



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BATNA

MEMOIRE

Présenté devant

La Faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du Diplôme de

Magister en Physique

Option :

PHYSIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES

ET SEMI-CONDUCTEURS

Par :

Amel NACEUR

Thème

**ETUDE DES CARACTERES COMMUNS DES
SYSTEMES BINAIRES PRESENTANT UNE
DEMIXTION LIQUIDE-LIQUIDE.**

EXTENSION AUX SYSTEMES TERNAIRES

Soutenu le 04/05/2006, devant le jury:

Aissa BELGACEM-BOUZIDA

Pr. U. Batna Président

Fouzia BOUHARKAT née ADJADJ

M.C U. Batna Rapporteur

Abdelouahed CHALA

M.C U. Biskra Examineur

El-djemai BELBACHA

M.C U. Batna Examineur

Yacine DJABALLAH

C.C U. Batna Examineur



UNIVERSITE
DE BATNA



Remerciements

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

Je suis très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur Mme Fouzia BOUHARKAT, Maître de Conférences à l'Université de Batna, je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier des ses compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa personnalité et sa générosité et je la remercie de m'avoir orientée pour la réalisation de ce travail et d'avoir énormément contribué à ma formation dans ce domaine.

Je remercie vivement Monsieur Aïssa BELGACEM BOUZIDA, Professeur à l'Université de Batna, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et juger mon travail ainsi que pour sa contribution à ma formation.

Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à Monsieur Abdelouahed CHALA, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, pour avoir accepté de participer à ce jury, malgré ses nombreuses obligations, et pour son aide précieuse et sa grande générosité.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur El-Djemaï BELBACHA, Maître de Conférences à l'Université de Batna, d'avoir consacré une partie de son temps à l'examen de ce travail, pour sa contribution à ma formation et son soutien.

Mes remerciements vont, également, à Monsieur Yacine DJABALLAH, Chargé de Cours à l'Université de Batna, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur Jean-Claude Gachon, Professeur à l'université Henri Poincaré, Nancy 1, France, qui n'a jamais refusé de m'envoyer des documents et surtout je tiens à le remercier pour sa patience, ses conseils et sa générosité et son encouragement pendant toutes les étapes de la réalisation de ce mémoire.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Brahim MALKI, LTCM/ENSEEC, France, je le remercie de ses conseils de sa générosité et de m'avoir aidée, notamment, pour l'envoi des articles et sans oublier, également, de remercier Monsieur Chafik LABIDI, Etudiant en préparation de doctorat, ENACM, France,

Je ne saurais, enfin, oublier de remercier tous mes enseignants et collègues et tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin.

Sommaire

Chapitre I

Présentation des Diagrammes d'équilibres entre phases : Unaires, Binaires et Ternaires. Aspect Thermodynamique

<i>1.1. Introduction</i>	5
<i>1.2. Règle des phases de Gibbs</i>	5
<i>1.3. Systèmes Unaires</i>	6
<i>1.3.1. Allure générale des diagrammes de phases</i>	6
<i>1.3.2. Application de la règle des phases</i>	6
<i>1.4. Diagrammes d'équilibres</i>	7
<i>1.4.1. Diagrammes (P,T)</i>	7
<i>1.4.2. Diagramme (P,V)</i>	8
<i>1.5. Etude thermodynamique des systèmes unaires</i>	9
<i>1.5.1. Enthalpie de changement</i>	9
<i>1.5.2. Interprétation entropique</i>	10
<i>1.5.3. Equation de van der Waals</i>	11
<i>1.6. Equilibre entre deux états</i>	14
<i>1.6.1. Règle des moments</i>	14
<i>1.6.2. Condition d'équilibre entre deux phases</i>	15
<i>1.6.3. Enantiotropie</i>	15
<i>1.6.4. Monotropie</i>	16
<i>1.7. Relation de Clapeyron</i>	17
<i>1.8. Point triple</i>	18
<i>1.9. Point critique</i>	18
<i>1.10. Les diagrammes d'équilibre entre phases binaires</i>	19
<i>1.10.1. Mode de représentation</i>	19
<i>1.10.2. Diagrammes d'équilibre binaires</i>	20
<i>1.10.2.1. Degrés de liberté d'un système binaire</i>	20
<i>1.11. Différentes formes de diagrammes d'équilibre binaires</i>	21
<i>1.11.1. Etude des invariants binaires</i>	22
<i>1.12. Invariants de type eutectique</i>	22

I.12.1. Trois phases liquides	22
I.12.2. Deux phases solides et une phase liquide	23
I.12.3. Trois phases solides	24
I.12.4. Deux phases liquides et un solide	24
I.13. Invariants de type péritectique	24
I.13.1. Trois phases liquides	24
I.13.2. Deux phases solides et un liquide	25
I.13.3. Trois phases solides	26
I.13.4. Deux phases liquides et un solide	26
I.14. Thermodynamique des alliages binaires	26
I.14.1. Enthalpie	26
I.14.2. Entropie	28
I.14.3. Enthalpie libre	29
I.14.4. Fonctions potentielles thermodynamiques	31
I.14.5. L'activité chimique	33
I.15. Conditions d'équilibre	34
I.16. Analyse thermodynamique pour un alliage binaire A-B	35
I.17. Courbes d'enthalpies libre et les diagrammes de phases	36
I.17.1. Alliage présentant une miscibilité totale	36
I.17.2. Alliage présentant une miscibilité partielle	37
I.17.3. Lacune de miscibilité	40
I.18. Diagrammes de phase ternaires	41
I.18.1. Modes de représentation	42
I.18.2. Composition	43
I.19. Diagramme Polythermique	46
I.20. Application de la règle des phases	47
I.20.1. Domaine monophasé	47
I.20.2. Domaine biphasé	47
I.20.3. Domaine triphasé	48
I.20.4. Domaine à quatre phases	49
I.21. Invariant ternaires	49
I.21.1. Classe I	50
I.21.2 Classe II	50

<i>I.21.3. Classe III</i>	50
<i>I.22. Coupes ou sections isothermes</i>	51
<i>I.23. Sections ou coupes isoplèthique</i>	51
<i>I.24. Etude thermodynamique des diagrammes ternaires</i>	52

Chapitre II

Etude de la démixtion Liquide–Liquide dans les systèmes binaires et ternaires

<i>II.1. Introduction</i>	56
<i>II.2. Définition de la démixtion liquide–liquide</i>	56
<i>II.3. Réaction monotectique</i>	58
<i>II.3.1. Généralités</i>	58
<i>II.3.2. Solidification des alliages</i>	60
<i>II.3.3. Les formes limites du diagramme de phases monotectique</i>	61
<i>II.4. Réaction syntectique</i>	62
<i>II.5. Approche thermodynamique</i>	63
<i>II.6. Démixtion liquide–liquide dans un système ternaire</i>	66
<i>II.6.1. Espace de miscibilité dans un système binaire A-B</i>	67
<i>II.6.2. Lacune de miscibilité dans deux systèmes binaires</i>	72
<i>II.6.3. Equilibre de trois phases liquides</i>	74
<i>II.7. Mécanisme de la démixtion liquide–liquide</i>	75

Chapitre III

Méthodes expérimentales appliquées à l'étude des systèmes binaires et ternaires présentant une démixtion liquide-liquide

<i>III.1. Introduction</i>	80
<i>III.2. L'analyse thermique directe</i>	80
<i>III.2.1. Principe de la méthode</i>	80
<i>III.2.2. L'appareillage</i>	81
<i>III.2.3. Allure générale des enregistrements</i>	81
<i>III.2.4. Exemple des courbes enregistrées</i>	82
<i>III.3. L'analyse thermique différentielle (ATD)</i>	83

<i>III.3.1. Principe de la méthode</i>	83
<i>III.3.2. Dispositif expérimental</i>	84
<i>III.3.2.1. Le bloc de mesure</i>	84
<i>III.3.2.2. Mesure des températures</i>	85
<i>III.3.3. Dispositif de chauffage</i>	85
<i>III.3.4. L'enregistrement des courbes</i>	86
<i>III.3.5. Allure générale des enregistrements</i>	86
<i>III.3.6. Exemples de courbes obtenues</i>	86
<i>III.4. Calorimétrie DSC 111</i>	87
<i>III.4.1. Description de l'appareillage</i>	87
<i>III.4.2. Exemple d'enregistrement</i>	89
<i>III.5. Mesure calorimétriques</i>	89
<i>III.6. Dosage par spectrophotométrie (plasma à décharge continue)</i>	94
<i>III.6.1. Description de l'appareillage</i>	94
<i>III.6.2. Etablissement du protocole de dosage</i>	95
<i>III.6.3. Préparation des échantillons à l'analyse DCP</i>	96
<i>III.7. Diffusion de la lumière</i>	97
<i>III.8. Mesure de la force électromotrice</i>	98
<i>III.9. Mesure de la conductivité électrique</i>	101
<i>III.10. Autres méthodes</i>	103
<i>III.10.1. Viscosité</i>	103
<i>III.10.1.1. Viscosimètre à chute de bille</i>	103
<i>III.10.1.2. Viscosimètre à cylindres coaxiaux</i>	103
<i>III.10.1.3. Appareil à corps vibrant</i>	103
<i>III.10.2. Mesure de la densité</i>	103
<i>III.10.3. Méthode de pesée</i>	104
<i>III.10.4. La méthode de goutte liquide</i>	104

Chapitre IV

Etude des Propriétés permettant l'existence d'une démixtion liquide-liquide.

Résultats et discussions.

<i>IV.1. Introduction</i>	106
<i>IV.2. Les alliages de cuivre Cu-M (M = Hg, Pb, Te, Tl, V)</i>	106

<i>IV.2.1. Le système Cu-Hg</i>	106
<i>IV.2.1.1. Le mercure</i>	107
<i>IV.2.2. Le système Cu-Pb</i>	107
<i>IV.2.2.1. Le plomb</i>	108
<i>IV.2.3. Le système Cu-Te</i>	108
<i>IV.2.3.1. Le tellure</i>	109
<i>IV.2.4. Le système Cu-Tl</i>	109
<i>IV.2.4.1. Le thallium</i>	110
<i>IV.2.5. Le système Cu-V</i>	110
<i>IV.2.5.1. Le vanadium</i>	111
<i>IV.3. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité</i>	111
<i>IV.4. Les alliages d'aluminium Al-M (M = Bi, Cd, In, Pb, Te, Tl)</i>	112
<i>IV.4.1. Le diagramme d'équilibre Al-Bi</i>	112
<i>IV.4.1.1. Le bismuth</i>	113
<i>IV.4.2. Le système Al-Cd</i>	113
<i>IV.4.2.1. Le cadmium</i>	114
<i>IV.4.3. Le système Al-In</i>	114
<i>IV.4.3.1 L'indium</i>	115
<i>IV.4.4. Le système Al-Pb</i>	115
<i>IV.4.5. Le système Al-Te</i>	116
<i>IV.4.6. Le diagramme d'équilibre Al-Tl</i>	116
<i>IV.5. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité</i>	117
<i>IV.6. Les alliages d'argent Ag-M (M = Co, Fe, Mn, Ni, Rh, Ru, Te, Tl)</i>	118
<i>IV.6.1. Le système Ag-Co</i>	118
<i>IV.6.1.1. Le cobalt</i>	118
<i>IV.6.2. Le système Ag-Fe</i>	119
<i>IV.6.2.1. Le fer</i>	120
<i>IV.6.3. Le système Ag-Mn</i>	120
<i>IV.6.3.1. Le manganèse</i>	120
<i>IV.6.4. Le système Ag-Ni</i>	121
<i>IV.6.4.1. Le nickel</i>	121
<i>IV.6.5. Le système Ag-Rh</i>	121
<i>IV.6.5.1 Le Rhodium</i>	122

IV.6.6. Le système Ag-Ru	122
IV.6.6.1. Le ruthénium	123
IV.6.7. Système Ag-Te	123
IV.7. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité	123
IV.8. Les alliages de bismuth Bi-M (M = Al, Co, Ga, Mn, Zn)	124
IV.8.1. Le système Al-Bi	124
IV.8.2. Le système Bi-Co	124
IV.8.3. Le système Bi-Ga	125
IV.8.3.1. Le galium	125
IV.8.4. Le système Bi-Mn	125
IV.8.4.1. Le manganèse	126
IV.8.5. Le système Bi-Zn	126
IV.8.5.1. Le zinc	127
IV.9 Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité	127
IV.10. Les alliages du plomb Pb-M (M = Al, Co, Cr, Cu, Ga, Ni, Zn)	127
IV.10.1. Le système Al-Pb	128
IV.10.2. Le système Co-Pb	128
IV.10.3. Le système Cr-Pb	128
IV.10.3.1. Le chrome	129
IV.10.4. Le système Cu-Pb	129
IV.10.5. Le système Ga-Pb	129
IV.10.6. Le système Ni-Pb	129
IV.10.7. Le système Pb-Zn	130
IV.11. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité	130
IV.12. Les alliages du chrome Cr-M (M = Gd, Nd, Pb, Pt, Sn)	131
IV.12.1. Le système Cr-Gd	131
IV.12.1.1. Le gadolinium	132
IV.12.2. Le système Cr-Nd	132
IV.12.2.1 Le néodyme	132
IV.12.3. Le système Cr-Pb	133
IV.12.4. Le système Cr-Pt	133
IV.12.4.1. Le platine	134
IV.12.5. Le système Cr-Sn	134

IV.12.5.1. L'étain	135
IV.13. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité	135
IV.14. Les alliages d'indium In-M (M = Al, Co, Fe)	135
IV.14.1. Le système Al-In	135
IV.14.2. Le système In-Co	136
IV.14.3. Le système Fe-In	136
IV.15. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité	137
IV.16. Démixtion dans les alliages ternaires	137
IV.16.1. Cas d'un système binaire où un binaire limitrophe présente une lacune de miscibilité	138
IV.16.1.1. Le système Bi-Sb-Zn	138
IV.16.1.2 L'antimoine	138
IV.17. Le système ternaire Li-Mg-Gd	141
IV.17.1. Le système Li-Mg	141
IV.17.1.1. Lithium	141
IV.17.1.2. Magnésium	141
IV.17.2. Le système Gd-Li	141
IV.17.3. Le système Gd-Mg	142
IV.18. Le système ternaire Ag-In-Te	145
IV.19. Cas d'un système binaire où deux binaires limitrophes présentent une lacune de miscibilité	145
IV.19.1. Deux gaps de miscibilités indépendants	145
IV.19.2. Rencontre de deux lacunes de miscibilité	149
IV.19.2.1. Le système Cd-Ga	149
IV.19.2.2. Le système Pb-Ga	150
IV.19.2.3. Le système Cd-Pb	150
VI.20. Lacune de démixtion ternaire	151
IV.20.1. Le système ternaire Mg-Al-Sb	151
IV.20.1.1. Le système binaire Al-Mg	151
IV.20.1.2. Le système binaire Al-Sb	151
IV.20.1.3. Le système binaire Sb-Mg	151
IV.20.2. Le système binaire Al-Mg-Sc	155

Chapitre V
Modélisation de la démixtion liquide-liquide
dans les systèmes binaires

<i>V.1. Introduction</i>	157
<i>V.2. Le modèle mathématique</i>	157
<i>V.3. Mise en équation des données</i>	159
<i>V.4. Optimisation</i>	160
<i>V.5. Détermination des points de la tangente commune</i>	162
<i>V.6. Application du programme au système Zn-Pb</i>	163
<i>V.6.1. Résultats de l'optimisation</i>	163
<i>V.7. Discussion des résultats</i>	170
<i>Conclusion générale</i>	172

Annexes

Annexe A	175
Annexe B	181
Annexe C	186
Annexe D	192
Annexe E	197
Annexe F	202
Annexe G	206
Annexe H	210
Annexe I	214
Annexe J	218
Annexe K	222
Références Bibliographique	226

Introduction générale

Comprendre le comportement de mélange de métaux formant des alliages binaires ou ternaires, a toujours été un sujet d'intérêt majeur aux physiciens, aux chimistes et aux métallurgistes.

Habituellement, le mérite de la formation d'un alliage est jugé des fonctions thermodynamiques caractéristiques observées qui dévient de l'état de mélange idéal.

Tous les liquides des alliages binaires peuvent être groupés dans deux classes distinctes, suivant la nature (positive ou négative) de la déviation par rapport à la loi de Raoult. Si ces déviations sont considérablement grandes elles peuvent aboutir à la formation d'une lacune de miscibilité à l'état liquide dans le système binaire ou ternaire.

Ce phénomène est, fréquemment, rencontré et dû à la grande différence de densité entre les deux liquides de composition différente qui sont en équilibre dans l'espace de miscibilité, qui mène alors à une séparation rapide lorsque l'alliage est solidifié dans le domaine de la gravité de la terre.

Malgré le fait que les alliages liquides non miscibles à l'état liquide sont dotés de propriétés spéciales, ils ont, actuellement des applications industrielles limitées [1-6].

Néanmoins, quelques applications possibles des alliages monotectiques sont discutées dans la littérature [7-8]. Une structure fine dispersée, qui peut être obtenue si la séparation des deux liquides est maintenue sous des conditions appropriées et peut être conservée par solidification, est intéressante pour diverses applications. Une dispersion fine d'une phase dans une matrice peut avoir comme conséquence une augmentation de la force mécanique [9].

Le but de ce travail est d'étudier ce phénomène particulier dans les alliages métalliques en s'intéressant, plus particulièrement, aux conditions qui favorisent la séparation des constituants à l'état liquide.

Ce mémoire regroupe cinq parties rédigées sous forme de chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les diagrammes d'équilibre entre phases des systèmes unaires, binaires et ternaires en abordant leur mode d'illustration et de construction ainsi que les transformations qui permettent d'avoir des changements de phases. Les courbes d'enthalpie des systèmes binaires et ternaires relatifs aux différentes particularités des diagrammes de phases de ces systèmes y sont également exposées.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la démixtion liquide-liquide dans les systèmes à deux et trois constituants en donnant une approche thermodynamique de ce phénomène.

Dans le troisième chapitre, les méthodes expérimentales employées pour l'établissement des diagrammes de phases des systèmes binaires et ternaires présentant une lacune de miscibilité à l'état liquide ont été exposées.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés communes des éléments constituant les systèmes binaires et ternaires conduisant à l'apparition d'une courbe de démixtion liquide-liquide. Ce chapitre est complété par des tracés des isothermes dans les systèmes ternaires pour mieux apprécier l'évolution et la forme de la courbe de démixtion dans les alliages à trois constituants.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons essayé de faire une première approche à la modélisation de la lacune de miscibilité dans les systèmes binaires à partir du modèle mathématique du polynôme de Redlich-Kister dans l'environnement de Matlab-Simulink.

Chapitre I

**Présentation des Diagrammes d'équilibres entre
phases : Unaires, Binaires et Ternaires.
Aspect Thermodynamique**

1.1. Introduction

Le diagramme de phases, appelé aussi digramme d'équilibre, est une représentation géométrique de système matériel, qui résume en une simple figure un grand nombre de renseignements sur les conditions de température, de pression, de volume et de composition pour lesquelles les différentes phases d'un corps pur ou d'un mélange sont thermodynamiquement stables et en équilibre [10-26].

Dans ce chapitre, nous aborderons la représentation géométrique des systèmes unaire, binaire et ternaire et une approche thermodynamique.

1.2. Règle des phases de Gibbs

Considérons C constituants indépendants répartis en Φ phases. C désigne le nombre de corps purs ou d'espèces chimiques en présence. On dit que deux systèmes chimiques sont de même espèce lorsqu'ils contiennent les mêmes constituants et les mêmes phases. On peut, alors, définir la variance ν comme le nombre de variables nécessaires et suffisant pour déterminer l'équilibre d'un système. Les variables nécessaires pour caractériser un équilibre sont, d'une part, la pression et la température du système et, d'autre part, les fractions molaires des C constituants dans chacune des Φ phases. On a donc $(2 + C\Phi)$ variables, ces dernières n'étant pas indépendantes, il faut leur retrancher le nombre de relations entre elles. Ainsi, dans chaque phase, la somme des fractions molaires est égale à 1 (donc Φ équations). De plus, à l'équilibre, le potentiel chimique de chaque constituant est le même dans chaque phase :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\Phi \quad (\text{I.1})$$

On obtient donc $C(\Phi-1)$ relations supplémentaires. La variance ν est donc égale à :

$$\nu = 2 + C\Phi - [\Phi + C(\Phi - 1)] \quad (\text{I.2})$$

Ce qui permet de retrouver le résultat bien connu :

$$\nu = C + 2 - \Phi \quad (\text{I.3})$$

I.3. Systèmes Unaires

Tout corps pur peut se présenter sous trois états (ou phases) différentes selon les conditions de température, de pression et de volume : solide, liquide ou gaz. Notre expérience la plus commune nous apprend que le domaine solide se situe à basse température et sous fortes pressions, tandis que le domaine gazeux est caractérisé par de hautes températures et de faibles pressions. Nous savons que la région de l'état liquide est intermédiaire entre les deux précédentes.

I.3.1. Allure générale des diagrammes de phases

La mesure des couples de paramètres (T,P) (T,V) et (P,V) de coexistence de phase permet de tracer le diagramme des phases de tout corps pur. Ce dernier, a l'allure représentée par la figure I.1.

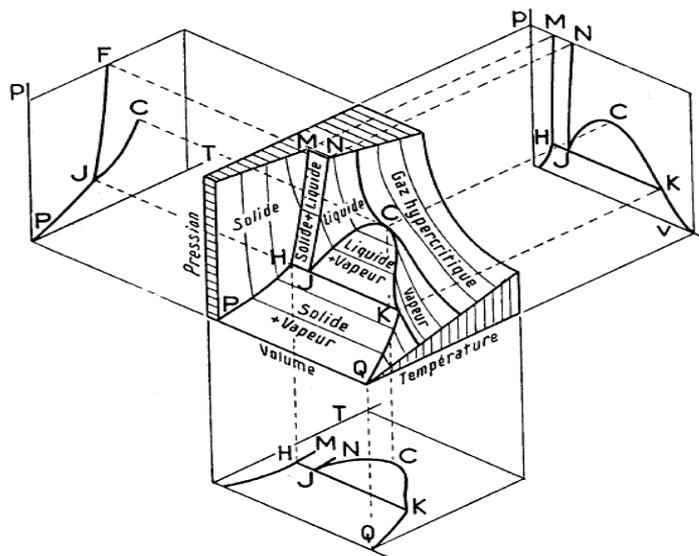


Figure I.1 : Diagramme de phases d'un corps pur en coordonnées (P,V,T) .

Projection des plans

I.3.2. Application de la règle des phases

A partir de l'équation (I.3), on retrouve, par exemple, le fait que l'équilibre d'un corps pur sous deux phases est monovariant car $C = 1$ et $\Phi = 2$. Par contre, pour un corps

pur sous 3 phases, le système est invariant, c'est-à-dire $\nu = 0$, ce qui signifie que ce système ne peut coexister (ou n'est défini) qu'à une température et une pression donnée. Ce point est appelé le point triple (J).

1.4. Diagrammes d'équilibres

Les diagrammes (P,T) sont les plus couramment utilisées car les paramètres T et P sont indépendants et intensifs. Bien que P et V soient thermodynamiquement conjugués, les diagrammes (P,V) sont utilisés pour présenter des isothermes.

1.4.1. Diagrammes (P,T)

Le tracé de la courbe d'équilibre (P,T) définit un diagramme d'équilibre, sur lequel on porte de part et d'autre de la courbe d'équilibre la nature de la phase stable.

Dans le cas des diagrammes solide-liquide et liquide-vapeur, l'intersection des deux courbes d'équations :

$$\mu^S(T,P) = \mu^L(T,P) \text{ et } \mu^L(T,P) = \mu^V(T,P). \quad (\text{I.4})$$

correspond à un point pour lequel on a aussi l'égalité :

$$\mu^S(T,P) = \mu^V(T,P) \quad (\text{I.5})$$

Cette intersection est commune avec l'équilibre liquide-vapeur : on parle de point triple. L'allure de l'ensemble des trois courbes associées aux trois états solide, liquide et vapeur figure sur le diagramme (P,T) de la figure I.2. La ligne YC représente l'ensemble des conditions dans lesquelles on peut observer la coexistence d'un liquide et de sa vapeur, c'est le phénomène de liquéfaction et la transformation inverse est la vaporisation.

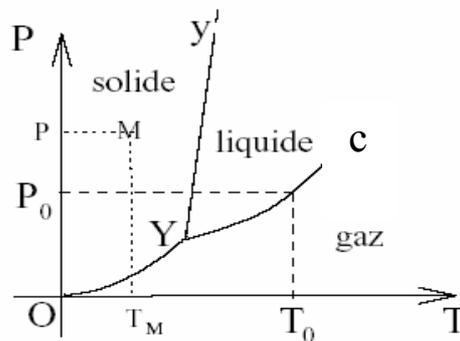


Figure I.2 : Représentation du système unaire en coordonnées (P,T)

Le point critique noté c situé sur la courbe de vaporisation est le point d'arrêt de la coexistence liquide-vapeur c'est-à-dire qu'au-delà de ce point, on ne peut plus différencier les deux phases liquide et gaz. Il existe, alors, une seule phase appelée fluide. Donc, on peut passer de manière continue du gaz au liquide, car la différence entre liquide et gaz n'est pas qualitative, elle est uniquement quantitative (liquide et gaz sont deux phases désordonnées qui ne se différencient que par leur densité), ce qui explique que l'on puisse passer continûment de l'une à l'autre.

La branche YY' sépare le liquide du solide. Il n'a pas de point critique sur cette branche qui décrit les conditions des transitions fusion-solidification. Ceci signifie que quelle que soit la pression, le passage du liquide au solide se fait toujours par une transition discontinue. Le solide (ou les atomes sont régulièrement disposés aux nœuds d'un réseau) est toujours différent du liquide qui est une phase dense mais désordonnée. La branche OY décrit les conditions de coexistence du gaz et du solide. Le point Y s'appelle point triple où les trois phases (liquide, solide et gaz) sont en coexistence. Pour un corps pur donné, la pression et la température de ce point sont des constantes. Ces vapeurs peuvent donc servir de points fixes pour une échelle de pression ou de température. Le diagramme (P,T) est souvent désigné sous le nom de diagramme de Clapeyron.

1.4.2. Diagramme (P,V)

La projection des lignes monovariantes sur le plan (P,V) permet d'étudier le système à travers l'évolution du volume et de la pression comme le montre la figure I.3. La courbe délimitant le domaine biphasé (liquide-vapeur) s'appelle courbe de saturation. A son maximum, se situe le point critique par lequel passe l'isotherme critique T_c , dont les coordonnées peuvent être définies plus loin à partir de l'équation de Van de Waals. Le diagramme en coordonnées (V,T) n'a pas été représenté puisqu'il a, pratiquement la même allure que celui en coordonnées (P,V) .

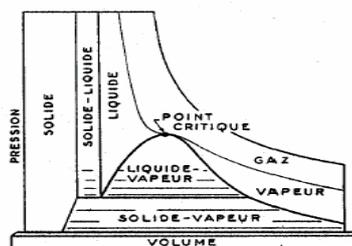


Figure I.3 : Représentation du système unaire en coordonnées (P,V)

1.5. Etude thermodynamique des systèmes unaires

1.5.1. Enthalpie de changement

Considérons un changement d'état quelconque $\alpha \leftrightarrow \beta$, caractérisé en tout point de la courbe de changement d'état par la relation :

$$Q_p = \Delta H = H_m^\beta - H_m^\alpha \quad (\text{I.6})$$

Pour une mole de changement d'état, l'enthalpie molaire de changement d'état porte donc aussi le nom de chaleur latente molaire de changement d'état donc pour une mole de réaction ($\alpha \leftrightarrow \beta$)

$$Q_p = \Delta H = L_m^{\alpha \rightarrow \beta}(T) \quad (\text{I.7})$$

Pour un changement d'état partiel, si on note $d\xi$ la quantité de matière qui change d'état (avec donc une notation analogue à celle de l'avancement d'une réaction chimique) on écrira le transfert thermique isotherme isobare nécessaire au changement d'état :

$$\delta Q = dH = L_m^{\alpha \rightarrow \beta}(T) d\xi \quad (\text{I.8})$$

Le changement d'état étant aussi une transformation réversible lorsqu'il est mené aux conditions $T, P(T)$ de la courbe d'équilibre, on peut écrire lors d'une mole de changement d'état la seconde relation pour une mole de réaction ($\alpha \leftrightarrow \beta$) :

$$\Delta S = \frac{Q_p}{T} = \frac{L_m^{\alpha \rightarrow \beta}(T)}{T} \quad (\text{I.9})$$

Avec, de même, pour un changement d'état partiel :

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{L_m^{\alpha \rightarrow \beta}(T)}{T} d\xi \quad (\text{I.10})$$

Le caractère extensif de la chaleur latente qui apparaît dans les équations (I.8) et (I.9) permet aussi de définir une chaleur latente de changement d'état massique $l^{\alpha \rightarrow \beta}$, avec la relation :

$$l^{\alpha \rightarrow \beta}(T) = \frac{L_m^{\alpha \rightarrow \beta}(T)}{M} \quad (\text{I.11})$$

M est la masse molaire de l'espèce qui change d'état.

I.5.2. Interprétation entropique

Le signe positif des chaleurs latentes peut s'interpréter simplement, en vertu de l'interprétation statistique de l'entropie lors des passages (solide \leftrightarrow liquide) puis (liquide \leftrightarrow vapeur), l'augmentation du désordre moléculaire s'accompagne logiquement d'une perte d'information au niveau microscopique, donc d'une augmentation d'entropie. En vertu de la relation (I.10), les chaleurs correspondantes sont positives.

$$L^{fusion} > 0, L^{ébullition} > 0 \quad (I.11)$$

On peut rendre compte de façon quantitative, de cette augmentation d'enthalpie en remplaçant le diagramme $P=P(T)$ proposé ci-dessus pour le tracé des isothermes d'Andrews, par un diagramme $T=T(S)$.

L'allure du diagramme entropique d'ébullition d'un fluide a l'allure générale de la figure I.4. On y représente en général les courbes correspondant à une évolution isobare.

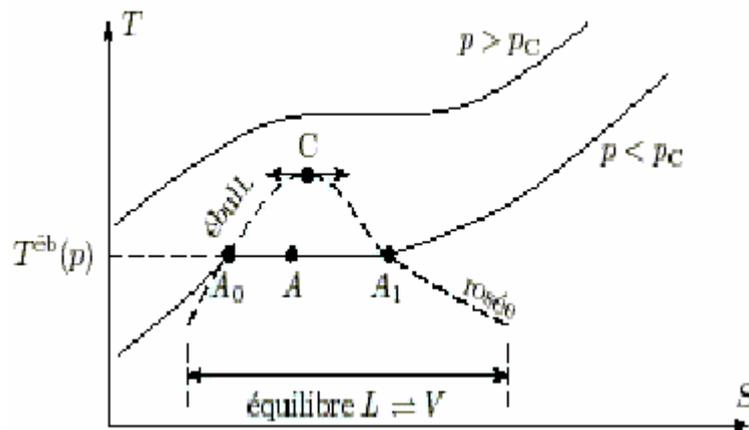


Figure I.4 : Diagramme entropique

Dans ce diagramme, la disposition relative des zones monophasées liquide et vapeur est identique au diagramme d'Andrews : pour $P < P_c$, les zones de faible températures ou de faible entropie correspondent au domaine du liquide, tandis qu'à haute température ou pour les grandes valeurs de l'entropie on retrouve les gaz.

Bien sûr, pour $P > P_c$, il n'y a pas de changement d'état et les courbes d'évolution sont des isobares du fluide, courbe $S(T)$ toujours monotones croissantes.

Notons que les diagrammes d'Andrews $P(V)$ et entropique $T(S)$ sont analogues.

$$\delta W = -PdV \text{ et } \delta Q = TdS \quad (\text{I.12})$$

Pour une transformation réversible, les aires dans les deux diagrammes étant donc respectivement l'opposé du travail ou le transfert thermique fourni au système. Dans les deux cas, le diagramme exprime un paramètre intensif (P ou T) en fonction d'une grandeur extensive (V ou S).

1.5.3. Equation de Van der Waals

L'équation de Van der Waals est une équation d'état phénoménologique visant à décrire les fluides réels par la prise en compte de l'interaction entre deux atomes ou molécules : ceci passe par l'introduction explicite de deux effets ignorés par :

$$PV = Nk_B T \quad (\text{I.13})$$

Où :

N : le nombre d'Avogadro.

k_B : la constante de Boltzmann.

L'interaction attractive a pour effet de réduire la pression exercée sur les parois du récipient, par rapport à la pression du gaz parfait (les molécules situées près des parois sont attirées vers l'intérieur du récipient), visiblement, cet effet, doit décroître quand le volume augmente et est nul à la limite d'un volume infini, ou encore : cet effet est visiblement d'autant plus important que la densité $\rho = N/V$ est grande.

La pression étant intensive et l'interaction impliquant des paires (au nombre de N^2) le terme correctif le plus simple prenant en compte ces différents aspects est (aN^2/V^2) où a est un paramètre. La loi de gaz parfait (I.13) prend la forme ($v = V/N$)

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T \Leftrightarrow \left(P - \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T, (a, b > 0) \quad (\text{I.14})$$

Cette équation est l'équation de van der Waals, qui s'écrit aussi sous la forme :

$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \Leftrightarrow P = N \frac{k_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (\text{I.15})$$

Les deux paramètres a et b dépendent du fluide considéré et peuvent être déterminés expérimentalement en se plaçant évidemment loin du point critique.

L'étude détaillée des isothermes de van der Waals met en évidence une isotherme singulière, c'est l'isotherme critique, sur laquelle la pression présente simultanément un extremum et une inflexion :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (T = T_c) \quad (I.16)$$

Le point remarquable (P_c, v_c, T_c) est le point critique, pour lequel on a :

$$v_c = 3b, \quad P_c = \frac{a}{27b}, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b} \quad (I.17)$$

$$\frac{P_c v_c}{k_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (I.18)$$

Le rapport $(P_c v_c / k_B T_c)$ possède donc l'universalité d'un nombre pur.

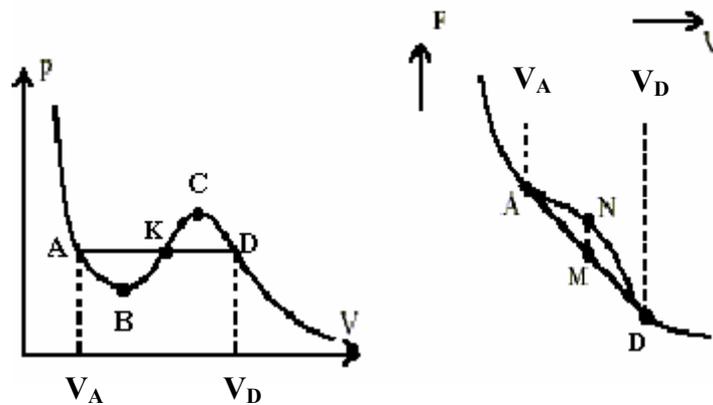


Figure I.5 : Isotherme de van der Waals, $T < T_c$ et construction de la bitangente pour l'énergie libre de Helmholtz

Lorsque $T < T_c$, les isothermes de van der Waals ont l'allure indiquée sur la figure I.5. L'arc situé entre les points B et C est visiblement instable puisque χ_{ky} est négative. Comme chaque point de l'isotherme représente une phase homogène, ceci signifie que dans cette région une telle phase unique est instable : le système se sépare spontanément en deux phases, l'une liquide, l'autre gazeuse, qui coexistent. En outre, la condition d'équilibre mécanique exige que la pression de la phase liquide soit égale à la

pression de la phase gazeuse ; c'est pourquoi l'isotherme, dans la région de coexistence, doit être un segment horizontal AD , délimité par deux points appartenant l'un à la branche liquide de l'isotherme, l'autre à la branche gazeuse, la position verticale de ce segment horizontal restant à trouver. On voit ainsi géométriquement que relativement au volume, la région de coexistence « déborde » de la région délimitée par l'arc instable BC . C'est bien parce que la condition d'équilibre mécanique $P_A = P_D$ est satisfaite que les deux phases représentées chacune par les points A et D peuvent coexister étant entendu que situés sur la même isotherme, les deux phases sont aussi en équilibre thermique ($T_A = T_D$). Pour un système et à température constante, la variation d'énergie libre de Helmholtz se réduit à :

$$dF = -P dV \quad (I.19)$$

F peut donc s'obtenir en intégrant graphiquement une isotherme. L'intégration de l'arc en S de l'isotherme donne V_B et V_C . Au contraire, l'intégration d'un palier horizontal tel que AD donne une variation linéaire pour F comme la pression est une grandeur continue en particulier, la pression est la même en A et en D ($P_A = P_D$), il ne peut y avoir de rupture de pente sur la fonction $F(V)$. La bonne isotherme doit donc produire la double tangente, ce qui fixe les deux volumes V_A et V_D , c'est-à-dire en définitive la hauteur du palier AD . Tous les états diphasiques (point M) situé sur la double tangente de F entre V_A et V_D satisfont la condition d'équilibre mécanique et ont, pour $T < T_c$, une énergie libre visiblement inférieure à celle d'une phase homogène (point N au-dessus de M) aux mêmes température et volume. En particulier :

$$P_A = P_D \Leftrightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{V_A} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{V_D} \quad (I.20)$$

L'équation de la tangente commune est :

$$\frac{F_D - F_A}{V_D - V_A} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{V_A} \quad (I.21)$$

D'où résulte :

$$F_D - F_A = -P(V_D - V_A) \quad (I.22)$$

D'un autre côté, si on intègre le long de l'isotherme (arc instable $ABKCD$) entre les mêmes points A et D , on obtient :

$$F_D - F_A = - \int_{V_A}^{V_D} P dV \quad (I.23)$$

Dans l'intégrale, P est la fonction de V (est aussi de T , mais ici la température est constante) déduite de l'équation de van der Waals, prise telle qu'elle est les équations (I.22) et (I.23) donnent la même variation d'énergie libre d'où il résulte :

$$\int_{V_A}^{V_B} [P(T, V) - P_A] dV = \int_{V_A}^{V_D} [P(T, V) - P_A] dV = 0 \quad (I.24)$$

Cette condition, dite de Maxwell, fixe la hauteur du palier AD (appelé palier de Maxwell). L'interprétation géométrique de (I.24) est évidente : elle exprime l'égalité des deux surfaces $ABKA$ et $DBKD$, puisque l'aire algébrique totale, sous l'isotherme est égale à l'aire du rectangle ADV_AV_D . En ce qui concerne les deux aires AB et DC , elles représentent des états homogènes stables vis-à-vis de la compressibilité ($\chi_T > 0$), mais métastables au sens de leur énergie libre.

I.6. Equilibre entre deux états

I.6.1. Règle des moments

Supposons que nous sommes en un point M (volume molaire v) sur un palier de transition liquide-vapeur, comme illustré sur la figure I.6. Les extrémités A et B du palier donnent respectivement v_L et v_V , volumes molaires de chaque phases.

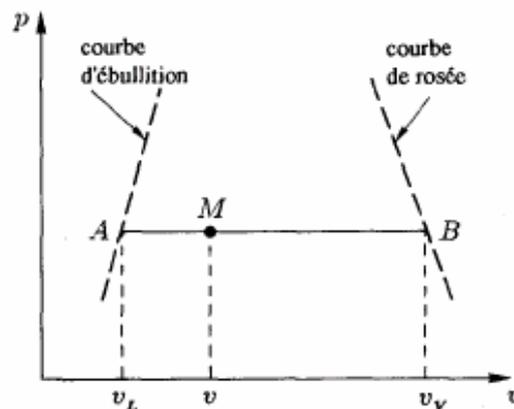


Figure I.6 : Règle des moments

Si x_L et x_V sont respectivement les fractions molaires à l'état liquide et vapeur, nous pouvons écrire que :

$$x_L + x_V = 1 \text{ et } x_L v_L + x_V v_V = v \quad (\text{I.25})$$

Soit :

$$x_L = \frac{v_V - v}{v_V - v_L} = \frac{MB}{AB} \quad (\text{I.26})$$

Et

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{AM}{AB} \quad (\text{I.27})$$

On peut, donc, directement lire sur le diagramme d'Andrews la proportion de chaque phase.

1.6.2. Condition d'équilibre entre deux phases

A pression et température données, la phase la plus stable sera celle qui minimise le mieux l'enthalpie libre G , donc l'enthalpie libre par atome g , donc également le potentiel chimique μ . A mesure que le nombre de phases possibles augmente au-dessus des trois formes fondamentales, liquide, vapeur et solide, les lignes supplémentaires et les points triples peut apparaître sur le diagramme (P,T) . Si le nombre de phases est n , le nombre de lignes biphasées géométriquement possibles en est $(n-1)$ et le nombre de points triphasées (triples) géométriquement de lignes est $n(n-1)(n-2)/3 !$.

Le polymorphisme se produit non seulement à pression ordinaire mais également à la haute pression.

1.6.3. Enantiotropie

Considérons un système formant quatre phases S_α, S_β, L, V dans lequel le S_β est supposé avoir un contenu plus élevé de la chaleur que S_α est connu comme forme à haute température. S_β peut être une deuxième forme solide ou phase intermédiaire entre un liquide et un solide. Les quatre points triple possibles sont maintenant habituellement $S_\alpha, S_\beta, V(T_1), S_\alpha, L, V(T_2), S_\beta, L, V(T_3)$ et $S_\alpha, S_\beta, L(T_4)$. Le premier (T_1) s'appelle généralement le point de transition de la substance, les deux prochaines sont des points de fusion, et le bout est point condensé de transition. Si S_α et S_β peuvent exister dans l'équilibre stable avec de la vapeur la relation s'appelle enantiotropie, le point $S_\alpha S_\beta V$ de transition sera le stable.

La figure I.7 est un exemple de diagramme énantiotropique. Il y a quatre champs dans chacune des formes solides. Ce diagramme peut être illustré par certaines des

relations de phases du soufre, en considérant les polymorphes cristallins appelés soufre rhombique et soufre monoclinique, (les solide S_R et S_M) et le soufre liquide et la vapeur.

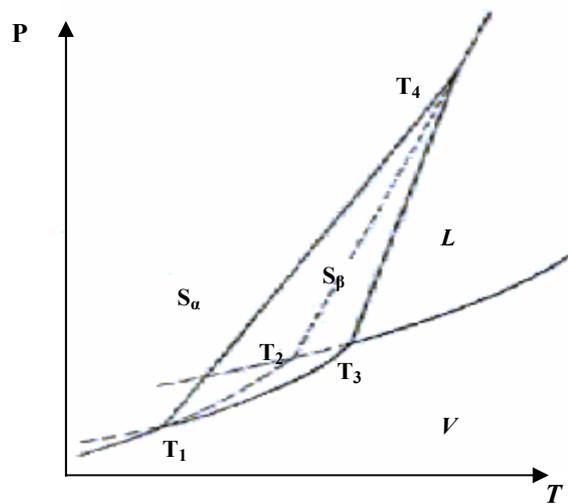


Figure I.7 : Diagramme du soufre (deux formes enantiotropique) [15]

1.6.4. Monotropie

Il y a une relation connue sous le nom de monotropie dans laquelle la deuxième forme, n'a ou semble pas avoir aucune région de stabilité n'importe où sur le diagramme (P,T) de sorte qu'elle soit toujours métastable en ce qui concerne la forme stable.

La figure I.8 illustre l'exemple du phosphore, ainsi le phosphore blanc est monotropique en ce qui concerne le phosphore rouge, formé par la condensation de vapeur. Il a son propre point de fusion, et une interprétation de l'allotropie du phosphore suppose, que l'équilibre du phosphore blanc est continu avec la prolongation métastable du système produit à P élevé à partir du phosphore rouge.

En fait, ce liquide à haute pression de la température élevée peut être refroidi au-dessous du pont triple du phosphore rouge (SLV), mais avant qu'il puisse se cristalliser au phosphore blanc monotrope, il se cristallise toujours au phosphore rouge, alors que de l'autre extrémité la forme blanche change rapidement en rouge pendant que la température est augmentée.

Dans le cas du phosphore nous avons les formes non seulement blanches (ou jaunes) et rouges (ou violettes), mais également de la forme noire familière disponible au blanc à 200° sous une pression de 12.000 kg/cm^2 , les relations de stabilité des trois formes ne sont pas claires.

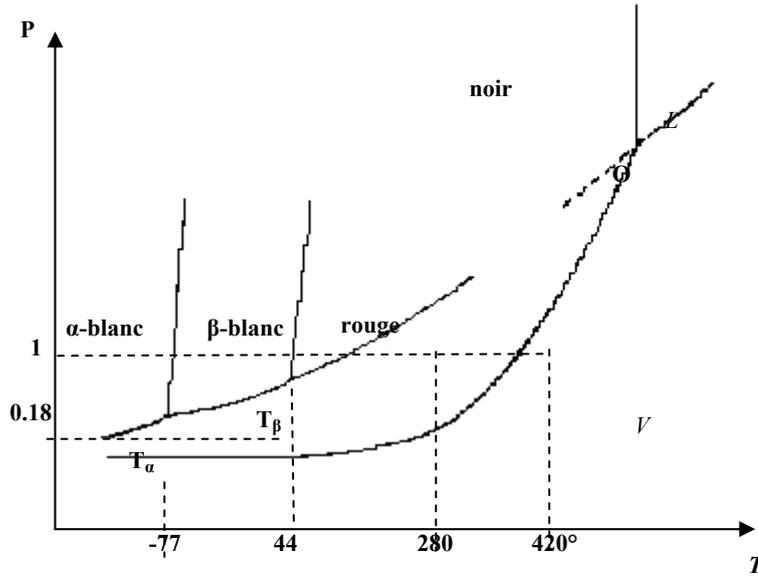


Figure I.8 : Diagramme du phosphore

Sous la pression ordinaire le blanc change spontanément en rouge, qui se transforme plus loin au noir. Il est possible que la variété cristalline noire puisse être la plus stable des trois.

I.7. Relation de Clapeyron

Soit une ligne de coexistence de deux phases (figure I.9). A l'équilibre de ces deux phases 1 et 2, on a égalité de deux potentiels chimiques. On peut écrire cette égalité en deux points (T,P) et $(T+dT, P+dP)$ sur cette ligne :

$$\mu_1(T,P) = \mu_2(T,P) \tag{I.28}$$

$$\mu_1(T+dT, P+dP) = \mu_2(T+dT, P+dP) \tag{I.29}$$

La différence entre ces deux relations $d\mu$:

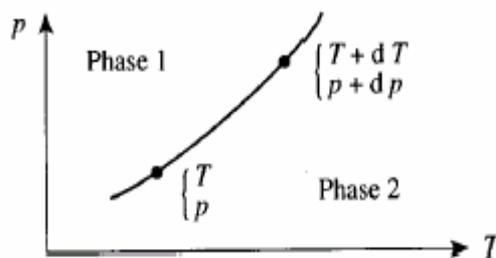


Figure I.9 : Ligne de coexistence de deux phases 1 et 2 [26]

$$d\mu = \mu(T+dT, P+dP) - \mu(T, P) \quad (\text{I.30})$$

montre que toute variation du potentiel chimique le long de la ligne est la même pour les deux phases : $d\mu_1 = d\mu_2$

Or, on sait que $G = N\mu$ donc que :

$$d\mu = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{I.31})$$

$$d\mu = -SdT + VdP$$

où S et V sont respectivement l'entropie portée par chaque particule et le volume moléculaire. Le long de la ligne de coexistence, on doit donc avoir :

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP \quad (\text{I.32})$$

Cette condition peut s'écrire : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$

C'est la relation de Clapeyron qui relie la pente de la ligne de coexistence aux sauts des grandeurs thermodynamiques ΔS et ΔV . Il existe une variante de cette relation lorsque l'on introduit la chaleur latente $L = T\Delta S$ fusion :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (\text{I.33})$$

1.8. Point triple

Au point triple on doit égaliser les potentiels chimiques des trois phases en présence :

$$\mu_S(T,P) = \mu_L(T,P) = \mu_V(T,P). \quad (\text{I.34})$$

Cela donne deux équations à deux inconnues qui conduisent bien à une solution unique, soit un seul point dans le diagramme (P,T) .

1.9. Point critique

C'est la situation limite où les points $ABCD$ (de la figure I.5) coïncident, donc un point particulier sur une isotherme particulière. L'isotherme critique sépare le plan (P,T) en

deux domaines. Au-dessus les isothermes sont monotones. Au-dessous, ils ont deux extremums. La situation limite au point critique correspond à un point d'inflexion à tangente horizontale :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad \text{avec} \quad T = T_C \quad \text{et} \quad P = P_C \quad (\text{I.36})$$

Ces deux conditions permettent d'ajuster les paramètres des équilibres d'état à deux paramètres et d'utiliser la loi des états correspondants.

I.10. Les diagrammes d'équilibre entre phases binaires

I.10.1. Mode de représentation [11-18, 25-44]

Pour une pression constante, l'ensemble des équilibres entre les différentes phases existantes dans un système binaire peut être représenté dans un plan température-composition, où la température est portée sur l'axe des ordonnées et la composition est portée sur l'axe des abscisses (figure I.10).

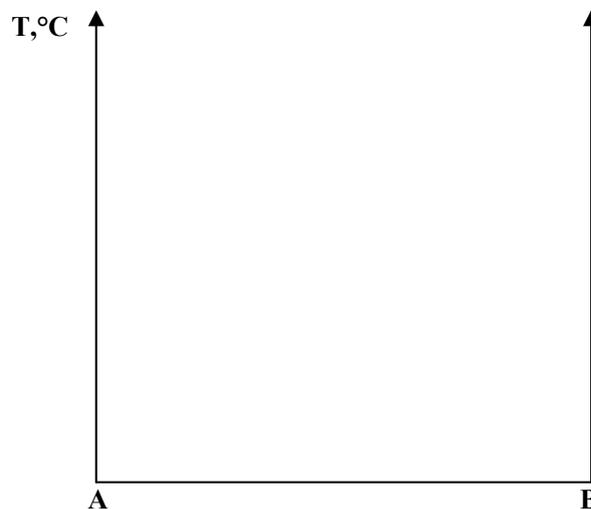


Figure I.10 : Plan de représentation d'un diagramme de phases binaire

Ce type de représentation est employé pour les métaux, puisque les variations de pression sont très faibles au cours des changements de phases. Le tracé des diagrammes doit obéir à certaines règles topologiques imposées par la thermodynamique. Ces règles simples sont fort importantes et permettent, en particulier, de dessiner correctement un diagramme à partir des points expérimentaux :

1. Un diagramme biphasé (diphasé) est adjacent à deux domaines monophasés.
2. Deux domaines monophasés ou deux domaines diphasés peuvent pas être contigus, sauf si la ligne de séparation est horizontale (équilibre invariant entre trois phases) ou verticale (en fait une ligne double : le domaine de stabilité d'une phase peut être si étroit que le dessin confond ses deux limites de stabilité, cas des composés stœchiométriques).
3. Les domaines monophasés et diphasés sont séparés par des lignes continues ou par des point singuliers.
4. Tangente en un point multiple (changement de pente des limites de phase à une température de transition des courbes doivent pénétrer les domaines diphasés) (figure I.11).

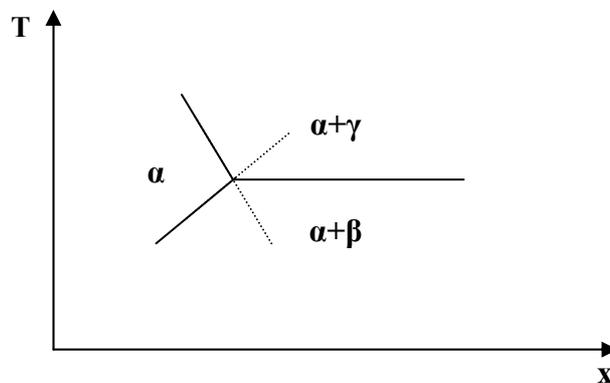


Figure I.11 : Disposition des courbes au palier d'invariance

1.10.2. Diagrammes d'équilibre binaires

Les variables intensives qui définissent un système à deux constituants A et B sont, si la pression est fixée une fois pour toute, la température T et les concentrations X_A^i ou X_B^i dans chacune des phases (i).

1.10.2.1. Degrés de liberté d'un système binaire

La règle des phases nous donne la variance d'un tel système : $V = C + 1 - \varphi = 3 - \varphi$ puisque $C = 2$.

- a) Si le système n'est formé que d'une phase, $V = 2$: ce système a deux degrés de liberté. Autrement dit, la température T et la concentration X_A peuvent varier indépendamment.

Dans le diagramme d'équilibre, les points représentatifs de cette phase recouvrent une aire, correspondant au domaine d'existence de cette phase.

b) Si le système est formé de deux phases, $V = 1$: ce système a un degré de liberté. Or il est décrit par trois variables (la température, la concentration X_B^1 de B dans la première phase et la concentration X_B^2 de B dans la deuxième phase) ; on a donc deux relations entre es trois variables. Dans le diagramme d'équilibre, les points représentatifs d'un système binaire biphasé s'alignent donc sur deux courbes conjuguées. Ces courbes limitent le domaine d'existence du système biphasé.

c) Si le système est triphasé (par exemple une phase liquide et deux phases solides de structure cristalline différente), la variance est nulle : un tel système ne peut exister que pour une valeur particulière des variables intensives qui le décrivent :

$$T = T_0, X_B^1 = X_0, X_B^2 = X_0', X_B^3 = X_0'' \quad (I.37)$$

d) Dans un système binaire, il ne peut exister simultanément plus de trois phases en équilibre.

1.11. Différentes formes de diagrammes d'équilibre binaires

Un diagramme binaire formé par deux métaux A et B sera d'autant plus simple, à l'état liquide et à l'état solide, que ces deux éléments auront des propriétés physiques et chimiques voisines : même rayon atomique, même paramètre cristallin, même structure cristallographique et identité de propriétés électrochimiques associées à leur position dans la classification périodique. Lorsque toutes ces conditions sont réalisées, on obtient un diagramme à solubilité mutuelle complète (exemple Au–Ag).

A mesure que l'élément d'addition B présente des propriétés qui s'écartent de celles du métal A , le diagramme binaire se complique progressivement :

- Diminution de l'étendue des solutions solides homogènes.
- Apparition de réactions nulles entre les phases solides et le liquide : eutectique, péritectique.
- Formation de composé définis ou de solutions solides secondaires qui tendent à prendre les propriétés des éléments de base A et B , et qui ne leur sont plus isomorphe.

Parmi les principaux types de diagrammes binaires typiques en métallurgie citons :

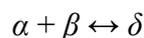
- Les diagrammes à solubilité mutuelle complète.
- Les diagrammes à solubilité limitée et caractérisés par une réaction eutectique ou péritectique.
- Les diagrammes avec composés définis et solutions solides secondaires.
- Les diagrammes avec démixtion à l'état liquide.

1.11.1. Etude des invariants binaires

La plupart des systèmes binaires forment à l'état solide deux solutions solides α (riche en A) et β (riche en B), les deux domaines monophasés α et β sont nécessairement limités. Certaines réactions de phases se forment à température constante (réactions isothermes) pour les quelles un équilibre entre trois phases est réalisé, cette température correspond sur le diagramme de phases à un palier d'invariance ($\varphi = 3$, $V = 0$). On distingue deux types de réactions :

a) Réaction eutectique

Le diagrammes d'équilibre qui conduit à une réaction invariante ($C=2$, $\varphi=3$, $V=0$), présente un point particulier noté E et appelé point eutectique. L'équilibre de trois phases dans un système binaire n'étant possible qu'à une Température T_0 , les points figuratifs de chacune de ces phases doivent être sur une même droite horizontale ($T = Cte$) que l'on appelle le palier eutectique. La réaction eutectique s'écrit dans le sens du chauffage :



b) Réaction péritectique

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

1.12. Invariants de type eutectique

Suivant la nature des phases α , β , δ , on à les différents cas possibles suivant, notons que les réactions sont décrits dans le sens de chauffage.

