



épublique Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Batna
Faculté des Sciences
Département Sciences de la matière

Mémoire
En vue de l'obtention de diplôme de
Magister en physique

**Option : PHYSIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES
ET SEMI-CONDUCTEURS**

Présenté par :

M. DIMIA Abdelkader

Thème

***CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE
DES DIAGRAMMES DE PHASES BINAIRES:
Etude de l'influence de la température sur les enthalpies et
les entropies de mélange***

Soutenu le : 19./05/2011

Devant Le jury :

Aïssa BELGACEM-BOUZIDA	Professeur	Université de Batna	Président
Yassine DJABALLAH	M C -A-	Université de Batna	Rapporteur
El-djemaï BELBABCHA	Professeur	Université de Batna	Examineur
Hakim BAAZIZ	M C -A-	Université de. M'sila	Examineur

Remerciement

En préambule à ce mémoire, Je tiens à exprimer mes plus vifs et sincères remerciements à Monsieur **Y.DJABALLAH**, maître de Conférence à Université de Batna qui, en tant que Directeur de mémoire, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer

Je remercie vivement Monsieur **Aïssa Belgacem-Bouzida** Professeur Université de Batna qui ma fait l'honneur de présider mon jury de mémoire et de juger par sa compétence, hautement sollicitée, mon travail

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **El-djemai Belbabcha** Professeur à Université de Batna de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et pour sa contribution à ma formation

Mes remerciements vont également à Monsieur **Hakim Baaziz** maître de Conférence à Université de M'sila qui a accepté de juger ce travail et de faire partie du jury de ce mémoire et de faire le déplacement malgré ses charges.

Mes remerciements vont également à tous les membres de la promotion notamment **tawfik bentercia**

Enfin que toute ma famille trouve ici l'expression de mon profond respect

Chapitre I :

La thermodynamique des diagrammes de phases

I-1/ Introduction	04
I -2/ Alliage	04
I -3/ Système	04
I- 4/ Loi des phases de Gibbs	05
I -4-1/ Phase	05
I -4-2/ Loi des phases de Gibbs	05
I -5 /Variables de composition	06
I -5-1/ Titre molaire en élément i	06
I -5-2/ Titre massique en élément i	06
I -6/ Variables et fonctions d'état	06
I -6-1/ Variables d'état	06
I -6-2/ Fonctions d'état	07
I -7/ Grandeurs thermodynamiques extensives et intensives	07
I -7-1/ Grandeurs extensives	07
I -7-2/ Grandeurs intensives	07
I -8/ Fonction potentielles thermodynamiques	07
I -8-1/ Enthalpie	08
I -8-2/ Entropie	09
I -8-3/ Enthalpie Libre	09
I -9/ Capacités thermiques	09
I -9-1/ Capacité à volume constant	09
I -9-2/ Capacité à pression constante	10
I -10/ Principe thermodynamique des équilibre entre phases	10

I -10-1/ Définition thermodynamique de l'équilibre	10
I -10-2/ Condition de stabilité	10
I -11/ Potentiel chimique	10
I -11-1/ Définition	10
I -11-2/ Relation de Gibbs-Duhem	11
I -12/ Condition d'équilibre entre phases	12
I -13/ les grandeurs de mélanges et les grandeurs partielles	13
I -13-1/ Les Etats de référence	13
I-13-2/ Les grandeurs partielles	13
I -14/ Principe de détermination de l'équilibre entre deux phases	14
I -14-1/ Cas ou les deux constituants A et B sont parfaitement miscibles	14
I -14-2/ Cas ou les deux constituants A et B ne sont que partiellement miscibles	16

Chapitre II :

Modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD

II-1/ Introduction	20
II -2/ Présentation de la méthode CALPHAD	20
II -3/Description thermodynamique	21
II -3-1/ Eléments purs	21
II -3-2/ Les solutions désordonnées	22
II -3-3/ Approximation de l'enthalpie libre d'excès	23
II -3-4/ Phase stœchiométrique	24
II -4/ Effet de la température sur les enthalpies et les entropies de mélange	24
II -4-1/ Chaleur spécifique d'excès	24
II -4-2/ Expression de l'enthalpie libre d'excès	25
II -5/ Présentation du programme BATNABIN	26

II -5-1/ Détermination des coefficients	26
II -5-2/ Données expérimentales	26
II -6/ Les Différentes équations déterminant les cas d'équilibre	27
II -6-1/ Cas de deux types non stœchiométriques	27
II -6-2/ Cas d'équilibre entre une phase stœchiométrique et une phase non stœchiométriques	28
II -7/ Détermination des températures des paliers d'invariances	29
II -8/ Détermination des points d'équilibre stable	32

CHAPITRE III :

Etude des systèmes binaires (Al-Ca), (Ca-In), (In-As) et (In-P)

III-1 / Méthodologie Appliquée	35
III -2 /Etude du Système (Al-Ca)	35
III -2-1/ Présentation du diagramme (Al-Ca)	35
III -2-2/ Données introduites au programme	37
III -2-3/ Résultats et discussions	38
III -2-3-1/ Etude des coefficients ajustables	38
III -2-3-2/ Diagrammes restitués	43
III -2-3-3/ Grandeurs thermodynamiques	51
III-3/ Etude du système (Ca-In)	54
III-3-1/ Présentation du diagramme (Ca-In)	54
III-3-2/ Résultats et discussions	56
III -4/ Etude du système (In-As)	68
III -4-1/ Présentation du système (In-As)	68
III -4-2/ Données introduites au programme	68
III -4-3/ Résultats et discussions	69
III-5/Etude du système (In-P)	82

III-5-1/ Présentation du diagramme (In-P)	82
III-5-3/ Résultats et discussions	82
<i>Conclusion générale</i>	95
<i>Bibliographie</i>	98

INTRODUCTION
GENERALE

L'évaluation des grandeurs thermodynamiques des alliages, à l'aide des modèles simples à partir des diagrammes d'équilibre de phases, prend de l'ampleur par rapport aux méthodes expérimentales, qui sont souvent complexes et difficiles à mettre en œuvre et qui nécessitent beaucoup de temps, pour obtenir un faible nombre d'informations.

La description thermodynamique des équilibres entre phases dans les systèmes multi constitués s'avère irréalisable à partir de méthodes uniquement expérimentales. Le recours à la modélisation numérique trouve son utilité dans la nécessité de caractériser des systèmes thermodynamiques complexes du fait de leur nombre élevé de constituants. Elle a été rendue possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels de calcul thermodynamique [1].

Dans la plupart des cas, souvent rencontré, l'enthalpie libre excès de mélange est décrite par un formalisme mathématique, dont le terme d'interaction binaire des deux constituant dans la solution est donné en fonction de la température par une équation, qui s'exprime généralement, de façon linéaire $L = a + b.T$ et par suite l'enthalpie d'excès et l'entropie d'excès sont considéré comme constantes et indépendant de la température.

Dans une nouvelle approche et afin d'étudier l'effet de la température sur l'enthalpie et l'entropie de mélange, on a introduit un terme supplémentaire ($T.LnT$) dans l'expression de l'enthalpie libre excès de mélange ainsi la contribution enthalpique d'excès et la contribution entropique d'excès ne sont plus constantes, mais dépendent de la température, cette dépendance engendre, des variations au niveau des courbes des grandeurs thermodynamiques suscités.

Notre travail comporte trois parties :

- La première est une étude bibliographique approfondie sur les concepts de base de la thermodynamique et les termes fréquemment utilisés des diagrammes de phases binaires.

- Dans la deuxième partie, on traite la méthode Calphad en général et les deux modèles de calcul de diagrammes de phases les plus utilisés.

• l'étude de quelques systèmes binaires particuliers apparaît au troisième chapitre où les grandeurs thermodynamiques sont déterminées et les diagrammes de phases correspondants sont restitués en utilisant le logiciel BATNABIN [2].

Chapitre I

*LA THERMODYNAMIQUE DES
DIAGRAMMES DE PHASES*

I.1 Introduction

Les diagrammes d'équilibre de phases représentent, dans des conditions prévisibles par la thermodynamique, les domaines d'existence à l'équilibre des diverses phases qui se forment dans le système en fonction de sa composition chimique et des paramètres externes qui lui sont imposés. Ils permettent une visualisation rapide de l'état du système, puisque les propriétés des alliages dépendent largement des phases qui le constituent, on comprend l'intérêt d'une telle représentation qui permet de matérialiser les conditions d'obtention des phases souhaitées ou, à l'inverse, d'éviter la formation des phases indésirables. Les diagrammes d'équilibre constituent donc le document de base des métallurgistes, outil indispensable que l'on consulte en priorité.

La thermodynamique de l'équilibre ne prend pas en compte la cinétique nécessaire pour atteindre un équilibre, ni les mécanismes d'évolution vers cet équilibre, Ainsi les diagrammes de phases ne renseignent que sur la présence des phases à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la composition de l'alliage et des conditions extérieures qui lui sont imposées, sans information sur la morphologie de ces phases : dimension et forme des microcristaux appelés « grains » ou répartition spatiale des mélanges polyphasés [1].

I.2. Alliage

D'une manière classique un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Maintenant on définit un alliage comme une combinaison d'atomes, ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celle des constituants

Un alliage est généralement composé de plusieurs phases de taille microscopique ayant une composition et une structure différente [1].

I.3. Système

Un système est une partie de l'univers constituée par l'objet que l'on étudie. Lorsque on parle de système, on isole cet objet par la pensée du reste de l'univers qui est appelé milieu extérieur (son **environnement**).

D'une façon générale, les substances, dont nous voulons étudier l'évolution, vont constituer le système

Système **isolé**: n'échange ni matière ni énergie avec son environnement.

Système **fermé**: peut échanger de l'énergie avec son environnement, mais pas de matière.

Système **ouvert**: peut échanger de l'énergie et de la matière avec son environnement [3].

I.4. Loi des phases de Gibbs

I-4. 1. Phase :

Une phase est toute partie d'un système physiquement distinct des autres parties dont la composition (nature et concentration des constituants) et la structure cristalline est fixe et homogène dans tout son étendu [4].

I-4. 2. Loi des phases de Gibbs

Cette loi fondamentale permet de calculer la variance et de définir l'état d'équilibre d'un système

La règle des phases donne une relation entre le nombre c de constituants indépendants, le nombre de phases φ et le nombre minimum de variables nécessaire pour définir le système complètement

La règle des phases de Gibbs est donnée par la formule suivante [5].

$$v = c + p - \varphi \quad (\text{I.1})$$

v : la variance de l'équilibre qui définit le nombre de variables nécessaires et suffisantes pour déterminer l'équilibre d'un système

c : nombre de constituants indépendants

p : nombre de variables indépendantes, puisque les équilibres sont isobares, la seule variable est la température, donc, $p = 1$

φ : Nombre de phases coexistantes en équilibre entre elles

Pour un système binaire $c=2$ on trouve : $v = 3 - \varphi$

I-5. Variables de composition

La composition exprime les proportions relatives des constituants du système La concentration d'un constituant i peut être exprimée de plusieurs façons différentes

I.5.1 titre molaire en élément i

le titre molaire d'un constituant i d'un système uniforme est la grandeur sans dimension définie par :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \text{ Avec } \sum_i x_i = 1 \quad (\text{I.2})$$

Avec n_i le nombre de mole du constituant i

Le titre molaire est la variable de composition la plus utilisée.

I.5.2 titre massique en élément i

le titre massique d'un constituant i d'un système uniforme, est la grandeur w_i sans dimension définie par :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \text{ Avec } \sum_i w_i = 1 \quad (\text{I.3})$$

Avec m_i la masse du constituant i

Le titre massique est fréquemment utilisé en métallurgie [6].

I.6. Variables et fonctions d'état

I.6.1 Variables d'état

Sont les variables indépendantes dont la donnée suffit pour définir l'état macroscopique du système (par exemple la pression et la température). Le nombre de variables d'état constitue le nombre de degrés de liberté, ou variance, du système.

I.6.2. Fonctions d'état

Les grandeurs d'état qui ne sont pas les variables d'état choisies précédemment sont considérées comme des **fonctions d'état**. Elles se déduisent des variables d'état par des équations d'état.

Une grandeur (variable ou fonction d'état) peut être extensive ou intensive.

I-7. Grandeurs thermodynamiques extensives et intensives

I.7.1. Grandeurs extensives

Nous avons défini un système fermé comme une certaine quantité de matière, séparée de l'extérieur par un contour. Les grandeurs qui sont susceptibles de traverser ce contour sont appelées les grandeurs thermodynamiques extensives, leur propriété caractéristique est d'être « additives » sur l'ensemble du système [1].

Toutes les grandeurs extensives sont positives mais leurs variations sont algébriques.

I.7.2. Grandeurs intensives

Peut se définir par rapport aux *états d'équilibre*: c'est une grandeur qui est égale aux deux systèmes lorsque ceux-ci sont en équilibre [6].

Les Variables intensives sont indépendantes de la quantité de matière dans le système.

Exemple des fonctions thermodynamiques **intensives**:

la température thermodynamique T , la pression P et potentiel chimique μ

I.8. Fonctions potentielles thermodynamiques:

Soit un système contenant m constituants susceptibles d'évoluer, et dont l'état ne dépend que du volume, de la température et de la pression. L'énergie interne $U=U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_m)$ est l'information thermodynamique la plus complète que l'on puisse avoir d'un système. Sa forme différentielle s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\delta U}{\delta N_j} \right)_{S, V, N_{j \neq i}} dN_j \quad (I.4)$$

S : L'entropie.

V : Le volume.

N_i : Le nombre de moles du constituant i .

Avec:

$$\left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_{V, N_i} = T \quad \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_{S, N_i} = -P \quad \left(\frac{\delta U}{\delta N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} = \mu_i$$

T : La température.

P : La pression.

μ_i : Le potentiel chimique du constituant i .

La relation (4) prend ainsi la forme:

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

Dans la relation (5) on peut reconnaître trois formes possibles d'échange de l'énergie :

TdS est la chaleur transmise

$-PdV$ est le travail mécanique de compression

$\mu_i dN_i$ est l'énergie chimique liée à l'échange du constituant i

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

En plus de l'énergie interne, il existe encore trois fonctions potentielles qui dérivent des transformations de Legendre de l'énergie interne [8], à savoir :

$$H = H(S, P, N_1, N_2, \dots, N_m) = U + PV$$

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_m) = U - TS$$

$$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots, N_m) = H - TS$$

I.8.1. Enthalpie

L'enthalpie est une fonction d'état qui décrit les changements d'énergie d'un système elle est donnée par

$$H = U + PV \quad (I.6)$$

U énergie interne,

P pression

V volume

Avec H l'enthalpie qui représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante

L'enthalpie de toute phase est décomposable en chaleur sensible qui représente l'énergie cinétique globale d'agitation des atomes et chaleur latente qui est la somme de toutes les énergies de liaison inter atomiques

I-8.2. Entropie

L'entropie est une fonction d'état défini par :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (I.7)$$

Dans toute évolution réelle l'entropie d'un système isolé augmente [8].

L'entropie S du système représente la mesure quantitative du désordre global du système

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

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

L'entropie s'exprime par une formule de type Boltzmann : $S = k \ln(\omega)$

Avec ω le nombre de distributions microscopiques à l'équilibre de la population concernée (phonons, atomes, électrons, spins), qui représentent le même état macroscopique, et k la constante de Boltzmann.

I.8.3. Enthalpie libre (Fonctions Gibbs)

La fonction de Gibbs est la somme de deux contributions enthalpique et entropique :

$$G = H - TS \quad (I.8)$$

I.9. Capacités thermiques

C'est la chaleur reçue au cours d'une transformation. La capacité thermique est une grandeur extensive ; elle s'exprime en joules par kelvin ($J.K^{-1}$).

I-9.1. Capacité thermique à volume constant

On définit la capacité thermique molaire C_v d'une phase uniforme par :

$$C_v = \left[\frac{\delta U}{\delta T} \right]_v \quad (I.9)$$

Avec U énergie interne molaire totale, V le volume molaire total et C_V s'exprime en joules par kelvin et par mole ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

I-9.2. Capacité thermique à pression constante

On définit une capacité thermique molaire à pression constante d'une phase uniforme :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{I.10})$$

Avec H enthalpie molaire totale [7].

I.10. Principes thermodynamiques des équilibres entre phases

I.10.1. Définition thermodynamique de l'équilibre entre phases

Un système fermé, isotherme et isobare est à l'équilibre thermodynamique lorsque sa fonction enthalpie libre de Gibbs G (plus simplement fonction de Gibbs) est **minimale**.

Un extremum se traduit toujours par une différentielle nulle

$$dG = 0. \quad (\text{I.11})$$

I.10.2. Condition de stabilité

Un extremum peut être un maximum ou un minimum. Le premier cas représente un équilibre instable qui ne peut se réaliser, le second un équilibre stable vers lequel le système tend à s'établir. Les conditions de stabilité concernent donc les dérivées secondes de la fonction G et traduisent le fait que la forme quadratique **est positive**

$$d^2G > 0. \quad (\text{I.12})$$

Pour minimiser G il faut **minimiser H** et **maximiser S**

- A **haute température** le terme " TS " est dominant. En d'autres termes, les phases stables sont celles qui possèdent une entropie élevée (gaz par exemple).
- A l'inverse, à **basse température** le terme " H " prend de l'importance, stabilisant ainsi les phases dont l'enthalpie " H " est faible. [1]

Par suite, l'évolution d'un système chimique aura tendance à se faire dans le sens des liaisons plus solides et de la structure la moins organisée [2].

I.11. Potentiel chimique

I.11.1. Définition

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

- soit par suite d'une transformation physico-chimique (seule possibilité si le système est fermé),
- soit, en plus, par suite d'un transfert de matière avec l'extérieur si le système est ouvert

Pour un système qui comporte i constituants différents, chaque constituant comportant n_i moles, L'enthalpie libre G , qui est une fonction d'état, est maintenant fonction de T , P et n_i .

D'où :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i} dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P} dN_i \quad (\text{I.13})$$

On définit le potentiel chimique μ_i par

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P} \quad (\text{I.14})$$

D'où

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dN_i \quad (\text{I.15})$$

I.11. 2. Relation de Gibbs-Duhem.

Pour une transformation élémentaire d'un système ouvert, la variation d'enthalpie libre est donnée par la relation (8).

A partir de l'expression de l'enthalpie libre,

$$G = \sum_i N_i \mu_i. \quad (\text{I.16})$$

On obtient :

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i \quad (\text{I.17})$$

Par identification, il vient :

$$\sum_i N_i d\mu_i = VdP - SdT \quad (\text{I.18})$$

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

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (\text{I.19})$$

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

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{I.20})$$

Ou, en fonction des fractions molaires $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{I.21})$$

Cette expression permet en particulier de calculer le potentiel chimique μ_2 lorsque l'expression $\mu_1(x_1)$ est connue [9].

I.12. Condition d'équilibre entre phases.

La condition d'équilibre à T et P constant s'écrit :

$$dG = dG_I + dG_{II} = 0 \quad (\text{I.22})$$

L'enthalpie libre d'une phase est liée aux potentiels chimiques de ses composants :

$$\mu A_I dnA_I + \mu B_I dnB_I + \mu A_{II} dnA_{II} + \mu B_{II} dnB_{II} = 0 \quad (\text{I.23})$$

Où $nA_I \dots nB_{II}$ sont les nombres de moles de chaque constituant dans chaque phase et $\mu A_I \dots \mu B_{II}$ sont leurs potentiels chimiques.

Le changement d'état du système exprimé par dG_I et dG_{II} est le passage d'une petite quantité d'un des deux composants de la phase I à la phase II, sans que l'autre composant soit altéré. Ainsi, si dnA_I moles de A sont transférées de I à II, le changement de nA_{II} est $dnA_{II} = -dnA_I$. Comme le composant B n'a pas bougé, le résultat de l'équation précédente est $\mu A_I = \mu A_{II}$. Si on applique le même argument pour le composant B, on a $\mu B_I = \mu B_{II}$.

En général pour n'importe quel nombre de composants dans le système biphasique, la condition d'équilibre chimique s'écrit :

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \text{ quel que soit } i \quad (\text{I.24})$$

Les potentiels chimiques sont analogues aux potentiels thermiques et mécaniques qui fournissent les conditions d'équilibre $T_I = T_{II}$ et $P_I = P_{II}$

Les conséquences caractéristiques de l'équilibre thermodynamique:

- L'homogénéité de la température dans un système où l'énergie est libre de se déplacer.
 - L'homogénéité de la pression s'il n'existe pas d'énergie potentielle extérieure susceptible de provoquer des gradients de densité.
 - L'homogénéité du potentiel chimique si les particules sont libres de se déplacer.
- [10].

I-13. Les grandeurs de mélanges et les grandeurs partielles

I.13.1. Les états de référence

Pour comparer entre elles les grandeurs thermodynamique de plusieurs phases (compte tenu des constantes additives arbitraires), il est nécessaire de les référer à une origine commune. C'est ce que l'on appelle l'état de référence : le plus souvent on choisit le système hors d'équilibre dans lequel chaque constituant est pris en quantité égale à celle du système considéré, mais à l'état pur et séparé, dans un état structural convenu pour chacun, à la même température et sous la même pression. L'état structural convenu pour chaque corps pur est appelé état de référence du corps pur [4].

I.13.2. Les grandeurs partielles

Les propriétés thermodynamiques d'une solution ne sont pas en général des sommes algébriques des propriétés des constituants mélangés mécaniquement. Chaque fonction thermodynamique extensive Y dans une phase est décrite, par une somme linéaire de termes :

$$Y(T, P, N_1, N_2, \dots, N_m)$$

En appliquant l'équation d'Euler, la fonction Y s'écrit:

$$Y = \sum_{i=1}^m N_i \left(\frac{\delta Y}{\delta N_i} \right)_{P, T, N_{j \neq i}} \quad (\text{I.25})$$

La dérivée partielle:

$$\bar{Y} = \left(\frac{\delta Y}{\delta N_i} \right)_{P, T, N_{j \neq i}} \quad (\text{I.26})$$

S'appelle la grandeur **partielle molaire** isotherme et isobare.

Les grandeurs molaires partielles représentent la contribution effective des constituants aux propriétés du mélange. Elles dépendent de la nature de constituant et de la réponse du milieu à l'addition de ce constituant. Elles dépendent donc de la température T , de la pression P et de la composition du mélange. Si le mélange se réduit à un corps pur, la grandeur molaire partielle a pour limite la propriété molaire du composé dans l'état de référence.

Si la fraction molaire tend vers zéro, on obtient la valeur limite (à dilution infinie). C'est généralement dans cet état que les grandeurs molaires partielles diffèrent le plus des

propriétés du constituant pur : en milieu dilué, l'environnement moléculaire diffère complètement de celui de fluide pur [11].

I-14. Principe de détermination de l'équilibre entre deux phases

Lorsqu'on considère les courbes $G(T, x)$ des deux phases. La condition d'équilibre est donnée par la règle de la double tangente, qui exprime l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases. Ceci n'est possible que dans le domaine de température où les deux courbes se coupent. Quand la température croît, G décroît toujours.

G_{liq} , l'enthalpie libre de l'état liquide,

G_{sol} enthalpies libres des différentes phases solides.

I.14.1. Cas où les deux constituants A et B sont parfaitement miscibles à l'état solide et forment donc une solution solide

Pour que les deux métaux soient miscibles en toute proportion dans l'état liquide et l'état solide, il faut qu'ils possèdent la même structure cristalline. Et les atomes aient une taille assez voisine et la même valence. Toutes ces conditions, qui sont nécessaires mais insuffisante, sont traduites par les règles de Hume-Rothery [12].

Ce cas est illustré sur la figure I.1. On a une courbe G_{liq} et une courbe G_{sol} de formes très comparables. G_{sol} est simplement « basculée » par rapport à G_{liq} .

Le mélange est toujours à l'état liquide stable lorsque la courbe d'enthalpie libre du liquide est en dessous de celle de la phase solide.

Pour l'intervalle de température entre les deux points de fusion (T_1 , T_5) des corps purs on observe qu'en fonction de la concentration l'alliage est :

- solide pour $x > q$
- liquide pour $x < p$
- Biphase (liquide +solide) pour $p < x < q$

L'ensemble des figures I.1 permettent de construire ensuite le diagramme de phase présenté sur la figure (I.2).

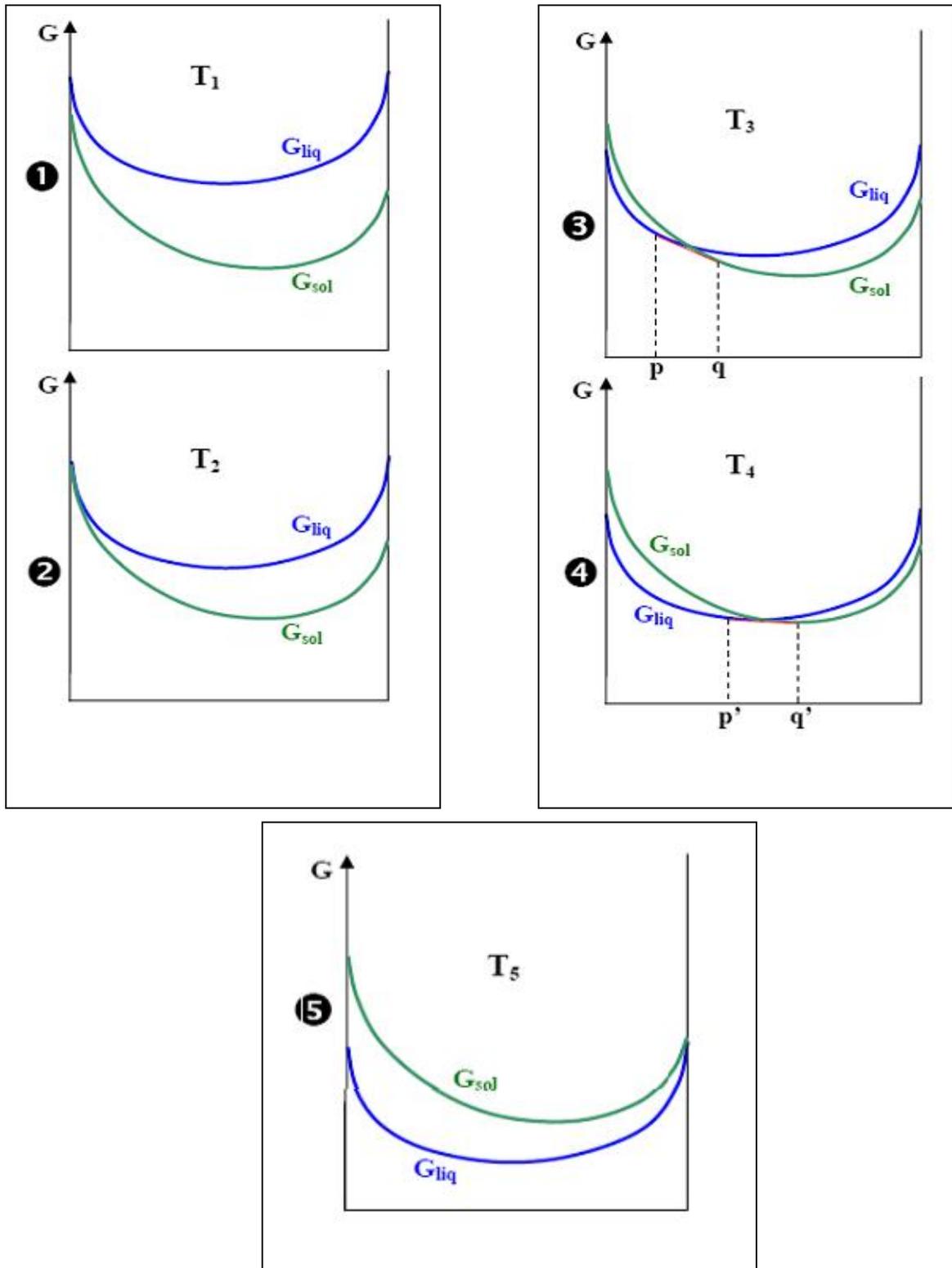


Figure I.1 courbes d'enthalpies libre en fonction de la composition x des diagrammes de phase a miscibilité totale

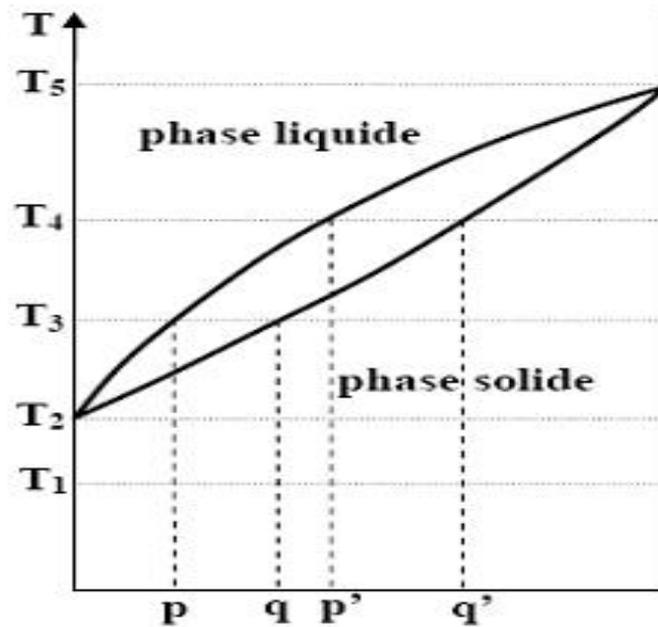


Figure I.2 Diagramme de phases à miscibilité totale

I.14.2. Cas où les deux constituants A et B ne sont que partiellement miscibles à l'état solide (eutectique).

On a représenté sur la figure I.3, dans une succession de six figures, les différentes situations rencontrées, pour des températures croissantes de T_1 à T_6 , du fait de la « plongée » de la courbe de G_{liq} relativement à celle de G_{so}

La température T_2 correspond à la température d'équilibre de l'eutectique. A la température $T = T_2 = T_E$ on a trois phases qui coexistent : la phase liquide et les deux phases solides S_α et S_β .

A la température T_1 , la solution solide primaire β est stable de $0\%B$ jusqu'à la composition x_1 . Puis, les deux phases α et β sont équilibrées jusqu'à x_2 . Au-delà de x_2 , la solution solide primaire α est stable. Ces domaines de stabilité sont dus à la minimisation de l'enthalpie libre du système sur le domaine de composition à la température T . Ainsi dans chacune des zones riches en A ou B, c'est respectivement

L'enthalpie libre de la phase α ou β , qui est la plus faible ce qui correspond à la stabilité de la solution primaire concernée. Dans la zone centrale, la minimisation de l'enthalpie libre conduit à établir la tangente commune aux deux fonctions enthalpiques. Les deux points de tangence délimitent l'intervalle de composition pour lequel l'équilibre entre α et β

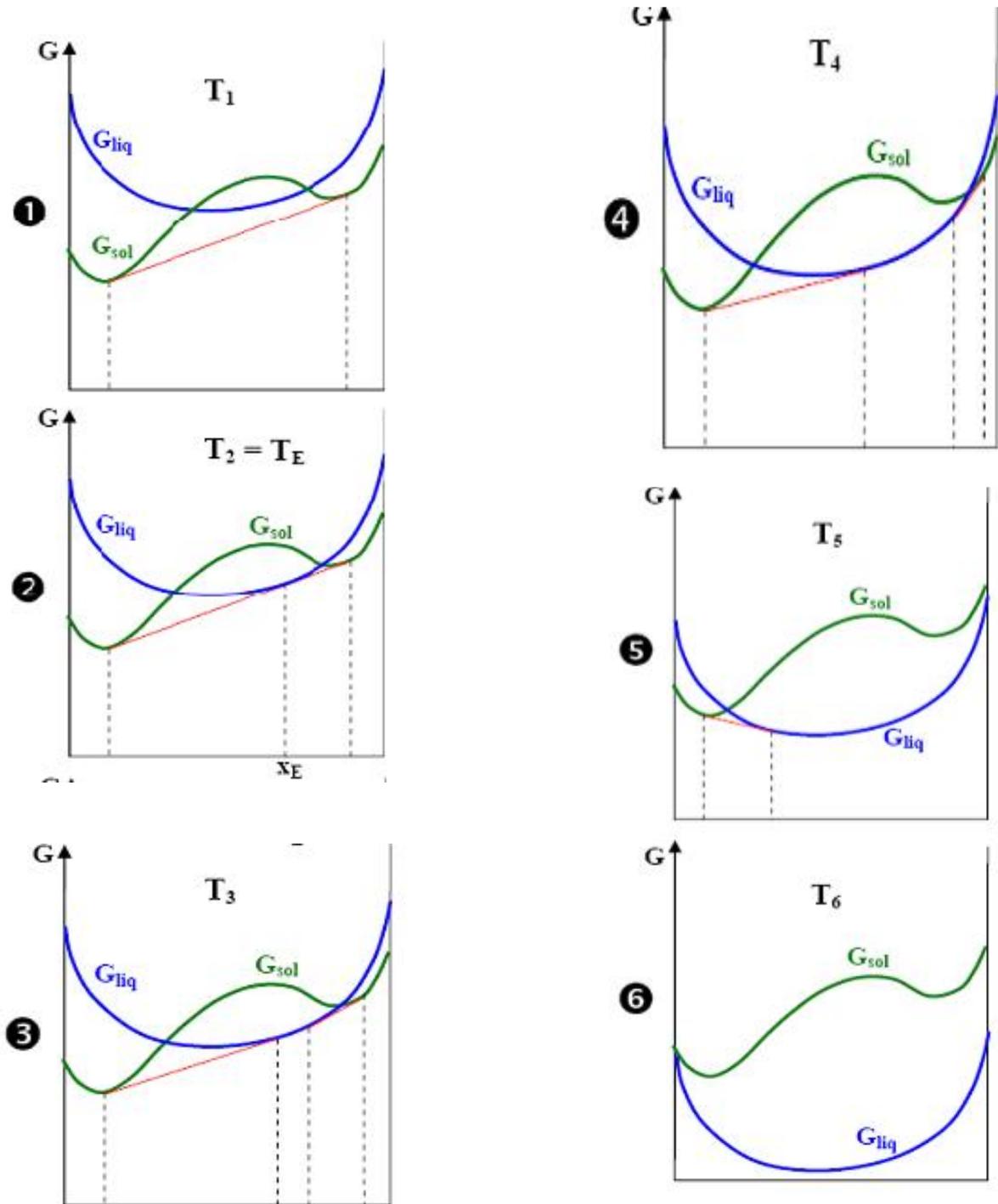


Figure I.3 : Courbes d'enthalpies libres du système avec palier eutectique.

