

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université El Hadj Lakhdar Batna
Faculté de science
Département de Physique



MÉMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Option :

PHYSIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES
ET SEMI-CONDUCTEURS

par :

CHIBOUB SALIHA

Thème :

**ETUDE THERMODYNAMIQUE
D'ALLIAGES BINAIRES
A BASE DE CALCIUM**

Soutenu le : 29/10/2009

Devant le jury :

E. Belbabcha	Pr.	Président	U. Batna
Y. Djaballah	MC-B	Rapporteur	U. Batna
A. Belgacem-Bouzida	Pr.	Examineur	U. Batna
F. Bouharkat	MC	Examineur	U. Batna
Z. Charifi	MC	Examineur	U. M'sila

Remerciements

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

Toutes les années de thèse constituent une étape essentielle dans toute carrière scientifique. En effet, c'est durant ces années qu'on commence véritablement à se former à la recherche. Il est donc important que ces années se passent bien, ce qui a été mon cas. Le choix de directeur de thèse a été à mon sens vital, encore plus que le choix du sujet. Alors je commence par mon encadreur Monsieur **Yassine DJABALLAH**, Maître de conférences-B à la faculté des sciences de l'Université de Batna qui je tiens à exprimer ma reconnaissance pour son aide et la grande patience avec laquelle il a suivi ce travail jusqu'à son achèvement.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur, le professeur **El-Djamai BELBACHA** de l'Université de Batna qui me fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury de thèse et juger mon travail.

Je remercie vivement Monsieur le professeur **Aissa BELGACEM-BOUZIDA**, de l'université de Batna pour avoir accepté de participer à ce jury ainsi que pour sa contribution à ma formation.

Mes remerciements vont également à Madame **Fouzia BOUHARKAT**, maître de conférences à l'Université de Batna qui a accepté de juger ce travail et assister aux débats de la soutenance.

Mes remerciements vont également à Madame **Zoulikha CHARIFI** Maître de conférence à l'université de M'sila, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.

L'esprit de collaboration de l'ensemble des enseignants et des travailleurs de l'Université de Batna a contribué considérablement aux meilleures conditions de la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I
LES FONCTIONS DE L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE
DANS LES ALLIAGES

I.1/ Les équations fondamentales de la thermodynamique.....	4
I.1.1/ L'énergie interne.....	4
I.1.2/ L'entropie.....	4
I.1.3/ Fonction de Helmotz ou l'énergie libre F.....	5
I.1.4/ Fonction de Gibbs ou l'enthalpie libre.....	5
I.1.5/ l'enthalpie H.....	5
I.2/ Les grandeurs molaire partielles.....	6
I.3/ Relation de Gibbs-Duhem.....	7
I.4/ Etude des équilibres entre phases.....	9
I.4.1/ Définition.....	9
I.4.2/ Les phases présentes dans les alliages métallique.....	9
I.4.2.1/ Phase Liquide.....	9
I.4.2.2/ Solution solide.....	9
I.4.2.3/ Phase intermédiaire et composé intermétallique.....	10
I.5/ Condition d'équilibre.....	11
I.5.1/ Introduction.....	11
I.5.2/ Uniformité des potentiels chimiques.....	11
I.6/ L'activité des éléments en solution.....	12
I.6.1/ L'activité.....	12
I.6.1.1/ L'activité d'une solution régulière " loi de Raoult.....	12
I.6.1.2/ L'activité d'un solution diluée: " loi Henry".....	13
I.7/ Représentation des grandeurs partielles des enthalpie libre d'un système binaire.....	14
I.8/ Expression de l'enthalpies libre dans les différentes phases.....	15
I.8.1/Solution idéale.....	15
I.8.2/Solution régulière d'Hildebrand.....	15
I.8.3/Solution non régulière.....	16
I.9/ Principe de détermination des équilibres entre phases.....	16
I.9.1/ Diagramme à fuseau (solubilité illimitée).....	16
I.9.2/ Diagramme avec palier eutectique.....	18
I.9.3/ Diagramme avec palier péritectique.....	20
I.9.4/ Diagrammes présentant une phase intermédiaire.....	22
I.9.5/ Diagrammes présentant un composé défini.....	22
I.9.6/ Diagrammes présentant une démixtion à l'état liquide.....	23
I.10/ Méthodes expérimentales d'établissement des diagrammes de phases.....	24
I.10.1/ L'analyse thermique simple (A.T.S).....	26
I.10.1.1/L'appareillage de (A.T.S).....	26
I.10.1.2/ Exemples des courbes d'analyse thermique simple.....	26
I.10.2/L'analyse thermique différentielle (A.T.D).....	28
I.10.3/ La dilatomètre.....	29
I.10.4/ L'analyse radiocristallographie.....	29
I.10.5/ L'analyse micrographique.....	30
I.10.6/L'examen à la microsonde.....	30

CHAPITRE II

METHODES D'OPTIMISATION DES DIAGRAMMES BINAIRES

II.1/Introduction.....	32
II.2/ Principe de l'optimisation « méthode CALPHAD ».....	32
II.3/La modélisation thermodynamique par <i>BATNABIN</i>	33
II.3.1/Présentation.....	34
II.3.2/ L'optimisation.....	35
II.4/ Les formalismes thermodynamiques.....	35
II.4.1/Elément pur.....	35
II.4.2/ Phase stœchiométrique.....	38
II.4.3/Les solutions (phases non stœchiométriques).....	38
II.5/ Les différentes équations traduisant les données lues sur un diagramme de phases expérimental.....	39
II.5.1/ Une seule phase non stœchiométrique.....	39
II.5.2/ Deux phases non stœchiométriques.....	39
II.6/ Détermination des points d'équilibre.....	39
II.6.1/ Sélection des équilibres stables.....	39
II.6.2/Détermination des températures des paliers d'invariances.....	42

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉ ET APPLICATIONS DES ALLIAGES DE CALCIUM

III.1/ Introduction.....	46
III.2/ Le corps pur.....	46
III.3/ Présence de calcium.....	47
III.4/ Historique.....	47
III.5/ Préparations d'autrefois.....	48
III.6/Préparations modernes.....	48
III.7/ Propriétés chimiques et physiques de calcium.....	48
III.8/Les applications des alliages de calcium.....	48
III.8.1/Dans la métallurgie.....	48
III.8.2/Gaines pour câbles.....	49
III.8.3/Accumulateur.....	50
III.8.4/Engrais chimique.....	50
III.8.5/Salage routier.....	50
III.8.6/Craie.....	50
III.8.7/Plâtre.....	50
III.8.8/Ciment.....	51
III.8.9/Matière de charge pour du papier et pour des teintures.....	51
III.8.10/ Précautions d'emploi.....	51
III.7/ Propriétés de composés définis binaires des alliages à base de calcium.....	52
III.7.1/ Structures des composés définis des alliages binaires à base de Calcium.....	52
III.8/ Propriétés thermodynamiques des composés définis.....	54

CHAPITRE VI

OPTIMISATION DE SYSTEMES BINAIRES A BASE DE CALCIUM

IV-1/Introduction	62
IV-2/ Etude du système (Al-Ca)	62
IV-2.1/Les informations introduites au programme	62
IV-2.2/Résultats de l'optimisation	65
IV-2.3/Discussion	66

IV-3/ Etude du système (Ca-In)	67
IV-3.1/Les informations introduites au programme	67
IV-3.2/Résultats de l'optimisation	69
IV-4/ Etude du système (Ca-Mg)	72
IV-4.1/Les informations introduite au programme	72
IV-4.2/Résultats de l'optimisation	72
IV-4.3/ Discussion	73
IV-5/ /Etude du système (Ca-Ni)	76
IV-5.1/Informations introduite au programme	77
IV-5.2/Résultats de l'optimisation	78
IV-6/Etude du système (Ca-Pb)	80
IV-6.1/Les informations introduite au programme	80
IV-6.2/ Résultats de l'optimisation	81
IV-2.2/Discussion des résultats	82
Conclusion	86
Annexe.....	89
Bibliographie	95

INTRODUCTION

Introduction

Généralement les alliages ont les propriétés supérieures à celles des métaux purs et la métallurgie moderne consiste à contrôler ces propriétés pour les conformer aux besoins des bureaux d'études.

Lors de l'élaboration, le matériau cherche à tendre, plus ou moins vite, vers une situation d'équilibre qu'il faut donc connaître et maîtriser. On utilise pour cela les diagrammes d'équilibre de phases thermodynamique [1].

L'existence même des diagrammes d'équilibre découle des lois générales de la thermodynamique chimique. Depuis la mise en œuvre des moyens de calcul automatique, la thermodynamique chimique permet la modélisation numérique des diagrammes de phases à partir de ses lois générales et ainsi de prévoir ou de confirmer quelles phases coexistent à l'état d'équilibre. On peut donc également rendre compte par le calcul des disparitions ou apparitions de phases dans un système, en fonction des variations de composition, et de température.

Cependant la thermodynamique est encore incapable aujourd'hui de prévoir a priori les phases susceptibles d'apparaître au sein du système si elles n'ont pas été préalablement identifiées expérimentalement, modélisées numériquement, puis introduites dans le calcul.

Nous avons choisies dans ce mémoire le cas des alliages binaires pour une étude thermodynamique, et plus précisément les alliages binaires à base de Calcium.

Le Calcium est un élément alcalino-terreux. Il est très abondant dans la croûte terrestre, il se trouve quasiment dans toutes les surfaces terrestres; mais on ne le trouve jamais à l'état de corps pur dans la nature, on ne le trouve que sous forme de nombreux composés, le plus important étant le carbonate de calcium (CaCO_3).

Le Calcium est très important dans la métallurgie pour la fabrication de produits de grande valeur par le fait qu'il lie les oxydes et les sulfures ; et également très bien approprié pour la préparation des alliages destinés à super aimants et être ajouté au Plomb pauvre en Bismuth utilisés dans la fabrication de batteries propre.

Ce travail est subdivisé en quatre chapitres :

- ✓ Le premier est un rappel des définitions des termes fréquemment utilisés dans les diagrammes de phases et des notions de base de la thermodynamique des alliages.
- ✓ Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les différents modèles décrivant les enthalpies libres d'excès des différentes phases existantes dans un système binaire ainsi que la méthode d'optimisation.
- ✓ Le troisième chapitre est une étude bibliographique approfondie sur les propriétés et les applications des alliages à base de Calcium.
- ✓ En fin et dans la dernière partie nous avons étudiés cinq alliages binaires à base de Calcium (Ca-Al), (Ca-In), (Ca-Mg), (Ca-Ni) et (Ca-Pb) largement utilisés dans la technologie ; en modélisant leurs grandeurs thermodynamiques et en restituant leurs diagrammes de phases, en utilisant le logiciel *BATNABIN* [2].

CHAPITRE I

LES FONCTIONS DE
L'EQUILIBRE
THERMODYNAMIQUE DANS
LES ALLIAGES

I.1/ les équations fondamentales de la thermodynamique:

L'existence d'un état d'équilibre dans un matériau impose une liaison implicite appelée équation fondamentale entre un certain nombre de variable justicieusement choisies caractéristiques de l'état du matériau [3]

I.1.1/ L'énergie interne:

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:

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

Avec :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \quad (\text{I.2})$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \quad (\text{I.3})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (\text{I.4})$$

Donc :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (\text{I.5})$$

Où: S : l'entropie

V : le volume

n_i : le nombre de moles des divers constituants du matériau.

T : la température.

P : la pression.

μ_i : potentiel chimique du constituant i .

I.1.2/ L'entropie:

On défini l'entropie S comme une fonction des variables extensives U , V et n_i , du système $S = S(U, V, n_i)$ et sa forme différentielle s'écrit:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (\text{I.6})$$

I.1.3/ Fonction de Helmholtz ou l'énergie libre F:

L'énergie libre ou l'énergie de Helmholtz $F(U, S)$ est telle que:

$$F = U - TS \quad (\text{I.7})$$

à partir de l'équation (I.1) on trouve la différentielle de F de la forme:

$$dF = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i - TdS - SdT$$

Donc :

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{I.8})$$

On trouve S , P et T à partir de la fonction de Helmholtz par:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} \quad (\text{I.9})$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} \quad (\text{I.10})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_i} \quad (\text{I.11})$$

I.1.4/ Fonction de Gibbs ou l'enthalpie libre:

On définit la fonction G , que l'on appelle fonction de Gibbs ou enthalpie libre par la relation:

$$G = U + PV - TS \quad (\text{I.12})$$

Et que sa différentielle s'écrit:

$$dG = dF + d(PV) \quad (\text{I.13})$$

Donc :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{I.14})$$

I.1.5/ l'enthalpie H:

On définit la fonction d'état H à partir de l'énergie interne par la formule:

$$H = U + PV \quad (\text{I.15})$$

Et sa différentielle s'écrit:

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{I.16})$$

Dans les équations différentielles (I.8), (I.14) et (I.16), le terme $-SdT$ présente la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur, le terme $-PdV$ présente l'énergie

mécanique reçue par le système et le terme $\mu_i dn_i$ présente l'énergie chimique donnée au matériau par le milieu extérieur.

L'ensemble des résultats précédant est résumé dans le tableau I.1 :

Tableau I.1/ Les équations fondamentales de la thermodynamique

Fonction d'état	Variables naturelles	Différentielle
Energie interne U	S, V, n_i	$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i$
Enthalpie H $H = U + PV$	S, P, n_i	$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$
Energie libre F $F = U - TS$	T, V, n_i	$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$
Enthalpie libre G $G = U + PV - TS$	T, P, n_i	$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$

I.2/ Les grandeurs molaire partielles:

Les grandeurs G, H, S, U , sont des fonctions homogènes et du premier degré par rapport aux variables indépendantes. En désignant par X^* ces grandeurs à température et pression constantes pour une phase donnée, la variable étant le nombre de moles, en vertu du théorème d'Euler [4]:

$$X^* = \sum_{i=1} n_i \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{I.17})$$

La grandeur partielle \bar{X} relative au constituant i dans une phase polyconstituée est définie par la relation :

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{I.18})$$

Donc :

$$X^* = \sum_{i=1} \bar{X}_i n_i \quad (\text{I.19})$$

Il est beaucoup plus commode de rapporter cette grandeur à une mole.

Soit :

$$X = X^* / n \quad (\text{I.20})$$

Avec :

$$x_i = n_i / n \quad (\text{I.21})$$

La relation d'Euler s'écrit alors :

$$X = \sum_{i=1} x_i \overline{X}_i \quad (\text{I.22})$$

En effet, d'après la relation (I.18) de la grandeur partielle :

$$\overline{X}_i = \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial nX}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{I.23})$$

Donc :

$$\overline{X} = X + n \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{I.24})$$

Pour un système binaire (A, B), les grandeurs partielles relatives aux constituants A et B se traduisent par les relations :

$$\overline{X}_A = X + (1 - x_A) \frac{dX}{dx_A} \quad (\text{I.25})$$

Et

$$\overline{X}_B = X - x_A \frac{dX}{dx_A} \quad (\text{I.26})$$

Si la grandeur intégrale X est représentée par une courbe comme celle qui est tracée sur la figure (I.1), les grandeurs partielles \overline{X}_A et \overline{X}_B correspondent aux points d'intersection sur les axes verticaux de la tangente à la courbe au point d'abscisse X_A [5].

I.3/ Relation de Gibbs-Duhem:

Lorsque X dans la fonction (I.22) désigne l'enthalpie libre G on a :

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (\text{I.27})$$

Les dérivées partielles de G sont

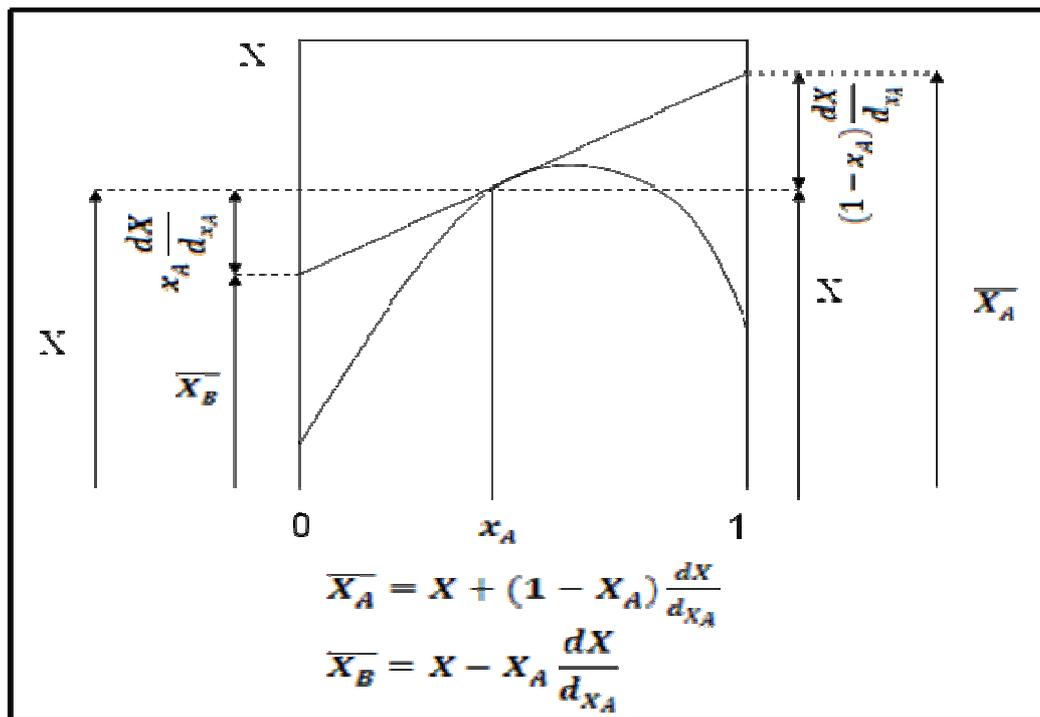


Figure I.1/ Grandeur intégrale X en fonction de la fraction molaire X_A , pour un système binaire $A-B$ [5].

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (\text{I.28})$$

Comme on a :

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{I.29})$$

Alors :

$$VdP - SdT = \sum n_i d\mu_i \quad (\text{I.30})$$

Lorsque le système est en pression et température constantes on trouve :

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.31})$$

C'est ce qu'on appelle l'équation de Gibbs- Duhem [1].

Où :

n_i : le nombre de mole du constituant i .

μ_i : potentiel chimique du constituant i .

Cette relation a une grande importance en pratique, en particulier pour les alliages binaires ; elle permet de calculer la fonction molaire partielle de l'un des deux éléments si l'on connaît celle de l'autre en fonction de la concentration.

I.4/ Etude des équilibres entre phases:

I.4.1/ Définition:

➤Alliage:

-On appelle un alliage métallique une substance cristallisée composé de deux ou plusieurs éléments.

-Un alliage peut exister sous différents états: solide cristalline en agrégat de microcristaux appelés grains, souvent de variétés cristallins distensions, ou liquide ou gazeux [1].

➤Phase:

Une Phase est une partie homogène entrant dans la constitution d'un système. Elle est constituée d'un ou plusieurs constituants.

I.4.2/ Les phases présentes dans les alliages métallique:

Les phases qui peuvent être présentés dans un alliage métallique sont les suivantes:

I.4.2.1/ Phase Liquide:

La phase liquide occupe la partie supérieure des diagrammes d'équilibre de phases, vers les hautes températures "si la phase vapeur n'existe pas".

La plus part des matériaux sont solubles entre eux en toutes proportions mais il peut apparaître dans les alliages une démixtion liquide.

I.4.2.2/ Solution solide:

Il est difficile de prévoir l'allure d'un diagramme quel que soit le mélange binaire. On peut cependant classer les solutions solides en deux catégories qui sont:

- ✚ Solutions solides interstitielles.
 - ✚ Solutions solides par substitution.
- Pour les solutions solides interstitielles : les atomes du soluté B viennent s'installer dans les interstices et dans les cavités disponibles entre les atomes du solvant A . Ces solutions ne sont possibles que si le diamètre des individus B est très inférieur à celui des cavités disponibles dans le réseau cristallin du solvant A (Fig I.2).

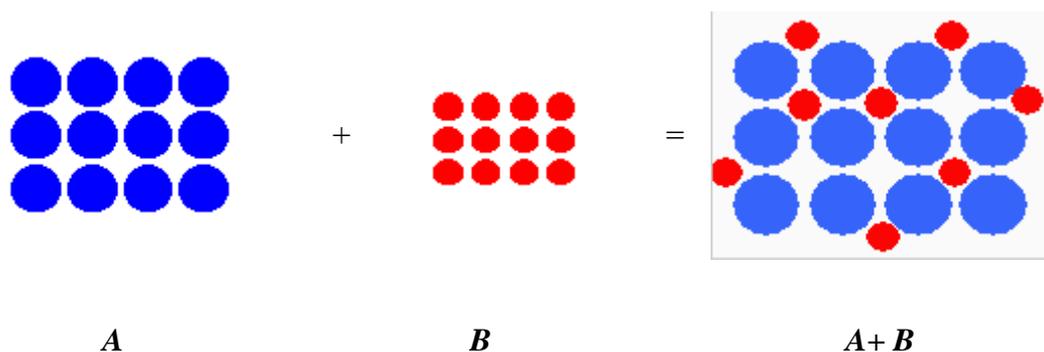


Figure I.2/ Formation d'une solution solide interstitielle.

- Pour les solutions solides substitutionnelles : les solutions solides de substitution se forment lorsque les atomes d'élément B sont de taille sensiblement identique à celle des atomes du métal de base; dans ce cas, ils se substituent aux atomes du réseau du métal de base (Fig I.3).

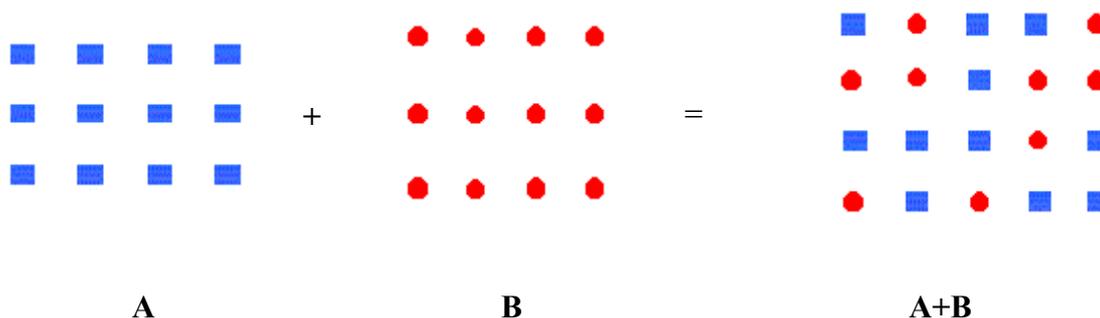


Figure I.3/ Formation d'une solution solide par substitution.

I.4.2.3/ Phase intermédiaire et composé intermétallique :

Dans certains cas, deux corps purs peuvent donner une solution solide intermédiaire, autour d'une composition donnée correspondant à une formule chimique simple de type A_xB_y , où x et y sont des entiers, et une structure cristalline souvent complexe. Cette solution solide peut avoir une largeur très variable [6].

Lorsqu'elle est infiniment étroite, on dit qu'il s'agit d'un composé intermédiaire. Ce composé ne touche pas les axes verticaux des corps purs. Lorsqu'elle est large, cela signifie que le composé intermédiaire est capable de dissoudre chacun des deux corps purs ; on pourra parler de solution solide intermédiaire « riche en A », ou « riche en B ».

I.5/ Condition d'équilibre:

I.5.1/ Introduction:

"Position du problème; chois entre G et F":

Il faut poser la question de savoir avec quel potentiel thermodynamique on va travailler. Dans les systèmes où toutes les phases en présence sont des phases condensées (liquide ou solide), bien que l'on considère des équilibres à P et T imposées, ce qui devrait conduire nécessairement à utiliser les fonctions de Gibbs comme potentiels thermodynamiques certains ouvrages se réfèrent aux fonctions "Energie libre" (ou de Helmotz) $F = U - TS$. Ceci tient de fait que pour les phases condensées (solide et liquide) on peut confondre les deux fonctions F et G qui ne diffèrent que par la quantité $P.V$ qui reste toujours petite à pression constant et à peu près la même pour toutes les phases. De ce fait $F \approx G$ et les ouvrages spécialisés dans ce domaine se réfère souvent à la fonction F alors qu'on devrait en toute rigueur, travailler avec la fonction G [3]. Ici nous garderons G comme fonction potentielle.

I.5.2/ Uniformité des potentiels chimiques:

Au sein d'un matériau quelconque en équilibre thermodynamique isobare isotherme, les échanges internes de matière ne peuvent pas provoquer de variation de la fonction globale G puisque cette grandeur se trouve à son minimum [7] :

$$dG_{T,P} = 0 \quad (I.32)$$

Et

$$d^2G > 0 \quad (I.33)$$

Si l'on considère deux volumes voisins qu'échangent par diffusion des quantités de moles dn_i , à température constante ($dT=0$) et pression constante ($dP=0$) on trouve en tenant compte de la relation :

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (I.34)$$

pour un système binaire :

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0 \quad (I.35)$$

Mais:

$$dn_1 = -dn_2 \quad (I.36)$$

Alors:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (I.37)$$

Où : μ_1 et μ_2 représentent les potentiels chimiques des deux éléments au sein des deux volumes voisins.

Alors on peut dire qu'un équilibre isobare, isotherme est donc également iso potentiel chimique "unicité de potentiel chimique de chaque constituant" dans tout le volume de matériau [8].

I.6/ L'activité des éléments en solution:

I.6.1/ L'activité:

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^0 et lorsque un élément contient un autre élément en solution sa tension de vapeur n'est plus P_i^0 mais P_i et plus petit que P_i^0 .

Dans le plus part des cas on peut considérer la vapeur comme un gaz parfait, car les pressions mises en jeux sont très faibles. Dans ces conditions on définit l'activité de l'élément i comme [9] :

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (\text{I.38})$$

I.6.1.1/ L'activité d'une solution régulière " loi de Raoult":

La clé de cette expression de l'activité d'une espèce en solution a été apportée par le chimiste français François Raoult (1830-1901) [1,8], qui a mesuré les pressions de vapeur de mélanges binaires de liquides volatiles. Plus précisément, il a mesuré la pression de la vapeur de chaque composant en équilibre avec la solution.

Raoult a démontré que la pression de vapeur partielle d'une espèce i dans un mélange est proportionnelle à sa fraction molaire dans la solution et à sa pression de vapeur quand elle est pure:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*} = x_i \quad (\text{I.39})$$

Où P_i : la pression de vapeur partielle de i au-dessus de la pression de la solution

x_i : la fraction molaire de l'espèce i en solution

P_i^* : la pression de vapeur de l'espèce pure.

Une solution hypothétique régulière qui, sur l'éventail des compositions allant de l'espèce A pure à l'espèce B pure, respecte la loi de Raoult, est appelée une solution idéale (Fig I.4).

I.6.1.2/ L'activité d'un solution diluée " loi Henry" :

Toutefois, la loi de Raoult ne décrit pas bien la pression de vapeur du soluté car dans une solution diluée, le soluté est loin de se trouver dans sa forme pure. Dans une solution diluée, chaque molécule de soluté est entourée d'un solvant presque pur, de sorte que son environnement est tout à fait différent de celui du soluté pur et il est fort improbable que sa pression de vapeur puisse être rapportée à celle du soluté pur.

Le chimiste anglais William Henry (1775-1836) [1,8] a découvert qu'une relation linéaire différente existe entre la pression de vapeur d'un soluté volatil B et sa fraction molaire dans une solution:

$$P_i = \alpha x_i \quad (I.40)$$

Où α est une constante caractéristique du soluté.

Alors l'activité s'écrit:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (I.41)$$

Avec γ_i le coefficient de l'activité qui peut être supérieur ou inférieur à 1, et il exprime les déviations de l'activité d'un constituant i par rapport à l'idéalité.

Au niveau moléculaire, la loi de Henry dit que la vitesse à laquelle les molécules de soluté s'échappent est proportionnelle à leur concentration.

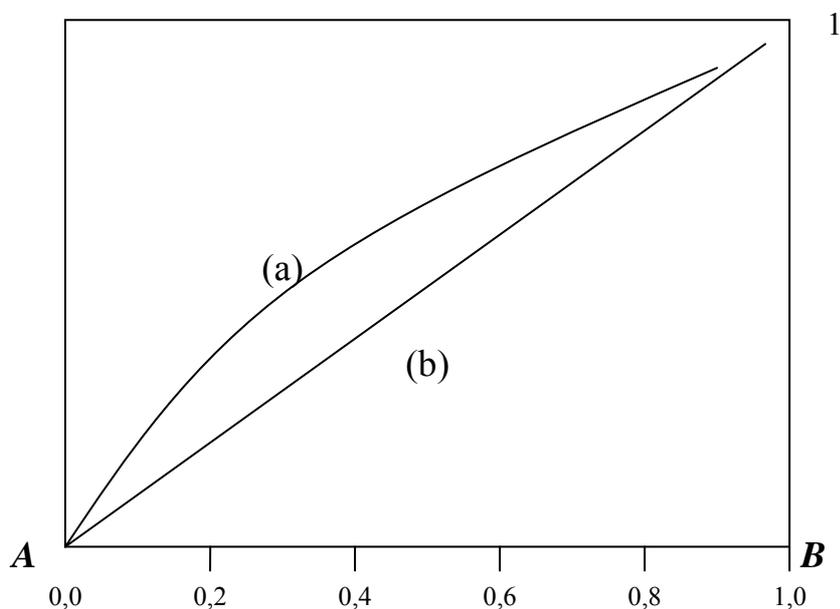


Figure I.4/ Courbes d'activités de l'élément B

(a) Loi de Henry.

(b) Loi de Raoult

I.7/ Représentation des grandeurs partielles des enthalpie libre d'un système binaire:

Si on considère deux constituants A et B , on a l'enthalpie libre de la solution (A - B).

$$g = x_a \mu_a + x_b \mu_b \quad (\text{I.42})$$

$$\text{Où: } \mu_a = \frac{\partial g}{\partial x_a}, \quad \mu_b = \frac{\partial g}{\partial x_b} \quad (\text{I.43})$$

Alors:

$$dg = x_a d\mu_a + \mu_a dx_a + x_b d\mu_b + \mu_b dx_b \quad (\text{I.44})$$

On appliquant la relation de Gibbs- Duhem à T et P constantes:

$$x_a d\mu_a + x_b d\mu_b = 0 \quad (\text{I.45})$$

Donc la relation (I.44) devient:

$$dg = \mu_a dx_a + \mu_b dx_b \quad (\text{I.46})$$

Quand:

$$x_a + x_b = 1 \quad (\text{I.47})$$

$$dx_a = -dx_b \quad (\text{I.48})$$

Alors la relation (I.46) devient:

$$dg = (\mu_a - \mu_b) dx_a \quad (\text{II.49})$$

À partir de la relation (I.42) on peut exprimer les différents μ_i par:

$$\mu_a = \frac{1}{x_a}(g - x_b \mu_b) \quad \text{et} \quad \mu_b = \frac{1}{x_b}(g - x_a \mu_a) \quad (\text{I.50})$$

On trouve ainsi :

$$dg = \left[\mu_a - \frac{1}{x_b}(g - x_a \mu_a) \right] dx_a \Rightarrow dg = \left[\frac{\mu_a - g}{x_b} \right] dx_a \quad (\text{I.51})$$

Alors les potentiels chimiques de la phase φ des constituants A et B peuvent être donnés par la relation:

$$\begin{cases} \mu_a^\varphi = g - x_b \frac{dg}{dx_b} \\ \mu_b^\varphi = g + x_a \frac{dg}{dx_a} \end{cases} \quad (\text{I.52})$$

Comme on peut écrire:

$$\begin{cases} \mu_a^{\varphi} = g - x_b \frac{\partial g}{\partial x_b} \\ \mu_b^{\varphi} = g + (1 - x_b) \frac{\partial g}{\partial x_b} \end{cases} \quad (\text{I.53})$$

I.8/ Expression de l'enthalpie libre dans les différentes phases:

I.8.1/Solution idéale :

Si on considère qu'à l'intérieur d'une solution de plusieurs espèces il n'existe aucune interaction énergétique. Il est alors normal de considérer que l'énergie attachée à chaque constituant est égale à celle du corps pur pris dans le même état structural [10], soit :

$$\overline{h}_i = 0 \quad (\text{I.54})$$

D'où pour une solution à deux constituants A et B :

$$h = (1 - x)\overline{h}_a + x\overline{h}_b = 0 \quad (\text{I.55})$$

Avec : x est la fraction molaire du constituant B

Donc dans une solution solide ou liquide idéale, le constituant i se comporte comme s'il était à l'état pur.

