

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université El-Hadj Lakhder – BATNA –



THESE

**Présentée au Département de Physique
Faculté des Sciences**



**Pour obtenir le diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES EN PHYSIQUE**

Option : Physique des matériaux

Par

Yassine DJABALLAH

THEME

**MODELISATION DES SOLUTIONS LIQUIDES ET SOLIDES
NON STœCHIOMETRIQUES DES ALLIAGES BINAIRES
ET TERNAIRES**

Soutenue le 13/12/2005, devant le jury :

Président :	Noureddine BOUAOUADJA	Professeur	U. Setif
Rapporteur :	Aissa BELGACEM-BOUZIDA	Professeur	U. Batna
Examineurs :	Kamel LOUCIF	M. C.	U. Setif
	Eldjemaï BELBACHA	M. C.	U. Batna
	Fouzia BOUHARKET	M. C.	U. Batna
	Khaled MELKMI	M. C.	U. Biskra

REMERCIEMENTS

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **Aissa BELGACEM-BOUZIDA** pour ses conseils et son soutien, qui m'ont permis d'entamer et de réaliser ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes vifs remerciements pour l'esprit de recherche et d'indépendance qu'il m'a inculqué tout au long de cette aventure.

Monsieur le Professeur **N. BOUAOUADJA**, de l'université de Sétif, a bien voulu s'intéresser à cette étude et m'a fait l'honneur de présider le jury. Je le prie d'accepter ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur **K. LOUCIF**, Maître de conférences à l'université de Sétif, pour l'intérêt qu'il a témoigné en vers ce travail en acceptant d'être membre de jury de cette thèse.

A Monsieur **E. BELBACHA**, Maître de conférences à l'université de Batna, qui a accueilli mon travail avec bien vaillance et intérêt, je tien à exprimer ma profonde reconnaissance.

Que Madame **F. BOUHARKAT**, Maître de conférences à l'université de Batna, trouve ici l'expression de ma très sincère reconnaissance, de bien vouloir faire partie de la commission d'examen.

Mes remerciements vont également à monsieur à Monsieur **K. MELKMI**, Maître de conférences à l'université de Biskra, qui a accepté de juger ce travail et assister aux débats de la soutenance.

Enfin je remercie aussi ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation et à l'aboutissement de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

LES ALLIAGES, LA THERMODYNAMIQUE ET LES DIAGRAMMES DE PHASES

I.1. GENERALITES.....	3
I.1.1. Les alliages.....	3
I.1.2. La phase.....	3
I.1.2.1. Définition de Gibbs.....	3
I.1.2.2. Idées actuelles attachés au concept de phases.....	4
I.1.3. Les solutions solides.....	5
I.1.4. Limite de solubilité.....	6
I.1.4.1. Règle des 15%.....	6
I.1.4.2. Règle de polarisation.....	6
I.1.4.3. Règle de la concentration électronique.....	6
I.2. DIAGRAMME D'EQUILIBRE BINAIRE.....	7
I.2.1. Règle des phase de Gibbs.....	7
I.2.2. Diagrammes présentant une miscibilité totale.....	8
I.2.3. Diagrammes présentant un palier péritectique.....	8
I.2.4. Diagrammes présentant un palier eutectique.....	10
I.2.5. Diagrammes présentant des phases intermédiaires.....	10
I.2.6. Diagrammes présentant une lacune de solubilité à l'état liquide.....	11
I.3. DIAGRAMME D'EQUILIBRE TERNAIRE.....	12
I.3.1. Règle des phases en systèmes ternaires.....	12
I.3.2. Représentation spatiale des diagrammes ternaires.....	14
I.3.2.1. Axes des compositions chimiques.....	14
I.3.2.2. Axe des températures.....	17
I.3.2.3. Coupes isoplèthes.....	18
I.3.2.4. Coupes isothermes.....	18
I.3.3. Diagramme ternaire présentant une miscibilité totale.....	18
I.3.4. Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée.....	19
I.3.5. Diagramme ternaire eutectique.....	21
I.3.6. Diagramme ternaire péritectique (Premier type).....	25
I.3.7. Diagramme ternaire péritectique (deuxième type).....	25
I.3.8. Conclusion.....	28
I.4. PRINCIPES THERMODYNAMIQUES DES EQUILIBRES ENTRE PHASES.....	29
I.4.1 Définition thermodynamique de l'équilibre entre phases.....	29
I.4.2. Grandeurs thermodynamiques extensives et intensives.....	31
I.4.3. Les potentiels thermodynamiques.....	32
I.4.3.1. Fonction de Gibbs.....	32
I.4.3.2. Équations d'Euler et équations de Gibbs-Duhem.....	33
I.4.4. Système d'équations d'équilibre entre deux phases.....	34
I.4.5. Les états de référence.....	36
I.4.6. Les grandeurs de mélanges et les grandeurs partielles.....	36
I.4.7. L'activité et les grandeurs d'excès.....	39
I.5. PRINCIPE DE DETERMINATION DE L'EQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES... 40	40

CHAPITRE II

METHODE CALPHAD DE MODELISATION DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DE PHASES BINAIRES

II.1. INTRODUCTION	43
II.2. NECESSITE DE LA MODELISATION	43
II.3. DESCRIPTIONS THERMODYNAMIQUES	44
II.4. PRESENTATION DES DIFFERENTS MODELES	46
II.4.1. Modèle symétrique de Cottrell pour calculer la limite de solubilité.....	46
II.4.2. Solution idéale	50
II.4.3. Solution régulière d'Hildebrand	50
II.4.4. Développement de Margules	51
II.4.5. La fonction d'excès de Krupowski :	52
II.4.6. Modèle de Hoch et Arpshofen	52
II.4.7. Modèles statistiques	53
II.4.7.1. Modèle de paire de Bragg-Williams	54
II.4.7.2. Modèle quasi-chimique de Guggenheim	54
II.5. ETAT DE REFERENCE DES CORPS PURS.....	55
II.5.1. Capacité thermiques molaires des corps purs	55
II.5.2. Représentation des états de références SGTE.....	57
II.6. GENERALITES SUR L'INTERPOLATION POLYNOMIALE.....	60
II.7. MODELE POLYNOMIALE DE LEGENDRE	60
II.7.1. Généralités sur les polynômes orthogonaux	60
II.7.2. Polynôme de Legendre	61
II.7.3. Expression de l'enthalpie libre d'excès	61
II.8. MODELE POLYNOMIALE DE REDLICH-KISTER.....	62
II.9. COMPARAISON DES FONCTIONS POLYNOMIALES BINAIRES DE LEGENDRE ET DE REDLICH – KISTER.	63
II.10. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'ENTHALPIE ETL'ENTROPIE D'EXCES	64
II.11. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS	64
II.12. STRUCTURE DU PROGRAMME.....	65

CHAPITRE III

APPLICATION A L'OPTIMISATION DE DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES

III.1. INTRODUCTION	68
III.2. ETUDE DU SYSTEME (Cr-Ga)	68
III.2.1. Méthodes calorimétriques	69
III.2.1.1. Méthode de réaction directe avec formation de la phase Cr ₃ Ga.....	69
III.2.1.2. Méthode de précipitation progressive du composé CrGa ₄	70
III.2.2. Résultats expérimentaux.....	72
III.2.3. Résultats de l'optimisation	75
III.2.4. Discussion.....	78
III.3. ETUDE DU SYSTEME (Bi-Zn).....	79
III.3.1. Evaluation des données expérimentales	80
III.3.2. Résultats et discussion	81
III.4. ETUDE DU SYSTEME (Mg-Sn)	86
III.4.1. Données expérimentales.....	86
III.4.2. Résultat de l'optimisation.....	87
III.5. ETUDE DU SYSTEME (Mg-Ga).....	91
III.5.1. Les données expérimentales	91
III.5.2. Résultats du calcul.....	91
III.6. ETUDE DU SYSTEME (Mg-Ni)	94
III.6.1. Les données expérimentales	94
III.6.2. Résultats du calcul	94
III.7. ETUDE DU SYSTEME (Ca-Ni).....	95
III.7.1. Les données expérimentales	95
III.7.2. Résultats et discussion	96
III.8. ETUDE DU SYSTEME (Ca-Pb)	99
III.8.1. Les données expérimentales	99
III.8.2. Résultats et discussion	99
III.9. ETUDE DU SYSTEME (Bi-Sb)	101
III.9.1. Les données expérimentales	101
III.9.2. Résultats et discussion	103
III.10. ETUDE DES ALLIAGES SEMICONDUCTEURS BINAIRES DES GROUPES III-V	106
III.10.1. Système (Al-As)	106
III.10.2. Système (Al-P)	107
III.10.3. Système (Al-Sb)	107
III.10.4. Système (Ga-As).....	108
III.10.5. Système (Ga-P).....	108
III.10.6. Système (Ga-Sb).....	109
III.10.7. Système (In-As).....	109
III.10.8. Système (In-P)	110
III.10.9. Système (In-Sb)	110
III.10.10. Discussion.....	111

CHAPITRE IV

APPROCHE D'OPTIMISATION ET D'EVALUATION DES SYSTEMES TERNAIRES

IV.1. INTRODUCTION.....	113
IV.2. LA RÈGLE DES SEGMENTS DE CONJUGAISON.....	114
IV.3. INTEGRATION DE L'EQUATION ISOBARE-ISOTHERME DE GIBBS-DUHEM EN SYSTEME TERNAIRE.....	116
IV.4. BASES THERMODYNAMIQUES DE CALCUL DES DIAGRAMMES TERNAIRES.....	118
IV.5. MODELISATION DE L'ENTHALPIE LIBRE D'EXCES DES SOLUTIONS TERNAIRES.....	122
IV.5.1. Solution idéale et solution régulière.....	122
IV.5.2. Modèle polynomial en solution ternaire.....	123
IV.5.3. Extrapolation des grandeurs thermodynamiques ternaires à partir des binaires.....	124
IV.6. METHODE D'OPTIMISATION.....	127
IV.7. OPTIMISATION DU SYSTEM TERNAIRE (Ga-P-In).....	127
IV.7.1. Informations thermodynamiques.....	127
IV.7.1.1. Systèmes binaires.....	127
IV.7.1.2. Système ternaire.....	127
IV.7.2. Résultats de l'optimisation.....	128
CONCLUSION GENERALE.....	134
ANNEXE.....	139
BIBLIOGRAPHIE.....	148

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les diagrammes d'équilibre de phases sont des représentations visuelles de l'état d'un matériau en fonction de la température, de la pression, et des concentrations des composants constitutifs. L'état d'un matériau de deux composants à une pression constante peut être présenté sous la forme graphique bien connue de diagrammes de phase binaires. Pour des matériaux de trois composants, une dimension additionnelle est nécessaire pour une représentation complète. Par conséquent, les systèmes ternaires sont habituellement présentés par une série de sections ou de projections. Ces diagrammes permettent aux scientifiques et technologues de connaître, à n'importe quelle température et n'importe quelle composition des constituants, les phases existantes dans les mélanges multiconstitués ainsi que leurs natures.

En raison de leur multidimensionalité, l'interprétation des diagrammes des systèmes plus complexes peut être tout à fait encombrante pour un utilisateur occasionnel de ces diagrammes. Pour des systèmes avec plus de trois composants, la représentation graphique du diagramme de phases sous une forme utile devient non seulement une tâche provocante, mais est également gênée par le manque d'informations expérimentales suffisantes.

Les développements modernes de la modélisation et la technologie informatique ont fait au calcul des équilibres des phases à plusieurs composants une possibilité réaliste. La corrélation entre la thermodynamique et les équilibres entre phases a été établie il y a plus d'un siècle par J.W. Gibbs, dont les travaux ont été récapitulés par J. Hertz [92HER]. Bien que la base mathématique ait été créée, c'est seulement après plus de 30 ans que J.J. Van Laar [08LAA] a édité sa synthèse mathématique des systèmes binaires hypothétiques.

Pour décrire les phases, van Laar avait l'habitude des termes dépendants uniquement de la concentration que Hildebrand a appelé plus tard les solutions régulières. En 1970, Kaufman et Bernstein [70KAU] ont récapitulé les formules générales du calcul des diagrammes de phases et ont également donné des listes des programmes machine pour le calcul de ces diagrammes de phase binaires et ternaires. De ce fait, ils ont créé la base pour la méthode CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams).

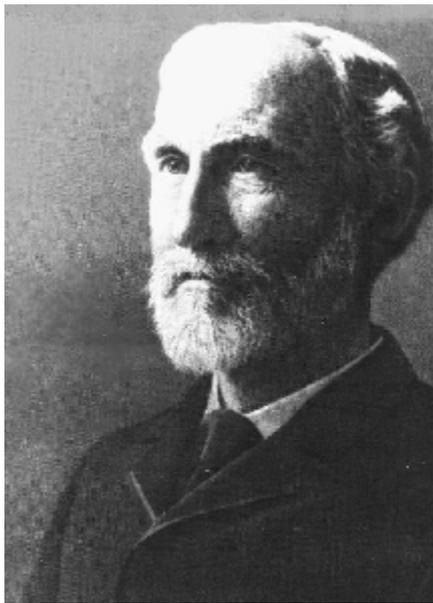
En 1973, Kaufman [97KATT] a organisé la première Conférence du groupe international CALPHAD, et à partir de cette année ce groupe s'est développé de plus en plus.

Un autre axe important sur le calcul des équilibres de phase a été développé dans les années 50 par Kikuchi [51KIK]. Kikuchi dans sa méthode, connue sous le nom de CVM (Cluster Variation Method), a traité les phénomènes de transition ordre désordre. Cette méthode et la méthode Monté Carlo ont été ensuite utilisées dans les calculs Ab-initio [02WAL].

Dans ce travail, et vu l'intérêt scientifique et technologique des diagrammes de phases, on s'est intéressé à la méthode CALPHAD, nous avons développé un logiciel de calcul des diagrammes de phases binaires et ternaires à partir de plusieurs modèles de corps purs, des composés définis et des phases non stoechiométrique. L'influence de la température sur les grandeurs thermodynamiques et les diagrammes de phases a été étudiée en modifiant les modèles de calcul précédents. Une comparaison entre les différents modèles a été également menée.

Notre travail comporte quatre parties :

- La première est une étude bibliographique approfondie sur les alliages et la thermodynamique des diagrammes de phases binaires et ternaires.
- Dans la deuxième partie, on traite la méthode Calphad en général et les différents modèles de calcul de diagrammes de phases.
- L'évaluation et l'étude expérimentale de systèmes binaires particuliers apparaît au troisième chapitre où les grandeurs thermodynamiques sont déterminées et les diagrammes de phases correspondants sont restitués.
- La quatrième partie est une première approche de calcul des diagrammes ternaires. Le système (Ga-P-In) est optimisé et les grandeurs d'excès sont évaluées.



Josiah Willard Gibbs

1839 - 1903

CHAPITRE I

***LES ALLIAGES, LA THERMODYNAMIQUE
ET LES DIAGRAMMES DE PHASES***

I.1. GENERALITES

La plus grande partie des métaux techniquement importants sont en fait constitués d'un mélange de types d'atomes qui peuvent se regrouper dans différentes structures cristallines coexistantes. Un tel mélange d'atomes est nommé un alliage, et les différentes structures cristallines ainsi que les arrangements non cristallins (le mélange liquide ou gazeux) sont nommés des phases.

I.1.1. Les alliages

La notion d'alliage était initialement réservée aux métaux. De manière classique un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Cette notion qui actuellement en pleine évolution est progressivement étendue aux autres matériaux (Céramiques, polymères), et on définit maintenant un alliage comme une combinaison d'atomes, d'ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celles des constituants.

Un alliage est généralement composé de plusieurs phases de taille microscopique ayant une composition et / ou une structure différentes, qui contribuent de manière synergique aux propriétés du matériaux.

I.1.2. La phase

I.1.2.1. Définition de Gibbs

Dans son traité « Equilibrium of Heterogeneous Substances » Gibbs [61GIB] définit un concept très important auquel il attribue le nom de phase. Voici, littéralement traduite, la définition originale de Gibbs :

« Considérons différent corps homogènes qui peuvent être formés d'un nombre quelconque de substances composantes, il sera utile de disposer d'un terme qui se référera uniquement à la composition et à l'état thermodynamique de chacun de ces corps, sans considération, ni de leur quantité, ni de leur forme. Nous appellerons de tels corps, qui se distinguent par leur composition et leur état, les différentes phases de la matière considérée, regardant tous les corps qui ne diffèrent que par leur quantité et leur forme comme des représentants de la même phase unique. Des phases qui peuvent exister les une avec les autres, les surfaces de séparation étant planes, dans un équilibre qui ne dépend pas de résistances passives aux échanges, seront appelées coexistantes » [95Her].

I.1.2.2. Idées actuelles attachés au concept de phases

Trois Critères doivent être pris en compte pour définir et identifier une phase à l'intérieur d'un système :

- *Homogénéité de la composition* : Pour mesurer la concentration locale d'une phase, il faut procéder à 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 quelques angströms 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 divers substances à l'intérieur du $(\mu\text{m})^3$, c'est la microsonde de Castaing.

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.1). Environ $1\mu\text{m}^3$ de matière excitée 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 (atomique). 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 réputée 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 phases. De la même façon un grain fraîchement cristallisé à partir d'un liquide complexe présente toujours une hétérogénéité de composition entre le coeur et la surface de ses 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.

- *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.

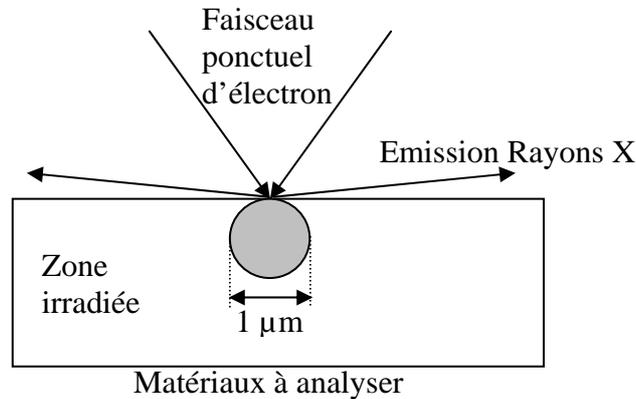


Figure I.1 : Principe de l'analyse par microsonde électronique de Castaing.

- *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 locale si on utilisait comme paramètres de mesure les concentrations volumiques à la place des fractions molaires ou massiques. Soit ρ la masse volumique local d'un élément ΔV de matériaux. A l'intérieur d'une même phase ρ ne doit subir aucune discontinuité. Les fluctuations de matière par diffusion et les fluctuations locales de volume interdisent de poser de façon absolue $\rho = \text{constante}$. Mais en pratique, on se rapproche de cette condition lorsque la phase est dans son état d'équilibre [95HER].

1.1.3. Les solutions solides

Par l'expérience quotidienne, on comprend intuitivement le phénomène de solubilité des liquides et celui de la dissolution d'un solide dans un liquide. La solubilité d'un solide dans un autre solide est un phénomène entièrement analogue. En mélangeant deux éléments on forme une solution dont l'élément mineur s'appelle soluté. Dans le cas de solide cristallin, on parle de solution si la structure de la phase formée par le constituant principal A n'est pas modifiée par l'adjonction du soluté B , bien que la composition

globale soit différente. Il existe deux types de solutions solides : solution solide d'insertion et solution solide de substitution. L'intervalle de concentration dans lequel la solution est stable est appelé domaine de solubilité.

Dans certain nombre de cas les constituants A et B , dans un alliages binaire par exemple, possèdent la même structure cristalline et la solubilité de A dans B ou de B dans A , peut être totale dans tout le domaine de concentration, c'est la solubilité illimitée.

La solubilité limitée est observée lorsque les rayons atomiques des constituants de la phase diffèrent trop ou lorsque leurs structures cristallines sont différentes. Il existe également des cas où la solubilité limitée résulte du fait que les constituants ont une forte tendance à se lier chimiquement. Dans ce cas A et B forment des composés intermédiaires.

1.1.4. Limite de solubilité

L'observation d'un grand nombre de diagrammes d'équilibre a permis à Hume Rothery [69HUM] d'établir trois règles important concernant les limites de solubilité dans les phases :

1.1.4.1. Règle des 15%

Si les rayons atomiques des éléments A et B diffèrent plus de 15%, la solubilité mutuelle de A et B est limitée. Lorsqu'ils diffèrent de moins de 15%, d'autres facteurs peuvent limiter la miscibilité des deux éléments. Ainsi le nickel et le cobalt sont miscibles en toutes proportion dans le fer γ , leur diamètre atomique sont très voisins. Mais le soufre, qui a le même rayon atomique que le fer, n'est pas miscible en toutes proportions dans ce dernier.

1.1.4.2. Règle de polarisation

Plus les éléments A et B ont des électronégativités différentes, plus ils auront tendance à donner des phases intermédiaires stables. Par exemple l'argent et l'aluminium ont des rayons atomiques voisins mais forment trois phases intermédiaires.

1.1.4.3. Règle de la concentration électronique

La solubilité des solutions solides terminales et les domaines d'existence des composés ou solutions intermédiaires sont déterminés par des valeurs critiques de la concentration électronique, c'est à dire du nombre d'électrons de valence par atome.

Dans les alliages à base métaux nobles, les solutions solides primaires sont limitées à des concentrations électroniques inférieurs à 1.42 électron/atome. Les phases β , γ , ε apparaissent au voisinage des concentrations électroniques $3/2$, $21/13$ et $7/4$, c'est à dire autour des compositions $CuZn$, Cu_5Zn_8 et $CuZn_3$, pour les laitons, Cu_5Sn , $Cu_{31}Sn_8$ et Cu_3Sn pour les bronzes, etc... C'est pourquoi, ces phases sont parfois appelées phases électroniques. Les phases hexagonales (ξ , ε , η) couvrent le domaine de concentration électronique allant de 1.32 à 2.0 , avec une zone interdite de 1.89 à 1.93 électron/atome. Bien que cette notion de concentration électronique ait connu de grand succès, elle ne peut guère être étendue à d'autres métaux, la notion de nombre d'électron de valence par atome n'étant pas claire [77ADD].

I.2. DIAGRAMME D'EQUILIBRE BINAIRE

I.2.1. Règle des phase de Gibbs

Un équilibre thermodynamique au sein d'un système élaboré avec c constituants indépendant peut s'établir avec φ phases en coexistence. L'équilibre est parfaitement défini si l'on connaît la composition chimique dans toute les phases, la pression et la température, cela représente un total de $\varphi(c-1)$ variables de composition chimique et deux variables intensive P et T . Ces variables ne sont pas indépendantes, c'est ce que l'on appelle la règle des phase de Gibbs qui dénombre parmi ces variables le nombre V de variables indépendantes [92HER]. En effet, chaque équilibre individuel entre deux phases impose entre ces variables c équations indépendantes. Avec φ phases au total on obtient ainsi $c(\varphi-1)$ équations d'équilibre. La variance du système est donc :

$$V = \varphi(c-1) + 2 - c(\varphi-1) = c + 2 - \varphi \quad (\text{I-1})$$

Equation dans laquelle 2 représente les variables intensives pression et température. Si l'on fixe la pression à une valeur constante la variance diminue d'une unité.

$$P=P_0 \quad V = c + 1 - \varphi \quad (\text{I-2})$$

- *Règle de Gibbs et diagrammes de phase binaires* : Pour représenter graphiquement les diagrammes de phases, il convient de réduire le nombre de variables de façon à disposer de représentations à deux dimensions. La relation (I-2) montre qu'il est possible d'écrire la règle de phase de Gibbs en bloquant la pression à une valeur constante :

$$V = 3 - \varphi \quad (\text{I-3})$$

Ce qui conduit à une représentation plane.

Dans le plan à deux axes, x en abscisse et T en ordonnée, les domaines monophasés ($V=2$) occupent des portions de surface ; les domaines biphasés ($V=1$) sont des fuseaux plans compris entre leurs deux lignes conjuguées limitrophes et les domaines à trois phases, qui correspond à $V=0$, sont des segments isothermes appelés paliers invariants, sur lesquels trois points fixes représentent les compositions des trois phases invariantes en équilibre et auxquels aboutissent les lignes conjuguées monovariantes situées au-dessus et en dessous de palier. Il n'y a jamais plus de trois phases coexistantes.

1.2.2. Diagrammes présentant une miscibilité totale

Il est plus rare que deux métaux soient solubles en toute proportion à l'état solide car l'introduction d'un atome étranger dans le réseau d'un métal apporte des perturbations. Les couples des métaux solubles en toute proportions se trouvent parmi les éléments de diamètres atomiques voisins et de même valence. Ainsi l'argent ($d_a=2.883 \text{ \AA}$) et l'or ($d_a=2.878 \text{ \AA}$) tous deux monovalents.

La maille d'une telle solution est du même type que celle des métaux alliés, c'est à dire cubique à faces centrées, mais dans cette maille tous les atomes ne sont plus identiques. Ainsi dans une solution contenant 25 at. % d'or, un certain nombre d'atomes de cet élément ont pris la place des atomes d'argent. D'ailleurs, toutes les mailles d'un cristal de cette solution ne contiennent pas la même proportion d'atomes d'or.

Dans ce type d'alliage le métal pur se solidifie à une température déterminée, caractéristique de ce métal. Un alliage au contraire possède un intervalle de solidification dont la grandeur dépend de sa composition. A une température T comprise dans cet intervalle, il y a donc deux phases en présence dans l'alliage, une solution liquide et une solution solide. L'expérience montre que ces deux phases ont des compositions chimiques très différentes. Dans le plan (T, x) les points représentatifs de ces deux phases décrivent donc deux courbes L et S qu'on appelle liquidus et solidus (Fig .I.2).

1.2.3. Diagrammes présentant un palier péritectique

Ce type de diagramme présente une réaction invariante ($c=2, \varphi=3, V=0$), l'équilibre de trois phases dans un système binaire n'étant possible qu'à une température T_p , les points figuratifs de chacune de ces phases doivent être sur une même droite horizontale (température constante) que l'on appelle le palier péritectique.

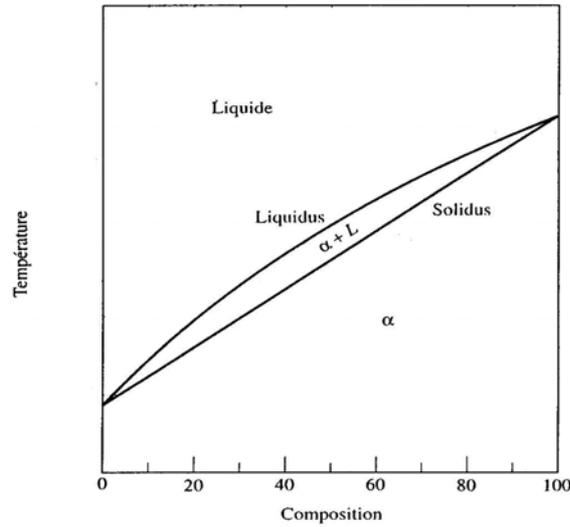


Figure I.2 : Diagramme de phase binaire présentant une miscibilité totale.

Dans le plan (T, x) du diagramme de phases il existe deux courbes conjuguées (Fig. I.3) qui délimitent les domaines à une phase (α ou β) et un domaine de deux phases. Tout alliage, dont le point figuratifs tombe à l'intérieur de ce domaine, est un mélange de cristaux α et cristaux β . Ces deux sortes de cristaux étant faciles à distinguer au microscope. A chacune des solutions solides α et β correspond une branche de liquidus et une branche de solidus. Les deux branches de liquidus se coupent en un point P . A cette température trois phases sont en équilibre, une solution liquide représentée par le point P et deux solutions solides représentées par les points S_1 et S_2 [64GUI].

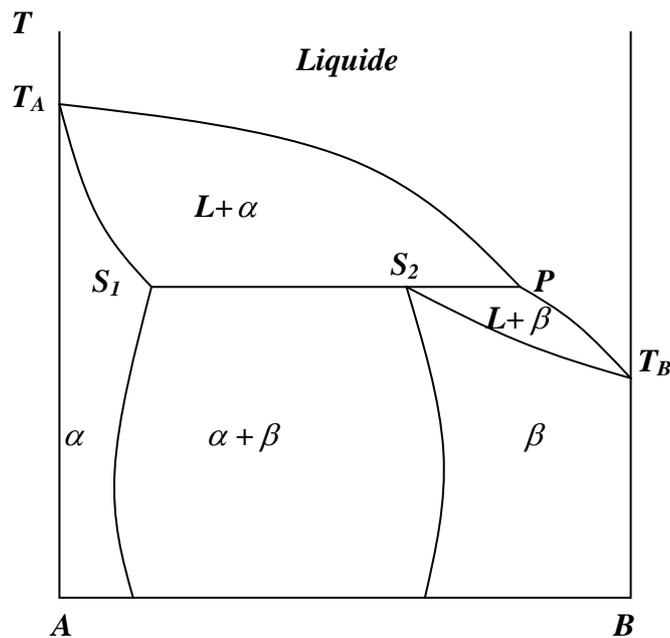


Figure I.3 : Diagramme de phases binaire péritectique.

1.2.4. Diagrammes présentant un palier eutectique

La réaction eutectique correspond elle aussi à un système invariant. Dans le diagramme péritectique, le liquidus s'élève du point de fusion de l'un des deux constituants et présente une discontinuité à la température péritectique. Par contre dans un diagramme eutectique, le palier eutectique est au-dessous des températures de fusion des deux éléments purs.

Il n'est pas possible cependant de prévoir l'influence d'un soluté sur la température de solidification d'un solvant. Dans bien des cas la présence d'un élément dans un métal abaisse la température de solidification même si cet élément est plus réfractaire que le métal de base. Donc aux deux extrémités du diagramme, on retrouve deux fuseaux analogue aux précédents, mais ici les deux liquidus se rencontrent en un point E dont la température est inférieure aux points de fusion des deux éléments purs (Fig. I.4).

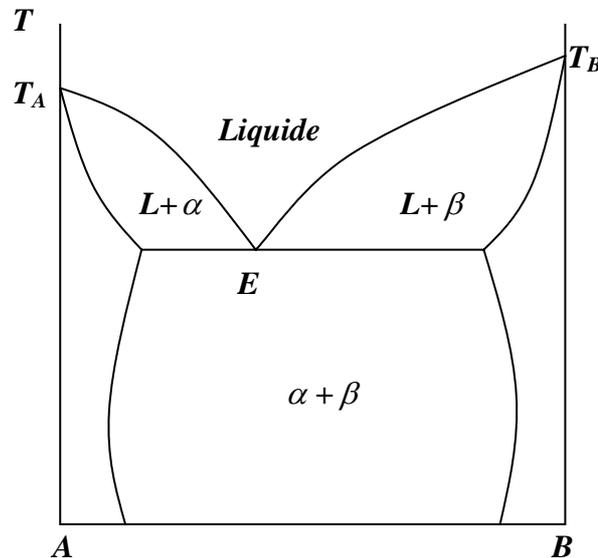


Figure I.4 : Diagramme de phases binaire eutectique.

1.2.5. Diagrammes présentant des phases intermédiaires

Les alliages binaires de deux métaux A et B peuvent contenir suivant leur composition, non seulement une solution solide riche en A ou une solution solide riche en B , mais encore une phase intermédiaire dont le domaine n'aboutit pas à une verticale extrême du diagramme. Lorsqu'on allie deux métaux on peut obtenir des phases intermédiaires qui ont des domaines d'existence assez larges.

Le cas des alliages de cuivre et de zinc, dont les diamètres atomiques sont voisins, a été particulièrement étudié. En plus des deux phases terminales α isomorphe au cuivre et η

isomorphe au zinc, le diagramme révèle l'existence de quatre phases intermédiaires stable dans un domaine de température très étendu (Fig. I. 5) [90MAS]. La première β est cubique centré, son domaine contient la composition équiatomique. Pour cette composition, elle est ordonnée au-dessous de 470 °C et se représente par β' . La maille de la seconde, γ , est cubique géante et contient 52 atomes, elle peut être considérée comme formée de 27 maille β avec disparition de deux atomes. La troisième ε est hexagonal compact, tandis que la phase δ n'est stable que dans un intervalle de température limité.

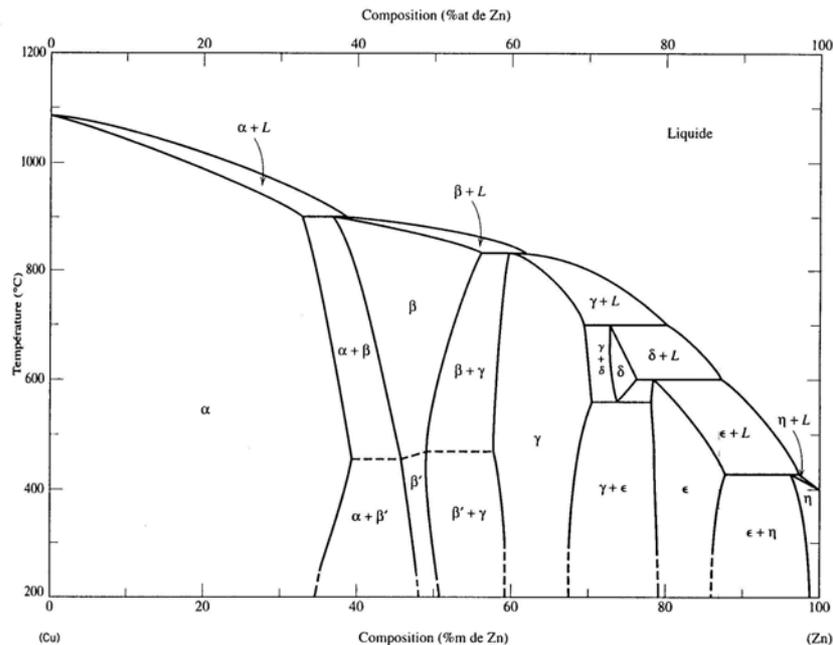


Figure I.5 : Diagramme de phases cuivre-zinc [90MAS].

1.2.6. Diagrammes présentant une lacune de solubilité à l'état liquide

Nous avons supposé jusqu'à présent que les deux métaux à l'état liquide étaient solubles en toute proportions. Or, il existe des mélanges qui se séparent en deux liquides dans certaines limites de concentrations et de températures. 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, rares d'ailleurs, comme celui du système (Pb–Al) on s'en rapproche beaucoup.

L'équilibre de deux phases liquides est régi, comme celui de deux phases solides, par deux

courbes conjuguées. La solubilité réciproque augmente avec la température et l'on admet que pour une température critique, les deux liquides ont la même composition. La figure I.6 présente un exemple des diagrammes binaires présentant une miscibilité partielle à l'état liquide.

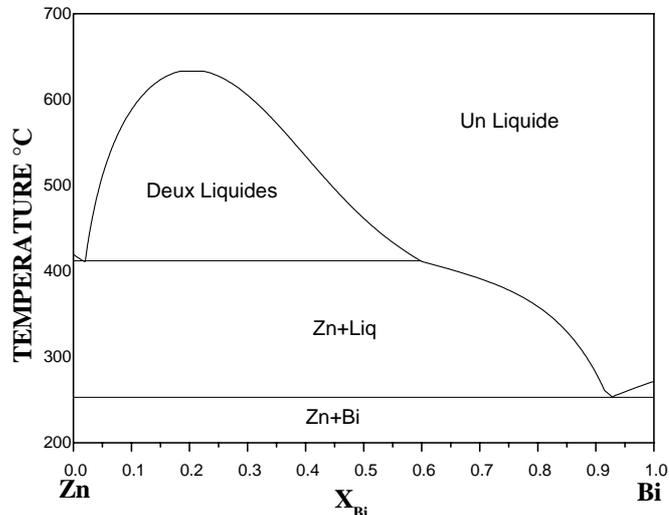


Figure I.6 : Diagramme binaire (Bi-Zn) avec miscibilité partielle en phase liquide [05DJA].

I.3. DIAGRAMME D'EQUILIBRE TERNAIRE

Les diagrammes ternaires sont des représentations dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme droit.

I.3.1. Règle des phases en systèmes ternaires

Les variables intensives qui définissent l'état du système sont la température T et les concentrations x_A et x_B de deux éléments dans les diverses phases (x_C est automatiquement fixé puisque $x_A + x_B + x_C = 1$).

Avec trois constituants A , B et C la règle des phases donne pour la variance :

$$V = 4 - \varphi \quad (\text{I-4})$$

Ce qui conduit à prévoir quatre cas :

- *Domaine monophasé* : La monophasé d'un système ternaire est de variance $V=3$, elle occupe une fraction de volume dans l'espace du diagramme. Elle se trouve bordée par diverses surfaces qui correspondent à l'apparition d'une seconde phase au sein du système en équilibre.
- *Domaine biphasé* : En système biphasé la variance est $V = 2$, ce qui signifie qu'à toute température fixée, chacune des deux phases en équilibre occupe encore un espace

monodimensionnel, c'est-à-dire une courbe plane isotherme.

Pour un liquide L en équilibre avec un solide S , il existe quatre variables de composition chimique pour fixer la position de ces deux phases dans le plan de composition. On peut choisir dans ce cas x_A^S et x_B^S pour le solide et x_A^L et x_B^L pour le liquide. Mais parmi ces quatre variables, une seule reste indépendante lorsque la température est fixée.

Cela signifie que si l'on choisi une valeur pour l'une d'entre elles les trois autres sont déterminées : les équilibres biphasés sont donc constitués par des bipoints, appelés segments de conjugaison ou conodes et qui s'appuient à chaque température sur deux courbes conjuguées isothermes et isobares (Fig. I.7), lesquelles engendrent deux surfaces conjuguées lorsque la température varie. Les espaces biphasés occupent donc dans le diagramme un volume constitué d'une infinité de bipoints isothermes et isobares.

- *Domaine triphasé* : En système triphasé, la variance $V = 1$ n'accorde plus qu'un seul degré de liberté à chacune des trois phases. Si l'on fixe la température, les trois phases sont donc fixées, elles forment un triangle isotherme et isobare. En variant la température chacune des phases décrit dans le diagramme une courbe gauche et le système triphasé occupe un tube gauche qui se pince sur les trois courbes limitrophes (Fig. I.8).

- *Domaine quadriphasé* : Le système quadriphasé est invariant, il forme soit un quadrilatère isotherme et isobare lorsque chaque phase est extérieure au triangle formé par les trois autres, soit un triangle avec un point intérieur relié aux trois sommets par trois conodes (Fig. I.9) [03HER].

Le tableau I.1 résume ces diverses possibilités diagrammatiques.

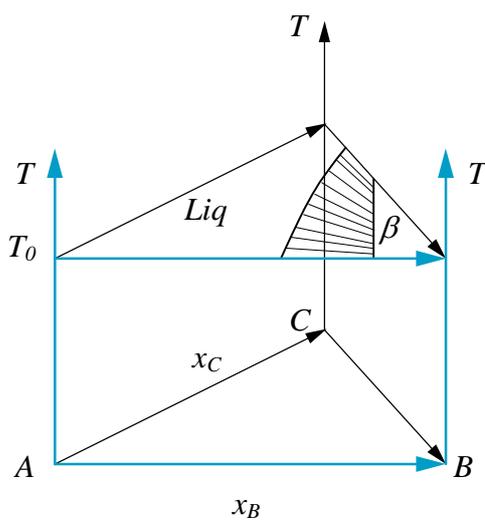


Figure I.7 : Coupe isotherme dans un domaine biphasé.

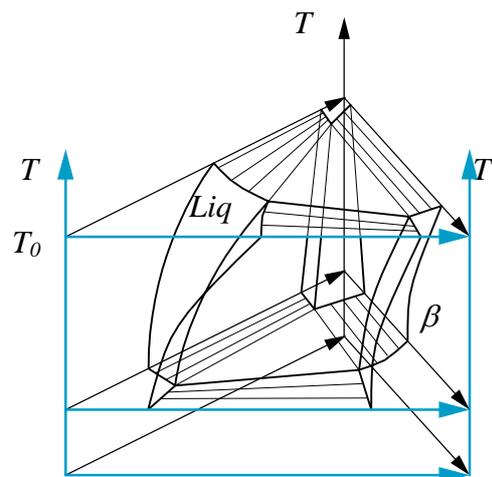


Figure I.8 : Domaine triphasé dans un alliage ternaire [03HER].

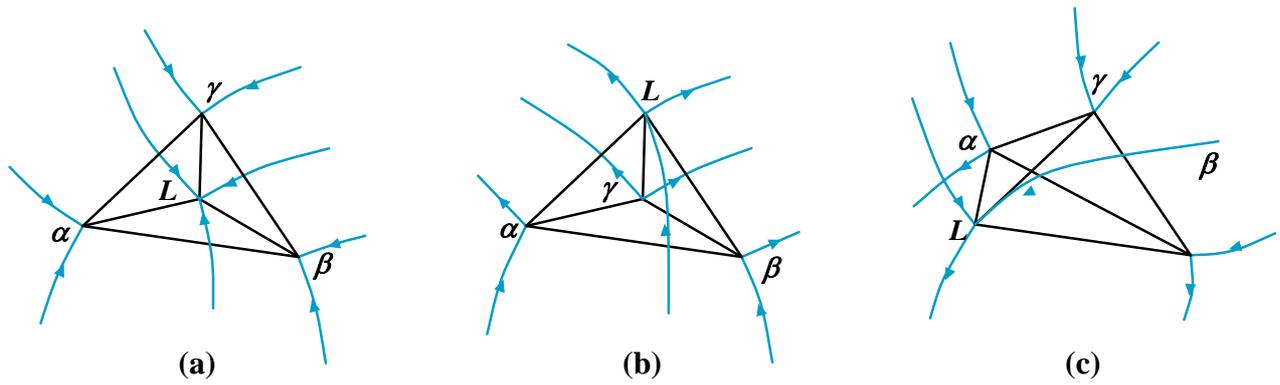


Figure I.9 : Equilibres invariants à quatre phases dans un système ternaire.

(a) eutectique

(b) péritectique

(c) quasi péritectique

Tableau I.1 : Situations diagrammatiques des divers domaines d'un alliage ternaire.

Nombre de phases coexistantes	Variance du système	Topologie du domaine dans le diagramme
1	3	Volume dans l'espace T, x_A, x_B
2	2	Volume constitué d'une infinité de bipoints isotherme isobares (appelés conodes) et qui s'appuient sur deux surfaces conjuguées bordant chacune une monophasé.
3	1	Volume constitué d'une infinité de triangles isothermes isobares, dont chaque côté borde un domaine biphasé et dont les sommets décrivent trois courbes gauches.
4	0	Quadrilatère plan isotherme isobare ou triangle isotherme isobare contenant un point intérieur relié aux trois sommets par trois conodes.

1.3.2. Représentation spatiale des diagrammes ternaires

1.3.2.1. Axes des compositions chimiques

Considérons un système formé à partir des trois constituants purs A , B et C . Pour définir une composition chimique, choisissons par exemple les fractions molaires x_B et x_C , qui seront portées sur deux axes distincts se coupant à l'origine des axes (Fig. I.10). Cette origine commune représente les conditions simultanées : $x_B = x_C = 0$

L'origine des axes est donc le corps pur A. Sur l'axe x_B la valeur $x_B = 1$ représente le corps pur B et de même pour le corps pur C à la valeur $x_C = 1$ sur le second axe.

Sur le plan des compositions est donc dessiné un triangle (triangle de Gibbs), dont les sommets sont les trois corps purs. Si l'on veut faire jouer un rôle identique à chacun des corps purs, il est naturel de donner à ce triangle la forme d'un triangle équilatéral (Fig.I.10-a) : cette convention est très souvent adoptée, ce qui entraîne que l'on travaille en coordonnées obliques les deux axes x_B et x_C faisant entre eux un angle de 60° . Mais il est parfois plus pratique d'utiliser des coordonnées cartésiennes, le triangle de compositions est alors un rectangle isocèle, l'angle droit étant à l'origine des axes (Fig.I.10-b). De manière plus générale, les systèmes ternaires peuvent former des composés définis binaires ou ternaires qui parfois jouent le rôle d'un corps pur. Le système peut alors se décomposer en deux ou plusieurs triangles adjacents dont chacun est individuellement un système ternaire; la figure I.11 donne quelques exemples possibles de subdivision d'un système en plusieurs sous-systèmes adjacents. On voit ainsi que, dans chacun des sous-systèmes ternaires, les angles formés par les axes ne sont plus ceux choisis pour le système global dont les sommets étaient les corps simples. Il est donc utile de savoir lire une composition dans un triangle de composition de forme quelconque.

La transformation ponctuelle homothétie permet de donner une définition géométrique générale des fractions molaires (ou massiques) dans un triangle de forme quelconque. Rappelons qu'une homothétie plane est la transformation ponctuelle qui à tout point objet

M d'un plan associe un point image m tel que :

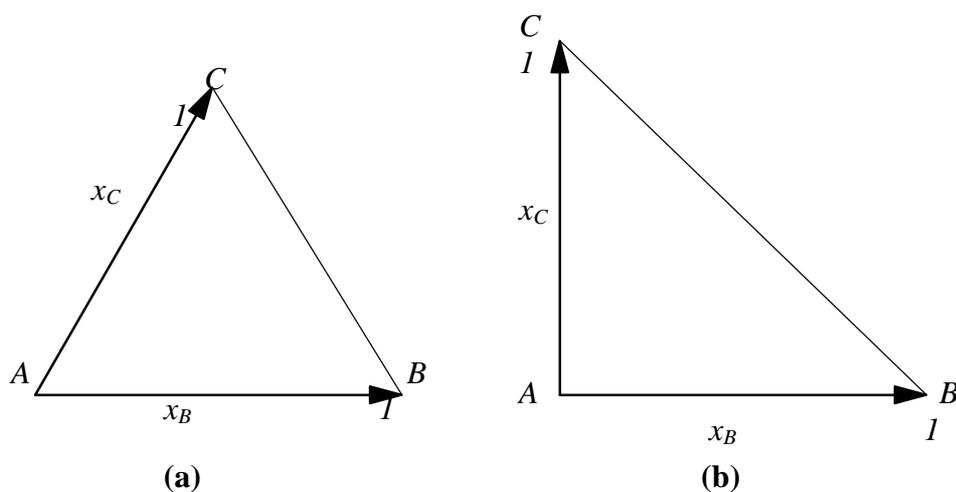
$$\frac{\overline{HM}}{\overline{Hm}} = r$$


Figure I.10 : Deux systèmes des coordonnées fréquemment utilisés pour le plan de composition.

(a) Triangle équilatéral de Gibbs

(b) Triangle rectangle isocèle

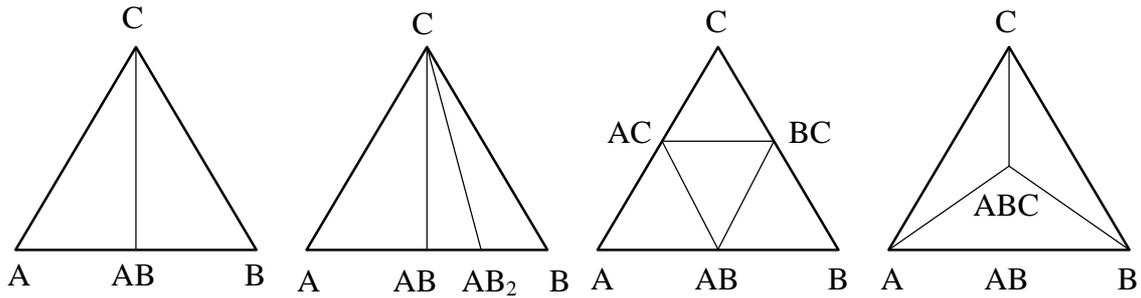


Figure I.11 : Quelques exemples de triangulation d'un diagramme ternaire.

Avec H un point fixe du plan, nommé centre d'homothétie, et r un nombre algébrique appelé constante d'homothétie.

Dans deux figures homothétiques tout segment de droite image est parallèle au segment correspondant objet et le rapport des mesures algébriques des deux segments est égal à r . Deux figures homothétiques conservent les angles entre deux droites objet et deux droites images.

La figure I.12 représente un triangle de composition dans lequel A, B, C désignent les trois corps purs constituant un système ternaire. Les côtés du triangle AB, BC et CA représentent les trois systèmes binaires limitrophes. Sur le côté AB , on peut mesurer les fractions molaires (ou massiques) x_A et x_B du binaire (A, B) , comme habituellement sur un axe de composition de diagramme binaire, à condition de normer à un la longueur du segment AB . De même pour les binaires (B, C) et (C, A) . On voit donc que, si le triangle de composition n'est pas équilatéral, il faut utiliser trois normes distinctes, selon le côté choisi, pour lire les compositions binaires.

Soit une composition ternaire quelconque γ à l'intérieur du triangle ABC et trois droites Δ_1, Δ_2 et Δ_3 se coupant en γ et parallèles chacune à l'un des côtés du triangle. Ces trois droites dessinent à l'intérieur du triangle de composition trois nouveaux triangles, désignés I, II et III sur la figure I.12, et qui sont tous homothétiques du grand triangle ABC . En effet soient a, b et c les intersections des droites A_γ, B_γ et C_γ respectivement avec le côté du grand triangle opposé au sommet considéré. $\alpha\beta\gamma$ désigne le petit triangle III . En appliquant deux fois le théorème de Thalès pour les parallèles AC et Δ_2 , d'une part, et CB et Δ_1 , d'autre part, il vient :

$$\frac{c\alpha}{cA} = \frac{c\gamma}{cC} = \frac{c\beta}{cB} = r_3 \tag{I-5}$$

Le triangle $\alpha\beta\gamma$ est donc homothétique du triangle ABC dans l'homothétie de centre c et de rapport r_3 . Il en est de même pour les triangles I et II avec les centres d'homothétie a et b et les rapports d'homothétie respectifs :

$$r_2 = \frac{b\gamma}{bB} \quad \text{et} \quad r_1 = \frac{a\gamma}{aA} \tag{I-6}$$

En normant à un le côté AB , on observe alors que les trois rapports d'homothétie se lisent sur le côté

$$AB : \quad r_2 = \overline{\beta b} \quad r_1 = \overline{A\alpha} \quad r_3 = \overline{\alpha\beta} \tag{I-7}$$

Et par conséquent :

$$r_1 + r_2 + r_3 = 1 \tag{I-8}$$

On peut donc convenir que r_1, r_2 et r_3 représentent au choix les fractions molaires x_1, x_2 et x_3 ou massiques w_1, w_2 et w_3 . La figure I.12 montre en outre que sur chacun des trois côtés du triangle de composition ABC , on peut lire les trois compositions, à condition d'adopter trois normes distinctes sur les trois côtés.

Sur la figure I.13 figure les fractions molaires x_1, x_2 et x_3 d'un alliage de composition M dans un triangle équilatéral.

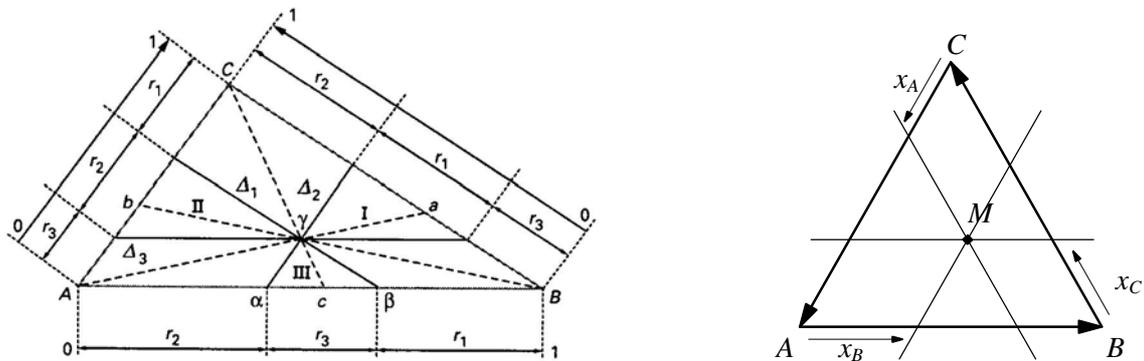


Figure I.12: Triangle de composition[03HER]. Figure I.13: Triangle de Gibbs équilatéral

I.3.2.2. Axe des températures

Quelle que soit la forme choisie pour le triangle des compositions, l'axe des températures est toujours, par convention, l'axe perpendiculaire à ce plan. On représente trois fois cet axe à l'aplomb de chacun des corps purs : les températures de transition allotropique et de fusion des corps purs apparaissent sur chacun des axes, comme c'était déjà le cas pour les systèmes binaires. Le système ternaire est donc représenté dans un cylindre droit à base triangulaire horizontale et dont les trois génératrices dièdres, intersection des faces binaires, sont les trois corps purs.

I.3.2.3. Coupes isoplèthes

La définition exacte du terme « coupe isoplèthe » d'un diagramme multiconstitué ne figure pas explicitement dans les ouvrages spécialisés. Le terme isoplèthe vient du grec « pléthore » qui signifie plénitude mais qui est pris ici au sens d'abondance constante d'un constituant. Au sens strict la coupe isoplèthe d'un diagramme ternaire correspond donc à la condition imposée : fraction molaire $x_i = constante$ ou fraction massique $w_i = constante$.

Le terme est donc vague puisque ces deux définitions ne se recouvrent pas. Pour un système quaternaire, il faudrait bloquer deux compositions au lieu d'une seule et ainsi de suite. Mais on a pris l'habitude d'appeler aussi coupe isoplèthe d'un diagramme ternaire toute coupe plane qui établit une relation linéaire entre deux variables de composition. Les coupes isoplèthes les plus utilisées en pratique sont, d'une part, les coupes parallèles à une face binaire du diagramme ($x_i = constante$) et, d'autre part, celles qui passent par l'un des trois corps purs ($\frac{x_j}{x_k} = constante$) [98HIL].

I.3.2.4. Coupes isothermes

Ce sont les coupes du diagramme parallèles au plan de composition, à une température imposée T_0 . En diagramme ternaire, ces coupes contiennent en vraie grandeur les segments de conjugaison ou conodes. Elles représentent également en vraie grandeur les triangles triphasés et même les invariants eutectiques, péritectiques et quasi péritectiques qui sont situés dans les coupes planes isothermes du diagramme, à la température de l'équilibre invariant.