L'ensemble de ces figures permet de construire ensuite le diagramme de phase qui présenté sur la figure I.4.

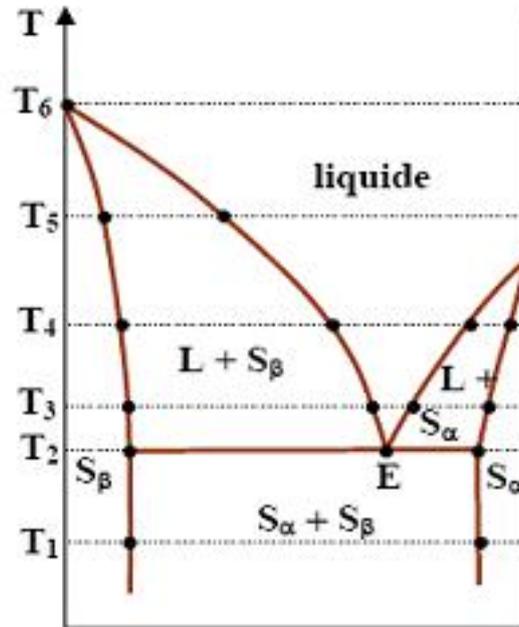


Figure I.4 : diagramme de phases eutectique

Chapitre II

*Modélisation thermodynamique par la
méthode CALPHAD*

II-1. Introduction

La méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), est très bien décrite dans de nombreux ouvrages tels que celui de Saunders et Miodownik [13]. L'objectif de ce chapitre est de donner le principe et de présenter les modèles thermodynamiques qui sont mis en oeuvre dans la description des systèmes.

II-2. Présentation de la méthode CALPHAD

La caractérisation thermodynamique d'un système se ramène à l'étude des fonctions potentielles des différentes phases de ce système. L'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie puisque c'est celle qui joue le rôle de potentiel lorsque la pression (P), la température (T) et la composition (nombre de moles n_i de chaque constituant i) sont les variables contrôlant l'évolution du système. La détermination des équilibres entre phases se fait par minimisation de l'enthalpie libre du système polyphasé.

La description thermodynamique d'un système ne se résume pas à son diagramme de phases qui n'est qu'une cartographie des équilibres qui y surviennent. La caractérisation complète du système n'est établie qu'avec la description de toutes ses grandeurs thermodynamiques. Cela est possible à partir de la modélisation car celle-ci consiste justement à décrire pour toutes ces phases l'enthalpie libre qui contient toute l'information thermodynamique.

Selon la méthode CALPHAD, la modélisation est réalisée grâce à des formalismes mathématiques à coefficients ajustables déterminés à partir d'informations expérimentales. Elle s'effectue par une optimisation de ces paramètres de sorte à obtenir la meilleure restitution possible de l'ensemble des informations expérimentales (diagramme de phases et données thermodynamiques) prises en compte dans le calcul. Le résultat de la modélisation est rassemblé dans un fichier appelé «banque de données» qui contient, pour toutes les phases considérées, la déclaration du modèle utilisé ainsi que les valeurs numériques obtenues pour les différents coefficients.

L'organigramme de la figure II-1 décrit la méthodologie à mettre en oeuvre pour modéliser un système multiconstitué. [13, 14]

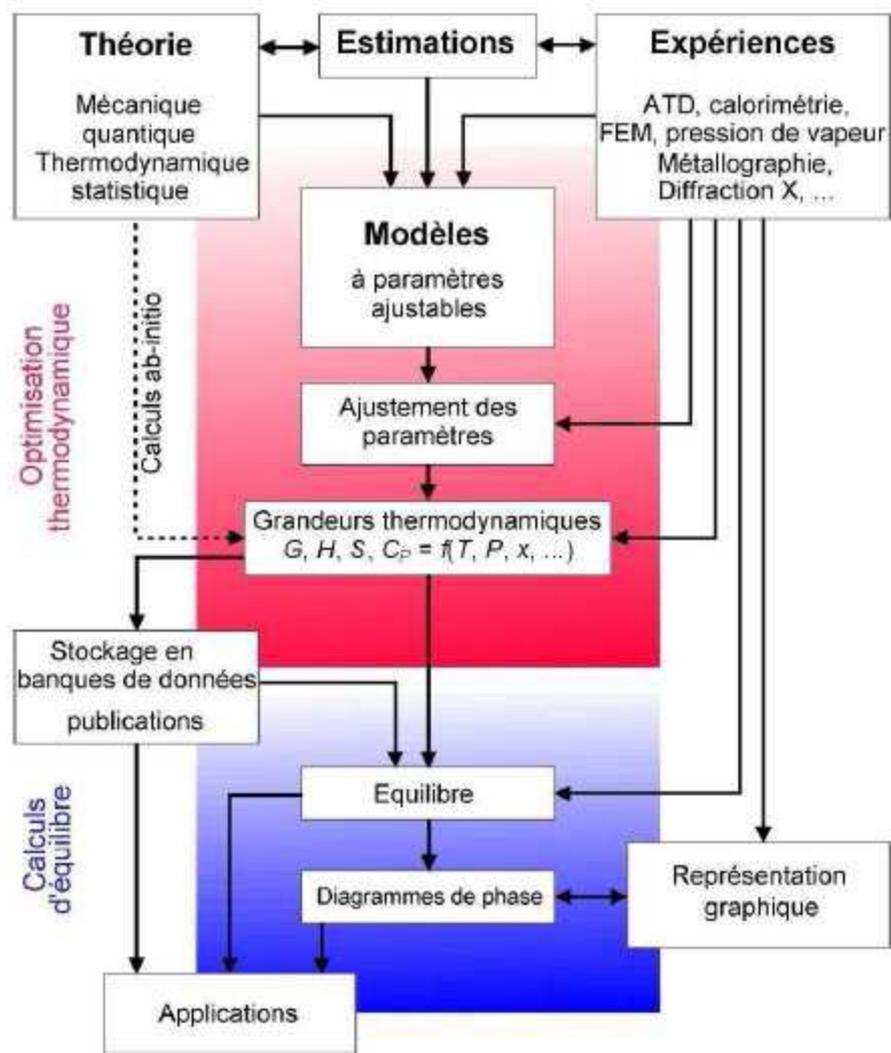


Figure II-1 : Procédure de modélisation d'un système multi constitué

II-3. Description thermodynamique

II-3.1. Éléments purs

Contrairement à l'entropie, il n'existe pas d'échelle absolue pour les enthalpies. Il convient donc de définir un état de référence dans la description de l'enthalpie libre. Celui couramment utilisé provient du formalisme développé par le S.G.T.E (Scientific Group Thermodata Europ) qui recense, établit et compile les descriptions thermodynamiques des corps purs dans des bases de données. Selon le SGTE. L'état de référence noté SER (Standard Élément Référence) d'un constituant i est celui de l'état standard de i correspondant au corps pur i dans la structure de sa phase stable φ sous la pression $P=10^5 Pa$ et à la température $T = 298,15 K$. L'enthalpie standard de formation pour cet état

de référence est une fonction dépendante de la température, fixée à 0 pour $T = 298,15 \text{ K}$ et notée : ${}^0H_i^\varphi(298.15 \text{ K})$

L'évolution avec la température de l'énergie de Gibbs ainsi référencée d'un élément i dans son état φ (stable ou métastable) est donnée par l'équation [15]:

$${}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^\varphi(298.15) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + iT^7 + jT^{-9} \quad (\text{II.1})$$

${}^0G_i^\varphi$ est l'enthalpie libre molaire de l'élément pur i dans son état φ , à la température T .

Il existe par ailleurs des contributions additionnelles tenant compte de la pression ou des effets magnétiques [14]. Dans le cas de certaines phases ces contributions peuvent être prises en comptes.

II-3.2. Les solutions désordonnées

L'énergie de Gibbs de ce type de phase s'exprime à partir de trois contributions [15, 16]:

$$G_\varphi^0(T) = G_\varphi^{ref} + G_\varphi^{id} + G_\varphi^{ex} \quad (\text{II.2})$$

- G_φ^{ref} est l'enthalpie libre de référence elle désigne la somme des enthalpies des différents constituants i purs de la situation avant le mélange donnée par :

$$G_\varphi^{ref} = \sum_i x_i \cdot G_i^\varphi \quad (\text{II.3})$$

- Le terme de mélange idéal G_φ^{id} qui désigne une absence d'interaction énergétique entre les constituants i . L'unique contribution est alors l'entropie de configuration correspondant au désordre maximum idéale :

$$G_\varphi^{id} = R \cdot T \sum_i x_i \cdot \ln x_i \quad (\text{II.4})$$

- Le terme d'excès G_φ^{exc} ; définit l'écart de l'enthalpie libre de mélange par rapport au mélange idéal et tient compte des interactions répulsives (enthalpie de mélange $H^{mel} > 0$) ou attractives (enthalpie de mélange $H^{mel} < 0$) entre les différents constituants [17].

II-3.3. Approximation de l'enthalpie libre d'excès:

Dans ce paragraphe nous donnons une brève description de deux modèles polynomiaux (Legendre et de Redlich-Kister) largement utilisés dans le calcul des diagrammes de phases.

➤ Modèle polynomiale de Legendre:

Plusieurs auteurs [18-21] ont choisi de développer la fonction enthalpie libre d'excès d'une phase non stœchiométrique, sur une base de polynômes orthogonaux et en particulier sur la base orthogonal de Legendre. Ce choix est justifié par la stabilité des coefficients du développement vis à vis du degré de développement.

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

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

$$\begin{cases} L_n(x) = \frac{(2n-1)(2x-1)L_{n-1}(x) - (n-1)L_{n-2}(x)}{n} \\ L_0(x) = 1..et...L_1(x) = 2x-1 \end{cases} \quad (II.5)$$

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

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

$$G^{exc}(x,T) = f(x) \sum_{i=0}^n A_i(T) L_i(x) \quad (II.6)$$

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

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

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

➤ Modèle polynomiale de Redlich-Kister

En 1948, Redlich et Kister [22] ont introduit les développements polynomiaux sur la base des puissances croissantes de $(x_A - x_B) = (1-2x)$. L'enthalpie libre d'excès s'écrit :

$$G^{exc} = x(1-x) [a_0 + a_1(1-2x)^1 + a_2(1-2x)^2 + \dots + a_n(1-2x)^n] \quad (\text{II.7})$$

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

Pourtant, ce mode de développement a été adopté dans un bon nombre de logiciels de calcul de diagramme de phases. Pour une raison objective est la facilité d'extension de la représentation de Redlich-Kister aux solutions ternaires [2].

II-3.4. 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 :

$${}^0G_m^{i,j}(T) = G_m^{i,j}(T) - mH_i^{SER} - pH_j^{SER} \quad (\text{II.8})$$

Alors :

$${}^0G_m^{i,j}(T) = mGHSEr_i + pGHSEr_j + \Delta_f G^{i,j} \quad (\text{II.9})$$

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

$$\Delta G_f^{i,j} = \Delta H_f^{i,j} - T\Delta S_f^{i,j} \quad (\text{II.10})$$

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

II-4. Effet de la température sur les enthalpies et les entropies de mélange

L'effet de la température sur les enthalpies et les entropies de mélange et de formation est souvent négligé (règle de Koop-Neumann). Pour traduire l'évolution de l'enthalpie et l'entropie avec la température on suppose qu'il existe une chaleur spécifique d'excès non négligeable

II-4.1. Chaleur spécifique d'excès

D'après la relation de Gibbs-Helmholtz, l'enthalpie libre d'excès est la combinaison à toute température d'un terme enthalpique et d'un terme entropique ($G=H-TS$).

L'évolution avec la température de ces deux derniers se traduit par l'existence d'une chaleur spécifique d'excès. H^{exc} et S^{exc} s'écrivent donc à l'aide des intégrations de Helmholtz

$$H^{exc} = \int_{T_0}^T c_p^{exc}(T) dT \quad (\text{II.11})$$

$$S^{exc} = \int_{T_0}^T \frac{c_p^{exc}(T)}{T} dT \quad (\text{II.12})$$

Où $c_p^{exc}(T)$ est la chaleur spécifique d'excès. Elle prend généralement une forme pseudo polynomiale :

$$C_p^{exc}(T) = a + bT + cT^2 + eT^{-1/2}$$

II-4.2. Expression de l'enthalpie libre d'excès

Dans le modèle que nous développons l'expression de l'enthalpie libre d'excès peut être exprimée par l'équation suivante:

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

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

La contribution enthalpie d'excès de mélange devient

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

La contribution entropique d'excès de mélange a pour forme

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

A_i, B_i, C_i sont des coefficients ajustables à déterminer.

II-5. Présentation du programme BATNABIN:

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le logiciel BATNABIN [2] pour optimiser les paramètres ajustables à partir des informations considérées. C'est un logiciel de simulation thermodynamique polyvalent qui peut manipuler de nombreux modèles et formalismes thermodynamiques dont celui de Redlick-Kister utilisé dans la modélisation de l'enthalpie libre d'excès. Il permet l'optimisation des grandeurs thermodynamiques des différentes phases existantes dans un système binaire ainsi que la restitution du diagramme d'équilibre.

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

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

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

II.5.1. Détermination des coefficients

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

II-5.2. Les données expérimentales

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

➤ Les grandeurs thermodynamiques

Ces grandeurs qu'elles soient partielles ou intégrales, peuvent être

- Les potentiels chimiques
- Les chaleurs spécifiques,
- Les enthalpies de réaction et de formation.
- Les enthalpies, les entropies et les enthalpies libres de mélange.

Elles présentent alors l'avantage d'être directement reliées aux grandeurs qui sont modélisées, l'enthalpie libre ou à sa composante enthalpique.

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

➤ Les données diagrammatiques

Ces données issues comme leur nom l'indique des diagrammes de phases et qui décrivent les équilibres entre plusieurs phases. Elles sont largement répandues dans la littérature car elles sont plus facilement accessibles expérimentalement.

Ces informations peuvent être de différentes natures

- les mesures d'analyses thermiques (ATD, DSC ...);
- les mesures de résistivité ou de dilatomètre (TMA);
- les analyses métallographiques;
- les analyses microsondes;
- les analyses structurales (Rayons X, ...).

II-6. Les différentes équations déterminant les cas d'équilibre

Suivant la nature de phase (stoechiométrique ou non), l'équilibre entre deux phases est traduite par une ou deux équations. Dans ce qui suit on donne les différents cas d'équilibre qu'on peut les trouver.

II-6.1. Cas de deux types non stoechiométriques (Fig. II.2)

Dans ce cas, l'équilibre est traduit par deux équations:

$$\begin{cases} \frac{g^\alpha(x^\alpha, T) - g^\beta(x^\beta, T)}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{\partial g^\alpha(x^\alpha, T)}{\partial x^\alpha} \\ \frac{g^\alpha(x^\alpha, T) - g^\beta(x^\beta, T)}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{\partial g^\beta(x^\beta, T)}{\partial x^\beta} \end{cases}$$

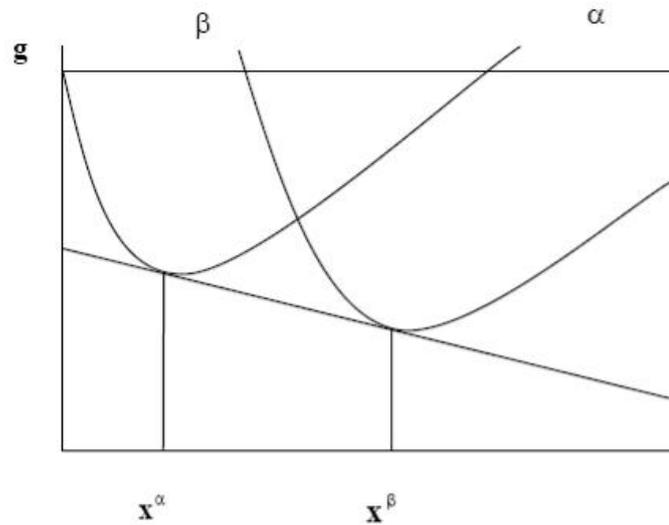


Figure II-2 : Equilibre entre deux phases non stoechiométriques

II-6.2. Cas d'équilibre entre une phase stoechiométrique et une phase non stoechiométriques (Fig. II.3)

Si on suppose que la phase α n'est pas stoechiométriques et la phase β est stoechiométriques l'équilibre entre ces deux phases est décrit par une seule équation.

$$\frac{g^\alpha(x, T) - g^\beta(x_\beta, T)}{X - X_\beta} = \frac{\partial g^\alpha(x, T)}{\partial x}$$

La phase stoechiométrique β peut être un composé défini, un constituant pur A ou B

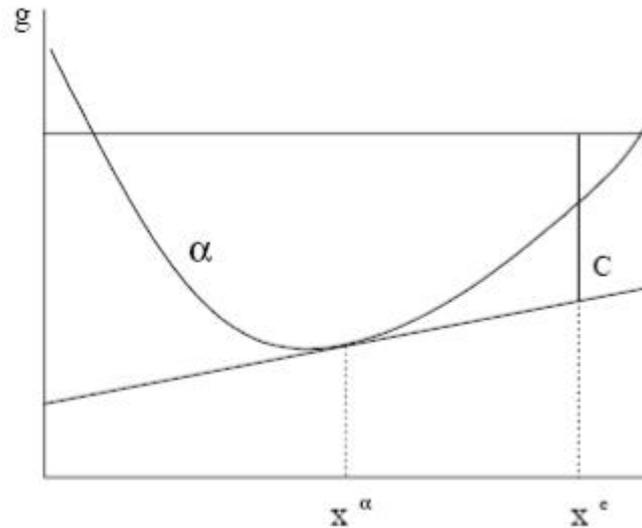


Figure II-3 : Equilibre entre une phase non stoechiométrique et un composé défini

II.7. 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.4)
- Une phase non stœchiométrique et deux phases stœchiométriques (Fig II.5)
- Deux phases non stœchiométriques et une phase stœchiométrique (Fig II.6) :
- Trois phases non stœchiométriques (Fig II.7)

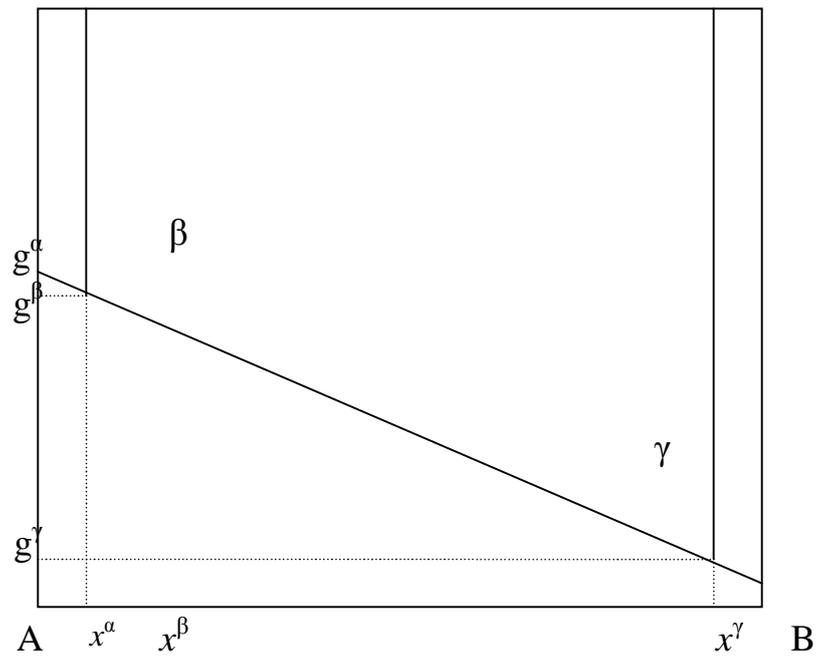


Figure II.4: Equilibre entre trois phases stœchiométriques (Deux composés définis et le constituant pur A)

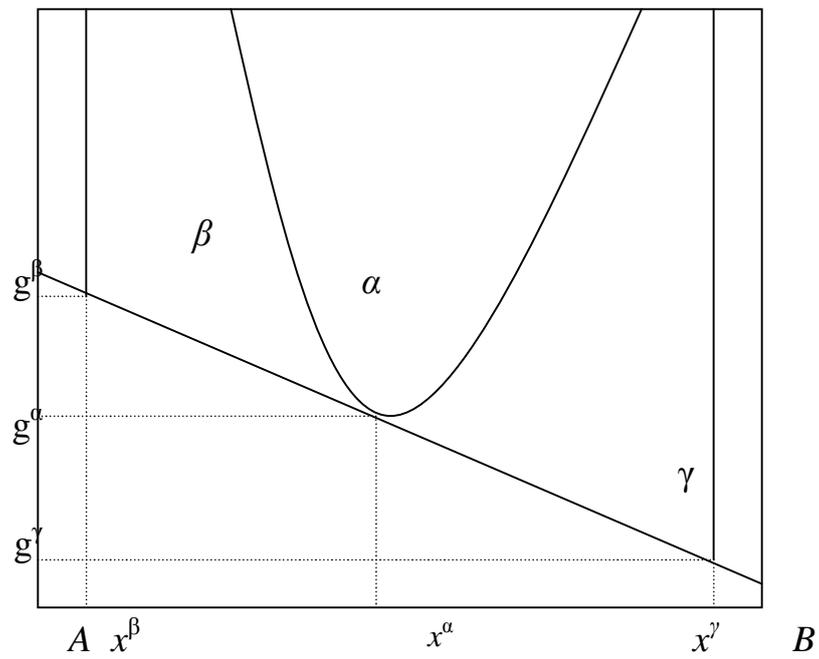


Figure II.5: Equilibre entre deux phases stœchiométriques et une phase non stœchiométrique

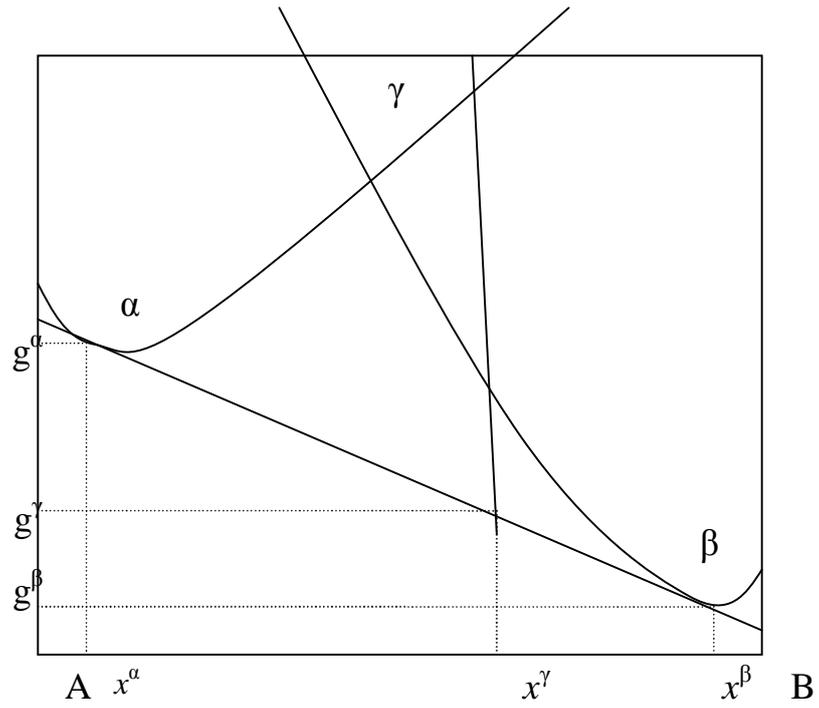


Figure : II.6: Equilibre entre une phase stœchiométrique et deux phases non stœchiométriques

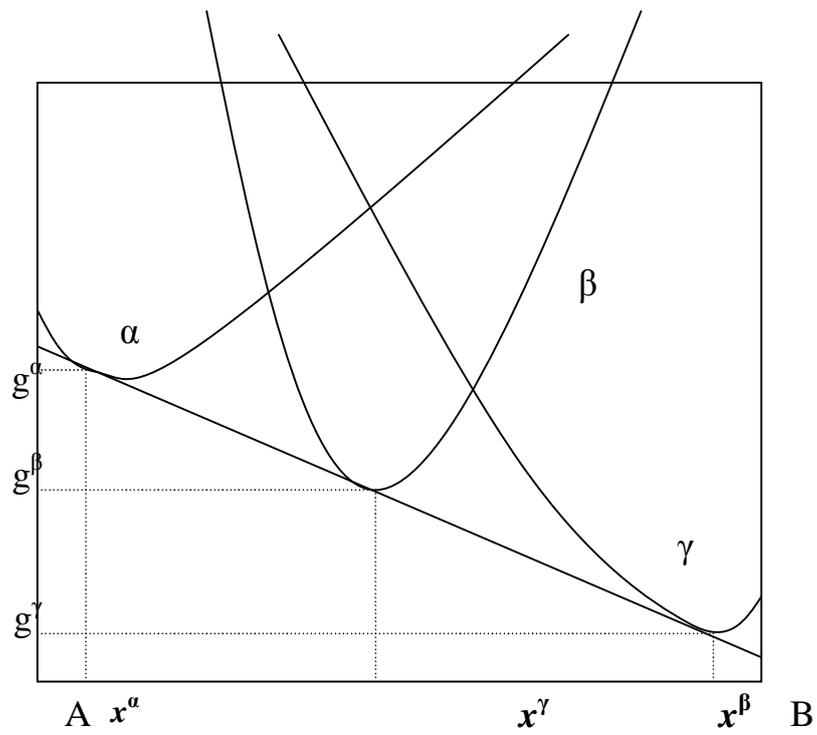


Figure II.7 : Equilibre entre trois phases non stœchiométriques

II.8.Détermination des points d'équilibre stable:

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 se sont les points ayant la plus faible valeur d'enthalpie libre. Autrement dit les points de segment qui a la plus faible valeur de la pente (Fig II.7).

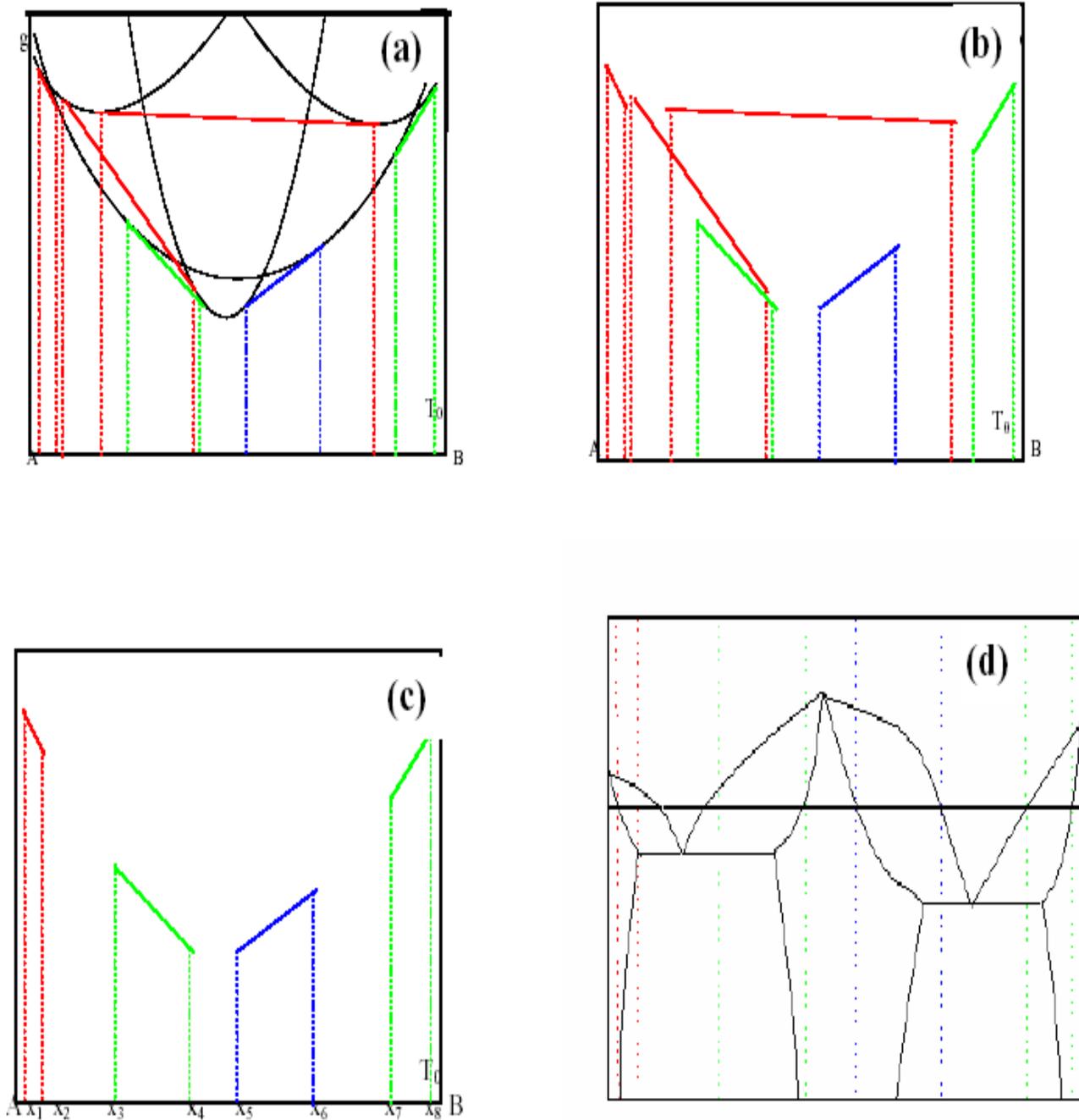


Figure II. 4: Sélection des points d'équilibre stables [21].

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

Chapitre III

ÉTUDE DES SYSTÈMES BINAIRES

(Al-Ca), (Ca-In), (In-As) et (In-P)

III.1. Méthodologie appliquée

Dans le but d'étudier l'effet de la température sur l'enthalpie et l'entropie et leurs Conséquence sur l'établissement des diagrammes de phase, on a opté la méthode suivante :

Dans une première étape nous avons optimisé le système en considérant que l'enthalpie et l'entropie du mélange du liquide et de formation des composés sont indépendantes de la température

Dans une deuxième optimisation on introduit le terme $T\ln T$ dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès du liquide tout en gardant les expressions des enthalpies et des entropies de formation sous forme linéaire ($A + B.T$).

Dans une troisième optimisation on inverse le rôle en introduisant le terme $T\ln T$ dans l'expression des enthalpies libres de formation et on le néglige dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès du liquide.

Dans une quatrième optimisation on introduit simultanément le terme $T\ln T$ dans les deux expressions d'enthalpie libre de formation et d'enthalpie libre d'excès du liquide.

III.2. Etude du système Al-Ca

III.2.1 présentation du diagramme Al-Ca

Le premier diagramme de phases du système (Al-Ca) qui figure dans le Massalski [23], a été établi par Matsuyama et al. [24]. Ils ont rapporté deux composés intermétalliques : Al_2Ca qui fond de façon congruente à $1352 K$ et Al_4Ca qui se décompose par une réaction péritectique à $973 K$ (Fig. III.1).

Kevorkov et Schmid-Fetzer [25] ont étudié le système (Al-Ca) expérimentalement et déterminent le diagramme de phase complet. Ils ont signalé deux nouveaux composés intermétalliques dans les régions riches en Ca $Al_{14}Ca_{13}$ et Al_3Ca_8 (Fig. III.2). Plus tard, Kevorkov et al. [26] optimisent et déterminent les propriétés thermodynamiques de ce système

On peut conclure que les phases stables dans ce système sont: le liquide, Al-fcc, Ca-bcc, Ca-fcc et les quatre composés intermétalliques Al_4Ca , Al_2Ca , $Al_{14}Ca_{13}$ et Al_3Ca_8 .

Les propriétés du composé $Al_{14}Ca_{13}$ ne sont pas disponibles dans la littérature pour le moment. Par conséquent, les propriétés thermodynamiques calculées pour ce composé ont été comparées avec les propriétés du composé AlCa. Les propriétés de ces deux composés sont très proches.