L'enthalpie libre s'écrit alors :

$$g^{id} = RT(x \log x + (1 - x) \log(1 - x)) \quad (\text{I.56})$$

Et

$$\mu_a = RT \log(1 - x) \quad (\text{I.57})$$

$$\mu_b = RT \log x \quad (\text{I.58})$$

I.8.2/Solution régulière d'Hildebrand :

Pour ce type de solution, l'enthalpie de mélange n'est pas nulle [10], elle s'écrit sous la forme:

$$h = h^{ex} = Ax(1 - x) \quad (\text{I.59})$$

Où : h^{ex} est l'enthalpie d'excès.

A est une constante qui ne dépend pas de la température.

L'entropie de mélange est égale à l'entropie de mélange d'une solution idéale, on trouve ainsi :

$$g = Ax(1 - x) - TS^{id} \quad (\text{I.60})$$

Avec :

➤ Pour une solution de substitution :

$$S^{id} = R(x \log x + (1-x) \log(1-x)) \quad (I.61)$$

$$\mu_a = Ax^2 + RT \log(1-x) \quad (I.62)$$

$$\mu_b = A(1-x)^2 + RT \log x \quad (I.63)$$

➤ Pour une solution d'insertion :

$$S^{id} = RT \left(x \log \left(\frac{x}{1-2x} \right) - (1-x) \log \left(\frac{1-x}{1-2x} \right) \right) \quad (I.64)$$

$$\mu_a = Ax^2 - RT \log \left(\frac{1-x}{1-2x} \right) \quad (I.65)$$

$$\mu_b = Ax^2 - RT \log \left(\frac{1-x}{1-2x} \right) \quad (I.66)$$

I.8.3/Solution non régulière :

L'enthalpie libre dans ce cas s'écrit :

$$g = f(x)A(x, T) - TS^{id} \quad (I.67)$$

Le terme $f(x) A(x, T)$ représente l'enthalpie libre d'excès.

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

I.9/ Principe de détermination des équilibres entre phases :

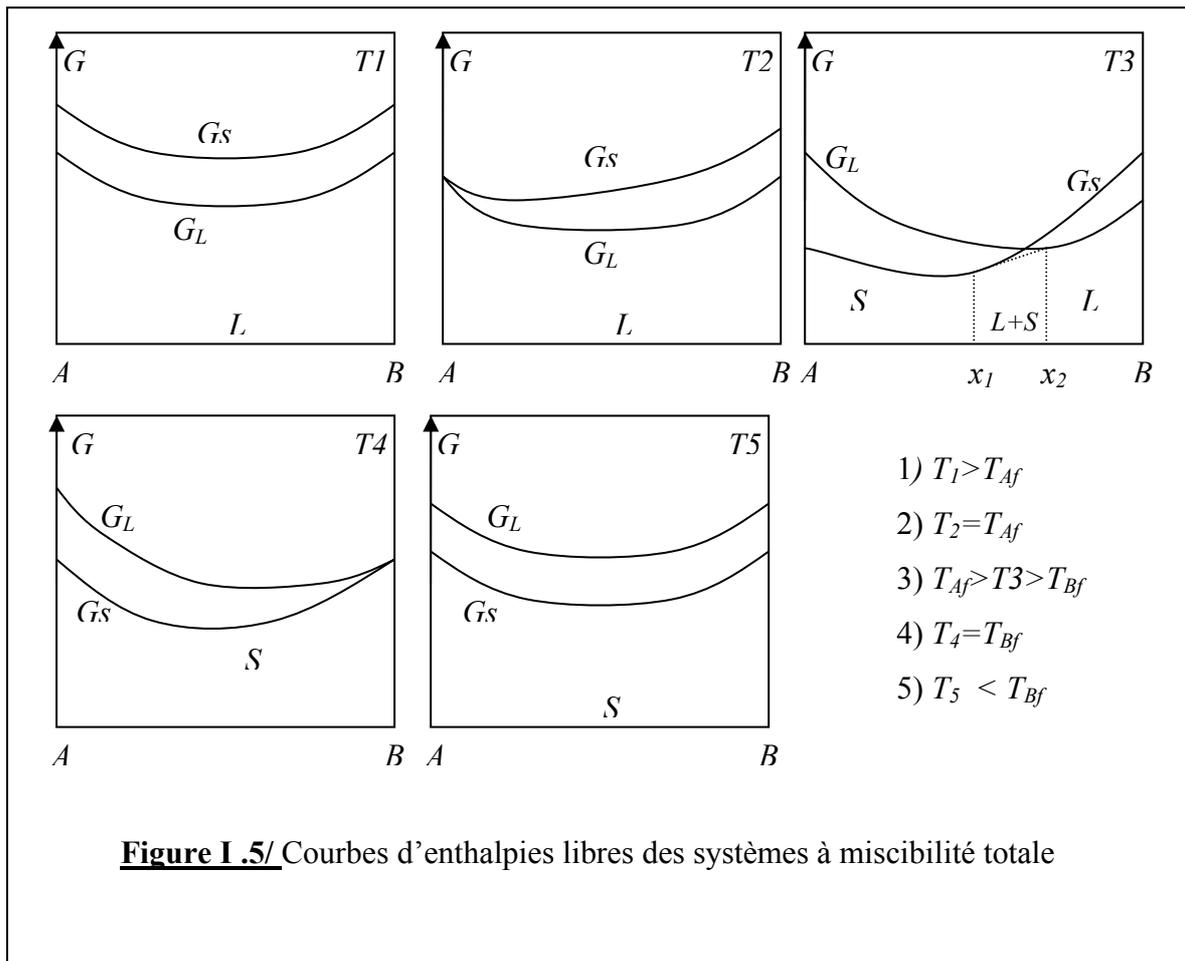
Nous considérons dans le paragraphe suivant des exemples de diagrammes de solidification d'un système constitué d'une phase liquide et une ou plusieurs phases solides à partir de leurs courbes d'enthalpies libres.

I.9.1/ Diagramme à fuseau (solubilité illimitée):

A partir des courbes d'enthalpie libre G qui sont reportées sur la figure (I.5)

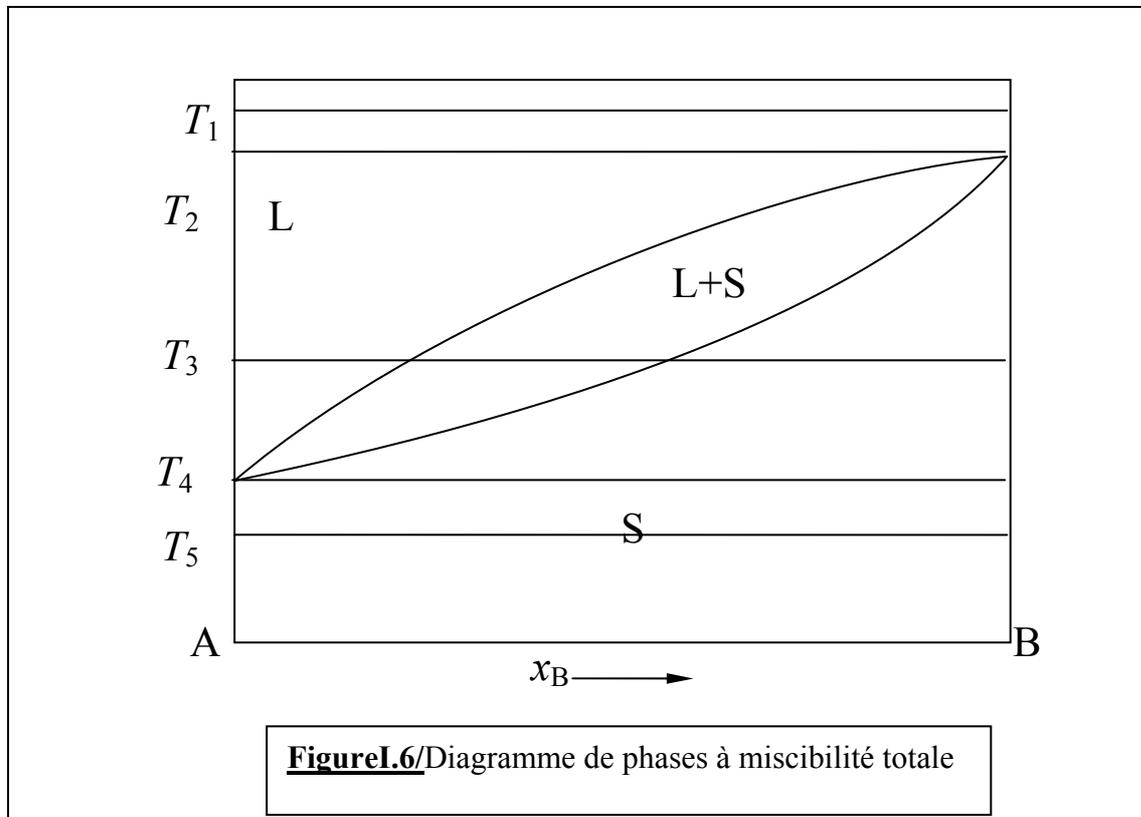
Nous pouvons désigner les états d'équilibres du système dans chaque domaine de température:

- ✚ $T > T_f$: des deux constituants A et B , la courbe d'enthalpie libre du liquide est toujours en dessous de celle de la phase solide c-à-d la phase liquide qu'est la plus stable dans tout le domaine de concentration, le mélange donc est toujours à l'état liquide



- ✚ $T = T_{Af}$: on observe un point d'intersection entre des deux courbes d'enthalpies libres du liquide et solide pour $x=0$, il y a équilibre entre deux phases A liquide et A solide, et pour $x \neq 0$ le système est encore liquide.
- ✚ $T \in [T_{Af}, T_{Bf}]$: on observe un domaine biphasé entre $[x_1, x_2]$ tel que:
 - $x < x_1$: l'alliage est solide
 - $x_1 < x < x_2$: il y a équilibre de deux phases liquide - solide.
 - $x > x_2$: l'alliage est liquide.
- ✚ $T = T_{Bf}$: la courbe d'enthalpie libre du liquide G_L au dessus d'enthalpie libre du solide G_S sauf pour le constituant B pur $x_B = 1$, on observe encore un équilibre entre les deux phases liquide et solide.
- ✚ $T < T_{Bf}$: la courbe d'enthalpie libre du solide G_S est totalement au dessous d'enthalpie libre du liquide G_L , le mélange donc est toujours à l'état solide.

A partir des ces courbes on peut tracer le diagramme d'équilibre des systèmes à fuseau (Fig I.6).



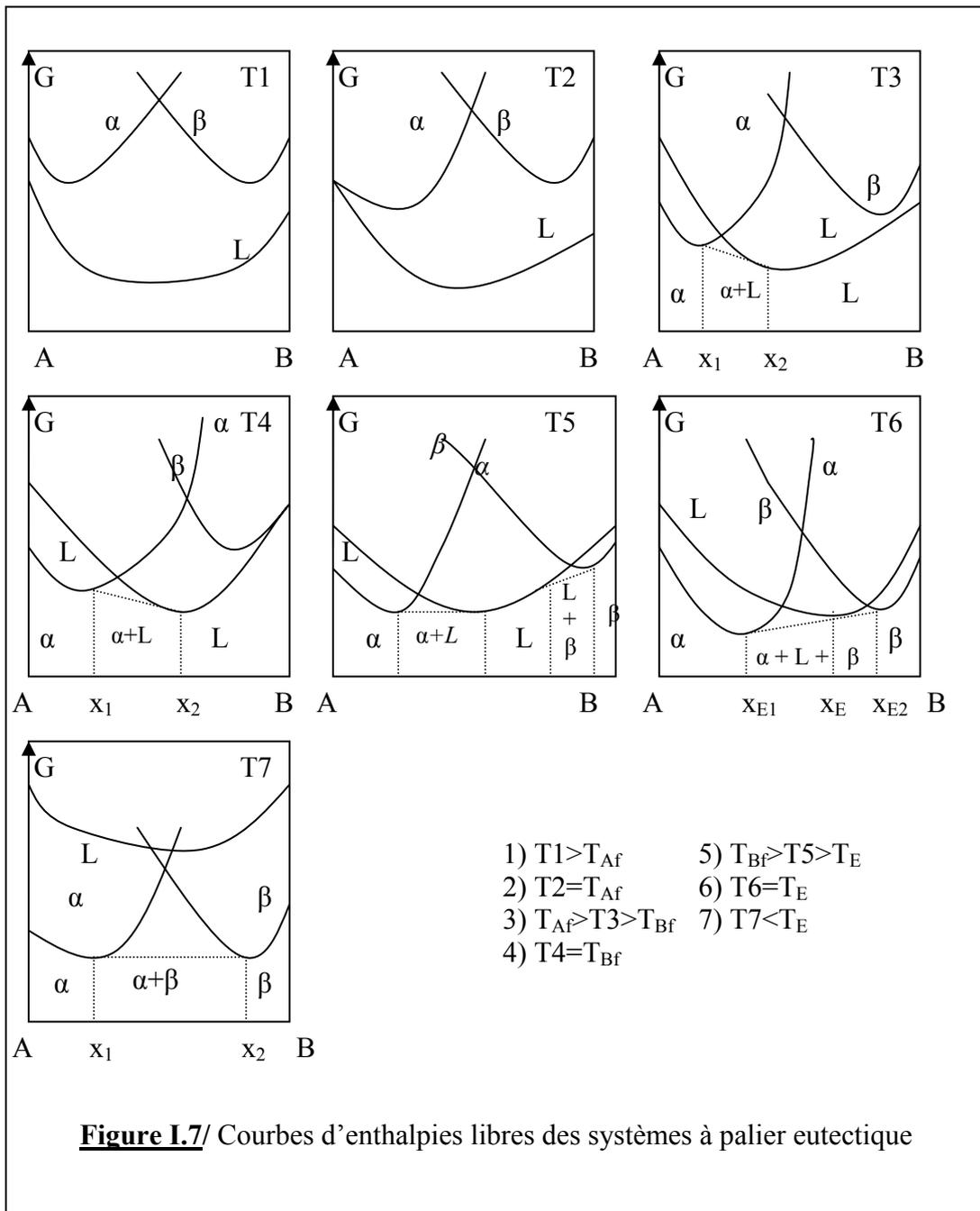
I.9.2/ Diagramme avec palier eutectique:

Plusieurs alliages binaires présentent des diagrammes simples à une seule transformation eutectique. Dans ce type de système l'alliage peut se présenter sous forme de trois phases : liquide, solide α ou solide β .

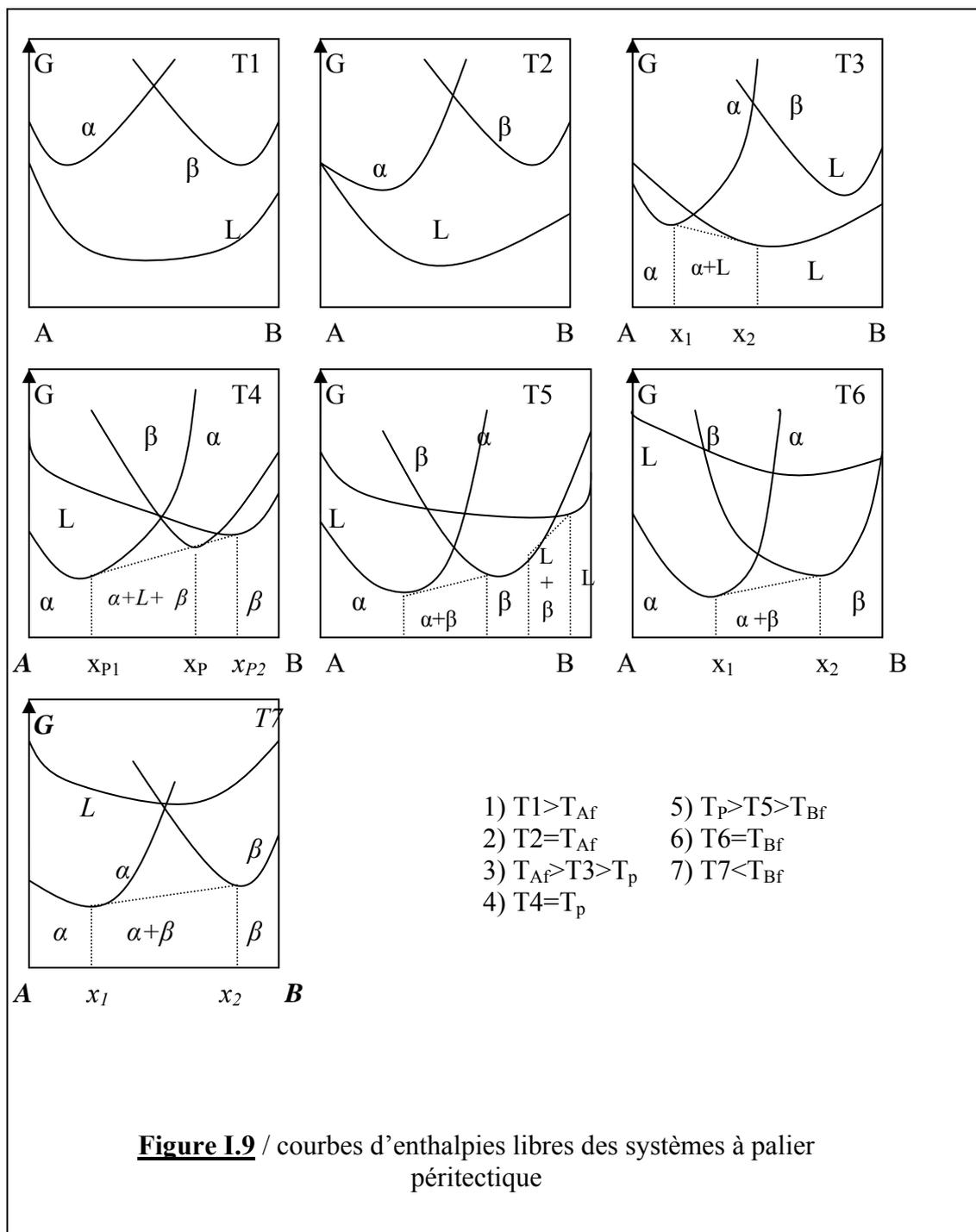
A partir des courbes d'enthalpie libre qui sont reportées sur la figure (I.7).

Nous pouvons désigner les états d'équilibre du système dans chaque domaine de température:

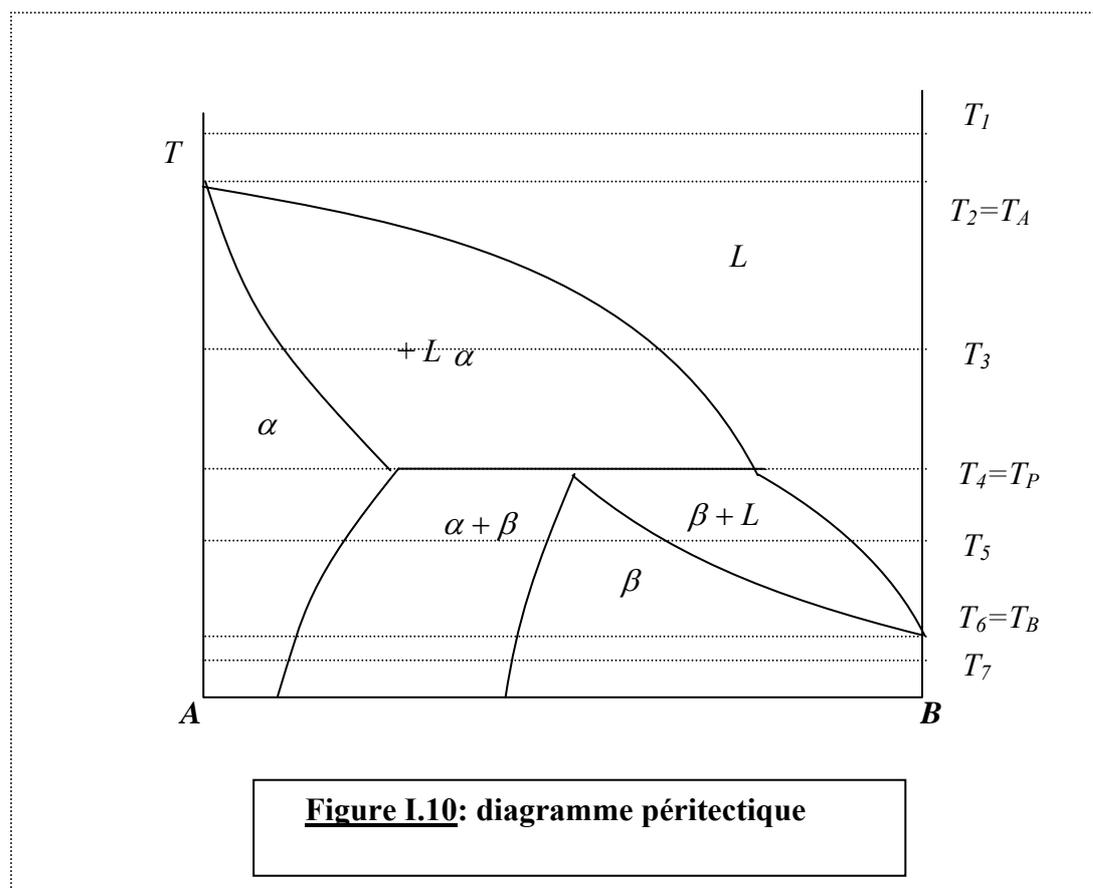
- ✚ $T \geq T_{Af}$: on observe que les deux courbes d'enthalpie libre des phases solides primaires α et β sont au dessus de d'enthalpie libre de la phase liquide G_L de mélange est donc le mélange à l'état liquide.
- ✚ $T \in [T_{Af}, T_{Bf}]$: on observe qu'en fonction de concentration de B:
 - $x_B < x_1$: L'alliage est sous forme de solution solide α .
 - $x_1 < x_B < x_2$: Il y a équilibre entre deux phases L et α .
 - $x_B > x_2$: L'alliage est liquide.



✚ $T_E < T < T_{Bf}$: on observe dans les parties extrêmes du diagramme une solution solide α pour les alliages riche en A. une solution solide β pour les alliages riche en B et dans la partie centrale du diagramme il existe un domaine de concentration où la phase liquide est encore stable, alors on trouve les trois domaines monophasés α , β et liquide séparés par deux domaines biphasés ($\alpha + \text{liquide}$) et ($\text{liquide} + \beta$).



De la même manière que dans se cas du diagramme d'équilibre avec palier eutectique et à partir des ces courbes d'enthalpie libre on peut tracer le diagramme d'équilibre des systèmes à palier péricectique qui est schématisé sur la figure (I.10).



I.9.4/ Diagrammes présentant une phase intermédiaire :

Si le système possède une seule phase intermédiaire, le diagramme d'équilibre obtenu à partir des courbes d'enthalpie libre comprend deux paliers:

- Soit deux paliers eutectiques ou deux péricectique.
- Soit un palier eutectique et un palier péricectique.

On a choisie le cas de deux paliers eutectiques (Fig I.11) et δ la phase intermédiaire. Les courbes d'enthalpie libre des différentes phases en divers domaines de température sont représentées sur la même figure.

I.9.5/ -Diagrammes présentant un composé défini :

On distingue deux cas:

- Le diagramme de phase présentant un composé défini à fusion congruente.
- Le diagramme de phase présentant un composé défini à fusion non congruente.

À partir des courbes d'enthalpie libre (Fig. I.12 et I.13) on peut tracer le diagramme d'équilibre des diagrammes présentant un composé défini (Fig. I.14).

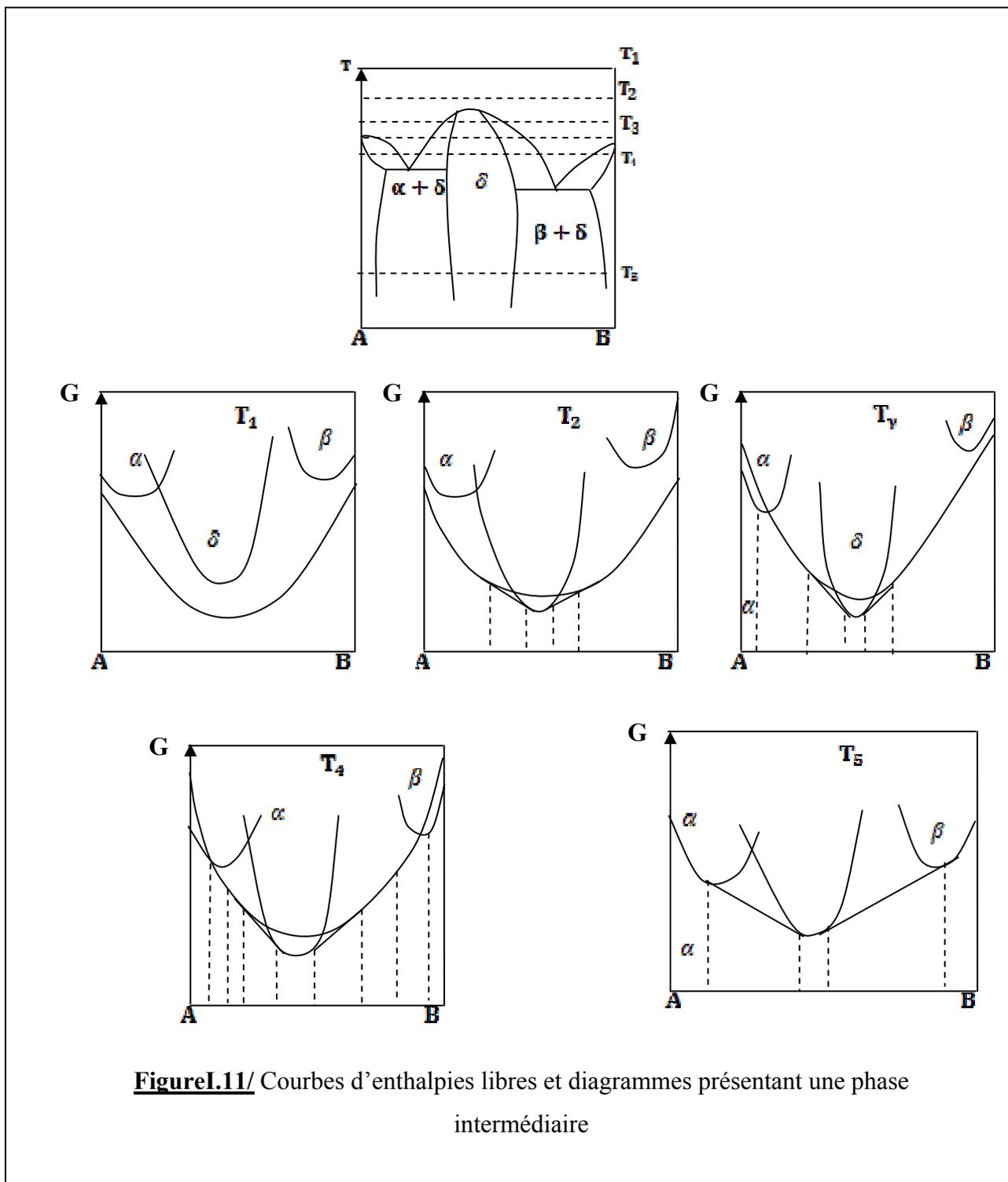
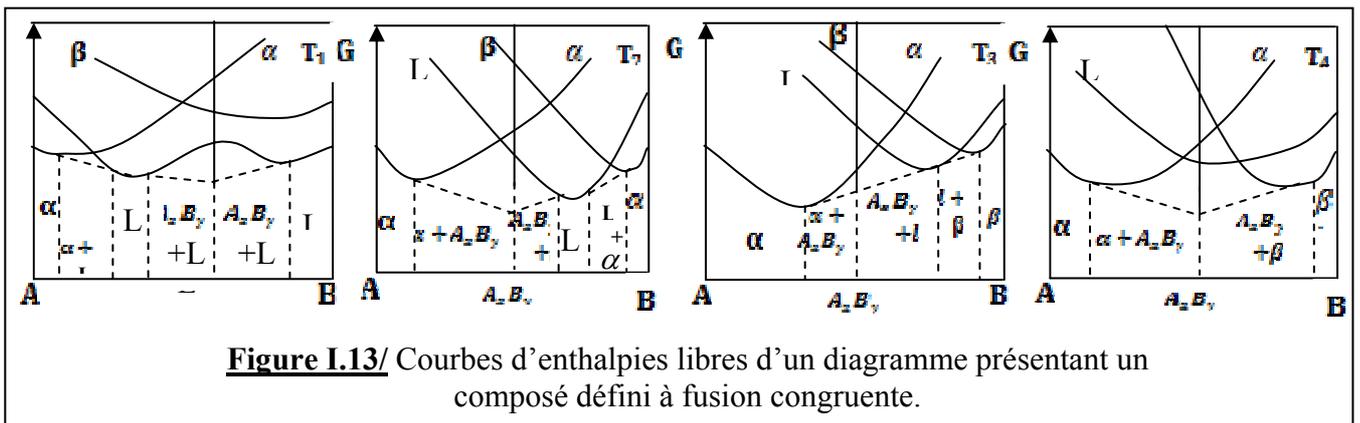
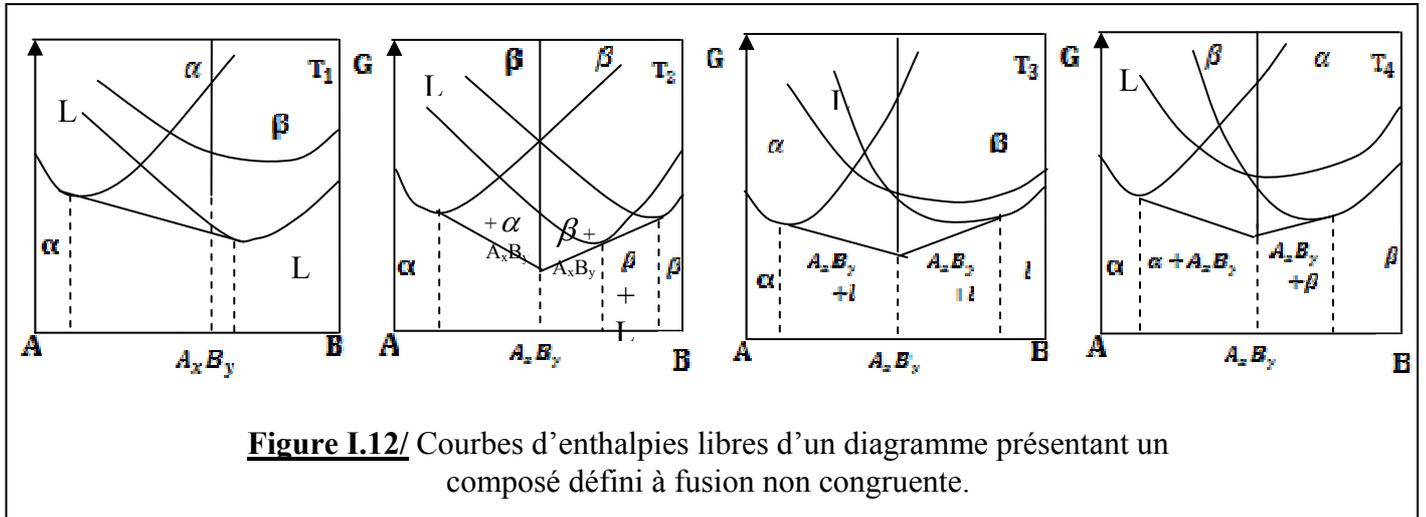


Figure I.11/ Courbes d'enthalpies libres et diagrammes présentant une phase intermédiaire

I.9.6/ Diagrammes présentant une démixtion à l'état liquide :