I.3.3. Diagramme ternaire présentant une miscibilité totale

Il est rare de trouver trois métaux solubles l'un dans l'autre en toutes proportions et les systèmes donnant lieu à la formation de solutions solides ternaires illimitées sont peu nombreux : Pd-Ag-Au en est un exemple. Les métaux qui les constituent cristallisent dans le système cubique à faces centrées et leurs diamètres atomiques sont très voisins.

Les liquidus et solidus de ces alliages ternaires sont évidemment des surfaces dont les intersections par les faces du prisme sont les courbes liquidus et solidus des systèmes binaires. Ces dernières courbes forment des fuseaux et les surfaces liquidus et solidus ternaires ont l'aspect de la figure I.14 [64GUI].

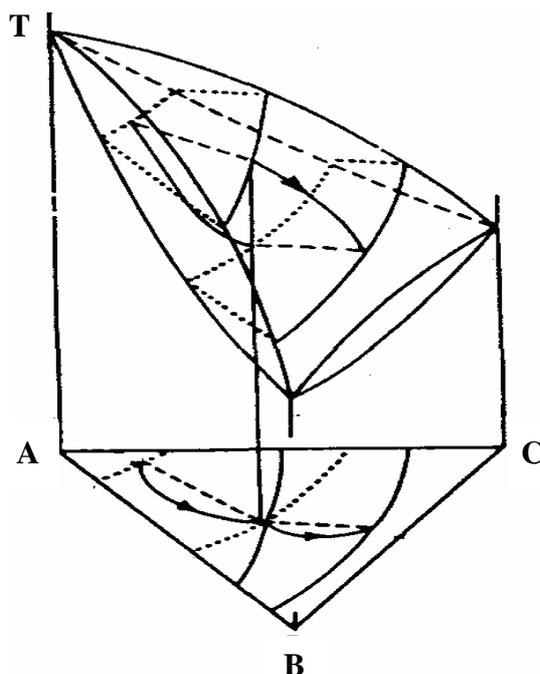


Figure I.14 : Diagramme de phase ternaire présentant une miscibilité totale.

1.3.4. Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée

Les solutions ternaires limitées sont fréquentes. Pour les étudier, nous considérerons d'abord deux diagrammes types assez simples dans lesquels on suppose que deux des trois métaux alliés sont solubles l'un dans l'autre en toutes proportions à l'état solide.

- *Diagramme du premier type:* Supposons que les systèmes $A-B$ et $B-C$ présentent un point eutectique et que les métaux A et C soient solubles à l'état solide en toutes proportions (Fig. I.15). Une coupe isotherme du diagramme ternaire faite à basse température met en évidence deux solutions solides ternaires, l'une riche en métal B et l'autre pauvre en ce métal (Fig. I.16.a). Leurs domaines sont limités par deux courbes conjuguées et il existe un domaine à deux phases ternaires dans lequel la direction des segments de conjugaison est indiquée.

Lorsque la température varie, les deux courbes conjuguées engendrent des surfaces de solubilité. D'autre part, le liquidus est formé de deux nappes qui se rencontrent suivant une vallée E_1E_2 (Fig. I.15). A chacune d'elles correspond une nappe de solidus, limitée par son intersection S_1S_3 et S_2S_4 avec la surface de solubilité correspondante (Fig. I.16.b).

La figure I.17 montre la coupe du diagramme par un plan vertical parallèle à la face $A-B$ du prisme. Elle correspond aux alliages contenant une même quantité, soit 5 %, de métal C . On y reconnaît les intersections des deux nappes du liquidus des deux nappes de solidus,

ainsi que celles du trièdre qui délimitent un domaine curviligne à trois phases, enfin les sections des surfaces d'équilibre des phases α et β .

Il sera bon de noter que ce diagramme ne peut être utilisé pour lire la composition chimique des phases en équilibre. Le point l par exemple situé sur la courbe liquidus montre que le point figuratif d'un alliage contenant 50 % de métal B et 5 % de métal C est exactement sur la nappe liquidus à la température correspondante. Le point s n'est pas le point du solidus correspondant à l car le solide en équilibre avec le liquide l ne contient pas en général 5 % de métal C , puisque les segments de conjugaison ne sont pas dans le plan vertical envisagé.

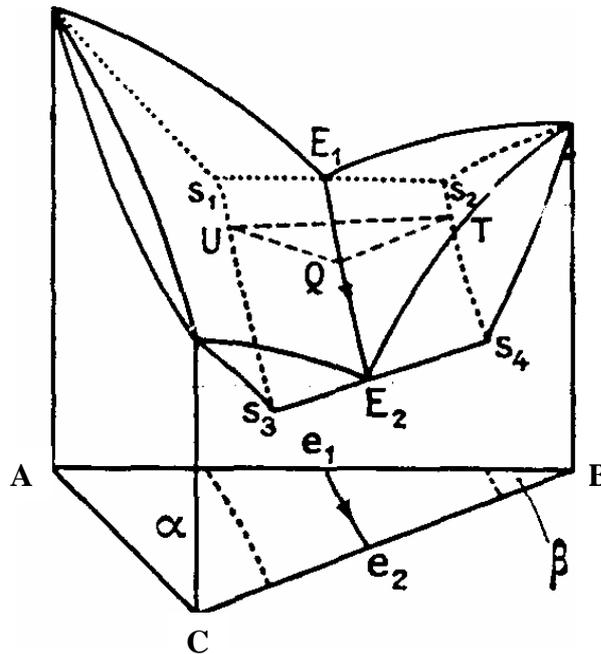


Figure I.15 : Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée du premier type.

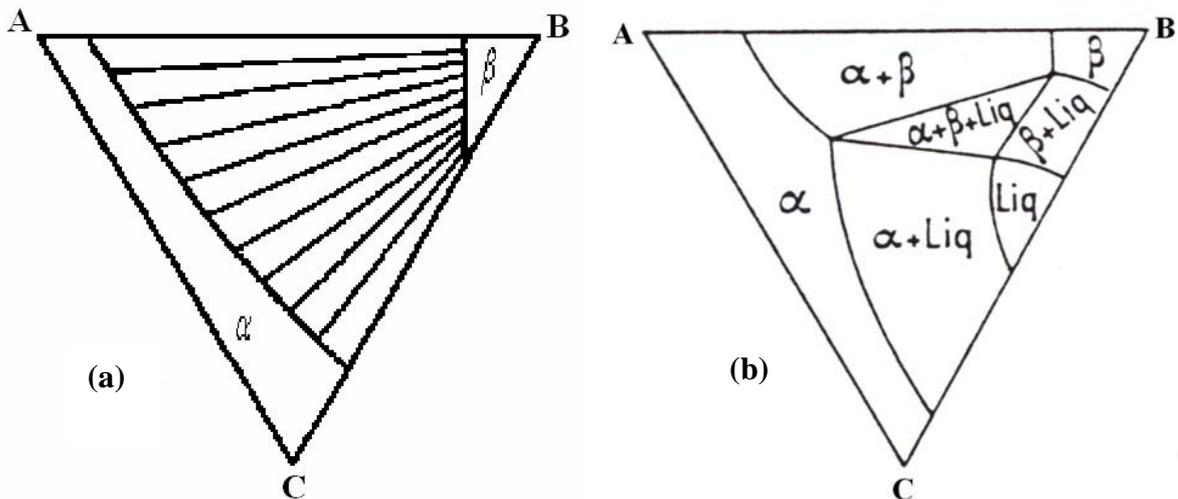


Figure I.16 : Coupes isothermes du diagramme de la figure I.15.

(a) à basse température

(b) $T_{E2} < T < T_{E1}$

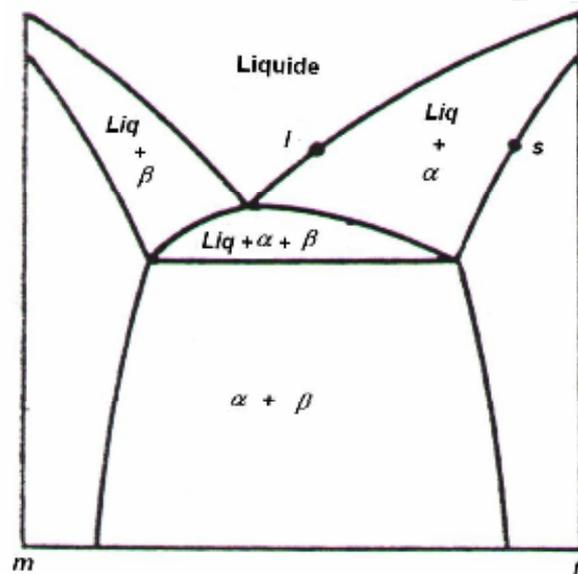


Figure I.17 : Coupe isoplèthe du diagramme de la figure I.15.

- *Diagramme du deuxième type* : Deux des systèmes binaires présentent un point péritectique. Le troisième (A-C) ne donnant aucune lacune de solubilité.

Le liquidus du diagramme ternaire comporte deux nappes auxquelles correspondent deux nappes de solidus (Fig. I.18).

Entre les deux nappes de solidus, il existe un trièdre qui régit l'équilibre des trois phases liq., α et β , mais il faut remarquer que le triangle qui section de ce trièdre par un plan horizontal ne se présente pas de la même façon que dans le cas où deux des systèmes binaires comportent un point eutectique : cela tient à ce que la directrice T_1T_2 du trièdre sur laquelle doit se trouver le point q représentant, la phase liquide est toute entière à gauche des deux autres directrices S_1S_3 et S_2S_4 sur lesquelles sont situés les points u et i représentant les phases α et β .

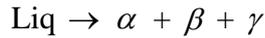
Une coupe isotherme entre les températures péritectiques des deux binaires est représentée sur la figure I.19, et la figure I. 20 présente une coupe isoplèthe du diagramme ternaire de trace mn , il faut noter que cette verticale peut rencontrer la surface de solubilité ce qui peut faire réapparaître la phase β , à partir de la phase α . (et non à partir de la phase liquide). Cette apparition de la phase β est une conséquence de la baisse de la solubilité du métal B dans la solution α lorsque la température diminue.

1.3.5. Diagramme ternaire eutectique

Si les trois systèmes binaires présentent des lacunes de solubilité le diagramme ternaire met en évidence l'existence de trois solutions solide limitées ternaires auxquelles

correspondent trois nappes du solidus et trois nappes du liquidus, ces dernières se rencontrent deux à deux suivant des courbes concourantes en un point qui représente un liquide en équilibre à une seule température avec les trois phases solides α , β et γ .

Dans le cas de l'eutectique (Fig. I.21), le point O représentant la phase liquide est situé à l'intérieur du triangle $m_1m_2m_3$ dont les sommets sont les points figuratifs des solutions solides. Les trois vallées sont situées au-dessus du plan horizontal du point O . Si on soustrait des calories au système formé par les quatre phases, la réaction :



se poursuit jusqu'à disparition totale du liquide

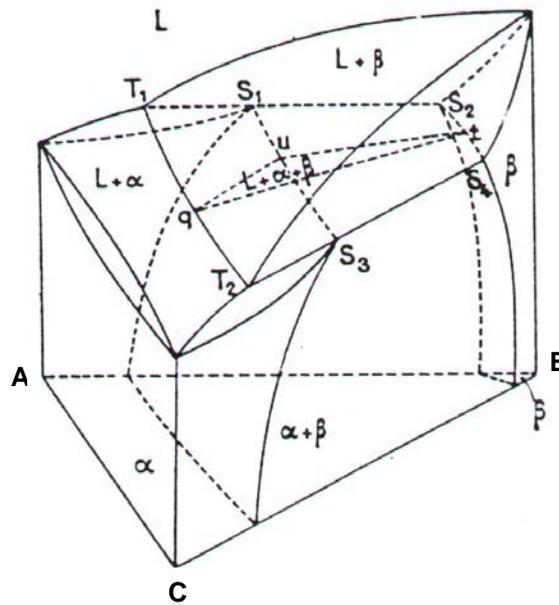


Figure I.18 : Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée de deuxième type.

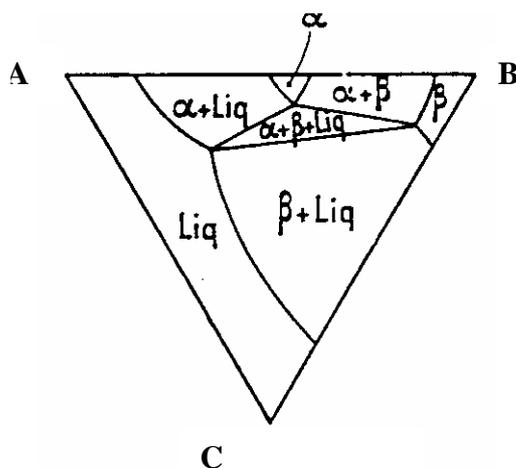


Figure I.19 : Coupe isotherme du diagramme de la figure I.18 ($T_2 < T < T_1$).

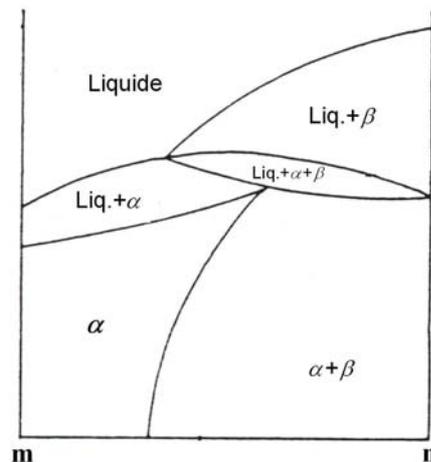


Figure I.20 : Coupe isoplèthe du diagramme de la figure I.18.

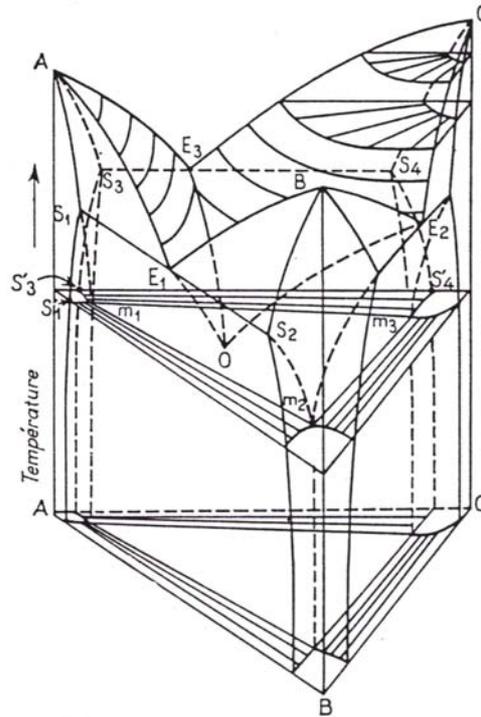


Figure I.21 : Diagramme ternaire eutectique.

A chacune des nappes du liquidus correspond une nappe de solidus. On voit nettement ces trois nappes solidus sur la figure I.21. Celle-ci montre également les surfaces de solubilité qui sont deux à deux conjuguées, parce qu'elles régissent les équilibres de deux solutions solides ternaires. Elles sont au nombre de six. Ainsi, la phase α , en équilibre avec la phase β , a son point figuratif situé sur la surface $s_1s'_1m_1$, mais si elle est en équilibre avec la phase γ son point figuratif doit se trouver sur la surface $s_3s'_3m_1$. Il s'en suit que la nappe de solidus relative à la solution solide α se trouve limitée par les courbes s_1m_1 et s_3m_3 suivant lesquelles elle rencontre les surfaces de solubilités précédentes.

Les équilibres à trois phases, dont une est liquide, sont régis par trois trièdres. Chacun de ces trièdres a pour l'une de ses directrices les vallées E_1O , E_2O et E_3O . Par exemple, le trièdre relatif à l'équilibre des phases liquide, α et β a pour directrices E_1O , s_1m_1 et s_2m_2 . Ces trois trièdres ont un point commun O ; leurs sections par le plan horizontal passant par O dont les triangles Om_1m_2 , Om_2m_3 et Om_1m_3 . Ils se rencontrent deux à deux suivant des génératrices horizontales situées dans le plan eutectique ternaire. Ainsi, les trièdres relatifs aux équilibres liquide α , β d'une part et liquide β , γ , d'autre part se rencontrent suivant la droite m_2O .

La courbe de refroidissement présente deux brisures et un palier. Après solidification complète, l'alliage ne contient donc que trois phases solides. Son point figuratif est alors à l'intérieur du triangle $m_1m_2m_3$ sur une coupe isotherme du diagramme (Fig. I.21). Ce

triangle est la section d'un quatrième trièdre qui régit l'équilibre des trois solutions solides et qui est tout entier situé au-dessous du plan eutectique ternaire.

On notera également sur cette coupe isotherme les traces des surfaces de solubilité, courbes conjuguées telles que s'_3m_1 et s'_1m_1 qui délimitent les domaines à deux phases et les domaines à une phase.

La coupe isoplèthe du diagramme par un plan vertical parallèle à la face AB du prisme et correspondant à des alliages ternaires contenant une même quantité de C est assez compliquée si l'on suppose que sa trace sur le plan du triangle de référence est mn (Fig. I.22). Le plan vertical rencontre d'abord les deux nappes de liquidus correspondant à la cristallisation des phases α et β et leur intersection E_1O au point V (Fig. I.23). Il rencontre aussi les quatre trièdres :

- celui dont l'une des directrices est la vallée E_1O , mais seulement ses deux faces avant suivant les courbes VR et VU .
- celui dont l'une des directrices est la vallée E_2O ; une de ses faces avant suivant la courbe RM et sa face arrière suivant TM .
- celui dont l'une des directrices est la vallée E_3O suivant les courbes UN et SN . Les points T, R, V et S sont en ligne droite, puisqu'ils sont situés dans le plan eutectique ternaire. On notera que les courbes, telles que RM et TM se coupent en un point situé sur la verticale de m , car dans un alliage binaire, trois phases ne peuvent être en équilibre qu'à une seule température.
- enfin celui qui régit l'équilibre des phases α, β, γ et qui est situé au-dessous du plan eutectique ternaire [66PRI].

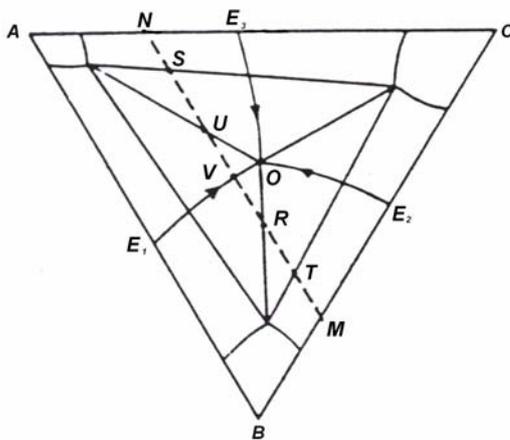


Figure I.22 : Projection des équilibres invariants du diagramme de la figure I.21.

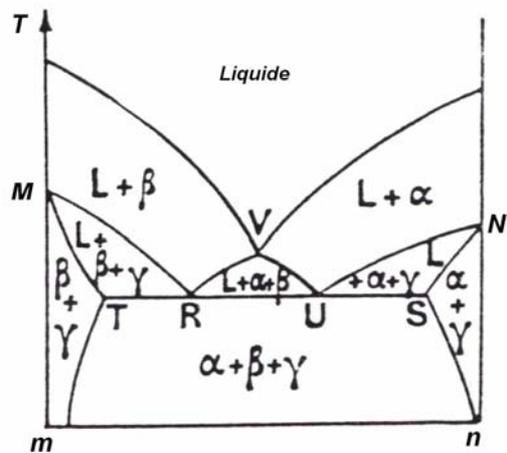


Figure I.23 : Coupe isoplèthe du diagramme de la figure I. 21.

1.3.6. Diagramme ternaire péritectique (Premier type)

Si deux des trois systèmes binaires présentent un eutectique et le troisième un péritectique, le diagramme résultant est conforme à la figure I.24. Deux des trois vallées sont situées au-dessus du plan horizontal passant par π , la troisième est toute entière au-dessous. En orientant les flèches dans le sens des températures décroissantes, on obtient en projection la disposition de la figure I.25. Il faut donc admettre que la température de solidification d'un alliage binaire, tel que p ou e_2 est abaissée par l'addition d'un troisième élément, tandis que celle de l'eutectique e_1 est élevée par l'addition du métal C . A la température du point π , quatre phases sont en équilibre. Comme la nappe de solidus correspondant à la solution solide α dépasse vers la droite la nappe de liquidus conjuguée, le point π , qui représente la phase liquide, forme un quadrilatère avec les points m_1, m_2, m_3 qui concernent les solutions solides α, β, γ . Si on soustrait des calories au système formé de ces quatre phases, nous allons voir que la réaction : $Liq_{\pi} + \gamma_{m_3} \rightarrow \alpha_{m_1} + \beta_{m_2}$ se poursuit jusqu'à disparition de l'une des deux phases réagissantes. Cette réaction est totale (c'est-à-dire ne laisse d'excès ni de liquide, ni de solution γ) pour tous les alliages dont les points figuratifs sont situés sur la droite $m_1 m_2$.

Pour cela, il nous faut d'abord considérer les positions relatives des quatre trièdres qui régissent les équilibres à trois phases. Trois d'entre eux ont pour l'une de leurs directrices les courbes $p\pi, e_2\pi$ et $e_1\pi$ (Fig. I.25).

- *Premier trièdre, (Liq, α, γ) directrices : $p\pi, s_1m_1, s_3m_3$, section à la température π : triangle $\pi m_1 m_3$, situé au-dessus du plan horizontal π .*
- *Deuxième trièdre, (Liq, β, γ) directrices : $e_2\pi, s'_3m_3, s_2m_2$, section à la température π : triangle $\pi m_2 m_3$, situé au-dessus du plan horizontal π .*
- *Troisième trièdre, (Liq, α, β) directrices : $\pi e_1, m_1s'_1, m_2s'_2$, section à la température π : triangle $\pi m_1 m_3$, situé au-dessous du plan horizontal π .*
- *Quatrième trièdre, (α, β, γ) directrices : non visibles sur la projection, section à la température π : triangle $m_1 m_2 m_3$, situé au-dessous du plan horizontal π .*

1.3.7. Diagramme ternaire péritectique (deuxième type)

La réaction $Liq + \lambda \rightarrow \alpha + \beta$ n'a pas sa correspondante dans les systèmes binaires. Elle entraîne bien la redissolution dans le liquide d'une phase solide précédemment formée, mais elle conduit à la cristallisation simultanée de deux nouvelles phases solides.

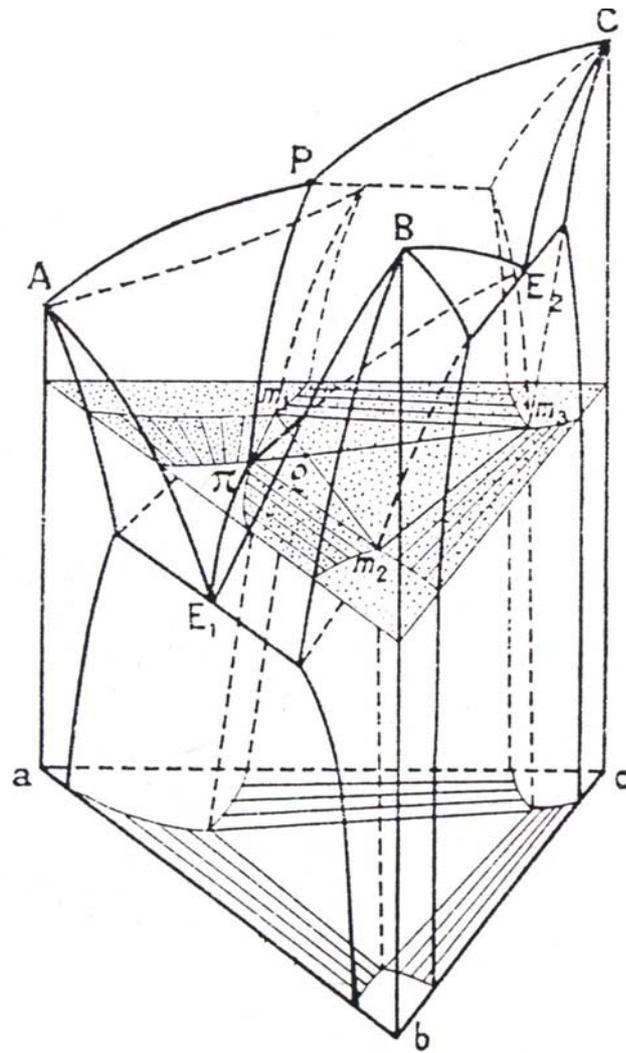


Figure I.24 : Diagramme ternaire péritectique du premier type.

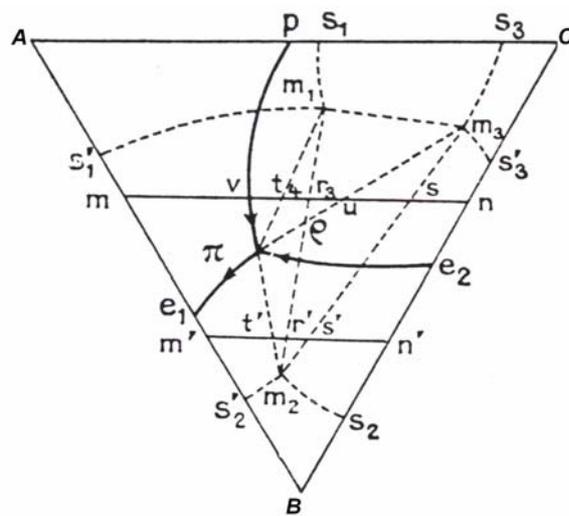


Figure I.25 : Projection des équilibres invariants.

On rencontre dans certains alliages ternaires un point péritectique d'un type différent, lorsque deux des systèmes binaires présentent un péritectique (Fig. I.26). Les trois nappes de liquidus se rencontrent alors suivant trois courbes, dont deux sont au-dessous de la température d'équilibre des quatre phases : π est situé à une température inférieure à celle de E , mais supérieure à celle de P_1 et de P_2 et la fourche formée par les trois vallées n'a pas la même disposition que dans le cas précédent.

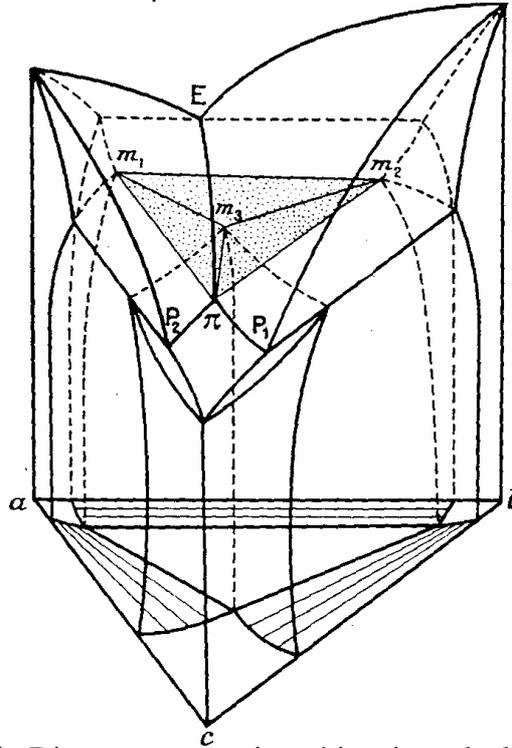
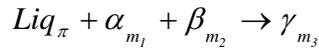


Figure I.26 : Diagramme ternaire péritectique de deuxième type.

A chacune des nappes du liquidus correspond une nappe de solidus. Les deux nappes, de solidus relatives aux solutions α et β ont des dispositions classiques et le trièdre qui régit l'équilibre entre les phases Liq, α et β est situé au-dessus du plan horizontal π . Mais la présence des points péritectiques P_1 et P_2 dans les systèmes binaires $A-C$ et $B-C$ entraîne une disposition différente pour la nappe de solidus relative à la solution γ . Sur le plan horizontal, elle se projette suivant une surface $cs_1m_3s_3c$ plus grande que celle de la nappe de liquidus correspondante et elle la déborde vers le côté $a b$ du triangle de référence (Fig. I.27). Il en résulte que $m_1 m_2 m_3$ et π , qui représentent les quatre phases en équilibre à la température du point π forment une disposition triangulaire et non plus quadrangulaire comme dans le cas précédent. Les trois autres trièdres concernant les équilibres à trois phases sont situés en dessous de la température du point π .

On voit que la disposition des quatre points $m_1 m_2 m_3$ et π est analogue à celle qu'on

rencontre dans le cas de l'eutectique ternaire, la phase γ_{m_3} jouant ici le même rôle que la phase liquide dans le cas de l'eutectique ternaire. Cette remarque permet de prévoir la réaction qui se produit si on soustrait des calories à ce système :



La réaction n'est totale que pour l'alliage m_3 et laisse un excès des phases Liq et α , Liq et β ou α et β suivant le triangle dans lequel tombe le point figuratif de l'alliage.

Les trois trièdres relatifs aux équilibres $\alpha + \beta + \gamma$, $Liq + \alpha + \gamma$ et $Liq + \beta + \gamma$ sont situés au-dessous du plan horizontal passant par π . La figure I.27 montre la projection horizontale du diagramme et les sections isothermes de trois de ces trièdres ceux qui concernent l'équilibre de 3 phases dont une est liquide [64GUI].

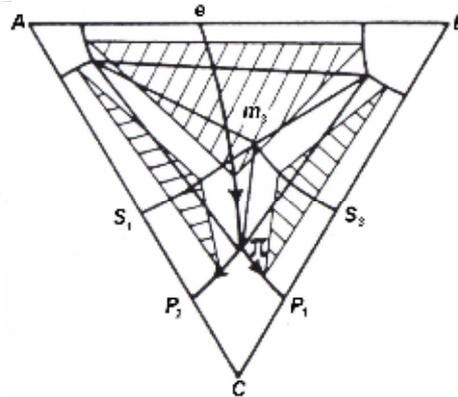


Figure I.27 : Projection horizontale du diagramme de la figure I.26.

1.3.8. Conclusion

Après avoir étudié les présentations tridimensionnelles des systèmes ternaires qui présentent un intérêt didactique pour comprendre qualitativement les évolutions d'alliages. Ces représentations trouvent très vite leurs limites car elles ne sont jamais quantitatives et difficile à lire dans l'espace. Au début les chercheurs les utilisent fréquemment mais aujourd'hui la tendance est plutôt d'abandonner les perspectives cavalières et de bloquer un nombre suffisant de variables (ou d'imposer des conditions particulières), pour se ramener dans tous les cas à des représentations planes. On renonce donc à la vision globale du système $(T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1})$, qui en toute hypothèse serait impossible au-delà de trois éléments et on préfère alors utiliser des coupes isothermes (température constante) ou isoplèthe (une seule variable de composition) pour faciliter davantage l'étude des diagrammes à plus de deux constituants.

I.4. PRINCIPES THERMODYNAMIQUES DES EQUILIBRES ENTRE PHASES

I.4.1 Définition thermodynamique de l'équilibre entre phases

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 :

$$G = H - TS \quad (\text{I-9})$$

avec H l'enthalpie qui représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante, T la température thermodynamique, et S l'entropie du système qui représente la mesure quantitative du désordre global du système [78HAA] [72MAN].

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 :

$$dQ = dH = T dS \quad (\text{I-10})$$

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 (I-10), 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 (I-9), 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.

L'enthalpie de toute phase 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 interatomiques ; ainsi dans une transition de phases, la variation de l'énergie globale de liaison des atomes représente la chaleur latente de la transition.

De la même façon le 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 :

$$S = k \ln(\omega_{eq}) \quad (\text{I-11})$$

avec ω_{eq} 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.

Pour un système totalement 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. Dans ces conditions particulières, 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.

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 :

$$\frac{\partial T}{\partial S} \geq 0 \qquad \frac{\partial P}{\partial V} \leq 0 \qquad \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \geq 0 \qquad (\text{I-12})$$

avec S l'entropie, T la température, P la pression, V le volume, μ_i le potentiel chimique et n_i le nombre de moles du constituant i dans le système [99HER].

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.

1.4.2. Grandeurs thermodynamiques extensives et intensives

Un système fermé est défini comme une certaine quantité de matière, séparée de l'extérieur par un contour. Les grandeurs qui sont susceptibles de traverser ce contour sont appelées les grandeurs thermodynamiques extensives, leur propriété caractéristique est d'être «additives» sur l'ensemble du système. Ainsi le volume total du système est la somme des volumes de tous ses sous-systèmes adjacents ; il en est de même pour l'énergie, pour le nombre de moles de chaque constituant i , et pour l'entropie. Toutes les grandeurs extensives sont positives mais leurs variations sont algébriques. La relation de Clausius (I-10) permet de comprendre comment il est possible de faire pénétrer de l'entropie dans le système, il s'agit en fait d'un échange de chaleur avec l'extérieur. On compte positivement les échanges de grandeurs extensives lorsqu'ils se font de l'extérieur vers l'intérieur du système considéré, ainsi les échanges deviennent des différentielles algébriques [99LEE].

A l'équilibre thermodynamique, et en raison précisément des perpétuels échanges locaux de grandeurs extensives Q , V et n_i , l'énergie interne va fluctuer autour d'une valeur moyenne constante. En effet Gibbs a montré que lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, l'énergie E d'un système ne dépend que de ses grandeurs extensives S , V et n_i , c'est ce que l'on appelle l'équation fondamentale de Gibbs dont toute la thermochimie découle :

$$E = E(S, V, n_i \dots) \quad (\text{I-13})$$

Bien que cette relation ne soit jamais explicite, elle peut être différenciée :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} dn_i \quad (\text{I-14})$$

relation qui peut s'écrire encore :

$$dE = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I-15})$$

en posant par définition de trois nouvelles grandeurs :

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n_i}, \text{ température thermodynamique} \quad (\text{I-16})$$

$$-P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n_i}, \text{ opposé de la pression} \quad (\text{I-17})$$

et

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}, \text{ potentiel chimique de l'élément } i \quad (\text{I-18})$$

T , P et μ_i sont des variables locales appelées grandeurs intensives

Dans les relations (I-13) ou (I-14), on peut reconnaître trois formes possibles d'échange de l'énergie :

$$dQ = T dS \text{ est la chaleur transmise}$$

$$dW = -P dV \text{ est le travail mécanique de compression}$$

$$dChim = \mu_i dn_i \text{ est l'énergie chimique liée à l'échange du constituant } i$$

Ainsi chaque variable extensive est couplée à sa variable intensive, S avec T , V avec $(-P)$ et n_i avec μ_i .

1.4.3. Les potentiels thermodynamiques

1.4.3.1. Fonction de Gibbs

La thermochimie utilise diverses fonctions potentielles dont la caractéristique est de présenter un extremum à l'équilibre. Chacune de ces fonctions s'applique à un ensemble défini de conditions de contour du système. Ainsi, l'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre. Parmi toutes les fonctions potentielles imaginables, la fonction enthalpie libre de Gibbs joue le rôle primordial dans la théorie des diagrammes d'équilibre de phases. Elle s'applique aux systèmes fermés, isothermes et isobares. En effet, si l'on considère les échanges de grandeurs extensives dS et dV entre ce système et son extérieur et si l'on se reporte à l'équation (I-15), la variation totale d'énergie qui accompagne cet échange s'écrit :

$$dE_{total} = dE_{intérieur} + dE_{extérieur} = dE_{intérieur} + T_0 dS - P_0 dV = dG_{intérieur} \quad (\text{I-19})$$

équation dans laquelle la fonction de Gibbs G est définie par :

$$G = E + PV - TS \quad (\text{I-20})$$

C'est cette fonction qui passe par un minimum à l'équilibre isobare - isotherme. Si l'on calcule la différentielle de la fonction G en tenant compte de la relation (I-11) on trouve :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I-21})$$

Pour exprimer le passage à minimum de la fonction de Gibbs d'un système quelconque, on doit d'une part exprimer que la différentielle première de G est nulle, d'autre part que sa différentielle seconde est une forme quadratique positive :

$$dG = 0 \quad d^2G \geq 0 \quad (\text{I-22})$$

L'égalité du premier ordre dans (I-22) s'appelle la condition d'équilibre du système, tandis que l'inégalité du second ordre traduit la stabilité de l'équilibre. Pour un alliage binaire, cette inégalité entraîne trois conditions de stabilité à satisfaire simultanément :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{P, n_i} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, n_i} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \geq 0 \quad (\text{I-23})$$

Quel que soit le nombre de constituants du système, ces conditions de stabilité sont toujours des conditions nécessaires mais elles ne sont suffisantes que pour un système binaire. La dernière inégalité semble recouvrir deux expressions distinctes selon que l'on utilise le constituant 1 ou le constituant 2.

I.4.3.2. Équations d'Euler et équations de Gibbs-Duhem

Le développement de la thermochimie pour son application aux calculs des diagrammes de phases suppose connues certaines relations qui concernent les potentiels thermodynamiques. Tous ces potentiels sont des grandeurs additives sur l'ensemble du système. Considérons par exemple la relation fondamentale de Gibbs (I-13), qui exprime que les variables E , S , V , et $n_i \dots$ sont liées, à l'équilibre thermodynamique. Considérons en outre un certain système dans un certain état d'équilibre bien défini. On peut par la pensée subdiviser ce système en ne considérant que sa fraction f , les grandeurs citées étant toutes additives elles seront toutes multipliées simultanément par f dans le nouveau système considéré. Cette observation démontre que l'équation fondamentale de Gibbs est une forme linéaire à laquelle s'applique la relation d'Euler :

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \sum_i \frac{\partial E}{\partial n_i} n_i \quad (\text{I-24})$$

Ou encore :

$$E = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad (\text{I-25})$$

Si l'on rapproche les équations (I-20) et (I-25), il vient tout simplement :

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (\text{I-26})$$

Ainsi G est la fonction potentiel de la part chimique de l'énergie, tandis que TS est la part chaleur et $(-PV)$ la part énergie mécanique. En différentiant l'équation (I-26) et en comparant le résultat avec la différentielle (I-21), on établit une identité très importante appelée identité de Gibbs-Duhem :

$$-S dT + V dP = \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{I-27})$$

Cette relation exprime qu'à l'intérieur d'un système en équilibre chimique isobare et isotherme, les potentiels chimiques sont liés dans leur ensemble :

$$T_0, P_0 \rightarrow 0 = \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{I-28})$$

En particulier pour un système binaire, les deux potentiels chimiques des deux constituants sont liés et peuvent se déduire l'un de l'autre par une intégration :

$$T_0, P_0 \rightarrow d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1 \quad (\text{I-29})$$

Dans cette dernière relation, les variables x_1 et x_2 sont les fractions molaires des constituants, dont la définition générale est :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (\text{I-30})$$

1.4.4. Système d'équations d'équilibre entre deux phases

Nous avons vu que l'équilibre thermodynamique s'établit lorsque la première dérivé de l'enthalpie libre s'annule, donc l'état d'équilibre d'un système isobare et isotherme est défini par l'équation :

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (\text{I-31})$$

Pour un système binaire l'équilibre isobare et isotherme entre deux phases α et β s'exprime par un système de deux équations à deux inconnues fractions molaire x_2^α et x_2^β

$$\begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \end{cases} \quad (\text{I-32})$$

D'une manière générale l'équilibre entre deux phases s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques de tous les constituants dans les deux phases. Toute la théorie des diagrammes de phases et le calcul pratique de ces diagrammes repose sur ce résultat. Dans la pratique, la mise en équation de cette propriété nécessite de subdiviser le système complet en autant de sous-systèmes que de phases présentes ou susceptibles d'apparaître au sein du système. Ainsi, chaque phase est traitée mathématiquement comme un système thermodynamique qui sera modélisé par un formalisme approprié, dans une seconde étape on écrira toutes les conditions d'équilibre thermodynamique entre les divers sous-systèmes monophasés.

Les potentiels chimiques sont des grandeurs intensives locales, pour cette raison ils ne dépendent que de variables locales : température, pression et fractions molaires. Puisque la somme des fractions molaires est toujours égale à 1, il n'existe dans un système contenant c constituants que $(c - 1)$ variables de composition chimique et chaque potentiel chimique, dans chaque phase, est une fonction de $(c + 1)$ variables au total en tenant compte de la température et de la pression.

Le système d'équations (I-32) fait apparaître au total quatre variables P , T , x_2^α et x_2^β et détermine les deux variables de composition x_2^α et x_2^β à l'équilibre thermodynamique, chacune comme fonction des deux variables P et T :

$$\begin{cases} x_2^\alpha = x_2^\alpha(P, T) \\ x_2^\beta = x_2^\beta(P, T) \end{cases} \quad (\text{I-33})$$

Ainsi deux phases en équilibre possèdent les mêmes potentiels chimiques mais des compositions chimiques distinctes.

Dans la pratique la variable pression n'a que très peu d'influence sur les phases condensées et on ne dispose que d'informations très fragmentaires sur cette influence : on convient donc en général de fixer la pression à une valeur constante. Finalement le système d'équation (I.33) conduit à une solution unique pour chaque température T fixée :

$$\begin{cases} x_2^\alpha = x_2^\alpha(T) \\ x_2^\beta = x_2^\beta(T) \end{cases} \quad (\text{I-34})$$

Dans un plan représentant les fractions molaires x_2 en abscisses et la température T en ordonnées, les relations (I-34) décrivent deux courbes distinctes appelées courbes

conjuguées de l'équilibre $\alpha \Leftrightarrow \beta$. C'est le principe de la représentation graphique appelée diagramme d'équilibre entre phases. A chaque température, tous les mélanges biphasés ($\alpha + \beta$) sont situés sur un segment de droite horizontale dont les extrémités représentent les deux compositions des phases en équilibre à cette température, ce bipoint est appelé segment de conjugaison ou conode.

1.4.5. Les états de référence

Le calcul des équilibres entre phases nécessite la modélisation algébrique des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase. Les fonctions additives énergie interne E , enthalpie $H = E + PV$ et enthalpie libre de Gibbs $G = H - TS$, ne sont définies qu'à une constante additive arbitraire près. Un troisième principe de la thermodynamique attribue l'entropie nulle $S = 0$ à toute phase en état d'équilibre stable ou métastable, au zéro de l'échelle de température thermodynamique. Toutes ces fonctions sont modélisées pour chaque phase et, en général, on considère leurs valeurs molaires.

Pour comparer entre elles les grandeurs molaires de plusieurs phases, il est nécessaire de les référer à une origine commune. C'est ce que l'on appelle l'état de référence : le plus souvent on choisit le système hors d'équilibre dans lequel chaque constituant est pris en quantité égale à celle du système considéré, mais à l'état pur et séparé, dans un état structural convenu pour chacun, à la même température et sous la même pression. L'état structural convenu pour chaque corps pur est appelé état de référence du corps pur. Aucun calcul thermochimique ne peut être effectué sans avoir défini au préalable les états de référence de chaque constituant.

1.4.6. Les grandeurs de mélanges et les grandeurs partielles

Considérons dans une phase φ une grandeur additive Y , on appelle grandeur de mélange Y^m la différence entre la grandeur Y^φ dans la phase φ homogène et la quantité Y dans le système de référence, les deux états de la matière contenant la même quantité de chaque constituant :

$$Y^m = Y^\varphi(P, T, n_i, \dots) - \sum_i n_i Y_{m,i}^*(P, T) \quad (\text{I-35})$$

Dans cette expression, $Y_i^*(P, T)$, désigne la grandeur de même nature dans une mole de corps pur i pris dans l'état structural de référence convenu.

On appelle grandeur molaire partielle de mélange \bar{Y}_i^m la dérivée partielle de Y^m par rapport à la variable n_i :

$$\bar{Y}_i^m = \left(\frac{\partial Y^m}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i} - Y_i^*(P,T) \quad (\text{I-36})$$

Si on choisit comme grandeur additive Y la fonction de Gibbs G dont la différentielle est donnée à la relation (I-21), on observe que le potentiel chimique de mélange s'identifie à l'enthalpie libre molaire partielle de mélange :

$$\mu_i^m = \bar{G}_i^m(P,T,x_1,x_2,\dots,x_{c-1}) = \left(\frac{\partial G^m}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i} - G_i^*(P,T) \quad (\text{I-37})$$

$G_i^*(P,T) = \mu_i^*$ est aussi appelé le potentiel chimique du corps pur dans son état de référence.

Puisque toutes les grandeurs additives sont des formes linéaires des variables n_i la formule d'Euler s'applique également aux grandeurs de mélange :

$$Y^m = \sum_i n_i \bar{Y}_i^m \quad (\text{I-38})$$

ou en divisant par $\sum_i n_i$:

$$Y_m^m = \sum_i x_i \bar{Y}_i^m \quad (\text{I-39})$$

La grandeur Y^m est encore appelée grandeur intégrale de mélange.

Chaque grandeur de mélange engendre son identité de Gibbs- Duhem analogue à la relation (I-27) :

$$\left(\frac{\partial Y^m}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y^m}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP = \sum_i n_i d\bar{Y}_i^m \quad (\text{I-40})$$

L'entropie de mélange joue un rôle particulièrement important car elle contient l'accroissement du désordre global qui accompagne l'opération de mélange des constituants pour former une phase unique φ . Indépendamment des interactions qui peuvent s'exercer entre les espèces et par simple dénombrement du nombre possible de configurations microscopiques, l'opération de mélange des constituants est créatrice d'entropie. La définition de l'entropie intégrale de mélange est la même que celle de n'importe quelle autre grandeur de mélange, relation (I-35) :

$$S^m = S^\varphi(P,T,n_i;\dots) - \sum_i n_i S_i^*(P,T) \quad (\text{I-41})$$

Cette grandeur contient donc le terme d'entropie de configuration de mélange qui correspond aux permutations permises des espèces lorsqu'elles sont dans la même phase φ , permutations qui étaient impossibles dans l'état de référence. Un calcul statistique du nombre de permutations ainsi engendrées et l'application de la relation de Boltzmann (I-11) donne le résultat suivant pour le désordre idéal :

$$S^m(\text{configuration}) = -R \sum_i n_i \ln(x_i) \quad (\text{I-42})$$

et :

$$\bar{S}_i^m(\text{configuration}) = -R \ln(x_i) \quad (\text{I-43})$$

avec R la constante molaire des gaz parfaits et x_i la fraction molaire.

On constate que lorsque la dilution de l'élément i devient infinie, c'est-à-dire $x_i \rightarrow 0$, l'entropie partielle molaire de configuration du constituant i tend vers l'infini positif. Or si l'on explicite le potentiel chimique de mélange, à partir de la relation $G = H - TS$, on obtient :

$$\mu_i^m = \bar{H}_i^m - T \bar{S}_i^m \quad (\text{I-44})$$

La figure I-28 représente la grandeur intégrale liée aux potentiels chimiques par la relation d'Euler (I-38) :

$$G^m = x_1 \mu_1^m + x_2 \mu_2^m \quad (\text{I-45})$$

C'est-à-dire l'enthalpie libre molaire de mélange d'un système binaire, en conditions isobare et isotherme. L'équation de Gibbs- Duhem (I-35) associée à la relation d'Euler permet d'établir sans difficulté les relations :

$$\mu_1^m = G^m - x_1 \frac{dG^m}{dx_2} \quad (\text{I-46})$$

et :

$$\mu_2^m = G^m + x_2 \frac{dG^m}{dx_2} \quad (\text{I-47})$$

Dans les équations (I-46 et I-47), la fonction de Gibbs isobare et isotherme n'est plus fonction que d'une seule variable $G^m(x_2)$. Elles expriment que les potentiels chimiques de mélange sont les intersections avec les deux axes verticaux des corps purs de la tangente à la courbe représentative de la fonction $G^m(x_2)$, prise à l'abscisse x_2 , (Fig.I.28).

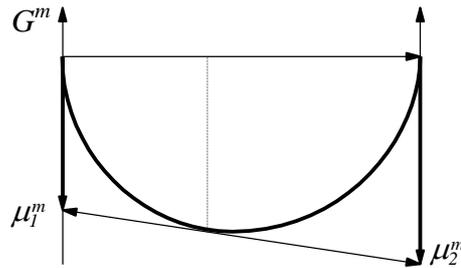


Figure I.28 : Détermination géométrique des potentiels chimiques.

1.4.7. L'activité et les grandeurs d'excès

Pour chaque constituant i , on définit l'activité a_i et le coefficient d'activité γ_i dans le système ou dans la phase considérés et par référence à un état du corps pur i prédéfini, par les relations:

$$\mu_i^m = RT \ln(a_i) = RT \ln(\gamma_i) + RT \ln(x_i) \quad (\text{I-48})$$

On dit que la phase φ est idéale si le potentiel chimique de mélange ne contient que la contribution d'entropie de configuration idéalement désordonnée, dans ce cas $\gamma_i = 1$ et $a_i = x_i$ à toute température. Aucune solution n'est rigoureusement idéale, mais toutes s'en approchent vers les hautes températures lorsqu'elles restent stables.

L'écart à l'idéalité est engendré par trois causes principales :

- Une cause extrinsèque constituée par le choix arbitraire d'un état de référence de corps pur non isomorphe de la phase considérée, l'écart à l'idéalité ne recouvre ici aucun sens physique, il s'agit d'un décalage d'origine des potentiels chimiques.
- Deux causes intrinsèques, l'une l'enthalpie de mélange traduit les interactions énergétiques entre les constituants, attractives ou répulsives. Elle est positive pour les solutions répulsives endothermiques (à la formation du mélange) et négative pour les solutions attractives exothermiques, la solution idéale étant athermique. La seconde cause intrinsèque est l'entropie d'excès dans laquelle on regroupe tous les termes d'entropie de mélange sauf le terme de configuration idéale. L'existence d'une entropie d'excès est souvent constatée, elle peut être liée à un ordre de configuration des atomes, qui engendre dans tous les cas une entropie d'excès négative quel que soit le type d'ordre, ségrégation des constituants ou distribution complexe ordonnée ; on peut observer également une contribution entropique électronique, souvent négative, une entropie d'excès magnétique ou un terme entropique de phonon.

L'intérêt de l'utilisation des grandeurs d'excès est de supprimer dans les calculs numériques les termes infinis aux grandes dilutions et de ne traiter que des termes toujours finis, ce qui permet d'éviter des dysfonctionnements dans le calcul automatique. Les grandeurs partielles molaires d'excès les plus utilisées sont :

- l'enthalpie d'excès qui s'identifie à l'enthalpie de mélange :

$$\bar{H}_i^{exc} = \bar{H}_i^m \quad (\text{I-49})$$

- l'entropie d'excès :

$$\bar{S}_i^{exc} = \bar{S}_i^m - RT \ln(x_i) \quad (\text{I-50})$$

- le potentiel chimique d'excès :

$$\bar{\mu}_i^{exc} = \bar{\mu}_i^m - RT \ln(x_i) \quad (\text{I-51})$$

Les grandeurs intégrales molaires d'excès, qui leur sont attachées s'obtiennent par la relation générale d'Euler :

$$Y_m^{exc} = \sum_i x_i \bar{Y}_i^{exc} \quad (\text{I-52})$$

I.5. PRINCIPE DE DETERMINATION DE L'EQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES

Nous devons d'une manière générale considérer les courbes $G(T, x)$ des deux phases. La condition d'équilibre est donnée par la règle de la double tangente, qui exprime l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases. Ceci n'est possible que dans le domaine de température où les deux courbes se coupent. Quand la température croît, G décroît toujours ; il suffit que cette variation soit plus rapide pour une phase que pour l'autre, pour qu'il y ait transition $\alpha \rightarrow \beta$ dans un certain domaine de température. Ceci est représenté schématiquement sur les figures I.29, I.30 et I.31 pour quelques températures ; ces figures permettent, à partir des courbes $G(T, x)$ pour une série de températures, d'établir les diagrammes d'équilibre.

Le calcul des équilibres se fait à partir de l'expression de l'enthalpie libre d'une phase α qui s'écrit :

$$G^\alpha = x_A^\alpha G_A^0 + x_B^\alpha G_B^0 + \Delta G_m^\alpha \quad (\text{I-53})$$

Nous prendrons comme axe de référence la corde $x_A^\alpha G_A^0 + x_B^\alpha G_B^0$ pour simplifier les calculs ; ceci revient à un changement d'axe par rotation dans le plan (G, x) , et à écrire $G^\alpha = \Delta G_m^\alpha$.

Pour la phase β on devra écrire à la même température par référence à l'état standard défini :

$$G^\beta = x_A^\beta \Delta G_A + x_B^\beta \Delta G_B + \Delta G_m^\beta \tag{I-54}$$

Où ΔG_A et ΔG_B sont les enthalpies libres de changement de phases $\alpha \rightarrow \beta$ à la température T . Les conditions de l'équilibre entre les deux phases s'expriment par la règle de la double tangente :

$$\begin{cases} \frac{\partial G^\alpha}{\partial x_A^\alpha} = \frac{\partial G^\beta}{\partial x_A^\beta} = \frac{\partial G}{\partial x_A} \\ \frac{\partial G}{\partial x_A} = \frac{G^\alpha - G^\beta}{x_A^\alpha - x_A^\beta} \end{cases} \tag{I-55}$$

Ces deux équations permettent la détermination à chaque température des concentrations limites x_A^α, x_B^α .

