

THÈSE

Présentée à
L'UFR des Sciences des Structures, de la Matière et de Technologie
DE L'UNIVERSITÉ DE COCODY - ABIDJAN

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par
BOA David
Maître-Assistant

Sujet de Thèse :

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES
TERNAIRES D'ANTIMONIURES DE FER :
Cas des systèmes Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb**

Soutenue le 27 avril 2006 devant le jury :

Président :

M. Yobou Bokra

Professeur, Université de Cocody

Rapporteurs :

Mme Gabrielle Kra

Professeur, Université de Cocody

Examineurs :

M. Ali Koné

Professeur, Université de Cocody

M. Jacques Rogez

Directeur de recherche au CNRS, Marseille

M. Pierre Kotchi

Maître de Conférences, Université Abobo-Adjamé

*Que l'honneur, la gloire et la puissance soient rendus
à Dieu le Père,
à Dieu le Fils
et à Dieu le Saint Esprit,
pour des siècles et des siècles,
Amen !*

*À la mémoire de tous les défunts de ma famille et de ma belle famille,
Et plus particulièrement à celle de mon grand frère Aka Koffi, alias Oncle
Govias, parti trop tôt.*

*À la mémoire de Ibrahim Ansara qui fut pour moi un maître. Il m'a
légué l'héritage du calcul des diagrammes d'équilibre entre phases.*

À ma mère,

À mon père,

À ma famille...

À ma reine Louéca et à notre princesse Sandrine...

À ma belle mère et à mon beau père ainsi qu'à toute ma belle famille.

AVANT-PROPOS

Ce mémoire est le résultat des travaux de recherche effectués conjointement au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-chimie du Milieu de l'Université d'Abobo-Adjamé, dirigé par le Professeur P. Kotchi, et au Laboratoire TECSEN de l'Université Paul Cézanne de Marseille, dirigé par le Professeur B. Pichaud.

Ces travaux de recherche ont été possibles grâce à une bourse octroyée par la Coopération française, à qui j'exprime ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier sincèrement, le Professeur B. Pichaud pour m'avoir accueilli avec bienveillance dans son laboratoire.

M. J. Rogez, Directeur de recherches au CNRS a eu la bienveillance de m'accepter dans son équipe. Il a inspiré ce travail et l'a dirigé avec une attention particulière. Il m'a initié à la calorimétrie tout en renforçant mes connaissances en thermodynamique. J'ai pu apprécier sa haute valeur scientifique et surtout ses grandes qualités humaines. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis particulièrement reconnaissant à Mme S. Hassam-Dalichaouch, Maître de Conférences à l'Université Paul Cézanne de Marseille, qui m'a encadré durant mes stages et co-dirigé ce travail. Sa rigueur scientifique, sa patience et sa disponibilité furent d'une aide inestimable.

M. Y. Bokra, Professeur à l'Université de Cocody a eu la volonté de suivre ce travail qui fait l'objet de ce mémoire. Il n'a cessé de m'encourager et de me faire bénéficier de ses judicieuses critiques. Il a accepté de présider le jury de cette thèse. Je voudrais le remercier et lui exprimer mon profond respect.

Je remercie chaleureusement, J. C. Mathieu, Directeur de recherches à la retraite, pour sa grande contribution dans la rédaction du chapitre IV de ce mémoire, portant sur le modèle en bras. Il l'a fait avec un enthousiasme qui mérite d'être souligné. J'ai essayé de profiter au mieux de son enseignement et de ses conseils.

Que Mme G. Kra, Professeur à l'université de Cocody, soit assurée de ma reconnaissance pour les discussions enrichissantes que nous avons eues, en particulier en ce qui concerne l'interprétation des diagrammes d'équilibre entre phases. Elle a sacrifié un temps précieux à corriger le manuscrit de ce mémoire. C'est l'occasion ici de lui exprimer mon admiration pour sa grande passion pour la recherche. Qu'elle soit particulièrement remerciée d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

Que M. K. Ali, Professeur à l'Université de Cocody, soit assuré de ma profonde gratitude, pour avoir accepté de participer à mon jury.