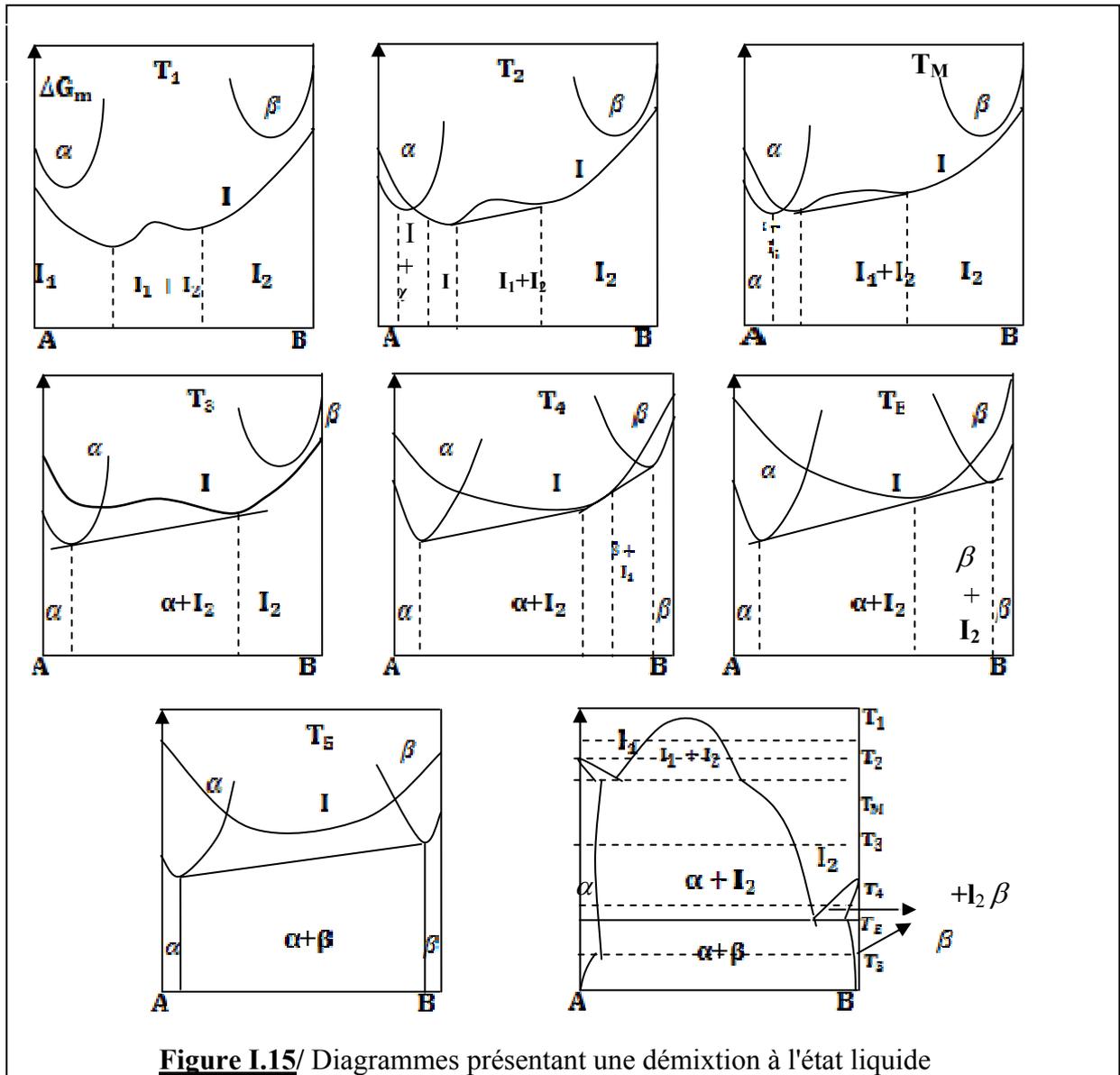
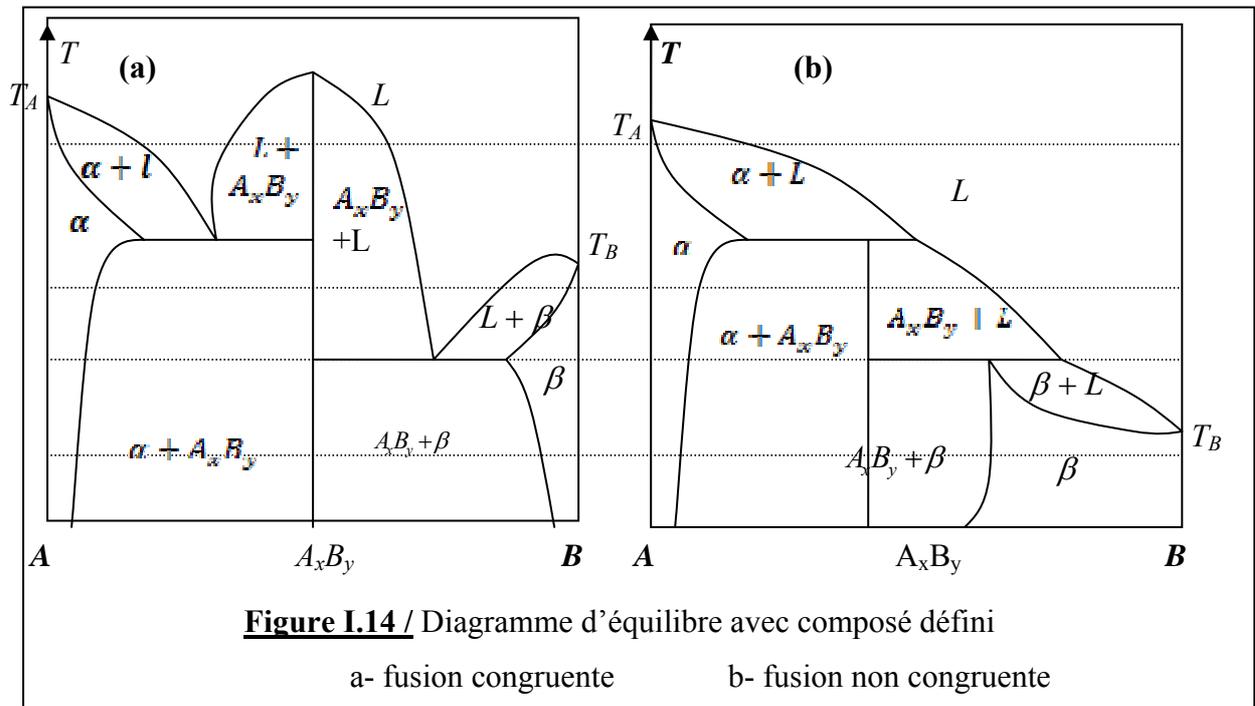
Une solution peut être instable dans un domaine défini de composition et température et se séparer en un mélange de deux phases, de même nature mais de composition différente (phénomène de démixtion). Ce phénomène est à l'origine de deux autres formes d'équilibre triphasé. Il s'agit des équilibres dit "monotectique" lorsque la phase instable est liquide et

"monotectoïde" lorsque la phase instable est solide. Et nous avons choisie le premier cas c'est à dire le cas de démixtion liquide –liquide leur diagramme d'équilibre et les courbes d'enthalpie libre sont présenté sur la figure I.15.



II.10/ Méthodes expérimentales d'établissement des diagrammes de phases:

D'après ce qui précède, on pourrait croire que les diagrammes d'équilibre sont déterminés à partir de la connaissance des courbes d'énergie libre. Les courbes d'énergie libre sont très difficiles à établir théoriquement ou expérimentalement. Les techniques utilisées pour la détermination des diagrammes d'équilibre sont de plusieurs types. Les méthodes d'analyse thermique, on pour but de mettre en évidence les transformations de phase d'un diagramme de phases lorsque ont fait varier leur température lors de chauffage ou refroidissement. La modification de la température correspond à un dégagement ou absorption de chaleur qui se traduit sur les courbes par une anomalie [4].



I.10.1/ L'analyse thermique simple (A.T.S).

Historiquement, l'analyse thermique a été la première méthode utilisée pour déterminer des équilibres entre phases ; c'est en 1829, en Suède, qu'a ainsi été étudié, pour la première fois, des équilibres entre phases, dans les alliages Pb-Sn, par Rudberg [11].

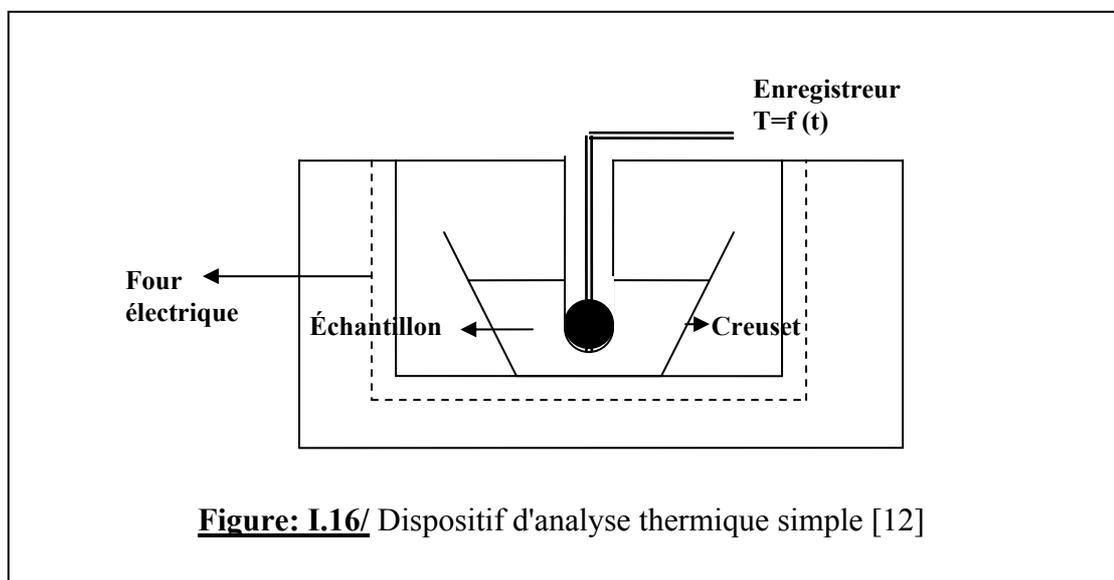
L'analyse thermique simple a pour but de tracer la courbe donnant au refroidissement ou échauffement la variation de la température d'un échantillon "corps pur ou un alliage" préalablement chauffé en fonction de temps $T = f(T)$.

Autrement dit, quand l'échantillon est le siège d'une transformation (solidification, fusion, ou dépôt de cristaux) il y'a soit: dégagement ou une absorption de chaleur.

I.10.1.1/L'appareillage de (A.T.S) :

L'appareillage utilisé dans la méthode d'analyse thermique simple est représenté sur la figure (I.16) [12].

- ✚ Un creuset contenant un échantillon est placé dans un four électronique.
- ✚ Un thermoélectrique est relié à un enregistreur qui permet de tracer la courbe donnant $T = f(t)$.

**I.10.1.2/ Exemples des courbes d'analyse thermique simple:**

On donne à titre d'exemple l'allure des courbes de refroidissement d'alliages à différentes concentrations dans le cas d'un fuseau et un simple eutectique (Fig I.17 et Fig I.18).

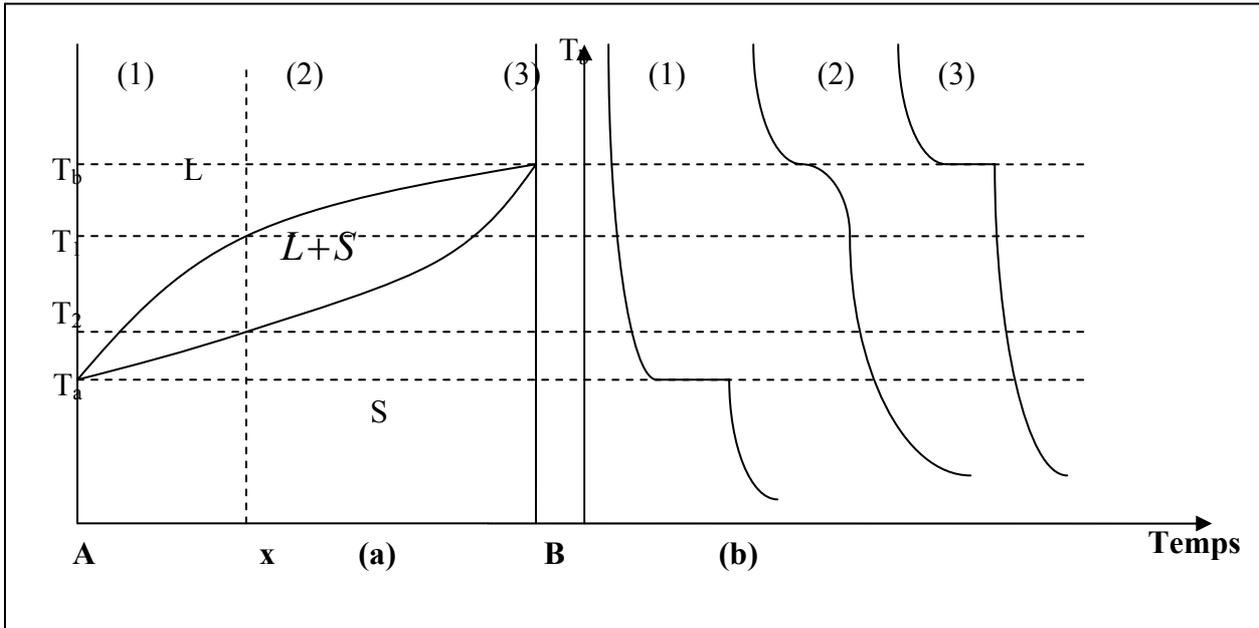


Figure I.17/ Etablissement du diagramme de phases d'un système présentant une miscibilité totale à partir des courbes de refroidissement.

(a) : Diagramme d'équilibre de Phases.

(b) : Courbes de refroidissement.

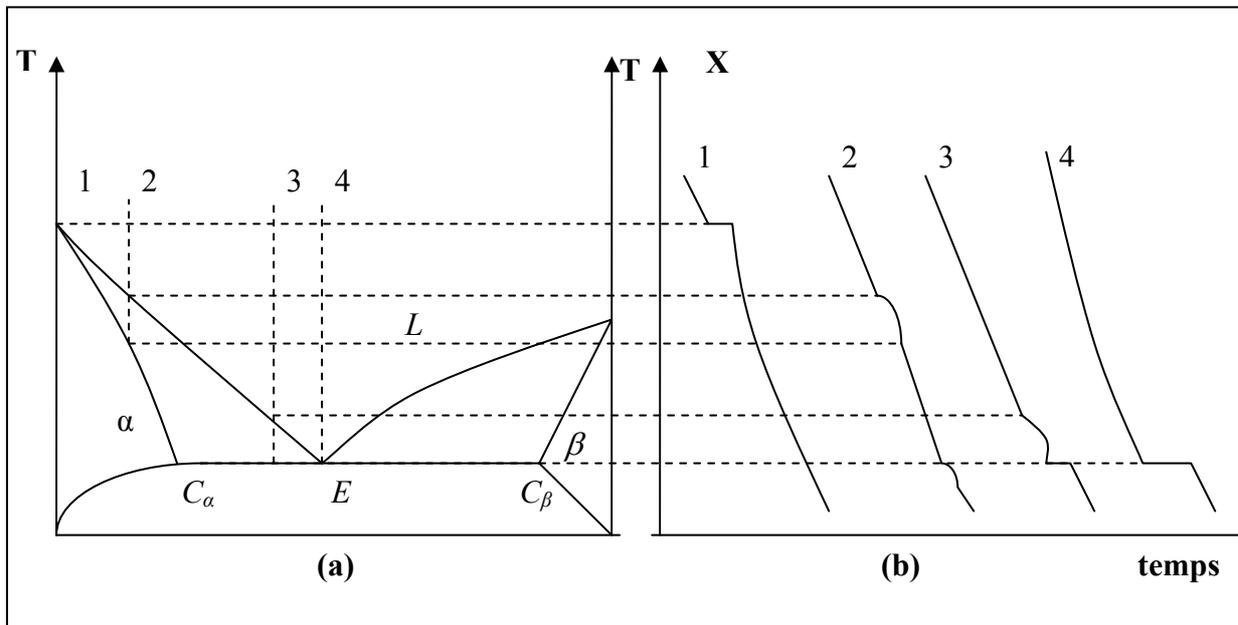


Fig I.18/ Etablissement du diagramme de phases d'un système présentant un palier eutectique à partir des courbes de refroidissement.

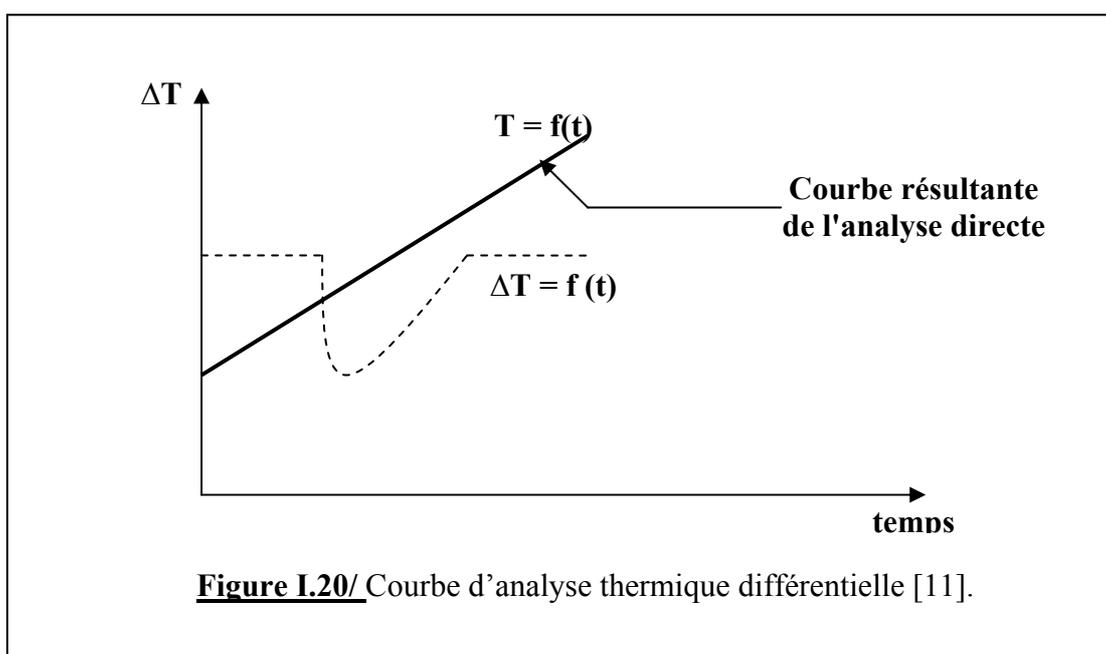
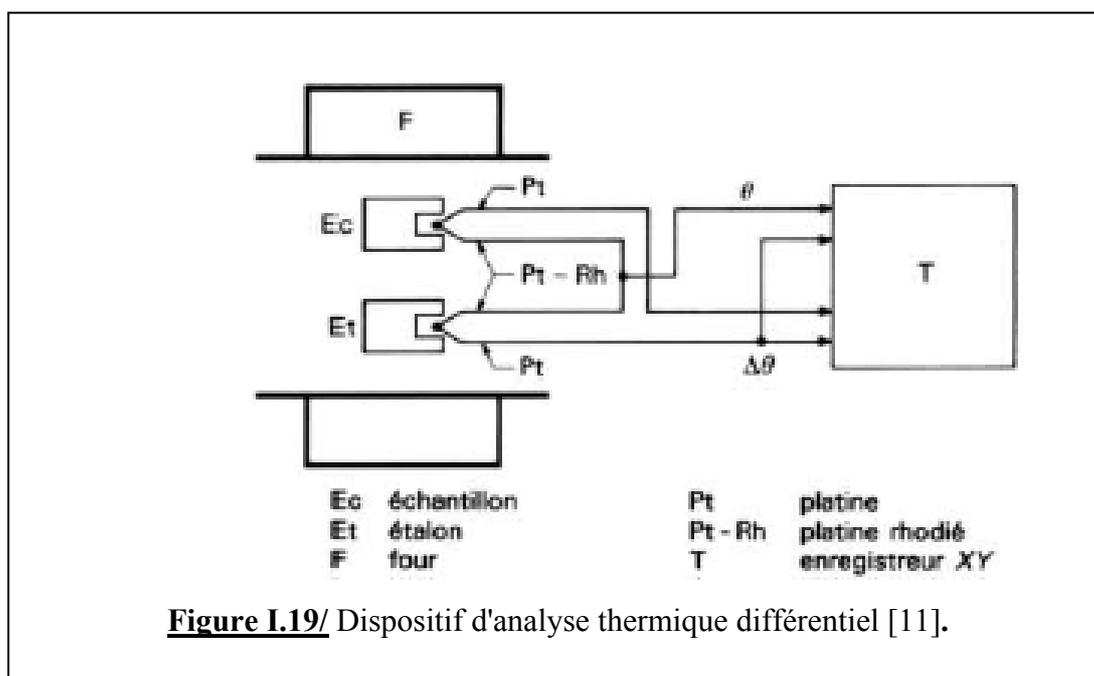
(a): Diagramme d'équilibre de phases.

(b): Courbes de refroidissement.

I.10.2/L'analyse thermique différentielle (A.T.D):

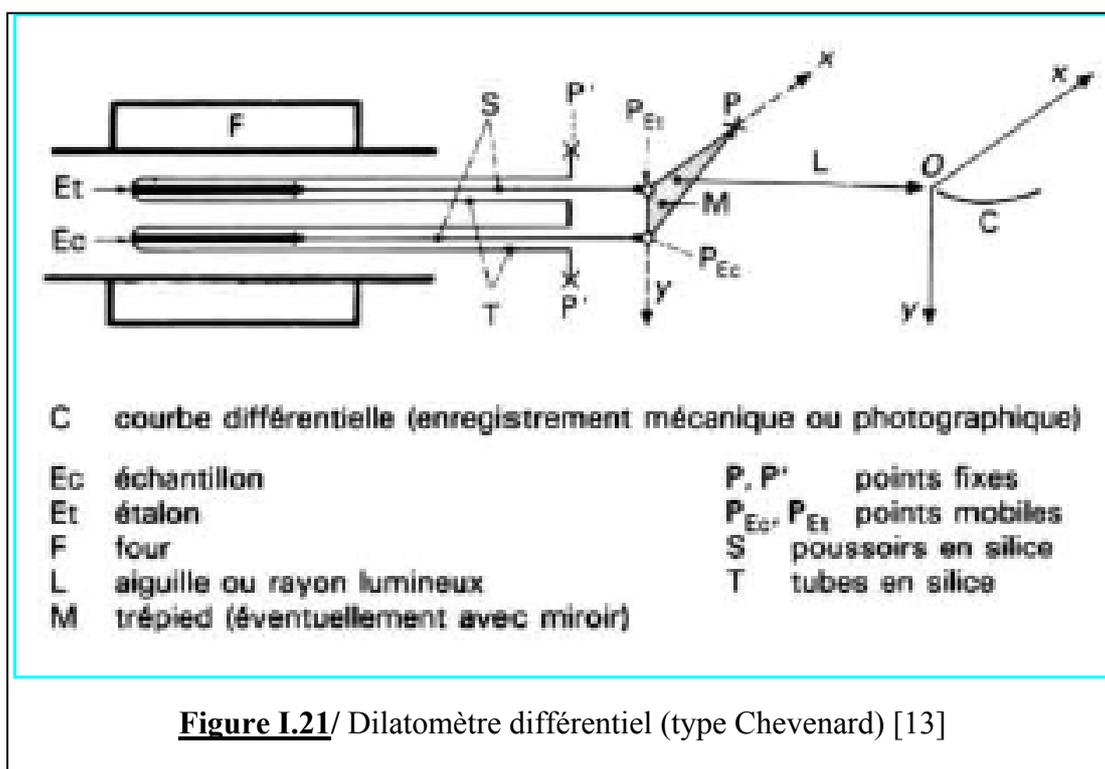
La figure (I.19) montre le dispositif classique utilisé pendant le chauffage et le refroidissement d'un échantillon dont on compare la température avec celle d'un étalon n'ayant pas de point de transformation dans le domaine de température exploré [11].

Un exemple de courbe d'analyse thermique différentielle, avec transformations exothermique et endothermique est représenté sur la figure (I. 20).



I.10.3/ La dilatomètre :

La dilatomètre et les mesures de résistivité peuvent souvent rendre les mêmes services que l'analyse thermique dont elles permettent de compléter ou de confirmer les résultats. Cette méthode consiste à enregistrer les variations de longueur d'un échantillon en métal en fonction de la température ou du temps, détectant ainsi les changements de phase, y compris les précipitations ou dissolutions de particules [13] (Fig I.21).

**I.10.4/ L'analyse radiocristallographie :**

L'analyse radiocristallographie, qui permet la détermination, avec une grande précision, les limites de solubilité à l'état solide, est souvent mise en œuvre, à condition que les alliages soient très homogènes. Elle s'applique généralement à des alliages trempés depuis une certaine température, dans le but de figer, hors d'équilibre, les phases existantes à cette température, mais tous les alliages ne se prêtent pas à ce type d'expérimentation. Il arrive également que les contraintes introduites par la trempe modifient suffisamment le paramètre cristallin pour rendre les mesures imprécises. Il existe aujourd'hui des chambres de diffraction X chauffantes [13].

I.10.5/ L'analyse micrographique :

L'analyse micrographique au microscope est moins précise, mais elle peut être utilisée soit à la température ambiante, soit, dans quelques cas, à plus haute température [1].

I.10.6/L'examen à la microsonde :

L'examen à la microsonde complète utilement les examens précédant qui renseignent sur la structure, la répartition et le pourcentage des différentes phases, en fournissant directement la composition de ces phases et, en particulier, les limites de solubilité du diagramme [13].

CHAPITRE II

*METHODES
D'OPTIMISATION DES
DIAGRAMMES BINAIRES*

II.1/Introduction :

La détermination expérimentale des diagrammes de phases est une tâche longue et coûteuse. Ceci devient bien plus prononcé à mesure que le nombre de composants augmente. Le calcul des diagrammes de phases réduit l'effort exigé pour déterminer les conditions d'équilibre dans un système de plusieurs composants. Un diagramme de phases préliminaire peut être obtenu à partir de l'extrapolation des fonctions thermodynamiques des sous-ensembles constitutifs. Ce diagramme préliminaire peut être employé pour identifier des régimes de compositions et de températures où l'information maximum peut être obtenue avec l'effort expérimental minimum. Cette information peut alors être employée pour raffiner les fonctions thermodynamiques originales [14]. L'information numérique de diagramme de phases est nécessaire également dans d'autres efforts de modélisations. Quoique les diagrammes de phase représentent l'équilibre thermodynamique, il est bien établi que les équilibres de phases puissent être appliqués localement (équilibre local) pour décrire les interfaces entre les phases. Dans ces cas, seulement on assume que les concentrations à cette interface obéissent les conditions de l'équilibre thermodynamique.

II.2/ Principe de l'optimisation « méthode CALPHAD » :

Les grandeurs fondamentalement importantes pour le calcul d'un diagramme de phase sont les enthalpies libres (ou énergie de Gibbs G) des constituants, des solutions solides ou liquides et les enthalpies de formation des composés en fonction de la température et de la composition. L'équilibre thermodynamique est alors simplement calculé par minimisation de l'enthalpie libre totale du système. Dans le cas où le système n'a jamais été calculé, il faut donc construire soi-même la base de données thermodynamiques contenant les enthalpies libres de toutes les phases en fonction de la température et de la composition. Les coefficients entrant dans la description de l'enthalpie libre des phases sont optimisés à partir des informations expérimentales disponibles dans la littérature. Il s'agit de l'étape la plus difficile. Puisque la méthode «CALPHAD» est basée sur les informations expérimentales, la qualité d'une base de données thermodynamique dépend fortement de la richesse de ces données (Fig II.1). Par exemple, il est extrêmement important d'avoir des données thermodynamiques telles que des activités, des potentiels chimiques [15, 16]. En effet, une optimisation uniquement basée sur les limites d'un diagramme de phase peut s'avérer être complètement fautive quant à la prédiction des

propriétés thermodynamiques d'un système. Dans le cas où les informations expérimentales sur un système sont insuffisantes, il est judicieux lorsque c'est possible d'effectuer des expériences complémentaires.

Le calcul des systèmes multiconstitués avec plus de constituants peut être obtenu à partir d'une description des systèmes avec moins de constituants en utilisant des méthodes d'extrapolation [17]. La stratégie utilisée dans l'évaluation des systèmes multiconstitués est représentée sur la figure II.2. Cette stratégie est suivie jusqu'à chacun des 2, 3... n des systèmes constitutifs d'un système de n composants ont été évalués. Cependant, l'expérience a prouvé que, dans la plupart des cas, aucune correction ou corrections très mineures sont nécessaires pour la prévision raisonnable des systèmes quaternaires ou plus élevés.

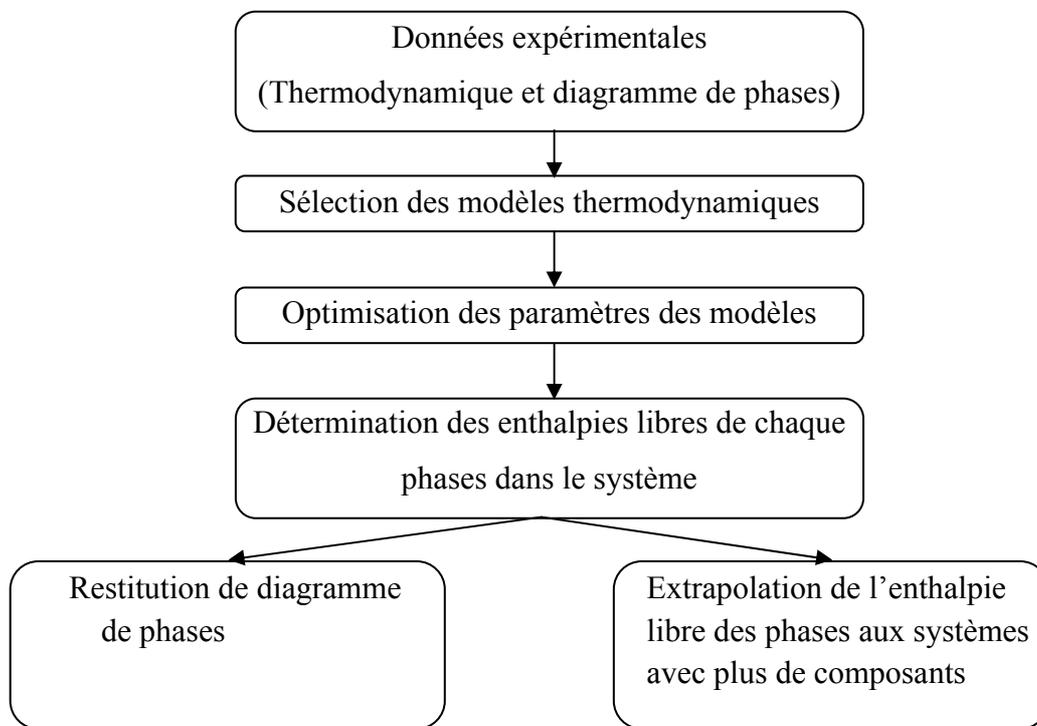


Figure II.1/ Principe de la méthode « CALPHAD ».

II.3/La modélisation thermodynamique par *BATNABIN* :

Le recours à la modélisation trouve son utilité dans la nécessité de caractériser des systèmes thermodynamiques complexes du fait de leur nombre élevé de constituants. Dans notre cas, la description des systèmes binaires à base de Calcium, s'est effectuée grâce à l'optimisation de l'enthalpie libre des différentes phases existantes dans le système à l'aide du logiciel *BATNABIN* [2].

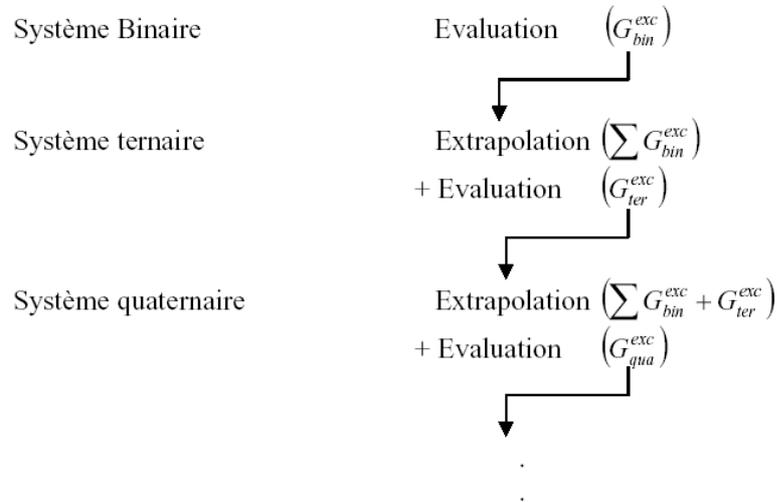


Figure II.2/ Stratégie utilisée par la méthode CALPHAD pour les systèmes multiconstitués.