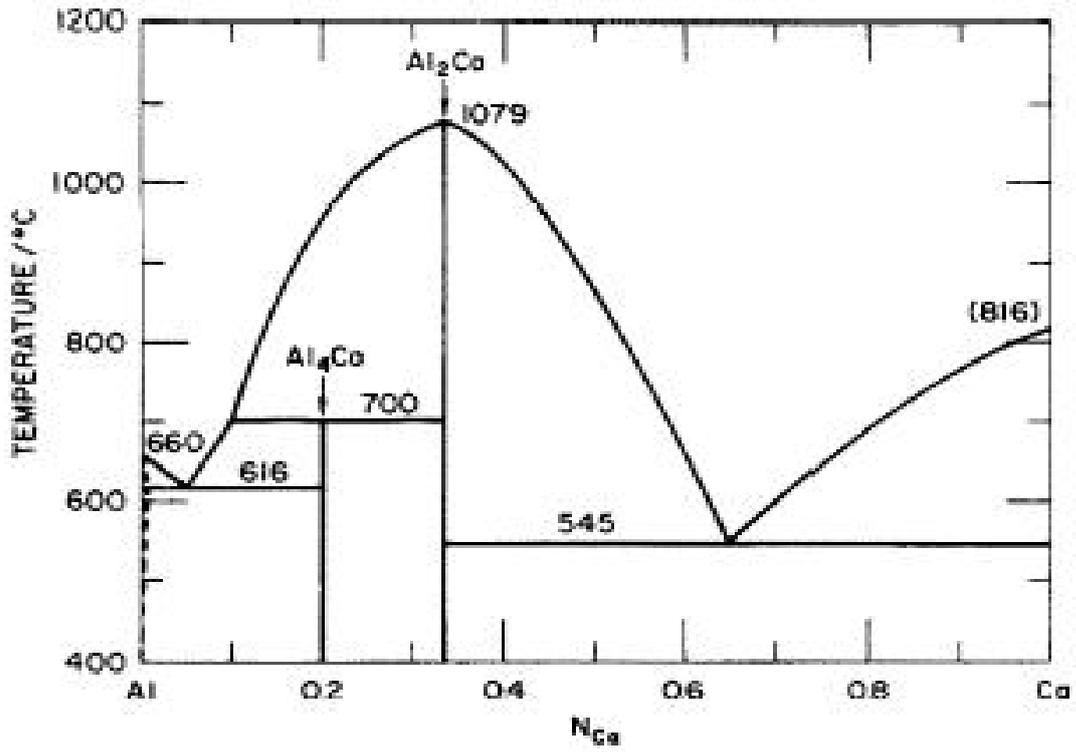


Figure III-1 : Diagramme expérimental du système Al-Ca [24]

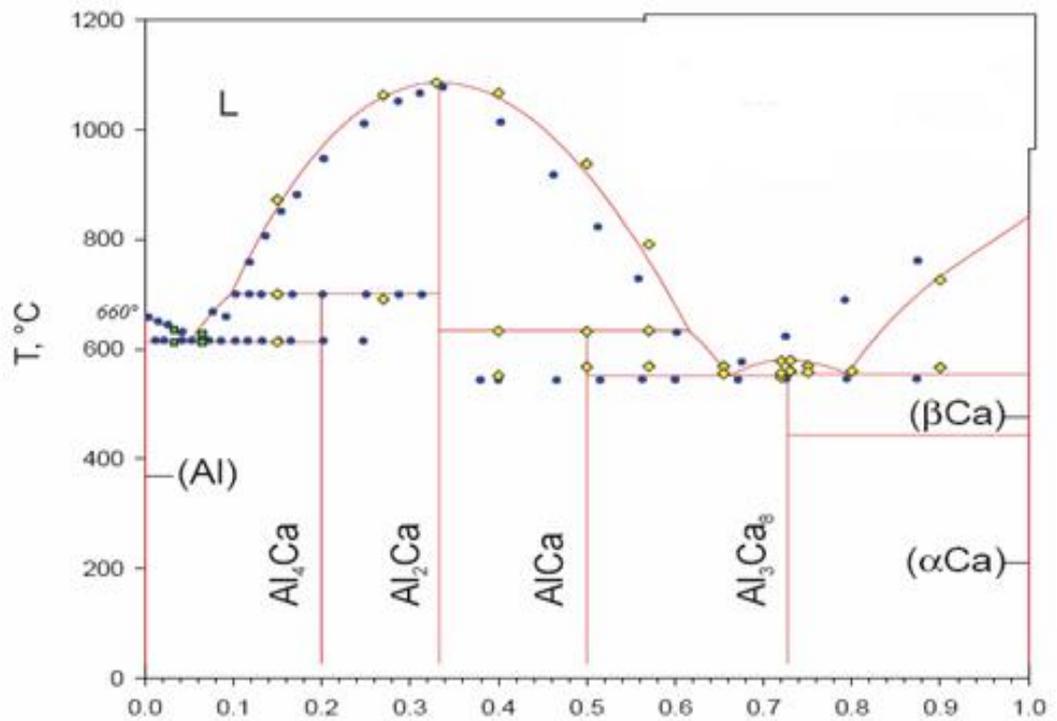


Figure III-2 : Diagramme expérimental du système Al-Ca [25]

III.2.2. Les données introduites au programme

Les données introduites au programme sont enregistrées dans le Tableau III.1

Tableau III.1 : Données relatives au diagramme expérimental du système Al-Ca

T(° K)	N ₁	X _{1 ca}	N ₂	X _{2 ca}	w
926	1	0.15	2	0.00	1.00
914	1	0.0264	2	0.00	1.00
933	1	0.00	2	0.00	1.00
905	1	0.038	2	0.00	1.00
886	1	0.0463	2	0.00	5.00
833	1	0.793	3	1.00	1.00
950	1	0.859	3	1.00	1.00
1000	1	0.898	3	1.00	1.00
1090	1	0.976	3	1.00	1.00
891	1	0.826	3	1.00	1.00
967	1	0.871	3	1.00	1.00
1040	1	0.932	3	1.00	1.00
1110	1	0.999	3	1.00	1.00
889	1	0.0463	4	0.2	1.00
912	1	0.0612	4	0.2	5.00
942	1	0.0760	4	0.2	5.00
960	1	0.0876	4	0.2	1.00
973	1	0.0975	4	0.2	1.00
973	1	0.0975	5	0.333	5.00
1030	1	0.116	5	0.333	1.00
1080	1	0.132	5	0.333	1.00
1160	1	0.162	5	0.333	1.00
1260	1	0.208	5	0.333	1.00
1320	1	0.260	5	0.333	1.00
1350	1	0.299	5	0.333	1.00
1360	1	0.333	5	0.333	1.00
1350	1	0.372	5	0.333	1.00
1300	1	0.491	5	0.333	1.00
1080	1	0.552	5	0.333	1.00
906	1	0.615	5	0.333	10.00
906	1	0.615	6	0.500	10.00
882	1	0.631	6	0.500	5.00
857	1	0.646	6	0.500	1.00
829	1	0.661	6	0.500	10.00
829	1	0.662	7	0.727	5.00
839	1	0.678	7	0.727	5.00
855	1	0.727	7	0.727	5.00
848	1	0.762	7	0.727	1.00
833	1	0.793	7	0.727	1.00

N1 et N2 : les phases en équilibre où : 1, 2, 3, 4, 5, 6,7 représentent les phases Liquide ,Al, Ca, Al₄Ca, Al₂Ca, AlCa et Al₃Ca₈ respectivement. w représente le poids

III. 2.3. Résultats et discussions

III. 2.3.1 Etude des coefficients ajustables

Les tableaux III. 2-6 résument les expressions des enthalpies libres de formation des composés définis ainsi que l'enthalpie libre d'excès du liquide pour différents ordre de développement et pour plusieurs type d'optimisation :

Optimisation A : liquide sans terme $T \ln T$ + composés définis sans terme $T \ln T$

Optimisation B : liquide avec terme $T \ln T$ + composés définis sans terme $T \ln T$

Optimisation C : liquide sans terme $T \ln T$ + composés définis avec terme $T \ln T$

Optimisation D : liquide avec terme $T \ln T$ + composés définis avec terme $T \ln T$

Tableau III.2 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 0 du système Al-Ca

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phases	Coefficients ajustables
ORDRE 0	A	Liquide	$L_0 = -86590 + 20.969T$
		Al ₄ Ca	$G = -21007.123 + 5.209 T$
		Al ₂ Ca	$G = -29151.810 + 3.782 T$
		AlCa	$G = -22874.720 + 0.546 T$
		Al ₃ Ca ₈	$G = -14000.473 - 2.521 T$
	B	Liquide	$L_0 = -86884 + 21.475T - 0.526T \cdot \ln(T)$
		Al ₄ Ca	$G = -21010.814 + 4.612 T$
		Al ₂ Ca	$G = -29472.548 + 3.377 T$
		AlCa	$G = -22890.306 - 0.347 T$
		Al ₃ Ca ₈	$G = -14000.563 - 3.200 T$
	C	Liquide	$L_0 = -86296 + 20.885T$
		Al ₄ Ca	$G = -33949.104 + 110.390 T - 13.346 T \cdot \ln(T)$
		Al ₂ Ca	$G = -22764.949 - 37.512 T + 5.063 T \cdot \ln(T)$
		AlCa	$G = -59282.074 + 315.305 T - 40.307 T \cdot \ln(T)$
		Al ₃ Ca ₈	$G = -578118.371 + 5137.888 T - 663.669 T \cdot \ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -86868 + 21.471T - 0.512 T \cdot \ln(T)$
		Al ₄ Ca	$G = -36897.566 + 133.689 T - 16.381 T \cdot \ln(T)$
		Al ₂ Ca	$G = -27916.869 - 6.670 T + 1.233 T \cdot \ln(T)$
		AlCa	$G = -69581.543 + 403.225 T - 51.686 T \cdot \ln(T)$
		Al ₃ Ca ₈	$G = -66889.870 + 5964.305 T - 770.458 T \cdot \ln(T)$

Tableau III.3 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 1 du système Al-Ca

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficient ajustable
ORDRE 1	A	Liquide	$L_0 = -85860+20.447T$ $L_1=-37276+21.020T$
		Al4Ca	$G=-21095.439+2.774 T$
		Al2Ca	$G=-30437.139+3.616 T$
		AlCa	$G=-22759.653+0.738 T$
		Al3Ca8	$G=-14000.033-0.291 T$
	B	Liquide	$L_0 = -88724+23.248T-2.707 T \cdot \ln(T)$ $L_0 = -38038+5.670T+2.688 T \cdot \ln(T)$
		Al4Ca	$G=-21115.318-0.227 T$
		Al2Ca	$G=-30353.797-1.341 T$
		AlCa	$G=-22867.562-4.215 T$
		Al3Ca8	$G=-14000.561-4.240 T$
	C	Liquide	$L_0 = -86151+20.540T$ $L_0 = -38037+21.729T$
		Al4Ca	$G=-162049.912+1147.755 T -145.341 T \cdot \ln(T)$
		Al2Ca	$G=-36017.701+39.535 T -4.401 T \cdot \ln(T)$
		AlCa	$G=58591.057-661.788 T +85.401 T \cdot \ln(T)$
		Al3Ca8	$G=58591.057-661.788 T +85.401 T \cdot \ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -89472+23.650T-2.893 T \cdot \ln(T)$ $L_0 = -39302+7.047T+2.437 T \cdot \ln(T)$
		Al4Ca	$G=-182949.775+1313.855 T -166.864 T \cdot \ln(T)$
		Al2Ca	$G=-43252.683+79.749 T -9.936 T \cdot \ln(T)$
		AlCa	$G=-63835.667+349.364 T -45.342 T \cdot \ln(T)$
		Al3Ca8	$G=-446237.207+3934.207 T -508.514 T \cdot \ln(T)$

Tableau III.4 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 2 du système Al-Ca

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficient ajustable
ORDRE 2	A	Liquide	$L_0 = -86174+19.345T$ $L_1 = -36800+16.171T$ $L_2 = 5303+5.734T$
		Al4Ca	$G=-21064.962+3.065 T$
		Al2Ca	$G=-30980.324+3.535 T$
		AlCa	$G=-22786.470+0.253 T$
		Al3Ca8	$G=-13999.952+0.301 T$
	B	Liquide	$L_0 = -89975+22.103T-2.830 T.Ln(T)$ $L_1 = -38273+4.192T+2.320 T.Ln(T)$ $L_2 = 5383+12.040T -3.321 T.Ln(T)$
		Al4Ca	$G=-21141.975-1.854 T$
		Al2Ca	$G=-30531.111-2.112 T$
		AlCa	$G=-22873.863-5.021 T$
		Al3Ca8	$G=-14000.608-4.700 T$
	C	Liquide	$L_0 = -87436+19.637T$ $L_1 = -38780+17.450T$ $L_2 = 7673+5.559T$
		Al4Ca	$G=-107999.804+709.241 T -89.644 T.Ln(T)$
		Al2Ca	$G=-49885.905+124.547 T -14.826 T.Ln(T)$
		AlCa	$G=-27621.365+41.538 T -5.328 T.Ln(T)$
		Al3Ca8	$G=126972.580-1284.303 T +165.850 T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -91442+22.649T-3.116 T.Ln(T)$ $L_1 = -40196+6.042T+1.870 T.Ln(T)$ $L_2 = (7546+12.900T-3.892 T.Ln(T))$
		Al4Ca	$G=-223431.233+1640.293 T -208.571 T.Ln(T)$
		Al2Ca	$G=-50051.849+120.303 T -15.012 T.Ln(T)$
		AlCa	$G=-71294.753+412.577 T -53.585 T.Ln(T)$
		Al3Ca8	$G=-469876.532+4149.011 T -536.325 T.Ln(T)$

Tableau III.5 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 3 du système Al-Ca

Ordre de developpement	Type d'optimisation	Phases	Coefficients ajustables
ORDRE 3	A	Liquide	$L_0 = -86487+19.373T$ $L_1 = -48350+18.563T$ $L_2 = 6703+6.922T$ $L_3 = 31783-13.980T$
		Al4Ca	$G=-21201.979-3.285 T$
		Al2Ca	$G=-30839.730-2.541 T$
		AlCa	$G=-22944.758-6.257 T$
		Al3Ca8	$G=-13999.781+0.986 T$
	B	Liquide	$L_0 = -90245+22.078T-3.423 T.Ln(T)$ $L_1 = -45993+13.195T+3.489 T.Ln(T)$ $L_2 = 3897+16.030T-4.423 T.Ln(T)$ $L_3 = 26859-25.624T-3.161 T.Ln(T)$
		Al4Ca	$G=-21201.979-3.285 T$
		Al2Ca	$G=-30839.730-2.541 T$
		AlCa	$G=-22873.863-5.021 T$
		Al3Ca8	$G=-14000.608-4.700 T$
	C	Liquide	$L_0 = -87564+19.536T$ $L_1 = -54606+25.541T$ $L_2 = 8704+7.088T$ $L_3 = 45179-30.654T$
		Al4Ca	$G=-7107.296-109.537 T +14.324 T.Ln(T)$
		Al2Ca	$G=-51375.220+133.119 T -15.907 T.Ln(T)$
		AlCa	$G=32866.608-480.155 T +61.499 T.Ln(T)$
		Al3Ca8	$G=427561.559-4022.674 T +519.484 T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -93507+23.659T-4.748 T.Ln(T)$ $L_1 = -49969+23.929T+3.472 T.Ln(T)$ $L_2 = 6317+19.128T-6.613 T.Ln(T)$ $L_3 = 32546-48.012T-4.420 T.Ln(T)$
		Al4Ca	$G=-460216.482+3558.315 T -452.557 T.Ln(T)$
		Al2Ca	$G=-66527.134+218.998 T -27.237 T.Ln(T)$
		AlCa	$G=-178078.158+1330.241 T -171.560 T.Ln(T)$
		Al3Ca8	$G=-1200085.640+10798.870 T -1395.394 T.Ln(T)$

Tableau III.6 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 4 du système Al-Ca

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 4	A	Liquide	$L_0 = -86714+19.534T$ $L_1 = -48851+19.360T$ $L_2 = 8738+2.176T$ $L_3 = 32729-13.666T$ $L_4 = -3934+11.220T$
		Al4Ca	$G=-20977.222+3.604 T$
		Al2Ca	$G=-30868.259+2.957 T$
		AlCa	$G=-22676.491+0.310 T$
		Al3Ca8	$G=-13999.802+0.873 T$
	B	Liquide	$L_0 = -90564+21.675T-5.226 T.Ln(T)$ $L_1 = -47291+21.588T+3.686 T.Ln(T)$ $L_2 = -44488+48.728T-7.430 T.Ln(T)$ $L_3 = 27803-42.188T-1.652 T.Ln(T)$ $L_4 = 89079-40.771T+1.010 T.Ln(T)$
		Al4Ca	$G=-21119.840-5.626 T$
		Al2Ca	$G=-30167.039-5.573 T$
		AlCa	$G=-23049.270-9.415 T$
		Al3Ca8	$G=-14001.589-10.812 T$
	C	Liquide	$L_0 = -87821+19.753T$ $L_1 = -54779+25.767T$ $L_2 = 13252+4.946T$ $L_3 = 45468-33.033T$ $L_4 = -8277+2.145T$
		Al4Ca	$G=-44375.549+192.796 T -24.080 T.Ln(T)$
		Al2Ca	$G=-54057.924+149.588 T -17.909 T.Ln(T)$
		AlCa	$G=30569.927-460.395 T +58.962 T.Ln(T)$
		Al3Ca8	$G=459443.060-4313.091 T +556.992 T.Ln(T))$
	D	Liquide	$L_0 = -92325+22.826T-5.989 T.Ln(T)$ $L_1 = -46991+25.450T+4.008 T.Ln(T)$ $L_2 = -41396+45.102T-6.774 T.Ln(T)$ $L_3 = 26369-51.516T-2.736 T.Ln(T)$ $L_4 = 86925-32.629T-2.070 T.Ln(T)$
		Al4Ca	$G=-287665.187+2156.990 T -274.740 T.Ln(T)$
		Al2Ca	$G=-49569.900+113.460 T -14.617 T.Ln(T)$
		AlCa	$G=-211291.082+1614.842 T -208.258 T.Ln(T)$
		Al3Ca8	$G=-1880811.423+16998.512 T -2196.248 T.Ln(T)$

D'après ces résultats on constate que :

- 1- Sans être rigoureusement constant le premier et le second terme du développement sont beaucoup moins perturbés par l'ordre de développement et par l'introduction du terme supplémentaire ($T.LnT$). Les deux termes représentent respectivement le terme de régularité et subrégulière de la fonction G^{ex} .
- 2- L'introduction du terme supplémentaire ($T.LnT$) dans les expressions de l'enthalpie libre de formation des composés définis perturbe considérablement les coefficients B_i et C_i pour tout les ordres de développement.
- 3- Fluctuation notable du terme C_i lorsque en augmente l'ordre de développement.
- 4- Lorsque en introduit simultanément le terme supplémentaire ($T.LnT$) dans l'expression d'enthalpie libre d'excès de liquide et l'enthalpie libre de formation des composés, on constate une fluctuation importantes des coefficients notamment pour les B_i et C_i .
- 5- Les valeurs déterminées dans l'ordre 4 pour les différents type d'optimisations font apparaître encore une grande variabilité des coefficients ajustables A_i et B_i . De plus les valeurs numériques de ceux-ci n'ont plus de ressemblance avec celles déterminées précédemment (ordre $n=0$, $n=1$, $n=2$ et $n=3$).

III. 2.3. 2: Diagrammes restitués

Les diagrammes de phases restitués pour le différent ordre de développement et pour les différents types d'optimisation sont représentés dans les figures III.3-7.

Les constatations enregistrées dans la restitution des diagrammes calculés sont regroupées dans le tableau III.7, avec les conventions suivantes :

Eutectique E1 ↔ (Al+Al ₄ Ca/Li)	Eutectique E2 ↔ (AlCa+Al ₃ Ca ₈ /Liq)
Eutectique E3 ↔ (AlCa+Ca / Liq)	Péritectique P1 ↔ (Liq+Al ₂ Ca / Al ₄ Ca)
Péritectique P2 ↔ (Liq+Al ₂ Ca / AlCa)	Fusion Congruente F1 ↔ (Al ₂ Ca / Liq)
Fusion Congruente F2 ↔ (Al ₃ Ca ₈ / Liq)	

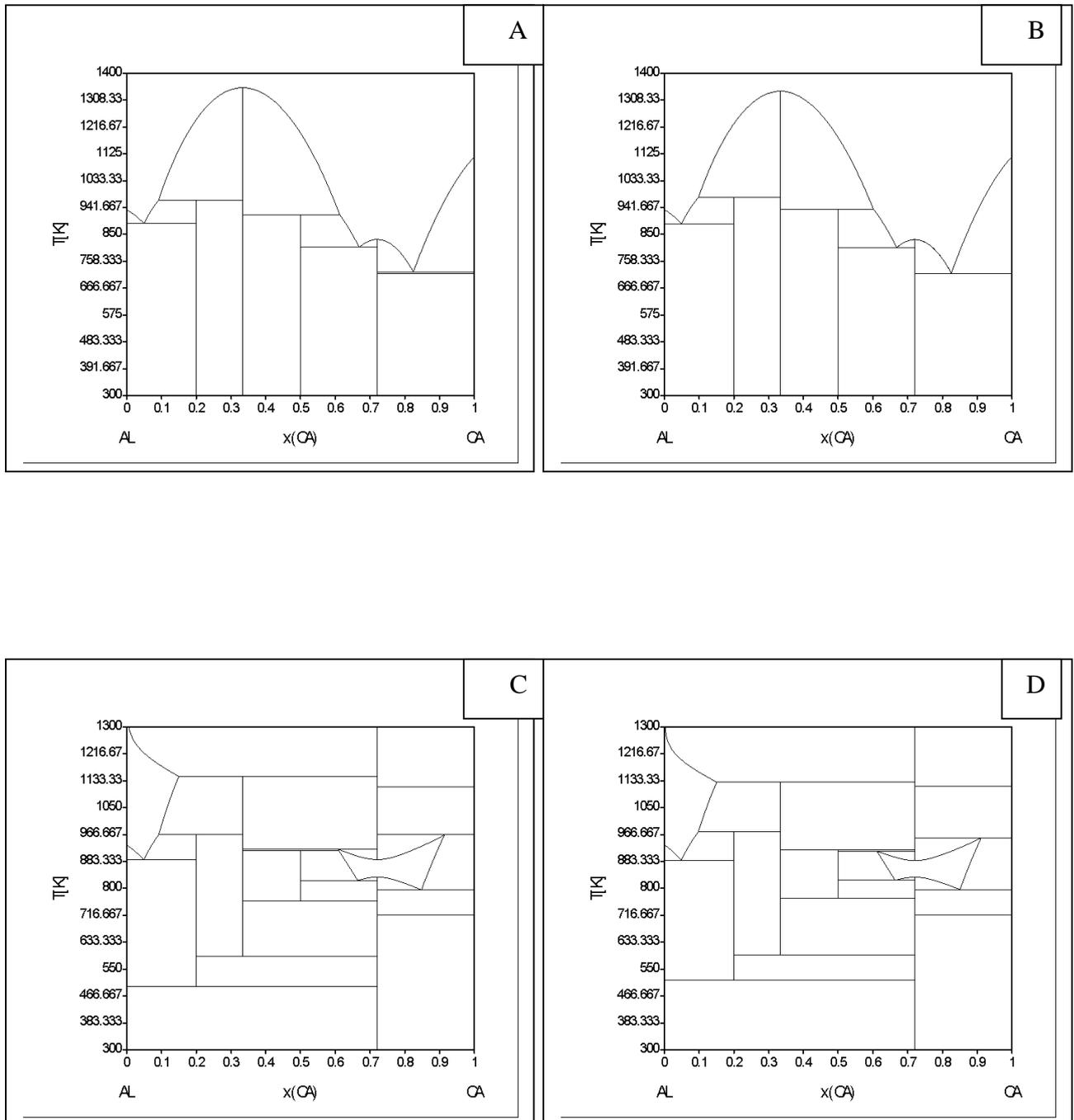


Figure III-3: Diagramme de phases (Al-Ca) restitué à l'ordre de développement $n = 0$ pour les quatre types d'optimisations

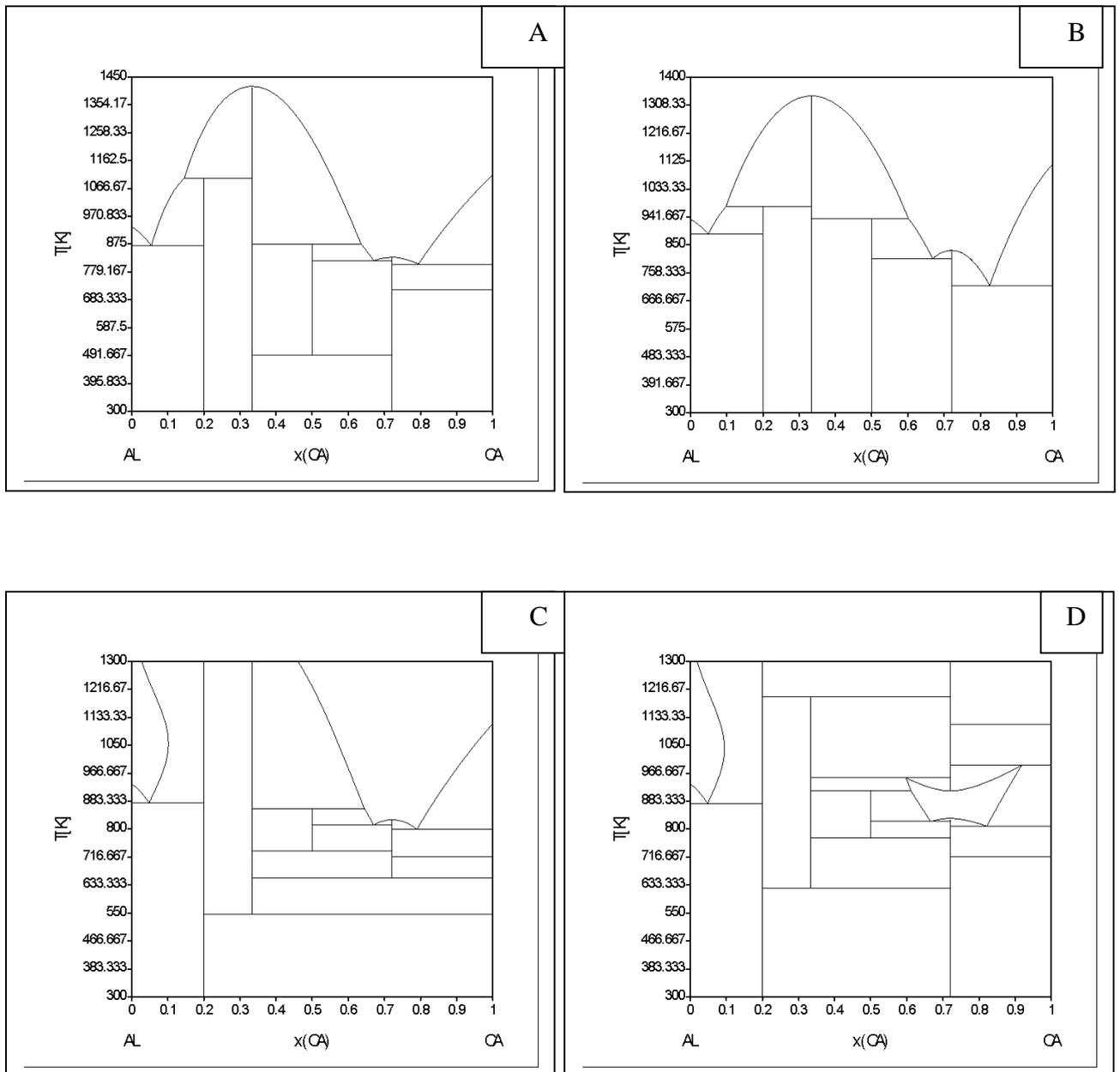


Figure III-4: Diagramme de phases (Al-Ca) restitué à l'ordre de développement $n = 1$ pour les quatre types d'optimisations

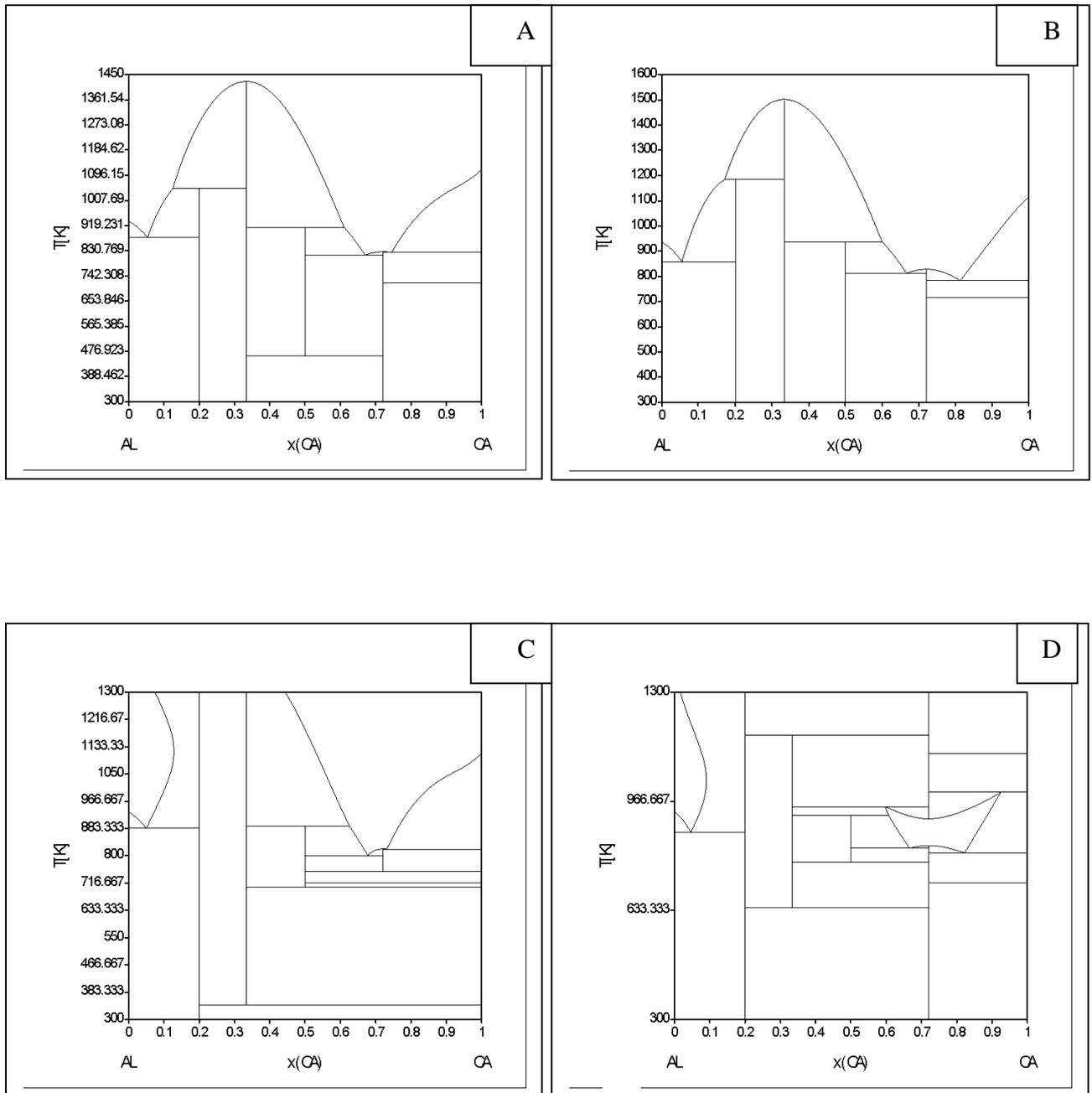


Figure III-5: Diagramme de phases (Al-Ca) restitué à l'ordre de développement $n = 2$ pour les quatre types d'optimisations

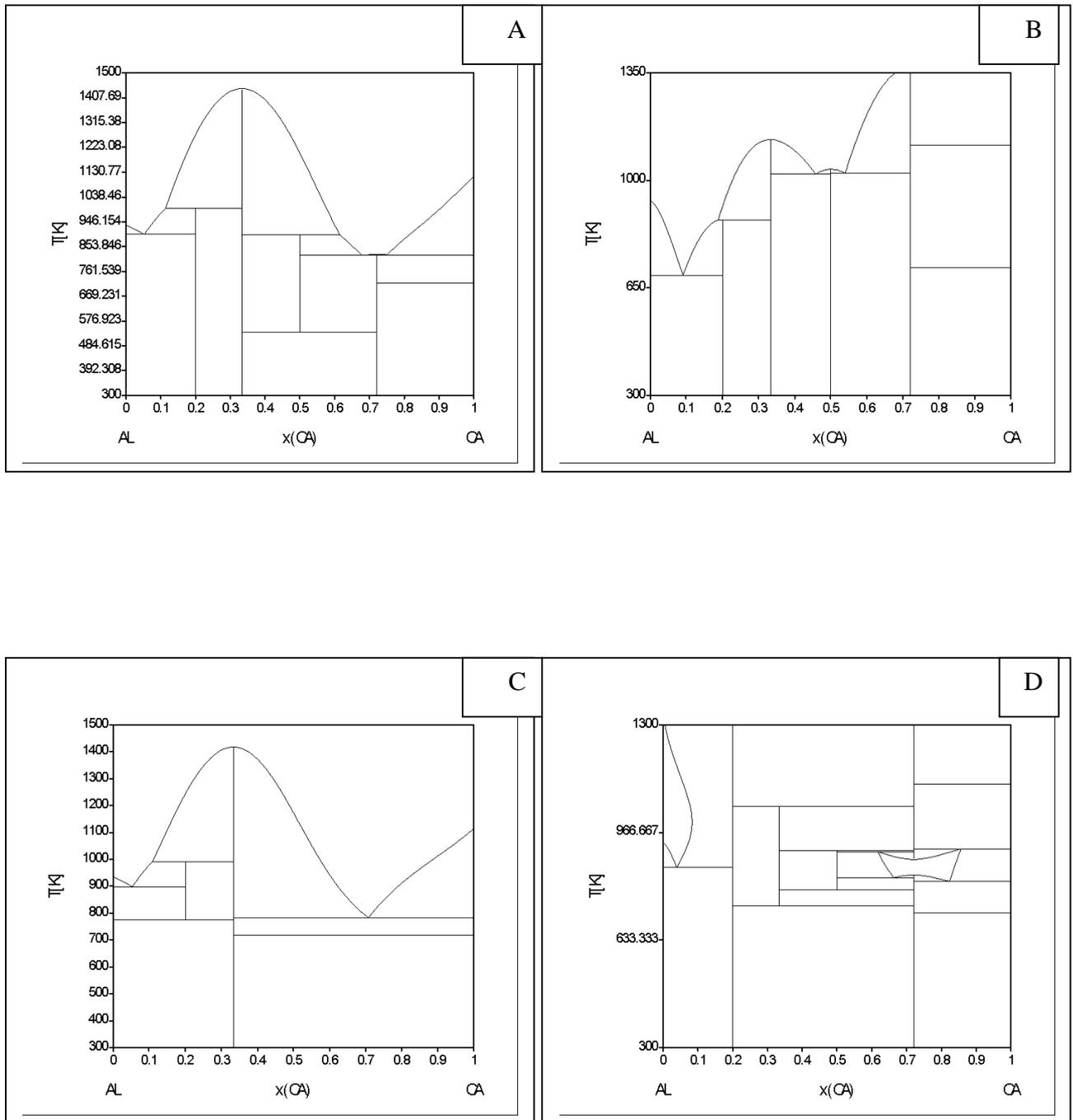


Figure III-6: Diagramme de phases (Al-Ca) restitué à l'ordre de développement $n = 3$ pour les quatre types d'optimisations

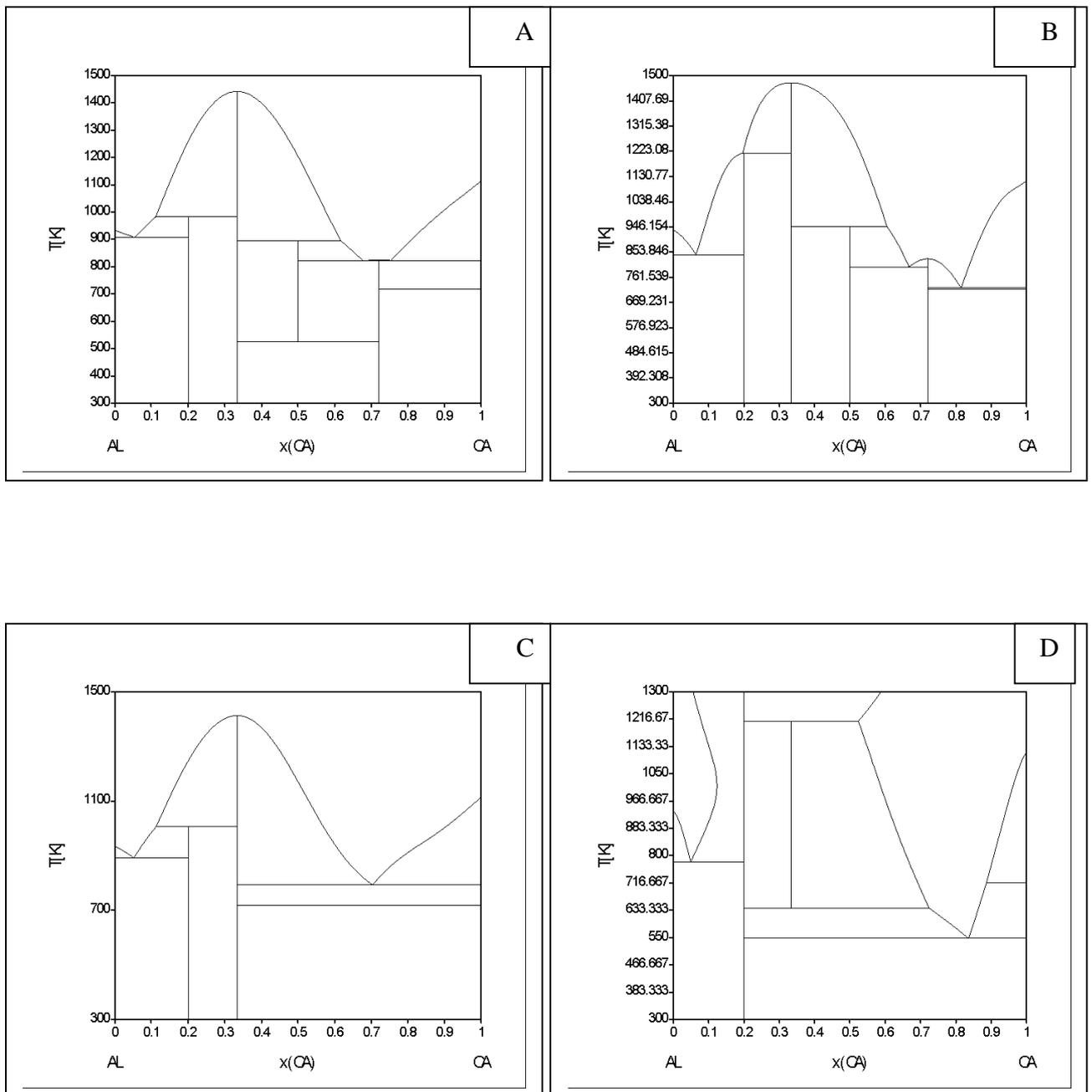


Figure III-7: Diagramme de phases (Al-Ca) restitué à l'ordre de développement $n = 4$ pour les quatre types d'optimisations

Tableau III.7 : Constatations relative au diagramme de phases calculé pour différent type d'optimisation du système (Al-Ca).