I.12.1. Trois phases liquides

La réaction qui a lieu quand deux liquides réagissent on donnant naissance à une nouvelle phase liquide, cette réaction est schématisée comme suit : $L_1 + L_2 \leftrightarrow L_3$

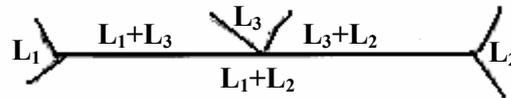


Figure I.12 : Cas de trois liquides

I.12.2. Deux phases solides et une phase liquide

Quand les phases α et β sont des phases solides (S_1 et S_2) et δ est une phase liquide. On à deux cas possibles :

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

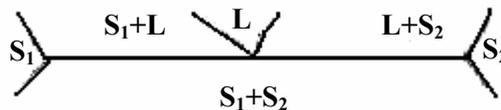


Figure I.13: Réaction eutectique

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

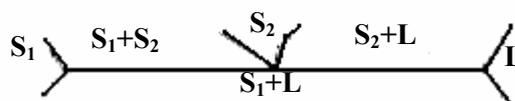


Figure I.14: Réaction métatectique

I.12.3. Trois phases solides

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

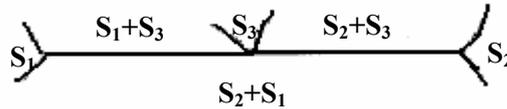


Figure I.15 : Réaction eutectoïde

I.12.4. Deux phases liquides et un solide

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

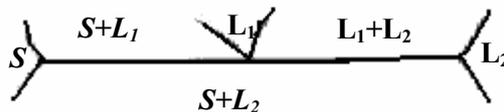
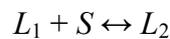


Figure I.16 : Réaction monotectique

I.13. Invariants de type péritectique

Ce type de réactions comme le précédent, se décrit de la même façon :

I.13.1. Trois phases liquides

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



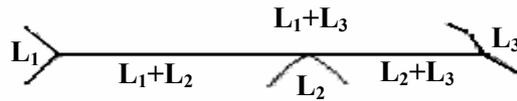


Figure I.17 : Cas de trois liquides

I.13.2. Deux phases solide et un liquide

Dans ce cas, on a deux possibilités :

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

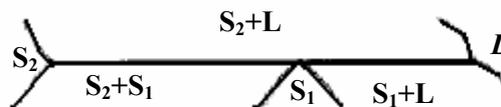
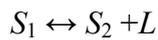


Figure I.18 : 1^{er} cas : Réaction péritectique

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

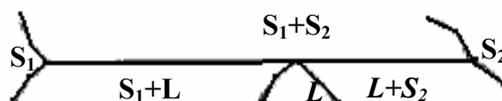
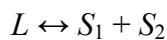


Figure I.19 : Deuxième cas

I.13.3. Trois phases solides

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

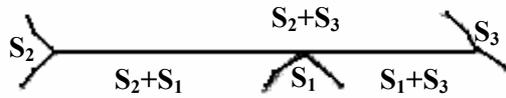
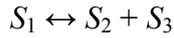


Figure I.20 : Réaction péritectoïde

I.13.4. Deux phases liquides et un solide

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

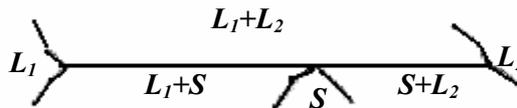


Figure I.21 : Réaction syntectique

I.14. Thermodynamique des alliages binaires

I.14.1. Enthalpie

L'enthalpie d'un alliage binaire monophasé caractérise les énergies de liaison interatomiques. Celle-ci diminue lorsque les atomes se rapprochent.

Pour illustrer cette notion, on considère un alliage binaire $A-B$. La concentration en atomes de chaque espèce est définie par les quantités :

$$C_A = \frac{n_A}{n}, C_B = \frac{n_B}{n} \tag{I.38}$$

Avec :

$n = n_A + n_B$ le nombre total d'atomes.

Pour simplifier l'exemple, on ne considèrera que les énergies de liaisons entre atomes premiers voisins (dans un réseau *CFC*, un atome a 12 premiers voisins et seulement 8 dans un réseau *CC*). Dans ce cas on a n_{AA} liaisons entre atomes *A* premiers voisins, n_{BB} liaison entre deux atomes *A*, deux atomes *B* et de *A* et *B*, l'enthalpie du système peut s'écrire :

$$H = n_{AA}H_{AA} + n_{BB}H_{BB} + n_{AB}H_{AB} \quad (I.39)$$

Trois situations peuvent être représentées (figure I.22) :

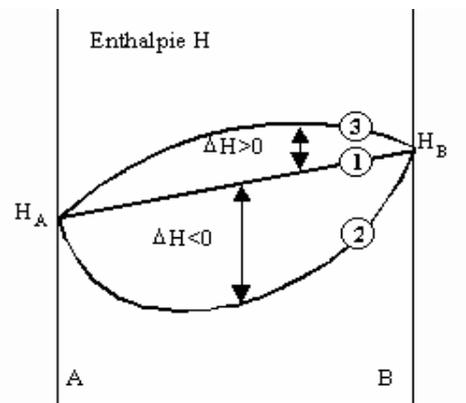


Figure I.22 : L'enthalpie H d'une solution solide ($A-B$) [31]

- ✎ Si $H_{AB} = \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB})$ (courbe 1), on est en présence d'une solution idéale, la solution est désordonnée et l'enthalpie varie linéairement avec la concentration en *B* dans *A*.
- ✎ Si $H_{AB} < \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB})$ (courbe 2), les atomes de *A* ont tendance à s'entourer d'atomes *B* réciproquement pour augmenter le nombre de liaisons $A-B$ ce qui correspond à la formation d'un système monophasé où l'arrangement des atomes *A* et *B* est parfaitement ordonné.
- ✎ Si $H_{AB} > \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB})$ (courbe 3), les atomes *A* ont tendance à se rassembler ensemble ainsi les atomes *B*, pour diminuer le nombre de liaison AB , ce qui correspond à la formation de deux phases puisque dans chaque zone de rassemblement, les compositions sont différentes à forte concentration en *A* pour les

zones de rassemblement d'atomes A et forte concentration en B pour les zones de rassemblement d'atomes B .

La variation d'enthalpie ΔH est définie par la différence entre l'enthalpie du système réel et l'enthalpie du système idéal :

$$H = \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) \quad (\text{I.40})$$

$$\triangleright H_{AB} < \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) \text{ alors } \Delta H < 0$$

$$\triangleright H_{AB} > \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) \text{ alors } \Delta H > 0$$

I.14.2. Entropie

L'entropie correspond au degré de distribution aléatoire que présente le système à une température donnée.

La distribution aléatoire des atomes est caractérisée par le nombre de complexions p , c'est-à-dire le nombre de modes de distributions discernables. Ce nombre de complexions est égal au nombre de modes de distributions possibles sur n sites ($n!$) diminuer du nombre de modes indiscernable entre atomes A ($n_A!$) ou B ($n_B!$), soit :

$$p = \frac{n!}{n_A!n_B!} \quad (\text{I.41})$$

L'entropie du système vaut alors :

$$S = k \log(p) \quad (\text{I.42})$$

k : constante de Boltzmann.

n, n_A, n_B étant très grand, on peut poser :

$$n! = n \log n - n \quad (\text{I.43})$$

L'entropie S peut aussi s'écrire :

$$S = -nk(C_A \log C_A + C_B \log C_B) \quad (\text{I.44})$$

La variation de l'entropie avec la fraction volumique de B dans A donnée sur la figure I.23.

Elle vaut 0 pour les corps pur *A* et *B* et vaut 0.5 pour une fraction volumique de 50%.

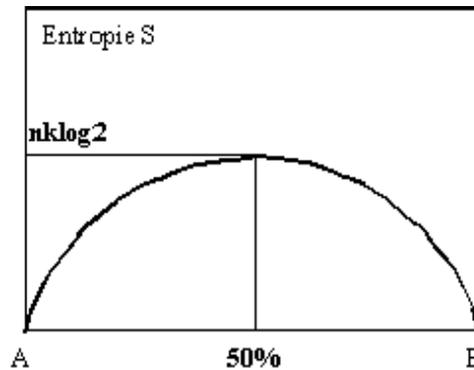


Figure I.23 : Variation de l'entropie avec la fraction volumique de *B*

I.14.3. Enthalpie libre

L'enthalpie libre du système ou énergie libre de Gibbs vaut alors :

$$G = H - TS \quad (\text{I.45})$$

Dans la configuration 1 (figure I.24 (a et b) elle vaut

$$G_0 = H_0 - TS_0 \quad (\text{I.46})$$

Soit :

$$G_0 = H_0 \quad (\text{I.47})$$

Puisque ce type d'arrangement S_0 est nul.

Dans la configuration 2 (figure I.24 c), l'enthalpie libre prend la forme (I.45)

Lorsque l'on passe de l'arrangement 1 à l'arrangement 2, la variation d'enthalpie libre vaut :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.48})$$

La stabilité de l'arrangement sera d'autant plus grand que la variation d'enthalpie libre (<0) sera importante.

On constate que selon les valeurs respectives de ΔH et ΔS , la variation d'enthalpie libre peut être plus ou moins importante.

En particulier, si ΔH est fortement positive, la courbe de variation d'enthalpie libre présente deux minima. Dans ce cas, on parle de démixtion de solutions solides $A-B$ (figure I.24 (c)).

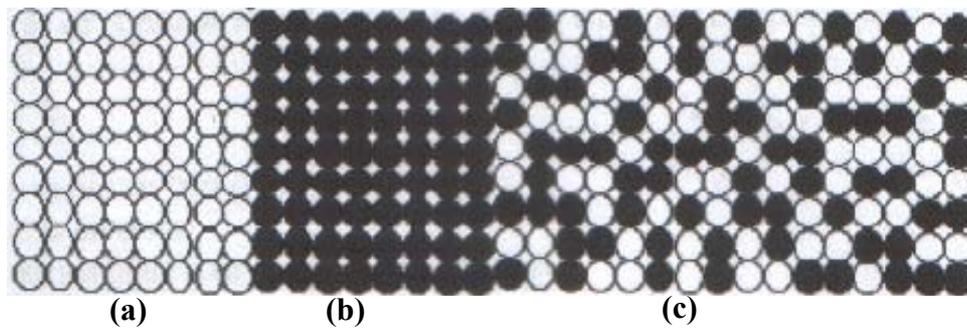


Figure I.24 : Solutions solides binaire :

- a) Métal A pur
- b) Métal B pur
- c) Démixtion de solutions solides

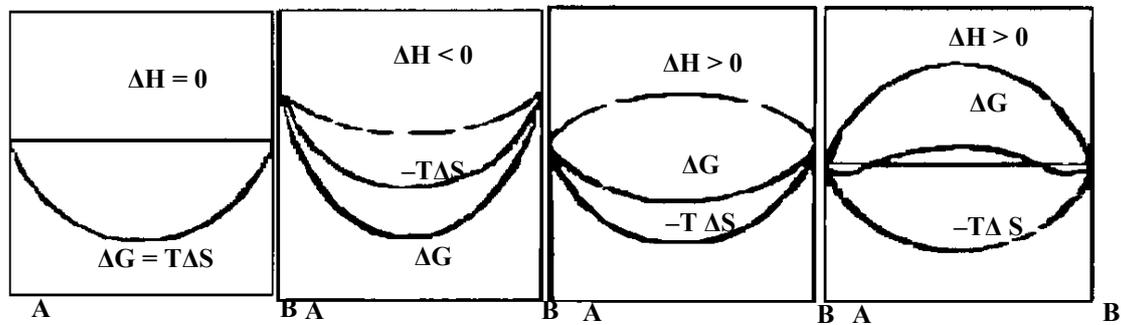


Figure I.25 : Variations possibles de l'enthalpie libre pour un système binaire en fonction des volumes relatifs de ΔH et ΔS

Dans les trois premiers cas de la figure I.25, la courbe d'enthalpie présentant deux minima, il y a lieu de tenir compte de la composition de l'alliage.

Lorsque la composition de l'alliage est telle que C_B est inférieure à la concentration correspondant au premier minima ($C_B < C_\alpha$, déterminé par la tangente à la courbe ΔG)

(figure I.26), il se présente sous forme monophasée α se rapprochant de A pur (même structure mais avec un peu de B).

Lorsque la teneur en B est supérieur à la concentration C_β monophasée β de structure identique à celle de B (avec un peu de A). Entre ces deux bornes, l'alliage se présente sous forme biphasée $\alpha + \beta$ et la variation d'énergie libre est égale à :

$$\Delta G = \Delta G_\alpha + (\Delta G_\beta + \Delta G_\alpha) \frac{C_B - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \quad (I.49)$$

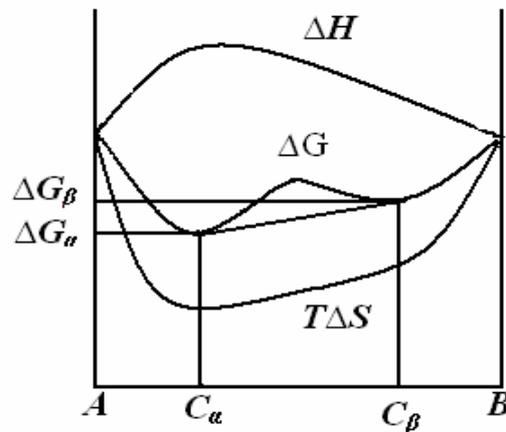


Figure I.26 : Courbe de variation d'enthalpie libre dans le cas d'une démixtion de la solution solide $A-B$

Les proportions en phases α et β sont données par :

$$\alpha \% = \frac{C_\beta - C_B}{C_\beta - C_\alpha} \quad \text{et} \quad \beta \% = \frac{C_B - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \quad (I.50)$$

Origine de la règle des segments inverses

1.14.4. Fonctions potentielles thermodynamiques

Soit un système contenant m constituants dont l'état ne dépend que du volume, de la température et la pression.

L'énergie interne : $U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_m)$ est l'information thermodynamique la plus complète que l'on puisse avoir d'un système. Sa forme différentielle s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}} \quad (\text{I.51})$$

S : l'entropie

V : le volume

N_i : le nombre de moles du constituant i

Avec :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} = T \quad (\text{I.52})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} = -P \quad (\text{I.53})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}} = \mu_i \quad (\text{I.54})$$

La relation (I.51) prend aussi la forme :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i N_i \quad (\text{I.55})$$

Le premier terme dans cette expression (TdS) représente la chaleur reçue par le système, le second ($-PdV$) représente l'énergie mécanique reçue par le système et le terme ($\mu_i dN_i$) est l'énergie chimique reçue par le système lors de l'échange du constituant.

En plus de l'énergie interne, il existe encore trois fonctions potentielles qui dérivent des transformations de Legendre de l'énergie interne à savoir :

$$H = H(S, P, N_1, N_2, \dots, N_m) = U + PV \quad (\text{I.56})$$

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_m) = U - TS \quad (\text{I.57})$$

$$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots, N_m) = H - TS \quad (\text{I.58})$$

Leurs formes différentielles sont :

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i N_i \quad (\text{I.59})$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i N_i \quad (\text{I.60})$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i N_i \quad (\text{I.61})$$

On découvre, ainsi, trois nouvelles définitions du potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P,N_{i \neq j}} \quad (\text{I.62})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_{i \neq j}} \quad (\text{I.63})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_{i \neq j}} \quad (\text{I.64})$$

1.14.5. L'activité chimique

Les éléments qui constituent une solution liquide ou solide ont une tension de vapeur qui, à l'état pur, est fonction de la température ; nous l'appellerons P_i^o .

Lorsqu'un élément contient un autre élément en solution, sa tension de vapeur n'est plus P_i^o mais P_i qui est plus petite que P_i^o .

Dans la plupart des cas, on peut considérer la vapeur comme gaz parfait, car les pressions mises en jeu sont très faibles. Dans ces conditions, on définit l'activité de l'élément i par le rapport :

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^o} \quad (\text{I.65})$$

Lorsque la valeur des constituants se trouve à l'équilibre au-dessus de la solution, l'énergie libre de l'ensemble est minimale, et nous pouvons écrire :

$$G = \sum \bar{G}_{ig} n_{ig} + \sum \bar{G}_{is} n_{is} \quad (\text{I.66})$$

L'index g est relatif au vapeur dans la phase gazeuse et l'index s aux phases solides ou liquides.

Si nous faisons seulement varier la concentration du solide et du gaz pour l'élément i sans changement de la composition de l'ensemble, nous aurons :

$$\delta G = \bar{G}_{ig} dn_{ig} + \bar{G}_{is} dn_{is} \quad (I.67)$$

Pour qu'il y ait équilibre, il faut :

$$\delta G = 0 \quad (I.68)$$

Mais puisque $dn_{ig} = -dn_{is}$, on peut écrire pour l'élément i :

$$\bar{G}_{ig} = \bar{G}_{is} \quad (I.69)$$

Si nous référons aux constituant pur, il vient :

$$\bar{G}_{is} - \bar{G}_{is}^o = \Delta \bar{G}_{ig} = \Delta \bar{G}_{ig} = \bar{G}_{ig} - \bar{G}_{ig}^o = \Delta \bar{G}_i \quad (I.70)$$

Le potentiel chimique d'un élément en solution est égal dans la solution et dans le gaz qui le surmonte.

Puisque la vapeur saturante peut être assimilée à un gaz parfait, nous pouvons calculer $\Delta \bar{G}_i$, par mole :

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_T = V = \frac{RT}{P}, \quad d\bar{G} = RT d(\ln P) \quad (I.71)$$

En intégrant:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^o = \Delta \bar{G}_i = RT \frac{P_i}{P_i^o} = \mu_i - \mu_i^o = RT \ln a_i$$

1.15. Conditions d'équilibre

Un système est en équilibre lorsque son énergie interne est minimale. Si ce système est à température et pression constante, son état d'équilibre est caractérisé par une enthalpie libre minimale. Donc, l'état d'équilibre d'un système isobare et isotherme est défini par l'équation :

$$dG_{T,P} = 0 \quad (I.72)$$

Soit:

$$\sum_{i=1}^m \mu_i N_i = 0 \quad (I.73)$$

I.16. Analyse thermodynamique pour un alliage binaire A-B

On considère un système binaire A-B présentant deux phases α et β pour les quelle sont représentées les courbes de variation d'enthalpie libre G_α et G_β à une certaine température (figure I.27). Pour des concentrations inférieures à x_0 , on pouvait penser que la phase α est toujours la phase β qui est la plus stable au-delà.

En fait, au voisinage de la concentration x_0 , il existe un système plus stable (énergie libre plus faible que G_α et G_β), pour des concentrations en élément B comprise entre $x_{e\alpha}$, $x_{e\beta}$, le système le plus stable est formé d'un mélange des deux phases α et β de compositions respectives $x_{e\alpha}$, $x_{e\beta}$. L'enthalpie libre G de ce système binaire est obtenue en traçant la tangente commune aux deux courbes d'enthalpie libres des phases α et β (figure I.28). Ainsi, pour un système binaire à l'équilibre, à température et pression données, on distingue trois domaines :

Pour $0 < x < x_{e\alpha}$, la phase α est la plus stable, c'est donc elle que l'on observe.

Pour $x_{e\beta} < x < 1$, c'est la phase β que l'on observe.

Pour $x_{e\alpha} < x < x_{e\beta}$, on observe un mélange biphasé α - β .

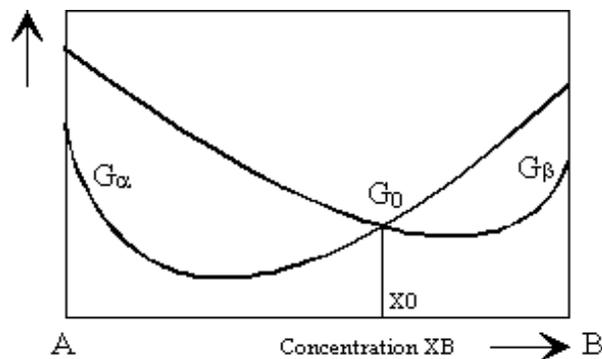


Figure I.27 : Variation de l'enthalpie libre d'un système binaire à P et T constants

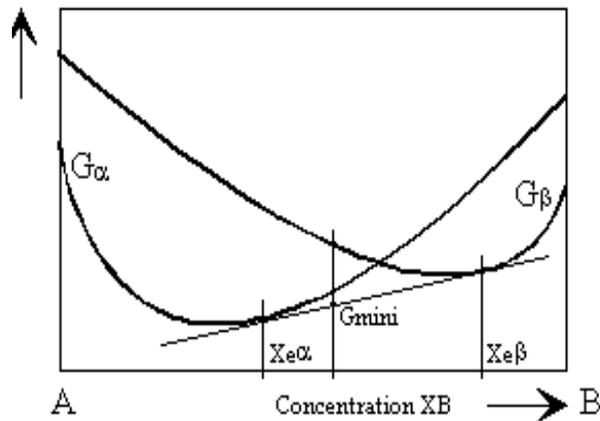


Figure I.28 : système stable

I.17. Courbes d'enthalpies libre et les diagrammes de phases

I.17.1. Alliages présentant une miscibilité totale

On considère ici un système binaire A - B dont les constituants sont solubles en toutes proportions (miscibilité totale) et à toute température. L'étude thermodynamique à pression constante et à différentes températures conduit à la détermination des systèmes à l'équilibre à ces différentes températures (figure I.29).

Ces graphiques montrent :

- Qu'à basse température (T_3 et en deçà), la phase cristalline α est la plus stable.
- Qu'à haute température (T_2 et au deçà), c'est la phase liquide qui est stable.
- Que pour des températures comprises entre les températures de fusion des deux constituants (T_A et T_B), il existe un domaine biphasé $\alpha + L$. Les concentrations délimitant ce domaine sont données, pour chaque température, en construisant la tangente commune aux courbes d'enthalpies des deux phases.
- Qu'aux températures de fusion des deux constituants purs, les enthalpies libres des deux phases sont égales.

En reliant les concentrations limites du domaine biphasé pour les différentes températures, on construit le diagramme d'équilibre. La courbe qui sépare le domaine biphasé $\alpha + L$ du domaine liquide L est appelée liquidus, et la courbe qui sépare le domaine biphasé $\alpha + L$ du domaine monophasé α est appelée solidus.

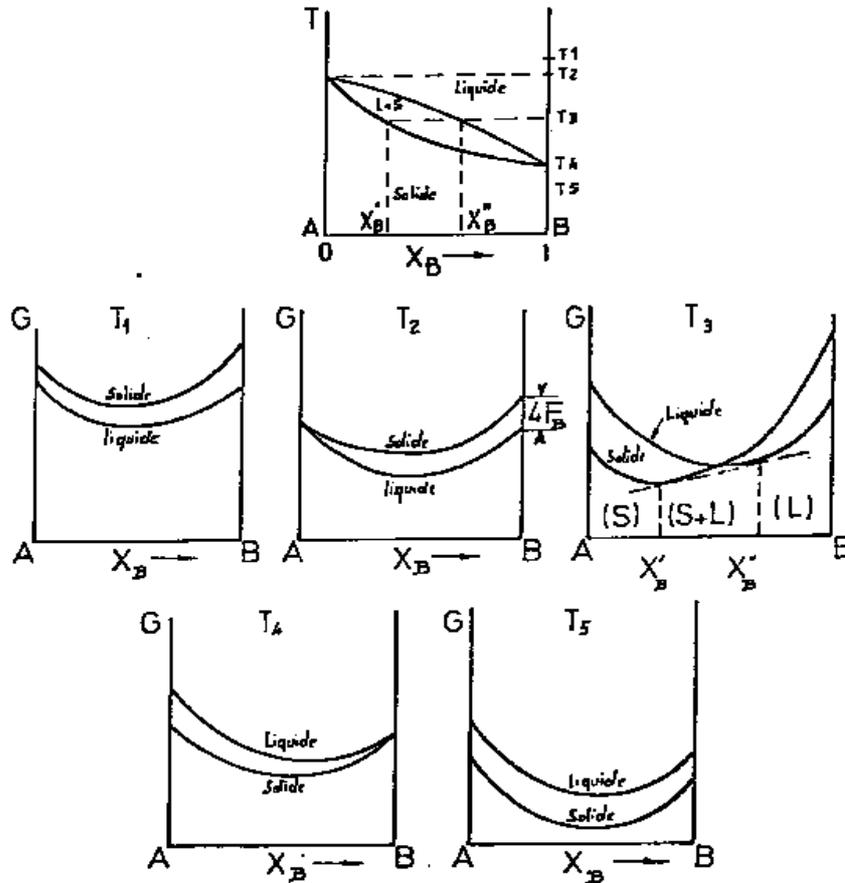


Figure I.29 : Courbes d'enthalpies libres à diverses températures pour une solution biphasée et diagramme d'équilibre correspondant

I.17.2. Alliages présentant une miscibilité partielle

Dans ce cas, il existe deux courbes différentes de l'enthalpie libre pour l'état solide correspond deux solutions solide α et β contrairement au cas précédent où il n'existait qu'une seule courbe dans le cas d'une solution solide continue.

A la température eutectique (ou péritectique) les trois courbes de l'enthalpie libre (celle du liquide et des deux solides α et β) possèdent une même tangente commune correspondant à l'équilibre invariant entre les trois phases.

Sur un palier eutectique (ou péritectique), nous serons en présence :

- Deux constituants A et B ($C = 2$)
- Trois phases, la phase liquide et les phases solides α et β ($\varphi = 3$)

$$V = C + 1 - \varphi = 2 + 1 - 3 = 0.$$

- L'équilibre au point E , point eutectique (où P point péritectique), ne peut exister que pour une température et une composition bien déterminées.

a) Diagrammes présentant un eutectique

La figure I.30 présente la disposition des courbes de l'enthalpie libre des phases α et β et le liquide pour le cas d'un diagramme eutectique au différents températures.

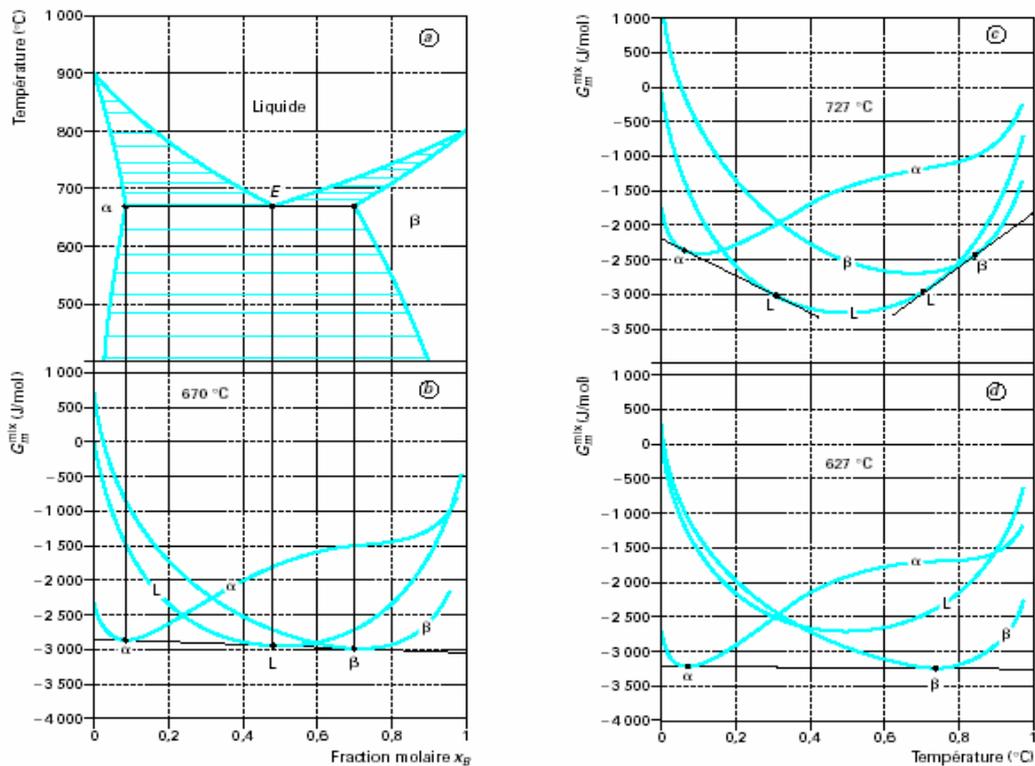


Figure I.30 : Courbes d'enthalpie libre d'un système présentant une miscibilité partielle et le diagramme eutectique correspondant [43]

Dans la figure I.30 (b) les deux tangentes se confondent, la tangente commune de la courbe d'enthalpie libre des deux phases solides rencontre la courbe de la phase liquide. C'est la température eutectique ou l'équilibre est invariant.

Dans la figure I.30 (c), il existe deux tangentes communes à ces courbes et qui donne une naissance à deux régions différentes.

Dans la figure I.30 (d) les pontes des deux tangentes se rapprochent l'une de l'autre et l'intervalle d'existence du liquide se rétrécit.

b) Diagrammes présentant un péritectique

La figure I.31 donne la relation entre l'évolution des courbes d'enthalpie libre avec la température dans le cas de solution solide intermédiaire et le diagramme d'équilibre correspondant.

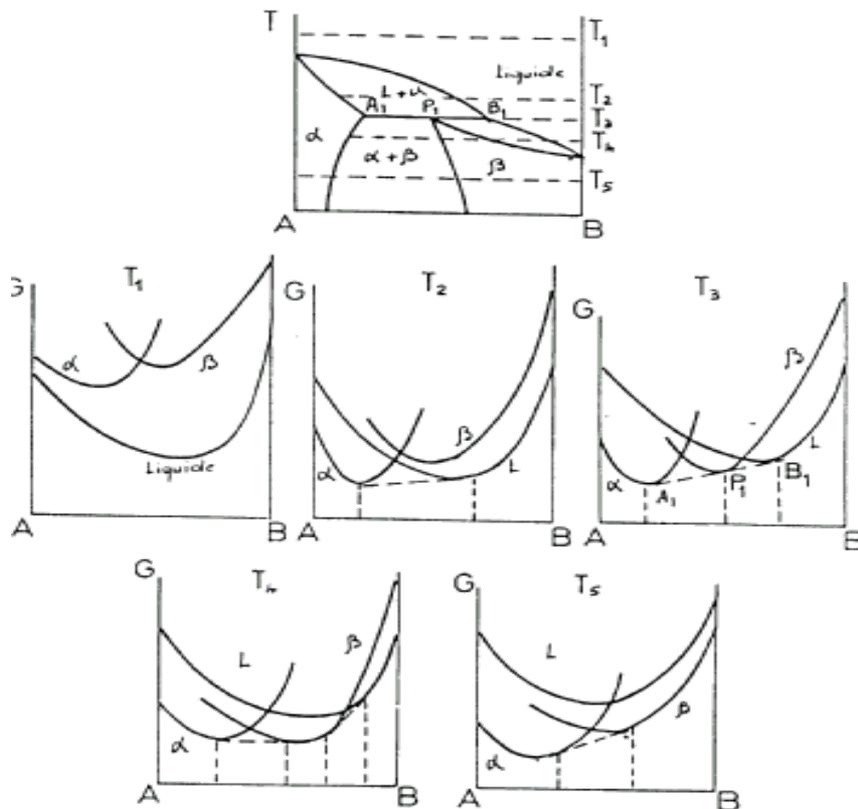


Figure I.31 : Courbes de l'enthalpie libre d'un système présentant une miscibilité partielle et le diagramme d'équilibre péritectique correspondant

c) Diagrammes présentant une phase intermédiaire

Certain systèmes ont des diagrammes d'équilibre plus compliqués. En particulier, ces diagrammes peuvent comporter des domaines à une phase correspondant à la formation de composés intermétalliques ainsi que le montre l'exemple de la figure I.32.

Les courbes d'énergies libres valables pour des différentes valeurs de températures T sont représentées sur la même figure.

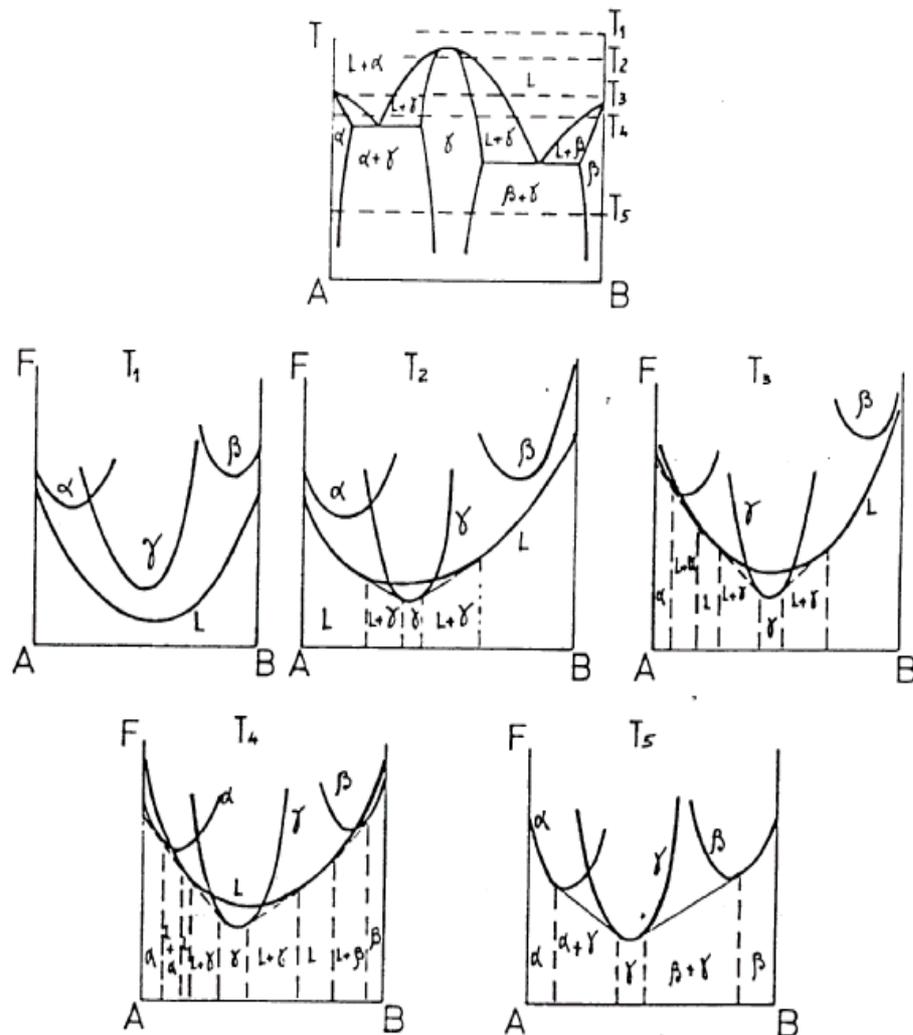


Figure I.32 : Courbes d'enthalpie libre pour un diagramme présentant une solution solide intermédiaire [44]

1.17.3. Lacune de miscibilité

La courbe de variation d'enthalpie libre de la phase cristalline présente par fois deux minimas encadrant un maximum (figure I.33) dans ce cas, le diagramme d'équilibre de phases présente une lacune de miscibilité solide (figure I.33) ou liquide (figure I.34)

Pour de températures inférieures à la température critique T_c la phase α se décompose en deux phases α_1 et α_2 , même structure que la phase mère α mais de compositions différentes données par la tangente commune) (figure I.33)

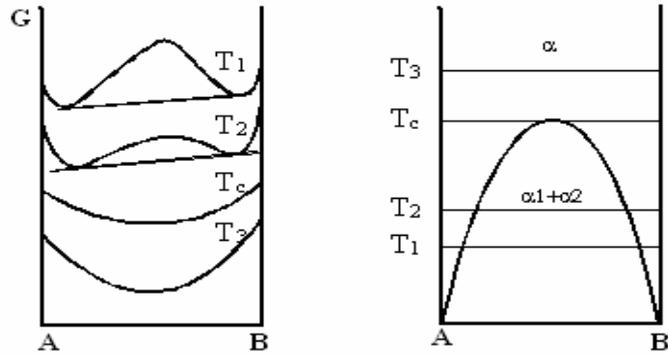


Figure I.33 : Lacune de miscibilité à l'état solide

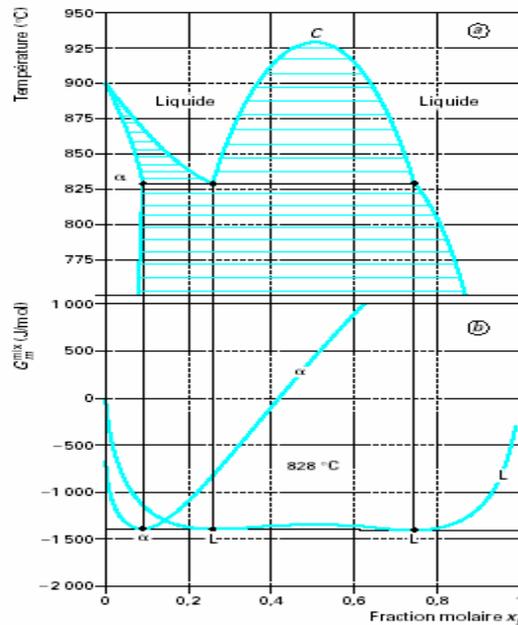


Figure I.34 : Lacune de miscibilité à l'état liquide

I.18. Diagrammes de phases ternaires [15-18, 37-47]

Il est rare que les alliages industriels soient uniquement constitués de deux éléments. L'obtention de ces alliages nécessite souvent l'adjonction d'autres éléments.

De nombreux alliages contiennent plus d'un élément en vue d'augmenter une ou plusieurs propriétés de l'alliage de base. Pour ces alliages, l'usage d'un diagramme d'équilibre de phases binaire ne suffit plus. Il faut alors élaborer et utiliser les diagrammes d'équilibre ternaires. Ces diagrammes ternaires sont plus difficiles à construire que les

diagrammes binaires. La première difficulté est de pouvoir traduire la composition de l'alliage. Pour cela, on utilise un système de coordonnées trilineaires symétrique sous forme d'un triangle équilatéral dont les sommets correspondent aux éléments purs et chaque côté à la teneur en élément. Tout comme les diagrammes binaires, la température est portée sur un axe orthogonal au plan de composition. La représentation plane n'est alors plus adéquate. Il faut donc faire appel à une représentation tridimensionnelle (spatiale) ce qui rend ces diagrammes difficiles à lire.

1.18.1. Modes de représentation

Les diagrammes ternaires sont représentés dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme droit (figure I.35). Un point représentatif M se projette sur le triangle de base en m , la longueur mM mesure la température, les hauteurs abaissées de m sur les côtés du triangle les concentrations des trois constituants. Les sommets du triangle correspondent à ces constituants purs.

Il est usuel de prendre un triangle équilatéral. Dans ces cas, il est équivalent de mesurer les concentrations en projetant à partir de m parallèlement aux côtés du triangle : avec deux projections, on peut sur un côté, évaluer les trois concentrations. Il est plus usuel de projeter sur les trois côtés, chacun de ceux-ci étant gradué respectivement en % des éléments A , B et C .

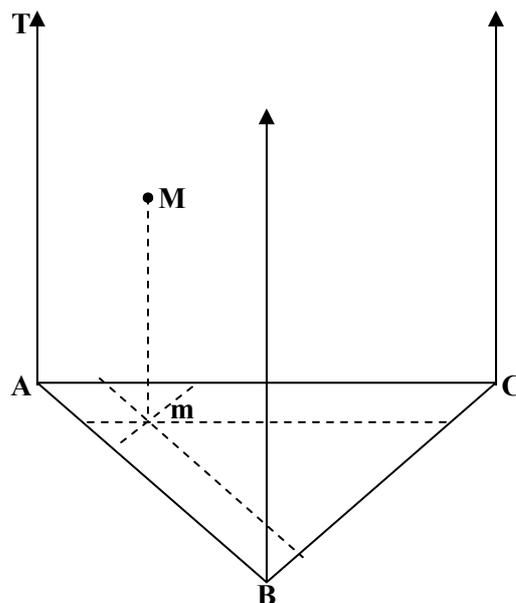


Figure I.35 : Mode de représentation des diagrammes ternaires

Si le diagramme est compliqué dans un des angles, il est avantageux de prendre comme base un triangle isocèles afin de dilater les échelles de concentrations de deux éléments (figure I.36). En fin pour des cas où l'on ne s'intéresse qu'à l'alliage riche en un élément A , on choisit souvent un triangle rectangle (figure I.37), ce qui revient à porter X_B et X_C en coordonnées à partir du point A

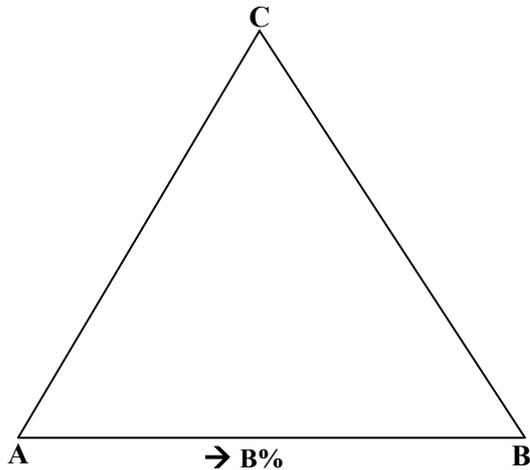


Figure I.36 : Représentation des systèmes ternaires dans un triangle isocèle

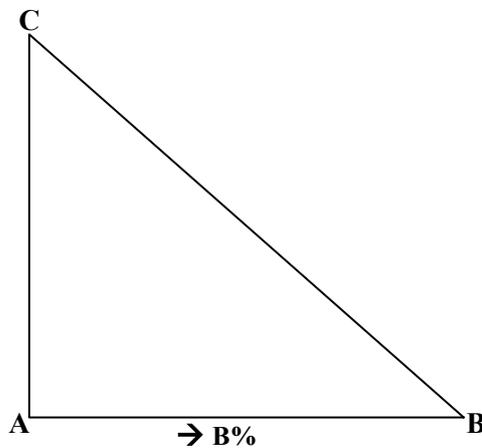


Figure I.37 : Représentation des systèmes ternaires dans un triangle rectangle

I.18.2. Composition

Une phase sera définie par ses concentrations X, Y, Z en chacune des éléments A, B et C respectivement. Les concentrations sont liées par les relations:

En pourcentage : $X + Y + Z = 100$

En fraction : $X + Y + Z = 1$

La représentation la plus commode pour les concentrations, dans le plan horizontal, utilise une grille triangulaire équilatérale (figure I.38). Il existe plusieurs façons de lire les concentrations sur cette grille.

Pour un point M par exemple, les compositions X , Y , Z en A , B et C sont proportionnelle aux distances du point M aux côtés du triangle ABC .

Dans le triangle équilatéral ABC , la somme des trois distances du point M aux trois côtés ne dépend pas de la position du point M dans ce triangle, et qu'elle est égale à la hauteur AH de ce triangle.

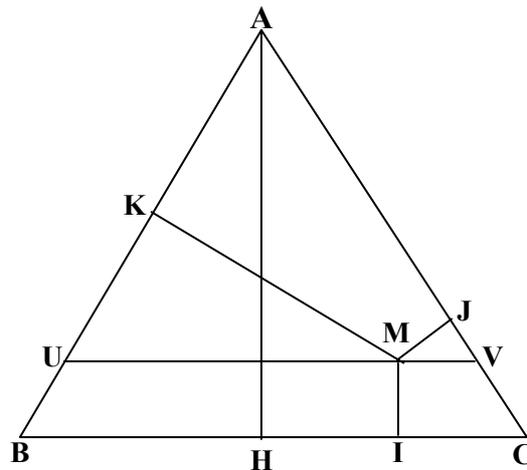


Figure I.38 : Principe de la grille triangulaire équilatérale

$$MI + MJ + MK = AH \tag{I.74}$$

Si cette longueur AH est prise pour unité de mesure, alors,

$$MI + MJ + MK = 1 \tag{I.75}$$

Et

$$X = MI \text{ (concentration en } A)$$

$$Y = MJ \text{ (concentration en } B)$$

$$Z = MK \text{ (concentration en } C)$$

X , Y , et Z sont les fractions massique ou atomiques de l'alliage représenté par le point M . Si l'on utilise les pourcentages, il faut multiplier ces valeurs par 100, et leur somme est égale à 100.

Les lignes parallèles à un côté du triangle, BC par exemple, représentent l'ensemble des alliages qui ont la même composition en l'un des métaux (A dans l'exemple choisi). Sur ces parallèles, les points sont en effet tous équidistants du côté BC .

Par exemple, les points de la ligne UV (figure I.38) représentent les alliages ayant tous la même teneur en A , mais des compositions variables en B et en C , depuis 0% de C en U (alliage de A et B) jusqu'à 0% de B en V (alliage de A et C). Pour graduer de telle lignes en composition de B et C , il est alors plus commode d'utiliser une représentation où les compositions en A , B et C sont repère sur les côtés du triangle (figure I.38). Sur les côtés correspondant aux alliages binaires AB , AC , et BC , sont reportées les mêmes graduations que sur l'axe des concentrations d'un diagramme binaire normal. Si le point M (figure I.39) est mené sur les parallèles des trois côté, il est alors possible de définir trois points P , Q , R tels que :

$$\frac{MR}{MI} = \frac{MP}{MJ} = \frac{MQ}{MK} \quad (\text{I.75})$$

Comme: $MR = CP$, $MP = AQ$, $MQ = BR$. Ces relations deviennent:

$$\frac{CP}{MI} = \frac{AQ}{MJ} = \frac{BR}{MK} \quad (\text{I.76})$$

Par conséquent MI , MJ et MK sont respectivement proportionnels au concentration en A , B et C , il apparaît finalement que : CP , AQ , BR sont aussi respectivement proportionnels aux teneurs en A , B et C de l'alliage représenté par le point M . Par conséquent, pour lire la teneur de l'alliage représenté par un point M , en un élément donné, il faut mener par ce point la parallèle au côté opposé au sommet représentant cet élément, et lire cette teneur sur la graduation correspondant à cet élément.

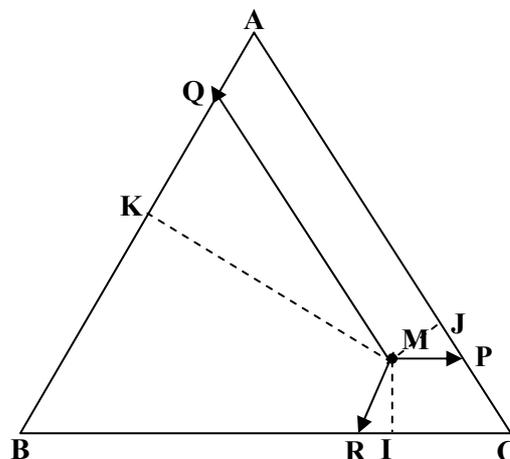


Figure I.39 : Représentation des compositions A , B et C repérés sur les côtés du triangle

Il est évident que le résultat est le même si la graduation en A est, est par exemple portée sur le côté AS au lieu du côté AC (figure I.40) sur une, telle que AL passant par un sommet du triangle, les teneurs relatives en B et C sont constantes et la proportion de A varie de 100 % au point A , jusqu'à 0 % en L .

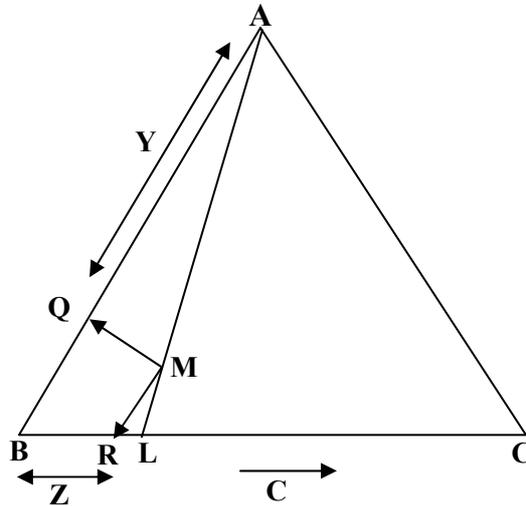


Figure I.40 : Rapport entre deux teneurs des compositions

En effet pour un point M de cette droite, la composition en B et $Y=AQ$, celle en C est $Z = BR$, et l'on constate que, quelle que soit la position de M sur AL , on a $MQ = BR$ et :

$$\frac{Y}{Z} = \frac{AQ}{BR} = \frac{AQ}{MQ} = Cte \quad (I.77)$$

Le rapport des teneurs en B et C est constant pour tout alliage dont le point représentatif se trouve sur AL .

I.19. Diagramme Polythermique

Pour porter les températures, il faut disposer d'un troisième axe, ce qui conduit à une figure dans l'espace constituée par un prisme droit à base triangulaire, cette base triangulaire, est le triangle de référence des compositions (figure I.41).

Les diagrammes polythermiques des systèmes ternaires sont représentables à pression constante, dans un prisme droit dont la base est un triangle équilatéral. Les compositions sont exprimées en pourcentages pondéraux ou en fractions molaires. La température est portée en cote.

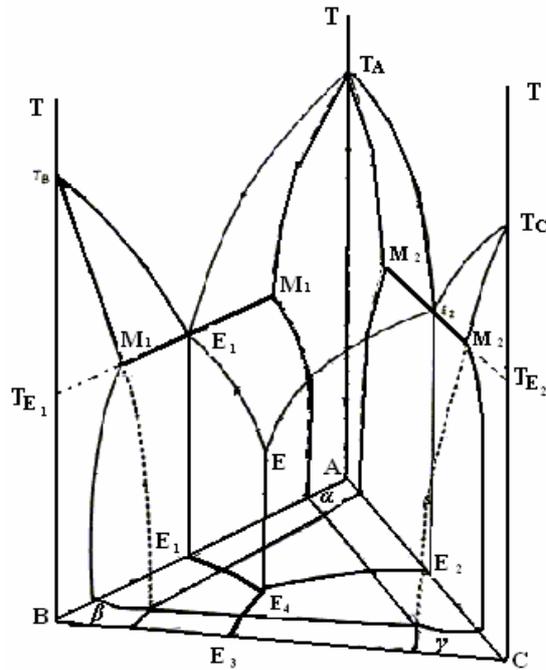


Figure I.41 : Exemple d'un diagramme polythermique [39]

Les trois faces rectangulaires du prisme représentent les trois systèmes binaires de base : $A-B$, $B-C$ et $A-C$. Tout point à l'intérieur du prisme appartient au système ternaire.

I.20. Application de la règle des phases

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

Avec trois constituants A , B et C la règle des phases donne pour la variance : $V = 4 - \phi$ et conduit donc à prévoir quatre cas seulement :

I.20.1. Domaine monophasé

La variance est égale à 3 : deux concentrations X_A et X_B et la température varient de façon indépendante, sans modifier la nature de la phase considérée.

I.20.2. Domaine biphasé

La variance égale à 2. Parmi les cinq variables $T, X_A^\alpha, X_B^\alpha, X_A^\beta, X_B^\beta$ deux sont indépendants, donnons-nous la température alors :

$$X_B^\alpha = f(X_A^\alpha); X_A^\beta = f'(X_A^\alpha); X_B^\alpha = f''(X_A^\alpha) \quad (I.78)$$

On obtient deux points conjugués définis dès que X_A^α est donné le segment de droite joignant ces deux points S, L ou s, l est appelé droite de conjugaison ou conode (figure I.42). Sur ce segment, la proportion de deux phases est donnée par la règle du bras et levier

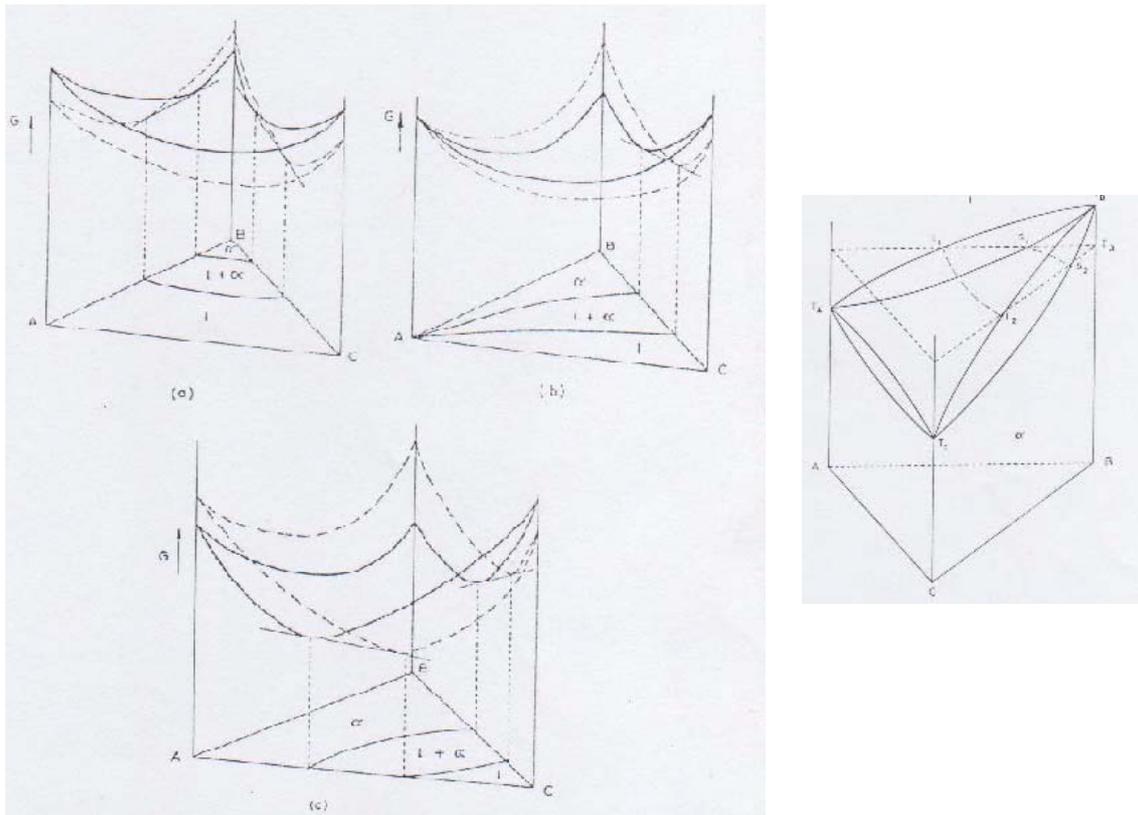


Figure I.42: Surface enthalpie libre des alliages ternaires
(Equilibre entre deux phases) [9]

Lorsque T restant constante, X_A^α varie, les points S et L on leur projections s et l décrivent deux courbes conjuguées. Enfin, si T varie ces deux courbes engendrent deux surfaces mais encore dans chaque section isotherme, celle des conodes.