II.3.1/Présentation :

BATNABIN est un logiciel de simulation thermodynamique polyvalent peut manipuler de nombreux modèles et formalismes thermodynamique dont celui de Redlich-Kister, utilisé dans la modélisation de l'enthalpie libre d'excès des solutions solides et liquides.

Le logiciel *BATNABIN*, dans le cadre de systèmes d'alliages est utilisé pour calculer :

- Les diagrammes de phases.
- les fonctions thermodynamiques comme l'enthalpie, la capacité calorifique et les activités.

Les calculs opérés par ce logiciel, pour la construction des diagrammes de phases, reposent sur la minimisation des énergies libres de Gibbs. Ces calculs nécessitent toutefois l'utilisation de bases de données regroupant les descriptions thermodynamiques des phases en équilibres dans le système sélectionné. Actuellement il existe différents types de bases de données suivant la nature des phases modélisées. Tel quel les données *S.G.T.E* (Scientific Group Thermo data Europ) qui contient des valeurs thermodynamique des éléments purs.

II.3.2/ L'optimisation :

L'optimisation d'un système multiphasé à pour objectif de déterminer les variables ajustables des formalismes mathématiques utilisés dans la description de l'enthalpie libre des phases afin d'être la plus fidèle aux résultats expérimentaux.

L'optimisation est effectuée en plusieurs étapes :

- L'introduction des informations expérimentales relatives au système, celles-ci seront traduites en équations linéaires par rapport aux coefficients ajustables. Pour obtenir des résultats plus précis on multiplie chaque équation par un facteur poids qui dépend de notre certitude de la mesure expérimentale lui correspondant. Ce système surdéterminé est résolu selon la méthode des moindres carrés.
- Les coefficients obtenus permettent le calcul des différentes fonctions thermodynamiques (enthalpie, entropie et enthalpie libre) des phases existantes dans le système, ainsi que la restitution du diagramme de phases.
- Si on constate une incohérence entre les données expérimentales et les résultats de calcul, le calcul est refait en modifiant les ordres de développement ou/et le poids des données expérimentales, ce qui permet d'aboutir à une meilleure harmonisation entre les grandeurs mesurées et celles calculées (Fig. II.3).

II.4/ Les formalismes thermodynamiques :

Le logiciel *BATNABIN* utilise différents formalismes thermodynamique, suivant la structure de la phase à modéliser.

II.4.1/Elément pur :

Pour comparer entre les grandeurs molaires de plusieurs phases, il est nécessaire de les référer à une origine commune. C'est ce que l'on appelle l'état de référence ; l'état de référence d'un élément i , correspond à son état standard de référence. Ce dernier est défini pour la structure de la phase stable (liquide, Cubique à Faces Centrées, Hexagonale Compacte, ...etc), sous une pression de 10^5 Pa et à température de 298.15 K. À un élément dans son état de référence standard (*SER*) est associée une enthalpie ${}^0H_{SER}$ qui représente l'enthalpie de formation du constituant i à 298.15 K à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence. Aucun calcul thermochimique ne peut être effectué sans avoir défini au préalable les états de référence de chaque constituant [1].

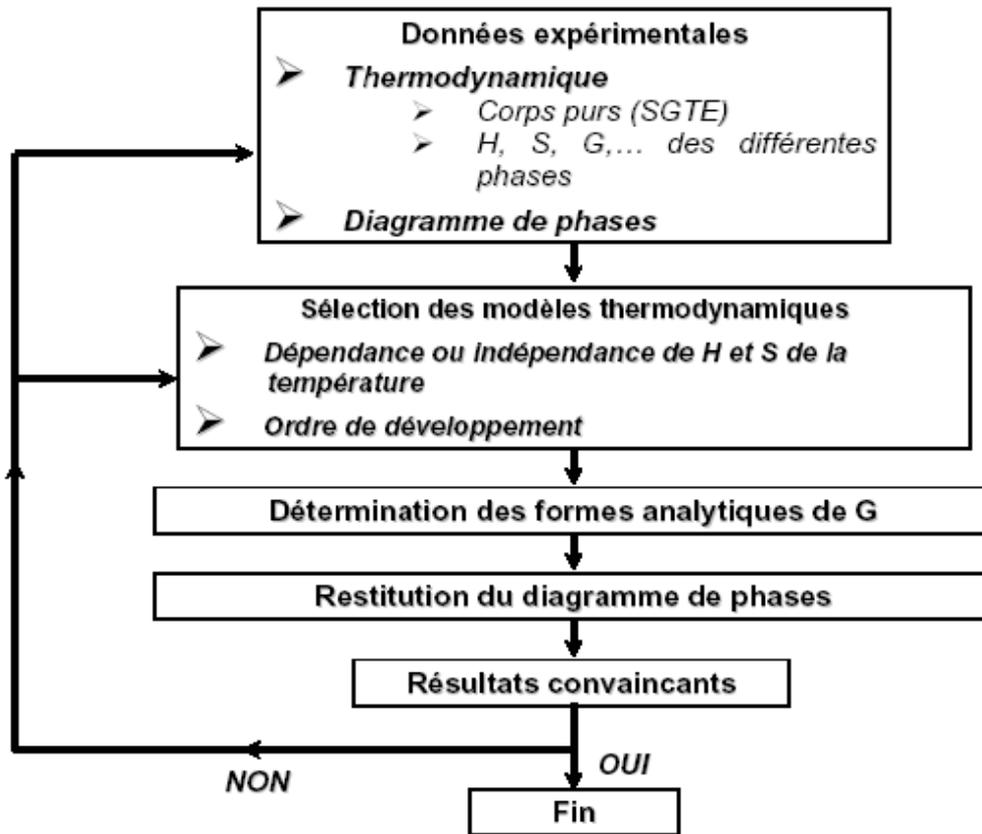


Figure II.3/ Structure de logiciel *BATNABIN*.

Pour un équilibre donné, l'état de référence de l'élément i est considéré à la température T de l'équilibre. Une enthalpie libre $GHSE_i$ est donc ajoutée afin de corriger l'enthalpie libre molaire d'élément i de cette différence de température.

$$GHSE_i = {}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^\varphi(298.15) \quad (\text{II.1})$$

Avec

$${}^0G_i^\varphi = a + bT + cT \ln(T) + \sum d_n T^n \quad (\text{II.2})$$

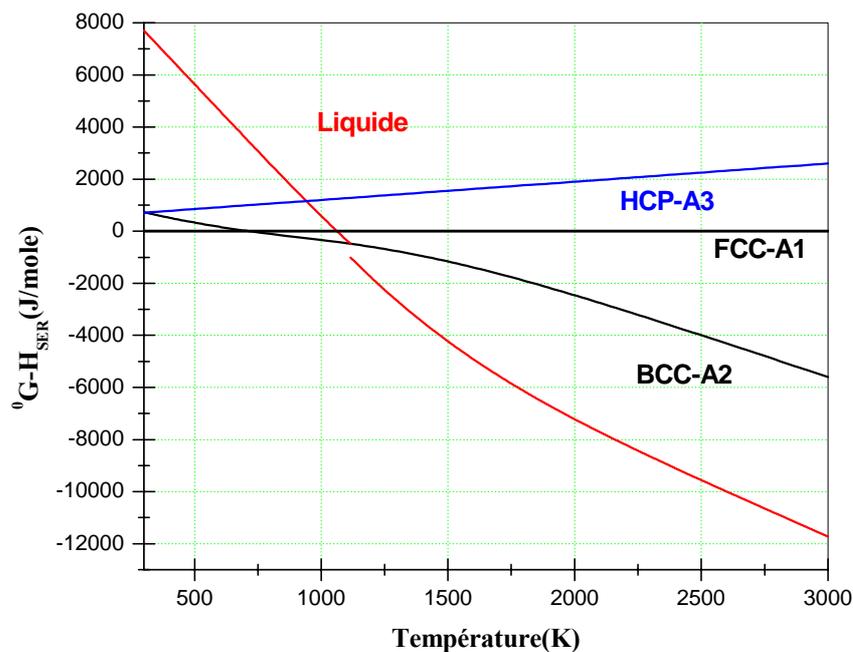
Où a , b , c , et d_n sont les coefficients, et n est un nombre entier. Pour représenter les éléments purs, les n sont en général 2, 3, -1, et 7 ou -9.

Cette description permet, de représentée des phases solide et liquide au voisinage du point de fusion, dans leur état métastable.

Comme on a choisie dans notre étude le Calcium comme le métal de base pour l'étude thermodynamique des systèmes binaires, on donne les enthalpies libres de référence de cet élément dans le tableau II.1, et la figure II.4. Ces données proviennent de la base de données de Dinsdal [18].

Tableau II.1/ Exemple des tableaux *SGTE* du Calcium [18].

Phase	$T_{min}(K)$	$T_{max}(K)$	${}^0G-H_{SER}$
FCC_A1	298.15	1115	$-4955.062 + 72.794266 T - 16.3138 T \ln(T) - 11.10455E-3 T^2 - 133574 T^{-1}$
	1115	3000	$-107304.428 + 799.982066 T - 114.2922467 T \ln(T) + 23.733814E-3 T^2 - 1.2438E.6 T^3 + 18245540 T^{-1}$
BCC_A2	298.15	716	$-7020.852 + 142.970155 T - 28.2541 T \ln(T) + 7.2326E-3 T^2 - 4.500217E-6 T^3 + 60578 T^{-1}$
	716	1115	$1640.475 + 1.999694 T - 6.276 T \ln(T) - 16.1921E-3 T^2 - 523000 T^{-1}$
	1115	3000	$-142331.096 + 1023.549046 T - 143.8726979 T \ln(T) + 32543127E-3 T^2 - 1.704079E-6 T^3 + 25353771 T^{-1}$
Liquide	298.15	500	$5844.846 + 62.4838 T - 16.3138 T \ln(T) - 11.10455E-3 T^2 - 133574 T^{-1}$
	500	1115	$7838.856 + 18.2979 T - 8.9874787 T \ln(T) - 22.66537E-3 T^2 + 3.338303E.6 T^3 - 230193 T^{-1}$
	1115	3000	$-2654.938 + 188.9223 T - 35 T \ln(T)$
HCP_A3	298.15	1115	$-4455.062 + 73.494266 T - 16.3138 T \ln(T) - 11.10455E-3 T^2 - 133574 T^{-1}$
	1115	3000	$-106804.428 + 800.682066 T - 114.2922467 T \ln(T) + 23.733814E-3 T^2 - 1.2438E-6 T^3 + 18245540 T^{-1}$

**Figure II.4/** Enthalpie libre de Calcium pur par référence à FCC_A1.

II.4.2/ Phase stœchiométrique :

La phase stœchiométrique dans un système binaire ($A-B$), peut être un composé défini, le constituant pur A ou B .

L'énergie libre molaire de formation d'un alliage binaire (i_m, j_p) s'exprime sous la forme :

$${}^0G_m^{i,j}(T) = G_m^{i,j}(T) - mH_i^{SER} - pH_j^{SER} \quad (\text{II.3})$$

Alors :

$${}^0G_m^{i,j}(T) = mGHSEr_i + pGHSEr_j + \Delta_f G^{i,j} \quad (\text{II.4})$$

Où le terme $\Delta_f G^{i,j}$ représente l'énergie libre molaire de formation du composé intermétallique qui peut s'exprimer sous la forme.

$$\Delta_f G^{i,j} = \Delta H_f^{i,j} - T\Delta S_f^{i,j} \quad (\text{II.5})$$

Avec, les termes enthalpique $\Delta H_f^{i,j}$ et entropique $\Delta S_f^{i,j}$ peuvent être considérés comme indépendants de la température.

II.4.3/ Les solutions (phases non stœchiométriques) :

L'enthalpie libre pour les différents types de solution φ , s'écrit sous la forme de 3 termes :

$$G^\varphi = G^{\varphi,ref} + G^{\varphi,id} + G^{\varphi,ex} \quad (\text{II.6})$$

Les premiers termes, $G^{\varphi,ref}$ et $G^{\varphi,id}$, sont parfaitement définis suivant le type de solution (solution liquide, solution solide substitutionnel ou interstitiel). Le terme d'excès $G^{\varphi,ex}$ peut se décrire suivant différents modèles qui impliquent un formalisme thermodynamique ainsi qu'une détermination des coefficients ajustables appropriés.

Dans notre optimisation, la description du terme d'excès est faite à partir d'un développement polynomial de Redlich-Kister [19] pour une solution binaire (i, j) de la forme:

$$G^{\varphi,ex} = x_i x_j \sum_n L_{i,j}^\varphi (x_i - x_j)^n \quad (\text{II.7})$$

$L_{i,j}^\varphi$, étant un paramètre d'interaction binaire entre les éléments i et j dans la phase φ , et en général une fonction linéaire de la température.

II.5/ Les différentes équations traduisant les données lues sur un diagramme de phases expérimental :

On donne dans ce paragraphe les différents cas d'équilibre entre les phases coexistantes dans un diagramme de phase. Si on considère α et β deux phases coexistantes dans un diagramme d'un système binaire, les différents cas d'équilibre qu'on peut rencontrer sont les suivants :

II.5.1/ Une seule phase non stœchiométrique :(Fig. II.5 et Fig. II.6)

Si la phase α n'est pas stœchiométrique et la phase β est stœchiométrique. L'équilibre entre ces deux phases est décrit par une seule équation :

$$\frac{g^\alpha(x^\alpha, T) - g^\beta(x^\beta, T)}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{\partial g^\alpha(x^\alpha, T)}{\partial x^\alpha} \quad (\text{II.8})$$

II.5.2/ Deux phases non stœchiométriques :(Fig II.7)

L'équilibre entre les deux phases α et β non stœchiométriques est traduit par :

$$\begin{cases} \frac{g^\alpha(x, T) - g^\beta(y, T)}{x - y} = \frac{\partial g^\alpha(x, T)}{\partial x^\alpha} \\ \frac{g^\alpha(x, T) - g^\beta(y, T)}{x - y} = \frac{\partial g^\beta(y, T)}{\partial y^\beta} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

II.6/ Détermination des points d'équilibre:

Après la détermination des coefficients ajustables des phases en présence dans un système on peut calculer l'enthalpie libre de chaque phase et ainsi déterminer les points d'équilibre x_i de ce diagramme. Ces équilibres sont décrits par une ou deux équations suivant la nature des phases α et β .

II.6.1/ Sélection des d'équilibres stables : (Fig. II.8)

Après la détermination de tous les points d'équilibre stable et métastable, il faut sélectionner les points d'équilibre stable qui traduisent les points du diagramme. Cela se fait par comparaison successive des pentes de deux segments joignant les points de tangence. Les points d'équilibre stable sont les points ayant la plus faible valeur d'enthalpie libre. Autrement dit les points de segment qui à la plus faible valeur de la pente.

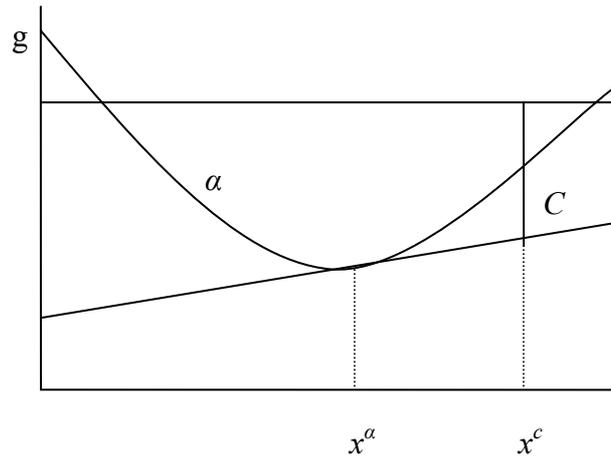


Figure : II.5/ Equilibre entre une phase non stœchiométrique et un composé défini

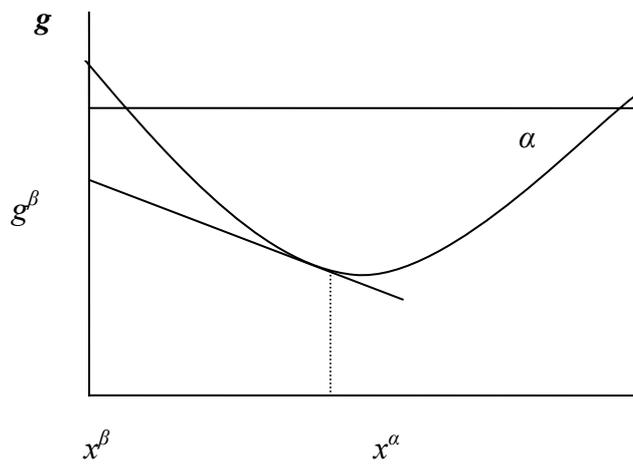


Figure II.6/ Equilibre entre une phase non stœchiométrique et une phase stœchiométrique

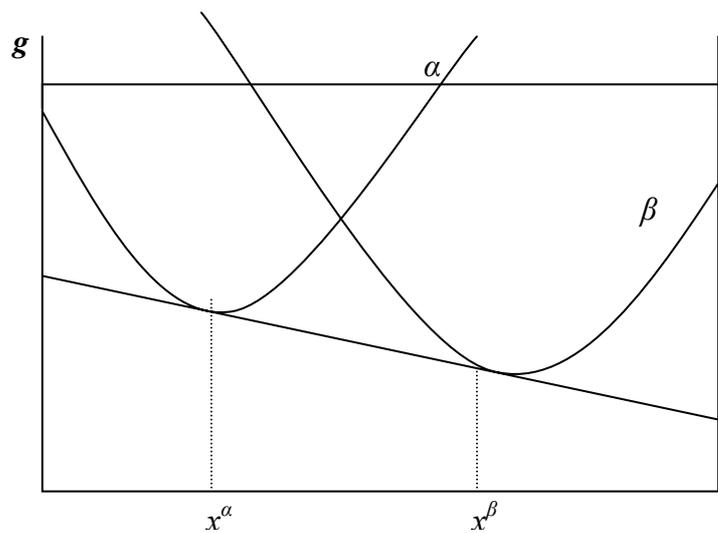


Figure II.7/ Equilibre entre deux phases non stœchiométriques

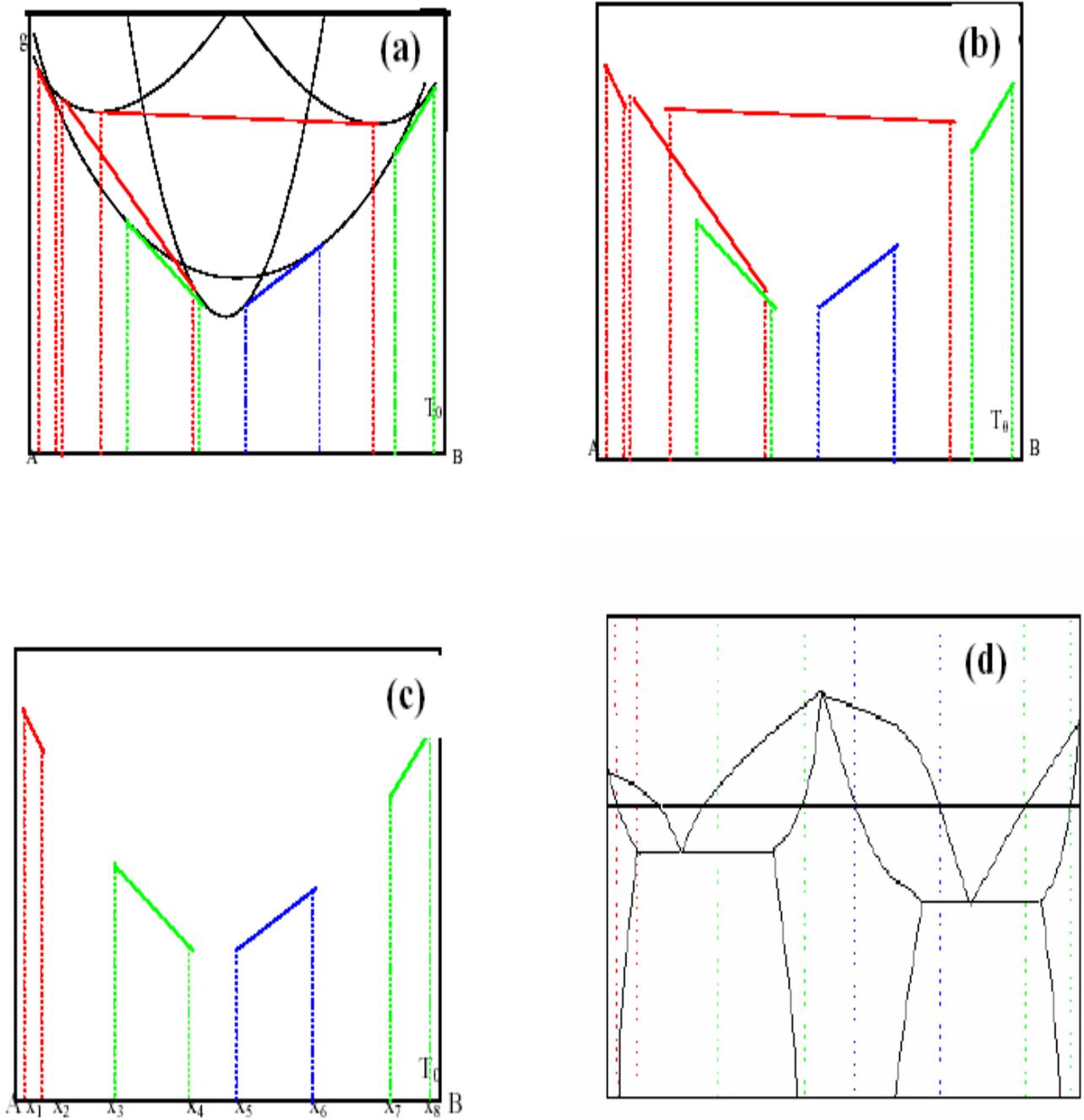


Figure II. 8/ Sélection des points d'équilibre stables.

- (a). Courbes d'enthalpie libre des différentes phases.
- (b). Les tangentes des différentes courbes.
- (c). Sélection des équilibres stables.
- (d). Diagrammes de phases correspondants.

II.6.2/Détermination des températures des paliers d'invariances :

Les paliers d'invariances sont des équilibres triphasés. Graphiquement on peut les déterminer en traçant la tangente des courbes d'enthalpie libre des trois phases à une température bien précise. Analytiquement le calcul des points du palier et sa température se fait en écrivant les équations d'équilibre entre ces phases.

Après cela il faut calculer la pente de la tangente des trois phases pour la comparer avec les autres pentes des tangentes des équilibres biphasés pour savoir si cet équilibre est stable ou non.

Quatre cas peuvent être trouvés dans un système binaire selon le type de chacune des trois phases en équilibre :

- *Trois phases stœchiométriques (Fig. II.9)*
- *Une phase non stœchiométrique et deux phases stœchiométriques (Fig II.10)*
- *Deux phases non stœchiométriques et une phase stœchiométrique (Fig II.11) :*
- *Trois phases non stœchiométriques (Fig II.12) :*

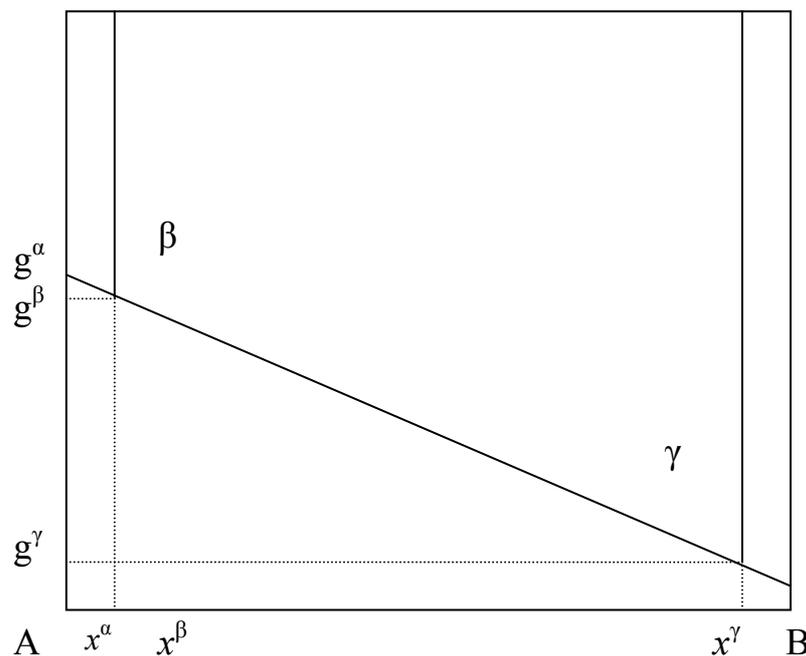


Figure II.9/ Equilibre entre trois phases stœchiométriques
(Deux composés définis et le constituant pur A)

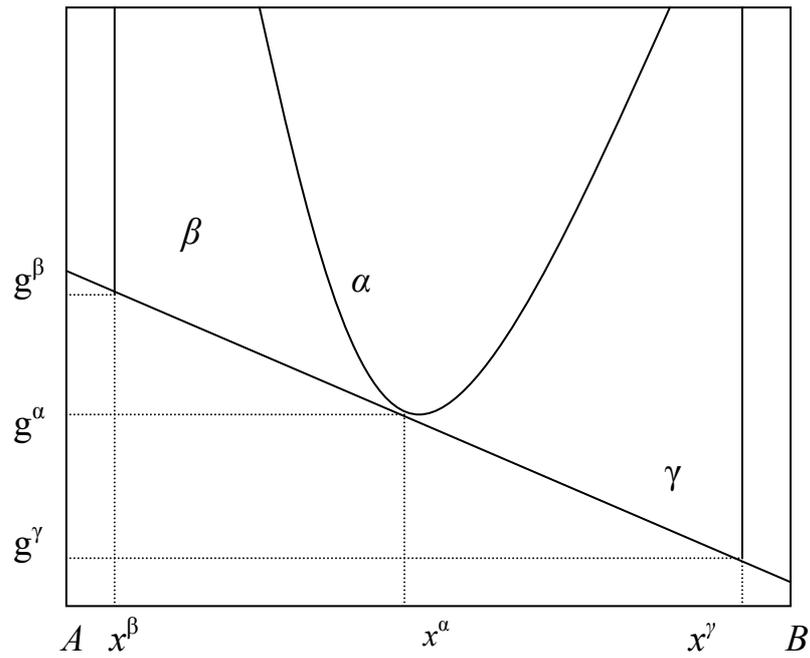


Figure II.10/ Equilibre entre deux phases stœchiométriques et une phase non stœchiométrique

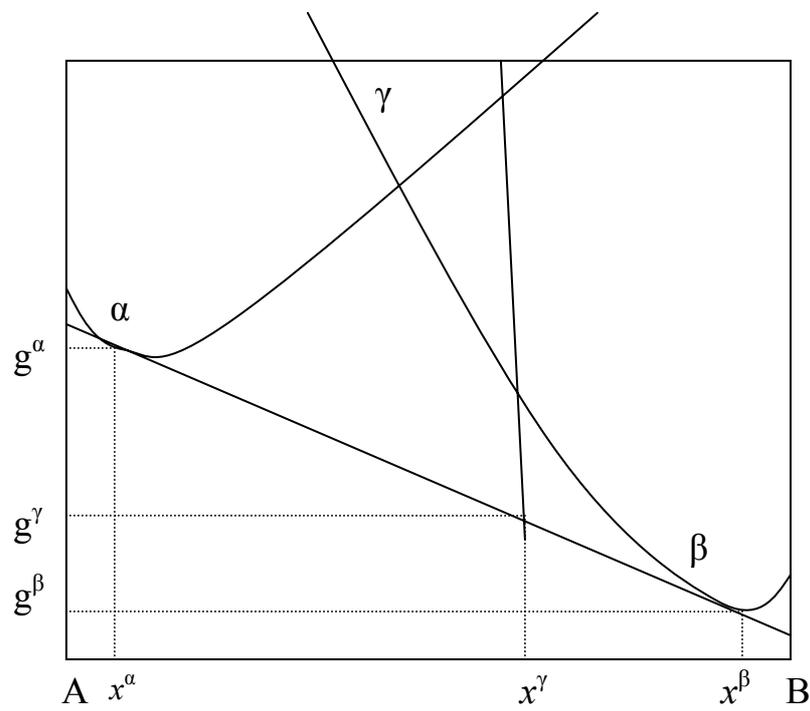


Figure : II.11/ Equilibre entre une phase stœchiométrique et deux phases non stœchiométriques

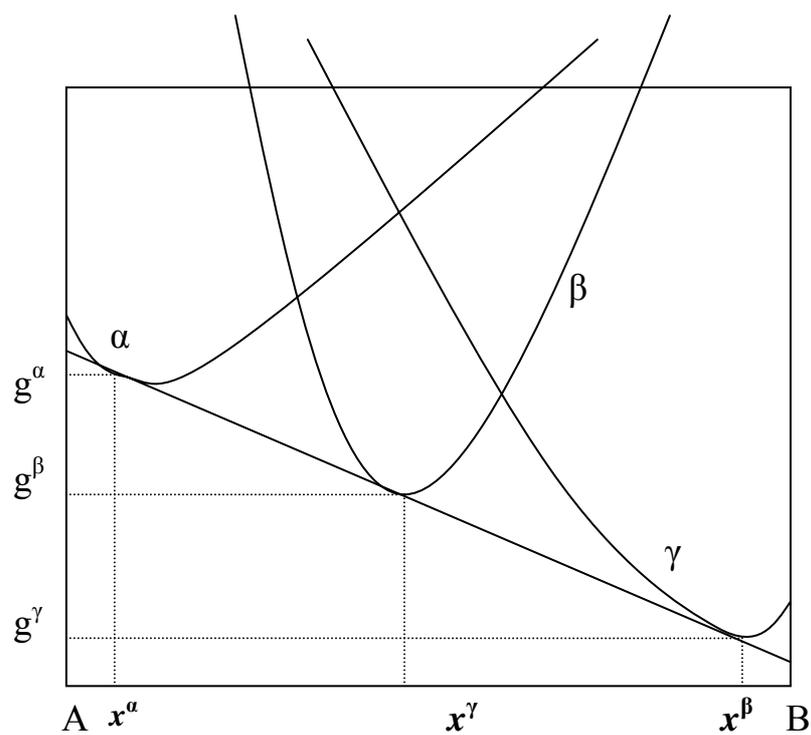


Figure II.12/Equilibre entre trois phases non stœchiométriques

CHAPITRE III

PROPRIETES ET
APPLICATIONS DES
ALLIAGES DE CALCIUM

III.1/ Introduction :

La plupart des matériaux sont beaucoup utilisables, à partir de certaines propriétés, pour les applications industrielles. Parmi ces métaux : le Fer, le Plomb, l'Argent et le Calcium.....etc. dans notre étude on a choisie d'étudier les alliages à base de Calcium.

Le Calcium est un élément alcalino-terreux. Il est très abondant dans la croûte terrestre. Les composants du calcium constituent 3.64% de la croûte terrestre, il se trouve quasiment dans toutes les surfaces terrestres du monde ; mais on ne le trouve jamais à l'état de corps pur dans la nature, on ne le trouve que sous forme de nombreux composés, le plus important étant le carbonate de calcium (CaCO_3) [20].

III.2/ Le corps pur :

Le nom provient du nom latin pour le calcaire: "**calx**" dont le génitif est "**calcis**" le calcaire était utilisé par les Romains pour la fabrication du mortier.

Le calcium est un élément chimique métallique blanc argenté, mou, symbole **Ca** et de numéro atomique 20 ; il réagit vivement avec le d'oxygène et l'eau (Fig III.1).



Figure III-1: le Calcium [21]

III.3/ Présence de calcium :

On le rencontre sous diverses formes de carbonate de calcium (CaCO_3), telles que la calcite, et dans un grand nombre d'autres minéraux, par exemple [22]:

- ✚ Carbonate de calcium CaCO_3 , très répandu dans la nature, car c'est le composant de base des roches calcaires ; c'est par calcination du calcaire que l'on obtient la chaux vive ; voir aussi : calcite, aragonite
- ✚ Oxyde de calcium CaO (chaux vive) et hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- ✚ Aluminate de calcium ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}$) : un des composants du clinker, et utilisé pour la confection de mortiers réfractaires
- ✚ Carbure de calcium CaC_2 (communément appelé carbure; son hydrolyse produit de l'acétylène)
- ✚ Halogénures de calcium :
 - Chlorure de calcium CaCl_2 parfois utilisé comme sel de déneigement en remplacement du chlorure de sodium
 - Fluorure de calcium CaF_2 (fluorine)
 - Iodure de calcium CaI_2
 - Bromure de calcium CaBr_2
- ✚ Nitrure de calcium Ca_3N_2
- ✚ Peroxyde de calcium CaO_2
- ✚ Phosphure de calcium Ca_3P_2 (son hydrolyse génère de la phosphine PH_3)
- ✚ Sulfure de calcium CaS
- ✚ Phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- ✚ Silico-Calcium (alliage de calcium et silicium) utilisé en sidérurgie
- ✚ Hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$
- ✚ Alun sulfate double d'aluminium et de potassium, hydraté ; il est utilisé en teinture (pour fixer les colorants), pour la conservation des peaux, le collage de la pâte à papier, le durcissement du plâtre

III.4/ Historique :

Le calcium qui était déjà utilisé au temps des Romains pour des objets de joaillerie, a été découvert en 1755 sous forme d'élément lorsque J. Black a admis le fait que l'oxyde de calcium représentait une base différente des hydroxydes déjà connus du Potassium et du Sodium [22].