Ordre	Optimisation	Constatations
0	A	* déplacement du dernier palier eutectique <i>E3</i> vers le bas * restitution globalement satisfaisante
	B	*déplacement du dernier palier eutectique <i>E3</i> vers le bas * restitution globalement satisfaisante
	C	*déformation du diagramme restitué mais il faut signaler : *Conservation des deux premiers paliers eutectiques E1 et peritectique P1. *La phase 7 se trouve dans sa position *Disparition des phases 4 ,5 et 6 vers les basses températures
	D	Même constatation que l'optimisation précédente
1	A	* L'allure générale du diagramme restitué est en concordance avec le diagramme expérimental *disparition de la phase 6 vers la température à 490 K *apparition de la phase β Ca dans la région riche en Ca *disparition de la phase 6 vers la température 490 K * déplacement du premier palier peritectique vers le haut
	B	* L'allure générale du diagramme restitué est en concordance avec le diagramme expérimental * déplacement de la fusion congruente vers les hautes températures
	C	* Déformation du diagramme restitué mais - La phase 4 est dans sa position - le premier et le dernier palier eutectique E1 et E2 sont conservés
	D	Déformation du diagramme restitué -les phases 4 et 7 se logent dans leurs positions respectives
2	A	* la fusion congruente 1 est déplacée vers les hautes températures * déplacement du palier peritectique P2 * déformation légère du liquidus du coin riche en Ca
	B	* déplacement du dernier palier eutectique vers le bas restitution globalement satisfaisante * la fusion congruente F1 est déplacée vers les hautes températures
	C	* déformation du diagramme restitué surtout dans les hautes températures Seules les phases 4 et 5 sont placées dans leurs positions respectives
	D	Même constatation que l'optimisation précédente
3	A	*disparition de phase 6 pour les basses températures. *Disparition de la fusion congruente F1
	B	* évolution du liquidus vers le bas pour le coin riche en Al. * la déformation est notable dans le coin riche en Ca
	C	Même constatation que l'optimisation B
	D	* déformation notable avec conservation des phases 4 et 7 seulement
4	A	* disparition de la phase 6 * alignement des deux paliers eutectiques E2 et E3 * la restitution du diagramme calculé est globalement satisfaisante
	B	*translation du palier P1 et la fusion congruente vers les hautes températures. * la phase β Ca est très étroite (raccourci)
	C	*déformation du diagramme restitué dans la région riche en Ca. * disparition des phases 6,7 et les paliers P2, P1et * le palier e2 est étendu
	D	Même constatation que l'optimisation précédente

La bonne optimisation du système (Al-Ca) est obtenue pour un développement de l'enthalpie libre d'excès du liquide à l'ordre zéro et un en négligeant l'effet de la température ou en l'introduisant dans l'enthalpie libre d'excès (Fig III 3 et 4, optimisation A et B). La meilleure optimisation est obtenue pour l'ordre un en négligeant l'effet de la température. Les coordonnées des paliers d'invariance de cette optimisation sont comparées avec les résultats expérimentaux dans le tableau III-8.

Les transformations les plus affectées par l'introduction du terme traduisant l'effet de la température sont le palier péritectique P1 et la fusion congruente F1, Probablement parce que les deux transformations s'effectuent à haute température.

Plus la valeur du coefficient ajustable est négative et importante plus le composé est stable et apparaît ainsi sur le diagramme même à basse température.

Tableau III 8 : Les équilibres invariants dans le système Al-Ca

<i>Reaction</i>	<i>T (K)</i>	<i>X_{Ni}</i>	<i>Type</i>	<i>Ref.</i>
<i>Al+Al₄Ca</i> \longrightarrow <i>Liq</i>	889	5.20	Eutectique	[24]
	886	5.10	//	[25]
	885.90	5.45	//	calculé
<i>AlCa+Al₃Ca₈</i> \longrightarrow <i>Liq</i>	830.5	66.40	Eutectique	[25]
	825.24	65.97	//	calculé
<i>AlCa+Ca</i> \longrightarrow <i>Liq</i>	827.5	79.5	Eutectique	[24]
	822.50	80.53	//	[25]
	827.85	79.69	//	calculé
<i>Liq+Al₂Ca</i> \longrightarrow <i>Al₄Ca</i>	973.00	9.80	Péritectique	[25]
	974.02	9.06	//	calculé
<i>Liq+Al₂Ca</i> \longrightarrow <i>AlCa</i>	905.50		Péritectique	[6]
	907.46		//	calculé
<i>Al₂Ca</i> \longrightarrow <i>Liq</i>	1352.00	33.30	Congruent	[24]
	1359.60	33.30	//	[25]
	1354.00	33.33	//	calculé
<i>Al₃Ca₈</i> \longrightarrow <i>Liq</i>	853.40	72.72	Congruent	[25]
	852.00	72.72	//	calculé

III. 2. 3. 3 Grandeurs thermodynamiques

A partir des coefficients ajustables calculés on a tracé quelques courbes d'enthalpies, d'entropies et d'enthalpies libres en fonction de la température à une concentration fixe, en fonction de la concentration à une température fixe ensuite des courbes à trois dimensions en fonction de la température et de la concentration (Fig. III 8 - 15).

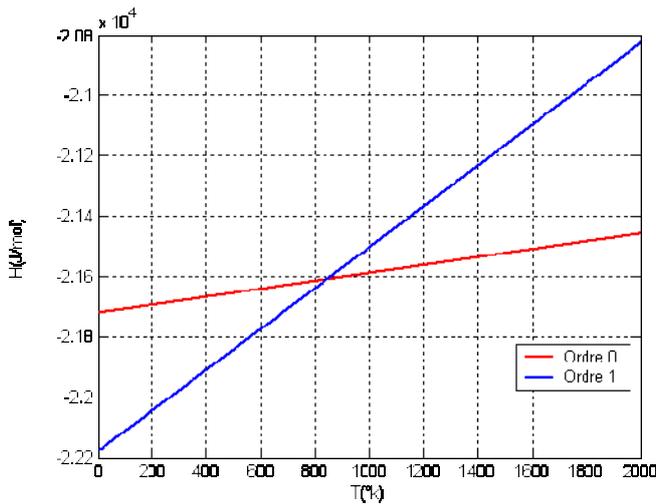


Figure III-8 : Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

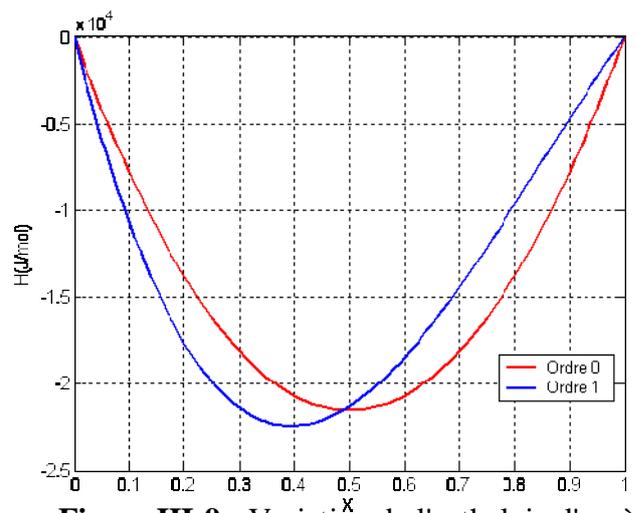
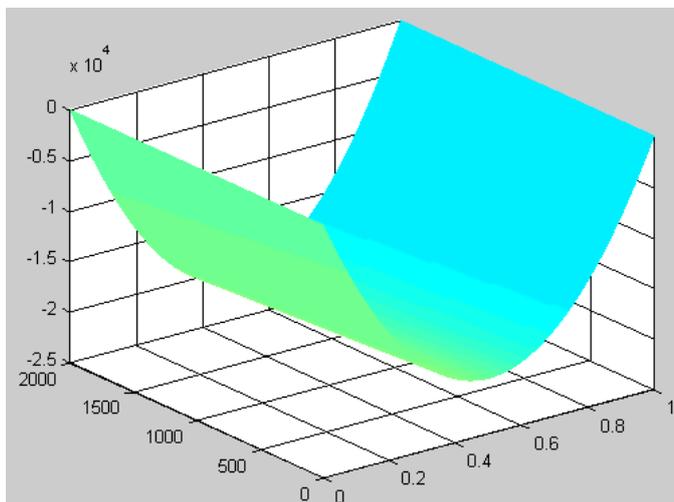
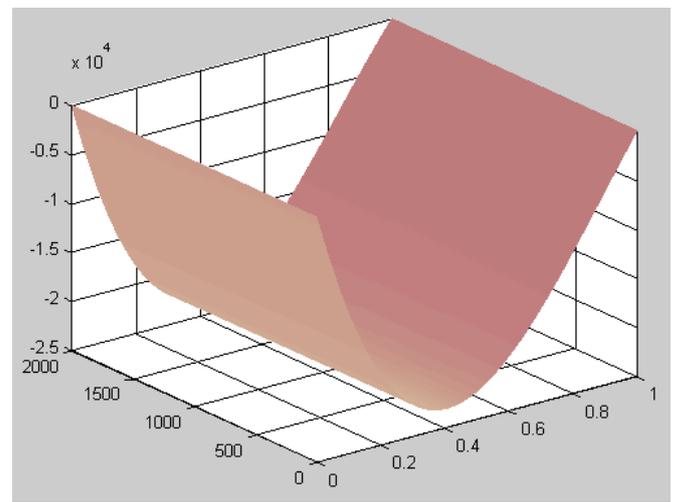


Figure III-9 : Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de x pour $T=1000^{\circ}K$



(a)



(b)

Figure III- 10: Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0 (b) ordre 1

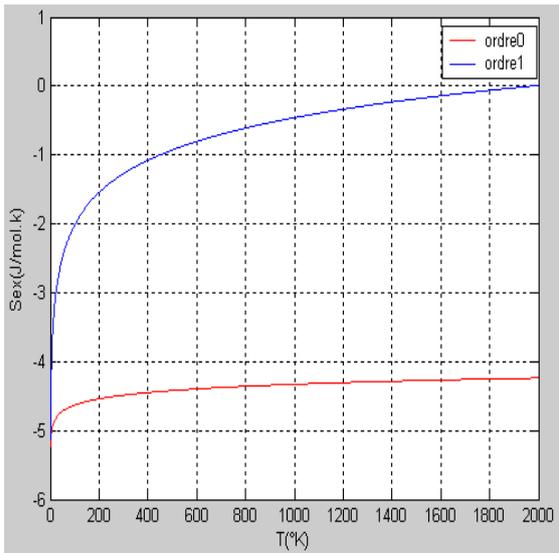


Figure III-11: Variation de l'entropie d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

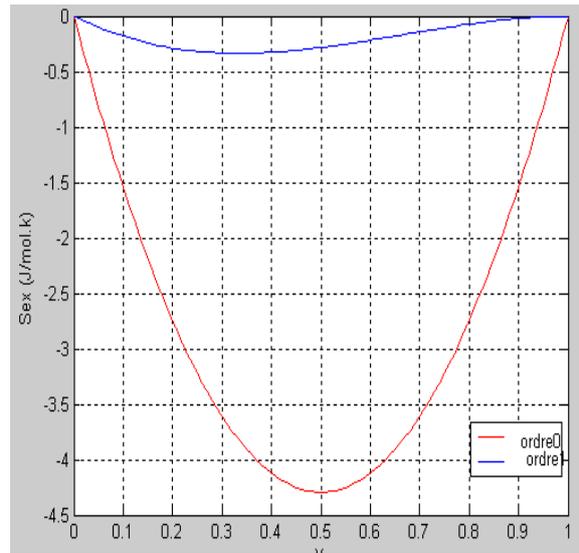
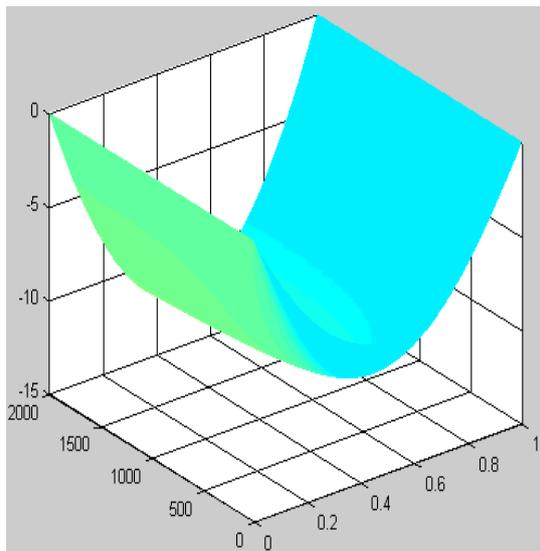
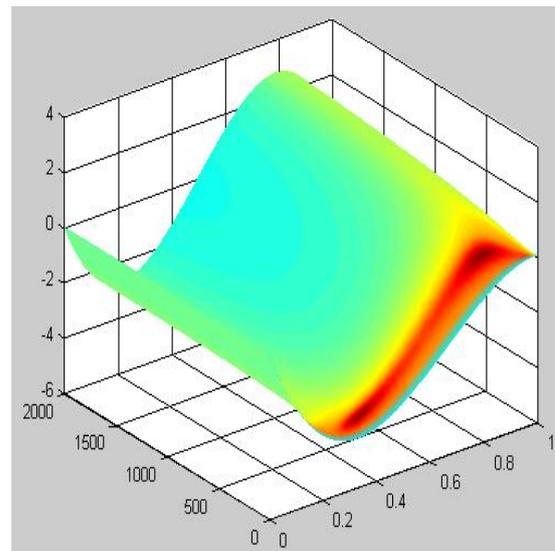


Figure III-12: Variation de l'entropie d'excès en fonction de x pour $T=1000^{\circ}\text{K}$



(a)



(b)

Figure III- 13: Variation de l'entropie d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0 (b) ordre 1

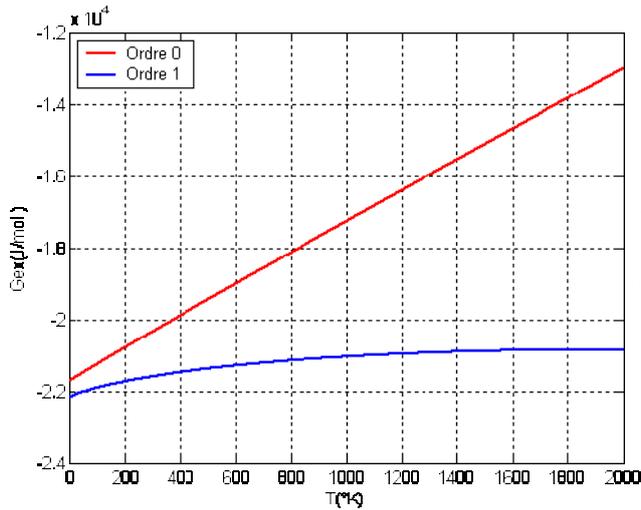


Figure III-14: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

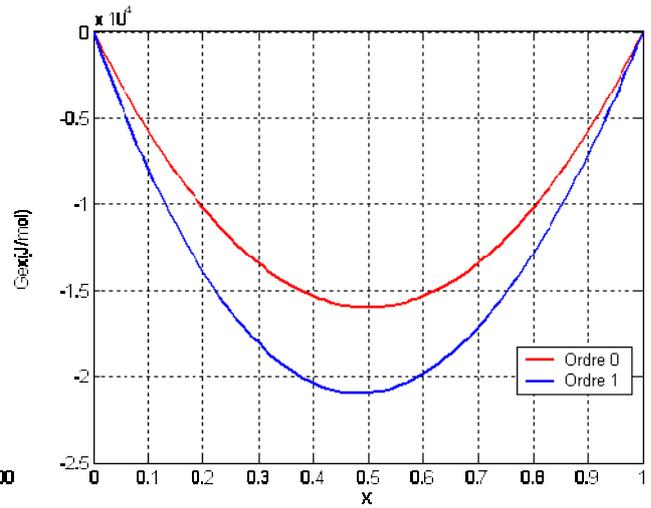
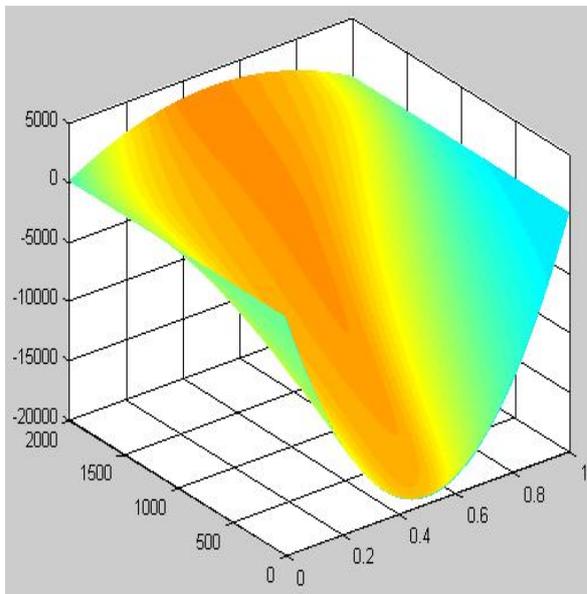
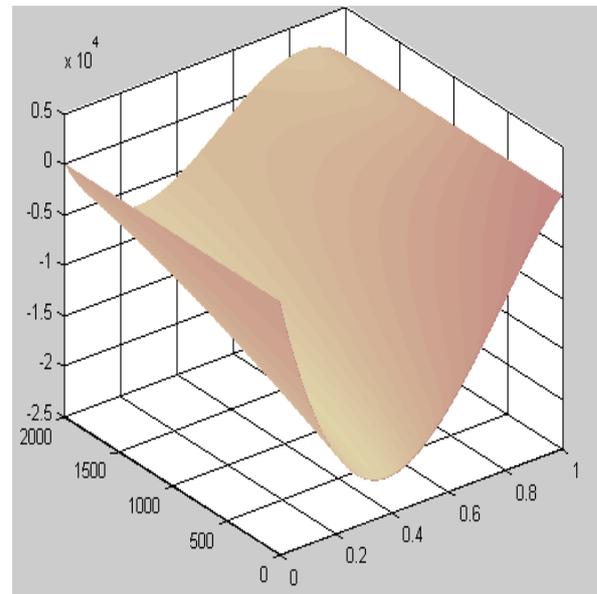


Figure III-15: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de x pour $T=1000^{\circ}\text{K}$



(a)



(b)

Figure III- 16: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0 (b) ordre 1

Selon les courbes d'enthalpies, d'entropie et d'enthalpies libres d'excès de la phase liquide on remarque la variation de cette grandeur est minimale à l'ordre 0 et importante à l'ordre 1 ceci sur l'étendue du diagramme (Fig. III-8, 11 et 14). Avec une conservation de l'allure des deux courbes (Fig. III-9, 10, 12, 13 et 14). L'écart entre les deux courbes devient important à haute température.

L'introduction du terme $T\Delta S_f$ dans les enthalpies libres de formation des composés définis perturbe tous les grandeurs thermodynamiques soit de la phase liquide ou bien les composés définis, et déforme complètement les diagrammes de phases optimisés. Cela est dû au manque de données expérimentales concernant la variation de l'enthalpie et l'entropie de formation en fonction de la température.

III.3. Etude du système (Ca –In)

III.3.1 présentation du digramme (Ca-In)

Le diagramme de phases du système (Ca-In) a été tiré de l'ouvrage de MASSALSKI [23] (Fig III-17). Ce diagramme comporte trois composés intermétalliques :

Le composé Ca_3In 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 CaIn_2 , sa température de fusion est 895°C . Le composé CaIn_2 forme aussi un eutectique avec l'Indium.

Les informations expérimentales utilisées dans les calculs sont les 39 points d'équilibre isothermes (x, T) extraits du diagramme d'équilibre de phases expérimental (Tableau IV.6).

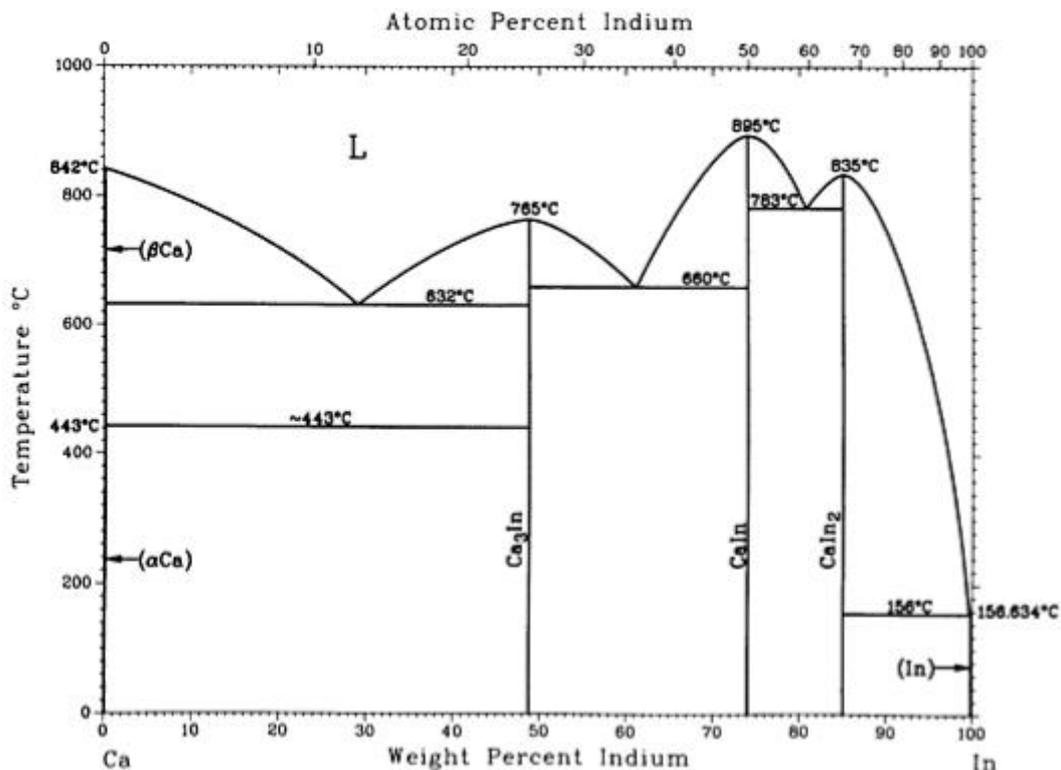


Figure III-17: diagramme de phase expérimental du système Ca-In [23]

Tableau III.9 : Données relatives au diagramme expérimental du système (Ca-In)

T(° K)	N ₁	X _{1 ca}	N ₂	X _{2 ca}	w
429	6	0.666	1	0.994	1
429	1	0.994	3	1.000	1
473	6	0.666	1	0.985	10
573	6	0.666	1	0.960	1
673	6	0.666	1	0.930	10
773	6	0.666	1	0.890	10
873	6	0.666	1	0.845	10
905	2	0.000	1	0.125	10
905	1	0.125	4	0.250	10
905	6	0.666	1	0.830	10
933	2	0.000	1	0.110	10
933	1	0.140	4	0.250	10
933	4	0.250	1	0.352	10
933	1	0.352	5	0.500	10
933	6	0.666	1	0.815	10
973	2	0.000	1	0.090	10
973	1	0.170	4	0.250	10
973	4	0.250	1	0.322	10
973	1	0.370	5	0.500	10
973	6	0.666	1	0.790	10
1013	2	0.000	1	0.070	1
1013	1	0.210	4	0.250	1
1013	4	0.250	1	0.285	1
1013	1	0.390	5	0.500	1
1013	6	0.666	1	0.765	1
1033	2	0.000	1	0.050	1
1033	1	0.233	4	0.250	1
1033	4	0.250	1	0.260	1
1033	1	0.395	5	0.500	1
1038	1	0.250	4	0.250	1
1088	1	0.250	4	0.250	1
1056	2	0.000	1	0.040	1
1056	1	0.410	5	0.500	1
1056	5	0.500	1	0.600	1
1056	1	0.600	6	0.666	30
1056	6	0.666	1	0.735	1
1073	2	0.000	1	0.025	1
1073	1	0.415	5	0.500	1
1073	5	0.500	1	0.590	1

N1 et N2 : les phases en équilibre où : 1, 2, 3, 4, 5,6, représentent les phases liquide, Ca, In, Ca₃In, CaIn et CaIn₂ respectivement.

II. 3.2. Résultats et discussions

Comme dans le cas du système (Al-Ca), on a optimisé le système (Ca-In) pour cinq ordres de développement 0, 1, 2, 3 et 4 et pour les quatre cas A, B, C et D. Les grandeurs thermodynamiques calculés sont données dans les tableaux III. 10 à 14. Les diagrammes restitués pour chaque cas sont présentées sur les figures III.18 à 22.

La bonne optimisation de ce système a été obtenue pour un développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide à l'ordre un et deux en négligeant l'effet de la température (Fig III.19 A et III.20 A).

On remarque qu'il est impossible de restituer les diagrammes pour l'ordre de développement élevé, Cela est du à l'insuffisance des informations expérimentales et surtout le manque de données thermodynamiques d'une part et l'augmentation des coefficients ajustables à déterminer d'autre part.

Tableau III.10 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 0 du système Ca-In

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 0	A	Liquide	$L_0 = 20119-17.782T$
		Ca ₃ In	$G=9634.323-14.585 T$
		CaIn	$G=10319.302-17.581 T$
		CaIn ₂	$G=6995.819-14.690 T$
	B	Liquide	$L_0 = -13512-597.564T+86.973 T.Ln(T)$
		Ca ₃ In	$G=-15194.646+7.834 T$
		CaIn	$G=-22863.980+12.261 T$
		CaIn ₂	$G=-24005.599+13.301 T$
	C	Liquide	$L_0 = -131902+118.918T$
		Ca ₃ In	$G=-91308.048+574.640 T -71.105 T.Ln(T)$
		CaIn	$G=-57240.256+224.188 T -25.807 T.Ln(T)$
		CaIn ₂	$G=-68717.712+315.292 T -37.333 T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -355378+1666.018T-191.923T.Ln(T))$
		Ca ₃ In	$G=-144112.295+948.248 T - 117.605 T.Ln(T)$
		CaIn	$G=-121591.984672.847 T -81.523T.Ln(T)$
		CaIn ₂	$G=-148678.873+900.823 T -110.586 T.Ln(T)$

Tableau III.11 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 1 du système Ca-In

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficient ajustable
ORDRE 1	A	Liquide	$L_0 = -70758+65.002T$ $L_1=-37492+34.699T$
		Ca3In	$G=-14196.611+7.418 T$
		CaIn	$G=-14630.836+5.158 T$
		CaIn2	$G=-11266.132+1.903 T$
	B	Liquide	$L_0 = 55374-2237.243T+313.782 T.Ln(T)$ $L_1 = 159229-1647.267T+216.316 T.Ln(T)$
		Ca3In	$G=-50240.960+42.745 T$
		CaIn	$G=-65274.536+53.684 T$
		CaIn2	$G=-56763.801+44.595 T$
	C	Liquide	$L_0 = -106082+99.702T$ $L_1 = -50168+49.045T$
		Ca3In	$G=-105880.312+692.807 T -85.934 T.Ln(T)$
		CaIn	$G=-50758.419+223.587 T -26.408 T.Ln(T)$
		CaIn2	$G=-19383.164+11.359 T -0.239 T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = 810633-9100.768T+1196.277 T.Ln(T)$ $L_1 = 579771-4865.495T+622.025 T.Ln(T)$
		Ca3In	$G=113224.755-1407.574 T +186.023 T.Ln(T)$
		CaIn	$G=136866.779-1779.323 T +235.621 T.Ln(T)$
		CaIn2	$G=29502.882-874.731 T +120.122 T.Ln(T)$

Tableau III.12 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 2 du système Ca-In

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficient ajustable
ORDRE 2	A	Liquide	$L_0 = -120653+95.730T$ $L_1 = -33438+25.189T$ $L_2 = 14014-4.357T$
		Ca3In	$G=-24401.464+13.883 T$
		CaIn	$G=-30905.234+16.199 T$
		CaIn2	$G=-22881.704+9.796 T$
	B	Liquide	$L_0 = -7729-1144.329T+162.410 T.Ln(T)$ $L_1 = 417954-3996.718T+517.103 T.Ln(T)$ $L_2 = 328256-2717.863T+348.054 T.Ln(T)$
		Ca3In	$G=-39824.891+28.741 T$
		CaIn	$G=-45362.227+29.281 T$
		CaIn2	$G=-29867.122+15.590 T$
	C	Liquide	$L_0 = -193810+159.155$ $L_1 = -32596+28.257T$ $L_2 = -14103+27.039T$
		Ca3In	$G=-127643.615+736.495 T -89.846 T.Ln(T)$
		CaIn	$G=-91280.838+349.059 T -39.811 T.Ln(T)$
		CaIn2	$G=-82241.352+339.963 T -39.567 T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = 1185300-11192.843T+1444.500 T.Ln(T)$ $L_1 = 1589759-13927.639T+1785.622 T.Ln(T)$ $L_2 = 856094-6957.670T+885.330 T.Ln(T)$
		Ca3In	$G=322401.661-3018.390 T +388.746 T.Ln(T)$
		CaIn	$G=239152.053-2379.702 T +307.585 T.Ln(T)$
		CaIn2	$G=170867.934-1662.621 T +213.870 T.Ln(T)$

Tableau III.13 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 3 du système Ca-In

Ordre de developpement	Type d'optimisation	Phase	Coefficient ajustable
ORDRE 3	A	Liquide	$L_0 = -739-32.892$ $L_1 = 28766-39.356T$ $L_2 = -44707+64.164T$ $L_3 = -59185+56.708T$
		Ca ₃ In	$G=886.659-12.864 T$
		CaIn	$G=-275.053-16.732 T$
		CaIn ₂	$G=-1321.490-13.304 T$
	B	Liquide	$L_0 = 7256-1645.790T+233.107 T.Ln(T)$ $L_1 = 511041-4870.105T+629.863 T.Ln(T)$ $L_2 = 122037-767.629T+95.332 T.Ln(T)$ $L_3 = -215803+1787.612T-227.357 T.Ln(T)$
		Ca ₃ In	$G=-50044.298+39.126 T$
		CaIn	$G=-60549.350+44.967 T$
		CaIn ₂	$G=-39431.106+25.675 T$
	C	Liquide	$L_0 = -247963+213.502T$ $L_1 = -58671+51.459T$ $L_2 = 7350+3.215T$ $L_3 = 21540-17.984T$
		Ca ₃ In	$G=-152142.322+847.314 T -102.383 T.Ln(T)$
		CaIn	$G=-129485.697+545.960 T -62.778 T.Ln(T)$
		CaIn ₂	$G=-93660.845+365.605 T -41.593 T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = 1807350-16245.724T+2086.305 T.Ln(T)$ $L_1 = 1939345-16825.301T+2154.009 T.Ln(T)$ $L_2 = 425143-3198.834T+403.522 T.Ln(T)$ $L_3 = -433104+3401.899T-429.571 T.Ln(T)$
		Ca ₃ In	$G=446364.881-4021.382 T +516.024 T.Ln(T)$
		CaIn	$G=387743.635-3592.486 T +461.740 T.Ln(T)$
		CaIn ₂	$G=291117.204-2614.601 T +334.405 T.Ln(T)$