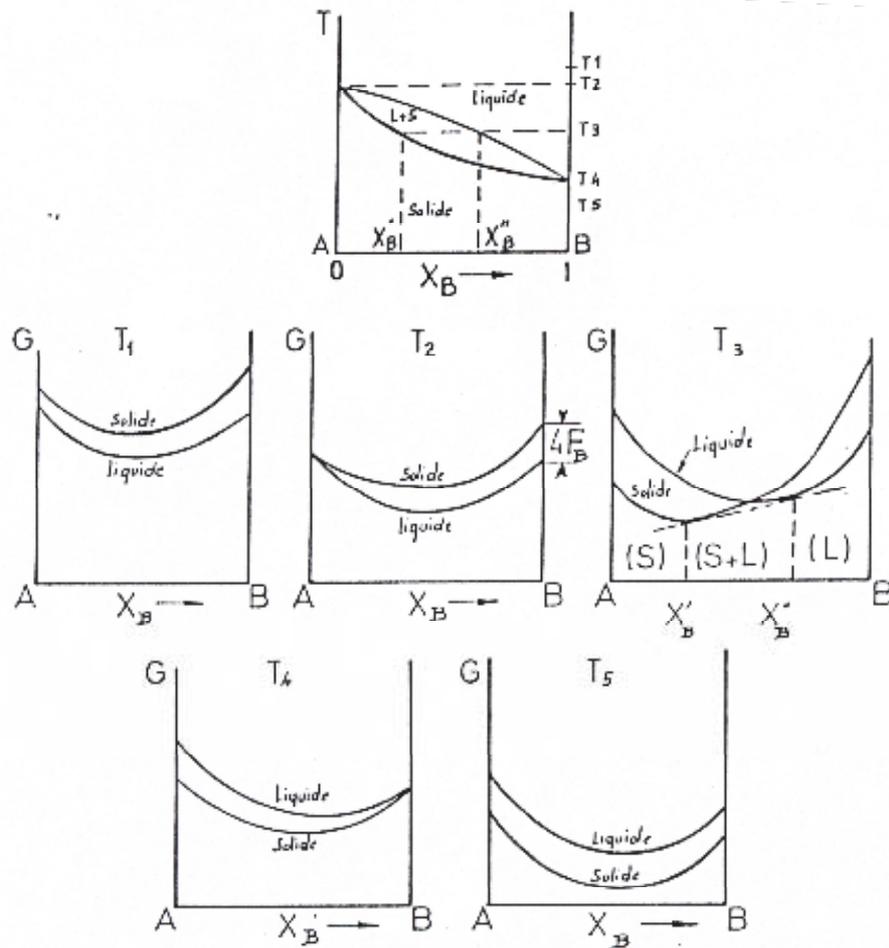


Figure I.29 : Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour une solution biphasés et diagramme d'équilibre correspondant.

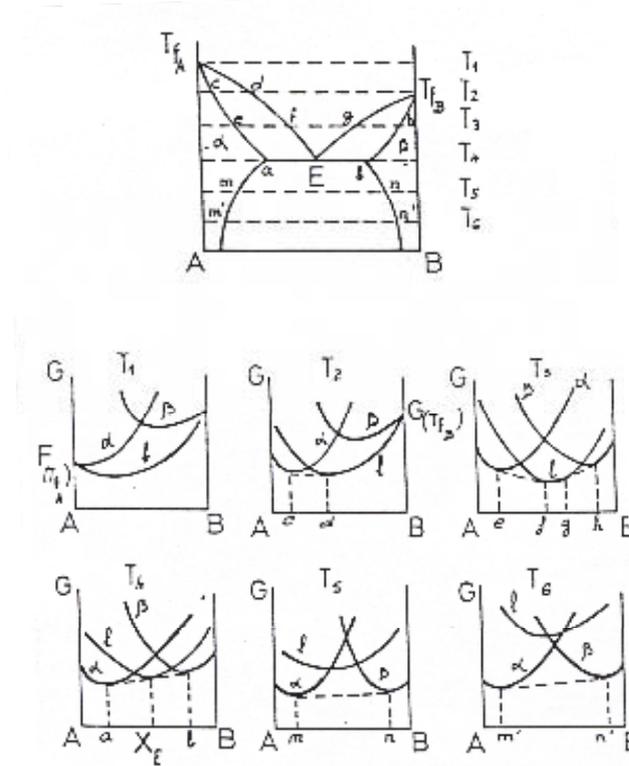


Figure I.30 : Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour une réaction eutectique et diagramme d'équilibre correspondant.

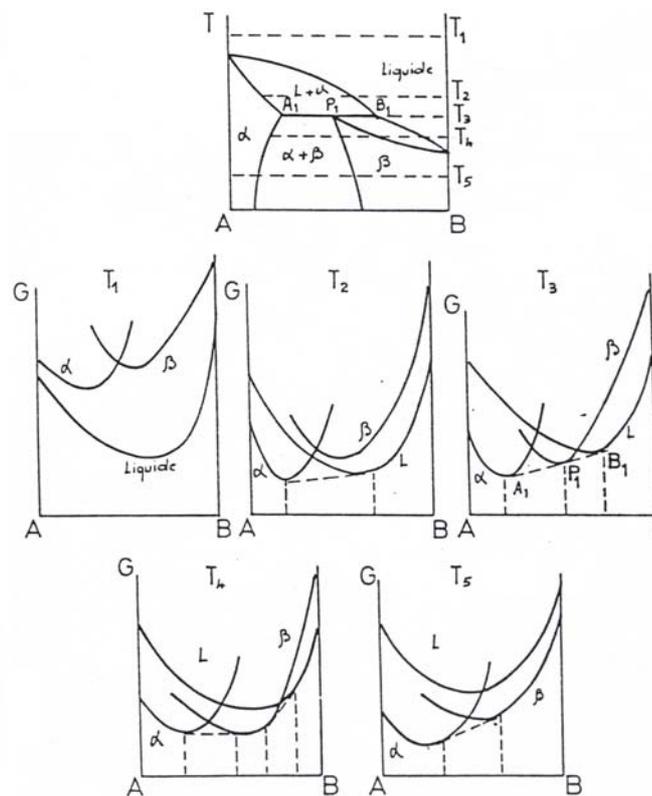


Figure I.31 : Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour une réaction péritectique et diagramme d'équilibre correspondant.

CHAPITRE II

***METHODE CALPHAD DE MODELISATION
DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE
DE PHASES BINAIRES***

II.1. INTRODUCTION

La détermination expérimentale des diagrammes de phases est une tâche longue et coûteuse. Ceci devient bien plus prononcé à mesure que le nombre des constituants augmente. Le calcul des diagrammes de phases réduit l'effort exigé pour déterminer les conditions d'équilibre dans un système à plusieurs composants. Un diagramme de phase préliminaire peut être obtenu à partir de l'extrapolation des fonctions thermodynamiques des sous-ensembles constitutifs. Ce diagramme préliminaire peut être employé pour identifier des régimes de composition et de température où l'information maximum peut être obtenue avec un minimum de donnée expérimental. Cette information peut alors être employée pour raffiner les fonctions thermodynamiques originales [97KATT].

L'information numérique de diagramme de phases est nécessaire également dans d'autres efforts de modélisation. Quoique les diagrammes de phases représentent l'équilibre thermodynamique, il est bien établi que les équilibres de phases puissent être appliqués localement (équilibre local) pour décrire les interfaces entre les phases. Dans ces cas on assume que les concentrations à cette interface obéissent aux conditions de l'équilibre thermodynamique.

Ces dernières années, l'expression " Evaluation thermodynamique " est fréquemment employée au lieu du " calcul des diagrammes de phase ". Ceci reflète le fait que le diagramme de phase est seulement une partie d'information qui peut être obtenue à partir de ces calculs.

II.2. NECESSITE DE LA MODELISATION

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le calcul des équilibres de phase dans un système multiconstitué nécessite la minimisation de l'enthalpie libre totale de Gibbs, G , de toutes les phases qui existent dans cet équilibre :

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i^\varphi = \text{minimum} \quad (\text{II-1})$$

Où n_i est le nombre de moles, et G_i^φ l'enthalpie libre partielle du constituant i dans la phase φ .

Une description thermodynamique d'un système exige l'attribution des fonctions thermodynamiques pour chaque phase. Les contributions à l'enthalpie libre d'une phase φ peuvent être écrites :

$$G^\varphi = G_T^\varphi(T, x) + G_p^\varphi(P, T, x) + G_m^\varphi(T_C, \beta_0, T, x) \quad (\text{II-2})$$

Avec $G_T^\varphi(T, x)$ la contribution de la température et de la composition à l'énergie de Gibbs, $G_p^\varphi(P, T, x)$ est la contribution de la pression et $G_m^\varphi(T_C, \beta_0, T, x)$ la contribution magnétique de la température de Curie et le moment magnétique moyen par atome. La dépendance de la température dans le terme G_T est habituellement exprimée comme série entière de T .

$$G = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n \quad (\text{II-3})$$

a , b , c , et d_n sont des coefficients, et n est un nombre entier. Pour représenter les éléments purs, le nombre n prend en général les valeurs 2, 3, -1, et 7 ou -9, [91DIN] cette fonction est valide pour les températures au-dessus de la température de Debye. Dans les différentes équations des modèles suivants qui décrivent la dépendance de concentration, les coefficients de G peuvent avoir une telle dépendance de la température. Fréquemment, seulement les deux premiers termes sont employés pour la représentation de l'énergie de Gibbs d'excès. Nous étudierons dans le paragraphe II.10 l'effet de cette dépendance de température. La dépendance de la pression et du magnétisme est habituellement ignorée. Pour les systèmes multiconstitués on distingue trois contributions de la dépendance de l'enthalpie libre d'une phase φ de la concentration :

$$G^\varphi = G^0 + G^{ide} + G^{exc} \quad (\text{II-4})$$

Le premier terme, G^0 , correspond à l'énergie de Gibbs d'un mélange mécanique des constituants de la phase connue sous le nom de l'enthalpie libre de référence, le deuxième, G^{ide} correspond à l'entropie du mélange pour une solution idéale, et le troisième, G^{exc} , est le prétendu terme d'excès. Depuis que Hildebrand [29HIL] a présenté son modèle de "solution régulière" pour décrire les interactions de différents éléments dans une solution aléatoire, plusieurs modèles ont été proposés pour les phases qui dévient de cette régularité pour décrire l'enthalpie libre d'excès.

II.3. DESCRIPTIONS THERMODYNAMIQUES

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.1 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.

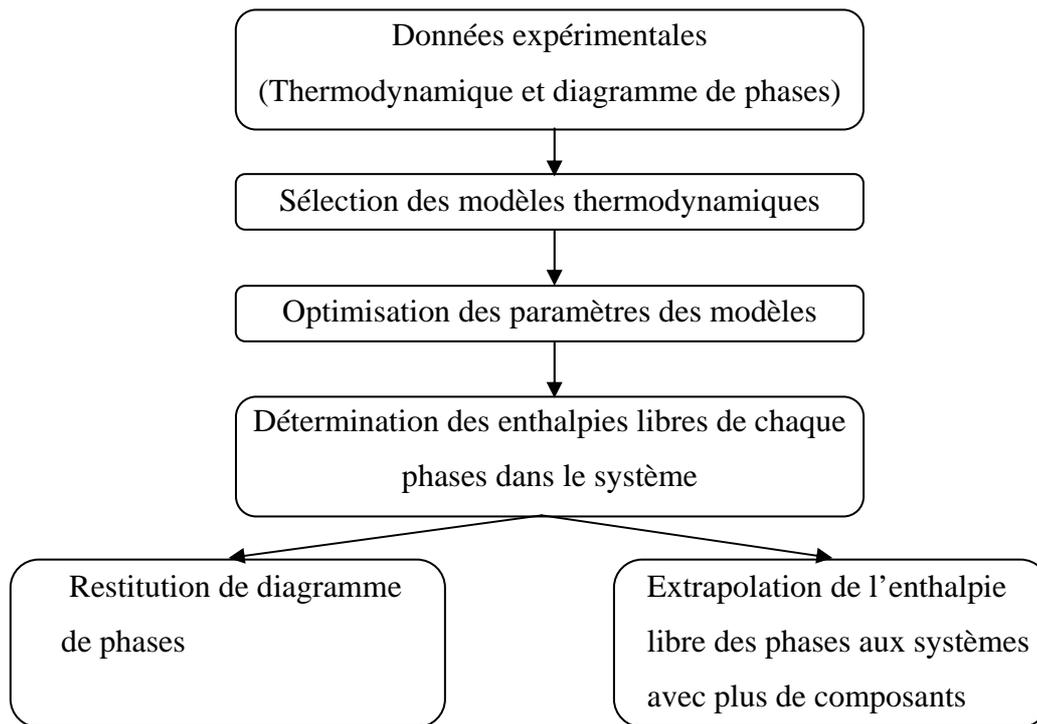


Figure II.1 : La méthodologie Calphad.

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 [04AUS]. La stratégie utilisée dans l'évaluation des systèmes multiconstitués est représentée sur la figure II.2. 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.

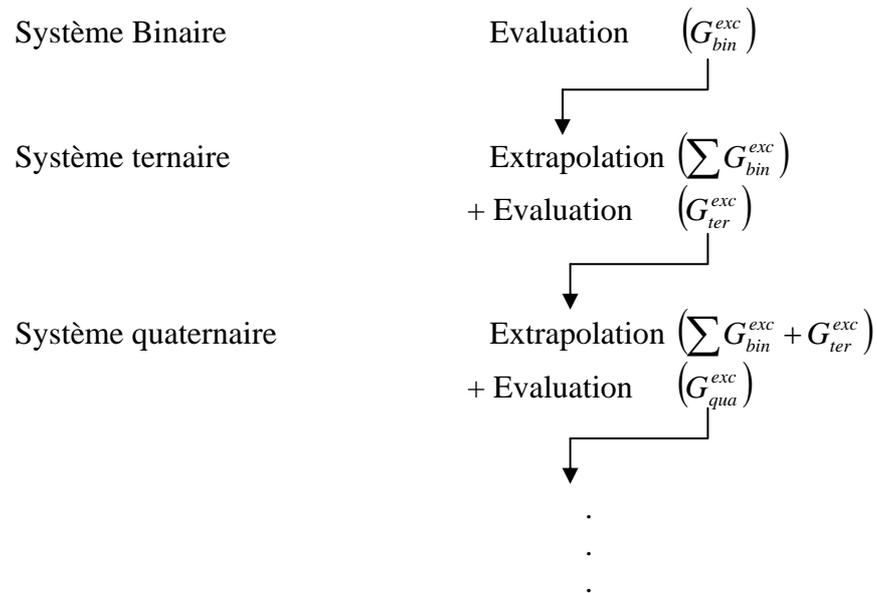


Figure II.2 : Stratégie utilisée par la méthode Calphad pour les systèmes multiconstitués.

II.4. PRESENTATION DES DIFFERENTS MODELES

Dans ce paragraphe nous donnons une brève description de quelques modèles utilisés dans le calcul des diagrammes de phases. Les deux modèles polynomiaux de Legendre et de Redlich-Kister ainsi que les états de référence SGTE, que nous avons adoptés dans cette thèse. ils seront discutés dans les paragraphes qui suivent.

II.4.1. Modèle symétrique de Cottrell pour calculer la limite de solubilité

Pour étudier les équilibre dans lesquels n'interviennent que des phases solides ou liquides sous une pression voisine de la pression atmosphérique, on peut prendre comme critère l'énergie libre de Helmohtz, car les variations de volume qui accompagnent les changements d'état sont faibles. Cette grandeur F est définie par la relation :

$$F = E - TS \quad (\text{II-5})$$

E est l'énergie interne du système et S son entropie.

L'énergie interne totale à la température T est donnée par la relation :

$$E = E_0 + \int_0^T C_p dT \quad (\text{II.6})$$

E_0 étant l'énergie interne au zéro absolu égale à l'énergie potentielle, car on peut admettre qu'à cette température l'amplitude de vibration des atomes est nulle.

Pour calculer E_0 on suppose que l'énergie interne du cristal est la somme des énergies d'interaction entre plus proches voisins et que l'énergie d'interaction d'une pair d'atomes voisins est une constante qui ne dépend que de leur nature. Si les deux atomes sont de même nature, l'énergie qui les relie (V_{AA} ou V_{BB}) est différente de l'énergie qui relie deux atomes de nature différente (V_{AB}). En se basant sur ces hypothèses, A.H. Cottrell [67COT] a établi la relation suivante :

$$E_0 = \frac{1}{2}NZ \left[xV_{AA} + (1-x)V_{BB} + 2x(1-x) \left(V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \right) \right] \quad (\text{II-7})$$

N est le nombre d'atomes contenus dans le cristal, n le nombre d'atomes A et $N-n$ celui d'atomes B. x est égale au rapport n/N et Z le nombre des plus proches voisins.

L'énergie interne de la solution est donc supérieure ou inférieure à celle de mélange des phases selon le signe du troisième terme dans l'expression entre parenthèse. On peut distinguer trois cas :

- $V_{AB} > \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$ l'énergie interne de la solution est supérieure à celle de mélange des constituant purs.
- $V_{AB} < \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$ les atomes dissemblables s'attirent fortement et il y a tendance à la formation d'une structure ou d'un composé.
- $V_{AB} = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$ l'énergie interne de la solution est alors indépendante de la distribution des atomes.

L'expression générale de l'énergie libre d'une solution solide, en tenant compte de l'entropie du désordre et l'entropie associé à l'élévation de la température, est donc de la forme :

$$F = E_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T C_p \frac{dT}{T} + NKT [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-8})$$

En supposant que C_p varie peu avec c , on peut admettre que l'expression

$$\int_0^T C_p dT - T \int_0^T C_p \frac{dT}{T} = A(T) \quad (\text{II-9})$$

où $A(T)$ est une fonction seulement de la température et non de la composition, donc :

$$F = E_0 + A(T) + NKT [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-10})$$

Si un alliage donné existe à l'état d'équilibre à basse température sous la forme d'un mélange de phases, c'est que l'énergie interne du mélange est plus faible que celle de la solution homogène pour cet alliage particulier, puisque l'énergie libre est à peu près identique à l'énergie interne pour les basses températures. Mais lorsque la température s'élève, l'entropie joue un rôle de plus en plus important car le terme TS de la relation $F=E-TS$ croît avec T . une solution solide possédera une entropie supérieure à celle d'un mélange de phase et puisque l'élévation de la température favorise l'apparition de la structure associée à l'entropie la plus élevée, le mélange de phase aura tendance à s'homogénéiser. Pour plus de simplicité, dans le cas symétrique pour lequel $V_{AA}= V_{BB}= V_0$ [67COT] :

$$V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} = V_{AB} - V_0 = V \quad (\text{II-11})$$

L'équation II-7 se réduit alors à :

$$E_0 = \frac{1}{2} NZV_0 + NZx(1-x)V \quad (\text{II-12})$$

En substituant cette valeur de E_0 dans l'équation II.10 :

$$F = \frac{1}{2} NZV_0 + NZx(1-x)V + A(T) + NkT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-13})$$

En supprimant les termes indépendants de la composition, car c'est l'allure de la courbe de l'énergie libre qui nous intéresse, l'énergie libre par atome est donnée par la relation :

$$F = ZVx(1-x) + kT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-14})$$

La figure II.3 représente les courbes de l'énergie libre correspondantes à des valeurs croissantes du rapport $\frac{kT}{ZV}$. Lorsque la température augmente, l'accroissement de l'énergie libre à l'approche de la concentration équiatomique se fait de moins en moins important par suite de l'influence de l'entropie du mélange. Chaque courbe présente deux minima qui convergent progressivement. Pour $\frac{kT}{ZV} = 0.5$, l'énergie libre ne passe plus par un maximum au voisinage de $x=0.5$. La raison en est que TS est suffisamment grand aux températures élevées pour que l'énergie libre décroisse constamment lorsqu'on approche de la composition équiatomique même si E augmente par suite de la valeur positive de V .

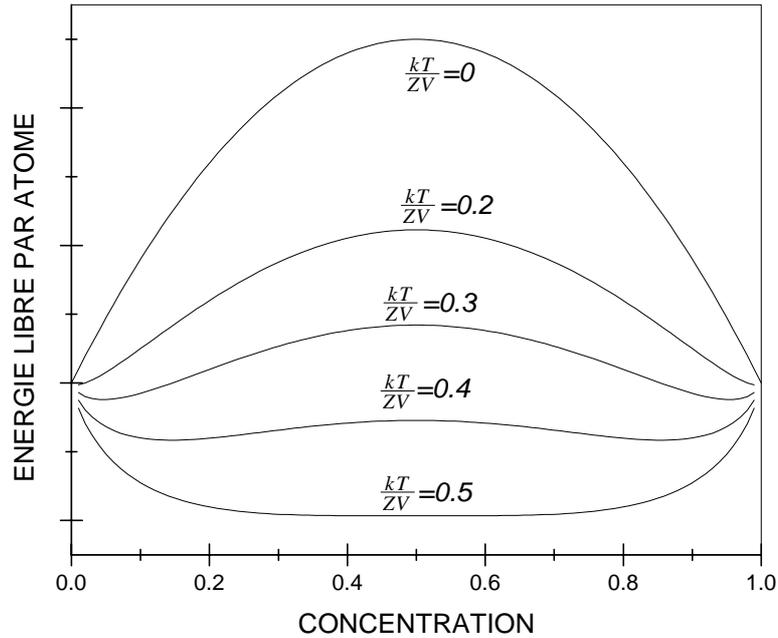


Figure II.3 : Courbes de variation de l'énergie libre en fonction de $\frac{kT}{ZV}$.

On peut déduire de la figure II.3 que pour des valeurs $\frac{kT}{ZV} < 0.4$ la zone de miscibilité existe, et déterminer par la double tangente commune. La limite de la région de deux phases peut être calculé à partir de la relation $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = ZV(1 - 2x) + kT \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) = 0 \quad (\text{II-15})$$

où

$$\frac{1 - 2x}{\ln\left(\frac{x}{1-x}\right)} = -\frac{kT}{ZV} \quad (\text{II-16})$$

Cette équation permet de tracer la courbe de démixtion (Fig.II.4).

Il est également intéressant de considérer les concentrations correspondant aux points d'inflexion de la courbe F . celles-ci sont données par l'équation :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{II-17})$$

soit :

$$x(1-x) = \frac{kT}{2ZV} \quad (\text{II-18})$$

Le lieu des points correspondant est appelé courbe spinodale (Fig.II.4).

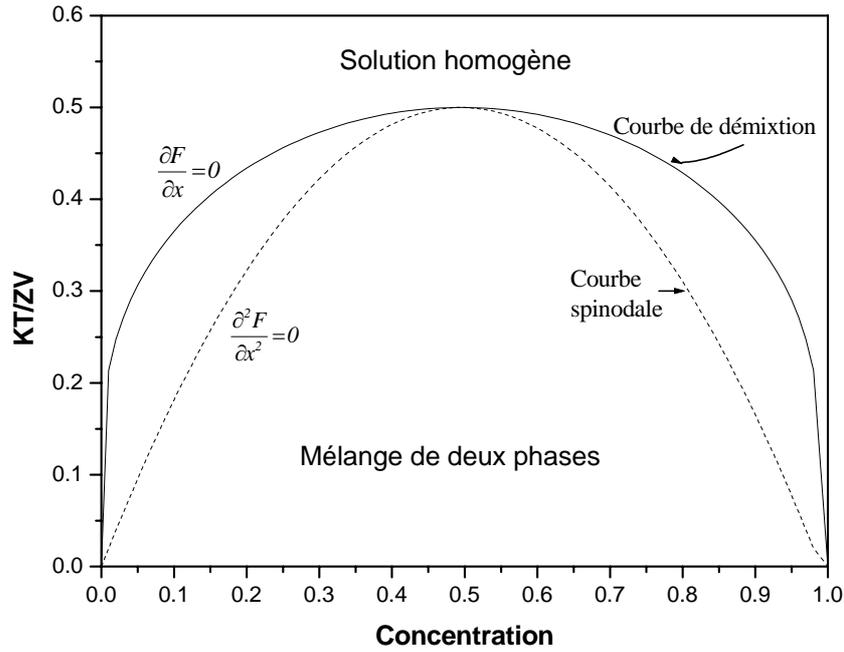


Figure II.4 : Courbe de démixtion et courbe spinodale.

II.4.2. Solution idéale

Une solution est idéale si l'enthalpie de mélange est nulle et si l'entropie de mélange est l'entropie de configuration d'une solution parfaitement aléatoire

$$H_m^{id} = 0 \quad (\text{II.19})$$

$$S_m^{id} = -R(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)) \quad (\text{II.20})$$

L'absence d'enthalpie de mélange signifie qu'il n'y a pas d'interaction chimique entre atomes.

II.4.3. Solution régulière d'Hildebrand

Les solutions idéales ne permettent pas de prendre en compte des interactions énergétiques entre les constituants. Dans une première approche de la prise d'interaction faibles, on peut considérer qu'elle n'entraîneront pas une organisation très importante de la configuration des constituants dans la solution, si la température est suffisamment élevée pour assurer le désordre idéal. C'est le sens physique qu'il faut attribuer à la solution régulière. L'entropie de la solution est donc considérée comme idéale et on ajoute dans la fonction enthalpie libre de mélange un terme enthalpique qui doit s'annuler si la solution

est un corps pur. La fonction algébrique la plus simple satisfaisant ces deux conditions est la fonction parabolique symétrique :

$$H_m = H_m^{exc} = Ax_A x_B \quad (II.21)$$

Dans cette expression A désigne une constante indépendante de la température. L'enthalpie libre de mélange s'écrit ainsi :

$$G_m = Ax_A x_B - TS_m^{id} \quad (II.22)$$

Les grandeurs partielles de mélanges et d'excès de cette solution s'écrivent :

$$\mu_A = RT[Ax_B^2 + Ln(x_A)] \quad \mu_B = RT[Ax_A^2 + Ln(x_B)] \quad (II.23)$$

$$\mu_A^{exc} = ARTx_B^2 \quad \mu_B^{exc} = ARTx_A^2 \quad (II.24)$$

$$\gamma_A = exp(Ax_B^2) \quad \gamma_B = exp(Ax_A^2) \quad (II.25)$$

II.4.4. Développement de Margules

Dans la représentation de la solution régulière les potentiels chimiques d'excès satisfont les relations :

$$Ln(\gamma_A) = A_0 + Ax_B^2 \quad (II.26)$$

$$Ln(\gamma_B) = B_0 + Ax_A^2 \quad (II.27)$$

Les termes constantes A_0 et B_0 représentent des changement d'états de référence. Observons dans cette relation l'absence des termes linéaires en x_B et x_A , cette propriété est tout à fait générale, elle découle de l'équation de Gibbs-Duhem appliquée aux potentiels chimiques d'excès. Cette propriété avait été formulé par Margules [1895MAR].

D'après Margules les potentiels chimiques d'excès isobares isothermes peuvent être représentés par des développements polynomiaux finis des fractions molaires qui, compte tenu de la liaison $x_A + x_B = 1$, pourront toujours s'écrire à l'aide d'une seule fraction molaire dans un système binaire :

$$\begin{cases} Ln(\gamma_A) = A_0 + A_1 x_B + A_2 x_B^2 + \dots + A_n x_B^n \\ Ln(\gamma_B) = B_0 + B_1 x_A + B_2 x_A^2 + \dots + B_m x_A^m \end{cases} \quad (II.28)$$

L'enthalpie libre intégrale d'excès prend la forme générale:

$$G^{exc} = RT[A_0 x_A + B_0 x_B + x_A x_B P_{n-2}(x_B)] \quad (\text{II-29})$$

où P_{n-2} désigne un polynôme de degré $n-2$.

II.4.5. La fonction d'excès de Krupowski :

En 1950 Krupowski [50KRU] a proposé de représenter la fonction partielle d'excès $Ln(\gamma_A)$ sous la forme :

$$Ln(\gamma_A) = \omega(T)(1-x_A)^m \quad (\text{II.30})$$

où $RT\omega(T)$ est une fonction linéaire de T .

En reprenant ce formalisme, on obtient par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem les relations suivantes :

$$Ln(\gamma_B) = \omega(T) \left[(1-x_A)^m - \frac{m}{m-1} (1-x_A)^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right] \quad (\text{II.31})$$

$$G^{exc} = RT \frac{\omega(T)}{m-1} (x_B - x_B^m) \quad (\text{II.32})$$

En générale le coefficient ajustable m n'est pas très différents d'un nombre entier 3, 4, ou 5.

II.4.6. Modèle de Hoch et Arpshofen

Plus récemment, Hoch et Arpshofen [84HOC] ont redécouvert la simplicité des fonctions de Krupkowski et ils ont proposé de donner à ce modèle une interprétation statistique. L'exposant m représenterait alors le nombre (entier) d'atomes contenus dans l'amas qui doit être pris en considération pour modéliser la solution. Sans attacher trop d'importance à ce petit support théorique, les fonctions de Hoch et Arpshofen ne se distingue de la fonction de Krupkowski que par le choix systématique d'exposant m entiers. Les relations II-30, II-31 et II-32 restent valables, même si elles se distinguent des notations originales de Hoch.

Pour les systèmes présentant de fortes dissymétries entre les extrémités du diagrammes (tendance attractives à une extrémité et répulsive à l'autre) Hoch propose d'ajouter deux fonctions de type Krupkowski, mais en permutant le rôle des fractions molaires. On trouve souvent des exposants n et $2n$.

$$G^{exc} = -A(x_A - x_A^n) + B(x_A - x_A^{2n}) \quad (\text{II.33})$$

II.4.7. Modèles statistiques

Le problème de base en thermodynamique statistique des solutions solides est le calcul de la fonction de partition d'où sont déduites les fonctions thermodynamiques du système. Pour un système fermé, défini par les variables indépendantes V et T , on considère l'ensemble canonique de tous les états quantiques E_q accessibles du système. La fonction de partition est donnée par la relation :

$$Q(V, T) = \sum_q \exp(-E_q / KT) \quad (\text{II-34})$$

L'hypothèse la plus générale consiste à séparer les degrés de liberté en catégories indépendante, suivant qu'ils sont liés :

- Aux positions des atomes dans le cristal (terme de configuration).
- Aux vibrations thermiques des atomes autour de leur position d'équilibre.
- Aux propriétés internes des atomes (état électronique, nucléaires...).

D'où :

$$Q(V, T) = Q_{conf} + Q_{vib} + Q_{int} \quad (\text{II-35})$$

On admet que les Q_{vib} et Q_{int} sont identiques pour l'alliage et les corps purs, ou plus exactement que l'erreur ainsi faite est négligeable devant les erreurs dans le calcul des fonctions de configuration.

Dans ces conditions l'enthalpie libre de mélange d'une solution binaire AB est donnée par :

$$G_m = -KT \left(\ln(Q_{conf}^{AB} - Q_{conf}^A - Q_{conf}^B) \right) \quad (\text{II-36})$$

Le modèle de configuration le plus simple est celui des paires d'atomes. Dans une solution solide de substitution de coordinance z , il faut considérer, pour un atome A donnée, z paires de premier voisin du type AA ou AB , z' paires de second voisins AA ou AB , etc...

Si on se borne aux paires d'atomes premiers voisins, auxquelles on attribue une énergie potentielle ε_{ij} , la solution de $N = N_A + N_B$ atomes comporte $ZN/2$ paires et zP paires AB . Le tableau II.1 donne les nombres de paires des trois types et les énergies correspondantes. La fonction de partition de l'alliage vaut :

$$Q = \sum_P \exp(-\phi(p) / KT) \quad (\text{II-37})$$

Avec :

$$\phi(P) = \frac{z}{2} (N_A \varepsilon_{AA} + N_B \varepsilon_{BB}) + zP\omega \quad (\text{II-38})$$

$$\omega = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \quad (\text{II-39})$$

Tableau II.1 : Dénombrement des paires dans une solution de substitution.

Type de paire	Nombre de paires	Energie/paire	Energie Totale
AB ou BA	ZP	ε_{AB}	ZP ε_{AB}
AA	$\frac{Z}{2} (N_A - P)$	ε_{AA}	$\frac{Z}{2} (N_A - P) \varepsilon_{AA}$
BB	$\frac{Z}{2} (N_B - P)$	ε_{BB}	$\frac{Z}{2} (N_B - P) \varepsilon_{BB}$
Total	$\frac{Z}{2} (N_A + N_B)$		$\frac{Z}{2} [N_A \varepsilon_{AA} + N_B \varepsilon_{BB}] + ZP\omega$

II.4.7.1. Modèle de paire de Bragg-Williams

Le modèle de Bragg-Williams [35BRA] satisfait les hypothèses suivantes :

- Le désordre structural est toujours extrême.
- L'énergie est la somme des énergies individuelles de paires de premiers voisins.
- L'énergie d'une paire AA, BB ou AB ne dépend que du type de cette liaison indépendamment de la concentration des constituants A et B, de la température ou de la pression.
- Il n'existe aucun autre terme d'entropie de mélange que l'entropie de configuration.

Avec ces hypothèses très simples, l'enthalpie de mélange de la solution s'écrit :

$$H_m = N_{AB}\omega = Nz x_A x_B \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (\text{II-40})$$

II.4.7.2. Modèle quasi-chimique de Guggenheim

Dans le modèle Bragg-Williams, la perte d'ordre S engendre la solution régulière idéalement désordonnée. Cela signifie que le nombre N_{AB} de liaisons mixtes n'est pas affecté dans la solution désordonnée par les interactions ω attractives ou répulsives qui s'exercent. Pourtant le bon sens physique imposerait les inégalités suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega < 0 (\text{solution attractive}) \rightarrow N_{AB} > N_{AB}^{id} \\ \omega > 0 (\text{solution réplusive}) \rightarrow N_{AB} < N_{AB}^{id} \end{array} \right. \quad (\text{II-41})$$

C'est le modèle quasi-chimique proposé par Guggenheim [52GUG] qui satisfait ces inégalités.

II.5. ETAT DE REFERENCE DES CORPS PURS

L'état de référence des corps purs c'est l'état structural déclaré des divers constituants purs du système. Ces états peuvent être les états réels stables des corps purs ou des états conventionnels fictifs même si les structures correspondantes n'existent pas pour ces corps purs.

A chaque états de référence d'un corps pur C_i correspond ses grandeurs thermodynamiques intégrales molaires : ${}^0 E_i(T, P)$, ${}^0 H_i(T, P)$, ${}^0 F_i(T, P)$, ${}^0 \mu_i(T, P)$, ${}^0 S_i(T, P)$.

Diverses associations scientifiques telles que CODATA ou SGTE (*Scientific Group Thermodata Europ*) travaillent en permanence à l'établissement des tables d'états de référence des corps purs et principalement ${}^0 H_i(T, P)$, ${}^0 S_i(T, P)$. SGTE est composé de 7 organismes européens qui se sont fixé pour objectif d'établir une compilation auto-cohérente faisant autorité comme base de données thermochimiques pour les matériaux minéraux et métalliques.

II.5.1. Capacité thermiques molaires des corps purs

La détermination des capacités thermiques molaires des corps purs ($C_p(T)$) est primordiale pour établir les enthalpies et les entropies de référence des corps purs. Les relations entre ses fonctions sont données par :

$${}^0 H(T) - {}^0 H(T_0) = \int_{T_0}^T C_p dT \quad (\text{II-42})$$

et

$${}^0 S(T) - {}^0 S(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{II-43})$$

Il n'existe pas d'échelle absolue d'enthalpie, c'est pourquoi les tables SGTE expriment la différence :

$${}^0 G(T) - {}^0 H_{SER}(T_0) = {}^0 \mu(T) - {}^0 H(T_0) \quad (\text{II-44})$$

où ${}^0H_{SER}(T_0)$ désigne l'enthalpie, à $T_0=298\text{ K}$, de la phase stable à cette température, appelée état de référence standard (*SER*).

Car pour un corps pur, l'enthalpie libre molaire s'identifie au potentiel chimique.

Le troisième principe de la thermodynamique apporte au contraire la possibilité d'établir une échelle absolue des entropies.

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{II-45})$$

Comme il est impossible expérimentalement d'atteindre le zéro absolu, on mesure S avec une erreur de justesse égale à :

$$\int_0^{T_{min}} \frac{C_p}{T} dT = C_p(T_{min}) \quad (\text{II-46})$$

où T_{min} est la plus basse température à laquelle on peut effectivement mesurer C_p . L'erreur de justesse sur S , liée à la non réalisation du zéro absolu est extrêmement petite, inférieur selon les cas 10^{-4} ou 10^{-5} J/mole. K dans l'échelle absolue de l'entropie.

La capacité thermique des solides à pression constante sera analysée en divers termes supposés indépendants les uns des autres. Une étude plus détaillée montre qu'il existe cependant certaines corrélations entre ces termes. On écrit en général :

$$C_p = C_{V, rés} + (C_p - C_v)_{dilatation} + C_e + C_M + \Delta C \quad (\text{II-47})$$

Dans cette relation les divers termes du second membre se rapportent aux phénomènes physiques suivants [88CEZ] :

- $C_{V, rés}$: représente la capacité thermique liée aux ondes de vibrations harmonique des atomes du réseau dans un réseau supposé isochoire (ces ondes sont appelées phonons).
- $(C_p - C_v)_{dilatation}$: est le terme correctif pour une transformation isobare.
- C_e : est la capacité d'agitation thermique des électrons libres dans un réseau à caractère métallique.
- C_M : est la capacité thermique magnétique lorsque certains électrons sont porteurs de spins non appariés.
- ΔC : désigne l'ensemble de termes correctifs qui peuvent apparaître soit à haute températures (anharmonicité des vibrations des atomes, formation de lacunes sur le réseau), soit à moyenne température (transition critique ordre/désordre), soit à basse température (effet nucléaire de Shottky).

II.5.2. Représentation des états de références SGTE

Pour représenter analytiquement la fonction C_p et pouvoir aussi bien la tabuler que l'introduire dans des programmes de calcul des diagrammes de phases, SGTE a choisi un formalisme tout à fait général utilisé dans tous les corps purs minéraux.

$${}^0C_p = -c - \sum_n n(n-1)d_n T^{n-1} \quad (\text{II-48})$$

où n est un entier algébrique sauf 1.

Par intégration des relations (II-42) et (II-43) il vient alors :

$${}^0S = -b - c - c \ln(T) - \sum_n n d_n T^{n-1} \quad (\text{II-49})$$

$${}^0H = a - cT - \sum_n (n-1) d_n T^n \quad (\text{II-50})$$

et

$${}^0\mu = {}^0G = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n \quad (\text{II-51})$$

La constante a est totalement arbitraire puisqu'il n'existe pas d'échelle absolue d'enthalpie, à l'inverse, la constante b sera tabulé d'après les valeurs expérimentales de l'entropie. Pour s'affranchir de la constante a , SGTE a choisi de tabuler $({}^0H - H_{SER})$ et $({}^0G - H_{SER})$ plutôt que 0H et 0G .

H_{SER} et par convention, l'enthalpie à 298.15 K de l'état stable du corps pur à cette température (*Standard Element Reference*)

Le choix judicieux de valeurs de n repose sur les impératifs suivants :

- Limiter autant que possible le nombre de coefficients à ajuster.
- Rendre compte, avec une erreur d'ajustage inférieur à l'erreur expérimentale, de toute l'information expérimentale dont on dispose sur 0C_p , 0H et 0S dans tout l'intervalle de températures. Dans la plus part des cas, n est égale à 2, 3 et -1 .

Plus récemment on a tenté de représenter le solide et le liquide au voisinage du point de fusion, dans leurs états métastables, et pour cela, SGTE a rajouté un terme en T^7 dans l'expression relative aux liquides surfondus, (en dessous du point de fusion), et un terme en T^9 dans l'expression relative aux solides métastables, au dessus du point de fusion.

Pour tenir en compte de la variable pression qui influence aussi le potentiel chimique d'un états de référence, un terme de pression est ajouté à la fonction G^* . De la même façon un terme magnétique est ajouté pour les corps magnétiques.

$${}^0\mu(T, P) - H_{SER}(T_0) = [{}^0G(T) - H_{SER}] + {}^0G_{pres}(T, P) + {}^0G_{mag}(T) \quad (\text{II-52})$$

L'équation de Murnaghan [44MUR], [85FER] utilisé pour ${}^0G_{pres}$ possède un maximum de 9 coefficients numériques ajustés appelés $a_0, a_1, a_2, a_3, k_0, k_1, k_2, n$ et A . Dans la plus part des cas on néglige les termes en a_3 et en k_2 .

$$G^*_{pres} = A \frac{\exp\left(a_0T + \frac{1}{2}a_1T^2 + \frac{1}{3}a_2T^3 + a_3T^{-1}\right)}{(k_0 + k_1T + k_2T^2)^{n-1}} \left[(1 + nP(k_0 + k_1T + k_2T^2))^{1/n} - 1 \right] \quad (\text{II-53})$$

Le calcul de ${}^0G_{mag}$ appuie sur l'expression quantique de l'entropie magnétique qui s'exprime simplement en fonction du moment magnétique moyen par atome B_0 :

$${}^0G_{mag} = RT \ln(B_0 + 1) g(\tau) \quad (\text{II-54})$$

avec $\tau = \frac{T}{T_C}$ est la température normalisée par la température de Curie ou de Néel (selon le cas) et $g(\tau)$ est une fonction universelle qui ne dépend que de la structure de la phase considérée.

Le tableau II.2 et la figure II.5 son des exemples représentatifs des tables *SGTE* de l'aluminium.

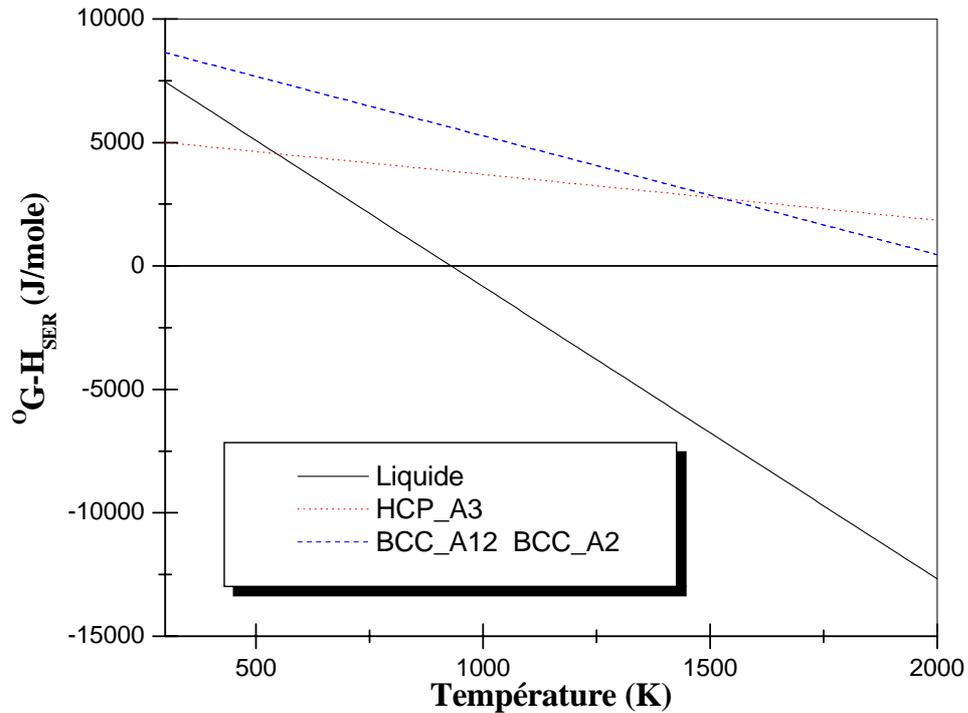


Figure II. 5: Enthalpie libre de l'aluminium pur par référence à FCC_A1.

Tableau II.2: Exemple des tableaux SGTE des phases de l'aluminium [91DIN].

<i>Phase</i>	T_{min}	T_{max}	${}^0G-H_{SER}$
FCC_A1	298.15	700	$-7976.15+137.071542T-24.3671976T\ln(T)-1.884662E-3T^2$ $-0.877664E-6T^3+74092T^{-1}$
	700	933.6	$-11276.24+223.02695T-38.5844296T\ln(T)+18.5319E-3T^2$ $-5.764227E-6T^3+74092T^{-1}$
	933.6	2900	$-11277.6833+188.661987T-31.748192T\ln(T)-1.234E28T^{-9}$
Liquide	298.15	700	$3029.403+125.230669T-24.367197T\ln(T)-1.884662E-3T^2$ $-0.877664E-6T^3+74092T^{-1}+7.940E-20T^7$
	700	933.6	$-270.686+211.186077-38.5844296T\ln(T)+18.5319E-3T^2$ $-5.764227E-6T^3+74092T^{-1}+7.940E-20T^7$
	933.6	2900	$-795.709+177.409973T-31.748192T\ln(T)$
HCP_A3	298.15	700	$-2416.55+135.216542T-24.3671976T\ln(T)-1.884662E-3T^2$ $-0.877664E-6T^3+74092T^{-1}$
	700	933.6	$-5716.64+221.17195T-38.5844296T\ln(T)+18.5319E-3T^2$ $-5.764227E-6T^3+74092T^{-1}$
	933.6	2900	$-5718.083+186.806987T-31.748192T\ln(T)-1.234E28T^{-9}$
BCC_A12	298.15	700	$2107.25+132.258542T-24.3671976T\ln(T)-1.884662E-3T^2$ $-0.877664E-6T^3+74092T^{-1}$
	700	933.6	$-1192.84+218.21395T-38.5844296T\ln(T)+18.5319E-3T^2$ $-5.764227E-6T^3+74092T^{-1}$
	933.6	2900	$-1194.283+132.258542T-31.748192T\ln(T)-1.234E28T^{-9}$
BCC_A2	298.15	700	$2106.85+132.258542T-24.3671976T\ln(T)-1.884662E-3T^2$ $-0.877664E-6T^3+74092T^{-1}$
	700	933.6	$-1193.24+218.21395T-38.5844296T\ln(T)+18.5319E-3T^2$ $-5.764227E-6T^3+74092T^{-1}$
	933.6	2900	$-1194.683+183848987T-31.748192T\ln(T)-1.234E28T^{-9}$

II-6. GENERALITES SUR L'INTERPOLATION POLYNOMIALE

Soit une fonction $Y=f(x)$ connue en un nombre fini d'abscisses $x=x_i$ avec $i=0,1,\dots,n$, on désire connaître Y pour x différent de x_i . Si $x \in [x_0, x_n]$, on dit qu'on doit effectuer une interpolation. Par contre si $x \notin [x_0, x_n]$ on parlera alors d'une extrapolation.

Dans la pratique les techniques les plus courantes pour effectuer une interpolation consistent à choisir une fonction $P(x)$ approchant au mieux $f(x)$. La théorie nous apprend que cette fonction existe et se présente sous la forme:

$$P(x) = \sum_{i=0}^n a_i U_i(x) \quad [79DEM] \quad (II-55)$$

Le choix de $U_i(x)$ et la détermination des coefficients a_i peuvent être abordés de deux façons:

- Soit chercher une fonction $P(x)$ qui passe par tous les points d'abscisses x_i , $i=0,1,\dots,n$.
- Soit chercher $U(x)$ et a_i tel que la courbe $P(x)$ soit la plus proche de celle de $f(x)$.

Ici le critère qui guide ce choix est celui des moindres carrés.

Une fois le choix de la fonction de $P(x)$ est adopté, on convient qu'ultérieurement il sera pratiqué sur elle diverses opérations dont les principales sont la dérivation et l'intégration numérique. Par conséquent il est évident que dans un but de simplicité voire même d'efficacité numérique que ce choix de $P(x)$ doit faciliter toutes ces opérations. On y arrive plus facilement dans le cas général, en adoptant pour $P(x)$ des polynômes algébriques. Pour calculer les coefficients a_i de l'équation (II-55) il suffit de résoudre le système:

$$\sum_{i=0}^n a_i U_i(x_j) = f(x_j) \quad (II-56)$$

II.7. MODELE POLYNOMIALE DE LEGENDRE

II.7.1. Généralités sur les polynômes orthogonaux

Soit $U_n(x)$ un polynôme de degré n , et $p(x)$ une fonction numérique continue positive sur un intervalle $[a, b]$ qu'on appellera fonction de poids.

Par définition un ensemble de polynômes $\{U_j(x)\}$ est orthogonal sur l'intervalle $[a, b]$ et par rapport à la fonction de poids $p(x)$ lorsque:

$$\int_a^b U_i(x) U_j(x) p(x) dx = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ c_i^2 & \text{si } i = j \end{cases} \quad (II-57)$$

Si $c_i^2 = 1$, la suite est orthonormée.

La formule générale de récurrence s'écrit sous la forme:

$$U_{n+1} - (A_n x + B_n) U_n + C_n U_{n-1} = 0 \quad (\text{II-58})$$

A_n , B_n et C_n sont des paramètres qui dépendent de l'ordre du polynôme n .

Les principaux polynômes orthogonaux classiques sont les polynômes de Jacobie, Tchebycheff, Legendre, Gegenbauer, Laguerre, et Hermite...etc.

II.7.2. Polynôme de Legendre

Parmi tous les polynômes orthogonaux, les polynômes de Legendre apparaissent les plus fiables pour développer l'enthalpie libre d'excès. Ceci revient aux propriétés des ces polynômes: fonction poids unitaire, et intervalle de définition $[-1, 1]$ qui n'est d'autre que le domaine de variation de la composition $[0, 1]$ dans un diagramme de phases en faisant le changement de variable $y = 2x - 1$.

La formule de récurrence des polynômes de Legendre s'écrit :

$$\begin{cases} L_n(x) = \frac{(2n-1)(2x-1)L_{n-1}(x) - (n-1)L_{n-2}(x)}{n} \\ L_0(x) = 1 \quad \text{et} \quad L_1(x) = 2x - 1 \end{cases} \quad (\text{II-59})$$

$L_n(x)$ est le polynôme de Legendre d'ordre n , et x la fraction atomique du constituant B .

II.7.3. Expression de l'enthalpie libre d'excès

La relation de l'enthalpie libre d'excès développée sur la base orthogonale de Legendre s'écrit:

$$G^{exc}(x,T) = f(x) \sum_{i=0}^n A_i(T) L_i(x) \quad (\text{II-60})$$

$A_i(T)$: sont des fonctions de la température.

$f(x)$: est une fonction de la fraction atomique du second constituant.

Pour donner plus de sens physique au formalisme on prend $G^{ex}(0, T) = G^{ex}(1, T) = 0$, et pour joindre le modèle des solutions régulières de Hildbrand, comme il est souhaitable que G^{ex} satisfasse à la loi de Raoult en solution dilué, pour toutes ces raisons $f(x)$ s'écrit sous la forme: $f(x) = x(1-x)$

D'après la relation de Gibbs-Helmholtz, l'enthalpie libre d'excès est la combinaison à toute température d'un terme enthalpique et d'un terme entropique ($G=H-TS$). L'évolution avec la température de ces deux derniers se traduit par l'existence d'une chaleur spécifique d'excès. H^{exc} et S^{exc} s'écrivent donc à l'aide des intégrations de Helmholtz:

$$H^{exc} = \int_{T_0}^T C_p^{exc}(T) dT \quad (II-61)$$

$$S^{exc} = \int_{T_0}^T \frac{C_p^{exc}(T)}{T} dT \quad (II-62)$$

Où $C_p^{exc}(T)$ est la chaleur spécifique d'excès. Elle prend généralement une forme pseudo-polynomiale [64KUB]:

$$C_p^{exc}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^{1/2} \quad (II-63)$$

Si on ne connaît rien de la chaleur spécifique des phases du système, on peut admettre que $C_p^{exc}(T)$ est nul sans affecter de manière trop importante la plupart des calculs d'enthalpie et d'entropie (règle de Koop-Neumann), donc H et S sont indépendantes de la température. Les coefficients $A_i(T)$ s'écrivent alors sous la forme:

$$A_i(T) = a_i + b_i T \quad (II-64)$$

Où a_i et b_i sont des constantes.

La relation (II-60) prend la forme :

$$G^{exc} = x(1-x) \sum_{i=0}^n (a_i + b_i T) L_i(x) \quad (II-65)$$

L'enthalpie libre d'une phase φ s'écrit alors :

$$G^\varphi(x,T) = (1-x)^0 G_A^\varphi + x^0 G_B^\varphi + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + x(1-x) \sum_{i=0}^{n^\varphi} (a_i + b_i T) L_i(x) \quad (II-66)$$

II.8. MODELE POLYNOMIALE DE REDLICH-KISTER

En 1948, Redlich et Kister [48RED] ont introduit les développements polynomiaux sur la base des puissances croissantes de $(x_A - x_B) = (1-2x)$. L'enthalpie libre d'excès s'écrit :

$$G^{exc} = x(1-x) [a_0 + a_1(1-2x)^1 + a_2(1-2x)^2 + \dots + a_n(1-2x)^n] \quad (II-67)$$

Cette base n'est pas formée de vecteurs orthogonaux et l'intérêt mathématique de ce changement de variable n'est pas établi.

Pourtant, ce mode de développement a été adopté dans un bon nombre de logiciels de calcul de diagramme de phases. Le succès de la méthode peut s'expliquer par deux raisons totalement indépendantes :

- Lorsque l'on dispose de peu d'informations expérimentales, on se limite à l'emploi de la solution subrégulière, celle qui peut s'écrire dans les 3 formalismes :

$$G^{exc}(x) = x(1-x)(A_0 + A_1 x) = x(1-x)[a_0 + a_1(1-2x)] = x(1-x)[a'_0 + a'_1 L_1(x)] \quad (\text{II-68})$$

on identifie successivement dans (II-68) les solutions de Margules, Redlich-Kister et Legendre au premier degré de développement. Or, il se trouve que précisément, $L_1(x) = 1 - 2x$. Au premier degré de développement, les représentations de Legendre et Redlich-Kister sont identiques et la base à deux vecteurs de Redlich-Kister est orthogonale. C'est peut être l'une des raisons du progrès reconnu lorsque l'on passe du modèle de Margules à celui de Redlich-Kister. Toutefois, cet avantage retombe dès l'introduction de troisième vecteur de la base.

- Une raison plus objective est la facilité d'extension de la représentation de Redlich-Kister aux solutions ternaires.

II.9. COMPARAISON DES FONCTIONS POLYNOMIALES BINAIRES DE LEGENDRE ET DE REDLICH – KISTER.

Il n'y a aucun avantage objectif à privilégier l'un ou l'autre de ces deux développements polynomiaux car chacun d'entre eux peut se transformer bi-univoquement dans l'autre types au même degré n . En conséquence, on n'engendre pas, par le changement de type de la suite polynomiale choisie, des possibilités nouvelles de représentation.

Mais dans la facilité d'emploi en vue du lissage d'un ensemble discret de valeurs expérimentales, la suite orthogonale des polynômes de Legendre offre des possibilités d'appréciation du bon choix de degré n . Augmenter le degré n , c'est augmenter le nombre de coefficients à ajuster. Diminuer le degré n , c'est s'interdire certaines souplesses sur la trace du graphe. Il est donc judicieux de choisir un degré bien adapté aux nombres d'informations expérimentales et à leur erreur de justesse.