III.5/ Préparations d'autrefois :

Le calcium a été isolé pour la première fois en 1808 par H. Davy par électrolyse d'hydroxyde de calcium en fusion avec une cathode au mercure. Il a obtenu un amalgame de calcium qu'il a soumis à une distillation ultérieure pour obtenir du Calcium (à l'état impur) J.J. Berzelius et M.M. Pontin, sont également parvenus, indépendamment de Davy, à fabriquer du calcium à travers ce procédé. Ce n'est que 90 ans plus tard que du calcium pur a été préparé par H. Moissan, par réduction d'iodure de calcium (CaI₂) avec du sodium [21].

III.6/Préparations modernes :

On obtient du calcium de différentes manières [23]:

- ✚ Réduction de l'oxyde avec de l'aluminium à température élevée (1100 °C - 1200°C) sous vide, au cours de laquelle la vapeur de calcium obtenue s'échappe en continu:



- ✚ Electrolyse d'un mélange en fusion de fluorure de Calcium et de chlorure de calcium dans un creuset en fonte - qui fait office d'anode - et avec une cathode en fer.
- ✚ Réduction du chlorure avec du Sodium.

III.7/ Propriété chimiques et physique de calcium :

Diverses propriétés chimiques et physiques de Calcium sont rassemblées dans le tableau (III-1) [24].

III.8/Les applications des alliages de calcium :

III.8.1/Dans la métallurgie :

Avec le calcium à titre d'agent de réduction, on libère entre autres les métaux de thorium, de zirconium, d'uranium, de vanadium et diverses terres rares de leurs composés, par exemple:



Le calcium est très important dans la métallurgie pour la fabrication de produits de grande valeur par le fait qu'il lie les oxydes et les sulfures.

Le calcium est également très bien approprié pour la préparation de métal destiné à des super-aimants (SmCo₅) [25].

Tableau III.1/ les propriétés atomique et physique de Calcium [24].

Propriétés atomiques		
Masse atomique	40,078 u ma	
Rayon atomique	180 (194) pm	
Rayon de van der Waals	197,3 pm	
Configuration électronique	[Ar] 4s ²	
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 8, 2	
Structure cristalline	Cubique faces centrées	
Propriétés physiques		
État ordinaire	Solide (paramagnétique)	
Température de fusion	1115 K ^o	
Température de vaporisation	1757 K ^o	
Énergie de fusion	8,54 kJ/mol	
Énergie de vaporisation	153,6 kJ/mol	
Volume molaire	26,20 × 10 ⁻⁶ m ³ /mol	
Pression de la vapeur	254 Pa à 1112 K ^o	
isotope	Abondance naturelle	période
⁴⁰ Ca	96.941%	stable avec 20 neutrons
⁴¹ Ca	{syn.}	103,000 ans
⁴² Ca	0.647%	stable avec 22 neutrons
⁴³ Ca	0.135%	stable avec 23 neutrons
⁴⁴ Ca	2.086%	stable avec 24 neutrons
⁴⁶ Ca	0.004%	stable avec 26 neutrons
⁴⁸ Ca	0.187%	>6×10 ¹⁸ ans

III.8.2/Gaines pour câbles :

On fabrique des gaines pour câbles à partir de métal de "**Bahn**". Il s'agit d'un alliage à base de plomb avec moins de 1 % de calcium (ou d'un autre métal alcalino-terreux ou alcalin). Cet alliage est également utilisé comme métal antifriction dans les wagons de chemins de fer. On ajoute du calcium pour s'opposer à l'oxydation de l'alliage (agent de désoxydation) [21].

III.8.3/ Accumulateur :

Les lames d'électrodes dans l'accumulateur au plomb sont fabriquées à partir d'un alliage plomb - antimoine auquel on ajoute du calcium à concurrence de 0,1 %. Ainsi, il est possible de travailler avec des cellules fermées, ce qui prolonge la durée de vie et requiert moins d'entretien [26-27].

III.8.4/ Engrais chimique :

Le calcium est un minéral important en combinaison avec autres engrais artificiels pour compenser la carence de terre, on utilise entre autres les composés de calcium ci-après [22]:

- ✚ du salpêtre de chaux ou du salpêtre de Norve {Ca (NO₃)₂}
- ✚ du superphosphate {mélange de Ca₃ (PO₄)₂ et de CaSO₄}. On obtient le superphosphate par réaction du phosphate de calcium avec de l'acide sulfurique:
$$\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2 \text{CaSO}_4$$
- ✚ du phosphate de calcium {Ca₃ (PO₄)₂}
- ✚ de la poudre de scorie {5Ca (NO₃)₂.NH₄NO₃.10H₂O}
- ✚ du cyanamide de calcium (CaN)

III.8.5/ Salage routier :

On utilise le chlorure de calcium que l'on obtient la plupart du temps sous forme de produit résiduel lors de la préparation de sodium comme sel d'épandage pour lutter contre le verglas sur les routes.

III.8.6/ Craie :

Auparavant, on utilisait le carbonate de calcium (ou la craie "naturelle", CaCO₃) comme matériau d'écriture pour les tableaux dans les classes. A l'heure actuelle, on utilise de manière pratiquement exclusive ce que l'on appelle la craie exempte de poussière. Elle est fabriquée à partir de sulfate de calcium (CaSO₄) [28].

III.8.7/ Plâtre :

On utilise le plâtre dans la construction et pour la réalisation de figurines et de sculptures. On le prépare en chauffant du sulfate de calcium (gypse) (qui existe dans la nature) à une température de 130°C à 160°C, ce qui permet d'extraire la majeure partie de l'eau de cristallisation on désigne le produit obtenu par l'appellation "**gypse calciné**".

Lorsqu'on y ajoute de l'eau, on obtient une masse lisse qui peut être aisément travaillée par exemple dans des travaux de stucage ou dans la reproduction d'une figurine et qui durcit après un certain temps [28].

III.8.8/ Ciment :

Le ciment représente une des substances les plus importantes dans le domaine de la construction. On l'utilise entre autres comme "agent de collage" lors du maçonnerie de pierres (brique) et lors de la préparation du béton.

On prépare le ciment à partir de marne (principalement de la craie, CaCO_3) et à partir d'une matière argileuse ou limoneuse (qui comprend des composés du silicium et de l'aluminium avec de l'oxygène). On y ajoute également une matière contenant de l'oxyde de fer. Après mélange, broyage et séchage, on le chauffe à une température très élevée, si bien que l'on obtient principalement du silicate de calcium (CaSiO_3) et de l'aluminate de calcium $\{\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2\}$. A certains types de ciments, on ajoute une petite quantité de gypse [29].

III.9.9/ Matière de charge pour du papier et pour des teintures :

On ajoute également la craie comme matière de charge à la peinture (améliore la clarté et le pouvoir couvrant), à du vernis, à l'encre, à des kits de matières synthétiques et de mastics (recouvrement des toits) [28]. La craie ajoutée à la pâte cellulosique rend la surface du papier lisse. Elle permet également de conférer au papier un toucher plus rigide et un blanc plus vif. On utilise également à cet effet du gypse et du silicate de calcium.

III-8.10/ Précautions d'emploi :

- ✚ Une fois chauffé, le calcium réagit violemment avec les halogènes, l'oxygène, le soufre, le phosphore, l'hydrogène et l'azote.
- ✚ Il réagit très vivement avec l'eau pour donner de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et un dégagement de l'hydrogène.
- ✚ Les ions calcium dissous dans l'eau forment des dépôts dans les tuyaux et les canalisations quand l'eau contient trop de calcium et de magnésium. Cela peut être évité avec un adoucisseur d'eau.

III.7/Propriétés des composés définis binaires des alliages à base de calcium :

Dans ce paragraphe on a effectué une recherche bibliographique sur les différents composés définis existants dans les systèmes binaires à base de Calcium, où on a rassemblé leurs structures, enthalpies, entropies et enthalpies libres de formations.

III.7.1/ Structures des composés définis des alliages binaires à base de Calcium :

A partir des digrammes de phases binaires des alliages de Calcium existant dans l'ouvrage de Massalski [30], on a constaté qu'il existe neuf types de composés selon leurs compositions (CaX , CaX_2 , CaX_3 , CaX_4 , CaX_5 , Ca_2X , Ca_3X , Ca_3X_2 et Ca_5X_3). Les structures des composés définis existants dans chaque système sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2/ les structures des composés définis des alliages binaires à base de Calcium [30]

<i>alliages</i>	<i>Le composé défini</i>								
	CaX	CaX_2	CaX_3	CaX_4	CaX_5	Ca_2X	Ca_3X	Ca_3X_2	Ca_5X_3
Ca-Ag	oC8	oI12	?	-	-	-	?	-	tI32
Ca-Al	-	cF24	-	tI10	-	-	-	-	-
Ca-As	hP12	-	aP8	?	-	tI12	-	-	hP16
Ca-Au	-	?	-	?	Cf24	?	-	-	-
Ca-Bi	-	-	?	-	-	tI12	-	-	oP32
Ca-C	-	cF8	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Cd	hP12	oL12	-	-	-	-	-	cP2	-
Ca-Ce	oC8	hR6	-	-	-	oP12	-	-	tI32
Ca-Cl	-	oP6	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Cu	mP20	-	-	-	hP6	oP12	-	-	-
Ca-F	-	cF12	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Ga	oC8	hP6	-	mC8	-	-	-	-	-
Ca-Ge	oC8	hR6	-	-	-	oP12	-	-	tI32
Ca-H	-	oP12	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Hg	tP10	hP3	hP8	-	-	cI32	oP16	tI32	oP12
Ca-In	cF2	hP6	-	-	-	-	cF16	-	-
Ca-Ir	cF24	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Li	-	hP12	-	-	-	-	-	-	-

Tableaux II.2/ (suite)

alliages	Le composé défini								
	CaX	CaX ₂	CaX ₃	CaX ₄	CaX ₅	Ca ₂ X	Ca ₃ X	Ca ₃ X ₂	Ca ₅ X ₃
Ca-Mg	-	hP12	-	-	-	-	-	-	-
Ca-N	-	-	-	-	-	-	-	cI80	-
Ca-Ni	-	cP24	hR12	-	hP6	-	-	-	-
Ca-O	-	tI6	-	?	-	-	-	-	-
Ca-P	hP12	-	aP8	-	?	-	-	t ^{**}	-
Ca-Pb	tP4	-	cP4	-	-	oP12	-	-	hP48
Ca-Pd	cP2	cF24	-	-	-	-	oP16	hR45	-
Ca-Po	cF8	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Pt	-	cF24	-	-	hP6	-	-	hR45	tI32
Ca-Rh	-	cF24	-	-	-	-	-	-	-
Ca-S	cF8	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Sb	cF8	mP6	-	-	-	tI12	-	-	hP16
Ca-Se	cF8	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Si	oC8	hR6	-	-	-	oP12	-	-	tI32
Ca-Sn	oC8	-	cP4	-	-	oP12	-	-	-
Ca-Tl	cP2	-	cP4	-	-	-	cF16	-	-
Ca-Zn	oC8	oI12	hP32	-	hP6	-	oC16	-	tI32

- cF: cubique Face centré
- mP : Primitif monocliniques
- oP: Primitive orthorhombique
- oF: orthorhombique Face centré
- tP: Primitif Tetragonal
- hP: Hexagonal Primitif
- cP: Primitif Cubique
- aP : primitif triclinique
- mC : monoclinique base centré
- oC : orthorhombique base centré
- oI: orthorhombique Body-centré
- tI: Body-centré Tetragonal
- hR: Rhombohedral Primitif
- ? : La structure pas connus

Les températures de fusion des composés définis des systèmes qui contient des composés définis à fusion congruentes sont données dans le tableau III.3.

Tableau III.3/ Les températures des composés définis à fusion congruente [30].

Alliages	CaX	CaX ₂	CaX ₃	CaX ₄	CaX ₅	Ca ₂ X	Ca ₃ X	Ca ₃ X ₂	Ca ₈ X ₃
Ca-Al	-	1079°C	-	-	-	-	-	-	580°C
Ca-Au	-	864°C	-	880°C	-	-	-	-	-
Ca-Cd	685°C	701°C	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Cu	-	-	-	-	950°C	-	-	-	-
Ca-Ga	-	990°C	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Ge	-	-	-	-	-	1380°C	-	-	-
Ca-Hg	961°C	746°C	-	-	-	-	523°C	-	-
Ca-In	895°C	885°C	-	-	-	-	765°C	-	-
Ca-Mg	-	715°C	-	-	-	-	-	-	-
Ca-Pb	-	-	666°C	-	-	1203°C	-	-	-
Ca-Pd	910°C	1350°C	-	-	-	-	-	765°C	-
Ca-Si	1324°C	-	-	-	-	1314°C	-	-	-
Ca-Sn	-	-	630°C	-	-	1135°C	-	-	-
Ca-Zn	-	704°C	-	-	695°C	-	-	-	-

III.8/ Propriétés thermodynamique des composés définis :

Dans le tableau III.4 on a rassemblé les grandeurs thermodynamiques de formation (enthalpie, entropie et enthalpie libre) des composés définis trouvés dans les littératures [26, 27, 31-55]. Ces grandeurs ont été mesurées expérimentalement par différentes méthodes ou bien optimisées. Ces valeurs sont reportées sur les figures (III.2, 3, 4).

Tableau III.4/ Les grandeurs thermodynamiques intégrales de formation des composés définis des alliages binaires à base de Calcium.

alliage	Composé	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/ mole. K)	ΔG (kJ/mol)	T (K)	Réf.
Ca-Ag	Ca ₂ Ag ₉	-15.7 (a)	0 (a)	-15.7 (a)	830	[31-33]
		-17 (c)	0.49 (c)	/	/	[34]
	Ca ₂ Ag ₇	-19.6 (a)	-0.8 (a)	-18.9 (a)	830	[31-33]
		-19.1 (c)	0.7 (c)	/	/	[34]
	CaAg ₂	-23 (a)	-0.6 (a)	-18.9 (a)	830	[31-33]
		-22.7 (c)	-1.01 (c)	/	/	[34]
CaAg	/	/	≈ -25 (a)	830	[31-33]	
	-23 (c)	-4.02 (c)	/	/	[34]	
Ca ₅ Ag ₃	-24.3 (c)	-2.3 (c)	/	/	[34]	
Ca ₃ Ag	-16.5 (c)	0.7 (c)	/	/	[34]	
Ca-Al	Al ₄ Ca	-27.2 (d)	/	-17.8 (a)	800	[32]
		-18.7 (c)	-1.1 (a)	/	≈ 1000	[35]
		-18.4 (c)	-1 (a, d)	/	≈ 1000	[36]
		-21 (c)	-5.492 (c)	-16.8 (c)	800	[37]
	Al ₂ Ca	-38.5 (d)	/	-28.7 (a)	800	[32]
		-33.4 (c)	-6.6 (a)	/	≈ 1000	[35]
		-33.4 (c)	-6.1 (a, d)	/	≈ 1000	[36]
		-29.7 (c)	-5.02 (c)	-28.3 (c)	800	[37]
	AlCa	-22.8 (c)	-2.114 (c)	-21.7 (c)	800	[37]
	Al ₃ Ca ₈	-13.7 (b)	/	/	298	[37]
-14 (c)		-0.47 (c)	-13.6 (c)	800	[37]	
Ca-Au	CaAu ₅	-41 (a)	-4 (a)	-37 (a)	900	[38] [31]
	CaAu ₃	-66 (a)	-13 (a)	-54 (a)	900	[38] [31]
	CaAu ₂	-87 (a)	-23 (a)	-68 (a)	900	[38] [31]
	CaAu	≈ -105.8(a)	≈ -22 (a)	-85.8 (a)	900	[38] [31]
	Ca ₄ Au ₃	/	/	-87.7 (a)	900	[38] [31]
	Ca ₅ Au ₃	/	/	-87.6 (a)	900	[38] [31]
	Ca ₂ Au	/	/	-86.6 (a)	900	[38] [31]

Tableau III.4/ (suite)

alliage	Composé	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/ mole K)	ΔG (kJ/mol)	T (K)	Réf.
Ca-Bi	CaBi	-92.3 (a,d)	-18.2 (c)	/	1075	[27, 39, 40]
		-92.5 (d)	-16.6 (a,d)	-74.6 (a)	1075	[39]
Ca-Cu	CaCu ₅	-10.68 (a)	-2.2 (a)	-8.83 (a)	840	[32]
		-7.8 (b)	/	/	300	[43, 44]
	CaCu	/	/	≈ -10 (a)	840	[32, 44]
Ca-Ga	Ca ₂₂ Ga ₁₁	-41.2 (c)	/	/	/	[45]
		-37.2 (d)	/	/	930	[26]
		-32.7 (c)	/	/	≈ 1000	[26]
	Ca ₅ Ga ₃	-53.6 (c)	/	/	/	[45]
	Ca ₁₁ Ga ₇	-54.6 (c)	/	/	/	[45]
	CaGa	-61.8 (c)	/	/	/	[45]
	Ca ₃ Ga ₅	-51.5 (c)	/	/	/	[45]
	CaGa ₂	-49 (d)	/	/	1055	[26]
		-45.3 (c)	/	/	≈ 1000	[26]
		-38 (c)	/	/	/	[46]
		-47 (c)	/	/	/	[45]
	Ca ₂₅ Ga ₅	-44.3 (c)	/	/	/	[45]
	Ca ₃ Ga ₈	-26 (c)	/	/	/	[46]
-41.5 (c)		/	/	/	[45]	
CaGa ₄	-25 (c)	/	/	/	[46]	
Ca-Ge	CaGe ₂	-49.7 (a)	-2.5 (a)	-47.2 (a)	800	[47]
Ca-Mg	CaMg ₂	-40.50 (c)	/	/	298.15	[48]
Ca-Ni	CaNi ₅	-10.2 (a)	-3.7 (a)	-6.46 (a)	1050	[49]
		-9.63 (c)	-1.7 (c)	/	/	[50]
	Ca ₂ Ni ₇	-14.4 (a)	-6 (a)	-8.17 (a)	1050	[49]
		-15.17 (c)	-5 (c)	/	/	[50]
	CaNi ₃	-16.4 (a)	-7.1 (a)	-8.95 (a)	1050	[49]
		-16.11 (c)	-5.7 (c)	/	/	[50]
	CaNi ₂	-19.1 (a)	-9.7 (a)	-8.86 (a)	1050	[49]
		-19.25 (c)	-8.8 (c)	/	/	[50]

Tableau III.4/ (suite)

alliage	Composé	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/ mole K)	ΔG (kJ/mol)	T (K)	Réf.
Ca-Pb	CaPb ₃	-35 (d)	/	/	900	[51, 52]
		-34.1 (b)	/	/	300	[51, 52]
		-33.8 (a)	/	/	700-900	[53]
		-35 (c)	-9.8 (c)	/	/	[51, 52]
	CaPb	-51.6 (b)	/	/	300	[51, 52]
		-57 (d)	/	/	1040	[51, 52]
		-56.6 (c)	-10.6 (c)	/	/	[51, 52]
		/	/	-48.2 (a)	1075	[40]
	Ca ₅ Pb ₃	-56 (d)	/	/	300	[51]
		-69 (c)	-9.5 (c)	/	/	[53]
	Ca ₂ Pb	-59 (d)	/	/	300	[51]
		-69 (c)	-10.5 (c)	/	/	[53]
Ca-Pd	CaPd ₅	-42.5 (a)	-8.2 (a)	-34.3 (a)	1000	[47]
		-36.4 (c)	-5.5 (c)	/	/	[27]
	CaPd ₂	-79.2 (a)	-14.7 (a)	-64.5 (a)	1000	[47]
		-71.6 (c)	-12.7 (c)	/	/	[27]
	CaPd	-72.5 (a)	-9.9 (a)	-62.6 (a)	1000	[47]
		-74.5 (c)	-13.4 (c)	/	/	[27]
	Ca ₃ Pd ₂	-66.6 (a)	-10.8 (a)	-55.8 (a)	1000	[47]
-78.2 (c)		-21.2 (c)	/	/	[27]	
Ca ₅ Pd ₂	-65.7 (c)	-22.2 (c)	/	1000	[47]	
Ca ₃ Pd	-59.2 (c)	-20.5 (c)	/	1000	[47]	
Ca ₉ Pd	-22.5 (c)	-4 (c)	/	1000	[47]	
Ca-Pt	CaPt ₅	-52 (c)	-7.7 (c)	-45 (a)	920	[32]
	Ca ₂ Pt ₇	-64.7 (c)	-6.2 (c)	-59 (a)	920	[32]
	CaPt ₂	-91.5 (c)	-7.1 (c)	-85 (a)	920	[32]
	Ca ₃ Pt ₂	-71.2 (c)	-0.2 (c)	-71 (a)	920	[32]
	Ca ₅ Pt ₃	-71.3 (c)	-1.9 (c)	-69.5 (a)	920	[32]
	Ca ₅ Pt ₂	-59.4 (c)	-0.9 (c)	-58.5 (a)	920	[32]

Tableau III.4/ (suite)

alliage	Composé	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/ mole K)	ΔG (kJ/mol)	T (K)	Réf.
Ca-Sb	CaSb ₂	-108 (c)	-75 (c)	/	/	[27]
	Ca ₁₁ Sb ₁₀	-112 (d)	/	/	1100	[39]
		-112 (c)	-53 (c)	/	/	[42]
	Ca ₅ Sb ₃	/	/	-72.4 (a)	1075	[35]
		-96 (d)	/	/	1100	[36]
		-95 (c)	-45 (c)	/	/	[27]
Ca ₂ Sb	/	/	-92.2 (a)	1075	[40]	
	-85 (c)	-40 (c)	/	/	[27]	
Ca-Si	CaSi ₂	/	/	-35.5 (a)	1000	[41, 42]
	CaSi	/	/	-51.5 (a)	1000	[41, 42]
		-49.6 (b)	/	/	298	[54]
		-48.9 (c)	/	/	/	[54]
Ca-Si	Ca ₅ Si ₃	-55.3 (b.c)	/	/	298	[54]
	Ca ₁₄ Si ₁₉	-44.4 (b.c)	/	/	298	[54]
	CaSi ₂	-37.8 (b.c)	/	/	298	[54]
Ca-sn	CaSn ₃	-41.4 (d)	/	/	900	[51]
		-38.6 (d)	/	/	300	[51]
	CaSn	/	/	-55.6 (b)	891	[51]

Les caractères entre parenthèses désignent les méthodes expérimentales qui sont :

(a) : emf pin –point électrode.

(b) : dissolution calorimétrie.

(c) : optimisation.

(d) : réaction calorimétrie directe.

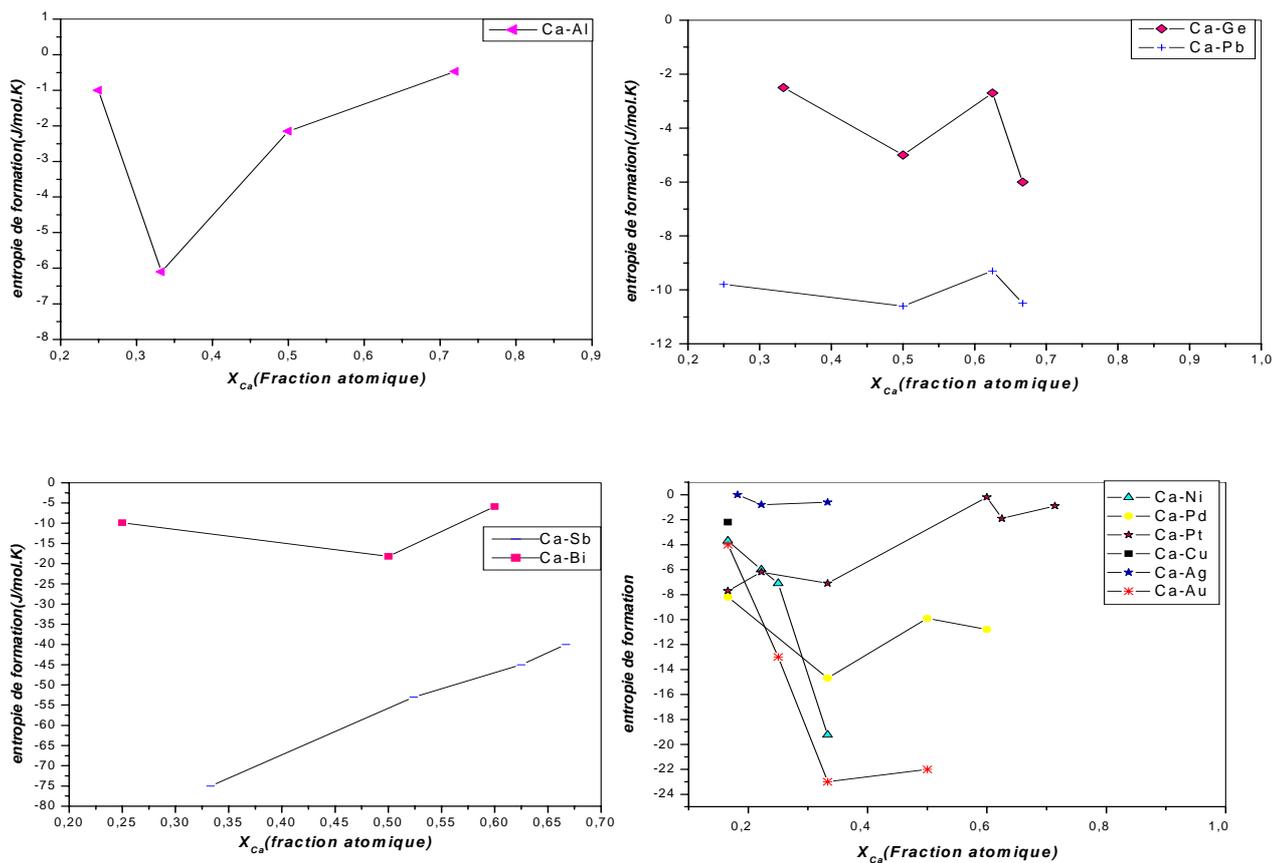
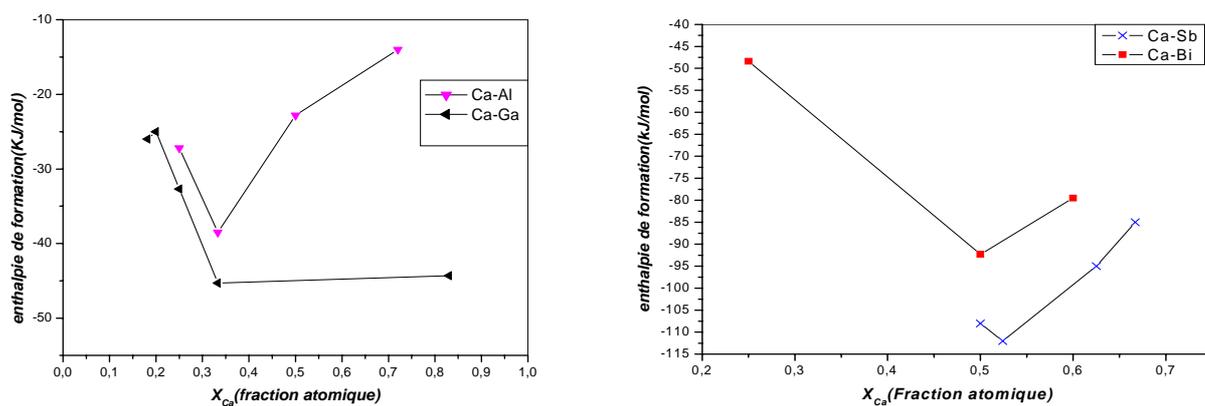


Figure III.2/ Entropie de formation de quelques composé à base de Calcium



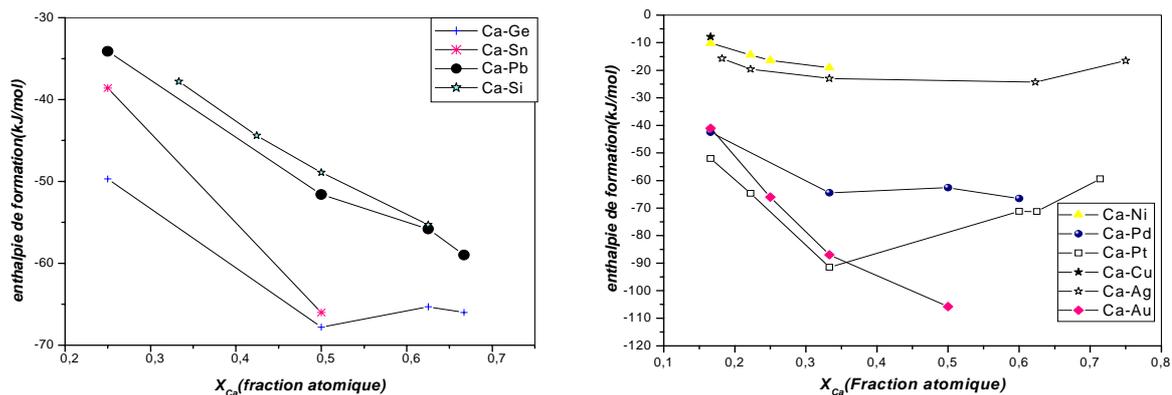


Figure III.3/ Enthalpie de formation de quelques composés à base de Calcium

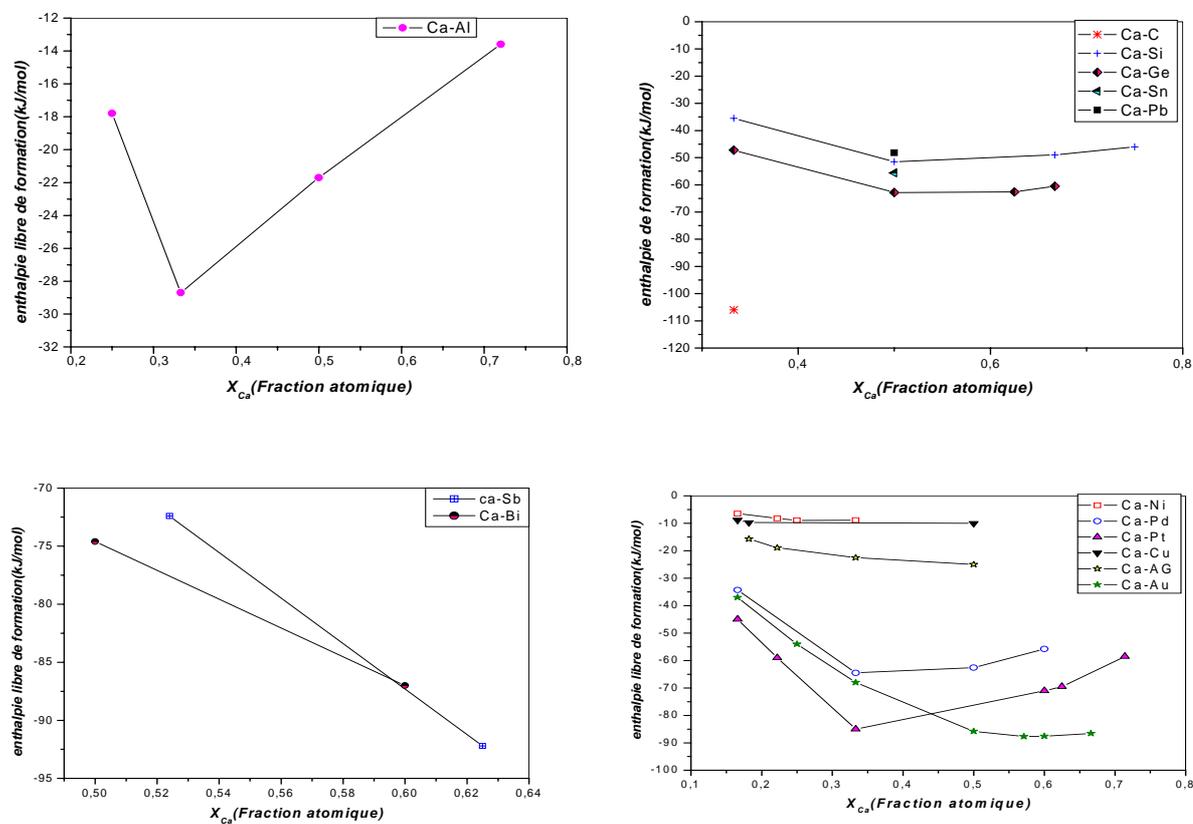


Figure III.4/ Enthalpie libre de formation de quelques composés à base de Calcium

CHAPITRE IV

OPTIMISATION DE
SYSTEMES BINAIRES A
BASE DE CALCIUM

IV.1/Introduction :

Dans le chapitre précédant nous avons présentés les propriétés et les applications des alliages de Calcium dans les différents domaines et son importance dans la métallurgie. L'utilisation du Calcium dans ce dernier domaine nécessite la connaissance des diagrammes de phases des alliages à base de ce matériau, alors il faut connaître la stabilité des différentes phases aux quelles on peut s'attendre et caractériser les transitions entre elles pour élaborer des matériaux de propriétés définies. Pour cette raison on a choisi dans ce chapitre cinq systèmes binaires à base de Calcium pour les étudier.