Tableau III.14 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 4 du système Ca-In

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficient ajustable
ORDRE 4	A	Liquide	$L_0 = -31740+48.012T$ $L_1 = 10982-12.258T$ $L_2 = 34370-19.953T$ $L_3 = -108093+117.277T$ $L_4 = -87361+66.253T$
		Ca ₃ In	$G=1512.507-3.222T$
		CaIn	$G=-2591.022-1.144T$
		CaIn ₂	$G=1271.875-5.182T$
	B	Liquide	$L_0 = -88991-696.141T+112.166T.Ln(T)$ $L_1 = -19767+171.884T-21.885T.Ln(T)$ $L_2 = -76182+1111.837T-147.703T.Ln(T)$ $L_3 = 1100586-9957.586T+1282.231T.Ln(T)$ $L_4 = 1010081-8654.710T+1105.669 T.Ln(T)$
		Ca ₃ In	$G=-33706.773+27.141T$
		CaIn	$G=-50023.280+39.263T$
		CaIn ₂	$G=-40862.623+30.558T$
	C	Liquide	$L_0 = -138667+130.370T$ $L_1 = 127749-120.575T$ $L_2 = 67973-61.207T$ $L_3 = -133240+136.101T$ $L_4 = -133000+124.862T$
		Ca ₃ In	$G=-12973.002+43.021T -5.211T.Ln(T)$
		CaIn	$G=-31219.991+20.920T +0.031T.Ln(T)$
		CaIn ₂	$G=-115422.240+624.032T -75.168T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -446230+3384.273T-423.604 T.Ln(T)$ $L_1 = 635888-5528.104T+708.101T.Ln(T)$ $L_2 = 1491803- 1290.368T+1419.649T.Ln(T)$ $L_3 = 281254-2808.623T+367.026T.Ln(T)$ $L_4 = -219245+327.662T-17.325T.Ln(T)$
		Ca ₃ In	$G=50951.888-433.559T +54.990T.Ln(T)$
		CaIn	$G=-120927.871+942.062T -119.576T.Ln(T)$
		CaIn ₂	$G=-51664.306+474.419T -61.948T.Ln(T)$

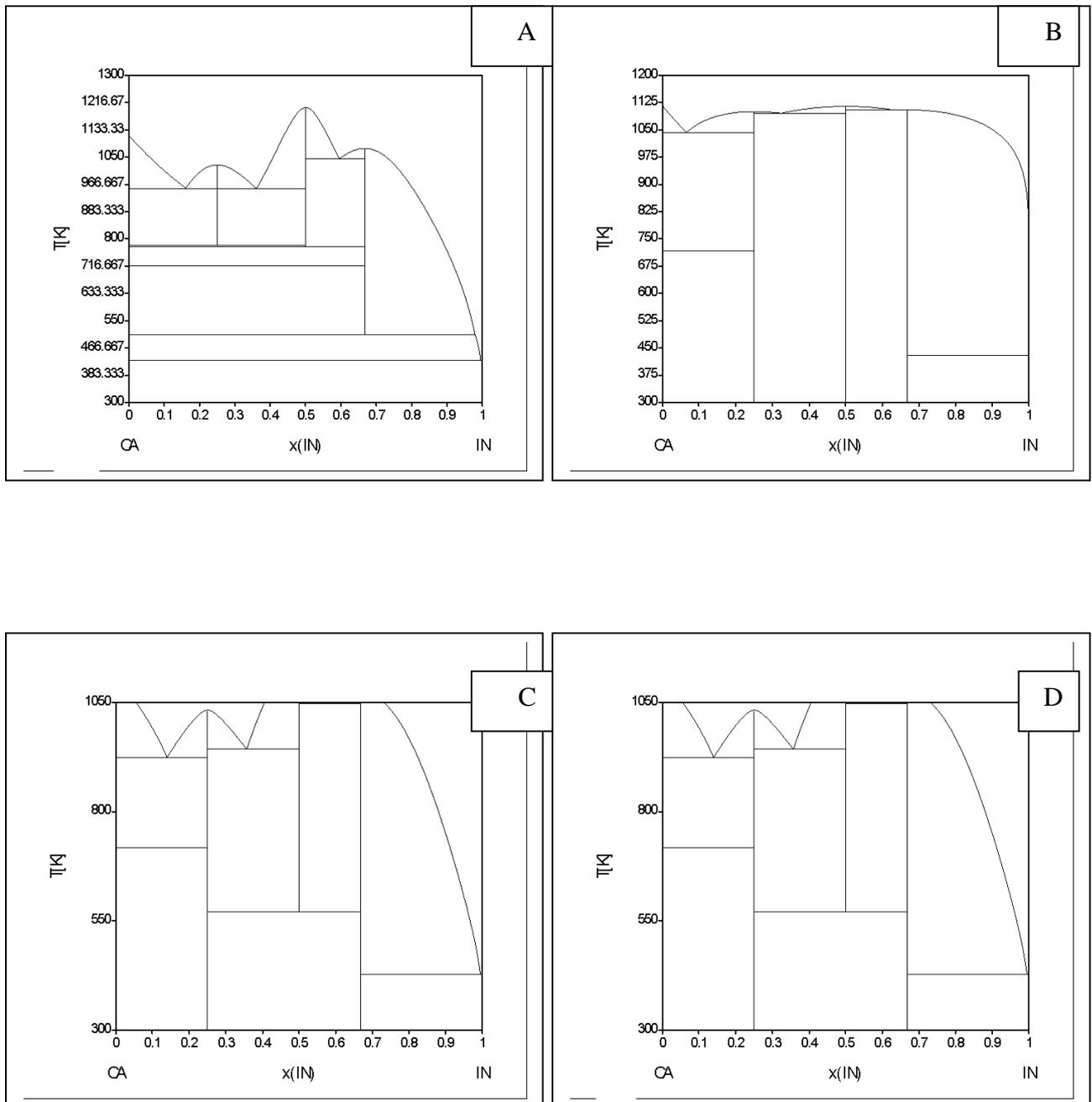


Figure III-18: Diagramme de phases (Ca-In) restitué à l'ordre de développement $n = 0$ pour les quatre types d'optimisations

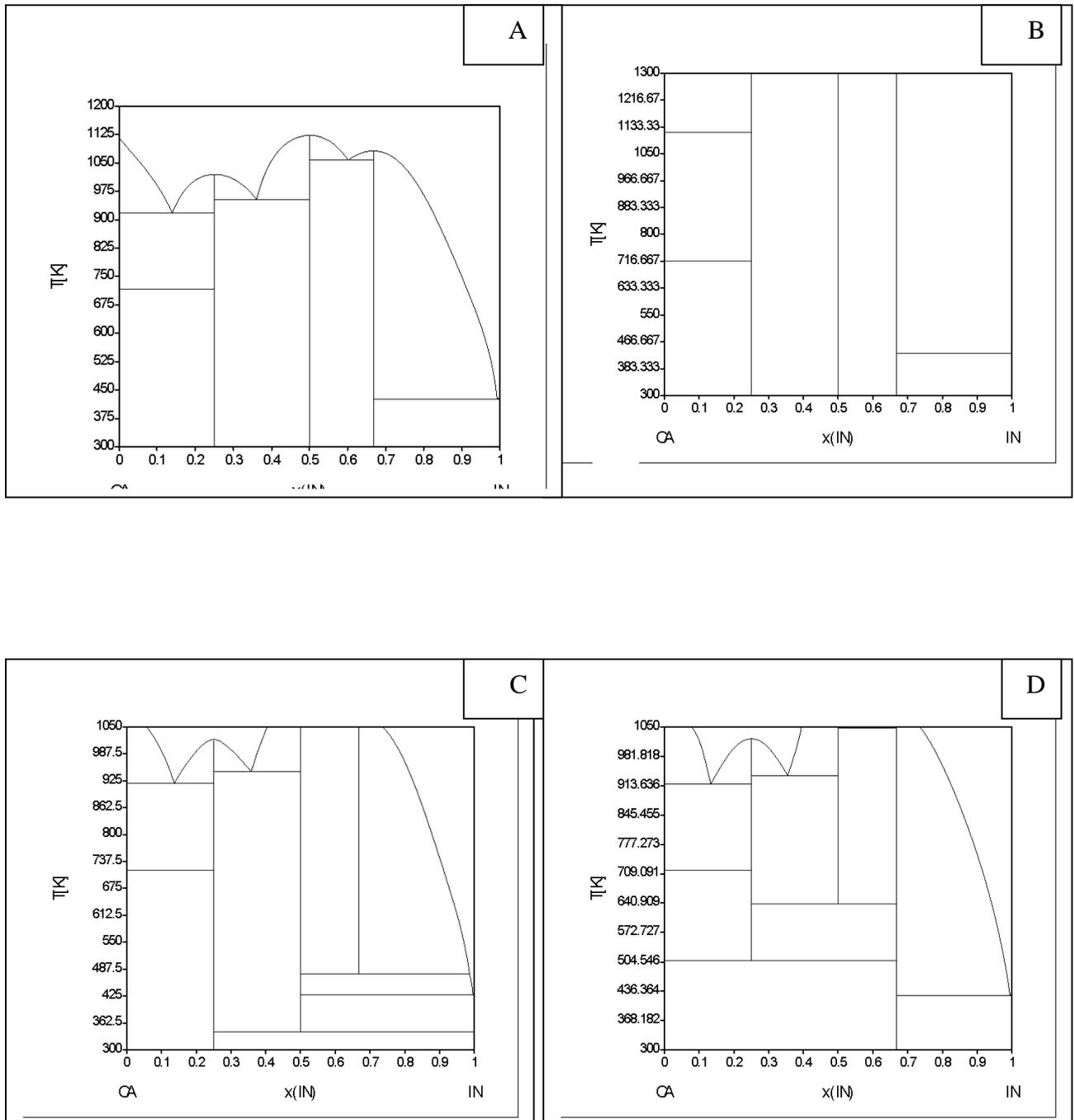


Figure III-19: Diagramme de phases (Ca-In) restitué à l'ordre de développement $n = 1$ pour les quatre types d'optimisations

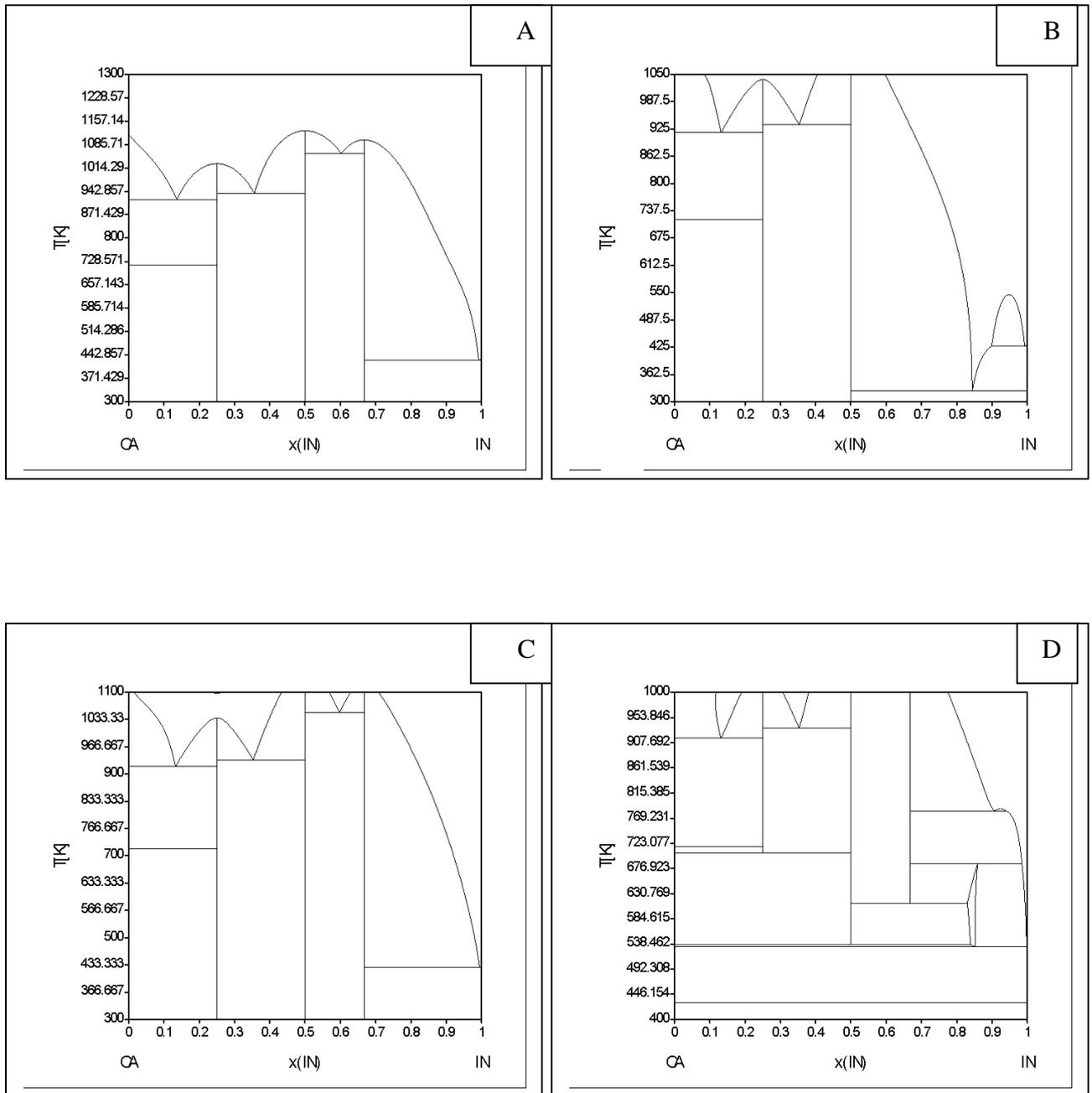


Figure III-20: Diagramme de phases (Ca-In) restitué à l'ordre de développement $n = 2$ pour les quatre types d'optimisations

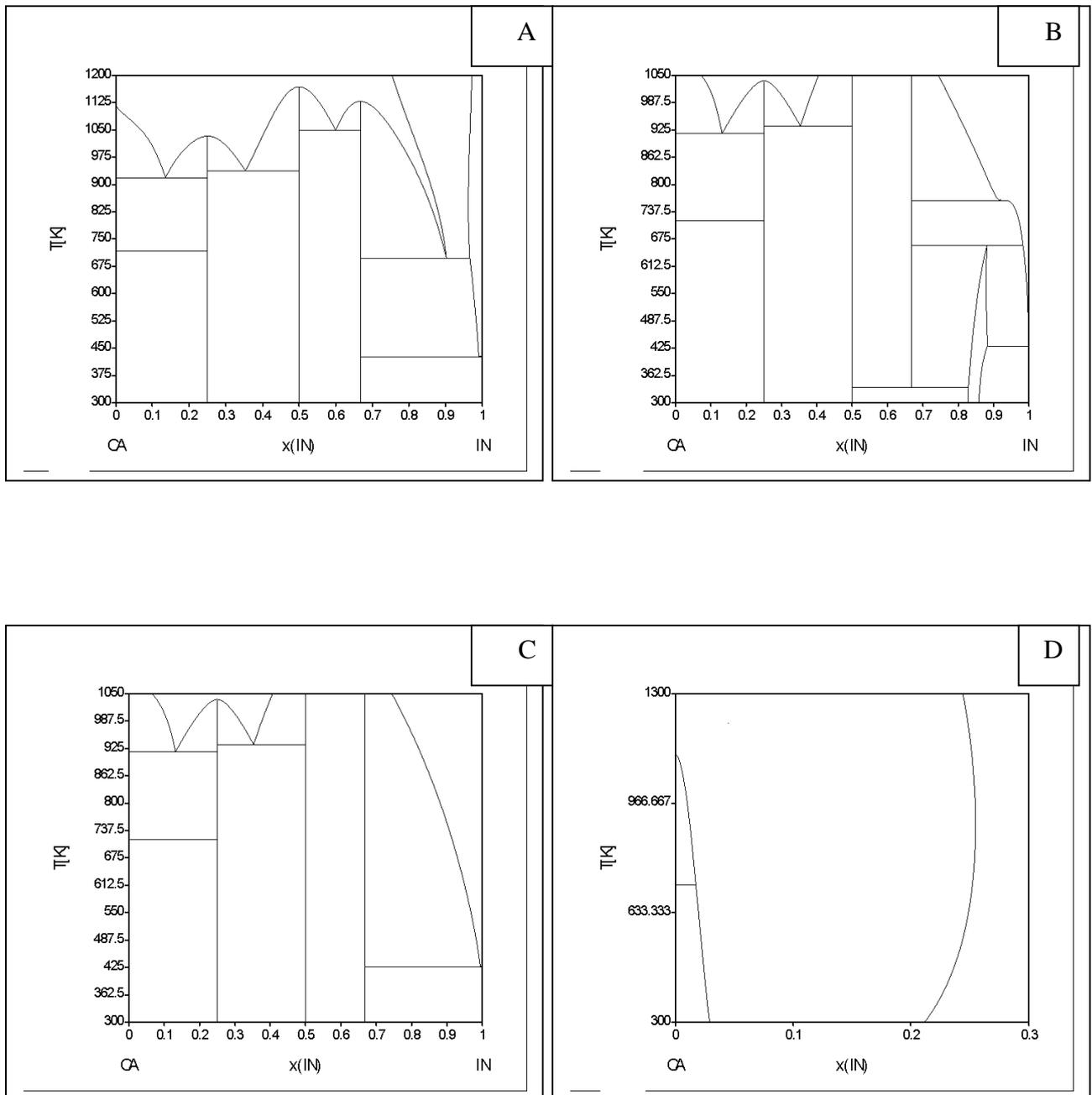


Figure III-21: Diagramme de phases (Ca-In) restitué à l'ordre de développement $n = 3$ pour les quatre types d'optimisations

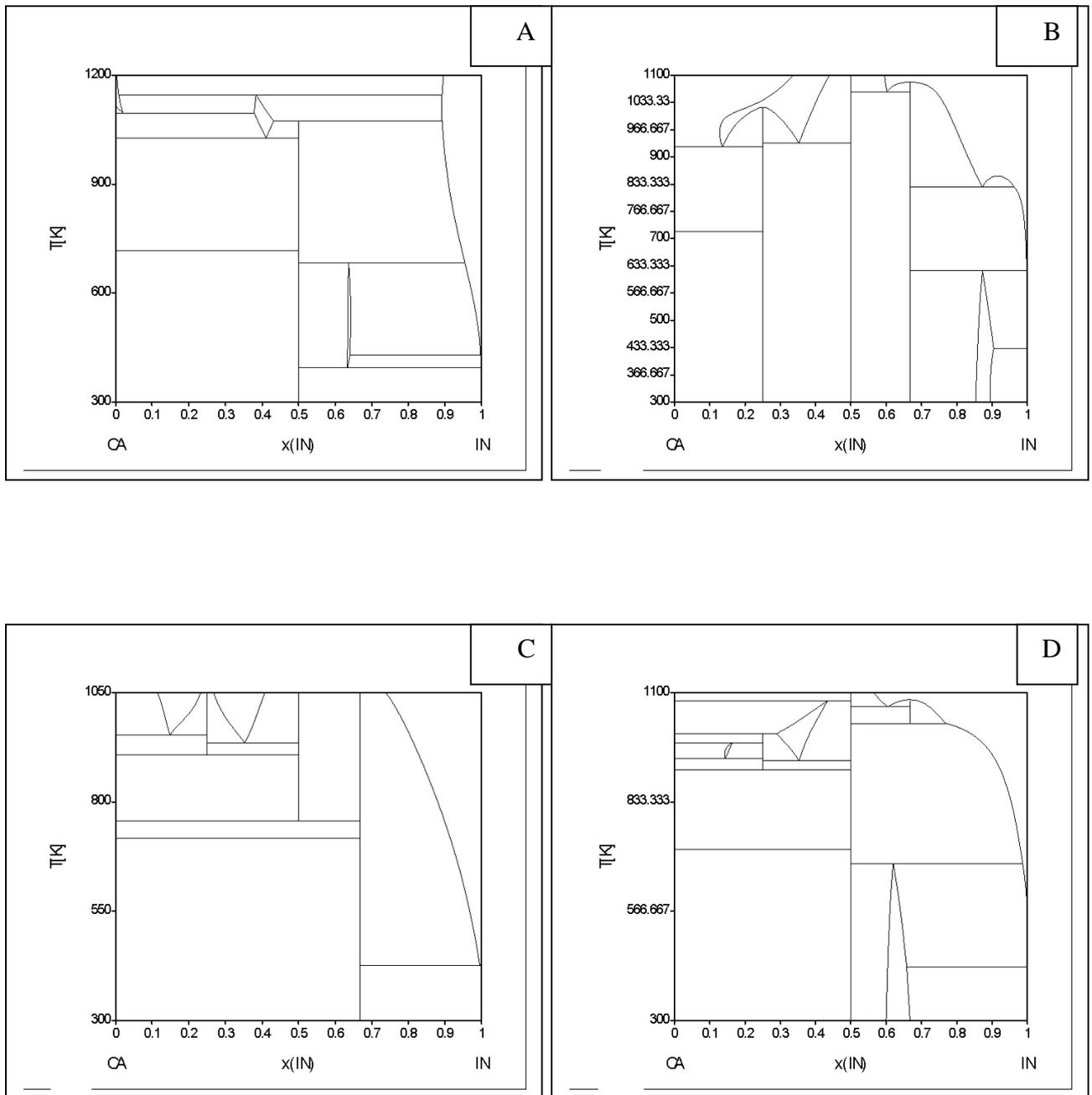


Figure III-22: Diagramme de phases (Ca-In) restitué à l'ordre de développement $n = 4$ pour les quatre types d'optimisations

A partir des coefficients ajustables calculés on a tracé les courbes de l'enthalpie, de l'entropie et de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$, en fonction de la concentration pour $T = 1000$ °K et des courbes à trois dimensions (Fig III.23 III.30). La variation de l'enthalpie en fonction de la température est remarquable contrairement à l'entropie. Cette variation qui influe sur les enthalpies libres et modifie complètement l'allure des courbes de G , ce qui rend la restitution du diagramme de phases impossible dans ces cas.

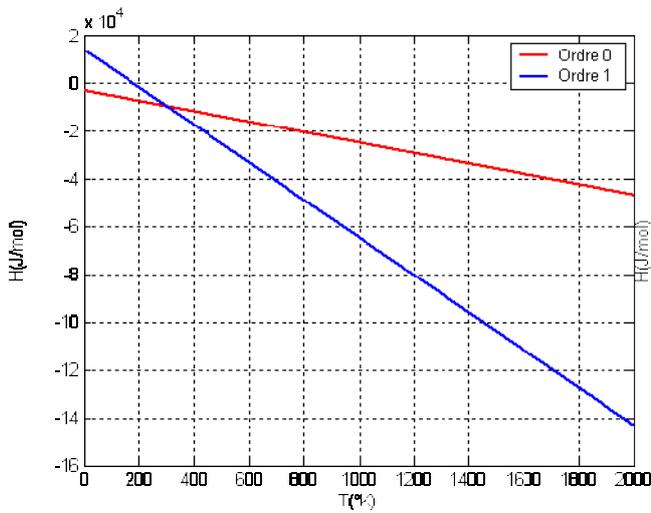


Figure III-23 : Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

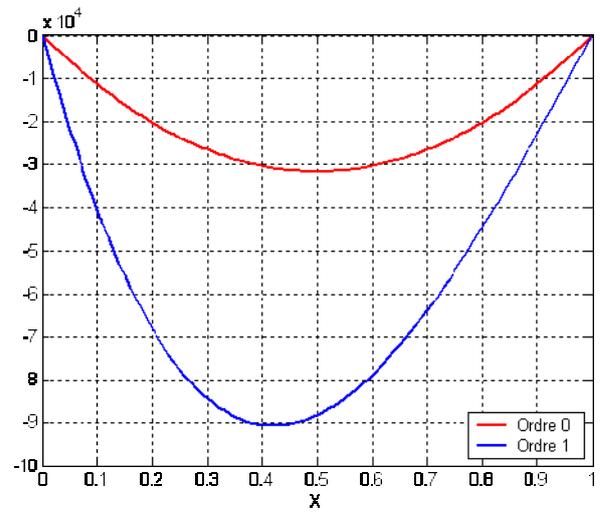
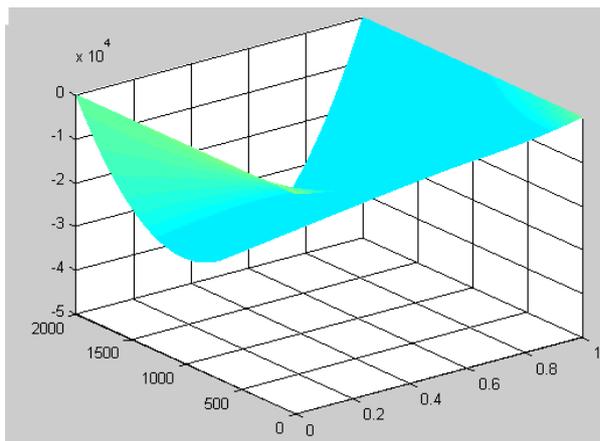
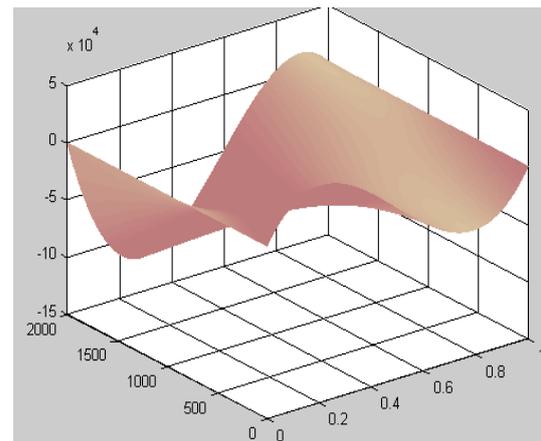


Figure III-24 : Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de x pour $T=1000$ °K



(a)



(b)

Figure III-25: Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0 (b) ordre 2

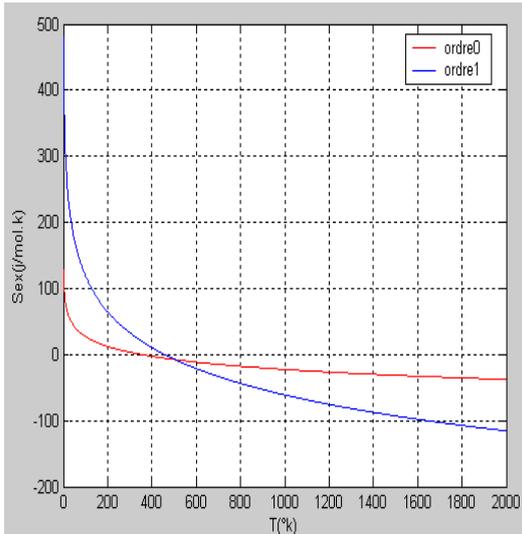


Figure III-26: Variation de l'entropie d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

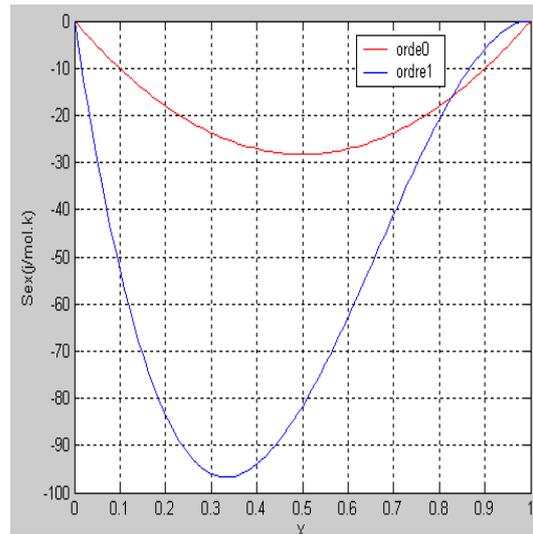
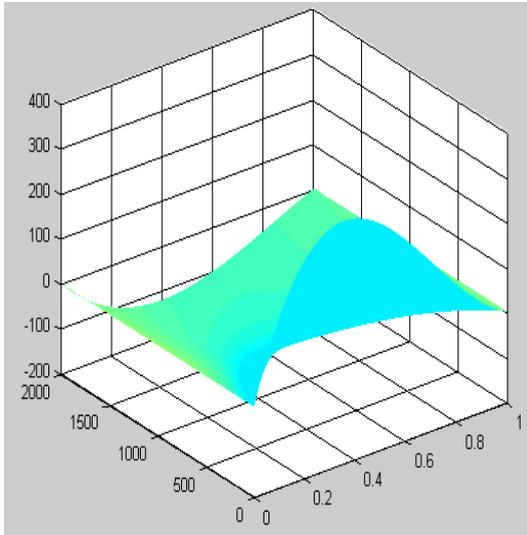
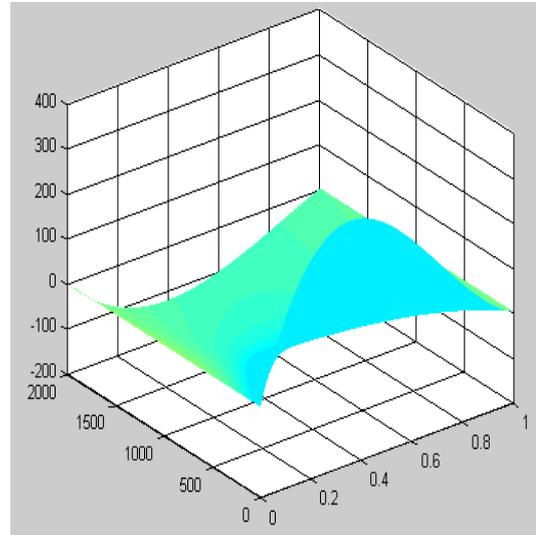


Figure III-27: Variation de l'entropie d'excès en fonction de x pour $T=1000^{\circ}\text{K}$



(a)



(b)

Figure III- 28: Variation de l'entropie d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0 (b) ordre 1

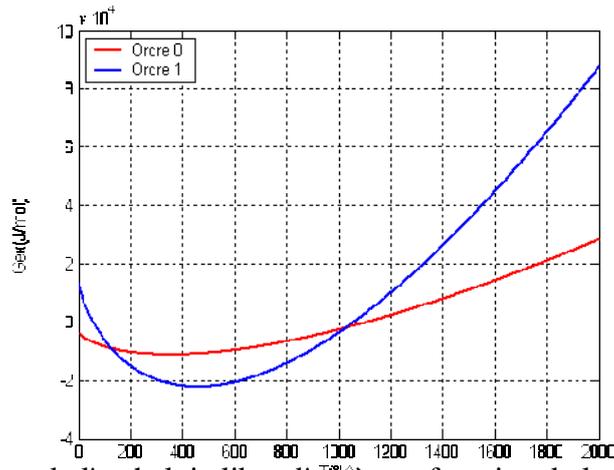
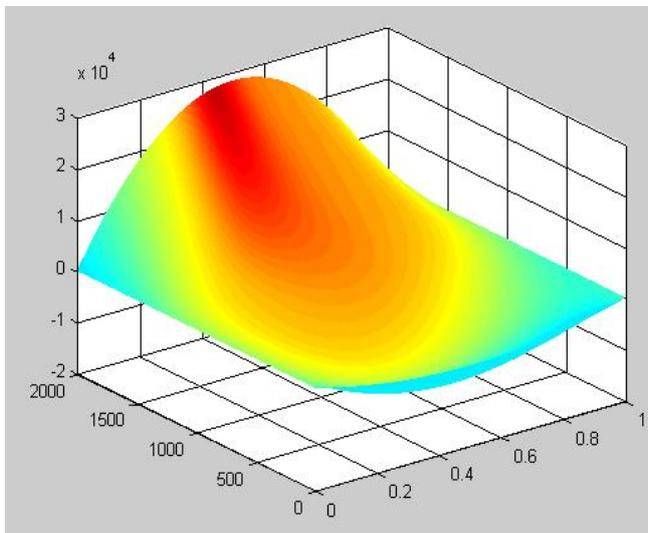
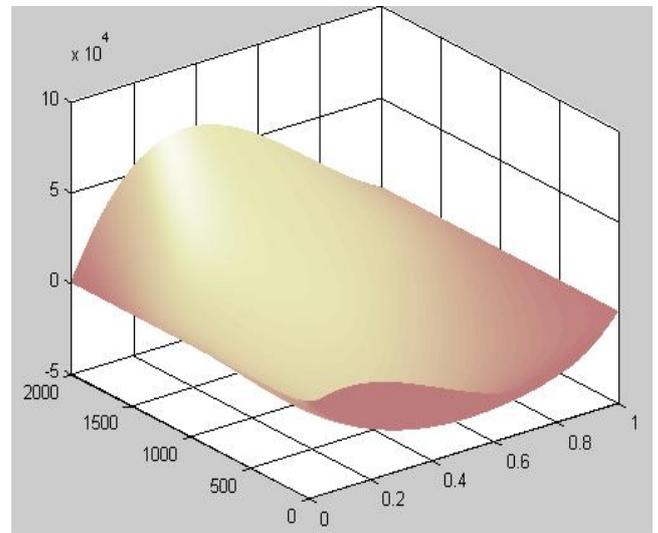


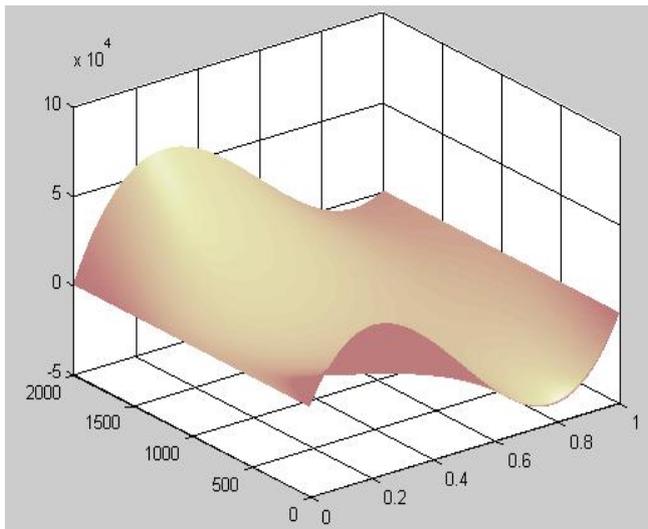
Figure III-29: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$



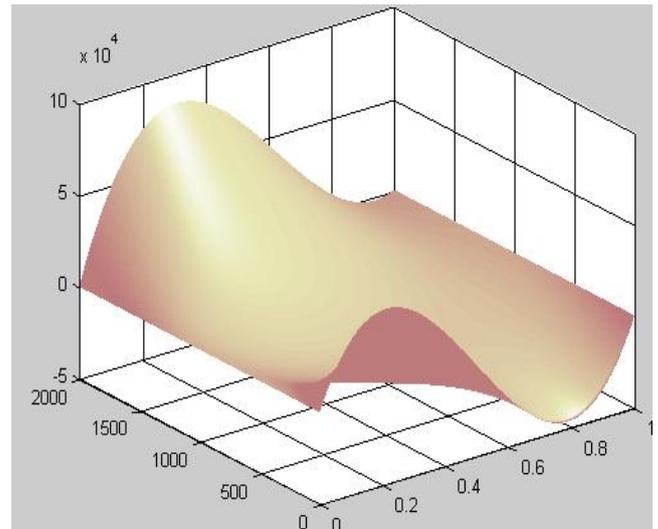
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III- 30: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0

(b) ordre 1

(a) ordre 2

(b) ordre 3

III.4. Etude du système In-As.