A M. P. Kotchi, Maître de Conférences à l'Université d'Abobo-Adjamé, je voudrais humblement exprimer mon attachement et ma profonde gratitude pour la sollicitude dont il m'a toujours entourée. C'est lui qui nous a initié à la fonction d'enseignant et de chercheur. Je le remercie d'avoir dirigé ce travail en me laissant une grande liberté. Pour avoir toujours été pour moi un guide et un conseiller, je voudrais lui rendre hommage.

Je suis particulièrement reconnaissant à M. O. Schaff, Directeur de recherches, au Laboratoire MADIREL de l'université d'Aix-Marseille III, de s'être chargé de mes analyses à la micro-sonde.

J'ai été particulièrement sensible à l'accueil du personnel du TECSEN et plus particulièrement des membres du groupe de Thermodynamique. Je ne saurais exprimer ma reconnaissance à tous, sans crainte d'omission. Cependant, qu'il me soit permis d'adresser mes sincères remerciements à Mme Y. Fouque, qui s'est toujours préoccupée non seulement de l'avancement de mes travaux mais aussi de ma situation matérielle. Sa bonne humeur reste l'un des ses plus grands atouts.

A tous mes collègues des universités d'Abobo-Adjamé et de Cocody, et de l'École Normale Supérieure d'Abidjan, je dis un grand merci, pour le soutien dont j'ai été l'objet. La présence de A. Ahoussou à mes côtés à Marseille durant les trois ans de stage, m'a été d'une grande aide. J'ai pu bénéficier de sa grande gentillesse et de ses conseils. Qu'il trouve ici, l'expression de mon infinie reconnaissance.

La liste de toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire ne saurait être exhaustive. A tous et à toutes, merci !

SOMMAIRE

	Pages
Liste des tableaux	i
Liste des figures.....	iii
Introduction.....	1
Chapitre I : Rappels bibliographiques et analyses critiques des données.....	5
I.1 Systèmes binaires.....	6
I.1.1 Système Bi-Fe.....	6
I.1.2 Système Bi-Sb.....	7
I.1.3 Système Fe-Pb.....	13
I.1.4 Système Fe-Sb.....	15
I.1.5 Système Pb-Sb.....	20
I.2 Systèmes ternaires.....	23
I.2.1 Système Fe-Sb-Bi.....	23
I.2.2 Système Fe-Sb-Pb.....	23
I.3 Conclusion.....	25
Chapitre II : Appareillages et techniques expérimentales.....	27
II.1 Caractéristiques des métaux étudiés.....	28
II.2 Détermination des enthalpies de formation.....	31
II.2.1 Principes.....	31
II.2.2 Appareillage et techniques expérimentales.....	33
II.3 Détermination des températures d'équilibre.....	47
II.3.1 Analyse thermique différentielle (A. T. D.).....	47
II.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage.....	51
II.3.3 Préparation des alliages.....	52
II.3.4 Conditions expérimentales.....	53
II.4 Techniques d'analyse.....	54
II.4.1 Analyse radiocristallographique (diffraction R. X. sur poudre).....	54
II.4.2 Analyse métallographique.....	54
II.4.3 Analyse à la microsonde.....	55
I.5 Conclusion.....	55
Chapitre III : Résultats expérimentaux.....	56
III.1 Enthalpies intégrales de formation des alliages binaires et ternaires.....	57
III.1.1 Système binaire Fe-Sb.....	57
III.1.2 Système ternaire Fe-Sb-Bi.....	57
III.1.3 Conclusion.....	73
III.2 Températures d'équilibre liquide – solide des systèmes binaires et ternaires.....	75
III.2.1 Systèmes binaires.....	75
III.2.2 Système ternaire Fe-Sb-Bi.....	81
III.2.3 Conclusion.....	93
Chapitre IV : Le "bras", entité de base d'un modèle régulier de solutions métalliques binaires et ternaires.....	94
IV.1 Systèmes binaires A-B.....	95
IV.1.1 Etude d'une configuration de la solution.....	95
IV.1.2 Fonction de partition de la solution.....	96