Avec les polynômes de Legendre, tant que l'on ne dépasse pas le degré n optimal, les coefficients a_i restent stables lorsque n varie d'une unité. Si le degré n est bien adapté à la série d'informations expérimentales, les coefficients a_{2n+1} et a_{2n} en décroissant dans

chacune des suites impaire et paire. De tels critères ne peuvent évidemment pas être utilisés en pratique avec le modèle de Redlich-Kister.

D'autre part les polynômes de Legendre ne peuvent pas être utilisés dans le calcul des systèmes ternaires, au contraire du modèle de Redlich-Kister qui s'adapte facilement.

II.10. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'ENTHALPIE ET L'ENTROPIE D'EXCES

Dans tout les modèles décrits auparavant l'enthalpie et l'entropie de mélange d'excès sont considérées indépendants de la température, mais afin d'étudier l'influence de la température sur l'enthalpie et l'entropie ainsi que la calcul des diagrammes de phases nous avons ajouté un troisième paramètre dans l'enthalpie libre d'excès et elle peut être exprimée par l'équation suivante:

$$G^{exc} = x(1-x) \sum_{i=0}^n [A_i + B_i T + C_i T \ln(T)] P_i(x) \quad (\text{II-68})$$

$P_i(x)=L_i(x)$ dans le modèle de Legendre ou $(1-2x)^i$ dans le modèle de Redlich-Kister.

L'enthalpie et l'entropie de mélange d'excès s'écrivent:

$$H^{exc} = \frac{\partial(\frac{G^{exc}}{T})}{\partial(\frac{1}{T})} = x(1-x) \sum_{i=0}^n (A_i - C_i T) P_i(x) \quad (\text{II-69})$$

$$S^{exc} = -\frac{\partial G^{exc}}{\partial T} = -x(1-x) \sum_{i=0}^n [B_i + C_i (1 + \ln(T))] P_i(x) \quad (\text{II-70})$$

II.11. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS

Les coefficients des fonctions de l'enthalpie libre sont déterminés à partir des données expérimentales pour chaque système. Afin d'obtenir un ensemble optimisé de coefficients, il est souhaitable de tenir compte de tous les types de données expérimentales (diagramme de phase, données thermochimiques : enthalpie, entropie, enthalpie libre...etc). Les coefficients peuvent être déterminés à partir des données expérimentales par la méthode des moindres carrées [99DJA].

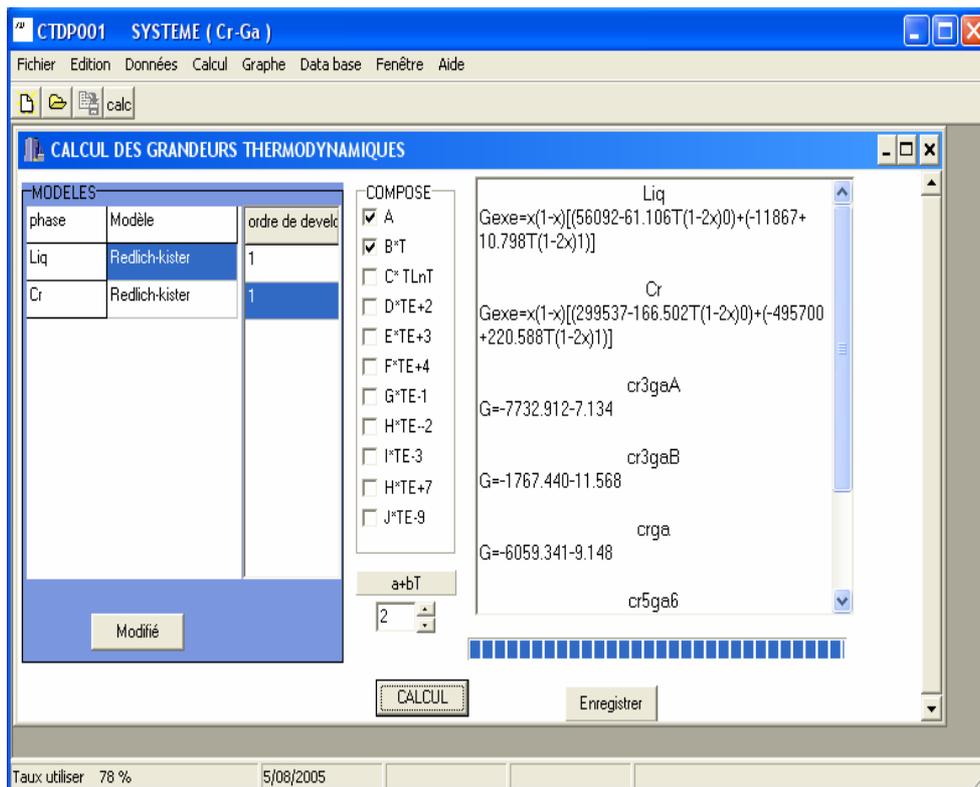
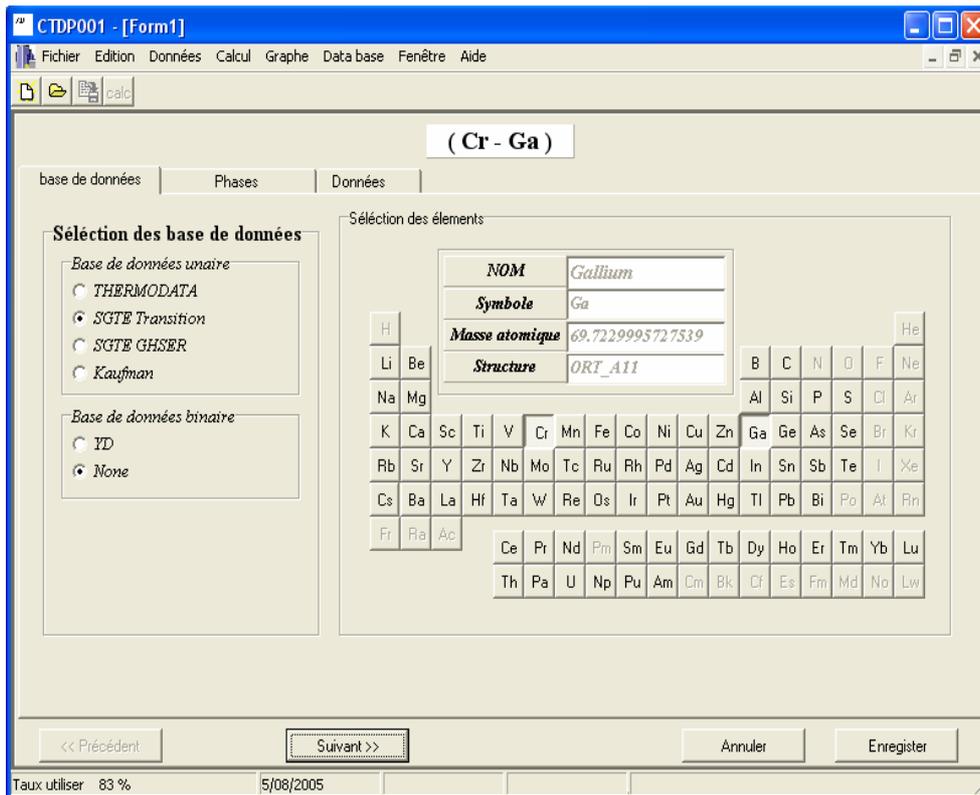
II.12. STRUCTURE DU PROGRAMME

Le programme que nous avons élaboré est une nouvelle version sous Windows du programme BATNABIN [99DJA]. Ce nouveau programme possède une interface graphique qui facilite son utilisation, il permet le calcul des fonctions thermodynamiques des phases existantes dans le système et la restitution du diagramme de phases en utilisant différents modèles thermodynamiques (Fig II.6).

Après l'introduction des informations expérimentales relatives au système, décrites dans le paragraphe précédent, celles-ci seront traduites en équations linéaires par rapport aux coefficients ajustables A_i et B_i . 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 de calculer les 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.



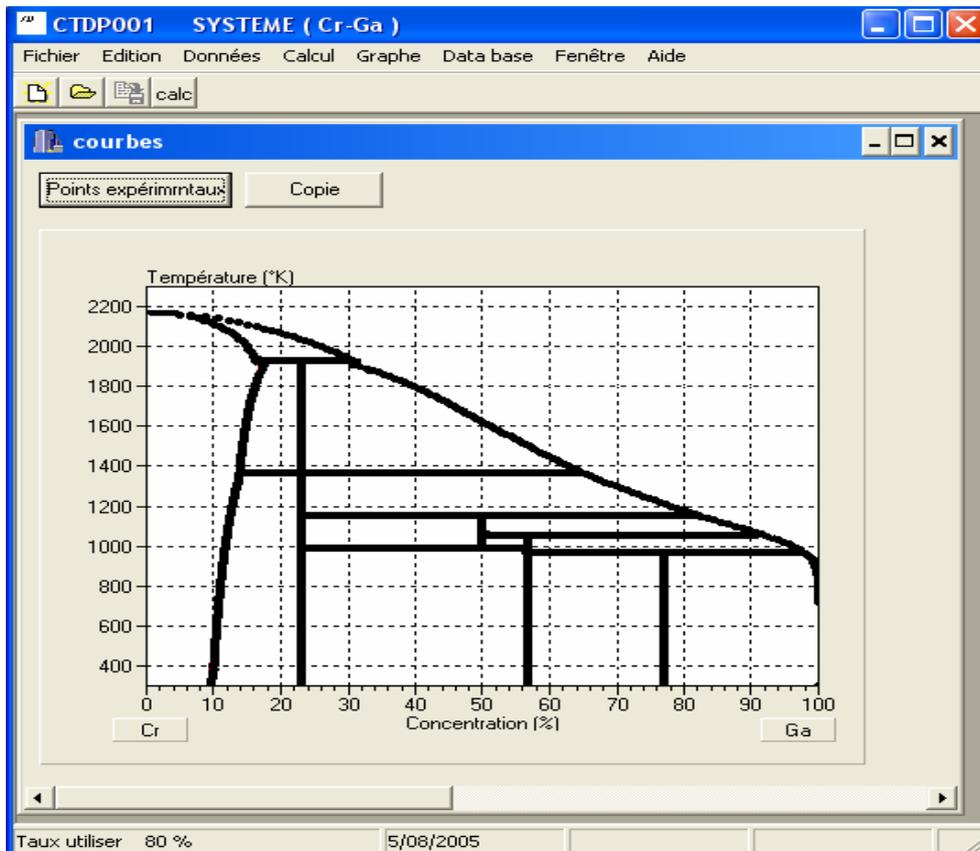
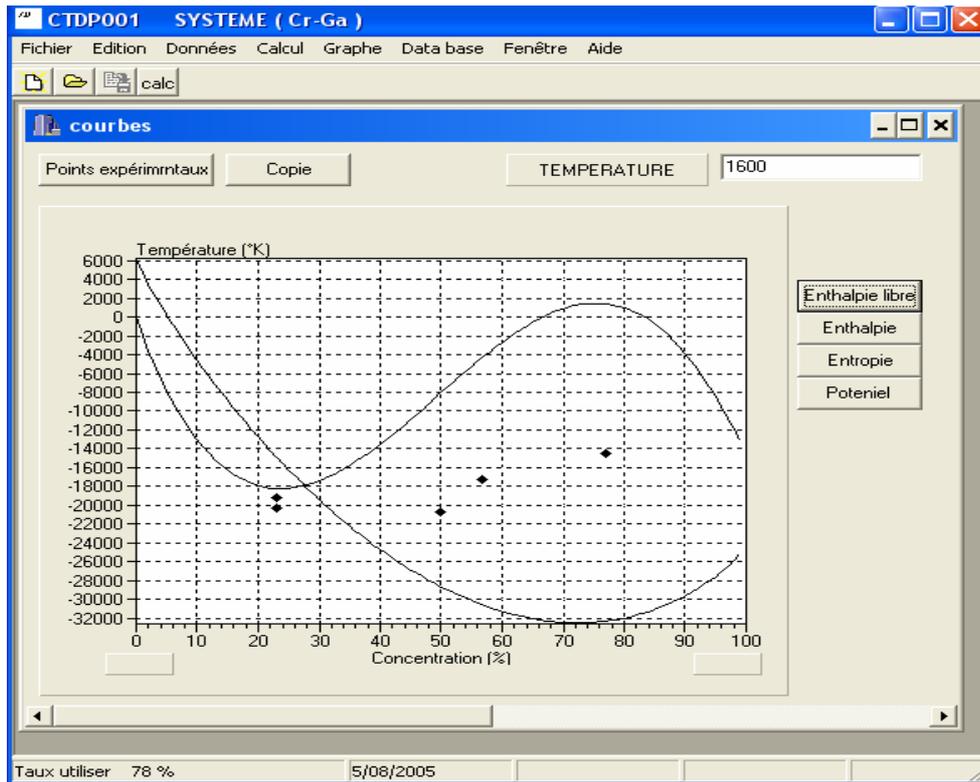


Figure II.6 : Interface du programme.

CHAPITRE III

***APPLICATION A L'OPTIMISATION DE
DIAGRAMMES DE PHASES
BINAIRES***

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre une série de systèmes binaires seront étudiés. L'optimisation du système (Cr-Ga) est renforcée par des résultats expérimentaux que nous avons obtenus au laboratoire de chimie du solide minérale de l'université de NANCY I (France). Nous avons étudié également quelques systèmes binaires à base de gallium et de calcium. Enfin les résultats de calcul relatifs aux alliages binaires semiconducteurs des groupes III-V sont exposés à la fin de ce chapitre.

Les enthalpies libres de référence des éléments purs des systèmes étudiés extraites des tables de Dinsdale [91DIN] sont données en annexe.

III.2. ETUDE DU SYSTEME (Cr-Ga)

Le diagramme de phase (Cr-Ga) a été établi par Bornand et Feschotte [72BOR], par plusieurs techniques: analyse thermique simple et différentielle, diffraction des rayons X, microstructure, microsonde de Castaing, dilatométrie et microdureté. Le diagramme présente quatre composés intermétalliques : Cr_3Ga , CrGa , Cr_5Ga_6 et CrGa_4 . Tous ces composés disparaissent par décomposition péritectique (Fig. III.1). Le composé CrGa n'est stable qu'entre 760°C et 880°C .

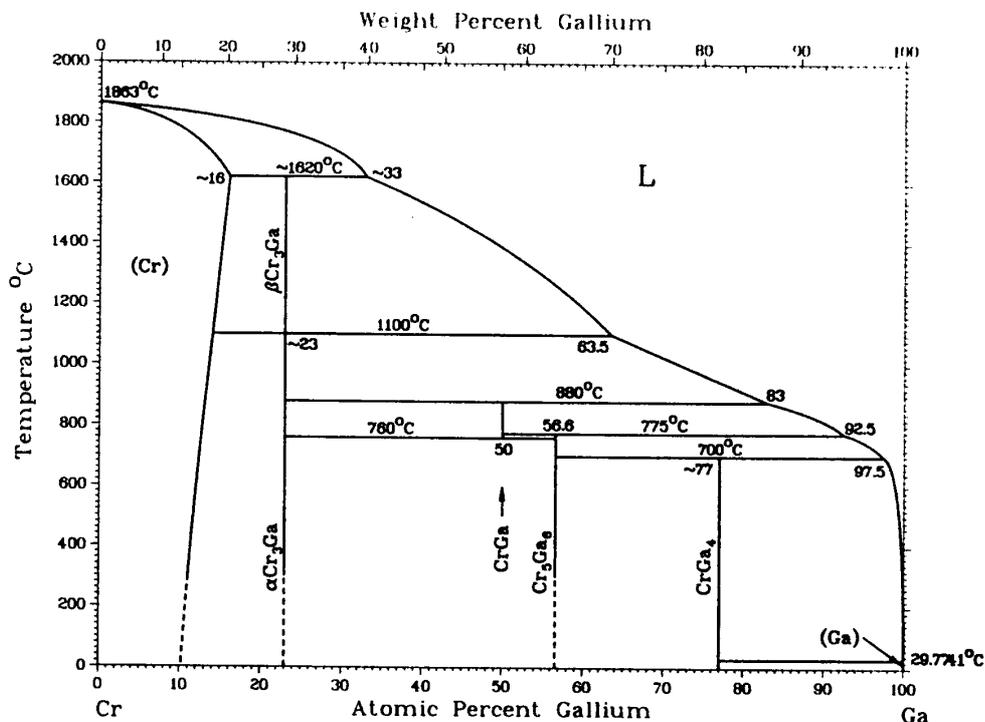


Figure III.1 : Diagramme de phases expérimental du système (Cr-Ga) [72BOR].

L'étude cristallographique du composé Cr_3Ga présentant une transformation allotropique à 1100 °C a été menée par Wood et al. [58WOO], et celle de CrGa et CrGa_4 par Schubert et Meissner [65MEI], [64SCH]. Quant au composé Cr_5Ga_6 sa structure cristallographique n'a été déterminée qu'en 1975 en lui attribuant la formule Cr_3Ga_4 [75PHI]. Les enthalpies des trois composés stables à basses températures ont été alors déduites [81GON]. Aucune détermination calorimétrique des grandeurs thermodynamiques de ce système n'a été jusqu'ici publiée.

Ce système a été précédemment calculé par Grobner et al. [99GRO], le diagramme de phase calculé (Fig. III.2) est remarquablement différent de celui de Bornand et Feschotte [72BOR] dans la région riche en chrome, la transformation allotropique du composé Cr_3Ga n'apparaît pas dans ce diagramme. De plus la courbe de liquidus n'est pas complètement en accord avec la courbe expérimentale.

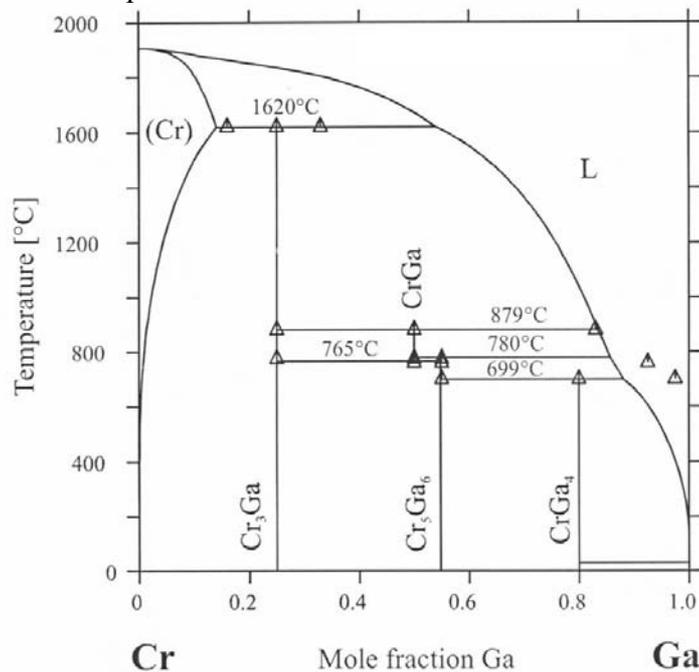


Figure III.2 : Diagramme de phases calculé par Grobner et al. [99GRO].

III.2.1. Méthodes calorimétriques

III.2.1.1. Méthode de réaction directe avec formation de la phase Cr_3Ga

Nous l'avons menée sur le calorimètre hautes températures. Cette méthode a été déjà décrite [83GAC]; nous rappelons ici son principe. En boîte à gants le mélange en proportion convenable de poudre de Cr et Ga est homogénéisé et comprimé à l'aide d'une presse mécanique à température ambiante. Les comprimés pesés seront placés avec des petits morceaux d'alumine dans les différents compartiments d'un distributeur

d'échantillons afin de les acheminer sous argon au calorimètre. La poudre de gallium utilisée est obtenue à partir d'un lingot massif (Johnson Matthey 99.997 %) broyé sous azote liquide [89BELG], [93HAN]. Le calorimètre est porté avec le creuset laboratoire vide à 1050 °C ; température légèrement inférieure au palier de transformation allotropique de Cr₃Ga. L'étalonnage du calorimètre est effectué par chute des petits morceaux d'alumine dans le creuset laboratoire. Les enthalpies d'échauffement de Al₂O₃ sont extraites des tables [77BAR]. Les résultats de l'étalonnage sont portés sur le tableau III.1.

Les échantillons sont projetés tour à tour dans le creuset laboratoire. L'élévation de la température dans l'échantillon provoque une réaction d'alliage entre les deux composants du comprimé, qui se traduit par un pic calorimétrique. Sa surface représente l'enthalpie d'échauffement du chrome et du gallium de la température ambiante à la température de manipulation et l'enthalpie de formation du composé Cr₃Ga. Cette dernière est obtenue par soustraction des termes d'échauffement des métaux purs. Les résultats de cette expérience sont rassemblés sur le tableau III.1. La formation de la phase Cr₃Ga est confirmée par rayon X en fin de manipulation (tableau III.2). Une expérience à 1150 °C nous a permis la détermination de l'enthalpie de formation de Cr₃Ga stable entre 1100 °C et 1860 °C. Le pic calorimétrique obtenu dans cette expérience représente l'enthalpie d'échauffement et l'enthalpie de transition $\alpha\text{Cr}_3\text{Ga} \rightarrow \beta\text{Cr}_3\text{Ga}$. L'enthalpie de formation du composé $\beta\text{Cr}_3\text{Ga}$ est obtenue par soustraction des termes d'échauffement et addition l'enthalpie de formation du composé $\alpha\text{Cr}_3\text{Ga}$ (tableau III.3).

III.2.1.2. Méthode de précipitation progressive du composé CrGa₄

Elle a été menée sur un calorimètre SETARAM (800 °C) de type Calvet à 918 K. Le creuset laboratoire contient un bain de gallium de 132.15 mg. Des échantillons de gallium pur solide de quelques milligrammes sont introduits par chute un à un dans le bain afin d'étalonner le calorimètre (tableau III.4). La poudre du chrome est agglomérée en boîte à gants sous atmosphère d'argon à l'aide de la presse à main. L'agglomérat est ensuite découpé en plusieurs morceaux qui seront ajoutés un à un au bain de gallium dont la masse totale est un gramme à la fin d'étalonnage. L'enthalpie intégrale de formation des alliages (Cr-Ga) à 918 K est obtenue en cumulant les effets thermiques successifs et en les ramenant à une mole d'atomes (tableau III.5). Au voisinage de 12 % (at. Cr) les réactions deviennent très lentes sinon impossibles. A ce stade la manipulation est interrompue et l'enthalpie de formation de CrGa₄ peut néanmoins être déterminée.

Tableau III.1 : Résultats d'étalonnage du calorimètre avec l'alumine α et de mesure de l'enthalpie de formation de Cr_3Ga à 1323 K
(Etats de référence : Gallium et Chrome solide)

a) Etalonnage:

Enthalpie d'échauffement de Al_2O_3 de 298 K à 1323 K = 11939 J/mole				
N°	M(g)	S (U.A)	Q (U.A/J)	Q_{moy} (U.A/J)
1	0.0464	-0.109625	$-2.018543 \cdot 10^{-3}$	$1.989231 \cdot 10^{-3}$
2	0.0293	-0.064855	$-1.891133 \cdot 10^{-3}$	
3	0.0286	-0.068892	$-2.058018 \cdot 10^{-3}$	

b) Mesure :

Enthalpie d'échauffement du fritté Cr_2Ga de 298 K à 1323 K = 31390 J/mole				
N°	M(g)	S (U.A)	$\Delta_f \text{H}(1/4 \text{Cr}_3\text{Ga})$ J/mole	$[\Delta_f \text{H}(1/4 \text{Cr}_3\text{Ga})]_{\text{moy}}$ J/mole
1	0.0480	-0.036262	-8560	-8100
2	0.0482	-0.037778	-7760	
3	0.0411	-0.031902	-7970	

Tableau III.2 : Analyse par diffraction X de Cr_3Ga formé au calorimètre H.T à 1323 K et 1423 K

Raies observées				Cr_3Ga cubique $a= 4.645 \text{ \AA}$ [58W00]		
D (mm)	θ (degrès)	d_{hkl} (\AA)	I/I₀	d_{hkl} (\AA)	I/I₀	(hkl)
36.50	13.68	3.256	05	3.256	07	(110)
52.00	19.50	2.306	60	2.312	24	(200)
56.50	21.19	2.130	05			
57.25	21.47	2.104	05			
58.50	21.94	2.061	80	2.07	60	(210)
64.25	24.09	1.886	100	1.89	67	(211)
				1.637	01	(220)
				1.466	01	(310)
				1.339	07	(222)
98.25	36.84	1.284	20	1.286	27	(320)
102.50	38.44	1.238	40	1.241	100	(321)

Tableau III.3 : Résultats d'étalonnage avec l'alumine α et de mesure de l'enthalpie de formation de Cr_3Ga à 1423 K
(Etats de référence : Gallium et Chrome solide)

a) Etalonnage:

Enthalpie d'échauffement de Al_2O_3 de 298 K à 1323 K = 11939 J/mole				
N°	M(g)	S (U.A)	Q (U.A/J)	Q_{moy} (U.A/J)
1	0.0243	-0.052374	$-1.659643 \cdot 10^{-3}$	$1.732507 \cdot 10^{-3}$
2	0.036	-0.084405	$-1.805380 \cdot 10^{-3}$	

b) Mesure :

Enthalpie d'échauffement du fritté Cr_2Ga de 298 K à 1323 K = 31390 J/mole					
N°	M(g)	S (U.A)	$\Delta_{\text{tran}}H(\text{Cr}_3\text{Ga}_{\alpha \rightarrow \beta})$ J/mole	$[\Delta_{\text{tran}}H(\text{Cr}_3\text{Ga}_{\alpha \rightarrow \beta})]_{\text{moy}}$ J/mole	$[\Delta_f H(1/4 \text{Cr}_3\text{Ga})]_{\text{moy}}$ J/mole
1	0.0529	-0.058603	+1180	+ 940	-7250
2	0.064	-0.070933	+1200		
3	0.0383	-0.041573	+450		

III.2.2. Résultats expérimentaux

L'enthalpie de formation des composé $\alpha\text{Cr}_3\text{Ga}$ et $\beta\text{Cr}_3\text{Ga}$ sont présenté dans les tableaux III.6 et III.7. Nous avons retenues les valeurs.

$$\Delta_f H \left(\frac{1}{4} \alpha \text{Cr}_3\text{Ga} \right) = (-8100 \pm 300) \text{ J/mole à } 1323 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{tran}} H (\alpha \text{Cr}_3\text{Ga} \rightarrow \beta \text{Cr}_3\text{Ga}) = (+940 \pm 400) \text{ J/mole,}$$

$$\Delta_f H \left(\frac{1}{4} \beta \text{Cr}_3\text{Ga} \right) = (-7250 \pm 400) \text{ J/mole à } 1423 \text{ K,}$$

états de référence : Cr solide et Ga solide.

Les clichés de l'analyse de diffraction aux rayons X à la température ambiante des produits formé à 1423 K et 1323 K révèlent toutes les raies intenses de Cr_3Ga en plus de deux raies de faibles intensités attribués au composé voisin Cr_3Ga_4 . Une analyse thermique

différentielle des même produits n'a manifesté ni de pics ni d'anomalies en dessous de 1100 °C ce qui confirme la pureté de la phase Cr₃Ga formée [05BEL].

L'enthalpie de formation de CrGa₄ est déterminée en extrapolant la partie rectiligne de $\Delta_F H$ jusqu'à $X_{Cr} = 0.20$ (Fig. III.3). Nous avons retenu la valeur :

$$\Delta_F H \left(\frac{1}{5} CrGa_4 \right) = (-14500 \pm 1000) \text{ J/mole à } 918 \text{ K}$$

par référence au chrome solide et gallium solide.

Cette expérience a déterminé un point du liquidus du diagramme (Cr-Ga) :

$$(X_{Cr} \%at, T \text{ K}) = (1, 918).$$

Sur la figure III.4 on a représenté l'enthalpie partielle du Cr.

Tableau III.4 : Etalonnage du calorimètre à 918 K par chute de gallium pris à 298 K.

Enthalpie d'échauffement de Ga de 298 K à 918 K = 22142 J/mole					
N°	M (mg)	S (U.A)	S/M (U.A/mg)	$\sum m$ (mg)	Coef. D'étalonnage (U.A/J)
Ga(1)	132.15				
Ga(2)	29.70	26908	905.99	132.15	2853
Ga(3)	31.25	27995	895.84	161.85	2821
Ga(4)	14.55	13801	948.52	193.10	2987
Ga(5)	51.05	47110	922.82	207.70	2906
Ga(6)	25.00	23064	922.56	283.70	2905
Ga(7)	36.65	33537	915.06	320.70	2881
Ga(8)	51.60	47884	927.98	371.95	2922
Ga(9)	25.85	23548	910.95	397.80	2868
Ga(10)	29.60	27181	918.28	427.40	2891
Ga(11)	572.6			1000.0	
			(S/M) _{moy} = 918.67		Coef. D'étal. Moy.= 2893 U.A

Tableau III.5 : Calorimétrie des alliages (Cr-Ga) à 918 K
(états de référence Cr solide et Ga liquide).

Enthalpie d'échauffement de Cr pur de 298 K à 918 K = 17298 J/mole								
N°	m _{Cr} (mg)	n _{Cr} (m.mol e)	S (U.A)	ΔH_{mes} (J)	ΔH_T (J)	ΔH_{Cr} (J)	$\Delta_f H$ (J)	X _{Cr} (%)
Cr(1)	06.10	0.1173	4727	01.634	-000.395	-3.369	-27	00.81
Cr(2)	05.50	0.1058	8696	03.006	+000.781	11.119	+54	01.53
Cr(3)	04.20	0.0808	2020	00.698	+000.082	-8.653	+06	02.07
Cr(4)	03.90	0.0750	-2584	-00.893	-002.108	-29.204	-143	02.57
Cr(5)	09.50	0.1827	-86889	-30.034	-035.302	-181.687	-2368	03.77
Cr(6)	06.10	0.1173	-45603	-15.763	-053.094	-151.681	-3534	04.52
Cr(7)	06.90	0.1327	-37958	-13.121	-068.510	-116.174	-4520	05.33
Cr(8)	07.00	0.1346	-38133	-13.181	-084.019	-115.227	-5495	06.19
Cr(9)	08.60	0.1654	-12906	-4.4610	-091.341	-44.267	-5910	07.10
Cr(10)	08.40	0.1615	-42584	-14.720	-108.855	-108.447	-6970	08.15
Cr(11)	07.90	0.1519	-41284	-14.270	-125.753	-111.244	-7975	09.04
Cr(12)	06.70	0.1288	-34652	-11.978	-139.960	-110.301	-8804	09.77
Cr(13)	06.80	0.1308	-28913	-09.994	-152.220	-93.700	-9497	10.53
Cr(14)	07.50	0.1442	-41231	-14.252	-168.967	-116.136	-10448	11.31
Cr(15)	05.20	0.1000	-2195	-00.759	-171.456	-24.888	-10537	11.85
Cr(16)	04.40	0.0846	-22302	-07.709	-180.629	-108.424	-11043	12.31
Cr(17)	06.10	0.1173	-11348	-03.923	-186.581	-50.743	-11330	12.93

M_{Cr} masse de chrome ajouté au bain, S : aire du signal calorimétrique, ΔH_{mes} : enthalpie mesurée (échauffement du chrome + réaction isotherme), ΔH_T : enthalpie isotherme de mélange, ΔH_{Cr} : enthalpie partielle du chrome, $\Delta_f H$: enthalpie de mélange de l'alliage (Cr-Ga).

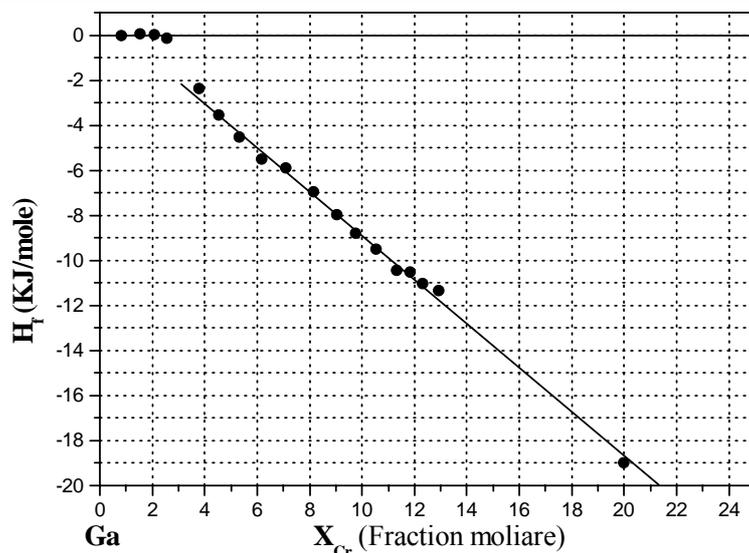


Figure III.3 : Enthalpie intégrale des alliages (Cr-Ga) à 918 K par référence au Cr solide et Ga liquide.

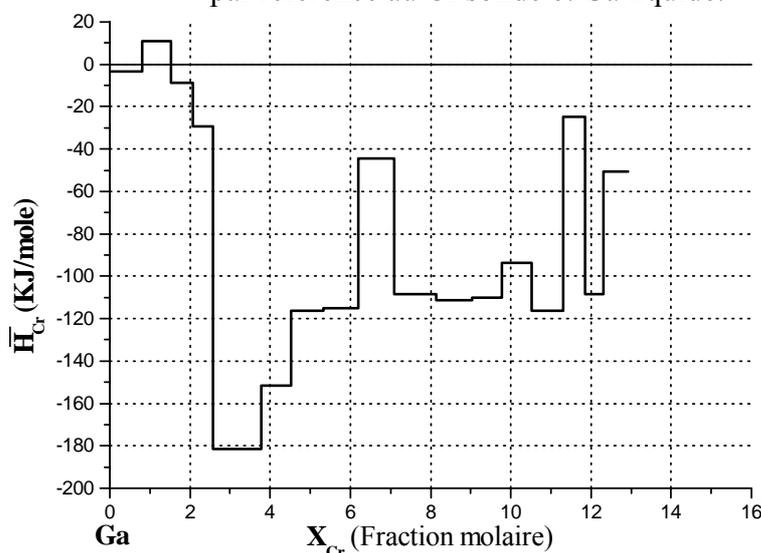


Figure III.4 : Enthalpie partielle du chrome.

III.2.3. Résultats de l'optimisation

Les fonctions thermodynamiques optimisées, à partir des mesures calorimétriques et les données expérimentales de la littérature, et en utilisant le modèle polynomiale de Redlich-Kister, sont présentées dans le tableau III.6. Le diagramme de phases calculé et comparé avec les données expérimentales est présenté sur la figure III.5. Les enthalpies de formations des composés αCr_3Ga , $\alpha\beta Cr_3Ga$ et Cr_4Ga ont été calculées en utilisant nos résultats expérimentaux, tandis que pour le composé Cr_5Ga_6 nous avons utilisés les données existantes dans la littérature. Les enthalpies de formations calculées de ces composés sont comparées avec les résultats expérimentaux dans le tableau III.7 et la figure III.6

Tableau III.6 : paramètres thermodynamique du système (Cr-Ga).

Phase	Parameters
Liquid	$L_0^{liquid} = 15455 - 26.236 T$
	$L_1^{liquid} = -32171 + 22.188 T$
BCC (Cr)	$L_0^{Bcc} = -1338 - 5.207 T$
	$L_1^{Bcc} = -63722 + 13.826 T$
α Cr ₃ Ga	$G^{\alpha Cr_3 Ga} = -8242 - 5.444 T + 0.77 {}^0G_{Cr}^{BCC} + 0.23 {}^0G_{Ga}^{ORT}$
β Cr ₃ Ga	$G^{\beta Cr_3 Ga} = -6981 - 6.362 T + 0.77 {}^0G_{Cr}^{BCC} + 0.23 {}^0G_{Ga}^{ORT}$
CrGa	$G^{CrGa} = -6059 - 8.378 T + 0.5 {}^0G_{Cr}^{BCC} + 0.5 {}^0G_{Ga}^{ORT}$
Cr ₅ Ga ₆	$G^{Cr_5 Ga_6} = -12314 - 2.370T + 0.433 {}^0G_{Cr}^{BCC} + 0.567 {}^0G_{Ga}^{ORT}$
CrGa ₄	$G^{CrGa_4} = -13298 - 0.435 T + 0.23 {}^0G_{Cr}^{BCC} + 0.77 {}^0G_{Ga}^{ORT}$

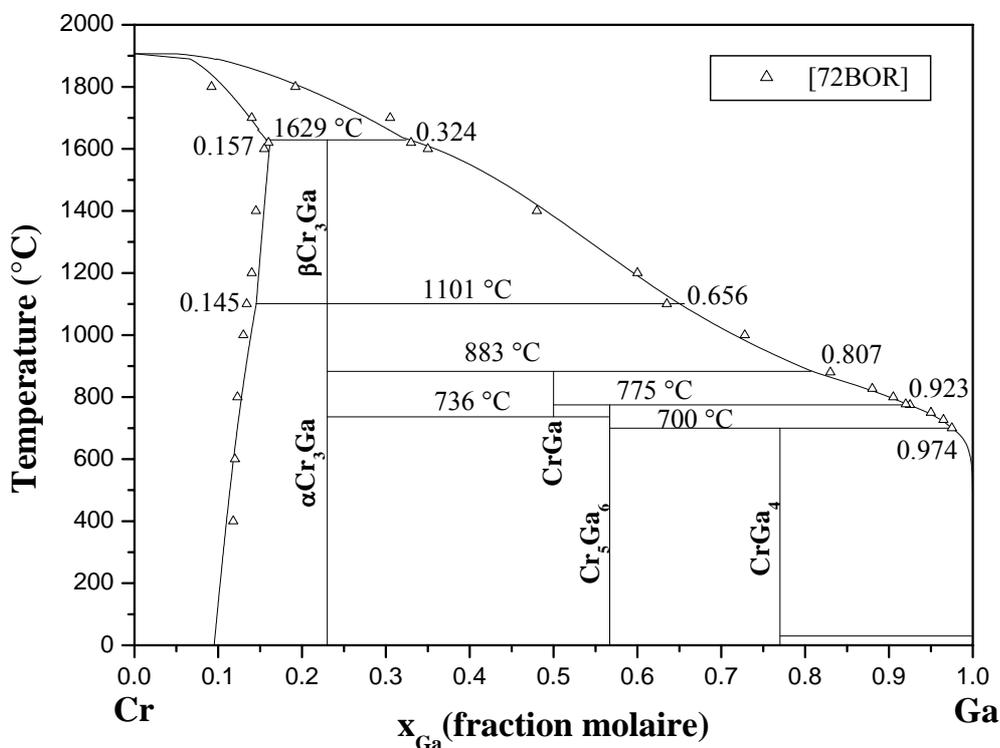


Figure III.5 : Diagramme de phases calculé du système (Cr-Ga) comparé au résultats expérimentaux [72BOR].

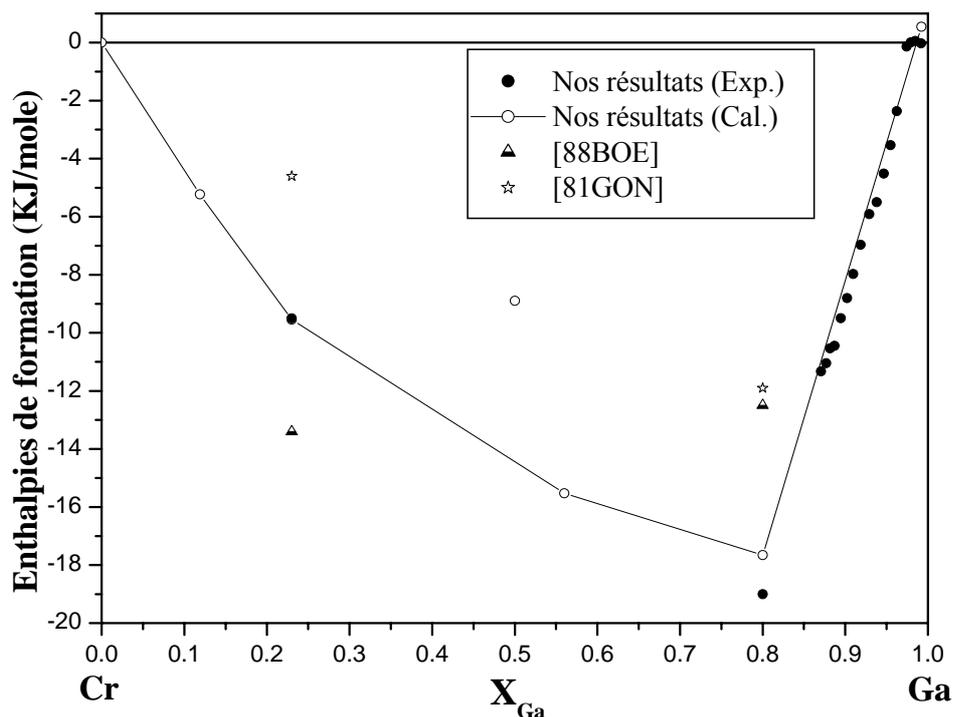


Figure III.6 : Enthalpies de formation des composés définis par référence au Cr solide et Ga liquide.

Tableau III.7 : Enthalpies de formation par référence au Cr solide et Ga solide.

composé	Méthode	$\Delta_f H$ (KJ/mol)	$\Delta_f S$ (J/mol.K)	Référence
$Cr_3Ga (\alpha)$	E.M.F	-3.3	2.7	[81GON]
	Calcul	-9.75	1.884	[99GRO]
	Modèle semi empirique	-12		[88BOE]
	réaction directe	-8.1 ± 0.3		Notre résultat
	Calcul	-8.24	5.444	Notre résultat
$Cr_3Ga (\beta)$	réaction directe	-7.25 ± 0.7		Notre résultat
	Calcul	-6.98	6.362	Notre résultat
CrGa	Calcul	-7.29	6.146	[99GRO]
	Calcul	-6.06	8.378	Notre résultat
Cr_5Ga_6	E.M.F	-4.7	4.8	[81GON]
	Calcul	-15.15	0.792	[99GRO]
	Modèle semi empirique	-15		[88BOE]
	Calcul	-12.31	2.370	Notre résultat
CrGa ₄	E.M.F	-7.6	2.9	[81GON]
	Calcul	-8.7	6.3	[99GRO]
	Modèle semi empirique	-8		[88BOE]
	precipitation calorimetric	-14.5 ± 1		Notre résultat
	calcul	-13.3	0.435	Notre résultat

III.2.4. Discussion

L'enthalpie de formation mesurée du composé α Cr₃Ga est en bonne accord avec la valeur calculé. Goncharuk et lukashenko [81GON] ont déterminé l'enthalpie de formation de ce composé à 850 K par mesure F.E.M de pile à électrolyte solide et donnent $\Delta_f H(\frac{1}{4} \text{Cr}_3\text{Ga}) = -3330$ J/mole par référence au chrome solide et gallium solide. Ce résultat, sans être rigoureusement en accord avec les nôtres, est assez proche compte tenu des incertitudes non négligeables qui s'attachent à cette méthode de détermination. Quant à notre mesure ; même si nous formons quelques pourcents de phases voisine de celle que nous désirons obtenir ; la mesure n'est pas profondément perturbée puisque les composés voisins dans un même système ont des enthalpies de formation ayant les mêmes ordres de grandeurs [86GAC]. D'autre part la quantité de la phase parasite est souvent formée en quantité négligeable. Miedema et al. [89BOE] en utilisant leur modèle semi-empirique de détermination des grandeurs thermodynamiques prévoient à 850 K une enthalpie de formation de Cr₃Ga égale à -12000 J/mole qui est du même ordre que la notre.

Aucune mesure de l'enthalpie de formation de β Cr₃Ga n'a été mesurée par d'autres auteurs à des températures supérieurs à 1100 °C pour être comparé nos résultats. Nous avons essayé de la confirmer par A.T.D en comparant quantitativement le pic de transformation de Cr₃Ga à 1100 °C à celui de la fusion de l'argent à environs 960 °C. L'analyse confirme l'aspect endothermique de la transformation et une contribution positive à l'enthalpie de formation de 2200 J/mole ce que confirme les résultats expérimentaux et calculés.

L'enthalpie de formation du composé Cr₅Ga₆ agrée raisonnablement avec la valeur proposé par de Boer et al.[88BOE].

Concernant la phase CrGa₄ Goncharuk et Lukashenko [81GON] donne une valeur à 850 K égale à -7600 J/mole par rapport aux mêmes états de référence. Quant à Miedema et al. [88BOE], ils proposent une valeur de -8000 J/mole par référence au chrome solide et gallium solide.

Dans le domaine biphasé (CrGa₄ + liquide) on attendait une enthalpie partielle de Cr constante ce qui n'est pas le cas (Fig. III.4). Cela peut être du à la non-réaction total à chaque ajout de chrome. La partie de l'échantillon qui n'a pas encore réagi sera stimulée par le déclenchement de la réaction de l'échantillon suivant qui peut à son tour ne pas réagir en totalité. Ce phénomène peut être du à la température de manipulation relativement basse limitée par la température de décomposition péritectique de CrGa₄

(973K). Cela ne compromet pas nos mesures d'enthalpie de formation vu qu'on cumule les effets thermiques.

Ce qui concerne le diagramme de phase calculé on peut déduire qu'il est en bon accord avec le diagramme de phase expérimental sauf dans la région riche en Cr à haute température. Nos résultats sont un peu différent du diagramme expérimental dans le domaine de température 1600 – 1907 °C, ceci est due à la différence de température de fusion du chrome. Les équilibres invariants expérimentaux et calculés sont en bon accord (tableau III.8).

Tableau III.8 : Les équilibres invariants dans le système (Cr-Ga).

Réaction	T [°C]		X _{Ga} (liquide)	
	EXP. [72BOR]	Notre Calcul	EXP. [72BOR]	Notre calcul
L+Cr → β Cr ₃ Ga	1620	1629	0.33	0.324
L+Cr → α Cr ₃ Ga	1100	1101	0.635	0.656
L + α Cr ₃ Ga → CrGa	880	883	0.83	0.807
L + α Cr ₃ Ga → CrGa	775	775	0.925	0.923
α Cr ₃ Ga + CrGa → Cr ₅ Ga ₆	760	736		
L + Cr ₅ Ga ₆ → CrGa ₄	700	700	0.975	0.974

III.3. ETUDE DU SYSTEME (Bi-Zn)

Le diagramme de phase (Bi-Zn) semble être tout à fait simple. Il a seulement trois phases condensées : la phase liquide, la solution solide Bi de structure rhomboédrique et la solution solide Zn de structure hexagonale. Dans une certaine marge des températures le liquide se sépare en deux phases Liquide riche en Bi (liquide 1) et Liquide riche en Zn (liquide 2). La zone de miscibilité est remarquablement plate et asymétrique. Cette forme particulière engendrerait des difficultés particulières pendant l'optimisation. Ce système a été investi expérimentalement plusieurs fois, l'ensemble des résultats sont résumé dans [58HAN] et [73HUL]. Les travaux les plus récent de ce système sont ceux de Khairullin et Stankus [96KHA], Bouharkat et al. [96BOU] et Katayama et al. [97KATY].

Plusieurs auteurs ont calculé ce système [85GIR], [00MAL] et [03KIM]. Tous ces auteurs ne sont pas d'accord sur la zone de miscibilité et surtout la température critique, cette température est localisé entre 575 °C et 615 °C. De plus la dépendance de l'enthalpie et l'entropie de la phase liquide n'a pas été discuté.

III.3.1. Evaluation des données expérimentales

La première étude expérimentale concernant le diagramme de phases du système (Bi-Zn) est apparue en 1861 [1861MAT], elle est basée sur la détermination de la zone de miscibilité. Ce système a été ensuite étudié par plusieurs techniques expérimentales : Analyse chimique [1897SPR],[33HAS], analyse thermique [55SEI], mesure des forces électromotrices [52KLE], [66PTA], enthalpie de mélange [58WIT], [80GAM] et calorimétrie [96BOU].

La figure III.7 montre les résultats de Seith et al. [55SEI], Spring et Ramanoff [1897SPR] et Hass et Jellinek [33HAS]. La figure III.8 montre le diagramme de phases expérimental de la référence [96BOU].

La transformation monotectique a 416 °C et eutectique à 254,5 °C semble acceptable. Cependant l'équilibre de la phase liquide montre beaucoup de variations selon les auteurs. La température maximale de démixtion varie de 573 °C [96KHA] à 625 °C [80OKA] et supérieure à 800 °C [1897SPR], [33HAS].

L'enthalpie de mélange du liquide a été mesurée par Wittig et al. [58WIT] et Kawakami [27KAW]. L'enthalpie libre et l'entropie de la phase liquide retenue dans la compilation d'Hultgreen et al. [73HUL] sont déterminées par Kleppa [52KLE] à 600 °C, tandis que les valeurs d'enthalpies de Kawakami dans le domaine $x_{Bi}=0.19 - 0.83$ ont été rejetées.

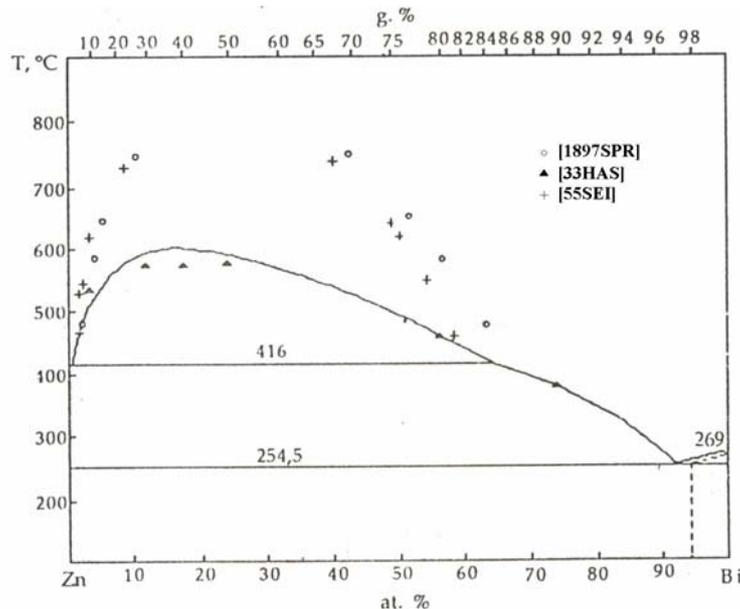


Figure III.7 : diagramme de phases expérimental du système (Bi-Zn)
[1897SPR], [33HAS], [55SEI].

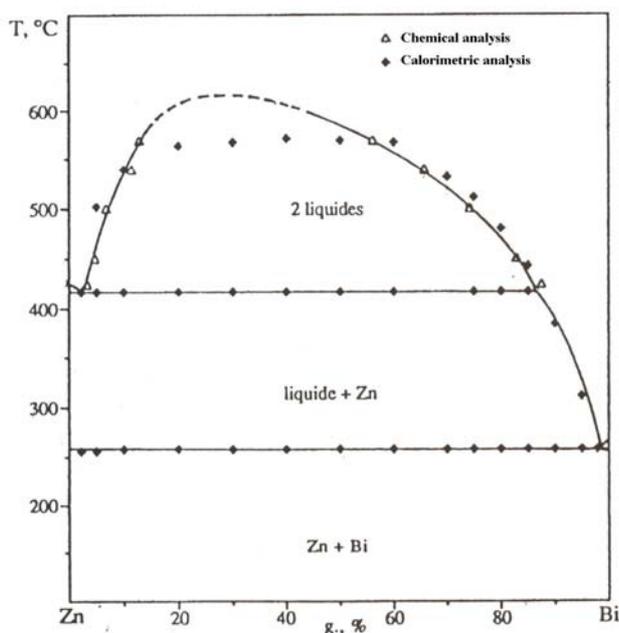


Figure III.8 : diagramme de phases expérimental du système (Bi-Zn) [96BOU].

III.3.2. Résultats et discussion

En premier nous avons utilisés les données expérimentales de [1897SPR] et [55SEI] ensuite les données de [96BOU]. Dans les deux cas on a constaté qu'il n'y a pas de cohérence entre le diagramme de phases calculé et les grandeurs thermodynamiques. L'optimisation finale de ce système a été menée avec des points d'équilibre expérimentaux de [96BOU] et l'enthalpie de mélange de la phase liquide [52KLE] et [58WIT].

La meilleure optimisation de la phase liquide a été obtenue, en tenant en compte la dépendance de l'enthalpie et de l'entropie de la phase liquide de la température, avec quatre termes (c-à-d avec 12 coefficients) [05DJA]. Les paramètres optimisés sont présentés dans le tableau III.9. Le diagramme de phases (Bi-Zn) calculé à partir de cette description thermodynamique est représenté sur la figure III.9 et comparés aux données expérimentales. Les équilibres invariables expérimentaux et calculés sont donnés dans le tableau III.10. Ces résultats sont en bonne cohérence avec ceux de Katyama [97KATY] et de Bouharket et al. [96BOU].

La figure III.10 présente nos résultats de la zone de miscibilité comparé avec les résultats de calculs d'autres auteurs. La température critique est supérieure à 600 °C ce qui concorde avec les résultats expérimentaux de Okajima et Sakao [80OKA] et de calcul de Girard [85GIR]. La différence entre notre évaluation et les autres calculs est due à la différence de traitement de l'enthalpie et de l'entropie de mélange de la phase liquide.

Tableau III.9 : Paramètres thermodynamique de la phase liquide.

Phase	Parameters
Liquide	$L_0^{liquid} = 17734 - 8.078 T + 0.044 T \ln(T)$
	$L_1^{liquid} = -1988 - 3.497 T - 0.158 T \ln(T)$
	$L_2^{liquid} = 3104 + 0.066 T - 0.162 T \ln(T)$
	$L_3^{liquid} = -10834 + 11.299 T + 0.290 T \ln(T)$

Tableau III.10 : Les équilibres invariants.