III.4.1 présentation du diagramme In-As.

Le système (In-As) appartient aux alliages semi-conducteurs binaires des groupes III-V. Le diagramme de phases de ce système, ne présente aucune solution solide étendue, avec un seul composé défini équiatomique à fusion congruente. Le diagramme de phase a été déterminé expérimentalement en utilisant l'analyse thermique différentielle [27], la technique de dissolution, [28]. La température de fusion du composé InAs donnée par Lichter et Sommelet [29] à 937 °C, qui est plus haut de 5°C que celle rapporté dans la référence [30]. La composition et la température de l'eutectiques pour le côté riche en arsenic ont été prises de la référence [31].

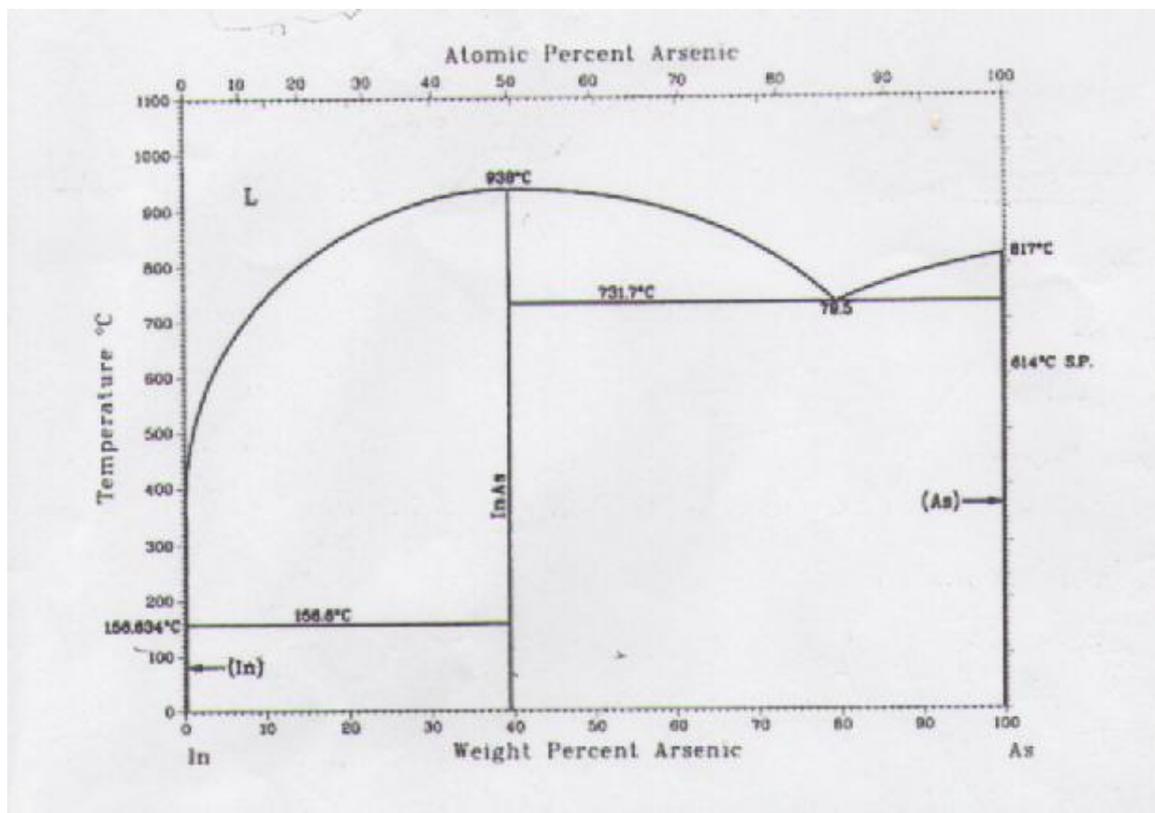


Figure III.31. Diagramme de phase du système (InAs) [23]

III.4.2. Les données introduites au programme

Le diagramme de phases expérimental que nous avons utilisé pour l'optimisation de ce système est tiré l'ouvrage de Massalski [23] (Fig III. 31).

On a utilisé comme données les points de liquidus de ce système (Tableau III.15).

III. 4.3. Résultats et discussions

Les coefficients ajustables déterminés pour les cinq ordres de développement et les quatre types d'optimisation sont présentés dans les tableaux III. 16 à III. 20. Les diagrammes restitués pour le différent rang de développement et pour les différents types d'optimisation sont représenté sur les figures III. 32 à III. 36. Les courbes III. 52 à III. 59 représente les enthalpies d'excès, les entropies d'excès et les enthalpies libres d'excès de la phase liquide.

Tableau III.15 : Données relatives au diagramme expérimental du système In-As

T(° K)	N ₁	X _{1 In}	N ₂	X _{2 As}	w
429.8	1	0.001	2	0.00	1
1004.7	1	0.857	3	1.00	1
1211	1	0.500	4	0.50	20
1200	1	0.412	4	0.50	1
1200	1	0.585	4	0.50	1
1100	1	0.230	4	0.50	1
1100	1	0.755	4	0.50	1
1050	1	0.168	4	0.50	1
1050	1	0.815	4	0.50	1
1004.7	1	0.857	4	0.50	1
1000	1	0.128	4	0.50	1
900	1	0.071	4	0.50	1
800	1	0.025	4	0.50	1
700	1	0.0014	4	0.50	1

N1 et N2 : les phases en équilibre où : 1, 2, 3 et 4 représentent les phases liquides, In, As, InAs respectivement.

Tableau III.16 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 0 du système In-As

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 0	A	Liquide	$L_0 = 919-19.729T$
		InAs	$G=-17179.838-0.033 T$
	B	Liquide	$L_0 = -3655-21.898T+2.563T.Ln(T)$
		InAs	$G=-16801.484+2.868T$
	C	Liquide	$L_0 = -8076-18.337T$
		InAs	$G=-12904.746-114.814T +15.480T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -7940- 18.498T+0.124T.Ln(T)$
		InAs	$G=-13056.596-110.103T +14.864T.Ln(T)$

Tableau III.17 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 1 du système In-As

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 1	A	Liquide	$L_0 = -12231-10.931T$ $L_1 = 46883-45.006T$
		InAs	$G=-16101.646-1.494T$
	B	Liquide	$L_0 = -13138- 13.467T+1.598T.Ln(T)$ $L_1 = 38037+5.462T-6.227T.Ln(T)$
		InAs	$G=-16801.484+2.868T$
	C	Liquide	$L_0 = -14136-11.800T$ $L_1 = 40172-39.239T$
		InAs	$G=-14260.774-56.028T +7.393T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -11701-14.734T+3.038T.Ln(T))$ $L_1 19686+212.976T-33.636T.Ln(T)$
		InAs	$G=-18157.126+67.076T -8.762T.Ln(T)$

Tableau III.18 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 2 du système In-As

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 2	A	Liquide	$L_0 = -13263-10.977T$ $L_1 = -95324+93.751T$ $L_2 = 126272-113.519T$
		InAs	$G=-15960.772-1.803T$
	B	Liquide	$L_0 = -12992-13.833T+1.846T.Ln(T)$ $L_1 = 487732-3703.558T+465.773T.Ln(T)$ $L_2 = 102799-1463.790T+197.502T.Ln(T)$
		InAs	$G=-16068.680+1.011T$
	C	Liquide	$L_0 = -14287-11.751T$ $L_1 = -84714+83.602T$ $L_2 = 120394-114.360T$
		InAs	$G=-14286.064-54.712T +7.210T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -10001-16.508T+4.699T.Ln(T))$ $L_1= 441644-3213.611T+401.559T.Ln(T)$ $L_2= 108303-1450.549T+194.088T.Ln(T)$
		InAs	$G=-19883.661+118.643T -15.414T.Ln(T)$

Tableau III.19 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 3 du système In-As

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 3	A	Liquide	$L_0 = -13613-10.925T$ $L_1 = -70748+68.932T$ $L_2 = -170549+184.410T$ $L_3 = 239216-224.690T$
		InAs	$G=-15906.098-1.930T$
	B	Liquide	$L_0 = -13650-13.241T+1.453T.Ln(T)$ $L_1 = 1053807-9138.896T+1170.272T.Ln(T)$ $L_2 = 712608-5144.753T+643.189T.Ln(T)$ $L_3 = -666175+4029.311T-484.623T.Ln(T)$
		InAs	$G=-15951.097+0.231T$
	C	Liquide	$L_0 = -14371-11.690T$ $L_1 = -5360+5.332T$ $L_2 = -186212+192.171T$ $L_3 = 215043-209.762T$
		InAs	$G=-14327.892-52.810T +6.942T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -10614-15.957T+4.359T.Ln(T)$ $L_1 = 1440081-12002.358T+1528.906T.Ln(T)$ $L_2 = 1072443-8052.670T+1011.264T.Ln(T)$ $L_3 = -1263666+8543.339T-1051.555T.Ln(T)$
		InAs	$G=-19826.096+119.705T -15.654T.Ln(T)$

Tableau III.20 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 4 du système In-As

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 4	A	Liquide	$L_0 = -15809-11.608T$ $L_1 = 64839-62.472T$ $L_2 = 116750-96.675T$ $L_3 = -56118+39.350T$ $L_4 = 16948-54.613T$
		InAs	$G=-15521.876-2.705T$
	B	Liquide	$L_0 = -17791-9.533T-1.650T.Ln(T)$ $L_1 = -1268930+11128.082T-1426.628T.Ln(T)$ $L_2 = -1270182T+11105.922T-1419.070T.Ln(T)$ $L_3 = 2711512-20393.365T+2554.566T.Ln(T)$ $L_4 = -814578+6045.970T-767.182T.Ln(T)$
		InAs	$G=-15123.492-5845T$
	C	Liquide	$L_0 = -15820-11.297T$ $L_1 = 48786-46.666T$ $L_2 = 186154-18-159.801T$ $L_3 = -110814+93.727T$ $L_4 = 29844-74.764T$
		InAs	$G=-16387.041+27.656T -4.165T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -24788-3.270T-7.534T.Ln(T)$ $L_1 = -2990826+25974.916T-326.074T.Ln(T)$ $L_2 = -2643053+22762.485T-2903.675T.Ln(T)$ $L_3 = 4950483-37068.433T+4638.450T.Ln(T)$ $L_4 = -1328469+10367.899T-1326.733T.Ln(T)$
		InAs	$G=-10417.933-132.480T +15.837T.Ln(T)$

L'examen des tableaux précédents relatif aux coefficients ajustables montre qu'un développement à l'ordre 3 et 4 de l'enthalpie libre d'excès du liquide introduit des fluctuations importantes au niveau des coefficients calculés. L'évolution des différents coefficients entre le degré $n=1$ et le degré $n=2$ reste acceptable.

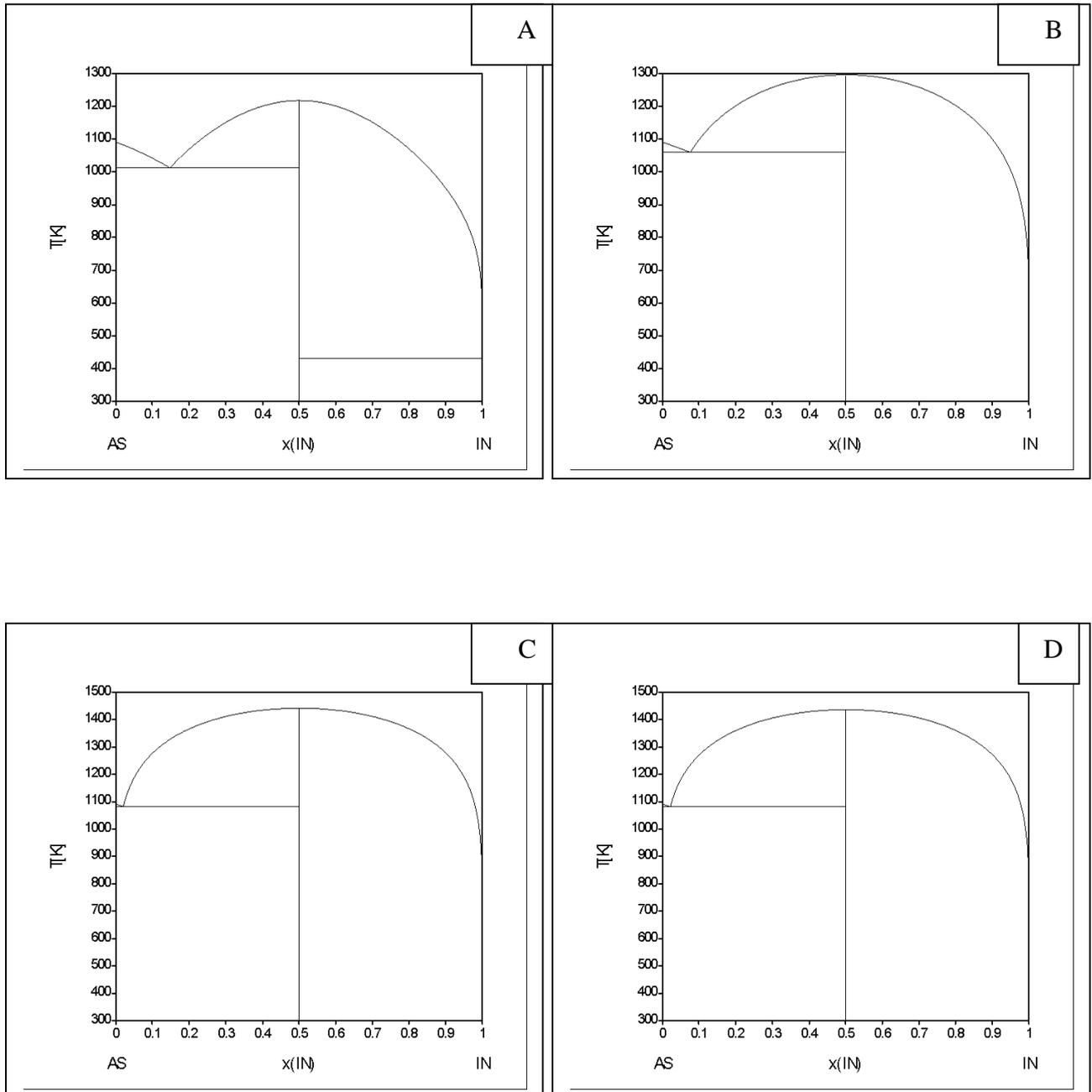


Figure III-32: Diagramme de phases (In-As) restitué à l'ordre de développement $n = 0$

Pour les quatre types d'optimisations

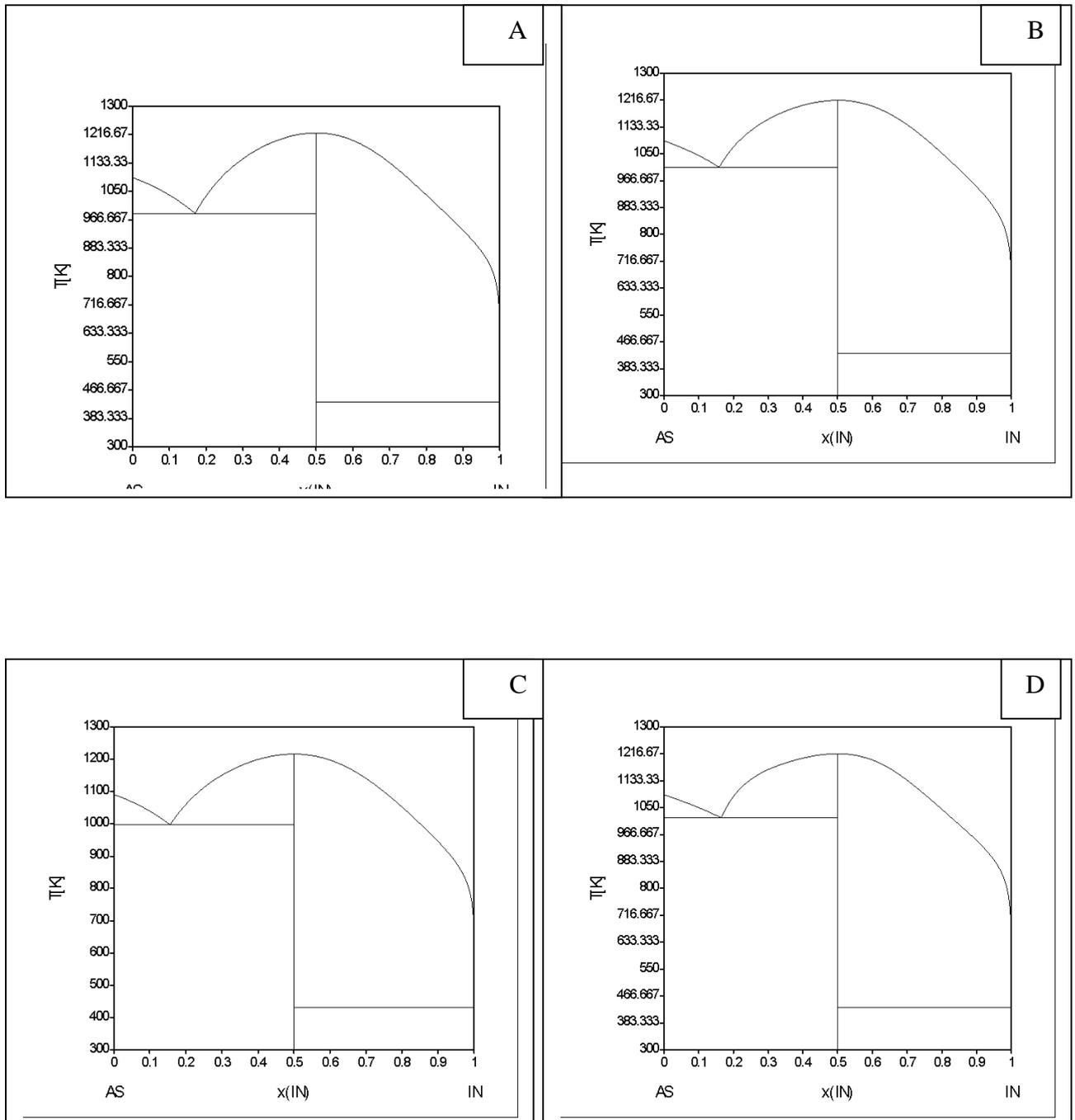


Figure III-33: Diagramme de phases (In-As) restitué à l'ordre de développement $n = 1$
 Pour les quatre types d'optimisations

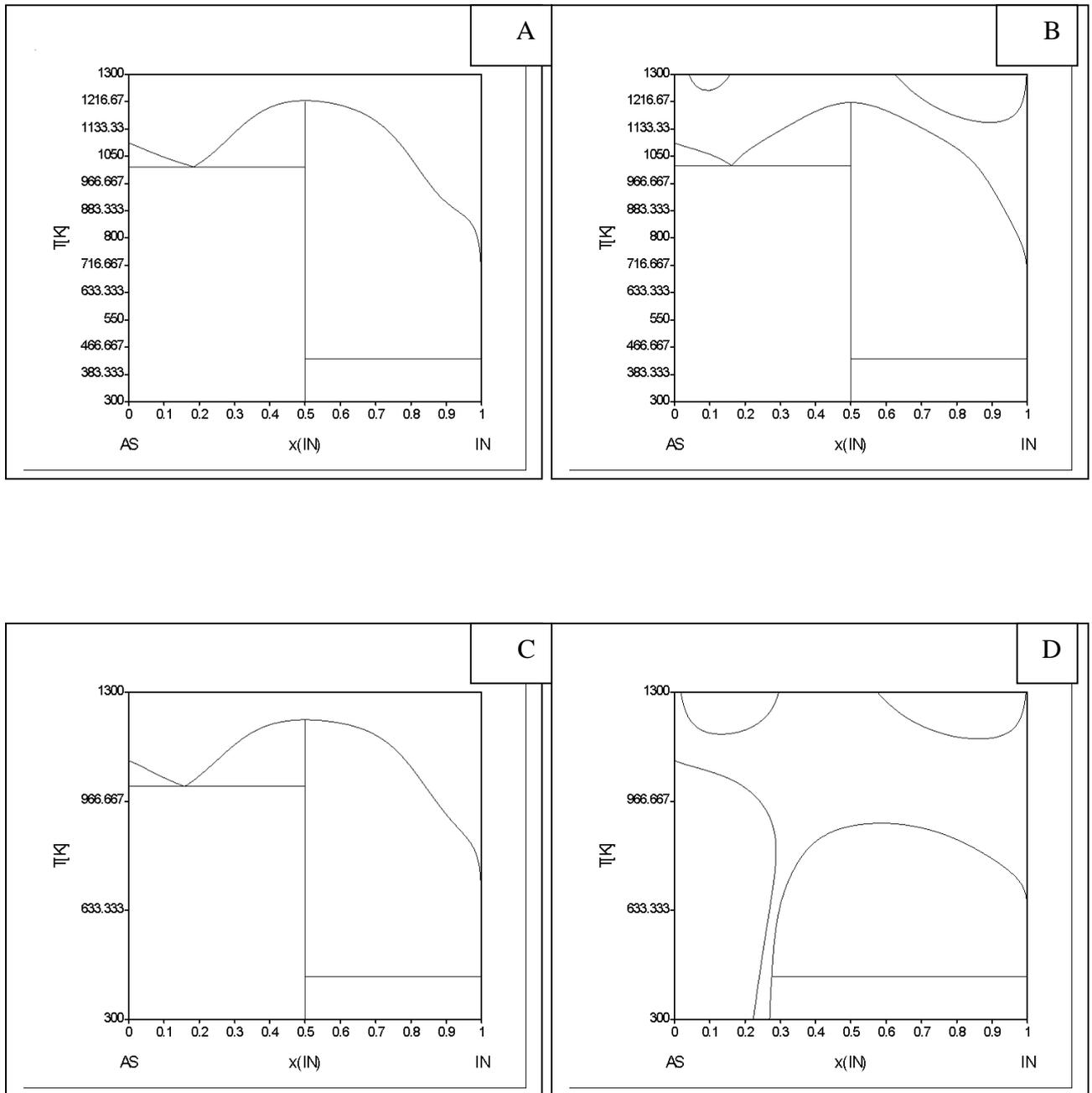


Figure III-34: Diagramme de phases (In-As) restitué à l'ordre de développement $n = 2$
 Pour les quatre types d'optimisations

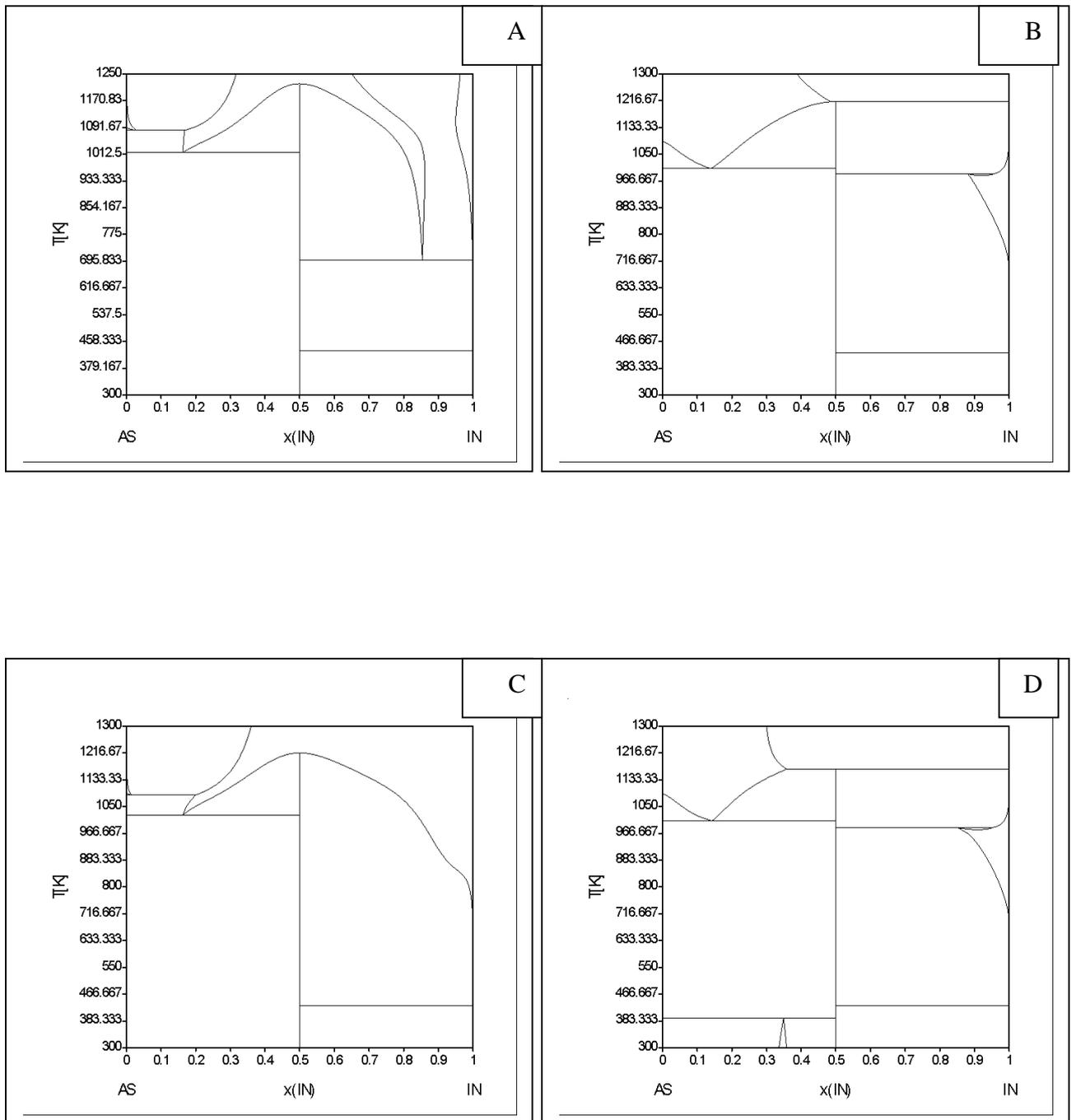


Figure III-35: Diagramme de phases (In-As) restitué à l'ordre de développement $n = 3$
 Pour les quatre types d'optimisations

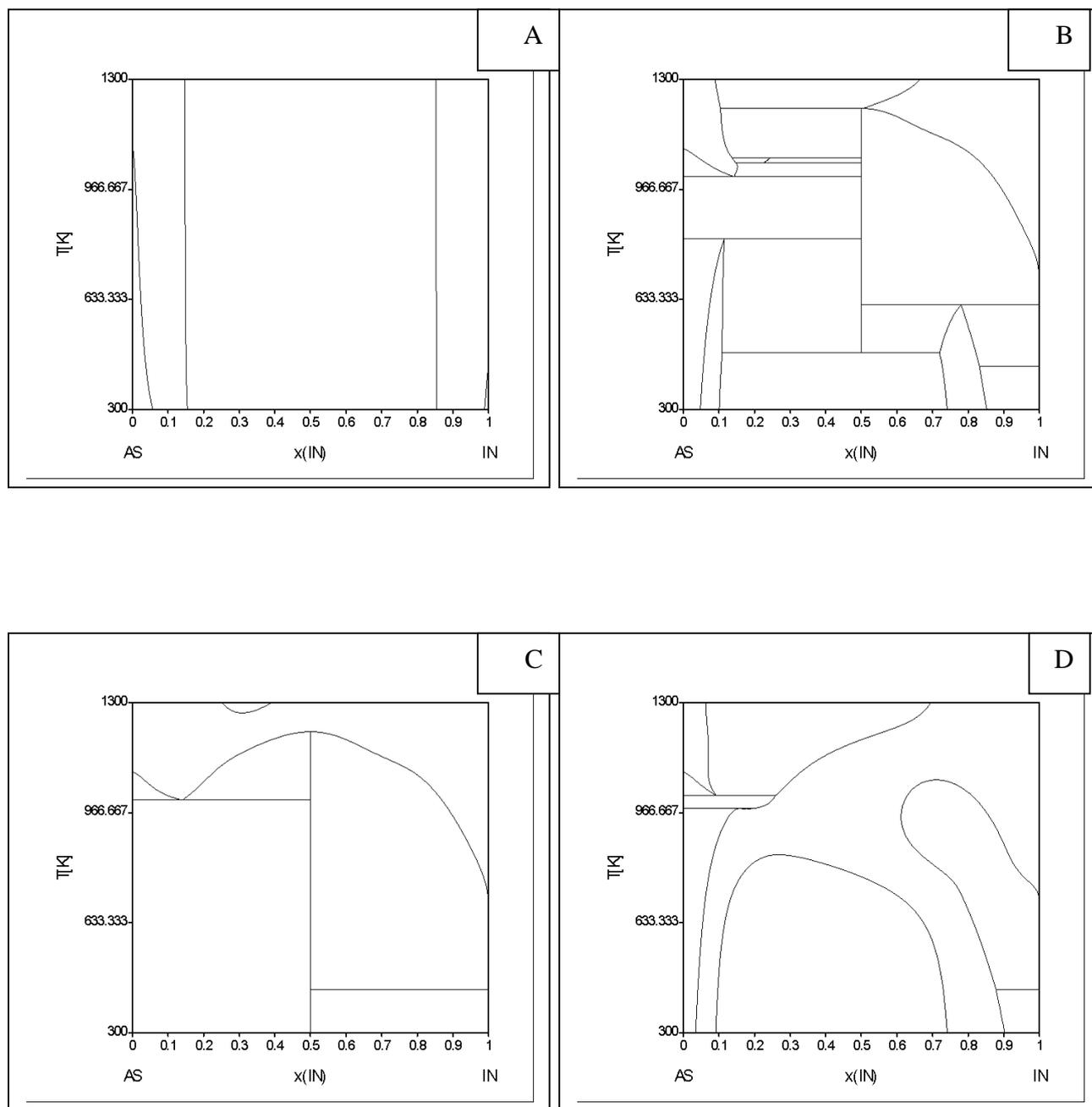


Figure III-36: Diagramme de phases (In-As) restitué à l'ordre de développement $n = 4$

Pour les quatre types d'optimisations

Les descriptions des modifications enregistrées dans les diagrammes calculés sont regroupées dans le tableau III-21.

Tableau III.21 : Constatations relative au diagramme de phases calculé pour différent type d'optimisation du système In-As

Ordre	Optimisation	Constatations
0	A	* Concordance globalement très convenable avec le diagramme expérimentale
	B	* Déplacement de fusion congruente FI vers les hautes températures. *Déplacement du palier eutectique EI vers le haut. *Déplacement de l'abscisse du point eutectique vers le coin riche en As.
	C	* Importante déplacement du la fusion congruente vers le haut *rapprochement de l'abscisse de point eutectique vers le coin riche en As. *Disparition de l'eutectique ($As+InAs \leftrightarrow L$) *l'allure générale de diagramme est conforme à l'allure de diagramme expérimental.
	D	* même constatations que l'optimisation B
1	A	* restitution globalement conforme au diagramme expérimental.
	B	* légère déplacement du liquidus vers le haut *Disparition de l'eutectique ($As+InAs \leftrightarrow L$)
	C	* déplacement de la fusion congruente vers le haut
	D	*l'allure générale du diagramme restitué est conservée comme pour les optimisations précédentes B et C.
2	A	* Le liquidus est déformé au coin riche en In.
	B	* Apparition des courbes de démixtion à haute température. * A l'exception de ces anomalies le reste de diagramme est en concordance avec le diagramme expérimental.
	C	*. Déformation du liquidus dans la région riche en In.
	D	*Déformation complète de diagramme avec disparition du composé défini.
3	A	* Déformation complète de diagramme.
	B	* Conservation de l'allure du diagramme dans la moitié riche en As. *déformation de l'autre moitié du diagramme.
	C	* Conservation de l'allure du diagramme de la moitié riche en In. *déformation de l'autre moitié du diagramme.
	D	*Déformation complète de diagramme.
4	A	* La restitution du diagramme calculé pour les différents types d'optimisation révèle une déformation totale des diagrammes sauf pour optimisation C.
	B	
	C	
	D	

Sur les figures III. 37 à III. 45 nous avons tracés les courbes d'enthalpies, d'entropies et d'enthalpies libres d'excès de la phase liquide calculés à l'ordre 0 et 1. L'allure des courbes est conservée pour les deux ordres mais il y a des une grande divergences entre les deux.