IV.2/ Etude du système (Al-Ca) :

La première étude de système (Al-Ca) est apparue en 1958 [55], par plusieurs techniques tels que : l'analyse thermique différentiel, diffraction des rayons X et l'analyse micrographique. Le diagramme de phases de ce système comporte deux composés définis Al_4Ca et Al_2Ca (Fig IV.1). Le composé Al_4Ca forme avec l'Aluminium un eutectique à 616°C d'une part et un péritectique avec le composé Al_2Ca à 700°C , ce dernier fond à 1079°C .

En 2001 D. Kevorkov et R. Schmid-Fetzer [56] ont étudié à nouveau le diagramme de phases où ils ont présenté deux nouveaux composés définis AlCa et Al_3Ca_8 (Fig IV.2).

Le composé AlCa forme un péritectique avec le composé Al_2Ca à 633°C d'une part et une transformation eutectique à 556°C avec le composé Al_3Ca_8 .

Le composé Al_3Ca_8 qui fond à 579°C et présente une transformation eutectique à 560°C avec le Calcium.

L'enthalpie et l'entropie de formation des deux composés définis Al_4Ca et Al_2Ca ont été mesuré par plusieurs chercheurs tel que Notin et al [57] par la méthode de précipitation calorimétrie.

IV.2.1/Les informations introduites au programme :

On a utilisé comme données les points de liquidus du diagramme expérimental de D. Kevorkov et R. Schmid-Fetzer [56] (tableau IV.1), et les enthalpies et l'entropie de formation des composés définis.

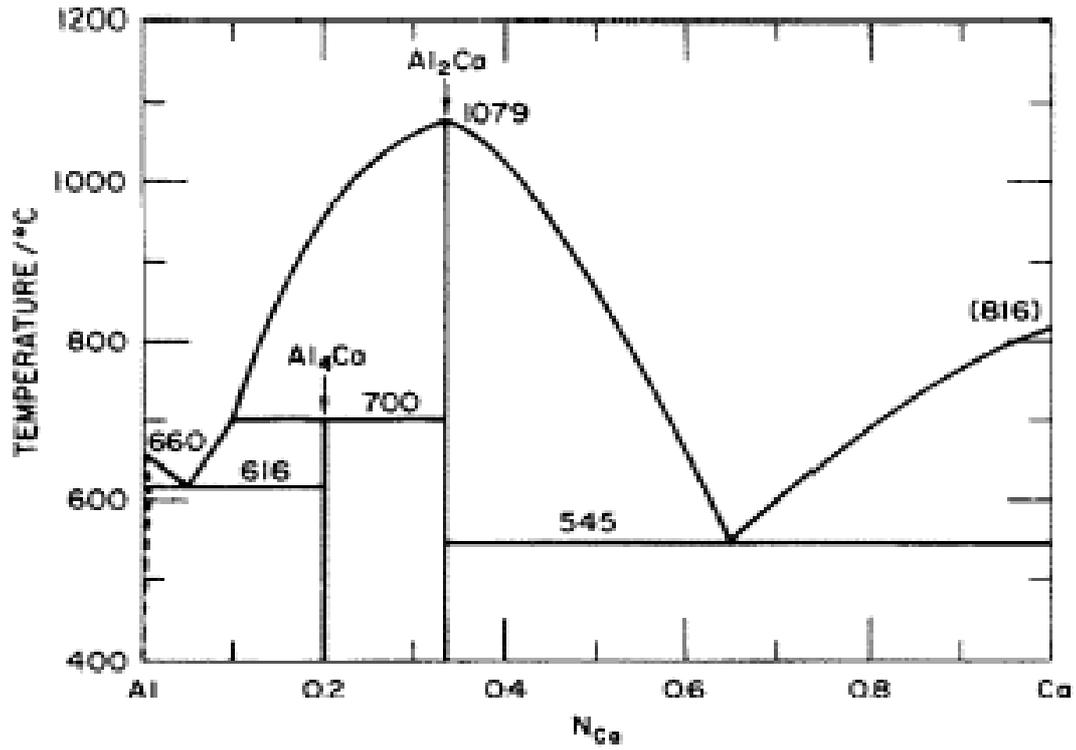


Figure IV.1/Diagramme de phases expérimental du système (Al- Ca) [55].

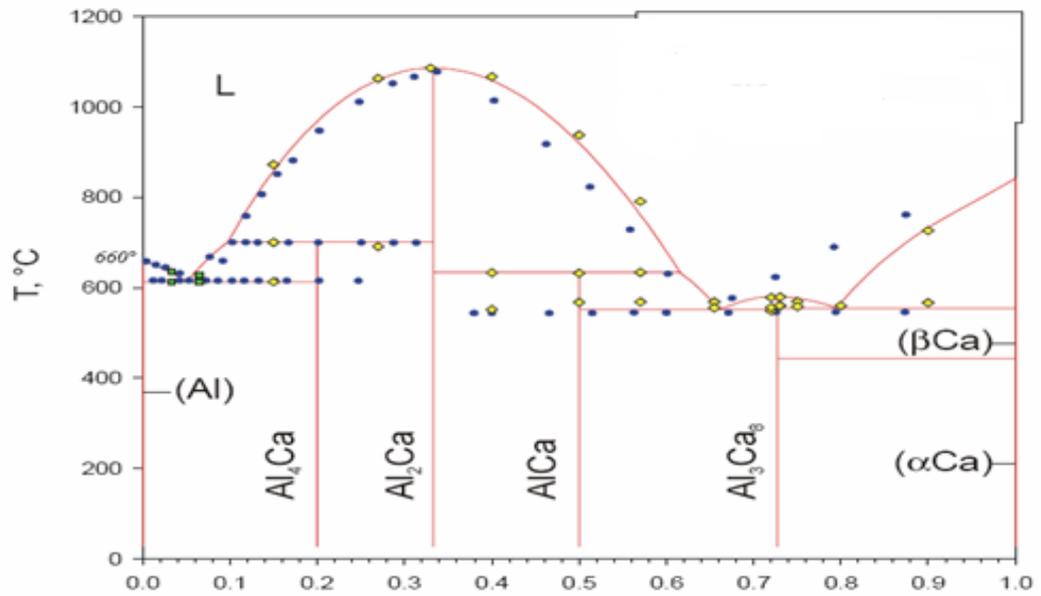


Figure IV.2/Diagramme de phases expérimental du système (Al- Ca) [56].

Tableau IV.1 /Données relatives au diagramme expérimental (Al- Ca)

T (C°)	Phase 1	X ₁ (Ca%)	Phase 2	X ₂ (Ca%)	W
552.1	Al ₃ Ca ₈	75.73	Ca	100	10
552.1	Al ₃ Ca ₈	75.73	liquide	79.5	10
552.1	liquide	66.2	Al ₃ Ca ₈	75.73	15
552.1	AlCa	50	liquide	66.2	100
564.5	AlCa	50	liquide	66	500
560	liquide	68	Al ₃ Ca ₈	75.73	5
560	Al ₃ Ca ₈	75.73	liquide	77	100
56	liquide	80	Ca	100	50
580	liquide	75.73	Al ₃ Ca ₈	75.73	100
613	Al	0	liquide	5.1	100
613	liquide	5.1	Al ₄ Ca	20	100
650	Al	0	liquide	2	1
660	Al	0	liquide	0	10
633.2	Al ₂ Ca	33.33	AlCa	50	1
633.2	AlCa	50	liquide	61.6	10
701.3	liquide	9.8	Al ₄ Ca	20	10
701.3	Al ₄ Ca	20	Al ₂ Ca	33.33	1
730	liquide	89	Ca	100	1
790	Al ₂ Ca	33.33	liquide	58	1
841.9	Ca	100	liquide	100	1
875	liquide	14	Al ₂ Ca	33.33	1
950	Al ₂ Ca	33.33	liquide	50	5
1070	liquide	27	Al ₂ Ca	33.33	1
1070	Al ₂ Ca	33.33	liquide	39	5
1086	liquide	33.33	Al ₂ Ca	33.33	5
400	Al ₃ Ca ₈	75.73	Ca	100	1
350	Al ₃ Ca ₈	75.73	Ca	100	500
350	AlCa	50	Al ₃ Ca ₈	75.73	1
350	Al ₂ Ca	33.33	AlCa	50	10
350	Al ₄ Ca	20	Al ₂ Ca	33.33	1
400	Al ₃ Ca ₈	75.73	Ca	100	10
600	Al	0	Al ₄ Ca	20	1
600	Al ₄ Ca	20	Al ₂ Ca	33.33	1
600	Al ₂ Ca	33.33	AlCa	50	1
600	Al ₂ Ca	33.33	liquide	64	1
650	liquide	6	Al ₄ Ca	20	1
600	liquide	82	liquide	100	1
650	liquide	84	Ca	100	1
700	liquide	87	Ca	100	1
750	liquide	90	Ca	100	1
800	liquide	95.5	Ca	100	1
830	liquide	98	Ca	100	1

IV.2.2/Résultats de l'optimisation :

Les fonctions thermodynamiques de la phase liquide et les composés définis optimisées après le développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide jusqu'à l'ordre 1, sont représentés dans le tableau (IV.2) et les différentes températures des transformations invariantes expérimentales et calculées de ce système sont donnés dans le tableau (IV.3). Ces résultats nous ont permis le calcul du diagramme de phases de la figure (IV.3).

Tableau IV.2/ Paramètres thermodynamiques du système (Al- Ca).

Phase	Paramètre
liquide	$L_0^{liquid} = -76431 + 56.619T$
	$L_1^{liquid} = -23701 + 15.380T$
Al₄Ca	$G^{Al_4Ca} = -19947 - 6.350T + 0.2^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.8^0 G_{Al}^{FCC}$
Al₂Ca	$G^{Al_2Ca} = -28388 - 5.135T + 0.33^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.66^0 G_{Al}^{FCC}$
AlCa	$G^{AlCa} = -18963 - 3.201T + 0.5^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.5^0 G_{Al}^{FCC}$
Al₃Ca₈	$G^{Al_3Ca_8} = -15283 - 1.071T + 0.727^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.373^0 G_{Al}^{FCC}$

Tableau IV.3/ Les équilibres invariants dans le système (Ca- Al).

Réaction	Type	Composition (X _{Ca})	Température (°C)	Référence
$L \rightarrow Al + Al_4Ca$	Eutectique		613	[37,58]
			610	[59]
			616	[60,61]
		0.052	612	Notre calcul
$L + Al_2Ca \rightarrow Al_4Ca$	Péritectique		700	[37,58]
		0.13	727	Notre calcul
$L \rightarrow Al_2Ca$	Fusion congruente		1086	[37]
			1079	[60]
		0.33	1117	Notre calcul
$L + Al_2Ca \rightarrow AlCa$	Péritectique		633	[37]
		0.63	627	Notre Calcul
$L \rightarrow AlCa + Al_3Ca_8$	Eutectique		556	[37]
		0.68	511	Notre Calcul
$L \rightarrow Al_3Ca_8$	Fusion congruente		579	[37]
		0.72	567	Notre Calcul
$L \rightarrow Al_3Ca_8 + (\beta Ca)$	Eutectique		560	[37]
		0.79	513	Notre Calcul

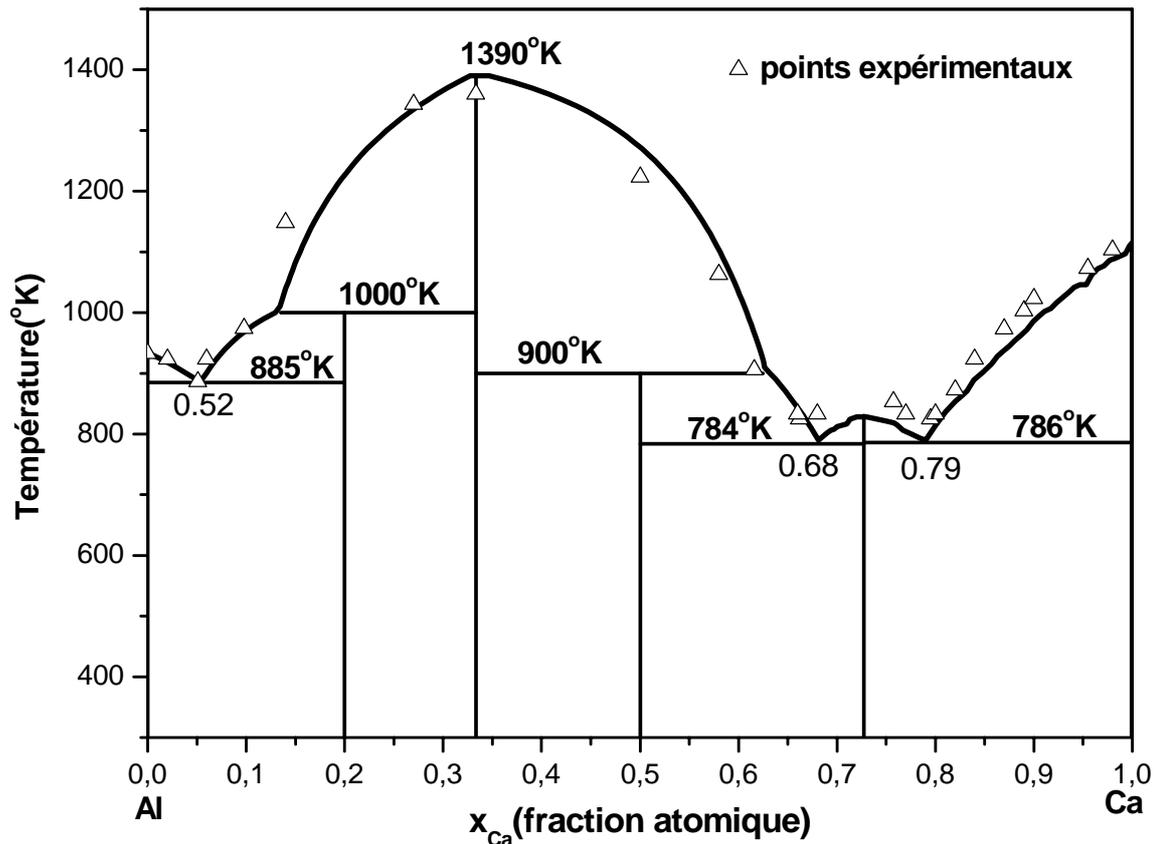


Figure IV. 3/ Diagramme de phase calculé de système (Al- Ca).

IV.2.3/Discussion :

Le diagramme de phases optimisé est en bon accord avec le diagramme de phases expérimental de D.Kevorkov et R.Schmid-Fetzer [56] ainsi que les températures des diverses transformations invariantes sont globalement identiques avec celles de diagrammes de phases expérimental. Les grandeurs thermodynamiques de formation des quatre composés définis calculées sont en bonne concordance avec les résultats expérimentaux obtenus par les méthodes : emf, dissolution calorimétrie, réaction calorimétrie directe (tableau IV.4).

Ce système a été précédemment calculé par F. Islam et M. Medraj [48]. Nous avons comparés nos résultats des grandeurs thermodynamiques d'excès de la phase liquide à 1453 °K avec ceux obtenus par ces derniers auteurs (tableau IV.5 et Fig. IV.4). On constate une légère différence.

Tableau IV.4/ Grandeurs expérimentales et calculées de formation des composé définis.

	Expérimentale [37]		Notre calcul	
	H ^f (kJ/mole)	S ^f (J/mole.K)	H ^f (kJ/mole)	S ^f (J/mole.K)
Al₄Ca	-21	-5.492	-19.9	-6.35
Al₂Ca	-29.7	-5.02	-28.3	-5.13
AlCa	-22.8	-2.114	-18.9	-3.201
Al₃Ca₈	-14	-0.47	-15.2	-1.072

Tableau IV.5/ Grandeurs intégrales d'excès de la phase liquide à T=1453K

X _{Ca}	Notre calcul			Calcul [48]		
	H (J/mole)	S (J/mole. K)	G (J/mole)	H (J/mole)	S (J/mole. K)	G (J/mole)
0.1	-5298	-3.989	-1081	-6545	-2,8	-1227
0.2	-10072	-7.677	-1573	-12690	-5,846	-1702
0.3	-10065	-10.614	-1865	-18107	-7,373	-2014
0.4	-17190	-12.864	-2073	-21857	-9,764	-2427
0.5	-19186	-14.177	-2190	-23857	-11,679	-2839
0.6	-19447	-14.364	-2198	-22795	-11,822	-3014
0.7	-18145	-13.239	-2098	-19878	-10,847	-2689
0.8	-14586	-10.552	-1841	-14774	-8,762	-2552
0.9	-8596	-6.052	-1306	-8003	-5,519	-1977

IV.3/ Etude du système (Ca- In) :

IV.3.1/Les informations introduites au programme :

La seule source de diagramme de phases expérimental de système (Ca- In) est l'ouvrage de Massalski [30] (Fig IV.5). Ce diagramme comporte trois composés intermétalliques :

Le composé Ca₃In à fusion congruente (765°C), forme avec le Calcium (β) un eutectique à 632°C et un autre eutectique avec le composé CaIn à 660°C.

Le composé CaIn forme un eutectique avec le composé CaIn₂, sa température de fusion est 895°C. Le composé CaIn₂ forme aussi un eutectique avec l'Indium.

Les informations expérimentales utilisées dans les calculs sont les 47 points d'équilibre isothermes (x, T) extraits du diagramme d'équilibre de phases expérimental (Tableau IV.6).

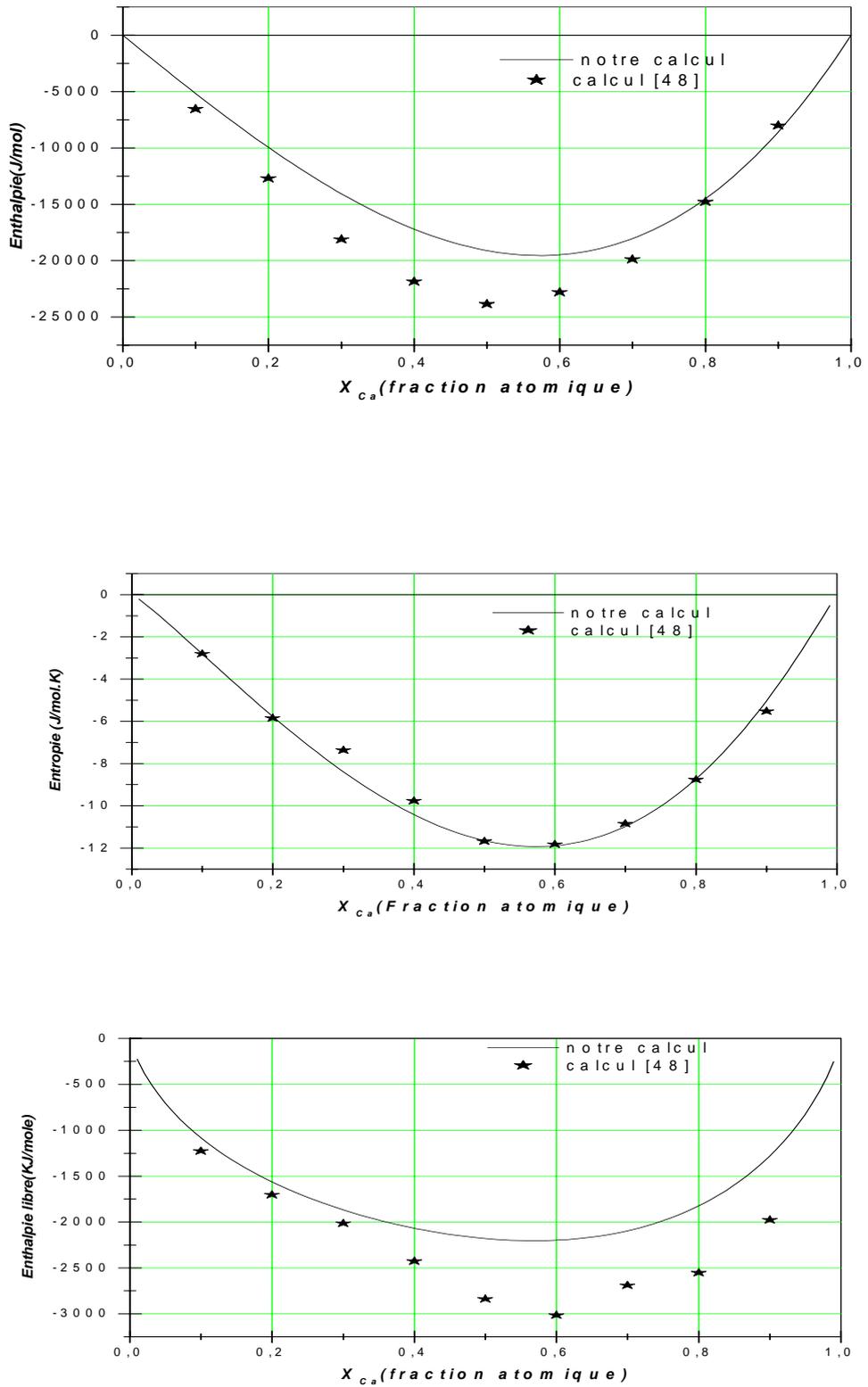


Figure IV.4/ Grandeurs intégrales de la phase liquide par référence Ca liquide et Al liquide à $T=1453K$.

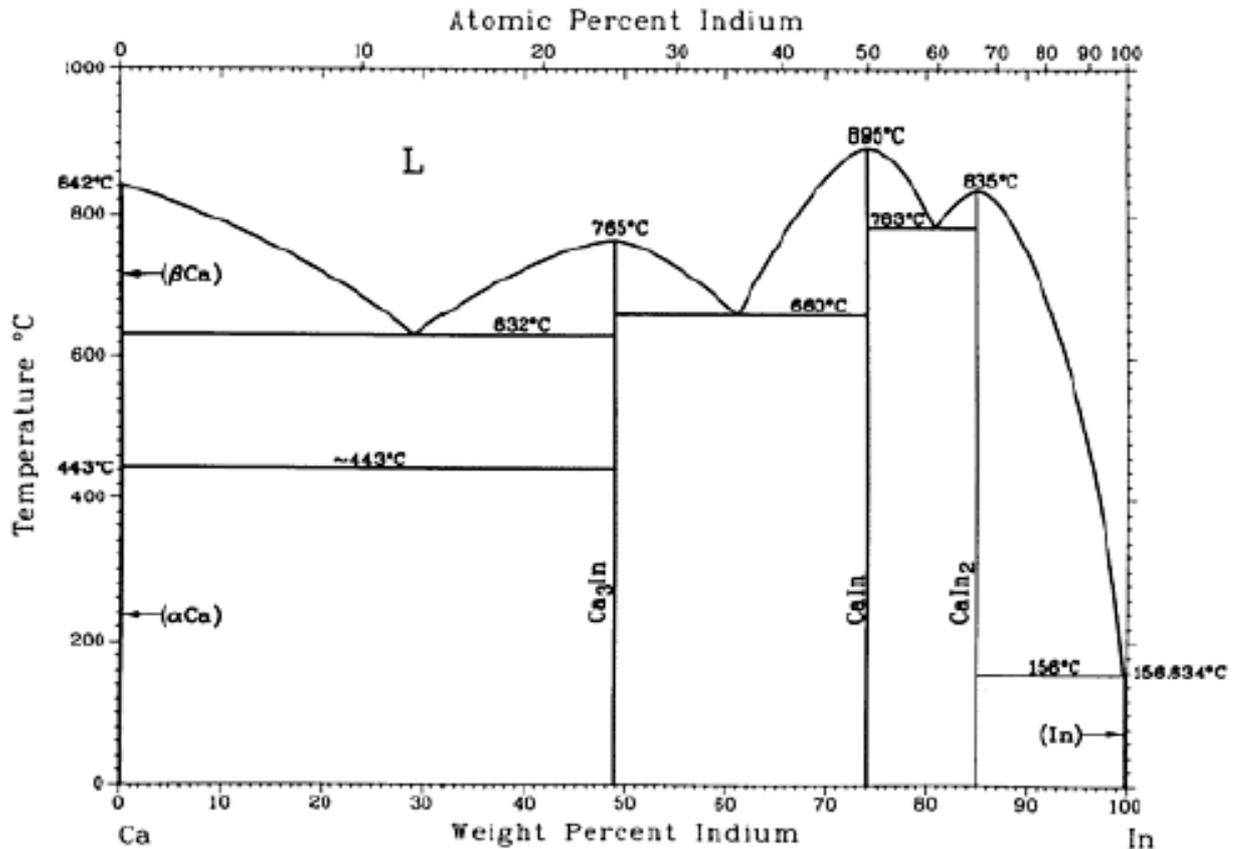


Figure IV.5/Diagramme de phases expérimental du système (Ca, In) [30].

IV.3.2/Résultats de l'optimisation :

Une bonne optimisation est obtenue en développant d'enthalpie libre d'excès de la phase liquide jusqu'à l'ordre 2. Les résultats obtenus sont présentés dans tableau (IV.7). Le diagramme de phase restitué est schématisé sur la figure (IV.6).

Le diagramme de phases obtenu est en bon accord avec le diagramme de phases expérimental de Massalski [30], les températures des différentes transformations eutectiques sont globalement identiques.

Malheureusement ; aucun résultat des grandeurs thermodynamiques expérimental existe sur ce système pour la comparer avec nos résultats. Sauf les valeurs expérimentales de l'énergie libre de la phase liquide mesurés par J. Delcet et J. Egan [62] par la méthode emf. Dans le tableau (IV.8) on a comparé les valeurs des grandeurs thermodynamiques d'excès de la phase liquide calculé aux valeurs expérimentales de [62].

Tableau IV.6/ Données relatives au diagramme expérimental (Ca-In).

T (°C)	Phase1	X _{1(In%)}	Phase2	X _{2(In%)}	W
156	CaIn ₂	66.66	Liquide	99.4	1
156	Liquide	99.4	In	100	1
200	CaIn ₂	66.66	Liquide	98.5	10
300	CaIn ₂	66.66	Liquide	96	1
400	CaIn ₂	66.66	Liquide	93	10
500	CaIn ₂	66.66	Liquide	89	10
600	CaIn ₂	66.66	Liquide	84.5	10
632	Ca	0	Liquide	12.5	10
632	Liquide	12.5	Ca ₃ In	25	10
632	CaIn ₂	66.66	Liquide	83	10
660	Ca	0	Liquide	11	10
660	Liquide	14	Ca ₃ In	25	10
660	Ca ₃ In	25	Liquide	35.2	10
660	Liquide	35.2	CaIn	50	10
660	CaIn ₂	66.66	Liquide	81.5	10
700	Ca	0	Liquide	09	10
700	Liquide	17	Ca ₃ In	25	10
700	Ca ₃ In	25	Liquide	32.2	10
700	Liquide	37	CaIn	50	10
700	CaIn ₂	66.66	Liquide	79	10
740	Ca	0	Liquide	07	10
740	Liquide	21	Ca ₃ In	25	1
740	Ca ₃ In	25	Liquide	28.5	1
740	Liquide	39	CaIn	50	1
740	CaIn ₂	66.66	Liquide	76.5	1
760	Ca	0	Liquide	05.6	1
760	Liquide	23.3	Ca ₃ In	25	1
760	Ca ₃ In	25	Liquide	26	1
760	Liquide	39.5	CaIn	50	1
783	Ca	0	Liquide	04	1
783	Liquide	41	CaIn	50	1
783	CaIn	50	Liquide	60	30
783	Liquide	60	CaIn ₂	66.66	1
783	CaIn ₂	66.66	Liquide	73.5	1
800	Ca	0	Liquide	02.5	1
800	Liquide	41.5	CaIn	50	1
800	CaIn	50	Liquide	59	1
800	Liquide	61.5	CaIn ₂	66.66	1
800	CaIn ₂	66.66	Liquide	72	1
820	Liquide	64	CaIn ₂	66.66	1
820	CaIn ₂	66.66	Liquide	69.5	1
840	Ca	0	Liquide	0.1	1
840	Liquide	44	CaIn	50	1
840	CaIn	50	Liquide	57	1
880	Liquide	47	CaIn	50	1
880	CaIn	50	Liquide	53	1

Tableau IV.7/ Paramètre thermodynamique du système (Ca-In).

Phase	Paramètre
liquide	$L_0^{liquid} = -109194 + 90.242T$
	$L_1^{liquid} = -38632 + 34.289T$
	$L_2^{liquid} = 7439 + 1.208T$
Ca₃In	$G^{Ca_3In} = -22462 - 13.365T + 0.75^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.25^0 G_{In}^{TET}$
CaIn	$G^{CaIn} = -27161 - 14.034T + 0.5^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.5^0 G_{In}^{TET}$
CaIn₂	$G^{CaIn_2} = -20395 - 8.302T + 0.33^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.66^0 G_{In}^{TET}$

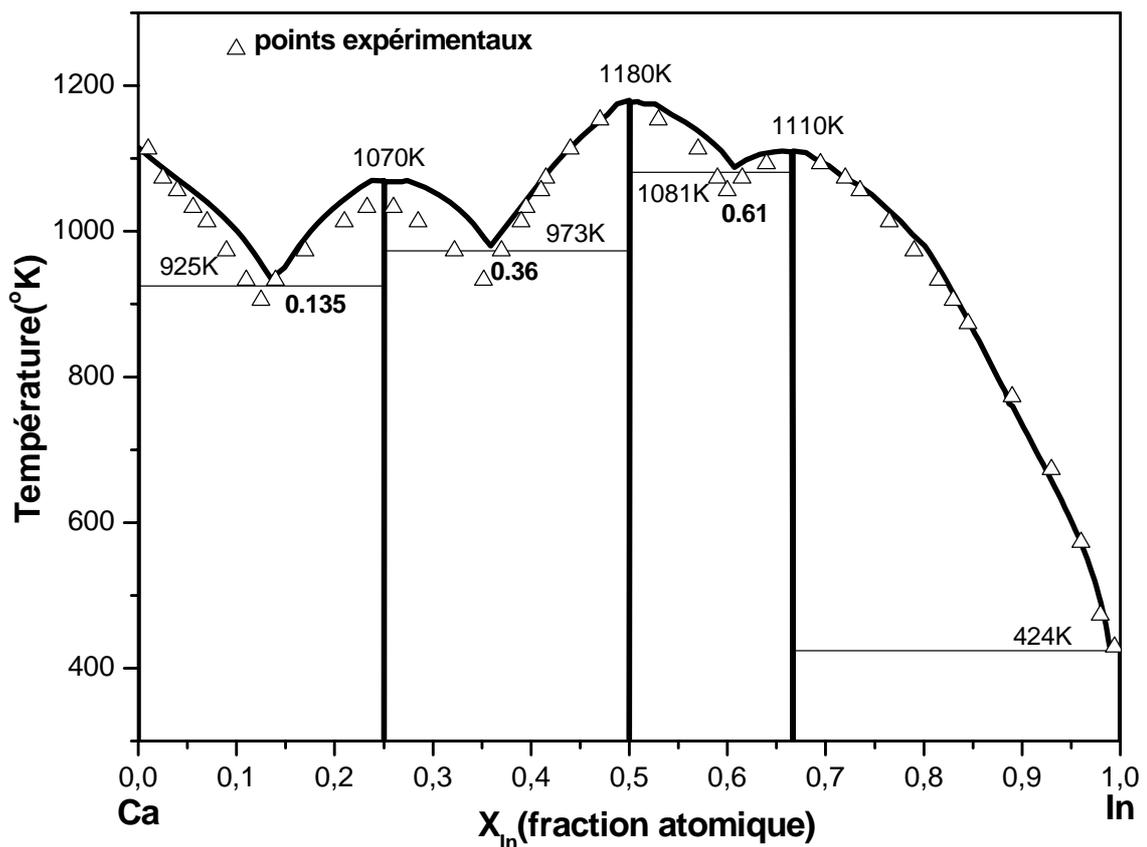


Figure IV.6 / Diagramme de phase calculé de système (Ca- In).