I.20.3. Domaine triphasé

La variance ici égale à 1 . Les domaines à trois phases ont un seul degré de liberté. Si l'on donne la température, les compositions des trois phases sont fixées : les points représentatifs abc forment les trois sommets d'un triangle sur une section isotherme

Pour un alliage de composition M située à l'intérieur de ce triangle, les proportions de chacune des phases sont données par la règle des aires.

$$\text{Proportion } \alpha = \frac{\text{aire triangle } Mbc}{\text{aire triangle } abc}$$

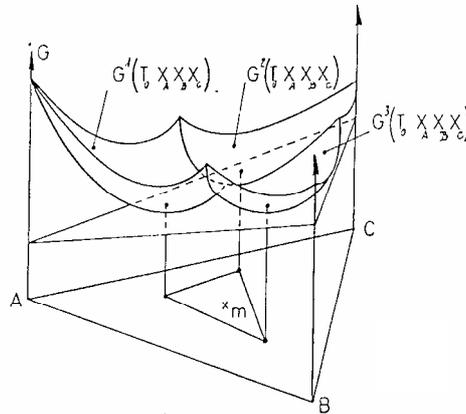


Figure I.43: Surface enthalpie libre des alliages ternaires

(Equilibre entre trois phases) [48]

1.20.4. Domaine à quatre phases

La variance égale à 0. Les compositions des quatre phases et la température sont fixées : le domaine se réduit à 4 points dans le diagramme. Il s'agit là d'un équilibre isotherme analogue au cas d'une réaction eutectique ou péritectique.

1.21. Invariant ternaires

D'après la règle des phases de Gibbs, la variance d'un système ternaire vaut : $V = 4 - \varphi$. Pour avoir un équilibre invariant le nombre de phases doit être égal à 4. Alors si quatre phases coexistent en équilibre, on est en présence d'un équilibre invariant.

L'invariant de quatre phases dans un système ternaire correspond dans le diagramme à un plan horizontal situé à la température invariante T_I . Les phases en équilibre qui se trouvent sur ce plan peuvent être représentés par quatre points α , β , γ et δ .

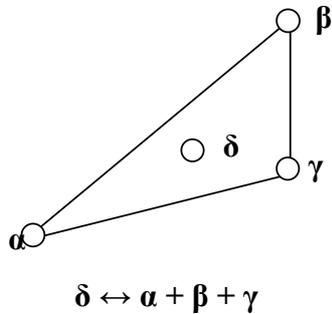
Deux possibilités se présentent alors :

- a) Trois points de ces quatre constituent un triangle, le quatrième point se place à l'intérieur du triangle (figure I.44 (a)).

b) Les quatre points figuratifs forment un quadrilatère convexe (figure I.45 (b)).

Ces deux catégories d'invariances peuvent être symbolisés par les réactions suivantes entre les phases :

(a)



(b)

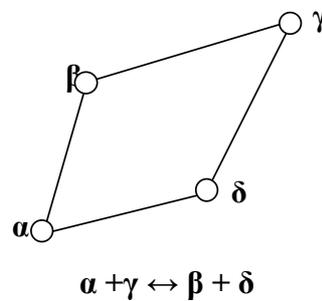
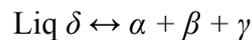


Figure I.44 : Invariant ternaires

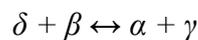
I.21.1. Classe I

Une eutexie ternaire entre la phase liquide δ qui donne naissance à trois nouvelles phases solides α , β , et γ à une température T_E la réaction invariante est schématisée comme suit :



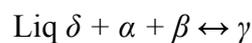
I.21.2 Classe II

Une transformation transitoire ou intermédiaire où deux phases donnent naissance à deux autres phases, cette réaction est décrite par :



I.21.3. Classe III

Une péritexie ternaire se manifeste à une température T_P quand la phase liquide δ réagit avec les deux phases solides α et β pour former une nouvelle phase solide. La réaction est décrite par le schéma suivant:



1.22. Coupes ou sections isothermes

Une coupe isotherme est l'intersection du diagramme polythermique par un plan isotherme, comme le montre la figure I.45. L'isotherme T indique le plan représentant les phases existantes à cette température.

Un alliage est maintenu à température constante pendant le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre. A la fin du traitement thermique, l'échantillon est refroidi rapidement puis examiné afin d'identifier les phases en équilibre (micrographie ou les Rayons-X).

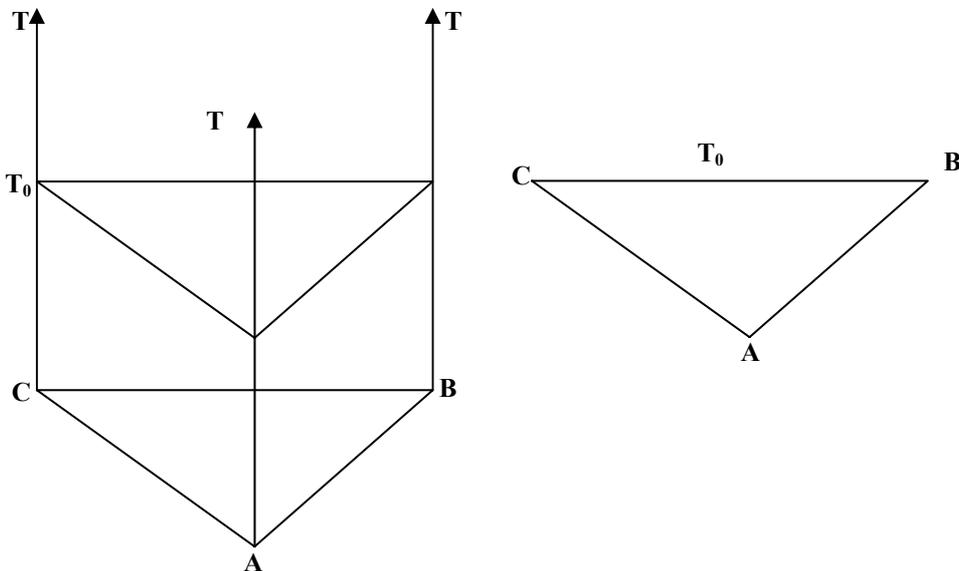


Figure I.45 : Section isotherme du diagramme polythermique

1.23. Sections ou coupes isopléthique

Une coupe isopléthique (ou isoplèthe) est une section verticale du diagramme polythermique. Dans ce plan, les variables de composition sont liées de façon linéaire (figure I.46). L'isoplèthe X_B coupe le diagramme polythermique depuis l'alliage binaire CA de composition X vers le constituant pur B .

La coupe est établie expérimentalement en étudiant une série d'alliages de compositions convenablement choisies, chaque alliage est soumis à des analyses calorimétriques ou thermiques à l'échauffement ou au refroidissement. Nous présentons figure I.47 un exemple d'une coupe isopléthique.

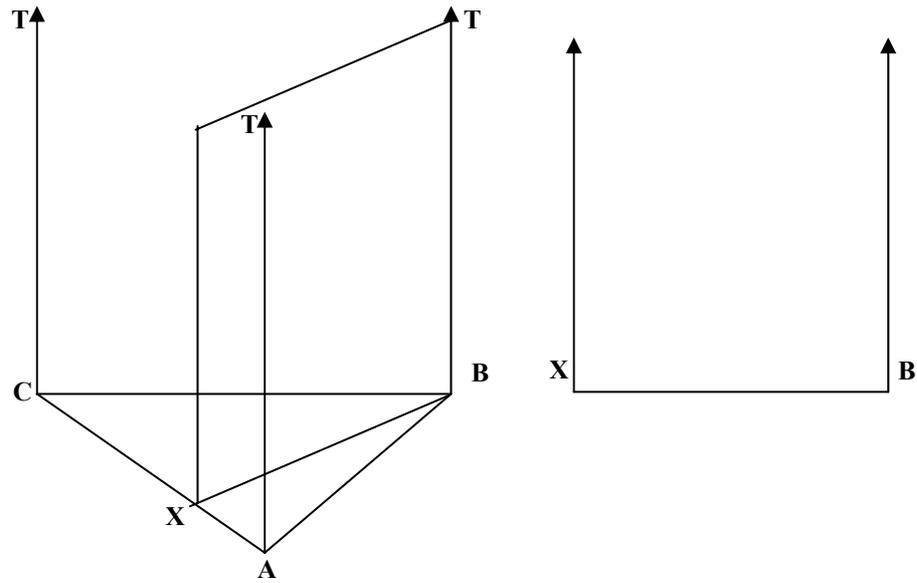


Figure I.46 : Coupe isopléthique du diagramme polythermique

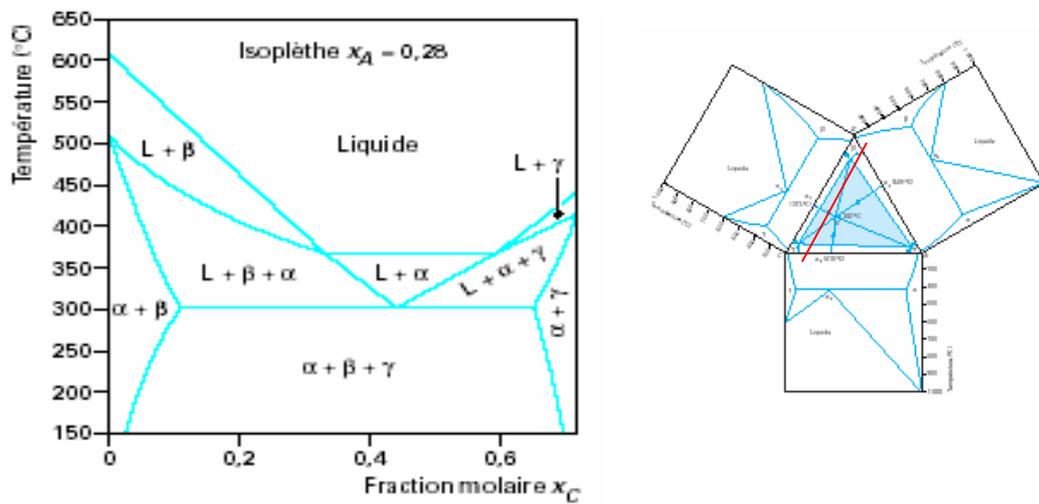


Figure I.47 : Exemple d'une coupe isopléthique

I.24. Etude thermodynamique des diagrammes ternaires

L'approche utilisée pour l'étude thermodynamique des systèmes binaires peut être prolongée aux systèmes ternaires, dont l'énergie libre de Gibbs prend la forme :

$$G = x_A G_A^o + x_B G_B^o + x_C G_C^o + RT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C] + G_m^{ex} \quad (I.79)$$

avec :

$$G_m^{ex} = x_A x_B L_{A,B} + x_A x_C L_{A,C} + x_B x_C L_{B,C} + x_A x_B x_C L_{A,B,C} \quad (I.80)$$

Les paramètres :

G_i^o et x_i sont respectivement l'énergie libre de Gibbs et la fraction molaire du corps pur i ($i = A, B, C$).

L_{ij} et $L_{ij,k}$ sont respectivement les paramètres d'interaction binaires et ternaires, ils sont souvent exprimés sous forme du polynôme de Redlich–Kister [46] qui sont en fonction de la température et de la composition [47].

Alors, on peut tracer les surfaces de l'énergie libre de Gibbs, au lieu des courbes pour un système binaire, pour toutes les phases possibles et à différentes températures (figures I.48 et I.49).

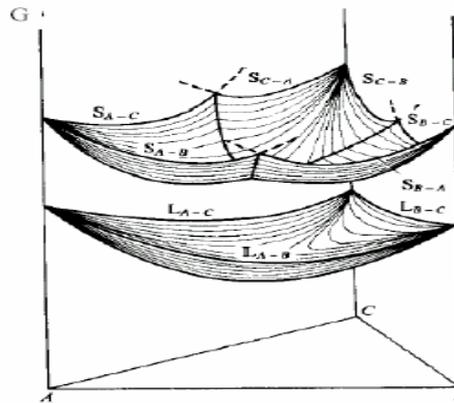


Figure I.48 : surfaces d'énergie libre de Gibbs [47]

Les potentiels chimiques de A , B , et de C de n'importe quelle phase dans ce système sont données par les points d'intersection des plans tangentiels des surfaces d'énergies libres de Gibbs avec les axes de A , B et de C [48].

Pour une température donnée, un équilibre triphasé peut être décrit par la construction on plate tangentielle.

Pour que deux phases soient en équilibres, les potentiels chimiques doivent être égaux, et les compositions de ces phases en équilibre est donnée par des points reliée a un plan tangential commun (par exemple le plan lm de la figure I.49).

Les quantités relatives de phases sont indiquées par la règle de levier (par exemple en utilisant la ligne monovariante lm de la figure I.49). Un triangle de trois phases peut résulter d'un plan tangentiels commun touchant simultanément les trois surfaces d'énergie libre de Gibbs des trois phases (par exemple x, y, z).

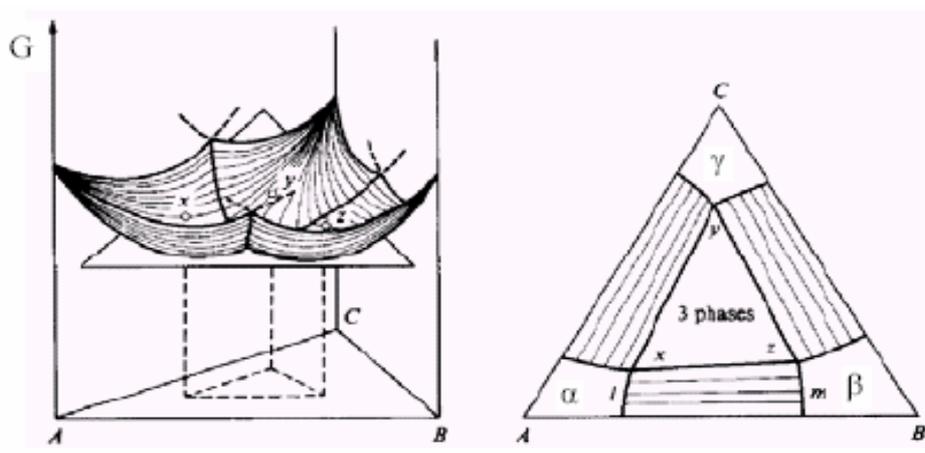


Figure I.49 : Construction d'un plan tangentiel commun [48]

Chapitre II

**Etude de la démixtion Liquide-Liquide dans les
systèmes binaires et ternaires**

II.1. Introduction

Les diagrammes d'équilibres présentant une lacune de miscibilité en phase liquide conduisent à un domaine biphasé dont la frontière possède une concavité vers le bas.

Ces domaines biphasés (l_1+l_2) s'appuient ensuite sur les domaines mono ou biphasés de l'état solide. Il y a donc, dans tous les cas, un domaine où la transition liquide-solide passe nécessairement par une réaction de type eutectique ou péritectique.

On va commencer par une définition de la lacune de miscibilité et étudier les deux cas possibles dans un système binaire qui sont la réaction monotectique (type eutectique) et la réaction syntectique (type péritectique). Par la suite, on donne une approche thermodynamique de ce phénomène et on en termine par l'étude de la démixtion dans les systèmes ternaires et les différents cas possibles dans un, deux et même trois binaires.

II.2. Définition de la démixtion liquide-liquide [45-52]

Par opposition à l'émulsion où les deux composants sont insolubles (immiscibles), la démixtion liquide-liquide correspond à une lacune de miscibilité dans un diagramme de phases. Suivant la position de cette dernière, plusieurs cas ont été décrits dans différents ouvrages [48, 50]. Nous avons choisi de présenter ci-après (figure II.1) deux diagrammes de phases solide-liquide (binaires) [50] qu'il peut être envisageable de rencontrer dans le domaine de la cristallisation en solution.

Le diagramme de phase solide-liquide de la figure II.1(a) présente un système binaire où la solubilité est directe (augmentant avec la température) et montre que pour des températures élevées, l'agitation thermique à l'intérieur d'une solution favorise le mélange, la démixtion liquide-liquide devient alors peu probable. En revanche, la démixtion liquide-liquide se manifeste au-dessus d'une température appelée température critique T_c . Pour des températures inférieures à cette température critique, il existe, donc, une zone de démixtion liquide-liquide délimitée par une courbe d'équilibre thermodynamique appelée binode ou courbe binodale.

Notons que le point critique d'un mélange, caractérisé par une température critique et une composition critique, est le point pour lequel les propriétés des deux phases à l'équilibre deviennent identiques (figure II.1 (a)).

Par ailleurs, un autre cas peut-être envisagé, il s'agit du diagramme de phase solide-liquide présenté sur la figure II.1 (b). On peut observer sur ce dernier, l'existence

d'un domaine triphasé représenté sous forme de segment horizontal lors du concours de la binode et de la courbe de solubilité.

Notons que dans le cas d'un système binaire, la règle de la variance interdit au système d'avoir une phase cristalline en équilibre avec deux phases liquides à T , P et C fixées, excepté dans le cas de la figure II.1 (b) à T_M . C'est pourquoi, on peut émettre deux hypothèses si on ensemence avec une phase cristalline dans la zone de démixtion d'un système binaire :

La première consiste à dire que si la phase liquide recevant la semence est sursaturée par rapport à la phase cristalline alors le système va tendre vers son équilibre le plus stable, la solubilité.

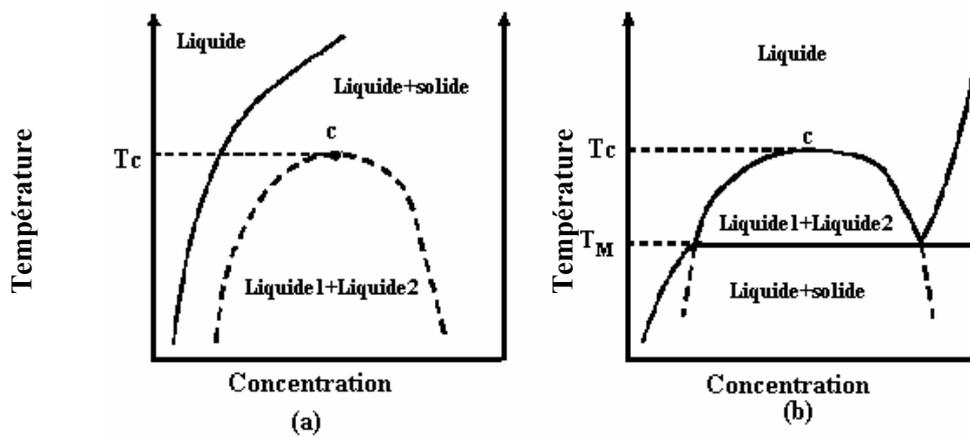


Figure II.1 : Diagramme de phases température-concentration où la lacune de miscibilité est (a) Au-dessus de la courbe de solubilité ; (b) Au-dessus de la courbe de solubilité formant avec cette dernière un domaine triphasé sous forme de segment horizontal [52]

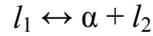
La croissance du cristal ensemencé entraîne le système à sortir de la zone de démixtion liquide-liquide, ce qui n'empêche en rien la coexistence de la phase métastable (liquide-liquide) avec la phase stable (cristal).

La seconde hypothèse consiste à dire que si la phase liquide recevant la semence est sous-saturée par rapport à la phase cristalline alors le système va tendre vers son équilibre le plus stable, dans ce cas l'équilibre liquide-liquide.

II.3. Réaction monotectique [18,39-43]

II.3.1. Généralités

On considère le diagramme de phase de la figure II.2 ; l'apparence d'une lacune de miscibilité à l'état liquide est indiquée par une réaction invariante du type :



Cette réaction, où le liquide se décompose durant un refroidissement, à une phase solide et une nouvelle phase liquide, est appelée la réaction monotectique (figure II.3). Dans cette dernière, figurent les lignes monovariantes qui sont tracées dans les régions biphasées pour indiquer les compositions de coexistence des différentes phases.

Au-dessus de la température monotectique T_M , deux régions biphasées se présentent. L'une est $(l_1 + \alpha)$ à T_A (figure II.2) et l'autre est la lacune de démixtion représentée par la région $(l_1 + l_2)$. De la température monotectique T_M jusqu'à la température critique T_c , les deux liquides sont immiscibles, et se séparent en deux couches. Une couche correspond dans la composition à des points sur la ligne Mk et l'autre couche aux points de la courbe bk .

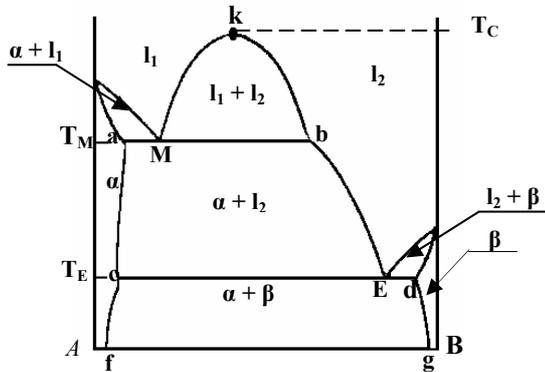


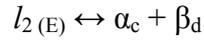
Figure II.2 : Diagramme de phase binaire incorporant une réaction monotectique



Figure II.3 : La réaction monotectique

A T_c , la ligne monovariante est dégénérée en un point et les deux phases liquides l_1 et l_2 sont à ce point indiscernables. La partie supérieure de la phase liquide est une région qui montre une miscibilité complète des deux composants on désigne ce liquide par l . En dessous de la température monotectique il n'existe qu'une seule région biphasée. C'est le domaine $\alpha + l_2$. Pour illustrer complètement le diagramme avec consommation du liquide

l_2 , la figure II.2 est dessinée avec une réaction eutectique qui se présente à basse température :



C'est habituellement le cas dans la pratique, comme exemple dans les systèmes Ga-Pb et Ga-Tl [53].

Les courbes d'enthalpie libre qui correspondent au diagramme de phase de la figure II.2 sont données par la figure II.4.

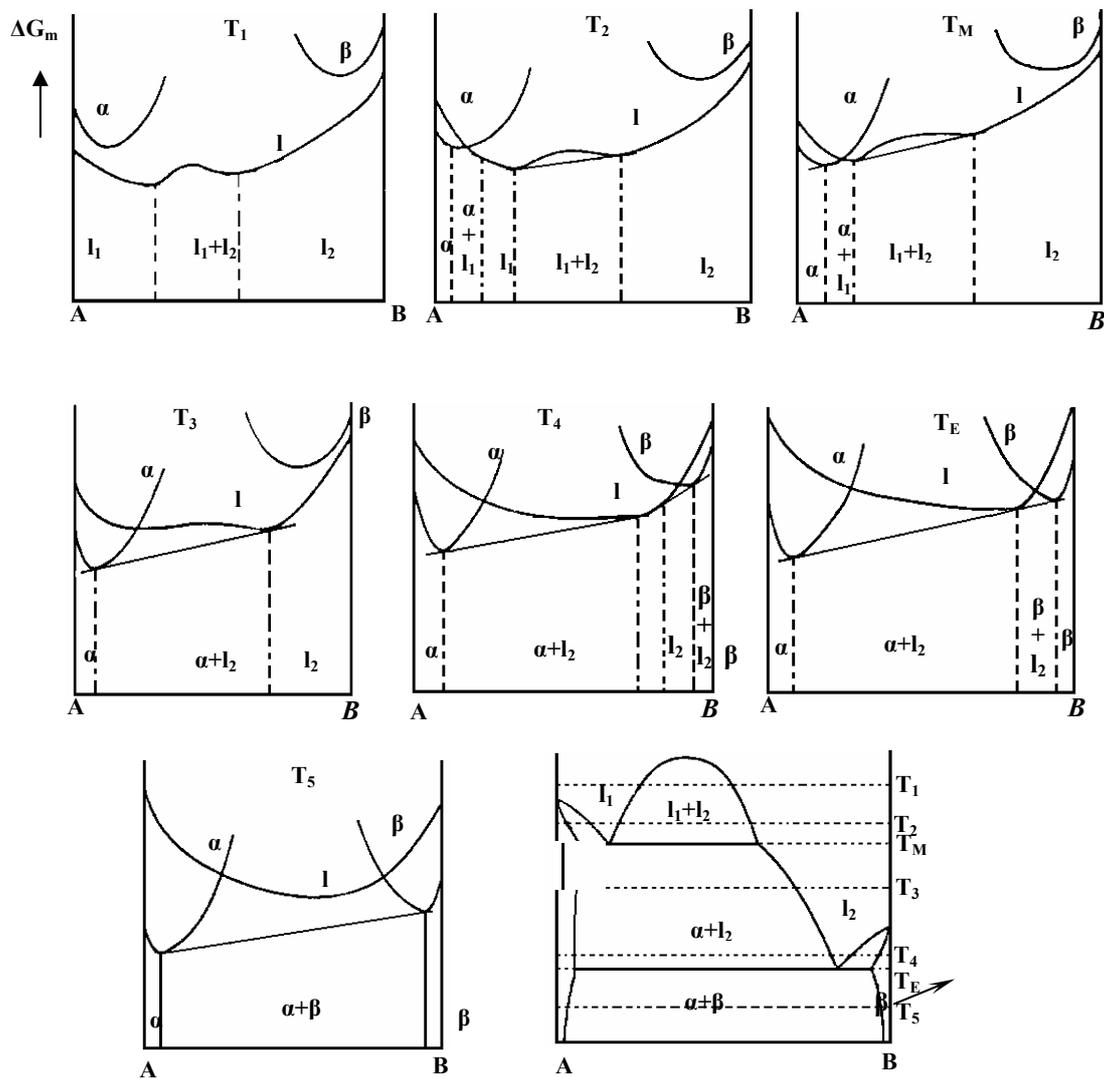
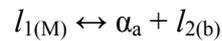


Figure II.4 : Dérivation du diagramme de phase monotectique des courbes d'enthalpie libre

II.3.2. Solidification des alliages

a- Alliage monotectique

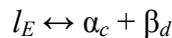
L'alliage monotectique, M dans la figure II.2, commence à se solidifier quand la température T_M est atteinte en réalisant la réaction invariante :



Cette réaction est similaire à la réaction eutectique en remplaçant la phase β par l_2 . Puisque la composition monotectique est toujours près de la composition de la solution solide α que de celle β de la phase liquide l_2 , α prédomine dans le mélange monotectique. La phase α forme la matrice dans laquelle la phase liquide l_2 se disperse.

Avec un refroidissement continu de T_M jusqu'à T_E plus de α est déposé que l_2 , α se déplace le long du solidus ac et l_2 se déplace le long du liquidus bE .

A T_E le liquide atteint l'eutectique E et obéit à la réaction invariante suivante :



On doit noter que la composition est habituellement près du bas point de fusion du composé B donc le liquide se dépose d'une quantité de β négligeable devant α . La structure finale de l'alliage solide monotectique est ainsi constitué d'une matrice α avec des particules dispersées de l'eutectique.

b- Alliage avec $XB < M$

Les alliages ayant des compositions entre a et M commencent à se solidifier par la déposition de la phase α dans la forme dendritique. Quand le liquide atteint la composition eutectique, les phases, α de compositions a et l_2 de composition b sont formées. La phase monotectique α est déposée sur la phase primaire et l'alliage maintenant est constitué de dendrites de la phase α avec une petite quantité du liquide l_2 dispersé entre ces dendrites.

En refroidissant plus, la phase α se développe contre le liquide l_2 jusqu'à ce que la température atteinte est T_E . Le liquide l_2 se décompose alors d'une manière eutectique avant de donner une structure eutectique dissociée.

c- Alliage avec $XB > M$

Seuls, les alliages ayant une composition comprise entre M et b méritent d'être pris en considération, le refroidissement de tels alliages à des températures suffisamment hautes provoque leurs décompositions en deux couches liquides.

Selon la composition globale des alliages, une couche aura une composition représentée par le point a sur la courbe de démixtion Mk et l'autre couche aura une composition sur la courbe de démixtion bk . Puisque, habituellement, les densités des deux liquides sont différentes, une couche se forme sur le dessus de l'autre.

Si des alliages à l'intérieur de la lacune de miscibilité subissent un refroidissement rapide, il n'y aura pas suffisamment de temps pour que la séparation en deux couches s'effectue et une émulsion sera formée c'est-à-dire la formation de très petites gouttes d'un liquide suspendu dans l'autre liquide.

Juste au dessus de la température monotectique, un refroidissement lent de ces alliages montre qu'une couche liquide supérieure s'approche de la composition M et une couche inférieure s'approche de la composition b . A la température monotectique seulement la couche supérieure de composition M se décompose en donnant α_a et $l_{2(b)}$, la couche inférieure reste sans changement comme étant $l_{2(b)}$. Au cours du refroidissement de T_M jusqu'à T_E , plus de α est précipité du liquide l_2 .

II.3.3. Les formes limites du diagrammes de phase monotectique

Quelques métaux tels que le cuivre et le tungstène sont pratiquement insolubles dans les deux états solide et liquide, c'est-à-dire la solubilité est si petite pour être détectée expérimentalement. De tels diagrammes peuvent être considérés comme étant des cas limites de diagrammes de phase de la figure II.5.d, on l'aura noté que le point monotectique s'approche de A pur et la température monotectique s'approche de T_A . Similairement, la composition de l_2 , et par conséquent la composition eutectique E , s'approche de la composition de B pur et la température eutectique s'approche à T_B .

En se référant à la figure II.5.d, le composant A représente W et le B représente Cu. Si W et Cu sont fondus ensemble ils forment deux couches liquides. Au refroidissement, la couche inférieure (W) se solidifie d'abord au point de solidification de W, et la couche supérieure se solidifie plus tard au point de solidification du Cu.

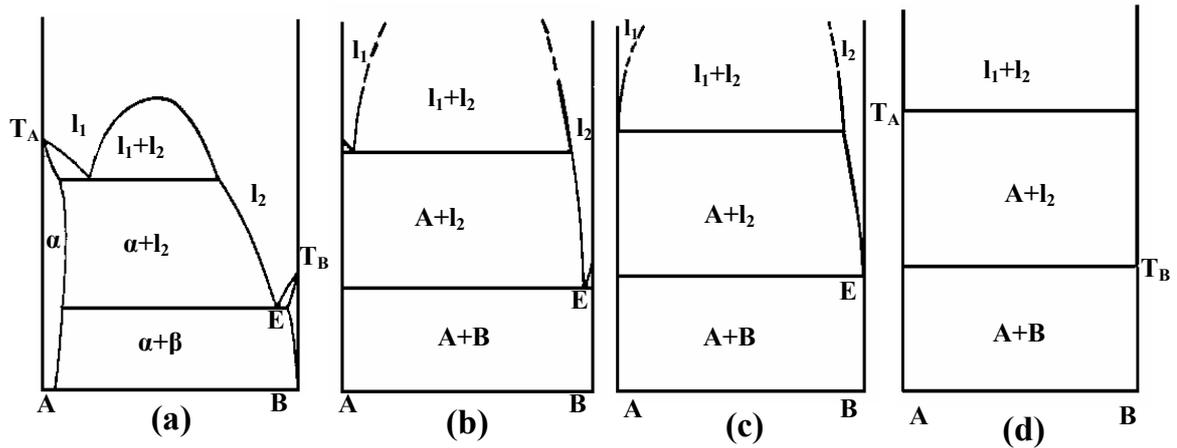


Figure II.5 : Les formes limites des diagrammes [18]

II.4. Réaction syntectique

La réaction syntectique se produit seulement dans des systèmes rares. La réaction implique la conversion de deux phases liquides en une phase solide durant le refroidissement : $l_1 + l_2 \leftrightarrow \alpha$

Dans ces quelques systèmes où la réaction syntectique se produit : K-Zn, Na-Zn, K-Pb, Pb-U et Ca-Cd, la phase α est une phase intermédiaire où les composants sont à peine solubles. Un diagramme de phase idéal est montré dans la figure II.6.a. Les gammes de solubilité pour les composants de la phase intermédiaire KZn_{13} , sont si petites qu'elles ne puissent pas être incluses dans un diagramme mesuré.

N'importe quel alliage ayant une composition enfermée dans la gamme de a jusqu'à b , formera au cours du refroidissement deux couches liquides l_1 et l_2 , selon le diagramme de phase où de tels alliages sont refroidis à la température syntectique T_S , les deux liquides doivent réagir ensemble pour produire un solide de α : $l_{1(a)} + l_{2(b)} \leftrightarrow \alpha_{(s)}$

Cette réaction se produit à l'interface entre les deux couches de liquides. La phase formée α joue le rôle d'une barrière contre la continuation de la réaction entre l_1 et l_2 (figure II.6). Donc en général, il sera très difficile de maintenir les conditions d'équilibre dans un système syntectique.

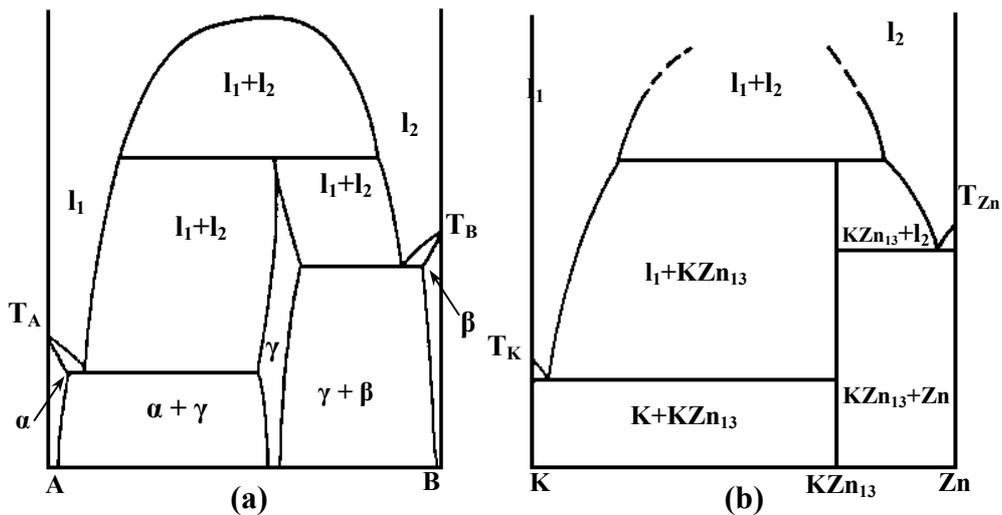


Figure II.6 : Diagramme de phase présentant une réaction syntectique

a) Allure générale

b) Cas du système K-Zn [18]

Après la formation d'une quantité de α les deux liquides tendent à se solidifier indépendamment l'un de l'autre. La couche l_1 déposera plus de α . Comme la composition du liquide se déplace le long de la courbe du liquidus aE_1 et en atteignant E_1 , ce liquide réagit d'une façon eutectique pour former $\alpha + \beta$ comme la structure est celle d'une dissociation eutectique, puisque E_1 est si proche en composition du composant A . La couche l_2 se comporte pareillement, sa composition change le long de dE_2 et la solidification se termine par une réaction eutectique : $l_{(E2)} \leftrightarrow \alpha + \gamma$

II.5. Approche thermodynamique

Pour traduire, dans un système binaire soluté-solvant par exemple, l'équilibre thermodynamique définie par la binode, on utilise l'enthalpie libre de mélange G comme potentiel thermodynamique d'un système assujetti aux contraintes T, P constantes. L'enthalpie libre intégrale de mélange est donnée par :

$$\Delta_{mix} G = \Delta_{mix} G^{id} + \Delta_{mix} G^{XE} \quad (\text{II.1})$$

avec :

$$\Delta_{mix} G \quad \text{Enthalpie libre de mélange}$$

$\Delta_{mix}G^{id}$ Enthalpie libre de mélange dans le cas d'une solution idéale

$\Delta_{mix}G^{XE}$ Enthalpie libre d'excès de mélange traduisant l'écart à l'idéalité

Dans le cas d'un mélange binaire soluté-solvant, où C est une variable susceptible de fluctuer, comme la concentration de soluté en solution, l'étude de la courbe $\Delta_{mix}G = f(C)$ pour différentes températures permet d'identifier une température dite critique au-dessous de laquelle le profil de la courbe $\Delta_{mix}G = f(C)$ change.

Condition $T_x > T_c$

Pour des températures supérieures à la température critique T_c , on observe que la variation isotherme de l'enthalpie libre de mélange dans le domaine de concentrations étudié présente un seul minimum (figure II.7 (a)). On n'observe aucune démixtion liquide-liquide au-dessus de la température critique dans le cas d'un système binaire à solubilité directe (figure II.7 (b)).

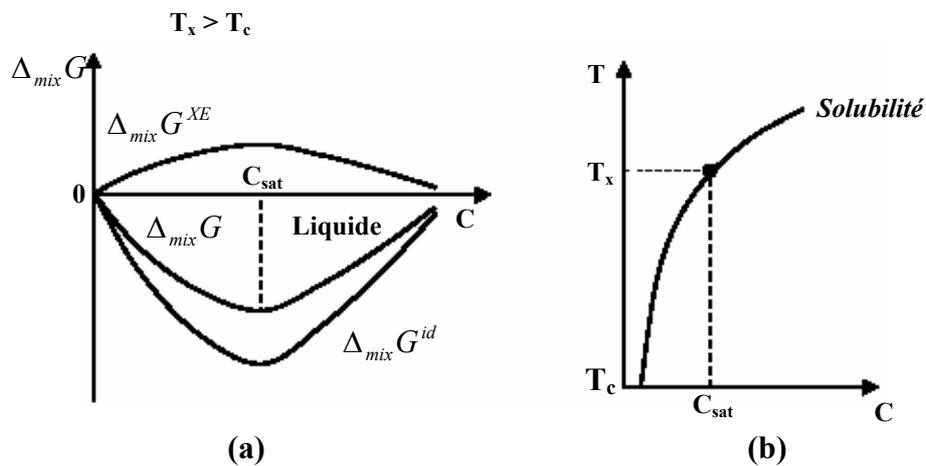


Figure II.7 : (a) Enthalpie libre d'un système binaire solide-liquide

(b) Diagramme température-concentration, au-dessus de la température critique T_c [52]

Condition $T_x < T_c$

Lorsque la température du système diminue pour devenir inférieure à la température critique, le mélange s'écarte de l'idéalité, $\Delta_{mix}G^{XE}$ augmente et devient supérieure en valeur absolue à $\Delta_{mix}G^{id}$ d'une solution idéale. On observe, alors, que la courbe isotherme $\Delta_{mix}G = f(C)$ présente deux points d'inflexions (figure II.8 (a)).

Autrement dit, chaque fois qu'il est possible de tracer une tangente commune à deux points de cette courbe, l'expérimentateur observe alors une démixtion liquide-liquide. Les compositions des deux solutions liquides notées ici C_1 et C_2 en équilibre thermodynamique correspondent aux abscisses des points de contacts de cette tangente commune (figure II.8 (a)). Dans le diagramme température-concentration, les points C_1 et C_2 représentatifs de ces deux phases liquides se situent sur la binode (figure II.8 (b)). Ces points, sont reliés entre eux par une droite dite droite de conjugaison ou conode. Ces droites de conjugaison forment un faisceau dont l'enveloppe définit la binode.

On appelle points spinodaux les points pour lesquels la dérivée seconde de l'enthalpie libre s'annule et où par conséquent la compressibilité est infinie. La compressibilité étant définie comme fonction de l'inverse de la dérivée seconde de l'enthalpie libre. Les points spinodaux, notées ici C_{sp1} et C_{sp2} , se situent à l'intérieur de la binode et forment une nouvelle courbe appelée spinode ou courbe spinodale (figure II.8 (b)). La binode et la spinode se rencontrent au point critique c .

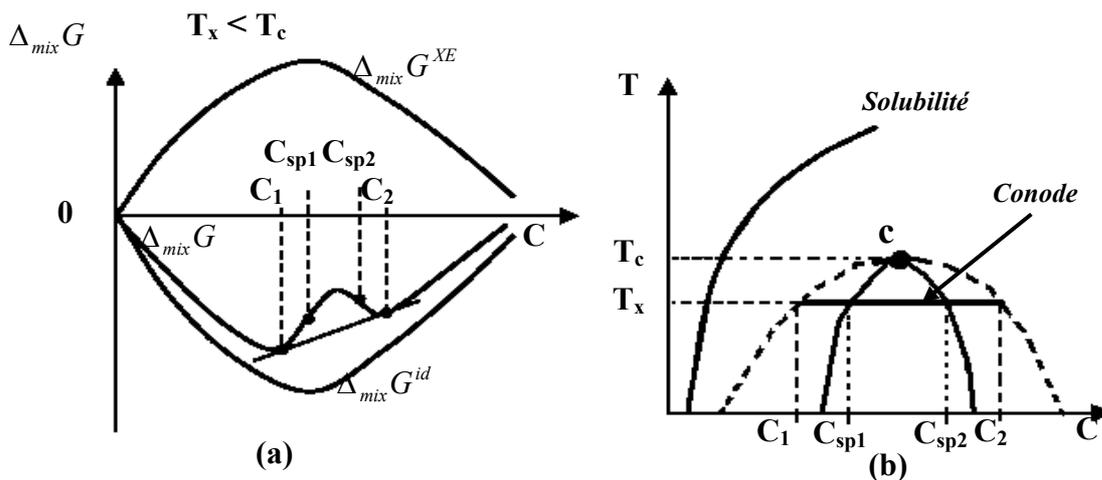


Figure II.8 : (a) Enthalpie libre d'un système binaire Solide – Liquide, où (●) représente les différents points d'inflexions et (b) diagramme température–concentration, au-dessous de la température critique T_c (- - -) binode, (—) la spinode [52]

II.6. Démixtion liquide–liquide dans un système ternaire

La présentation d'une lacune de miscibilité dans un diagramme ternaire à une température donnée implique que la représentation graphique du ternaire soit en deux zones (figure II.9 (a)). l'une proche du sommet B (figure II.9 (b)) pour laquelle tous les points correspondent à une phase homogène, l'autre proche du côté AC pour laquelle tous

les points correspondent à des mélanges se séparant en deux phases. Toutes les deux contiennent du B , et elles sont saturées en tiers produit, (A par C et C par A (figure II.9 (a)).

Les deux zones du diagramme ternaire sont séparées par une frontière, la binode. Ainsi, quand on place dans un contenant quelconque un mélange correspondant à un point à l'intérieur de la lacune de miscibilité, il se sépare en deux phases qui sont alors en équilibre mutuel. Quant la concentration en B s'accroît, les compositions des phases à l'équilibre tendent l'une vers l'autre et se rejoignent au point critique (figure II.9 (a)).

Pour pouvoir « visualiser » l'effet de la température, sur la démixtion liquide-liquide, il faut faire appel à une représentation spatiale (figure II.9(b)). Dans ce cas, les points critiques définis pour chaque température forment une ligne de température critique au-dessous de laquelle le mélange se séparent en deux phases.

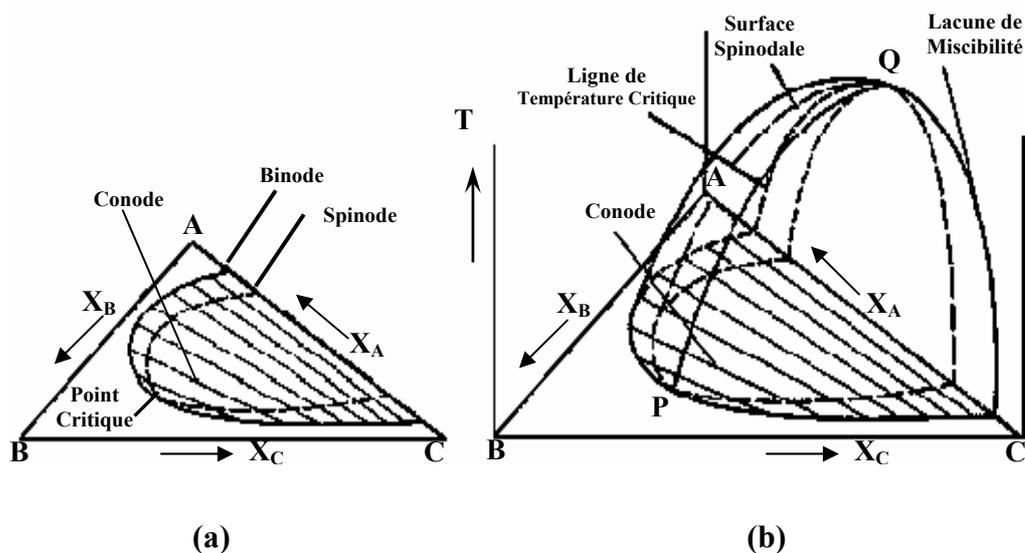


Figure II.9 : (a) Coupe isotherme d'un diagramme ternaire ; (b) Représentation en 3 dimensions d'un diagramme ternaire permettant la visualisation de l'effet de la température sur la lacune de miscibilité [52]

II.6.1. Espace de miscibilité dans un système binaire A-B

Si, au point p du prisme T/C , il y a miscibilité complète dans les paires $A-C$ et $B-C$, mais un espace de miscibilité dans le binaire $A-B$, avec les points critique supérieurs et inférieurs de solution, les relations schématiques sont ceux de la figure II.10 (a). Dans cette figure on a supposé que le composant C abaisse la température critique supérieure K_1 de

solution, et soulève la température critique inférieure K_2 , de sorte que la courbe critique de solution (ternaire) de K_1 à K_2 , n'ait aucun maximum ou minimum ternaire de la température.

A toute température T , tel que T_1 (figure II.11(b), les lignes monovariantes commencent à partir de la ligne monovariante binaire ab ; pendant que le composant C s'ajoute, les liquides conjugués deviennent ternaires, et les lignes monovariante des points sur la section isotherme aKb de la lacune de miscibilité, appelée la courbe binodale, ou la courbe binodale de solubilité, parce qu'il y a deux valeurs reliées de la solubilité là-dessus ; cette courbe est simplement une section de ce qui peut s'appeler la surface binodale du système avec lacune de miscibilité de la figure II.11 (a).

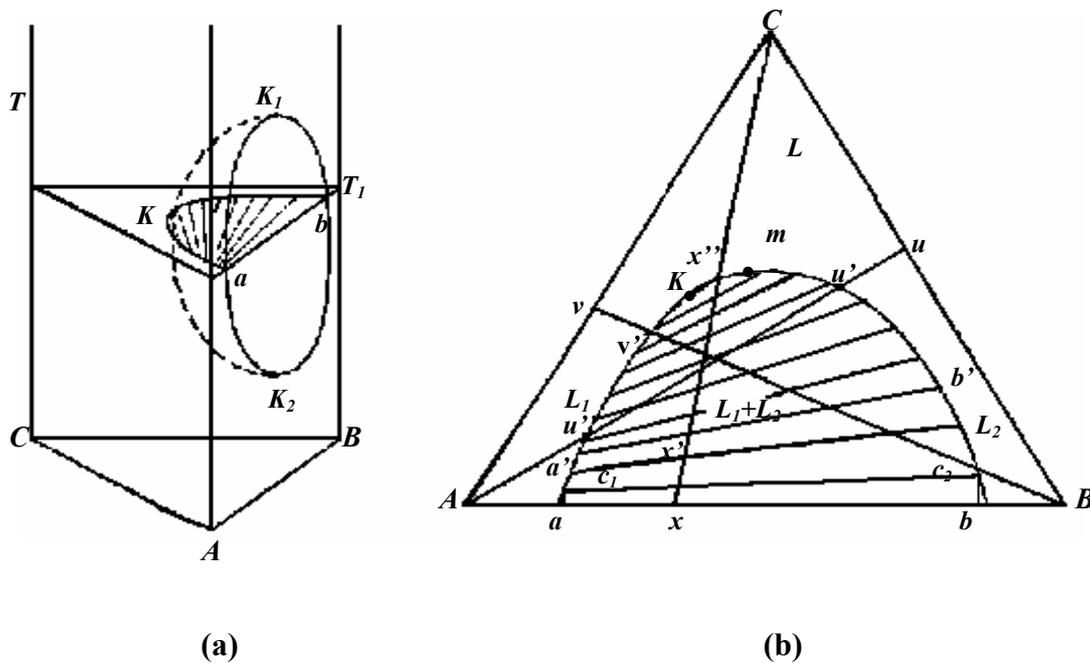


Figure II.10 : (a) Lacune de miscibilité dans un système binaire $A-B$. (b) Section horizontale du cas (a)

Comme les lignes monovariantes procèdent dans le système ternaire, elle ne sont plus parallèles au côté AB , et elles deviennent finalement plus courtes et disparaissent à un point sur la courbe critique K_1K_2 , le point K . L'isotherme en ce point est le point critique isotherme de solution qui n'est pas nécessairement le maximum de la courbe binodale. En dehors de la courbe binodale, qui est lisse et continue de a à b est le liquide ternaire

homogène. La figure II.10 (b), peut être prise comme schématique du système ternaire $A-B-C$ à la température ambiante [54].

Si C augmente ou diminue la solubilité mutuelle de A et de B à T et P indiqués, ceci dépend de la signification attachée au mot « concentration » (de B dans L_1 et de A dans L_2). Finalement, si la courbe est fermée (au point K dans ce cas-ci) on doit dire que C augmente la solubilité mutuelle, même si les courbes aK et bK divergent au début pendant qu'elles commencent à partir de la base AB .

Aussi longtemps que les pentes aK et bK ne montrent aucun effet de C , ou aux basses concentrations de C , la loi de distribution idéale peut être prévue pour se tenir sur un certain degré, avec le respect sur les concentrations de C dans les deux couches, là le rapport C_1/C_2 restant constant. Cela sera évidemment probable seulement si la solubilité mutuelle de A et de B est très petite, de sorte que la solution a soit A presque pur et b soit B pur. Des relations mathématiques générales pour l'effet de C sur l'angle des lignes monovariantes ou sur le rapport C_1/C_2 à des concentrations plus élevées ou pour le changement des compositions conjuguées a' et de b' ont été établies, mais bien que les formules empiriques appropriée aux groupes de systèmes relatifs soient disponibles, le problème général n'est pas résolu [55].

Certaines formules empiriques pour la distribution de lignes monovariantes supposent que ces lignes ont un certain point d'intersection commun si étendu en dehors des coefficients binodaux [56]. Le problème a été traité sur la base des coefficients d'activité du composé C dans les systèmes binaires $A-C$ et $B-C$ séparément, comme dérivable des relations azéotropiques et de telles autres propriétés [57]. Dans la figure II.10 (b) il y a un plus grand degré d'écart positif (ou plus petit degré d'écart négatif) de la loi de Raoult en L_1 qu'en L_2 .

Le complexe x est un mélange de deux liquides a et b , dans le rapport xb/xa . Pendant que les quantités relatives des liquides conjugués changent, de sorte que, quand toute la composition atteint x' , les liquides soient a' et b' dans le rapport $x'b'/x'a'$, quand la courbe binodale atteint $a'x''$, la dernière trace de L_1 disparaît, laissant une seule phase disparaissant est L_2 , si le passage de C_x est par K , les phases deviennent identiques dans la composition.

Si le liquide A est ajouté au liquide u ($B+C$), une deuxième phase liquide apparaît quand la composition u' est atteinte. Pendant davantage d'addition de A , les deux phases changent dans la composition et les montent relativement, la première phase disparaissant quand toute la composition est atteinte.

De même, l'addition du liquide β au liquide v donne une turbidité (émulsion) à v' et un liquide du binaire $B-C$, cette partie de la courbe du côté B de la tangente de A à la courbe peut être tracée. La composition d'une solution binaire de B et de C tel qu' u peut être déterminée par titration avec le liquide A à la température du diagramme, au point de l'apparition d'une turbidité. La quantité relative de A atteignant des difficultés de ce point par point sur la courbe binodale connue, telle qu' u' . Maintenant, la prolongation de la ligne droite au' au côté BC donne u , la composition exigée [58].

Les lignes monovariante sont déterminées par l'analyse des liquides de coexistence. Les dispositifs pour la détermination de la distribution ou des lignes monovariantes, donnée seule la courbe sans nécessité d'une telle analyse soit théoriquement possible, particulièrement quand la courbe et la distribution binodale sont déjà connues pour une température habituellement inférieure, où le secteur de deux liquides est assez pour inclure cela à la température étant étudiée [59-60]. Même avec une courbe simple, comme dans la figure II.10 (b), les poids relatifs des phases a' et b' produits par le mélange x' , de la ligne monovariante puisque le rapport des quantités des phases a' et b' doit être égal à $x'b'/x'a'$ [61].

Le dispositif de tracer une prétendue « courbe de conjugaison » comme employée par $A. S. Coolidge$ dans les tableaux critiques internationaux est utile pour la représentation isotherme et pour estimer la composition du point de tresse (figure II.12). Les lignes monovariantes connues sont employées pour tracer la courbe xKy de conjugaison. La branche courte xK représente le pourcentage de A en L_2 contre celui de B en L_1 est tracé contre celui de B en L_2 . Une telle courbe traverse le point K_1 et à partir de la courbe lisse de conjugaison et de la courbe binodale d'autres lignes monovariantes peuvent être obtenues par interpolation. Pour trouver a' , le conjugué de b' avec n'importe quelle solution donné L_2 , $b'z$ est dessiné parallèlement à la courbe de conjugaison CA et puis un parallèle à BC à la courbe binodale connue, moins exactement, dans ce cas-ci, la branche courte peut être employée au moyen des lignes $b'w$ parallèle à BC et puis w' un parallèle à CA .

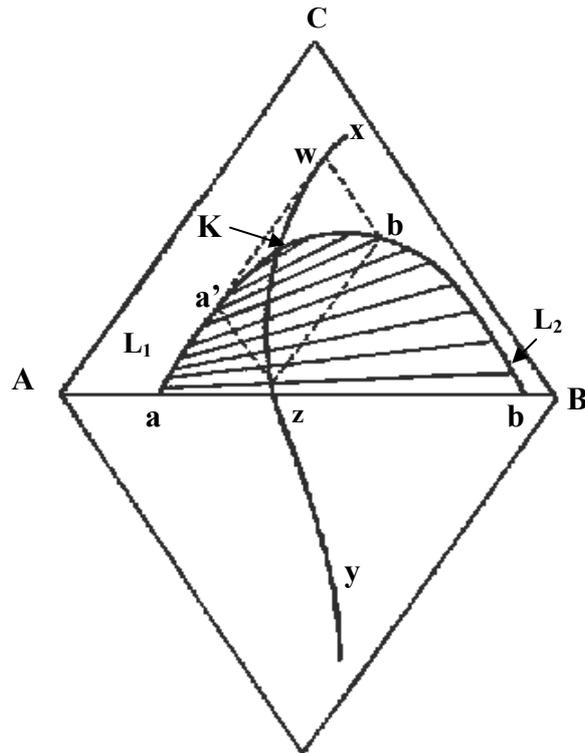


Figure II.11 : Courbe de conjugaison

Si les isothermes au-dessus de T_1 de la figure II.10 (a) sont montrées ensemble dans une projection polythermique telle qu'il est montré sur la figure II.11, nous notons comment la courbe binodale disparaît à un point K_1 . La courbe KK_1 de cette figure est la projection de KK_1 de la figure II.10 (a), et mK est la projection des points du contenu maximum de C sur la courbe binodale. Si dans la figure II.10 (a) C soulève d'abord, au lieu de l'abaissement, la température critique supérieure de solution, alors l'espace de miscibilité dans le prisme ternaire sera un espace creux avec un maximum formé par dôme K' et la projection polythermique, encore au-dessus de T_1 sera comme la figure II.12.

