- [71] G. Hanninger, H. Ipser, P. Terzieff, K.L. Komarek, J. Less-Common Met. 166, 103 - 114, (1990).
- [72] U. Haschimoto, J. Japan. Inst. Met. 1, 177 -190, (1937).
- [73] K. Ishida, M. Hasebe, N. Ohnishi, T. Nishizawa, J. Less-Conimon Met. 114, 361- 373, (1985).
- [74] W. Kôster, E. wager, Z. Metallkd. 29, 230 -232, (1937).
- [75] F. Kôrber, W. Oelsen, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 19, 209- 219, (1937).
- [76] B. Predel, W. Vogelbein, Thermochem. Acta. 24, 155 -165, (1978).
- [77] V. A. Geiderikh, Y. I. Gerasimov, Doklady Akademii Nauk SSSR 140, 391- 393, (1961).
- [78] Y. I. Gerasimov, A. V. Nikol'skaya, «Solid State Phys», 113 -121, (1965).
- [79] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, «Selected Values of die Thermodynamic Properties of Binary Alloys», ASM, (1973).
- [80] T. Nishizawa, K. Ishida, Bull. Alloy Phase Diagram, 4, 387 -390, (1983).
- [81] W. B. Pearson, « Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys», vol. 2, Pergamon, New York, (1967).
- [82] H. W. King, Bull. Alloy Phase Diagrams 2, 401-402, (1981).
- [83] Y. Zhang, C. Li, Z. Du, T. Geng, Calphad, 32, 1. 56-63, (2008).
- [84] L. D. Dudkin, N. K. Abrikosov, Zh. Neorgan. Khim. 1, 2096-2105, (1956).
- [85] K. Ishida, T. Nishizawa, Bull. Alloy Phase Diagrams 11, 243- 248, (1990).
- [86] H. Okamoto, J. Phase Equilibria. 12, 244- 245, (1991).
- [87] A. Kjekshus, T. Rakke, ACTA Chem. Scand. A 31, 517- 529, (1977).
- [88] L. Zabdyr, Arch. Hutnictwa 24, 95, (1979).
- [89] R. Geffken, K.L. Komarek, E. Miller, Trans. AIME 239, 1151, (1967).
- [90] Y.Liu and J.C. Tedenac, Calphad, 33, 684-694, (2009).

# *Annexe*



**A1- Fichier TDB du système Co-Sb**

```

$ -----
$
ELEMENT /- ELECTRON_GAS      0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM            0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT CO HCP_A3            5.8933E+01 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT SB RHOMBOHEDRAL_A7   1.2175E+02 5.8702E+03 4.5522E+01!
$
$ -----
$
FUNCTION GHSECO 298.15 +310.241+133.36601*T-25.0861*T*LN(T)
                    -.002654739*T**2-1.7348E-07*T**3+72527*T**(-1); 1768 Y
                    -17197.666+253.28374*T-40.5*T*LN(T)+9.3488E+30*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GHSERSB 298.15 -9242.858+156.154689*T-30.5130752*T*LN(T)
                    +.007748768*T**2-3.003415E-06*T**3+100625*T**(-1); 903.78 Y
                    -11738.83+169.485872*T-31.38*T*LN(T)+1.616849E+27*T**(-9); 2000 N !
FUNCTION LCO 298.15 +15395.278+124.434078*T
                    -25.0861*T*LN(T)-.002654739*T**2-1.7348E-07*T**3
                    +72527*T**(-1)-2.19801E-21*T**7; 1768 Y
                    -846.61+243.599944*T-40.5*T*LN(T); 6000 N !
FUNCTION LSB 298.15 +10579.47+134.231525*T
                    -30.5130752*T*LN(T)+.007748768*T**2-3.003415E-06*T**3
                    +100625*T**(-1)-1.74847E-20*T**7; 903.78 Y
                    +8175.359+147.455986*T-31.38*T*LN(T); 2000 N !
FUNCTION CO_FCC 298.15 +737.832+132.750762*T
                    -25.0861*T*LN(T)-.002654739*T**2-1.7348E-07*T**3
                    +72527*T**(-1); 1768 Y
                    -16770.075+252.668487*T-40.5*T*LN(T)+9.3488E+30*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION SB_FCC 298.15 +10631.142+142.454689*T
                    -30.5130752*T*LN(T)+.007748768*T**2-3.003415E-06*T**3
                    +100625*T**(-1); 903.78 Y
                    +8135.17+155.785872*T-31.38*T*LN(T)+1.616849E+27*T**(-9); 2000 N !
FUNCTION SB_HCP 298.15 +10631.142+143.154689*T
                    -30.5130752*T*LN(T)+.007748768*T**2-3.003415E-06*T**3
                    +100625*T**(-1); 903.78 Y
                    +8135.17+156.485872*T-31.38*T*LN(T)+1.616849E+27*T**(-9); 2000 N !
FUNCTION UN_ASS 298.15 0; 300 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !
$
$ -----LIQUID PHASE-----
$
PHASE LIQUID % 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID :CO,SB : !
PARAMETER G(LIQUID,CO;0) 298.15 +LCO; 2000 N !
PARAMETER G(LIQUID,SB;0) 298.15 +LSB; 2000 N !