Tableau IV.8/ Grandeurs intégrales d'excès de la phase liquide à T=1073K.

X_{Ca}	Expérience [62]			Notre calcul		
	H (J/mole)	S (J/mole. K)	G (J/mole)	H (J/mole)	S (J/mole. K)	G (J/mole)
0.1	-	-3.4	-9086	-6715	-5.777	-606
0.2	-	-6.2	-17037	-13764	-11.027	-1745
0.3	-	-7.1	-23169	-19962	-15.986	-2912
0.4	-	-7.4	-27162	-25188	-20.069	-3828
0.5	-	-7.7	-28911	-28226	-22.504	-4189
0.6	-	-7.4	-34137	-28833	-23.277	-3995
0.7	-	-4.4	-29836	-26646	-21.722	-3217
0.8	-	-1.4	-22568	-21056	-17.736	-2106
0.9	-	-	-12727	-12670	-10.638	-884

IV.4/ Etude du système (Ca-Mg) :

Nayeb-Hashemi et Clark [63] ont étudiés le système (Ca-Mg). Les phases existantes dans ce système sont : le liquide, les solutions solides primaires Mg et Ca et le composé intermétallique Mg_2Ca à fusion congruente. La solubilité de magnésium dans le calcium est négligeable.

La solubilité du Ca dans le Mg a été mesurée par plusieurs chercheurs [64,65]. L'enthalpie de formation du composé Mg_2Ca proposée par Davison et Smith [66] (-39,50KJ/mol), qui était la moyenne des mesures calorimétriques de Roi et Klepaa [67] et Garnter [68].

IV.4.1/Les informations introduite au programme :

Le diagramme de phases expérimental que nous avons utilisé pour l'optimisation de ce système est tiré l'ouvrage de Massalski [30] (Fig. IV.7).

On a utilisé comme données les points de liquidus de ce système (Tab IV.9).

IV.4.2/Résultats de l'optimisation :

A partir des données expérimentales de système (Ca-Mg) introduites dans le programme, une bonne optimisation est obtenue en développant l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide seulement à l'ordre 0 (2 inconnues), on a obtenu les résultats du tableau IV.10.

Le diagramme de phases restitué à partir de ces résultats est représenté sur la figure IV.8. Les coordonnées des réactions invariantes et les grandeurs de formation du composé défini sont donnés dans les tableaux IV.11 et IV.12.

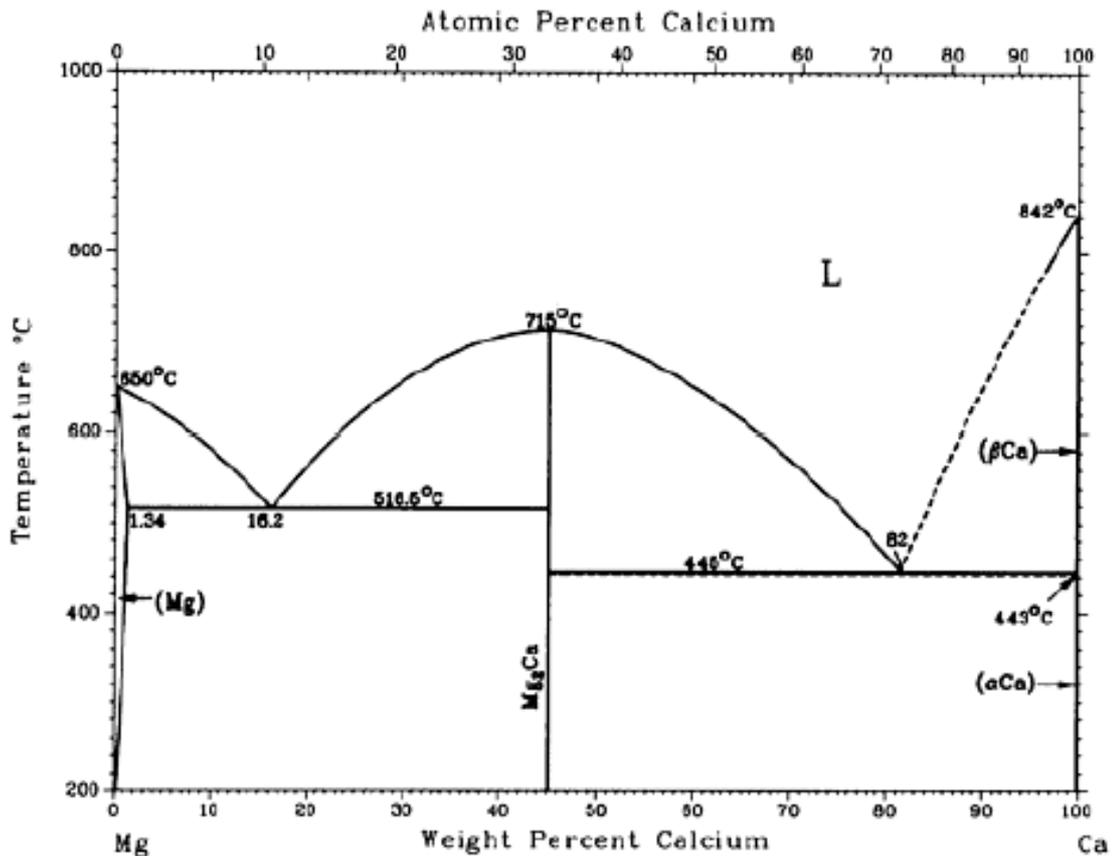


Figure IV.7/Diagramme de phases expérimental du système (Ca-Mg) [30].

IV.4.3/ Discussion :

Le diagramme de phases établi du système (Ca-Mg) à partir des fonctions thermodynamiques optimisées est globalement en bon accord avec celui de Massalski. Ainsi que les températures de transformations invariantes. On a constaté également une bonne cohérence entre l'enthalpie de formation du composé défini CaMg_2 calculée et expérimentale.

Tableau IV.9/ Données relatives au diagramme expérimental (Ca-Mg)

T (°C)	Phase 1	X ₁ (Ca%)	Phase 2	X ₂ (Ca%)	W
445	liquide	73	Ca	100	15
445	Mg ₂ Ca	33.33	liquide	73	20
445	Mg	0.78	Mg ₂ Ca	33.33	10
470	liquide	73.5	Ca	100	15
470	Mg ₂ Ca	33.33	liquide	70	10
500	liquide	75.5	Ca	100	15
500	Mg ₂ Ca	33.33	liquide	67	10
516.5	Ca	0.82	liquide	10.5	10
516.5	liquide	10.5	Mg ₂ Ca	33.33	10
516.5	liquide	76.5	Ca	100	10
540	Mg ₂ Ca	33.33	liquide	61.5	10
540	liquide	77.8	Ca	100	10
600	Mg	0.05	liquide	04	10
600	liquide	15	Mg ₂ Ca	33.33	10
600	Mg ₂ Ca	33.33	liquide	55	10
600	liquide	81	Ca	100	10
640	Mg	0.01	liquide	01	20
640	liquide	18.5	Mg ₂ Ca	33.33	10
640	Mg ₂ Ca	33.33	liquide	49	10
640	liquide	83.5	Ca	100	15
680	liquide	23	Mg ₂ Ca	33.33	1
680	Mg ₂ Ca	33.33	liquide	43	1
680	liquide	86.5	Ca	100	10
710	liquide	30.7	Mg ₂ Ca	33.33	1
710	Mg ₂ Ca	33.33	liquide	34.5	10
710	liquide	89	Ca	100	10
760	liquide	94	Ca	100	10
820	liquide	97.5	Ca	100	1

Tableau IV.10/ Paramètres thermodynamiques du système (Ca-Mg).

Phase	Paramètre
liquide	$L_0^{liquid} = -45535 + 49.690T$
Mg ₂ Ca	$G^{Mg_2Ca} = -38129 + 2.088T + 0.33^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.66^0 G_{Mg}^{HCP}$

Tableau IV.11/ Les équilibres invariants dans le système (Ca- Mg).

Réaction	Type	Composition (X _{Ca})	Température (°C)	Référence
$L \rightarrow Mg + CaMg_2$	Eutectique	0.116	542	Notre calcul
			516	[33]
$L \rightarrow CaMg_2 + (\beta)Ca$	Eutectique	0.7	452	Notre calcul
			445	[33]

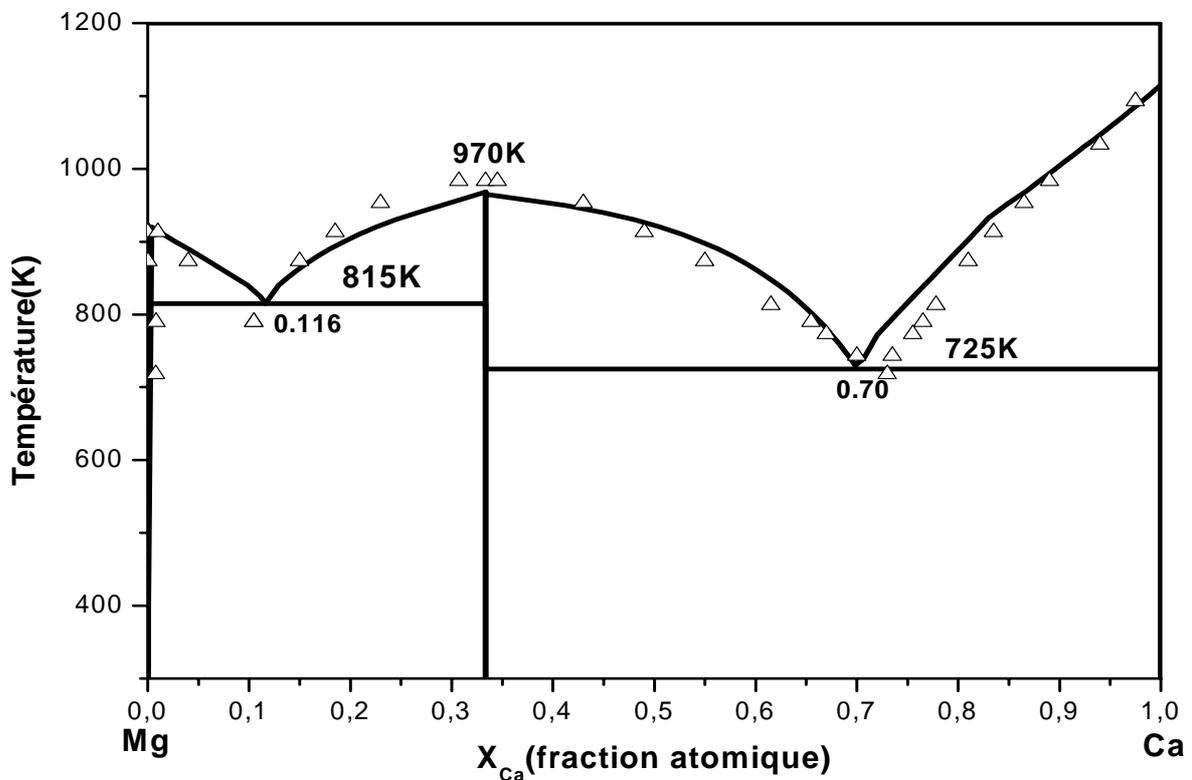
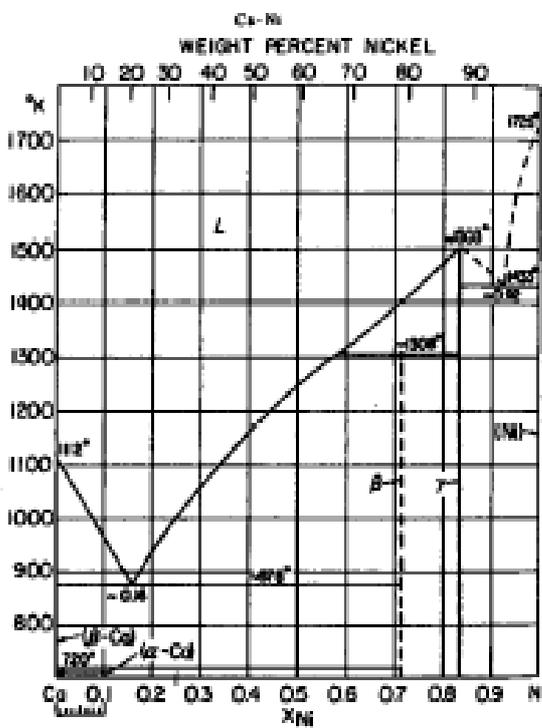
**Figure IV.8/** Diagramme de phase calculé de système (Mg-Ca).

Tableau IV.12/ Enthalpie de formation expérimentale et calculée de composé défini.

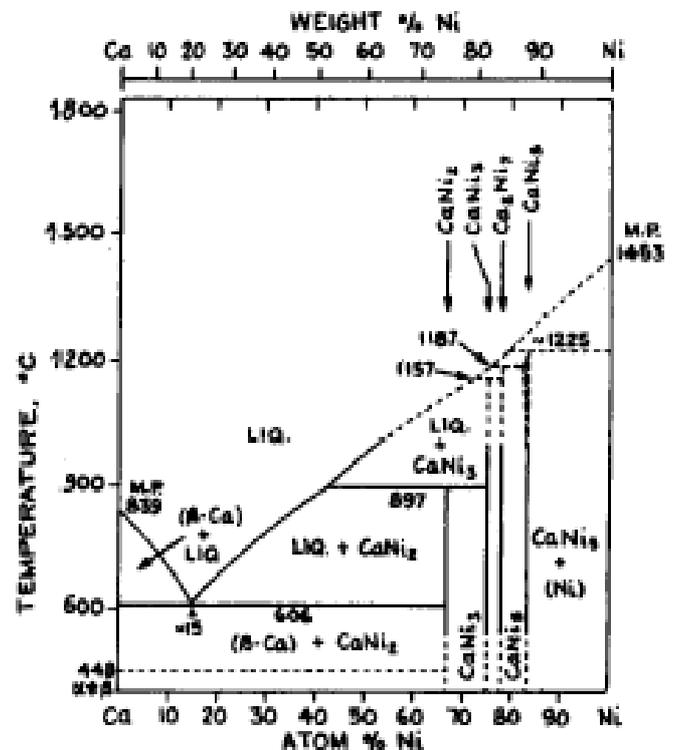
	H^f (KJ/mole)	
	Expérimentale [48]	Notre calcul
CaMg ₂	-40.5	-38.1

IV.5/ /Etude du système (Ca, Ni) :

Le système (Ca- Ni) a été étudié expérimentalement par Takeuchi et al. [69] en 1966 par la méthode d’analyse thermique et l’analyse cristallographique (Fig IV.9.a). Ce diagramme contient deux composés définis Ca₂Ni₅ et CaNi₅ ce dernier fond à 1230 °C. Le diagramme de phases de ce système existant dans le Moffatt [70] (Fig IV.9.b) et Massalski [30] (Fig IV.10) possède quatre composés définis CaNi₂, CaNi₃, Ca₂Ni₇ et CaNi₅. Selon Notin et al. [71] le composé CaNi₅ a un point de fusion congruent (T=1205°C) et forme un palier eutectique avec le liquide et le Nickel. Par contre le diagramme de Massalski affiche que ce composé possède une température de fusion non congruente et forme un palier péritectique avec le liquide et le Nickel.



a



b

Figure IV.9/ Diagramme de phases expérimental du système (Ca-Ni)

a) Takeuchi et al. [69]

b) Moffatt [70]

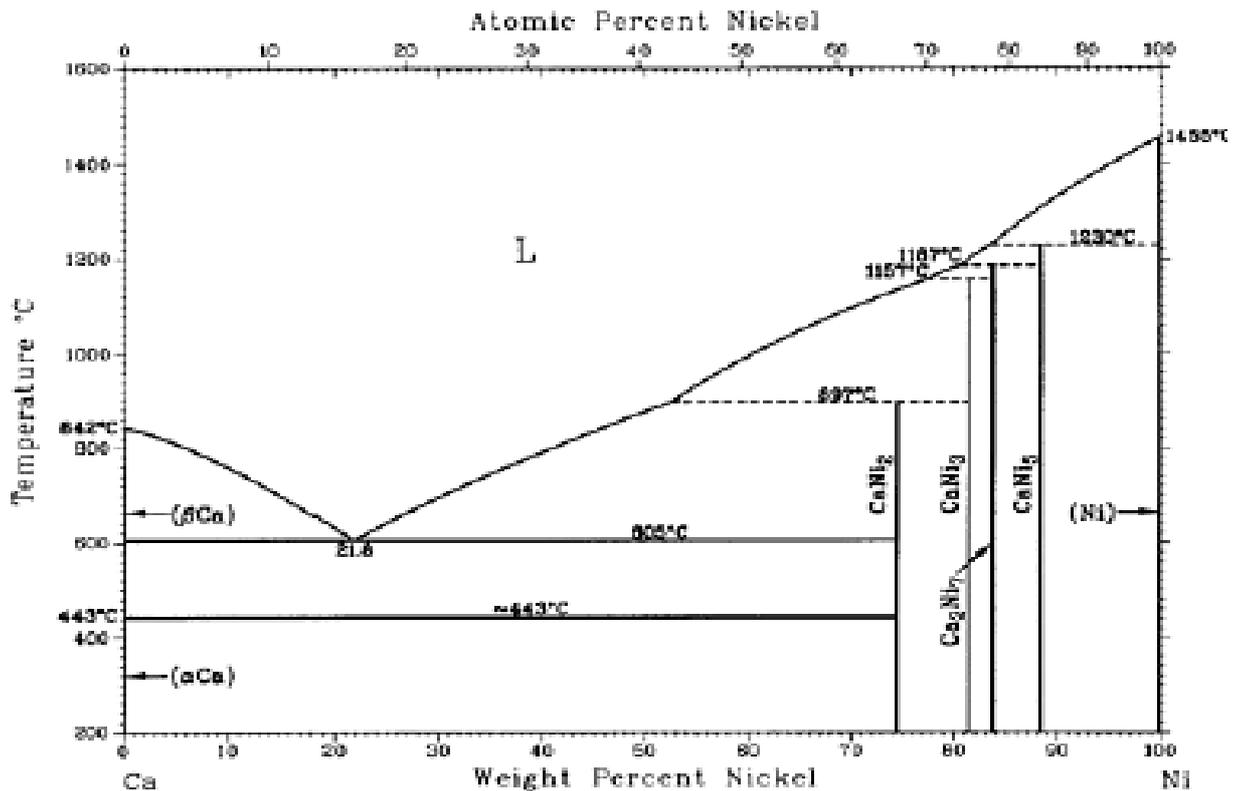


Figure IV.10/ Diagramme de phases expérimental du système (Ca- Ni) existant dans l'ouvrage de Massalski [30].

IV.5.1/Informations introduite au programme :

Le diagramme de phase expérimental que nous avons utilisé pour optimiser le système (Ca- Ni) est celui de Massalski [30] (Fig. IV.10), où nous avons observés quatre composés intermétalliques :

- Le composé CaNi_2 forme avec le Calcium une transformation eutectique à 605°C d'une part et un péritectique avec le composé défini CaNi_3 et le liquide à 897°C d'un autre part.
- Le composé CaNi_3 forme avec le liquide et le composé Ca_2Ni_7 un péritectique à 1157°C .
- Le composé Ca_2Ni_7 forme avec le liquide et le composé CaNi_5 un péritectique à 1167°C .
- Le composé CaNi_5 forme avec le liquide et le Nickel un autre péritectique à 1230°C .

Les points de liquidus de ce diagramme que nous avons introduit au programme sont dans le tableau (IV.13).

Les grandeurs de formations expérimentales des composés définis on été mesuré par plusieurs méthodes [49, 50].

IV.5.2/Résultats et discussion :

La meilleure optimisation de ce système est obtenue par le développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide jusqu'à l'ordre 2, ce qui a permis l'obtention du diagramme de phases de la figure (IV.11). Les valeurs ajustables de ce développement sont représentées dans le tableau (IV.14). Les différentes températures de transformations invariantes expérimentales et calculées de ce système sont données dans le tableau (IV.15). Dans le tableau (IV.16) On donne les grandeurs de formation des composés définis expérimentales et calculées. On constate une bonne concordance entre les différentes valeurs ; le composé CaNi_5 forme effectivement un péritectique avec le liquide et le Nickel.

Tableau IV.13 / Données relatives au diagramme expérimental (Ca- Ni).

T (°C)	Phase N ₁	X _{1(Ni%)}	Phase N ₂	X _{2(Ni%)}	Le poids W
605	Ca	0	liquide	16	100
605	liquide	16	CaNi_2	66.66	100
640	Ca	0	liquide	15	100
640	liquide	17.2	CaNi_2	66.66	100
640	Ca	0	liquide	11	1
640	liquide	23	CaNi_2	66.66	1
800	Ca	0	liquide	04	1
800	liquide	32	CaNi_2	66.66	1
897	liquide	43	CaNi_2	66.66	1
897	CaNi_2	66.66	CaNi_3	75	100
960	liquide	48	CaNi_3	75	100
10000	liquide	51.5	CaNi_3	75	100
1060	liquide	57	CaNi_3	75	100
1100	liquide	62	CaNi_3	75	100
1157	liquide	70	Ca_2Ni_7	77.77	100
1157	Ca_2Ni_7	77.77	CaNi_5	83.33	100
1187	liquide	74	Ca_2Ni_7	77.77	1
1200	liquide	75.5	CaNi_5	83.33	1
1230	liquide	77.6	CaNi_5	83.33	100
1230	CaNi_5	83.33	Ni	100	1
1280	liquide	82	Ni	100	100
1340	liquide	87	Ni	100	100
1400	liquide	93	Ni	100	1
1440	liquide	98	Ni	100	10

Tableau IV.14/ Paramètre thermodynamique du système (Ca- Ni).

Phase	Paramètre
liquide	$L_0^{liquid} = -53869 + 41.237T$
	$L_1^{liquid} = 23108 - 7.326T$
	$L_2^{liquid} = -47551 + 41.046T$
CaNi₂	$G^{CaNi_2} = -18184 - 8.438T + 0.33^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.66^0 G_{Ni}^{FCC}$
CaNi₃	$G^{CaNi_3} = -16528 - 8.098T + 0.25^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.75^0 G_{Ni}^{FCC}$
Ca₂Ni₇	$G^{Ca_2Ni_7} = -14207 - 7.867T + 0.22^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.78^0 G_{Ni}^{FCC}$
CaNi₅	$G^{CaNi_5} = -8940 - 2.314T + 0.17^0 G_{Ca}^{FCC} + 0.83^0 G_{Ni}^{FCC}$

Tableau IV.15/ Les équilibres invariants dans le système (Ca-Ni).

Réaction	Type	Composition (X _{Ca})	Température (°C)	Référence
$L \rightarrow (\beta Ca) + CaNi_2$	Eutectique		606	[69]
			606	[70]
			623	[71]
		0.18	602	Notre calcul
$L + CaNi_3 \rightarrow CaNi_2$	Péritectique		897	[70]
			866	[71]
		0.38	807	Notre calcul
$L + Ca_2Ni_7 \rightarrow CaNi_3$	Péritectique		1157	[70]
			1014	[71]
		0.72	1157	Notre calcul
$L + CaNi_5 \rightarrow Ca_2Ni_7$	Péritectique		1127	[71]
			1187	[69]
		0.74	1197	Notre Calcul
$L + Ni \rightarrow CaNi_5$	Eutectique		1157	[69]
	Péritectique		1298	[70]
	Eutectique		1178	[71]
	Péritectique	0.81	1267	Notre Calcul

Tableau IV.16/ Grandeurs de formation des composés définis expérimentales et calculées de système (Ca-Ni).

	Expérimental [49]		Notre calcul	
	H^f (J/mole)	S^f (J/mole.K)	H^f (J/mole)	S^f (J/mole.K)
CaNi₂	-19.1	-9.7	-18.2	-8.4
CaNi₃	-16.4	-7.1	-16.5	-8.09
Ca₂Ni₇	-14.4	-6	-14.2	-7.8
CaNi₅	-10.2	-3.7	-8.9	-2.3

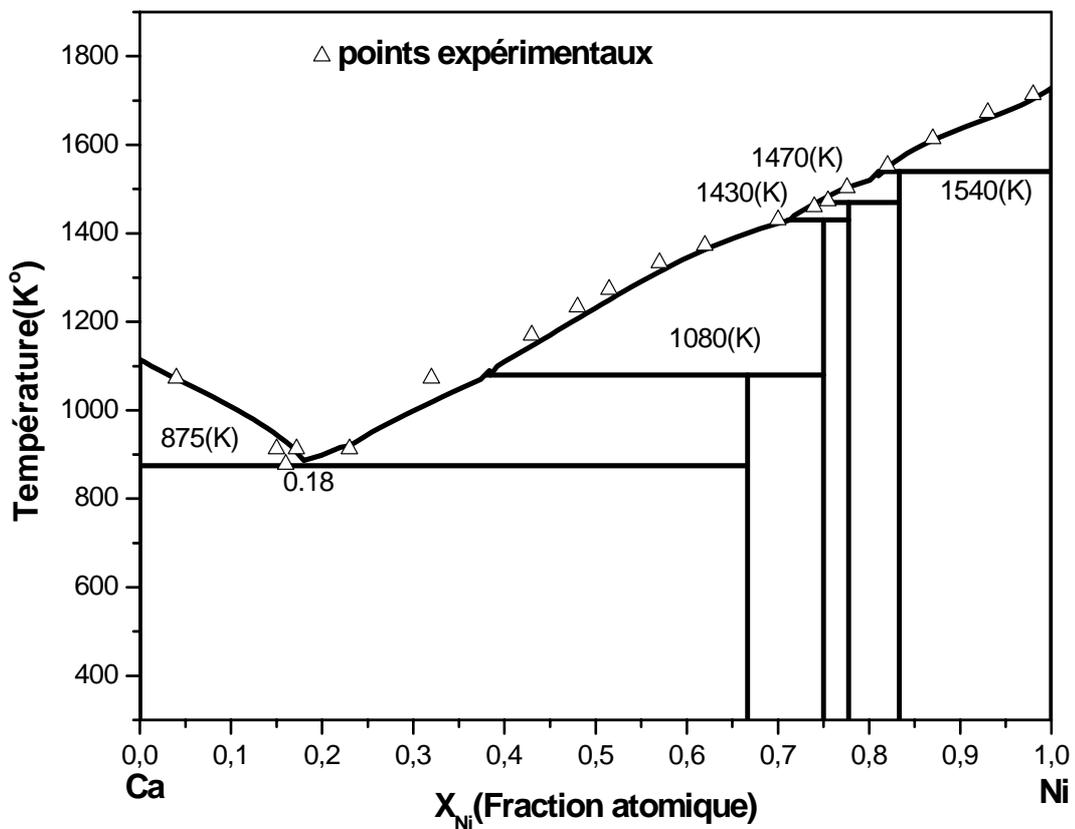


Figure IV.11/ Diagramme de phase calculé de système (Ca-Ni).

IV.6/Etude du système (Ca-Pb) :

IV.6 .1/Les informations introduites au programme :

Le diagramme de phase (Ca-Pb) a été étudié par Massalski [30] (Fig. IV.12). On observe dans ce diagramme quatre composés intermétalliques :

- Le composé Ca₂Pb qui présente une transformation eutectique avec le Calcium β à 1023K pour X_{Pb}=9.5% et fond à 1473K.

- Le composé Ca_5Pb_3 présente une décomposition péritectique à 1400 K.
- Le composé CaPb forme un péritectique avec le composé Ca_5Pb_3 à 1236K d'une part, et un eutectique avec le composé CaPb_3 à 900 K pour $X_{\text{Pb}}=63.5\%$ d'autre part.
- Le dernier composé est CaPb_3 qui fond à 938K et forme un eutectique avec le Plomb à 599.2 K.

On a utilisé comme données les points de liquidus de ce diagramme (Tableau IV.17). Ainsi que les enthalpies de formation des composés définis (Tableau IV.18).

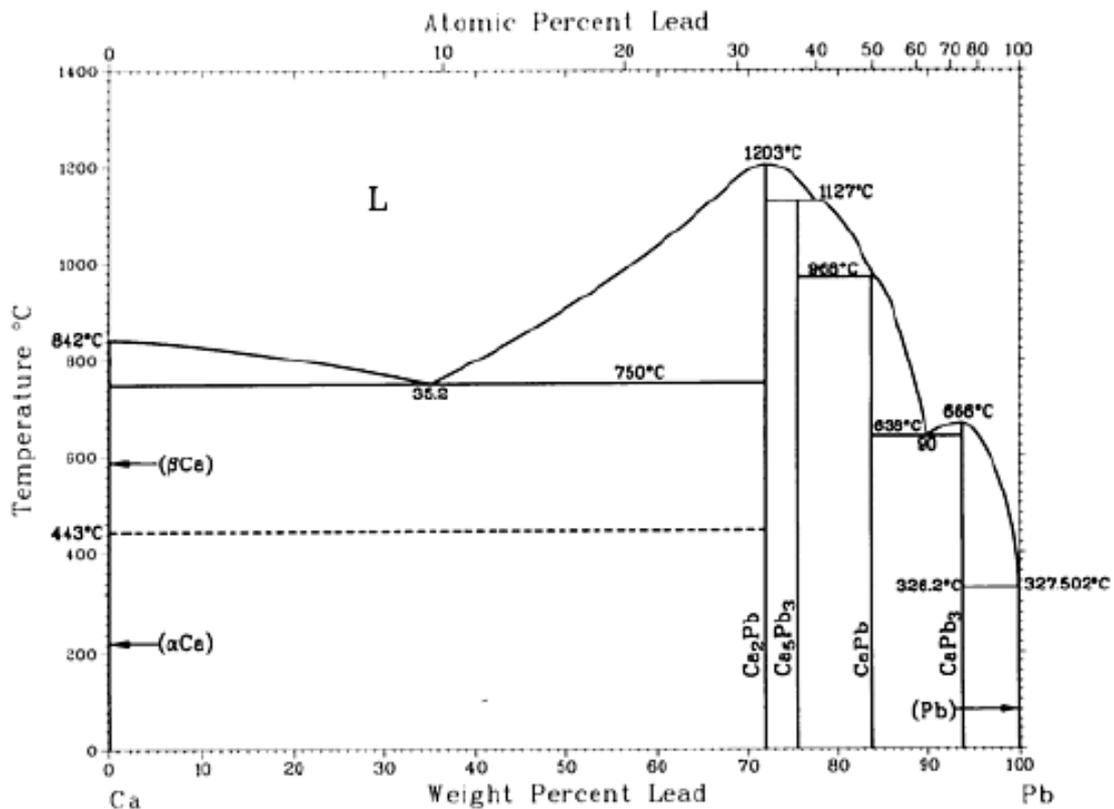


Figure IV. 12/ Diagramme de phases expérimental du système (Ca-Pb) [30].

IV.6.2/ Résultats de l'optimisation :

Le développement de l'enthalpie libre de la phase liquide à l'ordre 0 est le meilleur que les ordres supérieurs et suffisants pour obtenir des résultats qui reproduit les résultats expérimentaux (tableau IV.19). Les coordonnées des transformations invariantes expérimentales et calculées de ce système sont donnés dans le tableau (IV.20).

Le diagramme de phase restitué à partir de ces résultats est représenté sur la figure (IV.13).