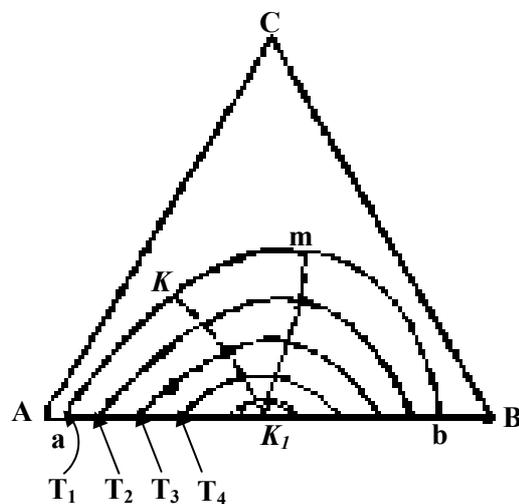


Figure II.12 : Projection polythermique d'une partie de la figure II.11(a)

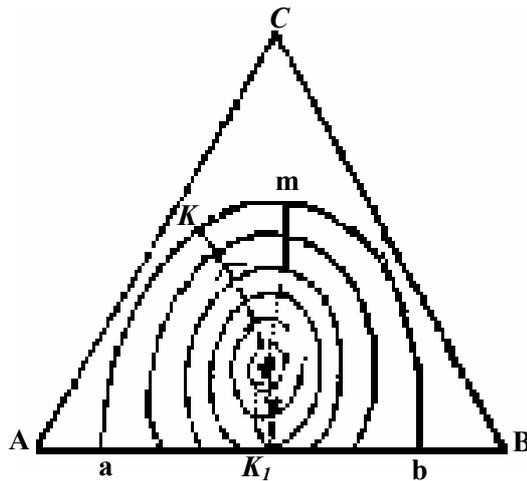


Figure II.13 : Le maximum ternaire dans la lacune de miscibilité

Pour des températures entre K_1 et K' , la courbe binodale sera complètement fermée avec deux points de tresse, un sur la courbe K_1K' l'autre sur $K'K$ (cette courbe se prolonge à K_2 de la figure II.10). La ligne maximale mK' devient une ligne minimale entre K' et K_1 . Le même effet, par l'abaissement de la température critique inférieure K_2 de solution est possible à l'extrémité inférieure critique de la lacune de miscibilité. Un système $A-B-C$ est illustré par la figure II.13, K_1 est le point de la miscibilité parfaite pour le système $A-B$ est à T_1 , au-dessus de laquelle la courbe binodale est fermée et disparaissant entièrement à T_2 au maximum ternaire K' . en conclusion, l'espace peut exister seulement dans le système ternaire, donnant une cavité, l'espace sphéroïdal avec une courbe critique complètement fermée, comme dans la figure II.14. Maintenant K' est à la température maximale et K'' est à la température minimale de la lacune de miscibilité, il doit cependant, inclure de la courbe critique fermée $K'K''$.

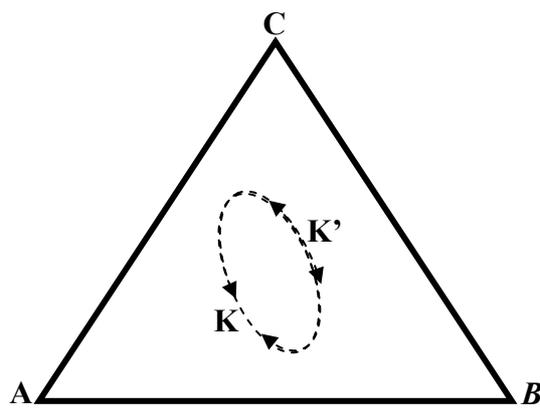


Figure II.14 : Lacune de miscibilité dans une solution ternaire

Dans ces projections polythermiques, qui sont d'une importante utilité dans la représentation des relations ternaires, les flèches sur les courbes, comme dans les figures II.12 à II.14 sont employées pour indiquer la direction de la température en chute.

Un liquide de composition P (figure II.12) coupe en deux couches une fois refroidi à T_3 donnant une quantité infinitésimal d'un deuxième liquide, dont la composition est déterminée par une ligne monovariante à partir de P à la partie de la courbe binodale T_3 du côté B de la courbe critique KK_1 .

II.6.2 Lacune de miscibilité dans deux systèmes binaires

A une température à laquelle les deux lacunes ne se touchent pas, l'isotherme a l'aspect de la figure II.15 (a), avec deux courbes binodales, comme dans le système $A-B-C$ entre T_1 et T_2 [62]. La tresse (K,K) dirige normalement toutes les deux se trouvent du même côté, vers A , cette relation est prévue puisque les solutions de C dans A ou de B dans A montreront des écarts positifs comparés aux solutions du système $B-C$ avec son solubilité mutuelle illimitée. Si le changement de T cause une augmentation de deux liquides elles peuvent finalement fusionner par le contact de leurs points de tresse donné par la figure II.15 (b). Si ce processus s'est produit avec diminution de T , la projection de la relation des points parfaitement miscibles supérieurs binaires séparés à la température de la figure II.15 (b) est montrée dans la figure II.15 (c).

Le point m est minimum dans la courbe critique continue de solution entre les deux points critiques supérieurs binaires $K_1K'_1$ de solution et à « point de selle » sur la lacune de miscibilité fusionnée.

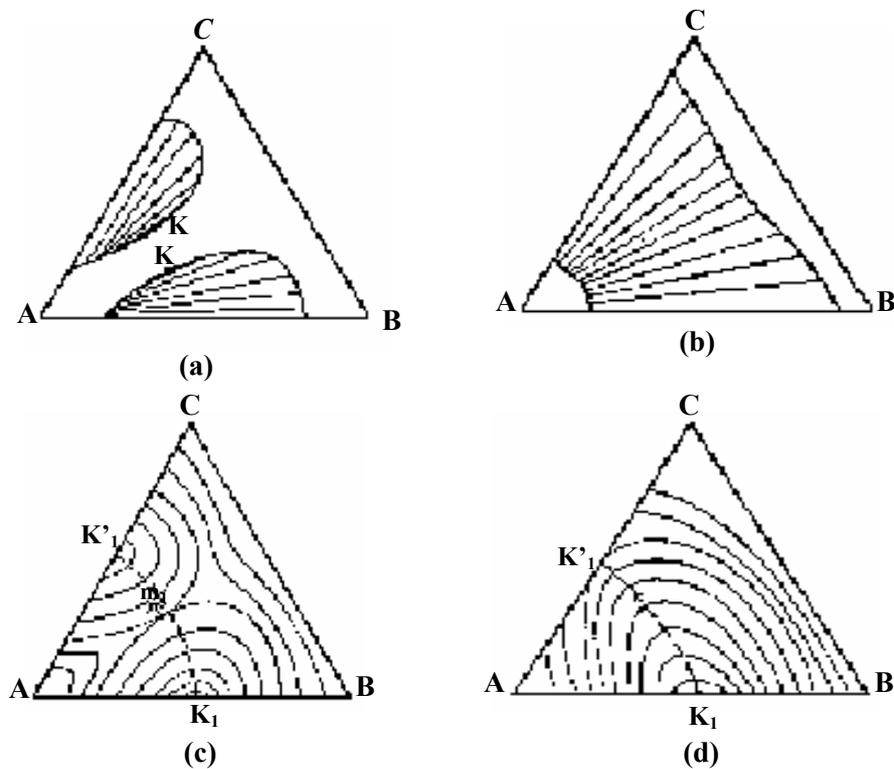


Figure II.15 : Lacune de miscibilité dans deux binaires

Dans ce cas-ci chaque haute point critique binaire de solution à été abaissé par le troisième composant. Avec un est augmenté dans $A-C$ et l'autre abaissés dans $A-B$, la courbe K'_1K_1 peut montrer de façon constante de $A-C$ à $A-B$, avec les relations projetées dans la figure II.15 (d), comme dans le système $A-B-C$ avec K_1 à T_1 et K'_1 à T_2 [63]. Il y a maintenant une courbe binodale simple, disparaissant avec T se levant, à K_1 du système $A-B$ et augmentant avec l'abaissement de la température pour atteindre le côté $A-C$ au point parfaitement miscible supérieur de ce système. Au-dessus de cette température, l'isotherme est essentiellement identique à la figure II.15 (b), excepté la forme de secteur de deux liquides [64].

II.6.3 Equilibre de trois phases liquides

Avec un espace de miscibilité sur chaque une des systèmes binaires, un équilibre de trois phases liquides devient possible. Si un troisième espace BC du latéral, approche l'espace de la figure II.15 (d), au-dessus ou au-dessous de la température du point de la miscibilité parfaite à AC , comme dans la figure II.16 (a) ; le contact avec sa propre courbe critique qui se produit a T_1 dans le système $A-B-C$ le résultat est un système de 3-liquides, comme dans la figure II.16 (b) ; les points de la coexistence des trois liquides sont L_1, L_2, L_3 . L'espace original de miscibilité, c'est-à-dire, que la figure II.15 (d), à été divisée par le gap de miscibilité III en deux partie I et II, de sorte qu'on puisse dire que la figure II.16 (b) se compose de trois lacunes. Dans la figure II.16 (c) la pénétration a procédé plus loin de sorte que seulement une petite partie de l'espace II soit toujours écurie, et dans la figure II.16 (d) le troisième espace est la région métastable de trois liquides ayant disparue. Cette région de trois liquides donc apparaît et disparaître comme entre les figure II.16 (a) et II.16 (b), par la séparation de deux lacunes de miscibilité, ou comme entre les figures II.16(c) et II.16 (d), par l'apparition ou la disparition d'un espace de la miscibilité dans des autres. Dans l'un ou l'autre cas le contact du gap de miscibilité III, si stable ou métastable, avec une autre lacune de miscibilité est autre point de tresse, K , qui se trouve sur sa courbe critique de solution. Le contact est donc un point singulier de type K .

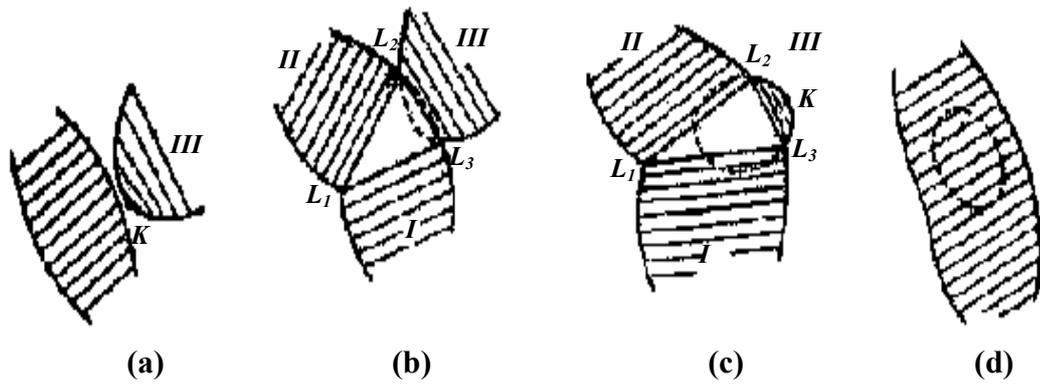


Figure II.16 : Apparition et disparition de trois liquides à un point type singulier K

Chacune de ces lacunes peut se prolonger à un côté du triangle, comme dans la figure II.17 (b), ou à l'extrémité dans un point de tresse, comme est montré pour un espace dans la figure II.178 (c). Ainsi dans la figure II.17 (a) il y a une miscibilité limitée dans chaque paire de séparation de compositions.

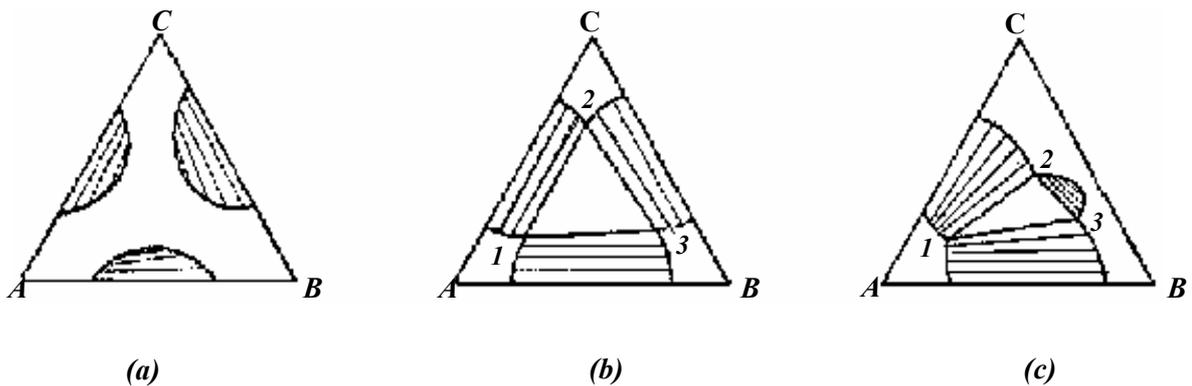


Figure II.17 : Système constitué par trois lacunes de miscibilité

Dans la figure II.17 (c) une des paires a atteint la miscibilité complète, mais il y a néanmoins un secteur de trois liquides. Avec davantage de changement de T , l'espace fermé de la figure II.17 (c) peut disparaître à un point comme il est indiqué entre les figure II.16 (c) et II.16 (d), laissant une isotherme du type de la figure II.15 (b). La figure II.17 (b) est illustré par le système Fe-Zn-Pb [65].

Un composé ternaire avec la composition faisant partie du triangle L_1 - L_2 - L_3 de ces dernières figures consiste à l'équilibre des trois phases liquides L_1 , L_2 et L_3 dont les proportions seraient données par le principe de la pesanté. Le triangle représente un équilibre invariant isotherme des trois phases. Pendant que la température change dans le prisme isobare T/C , chacun des trois liquides (L_1 , L_2 et L_3) en équilibre triphasé subit un

changement de composition, suivant une courbe de trois dimensions dans le prisme. Le résultat est un équilibre triphasé représenté par un espace produit par le triangle isotherme $L_1-L_2-L_3$, cet équilibre est un état univariant (monovariant). Il est terminé dans diverses manières. Il peut commencer (ou se terminer) à un point invariant où il y a intersection des trois autres tels que les systèmes triphasés univariants impliquant les phases L_1 , L_2 et L_3 . Sur la figure II.16, si la limite est entre a et b ou c et d c'est un point critique de solution ou un point singulier de type K auquel, avec l'augmentation ou abaissement de la température T , les liquides L_2 et L_3 en équilibre avec le liquide L_1 doivent être identiques.

II.7. Mécanisme de la démixtion liquide-liquide [48,49,64-67]

Pour la clarté du manuscrite, nous présentons uniquement les mécanismes de démixtion liquide-liquide dans le cas de système binaire. La discussion proposée ci-après repose sur une synthèse bibliographique large et va porter sur les cas où la concentration moyenne C_{moy} de soluté en solution est dans un premier temps comprise entre la concentration C_1 et la concentration au points spinodaux C_{sp1} et C_{sp2} . D'un point de vue géométrique les points spinodaux correspondent aux points d'inflexion de la courbe $\Delta_{mix}G(C)$ autrement dit ils séparent la courbe en deux parties, une partie concave et une partie convexe (figure II.18 (a)).

🦋 Premier cas : $C_1 < C_{moy} < C_{sp1}$

Les conditions appliquées au système (figure II.18 (b)) sont telles que la solution est sursaturée par rapport à la phase cristalline et est dans une zone dite métastable qui correspond à la région concave de la figure II.18 (a).

Dans ce système thermodynamique tel qu'il a été décrit précédemment, il existe des fluctuations thermiques qui entraînent l'apparition locale de fluctuations de concentration. Ainsi, la concentration locale du système fluctue autour de C_{moy} comme une fonction sinusoïdale avec une amplitude plus ou moins importante, notée δC . Cette amplitude est déterminante pour l'apparition d'une démixtion liquide-liquide.

Dans le cas où les fluctuations de concentration seraient de faible amplitude dans la région concave de la courbe d'enthalpie libre, figure II.19 montre que ces fluctuations augmentent l'enthalpie libre du mélange de B à A , la solution ne se sépare pas en deux phases liquides puisque toute augmentation de $\Delta_{mix}G$ est défavorable. Les fluctuations apparaissent et disparaissent de façon continue sans provoquer la démixtion.

Lorsque les fluctuations de concentration sont assez importantes (figure II.18 (b)) pour amener la concentration $C_{moy} + \delta C$ à une concentration supérieure à C_{sp1} , ces fluctuations de grande amplitude vont abaisser localement l'enthalpie libre du système. Dans ces conditions, la séparation de phase liquide-liquide, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, les deux phases liquides créées ont pour concentration C_1 et C_2 (figure II.18 (b)).

Pour une température T et pour une concentration initiale en soluté, deux points appartenant à la binode viennent d'être définis. En résumé, la région comprise entre la binode et la spinode est une zone où la solution est métastable par rapport à la démixtion liquide-liquide, cette démixtion procède par nucléation croissance.

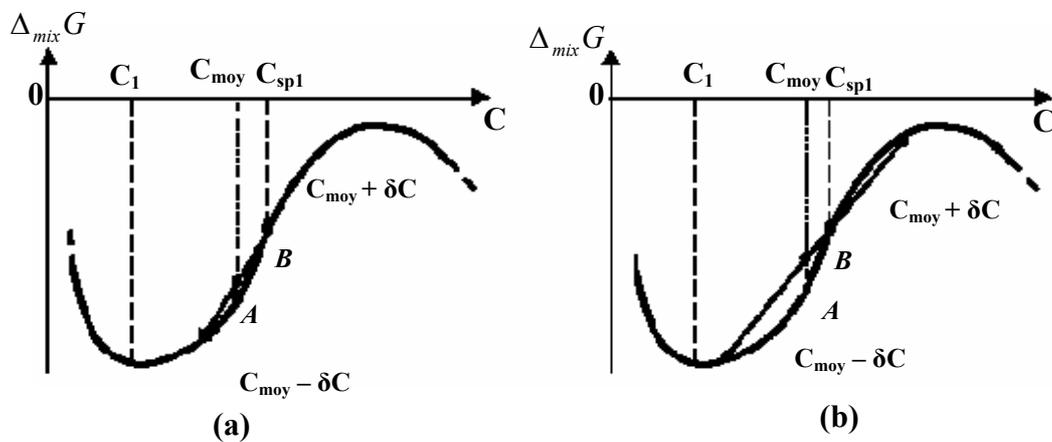


Figure II.18 : (a) Représentation schématique de l'enthalpie libre de mélange pour un système point A avec fluctuations de concentration δC d'amplitude faible et point B sans fluctuation de concentration. (b) Enthalpie libre de mélange pour le même système où l'amplitude des fluctuations de concentration δC est grande [52]

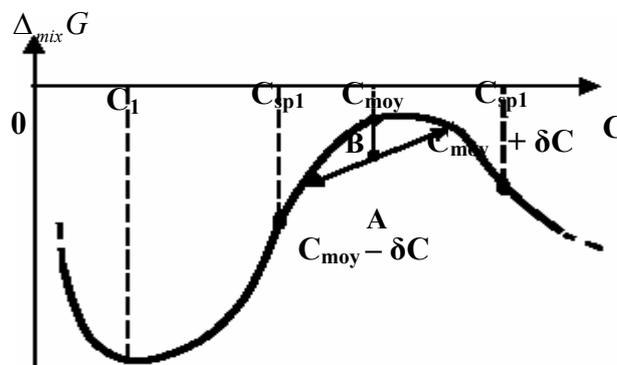


Figure II.19 : Représentation schématique de la région convexe de l'enthalpie libre de mélange pour un système A avec fluctuation de faible amplitude et B sans fluctuation de concentration [52]

☞ **Deuxième cas :** $C_{sp1} < C_{moy} < C_{sp2}$

Dans ce cas (figure II.19), la concentration moyenne de la solution est directement dans la partie convexe de la courbe isotherme d'enthalpie libre du mélange. Dans cette région, de faibles fluctuations de concentration abaissent l'énergie libre, la démixtion liquide-liquide est spontanée. On parle d'une zone de «démixtion spinodale» ou d'instabilité.

En résumé pour un système binaire, entre les points appartenant à la spinode (zone (2), figure II.20), la thermodynamique définit une zone où la solution est instable par rapport à une petite fluctuation de concentration en soluté. La démixtion liquide-liquide s'effectue alors suivant un mécanisme dit de «démixtion spinodale».

A l'extérieur des points spinodaux et à l'intérieur des points de la binode (zone (3), figure II.20), la solution est stable par rapport à une petite fluctuation de concentration en soluté. Elle peut néanmoins être métastable, mais la démixtion liquide-liquide pour se développer nécessite alors la présence de germes créés localement par des fluctuations de concentration de grande amplitude. Le mécanisme est alors dit de «germination et croissance».

La probabilité d'enfreindre les conditions de stabilité et de former par conséquent une lacune de miscibilité dans un diagramme, augmente avec le nombre de composants du système [48]. Les mécanismes de démixtion liquide-liquide présentés ci-dessus (figure I.20) dans le cas d'un système binaire, sont également valables dans le cas de systèmes ternaire.

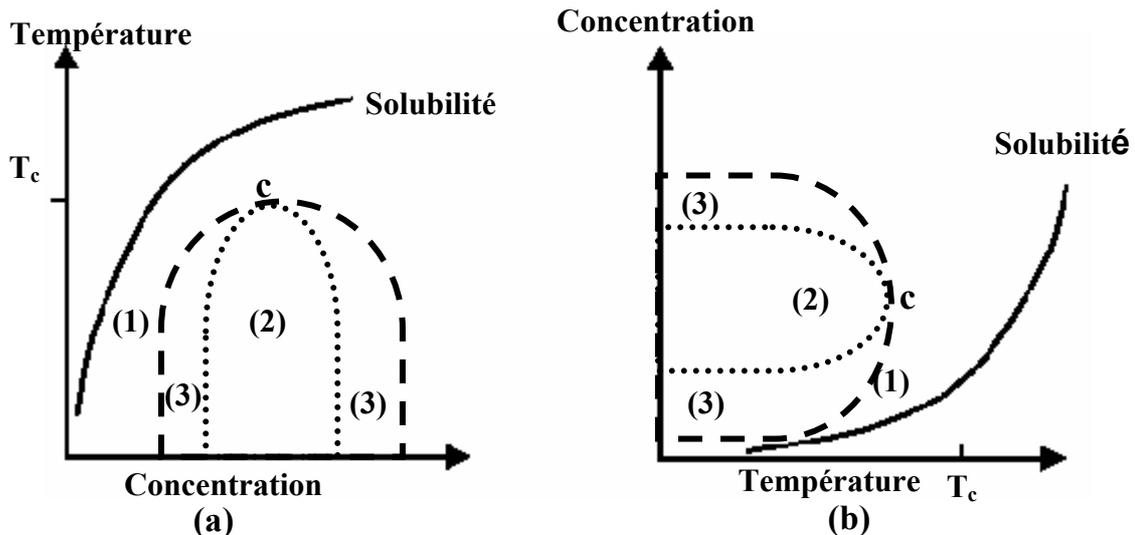


Figure II.20 : Représentation d'une binode (---) et d'une spinode (.....) dans un diagramme (a) température-concentration et (b) concentration-température. (1) Solution stable, (2) Décomposition Spinodale, (3) Germination et croissance [52]

Chapitre III

**Méthodes expérimentales appliquées à l'étude des
systèmes binaires et ternaires présentant une
démixtion liquide-liquide**

III.1. Introduction

Un grand nombre d'alliages liquides présente une solubilité mutuelle limitée, c'est-à-dire que le digramme de phases binaire présente un espace de miscibilité qui représente l'équilibre entre deux liquides de compositions différentes [68]. Ces systèmes ont gagné de l'intérêt en raison de la recherche matérielle dans l'espace.

En l'absence d'un champ de pesanteur il devrait être possible de produire les alliages dispersés d'une manière homogène au lieu d'une structure de deux couches séparées comme dans les conditions normales sur terre [5].

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à comprendre la nature des alliages non miscibles en métal pendant ces dernières années [1, 68-69]. Les études ont été, principalement, liées aux investigations expérimentales sur différentes propriétés physiques, aussi bien qu'à des calculs thermodynamiques pour les alliages liquides binaires.

Parmi les méthodes de caractérisation de la lacune de miscibilité dans les systèmes binaires et ternaires nous pouvons citer l'analyse thermique simple et différentielle, les mesures calorimétriques, le dosage chimique, la diffusion de la lumière, les mesures de la force électromotrice, les mesures de la conductivité électrique...

III.2. L'analyse thermique directe [1, 70-72]

L'analyse thermique simple ou directe est la méthode la plus utilisée pour déterminer les températures des changements de phase, en particulier, le passage de l'état liquide à l'état solide et l'étude des courbes de refroidissement. La vitesse de refroidissement sera nécessairement très faible [70].

III.2.1. Principe de la méthode

Cette méthode a pour but de tracer la courbe donnant au refroidissement (ou au chauffage), la variation de la température d'un corps, en fonction du temps ($T=f(t)$).

Elle est, principalement, utilisée pour étudier les transformations liquide-solide, car sa sensibilité n'est pas assez suffisante pour mettre en évidence les effets thermiques accompagnant les transformations allotropiques qui se produisent à l'état solide [71].

III.2.2. L'appareillage

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure III.1. Dans un creuset un métal ou un alliage est mis, et placé au sein d'un four électrique. Un thermocouple, entouré d'une protège couple est relié à un enregistreur permettant de tracer la courbe de refroidissement ou de chauffage.

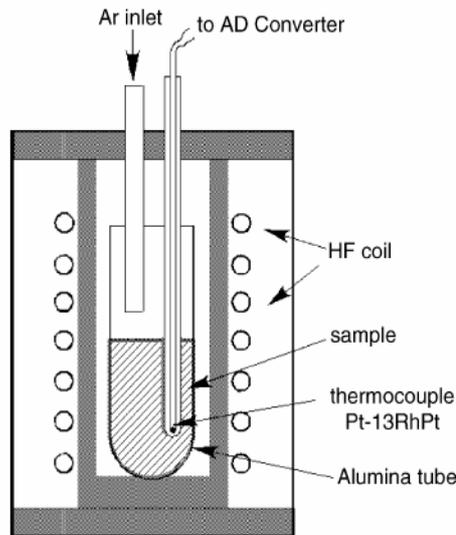


Figure III.1 : Dispositif de l'analyse thermique simple [72]

Les thermocouples les plus utilisés dans les différents intervalles de température sont les suivants [71] :

- Jusqu'à 750 °C : Fer-Constantan (Cu 60 %-Ni 40%) où la force électromotrice :
 $f.e.m = 5.82 \text{ millivolts}$.
- Jusqu'à 1050 °C : Chromel (Cr 90 %- Ni 10 %)-Alumel Ni 95% (Al-Si-Mn: 5%), où la force électromotrice $f.e.m = 4.13 \text{ millivolts}$.
- Jusqu'à 1600 °C : Platine - Platine Rhodié (Pt 90 %- Rh %), où $f.e.m = 1 \text{ millivolts}$.

III.2.3. Allure générale des enregistrements

Lors de la transformation de phase de l'échantillon, au cours du refroidissement, un dégagement de chaleur est enregistré. Ce transfert de chaleur est l'unique responsable au changement de l'allure sur la courbe de refroidissement qui est représentée pour chaque type de corps à étudier sur les figures : III.2 et III.3.

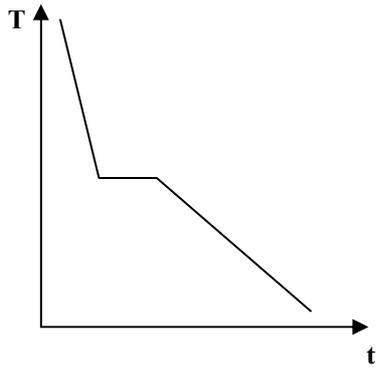


Figure III.2 : Courbe de refroidissement d'un métal pur

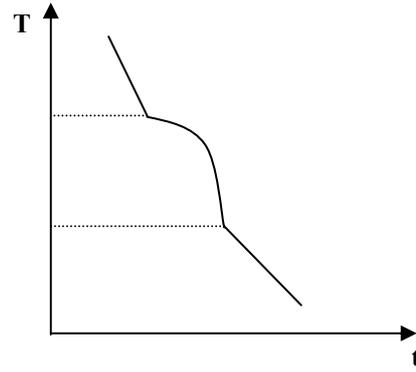


Figure III.3 : Courbe de refroidissement d'un alliage binaire

III.2.4. Exemple des courbes enregistrés

La figure ci-dessus présente un diagramme d'équilibre entre phases binaire où figure une transformation eutectique. Nous avons choisi différentes composition tel qu'il est montré sur la figure III.4 pour suivre la variation de la température de différents alliages (de 1 jusqu'à 4) où l'alliage ayant la composition 1 représente la phase α et nous avons remarqué que cette courbe est identique a celle d'un corps pur, la présence d'un petit palier n'indique que le temps nécessaire pour que la solidification de l'alliages soit complètement achevée. L'alliage 4 a la même allure mais avec un palier de longueur maximale et c'est l'alliage ayant la composition eutectique.

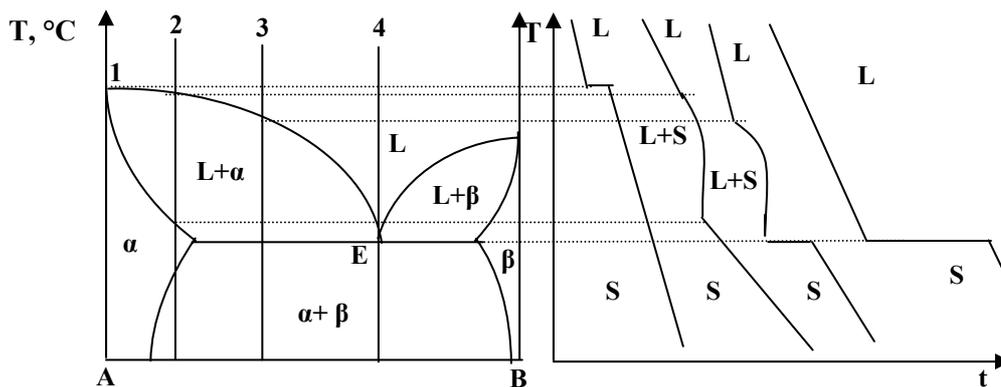


Figure III.4 : Diagramme de phase eutectique construit à partir de courbes de refroidissement

III.3. L'analyse thermique différentielle (ATD)

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

Cette anomalie se manifeste par un dégagement ou absorption de chaleur, et la méthode la plus simple pour détecter ces températures de transition des matériaux est l'analyse thermique différentielle. Cette technique fut inventée par Roberts-Austin [71].

III.3.1. Principe de la méthode

On suit à température croissante ou décroissante, l'évolution de la différence ΔT de températures entre un échantillon à étudier et celle d'un étalon qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

L'échantillon à étudier (e) et l'étalon (E) sont placés parallèlement dans la zone isotherme, c'est-à-dire sans gradient thermique, d'un four électrique (figure III.5). Un trou ménagé dans l'échantillon reçoit la soudure (s) d'un thermocouple différentiel (couple thermoélectrique). L'autre soudure S du couple est placée dans l'échantillon. Enfin, la soudure d'un couple thermoélectrique destinée à indiquer la température de l'essai est placée dans E .

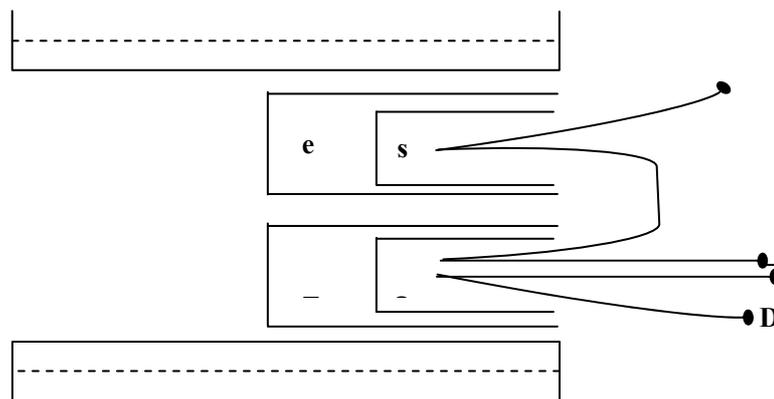


Figure III.5 : Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle

Le couple différentiel est formé par deux couples simples en opposition. La liaison entre S et s est constituée par exemple, par un fil de *Platine* et les autres branches du couple par un fil de *Platine-Rhodié*. Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du couple. Par contre, lorsqu'un effet

thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température est différente de celle de l'étalon et une force électromotrice peut être mesurée aux bornes du thermocouple $A-B$. Les extrémités A et B du couple différentiel et $C-D$ du couple simple sont reliées aux bornes d'un enregistreur qui trace directement après amplification des tensions la courbe donnant la différence de température entre les échantillons en fonction de la température [70].

III.3.2. Dispositif expérimental

III.3.2.1. Le bloc de mesure

L'échantillon et le témoin sont placés dans des creusets portés par un système qui assure le chauffage et une répartition homogène du flux thermique vers les creusets.

Les creusets sont le plus souvent réalisés avec des matériaux noble : Or, Platine, etc. Le creuset peut comporter un doigt de gant à l'intérieur duquel vient s'insérer la soudure d'un thermocouple de mesure. L'ensemble est entouré par un bloc métallique qui assure une homogénéisation de la température. Un gaz entourant les creusets jouant le rôle d'isolant thermique. Des dispositifs très divers. L'emploi de trois creusets, disposés symétriquement par rapport à l'axe de la tête de mesure, assure une bonne équipartition du flux thermique (figure III.6) [73]. Le porte échantillon est une pièce cylindrique d'alumine (36 mm de diamètre, 80 mm de longueur). Il est percé longitudinalement de deux trous cylindriques de 12 mm de diamètre permettant de loger trois tubes de silice équipés de doigts de gant (figure III.6). Le porte échantillon repose sur une baguette en alumine placée verticalement à la base du four. Les thermocouples de mesure traversent la luge cylindrique et sont raccordés à l'enregistreur graphique.

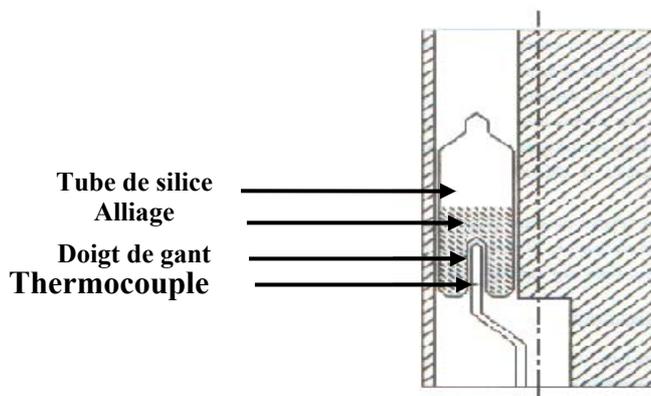


Figure III.6 : Porte échantillon [73]

III.3.2.2. Mesure des températures

Jusqu'au siècle dernier la température était repérée à l'aide d'un appareil mettant en œuvre la dilatation des corps à l'état gazeux, liquide ou solide. En réalité, les montages d'analyse thermique font essentiellement appel aux couples thermoélectriques, les deux autres types de détecteurs n'ayant pas encore toute la souplesse d'utilisation.

Le capteur de température doit être placé de façon à mesurer le plus exactement possible la température de l'échantillon et de la référence. La soudure du thermocouple peut être mise directement dans le matériau étudié s'il n'est pas corrosif ; elle peut être en contact avec le creuset ou à l'intérieur d'un doigt de gant.

Le creuset peut jouer lui-même le rôle de thermocouple. La partie supérieure du creuset est en Platine pur et la partie inférieure en Platine-Rhodié 10%. La soudure du thermocouple, réalisée entre les feuilles métalliques formant le creuset, est ainsi en contact direct avec l'échantillon pour l'un et la référence pour l'autre. Une liaison en fil de Platine relie les deux creusets.

III.3.3. Dispositifs de chauffage

L'obtention de températures élevées fait appel à de nombreuses techniques qui mettent en œuvre des fours à combustion, à arc, à image (four solaire), à induction, à rayons cathodiques, à bombardement d'électrons et à résistances (effet joule). Cependant, en analyse thermique, la nécessité d'obtenir une zone de température homogène de dimensions suffisantes et un système souple de programmation, limite le choix aux fours à résistances.

Pour des études à des températures au-dessus de l'ambiante, le bloc de mesure est introduit dans un four à résistances électriques, en général, de forme cylindrique. Le problème essentiel est d'obtenir une zone suffisamment large ayant une température homogène à l'emplacement du bloc de mesure, ce qui est réalisé par un enroulement à pas variable des résistances électrique. L'asservissement du four à l'aide d'un régulateur de puissance permet d'obtenir une programmation linéaire de la température du bloc de mesure.

Dans le cas d'études à basse température, le bloc de mesure est refroidi dans une enceinte cylindrique et les variations de température sont assurées par un chauffage situé à l'intérieure de l'enceinte de refroidissement

III.3.4. L'enregistrement des courbes

Les circuits de mesure de la température devront permettre d'évaluer deux grandeurs :

- D'une part, la température du bloc ou du témoin, ou mieux celle de l'échantillon en fonction du temps, ce qui constitue en soi une analyse thermique directe.
- D'autre part, la différence de température existante entre l'échantillon et le corps de référence en fonction du temps, ce qui conduit à une analyse thermique différentielle (ATD).

Les courbes $\Delta T = f(t)$ sont enregistrées graphiquement ou à l'aide d'un micro-ordinateur permettant la numérisation des données expérimentales et l'exploitation des thermogrammes.

III.3.5. allure générale des enregistrements

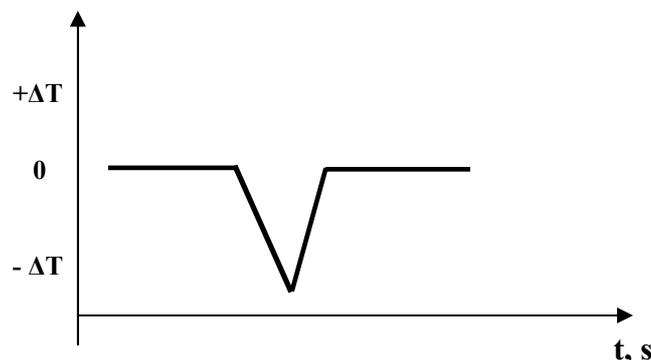


Figure III.7. : Allure générale des enregistrements

III.3.6. Exemples de courbe obtenues

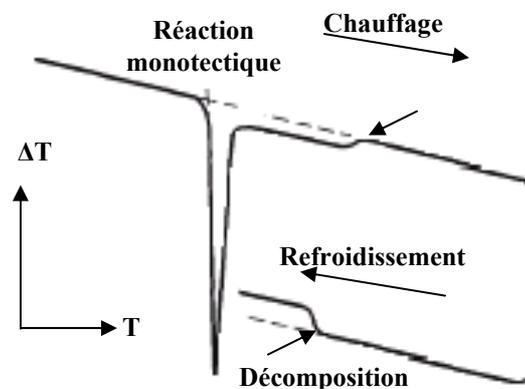


Figure III.8 : Courbe schématique d'un signal d'ATD au chauffage et au refroidissement d'un alliage Zn-Pb [5]

III.4. Calorimétrie DSC 111 [73]

Le rôle de l'appareillage DSC est de mesurer, à des dates bien déterminées, la différence des flux thermiques $\left(\frac{dq}{dt}\right)_t$ pendant que la température du four varie linéairement en fonction du temps. Cette différence est entre le flux qui traverse la cellule de mesure (qui contient l'échantillon) et ce lui du témoin (substance de référence).

III.4.1. Description de l'appareillage

Le dispositif comprend cinq sous-ensembles fonctionnels.

Partie (1) : Elle correspond au bloc calorimétrique détaillé sur la figure III.9 :

Le four est traversé selon la longueur par deux tubes cylindriques d'alumine frittée, parallèles et symétriques. Le premier reçoit l'échantillon, le deuxième le témoin.

Chacun des tubes est entouré par un réseau de thermocouples différentiels qui constitue son fluxmètre. Les deux fluxmètres montés en opposition constituent le capteur calorimétrique.

La partie externe de l'enceinte est maintenue à température constante par une circulation d'eau.

Partie (2) : le coffret d'alimentation regroupe trois fonctions :

- alimentation générale électrique,
- étage de puissance de la régulation de température,
- contrôle de la circulation d'eau.

Partie (3) : Le sous-ensemble électrique de base comporte trois éléments :

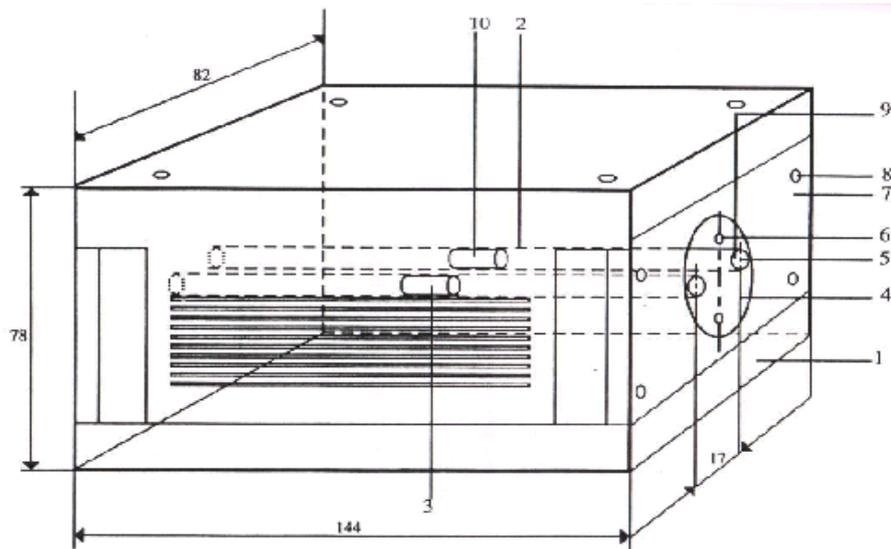
- le régulateur de température du four. Ce régulateur est à action proportionnelle, intégrale et dérivée.
- Le programmeur de température : ce programmeur à fonctionnement numérique permet un choix étendu de cycles thermiques (pentes et paliers) et assure une reproductibilité rigoureuse de cycles successivement répétés.
- L'amplificateur de mesure du signal calorimétrique : l'amplitude du signal peut être réglé à l'aide de potentiomètre. Ceci permet de travailler sous différentes sensibilités pré-réglées, comprises dans la gamme $25 \mu V$ à $1 Volt$.

Partie (4) : Elle comporte deux éléments :

- un voltmètre numérique de calibre nominal $\pm 1V$. L'affichage de la tension est effectué sur ± 10000 points. Il est destiné à traduire, sous forme numérique, le signal analogique. Dans ce but, son entrée est reliée à la sortie de 1 Volt de l'amplificateur de la partie (3).

Partie (5) : ce sous-ensemble est constitué des éléments suivants :

- une unité centrale,
- un lecteur de diskette associé,
- une imprimante.



- | | |
|--|---------------------------------|
| 1- Enceinte de four | 6- Trous taraudés |
| 2- Tube cylindrique en alumine frittée | 7- Bride |
| 3- Creuset contenant l'échantillon | 8- Vis de fixation |
| 4- Flasques démontables | 9- Joint |
| 5- Entrée du tube | 10- Creuset contenant le témoin |

Figure III.9 : Cellule de mesure [73]

III.4.2. Exemple d'enregistrement

Le phénomène de fin de démixtion au réchauffement (liq 2 \leftrightarrow liq 1), semble engendrer une petite brisure et un léger décrochement de la ligne de base car la traversée

des limites du domaine de démixtion se manifeste sur les thermogrammes par un signal très faible entre 440°C et 570°C . Une flèche signale cette perturbation sur la figure III.10.

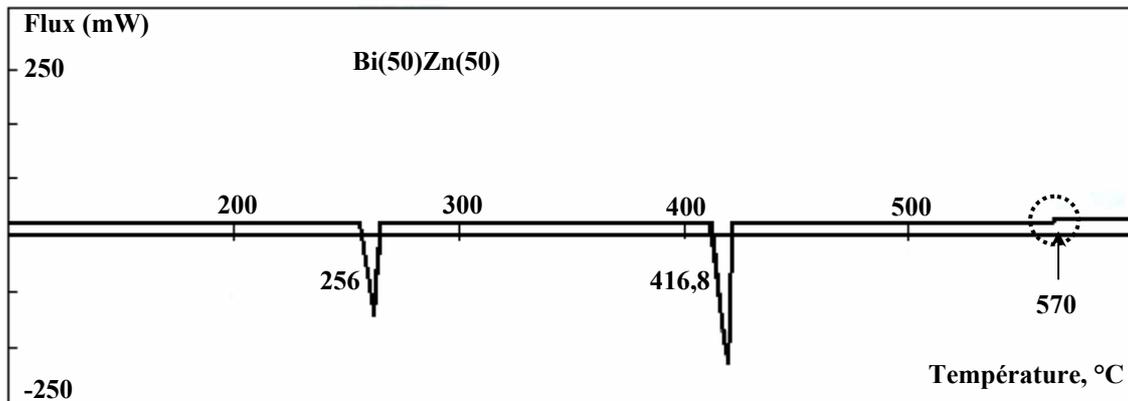


Figure III.10 : Exemple de courbe expérimentale d'un mélange binaire présentant une démixtion à l'état liquide [73]

III.5. Mesure calorimétriques

L'enthalpie de formation H_M leurs valeurs partielles $\bar{H}_{M,i}$ et la capacité thermique des alliages liquides C_p peut être déterminée directement par des méthodes calorimétriques. Un type de calorimètre qui fonctionne à température constante est particulièrement approprié à la mesure de H_M et $\bar{H}_{M,i}$ d'un alliage liquide en fonction de la composition à température constante.

La conception expérimentale d'un tel calorimètre est décrite dans ce qui suit, par exemple il permet la mesure de H_M et $\bar{H}_{M,i}$ jusqu'à 1300K . deux creusets (1) et (2) sont employés (figure III.11) qui contiennent initialement les deux composants liquides à la température de mesure, les deux creusets sont placés dans un bloc en métal massif se composant de plusieurs blocs d'acier inoxydables (3). Le gradient de température à l'intérieur de la pièce centrale du four est petit dû à trois bobines de chauffage qui sont arrangés et réglés séparément. Le bloc massif du calorimètre réduit n'importe quel petit gradient de la température, cette dernière est constante entre le creuset supérieur et le creuset inférieur et commandée par des thermocouples (5). Les mesures sont lancées en soulevant le bouchon (10). Un mixeur (6) pour garantir un mélange rapide et complet des composants qui est particulièrement important pour les alliages liquides avec tendance à la ségrégation. Le changement de température se produit pendant le processus de mélange est

déterminé près d'une thermopile de Ni-NiCr (7) directement montée au-dessous du creuset de réaction (creuset inférieur). La région sous la courbe ΔT (figure 12) est une mesure de l'enthalpie de la réaction.

Le calibrage peut être exécuté alternativement par l'addition des échantillons cylindriques au bain du matériau avant commencé une série de mesures ou par l'addition des échantillon en métal (par exemple Ta, Mo) qui ne réagissent pas avec l'alliage liquide, entre les additions du deuxième composant pendant les mesures.

Des échantillons de calibrage sont lâchés vers le bas, par un mécanisme de rotation sur le dessus du calorimètre [74,75] d'un tube de calibrage (8) dans le creuset de réaction. Il est possible de réaliser une erreur de $\pm 1\%$ pour le facteur de calibrage.

Le bloc du calorimètre est suspendu dans un tube de réaction (9) qui est fermé au-dessous et sur le sommet du calorimètre les raccords de support sont montés. Le calorimètre est chauffé dehors et rincé avec l'argon plusieurs fois avant que la mesure commence sous l'atmosphère d'argon.

Un avantage de la construction représenté sur la figure (3), est que le creuset supérieur (2) soit rempli après chaque mesure. L'orifice dans le creuset est fermé par un bouchon (10) et le deuxième composant est ajouté par le tube d'addition. H_M peut être déterminé de cette manière pour plusieurs concentrations en alliage par un résumé expérimental simple de course de tous effets thermiques précédents. Prenant comme exemple les valeurs de H_M obtenues pour le liquide de l'alliage In-Cd à 628 K qui sont représenté sur la figure 12.

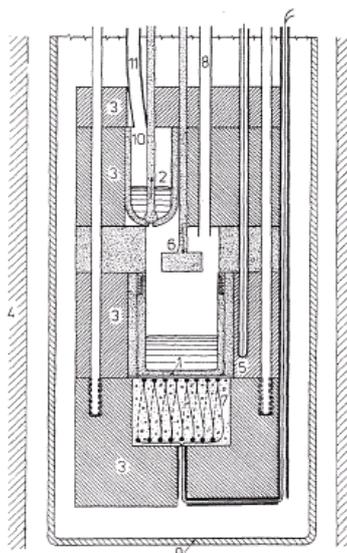


Figure III.11 : Calorimètre pour la détermination de l'enthalpie de mélange en fonction de la concentration et de la température [5]

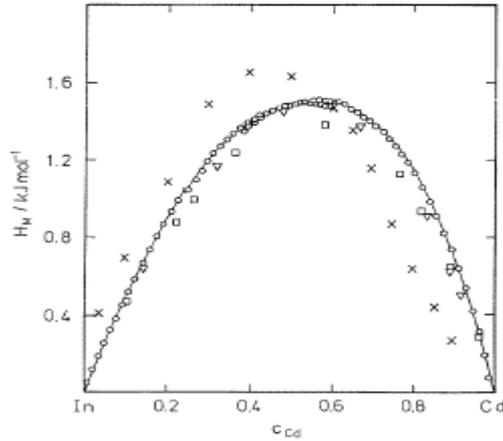


Figure III.12 : Mesures calorimétriques de l'enthalpie de mélange du système Cd-In.

O T=628K, [77], □ T=723K [78], ▽ T=623K [79], ξ T= 699-856K [80]

Si le changement en concentration ΔC est petit pour chaque étapes successives (c'est-à-dire < 1 at%), $\frac{dH_M(C)}{dC}$ peut être déterminé dans une bonne approximation par :

$$\frac{dH_M(C)}{dC} \left(C_A + \frac{\Delta C_A}{2} \right) = \frac{H_M(C_A + \Delta C_A) - H_M(C_A)}{\Delta C_A} \quad (\text{III.1})$$

Les valeurs partielles d'un système à plusieurs composants sont obtenues par :

$$\bar{H}_{M,i} = H_M + \sum_{j=2}^r (\delta_{ij} - C_j) \frac{\partial H_M(C)}{\partial C_j} \quad (\text{III.2})$$

avec : $\delta_{ij} = 0$ pour $i \neq j$ et $\delta_{ij} = 1$ pour $i=j$, r est le nombre de constituants.

La figure III.13 montre la détermination expérimentale de la pente $\frac{dH_M}{dC}$ du liquide de l'alliage In-Cd à 628K. Cela prouve clairement que de petites déviations du comportement régulier de la solution. La capacité thermique des alliages liquides peut être déterminée directement par la calorimétrie adiabatique. Autres méthodes indirectes tels que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est également utilisée pour obtenir la capacité thermique C_p des alliages liquides.

La calorimétrie adiabatique implique en mesurant la chaleur ΔQ entrant dans un échantillon et l'augmentation ΔT de la température associée. Des pertes de chaleur doivent être réduites au minimum par environnement approprié pour rapprocher à une chambre adiabatique pour l'échantillon.

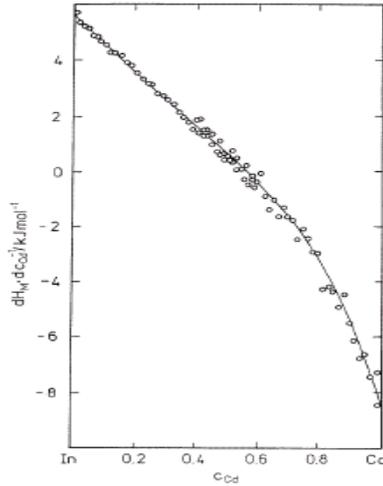


Figure III.13 : Pente calorimétrique déterminée de l'enthalpie du mélange liquide du système In-Cd à 623K [5]

La chaleur spécifique au-dessus de l'augmentation de la température est donnée par :

$$C_p = \frac{\Delta Q}{m\Delta T}$$

où m est la masse de l'échantillon.

Pour la calorimétrie adiabatique, deux différents modes de fonctionnement sont employés : le mode adiabatique à balayage, et le mode adiabatique isotherme, respectivement. Dans le premier mode, l'échantillon et les environnements sont chauffés avec un taux de chauffage constant pour les garder à la même température à tout moment. Ce mode pose des problèmes de contrôle électronique en ce qui concerne les différents conducteurs thermiques des différentes parties du calorimètre particulièrement au-dessus de 1000K. Alors que le deuxième mode garde la température constante pour l'entourage pendant la mesure.

L'échantillon est chauffé pendant une courte période (2-4s) et la petite augmentation de température ΔT associée (1 à 1.5 K) est mesurée à moins de (10-20s). Dans ce petit intervalle de mesure pendant l'entrée de la chaleur et la mesure de ΔT , les conditions adiabatiques sont atteintes si l'échantillon et l'environnement sont thermiquement isolés l'un par rapport à l'autre. Actuellement un nouveau calorimètre adiabatique isotherme pour la détermination de C_p des alliages liquides, jusqu'à 1500K [81]. Il y a seulement quelques calorimètres qui ont été développés dans le passé pour mesurer le C_p des alliages liquides [82-84].

Un résultat typique, qui a été obtenu pour le liquide de l'alliage Cd-Ga [85] au-dessus de T_c et autour de C_c , est donné sur la figure III.14.

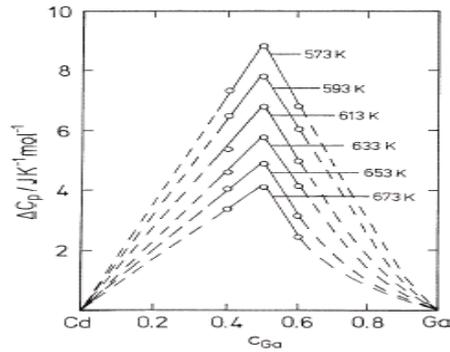


Figure III.14 : Capacités thermiques de liquides du système Cd-Ga au-dessus de la température critique et autour de la concentration critique [85]

III.6. Dosage par spectrophotométrie (plasma à décharge continue)

III.6.1. Description de l'appareillage

Le dosage des éléments est effectué par la spectrophotométrie à émission plasma DCP (*Plasma à Décharge Continue*) (figure III.15).

Dans une atmosphère d'argon, on amorce, par un fort courant un arc électrique entre trois cathodes de tungstène et deux anodes de graphite. Le passage du courant dans l'argon entraîne un réchauffement du gaz qui forme un plasma.