Selon les résultats obtenus on peu conclure que :

- Lorsque en augmente l'ordre de développement le nombre de coefficients ajustables dans la phase liquide augmente ce qui perturbe considérablement le diagramme restitué.
- La meilleure restitution pour ce système est obtenue à l'ordre 1 pour les différents types d'optimisation.
- L'optimisation à l'ordre 1 pour les différents cas révèle des performances plus élevé par apport au différent rang de développement où la phase (In+ In As) est conservée et les modifications enregistrées sur le diagramme restitué sont dans la limite de tolérance.

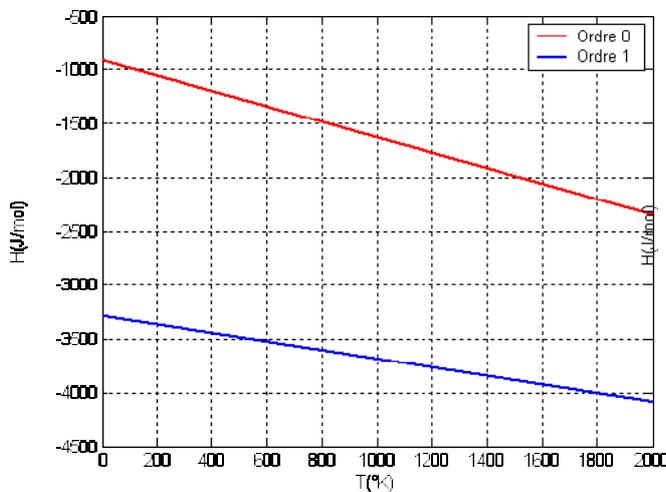


Figure III-37 : Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

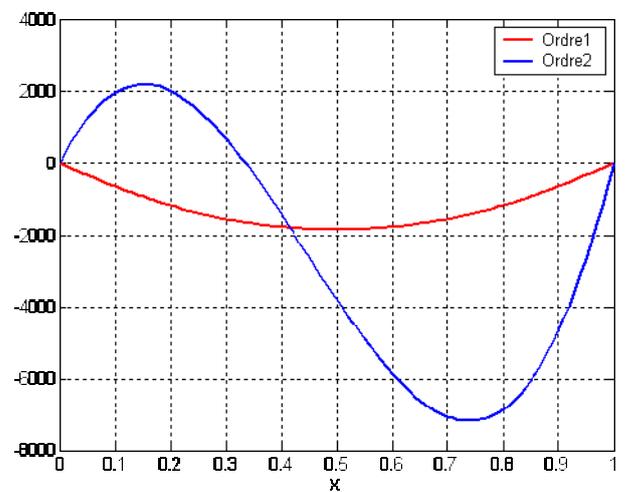
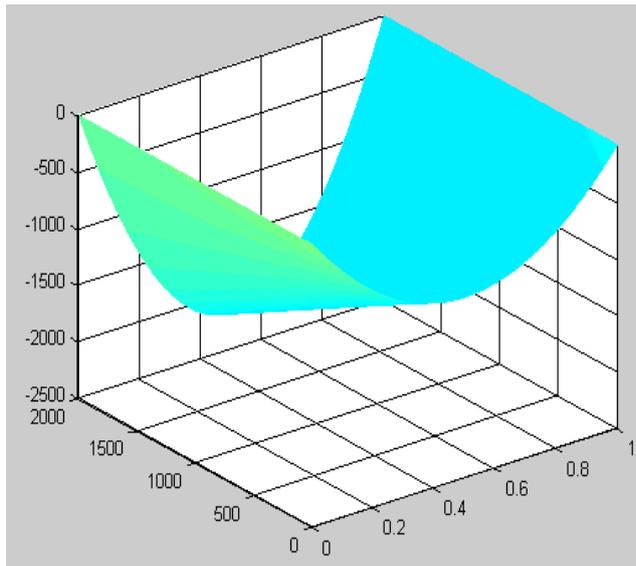
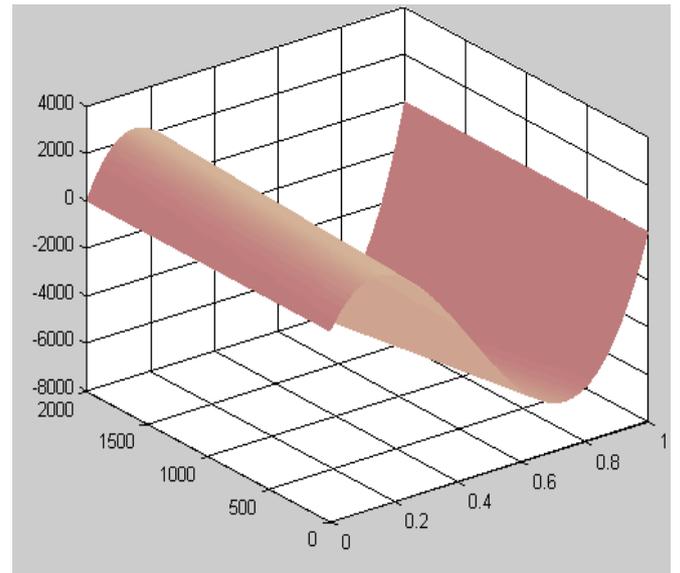


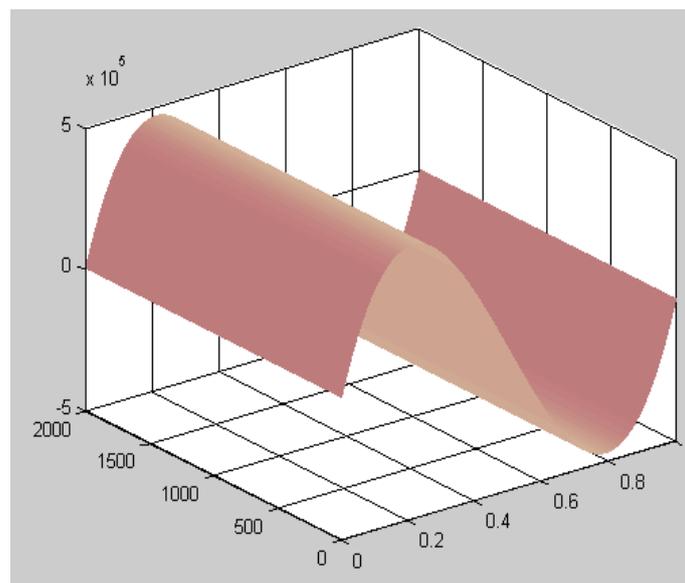
Figure III-38 : Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de x pour $T=1000^{\circ}\text{K}$



(a)



(b)



(c)

Figure III- 39: Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0

(b) ordre 1

(c) ordre 2

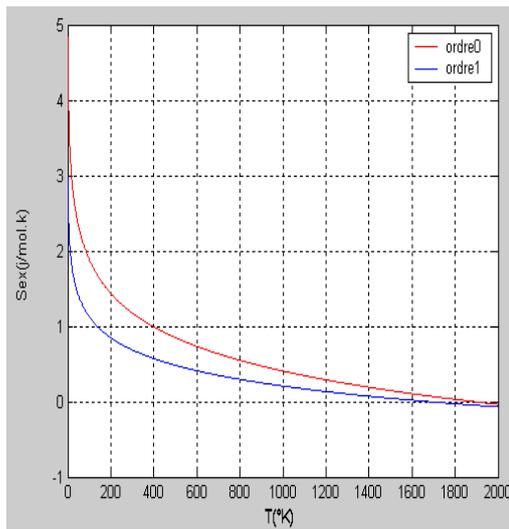


Figure III-40: Variation de l'entropie d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

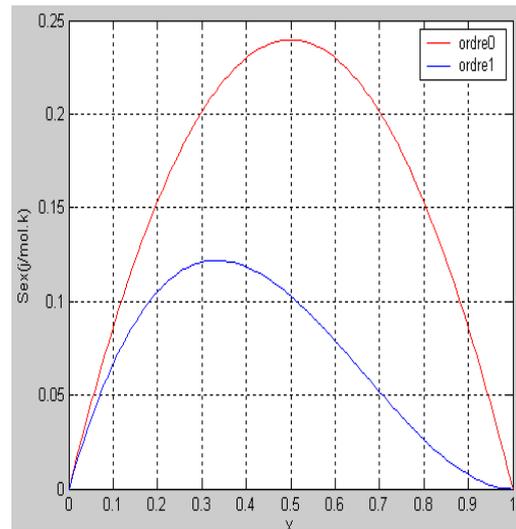
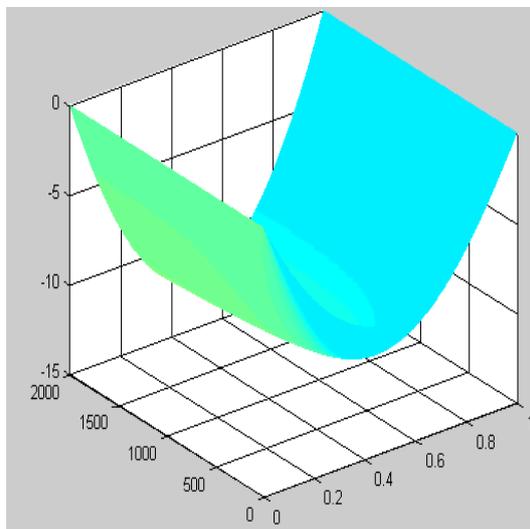
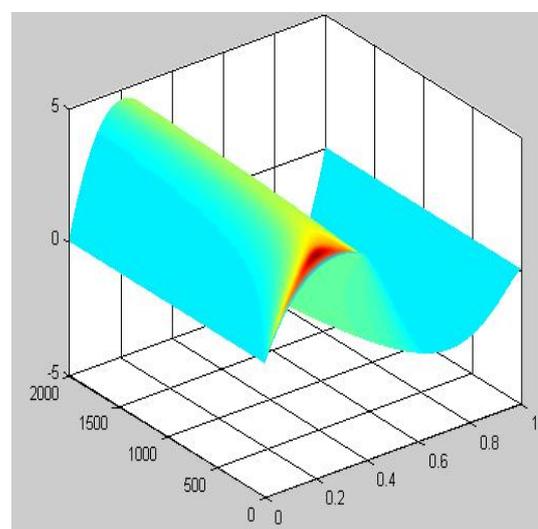


Figure III-41: Variation de l'entropie d'excès en fonction de x pour $T=1000^{\circ}\text{K}$



(a)



(b)

Figure III- 42: Variation de l'entropie d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0 (b) ordre 1

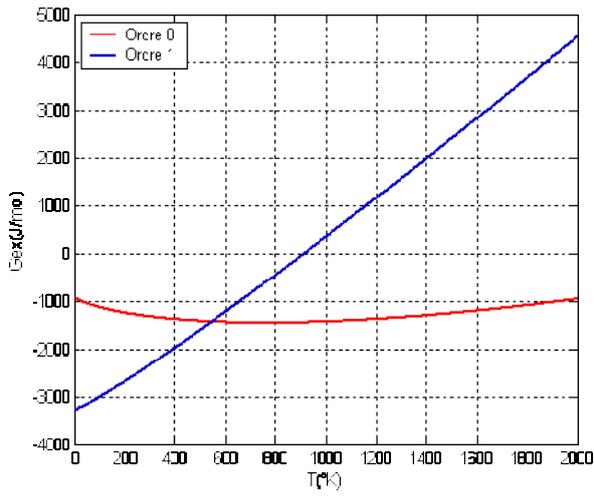


Figure III-43: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

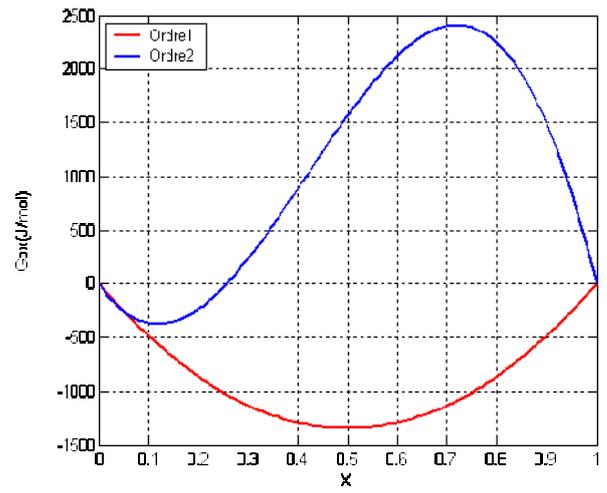
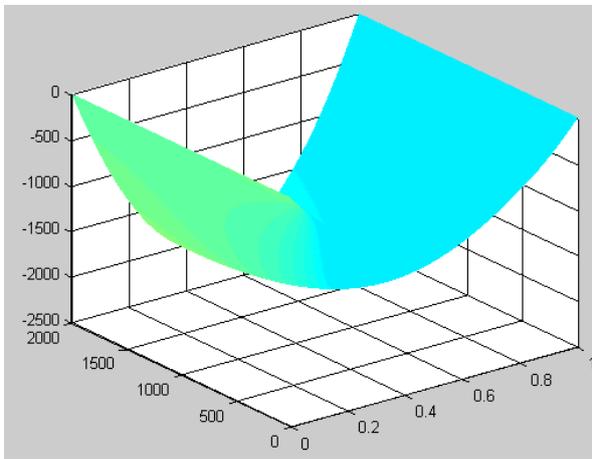
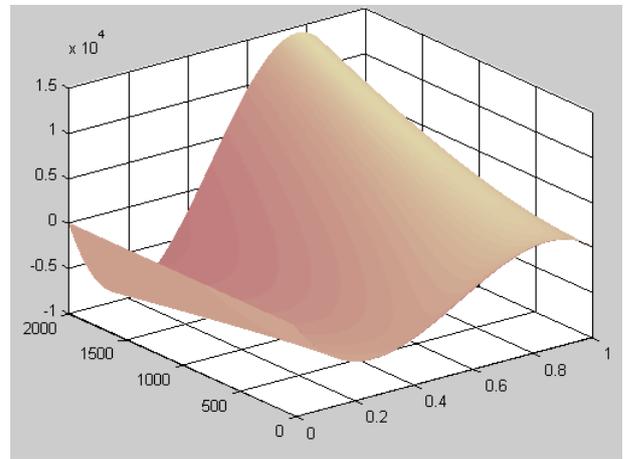


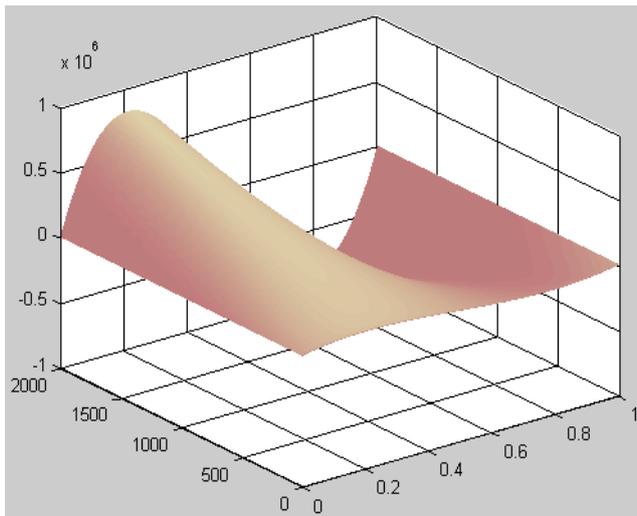
Figure III-44: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de x pour $T=1000^{\circ}\text{K}$



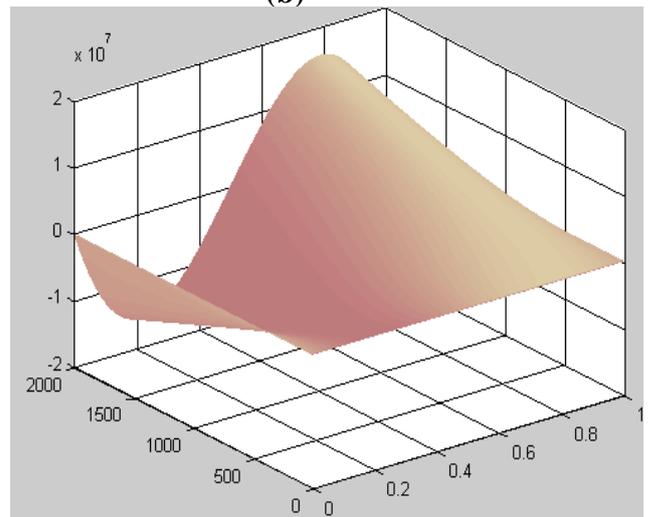
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III- 45: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0

(b) ordre 1

(c) ordre 2

(d) ordre 3

III.5. Etude du système (In-P)

III.5.1 présentation du digramme (In-P)

Comme tout les systèmes binaires semi-conducteurs des groupes III-V le digramme de phases du système (In-P) ne présente aucune solution solide étendues, avec un seule composés définis équiatomique (Fig. III. 46) [32]. Le diagramme de phase expérimentale a été déterminé en utilisant plusieurs techniques : l'analyse thermique différentielle, la technique de dissolution, et la méthode de point de condensation [33-42]. Le point de fusion du composé InP a été pris comme 1062°C [31]. La température eutectique pour le côté riche en indium est prise de la référence [33].

III. 5.2. Résultats et discussions

Dans les tableaux III-22 à III- 26 on donne les résultats de calcul des enthalpies libres d'excès de la phase liquide et l'enthalpie de formation du composé InP déterminé pour différents ordre de développement et les quatre type d'optimisations. Les diagrammes de phases de chaque cas sont représentés sur les figures III-47 à III-51.

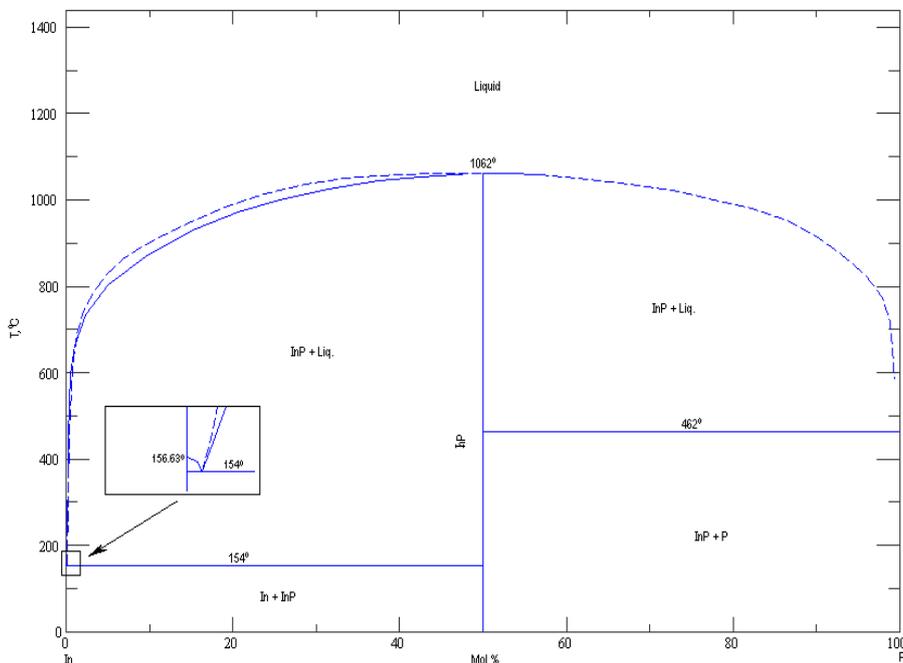


Figure III.46. Diagramme de phase du système (InP) [32].

Tableau III.22 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 0 du système In-P

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 0	A	Liquide	$L_0 = 14865 - 5.121T$
		InP	$G = -34633.418 + 17.845 T$
	B	Liquide	$L_0 = 13193 - 10.430T + 1.525 T \cdot \ln(T)$
		InP	$G = -34488.296 + 18.941 T$
	C	Liquide	$L_0 = 16164 - 5.026T$
		InP	$G = -35175.331 + 33.699 T - 2.109 T \cdot \ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = 19935 - 14.488T + 2.862 T \cdot \ln(T)$
		InP	$G = -37783.505 + 120.033 T - 13.319 T \cdot \ln(T)$

Tableau III.23 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 1 du système In-P

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 1	A	Liquide	$L_0 = 12489 - 2.494T$ $L_1 = -34526 + 36.409T$
		InP	$G = -34515.877 + 17.921T$
	B	Liquide	$L_0 = 12234 - 8.655T + 1.492 T \cdot \ln(T)$ $L_1 = -28540 + 28.587T + 0.374 T \cdot \ln(T)$
		InP	$G = -34480.343 + 19.092T$
	C	Liquide	$L_0 = 14744 - 2.196T$ $L_1 = -35922 + 37.730T$
		InP	$G = -35504.242 + 47.095 T - 3.881 T \cdot \ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = 18618 - 13.526T + 4.704 T \cdot \ln(T)$ $L_1 = -58860 + 72.790T - 1.912 T \cdot \ln(T)$
		InP	$G = -40758.697 + 229.510 T - 27.749 T \cdot \ln(T)$

Tableau III.24 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 2 du système In-P

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 2	A	Liquide	$L_0 = 13651-8.988T$ $L_1 = -42190+43.238T$ $L_2 = -41431+45.908T$
		InP	$G=-34385.837+16.474 T$
	B	Liquide	$L_0 = 14355-10.348T+0.239 T.Ln(T)$ $L_1 = -474408+3126.008T-383.855 T.Ln(T)$ $L_2 = 287498-2984.160T+390.116 T.Ln(T)$
		InP	: $G=-34453.407+16.766 T$
	C	Liquide	$L_0 = 13803-7.621T$ $L_1 = -38491+39.315T$ $L_2 = -27216+36.810T$
		InP	$G=-36492.057+95.372 T -10.685 T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = 16347-11.849T+1.823 T.Ln(T)$ $L_1 = -425534+2757.795T-337.636 T.Ln(T)$ $L_2 = 264421-2630.729T+342.561 T.Ln(T)$
		InP	$G=-37551.084+123.981 T -14.162 T.Ln(T)$

Tableau III.25 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 3 du système In-P

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 3	A	Liquide	$L_0 = 14226-10.091T$ $L_1 = -352843+277.236T$ $L_2 = 5774-4.673T$ $L_3 = 270287-183.051T$
		InP	$G=-34417.018+16.346 T$
	B	Liquide	$L_0 = 15386-11.129T+0.794 T.Ln(T)$ $L_1 = -1843939+17799.179T-2284.395 T.Ln(T)$ $L_2 = 506271-6430.681T+856.491 T.Ln(T)$ $L_3 = 929174-11561.421T+1509.581 T.Ln(T)$
		InP	$G=-34626.491+17.889 T$
	C	Liquide	$L_0 = 14307-9.116T$ $L_1 = -334975+262.746T$ $L_2 = 13537-8.753T$ $L_3 = 256449-173.205T$
		InP	$G=-35871.532+70.903 T -7.388 T.Ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = 17559-12.766T+2.536 T.Ln(T)$ $L_1 = -270944+8396.091T-1141.361 T.Ln(T)$ $L_2 = 366105-5688.416T+769.331 T.Ln(T)$ $L_3 = -649028-2363.924T+395.518 T.Ln(T)$
		InP	$G=-37830.088+128.049 T -14.520 T.Ln(T)$

Tableau III.26 : Grandeurs thermodynamiques optimisées à l'ordre 4 du système In-P

Ordre de développement	Type d'optimisation	Phase	Coefficients ajustables
ORDRE 4	A	Liquide	$L_0 = 14149 - 10.911T$ $L_1 = -3207 + 6.869T$ $L_2 = -566236 + 483.090T$ $L_3 = -12634 + 8.855T$ $L_4 = 514286 - 417.016T$
		InAs	$G = -34378.175 + 16.136 T$
	B	Liquide	$L_0 = 9345 - 6.576T - 3.573 T \cdot \ln(T)$ $L_1 = -146333584776 + 845611777.740T - 102339600.165 T \cdot \ln(T)$ $L_2 = -54153675332 + 227793076.546T - 26223252.749 T \cdot \ln(T)$ $L_3 = 156531854341 - 827814482.388T + 98491919.132 T \cdot \ln(T)$ $L_4 = 78004431919 - 327679172.248T + 37439044.456 T \cdot \ln(T)$
		InAs	$G = -33479.130 + 9.236 T$
	C	Liquide	$L_0 = 14140 - 10.086T$ $L_1 = 30423 - 18.311T$ $L_2 = (-598688 + 517.523$ $L_3 = -39612 + 26.207T$ $L_4 = 555163 - 455.021T$
		InAs	$G = -36041.598 + 79.336 T - 8.572 T \cdot \ln(T)$
	D	Liquide	$L_0 = -5620938 + 4236.289T - 4192.755 T \cdot \ln(T)$ $L_1 = -129603059344 + 759637405.344T - 92125566.873 T \cdot \ln(T)$ $L_2 = -47645436903 + 205471034.956T - 23747790.232 T \cdot \ln(T)$ $L_3 = 138006002328 - 743863076.053T + 88795563.783 T \cdot \ln(T)$ $L_4 = 68039182150 - 293172742.861T + 33666399.883 T \cdot \ln(T)$
		InAs	$G = 2978883.603 - 82579.739 T + 10108.685 T \cdot \ln(T)$

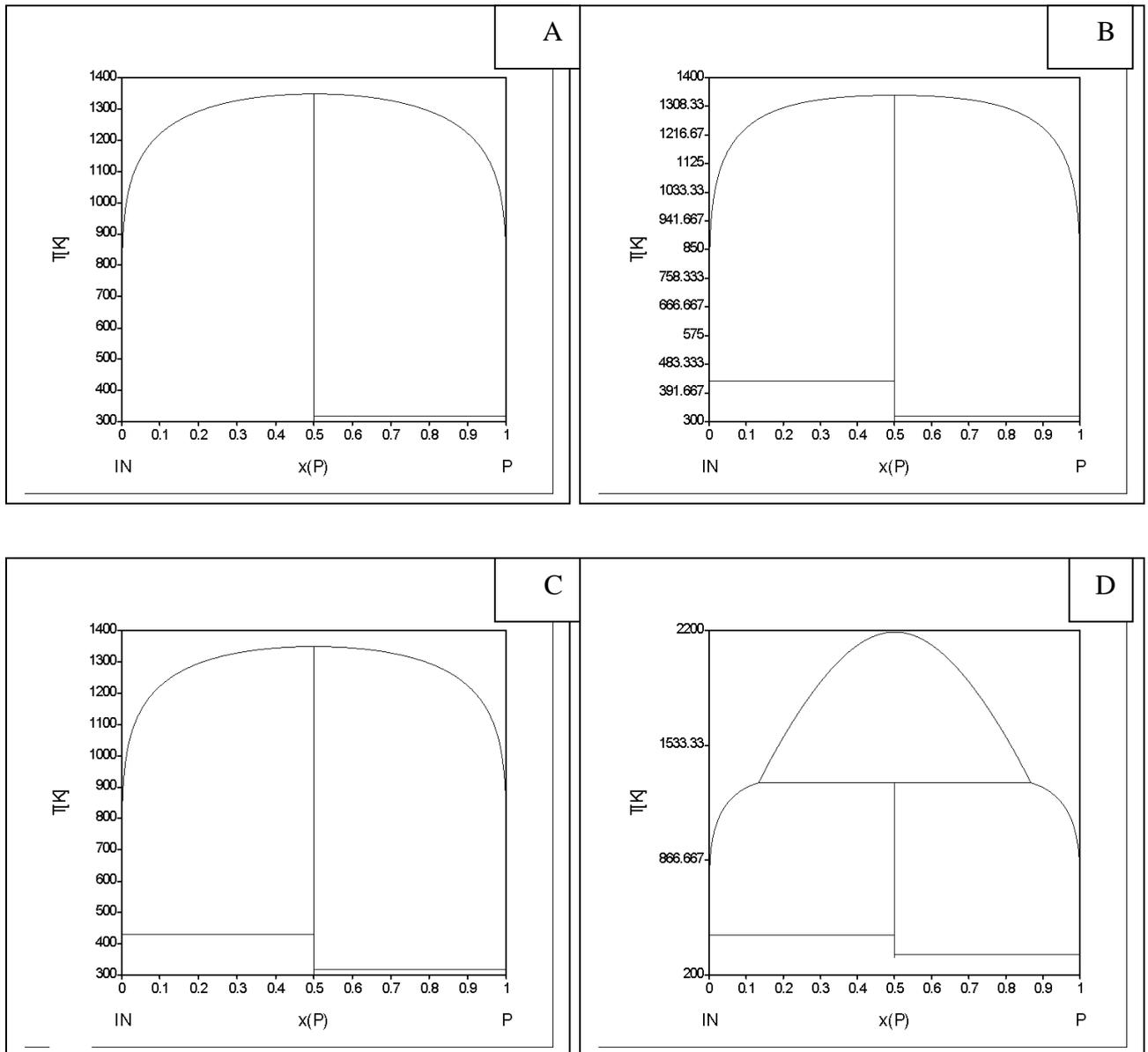


Figure III-47: Diagramme de phases (In-P) restitué à l'ordre de développement $n = 0$ pour les quatre types d'optimisations

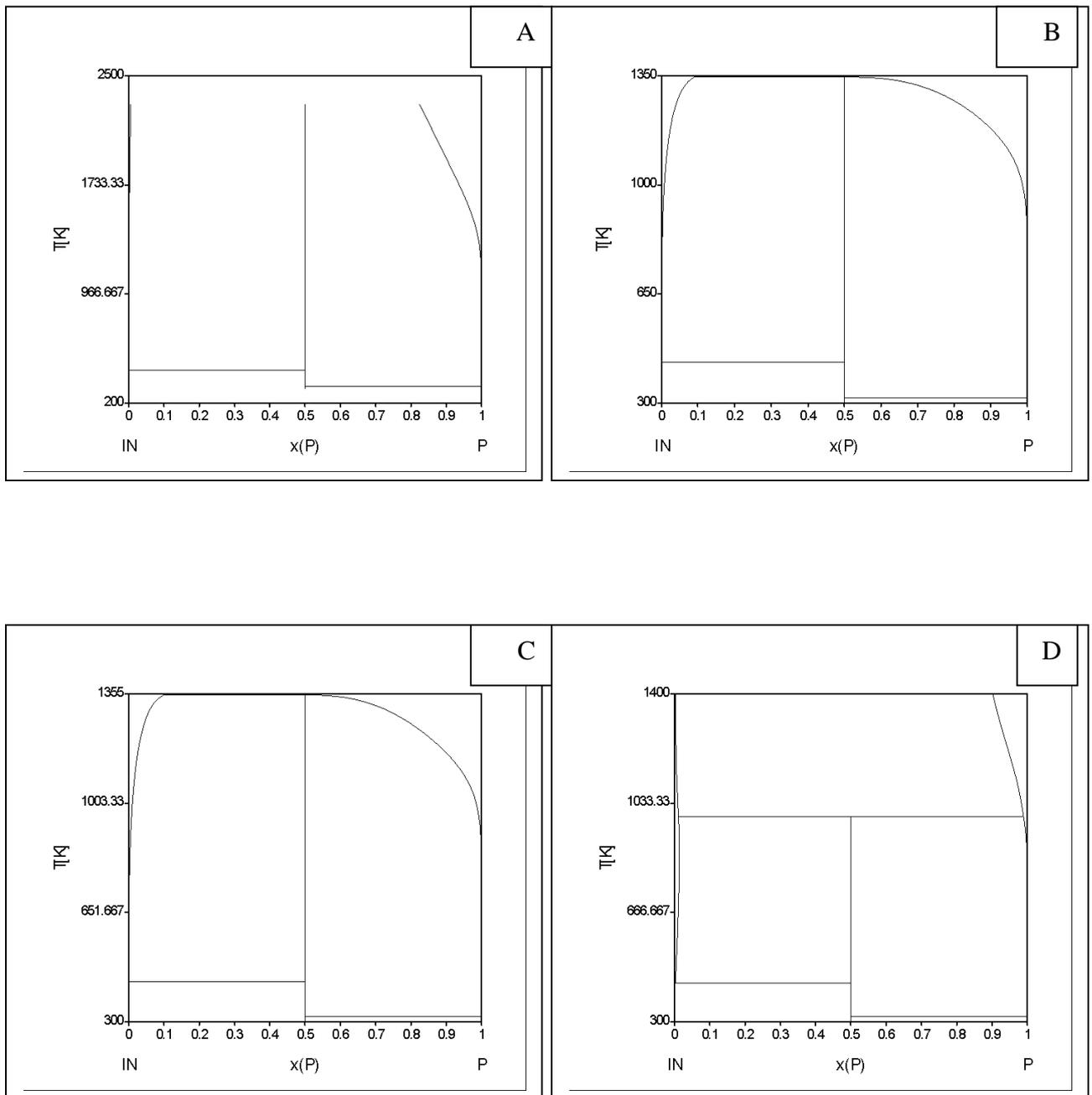


Figure III-48: Diagramme de phases (In-P) restitué à l'ordre de développement $n = 1$ pour les quatre types d'optimisations