Réaction	Type	Temperature °C	Compositions X_{Bi}		Référence
Zn + Bi → liq 1	Eutectique	257	0	0.926	[85GIR]
		254	0	0.924	[96BOU]
		254.5	0.01	0.919	[00MAL]
		253.8	0	0.929	Notre calcul
Liq 1 + Zn → liq 2	monotectique	416	0.006	0.63	[55SEI]
		411.5	0.001	0.636	[85GIR]
		403	0.0095	0.616	[96KHA]
		417	0.008	0.69	[96BOU]
		417	0.008	0.61	[00MAL]
		415	0.009	0.59	[03KIM]
		412.8	0.02	0.599	Notre calcul
2 liq → 1 liq	Point critique	625	0.15		[80OKA]
		575	0.185		[88GLA]
		615	0.141		[85GIR]
		600			[92SIN]
		580	0.187		[93KAN]
		573	0.17		[96KHA]
		595	0.15		[96BOU]
		580	0.13		[00MAL]
		575	0.17		[03KIM]
		633	0.184		Notre calcul

Les propriétés thermodynamiques calculées du système (Bi-Zn) sont comparées aux valeurs mesurées (Fig III.11 III.12 et III.13) à différentes températures. L'influence de la température sur les enthalpies et les entropies de mélange est très petit mais cette influence sur l'optimisation du diagrammes de phases s'avère remarquable. La figure III.14 montre cette influence sur le calcul de la zone de miscibilité [04DJA].

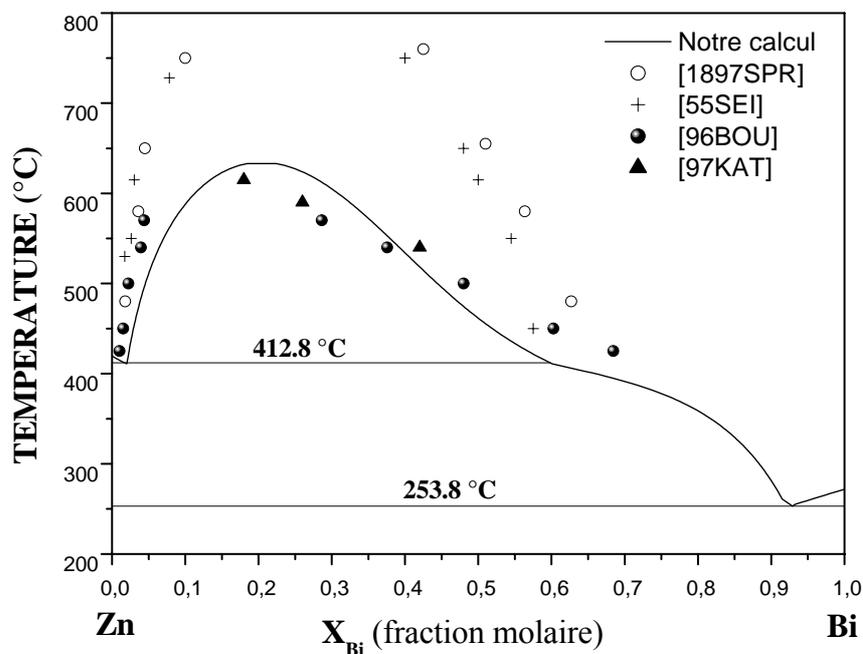


Figure III.9 : Diagramme de phase calculé (Bi-Zn).

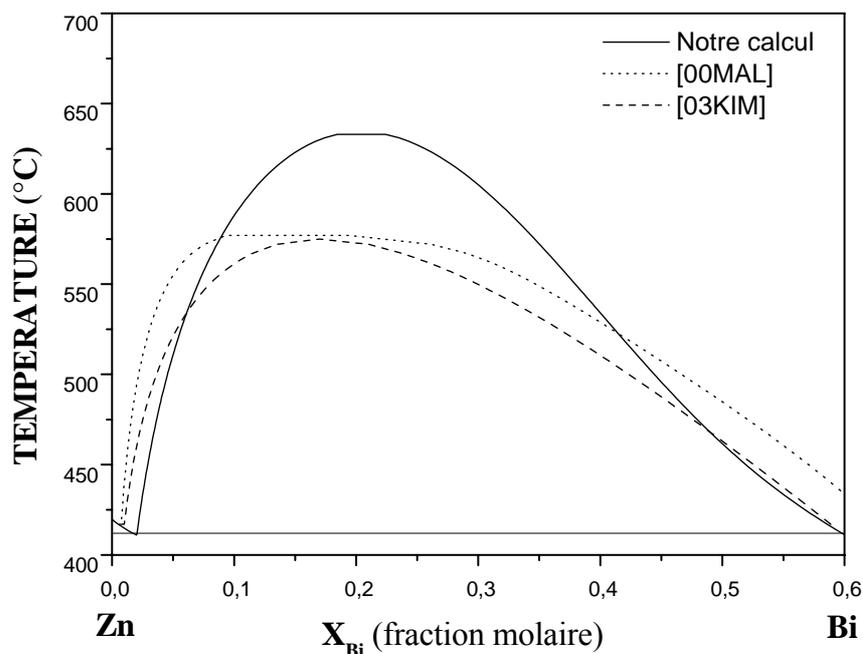


Figure III.10 : La zone de miscibilité calculé du système (Bi-Zn) et comparé avec d'autres résultats de calcul.

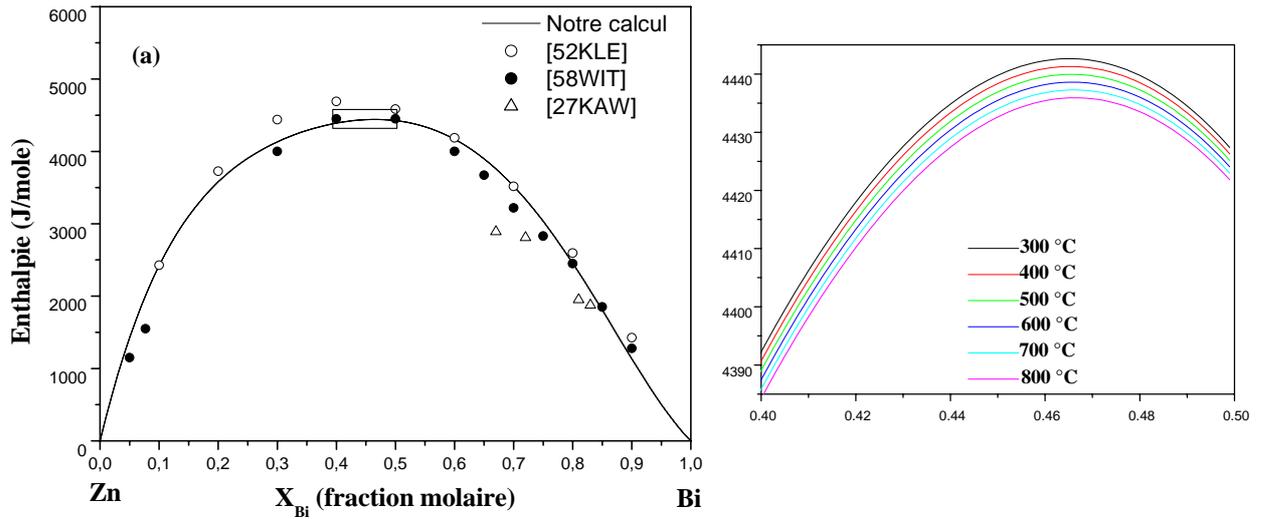


Figure III.11 : (a) Enthalpie de mélange à différentes températures.

(b) Agrandissement de la zone $X_{Bi} = 0.4 - 0.5$.

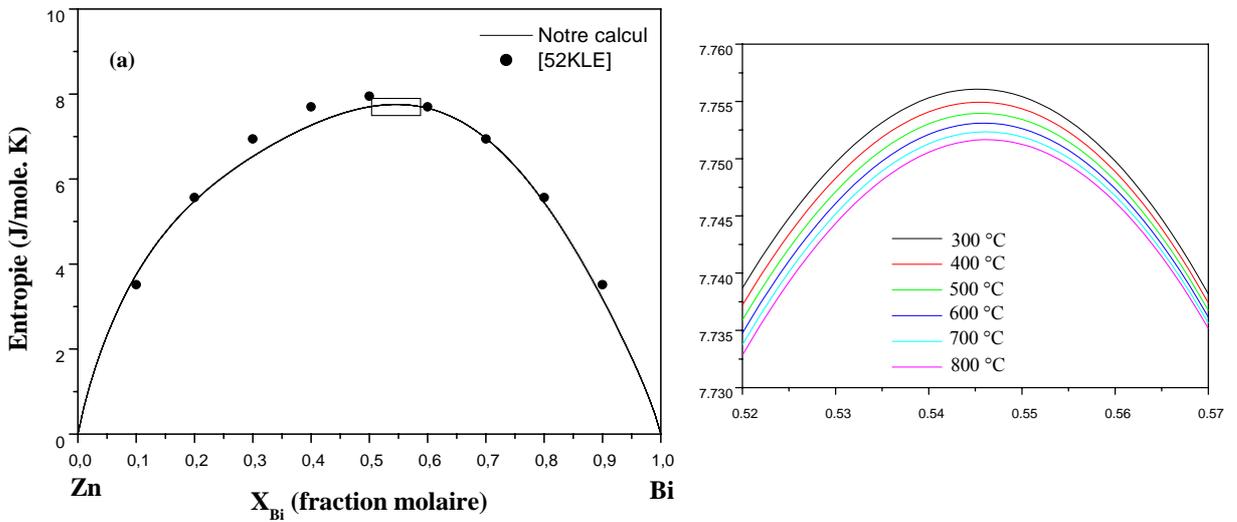
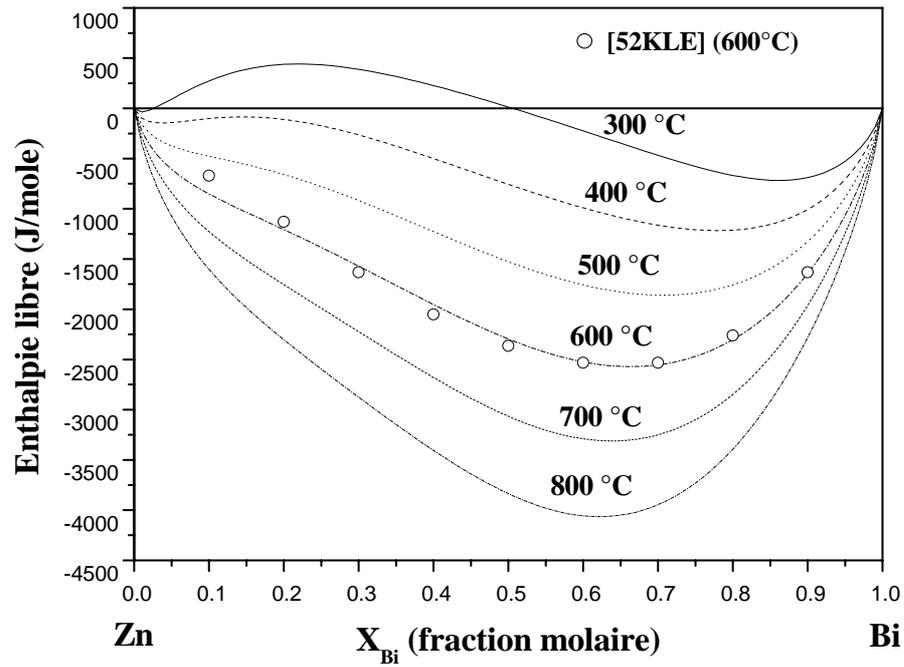


Figure III.12 : (a) Entropie de mélange à différentes températures.

(b) Agrandissement de la zone $X_{Bi} = 0.52 - 0.57$.



Figures III.13 : Enthalpie libre du liquide à différentes températures.

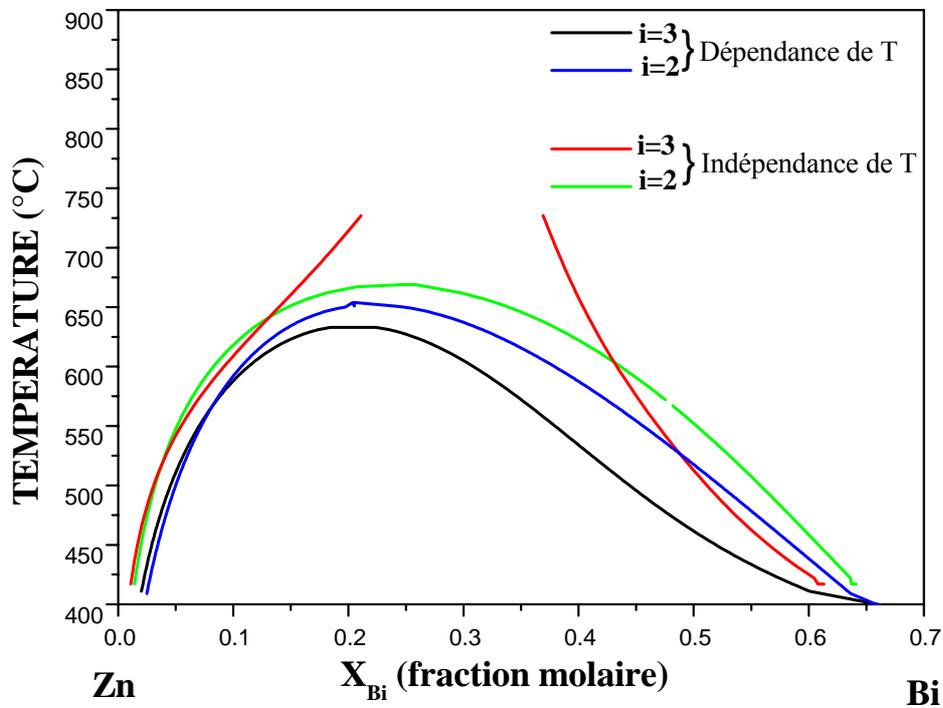


Figure III.14 : Zone de démixtion calculée avec différents paramètres.

III.4 ETUDE DU SYSTEME (Mg-Sn)

III.4.1. Données expérimentales

Le diagramme de phases expérimental utilisé est celui de Hawkins et al. [73HAW] (Fig. III.15). Il comprend un seul composé intermétallique Mg_2Sn à fusion congruente à $771.5\text{ }^\circ\text{C}$. Le composé Mg_2Sn forme deux eutectiques: avec le magnésium à $561\text{ }^\circ\text{C}$ et avec l'étain à $203\text{ }^\circ\text{C}$. La solubilité de l'étain dans le magnésium a été mesurée par Raynor [40RAY] puis par Vosskuhler [41VOS]. Elle atteint 14.85% (en poids) à la température eutectique.

Les grandeurs de formations de la phase liquide et l'enthalpie de formation du composé défini Mg_2Sn ont été extraites de l'ouvrage de Kubaschewski et al. [64KUB]

Les informations expérimentales utilisées dans les calculs sont :

- 20 points d'équilibre isotherme (x, T) extraits du diagramme d'équilibre de phases expérimental.
- 9 données concernant l'enthalpie libre intégrale de la phase liquide (G^l) tirées de la thèse de Charles [83CHA].
- 6 données concernant l'enthalpie de mélange de la phase liquide (H^l) et 6 données de l'entropie (S^l) extraites de l'ouvrage de Kubaschewski et al. [64KUB].

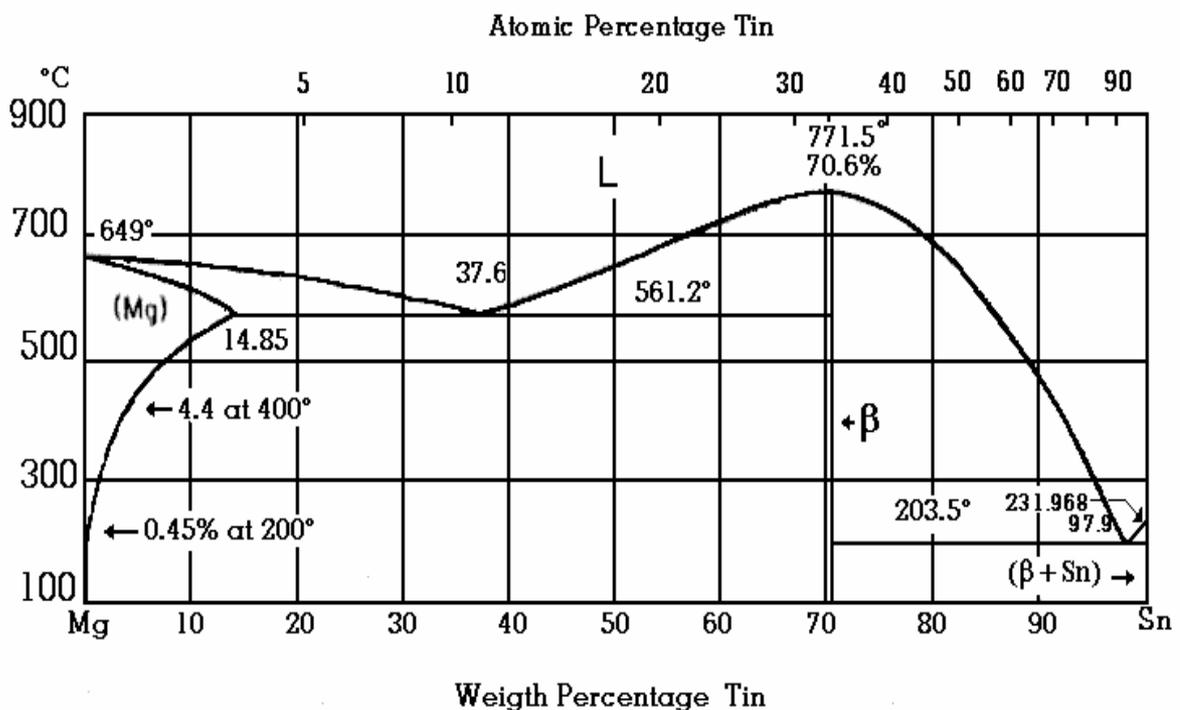


Figure III.15: Diagramme de phases expérimental du système (Mg-Sn) [73HAW].

III.4.2. Résultat de l'optimisation

Les données expérimentales relatives au diagramme de phases et aux grandeurs thermodynamiques de la phase liquide ont permis d'écrire 41 équations. Une bonne optimisation est obtenue en développant l'enthalpie libre du liquide jusqu'à l'ordre 6 sur la base orthogonale de Legendre. Pour la solution solide Mg nous avons développé son enthalpie libre d'excès à l'ordre 0. Cette phase a une structure cristallographique différente de celle de l'étain solide [67PEA], nous avons donc à ajuster l'enthalpie et l'entropie correspondant à cette transition H^{tr} et S^{tr} . De plus il a fallu estimer l'enthalpie et l'entropie de formation du composé défini.

La résolution de ce système surdéterminé de 41 équations à 20 inconnues a permis de déterminer les enthalpies libres des phases liquide et solide (tableau III.11). Le diagramme de phases restitué à partir de ces résultats est donné sur la figure III.16 [00DJA].

Le tableau III.12 rassemble les valeurs des fonctions G^l , H^l , S^l expérimentales, calculées par Fries et Lukas [93FRI] et celles obtenues selon notre modélisation. Dans le tableau III.13 nous avons comparé les valeurs des fonctions $G^{Mg,ex}$, $H^{Mg,ex}$, $S^{Mg,ex}$ de la solution solide obtenues par notre optimisation aux valeurs calculées par Fries et Lukas.

Tableau III.11 : paramètres thermodynamique du système (Mg-Sn).

Phase	paramètres
Liquid	$L_0^{liq} = -50075 - 4.059 T$
	$L_1^{liq} = 18713 - 5.575 T$
	$L_2^{liq} = 18045 - 14.807 T$
	$L_3^{liq} = -7174 - 6.483 T$
	$L_4^{liq} = 10962 - 11.385 T$
	$L_5^{liq} = 1051 - 2.210 T$
	$L_6^{liq} = 1026 - 3.290 T$
Mg	$L_0^{Mg} = -90733 - 4.055 T$
	$G^{Tra} = x(41681 - 0.5391 T)$
Mg ₂ Sn	$G^{Mg_2Sn} = -26696 - 3.236 T + 0.33 {}^0G_{Sn} + 0.77 {}^0G_{Mg}$

Tableau III.12: Grandeurs intégrales de la phase liquide (T=800 °C) par référence à Mg liquide et Sn liquide.

X_{Sn}	Expériences [64KUB]			Calcul de Fries et Lukas [93FRI]			Notre calcul		
	H (J.mol ⁻¹)	S (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	G (J.mol ⁻¹)	H (J.mol ⁻¹)	S (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	G (J.mol ⁻¹)	H (J.mol ⁻¹)	S (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	G (J.mol ⁻¹)
0.1	-	-	-9623	-4891	2.723	-7812	-5284	2.958	-8458
0.2	-11513	3.885	-15682	-9760	3.598	-13621	-10768	4.142	-15212
0.3	-13607	5.228	-19217	-13860	3.4826	-17597	-13993	5.056	-19418
0.4	-14235	5.99	-20665	-14831	3.991	-19114	-14791	5.578	-20777
0.5	-13607	6.281	-20347	-13338	4.840	-18532	-13827	5.737	-19983
0.6	-11095	6.953	-18556	-11051	5.194	-16624	-11875	5.575	-17857
0.7	-8374	6.67	-15531	-8477	4.963	-13802	-9404	5.054	-14827
0.8	-	-	-11468	-5767	4.156	-10227	-6400	4.363	-11081
0.9	-	-	-6468	-2960	2.707	-5865	-2768	3.695	-6732

Tableau III.13 : Grandeurs intégrales d'excès de la solution solide (T=327 °C).

X_{Sn}	Calcul de Fries et Lukas [93FRI]			Notre calcul		
	H^{ex} (J.mol ⁻¹)	S^{ex} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	G^{ex} (J.mol ⁻¹)	H^{ex} (J.mol ⁻¹)	S^{ex} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	G^{ex} (J.mol ⁻¹)
0.1	-3871	0.365	-4089	-8166	0.365	-8385
0.2	-6881	0.649	-7270	-14517	0.649	-14907
0.3	-9032	0.852	-9542	-19054	0.852	-19565
0.4	-10322	0.973	-10906	-21776	0.973	-22360
0.5	-10752	1.014	-11360	-22683	1.014	-23291
0.6	-10322	0.973	-10906	-21776	0.973	-22360
0.7	-9032	0.852	-9542	-19054	0.852	-19565
0.8	-6881	0.649	-7270	-14517	0.649	-14907
0.9	-3871	0.365	-4089	-8166	0.365	-8385

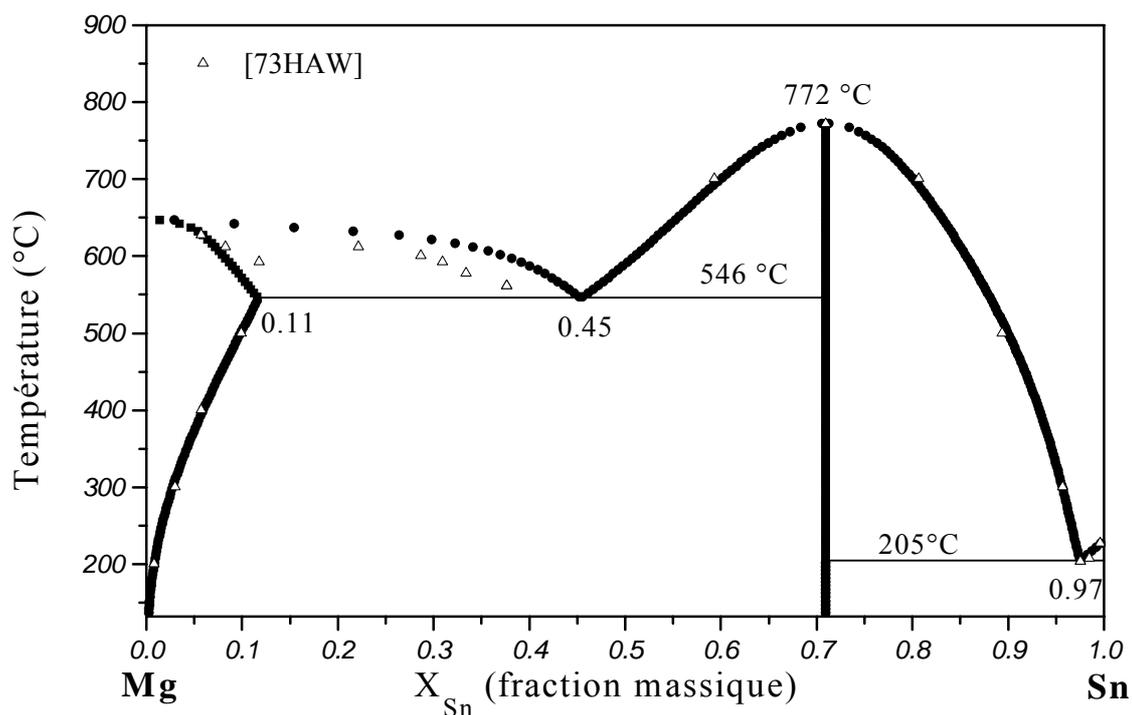


Figure III.16: Diagramme de phases calculé du système (Mg-Sn).

Le diagramme établi à partir des fonctions thermodynamiques optimisées est globalement en bon accord avec celui de Hawkins et al. [73HAW]. Concernant les grandeurs thermodynamiques de la phase liquide, on constate une bonne cohérence par rapport aux résultats expérimentaux (Fig. III.17), ainsi qu'avec les résultats obtenus par Fries et Lukas qui ont utilisé le modèle des solutions associées.

A notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales concernant la phase solide isomorphe à Mg, ce qui explique le choix de l'ordre zéro lors de son développement polynomial. Les enthalpies de mélange de cette phase s'écartent sensiblement de celles calculées par Fries et Lukas, malgré une semblable allure (Fig. III.18). En revanche les entropies de mélange sont égales, ce qui diminue les écarts entre les enthalpies libres de notre optimisation et celle de Fries et Lukas.

L'écart entre l'enthalpie de formation du composé Mg_2Sn que nous avons calculée (-26696 J/mole) et expérimentale (-26150 J/mole) fournie par Kubashewski et al. [64KUB] est de l'ordre de 2%.

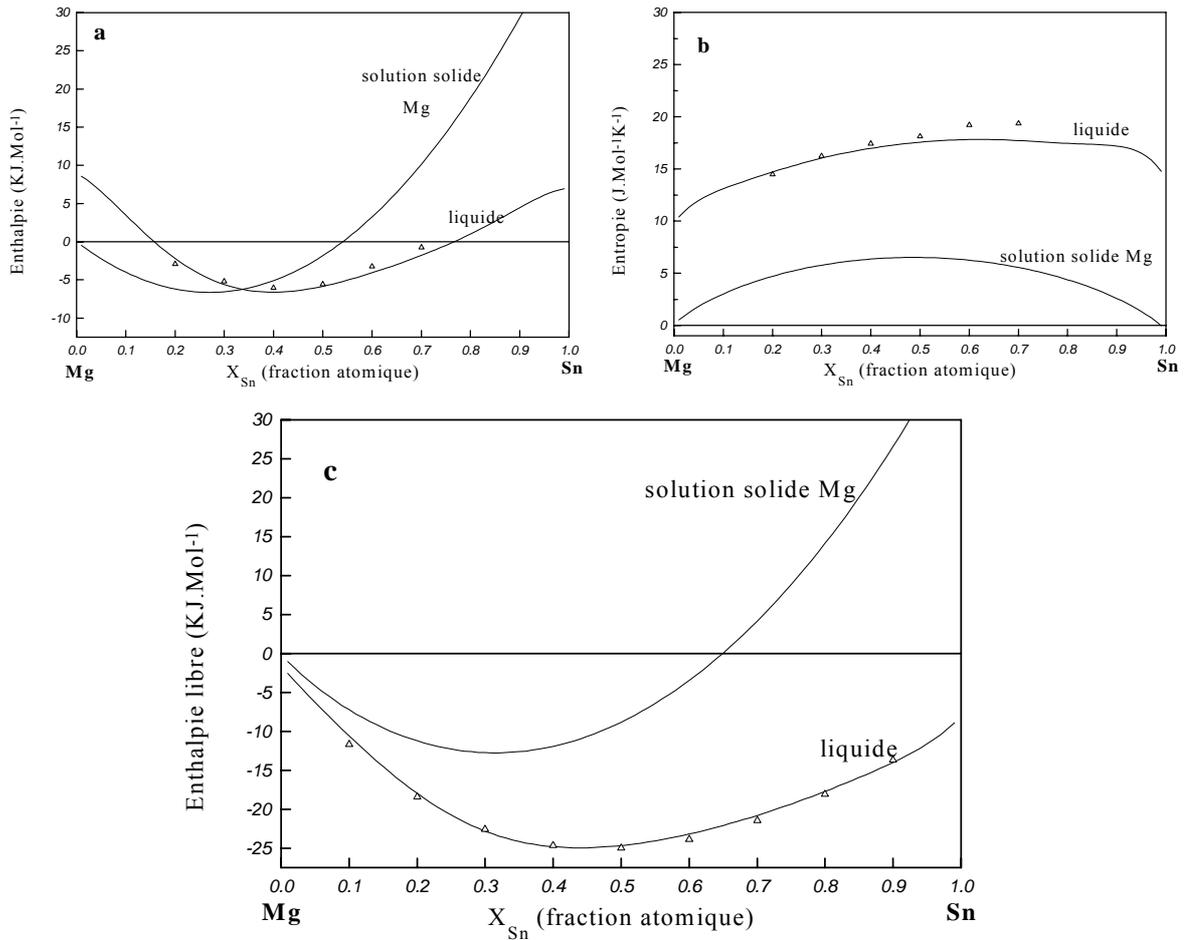


Figure III.17: Grandeurs de mélange intégrales du liquide, de la solution solide isomorphe à Mg et du composé défini par référence à Mg solide et Sn solide ($T=800\text{ °C}$).

Δ Points expérimentaux relatifs au liquide [64KUB]

a: enthalpie. **b:** entropie. **c:** enthalpie libre.

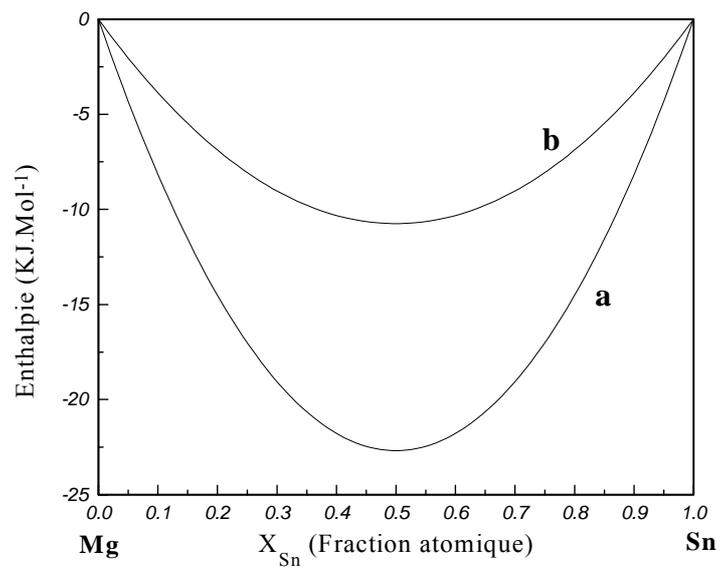


Figure III.18: Enthalpie de la solution solide Mg par référence à Mg solide et Sn solide.

a. Notre calcul. **b.** Fries et Lukas [93FRI]

III.5. ETUDE DU SYSTEME (Mg-Ga)

III.5.1 Les données expérimentales

Le système (Mg-Ga) a été étudié expérimentalement par plusieurs auteurs : Nayeb-Hashemi et Clark [85NAY], Feschotte et Yvon [90FES] et Notin et al. [91NOT].

Le diagramme expérimental de Nayeb-Hashemi et Clark [85NAY] est représenté sur la figure(III.19), il se compose, en plus du liquide, de cinq composés définis. La solution solide Mg a une limite de solubilité maximale de 3.14 % at.Ga. La solubilité de la solution solide Ga est négligeable.

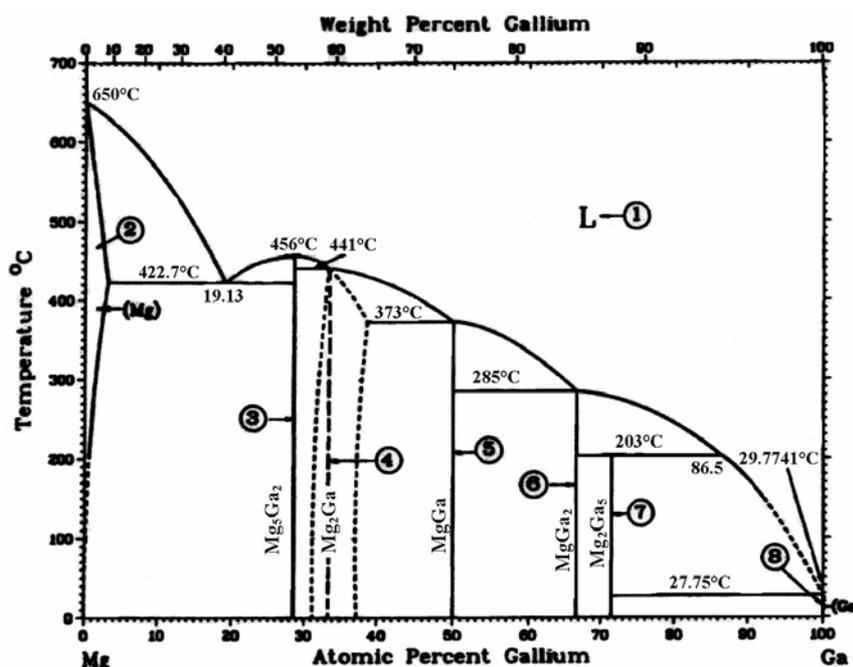


Figure III.19 : Diagramme de phases expérimental du système (Mg-Ga) [85NAY].

III.5.2 Résultats du calcul

L'optimisation de ce système a été menée en utilisant le modèle polynomial de Legendre pour la phase liquide et la solution solide Mg. Les coefficients ajustables de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide et la solution solide ainsi que les grandeurs de formation du composé défini sont donnée dans le tableau III-14.

Dans le tableau III.15 nous avons comparé les valeurs expérimentales des fonctions H^l , S^l et G^l à 900 K et 600 K [82MOS] avec celles obtenues selon notre modélisation. On constate une bonne cohérence entre les deux résultats.

Le diagramme de phases (Mg-Ga) calculé (Fig. III.20) est globalement en bon accord avec celui établi expérimentalement. On a constaté également une bonne cohérence entre les fonctions thermodynamiques des différentes phases (Fig. III.21) et le diagramme calculé [00BEL].

Tableau III.14 : paramètres thermodynamique du système (Mg-Ga).

Phase	Paramètres
Liquide	$L_0^{liq} = -42750 + 12.276T$
	$L_1^{liq} = 13875 - 13.141T$
	$L_2^{liq} = 8594 - 2.196T$
	$L_3^{liq} = 7539 - 10.68T$
	$L_4^{liq} = 1992 + 1.416T$
	$L_5^{liq} = 4885 - 8.349T$
Mg	$L_0^{bcc} = -13327 - 100.92T$
	$L_1^{bcc} = 11706 - 65.992T$
Mg ₅ Ga ₂	$G^{Mg_5Ga_2} = -10900 + 1.57T + 0.28 {}^0G_{Ga} + 0.72 {}^0G_{Mg}$
Mg ₂ Ga	$G^{Mg_2Ga} = -11700 + 2.42 + 0.33 {}^0G_{Ga} + 0.66 {}^0G_{Mg}$
MgGa	$G^{MgGa} = -13000 + 3.30 + 0.5 {}^0G_{Ga} + 0.5 {}^0G_{Mg}$
MgGa ₂	$G^{MgGa_2} = -11400 + 3.91 + 0.66 {}^0G_{Ga} + 0.33 {}^0G_{Mg}$
Mg ₂ Ga ₅	$G^{Mg_2Ga_5} = -9900 + 3.37 + 0.72 {}^0G_{Ga} + 0.28 {}^0G_{Mg}$

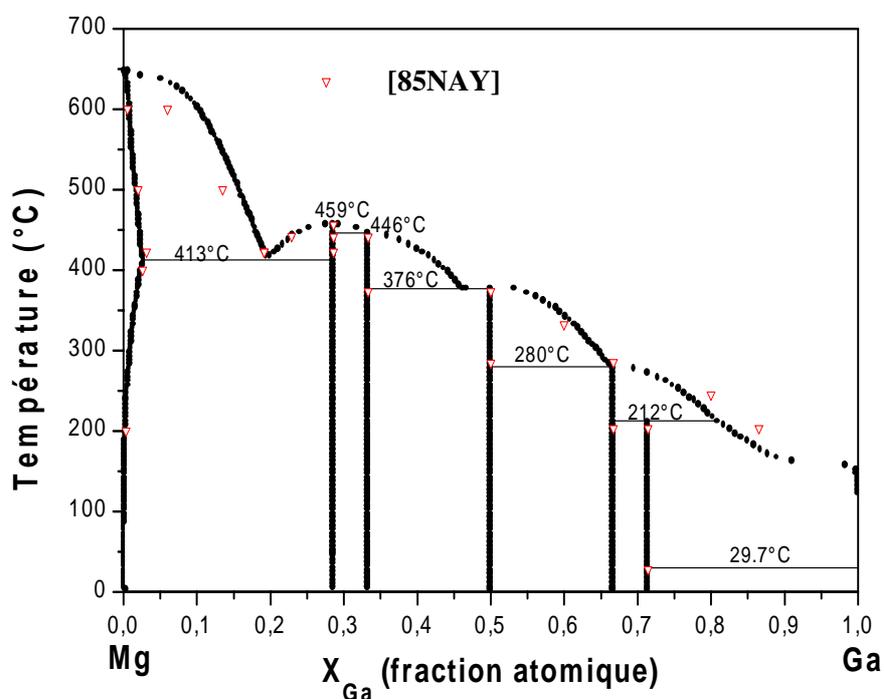


Figure III.20 : Diagramme de phases calculé du système (Mg-Ga).

Tableau III.15 : Grandeurs thermodynamiques expérimentales et calculées de la phase liquide du système (Mg-Ga) par référence à Mg solide et Ga solide.

X_{Ga}	Enthalpie (J.mole ⁻¹)		Entropie (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)		Enthalpie libre (J.mole ⁻¹)			
	Exp. [82MOS]	Calc.	Exp. [82MOS]	Calc.	T= 900 K		T= 600 K	
					Exp. [82MOS]	Calc.	Exp. [82MOS]	Calc.
0.1	4268	4205	11.711	11.580	-6272	-6216		-2742
0.2	470	586	13.963	13.319	-11197	-11400	-7405	-7404
0.3	-2311	-2297	14.109	14.156	-15686	-15037		-10790
0.4	-3951	-3969	15.260	15.017	-17686	-17485	-13100	-12979
0.5	-4401	-4304	16.457	16.369	-19212	-19036		-14125
0.6	-3723	-3602	17.684	17.824	-19639	-19644	-14358	-14297
0.7	-2097	-2149	18.843	18.836	-19056	-19102		-13451
0.8	201	125	19.707	19.449	-17536	-17379	-11640	-11544
0.9	2853	3269	19.893	20.019	-15051	-14748		-8742

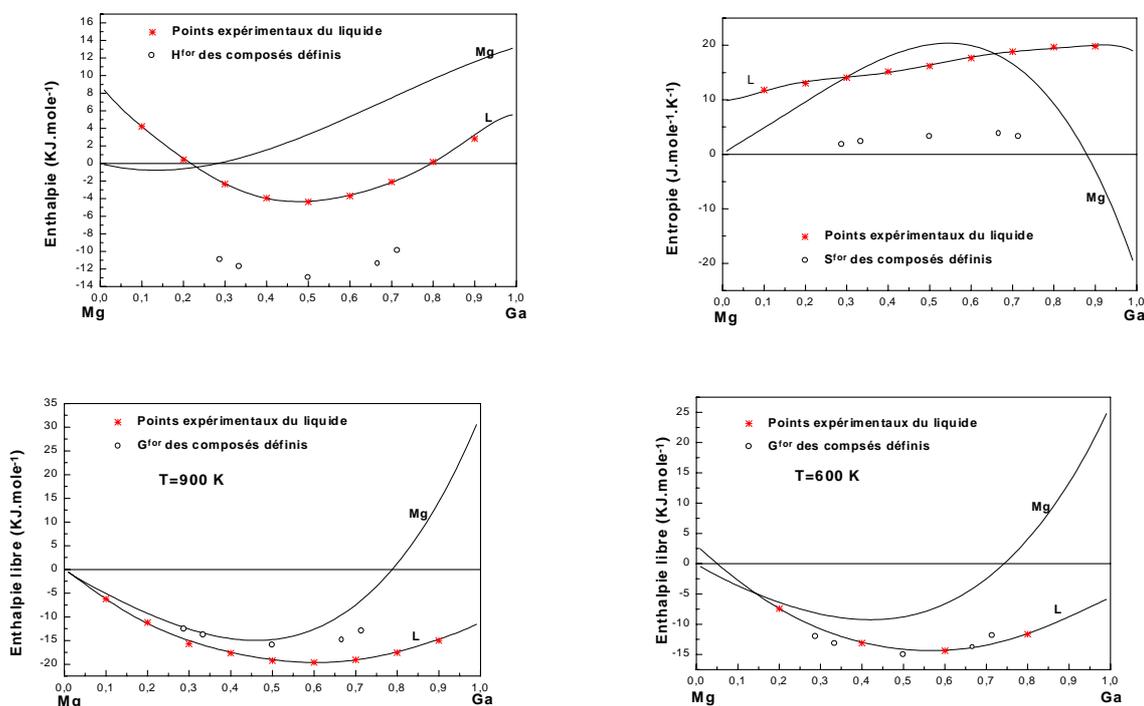


Figure III.21 : Courbes d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre à 900 K et 600 K de la phase liquide, la solution solide Mg et les composés définis par référence à Mg solide et Ga solide.

III.6. ETUDE DU SYSTEME (Mg-Ni)

III.6.1. Les données expérimentales

Le diagramme de phases expérimental est le résultat des travaux de Voss [08VOS], puis de Haugthon et Payne [34HAUG] (Fig. III.22). Ce diagramme comporte deux composés définis:

- Mg_2Ni qui présente une décomposition péritectique à $760\text{ }^\circ\text{C}$ d'une part et forme avec le magnésium un eutectique d'autre part.
- $MgNi_2$ qui fond à $1145\text{ }^\circ\text{C}$ et forme avec le Nickel un eutectique à $1095\text{ }^\circ\text{C}$.

L'enthalpie et l'entropie de formations de ces deux composés définis sont déterminées par de Boer et al. [89BOE] en utilisant leur modèle semi-empirique.

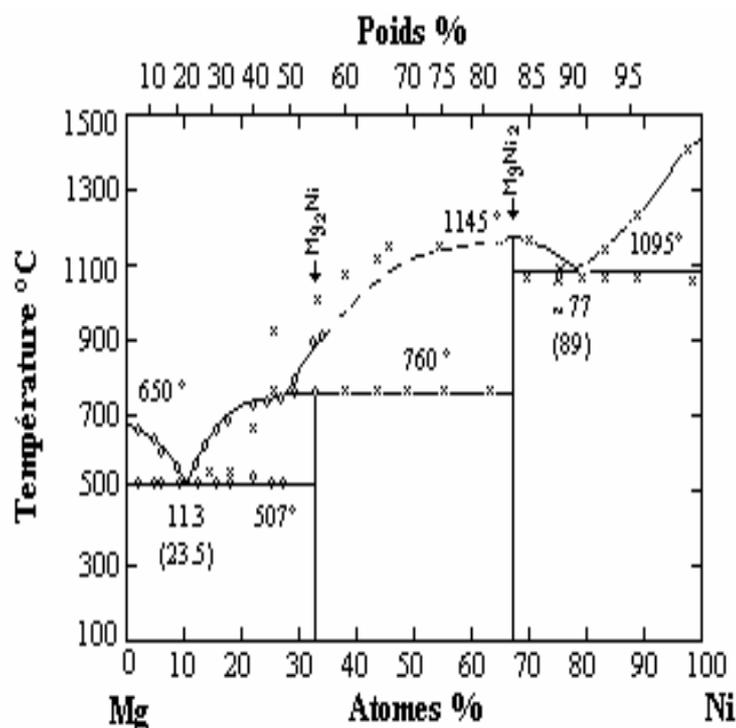


Figure III. 22: Diagramme de phases expérimental du système (Mg-Ni) [08VOS].

III.6.2. Résultats du calcul

La résolution d'un système d'équations surdéterminé pour un développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide jusqu'à l'ordre 3 nous a permis de calculer les coefficients a_i et b_i de la phase liquide et les grandeurs de formation des composés définis (tableau III.16).

Le diagramme de phases calculé (Fig. III.23) est globalement cohérent avec le diagramme expérimental, avec une légère distorsion du liquidus entre $x_{Ni} = 33\%$ et $x_{Ni} = 66\%$ ce qui a été révélé par Haughton et Payne [34HAU].

Tableau III.16 : paramètres thermodynamique du système (Mg-Ni).

Phase	Paramètres
Liquide	$L_0^{liq} = -21244 - 15.341T$
	$L_1^{liq} = -12700 - 41.776T$
	$L_2^{liq} = 57858 - 64.294T$
	$L_3^{liq} = -16641 + 23.048T$
Mg ₂ Ni	$G^{Mg_2Ni} = -13254 + 0.412T + 0.33 {}^0G_{Ni} + 0.66 {}^0G_{Mg}$
MgNi ₂	$G^{MgNi_2} = -17568 - 2.423T + 0.66 {}^0G_{Ni} + 0.33 {}^0G_{Mg}$

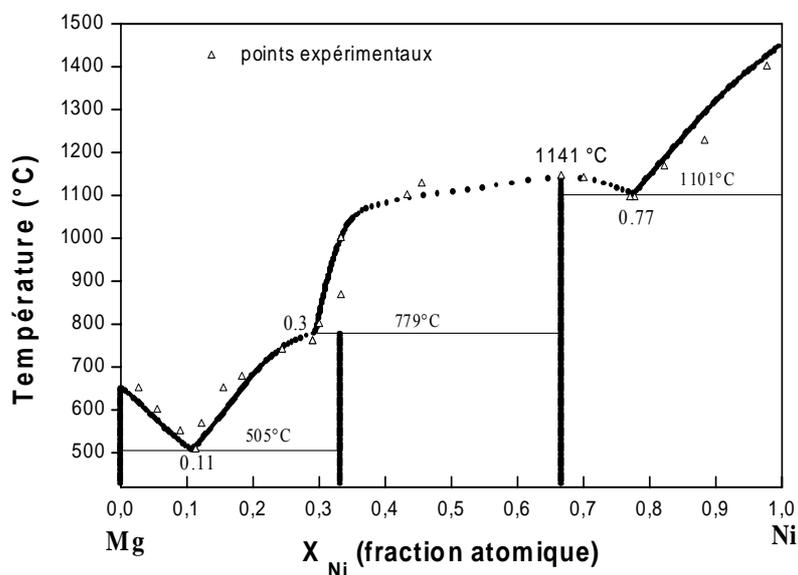


Figure III.23: Diagramme de phases calculé du système (Mg-Ni).

III.7 ETUDE DU SYSTEME (Ca-Ni)

III.7.1. Les données expérimentales

Plusieurs études expérimentales ont été menées sur le système (Ca-Ni), mais il existe une grande divergence entre ces études concernant le nombre et la nature des phases intermédiaires. D'après le diagramme existant dans l'ouvrage de Hawkin et Hultgren [73HAW] il existe deux composés définis Ca₂Ni₅ et CaNi₅, ce dernier fond à 1503 K. Takeuchi et al. [66TAK] ont utilisé l'analyse thermique et l'analyse cristallographique

pour établir le diagramme de phases (Fig. III.24-a). On compte sur ce diagramme quatre composés CaNi_2 , CaNi_3 , Ca_2Ni_7 et CaNi_5 . La ligne de liquidus a été établie, mais seul la partie correspondant à une température inférieure à 1300 K peut être considérée comme satisfaisante. Il existe un troisième diagramme d'après Moffatt [81MOF] (Fig. III.24-b), les composés existant dans ce diagramme se décomposent peritectiquement.

Le travail le plus récent est celui de Notin et al. [90NOT], ils ont étudié la partie riche en Nickel par analyse thermique différentielle. Selon ces auteurs le composé CaNi_5 a un point de fusion congruent à $T = 1484 \pm 5$ K et forme avec le liquide et le Nickel un palier eutectique à $T = 1451 \pm 5$ K. Les enthalpies et les entropies de formation des composés CaNi_2 , CaNi_3 , Ca_2Ni_7 et CaNi_5 ont été déterminées expérimentalement par FEM des piles par Notin et Hertz [83NOT].

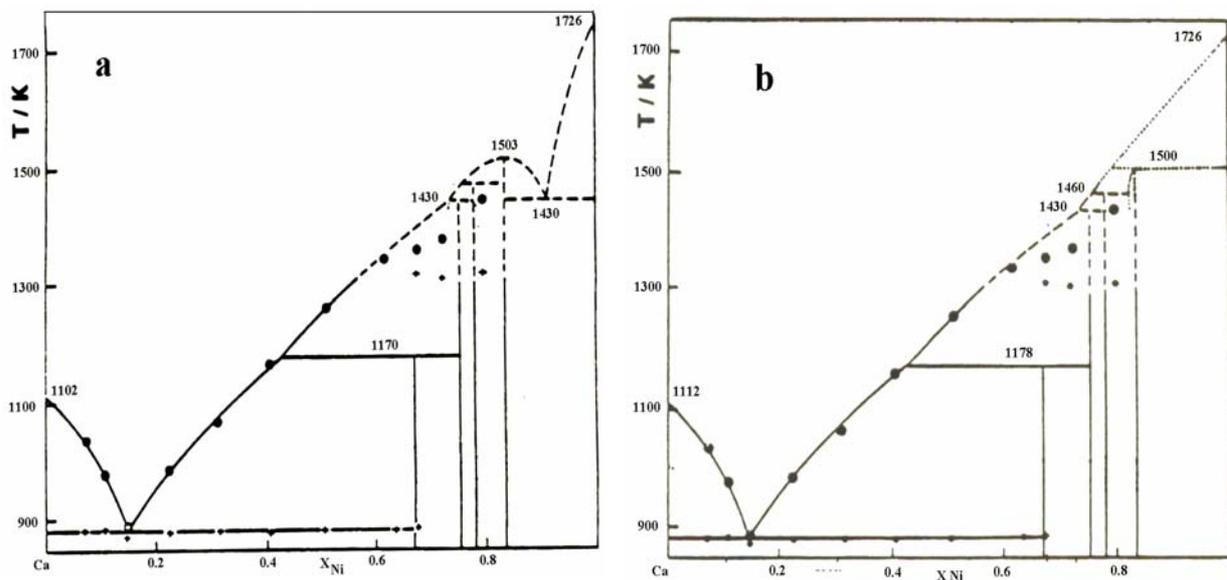


Figure III.24 : Diagramme de phases expérimental du système (Ca-Ni)

(a) D'après Takeuchi et al. [66TAK]

(b) d'après Moffatt [81MOF]

III.7.2. Résultats et discussion

Les paramètres optimisés de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide en utilisant le modèle de Redlich-Kister sont donnés dans le tableau III.17 avec les grandeurs de formation des composés définis. Le diagramme de phases (Ca-Ni) calculé à partir de cette modélisation est représenté sur la figure III.25. Sur le tableau III.18 on a mentionné les caractéristiques des équilibres invariants calculés comparés aux résultats expérimentaux des différents auteurs.

Les composés définis CaNi_2 , CaNi_3 et Ca_2Ni_7 se décomposent par une transformation péritectique, est en accord avec le diagramme de Moffatt [81MOF]. Par contre le composé CaNi_5 fond à 1487.8 K et forme avec le liquide et le Nickel un eutectique, ces résultats coïncident avec les travaux de Notin et al. [90NOT]. L'écart entre les températures calculées et expérimentales des transformations péritectique est acceptable, si on tient en compte l'incertitude sur les résultats expérimentaux à haute température [03DJA1]. On a constaté également une bonne cohérence entre les enthalpies de formation calculées et expérimentales des composés définis (Tableau III.19).

Tableau III.17 : paramètres thermodynamique du système (Ca-Ni).

Phase	Paramètres
Liquide	$L_0^{liq} = -38169 + 18.068T$
	$L_1^{liq} = 34050 - 21.405T$
	$L_2^{liq} = 1213 - 14.221T$
CaNi_2	$G^{\text{CaNi}_2} = -19251 + 8.784 T + 0.66 {}^0G_{\text{Ca}} + 0.33 {}^0G_{\text{Ni}}$
CaNi_3	$G^{\text{CaNi}_3} = -16109 + 5.178 T + 0.75 {}^0G_{\text{Ca}} + 0.25 {}^0G_{\text{Ni}}$
Ca_2Ni_7	$G^{\text{Ca}_2\text{Ni}_7} = -15158 + 5.175 T + 0.78 {}^0G_{\text{Ca}} + 0.22 {}^0G_{\text{Ni}}$
CaNi_5	$G^{\text{CaNi}_5} = -9361 + 1.679 T + 0.83 {}^0G_{\text{Ca}} + 0.17 {}^0G_{\text{Ni}}$

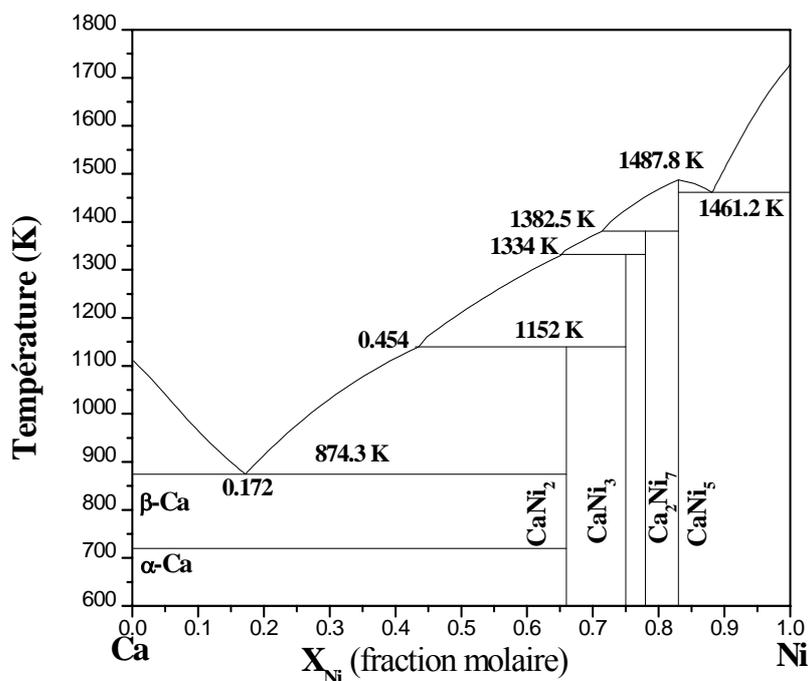


Figure III.25 : Diagramme de phases calculé du système (Ca-Ni).