Un dispositif permet d'éloigner les électrodes l'une de l'autre lorsqu'elles atteignent leur positions de travail, la torche de plasma prend la forme d'un Y renversé. La température atteint $10000K$ au centre de l'arc. Au-dessus de cette chambre « haute température », les échantillons liquides contenant les éléments à analyser sont transformé en aérosol (particule de 1 à 5 microns), dans un nébulisateur en céramique, et sont directement injectés par un courant d'argon dans le plasma. La température élevée entraîne l'excitation des atomes. Le dispositif permet d'obtenir un plasma stable dont la concentration en atomes excités reste constante au cours du temps. La lumière émise a une intensité proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

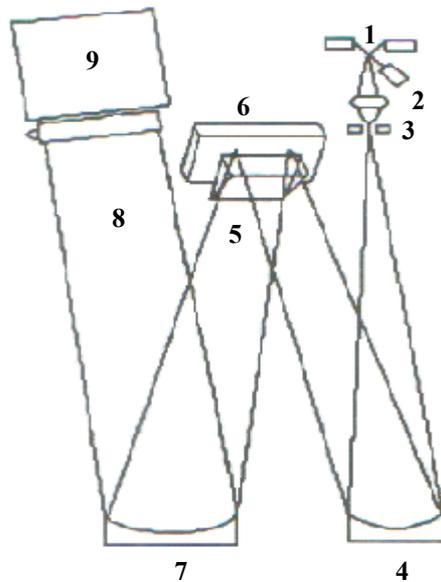


Figure III.15 : Schéma du spectrophotomètre d'émission plasma [73]

1- Plasma	2- Lentille	3- Fente
4- Miroir	5- Prisme	6- Réseau
7- Miroir	8- Boîte noire	9- Détecteur

Les fréquences du faisceau sont séparées par diffraction en composantes monochromatiques en combinant un prisme et un réseau. Cette technique permet la séparation des raies voisines de $0,015A^\circ$.

On choisit la longueur d'onde spécifique de l'élément à analyser. Le faisceau sélectionné passe sur un photomultiplicateur qui délivre un courant électrique proportionnel à l'intensité lumineuse reçue. Le signal est directement proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon à doser. Le résultat de dosage est affiché en *ppm* ce qui correspond à une concentration exprimée en $mg.l^{-1}$.

Le dosage des éléments est effectué en suivant les étapes suivantes :

- Afin d'obtenir une intensité maximale, on ajoute la longueur d'onde à une valeur proche de celle dont été sélectionner par le constructeur et qui doit être utilisées dans un intervalle de concentration précis.
- On fixe la valeur du profil du photomultiplicateur
- On affiche l'intervalle de concentration pour le gain choisi (valeur haute, valeur basse en *ppm*)
- On note la valeur de la concentration de l'élément dosé.

III.6.2. Etablissement du protocole de dosage

Ce protocole permet de définir les conditions de sensibilité maximale la méthode de dosage. Il est établi à partir d'échantillons de compositions connues des éléments.

Le protocole de dosage consiste à préparer les solutions de manière que la concentration de l'élément à doser soit située au voisinage des concentrations définies.

En pratique, après dilution, on effectue un dosage de la solution étalon de concentration connue C_1 de l'élément à doser dont le résultat correspond à la valeur C_2 . Le dosage de cet élément dans la solution à analyser affiche une concentration C_3 . Le résultat final de dosage sera donc :

$$C = \frac{C_1 \cdot C_3}{C_2} \quad \text{(III.3)}$$

III.6.3. Préparation des échantillons à l'analyse DCP

L'étude de la zone de démixtion nécessite la mise au point d'un appareillage particulier. Un four thermolyne *F6270091E* régulé en température et fonctionnant jusqu'à 1100°C .

Un dispositif aménagé sur la port du four permet de maintenir les échantillons au centre de la chambre chauffée en les faisant tourner autour d'un axe horizontal (vitesse de moteur 4 tr/mn). Le mouvement de la masse métallique passant alternativement d'une extrémité à l'autre de tube porte échantillon permet une bonne homogénéisation des deux phases liquides. Placées en position verticale, les deux phases liquides se séparent par gravité. L'ensemble est représenté sur la figure III.16.

L'alliage en étude est placé dans un tube de silice (diamètre extérieure 10mm et intérieur 6mm). Le tube est vidé d'air, puis scellé et coupé de manière que sa longueur totale soit de 12cm . Le mélange métallique fondu occupe une hauteur de 4cm seulement.

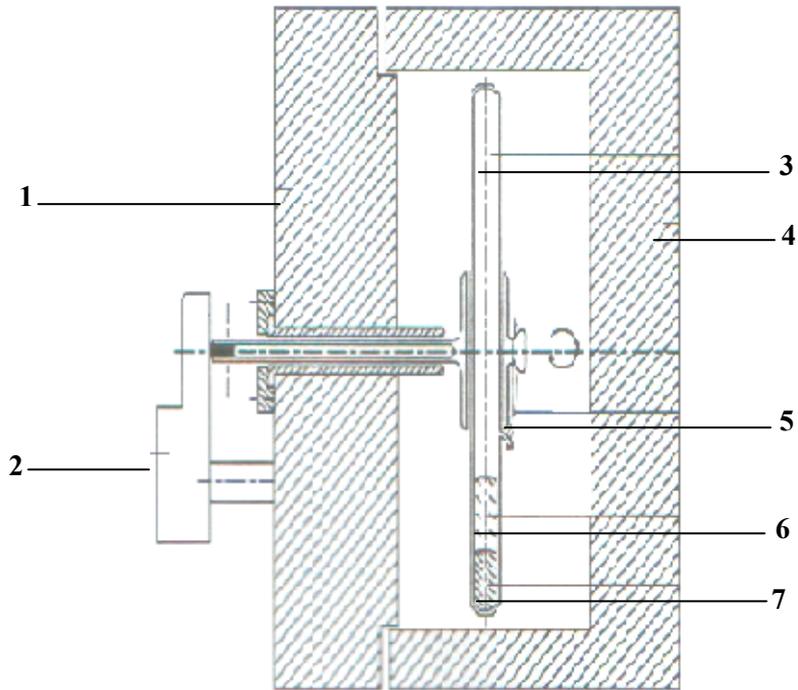


Figure II.16 : Dispositif d'homogénéisation des alliages [73]

- | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1- Porte de four | 2- Moteur | 3- Tube de silice |
| 4- Four | 5- Attache métallique | 6- Liquide riche en B |
| 7- Liquide riche en A | | |

Le volume libre permet une circulation des deux liquides entre les deux extrémités du tube et une excellente agitation pendant la rotation de l'équipage. A l'arrêt du moteur, les deux phases liquides se séparent. Après refroidissement très rapide dans un jet d'air comprimé (trempe à l'air), l'enveloppe de silice est ouverte et les deux phases sont séparées au ménisque. Chacune des phases est alors pesée, puis mise en solution. [73].

III.7. Diffusion de la lumière [52]

Lorsque un faisceau de lumière est envoyé au travers d'un liquide, la majeure partie de la lumière traverse directement ce milieu mais une faible partie se trouve diffusée. La lumière est diffusée par des molécules en solution si celle-ci a une polarisation différente de celle du solvant.

Dans ce cas, le moment dipolaire oscillant induit par le champ électrique du faisceau de lumière incident est renvoyé dans toutes les directions de l'espace. L'intensité de la lumière diffusée est fonction de la direction de polarisation de la lumière incidente, de

l'angle de diffusion, et des paramètres de la solution (indice de réfraction, viscosité, concentration, température). Ainsi l'opacification d'une solution créée par exemple par une démixtion liquide-liquide, peut être mise en évidence par l'augmentation de l'intensité diffusée. Le signal recueilli à 90° de la source permet ainsi de définir la binode.

Le dispositif expérimental de la lumière utilisé est schématisé dans la figure II.17.

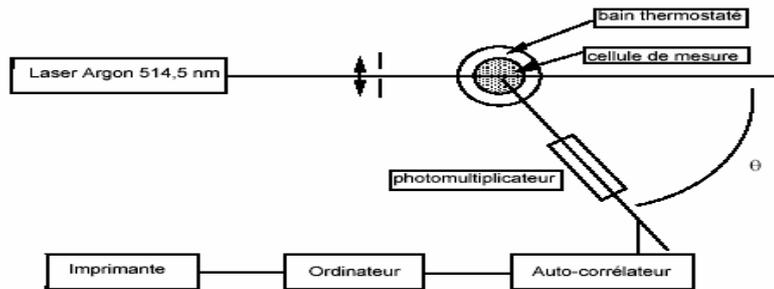


Figure III.17 : Schéma du montage expérimental de la diffusion de la lumière [52]

III.8. Mesure de la force électromotrice

L'activité d'un élément A dans un système binaire $A-B$ ou ternaire $A-B-C$ peut être mesurée à partir de la force électromotrice générée dans une cellule électrochimique.

La figure III.18 représente l'arrangement des cellules [5,86-88]. La caractéristique la plus importante de l'arrangement des cellules est la séparation entre les deux électrodes pour minimiser l'effet de court-circuit traversant l'électrolyte. L'électrode de référence est constituée de l'élément A pur.

Un électrolyte est placé dans un creuset d'alumine recristallisé, placé à son tour dans un tube de réaction fermé de quartz. Deux tubes d'alumine recristallisé contenant l'élément A pur et des échantillons de l'alliage (binaire ou ternaire) sont immergés dans l'électrolyte.

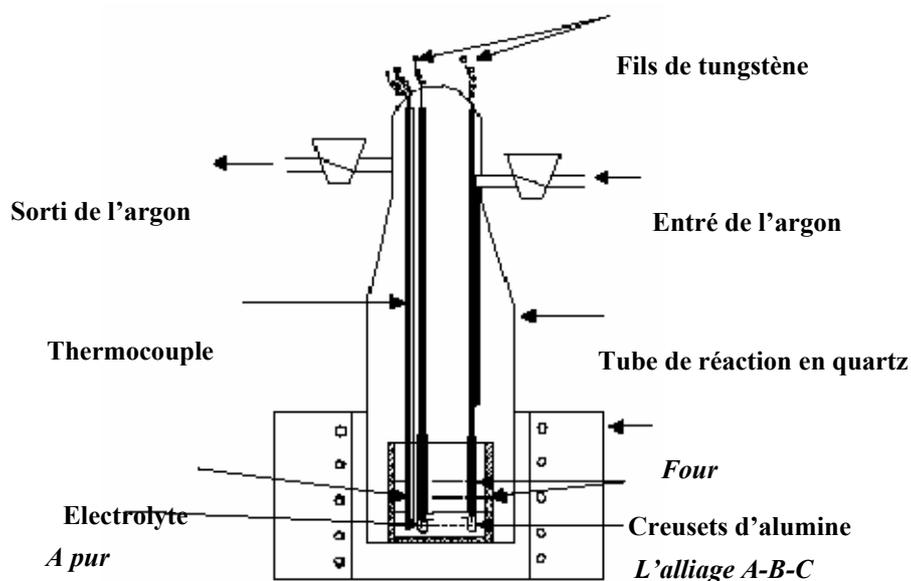


Figure III.18 : Schématisation de l'ensemble four et cellules [88]

Les tubes des électrodes ont des trous de 2 mm de diamètre au-dessus du niveau du liquide électrolytique. Les trous de goupille dans les compartiments d'électrodes fournissent la connectivité électrique et évitent le transport excessif de l'électrolyte entre eux.

La cellule est chauffée dans un tube fermé de réaction soutenu dans un four à résistance vertical. Un arrangement de cône et de douille au-dessus de tube de réaction a fourni un joint serré de vide quand le montage de cellules a l'intérieur du tube de réaction.

Les fils de tungstène en contact avec l'élément *A* pur et l'alliage dans les électrodes sont employés pour mesurer la force électromotrice de la cellule. Un thermocouple placé près de la cellule pur mesurer sa température. Un autre thermocouple est placé en de hors du tube de réaction pour activé un contrôleur proportionnel de la température pour la maintenir constante avec $\pm 1^\circ\text{C}$. La force électromotrice est mesurée en utilisant un électromètre numérique.

Pour éliminer la possibilité d'oxydation du métal ou de l'alliage on fait passé de l'argon pur dans le tube de réaction.

Cette technique a été appliqué par S. Acharya et J. P. Hajra dans leur étude du système Al-Bi-Sb [88]. Ils ont calculé l'activité du Al dans le liquide Al-Bi-Sb dans une gamme de température entre 1173 et 1323 K . L'électrolyte utilisée est constituée d'un mélange équimolaire de NaCl et KCl avec 3 mol AlCl_3 .

Les valeurs de la force électromotrice générée dans la cellule électrochimique sont tracées en fonction de la température (figure III.19).

L'activité de l'aluminium dans les alliages liquides est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$E = -\frac{RT}{ZF} \ln a_{Al(\text{alliage})} \quad (\text{III.4})$$

où :

$Z = 3$, nombre des électrons impliqués dans la cellule de réaction,

R : constante des gaz,

T : la température absolue,

F : la constante de Faraday.

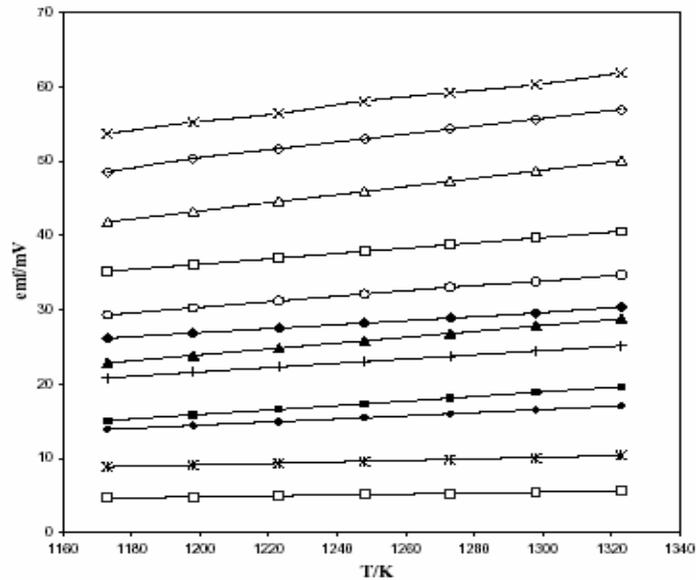


Figure III.19 : Variations de la force électromotrice de la cellule avec $\pm 1mV$ tracé en fonction de la température pour diverses compositions d'alliages [88]

La figure III.20 montre la variation de l'activité du Al en fonction de la composition à $T=1173K$ dans le système ternaire.

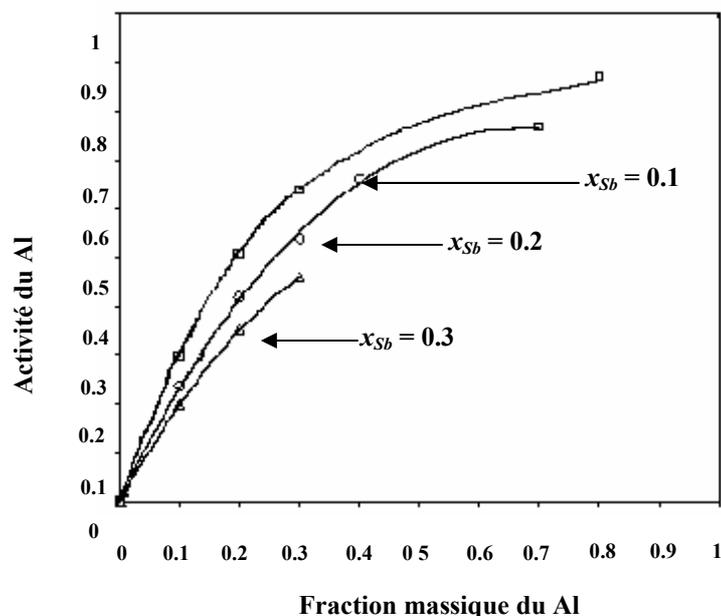


Figure III.20 : Variation de l'activité du Al dans la solution liquide Al-Bi-Sb à $T=1173\text{ K}$ en fonction de la fraction massique [88]

Les enthalpies molaires partielles du Al sont calculé en se basant sur les résultat de la force électromotrice par :

$$\Delta\bar{H}_{Al} = -nF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \right] \quad (\text{III.5})$$

Les valeur calculés de l'enthalpie molaire partielle en fonction de la fraction x_{Al} à $T=1173\text{ K}$ sont montrées sur la figure III.21.

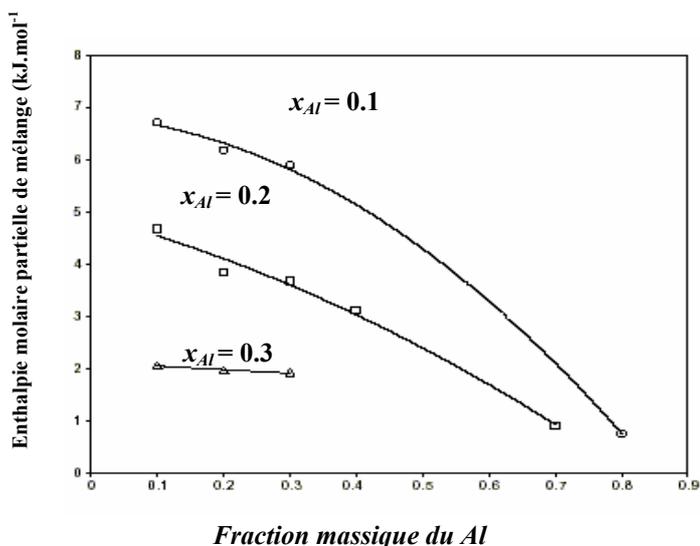


Figure III.21 : diagramme de l'enthalpie molaire partielle du liquide ternaire Al-Bi-Sb en fonction des fractions d'aluminium [88]

$$\Delta \bar{H}_{Al} = \frac{d(R \ln a)}{d(1/T)}, \quad (III.6)$$

$$\Delta \bar{S}_{Al} = \frac{d(RT \ln a)}{dT}$$

Il est bien de mentionner que le choix des compositions des alliages pour ces expériences est limité de quelque sort par les équilibres (AlSb)-liquide et liquide-liquide.

III.9. Mesure de la conductivité électrique

Dans le cas des liquides conducteurs, le rôle des électrons des sous-ensembles à un point d'une région critique et leurs influences possibles sur la formation de la courbe d'équilibre entre phases ne peuvent pas être négligés [89].

Les mesure expérimentales des propriétés physiques sensibles a la présence de ces électrons de conductions, tels que la conductivité électrique, semblent d'être approprié et promettant pour des investigations sur l'équilibre liquide-liquide des alliages non-miscibles.

Cette méthode a été employée par Yu. Plevachuk et al dans leurs études des systèmes ternaires des alliages In-Se-Te, In-Tl-Se et In-Tl-Te. Les expériences ont été exécutées sous des pressions ambiantes du gaz d'Argon (plus de 50 MPa) pour réduire l'évaporation et maintenir la composition chimique des échantillons constante. Les mesures de la conductivité électrique ont été effectuées par la méthode des quatre points. Pour cela, ils ont utilisé des cellules de mesures originales, construits des céramiques sous la forme de réceptions cylindriques verticaux avec une cavité fonctionnelle de taille 60 mm et d'un diamètre de 3.5 mm [89].

Sept électrodes de graphites, deux pour le courant (au dessus et an bas) et cinq pour les mesures du potentiel. Ces électrodes sont placés dans le mur du receptions le long de son axe vertical. Un réchauffeur à hautes températures avec trois éléments de chauffage indépendamment commandés, ainsi que la capacité de chaleur et la conductivité thermique d'un récipient thermostat de cuivre, a permis la création d'un champ de température homogène (au moins de $\pm 0.3 \text{ K}$) dans la gamme de température absolue $\leq 1200 \text{ K}$. Des gradient de températures le long de la cellule ont été en plus commandés jusqu'au moins de 0.1 K , par un thermocouple différentiel de cinq-point. L'erreur de la détection de la conductivité électrique ne dépasse pas 1.5% [91]. Les mesures de la conductivité électrique sont effectués pour les alliages ternaire $(\text{In}_x\text{Tl}_{1-x})\text{Te}_{0.20}$ les alliages sont $x = 0.875, 0.75,$

0.625, 0.50, 0.375, 0.25, 0.125. La conductivité électrique $\sigma(T)$ pour quelques alliages In-Tl-Se est représentée sur la figure III.22.

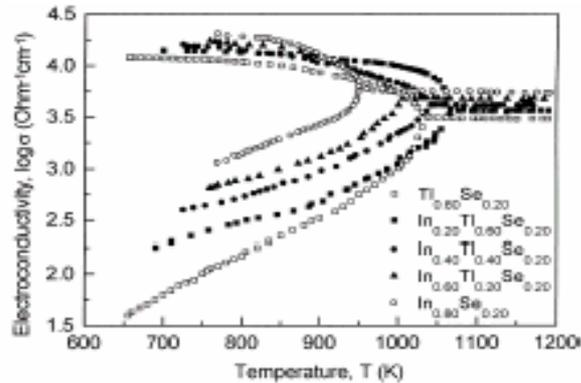


Figure III.22 : Conductivité électrique (alliages In-Tl-Se) [89]

III.10. Autres méthodes

Quelques méthodes se basent sur la mesure des propriétés thermophysiques dont les plus importantes sont : la densité, la viscosité et la tension superficielle.

III.10.1. Viscosité [90]

La viscosité est la mesure de la résistance d'un fluide en mouvement sous les conditions de l'application d'une contrainte extérieure [90]. Différents viscosimètres sont employer pour réalisé ces mesures.

III.10.1.1. Viscosimètre à chute de bille [90]

Dans cette méthode, on mesure le temps nécessaire pour qu'une sphère de rayon R et de masse volumique ρ_1 puisse se déplacer sous l'action de la pesanteur dans le liquide à mesurer, dont la masse volumique est ρ_2 .

III.10.1.2. Viscosimètre à cylindres coaxiaux [90]

Dans cette méthode, le liquide occupe l'espace entre deux cylindres coaxiaux, le moment de torsion nécessaire pour tourner un cylindre à une vitesse constante contre l'écoulement visqueux du liquide, est mesuré.

III.10.1.3. Appareil à corps vibrant

Ces méthodes sont fondées sur la mesure de l'amortissement des vibrations d'un solide immergé dans un fluide visqueux. L'échantillon liquide peut être soit renfermé dans un récipient vibrant (creuset vibrant) ou contenu à l'intérieur d'un récipient dans lequel le corps oscillant est immergé (la méthode de cylindre vibrant).

III.10.2. Mesure de la densité [91-92]

La densité d'une substance est le rapport entre la masse et le volume. La séparation physique des alliages est dominée par la différence de densité entre les deux phases. La densité est aussi nécessaire pour les mesures de la viscosité et la tension superficielle.

Il y a deux méthodes (directe et indirecte) basées sur le principe d'Archimède. Dans la méthode directe, un bouchon (de masse w_1) suspendu par un fil attaché au bras d'une balance est immergé dans l'échantillon métallique liquide et un nouveau poids w_2 est observé. Pour la méthode indirecte, l'échantillon est contenu dans un récipient qui est pesé au cours de son immersion dans un fluide inerte dont la densité est établie. La densité est déterminée à partir de la différence dans le poids.

Une adaptation de cette méthode est la sonde hydrostatique dans laquelle les mesures sont faites dynamiquement alors que le bouchon se déplace à travers le liquide. De cette façon, les forces de surface qui provoquent des problèmes peuvent ne pas être prises en compte.

III.10.3. Méthode de pesée [91-92]

Dans la méthode pycométrique, un spécimen est rempli du liquide métallique et est ensuite refroidi dans un récipient de volume connu, et le solide est pesé à la température ambiante la méthode est précise, mais à un temps donné on ne peut effectuer qu'une seule mesure.

Une mesure directe de volume peut, également, être faite en utilisant une méthode dilatométrique ou manométrique dans lesquels un spécimen pesé est rempli dans un navire ou un manomètre et on observe la dilatation ou bien on la mesure d'après les mouvements d'un piston à travers le navire.

La difficulté d'observer l'échantillon ou le liquide s'infiltrant près du piston rend cette méthode peu convenable pour les métaux liquides.

III.10.4. La méthode de goutte liquide [93-97]

Cette méthode implique de photographier des profils d'une goutte de liquide métallique, de masse connue, pour déterminer son volume. Les images doivent être agrandies soigneusement pour la précision, mais cette méthode peut être adaptée au travail au-dessus d'un large domaine de température.

Chapitre IV

**Etude des Propriétés permettant l'existence d'une
démixtion liquide-liquide.**

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

L'apparition de la lacune de miscibilité à l'état liquide dans les systèmes binaires est certainement reliée aux propriétés physiques des éléments constituant ces alliages. Le but de ce chapitre est d'effectuer une étude comparative des propriétés des éléments purs favorisant l'apparition d'une démixtion liquide-liquide lorsqu'ils sont alliés sous forme binaire et ternaire.

IV.2. Les alliages de cuivre Cu-M (M = Hg, Pb, Te, Tl, V)

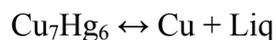
Le cuivre est un élément métallique de couleur rouge-brun, de symbole Cu, et de numéro atomique 29. C'est un élément de transition. Le cuivre pur est très malléable et ductile, c'est un excellent conducteur d'électricité et présente également une bonne conductibilité calorifique. Sa masse atomique est égale à 63.546, et sa densité est de 8.9 [125].

IV.2.1. Le système Cu-Hg

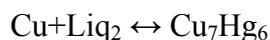
IV.2.1.1. Le mercure

Le seul métal liquide à température ambiante, de symbole Hg, c'est un liquide brillant de couleur blanc argenté. Le mercure est un élément de transition, de numéro atomique 80, de masse atomique égale à 200.59 et de densité de 13.5 [126].

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Cu-Hg (figure IV.1) présente trois réactions invariantes, l'une est une décomposition péritectique du composé intermétallique Cu₇Hg₆ à la température 128 °C suivant la réaction décrite au sens du chauffage par le schéma :



Les deux autres réactions sont du type eutectique, la première est une réaction métatectique qui se produit à -38.8°C, décrite par la réaction ci-après :



La deuxième est une réaction monotectique qui se produit à 660 °C et dont le schéma est le suivant :

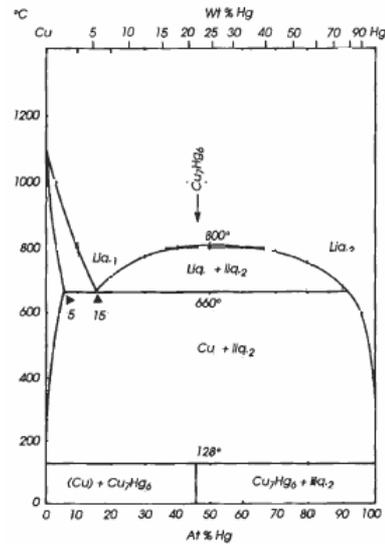
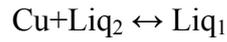


Figure IV.1 : Diagramme de phases du système Cu-Hg [131]

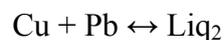
IV.2.2. Le système Cu-Pb

IV.2.2.1. Le plomb

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

Le plomb métallique est mou, malléable et ductile, on le met facilement en forme lorsqu'il est chauffé à température modérée. Il présente une faible résistance à la traction et il est mauvais conducteur d'électricité. Le plomb a une densité de 11.34, sa masse atomique est égale à 207.20 [125].

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Cu-Pb (figure IV.2) présente deux transformations invariantes de type eutectique, l'une est une réaction eutectique qui se produit à 326 °C suivant la réaction :



La deuxième est une réaction monotectique qui a lieu à 955°C dont le schéma est le suivant :

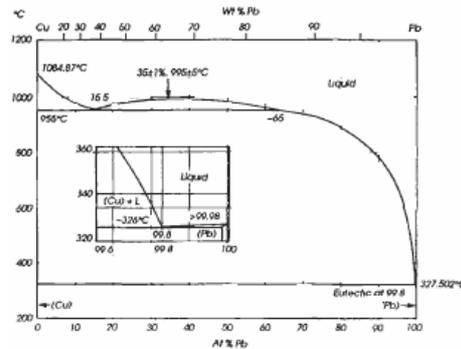
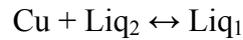


Figure IV.2 : Diagramme de phases du système Cu-Pb [131]

IV.2.3. Le système Cu-Te

IV.2.3.1. Le tellure

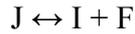
Élément semi métallique de symbole Te, blanc argenté et fragile, de numéro atomique 52. Le tellure fait partie des non métaux de groupe VIa (colonne 16) et est situé dans la cinquième période du tableau périodique. Le tellure a une densité de 6.24 et une masse atomique égale à 127.6 [126].

Le diagramme d'équilibre entre phases binaire du système Cu-Te (figure IV.3) est très compliqué en le comparant avec les systèmes précédents. Ce diagramme regroupe un nombre important de réactions invariantes des deux types.

Un exemple d'une réaction entectique, la réaction eutectoïde qui a lieu à 270 °C selon :



Un exemple de réaction péritectique, la réaction péritectoïde qui se produit à 245 °C dont le schéma est le suivant :



Nous ne nous intéresserons qu'à la réaction monotectique qui figure à 1050 °C.

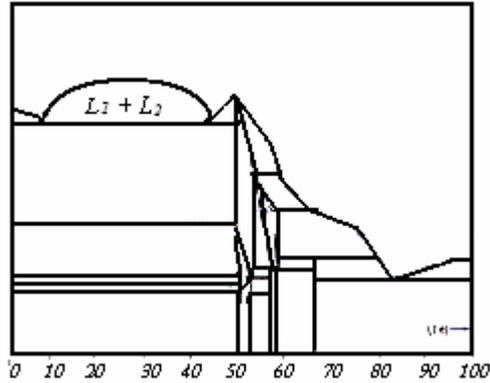


Figure IV.3 : Diagramme de phases du système Cu-Te [131]

IV.2.4. Le système Cu-Tl

IV.2.4.1. Le thallium

Métal de symbole Tl, de numéro atomique 81, mou et malléable, qui devient gris bleuâtre par exposition à l'air. Il appartient au groupe 13 (ou III a) de la classification périodique.

Le thallium est un élément rare, il fait partie de la famille des métaux de l'aluminium. Il est malléable et a des propriétés physiques analogues à celles du plomb, a une densité de 11.85 ; sa masse atomique est de 204.38 [125].

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Cu-Tl (figure IV.4) présente trois transformations invariantes du type eutectique. Le thallium possède deux variétés allotropiques qui réagissent avec le cuivre dans deux sortes de réactions invariantes, l'une est eutectoïde figurant à 232 °C décrite par la réaction invariante suivante :



La deuxième est une réaction eutectique qui se produit à 302°C dans laquelle le cuivre réagit avec la deuxième variété allotropique βTl pour donner du liquide suivant la réaction :



La réaction à laquelle nous nous intéresserons est la monotectique figurant à 968 °C suivant la réaction :

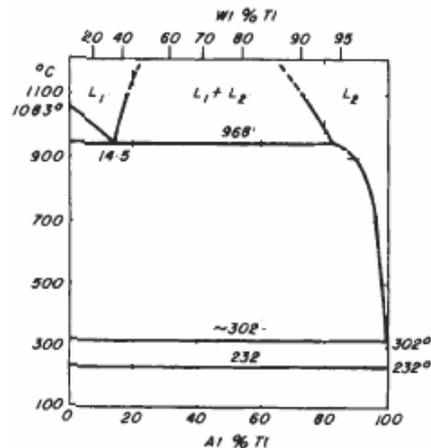
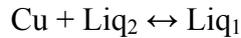


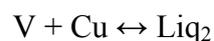
Figure IV.4 : Diagramme de phases du système Cu-Tl [131]

IV.2.5. Le système Cu-V

IV.2.5.1. Le vanadium

Élément métallique gris argenté de symbole V et de numéro atomique 23. Le vanadium appartient au groupe Vb (colonne 5) des éléments de transitions et est situé dans la quatrième période du tableau périodique. C'est un métal ductile et résistant à la corrosion. Il a une densité égale à 6.1, sa masse atomique est de 50.9415.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Cu-V (figure IV.5) présente deux transformations de type eutectique l'une est une réaction eutectique figurant à 1085 °C dont la réaction est la suivante :



La deuxième est une réaction monotectique qui a lieu à 1530 °C où le vanadium interagit avec un liquide pour donner naissance à une nouvelle phase liquide suivant la réaction:

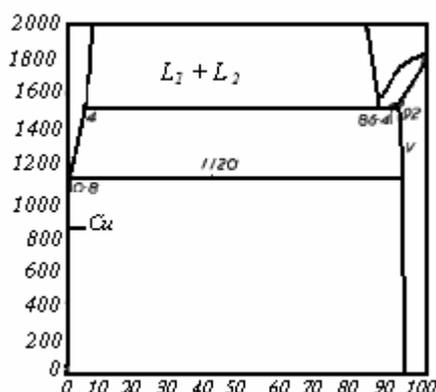
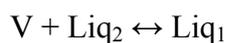


Figure IV.5 : Diagramme de phases du système Cu-V [131]

IV.3. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité

Après avoir effectué une étude approfondie des différentes propriétés physiques des éléments favorisant la formation d'une lacune de miscibilité à l'état liquide (voir annexe A tableaux de A.1 jusqu'à A.6), nous avons pu retirer celles qui permettent l'apparition d'une démixtion. Elles sont regroupées dans le tableau IV.1.

	Cu	Hg	Pb	Te	Tl	V
<i>d</i>	8.9	13.5	11.34	6.24	11.85	6.1
<i>V_l</i>	0.1260	0.09304	0.09376	0.1725	0.0886	0.1802
ΔV_m	4.2	3.7	3.5	4.9	2.2	-

Tableau IV.1 : Propriétés engendrant une démixtion dans les alliages Cu-M

Avec :

- La densité *d*
- Le volume massique à l'état liquide *V_l*
- La variation relative du volume massique au cours de la fusion :

$$\Delta V_m = \left| \frac{V_{\text{liq}} - V_{\text{solide}}}{V_{\text{solide}}} \right| \times 100 \quad \%$$

D'après le tableau ci-dessus nous remarquons qu'après une analyse exhaustive des propriétés des éléments présentés, nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

- La densité est le facteur le plus marquant dans la formation d'une démixtion à l'état liquide. En effet, en comparant la densité du cuivre avec celles des éléments qui démixtent, le cuivre est plus léger. Donc, la couche liquide de ce dernier se placera au-dessus de la couche de l'élément qui s'allie avec lui sauf pour le cas du tellure et du vanadium (qui sont plus légers que le cuivre) où c'est l'inverse qui se produit.
- L'écart entre le volume massique à l'état liquide du cuivre avec celui des différents éléments est important.
- De même pour la variation relative à la fusion du volume massique. Celle du cuivre est la plus importante (hormis le tellure où l'inverse se produit).

IV.4. Les alliages d'aluminium Al-M (M = Bi, Cd, In, Pb, Te, Tl)

L'aluminium, élément métallique de symbole Al et de numéro atomique 13 appartient au groupe IIIa (colonne 13) du tableau périodique.

L'aluminium est un métal blanc argenté, léger de masse atomique 26.98 et a une densité de 2.7.

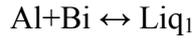
IV.4.1. Le diagramme d'équilibre Al-Bi

IV.4.1.1. Le bismuth

Élément métallique rare, de symbole Bi, et de nuance rosé, de numéro atomique 83, il appartient au groupe 15 (ou Va) du tableau périodique.

Le bismuth se dilate en se solidifiant cette propriété inhabituelle le rend utilisable dans les articles de fontes. Il a la masse atomique 208.98 et le numéro atomique le plus bas et a une densité de 9.8.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Al-Bi (figure IV.6) présente deux réactions invariantes l'une est la réaction eutectique qui se produit à 217 °C suivant la réaction :



La deuxième est une réaction monotectique qui aura lieu à 657 °C où l'aluminium régit avec le liquide Liq_1 pour donner une nouvelle phase liquide Liq_2 dont le schéma est le suivant :

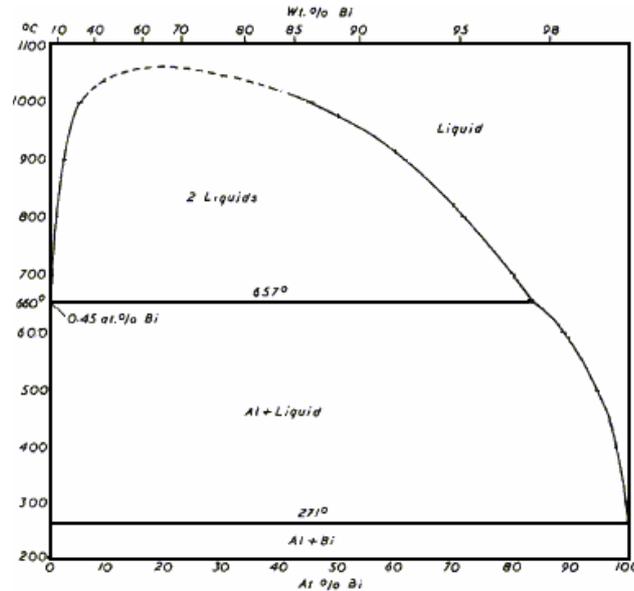
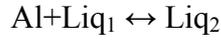


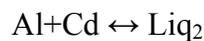
Figure IV.6 : Diagramme de phases du système Al-Bi [131]

IV.4.2. Le système Al-Cd

IV.4.2.1. Le cadmium

Élément métallique de symbole Cd, blanc, malléable et ductile, de numéro atomique 48. C'est un élément de transition appartenant au groupe 12. Le cadmium a une densité de 8.64 et sa masse atomique est égale à 112.40 [125].

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Al-Cd (figure IV.7) présente deux transformations invariantes du type eutectique, l'une est une eutexie figurant à 320 °C ayant la forme suivante :



La deuxième est la réaction monotectique schématisée comme suit :

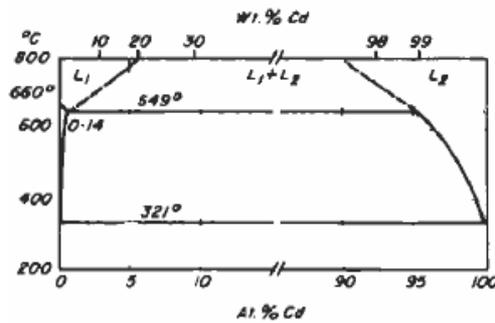
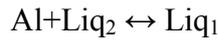


Figure IV.7 : Diagramme de phases du système Al-Cd

IV.4.3. Le système Al-In

IV.4.3.1 L'indium

L'indium est un élément métallique blanc argenté, mou, malléable, se symbole In et de numéro atomique 43. L'indium appartient au groupe IIIa (colonne 13) de la classification périodique et est situé dans la cinquième période. Il a une densité de 7.31 et sa masse atomique est égale à 144.818. Il a des propriétés similaires à celles de l'aluminium et est plus malléable et plus mou que le plomb.

Dans ce système, l'aluminium et l'indium ne forme aucun composé intermédiaire ni des domaines de solutions solides c'est-à-dire qu'ils sont insolubles à l'état solide. Le diagramme de phases est représenté sur la figure IV.8.

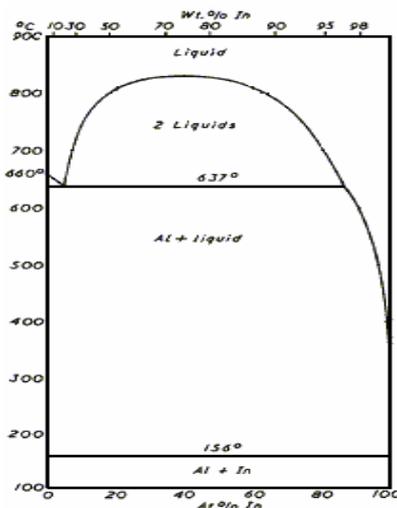
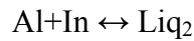


Figure IV.8 : Diagramme de phases du système Al-In [131]

On remarque la présence de deux transformation invariantes l'une est eutectique à la température 156°C caractérisé par le schéma suivant :



La deuxième est une réaction monotectique qui se produit à 637 °C.

IV.4.4. Le système Al-Pb

Ce diagramme (figure IV.9) présente deux réactions invariantes la première est une eutectique à 326.8 °C et la réaction monotectique se produit à 658.5 °C. Concernant les propriétés du plomb, elles ont été étudiées en abordant les alliages de cuivre.

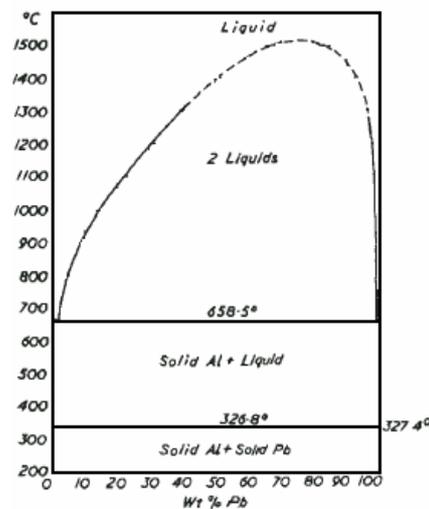


Figure IV.9 : Diagramme de phases du système Al-Pb [131]

IV.4.5. Le système Al-Te

Le diagramme d'équilibre entre phase binaire du système Al-Te (figure IV.10) présente trois réactions invariantes et un composé intermétallique à fusion congruente.

Concernant les propriétés du tellure, elles ont été étudiées en abordant les alliages de cuivre.

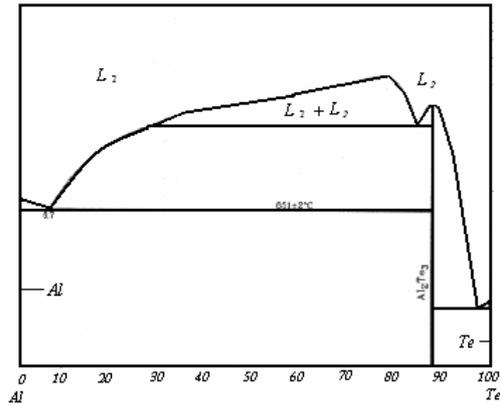


Figure IV.10: Diagramme de phases du système Al-Te [129]

La première est une eutectique qui se produit entre le composé intermédiaire Al_2Te_3 et le Te à la température 432 °C pour donner du liquide suivant la réaction :



Le deuxième est aussi une réaction eutectique figurant à 651 °C dont le schéma est le suivant :



La troisième réaction est la monotectique qui a lieu à 843 °C suivant la réaction :



IV.4.6. Le diagramme d'équilibre Al-Tl

Dans ce diagramme de phases (figure IV.11), figurent trois réactions invariantes qui sont un eutectique à $T = 232\text{ °C}$, un deuxième eutectique à $T = 311\text{ °C}$ et la troisième réaction est un monotectique qui se produit à $T = 654\text{ °C}$.

L'aluminium et le thallium ne présentent pas de solutions solides. Concernant les propriétés du thallium, elles ont été étudiées en abordant les alliages de cuivre.

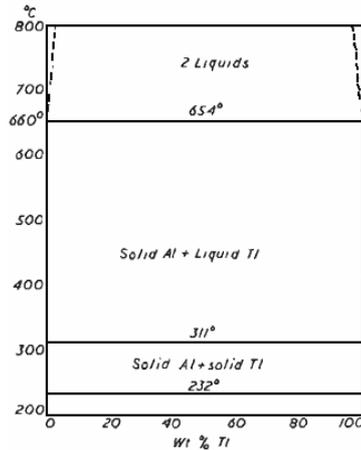


Figure IV.11 : Diagramme de phases du système Al-Tl [129]

IV.5. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité

Les propriétés physiques de l'aluminium et ses éléments d'alliages sont présentées dans l'annexe B. Nous avons regroupé dans le tableau IV.2 celles qui favorisent la formation d'un gap de miscibilité.

	Al	Bi	Cd	In	Pb	Te	Tl
<i>d</i>	2.7	9.8	8.64	7.31	11.34	6.24	11.85
<i>V_l</i>	0.42223	0.0993	0.1254	0.1427	0.09376	0.1725	0.0886
<i>ΔV_m</i>	6.5	-3.87	4.46	2.67	3.9	4.9	2.17

Tableau IV.2: Propriétés engendrant une démixtion dans les alliages Al-M

Les mêmes conclusions peuvent être tirées pareillement pour la famille du cuivre. L'aluminium est très léger, son volume massique à l'état liquide et la variation relative à la fusion du volume massique sont très importants par rapport aux éléments qui forment avec l'aluminium deux phases liquides immiscibles.

IV.6. Les alliages d'argent Ag-M ($M = Co, Fe, Mn, Ni, Rh, Ru, Te, Tl$)

L'argent est un métal précieux blanc, de symbole Ag et de numéro atomique 47. C'est le meilleur conducteur de chaleur et d'électricité de tous les métaux. L'argent est un élément de transition.

A l'exception de l'or, l'argent est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux. Sa dureté varie de 2.5 à 2.7 (dureté de brinell), il est plus dur que l'or, mais plus tendre que le cuivre. Il a une densité de 10.5, et sa masse atomique est de 107.868 [125].

IV.6.1. Le système Ag-Co

IV.6.1.1. Le cobalt

Élément métallique blanc argenté de symbole Co et de numéro atomique 27. Le cobalt appartient au groupe VIIIb colonne 9 des éléments de transition et est situé dans la quatrième période du tableau périodique.

Les alliages thermiquement résistants, appelés superalliages, et contenant du cobalt sont utilisés dans l'industrie et dans les moteurs à turbine des avions. Avec le carbure de tungstène, le cobalt forme le carboloy, matériau dur utilisé pour couper et usiner l'acier.

Il est ductile aux températures élevées, possède une densité de 8.9 et sa masse atomique est de 58.993 [125].

Le diagramme d'équilibre entre phases binaire du système (figure IV.12) présente deux transformations invariantes l'une est péritectique à 967 °C et la deuxième est la transformation monotectique à 1489 °C.

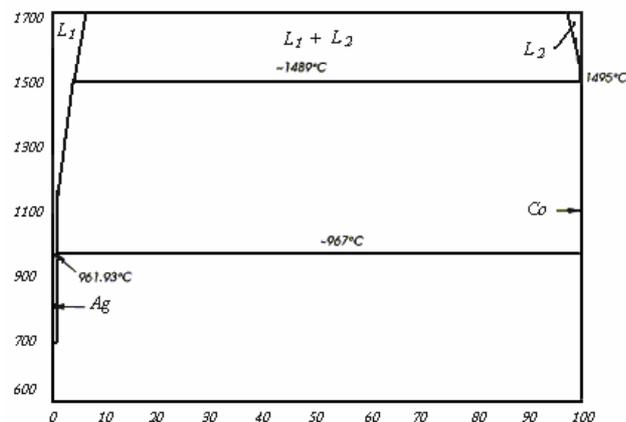


Figure IV.12 : Diagramme de phases du système Ag-Co [131]

IV.6.2. Le système Ag-Fe

IV.6.2.1. Le fer

Elément métallique blanc argenté, de symbole Fe de numéro atomique 26. Le fer appartient au groupe VIII (colonne 8) des éléments de transition et est situé dans la quatrième période du tableau périodique. Il a une dureté Brinell comprise entre 4 et 5; c'est un métal mou, malléable et ductile. Il existe sous trois différentes formes allotropiques, le fer ordinaire ou le fer α , le fer γ et le fer δ .

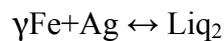
La transition du fer α au fer γ se produit vers 910°C et la transition du fer γ au fer δ se produit vers 1400°C . Le fer a une densité égale à 7.86 et une masse atomique de 55.845 [125].

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Ag-Fe (figure IV.13) présente quatre transformations invariantes.

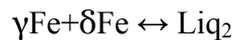
La première est une réaction eutectoïde qui se produit à 911°C suivant la réaction :



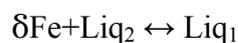
La deuxième est une eutectique qui a lieu à 961°C et dont le schéma est le suivant :



La troisième est aussi eutectique se produisant à 1398°C décrite par :



La dernière réaction est la monotectique qui a lieu à 1533°C décrite par le schéma ci-dessous :



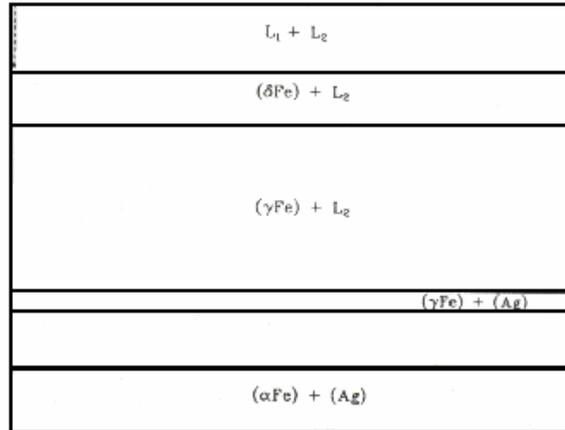


Figure IV.13 : Diagramme de phases du système Ag-Fe [131]

IV.6.3. Le système Ag-Mn

IV.6.3.1. Le manganèse

Élément chimique métallique, blanc argenté de symbole Mn et de numéro atomique 25. C'est un élément de transition qui possède une densité de 7.2 et une masse atomique 54.938 [125].

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Ag-Mn (figure IV.14) présente cinq réactions invariantes où la réaction monotectique se produit à la température 1208 °C.

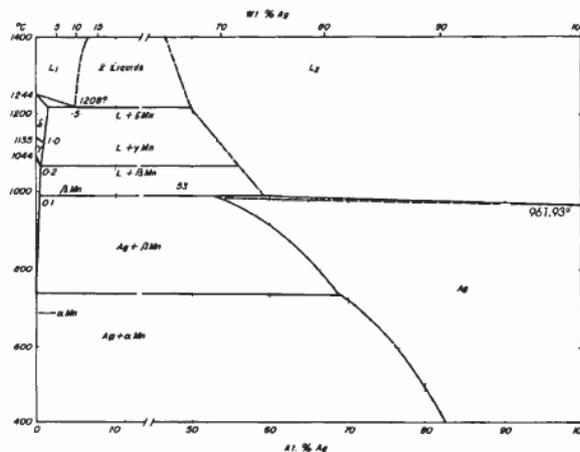


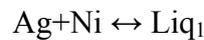
Figure IV.14 : Diagramme de phases du système Ag-Mn [131]

IV.6.4. Le système Ag-Ni

IV.6.4.1. Le nickel

Elément chimique métallique blanc argenté de symbole Ni et de numéro atomique 28. C'est un élément de transition, et un métal résistant, malléable et ductile et facilement polissable. Il est magnétique en dessous de 345 °C. Le nickel a une densité de 8.9 et sa masse atomique est égale à 58.69 [125].

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Ag-Ni (figure IV.15) présente deux réactions eutectiques dont la première se produit à 960 °C suivant la réaction :



La deuxième est et la monotectique figurant à 1435 °C dont le schéma est le suivant :

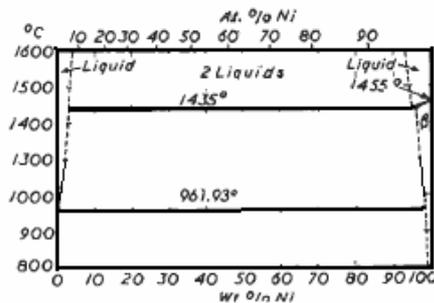
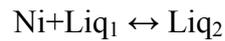


Figure IV.15 : Diagramme de phases du système Ag-Ni [131]

IV.6.5. Le système Ag-Rh

IV.6.5.1 Le Rhodium

Elément métallique blanc de symbole Rh, de numéro atomique 48. Il appartient à la famille des éléments de transition du tableau périodique. Sa densité vaut 12.4 et sa masse atomique est égale à 102.906 [125].

Le diagramme d'équilibre du système Ag-Rh est représenté sur la figure IV.16. Ce diagramme présente deux réactions du type eutectique. La première se produit à ~962 °C suivant la réaction : $\text{Ag} + \text{Rh} \leftrightarrow \text{Liq}_1$

La deuxième est une réaction monotectique figurant à la température 1900 °C décrite par la réaction invariante suivante : $Rh+Liq_1 \leftrightarrow Liq_2$

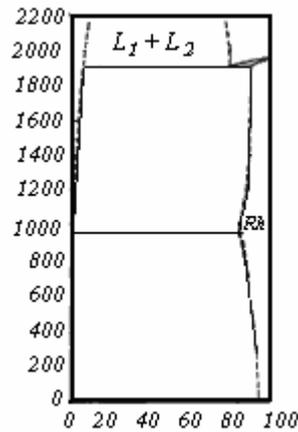


Figure IV.16 : Diagramme de phases du système Ag-Rh [131]

IV.6.6. Le système Ag-Ru

IV.6.6.1. Le ruthénium

Elément métallique gris blanc, de symbole Ru et numéro atomique 44. Le ruthénium appartient au groupe VIIIb (colonne 8) des éléments de transition et situé dans cinquième période du tableau périodique. Il a une densité de 12.37, sa masse atomique est égale à 101.07 [125].

Le diagramme de phases du système Ag-Ru (figure IV.17) présente deux réactions invariantes, l'une est eutectique à 920 °C et la deuxième est une réaction monotectique figurant vers ~970 °C.

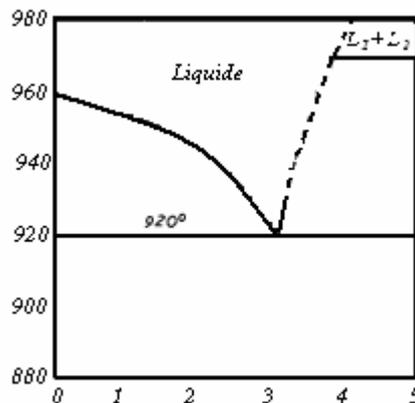


Figure IV.17 : Diagramme de phases du système Ag-Ru [131]

IV.6.7. Système Ag-Te

Le diagramme de phases Ag-Te (figure IV.18) présente deux composés intermédiaires l'un est à décomposition péritectique à $T = 425\text{ °C}$, c'est le composé Ag_3Te_2 et l'autre est à fusion congruente à $T = 959\text{ °C}$ et possède une petit domaine de solutions solides avec deux formes allotropiques ($\alpha - \text{Ag}_2\text{Te}$) et ($\beta - \text{Ag}_2\text{Te}$).

Une réaction monotectique qui se produit dans le côté riche en argent à 875 °C est décrite par la réaction suivante :

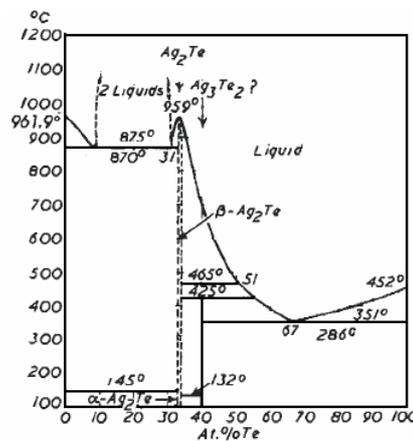
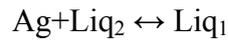


Figure IV.18 : Diagramme d'équilibre entre phases Ag-Te [131]

IV.7. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité

Les propriétés physiques de l'argent et ses éléments d'alliages sont données dans l'annexe C. Les propriétés favorisant l'immiscibilité à l'état liquide sont regroupées dans le tableau IV.3.

	Ag	Co	Fe	Mn	Ni	Rh	Ru	Te	Tl
d	10.5	8.9	7.86	7.2	8.9	12.4	12.37	6.24	11.85
V_i	0.107	0.129	0.142	-	0.128	0.092	0.172	0.172	0.089
ΔV_m	3.70	5.8	3.55	1.7	5.4	-	-	4.9	2.17

Tableau IV.3: Propriétés engendrant une démixtion dans les alliages Ag-M

Les mêmes conclusions et remarques tirées précédemment sont faites dans le cas des alliages Ag-M.

IV.8. Les alliages de bismuth Bi-M (M =Al, Co, Ga,, Mn, Zn)

IV.8.1. Le système Al-Bi

Ce système a été étudié précédemment (alliages d'aluminium).