Tableau IV.17/ Données relatives au diagramme expérimental (Ca-Pb)

T (C°)	Phase 1	X _{1(Pb%)}	Phase 2	X _{2(Pb%)}	W
326.2	CaPb ₃	75	liquide	99.7	100
327	liquide	99.99	Pb	100	200
360	CaPb ₃	75	liquide	99	100
400	CaPb ₃	75	liquide	98.5	1000
500	CaPb ₃	75	liquide	93.5	1
600	CaPb ₃	75	liquide	85	1
638	CaPb	50	liquide	63.5	1
638	liquide	63.5	CaPb ₃	75	1000
650	CaPb ₃	75	liquide	78.5	100
650	liquide	69	CaPb ₃	75	10
750	Ca	0	liquide	09.5	1
750	liquide	09.5	Ca ₂ Pb	33.33	10
750	CaPb	50	liquide	58	10
780	Ca	0	liquide	06	1
780	liquide	11.5	Ca ₂ Pb	33.33	10
780	CaPb	50	liquide	59	100
800	Ca	0	liquide	05	10
800	CaPb	50	liquide	58	1
900	CaPb	50	liquide	54.5	100
900	liquide	16	Ca ₂ Pb	33.33	10
968	Ca ₅ Pb ₃	37.5	CaPb	50	10
968	CaPb	50	liquide	50.5	10
1000	liquide	20.5	Ca ₂ Pb	33.33	1
1000	Ca ₅ Pb ₃	37.5	liquide	48.5	1
1120	liquide	27.5	Ca ₂ Pb	33.33	100
1120	Ca ₅ Pb ₃	37.5	liquide	41.5	100
1127	Ca ₅ Pb ₃	37.5	liquide	40	1
1180	liquide	31	Ca ₂ Pb	33.33	1
1180	Ca ₂ Pb	33.33	liquide	46.5	100
1200	Ca ₂ Pb	33.33	liquide	34.5	1000

IV.6.3/ Discussion des résultats :

Le diagramme de phases (Ca-Pb) calculé s'avère en bon accord avec celui de Massalski, l'écart entre les températures de la fusion des composés définis Ca₂Pb et CaPb₃ sont acceptable en comparant avec celui de Itkin et al. [72] et Cartigny et al. [73], ainsi que les diverses températures des transformations invariantes. Le palier dans le domaine riche en Plomb est un eutectique comme il a été mentionné par d'autres auteurs [72], par contre [73] montre que cette transformation est péritectique. Les enthalpies de formation des composés définis sont en bon agrément avec les valeurs proposées par les chercheurs [51-53,73].

Tableau IV.18/ Grandeurs de formation des composés définis expérimentales et calculées de système (Ca-Pb).

Le composé	H ^f (KJ/mole)	La méthode	T (K)	Référence
Ca₂Pb	-62	Solution calorimétrie	300	[73]
	-59.5	Solution calorimétrie	300	[52]
	-59	Dissolution calorimétrie	300	[51]
	-60	Optimisé		Notre calcul
Ca₅Pb₃	-56	Dissolution calorimétrie	300	[51]
	-56.5	Solution calorimétrie	300	[52]
	-57	Optimisé		Notre calcul
CaPb	-57	Dissolution calorimétrie	1040	[51]
	-52	Solution calorimétrie	1040	[52]
	-54	Optimisé		Notre calcul
CaPb₃	-33.8	E.m.f	700	[53]
	-35	Dissolution calorimétrie	900	[51]
	-33.2	Solution calorimétrie	300	[73]
	-34	Solution calorimétrie	300	[52]
	-31	Optimisé		Notre calcul

Tableau IV.19/ Paramètres thermodynamiques du système (Ca-Pb).

Phase	Paramètres
Liquide	$L_0^{Liq} = -29555 - 161.001T$
Ca ₂ Pb	$G^{Ca_2Pb} = -60398 + 4.415T + 0.66^0 G_{Ca} + 0.33^0 G_{Pb}$
Ca ₅ Pb ₃	$G^{Ca_5Pb_3} = -57301 + 9.644T + 0.62^0 G_{Ca} + 0.38^0 G_{Pb}$
CaPb	$G^{CaPb} = -54531 + 5.296T + 0.50^0 G_{Ca} + 0.50^0 G_{Pb}$
CaPb ₃	$G^{CaPb_3} = -31871 + 8.569T + 0.25^0 G_{Ca} + 0.75^0 G_{Pb}$

Tableau IV.20/ Les équilibres invariants dans le système (Ca-Pb).

Réaction	T (K)	X _{Pb}	Type	Référence
$(\beta Ca) + Ca_2Pb \rightarrow Liq$	1023	0.095	Eutectique	[72]
	1023.13	0.097		[74]
	930	0.085		Notre calcul
$Ca_2Pb \rightarrow Liq$	1476	0.33	F.Congruente	[72]
	1476.52	0.33		[74]
	1480	0.33		Notre calcul
$Ca_5Pb_3 \rightarrow Ca_2Pb + Liq$	1400	0.40	Péritectique	[72]
	1403.23	0.4078		[74]
	1455	0.38		Notre calcul
$CaPb \rightarrow Ca_5Pb_3 + Liq$	1241	0.52	Péritectique	[72]
	1238.04	0.5002		[74]
	1090	0.55		Notre calcul
$CaPb + CaPb_3 \rightarrow Liq$	911	0.635	Eutectique	[72]
	896.79	0.6852		[74]
	870	0.65		Notre calcul
$CaPb_3 \rightarrow Liq$	939	0.75	F.Congruente	[72]
	924.21	0.75		[74]
	922	0.75		Notre calcul
$Liq \rightarrow CaPb_3 + (Pb)$	599.2	0.9959	Eutectique	[72]
	602.52	0.996	Péritectique	[74]
	595	0.996	Eutectique	Notre calcul

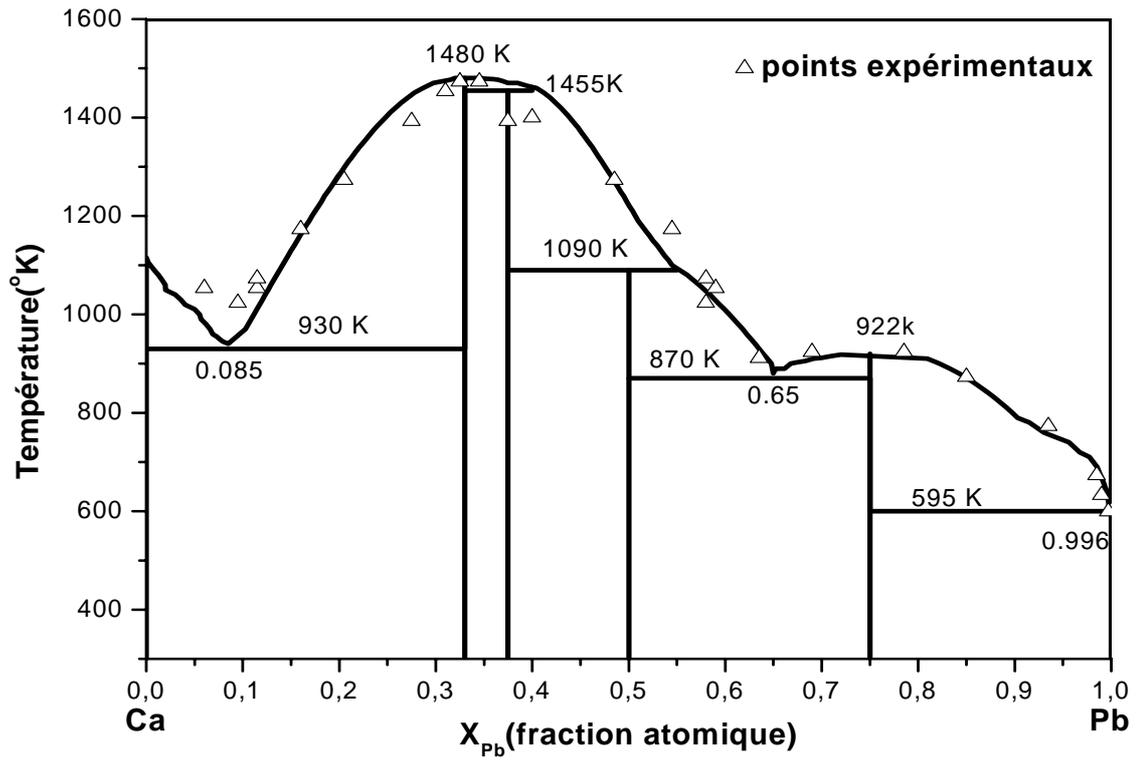


Figure VI.13/ Diagramme de phase calculé de système (Ca-Pb).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'industrie exige actuellement, des alliages de plus en plus complexes pour des applications qui requièrent des caractéristiques physiques de plus en plus performantes. La connaissance des propriétés physico-chimiques de tels matériaux nécessite d'abord la détermination de leurs grandeurs thermodynamiques puis la prévision de l'évolution de leurs propriétés thermomécaniques lors de l'usage industriel.

Dans ce mémoire on choisi d'étudier les alliages à base de Calcium. L'application du métal de Calcium est plantureux dans différents domaines, comme la métallurgie le Calcium à titre d'agent de réduction, on libère entre autres les métaux de thorium, de zirconium, d'uranium, de vanadium, et il est très important pour la fabrication de produits de grande valeur par le fait qu'il lie les oxydes et les sulfures.

En premier, nous avons fait un rappel sur les fondements thermodynamique des alliages, et la relation entre les données thermodynamiques et les diagrammes de phases. En plus nous avons décrit les principales méthodes expérimentales d'établissement des diagrammes d'équilibre de phases.

Ensuite, nous avons présenté les modèles thermodynamique décrivant les enthalpies libres des différentes phases existantes dans un système binaire. Pour ajuster les paramètres du modèle, différents types de données expérimentales sont nécessaires : les grandeurs thermodynamiques des constituants purs, les points de limites des phases extraits du diagramme de phases établi expérimentalement, les grandeurs de formation des composés définis s'il existent, et les données intégrales et partielles relatives à la phase liquide. La traduction de ces données en équations nous a permis de déterminer les inconnues qui représentent les coefficients ajustables enthalpiques et entropiques des phases non stoechiométriques. De plus si le système binaire contient des composés définis, et leurs grandeurs de formation sont inconnues il fallait les estimer. Comme il fallait aussi optimiser les paramètres de transition entre les phases non stoechiométriques et les états de référence qui sont souvent ignorés.

La détermination des paramètres définis auparavant s'effectue par la mise en équation des différents types de données expérimentales et la résolution d'un système

d'équation surdéterminé au sens des moindres carrés. Les résultats obtenus pour chaque système nous ont permis de restituer le diagramme d'équilibre de phases correspondant.

Avant d'étudier quelques systèmes binaires à base de Calcium, on a rassemblé les différentes applications et propriétés thermodynamique des alliages binaires à base de Calcium (physiques, cristallographiques, thermodynamiques,...etc).

L'objectif visé est donc d'apporter une étude détaillée à de nombreux alliages à base de Calcium, afin de clarifier leurs propriétés physico-chimiques. C'est dans cette optique que nous avons étudié quelques systèmes multiconstitués : (Ca-Al), (Ca-In), (Ca-Mg), (Ca-Ni) et (Ca-Pb). L'étude de ces systèmes a donné des résultats très satisfaisant soit pour le diagramme de phases ou les grandeurs thermodynamiques en comparaison avec les données expérimentales de la littérature.

ANNEXE

*LES ENTHALPIES LIBRES
DE REFERENCE DES
ELEMENTS PURS DES
SYSTEMES ETUDIES*

GHSER Al 298.15 -7976.15 +137.093038 *T -24.3671976*T*ln (T) -1.884662E-3*T** (-2)
 -0.877664E-6 T**3+74092 T** (-1); 700
 -11276.24+223.048446*T -38.5844296*T* ln (T) +18.531982E3*T** 2
 -5.764227E-6*T** 3 +74092T** (-1); 933.47
 -11278.378 +188.684153 *T -31.748192 *T*ln (T) -1.231E28*T** (-9);
 2900

GHSER Ca 298.15 -4955.062 + 72.794266*T - 16.3138 *T* ln (T) - 11.10455E-3*T** 2
 -133574 *T** (-1); 1115.00
 -107304.428 + 799.982066 *T-114.2922467* T*ln (T) t 23+733814E-3 *T** 2
 -1.2438E-6 T**3 + 18245540 T** (-1); 3000

GHSER In 298.15 -6978.89 + 92.338115*T - 21.8386*T*ln (T) - 572566E-3*T**2
 -2.120321E-6 T**3 - 22906 T**(-1); 429.75
 -7033.516 + 124.476588*T-27.4562*T*ln (T) +054607E-3*T**2 -0.08367E-6*T**3
 -211708*T** (-1) + 3.53E+22*T** (-9); 3800

GHSER Mg 298.15 -8367.34 + 143.675547*T - 26.1849782*T*ln (T) + 0.4858E-3*T**2
 -1.393669E-6*T**3+ 78950*T** (-1); 923
 -14130.185 + 204.716215*T - 34.3088*T*ln (T) + 1.0382E28*T** (-9); 3000

GHSER Ni 298.15 -5179.159 + 117.854*T - 22.096*T*ln (T)
 - 4.8407E-3*T**2 1728.00
 -27840.655 + 279.135*T - 43.10*T*ln (T) + 1.12754^E+31*T** (-9) 3000

GHSER Pb 298.15 -7650.085 + 101.700244*T - 24.5242231*T*ln (T) -3.65895E-3 *T**2
 -0.24395E-6 T**3 600.612
 -10531.095+154.243182*T-32.4913959*T*ln (T) +1.54613E-3*T**2
 + 8.054E+25 T** (-9) 1200
 4157.616 + 53.139072*T-18.9640637*T*ln (T) - 2.882943E-3*T**2+ 0.098144E-6 T**3
 - 2696755*T** (-1) + 8.054E+25*T** (-9) 2100

AL

PARAMETER G(FCC_A1,Al :VA) 298.15 GHSERAI# ;2900 N

PARAMETER G(HCP_A3,Al :VA) $2.98150 \times 10^2 + 5481 - 1.8 * T + GHSERAI# ; 2.90000 \times 10^3$

PARAMETER G(BCC_A12,Al :VA) $2.98150 \times 10^2 + 10083.4 - 4.813 * T + GHSERAI# ; 2.90000 \times 10^3$ N

PARAMETER G(BCC_A2,Al :VA) $2.98150 \times 10^2 + 10083 - 4.813 * T + GHSERAI# ; 2.90000 \times 10^3$ N

PARAMETER G(CUB_A13,Al :VA) $2.98150 \times 10^2 + 10920.44 - 4.8116 * T + GHSERAI# ; 2.90000 \times 10^3$ N

PARAMETER G(LIQUID,AL) $2.98150 \times 10^2 + 11005.029 - 11.841867 * T + GHSERAI# + 7.9337E-20 * T^{**7} ; 7.00000 \times 10^2$ Y

$+11005.03 - 11.841867 * T + GHSERAI# + 7.9337E-20 * T^{**7} ; 9.33470 \times 10^2$ Y

$-795.996 + 177.430178 * T - 31.748192 * T * \ln(T) ; 2.90000 \times 10^3$ N

PARAMETER G (BCT_A5, Am) $2.98150 \times 10^2 + 10083 - 4.813 * T + GHSERAI# ; 2.90000 \times 10^3$ N

PARAMETER G(DIAMOND_A4,Al) $2.98150 \times 10^2 + GHSERAI# + 30 * T ; 2.90000 \times 10^3$

Ca

PARAMETER G(FCC_A1,CA:VA) 298.15 GHSERCA#; 3000 N

PARAMETER G(BCC_A2,CA:VA) $2.98150 \times 10^2 - 7020.852 + 142.970155 * T - 28.2541 * T * \ln(T) + 0.0072326 * T^{**2} - 4.500217E-06 * T^{**3} + 60578 * T^{**(-1)} ; 7.16000 \times 10^2$ Y

$+1640.475 + 1.999694 * T - 6.276 * T * \ln(T) - 0.0161921 * T^{**2} - 523000 * T^{**(-1)} ; 1.11500 \times 10^3$ Y

$-142331.096 + 10023.54905 * T - 143.872698 * T * \ln(T) + 0.032543127 * T^{**2} - 1.704079E-06 * T^{**3} + 25353771 * T^{**(-1)} ; 3.00000 \times 10^3$ N

PARAMETER G(LIQUID,CA) $2.98150 \times 10^2 + 10799.908 - 10.310466 * T + GHSERCA# ; 5.00000 \times 10^2$ Y

$+7838.856 + 18.2979 * T - 8.987487 * T * \ln(T) - 0.02266537 * T^{**2} + 3.338303E-06 * T^{**3} - 230193 * T^{**(-1)} ; 1.11500 \times 10^3$ Y

$-2654.938 + 188.9223 * T - 35 * T * \ln(T) ; 3.00000 \times 10^3$ N

PARAMETER G (HCP_A3, CA : VA) $2.98150 \times 10^2 + 500 + 0.7 * T + GHSERCA# ; 3.00000 \times 10^3$

In

PRAMETER G(TETRAGONAL_A6,IN) 298.15GHSERIN# ;3800 N
 PARAMETER G(LIQUID,IN) 2.98150E+02 +3282.092 -7.63686*T+GHSERIN#
 -5.59058E-20*T**7; 4.29750E+02 Y
 +3283.706 -7.640804*T +GHSERIN# -3.53116^E+22*T**(-9) ; 3.80000^E+03 N
 PARAMETER G(HCP_A3,IN :VA) 2.98150E+02 +533 -0.6868*T +GHSERIN#;
 3.80000E+03 N
 PARAMETER G(FCC_A1,IN:VA) 2.98150E+02 +123 -0.1988*T +GHSERIN#;
 3.8000E+03 N
 PARAMETER G(BCC_A2,IN:VA) 2.98150E+02 +800 -0.8*T +GHSERIN#; 3.80000E+03
 PARAMETER G(TET_ALPHA1,IN) 2.98150E+02 +193 -0.16479*T +GHSERIN#;
 3.80000E+3 N

Mg

PARAMETER G(HCP_A3,MG:VA) 298.15 GHSERMG#; 3000 N
 PARAMETER G(LIQUID,MG) 2.98150E+02 +8202.243 -8.83693*T +GHSERMG#
 -8.0176^E-20*T**7 ; 9.23000^E+02 Y
 -5439.869 +195.324057*T -34.3088*T*Ln(T) ; 3.00000^E+03 N
 PARAMETER G(FCC_A1,MG :VA) 2.98150E+02 +2600 -0.9*T +GHSERMG# ;
 3.00000E+3 N
 PARAMETER G(BCC_A2,MG :VA) 2.98150^E+02 +3100 -2.1*T +GHSERMG# ; 3.00000E+03
 N
 PARAMETER G(CBCC_A12,MG :VA) 2.98150E+2 +4602.4 -3.011*T +GHSERMG# ;
 3.00000E+03 N
 PARAMETER G(CUB_A13,MG :VA) 2.98150E+02 +5000 -3*T +GHSERMG#; 3.00000E+03
 N
 PARAMETER G(LAVES_C15,MG:VA) 2.98150E+2 -10102.02 +431.026641*T -
 78.5549346*T*Ln(T) +0.0014574*T**2 -4.181007E-06*T**3 +236850*T**(-1) ;
 9.23000E+02 Y
 -27390.555 +614.148645*T -102.9264*T*Ln (T) +3.11458E+28*T**(-9) ; 3.00000E+03
 N

Ni

PARAMETER G(FCC_A1,NI :VA) 298.15 GHSERNI# ; 3000 N

PARAMETER G(LIQUID,NI) 2.98150E+02 +16414.686 -9.397*T +GHSERNI# -3.82318^E-
21*T**7 ; 1.7280E+03 Y
-9549.775 +268.598*T -43.1*T*Ln(T) ; 3.00000E+03 N

PARAMETER G(BCC_A2,NI :VA) 2.98150E+02 +8715.084 -3.556*T +GHSERNI# ;
3.0000E+03 N

PARAMETER G(HCP_A3,NI :VA) 2.98150E+02 +1046 +1.255*T +GHSERNI# ; 3.00000E+03
N

PARAMETER G(CUB_A13,NI :VA)2.98150E+02+2092+GHSERNI# ;3.00000E+03 N

PARAMETER G(CBCC_A12,NI :VA) 2.98150E+02 3556 +GHSERNI# ;3.00000E+03
N

PARAMETER TC(FCC_A1,NI :VA ;0) 298.15 633.00; 3000.00; N !

PARAMETER BM(FCC_A1,NI :VA ;0) 298.15 0.52; 3000.00; N !

PARAMETER TC(BCC_A2,NI :VA ;0) 298.15 575.00; 3.000.00; N !

PARAMETER BM(BCC_A2,NI :VA ;0) 298.15 0.85; 3.000.00; N !

Pb

PARAMETER G(FCC_A1,PB :VA) 298.15 GHSERPb# ; 2100 N

PARAMETER G(LIQUID,PB) 2.98150E+02 +4672.124 -7.750683*T +GHSERPb#
-6.019E-19*T**7; 6.00610E+02 Y
+4853.137 -8.067136*T +GHSERPb# -8.05448E+25*T**(-9); 1.2000E+03 Y
+4853.137 -8.067135*T +GHSERPb# -8.05448E+25*T**(-9); 2.1000E+03 N

PARAMETER G(BCT_A5,PB) 2.98150E+02 +489 +3.52*T +GHSERPb#; 2.10000E+03

PARAMETER G(HCP_A3,PB:VA) 2.98150E+02 +300+T +GHSERPb#; 2.10000E+03N

PARAMETER G(BCC_A2,PB:VA) 2.98150E+02 +2400 -1.1*T +GHSERPb#; 2.10000E+03

PARAMETER G(TET_ALPHA1,PB) 2.98150E+02 -7466.885 102.153384*T
-24.5639065*T*Ln(T) -0.03656801*T**2 -2.4395E-07*T**3; 6.00610E+02 Y
+8.05448E +25*T*(-9); 1.20000E+03 Y
+183.2 +0.45314*T -0.0396834*T*Ln(T) +2.148E-6*T**2 +GHSERPb# ; 2.10000^E +03

PARAMETER G (RHOMBOHEDRAL_A7, PB) 2.98150E+02 +490 +3.52*T +GHSERP# ;
2.10000E+03 N

PARAMETER G(TETRAGONAL_A6,PB) 2.98150E+02 -7176.855 +105.253344*T -
24.5639065*T*Ln(T) -0.003637462*T**2 -2.4395E-07*T**3; 6.00610E+02 Y
-10057.865 +157.796282*T -32.5310793*T*Ln(T) +0.001567619*T**2
+8.05448E+25*T**(-9) ; 1.20000E+03 Y
+473.23 +3.5531*T -0.0396834*T*Ln(T) +2.1489E-05*T**2 +GHSERP# ; 2.10000E+03

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Hertz, «Diagrammes d'équilibre Alliages binaires» ; Technique de l'ingénieur, M.70, (1999).
- [2] Y. Djaballah, thèse de Magister, Université de Batna, (1999).
- [3] S. Fabrèga, « Thermodynamique macroscopique » ; Technique de l'ingénieur, A.223, (1978)
- [4] J. Manenc, « Thermodynamique structurale des alliages » Presse universitaire de France, (1972).
- [5] I. Ansara, « Thermodynamique chimique Application aux équilibres complexes », Technique de l'ingénieur, A.226, (1978).
- [6] B. Pieraggi, « Diagramme d'équilibre » Inp. Ensia. Cet, (2005).
- [7] P. Haasen, « Physical metallurgy », Cambridge University press, (1978).
- [8] J. Hertz, « Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière », Edition U. Nancy, (1995)
- [9] J.Burk, « La cinétique des changements de phases dans les métaux » Masson et Cie, (1968).
- [10] J. Hertz, « Application de la thermodynamique à la détermination des diagrammes de phases» Ecole d'été du C.N.R.S Aussois, (France), 1990.
- [11] A. P. Rollet et R. Bouaziz, « L'analyse thermique», Gauthier- Villars, (1972).
- [12] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot. « Métallurgie Générale », Masson et Cie, (1969).
- [13] J. Pokorny et A. Pokorny, «Métallographie », Technique de l'ingénieur, M. 90, (1994).
- [14] R. U. Katner, JOM, 49, 14-19, (1997).
- [15] M. Cooper and K .Robinson. Acta Cryst. 20,614, (1966).
- [16] J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc, 51, 66-80, (1929).
- [17] Y. Chang, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fitzer and , W.A. Oarer, progress in materials Science 49, 313-345, (2004).
- [18] A. T. Dinsdale, CALPHAD, 15, 317-425, (1991).
- [19] O. Redlich and A.T. Kister, Indust.Eng.Chem, 40, 345, (1948).
- [20] C. Bellefonds, S. Chanreau and L. Laporte. «Le Robert Junior illustré » dictionnaire scolaire, Paris, (1993).
- [21] [http : //www.webelements.com](http://www.webelements.com)
- [22] [http : //www.periodictableonline.org](http://www.periodictableonline.org)
- [23] [http : //www.lyc-montesquieu-herblay.ac](http://www.lyc-montesquieu-herblay.ac)

- [24] B. Valeur. « Propriétés des éléments », Technique de l'ingénieur, K80, (1987).
- [25] V.S. Sudatsova, G.I. Batalin, Neorg .Khim, 24,1578–80, (1988).
- [26] B. Djamschidi, Thèse de 3ème cycle, Université de Nancy I, (1980).
- [27] M. Notin, J. Mejbar, A. Bouhajib, J. Charles, and J. Hertz, Journal of Alloys and Compounds 220, 62-75, (1995).
- [28] <http://www.dicorama.com>.
- [29] <http://www.lenntech.com>.
- [30] T.B. Massalski. « Binary Alloy phase diagrams », ASM International, (1990)
- [31] M. Notin and J. Hertz, Calphad, 6, 49-56, (1982).
- [32] M. Notin, J. Medraj, A. Bouhajib, J. Charles and J. Hertz, 220,62-75 ,(1995)
- [33] M. Notin and J. Hertz, J. Less-Common Met., 80, 1-8, (1981).
- [34] G.X. Huang, L.B. Liu, B.R. Jia, L.G. Zhang, Z.P. Jin. Journal of Alloys and Compounds,460 (2008).
- [35] M. Notin, J.C. Gachon et J. Hertz, J. Less-Common Met, 85,205-212, (1982).
- [36] M. Notin, J.C. Gachon et J. Hertz, J. Chem. Thermodyn, 14, 425-434, (1982).
- [37] D. Kevorkov, R. Schmid–Fetzer, A. Pisch, F. Hodaj, C. Colinet, Z. Metall., 92, 953-958, (2001).
- [38] M. Notin, B.D. Djamschidi and J. Hertz, Thermochim. Acta, 38,173-179, (1980).
- [39] A. Bouhajib, Thèse Doctorat, Université de Nancy I, (1990).
- [40] J. Delcet, A. Delgad-Brune and J.J. Egan, Y.A. Chang and J.F. Shmid, « Calculation of Phase Diagrams and Thermo chemistry of Alloy Phases », Proc. AIME, Fall Meet., (1979).
- [41] A. Bennani, Mémoire de DEA, Université de Nancy I, (1984).
- [42] A. Belgacem-Bouzida, DEA report, Université de Nancy I, (1986).
- [43] M. Notin, C. Cunat et J. Hertz, Thermochim. Acta, 33 ,175-185,(1979).
- [44] B. Djamschidi, M. Notin, J.C. Gachon et J. Hertz, Scr. Metall, 14, 493-495, (1980).
- [45] J.F. Wang, W.X. Yuan, X. Zhao, W.L. Qian, et Z.F. Cai, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 31, 120–124, (2007).
- [46] B.P. Reddy, R. Babu, K. Nagarajan, P.R.V. Rao, Metall. Mater. Trans. B,30 ,459–463,(1999).
- [47] J. Mejbar, Thèse de Doctorat, l'Université de Nancy I, (1993).
- [48] F. Islam, M. Medraj, CSME Forum 921, (2004).
- [49] M. Notin, et J. Hertz, Acta Metall., 31, 903-908, (1983).

- [50] M. Notin, D. Belbacha, M. Rahman, J. Hertz, G. Sainderananct et J.L. Jorda, J. Less. Common Met, 162, 221-229, (1990).
- [51] L. Bouirden, Thèse de 3ème cycle, Université de Nancy I,(1984).
- [52] M. Notin, L. Bouirden, E. Bebacha et J. Hertz, J. Less. Common Met, 154, 121-135, (1989).
- [53] M. Nouri, A. Morisson, M.C. Baron et C. Petot, Thermochem. Acta, 90,207, (1985).
- [54] J. Grobner, I. Chumak, R. Schmid -Fetzer, Intermetallic 11, 1065–1074, (2003).
- [55] M. Hansen et K. Anderko, «Constitution of Binary Alloys » McGraw-Hill, New York, (1958).
- [56] D. Kevorkov, R. Schmid –Fetzer, Z. Metall. 92,953-958, (2001).
- [57] M. Notin, J.C. Gachon et J. Hertz, Journal of the Less. Common Metals, 85, 205 - 212, (1982).
- [58] G.Bozza et C. Sonnino, Giorn. Chim. Ind. Appl, 10, 443-449(1928).
- [59] L. Donski, Z.Anorg.Chem.57, 201-205(1908).
- [60] K. Matsuyama, Ski. Rep. Tohoku. Univ, 17,783-789, (1928).
- [61] A.V. Vakhobov, V.N. Vigrodovich, T.C. Dzhuraev, Obschch. Zak. Str. Diagram. Sost. Met. Sist., 98-100, (1973).
- [62] J. Delcet et J. J. Egan, Journal of the Less-Common Metals, 59, 229 – 236, (1978).
- [63] A. Nayeb, A. Hashemi. J. B. Clark, Bull. Alloy phase diagrams 8, 58-65, (1987).
- [64] J. Lhaughton, J. Inst Met.61, 241-246, (1937).
- [65] E. C .Burke; Trnas. AIME, 203,285-286, (1955).
- [66] J. E .Davison and J. F .Smith, Trans. Met. Soc AIME, 242: 2045-2049, (1968).
- [67] R. C. King, O. J. Kleepaa, Acta Metall, 12, 87-97, (1964).
- [68] G.J. Gartner; «Application of an Adiabatic Calorimeter to the Determination of the Heats of Fusion and Heats of Formation of several Metallic Compounds» These Iowa state University, Ames, Iowa, (1965).
- [69] Y. Takeuchi, M. Watanade and I. Obinata Metallwessen. Techni, 20, (1966).
- [70] W.Moffatt, « The Handbook of Binary Phase Diagrams », General Electric Company, New York, (1981).
- [71] M. Notin, D. Belbacha, M. Rahmane and J. Hertz; Journal of the Less-Common Metals, 162, 221-229, (1990).
- [72] V.P. Itkin, C.B. ALcock;J. Phase Equilib. 13, 162–169, (1992).
- [73] F. Sommer, G. Borzone, N. Parodi, R. Ferro, Intermetallics 14, 287–296, (2006).

- [74] Y. Cartigny, J.M. Fiorami, A. Maitre, M. Vilasi, *Thermochim. Acta* 414,197–202, (2004).

ملخص

بعد جمع مختلف التعريفات والخصائص واستعمالات معدن الكالسيوم في مختلف الميادين خاصة أهميته في مجال الصناعة ، أصبح معرفة مخطط الأطوار لخلائط هذا المعدن أمرا ضروريا لتحديد خصائصه الترموديناميكية ، فاعتمدنا بذلك على البرنامج **BATNABIN** لتحديد المعادلات الترموديناميكية للأنظمة الثنائية.

البرنامج **BATNABIN** يعتمد أساسا على مجموعة غير كاملة من المعطيات التجريبية و مخطط الأطوار التجريبي وعلى نشر المحتوى الحراري الحر الزائد للأطوار غير الستوكيومترية المتواجدة في النظام الثنائي معتمدا بذلك على كثير حدود **Redlich-Kister** لتحديد نقاط التوازن الحراري للأطوار في مختلف درجات الحرارة .

استعملنا هذا البرنامج لدراسة الأنظمة الثنائية التالية – **(Ca, Mg) - (Ca, In) - (Ca, Al)** .
(Ca, Ni) - (Ca, Pb) .

Résumé

Après un rappel des définitions, des propriétés et des applications du métal de Calcium dans différents domaines et leur importance spécialement dans l'industrie. On constaté que la connaissance des diagrammes d'équilibre des phases des alliages à base de Calcium est essentielle pour préciser leurs propriétés thermodynamiques.

L'optimisation des fonctions thermodynamiques et restituer des diagrammes d'équilibres de phases est effectué grâce au logiciel **BATNABIN**, Ce programme est basé sur la collection d'un ensemble incomplet des données expérimentales et la modélisation de l'enthalpie libre de chaque phase existante dans le système. Dans notre cas, on a choisis le modèle de **Redlich-Kister** pour décrire l'enthalpie libre d'excès des phases non stoechiométrique.

Nous avons utilisés le logiciel **BATNABIN** pour étudier les systèmes binaires suivantes : **(Ca, Al) - (Ca, In) - (Ca, Mg) – (Ca, Ni)** et **(Ca, Pb)**.

Mots clés :

Diagrammes de phases binaires, Calcium, grandeurs thermodynamiques, Calphad, enthalpie libre d'excès.