Tableau III.18 : Les équilibres invariants.

Réaction	T (K)	X _{Ni}	Type	Référence
Ca+CaNi ₂ →Liq	879	0.15	Eutectique	[66TAK]
	874.3	0.172	//	Notre calcul
Liq+CaNi ₃ →CaNi ₂	1170		Péritectique	[66TAK]
	1178		//	[81MOF]
	1152	0.454	//	Notre calcul
Liq+Ca ₂ Ni ₇ →CaNi ₃	1430		Péritectique	[66TAK]
	1334	0.64	//	Notre calcul
Liq+CaNi ₅ →Ca ₂ Ni ₇	1460		Péritectique	[66TAK]
	1382.5	0.715	//	Notre calcul
Ni+CaNi ₅ →Liq	1430		Eutectique	[66TAK]
	1498		Péritectique	[81MOF]
	1451		Eutectique	[90NOT]
	1461.2	0.881	Eutectique	Notre calcul
CaNi ₅ →Liq	1503	0.83	Congruent	[66TAK]
	1484	//	//	[90NOT]
	1487.8	//	//	Notre calcul

Tableau III.19 : Enthalpie de formation des composés définis.

Phase	H ^{for} (J/mole)	Référence
CaNi ₂	-19100	[73HUL]
	-19251	Notre calcul
CaNi ₃	-16400	[73HUL]
	-16109	Notre calcul
Ca ₂ Ni ₇	-14400	[73HUL]
	-15158	Notre calcul
CaNi ₅	-10200	[73HUL]
	-9631	Notre calcul

III.8 ETUDE DU SYSTEME (Ca-Pb)

III.8.1. Les données expérimentales

Le diagramme de phases du système (Ca-Pb) a été établi par Hansen et Anderko [58HAN], essentiellement d'après des mesures d'analyse thermiques (Fig. III.26-a). Les composés intermétalliques qui y figurent sont CaPb, CaPb₃ et Ca₂Pb, ces deux derniers composés étant présentés avec un domaine de stœchiométrie assez large du côté riche en calcium. Le Calcium est légèrement soluble dans le plomb solide : de 0.51 at.% selon Hansen et Anderko [58HAN] à 0.36 at.% selon Elliot [65ELL] et Hultgren et al. [73HUL]. Vigdorovich et Nashel'skill [59VIG] estimaient que cette solution solide donnait un eutectique avec CaPb₃ à une température inférieure de 1 K à la température de fusion du plomb pure.

Bruzzone et Merlo [76BRU] ont réexaminé le diagramme Ca-Pb à la fois par l'analyse thermique et diffraction X ; leur diagramme (Fig. III. 26-b) a été retenu dans la compilation de Moffatt [81MOF]. Ils proposent finalement les composés intermédiaires strictement stœchiométriques Ca₂Pb, Ca₅Pb₃, CaPb et CaPb₃. Plus récemment Belbacha [89BELB] a étudié la partie riche en plomb du diagramme, il estime que la transformation invariante dans ce domaine est un péritectique.

La température de fusion du composé CaPb₃ et son enthalpie de formation ont été mesurées par Notin et al. [89NOT], et les enthalpies des autres composés par Delect et al. [79DEL].

III.8.2. Résultats et discussion

La meilleure optimisation de ce système a été obtenue par un développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide à l'ordre zéro.

La figure III.27 et les tableaux III.20 résument les résultats obtenus.

Le diagramme de phases (Ca-Pb) calculé s'avère en bon accord avec celui de Bruzzone et Merlo [76BRU]. Les composés Ca₂Pb et CaPb₃ ont un point de fusion congruent, l'écart entre les deux températures de fusion du composé CaPb₃ ($\Delta T = 55.1$ K) est acceptable en le comparant avec l'écart des deux températures expérimentales Bruzzone et Merlo et Hansen et Anderko ($\Delta T = 93$ K).

Le palier d'invariance dans le domaine riche en Plomb est effectivement un péritectique comme il a été mentionné par d'autres auteurs [89NOT] (Tableau III.21).

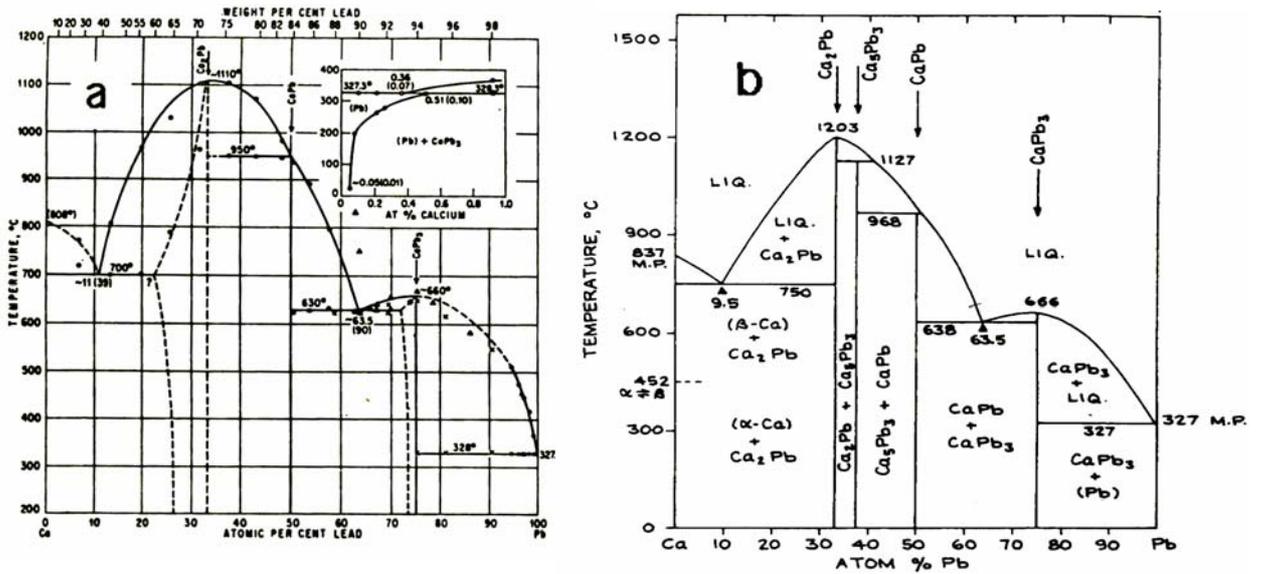


Figure III.26 : Diagramme de phases expérimental du système (Ca-Pb)

(a) D'après Hansen et Anderko[58HAN] (b) d'après Bruzzone et Merlo [76BRU]

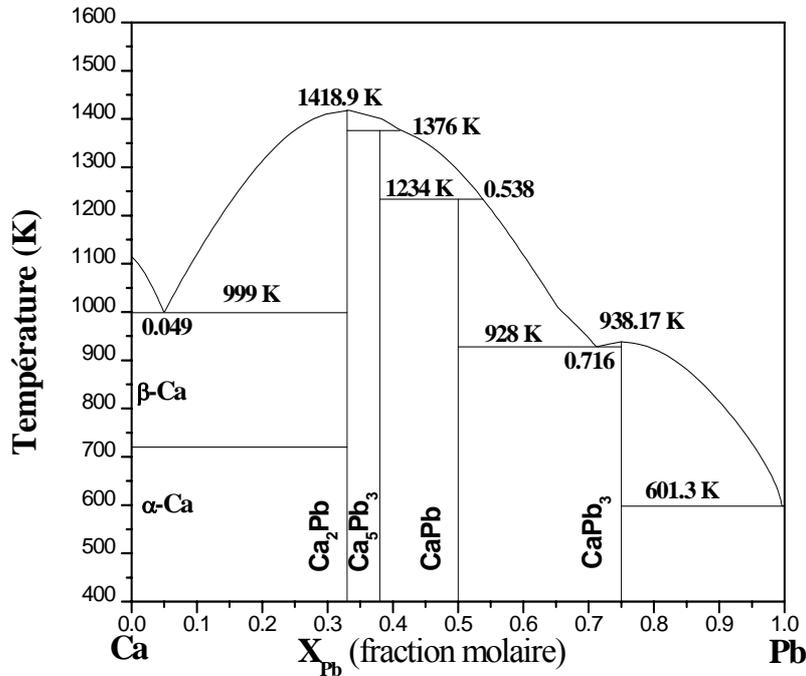


Figure III.27 : Diagramme de phases calculé du système (Ca-Pb).

Tableau III.20 : paramètres thermodynamique du système (Ca-Pb).

Phase	Paramètres
Liquide	$L_0^{liq} = -29555 - 161.001T$
Ca_2Pb	$G^{Ca_2Pb} = -60398 + 4.415 T + 0.66 {}^0G_{Ca} + 0.33 {}^0G_{Pb}$
Ca_5Pb_3	$G^{Ca_5Pb_3} = -57301 + 9.644 T + 0.62 {}^0G_{Ca} + 0.38 {}^0G_{Pb}$
$CaPb$	$G^{CaPb} = -54531 + 5.296 T + 0.5 {}^0G_{Ca} + 0.50 {}^0G_{Pb}$
$CaPb_3$	$G^{CaPb_3} = -31874 + 8.569 T + 0.25 {}^0G_{Ca} + 0.75 {}^0G_{Pb}$

Tableau III.21 : Les équilibres invariants.

Réaction	T (K)	X _{Ni}	Type	Références
Ca+Ca ₂ Pb→Liq	973	0.11	Eutectique	[58HAN]
	1033	0.095	//	[76BRU]
	999	0.049	//	notre calcul
Liq+Ca ₅ Pb ₃ → Ca ₂ Pb	1400		Péritectique	[76BRU]
	1376	0.411	//	notre calcul
Liq+CaPb→ Ca ₅ Pb ₃	1241		Péritectique	[76BRU]
	1234	0.538	//	notre calcul
CaPb+CaPb ₃ →Liq	903	0.635	Eutectique	[58HAN]
	911	0.635	//	[76BRU]
	898		//	[89NOT]
	928	0.716	//	notre calcul
Pb+CaPb ₃ →Liq	601		Eutectique	[58HAN]
	600		Péritectique	[76BRU]
	601.4		//	[89NOT]
	601.3	0.997	//	notre calcul
Ca ₂ Pb→Liq	1383	0.33	Congruent	[58HAN]
	1476	//	//	[76BRU]
	1418.9	//	//	notre calcul
CaPb ₃ →Liq	939	0.75	Congruent	[58HAN]
	920	//	//	[89NOT]
	938.17	//	//	notre calcul

III.9 ETUDE DU SYSTEME (Bi-Sb)

III.9.1. Les données expérimentales

Le diagramme de phases du système (Bi-Sb) est simple, il a seulement deux phases une phase liquide et une solution solide. Mais vu la diversité des résultats expérimentaux souvent non concordants on a effectué une étude thermodynamique de ce système afin d'obtenir une harmonisation entre les différentes données expérimentales.

Le liquidus a été déterminé expérimentalement par Gautier [1896GAU] [1901GAU], Heycock et Neville [1892HEY], Hüttner et Tammann [1905HUT], Sapossnikov [08SAP], Parravano et Vivani [10PAR], Cook [21COO], Otani [25OTA] et Kertesz et Gabor [66KER]. Les résultats obtenus par ces différents auteurs se recoupent. Par contre le solidus a fait l'objet de beaucoup plus de travaux Hüttner et Tammann [1905HUT], Cook [21COO] [22COO], Otani [25OTA], Masing et al. [49MAS], Glazov [61GLA] [62GLA], Campbell et Winkler [63CAM], Kertesz et Gabor [66KER], Mihailichenko et al. [68MIH], Vecher et al. [82VIC].

D'après les références [1905HUT] [22COO] le solidus se présenterait comme une ligne horizontale qui commence aux compositions riches en bismuth et s'incline à partir d'un pourcentage massique de 70 % d'antimoine. Le diagramme de phases établi par Cook [22COO] est représenté sur la figure III.28. Les travaux d'Otani [25OTA] basés sur la mesure de variation de résistance électrique en fonction de la température concordent en partie avec ceux de Cook [22COO] pour les alliages de pourcentage massique de bismuth titrant moins de 30 % (Fig. III.29).

L'enthalpie de mélange de la phase liquide a été mesurée par Kawakami [30KAW], Wittig [59WIT] et Yazawa et al. [68YAZ], et l'enthalpie libre par Morachevskij et al. [67MOR]. Kubashewski et Seith [38KUB] ont déterminé l'enthalpie de mélange de la solution solide à 40, 50 et 60 % at. Sb.

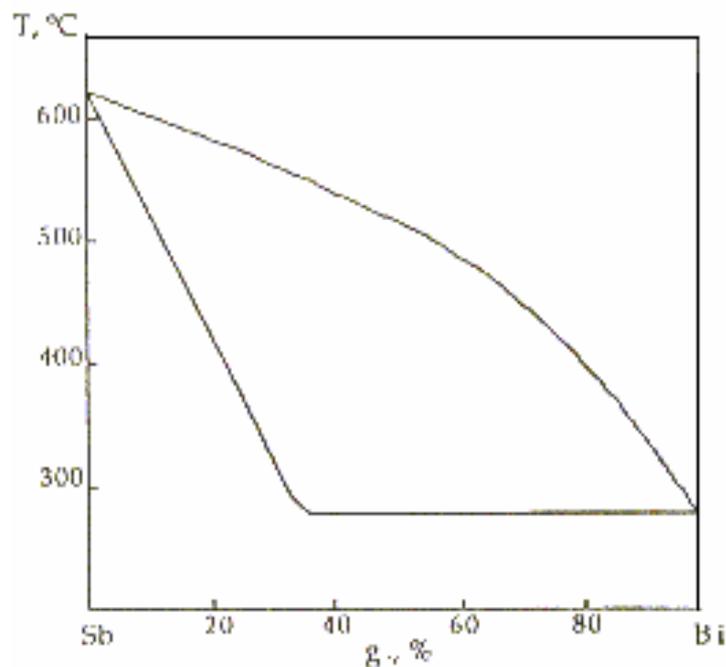


Figure III.28 : Diagramme de phases expérimental du système (Bi-Sb) d'après Cook [22COO].

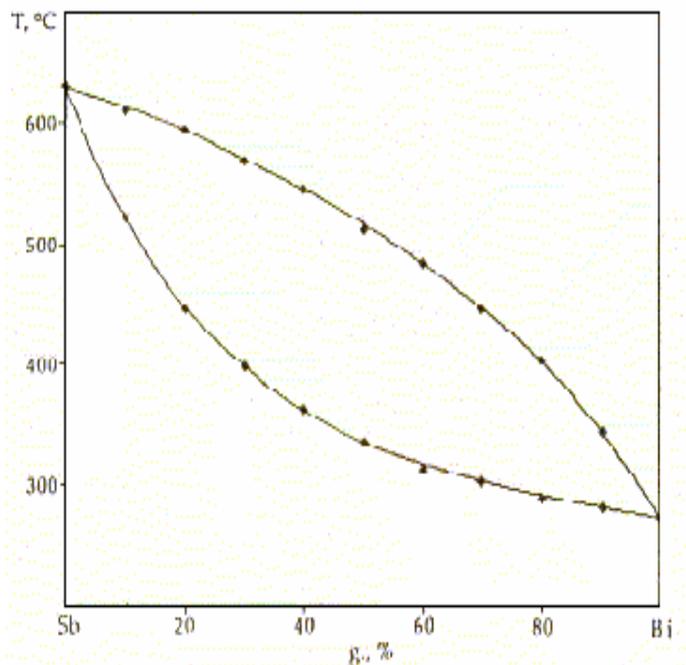


Figure III.29 : Diagramme de phases expérimental du système (Bi-Sb)
d'après Otani [25OTA].

III.9.2. Résultats et discussion

La mise en équations des différentes données expérimentales nous a permis de construire un système d'équations surdéterminé, en développant les enthalpies libres d'excès du liquide et la solution solide selon le modèle de Redlich-Kister. Dans une première optimisation nous avons utilisé toutes les données dont on dispose, mais il s'est avéré que certaines données sont incompatibles, donc nous les avons éliminées.

Les paramètres d'optimisation de la phase liquide et la phase solide obtenus sont donnés dans le tableau III.22. Le diagramme de phases calculé à partir de cette description thermodynamique est représenté sur la figure III.30, comparé aux différentes données expérimentales [03DJA2].

Tableau III.22 : paramètres thermodynamique du système (Bi-Sb).

Phase	Paramètres
Liquide	$L_0^{liq} = 2403 - 0.185 T$
Solution solide	$L_0^s = 4702 - 0.185 T$

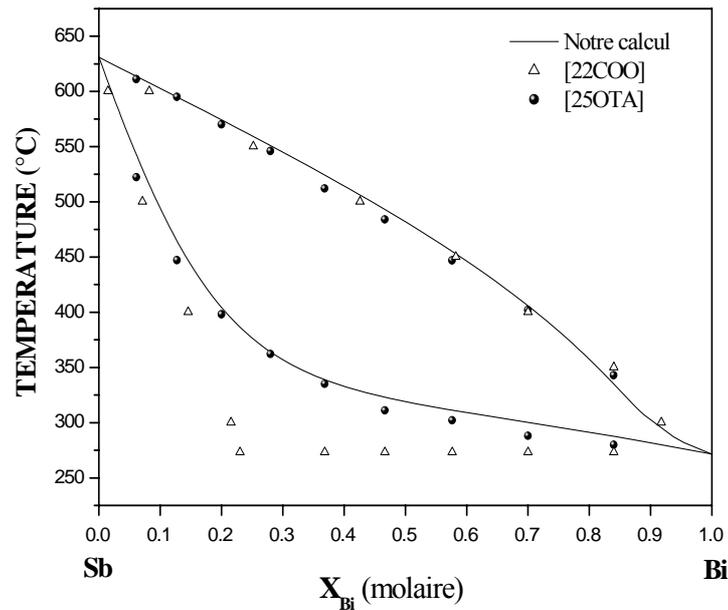


Figure III.30 : Diagramme de phases calculé du système (Bi-Sb).

Sur la figure III.31 on a représenté l'enthalpie intégrale de mélange de la phase liquide calculé et les résultats calorimétriques à 672 °C de Yazawa [68YAZ] et à 700 °C de Wittig [59WIT]. Ces derniers sont en accord avec ceux calculés avec le modèle thermodynamique. On a remarqué que les données de Kawakami [30KAW] sont incompatibles et disperse les résultats de calcul même si on tient en compte la dépendance de l'enthalpie de la température, pour cette raison nous les avons négligés dans l'optimisation finale.

Dans la figure III.32 on a comparé l'enthalpie libre de la phase liquide optimiser à 650 °C par référence à Bi et Sb liquide aux points expérimentaux de Morachevkij [67MOR]. Ces points n'ont pas été pris en considération dans l'optimisation de ce système. On remarque une bonne concordance entre les deux résultats.

Ce qui concerne la phase solide la figure III.33 montre l'enthalpie de mélange. On n'a pas trouvé dans la littérature d'informations thermodynamiques fiables à part des valeurs relativement inexactes de l'enthalpie à des concentrations 40, 50 et 60 % at. Sb rapportés par Kubaschewski [38KUB] ($\Delta H = 0 \pm 836$ J/mole). Vu cette mauvaise précision en comparaison avec les effets thermiques obtenus pendant l'évaluation, on n'a pas retenu ces données dans le calcul.

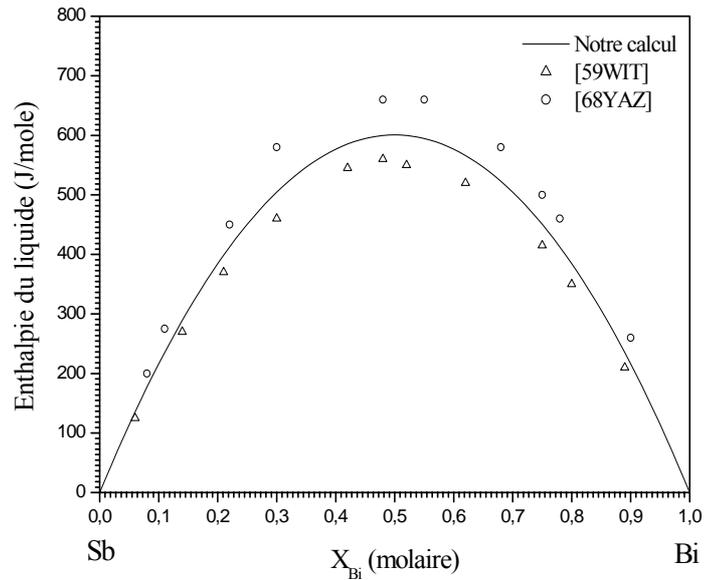


Figure III.31 : Enthalpie de la phase liquide.

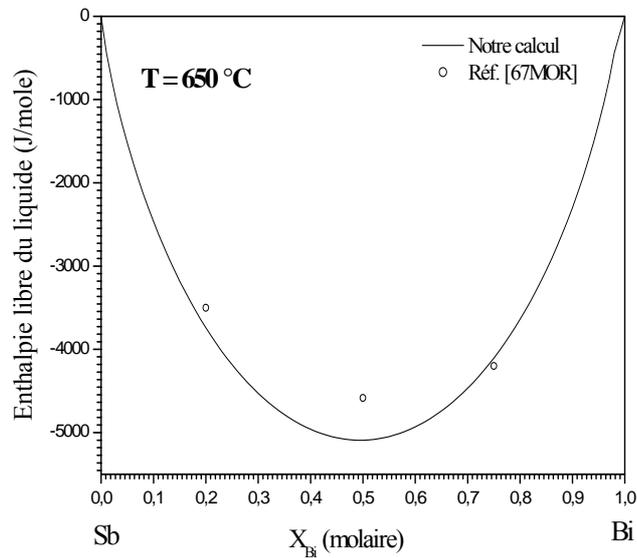


Figure III.32 : Enthalpie libre de la phase liquide.

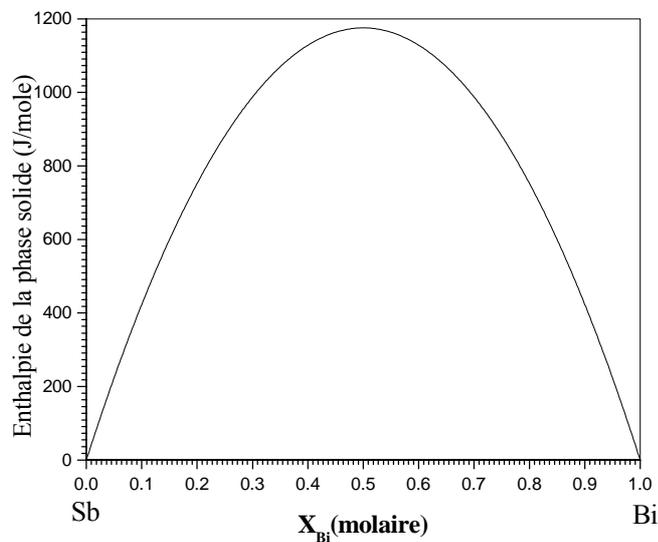


Figure III.33 : Enthalpie de la solution solide.

III.10. ETUDE DES ALLIAGES SEMICONDUCTEURS BINAIRES DES GROUPES III-V

Dans ce paragraphe nous avons étudié tous les alliages semiconducteurs binaires des groupes III-V. on donnera ici l'ensemble des résultats obtenues.

les neuf systèmes des alliages semi-conducteurs des groupes III-V, en plus de leur unique structure cristallographique des composés définis, ne présentent aucune solution solide étendues, et chaque composé défini a une température de fusion congruente. Les phases liquides sont traitées selon le modèle de Redlich-Kister, et pour certains composés nous avons ajoutés des termes supplémentaires dans l'enthalpie de formation pour tenir compte de la dépendance de l'enthalpie et l'entropie de la température [02DJA].

III.10.1. Système (Al-As)

Phase liquide : $G^{\text{exc}} = x(1-x)(-15566 - 33.998T)$

Composé AlAs : $\Delta G^{\text{for}} = -56744 - 285.342T + 44.221T \ln T - 0.024T^2$

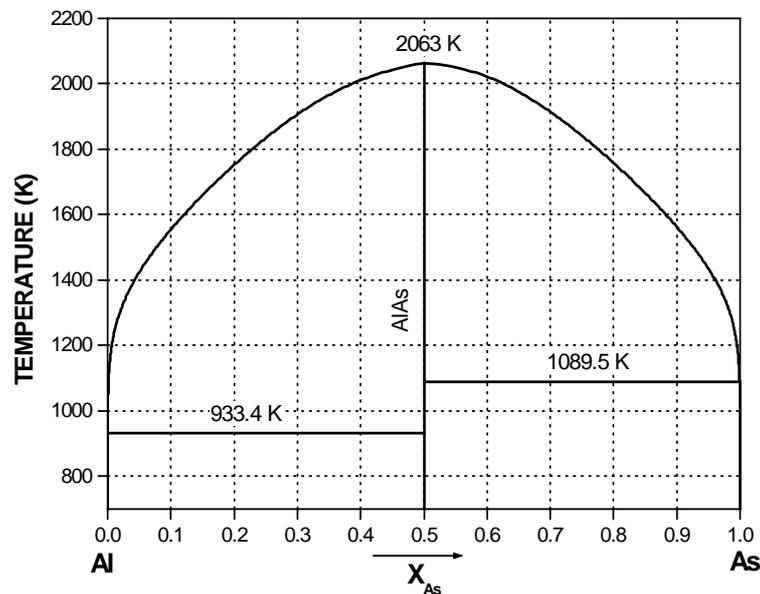


Figure III.34 : Diagramme de phase calculé du système (Al-As)

III.10.2. Système (Al-P)

Phase liquide : $G^{exc} = x(1-x)(-209898 + 66.345T)$

Composé AlP : $\Delta G^{for} = -135407.207 - 82.679T + 14.832T \ln T$

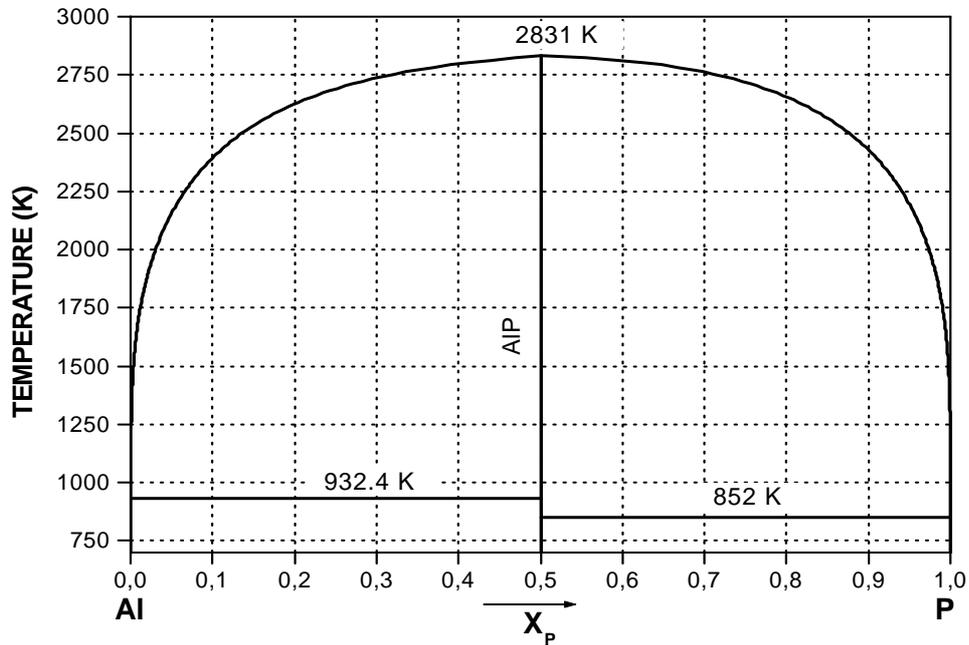


Figure III.35 : Diagramme de phase calculé du système (Al-P)

III.10.3. Système (Al-Sb)

Phase liquide : $G^{exc} = x(1-x)[(1714 - 9.916T) + (4422 - 11.951T)(1 - 2x)]$

Composé AlSb : $\Delta G^{for} = -24777.535 - 10.002T + 2.162 T \ln T$

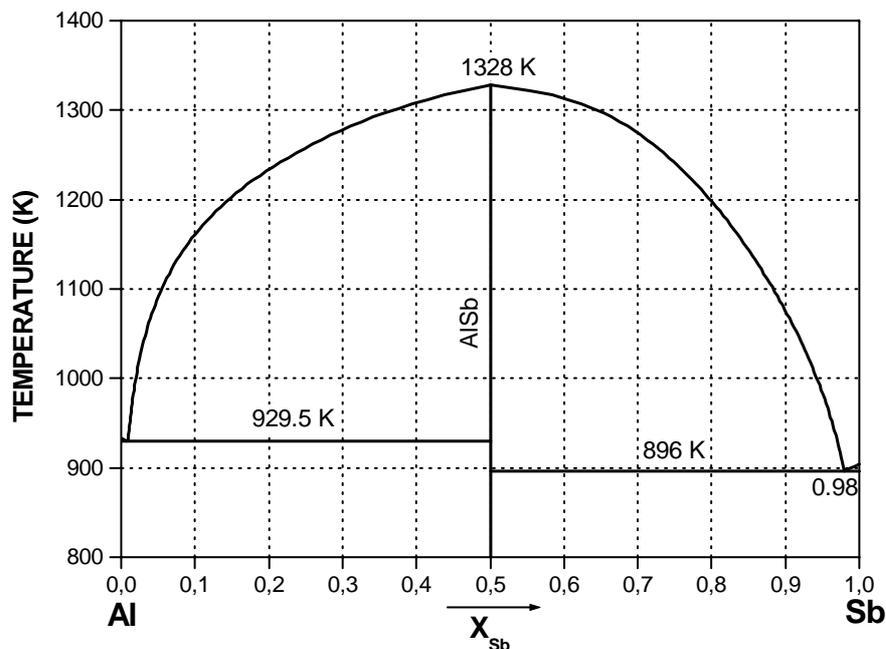


Figure III.36 : Diagramme de phase calculé du système (Al-Sb)

III.10.4. Système (Ga-As)

Phase liquide : $G^{exc} = x(1-x)(-25500 - 4.235T)$

Composé GaAs : $\Delta G^{for} = -44419.212 + 25.621T - 2.446T \ln T$

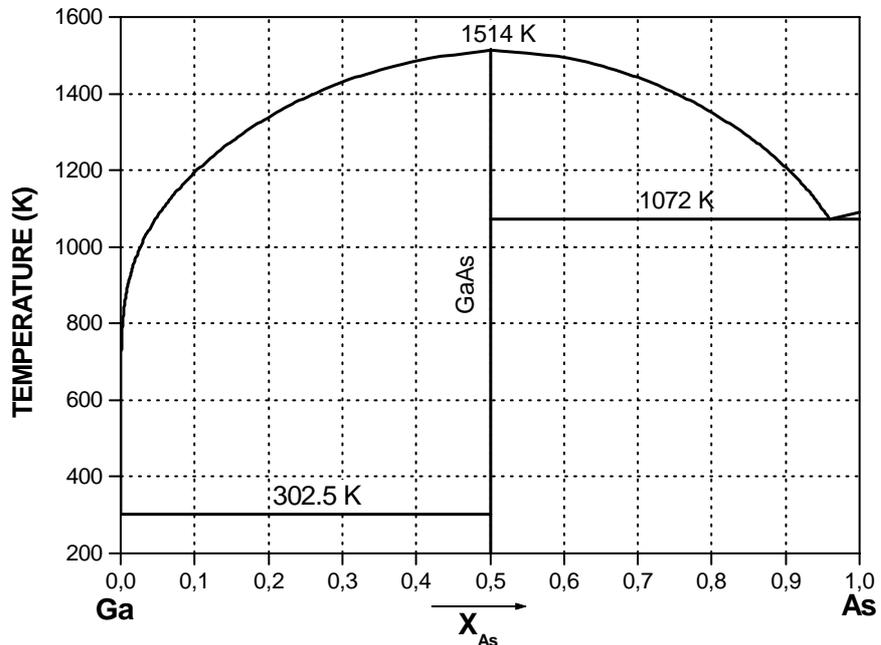


Figure III.37 : Diagramme de phase calculé du système (Ga-As)

III.10.5. Système (Ga-P)

Phase liquide : $G^{exc} = x(1-x)[(-12854 + 9.344T) + (-30981 + 28.175T)(1-2x)]$

Composé GaP : $\Delta G^{for} = -41975 - 9.701T$

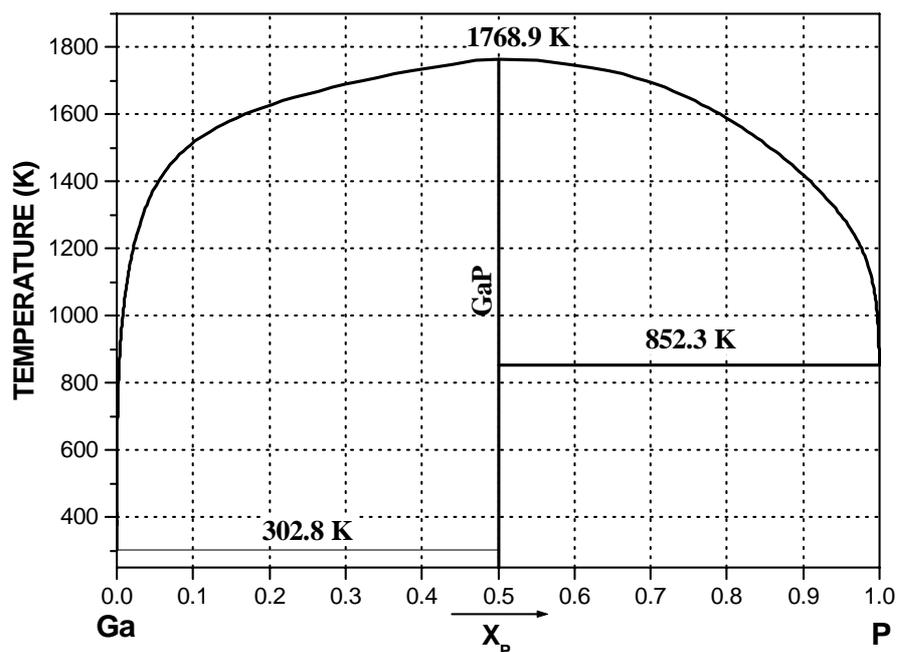


Figure III.38 : Diagramme de phase calculé du système (Ga-P)

III.10.6. Système (Ga-Sb)

Phase liquide :

$$G^{exc} = x(1-x)[(-13946 + 7.47T) + (-8672 + 8.498T)(1-2x) + (-10052 + 15.635T)(1-2x)^2]$$

Composé GaSb : $\Delta G^{for} = -23152.422 + 8.779T - 0.100T \ln T$

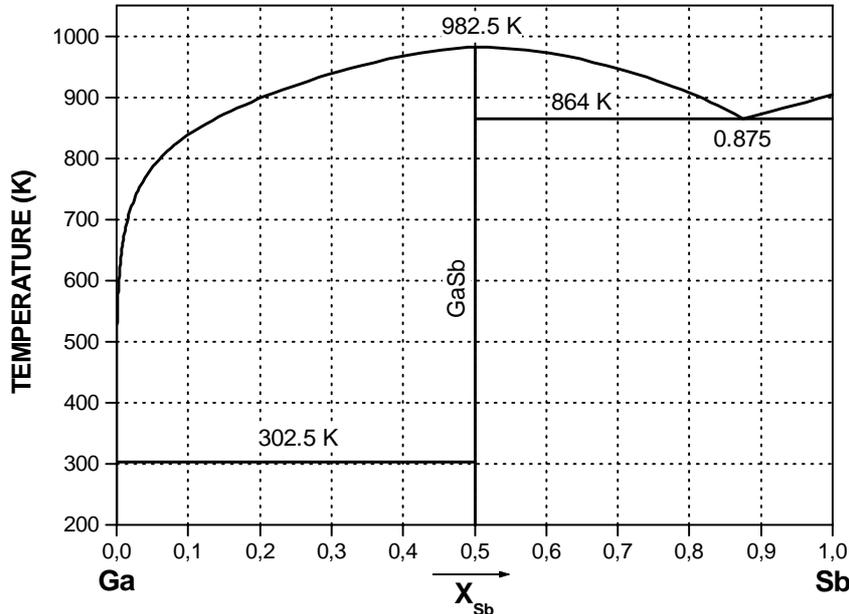


Figure III.39 : Diagramme de phase calculé du système (Ga-Sb)

III.10.7. Système (In-As)

Phase liquide : $G^{exc} = x(1-x)[(-15939 - 11.228T) + (28221 - 28.220T)(1-2x)]$

Composé InAs : $\Delta G^{for} = -27159.081 + 6.964T$

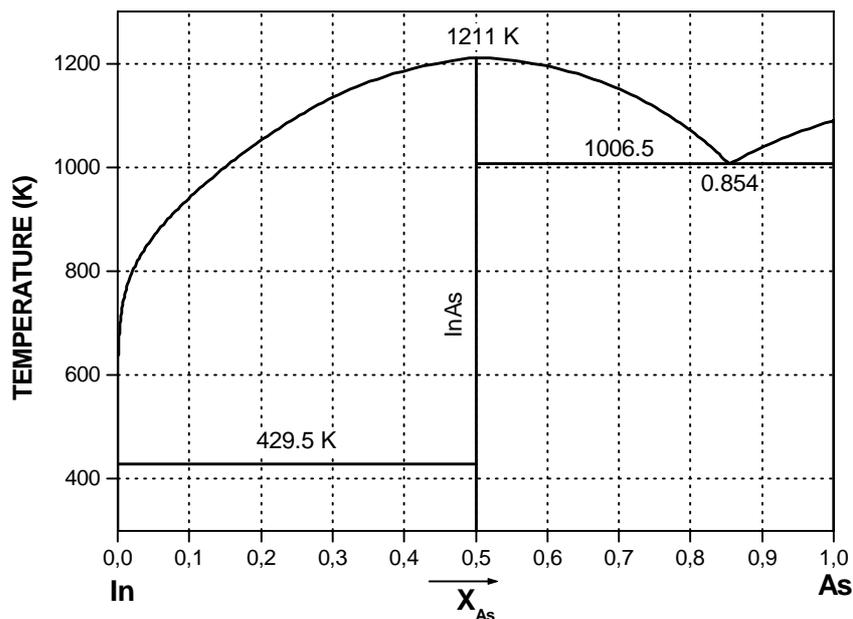


Figure III.40 : Diagramme de phase calculé du système (In-As)

III.10.8. Système (In-P)

Phase liquide : $G^{exc} = x(1-x)[(14608-111.1751T) + (29579-25.744T)(1-2x)]$

Composé InP : $\Delta G^{for} = -41308 - 21.779T$

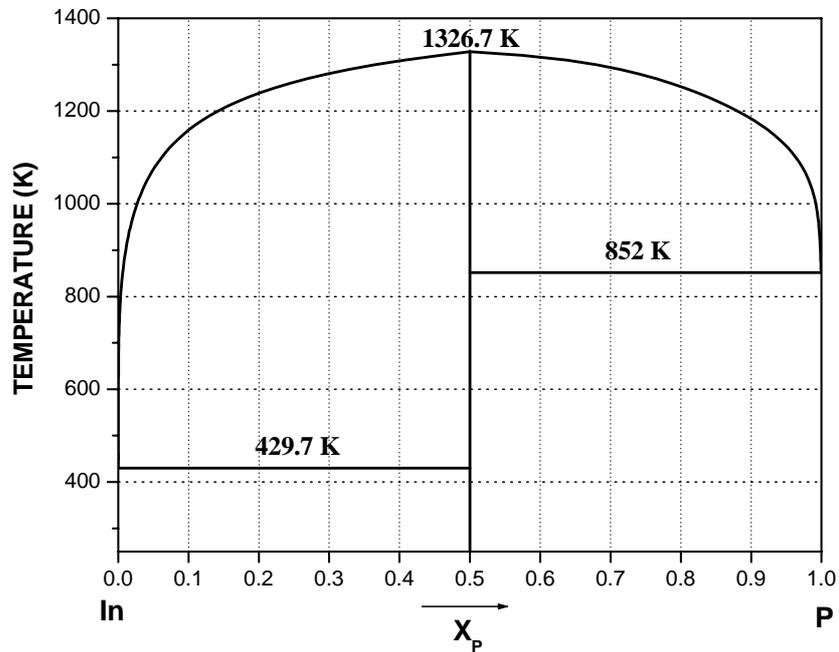


Figure III.41 : Diagramme de phase calculé du système (In-P)

III.10.9. Système (In-Sb)

Phase liquide : $G^{exc} = x(1-x)(4093 - 21.774T)$

Composé InSb : $\Delta G^{for} = -19051.997 + 40.169 T - 3.935T \ln T$

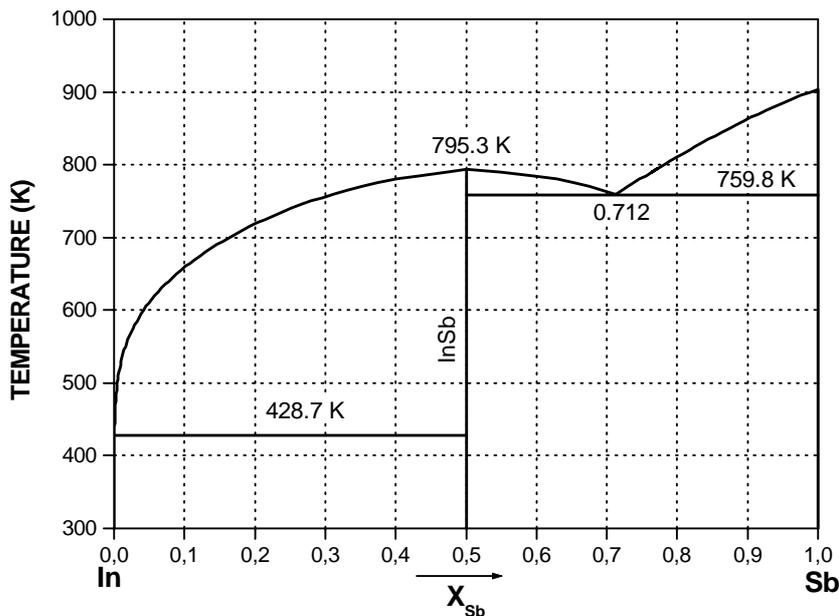


Figure III.42 : Diagramme de phase calculé du système (In-Sb)

III.10.10. Discussion

Les données expérimentales des systèmes (Al-Sb), (Ga-As), (Ga-Sb), (In-As), (In-P) et (In - Sb) sont relativement complètes [52GRE, 55KOS, 58HAN, 63Hal, 66RUB, 73HAW, 70PAN, 74MAR, 74SOL, 80PER, 80SIE, 89COE], ce qui a permis de ne s'appuyer que légèrement sur les données du diagramme expérimental lors de l'étude de ces systèmes. Tandis que pour les systèmes (Al-As), (Al-P) et (Ga-P) la littérature ne présente pas de diagrammes expérimentaux et nous n'avons utilisé lors de notre calcul que les résultats de la compilation de Ansara et al. [94ANS]. Quant à la température de fusion du composé AlAs elle a été fournie par Foster et al. [72FOS]. On dispose également de l'enthalpie de formation de ce composé [79KUB].

On a constaté une bonne cohérence entre les fonctions thermodynamiques et les diagrammes de phases calculés, ainsi qu'un bon accord entre les diagrammes expérimentaux et ceux calculés. Les grandeurs des composés définis sont mentionnées dans le tableau III.23 comparés aux résultats expérimentaux et ceux calculés par d'autres auteurs.

Tableau III.23 : Propriétés thermodynamiques des composés définis

Phase	T ^{fu} (K)	H ^{for} (kJ/mole)	S ^{for} (J/mole.K)	G ^{for} (kJ/mole)	Référence
(In-Sb)	795.8	-15.92 (795.8 K)	-9.953 (795.8 K)	-80.06 (795.8 K)	Notre calcul
(In-P)	1344	/	/	-11.95 (1328 K)	[73HAW]
	1328	-85.67 (1328 K)	-55.37 (1328 K)	-12.19 (1328 K)	Notre calcul
(In-As)	1216	/	/	-18.69 (1211 K)	[73HAW]
	1211	-27.15 (1211 K)	-6.96 (1211 K)	-18.72 (1211 K)	Notre calcul
(Ga-Sb)	979	-23.05 (982 K)	-8.002 (982 K)	-15.19 (982 K)	[58HAN]
	982	-23.05 (982 K)	-7.98 (982 K)	-15.20 (982 K)	Notre calcul
(Ga-P)	1749	/	/	-27.36 (1749 K)	[94ANS]
	1759	-41.12 (1749 K)	-10.25 (1749 K)	-23.19 (1749 K)	Notre calcul
(Ga-As)	1511	-41.19 (523 K)	/	/	[55KOS]
	1514	-43.13 (523 K)	-7.907 (523 K)	-39.00 (523 K)	Notre calcul
(Al-Sb)	1354	-28.13 (1332 K)	-7.883 (1332 K)	-17.63 (1332 K)	[73HAW]
	1328	-27.65 (1332 K)	-7.71 (1332 K)	-17.38 (1332 K)	Notre calcul
(Al-P)	2831	-177.96 (2831 K)	-50.04 (2831 K)	-35.72 (2831 K)	Notre calcul
(Al-As)	2043	-61.3 (298 K)	/	/	[72FOS]
	2063	-67.79 (298 K)	3.478 (298 K)	-68.82 (298 K)	Notre calcul

CHAPITRE IV

***APPROCHE D'OPTIMISATION ET
D'EVALUATION DES
SYSTEMES TERNAIRES***

IV.1. INTRODUCTION

Le système formé de trois constituants (A-B-C) est à l'équilibre, à une température donnée, lorsque son enthalpie libre est minimale, ou, ce qui revient au même, lorsque les potentiels chimiques de chaque constituant sont égaux dans les diverses phases constitutives.

Pour prévoir le diagramme de phases il faut donc connaître les enthalpies libres des différentes phases $G^{\varphi}(T, x_A^{\varphi}, x_B^{\varphi}, x_C^{\varphi})$. En portant G^{φ} sur la verticale au lieu de la température, chaque fonction G^{φ} est représentée par une surface (Fig IV-1).

L'équilibre est atteint entre trois phases α, β, γ lorsque les trois surfaces $G^{\alpha}, G^{\beta}, G^{\gamma}$ ont un plan tangent commun. Les points de tangence donnent les compositions des phases en présence [77ADD].

L'estimation des propriétés thermodynamiques, dans le cas des alliages ternaires, à partir des propriétés thermochimiques des alliages binaires et de quelques mesures relatives au ternaire, est donc d'une importance primordiale. Nous rappelons dans ce chapitre les bases thermodynamiques de calcul des diagrammes de phases ternaires ainsi que les modélisations les plus couramment mises en œuvre dans les systèmes métalliques ternaires.

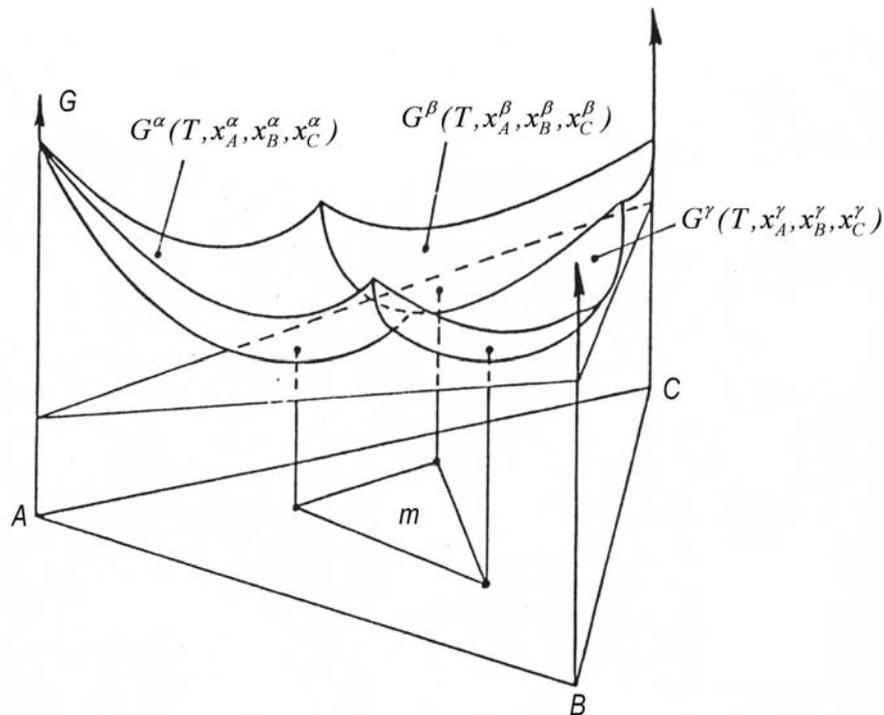


Figure IV.1 : Surfaces des enthalpies libres dans le cas d'un équilibre entre trois phases.

IV.2. LA RÈGLE DES SEGMENTS DE CONJUGAISON

Si deux quantités molaires sont tracées dans un diagramme bidimensionnel. La règle du bras de levier peut être utilisée pour trouver la valeur moyenne dans le système des deux quantités si les fractions sont connues. Ceci est illustré dans la figure IV.2. Ainsi le point représentant tout le système sera sur la ligne droite reliant les deux points représentant les sous-ensembles et la règle du bras de levier s'applique à cette ligne aussi. Une telle ligne s'appelle segment de conjugaison ou conode et cette règle est appelée la règle des segments de conjugaison [98HIL]. Elle s'applique à tous les diagrammes avec deux axes molaires.

L'application la plus importante de la règle des segments de conjugaison se trouve dans le calcul des coupes isobares isothermes des diagrammes de phases ternaires, les deux axes représentent ainsi les concentrations molaires des deux composants.

Dans un système binaire on peut tracer une autre quantité molaire en fonction de la concentration molaire et obtenir ainsi un diagramme de propriété dans lequel la règle des segments de conjugaison s'applique.

Comme exemple, la figure IV.3 présente la variation du volume molaire d'un alliage en fonction de la concentration. Dans cette figure une tangente a été tracée à un point représentant un alliage avec une teneur en B de x_b . Les deux limites représentent les volumes molaires partiels de A et de B, V_a et V_b , et la règle des segments de conjugaison indique que la valeur du mélange est sur la ligne droite reliant ces points. Alors nous trouvons :

$$V_m(x_b) = (1 - x_b) V_A(x_b) + x_b V_B(x_b) \tag{IV-1}$$

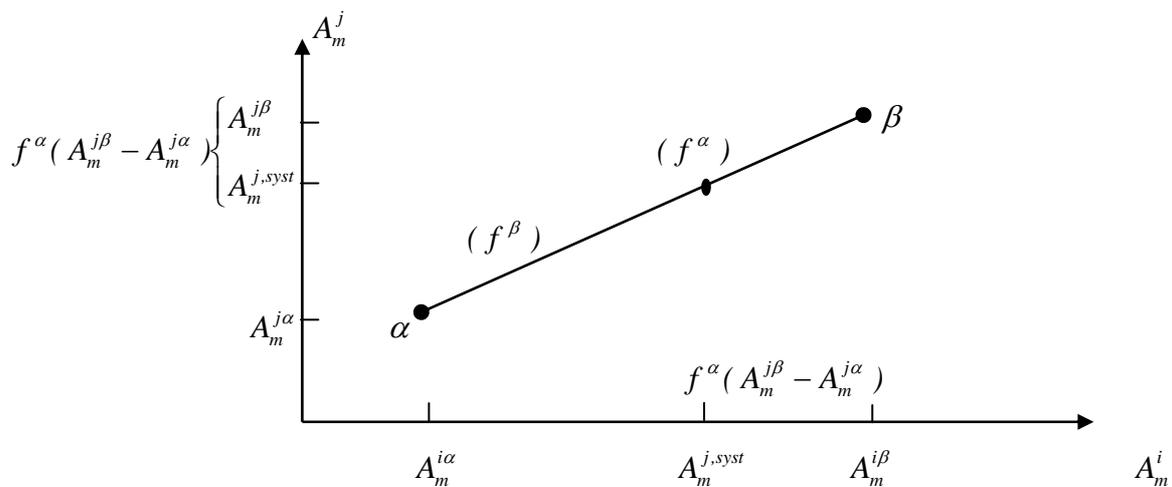


Figure IV.2 : La règle des segments de conjugaison dans un diagramme avec deux axes molaires.