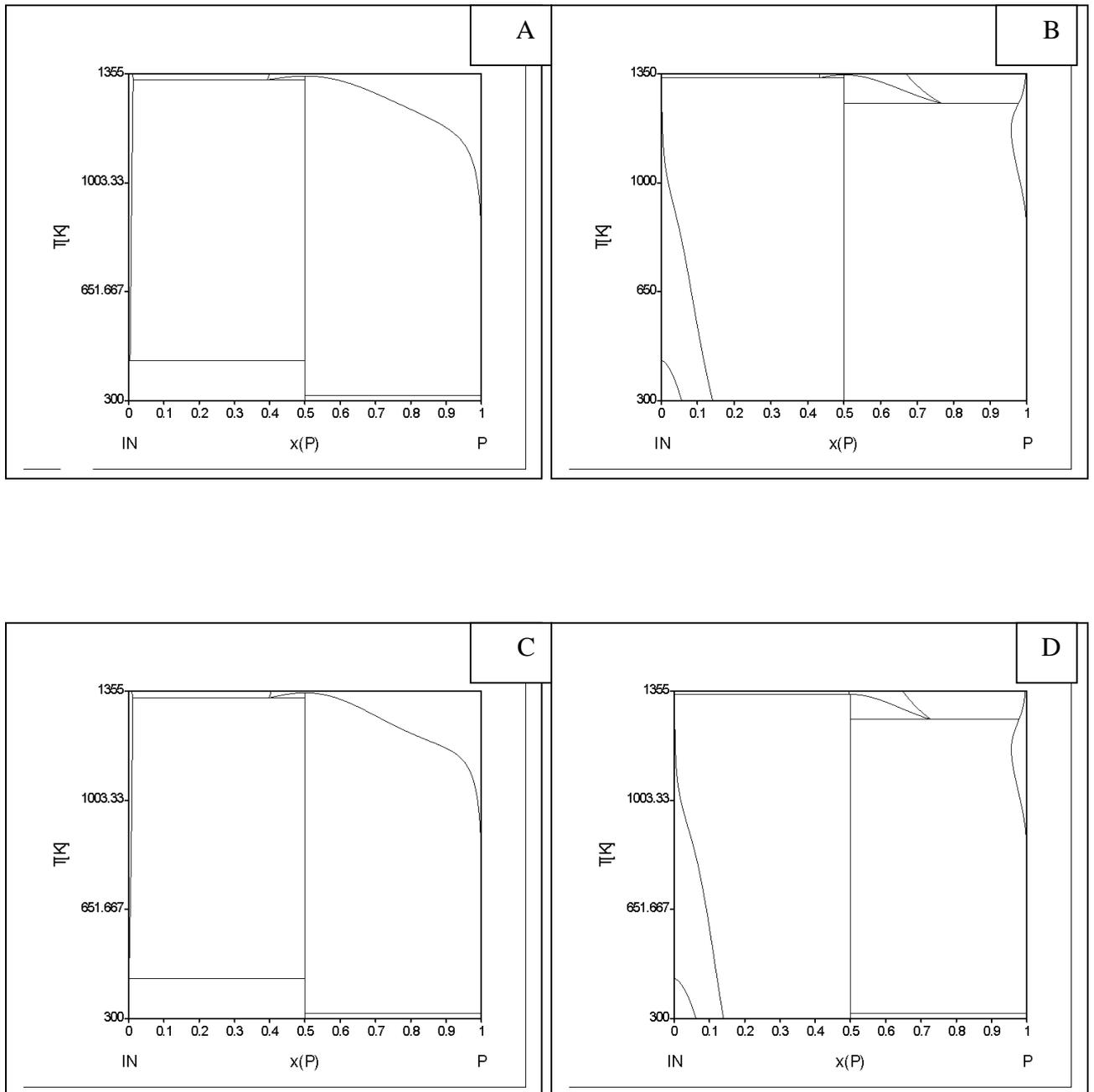


Figure III-49: Diagramme de phases (In-P) restitué à l'ordre de développement $n = 2$ pour les quatre types d'optimisations

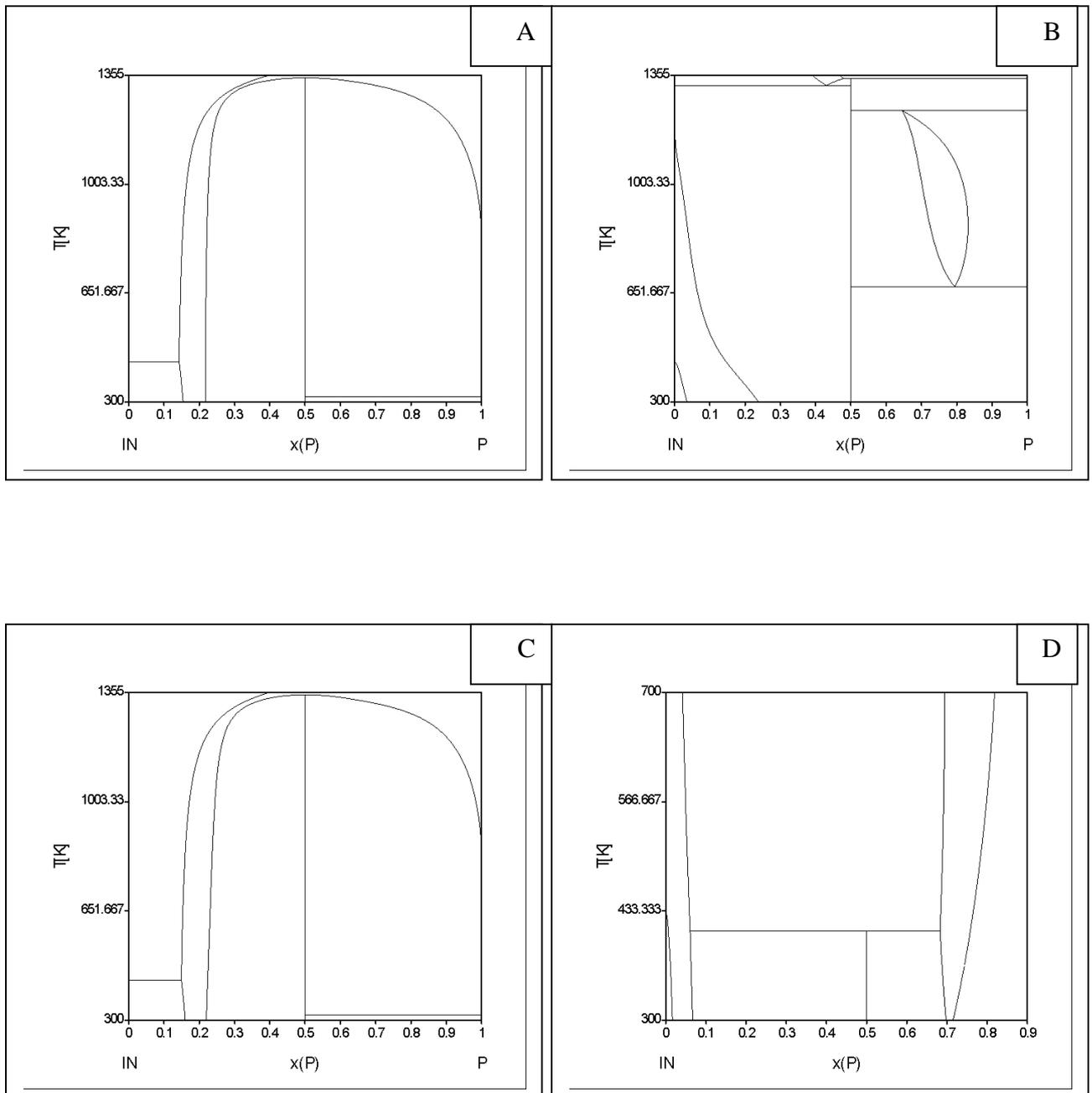


Figure III-50 : Diagramme de phases (In-P) restitué à l'ordre de développement $n = 3$ pour les quatre types d'optimisations

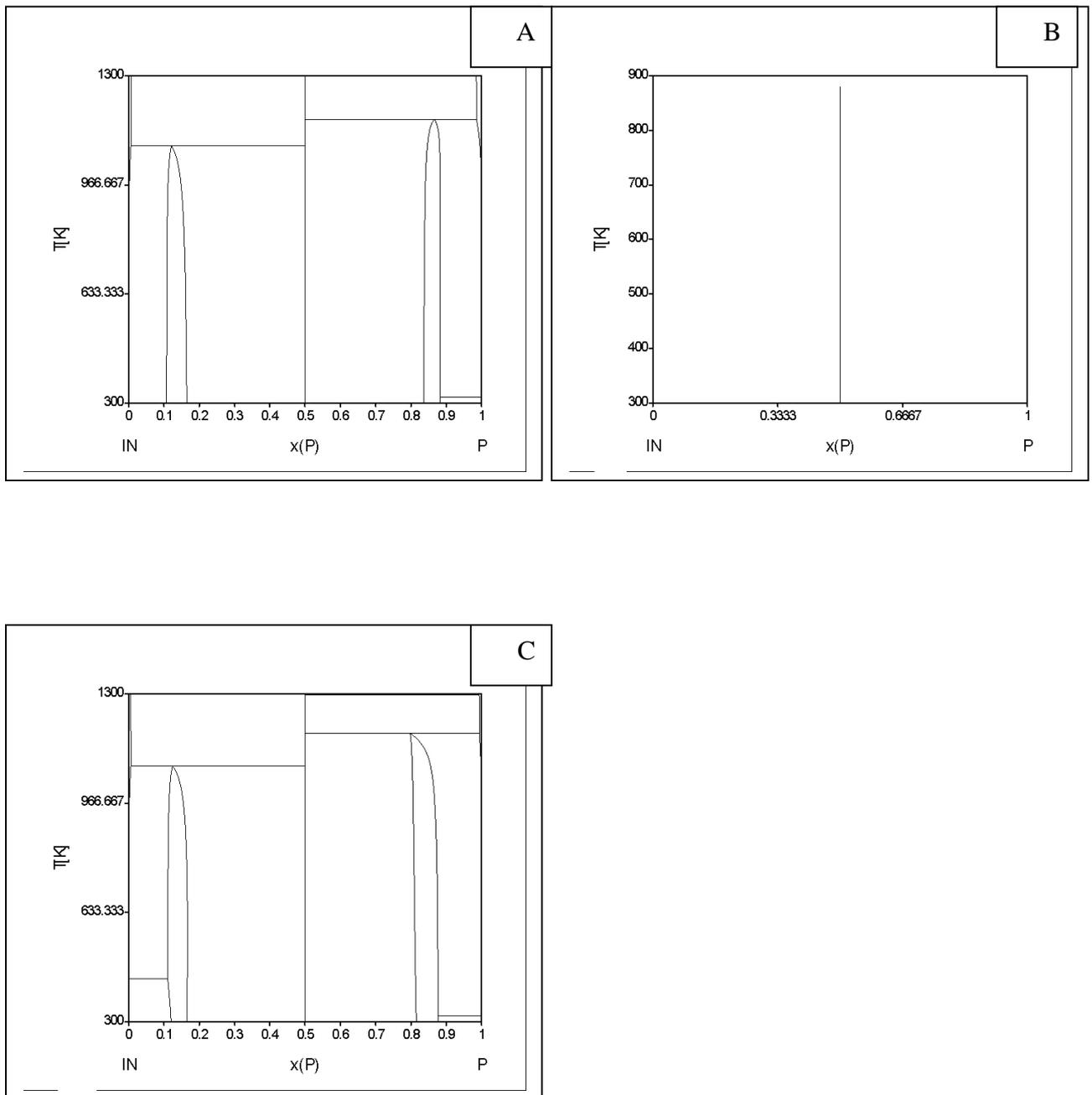


Figure III-51: Diagramme de phases (In-P) restitué à l'ordre de développement $n = 4$ pour les quatre types d'optimisations

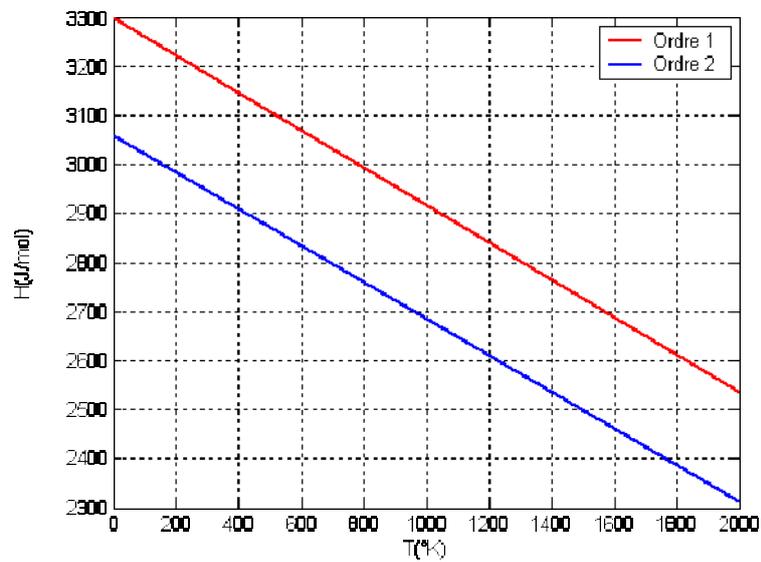


Figure III-52 : Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

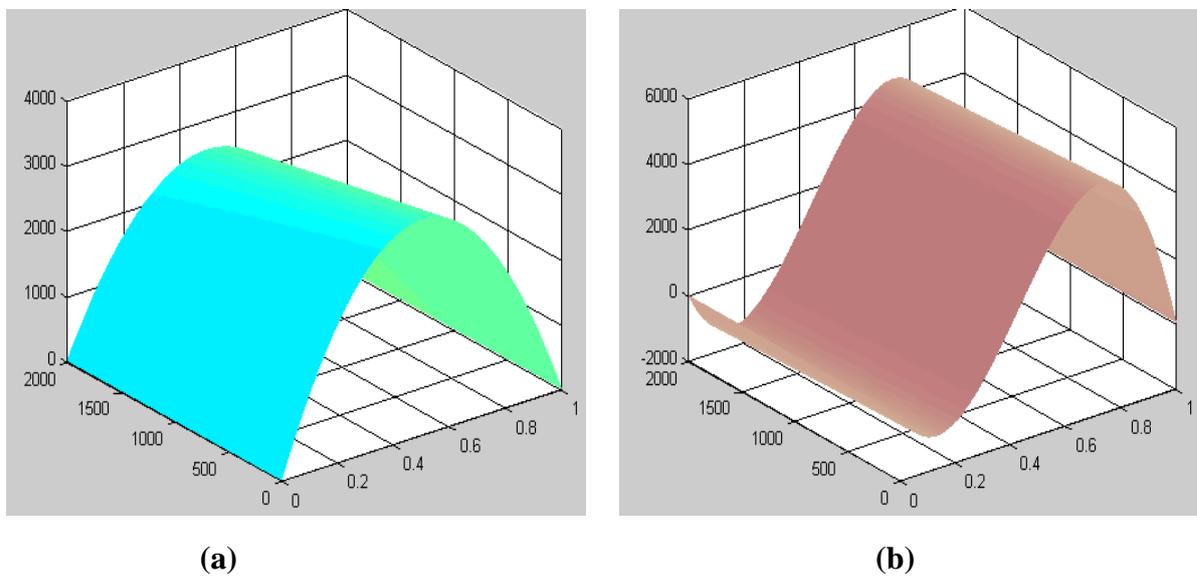


Figure III- 53: Variation de l'enthalpie d'excès en fonction de la température et de la composition
(a) ordre 0 **(b)** ordre 1

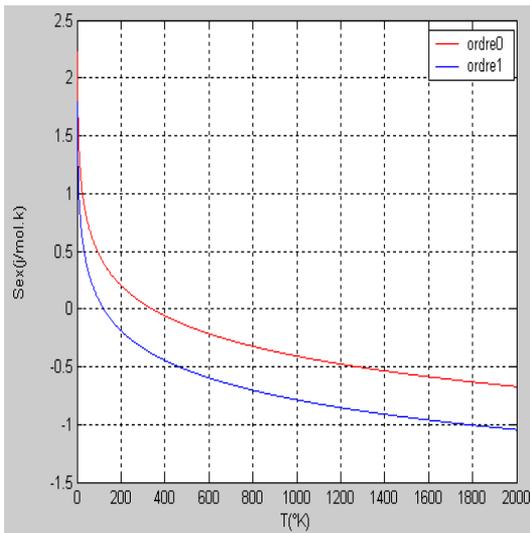


Figure III-54: Variation de l'entropie d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

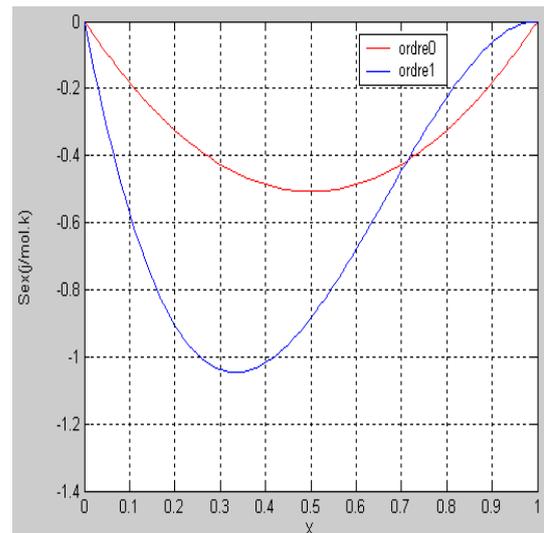
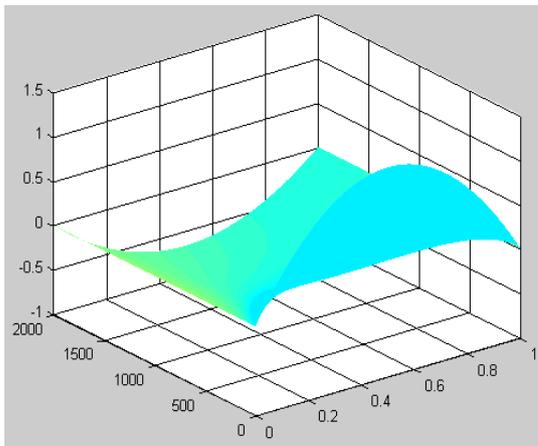
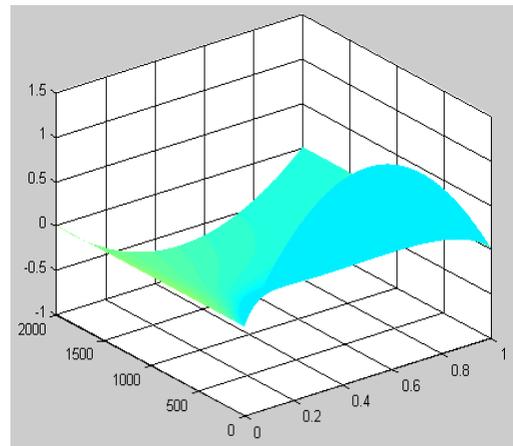


Figure III-55: Variation de l'entropie d'excès en fonction de x pour $T=1000^{\circ}\text{K}$



(a)



(b)

Figure III- 56: Variation de l'entropie d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0 **(b)** ordre 1

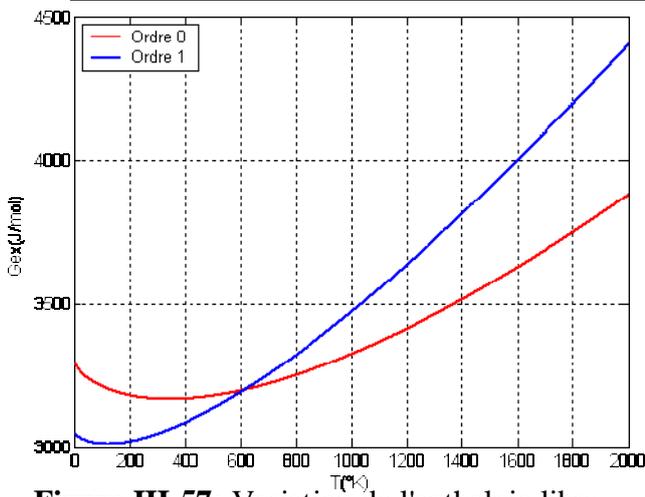


Figure III-57: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la température pour $x=0.5$

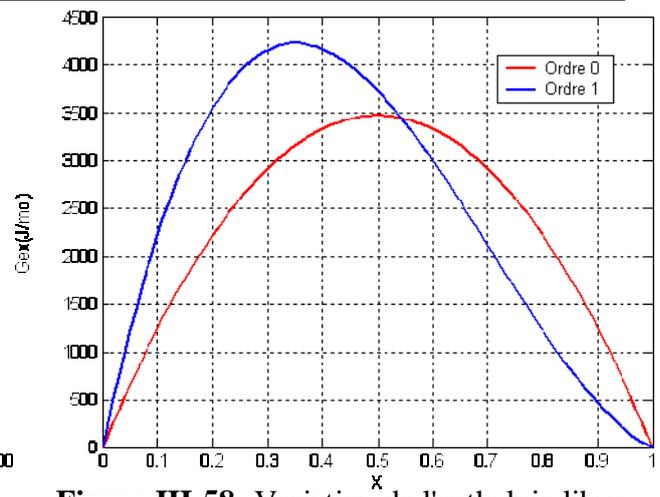
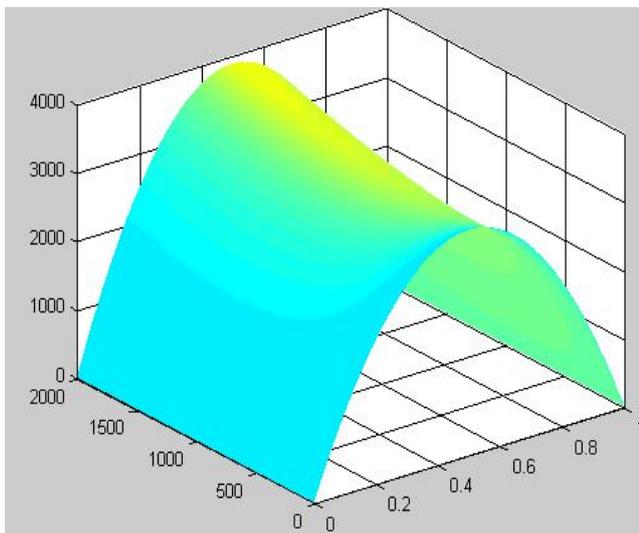
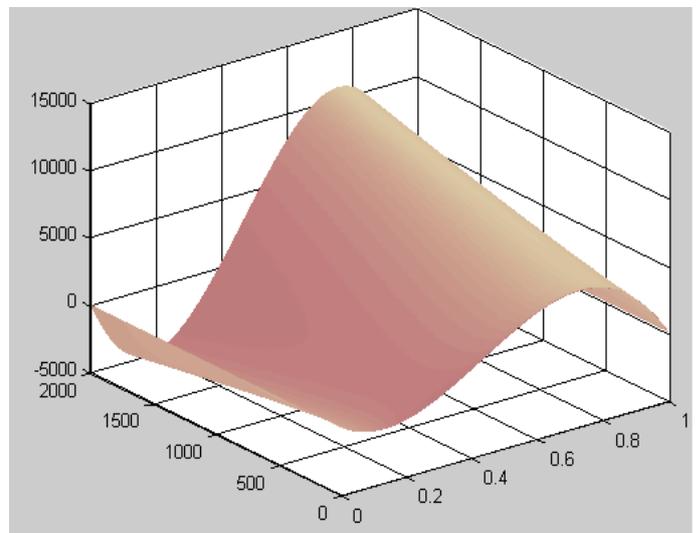


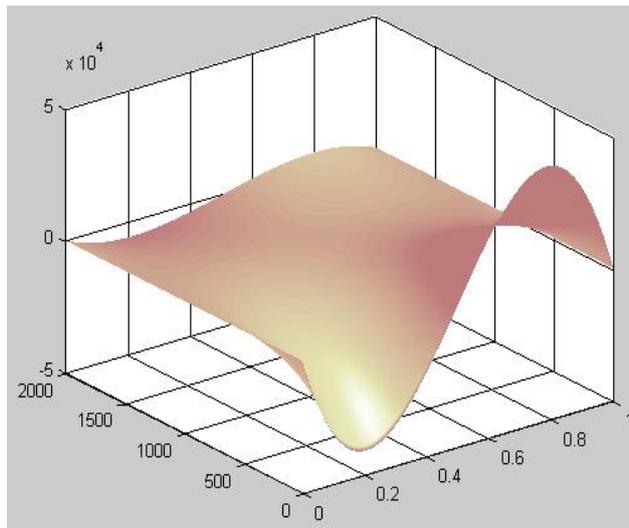
Figure III-58: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de x pour $T=1000^{\circ}\text{K}$



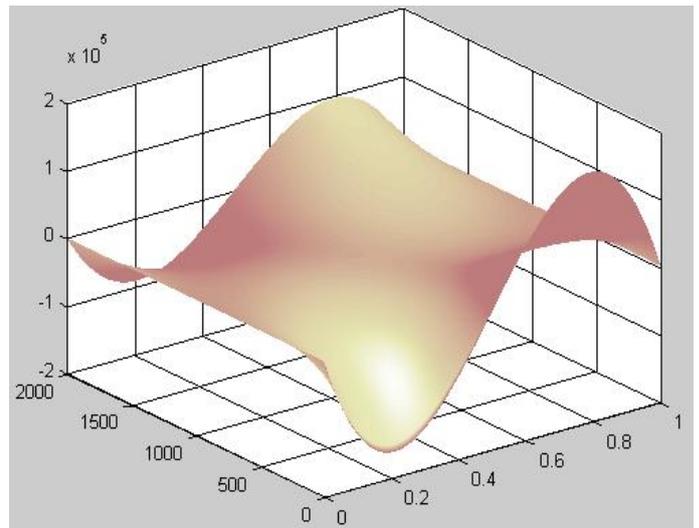
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III- 59: Variation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la température et de la composition

(a) ordre 0 (b) ordre 1 (c) ordre 2 (d) ordre 3

Lorsqu'on intègre simultanément le terme $T \cdot \ln T$ dans l'expression de l'enthalpie libre de formation du composé InP et dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès du liquide .on remarque la déformation du diagramme restitué pour tout les ordres de développement sauf pour le degré zéro ou la restitution du diagramme semble en parfaite coïncidence avec le diagramme expérimental.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les techniques expérimentales d'établissement des diagrammes de phases d'un système demeure insuffisantes pour le définir complètement d'où la nécessité de la modélisation qui s'avère indispensable.

La modélisation et le calcul des diagrammes de phases des alliages nécessite la détermination des différentes équations régissant les équilibres thermodynamiques entre les différentes phases existantes.

L'étude que nous avons développée, au cours de ce mémoire, réside dans l'introduction d'un terme supplémentaire ($T \cdot \ln(T)$), dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès de mélange et dans les enthalpies libres de formation des composés définis, dans le but de tenir compte de l'effet de la température dans l'enthalpie et l'entropie.

Nous avons étudiés quatre systèmes binaires à savoir : (Al-Ca) qui contient quatre composés définis, (Ca-In) qui contient trois composés définis et les deux systèmes semi-conducteurs (In-As) et (In-P) qui contiennent chacun un seul composé. Pour chaque système on a développé l'enthalpie libre d'excès de la phase liquide de l'ordre 0 jusqu'à l'ordre 4. Pour chaque ordre on a testé les quatre cas possible :

- L'enthalpie et l'entropie du mélange du liquide et de formation des composés sont indépendantes de la température
- Introduction du terme $T \ln T$ dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès du liquide toute en gardant les expressions des enthalpies et des entropies de formation sous forme linéaire ($A + B.T$).
- Introduction du terme $T \ln T$ dans l'expression des enthalpies libres de formation et on le néglige dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès du liquide.
- Le terme $T \ln T$ est introduit dans les deux expressions d'enthalpie libre de formation et d'enthalpie libre d'excès du liquide.

D'après cette étude on a remarqué que l'effet de terme additionnel provoque des fluctuations plus au moins importante au niveau des coefficients ajustables, cette perturbation est d'autant plus spectaculaire que le ordre de développement est élevé.

Conclusion générale

La restitution des diagrammes de phases, pour tous les systèmes binaires étudiés devient délicate au fur et à mesure que l'ordre de développement augmente ($n \geq 4$). Ces diagrammes dépendent de la nature de système à étudier et de sa complexité c.a.d ; du nombre de composés définis qu'il contient et du nombre des paliers d'invariance.

On a remarqué également que l'introduction du terme supplémentaire simultanément dans les expressions des enthalpies libre du liquide et de formation des composés rend la restitution très délicate et elle devient quasiment impossible lorsque le nombre de composés définis augmente.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Hertz, « Diagramme d'Equilibre, Alliages Binaires »; Technique de l'Ingénieur, M 70, (1999).
- [2] Y. Djaballah, Thèse de Doctorat, Université de Batna, (2005)
- [3] R.Ouahes et B. Devallez « chimie générale » OPU (1981).
- [4] J. Manenc, « Thermodynamique structurale des alliages » Presse universitaire de France, (1972).
- [5] J. Caron, M. Dorlot, J. P. Baiton et J. Masounava, « Des Matériaux », Edition de l'école Polytechnique de Montreal, (1995)
- [6] S. Fabrèga, « Thermodynamique macroscopique » Technique de l'ingénieur, A223, (1999).
- [7] L. Schuffenecker, J. N. Jaubert et R. Solimando, Technique d'ingénieur AF 4040, (1996).
- [8] I. Ansara, « Thermodynamique chimique Application aux équilibres complexes », Technique d'ingénieur A 226 ,(1996)
- [9] P. Haasen, « Physical metallurgy », Cambridge University press, (1978).
- [10] J. Delaire, « Thermodynamique » résumé de cours ENS de Cachan (France), (2003)
- [11] I. Vidal, « Thermodynamique, application au génie chimie et à l'industrie pétrolière », Edit. Technip, (1996).
- [12] J. Hertz, « Thermodynamique de l'Equilibre Chimique dans la Matière », Edition du laboratoire de thermodynamique métallurgique, NancyI (France), (1995).
- [13] N. Saunders, A.P. Miodownik, « *Calphad*, A comprehensive guide » Pergamon, (1998).
- [14] M. Hillert « Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations, their thermodynamic basis », Cambridge University Press, (1998).
- [15] H. G. Lee, « Chemical Thermodynamics for Metals and Materials », Imperail College Press, (1999).
- [16] U. R. Kattner, JOM, Vol 49 N° 12, 4-19, (1997).

- [17] R. Fourmentin, Thèse de Doctorat, Université de LILE, (2004).
- [18] M. Rahmane, Thèse de doctorat, Université de NancyI (France), (1990).
- [19] J. Charles, Thèse de doctorat, Université de NancyI (France), (1983).
- [20] J. Charles, A. Mouloud, J. Hertz, Z. Moser, et B. Onderka, Archives of metallurgy, V34, 3-15, (1989).
- [21] Y. Djaballah, Thèse de Magister, Université de Batna, (1999).
- [22] O. Redlich, A.T. Kister, *J. Ind. Eng. Chem.*, 40, 341-345, (1948).
- [23] T.B. Massalski, « Binary alloy phase diagrams », ASM international, (1990).
- [24] K.Matsuyama, Sci. Reports Tohoku University, V 17, 783-789, (1928).
- [25] D .Kevorkov; R.Schid-Fetzer; *Z.Metall.* 92, 946, (2001).
- [26] D. Kevorkov, R. Schmid-Fetzer,A. Pisch, F. Hodaj and C. Colinet, *Z.Metall.* 92, 953, (2001).
- [27] T. S. Liu and E. A. Peretti, *Trans. Am. Soc. Met.*, 45, 677-685 (1953).
- [28] R. N. Hall, *J. Electrochem. Soc.*, 110 [5] 385-388 (1963).
- [29] B. D. Lichter and P. Sommelet, *Trans. Soc. Min. Eng. AIME*, 245 [4] 1021-1027 (1969).
- [30] D. Richman and E. F. Hockings, *J. Electrochem. Soc.*, 112 [4] 461-462 (1965).
- [31] M. Tmar, A. Gabriel, C. Chatillon, and I. Ansara, *J. Cryst. Growth*, 69 [2-3] 421-441 (1984).
- [32] K. Y. Ma, S. H. Li, and G. B. Stringfellow, "P, As, and Sb Phase Diagrams", Special Report to the Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology; Gaithersburg, Maryland, (1987).
- [33] V. W. Koester and W. Ulrich, *Z. Metallkd.*, 49 [7] 365-367 (1958).
- [34] Ya. A. Ugai, L. A. Vityutskaya, E. G. Goncharov, and G. P. Belousova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 6 [6] 1179-1181 (1970)
- [35] M. B. Panish and J. R. Arthur, *J. Chem. Thermodyn.*, 2 [3] 299-318 (1970).
- [36] K. J. Bachmann and E. Buehler, *J. Electrochem. Soc.*, 121 [6] 835-846 (1974).
- [37] N. Sol, J. P. Clariou, N. T. Linh, and M. Moulin, *J. Cryst. Growth*, 27, 325-327 (1974).
- [38] E. H. Perea and C. G. Fonstad, *J. Electrochem. Soc.*, 127 [2] 313-315 (1980).
- [39] K. Nakajima, S. Yamazaki, and K. Akita, *J. Cryst. Growth*, 61 [3] 535-545 (1983).

- [40] E. Kuphal, *J. Cryst. Growth*, 67 [3] 441-457 (1984).
- [41] P. J. A. Thijs, W. Nijman, and R. Metselaar, *J. Cryst. Growth*, 74 [3] 625-634 (1986).
- [42] J. Van den Boomgaard and K. Schol, *Philips Res. Rep.*, 12 [2] 127-140 (1957).

Résumé

La plupart des auteurs décrivent l'enthalpie libre d'excès de mélange suivant un formalisme linéaire dont la contribution enthalpique et entropique sont indépendante de la température :

Notre contribution réside dans l'introduction d'un terme supplémentaire ($T \cdot \ln T$) dans la forme d'enthalpie libre d'excès qui traduit l'effet de la température.

La restitution des diagrammes de phase calculée, en tenant compte de cet effet de température, est tantôt en concordance avec le diagramme expérimental, tantôt en divergence suivant les circonstances de l'optimisation

Summary

Most authors describe the excess Gibbs energy of mixing along a linear formalism which enthalpic and entropic contributions are independent of temperature: Our contribution lies in introducing an additional term ($T \cdot \ln T$) in the form of excess Gibbs energy, which reflects the effect of temperature. Restitution phase diagrams calculated, taking into account this temperature effect, as soon as is consistent with the experimental diagram, as early divergence of the circumstances of the optimization

ملخص

معظم المؤلفين يصف الطاقة الزائدة من الاختلاط وفق شكل خطي بحيث تكون مساهمات الموافقة للانتالبييا و التدهور الحتمي مستقلة عن درجة الحرارة مساهمتنا تكمن في إدخال مقدار إضافي ($T \cdot \ln T$) في عبارة الطاقة الزائدة لجيبس ، وهو ما يعكس تأثير درجة الحرارة. ان مخططات الاطوار المحسوبة عند الاخذ بعين الاعتبار تأثير درجة الحرارة تكون تارة منفتحة مع مخطط الاطوار التجريبي وتارة مختلفة معه وذلك وفق ظروف التحسين