IV.8.2. Le système Bi-Co

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Bi-Co (figure IV.19) présente deux transformations invariantes de type eutectique. La réaction monotectique a lieu à 1245 °C selon : $\text{Liq}_1 + \text{Co} \leftrightarrow \text{Liq}_2$

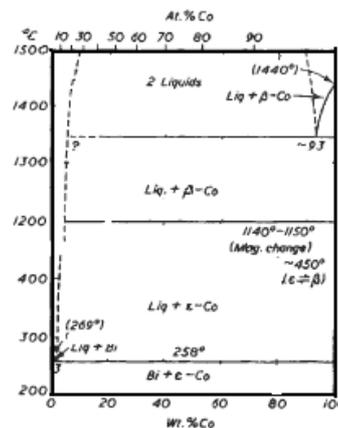


Figure IV.19 : Diagramme de phases du système Bi-Co [131]

IV.8.3. Le système Bi-Ga

IV.8.3.1. Le gallium

Elément métallique de symbole Ga et de numéro atomique 31. Parmi tous les éléments, c'est lui qui reste à l'état liquide dans le plus large domaine de température. Il appartient au groupe 13 (ou IIa) de la classification périodique. Le gallium est un solide blanc bleuâtre, à l'état liquide, il est argenté. En effet il peut rester liquide jusqu'à près de 2000°C. Comme l'eau, il se dilaté lors de sa solidification (il est proche chimiquement de l'aluminium). Il a une densité de 5.9 et sa masse atomique est égale à 69.72 [125].

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-Ga (figure IV.20) ne présente que deux réactions invariantes de type eutectique, l'une se produit vers $\sim 29.49^\circ\text{C}$, la deuxième vers 222°C ; c'est la réaction monotectique.

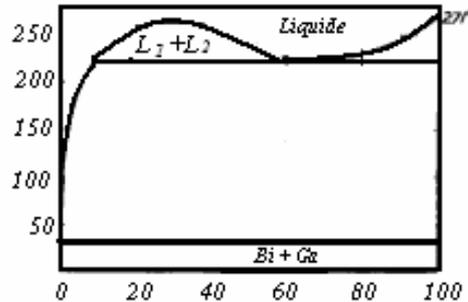


Figure IV.20 : Le diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-Ga [131]

IV.8.4. Le système Bi-Mn

IV.8.4.1. Le manganèse

Élément chimique métallique, cassant, blanc argenté, de symbole Mn et de numéro atomique 25. C'est un élément de transition, chimiquement analogue au fer, sa densité est de 7.2 et sa masse atomique égale à 54.938.

Le diagramme d'équilibre entre phase du système Bi-Mn présente huit transformations invariantes et deux composés intermétalliques. La transformation monotectique se produit à 1235°C .

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-Mn est donné par la figure IV.21 ci-après.

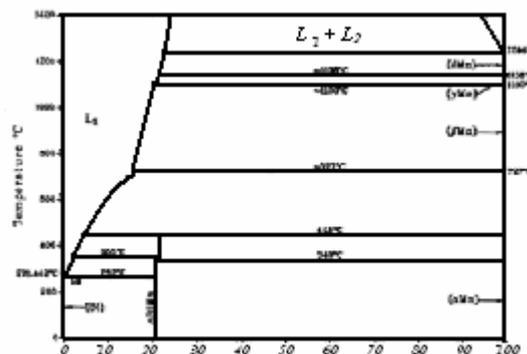


Figure IV.21 : Diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-Mn [131]

IV.8.5. Le système Bi-Zn

IV.8.5.1. Le zinc

Élément métallique bleuâtre, de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est un élément de transition. Sa masse atomique est de 65.38, il a une densité égale 7.17 [125].

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-Zn est illustré par la figure IV.22.

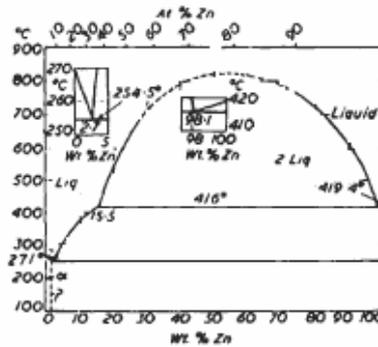
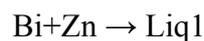
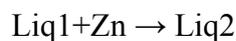


Figure IV.22 : Diagramme de phases du système Bi-Zn [131]

Il présente deux transformations invariantes de type eutectique, le première est une réaction eutectique qui se produit à la température 254.5°C schématisée par :



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



IV.9. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité

Les propriétés physiques du bismuth et ces éléments d'alliages favorisant la formation d'un gap de miscibilité à l'état liquide sont données dans l'annexe D. Les propriétés physiques du bismuth et ses éléments d'alliages sont regroupées dans le tableau IV.4.

	Bi	Al	Co	Ga	Mn	Zn
<i>d</i>	9.8	2.7	8.64	5.9	7.2	7.17
<i>V_l</i>	0.0993	0.4223	0.1294	0.1645	-	0.15205
ΔV_m	-3.35	6.5	5.8	-3.2	1.7	4.7

Tableau IV.4: Propriétés engendrant une démixtion dans les alliages Bi-M

Le bismuth possède une densité élevée et l'un des rares éléments possédant un volume massique à l'état liquide inférieur à celui du solide.

IV.10. Les alliages du plomb Pb-M (M=Al, Co, Cr, Cu, Ga, Ni, Zn)

La présentation de l'élément chimique Pb a été abordée précédemment.

IV.10.1. Le système Al-Pb

Ce système a été déjà abordé dans l'étude des systèmes d'aluminium.

IV.10.2. Le système Co-Pb

Dans le diagramme de phases binaire Co-Pb (figure IV.23), la réaction monotectique se produit à la température 1438 °C et le maximum n'est pas défini.

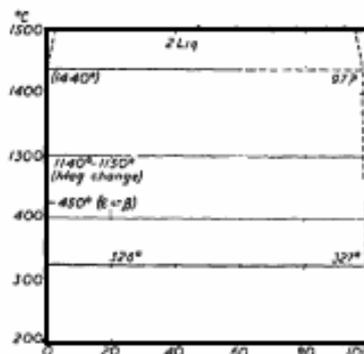


Figure IV.23 : Diagramme de phases du système Co-Pb [131]

IV.10.3. Le système Cr-Pb

IV.3.1. Le chrome

Elément métallique gris de symbole Cr, qui peut avoir un aspect très brillant, son numéro atomique est 24.

Il appartient à la famille des éléments de transition du tableau périodique. Sa masse atomique est de 51.996 et à une densité égale à 7.2 [125].

Ce diagramme d'équilibre n'est pas vraiment déterminé (figure IV.24) mais nous remarquons l'existence d'une lacune de démixtion à l'état liquide.

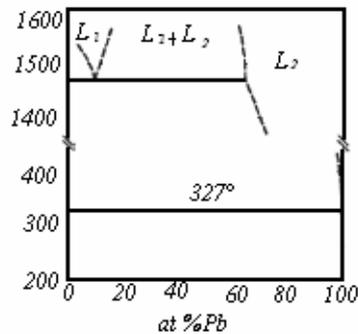


Figure IV.24 : Diagramme de phases du système Cr-Pb [131]

IV.10.4. Le système Cu-Pb

Le système binaire Cu-Pb est étudié précédemment parmi les alliages de cuivre.

IV.10.5. Le système Ga-Pb

La réaction monotectique se produit à 313°C et le maximum à 606°C . La figure IV.25 est la représentation de ce diagramme d'équilibre.

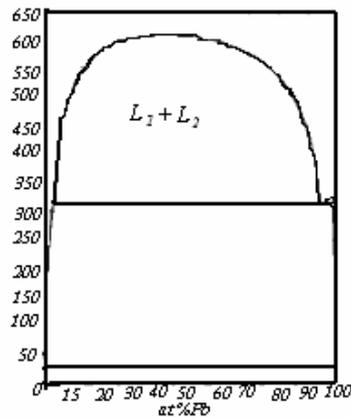


Figure IV.25 : Diagramme de phases du système Ga-Pb [131]

IV.10.6. Le système Ni-Pb

Le diagramme de phase dans ce cas présente plusieurs réactions invariantes et la réaction monotectique a lieu vers 1340°C. La figure IV.26 illustre le diagramme d'équilibre entre phases du système Ni-Pb.

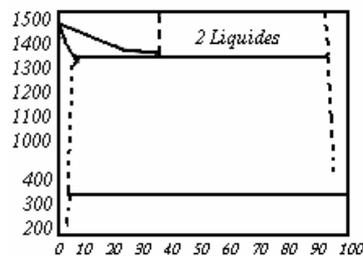


Figure IV.26 : Diagramme de phases du système Ni-Pb [131]

IV.10.7. Le système Pb-Zn

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Pb-Zn, présente deux transformations invariantes de type eutectique, la première est une réaction eutectique et la deuxième est la réaction monotectique qui se produit à la température 417.8°C.

La figure IV.27 présente le diagramme d'équilibre entre phases du système Pb-Zn.

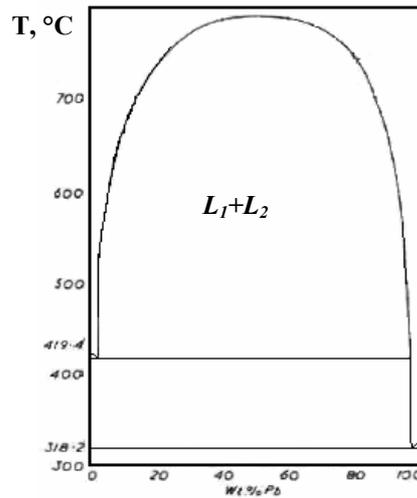


Figure IV.27 : Diagramme de phases du système Pb-Zn [131]

IV.11. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité

Les propriétés physiques du plomb et ses éléments d'alliages sont reportés dans l'annexe E. Les propriétés favorisant la démixtion figurent dans le tableau IV.5.

	Pb	Al	Co	Cr	Cu	Ga	Ni	Zn
d	11.34	2.7	8.64	7.2	8.9	5.9	8.9	7.17
V_l	0.0938	0.4223	0.1294	-	0.1260	0.1645	0.1284	0.15205
ΔV_m	3.5	6.5	5.8	-	4.2	-3.2	5.4	4.7

Tableau IV.5: Propriétés favorisant la démixtion des alliages Pb-M

Le plomb est parmi les plus lourds des éléments métalliques d'où, souvent l'emploi de l'expression "lourd comme du plomb". Son volume massique à l'état liquide est beaucoup plus bas que les autres éléments.

IV.12. Les alliages du chrome Cr-M (M = Gd, Nd, Pb, Pt, Sn)

IV.12.1. Le système Cr-Gd

IV.12.1.1. Le gadolinium

Élément métallique blanc argenté de symbole Gd et de numéro atomique 64. Le gadolinium est situé dans la sixième période du tableau périodique. Il a une densité de 7.9 et sa masse atomique égale à 157.25.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Cr-Gd présente deux transformations invariantes, l'une est une réaction eutectique qui se produit vers 1170°C et la deuxième est une réaction monotectique figurant à la température 1860°C.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Cr-Gd est représenté sur la figure IV.28.

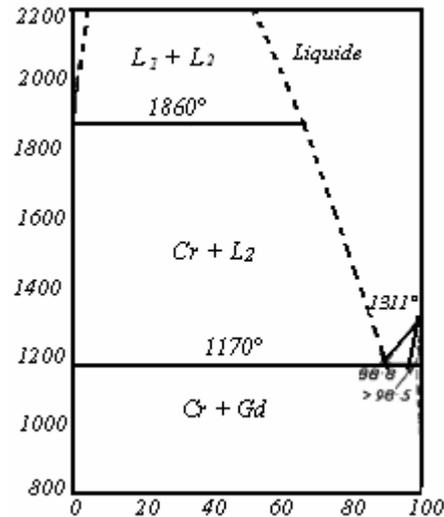


Figure IV.28 : Diagramme de phases du système Cr-Gd [131]

V.12.2. Le système Cr-Nd

IV.12.2.1 Le néodyme

Elément solide blanc, de symbole Nd, de numéro atomique 60. A une densité de 7,01 sa masse atomique est de 144,24.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Cr-Nd présente trois réactions invariantes. La première est une réaction eutectoïde qui se produit entre le chrome et les deux variétés allotropique du niobium qui se produit à la température 835°C.

La deuxième est une réaction eutectique qui aura lieu à 965°C. La troisième est la réaction monotectique figurant à la température 1810°C.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Cr-Nd est représenté sur la figure IV.29.

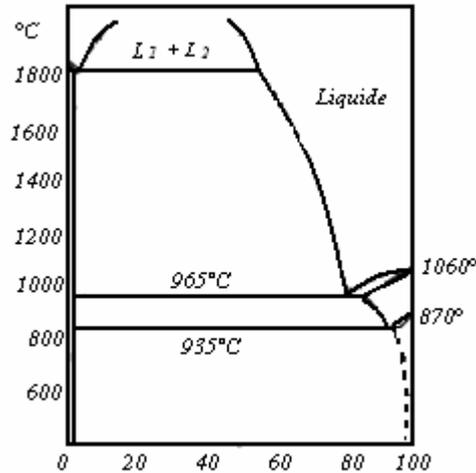


Figure IV.29 : Diagramme de phases du système Cr-Nd [131]

IV.12.3. Le système Cr-Pb

Ce diagramme d'équilibre n'est pas vraiment déterminé, nous remarquons la présence d'une réaction eutectique qui se produit à la température 327°C.

Les réactions qui auront lieu dans l'intervalle de température comprise entre 400°C et 1400°C sont mal déterminées, mais la réaction monotectique est claire et se produit vers 1480°C.

Le diagramme d'équilibre entre phases de ce système binaire est représenté figure IV.30.

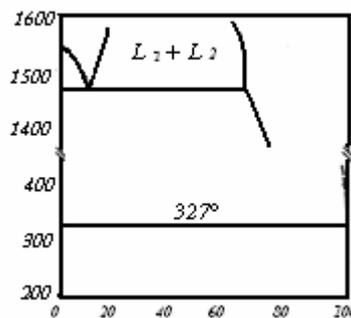


Figure IV.30 : Diagramme de phases du système Cr-Pb [131]

IV.12.4. Le système Cr-Pt

IV.12.4.1. Le platine

Élément métallique grisâtre, chimiquement inerte, relativement rare et plus précieux que l'or, de symbole Pt et de numéro atomique 78. Le platine appartient au

groupe VIIIb (colonne 10) des éléments de transition et est situé dans la sixième période du tableau périodique. Le platine a une densité très élevée est d'environ 21,1 et sa masse atomique est de 195,08 [125].

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Cr-Pt présente quatre transformations invariantes. La première est une réaction eutectoïde qui se produit à 790°C. La deuxième est une réaction eutectique qui aura lieu à 1500°C. La troisième est aussi une réaction eutectique figure à 1530°C.

Ce système présente une réaction de type péritectique, c'est la réaction synthectique qui est une réaction très rare ayant lieu à la température 1580°C.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Cr-Pt est représenté sur la figure IV.31.

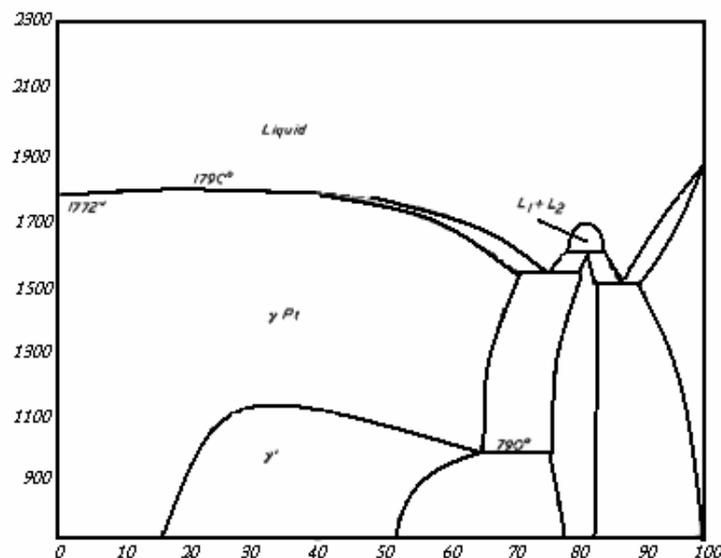


Figure IV.31 : Diagramme de phases du système Cr-Pt [131]

IV.12.5. Le système Cr-Sn

IV.12.5.1. L'étain

Élément métallique de symbole Sn, du groupe 14 (ou IVa) de la classification périodique et de numéro atomique 50. L'étain existe sous deux formes cristallines principales : l'étain gris, c'est la variété α et l'étain blanc ou la variété β . A température ambiante, c'est un métal blanc argenté (forme β), mou, peu ductile, mais très malléable. Il a une densité de 7,28. Sa masse atomique est égale à 118,69 [125].

Ce diagramme d'équilibre (figure IV.32) entre phase présente deux transformations invariantes l'une est une eutectique qui se figure à 230°C et la deuxième est une réaction monovariante qui se produit à 1420°C.

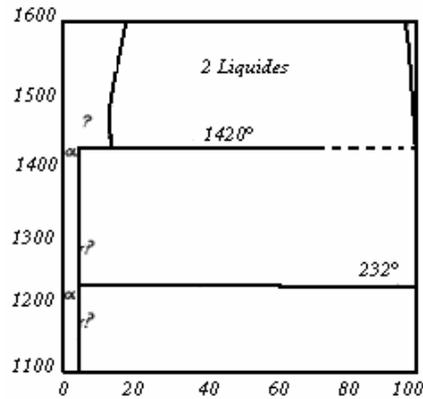


Figure IV.32 : Diagramme de phases du système Cr-Sn [131]

IV.13. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité

Les propriétés physiques du chrome et ses éléments d'alliages sont présentés dans l'annexe F, et celles favorisant la démixtion sont regroupées dans le tableau IV.6.

	Cr	Gd	Nd	Pb	Pt	Sn
<i>d</i>	7.2	7.9	7.01	11.34	21.1	7.28
<i>V_l</i>	-	-	0.14952	0.09376	0.05289	0.14315
ΔV_m	-	-	-	3.5	-	2.3

Tableau IV.6: Propriétés favorisant la démixtion des alliages Cr-M

Nous n'avons pas pu recueillir suffisamment d'informations concernant le chrome, mais vu ses nombreuses applications nous avons jugé très utile de présenter les systèmes formant une démixtion avec lui.

IV.14. Les alliages d'indium In-M (M = Al, Co, Fe)

IV.14.1. Le système Al-In

Ce système a été étudié parmi les alliages de l'aluminium.

IV.14.2. Le système In-Co

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Co-In présente quatre transformations invariantes et deux composés intermétalliques CoIn_2 et CoIn_3 faisant tous les deux des décompositions péritectiques.

La réaction monotectique se produit à 1285°C . Le diagramme de phases est représenté sur la figure IV.33.

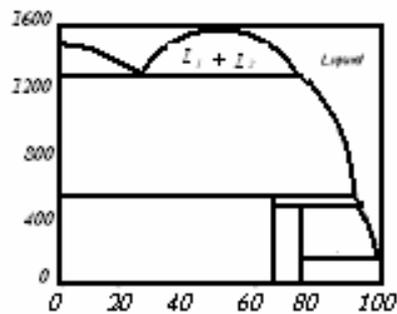


Figure IV.33 : Diagramme de phases du système Co-In [131]

IV.14.3. Le système Fe-In

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Fe-In présente quatre réactions invariantes des deux types eutectique et péritectique. La réaction monotectique figure à 1470°C . La figure IV.34 illustre ce diagramme de phases.

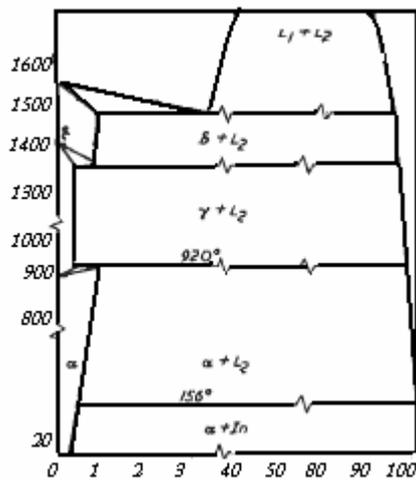


Figure IV.34 : Diagramme de phases du système Fe-In [131]

IV.15. Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité

Les propriétés physiques de l'indium et ses éléments d'alliages sont données dans l'annexe E. Les propriétés communes de ses alliages sont regroupées dans le tableau IV.7.

	In	Al	Co	Fe
<i>D</i>	7.31	2.7	8.64	7.86
<i>V_l</i>	0.1427	0.4223	0.1294	0.1424
<i>ΔV_m</i>	2.67	6.5	5.8	3.55

Tableau IV.7 : Propriétés favorisant la démixtion des alliages In-M

Dans ce cas de figure, la variation du volume massique de l'indium est nettement inférieure par rapport à celle des éléments s'associant avec lui.

IV.16. Démixtion dans les systèmes ternaires

Dans le chapitre II, nous avons abordé les différentes figures possibles dans lesquelles la démixtion liquide-liquide peut se présenter dans un système ternaire.

Cette partie a été réservée à l'étude des systèmes ternaires trouvés dans la bibliographie et présentant une lacune de miscibilité. Il suffit qu'il y ait un seul binaire limitrophe présentant une démixtion que le même phénomène se prolonge dans le ternaire. Mais, ce qui est rare est l'apparition d'un domaine biphasé (deux liquides non miscibles) bien que ce dernier ne figure pas dans les binaires limitrophes.

Pour montrer la complexité de l'étude des systèmes ternaires présentant une démixtion liquide-liquide, nous avons tracé quelques coupes isothermes pour certains cas afin de montrer comment évolue une nappe de démixtion à l'intérieur d'un système à trois éléments.

IV.16.1. Cas d'un système ternaire où un binaire limitrophe présente une lacune de miscibilité

IV.16.1.1. Le système Bi-Sb-Zn

IV.16.1.2. L'antimoine

Élément semi-métallique de symbole Sb, blanc argenté, cassant, de numéro atomique 51. L'élément appartient au groupe 15 (ou V A) du tableau périodique.

En général, l'antimoine a les propriétés d'un métal, mais montre parfois les propriétés d'un élément non métallique. Il existe sous plusieurs formes physiques distinctes. La plus commune est l'apparence métallique.

Sa masse atomique est de 121,75 et à une densité de 6,7. On le trouve parfois sous forme libre et couramment associé avec l'argent, l'arsenic ou le bismuth. Il cristallise dans le système hexagonal, mais ses cristaux sont rares. Il a une dureté de 3.

L'antimoine liquide a l'extraordinaire propriété de se dilater lorsqu'il est refroidi et qu'il se solidifie (l'eau est l'un des quelques autres composés qui ont cette propriété). Les propriétés d'antimoine sont données dans l'annexe H consacrée aux systèmes ternaires.

Le bismuth et le zinc ont été présentés dans l'étude des systèmes binaires.

Le diagramme de phases en projection sur le plan de composition du système ternaire Bi-Sb-Zn ainsi que ses binaires limitrophes sont présentés par la figure IV.35.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Sb-Bi présente une solution solide continue.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Sb-Zn est très complexe dans lequel se manifestent trois composés intermédiaires et plusieurs réactions invariantes.

Le système binaire Bi-Zn a été présenté dans la partie consacrée aux alliages formant une lacune de démixtion avec le bismuth.

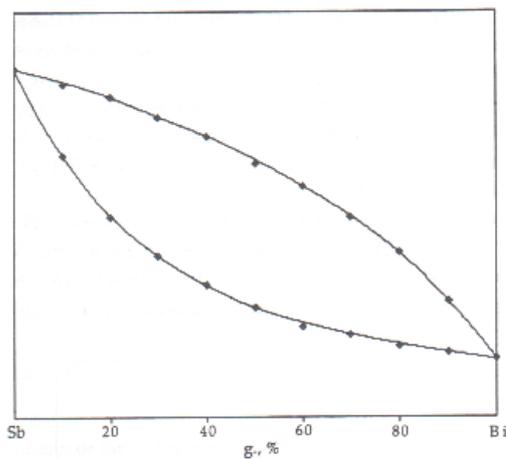
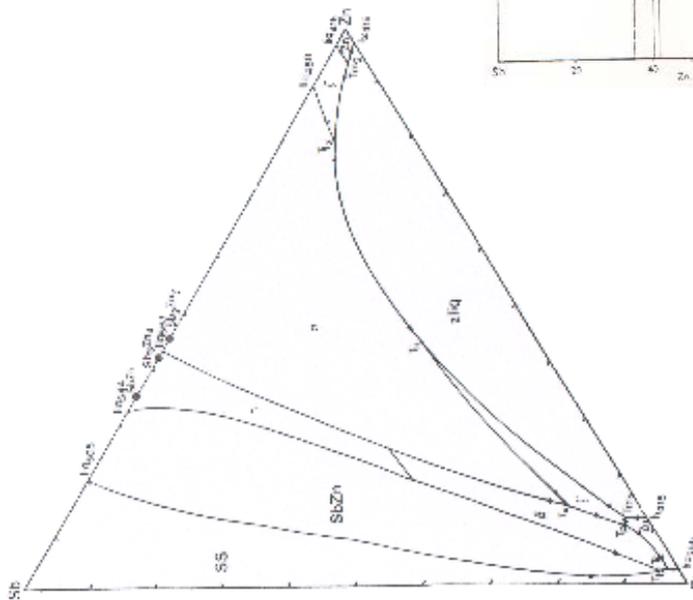
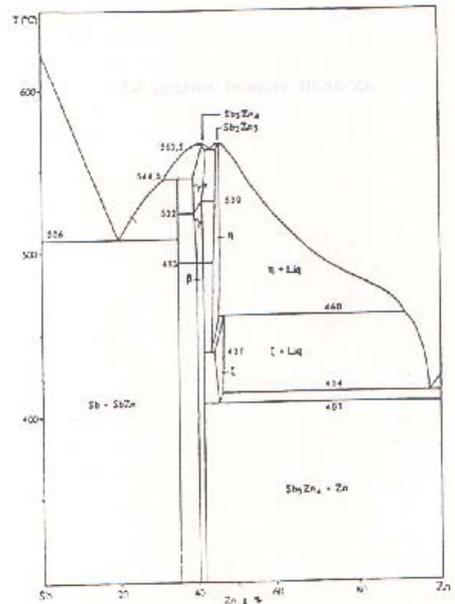
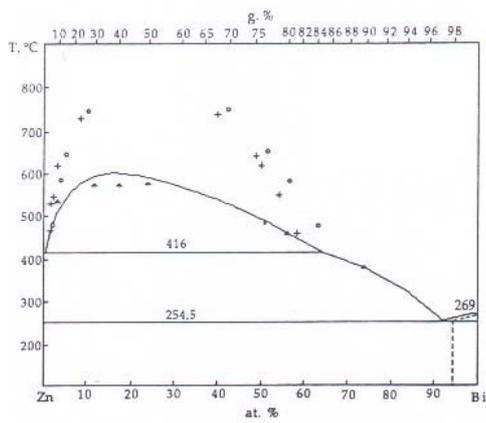


Figure IV.35: Diagramme de phases du ternaire Bi-Sb-Zn.
Binaires limitrophes [73]

Le tableau IV.8 regroupe les mêmes propriétés que nous avons retenues au cours de l'étude des systèmes binaires.

	d	V_l	ΔV_m
Bi	9.8	0.0993	-3.35
Sb	6,7	0.1547	0.8
Zn	7.17	0.1521	4.7

Tableau IV.8: Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité dans le système ternaire Bi-Sb-Zn

La densité du bismuth est beaucoup plus importante que celle du zinc de même que l'écart dans V_l et ΔV_m est très marquée.

Nous avons tracé figure IV.36 une coupe isotherme à 500°C pour montrer la réduction du domaine de la lacune de miscibilité dans le système ternaire.

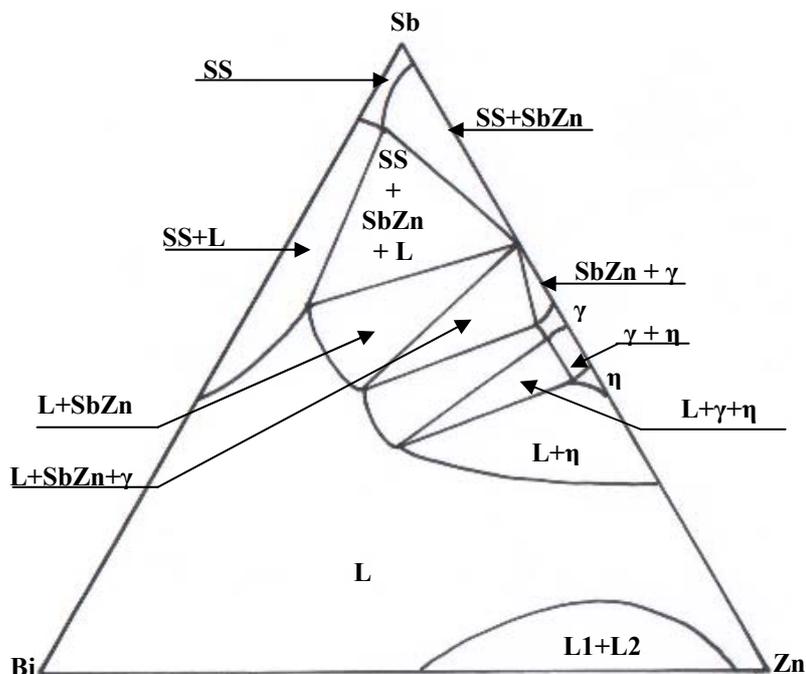


Figure IV.36: Coupe isotherme du système ternaire Bi-Sb-Zn à T= 500°C

IV.17. Le système ternaire Li-Mg- Gd

Le diagramme ternaire en projection est représenté sur la figure IV.37 avec les systèmes binaires limitrophes.

IV.17.1. Le système Li-Mg

IV.17.1.1. Le lithium

Élément métallique blanc argenté, de symbole Li et de numéro atomique 3, le plus léger de tous les métaux. Le lithium appartient au groupe Ia (colonne 1) et situé dans la seconde période du tableau périodique. Sa densité est très faible de 0.53 et sa masse atomique est égale à 6.941.

IV.17.1.2. Magnésium

Élément chimique métallique blanc de symbole Mg et de numéro atomique 12. Le magnésium appartient au groupe IIa (colonne 2) et est situé dans la troisième période du tableau périodique. Le magnésium a une densité de 1.74, sa masse atomique est égale à 24.305.

Le diagramme d'équilibre entre phases du système Li-Mg présente une réaction péritectique et le lithium présente un large domaine de solubilité qui s'étale de 0 jusqu'à 65 at % du Mg. Le manganèse présente aussi un domaine étendu de solution solide avec une limite de solubilité égale à 18 at % du Li.

IV.17.2. Le système Gd-Li

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Gd-Li présente deux réactions invariantes du type eutectique l'une et une réaction eutectique figurant à 180 °C, et la deuxième est la monotectique qui a lieu à la température 902°C.

IV.17.3. Le système Gd-Mg

Ce système, en le comparant avec les deux précédents, est plus compliqué et c'est à cause du grand nombre de composés intermétallique figurant dans ce diagramme. Dans ce dernier, quatre décompositions péritectiques se manifestent en plus d'une réaction eutectique et une eutectoïde.

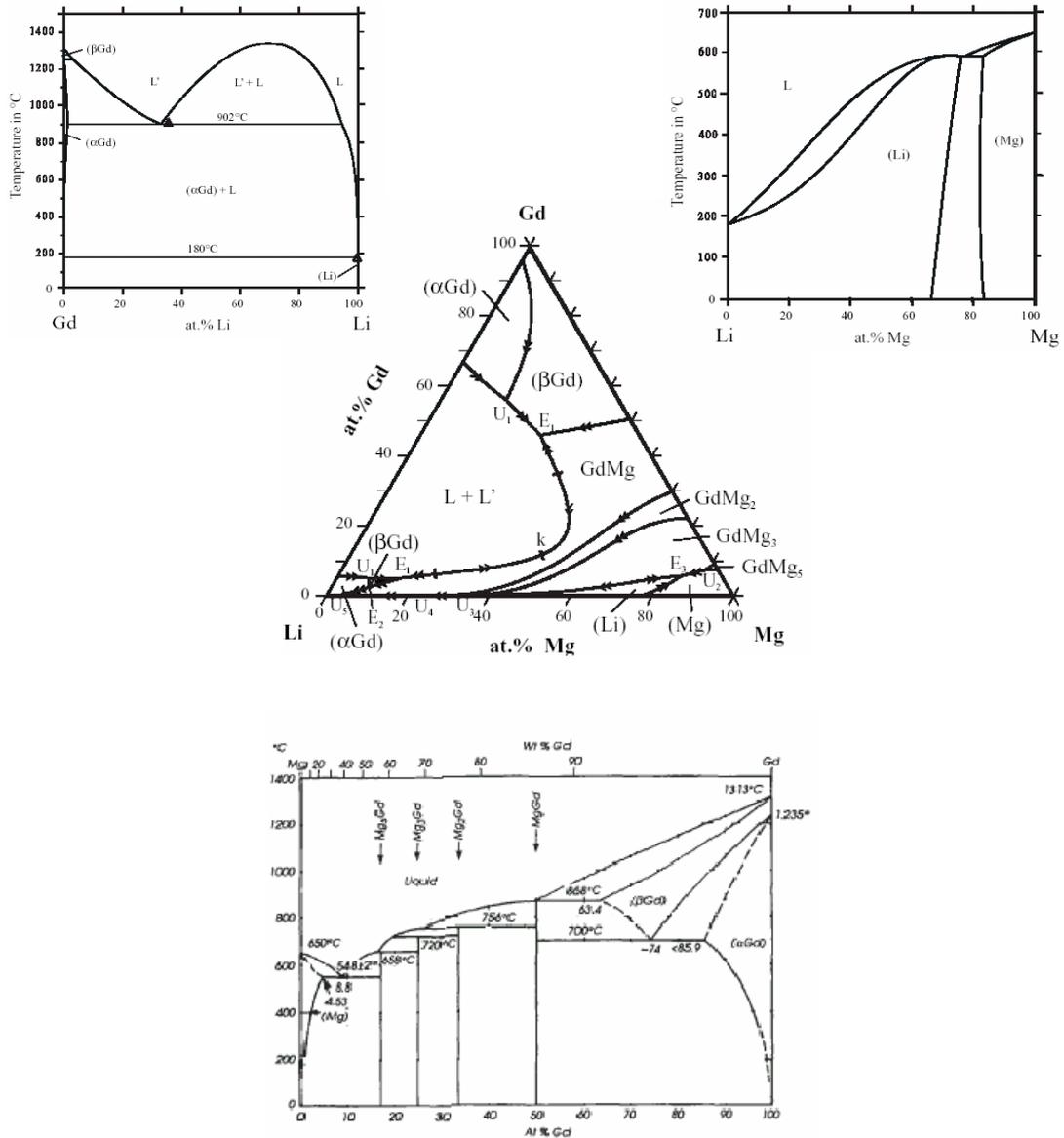


Figure IV.37 : Le système ternaire Li-Mg-Gd.

Binaires limitrophes [122,131]

Les différentes propriétés physiques des éléments formant ce système ternaire sont regroupées dans l'annexe I. On retrouve celles qui favorisent la formation d'une démixtion dans le tableau IV.9.

	d	V_l	ΔV_m
Gd	5.9	-	-
Mg	1.74	0.6289	4.12
Li	0.53	1.968	1.65

Tableau IV.9 : Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité dans le système ternaire Li-Mg-Gd

D'après ce tableau nous remarquons que le gadolinium possède la densité la plus élevée dans c'est l'élément responsable de la démixtion.

Nous avons représenté trois coupes isothermes pour ce système aux températures 1350, 1200 et 900 °C.

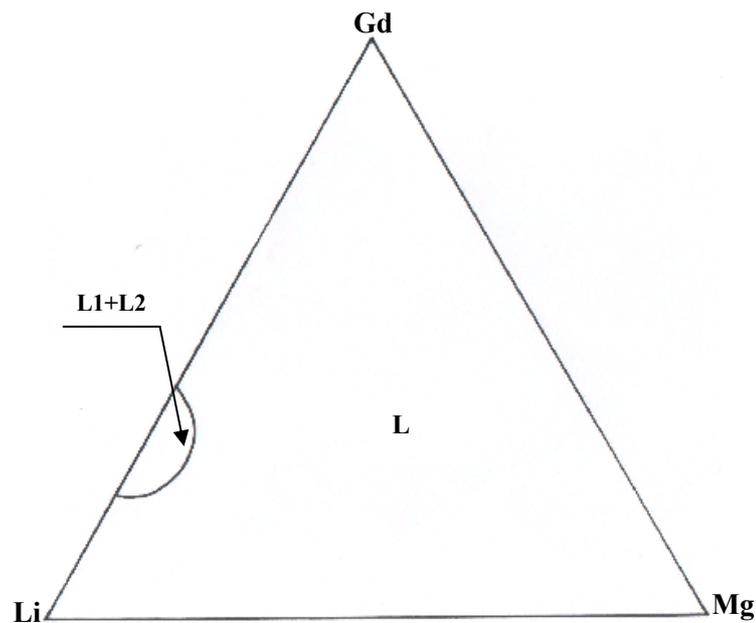


Figure IV.38 : Coupe isotherme du système Gd-Mg-Li à T=1350°C

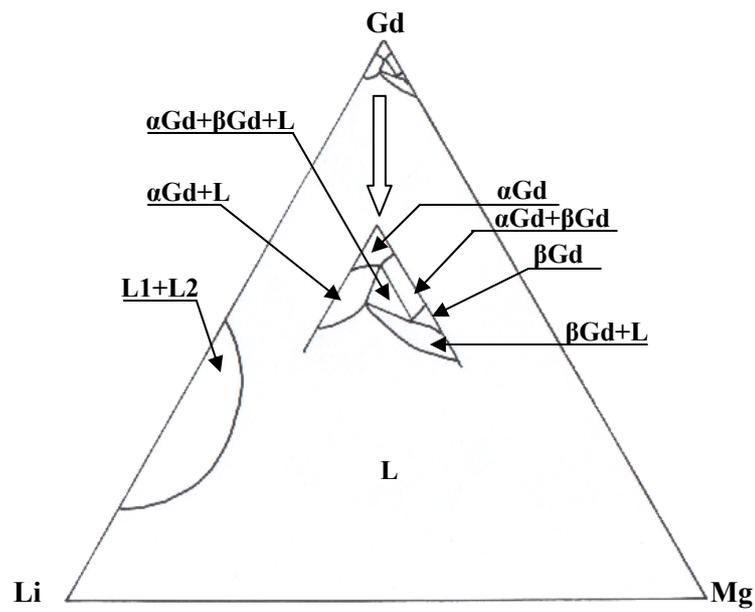


Figure IV.39 : Section isotherme du système Li-Mg-Gd à T= 1200°C

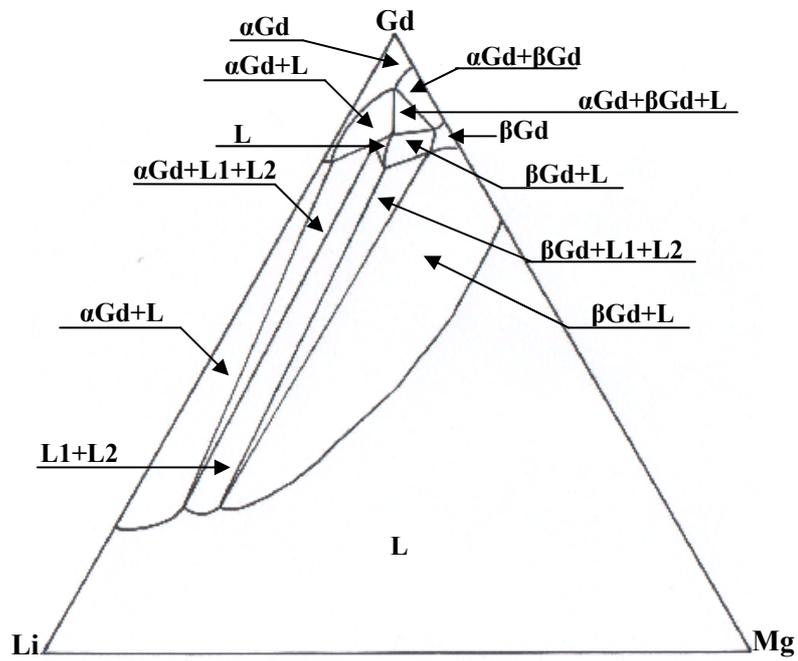


Figure IV.40 : Coupe isotherme du système Li-Mg-Gd à T= 900°C

IV.18. Le système ternaire Ag-In-Te

Ce diagramme (figure IV.41) représente le même cas précédent bien qu'il soit plus compliqué. En plus de la lacune de miscibilité, des composés intermédiaires dans les binaire et dans le ternaire aboutissent à la formation des quasi-binaires.

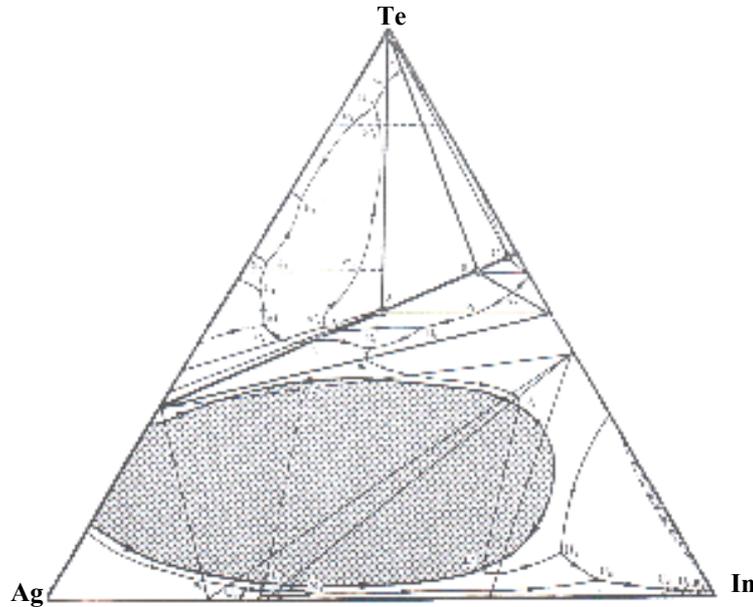


Figure IV.41: Diagramme de phases du ternaire Ag-Te-In [123]

Les propriétés favorisant la démixtion ont déjà été abordées au cours de l'étude de l'argent et ses alliages.

IV.19. Cas d'un système ternaire où deux binaires limitrophes présentent une lacune de miscibilité

IV.19.1. Deux gaps de miscibilités indépendants

C'est le cas du système ternaire Cu-Ni-Pb dans lequel les deux binaires Cu-Pb et Ni-Pb forment chacun une courbe de démixtion qui se prolonge dans le ternaire. Les deux lacunes ternaires présentent chacune leur domaine d'existence.

Le diagramme de phases du système ternaire Cu-Ni-Pb ainsi que ses binaires limitrophes sont présentés dans la figure IV.42 [125].

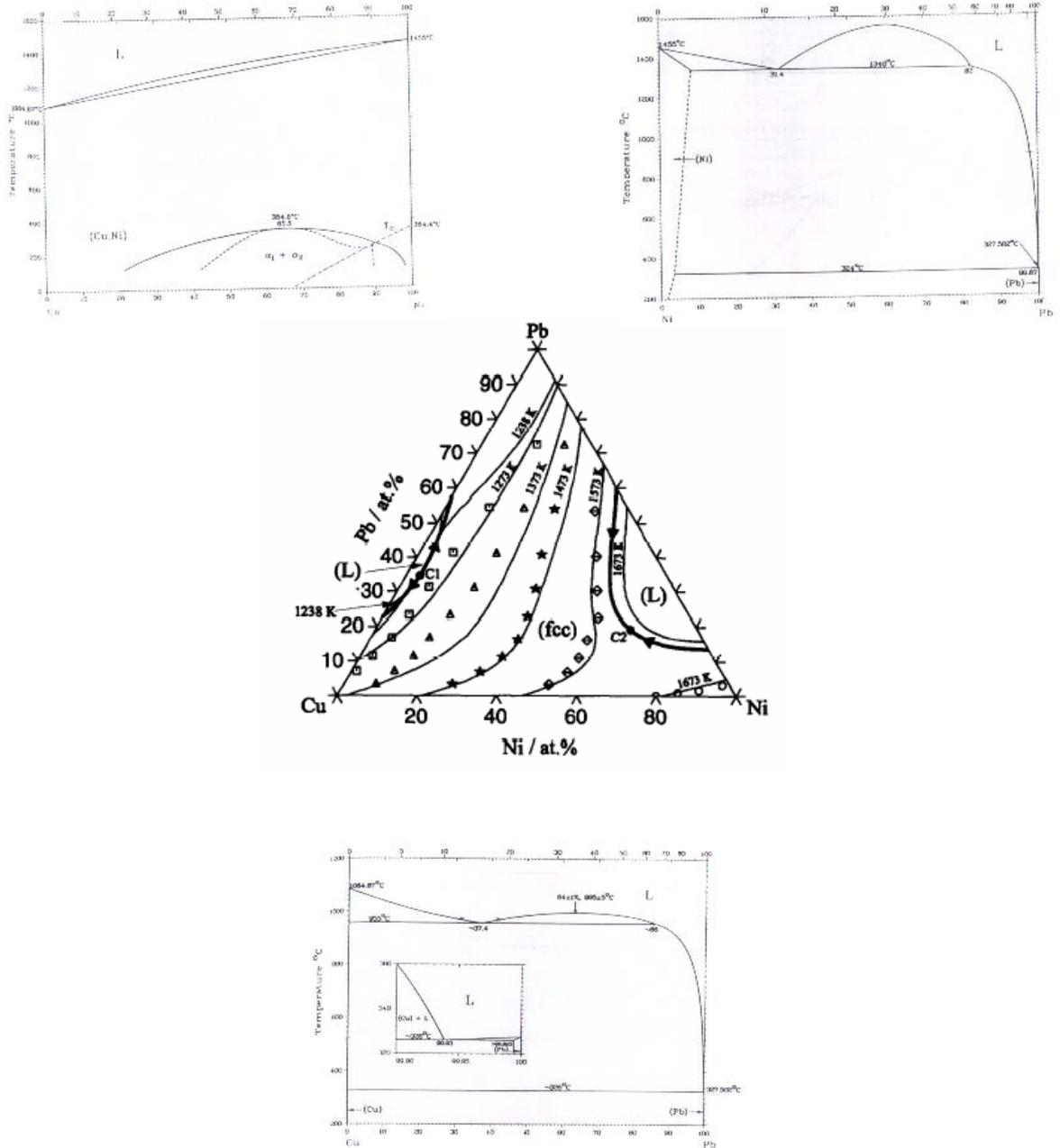


Figure IV.42: Diagramme de phases du ternaire Cu-Ni-Pb.
Binaires limitrophes

Les constituants de ce système ternaire sont étudiés dans les différentes annexes des alliages binaires, le cuivre par exemple est l'objet de la première catégorie d'étude (annexe A), le nickel a été étudié dans les alliages d'argent (annexe C), enfin le plomb est l'élément principal étudié dans annexe E.

En revenant aux annexes citées ci-dessus, nous avons regroupé les propriétés communes aux cuivre et nickel dans le tableau IV.10.

	D	V_l	ΔV_m
Cu	8.9	0.1260	4.2
Ni	8.9	0.1284	4.5
Pb	11.34	0.09376	3.9

Tableau IV.10: Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité dans le système ternaire Cu-Ni-Pb

D'après ce tableau, nous remarquons que le plomb possède la densité la plus élevée donc c'est l'élément responsable de la démixtion, les propriétés physiques communes entre ces deux éléments d'alliages (le cuivre et le nickel) sont :

- Les deux éléments sont des éléments de transition, ayant la même densité qui prend la valeur 8.9.
- Les volumes massiques à l'état liquide sont presque les mêmes et valent à peu près $0.127 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.
- La variation relative à la fusion des volumes massiques est aussi du même ordre de 4.35.

Nous avons tracé quelques coupes isothermes relatives au système Cu-Ni-Pb pour montrer l'évolution de ce gap de miscibilité dans le ternaire. Les températures sélectionnées sont 1400 et 960 °C (figures IV.43 et IV.44).

L'isotherme 1400 °C est simple, elle montre le domaine biphasé L1+L2 (côté Pb-Ni) avec un dôme bien marqué. On note un petit domaine de solutions solide de Ni et tout le reste de l'isotherme est liquide.

L'isotherme 960 °C présente beaucoup de régions solide et les deux liquides cette fois-ci se situent dans le côté Pb-Cu.

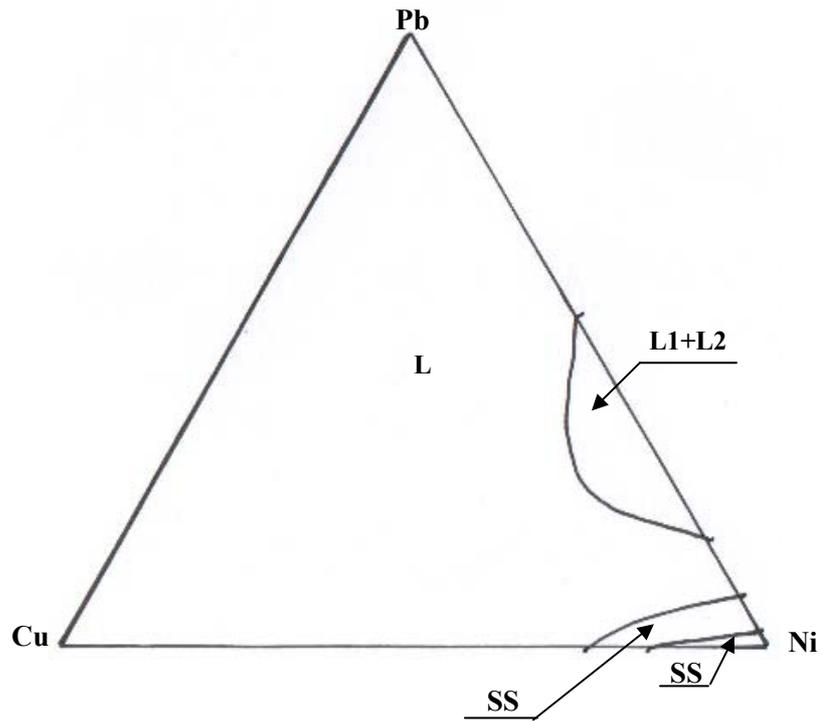


Figure IV.43: Coupe isotherme du système ternaire Cu-Ni-Pb à $T = 1400^{\circ}\text{C}$

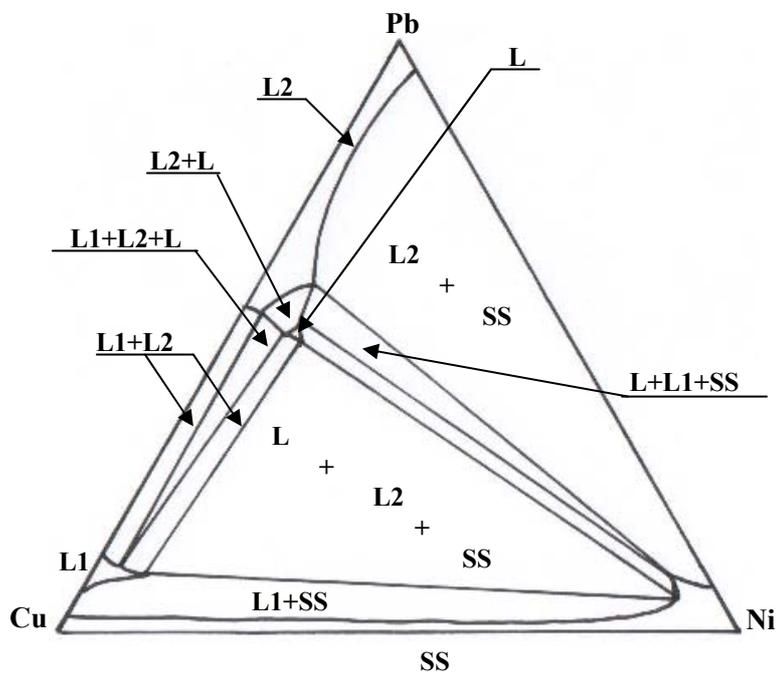


Figure IV.44: Coupe isotherme du système ternaire Cu-Ni-Pb à $T = 960^{\circ}\text{C}$

IV.19.2. Rencontre de deux lacunes de miscibilité

Nous avons rencontré au cours de notre recherche bibliographique ce type de diagramme où deux binaires limitrophes présentant une démixtion conduit à la formation d'un large domaine biphasé (deux liquides) qui traverse le ternaire de part en part. Il s'agit du système Cd-Ga-Pb [18] présenté figure IV.45 avec ses binaires limitrophes.

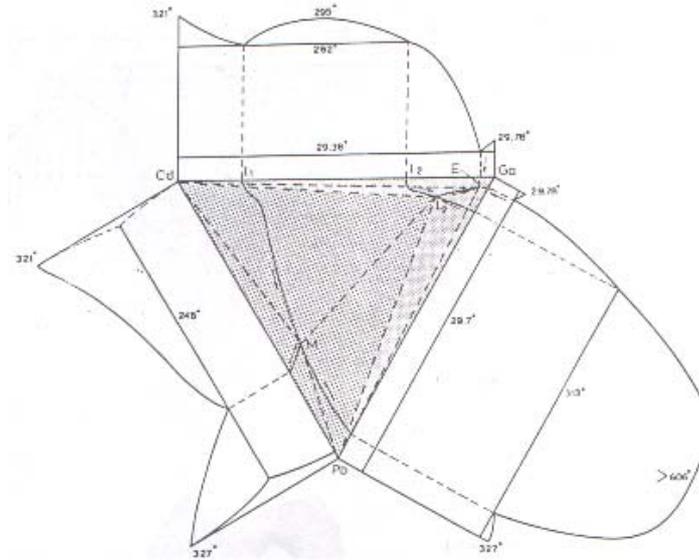


Figure IV.45: Diagramme de phases ternaire Cd-Ga-Pb.
Rencontre de deux lacunes de miscibilité [18]

IV.19.2.1. Le système binaire Cd-Ga

Le diagramme d'équilibre entre phase du système binaire Cd-Ga (figure IV.46) présente deux réactions invariantes de type eutectique. La réaction monotectique se produit à 282 °C et le maximum du dôme de démixtion est fixé vers 295 °C [131].

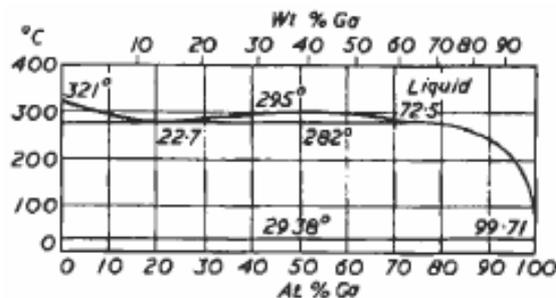


Figure IV.46: Diagramme d'équilibre entre phase du système Cd-Ga [131]

IV.19.2.2. Le système Pb-Ga

Ce diagramme est déjà étudié dans les alliages favorisant l'apparition d'une lacune de miscibilité à l'état liquide avec le plomb.