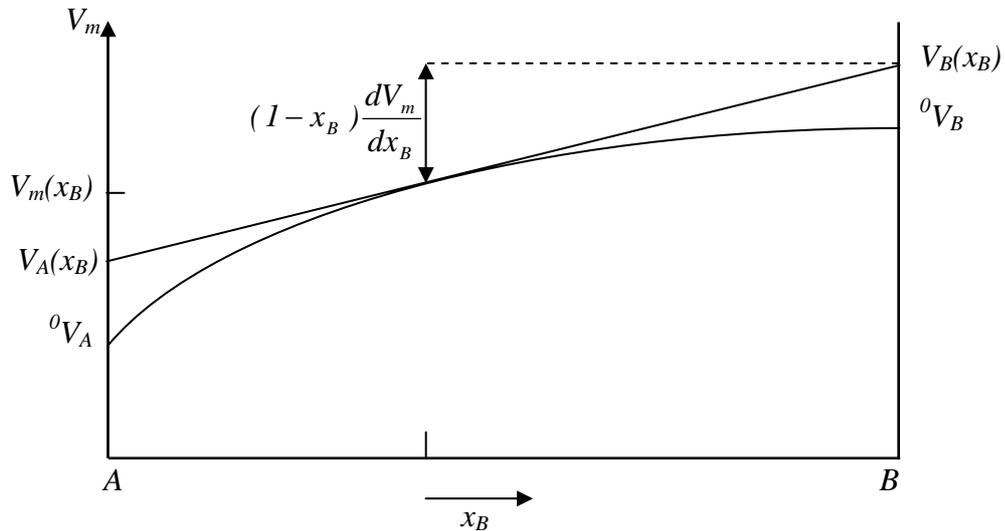


Figure IV.3 : Diagramme de propriété pour un système binaire présentant la variation du volume molaire en fonction de la composition à T et P constantes. L'intersection avec la tangente donne les quantités partielles.

Le fait que les limites de la tangente représentent réellement les volumes partiels peut être démontré en interprétant géométriquement l'expression mathématique obtenue en appliquant la formule des quantités partielles à partir de la section (I.4.6). Pour \$V_b\$ nous obtenons pour le point de tangence dans le diagramme :

$$V_B = V_m + \frac{\partial V_m}{\partial x_B} - x_A \frac{\partial V_m}{\partial x_A} - x_B \frac{\partial V_m}{\partial x_B} \tag{IV-2}$$

Si \$V_m\$ est décrit en fonction de \$x_b\$ seulement, on trouve :

$$V_B = V_m + (1 - x_B) \frac{dV_m}{dx_B} \tag{IV-3}$$

$$V_B - V_A = \frac{dV_m}{dx_B} \tag{IV-4}$$

Il est à noter que \$\frac{dV_m}{dx_B}\$ est une dérivée ordinaire, non partielle. Ce genre de diagramme de propriété est souvent celui de l'enthalpie libre molaire et la règle des segments de conjugaison joue un rôle essentiel dans le calcul des diagrammes de phases.

La règle des segments de conjugaison peut être également appliquée dans le cas des diagrammes tridimensionnels. Par exemple, la figure IV.4 présente la variation de l'enthalpie libre d'une phase dans un alliage ternaire. Les intersections du plan tangent avec les axes de compositions représentent les enthalpies libres partielles. Selon la règle des segments de conjugaison, l'enthalpie libre molaire de l'alliage sera dans ce plan tracé à

partir de ces points. Ceci est également conforme avec l'équation bien connue ($G_m = \sum_i x_i \mu_i$) où le μ_i est identique à G_i .

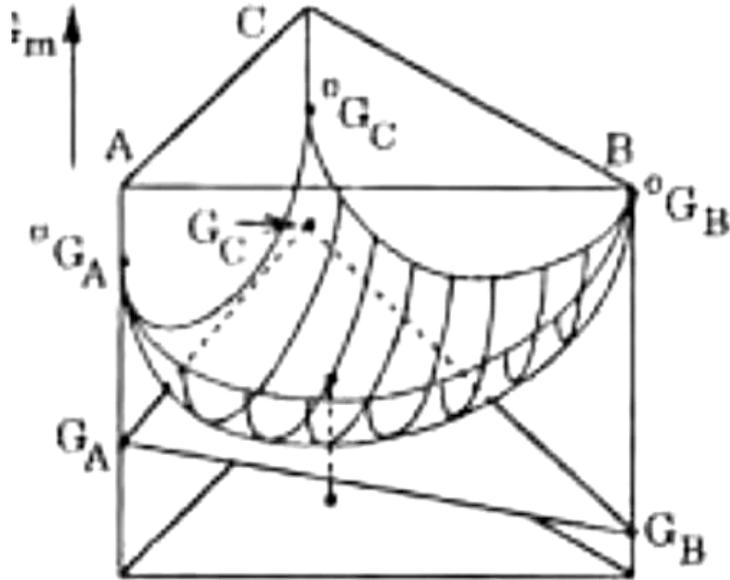


Figure IV.4 : Enthalpie libre molaire dans un système ternaire.

IV.3. INTEGRATION DE L'EQUATION ISOBARE-ISOTHERME DE GIBBS-DUHEM EN SYSTEME TERNAIRE

Il est difficile d'explorer systématiquement toute une solution ternaire. La technique d'échantillonnage expérimental la plus répandue consiste à explorer une grandeur partielle molaire de mélange le long d'une coupe isoplethe (dans un plan vertical) passant par un sommet. Par exemple, la figure IV.5 montre une exploration le long de la ligne $x_2 = \rho x_1$, qui convient lorsque l'on mesure la grandeur partielle molaire de mélange \bar{Y}_3^m [03HER].

On se propose, à partir de la connaissance de la grandeur $(\bar{Y}_3^m)_\rho$ de reconstituer $(\bar{Y}_1^m)_\rho$ et $(\bar{Y}_2^m)_\rho$ qui n'ont pas été mesurées. Pour cela, on calculera d'abord la grandeur intégrale Y_m^M

Le long de la ligne ρ , le système dépend d'une seule variable $x_{3\rho}$ et on a:

$$x_1 = \frac{1-x_{3\rho}}{1+\rho} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{1-x_{3\rho}}{1+\frac{1}{\rho}} \quad (\text{IV-5})$$

L'équation d'Euler :

$$Y^m = x_1 \bar{Y}_1^m + x_2 \bar{Y}_2^m + x_3 \bar{Y}_3^m \quad (\text{IV-6})$$

est différenciée en tenant compte de la relation isobare isotherme de Gibbs-Duhem

$$x_1 d\bar{Y}_1^m + x_2 d\bar{Y}_2^m + x_3 d\bar{Y}_3^m = 0 \quad (\text{IV-7})$$

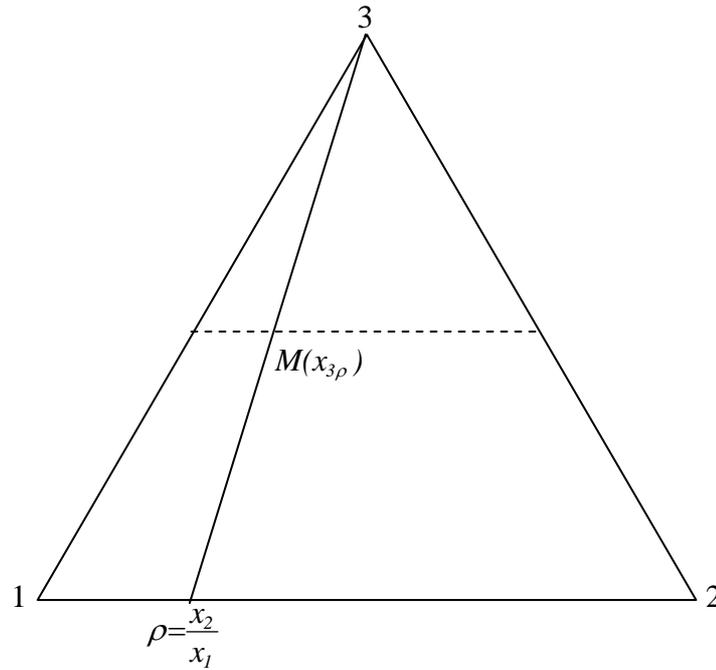


Figure IV.5 : Exploration d'une grandeur partielle molaire de mélange.

Selon cette relation on trouve :

$$\frac{x_{3\rho}}{1-x_{3\rho}} d\bar{Y}_{3\rho}^m = - \left[\frac{d\bar{Y}_1^m}{1+\rho} + \frac{d\bar{Y}_2^m}{1+\frac{1}{\rho}} \right] \quad (IV-8)$$

Cette équation est intégrée le long de la ligne ρ depuis $x_{3\rho} = 0$ jusqu'à $x_{3\rho}$

$$\int_{x_{3\rho}=0}^{x_{3\rho}} \frac{x_{3\rho}}{1-x_{3\rho}} d\bar{Y}_{3\rho}^m = Y_\rho^m(1,2) - \frac{\bar{Y}_1^m}{1+\rho} - \frac{\bar{Y}_2^m}{1+\frac{1}{\rho}} \quad (IV-9)$$

ou $Y_\rho^m(1,2)$ est constante d'intégration qui représente la grandeur intégrale molaire de mélange dans le système binaire (1, 2), pour le rapport $\frac{x_2}{x_1} = \rho$.

En reportant (IV-9) dans (IV-6) il vient :

$$Y_\rho^m = (1-x_{3\rho}) \left[Y_\rho^m(1,2) - \int_{x_{3\rho}=0}^{x_{3\rho}} \frac{x_{3\rho}}{1-x_{3\rho}} d\bar{Y}_{3\rho}^m \right] + x_{3\rho} \bar{Y}_3^m \quad (IV-10)$$

Pour obtenir une représentation aussi complète que possible de Y^m , il suffit en principe de resserrer le maillage ρ .

Le retour à \bar{Y}_1^m ou \bar{Y}_2^m à partir de \bar{Y}^m se fait de la même façon en combinant les relations (IV-6) et (IV-7). Par exemple, pour obtenir \bar{Y}_1^m on se place sur la ligne ρ' telle que $x_3 = \rho' x_2$. En différentiant IV-6, il vient:

$$\frac{dY^m}{dx_{1\rho'}} = \bar{Y}_{1\rho'}^m - \frac{\bar{Y}_{2\rho'}^m}{1 + \rho'} - \frac{\bar{Y}_{3\rho'}^m}{1 + \frac{1}{\rho'}} \tag{IV-11}$$

qui combinée à l'équation d'Euler (IV-6) donne une relation formellement identique à la relation établie pour les systèmes binaires:

$$\bar{Y}_1^m = Y^m - (1 - x_{1\rho'}) \frac{dY^m}{dx_{1\rho'}} \tag{IV-12}$$

La figure IV.6 donne la signification géométrique de la relation (IV-12)

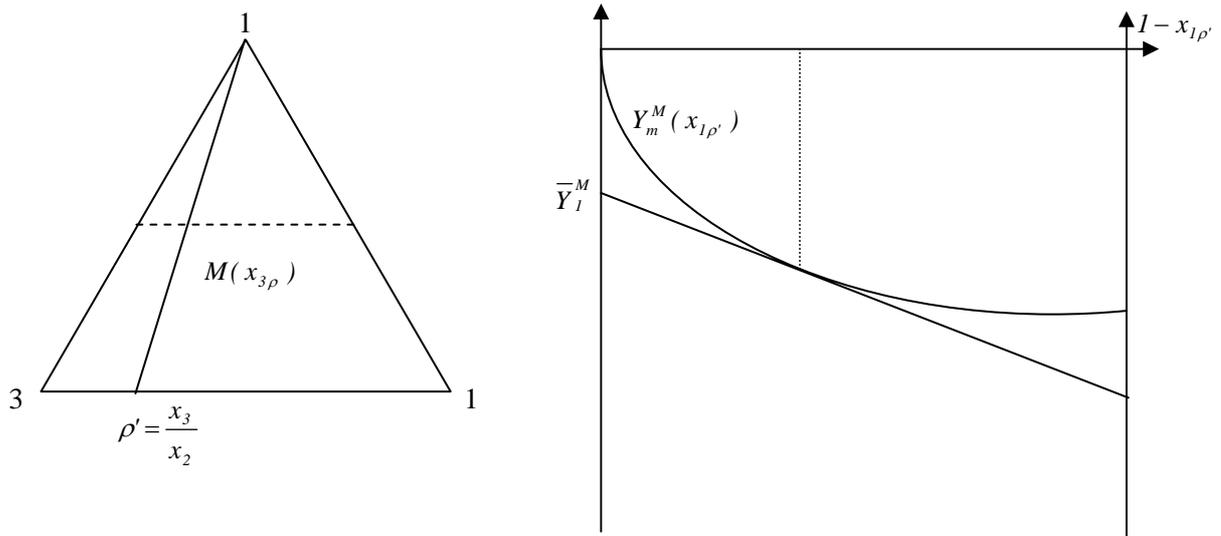


Figure IV.6 : Application de la relation de Gibbs Duhem au calcul des grandeurs partielles molaires en système ternaire [95HER].

IV.4. BASES THERMODYNAMIQUES DE CALCUL DES DIAGRAMMES TERNAIRES

Le diagramme d'enthalpie libre à température et pression constantes en fonction des fractions molaires dans une phase ternaire donne une courbe. Pour une phase stable cette courbe est partout convexe en bas (Fig. IV.4). Dans cette figure un plan tangent à un

alliage était également tracé. Les intersections de ce plan avec les axes de G donnent les enthalpies libres partielles dans l'alliage, c-à-d, les potentiels chimiques. Nous appliquerons maintenant de tels diagrammes aux divers cas des équilibres entre phases.

L'équilibre entre deux phases exige qu'ils ont la même valeur du potentiel chimique de chaque constituant. Dans un système binaire ceci mène à la construction d'une tangente commune où les intersections avec les côtés représentent les potentiels chimiques. Dans un système ternaire il mène à la construction d'un plan tangent où les intersections avec les trois axes limites représentent les potentiels chimiques. Les deux surfaces d'enthalpies libres étant donné, on peut permettre à cet plan tangent de rouler sous ces deux surfaces et décrire ainsi une série de situations possibles d'équilibre, chacune représentée par un segment de conjugaison entre les deux points de tangence dans le plan. Le résultat sera un domaine biphasé, constitué par la projection sur le triangle de composition (Fig.IV.7).

Les conditions générales d'équilibre dans un système ternaire sont :

$$\begin{cases} G_A^\alpha = \mu_A = G_A^\beta \\ G_B^\alpha = \mu_B = G_B^\beta \\ G_C^\alpha = \mu_C = G_C^\beta \end{cases}, \quad (\text{IV-13})$$

Ces trois équations possèdent un degré de liberté pour l'équilibre biphasé puisque chaque phase peut changer sa composition par deux degrés de liberté. Le domaine biphasé dans un diagramme de phases ternaire sera ainsi un domaine couvert par des segments de conjugaison. Chacun de ces segments de conjugaison relie deux points, représentant les phases coexistent dans l'état possible d'équilibre. Cette conclusion se tient toujours même s'il y a une restriction à la variation de la composition d'une des phases mais les équations d'équilibre seront alors modifiées [96GOK].

Considérons d'abord le cas d'un équilibre entre un composé ternaire $(A,B)_aC_c$ et une solution. Ce cas est illustré sur la figure IV.8. Il est à noter ici que $a+c=1$ parce que le diagramme est pour une mole d'atomes. La construction montre que l'état d'équilibre peut être dérivé en considérant deux côtés du plan tangent triangulaire.

$$G_{A_aC_c} = a\mu_A + c\mu_C = aG_A^\alpha + cG_C^\alpha \quad (\text{IV-14})$$

$$G_{B_aC_c} = a\mu_B + c\mu_C = aG_B^\alpha + cG_C^\alpha \quad (\text{IV-15})$$

Ces conditions d'équilibre ont aussi un degré de liberté parce qu'il y a deux équations et trois variations possibles de la composition, une pour le composé ternaire et deux pour la phase α .

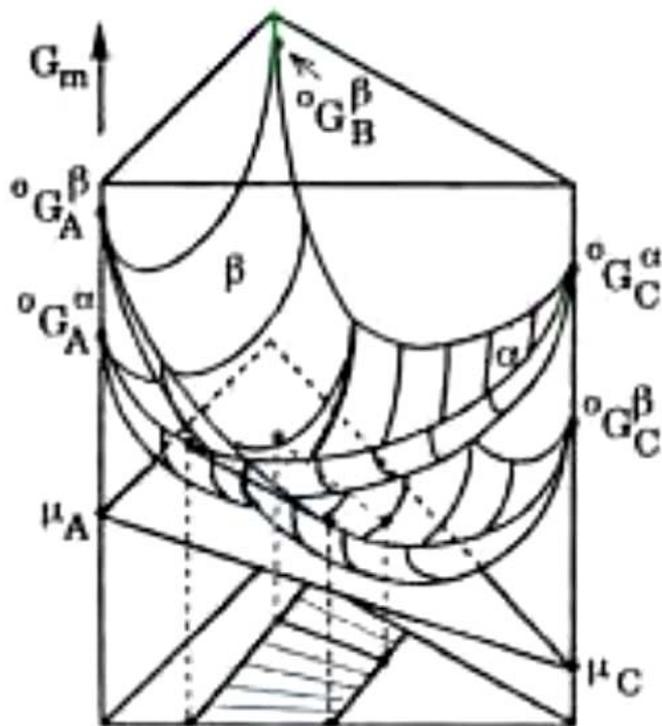


Figure IV.7 : Diagramme d'enthalpie libre molaire pour un équilibre biphasé entre deux solutions dans un système ternaire.

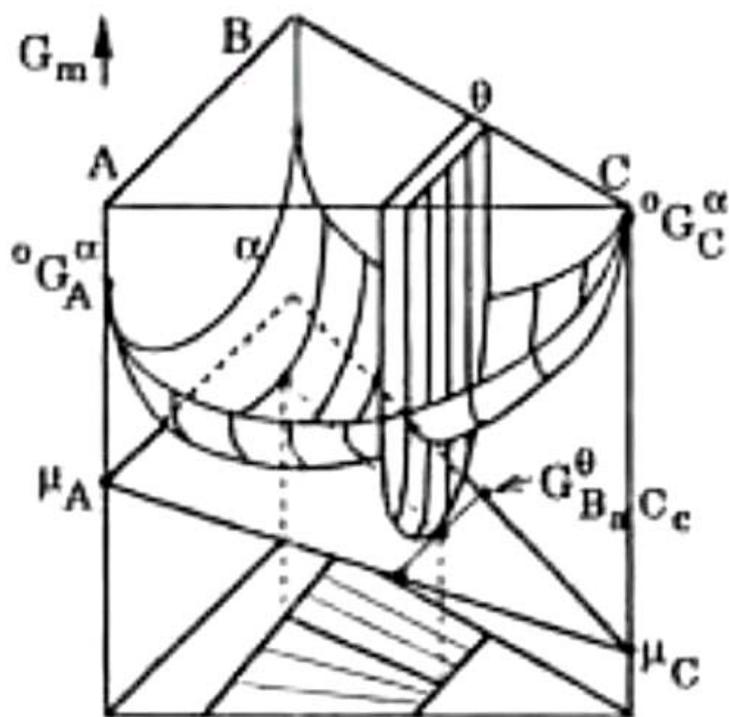


Figure IV.8 : Diagramme d'enthalpie libre molaire pour un équilibre biphasé entre une solution et un composé ternaire.

Si on considère maintenant un équilibre entre deux composés ternaires parallèles θ et ϕ avec les formules $(A,B)_aC_c$ et $(AB)_bC_d$, (Fig. IV.9). Des équations de même type que les précédentes s'applique à chacune de ces phases. Bien que les potentiels chimiques ne peuvent pas être référer à aucune phase mais ils sont simplement les potentiels chimiques de l'équilibre biphasé.

$$\begin{cases} G_{A_aC_c} = a\mu_A + c\mu_C \\ G_{B_bC_c} = a\mu_B + c\mu_C \\ G_{A_bC_d} = b\mu_A + d\mu_C \\ G_{B_bC_d} = b\mu_B + d\mu_C \end{cases} \quad (IV-16)$$

où $a+c=b+d=1$. En éliminant le potentiel chimique inconnu nous trouvons une seule condition d'équilibre :

$$\frac{(G_{A_aC_c} - G_{B_bC_c})}{a} = \frac{(G_{A_bC_d} - G_{B_bC_d})}{b} \quad (IV-17)$$

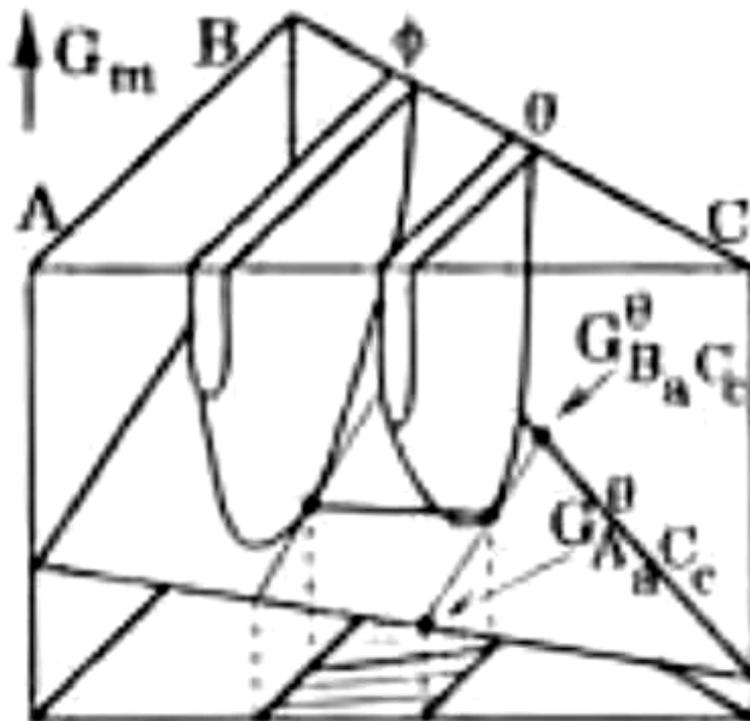


Figure IV.9 : Diagramme d'enthalpie libre molaire pour un équilibre biphasé entre deux composés ternaires.

Il est intéressant de voir que cette relation peut être tirée directement de la figure IV.9, si on réalise que les deux lignes droites tracées dans le plan tangent sont parallèles et les longueurs horizontales de leurs projections sont b et a , respectivement.

Nous avons ainsi constaté qu'il y aura encore un degré de liberté parce que maintenant il y a deux variations possibles de la composition, une pour chaque composé ternaire. Si on choisit une composition pour une phase, la composition de l'autre est donnée par cette équation. Le résultat sera semblable mais mathématiquement plus compliqué si les deux composés ternaire ne sont pas parallèles.

IV.5. MODELISATION DE L'ENTHALPIE LIBRE D'EXCES DES SOLUTIONS TERNAIRES

IV.5.1. Solution idéale et solution régulière

On peut étendre le formalisme des solutions binaires à un nombre quelconque de constituants. L'entropie idéale de configuration de mélange, pour des espèces permutable entre elles, s'écrit :

$$S^m = -R \sum_{i=1}^c x_i \ln(x_i) \quad (\text{IV-18})$$

Pour une solution ternaire idéale l'enthalpie libre de mélange idéal vaut donc :

$$G^m = RT(x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2) + x_3 \ln(x_3)) \quad (\text{IV-19})$$

Par définition : La solution régulière ternaire introduira un terme d'excès qui ne prendra en compte que des interactions binaires [95HER], [96GOK]

$$G^{exc} = RT(A_{12}x_1x_2 + A_{13}x_1x_3 + A_{23}x_2x_3) \quad (\text{IV-20})$$

La figure IV.10 est une illustration de solution régulière ternaire, elle présente des courbes d'iso enthalpie libre d'excès [95AZZ].

La relation (IV-20) peut être établie par dénombrements du nombre de liaisons de paires de premiers voisins (1-2), (2-3) et (3-1), en modèle de Bragg-Williams idéalement désordonné. C'est donc une généralisation de la solution régulière binaire. La solution sera strictement régulière si les coefficients A_{ij} sont des constantes indépendantes de la température. Dans le cas contraire A_{ij} sera linéarisé en T avec une composante enthalpique et une composante d'origine entropique. La formule IV-20 permet d'accéder à une évaluation du ternaire à partir des trois binaires limitrophes en acceptant les A_{ij} des solutions binaires.

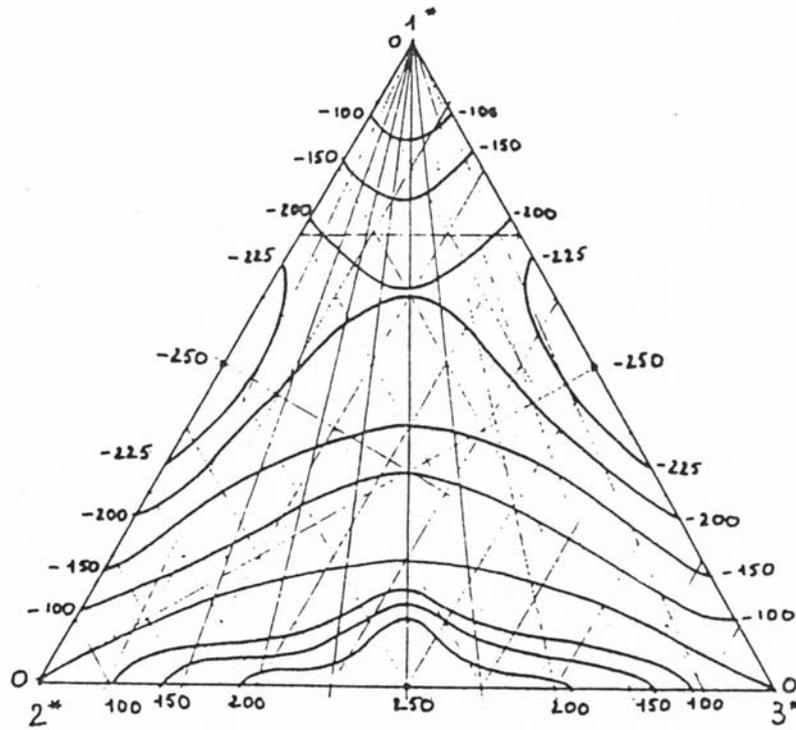


Figure IV.10 : Enthalpie libre d'excès d'une solution régulière [95AZZ].

IV.5.2. Modèle polynomial en solution ternaire

Pour un système ternaire (A-B-C) l'enthalpie libre d'une phase φ s'écrit en générale :

$$G^\varphi = \sum_{i=1}^3 x_i^0 G_i^\varphi + RT \sum_{i=1}^3 x_i \ln(x_i) + G_{bin}^{exc,\varphi} + G_{ter}^{exc,\varphi} \quad (IV-21)$$

Avec $G_{bin}^{exc,\varphi}$ la contribution de l'enthalpie libre d'excès des trois binaires et elle s'écrit selon le modèle de Redlich-kister :

$$G_{bin}^{exc,\varphi} = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v L_v (x_i - x_j)^v \quad (IV-22)$$

L'enthalpie libre d'excès ternaire $G_{ter}^{exc,\varphi}$ prend la forme [80HIL] :

$$G_{ter}^{exc,\varphi} = x_A x_B x_C (L_{ABC}^1 x_A + L_{ABC}^2 x_B + L_{ABC}^3 x_C) \quad (IV-23)$$

Selon Schmid-Fetzer [01SCH] si la solution ternaire est régulière, il existe une contribution de l'enthalpie libre d'excès ternaire où les trois paramètres ternaires L_{ABC}^i sont égaux ($L_{ABC}^1 = L_{ABC}^2 = L_{ABC}^3 = L_{ABC}$), on obtient ainsi la relation :

$$G_{ter}^{exc,\varphi} = x_A x_B x_C L_{ABC} \quad (IV-24)$$

Les paramètres ternaires sont calculés à partir du lissage des informations expérimentales ternaires.

Ces paramètres ne doivent pas être utilisés comme paramètres ajustables sans une vérification prudente de leur influence sur l'activité, et une comparaison avec les données expérimentales. Cependant il est préférable de ne pas les utiliser si possible, mais plutôt améliorer la description des binaires [05JAN].

IV.5.3. Extrapolation des grandeurs thermodynamiques ternaires à partir des binaires

Comme alternative aux méthodes décrites dans la section précédente, plusieurs méthodes empiriques ont été suggérées. Elles permettent d'estimer les propriétés d'un alliage ternaire à partir des alliages binaires sans évaluer en premier toutes les informations disponibles dans les systèmes binaires.

Le premier but est de pouvoir prévoir l'enthalpie libre du mélange pour l'alliage ternaire à partir de quelques mesures expérimentales de l'enthalpie libre du mélange des alliages binaires. Bonnier et Gaboz [60BON] ont proposé que trois alliages binaires devraient être choisis comme démontré sur la figure IV.11. Deux des alliages binaires ont la même fraction de l'élément de A que l'alliage ternaire et leurs compositions peuvent être donné ainsi comme x_A , $1-x_A$. Bonnier, suggère encore que leurs valeurs de G^m devraient être pondérées avec des facteurs représentant des distances relatives du point ternaire, $x_B/(x_B+x_C)$ et $x_C/(x_B+x_C)$. Le troisième alliage a le même rapport B à C que l'alliage ternaire. Sa composition est ainsi $x_B/(x_B+x_C)$, $x_C/(x_B+x_C)$. Bonnier a suggéré qu'il devrait être donné un facteur poids de $(1-x_A)$. Cette méthode de prévision peut être représentée ainsi par l'équation :

$$G_{ABC}^m(x_A, x_B, x_C) = \frac{x_B}{x_B + x_C} G_{AB}^m(x_A, 1 - x_A) + \frac{x_C}{x_B + x_C} G_{AC}^m(x_A, 1 - x_A) + (1 - x_A) G_{BC}^m\left(\frac{x_B}{x_B + x_C}, \frac{x_C}{x_B + x_C}\right) \quad (IV-25)$$

Pour une solution substitutionnelle on devrait trouver l'expression de l'entropie idéale et c'est en effet le cas,

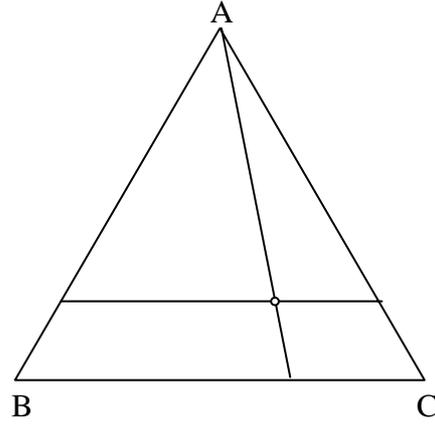


Figure IV.11 : Sélection des alliages binaires pour l'estimation de l'enthalpie libre d'un alliage ternaire.

$$\begin{aligned}
 G_{ABC}^{id} &= RT \left\{ \frac{x_B}{x_B + x_C} [x_A \text{Ln}(x_A) + (1 - x_A) \text{Ln}(1 - x_A)] + \right. \\
 &\quad \left. \frac{x_C}{x_B + x_C} [x_A \text{Ln}(x_A) + (1 - x_A) \text{Ln}(1 - x_A)] + \right. \\
 &\quad \left. (1 - x_A) \left[\frac{x_B}{x_B + x_C} \text{Ln} \left(\frac{x_B}{x_B + x_C} \right) + \frac{x_C}{x_B + x_C} \text{Ln} \left(\frac{x_C}{x_B + x_C} \right) \right] \right\} \\
 &= RT (x_A \text{Ln}(x_A) + x_B \text{Ln}(x_B) + x_C \text{Ln}(x_C))
 \end{aligned} \tag{IV-26}$$

En outre on peut espérer que la même méthode donnera un résultat raisonnable pour des systèmes déviants du comportement idéal. Cependant, pour les principales limites dans l'enthalpie libre d'excès $\sum x_i x_j L_{ij}^0$ la méthode donnerait

$$\begin{aligned}
 G_{ABC}^{exc}(x_A, x_B, x_C) &= \frac{x_B}{x_B + x_C} x_A (1 - x_A) L_{AB}^0 + \frac{x_C}{x_B + x_C} x_A (1 - x_A) L_{AC}^0 + \\
 &\quad (1 - x_A) \frac{x_B}{x_B + x_C} \frac{x_C}{x_B + x_C} L_{BC}^0 \\
 &= x_A x_B L_{AB}^0 + x_A x_C L_{AC}^0 + \frac{x_B x_C}{x_B + x_C} L_{BC}^0
 \end{aligned} \tag{IV-27}$$

Par conséquent Toop [65TOO] suggère que le facteur poids pour le troisième alliage binaire devrait être pris comme $(1 - x_A)^2$ qui est égal $(x_B + x_C)^2$. Mais avec cette modification il est impossible de reproduire l'expression de l'entropie idéale. La méthode de Toop devrait être appliquée ainsi seulement à l'enthalpie libre d'excès, et elle doit supposer que l'expression idéale d'entropie peut être appliquée directement.

La méthode de Toop est asymétrique parce qu'un des composants est traité différemment des deux autres. Il existe trois autres méthodes symétriques développées par Kohler [60KOH], Colinet [67COL] et Muggianu, Gambino et Bros [75MUG], qui s'appliquent également à l'enthalpie libre d'excès.

- *Formule de Kohler :*

$$G_{ABC}^{exc} = \sum (x_i + x_j)^2 G_{ij}^{exc} \left(\frac{x_i}{x_i + x_j}, \frac{x_j}{x_i + x_j} \right) \quad (IV-28)$$

- *Formule de Colinet :*

$$G_{ABC}^{exc} = \frac{1}{2} \sum \left[\frac{x_i}{1-x_i} G_{ij}^{exc}(x_i, 1-x_i) + \frac{x_j}{1-x_j} G_{ij}^{exc}(1-x_j, x_j) \right] \quad (IV-29)$$

- *Formule de Muggianu :*

$$G_{ABC}^{exc} = \sum \left[\frac{4x_i x_j}{(1+x_i-x_j)(1+x_j-x_i)} G_{ij}^{exc} \left(\frac{1+x_i-x_j}{2}, \frac{1+x_j-x_i}{2} \right) \right] \quad (IV-30)$$

Les trois méthodes sont comparées dans figure IV.12.

Tous les facteurs poids ont été choisis de telle manière que ces méthodes reproduisent les termes $x_i x_j L_{ij}^0$. Les formules de Colinet et Muggianu reproduisent également les termes $x_i x_j (x_i - x_j) L_{ij}^1$. De plus Muggianu reproduit tous les termes de haute puissance s'ils sont écrits sous la forme $x_i x_j (x_i - x_j)^k L_{ij}^k$. Par conséquent Hillert [98HIL] recommande d'associer la méthode d'extrapolation de Muggianu avec la méthode polynomial de Redlich-Kister.

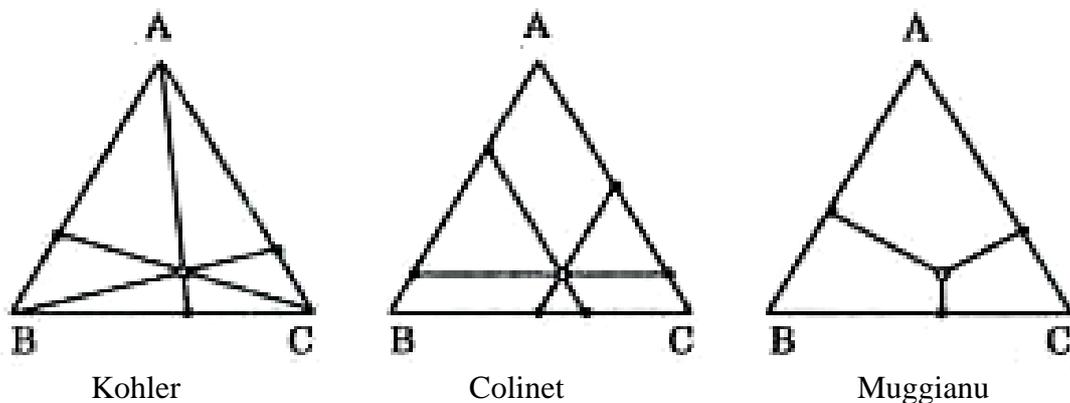


Figure IV.12 : Sélection des alliages binaires par trois méthodes de prédiction des propriétés des alliages ternaires

IV.6. METHODE D'OPTIMISATION

L'optimisation du système ternaire consiste à considérer toutes les grandeurs optimisées binaires. Parfois ces dernières suffisent pour bien lier toutes les informations thermodynamiques. Dans le cas où elles ne suffisent pas on ajoute généralement des variables ternaires.

Si l'introduction des variables ternaires ne suffit pas pour ajuster le calcul et les mesures, les variables binaires peuvent être réoptimisées en tenant compte des informations ternaires.

IV.7. OPTIMISATION DU SYSTEM TERNAIRE (Ga-P-In)

IV.7.1. Informations thermodynamiques

IV.7.1.1. Systèmes binaires

Les systèmes binaires (Ga-P) et (P-In) ont été étudiés dans le chapitre III (voir paragraphe III.10), nous allons utiliser les résultats obtenus.

Pour le système (Ga-In) nous avons utilisé les données du diagramme expérimental extrait de la compilation de Massalski [90MA]. Ce diagramme est un eutectique simple, il ne présente aucune phase intermédiaire. La limite de solubilité est très étroite du côté riche en gallium, nous l'avons négligée lors de l'optimisation.

IV.7.1.2. Système ternaire

L'étude menée par Ishida et al. [89ISH] a dévoilé l'existence du quasi binaire GaP-In dans le système ternaire (Ga-P-In). Le quasi binaire est un simple fuseau à miscibilité illimitée. L'enthalpie libre d'excès de la solution solide a été déterminée par ces auteurs, et elle prend la forme :

$$G_{GaP-InP}^{exc} = x(1-x)[16500 - 2.0T + 2550(1-2x)]$$

Où x représente la fraction molaire du composé InP.

Nous avons utilisé ce résultat dans le calcul du système ternaire où l'enthalpie libre du quasi binaire s'écrit :

$$G_{GaP-InP}^S = {}^oG_{GaP}y_{GaP} + {}^oG_{InP}y_{InP} + RT[y_{GaP}Ln(y_{GaP}) + y_{InP}Ln(y_{InP})] + y_{GaP}y_{InP}L_{GaP-InP}$$

où ${}^oG_{ij}$ est l'enthalpie libre de formation du composé ij et $L_{GaP-InP}$ représente les paramètres d'excès.

IV.7.2. Résultats de l'optimisation

Le calcul de l'enthalpie libre de la phase liquide a été mené en se basant sur la formule d'extrapolation de Muggianu avec le modèle polynomial de Redlich-Kister et en utilisant nos résultats d'optimisation des systèmes (Ga-P) et (Ga-In). Nous n'avons pas pris en considération les termes d'excès ternaires.

L'ensemble des variables optimisées des phases existantes dans ce ternaire est regroupé dans le tableau IV.1.

A partir de ces résultats nous avons calculé les digrammes de phases (Ga-In) et (GaP-PIn) ainsi que trois coupes isothermes à 1300 K, 1500 K et 1700 K (Figure IV.13 à IV.17)

La figure IV.18 présente une projection des courbes de liquidus à différentes températures sur le triangle de compositions avec les trois binaires.

Une comparaison entre nos résultats et les résultats de calcul de Ishida et al. [89ISH] de l'enthalpie libre de la phase liquide sur une coupe isoplèthe à 1200 K est donnée sur la figure IV.19. Dans leur optimisation de l'enthalpie libre de la phase liquide du ternaire ils ont pris les résultats des trois binaires en plus d'un terme d'excès ternaire. On a constaté que la différence entre les deux courbes est essentiellement dans le côté du binaire (Ga-P), nous pensons que cela est dû à la différence des résultats de l'optimisation du binaire (Ga-P) et non pas à la méthode d'optimisation du liquide ternaire.

Tableau IV.1 : paramètres thermodynamique du système ternaire (Ga-P-In).

ystème	Phase	Parameters
(Ga-P)	Liquide	$L_0^{liquid} = -12854 + 9.344 T$
		$L_1^{liquid} = -30981 + 28.175 T$
	GaP	$G^{GaP} = -41975 - 9.701 T + 0.5 {}^0G_{Ga} + 0.5 {}^0G_P$
(P-In)	Liquide	$L_0^{liquid} = 14608 - 11.175 T$
		$L_1^{liquid} = -29579 + 25.744 T$
	PIn	$G^{PIn} = -41308 - 21.779 T + 0.5 {}^0G_P + 0.5 {}^0G_{In}$
(In-Ga)	Liquide	$L_0^{liquid} = 4239 + 1.57 T$
(GaP-InP) *	solide	$L_0^{solide} = 16500 - 2.0 T$
		$L_1^{solide} = 2550$

* calculé par Ishida et al. [89ISH].

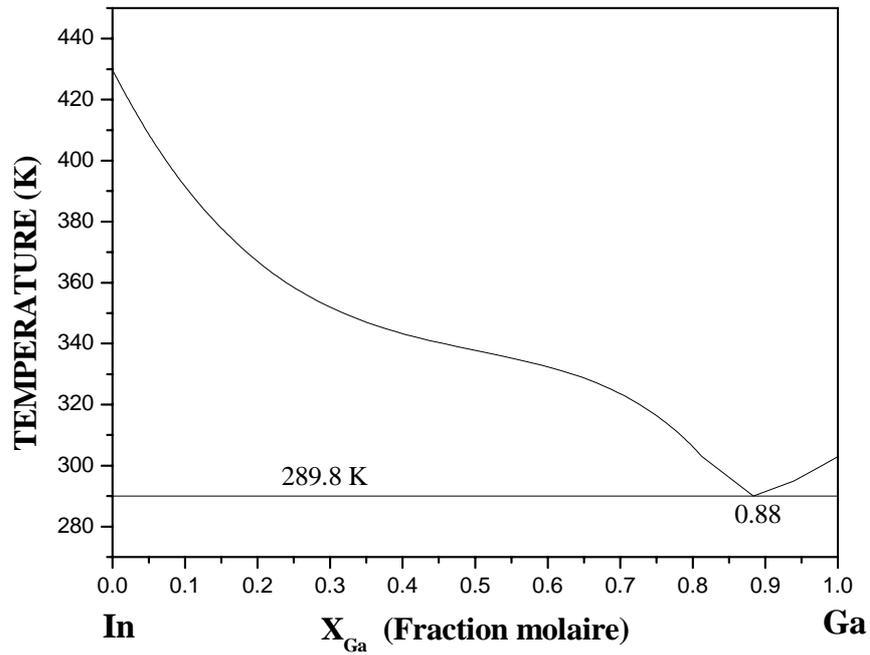


Figure IV.13 : Diagramme de phases calculé du système binaire (In-Ga).

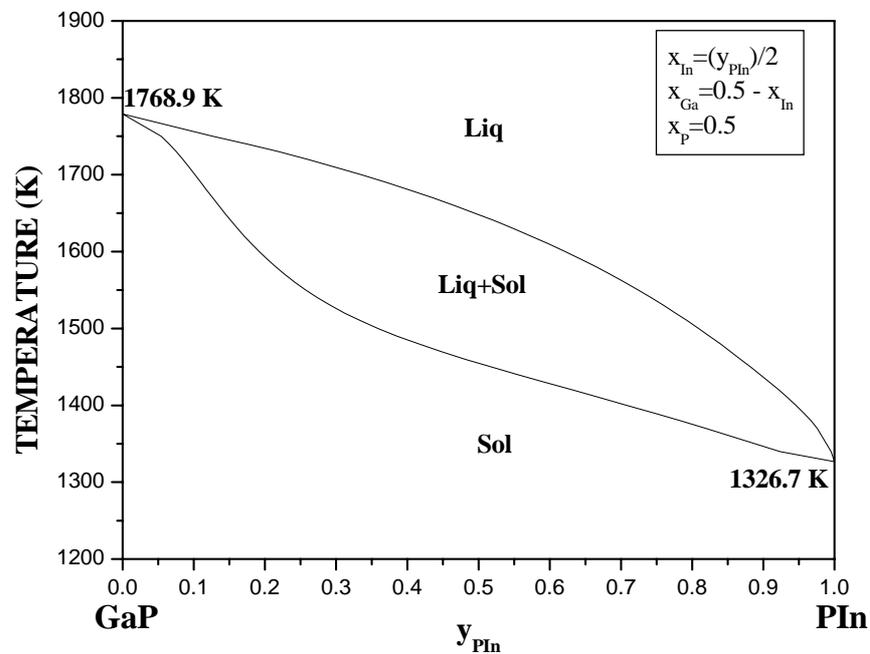


Figure IV.14 : coupe quasi binaire (GaP-PIn) calculée.

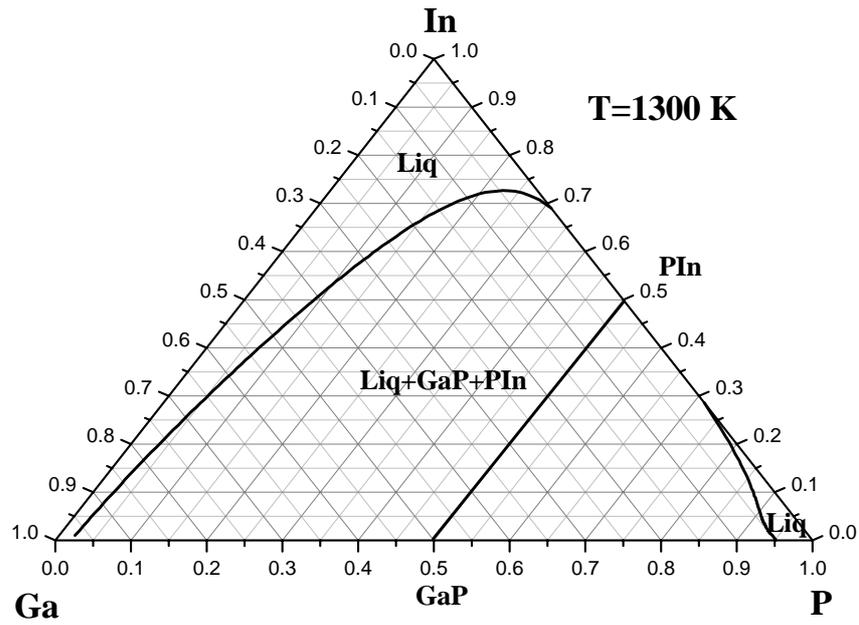


Figure IV.15 : Coupe isotherme du diagramme ternaire (Ga-P-In) à 1300 K.

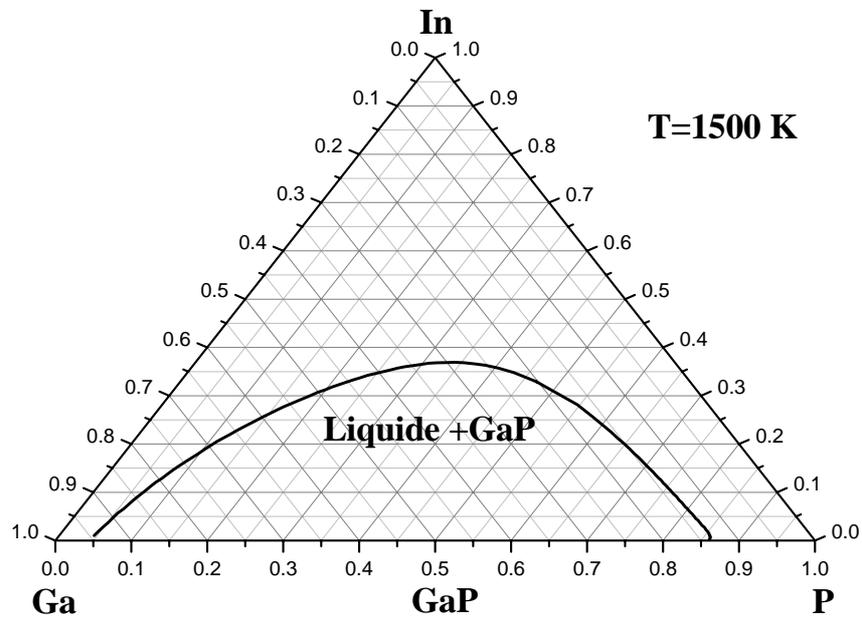


Figure IV.16 : Coupe isotherme du diagramme ternaire (Ga-P-In) à 1500 K.

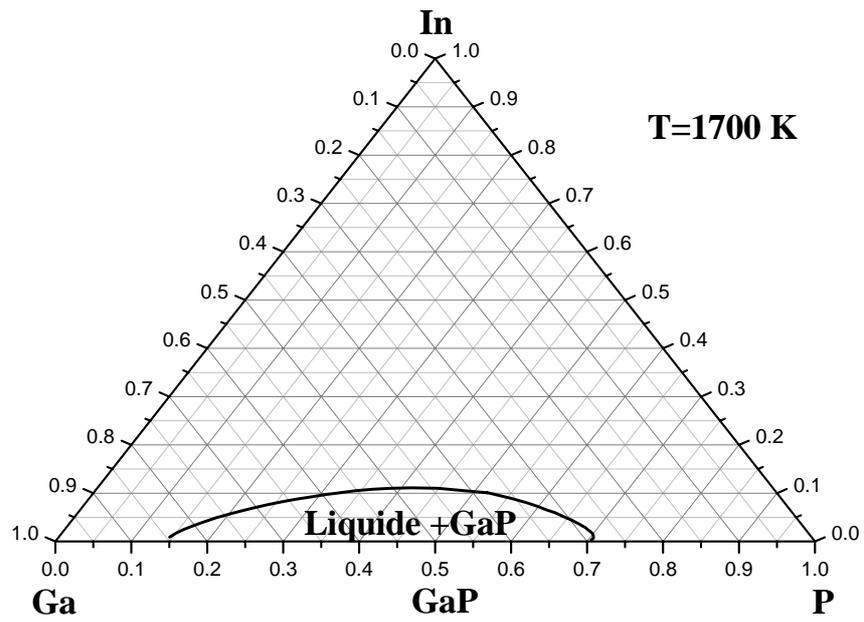


Figure IV.17 : Coupe isotherme du diagramme ternaire (Ga-P-In) à 1700 K.

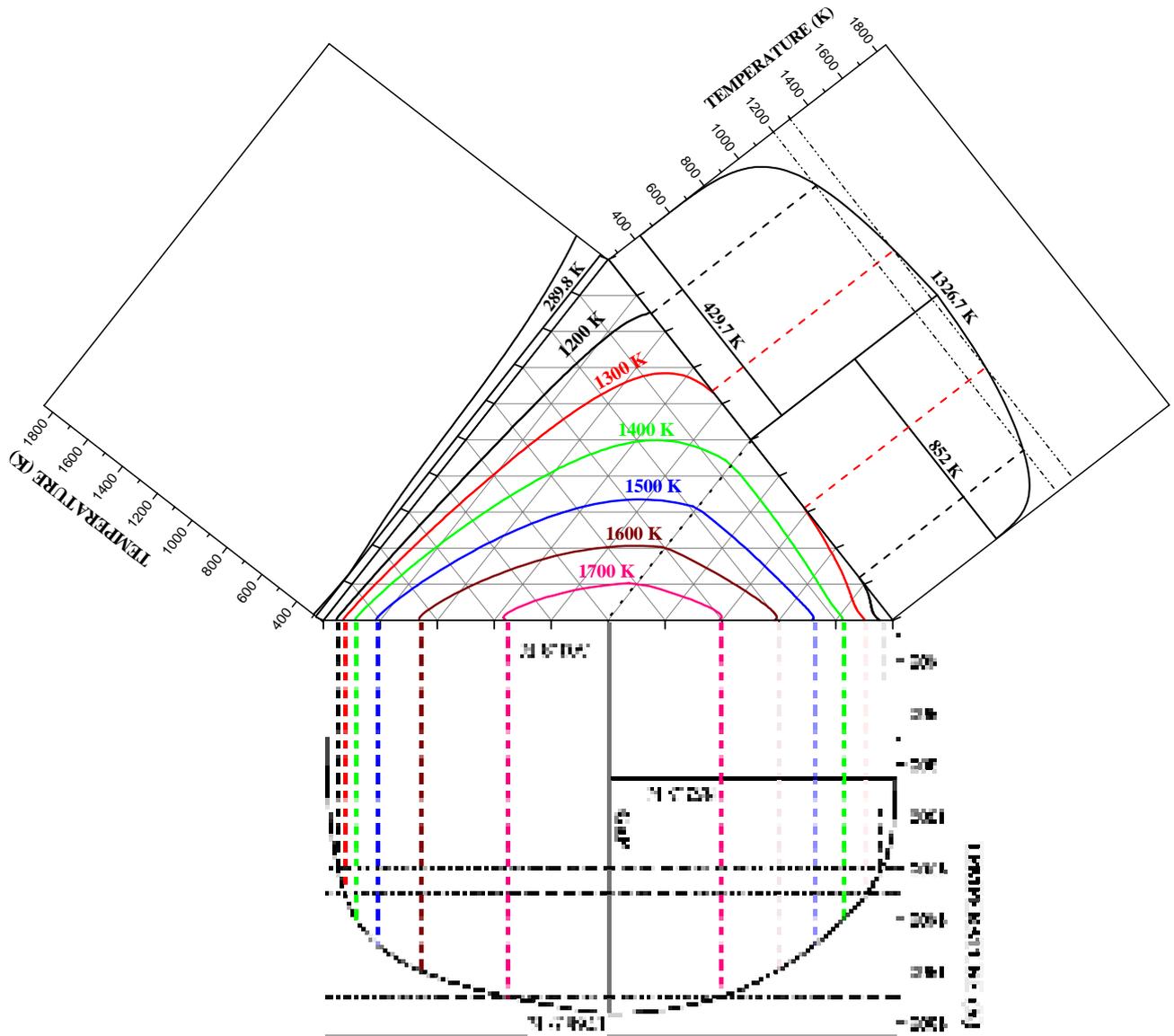


Figure IV.18 : projection des courbes de liquidus du diagramme ternaire (Ga-P-In) à différentes températures.