```

```

PARAMETER G(LIQUID,CO,SB;0) 298.15      2462-32.090*T; 3000 N !
PARAMETER G(LIQUID,CO,SB;1) 298.15      91735-59.401*T; 3000 N !
PARAMETER G(LIQUID,CO,SB;2) 298.15      -1407+18.173*T; 3000 N !
$ -----CO PHASE -----
$
PHASE CO_A3 ,, 1 1 !
Constituent CO_A3 :CO :!
Parameter G(CO_A3,CO:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERCO; 3.00000E+03 N !
$
$ -----SB PHASE -----
$
PHASE RHOMBOHEDRAL_A7 % 1 1.0 !
CONSTITUENT RHOMBOHEDRAL_A7 :SB : !
PARAMETER G(RHOMBOHEDRAL_A7,SB;0) 298.15      +GHSERSB#; 2000 N !
$
$ Compound phases -----
$
$ COSB sub-lattice model0-----
PHASE COSB % 3 .3333 0.3333 0.3333 !
CONSTITUENT COSB : SB : CO, VA : VA,CO : !
PARAMETER G(COSB,SB:CO:VA;0) 298.15      -15370-3.95*T
      +0.4920984*T*LN(T)+2.260266E-03*T**2-1.0735435E-6*T**3
      -20074*T**(-1)+1.5E-21*T**7
      +0.333333*GHSERCO#+0.3333*GHSERSB#; 6000 N !
PARAMETER G(COSB,SB:CO:CO;0) 298.15      -12044.4+3.2*T
      +0.6667*GHSERCO#+0.3333*GHSERSB#; 6000 N !
PARAMETER G(COSB,SB:VA:VA;0) 298.15      2010.6+14*T
      +0.3333*GHSERSB#; 6000 N !
PARAMETER G(COSB,SB:VA:CO;0) 298.15      -7103.3+50*T
      +0.3333*GHSERCO#+0.3333*GHSERSB#; 6000 N !
PARAMETER G(COSB,SB:CO,VA:CO;0) 298.15 1064.8-15.0661*T; 6000 N !
PARAMETER G(COSB,SB:CO,VA:VA;0) 298.15 1064.8-15.0661*T; 6000 N !
PARAMETER G(COSB,SB:CO:CO,VA;0) 298.15      -7522.5+4*T; 6000 N !
PARAMETER G(COSB,SB:VA:CO,VA;0) 298.15      -7522.5+4*T; 6000 N !

$ COSB2 Stoechiometrique compound-----
PHASE COSB2 % 2 .3333 0.6667 !
CONSTITUENT COSB2 : CO : SB : !
PARAMETER G(COSB2,CO:SB;0) 298.15      -
25545+3.727*T+0.333333*GHSERCO#+0.6667*GHSERSB#; 6000 N !
$ COSB2 Stoechiometrique compound-----
PHASE COSB3 % 2 .25 0.75 !
CONSTITUENT COSB3 : CO : SB : !
PARAMETER G(COSB3,CO:SB;0) 298.15      -
21841+3.777*T+0.25*GHSERCO#+0.75*GHSERSB#; 6000 N !