IV.19.2.3. Le système Cd-Pb

Ce diagramme d'équilibre entre phases est très simple par rapport aux autres systèmes binaires étudiés.

Il ne présente qu'une seule réaction invariante eutectique qui a lieu à la température 248 °C. Le diagramme de phases de ce système est donné par la figure IV.47.

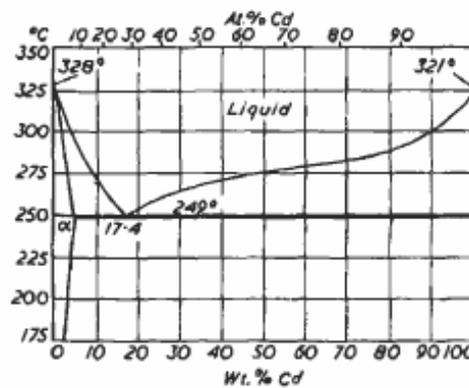


Figure IV.47: Le diagramme d'équilibre du système Cd-Pb

Les propriétés des trois éléments constituant ce système ternaire sont étudiés auparavant dans les différents alliages binaires. Les propriétés physiques du cadmium sont regroupées dans l'annexe B (l'aluminium et ses alliages). Les propriétés physiques du gallium sont étudiées dans l'annexe D (le bismuth et ses alliages). Enfin, les propriétés physiques du plomb sont le sujet de l'annexe E.

	d	V_l	ΔV_m
Cd	8.64	0.1254	4.46
Ga	5.9	0.1645	-3.2
Pb	11.34	0.09376	3.9

Tableau IV.11: Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité dans le système ternaire Cd-Ga-Pb

D'après ce tableau nous remarquons que le plomb possède la densité la plus élevée donc c'est l'élément responsable de la démixtion.

VI.20. Lacune de démixtion ternaire

Au cours de notre étude nous avons pu constater que la démixtion pouvait apparaître dans le système ternaire sans figurer dans les binaires limitrophes. Il s'agit d'un cas très rare qui peut lui seul faire l'objet d'une étude pour définir sous quelles conditions un tel phénomène se manifesterait.

Seuls deux systèmes ternaires présentant cette particularité ont été trouvés dans la bibliographie. Ce sont les systèmes Mg-Al-Sb et Al-Mg-Sc.

IV.20.1. Le système ternaire Mg-Al-Sb

Le diagramme de phases du système ternaire ainsi que les diagrammes binaires limitrophes sont présentés figure IV.48.

IV.20.1.1. Le système binaire Al-Mg

Le système binaire Al-Mg présente plusieurs réactions invariantes et trois composés intermédiaires dont un seul composé intermédiaire à fusion congruente.

IV.20.1.2. Le système binaire Al-Sb

Ce diagramme d'équilibre entre phases présente aussi un seul composé intermédiaire à fusion congruente en plus de deux réactions invariantes eutectiques.

IV.20.1.3. Le système binaire Sb-Mg

Ce système présente deux invariants eutectiques et un composé intermédiaire à fusion congruente se manifestant sous deux formes allotropiques.

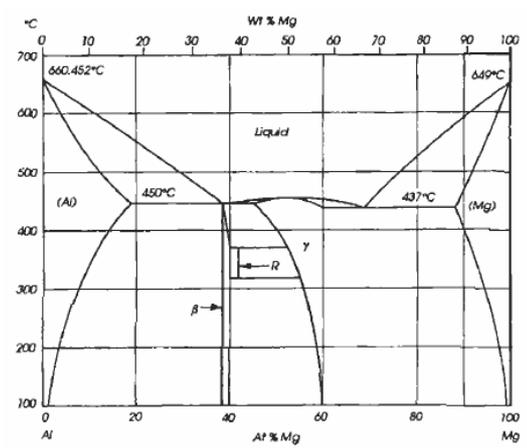
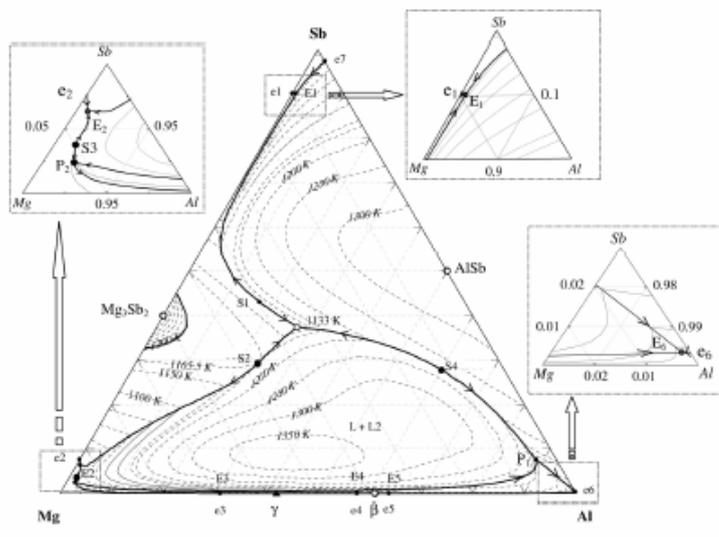
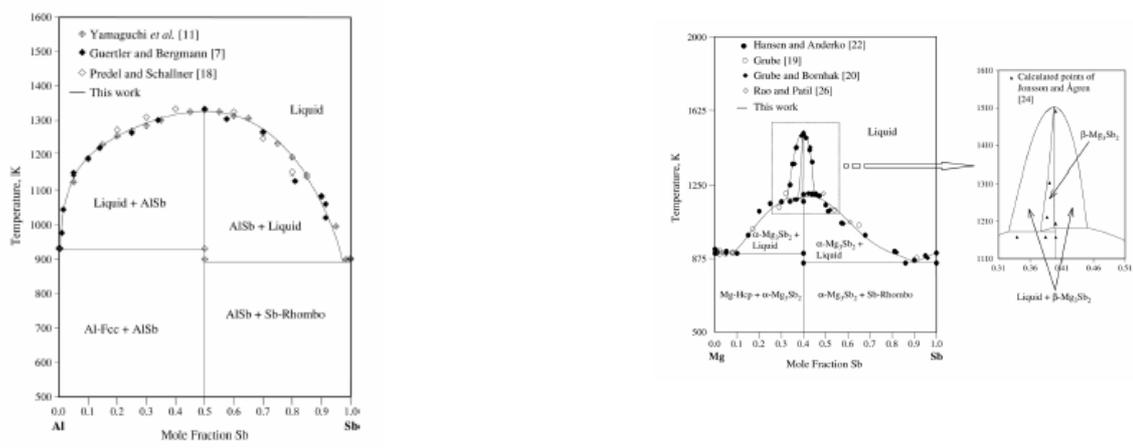


Figure IV.48: Diagramme de phases ternaire Mg-Al-Sb et diagramme binaires correspondants [125,131]

Les propriétés des trois éléments constituant ce système ternaire sont étudiés auparavant dans les différents alliages binaires.

Les propriétés physiques du magnésium sont regroupées dans l'annexe I (le système ternaire Gd-Mg-Li). Les propriétés physiques de l'aluminium sont étudiées dans l'annexe B (l'aluminium et ses alliages). Enfin, les propriétés physiques de l'antimoine sont le sujet de l'annexe H (l'alliage ternaire Bi-Sb-Zn). Dans le tableau IV.12, les mêmes propriétés sélectionnées pour les binaires et les ternaires précédents sont présentées.

	d	V_l	ΔV_m
Mg	1.74	0.6289	4.12
Al	2.7	0.42223	6.5
Sb	6,7	0.1547	0.8

Tableau IV.12: Propriétés physiques favorisant la formation d'une lacune de miscibilité dans le système ternaire Mg-Al-Sb

L'étude des propriétés des éléments constituant le ternaire Mg-Al-Sb n'ont pas permis de tirer des conclusions convaincantes concernant la formation d'une démixtion ternaire. Nous n'avons même pas envisagé ce cas lorsque nous avons commencé ce travail.

Il serait, à notre avis, trop hâtif de donner des conclusions ou des suggestions concernant ce type de systèmes. Il serait plus judicieux d'approfondir l'étude de ces systèmes en comparant les propriétés des trois éléments simultanément, une tâche non moins facile que l'étude que nous avons entreprise.

Nous avons tracé quelques coupes isothermes pour montrer l'évolution de cet gap de miscibilité dans le ternaire Mg-Al-Sb. L'évolution de la nappe de démixtion en fonction de la température est un cas rare dans les ternaires.

Les isothermes tracées correspondent aux températures 1027, 977, 927 et 877 °C et aux figures IV.49 à IV.52.

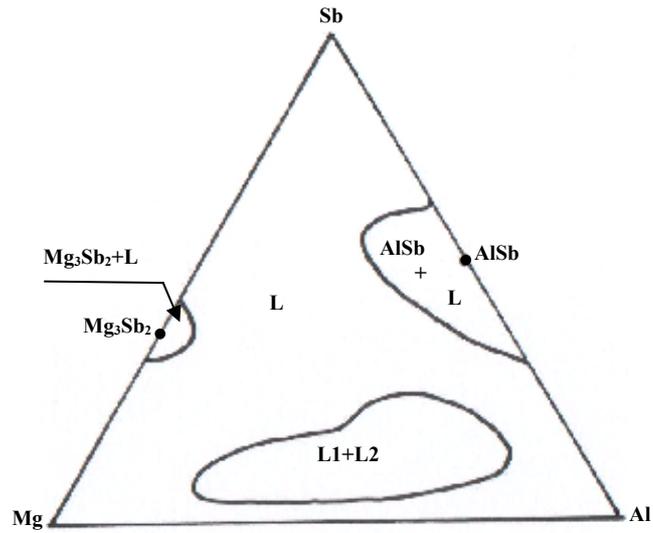


Figure IV.49: Coupe isotherme du système Mg-Al-Sb à T = 1027°C

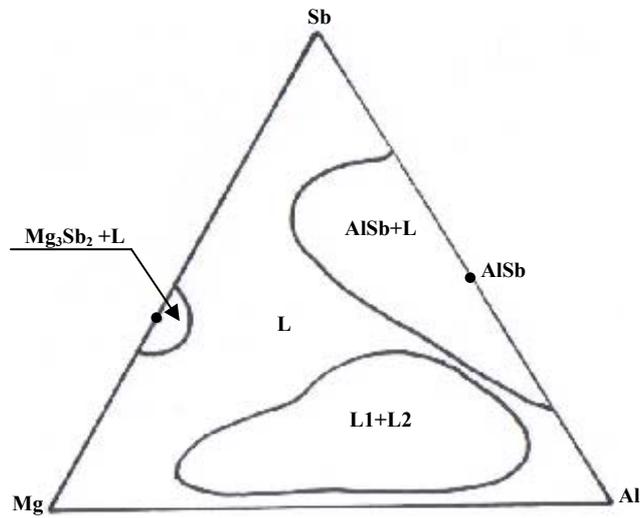


Figure IV.50 : Coupe isotherme du système ternaire Mg-Al-Sb à T = 977°C

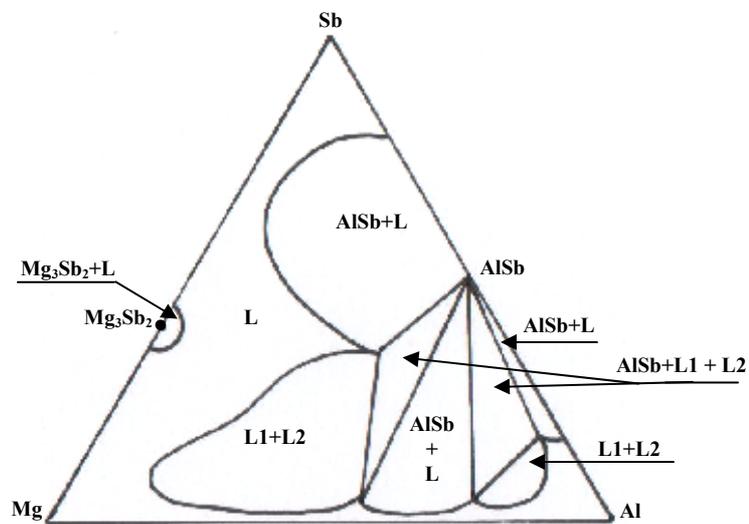


Figure IV.51 : Coupe isotherme du système ternaire Mg-Al-Sb à T = 927°C

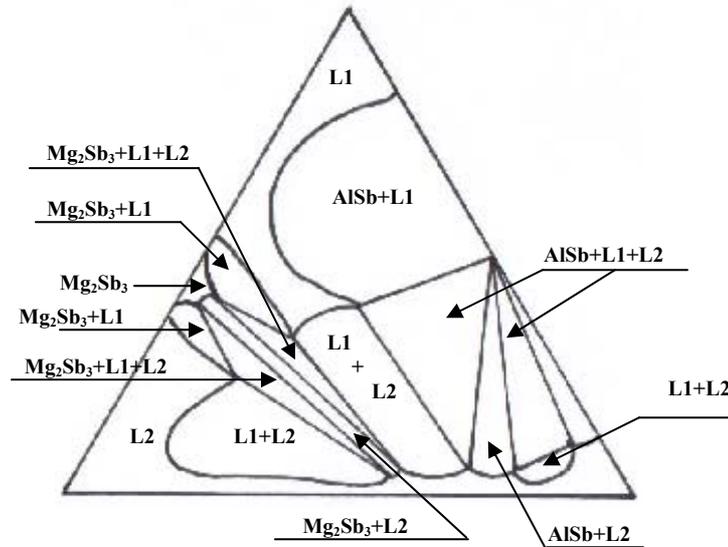


Figure IV.52 : Coupe isotherme du système Mg-Al-Sb à la température $T = 877^\circ\text{C}$

IV.20.2. Le système Al-Mg-Sc

Le diagramme d'équilibre du système ternaire Al-Mg-Sc (figure IV.53) présente une démixtion liquide-liquide dans le ternaire sans que cette dernière ne soit présente dans les binaires limitrophes. Il est présenté ici à titre d'exemple complémentaire au système précédent [125].

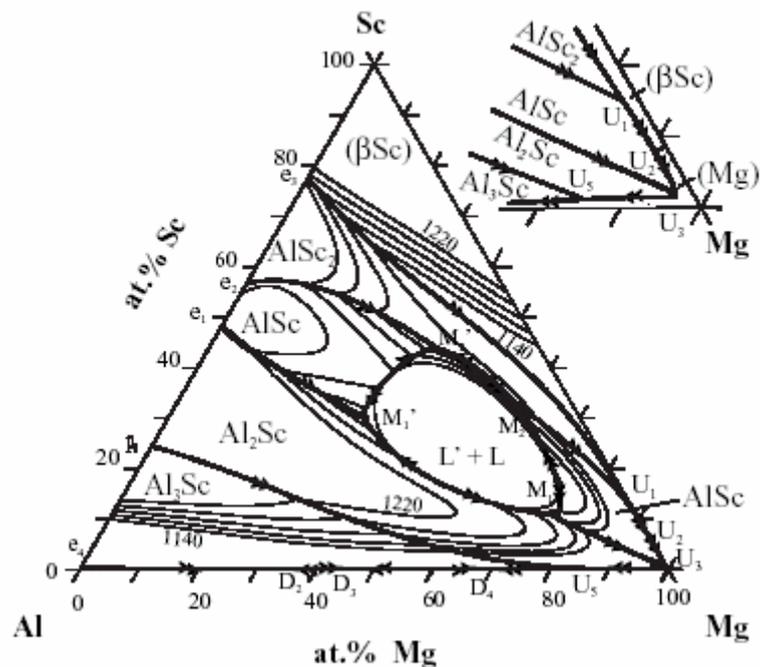


Figure IV.53 : Le système ternaire Al-Mg-Sc [125]

Chapitre V

Modélisation de la démixtion liquide-liquide dans les systèmes binaires

V.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de tracer la courbe de démixtion liquide-liquide dans un système binaire à partir d'un programme après l'obtention des fractions molaires correspondant aux maximums de la courbe d'enthalpie libre à différentes températures. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel MATLAB que nous décrivons ci-après brièvement.

MATLAB, dont le nom provient de Matrix Laboratory est un langage de calcul scientifique basé sur le type de variable matricielle. Outre ses grandes capacités de calcul numérique appliqué à différents domaines scientifiques, MATLAB intègre des fonctionnalités graphiques de grande qualité en deux et trois dimensions.

Depuis sa version 5, le MATLAB dispose de nouveaux types de données [123-126], les tableaux multidimensionnels, les structures, les cellules, les ensembles ainsi que la possibilité de programmation par objets. Il possède, en plus, tous les avantages d'un véritable langage de programmation mais sans les inconvénients de certains d'entre eux. En effet, contrairement au langage C⁺⁺, dans MATLAB on ne s'occupe pas de l'allocation mémoire.

L'utilisation de MATLAB peut se faire de façon interactive en exécutant des commandes directement après le prompt ou par scripts. Ces derniers peuvent être de simples programmes ou des fonctions avec des paramètres d'appel et de retour. Les fonctions sont très utiles dans la mesure où chaque utilisateur peut étendre les possibilités de MATLAB à son domaine d'application.

Notre programme est établi dans le langage MATLAB en utilisant la version 6.5 pour le réaliser.

V.2. Le modèle mathématique

L'enthalpie libre du mélange est reliée avec l'enthalpie ΔH et l'entropie ΔS du mélange comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (V.1)$$

L'entropie idéale d'un mélange est donnée par :

$$\Delta S^{id} = -R(x_A \log x_A + x_B \log x_B) \quad (V.2)$$

Où R est la constante des gaz.

L'enthalpie de mélange est donnée par :

$$\Delta H = \Delta H_0 x_A x_B \quad (V.3)$$

Où ΔH_0 est reliée à l'interaction interatomique.

Pour des valeurs positives de ΔH_0 , la courbe d'enthalpie libre de Gibbs prend la forme de la figure V.1, cette courbe présente deux minimums où la tangente commune a ces deux points x_{B1} et x_{B2} correspond à :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial x} \right|_{x_{B1}} = \left. \frac{\partial G}{\partial x} \right|_{x_{B2}} \quad (V.4)$$

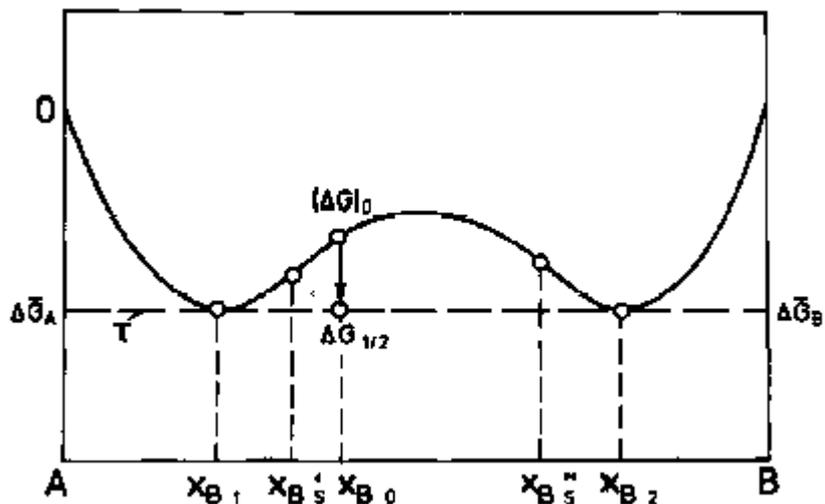


Figure V.1 : Conditions énergétiques des systèmes avec une miscibilité limitée

Le modèle d'une solution régulière a toujours été la seule approximation permettant la description du diagramme de phases des mélanges réels et leur thermodynamique. En général, l'enthalpie de mélange dépend d'une manière plus compliquée des fractions molaires est aussi au température, et c'est le même cas pour l'enthalpie du mélange. Leurs

déviations du comportement idéal est généralement décrite par des expressions qu'on appelle les quantités d'excès :

$$\Delta G^{ex} = \Delta G - \Delta G^{id} \quad (V.5)$$

$$\Delta S^{ex} = \Delta S - \Delta S^{id} \quad (V.6)$$

Où dans le cas idéal, l'enthalpie de mélange est nulle (ΔH_0) et l'enthalpie idéale du mélange est donnée par l'équation (V.2). Les quantités thermodynamiques sont exprimées en utilisant le modèle de Redlich-Kister par :

$$\Delta H = \sum_{l=0}^n A_l x_A x_B (x_A - x_B)^l \quad (V.7)$$

$$\Delta S^{ex} = - \sum_{l=0}^n B_l x_A x_B (x_A - x_B)^l \quad (V.8)$$

$$\Delta G^{ex} = \sum_{l=0}^n (A_l + B_l T) x_A x_B (x_A - x_B)^l \quad (V.9)$$

Les coefficients A_l et B_l sont des constantes à déterminer.

L'enthalpie libre de mélange est donc exprimée sous la forme suivante :

$$G(x, T) = RT[x_A \log x_A + x_B \log x_B] + x_A x_B \sum_{l=0}^n (A_l + B_l T)(x_A - x_B)^l \quad (V.10)$$

Si on pose $x_B = x$, alors $x_A = 1-x$ et $x_A - x_B = 1-2x$

alors, l'équation (V.10) devient :

$$G(x, T) = RT[x \log x - (1-x) \log(1-x) + x(1-x) \sum_{l=0}^n (A_l + B_l T)(1-2x)^l] \quad (V.11)$$

V.3. Mise en équation des données

Nous avons développé l'enthalpie libre du mélange jusqu'à un ordre n , ce qui nous a introduit $2(n+1)$ coefficients inconnus. Ces derniers peuvent être optimisés en traitant un système d'équations construit à partir de données expérimentales extraites du diagramme d'équilibre tracé expérimentalement.

V.4. Optimisation

Les points d'équilibre stable entre les deux phases liquides à une température T sont donnés par :

$$\frac{\partial G(x_1, T)}{\partial x_1} = \frac{G(x_1, T) - G(x_2, T)}{x_1 - x_2} \quad (\text{V.12})$$

$$\frac{\partial G(x_2, T)}{\partial x_2} = \frac{G(x_2, T) - G(x_1, T)}{x_2 - x_1} \quad (\text{V.13})$$

D'après les deux équations (V.12) et (V.13) on trouve :

$$\frac{\partial G(x_1, T)}{\partial x_1} = \frac{\partial G(x_2, T)}{\partial x_2} \quad (\text{V.14})$$

$$\frac{\partial G}{\partial x} = RT \log\left(\frac{x}{1-x}\right) + \sum_{l=0}^n (A_l + B_l)(1-2x)^{l+1} \left[1 + 2l \frac{x(1-x)}{(1-2x)^2} \right] \quad (\text{V.15})$$

D'après l'équation (V.14) nous retrouvons :

$$\begin{aligned} RT \log\left(\frac{x_1}{1-x_1}\right) + \sum_{l=0}^n (A_l + B_l)(1-2x_1)^{l+1} \left[1 + 2l \frac{x_1(1-x_1)}{(1-2x_1)^2} \right] = \\ RT \log\left(\frac{x_2}{1-x_2}\right) + \sum_{l=0}^n (A_l + B_l)(1-2x_2)^{l+1} \left[1 + 2l \frac{x_2(1-x_2)}{(1-2x_2)^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{V.16})$$

D'où :

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^n (A_l + B_l T) \left\{ (1-2x_1)^{l+1} \left[1 + 2l \frac{x_1(1-x_1)}{(1-2x_1)^2} \right] - (1-2x_2)^{l+1} \left[1 + 2l \frac{x_2(1-x_2)}{(1-2x_2)^2} \right] \right\} = \\ RT \left[\log\left(\frac{x_2}{1-x_2}\right) - \log\left(\frac{x_1}{1-x_1}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{V.17})$$

La considération de tous les points extraits du diagramme d'équilibre (x_1, x_2, T) et l'utilisation de l'équation (V.17), nous conduit à un système d'équations surdéterminé à $2(n+1)$ inconnus $(A_l \text{ et } B_l \text{ avec } l = 0, \dots, n)$. Ce type de système peut être écrit sous la forme :

$$Coef_1(x)U_1 + Coef_2(x)U_2 + \dots + Coef_n(x)U_n = Cste \quad (V.18)$$

Où :

U_l les inconnus à déterminer avec $l = 0, \dots, n$ (ordre de développement) avec :

$$U_l = A_l + B_l T \quad (V.19)$$

$Coef_j(x)$ Des coefficients connus avec $j = 0, \dots, m$ (nombre d'équilibre), tel que et pour $j=1$:

$$Coef_1(x) = \sum_{l=0}^m \left\{ (1-2x_1)^{l+1} \left[1 + 2l \frac{x_1(1-x_1)}{(1-2x_1)^2} \right] - (1-2x_2)^{l+1} \left[1 - 2l \frac{x_2(1-x_2)}{(1-2x_2)^2} \right] \right\} \quad (V.20)$$

Cst_j est une constante tel que :

$$Cst_j = \left[\log \frac{x_2(1-x_1)}{x_1(1-x_2)} \right] \quad (V.21)$$

Le système obtenu est linéaire et peut s'écrire sous une forme matricielle :

$$Cef U_i = Cst \quad V.22$$

D'où :

$$Cef U_i = \begin{bmatrix} Cef_1(x_1) & Cef_2(x_1) & \dots & Cef_n(x_1) \\ Cef_1(x_2) & Cef_2(x_2) & \dots & Cef_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Cef_1(x_m) & Cef_2(x_m) & \dots & Cef_n(x_m) \end{bmatrix} \quad (V.23)$$

$$U = \begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \\ \vdots \\ U_m \end{bmatrix}, \quad Cst = \begin{bmatrix} Cst_1 \\ Cst_2 \\ \vdots \\ Cst_m \end{bmatrix}$$

La résolution du système V.22 consiste, en premier lieu, à le rendre un système déterminé en utilisant la méthode des moindres carrée en se servant de la formule suivante :

$$CefU^t . CefU . U_i = CefU^t Cst \quad (V.24)$$

Où : $CefU^t$ est la matrice transposée de la matrice $CefU$.

La résolution du nouveau système linéaire (V.23), nous conduit à la détermination des coefficients A_l et B_l .

V.5. Détermination des points de la tangente commune

Les points d'équilibre stable entre deux phases à une température donnée T sont déterminés en considérant les équations d'équilibre :

$$\frac{\partial G^{L_1}(x^{L_1}, T)}{\partial x^{L_1}} = \frac{G^{L_1}(x^{L_1}, T) - G^{L_2}(x^{L_2}, T)}{x^{L_1} - x^{L_2}} \quad \wedge \quad \frac{\partial G^{L_1}(x^{L_1}, T)}{\partial x^{L_1}} = \frac{\partial G^{L_2}(x^{L_2}, T)}{\partial x^{L_2}} \quad (V.25)$$

$$\frac{\partial G^{L_2}(x^{L_2}, T)}{\partial x^{L_2}} = \frac{G^{L_2}(x^{L_2}, T) - G^{L_1}(x^{L_1}, T)}{x^{L_2} - x^{L_1}} \quad \wedge \quad \frac{\partial G^{L_1}(x^{L_1}, T)}{\partial x^{L_1}} = \frac{\partial G^{L_2}(x^{L_2}, T)}{\partial x^{L_2}}$$

Ce qui revient à résoudre l'une des équations suivante en utilisant la méthode de Newton Raphson :

$$\sum_{l=0}^n (A_l + B_l T) \left\{ (1 - 2x_1)^{l+1} \left[1 + 2l \frac{x_1(1-x_1)}{(1-2x_1)^2} \right] - (1 - 2x_2)^{l+1} \left[1 + 2l \frac{x_2(1-x_2)}{(1-2x_2)^2} \right] \right\} + RT \left[\log \left(\frac{x_1}{1-x_1} \right) - \log \left(\frac{x_2}{1-x_2} \right) \right] = 0 \quad (V.26)$$

$$(x_1 - x_2) \left\{ RT \log \left(\frac{x_1}{1-x_1} \right) + \sum_{l=0}^n (A_l + B_l T) (1 - 2x_1)^{l+1} \left[1 + 2l \frac{x_1(1-x_1)}{(1-2x_1)^2} \right] \right\} - \left\{ RT [x_1 \log x_1 + (1-x_1) \log(1-x_1)] + x_1(1-x_1) [(A_l + B_l T)(1-2x_1)^l] \right\} + \left\{ RT [x_2 \log x_2 + (1-x_2) \log(1-x_2)] + x_2(1-x_2) [(A_l + B_l T)(1-2x_1)^l] \right\} = 0$$

Où :

$$\begin{aligned}
 & (x_1 - x_2) \left\{ RT \log \left(\frac{x_2}{1-x_2} \right) + \sum_{l=0}^n (A_l + B_l T) (1-2x_2)^{l+1} \left[1 + 2l \frac{x_2(1-x_2)}{(1-2x_2)^2} \right] \right\} - \\
 & \left\{ RT [x_1 \log x_1 + (1-x_1) \log(1-x_1)] + x_1(1-x_1) [(A_l + B_l T)(1-2x_1)^l] \right\} + \\
 & \left\{ RT [x_2 \log x_2 + (1-x_2) \log(1-x_2)] + x_2(1-x_2) [(A_l + B_l T)(1-2x_1)^l] \right\} = 0
 \end{aligned}
 \tag{V.27}$$

Ces points x_1 et x_2 sont des solutions de l'équation V.26 pour des températures différentes et sont utilisés pour tracer la courbe de démixtion liquide-liquide.

V.4. Application du programme sur le système Zn-Pb

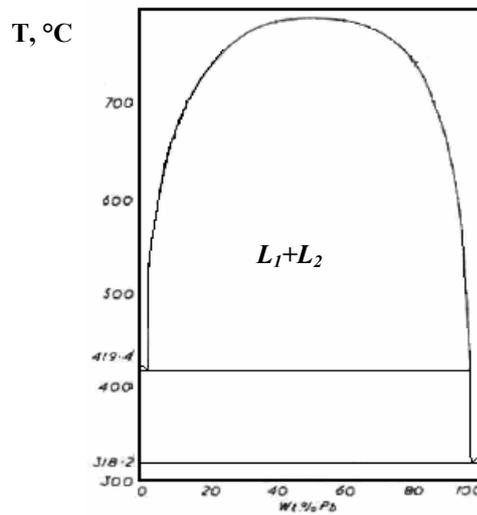


Figure V.2 : Le diagramme d'équilibre expérimental du système binaire Zn-Pb [127,128]

V.4.1. Résultats de l'optimisation

Le développement à l'ordre 1 en utilisant les 6 premières équations a permis de déterminer les coefficients A_l et B_l . Les résultats sont les suivants :

l	A_l	B_l
0	6374.4	10.4
1	1133.7	2.0

Les courbes d'enthalpie libre du mélange que nous avons réussi à tracer en utilisant ces coefficients d'optimisation dans notre programme à différentes températures sont données figures V.3 à V.10.

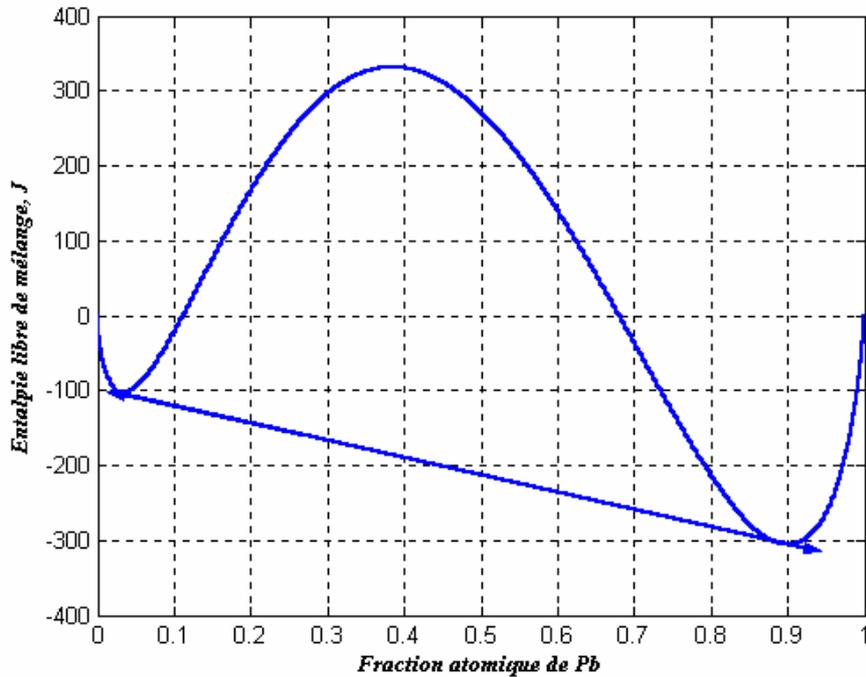


Figure V.3 : Courbe de l'enthalpie libre du mélange liquide Zn-Pb à $T=419.85^{\circ}\text{C}$

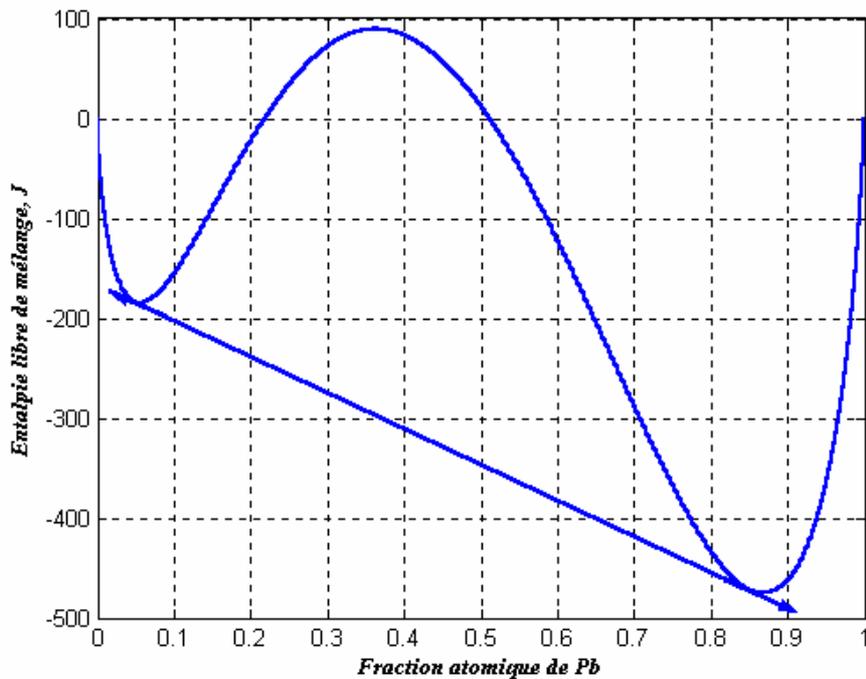


Figure V.4 : Courbe de l'enthalpie libre du mélange liquide Zn-Pb à $T=500^{\circ}\text{C}$

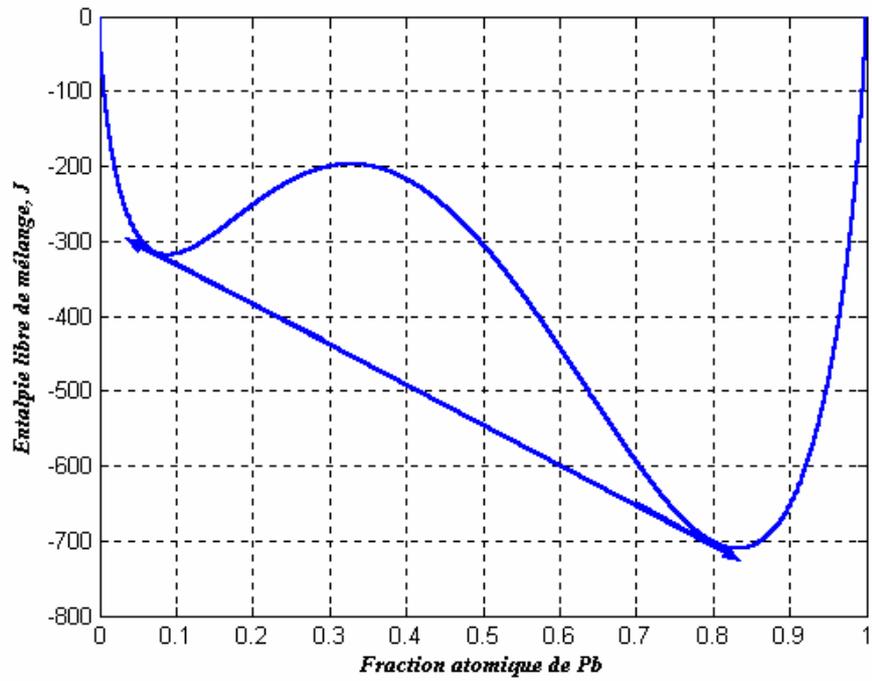


Figure V.5 : Courbe de l'enthalpie libre du mélange liquide Zn-Pb à T=600°C

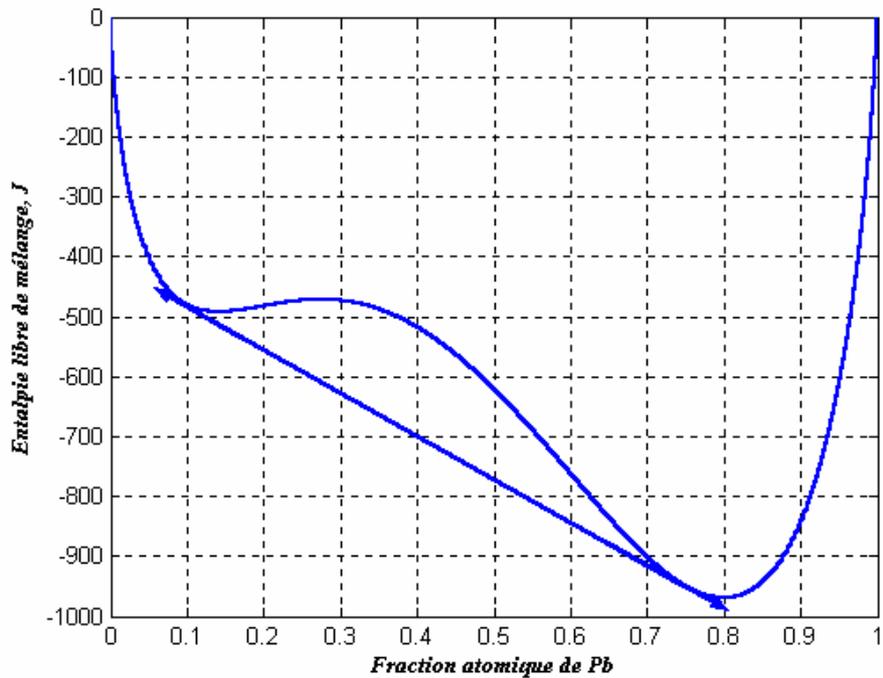


Figure V.6 : Courbe de l'enthalpie libre du mélange liquide Zn-Pb à T=700°C

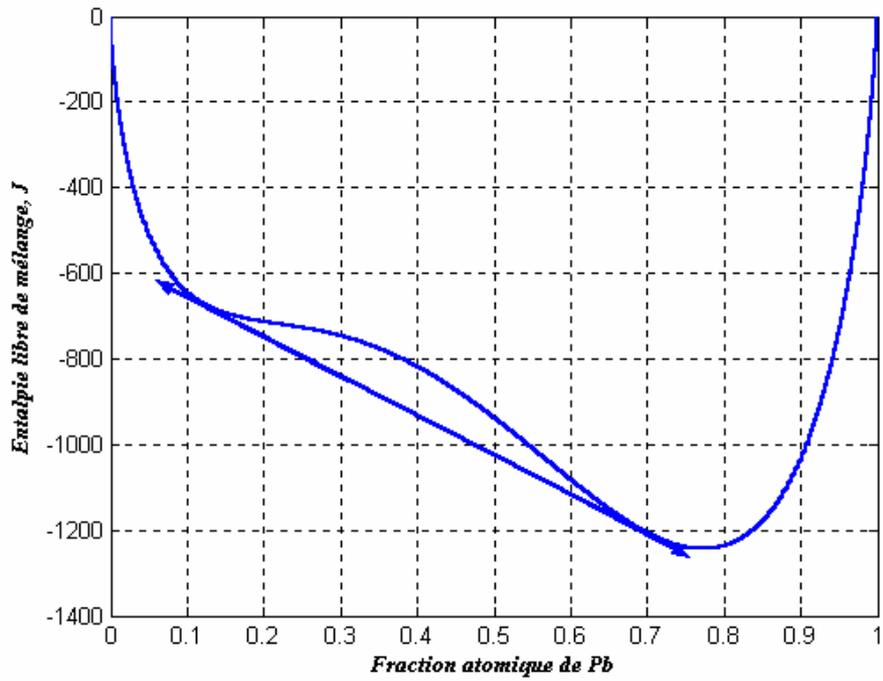


Figure V.7 : Courbe de l'enthalpie libre du mélange liquide Zn-Pb à T=800°C

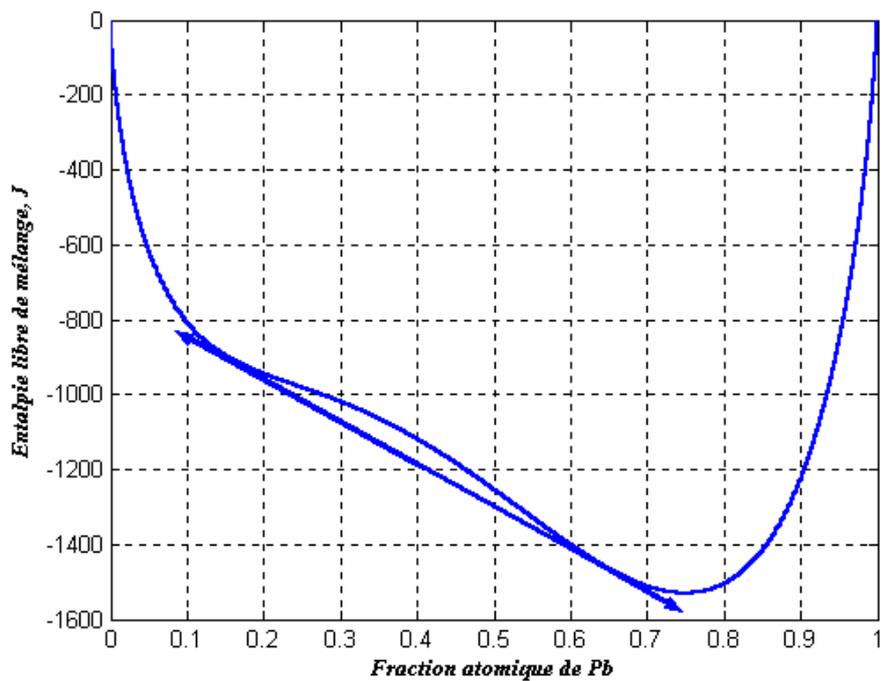


Figure V.8: Courbe d'enthalpie libre de mélange du système binaire Zn-Pb à T=900°C

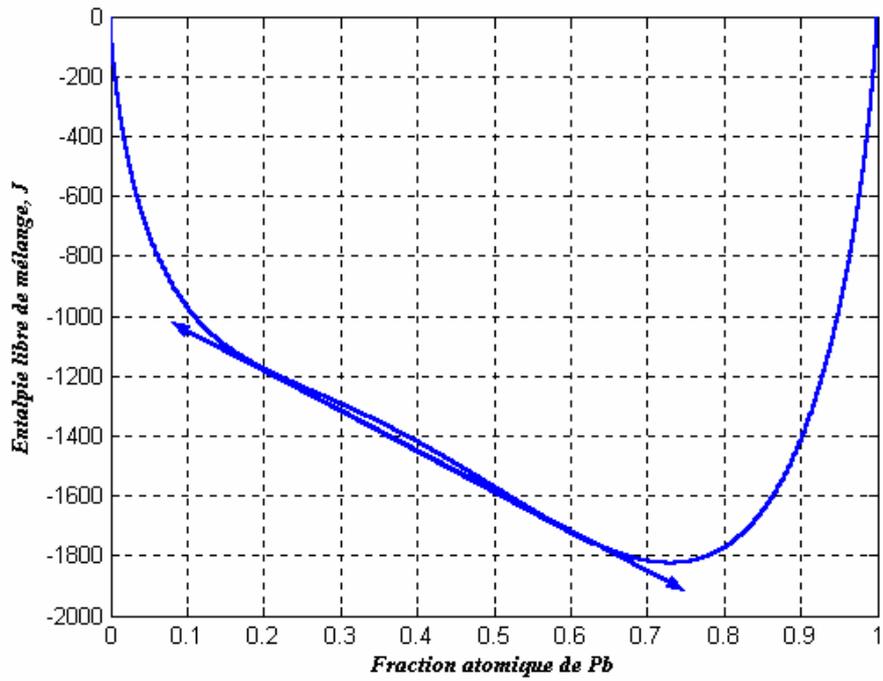


Figure V.9: Courbe d'enthalpie libre de mélange du système binaire Zn-Pb à $T=1000^{\circ}\text{C}$

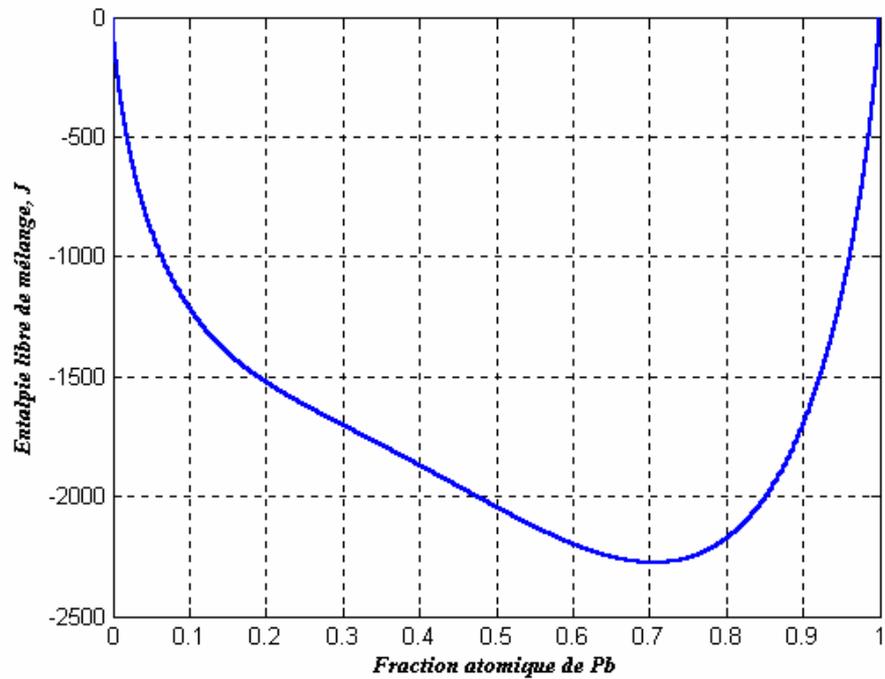


Figure V.10: Courbe d'enthalpie libre de mélange du système binaire Zn-Pb à

$T=1150^{\circ}\text{C}$

La courbe de démixtion liquide-liquide tracée à partir des points extraits du diagramme d'équilibre entre phases binaire du système Zn-Pb et qui sont regroupés dans le tableau V.2, est représentée sur la figure V.11.

T, °C	X ₁	X ₂	T, °C	X ₁	X ₂
417.85	0.0049	0.9564	650	0.0435	0.8606
450	0.0054	0.9516	700	0.0743	0.7975
500	0.0081	0.9455	750	0.1315	0.7089
600	0.0256	0.9090			

Tableau V.2 : Valeurs expérimental relative au système binaire Zn-Pb

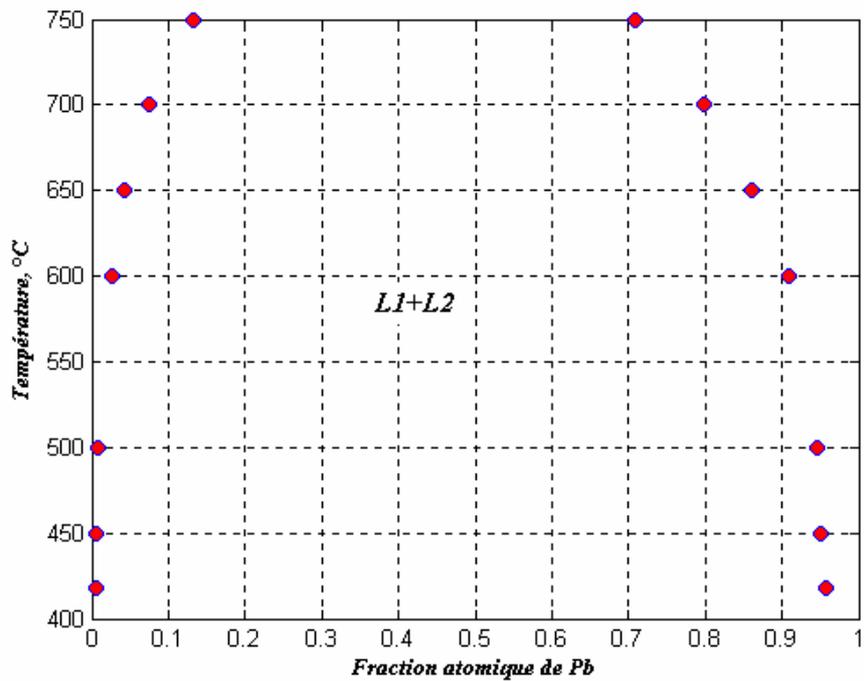


Figure V.11 : Courbe expérimentale de la démixtion liquide-liquide du système Zn-Pb

Les points de la double tangente commune obtenus, à différentes températures, grâce à notre programme sont regroupés dans le tableau V.3 ci-après :

T, °C	X ₁	X ₂	T	X ₁	X ₂	T	X ₁	X ₂
417.8	0.0345	0.9015	530	0.0648	0.8235	650	0.1106	0.7625
420	0.0352	0.8987	540	0.0685	0.8130	660	0.1174	0.7535
430	0.0375	0.8895	550	0.0715	0.8102	670	0.1188	0.7488
440	0.0405	0.8815	560	0.0742	0.8094	680	0.1205	0.7452
450	0.0425	0.8752	570	0.0788	0.8001	690	0.1247	0.7385
460	0.0445	0.8744	580	0.0825	0.7998	700	0.1268	0.7362
470	0.0452	0.8666	590	0.0856	0.7975	710	0.1322	0.7044
480	0.0498	0.8585	600	0.0898	0.7898	720	0.1358	0.7026
490	0.0532	0.8518	610	0.0942	0.7872	730	0.1399	0.7002
500	0.0561	0.8506	620	0.0984	0.7859	740	0.1415	0.6988
510	0.0575	0.8405	630	0.0998	0.7775	750	0.1426	0.6965
520	0.0615	0.8365	640	0.1002	0.7656	760	0.1474	0.6896

Tableau V.3 : Résultats de notre calcul

La courbe de démixtion calculée à partir de notre programme est représentée sur la figure V.12. Les valeurs obtenues expérimentalement sont représentées sur la même figure.

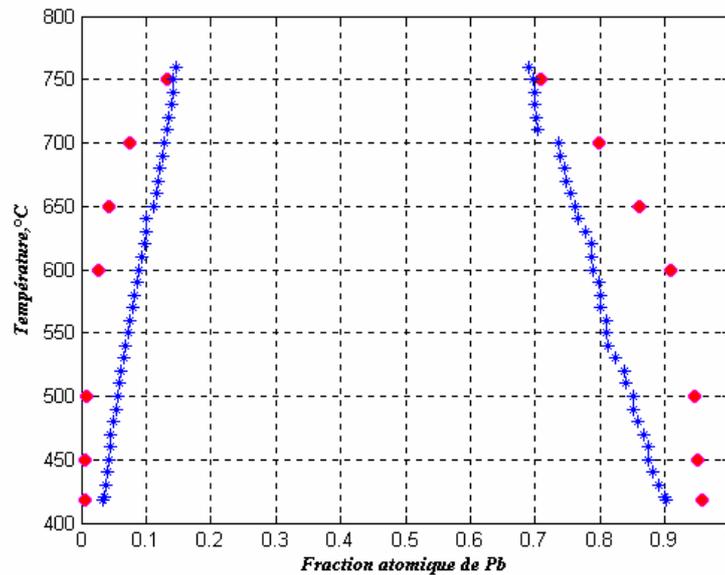


Figure V.12 : comparaison entre la lacune de miscibilité expérimentale et celle calculée pour le système binaire Zn-Pb

(●) courbe expérimentale et (*) courbe calculée

V.5. Discussion des résultats

En comparant les résultats obtenus par calcul et ceux par expérience, concernant le système binaire Zn-Pb, nous pouvons conclure qu'ils sont en assez bonne concordance notamment dans la partie riche en plomb. Le maximum de la courbe est estimé vers 1150°C.

Conclusion générale

Un certain nombre de systèmes binaires possèdent la particularité de présenter une démixtion à l'état liquide. L'ajout d'un troisième élément conduit au prolongement de cette lacune de miscibilité dans le système ternaire, et parfois à l'apparition de cette dernière même si elle ne figure pas dans les binaires limitrophes.

L'existence de ce gap de miscibilité dans un système binaire ou ternaire a toujours posé un problème majeur pour l'élaboration des alliages.

Très souvent, nous devons nous placer dans des domaines de températures très élevées, c'est-à-dire au-dessus de la courbe de démixtion, pour pouvoir obtenir un liquide homogène.

Malgré les importantes propriétés physiques que possède ce type d'alliages non-miscibles à l'état liquide, leurs applications dans l'industrie sont très limitées.

Le travail que nous avons présenté constitue une première étude sur le phénomène de la démixtion à l'état liquide dans le but de définir les causes de l'apparition des transformations monotectique et syntectique dans les alliages métalliques.

Les effets thermiques engendrés par le passage de deux liquides à un seul liquide sont souvent très faibles, donc, difficiles à détecter notamment au cours de l'application des méthodes d'analyses thermiques (analyse thermique simple ou différentielle et la calorimétrie).

Nous avons comparé un nombre important de propriétés des corps purs dans les systèmes formant une démixtion liquide-liquide. Celles qui nous ont permis de conclure de façon satisfaisante et favorisent l'apparition de ce phénomène sont :

Concernant les systèmes binaires :

- La densité : Si l'élément est plus lourd ou au contraire plus léger que l'élément avec lequel il s'associe, dans la plupart des cas il y a formation d'une démixtion.

- Le volume massique à l'état liquide : Si l'écart est important ceci implique automatiquement l'apparition du dôme de démixtion.
- La variation du volume massique : Si la différence de la valeur de cette troisième propriété entre les deux éléments est importante, alors, les deux métaux démixtent à l'état liquide dans un large domaine de température.

Ces propriétés sont indissociables les uns des autres et il faut souvent la contribution des trois pour former une démixtion à l'état liquide. Nous n'avons noté aucune influence concernant les autres propriétés (telles que : le rayon atomique, l'électronégativité, les enthalpies d'échauffement, la configuration électronique...).

Concernant les systèmes ternaires :

En ce qui touche les systèmes ternaires, le problème devient encore plus compliqué. D'une part, parce que ces systèmes sont peu étudiés expérimentalement et d'autre part, parce que ceux qui présentent une démixtion sont encore moins abordés et exploités. Néanmoins, les facteurs cités dans les systèmes binaires interviennent de la même manière dans un système ternaire. Cependant, l'existence d'une lacune de miscibilité ternaire, alors qu'elle ne figure pas dans les binaires limitrophes nous a poussées à laisser la voie libre pour d'autres études plus approfondies.