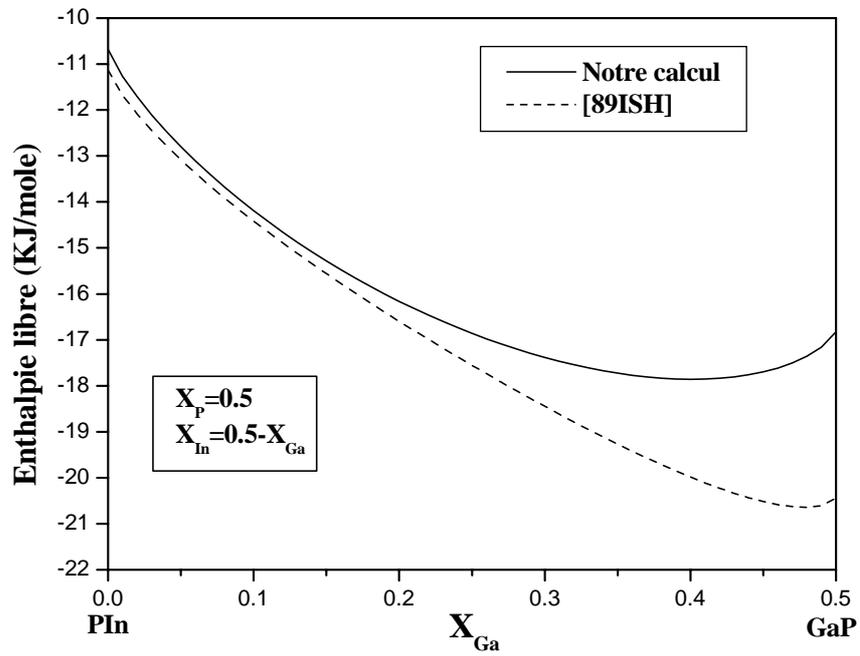


Figure IV.17 : Enthalpie libre du liquide ternaire dans le quasi binaire (GaP-Pin) à 1200 K.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'acquisition des grandeurs thermodynamiques des alliages requiert des méthodes expérimentales complexes, difficiles à mettre en œuvre et qui nécessitent beaucoup de temps pour obtenir un faible nombre d'informations. D'autre part les méthodes expérimentales d'établissement des diagrammes d'équilibre de phases sont difficiles à mettre en évidence et les résultats obtenus sont plus ou moins précis. On a aussi constaté l'existence de plusieurs diagrammes expérimentaux pour un même système binaire qui donnent parfois des résultats contradictoires, comme nous l'avons vu dans le cas des alliages (Ca-Ni) et (Ca-Pb). De plus les transformations solide-solide sont très difficiles à détecter à cause de la faiblesse de la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans ce type de transformations. Ces remarques justifient la tendance actuelle au calcul et à la modélisation.

Les diagrammes d'équilibre de phases contiennent toutes les données thermodynamiques des phases existantes dans le système. C'est pourquoi, depuis longtemps, on a recours à leur interprétation pour évaluer, à l'aide de modèles simples, les grandeurs manquantes expérimentalement.

L'apport de l'outil informatique permet de généraliser ces méthodes en utilisant des moyens mathématiques qui mettent en œuvre des techniques difficilement exploitables en calcul manuel. Plusieurs laboratoires ont déjà proposé des programmes permettant d'accéder, à partir de diagrammes de phases, aux grandeurs thermodynamiques. Citons entre autres, Thermo-Calc, Pandat et NancyI.

Le but de notre travail était d'élaborer notre propre programme de calcul des diagrammes d'équilibre de phases binaires et ternaires, en modélisant les solutions liquides et solides non stoechiométriques existantes dans ces systèmes. On a prévu un accès facile pour ce programme pour tout utilisateur qui puisse exploiter les mesures thermodynamiques expérimentales en vue de leur valorisation lorsque les données expérimentales sont fragmentaires et insuffisantes.

En premier, nous avons fait un rappel sur les différents types de diagrammes de phases binaires et ternaires ainsi que les fondements thermodynamiques des alliages, et la relation entre les données thermodynamiques et les diagrammes de phases.

Une description des différents modèles utilisés dans l'évaluation des enthalpies libres d'excès et les diagrammes de phases a été donnée, ainsi qu'une étude détaillée des grandeurs de référence des éléments purs, selon la compilation SGTE « Scientifique groupe thermodata Europe ». Les deux modèles polynomiaux de Legendre et de Redlich-Kister ont été particulièrement étudiés. L'effet de la température sur les enthalpies et les entropies de mélange et de formation est souvent négligé, on a étudié cet effet, sur les fonctions thermodynamiques et les diagrammes de phases, en rajoutant un paramètre dans les modèles de calcul qui tien compte de la dépendance de l'enthalpie et l'entropie de la température, en donnant à l'expression de l'enthalpie libre d'excès la forme :

$$G^{exc} = x(1-x) \sum_{i=0}^n [A_i + B_i T + C_i T \ln(T)] P_i(x)$$

Pour ajuster les paramètres des modèles, différents types de données expérimentales sont introduites : les grandeurs thermodynamiques des constituants purs, les points d'équilibre extraits des diagrammes de phases établis expérimentalement, les grandeurs de formation des composés définis en cas de leur existences et les données intégrales et partielles relatives aux phases non stoechiométriques.

La traduction de ces données en équations nous a permis de déterminer les inconnues qui représentent les coefficients ajustables des différentes phases existantes dans le système.

La détermination des paramètres définis auparavant s'effectue par la mise en équation des différents types de données expérimentales et la résolution d'un système d'équations surdéterminé au sens des moindres carrés. Les résultats obtenus nous ont permis la restitution des diagrammes d'équilibre de phases.

L'application du logiciel que nous avons développé afin d'optimiser les grandeurs thermodynamiques et de restituer les diagrammes de phases, nous a permis d'avoir des résultats convaincants comparés aux résultats expérimentaux.

L'étude avec ce logiciel du système (Cr-Ga) a été renforcée par des résultats expérimentaux nouveaux concernant les enthalpies de formation des composés définis et de la phase liquide, que nous avons obtenu au laboratoire de thermodynamique métallurgique de NancyI (France) par des méthodes calorimétriques :

- Les enthalpies de formation des composés αCr_3Ga et βCr_3Ga ont été mesurées par la méthode de réaction directe. Les expériences sont conduites à 1323 K pour le premier composé et 1423 K pour le deuxième, nous obtenons par cette technique :

$$\Delta_F H \left(\frac{1}{4} \alpha \text{Cr}_3\text{Ga} \right) = (-8100 \pm 300) \text{ J/mole}$$

$$\Delta_{\text{tran}} H (\alpha \text{Cr}_3\text{Ga} \rightarrow \beta \text{Cr}_3\text{Ga}) = (+940 \pm 400) \text{ J/mole}$$

$$\Delta_F H \left(\frac{1}{4} \beta \text{Cr}_3\text{Ga} \right) = (-7250 \pm 400) \text{ J/mole}$$

- La méthode de précipitation progressive nous a permis la détermination de l'enthalpie de formation du composé CrGa_4 , à 918 K et nous a donné le résultat suivant :

$$\Delta_F H \left(\frac{1}{5} \text{CrGa}_4 \right) = (-14500 \pm 1000) \text{ J/mole}$$

- L'enthalpie de formation du liquide (Cr-Ga), riche en gallium, à 918 K a été également mesurée.

Cela a permis d'aboutir à une optimisation complète et très cohérente avec les données expérimentales en comparaison avec une récente évaluation thermodynamique de ce système [99GRO]. Les enthalpies libre d'excès de la phase liquide et la solution solide Cr ont été calculées à partir du modèle de Redlich-Kister. Nous avons obtenue les résultats suivants :

$$G_{\text{Liq}}^{\text{exc}} = x(1-x) \left[(-15455 - 26.236) + (-32171 + 22.188T)(1-2x) \right]$$

$$G_{\text{Cr}}^{\text{exc}} = x(1-x) \left[(-1338 - 5.207) + (-63722 + 13.826T)(1-2x) \right]$$

Le système (Bi-Zn) a été établi expérimentalement et optimisé thermodynamiquement par plusieurs auteurs et par différentes méthodes, mais nous avons remarqué qu'il existe une grande diversité dans les résultats expérimentaux et calculés concernant la zone de miscibilité. Pour cette raison nous avons réétudié ce système, son évaluation est menée en tenant en compte la dépendance de l'enthalpie et de l'entropie de la phase liquide de la température, chose qui n'a pas été prise en compte auparavant. Les résultats obtenus montrent que cet effet de température bien qu'il soit moindre sur les grandeurs thermodynamique, il est très important dans le calcul du diagramme de phases. Parmi toutes les tentatives d'évaluation de ce système, la meilleure optimisation a été obtenue en développant l'enthalpie libre d'excès à l'ordre quatre dont l'expression est :

$$G_{\text{Liq}}^{\text{exc}} = x(1-x) \left[(17734 - 8.078T + 0.044T \ln(T)) + (-1988 - 3.947T - 0.158T \ln(T))(1-2x) + (3104 + 0.066T - 0.162T \ln(T))(1-2x)^2 + (-10834 + 11.299 + 0.290T \ln(T))(1-2x)^3 \right]$$

Pour les diagrammes des systèmes (Ca-Ni), (Ca-Pb) et (Bi-Sb) il existe également plusieurs données expérimentales qui ne sont pas toutes en accord entre elles dans certaines régions des diagrammes. On a utilisé dans les calculs toutes les données disponibles de chaque système afin d'obtenir une bonne cohérence entre les grandeurs thermodynamiques et les diagrammes de phases. Les résultats obtenus sont en accord avec les données thermodynamiques et les diagrammes expérimentaux de certains auteurs. Cette optimisation a permis d'exclure certains résultats expérimentaux non fiables. A notre avis l'optimisation des systèmes a été facilitée par la non existence de phases solides étendues isomorphes ou non aux métaux purs dans le cas des systèmes (Ca-Ni), (Ca-Pb) et la solubilité illimitée dans le cas du système (Bi-Sb).

L'étude de trois systèmes à base de magnésium (Mg-Ga), (Mg-Sn) et (Mg-Ni) a donné des résultats satisfaisants en comparaison avec les données expérimentales qui sont la cause de la bonne cohérence entre les fonctions thermodynamiques et les diagrammes de phases optimisés. La fiabilité des données expérimentales de la littérature nous a permis une bonne évaluation de ces systèmes avec un développement d'ordre relativement élevé des enthalpies libres d'excès (trois pour le système (Mg-Ni), cinq pour le (Mg-Ga) et six pour le système (Mg-Sn)).

Enfin vu le grand intérêt des alliages binaires semi-conducteurs dans la technologie, neuf systèmes binaires semi-conducteurs des groupes III-V ont été évalués. Leurs diagrammes de phases qui n'ont présenté à chaque fois qu'un seul composé défini pour lequel l'enthalpie et l'entropie de formation ont été déterminées.

La dernière partie de ce travail est une première approche d'évaluation et d'optimisation des systèmes ternaires. Le calcul thermodynamique de ces alliages ternaires est également très difficile à cause du manque de données expérimentales d'une part et l'embarras du choix du type de modélisation d'autre part.

Le principe de calcul repose sur la modélisation des enthalpies libres d'excès, les plans tangents et la règle des segments de conjugaison, ces deux derniers traduisent les conditions d'équilibre entre deux ou trois phases dans l'espace.

La modélisations des enthalpies libres d'excès des phases ternaires consiste à tenir en considération toutes les grandeurs optimisées des système binaires et en ajoutant un terme d'excès ternaire si nécessaire, ou de faire une extrapolation à partir des trois binaires. Dans ce dernier cas plusieurs méthodes empiriques ont été proposés, nous avons

CONCLUSION GENERALE

choisi la méthode de Muggianu en l'accouplant avec le modèle polynomial de Redlich-Kister pour étudier le système ternaire (Ga-P-In).

Le calcul de ce système a été mené en se basant sur nos résultats de calcul concernant les enthalpies libres d'excès des phases liquides et les grandeurs de formation des composés définis des trois systèmes binaires (Ga-P), (P-In) et (In-Ga). Pour la solution solide du quasi binaire (GaP-InP) on a utilisé les résultats de Ishida et al. [89ISH]. Nous n'avons pas pris en considération l'enthalpie libre d'excès ternaire.

Les résultats obtenus nous ont permis l'établissement du diagramme de phases binaire (In-Ga), du quasi binaire (GaP-InP) ainsi que le diagramme ternaire.

Pour le système ternaire nous avons présenté à titre d'exemple trois coupes isothermes à 1300 K, 1500 K et 1700 K.

Annexe

***LES ENTHALPIES LIBRES DE RÉFÉRENCE
DES ÉLÉMENT PURS DES SYSTÈMES
ETUDIÉS***

LES ENTHALPIES LIBRES DE RÉFÉRENCE DES ÉLÉMENT PURS DES SYSTÈMES ETUDIÉS

GHSER Al 2.98150E+02 -7976.15+137.093038*T-24.3671976*T*LN(T)
 -.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 7.00000E+02
 -11276.24+223.048446*T-38.5844296*T*LN(T)+.018531982*T**2
 -5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1); 9.33470E+02 Y
 -11278.378+188.684153*T-31.748192*T*LN(T)-1.230524E+28*T**(-9);
 2.90000E+03

GHSER As 2.98150E+02 -7270.447+122.211069*T-23.3144*T*LN(T)
 -.00271613*T**2+11600*T**(-1); 1.09000E+03 Y
 -10454.913+163.457433*T-29.216037*T*LN(T); 1.20000E+03

GHSER Bi 2.98150E+02 -7817.776+128.418925*T-28.4096529*T*LN(T)
 +.012338888*T**2-8.381598E-06*T**3; 5.44550E+02 Y
 +30208.022-393.650351*T+51.8556592*T*LN(T)-.075311163*T**2
 +1.3499885E-05*T**3-3616168*T**(-1)+1.66145E+25*T**(-9); 8.00000E+02Y
 -11045.664+182.548971*T-35.9824*T*LN(T)+.0074266*T**2-1.046E-06*T**3
 +1.66145E+25*T**(-9); 1.20000E+03 Y
 -7581.312+124.77144*T-27.196*T*LN(T)+1.66145E+25*T**(-9); 3.00000E+03

GHSER Ca 2.98150E+02 -4955.062+72.794266*T-16.3138*T*LN(T)
 -.01110455*T**2-133574*T**(-1); 1.11500E+03 Y
 -107304.428+799.982066*T-114.292247*T*LN(T)+.023733814*T**2
 -1.2438E-06*T**3+18245540*T**(-1); 3.00000E+03 N !

GHSER Cr 2.98150E+02 -8856.94+157.48*T-26.908*T*LN(T)
 +.00189435*T**2-1.47721E-06*T**3+139250*T**(-1); 2.18000E+03 Y
 -34869.344+344.18*T-50*T*LN(T)-2.88526E+32*T**(-9); 6.00000E+03 N !

GHSER Ga 2.00000E+02 -21312.331+585.263691*T-108.228783*T*LN(T)
 +.227155636*T**2-1.18575257E-04*T**3+439954*T**(-1); 3.02910E+02 Y
 -7055.643+132.73019*T-26.0692906*T*LN(T)+1.506E-04*T**2-4.0173E-08*T**3
 -118332*T**(-1)+1.64547E+23*T**(-9); 4.00000E+03

GHSER In 2.98150E+02 -6978.89+92.338115*T-21.8386*T*LN(T)
 -.00572566*T**2-2.120321E-06*T**3-22906*T**(-1); 4.29750E+02 Y
 -7033.516+124.476588*T-27.4562*T*LN(T)+5.4607E-04*T**2-8.367E-08*T**3
 -211708*T**(-1)+3.53116E+22*T**(-9); 3.80000E+03

ANNEXE

GHSER Mg 2.98150E+02 -8367.34+143.675547*T-26.1849782*T*LN(T)
+4.858E-04*T**2-1.393669E-06*T**3+78950*T**(-1); 9.23000E+02 Y
-14130.185+204.716215*T-34.3088*T*LN(T)+1.038192E+28*T**(-9);
3.00000E+03

GHSER Ni 2.98150E+02 -5179.159+117.854*T-22.096*T*LN(T)
-.0048407*T**2; 1.72800E+03 Y
-27840.655+279.135*T-43.1*T*LN(T)+1.12754E+31*T**(-9); 3.00000E+03

GHSER Pb 2.98150E+02 -7650.085+101.700244*T-24.5242231*T*LN(T)
-.00365895*T**2-2.4395E-07*T**3; 6.00610E+02 Y
-10531.095+154.243182*T-32.4913959*T*LN(T)+.00154613*T**2
+8.05448E+25*T**(-9); 1.20000E+03 Y
+4157.616+53.139072*T-18.9640637*T*LN(T)-.002882943*T**2
+9.8144E-08*T**3-2696755*T**(-1)+8.05448E+25*T**(-9); 2.10000E+03

GHSER P 2.50000E+02 -43821.799+1026.69389*T-178.426*T*LN(T)
+.290708*T**2-1.04022667E-04*T**3+1632695*T**(-1); 3.17300E+02 Y
-9587.448+152.341487*T-28.7335301*T*LN(T)+.001715669*T**2
-2.2829E-07*T**3+172966*T**(-1); 1.00000E+03 Y
-8093.075+135.876831*T-26.326*T*LN(T); 3.00000E+03

GHSER Sb 2.98150E+02 -9242.858+156.154689*T-30.5130752*T*LN(T)
+.007748768*T**2-3.003415E-06*T**3+100625*T**(-1); 9.03780E+02 Y
-11738.83+169.485872*T-31.38*T*LN(T)+1.616849E+27*T**(-9); 2.00000E+03

GHSER Sn 1.00000E+02 -7958.517+122.765451*T-25.858*T*LN(T)
+5.1185E-04*T**2-3.192767E-06*T**3+18440*T**(-1); 2.50000E+02 Y
-5855.135+65.443315*T-15.961*T*LN(T)-.0188702*T**2+3.121167E-06*T**3
-61960*T**(-1); 5.05080E+02 Y
+2524.724+4.005269*T-8.2590486*T*LN(T)-.016814429*T**2
+2.623131E-06*T**3-1081244*T**(-1)-1.2307E+25*T**(-9); 8.00000E+02 Y
-8256.959+138.99688*T-28.4512*T*LN(T)-1.2307E+25*T**(-9); 3.00000E+03

GHSER Zn 2.98150E+02 -7285.787+118.470069*T-23.701314*T*LN(T)
-.001712034*T**2-1.264963E-06*T**3; 6.92680E+02 Y
-11070.559+172.34566*T-31.38*T*LN(T)+4.70514E+26*T**(-9); 1.70000E+03

ANNEXE

\$=====
\$ A1
\$ -----
PARAMETER G(FCC_A1,AL:VA) 298.15 GHSERAL#; 2900 N
PARAMETER G(HCP_A3,AL:VA) 2.98150E+02 +5481-1.8*T+GHSERAL#;
2.90000E+03
PARAMETER G(CBCC_A12,AL:VA) 2.98150E+02 +10083.4-4.813*T+GHSERAL#;
2.90000E+03 N
PARAMETER G(BCC_A2,AL:VA) 2.98150E+02 +10083-4.813*T+GHSERAL#;
2.90000E+03 N
PARAMETER G(CUB_A13,AL:VA) 2.98150E+02 +10920.44-4.8116*T+GHSERAL#;
2.90000E+03 N
PARAMETER G(LIQUID,AL) 2.98150E+02 +11005.029-11.841867*T+GHSERAL#
+7.9337E-20*T**7; 7.00000E+02 Y
+11005.03-11.841867*T+GHSERAL#+7.9337E-20*T**7; 9.33470E+02 Y
-795.996+177.430178*T-31.748192*T*LN(T); 2.90000E+03 N
PARAMETER G(BCT_A5,AL) 2.98150E+02 +10083-4.813*T+GHSERAL#;
2.90000E+03 N
PARAMETER G(DIAMOND_A4,AL) 2.98150E+02 +GHSERAL#+30*T;
2.90000E+03

\$=====
\$ As
\$ -----
PARAMETER G(RHOMBOHEDRAL_A7,AS) 298.15 GHSERAS#; 1200 N
PARAMETER G(LIQUID,AS) 2.98150E+02 +24442.9-22.424679*T+GHSERAS#;
1.20000E+03 N
PARAMETER G(FCC_A1,AS:VA) 2.98150E+02 +24874-14.74*T+GHSERAS#;
1.20000E+03 N
PARAMETER G(BCC_A2,AS:VA) 2.98150E+02 +24874-16.1*T+GHSERAS#;
1.20000E+03 N
PARAMETER G(HCP_A3,AS:VA) 2.98150E+02 +24874-14*T+GHSERAS#;
1.20000E+03

\$=====
\$ Bi
\$ -----
PARAMETER G(RHOMBOHEDRAL_A7,BI) 298.15 GHSERBI#; 3000 N
PARAMETER G(LIQUID,BI) 2.98150E+02 +11246.066-20.636509*T+GHSERBI#
-5.9549E-19*T**7; 5.44550E+02 Y
+11336.26-20.810418*T+GHSERBI#-1.66145E+25*T**(-9); 8.00000E+02 Y
+11336.259-20.810418*T+GHSERBI#-1.66145E+25*T**(-9); 1.20000E+03 Y
+3754.947+103.961021*T-27.196*T*LN(T); 3.00000E+03 N

ANNEXE

```

PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,BI)      2.98150E+02  +4184.07+GHSERBI#;
3.00000E+03  N
PARAMETER G(BCT_A5,BI)      2.98150E+02  +4184.07+GHSERBI#;  3.00000E+03
PARAMETER G(BCC_A2,BI:VA)  2.98150E+02  +11297-13.9*T+GHSERBI#;
3.00000E+03  N
PARAMETER G(FCC_A1,BI:VA)  2.98150E+02  +9900-12.5*T+GHSERBI#;
3.00000E+03  N
PARAMETER G(HCP_A3,BI:VA)  2.98150E+02  +9900-11.8*T+GHSERBI#;
3.00000E+03  N
PARAMETER G(TET_ALPHA1,BI)  2.98150E+02  +4234+GHSERBI#;  3.00000E+03
N
$=====
$ Ca
$ -----
PARAMETER G(FCC_A1,CA:VA)  298.15  GHSERCA#;  3000  N
PARAMETER G(BCC_A2,CA:VA)  2.98150E+02  -7020.852+142.970155*T
-28.2541*T*LN(T)+.0072326*T**2-4.500217E-06*T**3+60578*T**(-1);
7.16000E+02  Y
+1640.475+1.999694*T-6.276*T*LN(T)-.0161921*T**2-523000*T**(-1);
1.11500E+03  Y
-142331.096+1023.54905*T-143.872698*T*LN(T)+.032543127*T**2
-1.704079E-06*T**3+25353771*T**(-1);  3.00000E+03  N
PARAMETER G(LIQUID,CA)      2.98150E+02  +10799.908-10.310466*T+GHSERCA#;
5.00000E+02  Y
+7838.856+18.2979*T-8.9874787*T*LN(T)-.02266537*T**2+3.338303E-06*T**3
-230193*T**(-1);  1.11500E+03  Y
-2654.938+188.9223*T-35*T*LN(T);  3.00000E+03  N
PARAMETER G(HCP_A3,CA:VA)  2.98150E+02  +500+.7*T+GHSERCA#;  3.00000E+03
$=====
$ Cr
$ -----
PARAMETER G(BCC_A2,CR:VA)  298.15  GHSERCR#;  6000  N
PARAMETER G(LIQUID,CR)      2.98150E+02  +24339.955-11.420225*T+GHSERCR#
+2.37615E-21*T**7;  2.18000E+03  Y
-16459.984+335.616316*T-50*T*LN(T);  6.00000E+03  N
PARAMETER G(FCC_A1,CR:VA)  2.98150E+02  +7284+.163*T+GHSERCR#;
6.00000E+03  N
PARAMETER G(HCP_A3,CR:VA)  2.98150E+02  +4438+GHSERCR#;  6.00000E+03  N

PARAMETER G(CUB_A13,CR:VA)  2.98150E+02  +15899+.6276*T+GHSERCR#;
6.00000E+03  N

```

ANNEXE

PARAMETER G(CBCC_A12,CR:VA) 2.98150E+02 +11087+2.7196*T+GHSECR#;
6.00000E+03 N
PARAMETER G(LAVES_C15,CR:CR) 2.98150E+02 -11570.82+472.44*T
-80.724*T*LN(T)+.00568305*T**2-4.43163E-06*T**3+417750*T**(-1);
2.18000E+03 Y
-89608.032+1032.54*T-150*T*LN(T)-8.65578E+32*T**(-9); 6.00000E+03 N

PARAMETER TC(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -311.50; 6000.00 N !
PARAMETER BM(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -0.008; 6000.00 N !
PARAMETER TC(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 -1109.00; 6000.00 N !
PARAMETER BM(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 -2.46; 6000.00 N !
PARAMETER TC(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 -1109.00; 6000.00 N !
PARAMETER BM(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 -2.46; 6000.00 N !

\$=====
\$ Ga
\$ -----
PARAMETER G(ORTHORHOMBIC_GA,GA) 200 GHSEGA#; 4000 N
PARAMETER G(LIQUID,GA) 2.00000E+02 +5491.298-18.073995*T+GHSEGA#
-7.0171E-17*T**7; 3.02910E+02 Y
+5666.455-18.681147*T+GHSEGA#-1.64547E+23*T**(-9); 4.00000E+03 N

PARAMETER G(HCP_A3,GA:VA) 2.00000E+02 +4500-9.5*T+GHSEGA#;
4.00000E+03
PARAMETER G(FCC_A1,GA:VA) 2.00000E+02 +3800-10.2*T+GHSEGA#;
4.00000E+03 N
PARAMETER G(BCC_A2,GA:VA) 2.00000E+02 +4500-11.7*T+GHSEGA#;
4.00000E+03 N
PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,GA) 2.00000E+02 +3500-10*T+GHSEGA#;
4.00000E+03 N
PARAMETER G(BCT_A5,GA) 2.00000E+02 +3846-9.8*T+GHSEGA#;
4.00000E+03

\$=====
\$ In
\$ -----
PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,IN) 298.15 GHSERIN#; 3800 N
PARAMETER G(LIQUID,IN) 2.98150E+02 +3282.092-7.63686*T+GHSERIN#
-5.59058E-20*T**7; 4.29750E+02 Y
+3283.706-7.640804*T+GHSERIN#-3.53116E+22*T**(-9); 3.80000E+03 N
PARAMETER G(HCP_A3,IN:VA) 2.98150E+02 +533-.6868*T+GHSERIN#;
3.80000E+03 N
PARAMETER G(FCC_A1,IN:VA) 2.98150E+02 +123-.1988*T+GHSERIN#;

ANNEXE

3.80000E+03 N
PARAMETER G(BCC_A2,IN:VA) 2.98150E+02 +800-.8*T+GHSERIN#; 3.80000E+03
PARAMETER G(TET_ALPHA1,IN) 2.98150E+02 +193-.16479*T+GHSERIN#;
3.80000E+03 N
\$=====
\$ Mg
\$ -----
PARAMETER G(HCP_A3,MG:VA) 298.15 GHSERMG#; 3000 N
PARAMETER G(LIQUID,MG) 2.98150E+02 +8202.243-8.83693*T+GHSERMG#
-8.0176E-20*T**7; 9.23000E+02 Y
-5439.869+195.324057*T-34.3088*T*LN(T); 3.00000E+03 N
PARAMETER G(FCC_A1,MG:VA) 2.98150E+02 +2600-.9*T+GHSERMG#; 3.00000E+03
N
PARAMETER G(BCC_A2,MG:VA) 2.98150E+02 +3100-2.1*T+GHSERMG#; 3.00000E+03
N
PARAMETER G(CBCC_A12,MG:VA) 2.98150E+02 +4602.4-3.011*T+GHSERMG#;
3.00000E+03 N
PARAMETER G(CUB_A13,MG:VA) 2.98150E+02 +5000-3*T+GHSERMG#; 3.00000E+03
N
PARAMETER G(LAVES_C15,MG:MG) 2.98150E+02 -10102.02+431.026641*T
-78.5549346*T*LN(T)+.0014574*T**2-4.181007E-06*T**3+236850*T**(-1);
9.23000E+02 Y
-27390.555+614.148645*T-102.9264*T*LN(T)+3.11458E+28*T**(-9);
3.00000E+03 N
\$=====
\$ Ni
\$ -----
PARAMETER G(FCC_A1,NI:VA) 298.15 GHSERNI#; 3000 N
PARAMETER G(LIQUID,NI) 2.98150E+02 +16414.686-9.397*T+GHSERNI#
-3.82318E-21*T**7; 1.72800E+03 Y
-9549.775+268.598*T-43.1*T*LN(T); 3.00000E+03 N
PARAMETER G(BCC_A2,NI:VA) 2.98150E+02 +8715.084-3.556*T+GHSERNI#;
3.00000E+03 N
PARAMETER G(HCP_A3,NI:VA) 2.98150E+02 +1046+1.255*T+GHSERNI#;
3.00000E+03 N
PARAMETER G(CUB_A13,NI:VA) 2.98150E+02 +2092+GHSERNI#; 3.00000E+03 N
PARAMETER G(CBCC_A12,NI:VA) 2.98150E+02 +3556+GHSERNI#; 3.00000E+03 N
PARAMETER TC(FCC_A1,NI:VA;0) 298.15 633.00; 3000.00 N !
PARAMETER BM(FCC_A1,NI:VA;0) 298.15 0.52; 3000.00 N !
PARAMETER TC(BCC_A2,NI:VA;0) 298.15 575.00; 3000.00 N !
PARAMETER BM(BCC_A2,NI:VA;0) 298.15 0.85; 3000.00 N !

ANNEXE

\$=====

\$ P

\$ -----

PARAMETER G(WHITE_P,P) 250 GHSERPP#; 3000 N
PARAMETER G(LIQUID,P) 2.50000E+02 -26316.111+434.930931*T
-70.7440584*T*LN(T)-.002898936*T**2+3.9049371E-05*T**3+1141147*T**(-1);
3.17300E+02 Y
-7232.449+133.291873*T-26.326*T*LN(T); 1.00000E+03 Y
+860.626-2.584958*T+GHSERPP#; 3.00000E+03 N
PARAMETER G(RED_P,P) 2.50000E+02 -25976.559+148.672002*T
-25.55*T*LN(T)+.0034121*T**2-2.418867E-06*T**3+160095*T**(-1);
5.00000E+02 Y
-21723.721+77.671737*T-14.368*T*LN(T)-.00957685*T**2+3.93917E-07*T**3
-141375*T**(-1); 8.52350E+02 Y
-119408.413+1026.02962*T-149.449556*T*LN(T)+.067272364*T**2
-6.651929E-06*T**3+12495943*T**(-1); 1.50000E+03 Y
-16431.044+17.96235*T+GHSERPP#; 3.00000E+03 N
PARAMETER G(BCC_A2,P:VA) 2.50000E+02 +18792.241+135.412002*T
-25.55*T*LN(T)+.0034121*T**2-2.418867E-06*T**3+160095*T**(-1);
5.00000E+02 Y
+23045.079+64.411737*T-14.368*T*LN(T)-.00957685*T**2+3.93917E-07*T**3
-141375*T**(-1); 8.52350E+02 Y
-74639.613+1012.76962*T-149.449556*T*LN(T)+.067272364*T**2
-6.651929E-06*T**3+12495943*T**(-1); 1.50000E+03 Y
+28337.756+4.70235*T+GHSERPP#; 3.00000E+03 N
PARAMETER G(FCC_A1,P:VA) 2.50000E+02 +10842.441+135.534002*T
-25.55*T*LN(T)+.0034121*T**2-2.418867E-06*T**3+160095*T**(-1);
5.00000E+02 Y
+15095.279+64.533737*T-14.368*T*LN(T)-.00957685*T**2+3.93917E-07*T**3
-141375*T**(-1); 8.52350E+02 Y
-82589.413+1012.89162*T-149.449556*T*LN(T)+.067272364*T**2
-6.651929E-06*T**3+12495943*T**(-1); 1.50000E+03 Y
+20387.956+4.82435*T+GHSERPP#; 3.00000E+03 N

\$=====

\$ Pb

\$ -----

PARAMETER G(FCC_A1,PB:VA) 298.15 GHSERPB#; 2100 N
PARAMETER G(LIQUID,PB) 2.98150E+02 +4672.124-7.750683*T+GHSERPB#
-6.019E-19*T**7; 6.00610E+02 Y
+4853.137-8.067136*T+GHSERPB#-8.05448E+25*T**(-9); 1.20000E+03 Y
+4853.137-8.067135*T+GHSERPB#-8.05448E+25*T**(-9); 2.10000E+03 N

ANNEXE

PARAMETER G(BCT_A5,PB) 2.98150E+02 +489+3.52*T+GHSERP#; 2.10000E+03
PARAMETER G(HCP_A3,PB:VA) 2.98150E+02 +300+T+GHSERP#; 2.10000E+03 N
PARAMETER G(BCC_A2,PB:VA) 2.98150E+02 +2400-1.1*T+GHSERP#; 2.10000E+03
PARAMETER G(TET_ALPHA1,PB) 2.98150E+02 -7466.885+102.153384*T
-24.5639065*T*LN(T)-.003656801*T**2-2.4395E-07*T**3; 6.00610E+02 Y
-10347.895+154.696322*T-32.5310793*T*LN(T)+.001548279*T**2
+8.05448E+25*T**(-9); 1.20000E+03 Y
+183.2+.45314*T-.0396834*T*LN(T)+2.148E-06*T**2+GHSERP#; 2.10000E+03
PARAMETER G(RHOMBOHEDRAL_A7,PB) 2.98150E+02 +4900+3.52*T+GHSERP#;
2.10000E+03 N
PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,PB) 2.98150E+02 -7176.855+105.253344*T
-24.5639065*T*LN(T)-.003637462*T**2-2.4395E-07*T**3; 6.00610E+02 Y
-10057.865+157.796282*T-32.5310793*T*LN(T)+.001567619*T**2
+8.05448E+25*T**(-9); 1.20000E+03 Y
+473.23+3.5531*T-.0396834*T*LN(T)+2.1489E-05*T**2+GHSERP#; 2.10000E+03
\$=====
\$ Sb
\$ -----
PARAMETER G(RHOMBOHEDRAL_A7,SB) 298.15 GHSERSB#; 2000 N
PARAMETER G(LIQUID,SB) 2.98150E+02 +19822.328-21.923164*T+GHSERSB#
-1.74847E-20*T**7; 9.03780E+02 Y
+8175.359+147.455986*T-31.38*T*LN(T); 2.00000E+03 N
PARAMETER G(BCT_A5,SB) 2.98150E+02 +13000-8*T+GHSERSB#; 2.00000E+03
PARAMETER G(FCC_A1,SB:VA) 2.98150E+02 +19874-13.7*T+GHSERSB#;
2.00000E+03 N
PARAMETER G(BCC_A2,SB:VA) 2.98150E+02 +19874-15.1*T+GHSERSB#;
2.00000E+03 N
PARAMETER G(HCP_A3,SB:VA) 2.98150E+02 +19874-13*T+GHSERSB#;
2.00000E+03
\$=====
\$ Sn
\$ -----
PARAMETER G(BCT_A5,SN) 100 GHSERSN#; 3000 N
PARAMETER G(DIAMOND_A4,SN) 1.00000E+02 -9579.608+114.007785*T
-22.972*T*LN(T)-.00813975*T**2+2.7288E-06*T**3+25615*T**(-1);
2.98150E+02 Y
-9063.001+104.84654*T-21.5750771*T*LN(T)-.008575282*T**2
+1.784447E-06*T**3-2544*T**(-1); 8.00000E+02 Y
-10909.351+147.396535*T-28.4512*T*LN(T); 3.00000E+03 N
PARAMETER G(LIQUID,SN) 1.00000E+02 +7103.092-14.087767*T+GHSERSN#
+1.47031E-18*T**7; 5.05080E+02 Y

ANNEXE

+6971.586-13.814383*T+GHSERSN#+1.2307E+25*T**(-9); 8.00000E+02 Y
-1285.372+125.182498*T-28.4512*T*LN(T); 3.00000E+03 N
PARAMETER G(FCC_A1,SN:VA) 1.00000E+02 -345.135+56.983315*T
-15.961*T*LN(T)-.0188702*T**2+3.121167E-06*T**3-61960*T**(-1);
2.50000E+02 Y
+5510-8.46*T+GHSERSN#; 3.00000E+03 N
PARAMETER G(HCP_A3,SN:VA) 1.00000E+02 +3900-4.4*T+GHSERSN#; 3.00000E+03
PARAMETER G(RHOMBOHEDRAL_A7,SN) 1.00000E+02 +2035+GHSERSN#; 3.00000E+03
PARAMETER G(BCC_A2,SN:VA) 1.00000E+02 +4400-6*T+GHSERSN#; 3.00000E+03
\$=====
\$ Zn
\$ -----
PARAMETER G(HCP_A3,ZN:VA) 298.15 GHSERZN#; 1700 N
PARAMETER G(LIQUID,ZN) 2.98150E+02 +7157.213-10.29299*T+GHSERZN#
-3.58958E-19*T**7; 6.92680E+02 Y
-3620.391+161.608594*T-31.38*T*LN(T); 1.70000E+03 N
PARAMETER G(FCC_A1,ZN:VA) 2.98150E+02 +2969.82-1.56968*T+GHSERZN#;
1.70000E+03 N
PARAMETER G(BCC_A2,ZN:VA) 2.98150E+02 +2886.96-2.5104*T+GHSERZN#;
1.70000E+03 N
PARAMETER G(BCT_A5,ZN) 2.98150E+02 +2886.96-2.5104*T+GHSERZN#;
1.70000E+03 N
PARAMETER G(DIAMOND_A4,ZN) 2.98150E+02 +GHSERZN#+30*T;
1.70000E+03
\$=====

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- [1861MAT] A. Matthiessen and M. V. Bose, Proc. Roy. Soc (London), 11, 430, (1861).
- [1895MAR] M. Margules, Sitzumber. Akad. Wis. Wien-Mathem. Naturw. R1, 104 (1895)
- [1896GAU] H. Gautier et R. Gosselin, Bull. Soc. encour. Ind. Natl, (1896), 1, 1314.
- [1897SPR] W. Spring and L. Romanoff, Z. Anorg. Chem., 13, 29, (1897).
- [1901GAU] H. Gautier, Soc. d'Encour. Ind. Nat.,(1901), 114.
- [1892HEY] C. Heycock et F. Neville, J. Chem. Soc, (1892), 61, 888.
- [1905HUT] K. Hüttner et G. Tammann, Z. Anorg. Chem, (1905), 44, 131.
- [08SAP] A. Saposhnikov, Zh. Russ. Fiz-Himich. Obsh, (1908), 40, 665.
- [08LAA] J.J. van Laar, Z. Phys. Chem., 63, 216-253, (1908).
- [08VOS] G. Voss. Z.Anorg. Chem, 57, (1908), 62.
- [10PAR] N. Parravano et E. Vivani, Gazz Cim. Ital, (1910), 40, 445.
- [21COO] M. Cook, J. Inst. Metals, (1921), 2, 421.
- [22COO] M. Cook, J. Inst. Met, (1922), 28, 421.
- [25OTA] B. Otani, Sci. Rep. Tôhoku Univ, (1925),13, 293.
- [27KAW] M. Kawakami, « The Science Reports of the Tôhoku Imperial University », 116, 915, (1927).
- [29HIL] J.H. Hildebrand, J. Ame. Chem. Soc, 51, 66-80, (1929).
- [30KAW] M. Kawakami, Sci. Rep, Tohoku Imp. Univ, (1930), 921, 521.
- [33HAS] K. Hass and K. Jellinek, Z. Anorg. Chem., 212, 356, (1933).
- [34HAU] J. L. Haugthon et R. J. M. Payne. J.Inst .Metals. 54, (1934), 275.
- [35BRA] W.L. Bragg et E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London, (1935), 540-566.
- [38KUB] O. Kubaschewski, W. Seith, Z. Metallkde, (1938), 36, 7.
- [40RAY] Raynor G.V. (1940), J.Inst.Met, 66, pp. 403-426.
- [41VOS] Vosskuhler H. (1941), Metallwirtschaft, 20, pp. 805-808.
- [44MUR] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci., 30 (1944), 244.
- [48RED] O. Redlich, A. T. Kister, Indust. Eng. Chem., 40, 345, (1948).
- [49MAS] G. Masing, P. Rahlfs et W. Schaarwächter, Z. Metallkde, (1949), 40, 334.
- [50KRU] A. Krupkowski, Bull. Acad. Pol. Sci. Lett, A1, (1950), 15-45.

BIBLIOGRAPHIE

- [51KIK] R. Kikuchi, Phys. Rev., 81, 988-1003, (1951).
- [52GRE] I. G. Greenfield and R. L. Smith, Trans. AIME, 203, (1952), 351.
- [52GUG] E. A. Guggenheim, « Mixture », Oxford University Press, London, (1952).
- [52KLE] O. J. Kleppa, J. Am. Chem. Soc, 74, 6052, (1952).
- [55KOS] W. Köster and B. Thoma, Z. metallkund, 46, 291, (1955).
- [55SEI] W. Seith, H. Johnen and J. Wagner, Z. Metallkde, 46, 773, (1955).
- [58HAN] M. Hansen and A. K. Anderko, « Constitution of Binary Alloys », Metallurgy and metallurgical Engineering Series, MacGraw-Hill, New York, (1958).
- [58WIT] F. Wittig, E. Gehring, Naturwissenschaften, 46, 200, (1958).
- [58WOO] E. A. Wood, V. B. Compton, B. T. Mathias, and E. Corenzwit, Acta Cryst. 11, 64, (1958).
- [59VIG] V. N. Vigdorovich and A. Y. Nashel'skill, Zh. Neorg. Khim. 4, 2034, (1959).
- [60BON] E. Bonnier and R. Gaboz, Cr. Acad. Sc. Paris, 248, 527, (1960).
- [60KOH] F. Kohler, Monatsh. Chem., 91, 738, (1960).
- [61GIB] J. W. Gibbs, The Scientific papers, Dover Publication, New York, 55, 353, (1961).
- [61GLA] V. Glazov, Izv. Metal Topl. 4, 39, (1961).
- [62GLA] V. Glazov, Izv. Metal Topl., 2, 65, (1962).
- [63HAL] R. N. Hall, J. Electrochem. Soc, 110, 385, (1963).
- [63CAM] A. Campbell et J. Winkler, J. Can. J. Chem., 41, 743, (1963).
- [64GUI] L. Guillet, « Diagramme de Phases en Métallurgie », Edition Masson & Cie, (1964).
- [64KUB] O. Kubaschewski. et E. Evans, « La Thermochemie en Métallurgie », Gauthier- Villars, Paris, (1964).
- [64SCH] K. Schubert, H. G. Meissner, A. Raman, and W. Rosstenschler, Naturwissenschaften 51, 287, (1964).
- [65ELL] R. P. Elliott, « Constitution of Binary Alloys », MacGraw-Hill, New York, (1965).
- [65MEI] H. G. Meissner and K. Schubert, Z. Metallkde 56, (1965), 523.
- [65TOO] G. W. Toop, Trans. Met. Soc., 233, 850, (1965).
- [66KER] L. Kertesz et T. Gabor, Fiz. Floy., 14, 441, (1966).

BIBLIOGRAPHIE

- [66PRI] A. Prince, « Alloys Phase Equilibria », Elsevier Publishing Company, (1966).
- [66PTA] W. Ptak, and Z. Moser, Arch. Hutn., 11, 207, (1966).
- [66RUB] M. Rubenstein, J. Electrochem. Soc, 113, 752, (1966).
- [66TAK] Y. Takeuchi, K. Mochizuki, M. Watanabe and I. Obinata, Metallwissen, Techni, 20, (1966).
- [67COL] C. Colinet, D. E. S, Université de Grenoble (France), (1967).
- [67COT] A. H. Cottrel, « Theoretical structure metallurgy », London, Arnold, (1967).
- [67MOR] A. Morachevskij, L. Gerasimenko, V. Shuravlev, Izv. Vuz. Tsvet Metall, 5, 90, (1967).
- [67PEA] W. B. Pearson, « Handbook of Lattice Stabilite Spacing and Structures of Metals », Pergamon Publication, (1964).
- [68MIH] T. Mihailichenko, V. Naletov et V. Roschin, Uch. Zap. Leningr. Gosud. Pedag. Inst. A. Gertsena, 384, 12-16, (1968).
- [68YAZ] A. Yazawa, T. Kawashima, K. Itagaki, J. Jpn. Inst. Met., 32, 1288, (1968).
- [69HUM] W. Hume Rothery, R. E. Smallman and C. W. Haworth, « The structure of metals and alloys », Institut of metal, London, (1969).
- [70PAN] M. B. Panish and J. R. Arthur, J. Chem. Thermodyn., 12, 299, (1970).
- [70KAU] L. Kaufman et H. Bernstein, « Computer calculation of phase diagrams », Academic press, New York, (1970).
- [72BOR] J. D. Bornand and P. Feschotte, J. Less-Common Metals 29, 81, (1972).
- [72FOS] L. M. Foster, J. E. Scardefield and J. F. Woods, J. Electrochem. Soc., 119, 765, (1972).
- [72MAN] J. Manenc, « Thermodynamique Structurale des Alliages », Presse Universitaire de France, (1972).
- [73HUL] R. Hultgren, P. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. Kelley and D. Wagman. « Selected values of the thermodynamic properties of the elements », American Society for Metals, (1973).
- [73HAW] D.T. Hawkins and R. Hultgreen, Metals Handbook, « Constitution of Binary Alloys » Vol 8, American Society for Metals, (1973).
- [74MAR] S. Martosudirdjo and J. N. Pratt, Thermochemica Acta, 10, 23, (1974).
- [74SOL] N. Sol, J. P. Clariou, N. T. Linh and M. Moulin, Journal of crystal Growth, 27, 325, (1974).
- [75MUG] Y. M. Muggianu, M. Gambino and J. P. Bros, J. Chim. Phys. 72, 83, (1975).

BIBLIOGRAPHIE

- [75PHI] M. J. Philipe, B. Malwan, B. Roques, A. Courtois, and J. Protas, *Acta Cryst. B*31, 287, (1975).
- [76BRU] G. Bruzzone and F. Merlo, *J. Less. Common Met.*, 48, 103, (1976).
- [77ADD] Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, at Y. Quere, « *Elément de Métallurgie Physique* », INSTN-CEA, Paris, (1977).
- [77BAR] L. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski, « *Thermochemical Properties of Inorganic Substances* », Springer Verlag, Berlin, (1977).
- [78HAA] P. Haasen, « *Physical Metallurgy* », Cambridge University Press, (1978).
- [79DEL] J. Delect, A. Delgado-Brune and J. J. Egan, « *Calculation of Phase Diagrams and Thermochemistry of Alloy Phases* », The Metallurgical Society of AIME, New York, (1979).
- [79DEM] D. Demidovitch et I. Maro, « *Element de calcul numérique* », Edition Mir, Moscow, (1979).
- [79KUB] O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, Oxford, (1979).
- [80GAM] M. Gambino and J. P. Bros, *J. Chim. Phys.*, 77, 1031, (1980).
- [80HIL] M. Hillert, *Calphad*, 4, 1, (1980).
- [80OKA] K. Okajima and H. Sakao, *Tran of the Japan Ins. of Metals*, 21, 226, (1980).
- [80PER] E. H. Perea and C. G. Fonstad, *J. Electrochem.Soc.*, 127, 313, (1980).
- [80SIE] H. Sieh, « *Handbook on S.C* », Vol.3, North Holland, Amsterdam, (1980).
- [81GON] L. Goncharuk and G. M. Lukashenko, *Russian Metallurgy. Metally* 1, 57, (1981).
- [81MOF] W. Moffatt, « *The Handbook of Binary Phase Diagrams* », General Electric Company, New York (1981).
- [82MOS] Z. Moser, E. Kawecka, F. Sommer and B. Predel. *Metall. Trans. B*, 13, 71, (1982).
- [82VEC] A. Vecher, P. Poleshur, A.Kozhuro et A. Gusakov, *Vesten Beloruss*, 2, 3, (1982).
- [83CHA] J. Charles, Thèse de Doctorat, Université de Nancy I (France), (1983).
- [83GAC] J. C. Gachon and J. Hertz, *Calphad* 7, 1, (1983).
- [83NOT] M. Notin and J. Hertz, *Acta Metall.*, 31, 903, (1983).
- [84HOC] M. Hoch and I. Arpshophen, *Z. Metallkd*, 75, 23, (1984).
- [85GIR] G. Girard, Thèse de doctorat, Université de Marseille (France), (1985).

BIBLIOGRAPHIE

- [85FER] A. G. Fernandez, P. Gustafson et M. Hillert, *J. Phys. Chim. Solids*, 46, 1427, (1985).
- [85NAY] A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6, 434, (1985).
- [86GAC] J. C. Gachon, Thèse de Doctorat, Université de Nancy I (France), (1986).
- [88CEZ] A. Cezailriyan, « Specific heat of solids data series on materials properties », C. Y. HO. Editor, (1988).
- [88GLA] V. M. Glazov, S. G. Kim, V. I. Timoshenko and K. B. Nurov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 62, 1300, (1988).
- [89BELB] E. Belbacha, Thèse de Doctorat, Université de Nancy I (France), (1989).
- [89BELG] A. Belgacem-Bouzida, Thèse de Doctorat, Université de Nancy I (France), (1989).
- [89BOE] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen. « Cohesion in metals transition metal alloys », North Holland, (1989).
- [89COE] R. Coelin, C. Bergman, R. Bellissent, A. Mennelle, J. C. Rrouland and J. P. Gaspard, *Solide State Communication*, 71, 5, 343, (1989).
- [89ISH] K. Ishida, H. Tokumaga, H. Ohtani and T. Nichizawa, *J. Cry. Grow.*, 98, 140, (1989).
- [89NOT] M. Notin, L. Bouirden, E. Belbacha and J. Hertz, *J. Less. Common Met.*, 154, 121, (1989).
- [90FES] P. Feschotte and K. Yvon. *Journal of the Less-Common Metals*, 158, 89, (1990).
- [90MAS] T. B. Massalski, « Binary Alloy Phase Diagrams », ASM International, (1990).
- [90NOT] M. Notin, E. Belbacha, M. Rahmane and J. Hertz, *J. Less. Common Met*, 162, 221, (1990).
- [91DIN] A. T. Dinsdale, *Calphad* 15,371, (1991).
- [91NOT] M. Notin, E. Belbacha, J. Charles and J. Hertz. *Journal of Alloys and Compounds*, 176, 25, (1991).
- [92HER] J. Hertz, *J. Phase Equilibria*, 13, 450, (1992).
- [92SIN] R. N. Singh and F. Sommer, *Z. Metallkde*, 83, 533, (1992).
- [93FRI] S. G. Fries and H. Lukas, *J. Chim. Phys.*, 90, 181, (1993).
- [93KAN] S. Kanai and Y. Tsuchiya, *J. Phys. Soc. of Japan*, 62, 2388, (1993).

- [93HAN] Q. Han, R. Schmid-Fetzer, A. Belgacem-Bouzida, J. Charles, M. Notin, and J. Hertz, *J. Chim. Phys.*, 90, 445, (1993).
- [94ANS] 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).
- [95AZZ] M. Azzaoui, thèse de doctorat, Université de NancyI (France), (1995).
- [95HER] J. Hertz, « Thermodynamique de l'Equilibre Chimique dans la Matière », Edition du laboratoire de thermodynamique métallurgique, NancyI (France), (1995).
- [96BOU] F. Bouharkat, J. J. Counieux, J. R. Vignalou and J. Said, *J. Alloys and Compounds*, 238, 149, (1996).
- [96GOK] N. A. Gokcen, « Thermodynamic », Springer, (1996).
- [96KHA] R. A. Khairullin and S. V. Stankus, *J. Alloys and Compounds*, 234, 260, (1996).
- [97KATY] I. Katyama, F. Sommer, Y. Hatori and T. Lida, *J. de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 94, 1094, (1997).
- [97KATT] U. R. Kattner, *JOM*, 49 (12), 14, (1997).
- [98HIL] M. Hillert « Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations, their thermodynamic basis », Cambridge University Press, (1998).
- [99DJA] Y. Djaballah, Thèse de Magister, Université de Batna, (1999).
- [99HER] J. Hertz, « Diagramme d'Equilibre, Alliages Binaires »; *Technique de l'Ingénieur*, M 70, (1999).
- [99GRO] J. Gröbner, R. Wenzel, G. G. Fischeir and R. Schmid-Fetzer, *J. Phase Equilibria*, 20, 615, (1999).
- [99LEE], H. G. Lee, « Chemical Thermodynamics for Metals and Materials », Imperial College Press, (1999).
- [00BEL] A. Belgacem-Bouzida et Y. Djaballah, Sixth International Meeting on Materials Science – IMM6 -, M'sila, (2000).
- [00DJA] Y. Djaballah, A. Belgacem-Bouzida et R. Benacer, *Science & Technologie*, 14, 29, (2000).
- [00MAL] D. V. Malakhov, *Calphad*, 24, 1, (2000).
- [01SCH] R. Schmid-Fetzer and J. Grobner, *Adv. Eng. Mater.* 3, 947, (2001)
- [02WAL] A. van de Wall and G. Ceder, *J. Phase Equilibria*, 23, 348-359, (2002).

- [02DJA] Y. Djaballah, et A. Belgacem-Bouzida, Cinquième Congrès National de la Physique et de ses Application – CNPA2002 -, Batna, 28 – 30 Octobre 2002.
- [03DJA1] Y.Djaballah, A. Belgacem-Bouzida et E. Belbacha, Edward A. Bouchet International Conference on Physics and High Technology, Tunisie, (2003).
- [03DJA2] Y. Djaballah, L. Bennour et A. Belgacem-Bouzida, Conférence Internationale sur la physique et ses application, -CIPA'2003-, Oran, (2003).
- [03HER] J. Hertz, « Diagramme d'Equilibre, Alliages Ternaires et Multiconstitués » ; Technique de l'Ingénieur, M 4105, (2003).
- [03KIM] S. S. Kim and T. H. Sanders, Z. Metallkde, 94, 390, (2003).
- [04AUS] Y. Austinchany, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F.Xie, R. Scmid-Fetzer and W. A. Oates, Prog. Mater. Sci., 49, 313-345, (2004).
- [04DJA] Y. Djaballah, L. Bennour, A. Belgacem-Bouzida and F. Bouharkat, Quatrième Colloque Franco-Libanais sur la Science des Matériaux -CSM4-, Beyrouth - Liban, (Mai 2004).
- [05BEL] A. Belgacem-Bouzida, Y. Djaballah and M. Notin, J. Alloys and Compounds, 397, 155, (2005)
- [05DJA] Y. Djaballah, L. Bennour, F. Bouharkat and A. Belgacem-Bouzida, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 13, 361, (2005).
- [05JAN] A. Janz and R. Scmid-Fetzer, Calphad, 29, 37, (2005).