```

A2- Fichier TDB du système CdSb

```

$ -----
$
ELEMENT /- ELECTRON_GAS      0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM            0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT CD HCP_A3            1.1241E+02 6.2509E+03 5.1798E+01!
ELEMENT SB RHOMBOHEDRAL_A7   1.2175E+02 5.8702E+03 4.5522E+01!
$
$ -----
$
FUNCTION GHSERCD      298.15 -7083.469+99.506198*T
-22.0442408*T*LN(T)-6.273908E-3*T**2-6966*T**(-1);
594.22 Y -20064.971+256.812233*T-45.1611543*T*LN(T)
+8.832011E-3*T**2-0.899604E-6*T**3+1241290*T**(-1);
1500.00 Y -9027.489+148.20548*T-29.7064*T*LN(T);
1600.00 N !

FUNCTION GHSERSB 298.15 -9242.858+156.154689*T-30.5130752*T*LN(T)
+.007748768*T**2-3.003415E-06*T**3+100625*T**(-1); 903.78 Y
-11738.83+169.485872*T-31.38*T*LN(T)+1.616849E+27*T**(-9); 2000 N !

FUNCTION LCD      298.15 -955.025+89.209282*T
-22.0442408*T*LN(T)-6.273908E-3*T**2-6966*T**(-1);
400.00 Y 21716.884-371.046869*T+53.1313898*T*LN(T)
-115.159917E-3*T**2+28.899781E-6*T**3-1271815*T**(-1);
594.22 Y -3252.303+138.251107*T-29.7064*T*LN(T);
1600.00 N !

FUNCTION LSB      298.15 +10579.47+134.231525*T
-30.5130752*T*LN(T)+.007748768*T**2-3.003415E-06*T**3
+100625*T**(-1)-1.74847E-20*T**7; 903.78 Y
+8175.359+147.455986*T-31.38*T*LN(T); 2000 N !

FUNCTION UN_ASS 298.15 0; 300 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !
$
$ -----LIQUID PHASE-----
$
PHASE LIQUID % 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID :CD,SB : !
PARAMETER G(LIQUID,CD;0) 298.15 +LCD; 2000 N !
PARAMETER G(LIQUID,SB;0) 298.15 +LSB; 2000 N !
Parameter G(LIQUID,CD,SB;0) 298.15 -9311-3.247*T; 3.20000E+03 N !
Parameter G(LIQUID,CD,SB;1) 298.15 -1065-3.621*T; 3.20000E+03 N !
Parameter G(LIQUID,CD,SB;2) 298.15 12476-11.772*T; 3.20000E+03 N !
$
$

```

```

$ -----CO PHASE (Stoichiométrique) -----
$
PHASE CD_A3 ,, 1 1 !
Constituent CD_A3 :CD :!
Parameter G(CD_A3,CD:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERCD; 3.00000E+03 N !
$
$ -----SB PHASE (Stoichiométrique) -----
$
PHASE RHOMBOHEDRAL_A7 % 1 1.0 !
CONSTITUENT RHOMBOHEDRAL_A7 :SB : !
PARAMETER G(RHOMBOHEDRAL_A7,SB;0) 298.15 +GHSERSB#; 2000 N !
$
$ CDSB sub-lattice model-----
PHASE CDSB % 2 1 1 !
CONSTITUENT CDSB :SB : CD,VA : !
param G(CDSB,SB:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERSB +10000; 6.00000E+03 N 09Liu !
param G(CDSB,SB:CD;0) 2.98150E+02 -24952.46+121.02062*T-
15.588758*T*LN(T)+GHSERCD +GHSERSB ; 1.50000E+03 N !
param G(CDSB,SB:CD,VA;0) 2.98150E+02 1.70161893E+0+1.41708673E+01*T;
6.00000E+03 N !

```