Nous avons, également, essayé d'aborder la modélisation de cette lacune de miscibilité en utilisant le polynôme de Redlich-Kister comme modèle et le MATLAB 6.5 comme langage de programmation, pour tracer les courbes d'enthalpie libre des mélanges binaires ainsi que la courbe de démixtion liquide-liquide, ce qui permet de définir ses limites et son maximum.

Le modèle a été appliqué au système Zn-Pb. Les résultats obtenus par calcul sont en assez bonne concordance avec ceux de la bibliographie.

Annexes

Annexe A

Le cuivre et ces alliages

A.1. Les propriétés physiques des alliages Cu-M (M = Hg, Pb, Te, Tl, V)

Pour les différents alliages du cuivre nous avons essayé d'étudier toutes les propriétés physiques sur les éléments purs favorisant la formation d'une lacune de miscibilité à l'état liquide en se mettant en alliage avec le cuivre tels que le mercure, le plomb, le tellure, le thallium, et vanadium.

A.2. Données thermodynamiques

Les données thermodynamiques du cuivre et ces éléments d'alliages sont les suivantes:

- Point de fusion, T_f (K)
- Point d'ébullition, T_v (K)
- Enthalpie de fusion ΔH_f (kJ.mol⁻¹)
- Enthalpie d'évaporation ΔH_v (kJ.mol⁻¹)
- Entropie de fusion ΔS_f (J.K⁻¹.mol⁻¹)
- Entropie de vaporisation ΔS_v (J.K⁻¹.mol⁻¹)
- Pression de vapeur
- Enthalpie d'échauffement

Les quatre premières données thermodynamiques des éléments purs formant une lacune de miscibilité avec le cuivre sont regroupées dans le tableau A.1 ci-dessous.

Propriétés	Eléments					
	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Pb</i>	<i>Te</i>	<i>Tl</i>	<i>V</i>
T_f (°C)	1083.6	-38.72	327.65	449.7	294.7	1887
T_v (°C)	2567	356.73	1740	990	1457	3377
ΔH_f (kJ/mole)	13.0	2.331	5.121	13.5	4.31	17.6
ΔH_v (kJ/mole)	34.6	59.15	179.4	50.63	162.1	458.6
ΔS_f (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	9.59	9.83	8.02	24.2	7.47	-
ΔS_v (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	108	93.8	88.0	-	95.1	-

Tableau A.1: Données thermodynamiques du cuivre et ces éléments d'alliage

[104,105,124]

Le tableau A.2 regroupe la variation de la pression de vapeur du cuivre et ces éléments d'alliage en fonction de la température [106]

	1250	1500	1750	2000	2250	2500	2750	3000
<i>Cu</i>	$4.6 \cdot 10^{-8}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$6.7 \cdot 10^{-1}$	2.01
<i>Hg</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Pb</i>	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$9.1 \cdot 10^{-1}$	2.98	7.71	18.81	32.27
<i>Te</i>	$6.4 \cdot 10^{-1}$	3.66	11.62	24.73	38.88	47.93	-	-
<i>Tl</i>	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	1.03	-	-	-	-	-
<i>V</i>	-	-	$3.0 \cdot 10^{-8}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$

Tableau A.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement entre 298.15K et T K (en J.mol⁻¹) sont regroupées dans le tableau A.3 ci-dessous

	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Pb</i>	<i>Te</i>	<i>Tl</i>	<i>V</i>
<i>1000</i>	18730	-	25257	38928	25129	19476
<i>1100</i>	21637	-	28182	42180	28100	22523
<i>1200</i>	24623	-	31075	45394	31071	25656
<i>1300</i>	27760	-	33945	48678	34041	28881
<i>1400</i>	44172	-	36808	-	37012	32208
<i>1500</i>	47457	-	39673	-	39982	35640
<i>1600</i>	50741	-	42546	-	42953	39172
<i>1700</i>	54025	-	45431	-	45924	42816
<i>1800</i>	57310	-	48333	-	-	46577
<i>1900</i>	60594	-	51253	-	-	50465
<i>2000</i>	63879	-	54192	-	-	54487

Tableau A.3: Enthalpie d'échauffement [106]

A.2. Données cristallographiques

A.2.1. Abréviations utilisées pour les structures cristallines

c.c.	: cubique centrée	orth.	: orthorhombique
c.d.	: cubique diamant	rh.	: rhomboédrique
c.f.c.	: cubique à faces centrées	t.	: tétragonal
h.c.	: hexagonal compact	q.	: quadratique
c.	: cubique	q.c.	: quadratique centrée
h.	: hexagonal	tricl	: triclinique
m.	: monoclinique	orth.b.c	orthorhombique à base centrée

Le tableau A.4 regroupe les données cristallographiques du cuivre et de ces éléments d'alliages, leurs systèmes cristallins (1), la température pour la quel les paramètres s'appliquent (2), leurs paramètres réticulaires (en nm) (3), angle axial (4) si celle-ci existe, le nombre des plus proches voisins et la distance réticulaires (5) et le nombre d'atomes par maille (6).

	(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)	
			a (nm)	b (nm)	c (nm)				
Cu	c.f.c.	26	0.3615	-	-	-	12x0.2556	4	
Ag	rh	-195	0.29925	-	-	$\alpha = 70.75^\circ$	6x0.2995	1	
			axes hexagonaux			-	-	3	
Pb	c.f.c.	25	0.49502	-	-	-	12x0.3500	2	
Te	h.	25	0.44566	-	0.59268	$c/a = 1.329$ 9	2x0.2864 et 6x0.3468	3	
Tl	α	hc	23	0.3455	-	0.5599	$c/a = 1.597$	6x0.3405 et 6x0.3455	2
	β	c.c.	262	0.3882	-	-	-	8x0.3362	2
V	c.c	25	0.30274	-	-	-	8x0.26218	2	

Tableau A.4: Données cristallines du cuivre et ces alliages [107]

A.3. Données atomiques

Les propriétés atomiques du cuivre et ces éléments d'alliages favorisant la formation d'un gap de miscibilité à l'état liquide qui vont être étudiés sont la configuration électronique, le rayon atomique R (en nm), et l'électronégativité x (en Pauling). Ces propriétés sont regroupées dans le tableau A.5

Eléments		Configuration électronique	R (nm)	x (Pauling) [124]
Cu (Z=29)		(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹	0.128	1.9
Hg (Z=80)		(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	0.157	2.00
Pb (Z=82)		(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	0.175	2.33
Te (Z=52)		(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	0.160	2.1
Tl (Z=81)	α	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	0.172	1.62
	β			2.04
V (Z=23)		(Ar) 3d ³ 4s ²	0.135	1.63

Tableau A.5: Propriétés atomiques du cuivre et ces alliages [108,124]

Dans le tableau A.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des différents éléments d'alliages du cuivre qui favorisent, avec ce dernier, la formation d'une lacune de miscibilité [104-106]. Ces valeurs sont:

- La masse volumique ρ_s à l'état solide à la température de fusion exprimée en 10^3 kg.m^{-3} .
- La masse volumique à l'état liquide ρ_l exprimée en 10^3 kg.m^{-3} .
- Le volume massique à l'état liquide v_l exprimé en $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.
- La variation relative à la fusion du volume massique $V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$

Elément	Température (°C)	ρ_l (en $10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	V_l (en m^3kg^{-1})	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
Cu	1084.5	7.937	0.1260	4.2
Hg	-38.87	13.691	0.09304	3.7
Pb	327.4	10.665	0.09376	3.5
Te	450	5.797	0.1725	4.9
Tl	304	11.290	0.0886	2.2
V	1917	5.55	0.1802	-

Tableau A.6: Valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide [104-106]

Annexe B

L'aluminium et ces alliages

B.1. Les propriétés physiques des alliages Al-M (M = Bi, Cd, In, Pb, Te, Tl)

Les différentes propriétés physiques de l'aluminium et ces éléments d'alliages purs favorisant la formation d'un gap de miscibilité à l'état liquide tels que le bismuth, le cadmium, l'indium, le plomb, le tellure, le thallium.

B.2. Données thermodynamiques

Les données thermodynamique des éléments purs formant une lacune de miscibilité avec l'aluminium sont regroupées dans le tableau A.1 ci-dessous.

	Eléments						
Propriétés	<i>Al</i>	<i>Bi</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Pb</i>	<i>Te</i>	<i>Tl</i>
T_f (K)	933.35	544.1	594.1	429.32	600.65	576.7	722.7
T_v (K)	2740	1883	1038	2353	2013	1730	1263
ΔH_f (kJ/mole)	10.46	10.88	6.4	3.26	4.81	4.31	17.49
ΔH_v (kJ/mole)	291	179	100	232	178	166	-
ΔS_f (J.K⁻¹mol⁻¹)	11.2	20.0	10.8	7.58	8.02	7.47	24.2
ΔS_v (J.K⁻¹mol⁻¹)	104	97.4	96.2	98.9	88.0	95.1	-

Tableau B.1: Données thermodynamique de l'aluminium et ces éléments d'alliages
[104,105,124]

Le tableau B.2 regroupe la variation de la pression de vapeur du l'aluminium et ces éléments d'alliage en fonction de la température [106]

	1250	1500	1750	2000	2250	2500	2750	3000
<i>Al</i>	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$9.3 \cdot 10^{-1}$	2.7
<i>Bi</i>	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-1}$	2.58	-	-	-	-
<i>Cd</i>	6.80	32.5	94.53	-	-	-	-	-
<i>In</i>	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$6.0 \cdot 10^{-1}$	2.07	-	-
<i>Pb</i>	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$9.1 \cdot 10^{-1}$	2.98	7.71	18.81	32.27
<i>Te</i>	$6.4 \cdot 10^{-1}$	3.66	11.62	24.73	38.88	47.93	-	
<i>Tl</i>	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	1.03	-	-	-	-	

Tableau B.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement, entre 298.15K et T (K) (en $J \cdot mol^{-1}$), de l'aluminium et ces alliages favorisant l'apparition d'une démixtion à l'état liquide sont regroupées dans le tableau B.3 ci-dessous

	<i>Al</i>	<i>Bi</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Pb</i>	<i>Te</i>	<i>Tl</i>
900	17006	28184	23483	20718	22302	35530	22159
1000	30948	30937	26454	23626	25257	38928	25129
1100	34123	33671	-	26534	28182	42180	28100
1200	37289	36394	-	29442	31075	45394	31071
1300	40473	39113	-	32350	33945	48678	34041
1400	43647	41830	-	35258	36808	-	37012
1500	46822	44548	-	38165	39673	-	39982
1600	49997	47267	-	41073	42546	-	42953
1700	53172	49987	-	43981	45431	-	45924
1800	56347	52708	-	46889	48333	-	-
1900	59521	-	-	49797	51253	-	-
2000	62696	-	-	52705	54192	-	-

Tableau B.3: Enthalpie d'échauffement [106]

B.3. Données cristallographiques

Le tableau B.4 regroupe les données cristallographiques de l'aluminium et de ces éléments d'alliages, tels que le bismuth, le cadmium, l'indium, le plomb, le tellure et le thallium, leurs systèmes cristallins, leurs paramètres réticulaires et l'angle axial si celle-ci existe.

	(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)	
			a	b	c				
Al	c.f.c.	23	0.40494	-	-	-	12x0.28634	4	
Bi	rh	25	0.4736	-	-	$\alpha=57.23^\circ$	3x0.3070	2	
			axes hexagonaux						et
			0.4536	-	1.1837		3x0.3416		
Cd	h.c	26	0.29793	-	0.56181	$c/a=1.8857$	6x0.29793 et 6x0.32938	2	
In	q.c.	26	0.32517	-	0.49459	$c/a=1.5210$	4x0.3217 et 8x0.33767	2	
Pb	c.f.c	25	0.49502	-	-	-	12x0.3500	2	
Te	h.	25	0.44566	-	0.59268	$c/a=1.3299$	2x0.2864 et 6x0.3468	3	
Tl	α	hc	23	0.3455	-	0.5599	$c/a=1.597$	6x0.3405	2
	\updownarrow							et	
							6x0.3455		
	β	c.c.	262	0.3882	-	-	-	8x0.3362	2

Tableau B.4: Données cristallines de l'aluminium et ces alliages [107]

B.4. Propriétés atomiques

Les propriétés atomiques de l'aluminium et ces éléments d'alliages non miscibles à l'état liquide sont regroupées dans le tableau B.5.

	Configuration électronique	Rayon atomique (nm)	x (Pauling)
Al	(Ne) 3s ² 3p ¹	0.143	1.5
Bi	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	0.170	1.9
Cd	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ²	0.157	1.7
In	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	0.166	1.7
Pb	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	0.175	1.8
Te	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	0.160	2.01
Tl	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	0.172	1.8

Tableau B.5: propriétés atomiques de l'aluminium et ces alliages [108,124]

Dans le tableau B.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des différents éléments d'alliages qui favorisent la formation d'une lacune de miscibilité en se mettant en alliages avec l'aluminium.

Elément	Température (°C)	ρ_l (en 10 ³ kg.m ⁻³)	V_l (en 10 ⁻³ m ³ kg ⁻¹)	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
Al	660	2.368	0.42223	6.5
Bi	271	10.07	0.0993	-3.87
Cd	321.1	7.974	0.1254	4.46
In	156.6	7.008	0.1427	2.67
Pb	327.4	10.665	0.09376	3.9
Te	450	5.797	0.1725	4.9
Tl	304	11.290	0.0886	2.17

Tableau B.6: Valeurs sélectionnées de la masse volumique à l'état liquide [104-106]

Annexe C

L'argent et ces alliages

C.1. Les propriétés physiques des alliages Ag-M (M = Bi, Co, Fe, Mn, Ni, Rh, Ru, Te, Tl)

Les différentes propriétés physiques de l'argent et ces éléments d'alliages favorisant la formation d'un gap de miscibilité à l'état liquide tels que le bismuth, le cobalt, le fer, le manganèse, le nickel, le rhodium, le ruthénium, le tellure, le thallium.

C.2. Données thermodynamiques

Les données thermodynamiques de l'argent et des éléments purs formant une lacune de miscibilité avec l'argent sont regroupées dans le tableau C.1 ci-dessous.

		T_f (K)	T_v (K)	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_v (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_f (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔS_v (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Éléments	Ag	1235.08.	2485	11.9	258	8.99	104
	Bi	544.5	1883	10.88	179	20.0	97.4
	Co	1768	3143	15.2	-	382.4	-
	Fe	1800.8	3023	7.94	13.77	340	7.61
	Mn	1517	2235	14.4	-	219.7	-
	Ni	1726	3005	7.43	17.15	375	9.94
	Rh	2239	4000	21.55	-	495.4	-
	Ru	2583	4173	23.7	-	567.8	-
	Te	722.7	1263.0	17.49	-	24.2	-
	Tl	57	1730	4.31	166	7.47	951

Tableau C.1: Données thermodynamiques de l'argent et ces éléments d'alliages
[104,105,124]

Le tableau C.2 regroupe la variation de la pression de vapeur de l'argent et ces éléments d'alliages en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement, entre 298.15K et T K (en J.mol⁻¹), de l'argent et ces alliages favorisant l'apparition d'une démixtion à l'état liquide sont regroupées dans le tableau C.3.

	1250	1500	1750	2000	2250	2500	2750	3000
Ag	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-1}$	1.43	2.19	10.67
Bi	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-1}$	2.58	-	-	-	-
Co	-	$6.3 \cdot 10^{-8}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$4.3 \cdot 10^{-1}$
Fe	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$5.5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-1}$	-	-	-
Ni	-	$5.4 \cdot 10^{-8}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$4.9 \cdot 10^{-1}$
Rh	-	-	$2.9 \cdot 10^{-9}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$7.9 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$
Ru	-	-	-	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
Te	$6.4 \cdot 10^{-1}$	3.66	11.62.	24.73	38.88	47.93	-	-
Tl	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	1.03	-	-	-	-	-

Tableau C.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

	Ag	Bi	Co	Fe	Mn	Ni	Rh	Ru	Te	Tl
1200	25342	36394	29714	35034	32580	28335	26636	23888	45394	31071
1300	39928	39113	34248	38472	36455	31745	30044	26868	48678	34041
1400	43275	41830	39378	42003	42640	35240	33530	29924	-	37012
1500	46622	44548	43767	45627	49060	38825	37087	33063	-	39982
1600	49970	47267	47779	49344	64664	42504	40711	36293	-	42953
1700	53317	49977	51750	54087	69286	46282	44397	39622	-	45924
1800	56664	52708	71935	58393	73872	67319	48140	43060	-	-
1900	60011	-	75985	76846	78475	71210	51936	46608	-	-
2000	63358	-	80035	81509	83079	75101	55779	50263	-	-

Tableau C.3: Enthalpie d'échauffement [106]

C.3. Données cristallographiques

Le tableau C.4 regroupe les données cristallographiques de argent et de ces éléments d'alliages, tels que le bismuth, le cobalt, le fer, manganèse, le nickel, le rhodium, le ruthénium, le tellure, le thallium.

	(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)	
			a	b	c				
Ag	c.f.c.	26	0.40862	-	-	-	12x0.28893	4	
Bi	rh	25	0.4736	-	-	$\alpha = 57.23^\circ$	3x0.3070 et 3x.3416	2	
			axes hexagonaux				-	-	6
Co	α	h.c.	25	0.2507	-	0.4070	c/a=1.623	6x0.2497 et 6x0.2507	2
	\updownarrow								
	β	c.f.c	25	0.35447	-	-	-	12x0.25065	4
Fe	α	c.c	26	0.28664	-	-	-	8x0.24824	2
	\updownarrow	c.f.c	916	0.34668	-	-	-	12x0.25787	4
	γ								
	δ	c.c	1324	0.29322	-	-	-	8x0.25394	2
Mn	α	c.c	25	0.89129	-	-	-	-	58
	\updownarrow	c	-	0.6302	-	-	-	-	20
	β								
	\updownarrow	q.c	-	0.26772	-	0.3550	c/a=1.329	8x0.2592 et 4x0.2672	2
γ									
	δ	c.f.c	-	0.372	-	-	-	12x0.263	4

Ni	c.f.c	26	0.35238	-	-	-	12x0.24917	4	
Rh	c.f.c	25	0.38031	-	-	-	12x0.26892	4	
Ru	h.c	27	0.27058	-	0.42819	c/a=1.5825	6x0.26503 et 6x0.27058	2	
Te	h.	25	0.44566	-	0.59268	c/a=1.3299	2x0.2864 et 6x0.3468	3	
Tl	α	hc	23	0.3455	-	0.5599	c/a=1.597	6x0.3405 et 6x0.3455	2
	β	c.c.	262	0.3882	-	-	-	8x0.3362	2

Tableau C.4: Données cristallines du Al et ces alliages [107]

C.4. Propriétés atomiques

	Configuration électronique	Rayon atomique (nm)	x (Pauling)
Ag	(Kr) 4 d ¹⁰ 5 S ¹	0.145	1.9
Bi	(Xe) 4 f ¹⁴ 5 d ¹⁰ 6 S ² 6 p ³	0.170	1.7
Co	(Ar) 3 d ¹⁰ 4 S ²	0.125	1.9
Fe	(Ar) 3 d ⁶ 4 S ²	0.127	1.8
Mn	(Ar) 3 d ⁵ 4 S ²	0.130	1.6
Ni	(Ar) 3 d ⁸ 4 S ²	0.125	1.8
Rh	(Kr) 4 d ⁸ 5 S ¹	0.135	2.3
Ru	(Kr) 4 d ⁷ 5 S ¹	0.134	2.2
Te	(Kr) 4 d ¹⁰ 5 S ² 5 p ⁴	0.160	2.1
Tl	(Xe) 4 f ¹⁴ 5 d ¹⁰ 6 S ² 6 p ¹	0.172	1.8

Tableau C.5: propriétés atomiques de l'argent et ces alliages [108,124]

Dans le tableau C.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des différents éléments d'alliages qui favorisent la formation d'une lacune de miscibilité en se mettant en alliages avec l'argent.

Elément	Température (°C)	ρ_l (en 10^3kg.m^{-3})	V_l (en $10^{-3} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
Ag	960.7	9.320	0.10730	3.70
Bi	217	10.07	0.0993	-3.87
Co	1494	7.73	0.1294	5.8
Fe	1536	7.024	0.14236	3.55
Mn	1244	-	-	1.7
Ni	1455	7.79	0.1284	5.4
Rh	1963	11.1	0.0901	-
Ru	2250	10.9	0.0917	-
Te	450	5.797	0.1725	4.9
Tl	304	11.290	0.0886	2.17

Tableau C.6: Valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide [104-106]

Annexe D

Le bismuth et ces alliages

D.1. Les propriétés physiques des alliages Bi-M (M = Al, Co, Ga, Mn, Zn)

Les différentes propriétés physiques de le bismuth et ces éléments d'alliages favorisant la formation d'un gap de miscibilité à l'état liquide tels que l'aluminium, le cobalt, le chrome, le galium, le manganèse et le zinc.

D.2. Données thermodynamiques

Les données thermodynamique des éléments purs formant une lacune de miscibilité avec le bismuth sont regroupées dans le tableau D.1 ci-dessous.

		T_f (K)	T_v (K)	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_v (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_f (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔS_v (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Eléments	Bi	544.5	1883	10.88	179	20.0	97.4
	Al	933.52	2740	10.46	291	11.2	104
	Co	1768	3143	15.2	-	382.4	-
	Ga	302.93	2676	5.59	270	18.4	100
	Mn	1517	2235	14.4	-	219.7	-
	Zn	692.73	1180	7.28	114.0	10.5	96.5

Tableau D.1: Données thermodynamique de bismuth et ces éléments d'alliages
[104,105,124]

Le tableau D.2 regroupe la variation de la pression de vapeur du bismuth et ces éléments d'alliage en fonction de la température [106]

	Bi	Al	Co	Ga	Mn	Zn
500	-	-	-	-	-	3.7 10 ⁻⁸
750	2.1 10 ⁻⁸	-	-	-	-	1.0 10 ⁻⁸
1000	4.5 10 ⁻⁵	-	-	6.3 10 ⁻⁹	2.5 10 ⁻⁸	1.2 10 ⁻¹
1250	3.6 10 ⁻³	1.2 10 ⁻⁷	-	3.7 10 ⁻⁶	1.6 10 ⁻⁵	1.93
1500	6.9 10 ⁻²	1.7 10 ⁻⁵	6.3 10 ⁻⁸	2.5 10 ⁻⁴	1.1 10 ⁻³	11.87
1750	5.5 10 ⁻¹	5.5 10 ⁻⁴	6.9 10 ⁻⁶	5.2 10 ⁻³	1.9 10 ⁻²	42.18

2000	2.58	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-1}$	76.01
2250	-	$5.3 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-1}$	$6.8 \cdot 10^{-1}$	-
2500	-	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	1.12	-	-
2750	-	$9.3 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	3.47	-	-
3000	-	2.7	$4.3 \cdot 10^{-1}$	8.85	-	-

Tableau D.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement, entre 298.15K et T K (en $J \cdot mol^{-1}$), de bismuth et ces alliages favorisant l'apparition d'une démixtion à l'état liquide sont regroupées dans le tableau D.3 ci-dessous

	Bi	Al	Co	Ga	Mn	Zn
500	5398	5194	5354	11104	5724	5309
600	19657	7949	8248	13778	8834	8098
700	22556	10818	11682	16440	12102	18346
800	25387	13812	14829	19096	15514	21484
900	28184	17006	18166	21753	19059	24622
1000	30937	30948	21731	24411	24960	27760
1100	33671	34123	25565	27069	28748	30898
1200	36394	37298	29714	29725	32580	-
1300	39113	40473	34248	32382	36544	-
1400	41830	43647	39378	35039	42640	-
1500	44548	46822	43767	37696	49060	-
1600	47267	49997	47779	40352	64664	-
1700	49987	53172	51750	43009	69268	-
1800	52708	56347	71935	45666	73872	-
1900	-	59521	75985	48323	78475	-
2000	-	62696	80035	50979	83079	-

Tableau D.3: Enthalpie d'échauffement [106]

D.3. Données cristallographiques

Le tableau D.4 regroupe les données cristallographiques de bismuth et de ces éléments d'alliages, tels que le bismuth, le cadmium, l'indium, le plomb, le tellure et le thallium, leurs systèmes cristallins (1), la température pour la quel les paramètres s'appliquent (2), leurs paramètres réticulaires (en nm) (3), angle axial (4) si celle-ci existe, le nombre des plus proches voisins et la distance réticulaires (5) et le nombre d'atomes par maille (6).

		(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)
				a	b	c			
Bi	rh	25	0.4736	-	-	$\alpha=57.23^\circ$	3x0.3070 et 3x0.3416	2	
			axes hexagonaux						
			0.4536	-	1.1837				
Al	c.f.c.	23	0.40494	-	-	-	12x0.28634	4	
Co	α	h.c.	25	0.2507	-	0.4070	c/a=1.623	6x0.2497 et 6x0.2507	2
	β	c.f.c.	25	0.35447	-	-	-	12x0.25065	4
Mn	α	c.c.	25	0.89129	-	-	-	-	58
	β	c	-	0.6302	-	-	-	-	20
	γ	q.c.	-	0.26772	-	0.3550	c/a=1.329	8x0.2592 et 4x0.2672	2
	δ	c.f.c.	-	0.372	-	-	-	12x0.263	4
Zn	h.c.	-	0.2665	-	0.4947	c/a=1.856	6x0.2665 et 6x0.2913	2	

Tableau D.4: Données cristallines du bismuth et ces alliages [107]

D.4. Propriétés atomiques

Les propriétés atomiques du bismuth et ces alliages sont regroupés dans le tableau D.5 ci-dessous.

	Configuration électronique	R (nm)	x (Pauling)
Bi	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	0.170	1.9
Al	(Ne) 3s ² 3p ¹	0.143	1.5
Co	(Ar) 3d ⁷ 4s ²	0.125	1.9
Ga	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	0.141	1.6
Mn	(Ar) 3d ⁵ 4s ²	0.130	1.6
Zn	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ²	0.139	1.6

Tableau D.5: propriétés atomiques de bismuth et ces alliages [108,124]

Dans le tableau D.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des différents éléments d'alliages qui favorisent la formation d'une lacune de miscibilité en se mettant en alliages avec bismuth.

Elément	Température (°C)	ρ_l (en 10 ³ kg.m ⁻³)	V_l (en 10 ⁻³ m ³ kg ⁻¹)	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
Bi	271	10.07	0.0993	-3.35
Al	660	2.368	0.4223	6.5
Co	1494	7.73	0.1294	3.5
Ga	29.8	6.08	0.1645	-3.2
Mn	12.44	-	-	-
Zn	420	6.577	0.15205	4.7

Tableau D.6: Valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide [104-106]

Annexe E

Le plomb et ces alliages

E.1. Les propriétés physiques des alliages Pb-M (M = Al, Co, Cr, Cu, Ga, Ni, Zn)

Les différentes propriétés physiques du plomb et ces éléments d'alliages favorisant la formation d'un gap de miscibilité à l'état liquide tels que l'aluminium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le gallium, le nickel et le zinc sont étudiés .

E.2. Données thermodynamiques

Les données thermodynamique des éléments purs formant une lacune de miscibilité avec le plomb sont regroupées dans le tableau E.1 ci-dessous.

		T_f (K)	T_v (K)	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_v (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_f (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔS_v (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Eléments	Pb	600.65	2013	4.81	178	8.02	88.0
	Al	933.52	2740	10.46	291	11.2	104
	Co	1768	3143	15.2	-	382.4	-
	Cr	2130	2945	15.3	-	348.78	-
	Cu	1356.6	2840	13.	307	9.59	108
	Ga	302.93	2676	5.59	270	18.4	100
	Ni	1726	3005	17.15	375	9.94	118
	Zn	692.73	1180	7.28	114.0	10.5	96.5

Tableau E.1: Données thermodynamique du plomb et ces éléments d'alliages
[104,105,124]

Le tableau E.2 regroupe la variation de la pression de vapeur du plomb et ces éléments d'alliage en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement, entre 298.15K et T K (en J.mol⁻¹), du plomb et ces alliages favorisant l'apparition d'une démixtion à l'état liquide sont regroupés dans le tableau E.3 ci-dessous

	Pb	Al	Co	Cr	Cu	Ga	Ni	Zn
500	-	-	-	-	-	-	-	-
750	$9.5 \cdot 10^{-9}$	-	-	-	-	-	-	-
1000	$1.6 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	$6.3 \cdot 10^{-9}$	-	-
1250	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	-	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$4.6 \cdot 10^{-8}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	-	-
1500	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-8}$	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-8}$	-
1750	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	-
2000	$9.1 \cdot 10^{-1}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$
2250	2.98	$5.3 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-8}$
2500	7.71	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	1.12	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$
2750	18.81	$9.3 \cdot 10^{-1}$	$11 \cdot 10^{-1}$	$3.6 \cdot 10^{-1}$	$6.7 \cdot 10^{-1}$	3.47	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
3000	32.27	2.7	$4.3 \cdot 10^{-1}$	1.25	2.01	8.85	$4.9 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$

Tableau E.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

	Pb	Al	Co	Cr	Cu	Ga	Ni	Zn
500	5592	5194	5354	5078	5101	11104	5746	5309
600	8490	7949	8248	7797	7721	13778	9030	8089
700	16298	10818	11682	10614	10393	16440	12348	18346
800	19316	13812	14829	13513	13117	19096	15430	21484
900	22302	17006	18166	16508	15895	21753	18559	24622
1000	25257	30948	21731	19623	17830	24411	21748	27760
1100	28182	34123	25565	22889	21637	27069	25005	30898
1200	31075	37298	29714	26321	24633	29725	28335	-
1300	33945	40473	34248	29934	27760	32382	31745	-
1400	36808	43647	39378	33745	44172	35039	35240	-
1500	39673	46822	43767	37761	47457	37693	38825	-
1600	42546	49997	47779	41987	50741	40352	42504	-
1700	45431	53172	51750	46428	54025	43009	46282	-

1800	48333	56347	71935	51089	57310	45666	67319	-
1900	51253	59521	75985	55971	60594	48323	71210	-
2000	54192	62696	80035	61078	63879	50979	75101	-

Tableau E.3: Enthalpie d'échauffement [106]

E.3. Données cristallographiques

Le tableau E.4 regroupe les données cristallographiques du plomb et de ces éléments d'alliages, leurs systèmes cristallins (1), la température pour la quel les paramètres s'appliquent (2), leurs paramètres réticulaires (en nm) (3), angle axial (4) si celle-ci existe, le nombre des plus proches voisins et la distance réticulaires (5) et le nombre d'atomes par maille (6).

		(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)
				a	b	c			
Pb		c.f.c	25	0.49502	-	-	-	12x0.3500	2
Al		c.f.c.	23	0.40494	-	-	-	12x0.28634	4
Co	α	h.c.	25	0.2507	-	0.4070	c/a=1.623	6x0.2497 et 6x0.2507	2
	β	c.f.c	25	0.35447	-	-	-	12x0.25065	4
Cr		c.c	25	0.28839	-	-	-	8x0.24975	2
Cu		c.f.c	26	0.3615	-	-	-	12x0.2556	4
Ga		Orth b.c	25	0.45258	0.45198	0.76602	-	1x0.2434 2x0.2691 2x0.2730 2x0.2788	8
Ni		c.f.c	26	0.35238	-	-	-	12x0.24917	4
Zn		h.c	-	0.2665	-	0.4947	c/a=1.856	6x0.2665 et 6x0.2913	2

Tableau E.4: Données cristallines du plomb et ces alliages [107]

E.4. Propriétés atomiques

	Configuration électronique	Rayon atomique (nm)	x (Pauling)
Pb	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	0.175	1.8
Al	(Ne) 3s ² 3p ¹	0.143	1.5
Co	(Ar) 3d ⁷ 4s ²	0.125	1.9
Cr	(Ar) 3d ⁵ 4s ¹	0.136	1.7
Cu	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹	0.128	1.9
Ga	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	0.141	1.6
Ni	(Ar) 3d ⁸ 4s ²	0.125	1.8
Zn	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ²	0.139	1.6

Tableau E.5: propriétés atomiques du plomb et ces alliages [108,124]

Dans le tableau E.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des différents éléments d'alliages qui favorisent la formation d'une lacune de miscibilité en se mettant en alliages avec le plomb.

Elément	Température (°C)	ρ_l (en 10 ³ kg.m ⁻³)	V_l (en 10 ⁻³ m ³ kg ⁻¹)	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
Pb	327.4	10.665	0.009376	3.5
Al	960.7	9.320	0.10730	6.5
Co	1494	7.73	0.1294	3.5
Cr	1857	-	-	-
Cu	1084.5	7.937	0.1260	4.2
Ga	29.8	6.08	0.1645	-3.2
Ni	1455	7.79	0.1284	4.5
Zn	420	6.577	0.15205	4.7

Tableau E.6: Valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide [104-106]

Annexe F

Le chrome et ces alliages

F.1. Les propriétés physiques des alliages Cr-M (M = Gd, Nd, Pb, Pt, Sn)

Les différentes propriétés physiques du chrome et ces éléments d'alliages favorisant la formation d'un gap de miscibilité à l'état liquide tels que le gadolinium, néodyme, le plomb, le platine et l'étain.

F.2. Données thermodynamiques

Les quatre premières données thermodynamiques des éléments purs formant une lacune de miscibilité avec le chrome sont regroupées dans le tableau F.1 ci-dessous.

		T_f (K)	T_v (K)	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_v (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_f (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔS_v (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Eléments	Cr	2130	2945	15.3	-	348.78	-
	Gd	1586	3539	15.5	-	311	-
	Nd	1294	3341	7.113	-	283.7	-
	Pb	600.65	2013	4.81	178	8.02	88.0
	Pt	2045	4100	19.7	-	510.5	-
	Sn	505.118	2543	7.07	296	14.0	103

Tableau F.1: Données thermodynamiques du chrome et ces éléments d'alliages
[104,105,124]

Le tableau F.2 regroupe la variation de la pression de vapeur du chrome et ces éléments d'alliages en fonction de la température [106]

	Cr	Gd	Nd	Pb	Pt	Sn
1750	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	-	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$8.0 \cdot 10^{-10}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
2000	$911 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	-	$9.1 \cdot 10^{-1}$	$9.5 \cdot 10^{-8}$	$4.4 \cdot 10^{-2}$
2250	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$7.1 \cdot 10^{-10}$	2.98	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-1}$
2500	$8.0 \cdot 10^{-2}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-8}$	7.71	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
2750	$3.6 \cdot 10^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$8.1 \cdot 10^{-7}$	18.81	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-1}$
3000	1.25	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	32.27	$3.9 \cdot 10^{-3}$	1.67

Tableau F.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement, entre 298.15K et T K (en J.mol⁻¹), de l'chrome et ces alliages favorisant l'apparition d'une démixtion à l'état liquide sont regroupées dans le tableau F.3 ci-dessous

	Cr	Gd	Nd	Pb	Pt	Sn
1800	51089	63572	42382	48333	44892	51089
1900	55971	67287	45608	51253	48303	55971
2000	61078	71003	48911	54192	51767	61078

Tableau F.3: Enthalpie d'échauffement [106]

F.3. Données cristallographiques

Le tableau F.4 regroupe les données cristallographiques du chrome et de ces éléments d'alliages, tels que le gadolinium, le néodyme, le plomb et l'étain.

		(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)
				a	b	c			
Cr		c.c	25	0.28839	-	-		8x0.24975	2
Gd		h.c.	25	0.36338	-	0.57814	c/a=1.623	6x0.35718 et 6x0.36338	2
Nd		c.c	-	0.33066	-	-	-	12x0.24917	4
Pb		c.f.c	25	0.49502	-	-	-	12x0.3500	2
Pt		c.f.c	26	0.39231	-	-	-	12x0.27740	4
Sn	α	c.f.c.	25	0.6489	-			4x0.2809	2
	β	q.c	26	0.5831	-	0.3182	c/a=0.546	4x0.3022 et 2x0.3182	4

Tableau F.4: Données cristallines du chrome et ces alliages [107]

F.4. Propriétés atomiques

Les propriétés atomiques du chrome et ces éléments d'alliages sont regroupés dans le tableau F.5 ci-dessous.

	Configuration électronique	Rayon atomique (nm)	x (Pauling)
Cr	(Ar) 3d ⁵ 4s ¹	0.136	1.7
Gd	(Xe) 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	0.186	1.2
Nd	(Kr) 4d ⁴ 5s ¹	0.147	1.6
Pb	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	0.175	2.3
Pt	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	0.139	2.3
Sn	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	0.156	2.0

Tableau F.5: propriétés atomiques du chrome et ces alliages [108,124]

Dans le tableau F.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des différents éléments d'alliages qui favorisent la formation d'une lacune de miscibilité en se mettant en alliages avec le chrome.

Elément	Température (°C)	ρ_l (en 10³kg.m⁻³)	V_l (en 10⁻³ m³kg⁻¹)	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
Cr	1857	-	-	-
Gd	1313	7.9	-	-
Nd	1016	6.688	0.14952	-
Pb	3274	10.665	0.09376	3.5
Pt	1772	18.91	0.05289	-
Sn	232	6.986	0.14315	2.3

Tableau F.6: Valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide [104-106]

Annexe G

L'indium et ces alliages

G.1. Les propriétés physiques des alliages In-M (M = Al, Co, Fe)

Les différentes propriétés physiques d'indium et ces éléments d'alliages favorisant la formation d'un gap de miscibilité à l'état liquide tels que l'aluminium, le cobalt et le fer sont étudiés.

G.2. Données thermodynamiques

Les données thermodynamique des éléments purs formant une lacune de miscibilité avec l'indium sont regroupées dans le tableau G.1 ci-dessous.

		T_f (K)	T_v (K)	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_v (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_f (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔS_v (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Éléments	In	429.32	2353	3.26	232	7.58	98.9
	Al	933.35	2740	10.46	291	11.2	104
	Co	1768	3143	15.2	-	382.4	-
	Fe	1800.8	3023	7.94	13.77	340	7.61

Tableau G.1: Données thermodynamique de l'indium et ces éléments d'alliages
[104,105,124]

Le tableau G.2 regroupe la variation de la pression de vapeur de l'indium et ces éléments d'alliage en fonction de la température [106]

	1250	1500	1750	2000	2250	2500	2750	3000
In	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$6.0 \cdot 10^{-1}$	2.07	-	-
Al	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$9.3 \cdot 10^{-1}$	2.7
Co	-	$6.3 \cdot 10^{-8}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$4.3 \cdot 10^{-1}$
Fe	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$5.5 \cdot 10^{-1}$

Tableau G.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement, entre 298.15K et T K (en J.mol⁻¹), de l'indium et ces alliages favorisant l'apparition d'une démixtion à l'état liquide sont regroupées dans le tableau G.3 ci-dessous

	<i>In</i>	<i>Al</i>	<i>Co</i>	<i>Fe</i>
1200	29442	37289	29714	35034
1300	32350	40473	34248	38472
1400	35258	43647	39378	42003
1500	38165	46822	43767	45627
1600	41073	49997	47779	49344
1700	43981	53172	51750	54087
1800	46889	56347	71935	58393
1900	49797	59521	75985	76846
2000	52705	62696	80035	81509

Tableau G.3: Enthalpie d'échauffement [106]

G.3. Données cristallographiques

Le tableau G.4 regroupe les données cristallographiques de l'indium et de ces éléments d'alliages

		(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)
				a	b	c			
In		q.c.	26	0.32517	-	0.49459	c/a=1.5210	4x0.3217 et 8x0.33767	2
		c.f.c.	23	0.40494	-	-	-	12x0.28634	4
Co	α	h.c.	25	0.2507	-	0.4070	c/a=1.623	6x0.2497 et 6x0.2507	2
	β	c.f.c.	25	0.35447	-	-	-	12x0.25065	4
Fe	α	c.c.	26	0.28664	-	-	-	8x0.24824	2
	γ	c.f.c.	916	0.34668	-	-	-	12x0.25787	4
	δ	c.c.	1324	0.29322	-	-	-	8x0.25394	2

Tableau G.4: Données cristallines du indium et ces alliages [107]

G.4. Propriétés atomiques

Les propriétés atomiques du indium et ces éléments d'alliages sont regroupées dans le tableau G.5 ci-dessous.

	Configuration électronique	Rayon atomique (nm)	x (Pauling)
In	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	0.166	1.7
Al	(Ne) 3s ² 3p ¹	0.143	1.5
Co	(Ar) 3d ⁷ 4s ²	0.125	1.9
Fe	(Ar) 3 d ⁵ 4 S ²	0.130	1.6

Tableau G.5: propriétés atomiques de l'indium et ces alliages [108,124]

Dans le tableau G.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des différents éléments d'alliages qui favorisent la formation d'une lacune de miscibilité en se mettant en alliages avec l'indium.

Elément	Température (°C)	ρ_l (en 10 ³ kg.m ⁻³)	V_l (en 10 ⁻³ m ³ kg ⁻¹)	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
In	156.6	7.008	0.1427	2.67
Al	960.7	9.320	0.10730	6.5
Co	1494	7.73	0.1294	3.5
Fe	1536	7.024	0.14236	3.55

Tableau G.6: Valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide [104-106]

Annexe H

L'alliage ternaire Bi-Sb-Zn

H.1. Les propriétés physiques de l'alliage ternaire Bi-Sb-Zn

Les différentes propriétés physiques des éléments purs de l'alliage dans le système ternaire Bi-Sb-Zn sont étudiées.

H.1.1. Données thermodynamiques

Les données thermodynamique des éléments purs formant une lacune de miscibilité dans le système ternaire Bi-Sb-Zn sont regroupés dans le tableau H.1 ci-dessous.

		T_f (K)	T_v (K)	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_v (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_f (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔS_v (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Eléments	Bi	544.5	1883	10.88	179	20.0	97.4
	Sb	903.89	1908	20.9	67.91	-	-
	Zn	692.73	1180	7.28	114.0	10.5	96.5

Tableau H.1: Données thermodynamique sur les éléments d'alliage du système ternaire Bi-Sb-Zn [104,105,124]

Le tableau H.2 regroupe la variation de la pression de vapeur des éléments d'alliage en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement, entre 298.15K et T K (en J.mol⁻¹), du système ternaire sont regroupées dans le tableau H.3 ci-dessous

	500	750	1000	1250	1500	1750	2000
Bi	-	2.1 10 ⁻⁸	4.5 10 ⁻⁵	3.6 10 ⁻³	6.9 10 ⁻²	5.5 10 ⁻¹	2.58
Sb	-	1.0 10 ⁻⁶	8.6 10 ⁻⁴	1.4 10 ⁻²	1.1 10 ⁻¹	5.5 10 ⁻¹	1.97
Zn	3.7 10 ⁻⁸	1.0 10 ⁻⁸	1.2 10 ⁻¹	1.93	11.87	42.18	76.01

Tableau H.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

	Bi	Sb	Zn
500	5398	5230	5309
600	19657	7908	8098
700	22556	10667	18346
800	25387	13535	21484
900	28184	16545	24622
1000	30937	39555	27760
1100	33671	42693	30898
1200	36394	45831	-
1300	39113	48969	-
1400	41830	52107	-
1500	44548	55245	-

Tableau H.3: Enthalpie d'échauffement [106]

H.3. Données cristallographiques

Le tableau H.4 regroupe les données cristallographiques des éléments purs du système ternaire Bi-Sb-Zn.

	(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)
			a	b	c			
Bi	rh	25	0.4736	-	-	$\alpha=57.23^\circ$	3x0.3070 et 3x0.3416	2
			axes hexagonaux					
			0.4536	-	1.1837			6
Sb	rh	26	0.45067	-	-	$\alpha=57.105^\circ$	3x0.290 et 3x0.336	2
			axes hexagonaux					
			0.43081	-	1.1274			6
Zn	h.c	-	0.2665	-	0.4947	c/a=1.856	6x0.2665 et 6x0.2913	2

Tableau H.4: Données cristallines du système ternaire Bi-Sb-Zn [107]

H.4. Propriétés atomiques

	Configuration électronique	Rayon atomique (nm)	x (Pauling)
Bi	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	0.170	1.9
Sb	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	0.159	2.05
Zn	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ²	0.139	1.6

Tableau H.5: propriétés atomiques des constituant de
l'alliage ternaire Bi-Sb-Zn [108,124]

Dans le tableau H.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des trois éléments d'alliages du système ternaire Bi-Sb-Zn.

Elément	Température (°C)	ρ_l (en 10 ³ kg.m ⁻³)	V_l (en 10 ⁻³ m ³ kg ⁻¹)	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
Bi	271	10.07	0.0993	-3.35
Sb	630.5	6.465	0.1547	0.8
Zn	420	6.577	0.15205	4.7

Tableau H.6: Valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide [104-106]

Annexe I

L'alliage ternaire Gd-Mg-Li

1.1. Les propriétés physiques de l'alliage ternaire Gd-Mg-Li

Les différentes propriétés physiques des éléments constituant l'alliage ternaire Gd-Mg-Li sont données sous forme de tableaux.

1.2. Données thermodynamiques

Les quatre premières données thermodynamique des éléments purs formant une lacune de miscibilité avec le chrome sont regroupées dans le tableau I.1 ci-dessous.

		T_f (K)	T_v (K)	ΔH_f (kJ.mol⁻¹)	ΔH_v (kJ.mol⁻¹)	ΔS_f (J.K⁻¹.mol⁻¹)	ΔS_v (J.K⁻¹.mol⁻¹)
Éléments	Gd	1586	3539	15.5	311	-	-
	Mg	922.0	1363	9.04	128.7	-	-
	Li	453.69	1620	4.60	134.7	-	-

Tableau I.1: Données thermodynamique du chrome et ces éléments d'alliages
[104,105,124]

Le tableau I.2 regroupe la variation de la pression de vapeur du chrome et ces éléments d'alliage en fonction de la température [106]

	Gd	Mg	Li
1500	3.8 10 ⁻⁸	2.72	4.6 10 ⁻¹
1750	2.9 10 ⁻⁶	11.37	2.54
2000	7.0 10 ⁻⁵	32.48	9.1
2250	8.2 10 ⁻⁴	72.31	24.3
2500	5.8 10 ⁻³	-	52.94
2750	2.8 10 ⁻²	-	99.31
3000	1.1 10 ⁻¹	-	-

Tableau I.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement, entre 298.15K et T K (en J.mol⁻¹), des éléments de l'alliage ternaire Gd-Mg-Li sont regroupées dans le tableau I.3 ci-dessous.

	Gd	Mg	Li
1500	38903	-	37517
1600	56141	-	40365
1700	59856	-	-
1800	63572	-	-
1900	67287	-	-
2000	71003	-	-

Tableau I.3: Enthalpie d'échauffement [106]

I.3. Données cristallographiques

Le tableau I.4 regroupe les données cristallographiques du chrome et de ces éléments d'alliages, tels que le gadolinium, le néodyme, le plomb et l'étain, leurs systèmes cristallins (1), la température pour la quel les paramètres réticulaires s'applique (°C) (2), leurs paramètres réticulaires (en nm) (3), angle axial (4) si celle-ci existe, le nombre des plus proches voisins et la distance réticulaires (5) et le nombre d'atomes par maille (6).

	(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)
			a	b	c			
Gd	h.c.	25	0.36338	-	0.57814	c/a=1.623	6x0.35718 et 6x0.36338	2
Mg	h.c.	26	0.32095	-	0.52104	c/a=1.6234	6x0.31970 et 6x0.32095	2
Li	h.c.	-191	0.3111	-	0.5093	c/a=1.637	6x0.3111 et 6x0.3116	2
	c.c	-	0.35100	-	-	-	8x0.30397	2

Tableau I.4: Données cristallines du chrome et ces alliages [107]

I.4. Propriétés atomiques

Les propriétés atomiques du chrome et ces éléments d'alliages sont regroupées dans le tableau I.5 ci-dessous.

	Configuration électronique	Rayon atomique (nm)	x (Pauling)
Gd	(Xe) 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	0.186	1.2
Mg	(Ne) 3s ²	0.160	1.3
Li	(He) 2s ¹	0.156	0.98

Tableau I.5: propriétés atomiques du chrome et ces alliages [108,124]

Dans le tableau I.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des différents éléments d'alliages qui favorisent la formation d'une lacune de miscibilité en se mettant en alliages avec le chrome.

Elément	Température (°C)	ρ_l (en 10 ³ kg.m ⁻³)	V_l (en 10 ⁻³ m ³ kg ⁻¹)	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
Gd	1313	7.9	-	-
Mg	650	1.590	0.6289	4.12
Li	180.5	0.508	1.968	1.65

Tableau I.6: Valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide [104-106]

Annexe J

Le alliage ternaire Cu-Ni-Pb

J.1. Les propriétés physiques de l'alliage ternaire Cu-Ni-Pb

Les différentes propriétés physiques des éléments purs de l'alliage dans le système ternaire Cu-Ni-Pb sont étudiées.

J.1.1. Données thermodynamiques

Les données thermodynamique des éléments purs formant une lacune de miscibilité dans e système ternaire Cu-Ni-Pb sont regroupées dans le tableau J.1 ci-dessous.

		T_f (K)	T_v (K)	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_v (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_f (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔS_v (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Eléments	Cu	1356.6	2840	13.	307	9.59	108
	Ni	1726	3005	17.15	375	9.94	118
	Pb	600.65	2013	4.81	178	8.02	88.0

Tableau J.1: Données thermodynamique sur les éléments d'alliage du système ternaire Cu-Ni-PB [104,105,124]

Le tableau J.2 regroupe la variation de la pression de vapeur des éléments d'alliage en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement, entre 298.15K et T K (en J.mol⁻¹), du système ternaire sont regroupées dans le tableau J.3 ci-dessous

	1250	1500	1750	2000	2250	2500	2750	3000
Cu	$4.6 \cdot 10^{-8}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$6.7 \cdot 10^{-1}$	2.01
Ni	-	$5.4 \cdot 10^{-8}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$4.9 \cdot 10^{-1}$
Pb	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$9.1 \cdot 10^{-1}$	2.98	7.71	18.81	32.27

Tableau J.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

	Cu	Ni	Pb
500	5101	5746	5592
600	7721	9030	8490
700	10393	12348	16298
800	13117	15430	19316
900	15895	18559	22302
1000	17830	21748	25257
1100	21637	25005	28182
1200	24633	28335	31075
1300	27760	31745	33945
1400	44172	35240	36808
1500	47457	38825	39673
1600	50741	42504	42546
1700	54025	46282	45431
1800	57310	67319	48333
1900	60594	71210	51253
2000	63879	75101	54192

Tableau J.3: Enthalpie d'échauffement [106]

J.3. Données cristallographiques

Le tableau J.4 regroupe les données cristallographiques des éléments purs du système ternaire Cu-Ni-Pb

	(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)
			a	b	c			
Cu	c.f.c	26	0.3615	-	-	-	12x0.2556	4
Ni	c.f.c	26	0.35238	-	-	-	12x0.24917	4
Pb	c.f.c	25	0.49502	-	-	-	12x0.3500	2

Tableau J.4: Données cristallines du système ternaire Cu-Ni-Pb [107]

J.4. Propriétés atomiques

	Configuration électronique	Rayon atomique (nm)	x (Pauling)
Pb	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	0.175	1.8
Cu	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹	0.128	1.9
Ni	(Ar) 3d ⁸ 4s ²	0.125	1.8

Tableau J.5: propriétés atomiques des constituant de
l'alliage ternaire Cu-Ni-Pb [108,124]

Dans le tableau J.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des trois éléments d'alliages du système ternaire Cu-Ni-Pb.

Elément	Température (°C)	ρ_l (en 10 ³ kg.m ⁻³)	V_l (en 10 ⁻³ m ³ kg ⁻¹)	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
Cu	1084.5	7.937	0.1260	4.2
Ni	1455	7.79	0.1284	4.5
Pb	327.4	10.665	0.009376	3.5

Tableau J.6: Valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide [104-106]

Annexe K

L'alliage ternaire Mg-Al-Sb

K.1. Les propriétés physiques de l'alliage ternaire Mg-Al-Sb

Les différentes propriétés physiques des éléments purs de l'alliage dans le système ternaire Mg-Al-Sb sont étudiées.

K.1.1. Données thermodynamiques

Les données thermodynamique des éléments purs formant une lacune de miscibilité dans le système ternaire Mg-Al-Sb sont regroupées dans le tableau K.1 ci-dessous.

		T_f (K)	T_v (K)	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_v (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_f (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔS_v (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Eléments	Mg	922.0	1363	9.04	128.7	-	-
	Al	933.52	2740	10.46	291	11.2	104
	Sb	903.89	1908	20.9	67.91	-	-

Tableau K.1: Données thermodynamique sur les éléments d'alliage du système ternaire Mg-Al-Sb [104,105,124]

Le tableau K.2 regroupe la variation de la pression de vapeur des éléments d'alliage du système ternaire Mg-Al-Sb en fonction de la température [106]

Les enthalpies d'échauffement, entre 298.15K et T (K) (en J.mol⁻¹), du système ternaire sont regroupées dans le tableau K.3 ci-dessous

	Mg	Al	Sb
500	4.6 10 ⁻¹⁰	-	-
750	5.2 10 ⁻⁵	-	1.0 10 ⁻⁶
1000	1.5 10 ⁻²	-	8.6 10 ⁻⁴
1250	3.5 10 ⁻¹	1.2 10 ⁻⁷	1.4 10 ⁻²
1500	2.72	1.7 10 ⁻⁵	1.1 10 ⁻¹
1750	11.37	5.5 10 ⁻⁴	5.5 10 ⁻¹
2000	32.48	7.3 10 ⁻³	1.97
2250	72.31	5.3 10 ⁻²	5.37

Tableau K.2: Variation de la pression de vapeurs en fonction de la température [106]

	Mg	Al	Sb
900	17015	17006	16545
1000	28870	30948	39555
1100	32301	34123	42693
1200	35732	37298	45831
1300	39162	40473	48969

Tableau K.3: Enthalpie d'échauffement [106]

K.3. Données cristallographiques

Le tableau K.4 regroupe les données cristallographiques des éléments purs du système ternaire Mg-Al-Sb.

	(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)
			a	b	c			
Mg	h.c.	26	0.32095	-	0.52104	c/a=1.6234	6x0.31970 et 6x0.32095	2
Al	c.f.c.	23	0.40494	-	-	-	12x0.28634	4
Sb	rh	26	0.45067	-	-	$\alpha=57.105^\circ$	3x0.290 et	2
			axes hexagonaux				3x0.336	6
			0.43081	-	1.1274			

Tableau K.4: Données cristallines du système ternaire Mg-Al-Sb [107]

K.4. Propriétés atomiques

	Configuration électronique	Rayon atomique (nm)	x (Pauling)
Mg	(Ne) 3s ²	0.160	1.31
Al	(Ne) 3s ² 3p ¹	0.143	1.5
Sb	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	0.159	2.05

Tableau K.5: propriétés atomiques des constituant de l'alliage ternaire Mg-Al-Sb [108,124]

Dans le tableau K.6 nous avons regroupé les valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide des trois éléments d'alliages du système ternaire Mg-Al-Sb.

Elément	Température (°C)	ρ_l (en 10^3kg.m^{-3})	V_l (en $10^{-3} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	$\Delta V_m = \frac{V_l - V_\rho}{V_s}$ (%)
Mg	650	1.590	0.6289	4.12
Al	660	2.368	0.4223	6.5
Sb	630.5	6.465	0.1547	0.8

Tableau K.6: Valeurs sélectionnées de masse volumique à l'état liquide [104-106]