IV.1.3 Grandeurs intégrales de mélange.....	98
IV.1.4 Grandeurs partielles molaires.....	102
IV.2 Systèmes ternaires.....	103
IV.2.1. Etude d'une configuration de la solution.....	103
IV.2.2 Fonction de partition de la solution.....	105
IV.2.3 Grandeurs intégrales de mélange.....	106
IV.2.4 Grandeurs partielles.....	109
IV.3 Propriétés du paramètre ρ_{B}	111
IV.3.1 Etude de la solution diluée A-B par le modèle en bras.....	111
IV.3.2 Relation de Van Laar.....	113
IV.4 Applicabilité du modèle.....	113
IV.5 Application du modèle.....	116
IV.5.1 Système binaire Bi-Sb.....	117
IV.5.2 Système binaire Fe-Sb.....	117
IV.5.3 Système ternaire Fe-Sb-Bi.....	118
IV.6 Conclusion.....	123
Chapitre V : Evaluation thermodynamique des systèmes binaires et ternaires.....	124
V.1 Modélisation thermodynamique des phases.....	126
V.1.1 Phases de composition fixe.....	126
V.1.2 Solutions de substitution.....	128
V.1.3 Composés non-stœchiométriques.....	132
V.2 Evaluation thermodynamique des systèmes binaires.....	133
V.2.1 Système binaire Bi-Fe.....	134
V.2.2 Système binaire Fe-Pb.....	137
V.2.3 Système binaire Fe-Sb.....	139
V.3 Evaluation thermodynamique des systèmes ternaires.....	145
V.3.1 Système Fe-Sb-Bi.....	145
V.3.2 Système Fe-Sb-Pb.....	153
V.4 Comparaison entre les diagrammes ternaires Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb.....	157
V.5 Conclusion.....	157
Conclusion générale.....	159
Références bibliographiques.....	163
Annexes.....	168

Liste des tableaux

	Pages
Tableau I.1 : Réactions invariantes dans le système binaire Fe-Sb.....	17
Tableau I.2 : Enthalpies molaires de formation de la phase ϵ -FeSb.....	19
Tableau I.3 : Enthalpies molaires de formation de la phase FeSb ₂	19
Tableau II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques des métaux constituant les systèmes étudiés.....	29
Tableau II.2 : Tensions de vapeur de Bi, Fe, Pb et Sb.....	45
Tableau III.1 : Enthalpies molaires intégrales de formation des alliages binaires Fe-Sb à T = (943 ± 2) K.....	60
Tableau III.2 : Enthalpies molaires intégrales de formation des alliages binaires Fe-Sb à T = (1065 ± 2) K.....	60
Tableau III.3 : Enthalpies de dissolution du fer dans l'antimoine liquide à 1065 K.....	65
Tableau III.4 : Enthalpies de dissolution de la phase ϵ -FeSb dans l'antimoine liquide à T = 1065K.....	65
Tableau III.5 : Enthalpies de dissolution de la phase FeSb ₂ dans l'antimoine liquide à T = 1065 K.....	66
Tableau III.6 : Enthalpies de dissolution à dilution infinie.....	66
Tableau III.7 : Enthalpies molaires de formation de FeSb ₂ et ϵ -FeSb à T = 298 K...67	67
Tableau III.8 : Enthalpies molaires partielles de Fe dans le ternaire Fe-Sb-Bi à T = 1065 K le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/9$	72
Tableau III.9 : Enthalpies molaires intégrales de formation des alliages ternaires Fe-Sb-Bi à T = 1065 K le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/9$	72
Tableau III.10 : Enthalpies molaires partielles de Fe dans le ternaire Fe-Sb-Bi à T = 1065 K le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/4$	72
Tableau III.11 : Enthalpies molaires intégrales de formation des alliages ternaires Fe-Sb-Bi à T = 1065 K le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/4$	73
Tableau III.12 : Points de la nappe du liquidus du système ternaire Fe-Sb-Bi à T = 1065 K.....	73
Tableau III.13 : Températures d'équilibre dans le système binaire Bi-Fe.....	76
Tableau III.14 : Température et enthalpie molaire de fusion du bismuth.....	76
Tableau III.15 : Températures d'équilibre dans le système binaire Fe-Pb.....	77
Tableau III.16 : Température et enthalpie molaire de fusion du plomb.....	77
Tableau III.17 : Températures d'équilibre dans le système binaire Fe-Sb en fonction de la composition.....	81
Tableau III.18 : Différentes phases en équilibre dans le ternaire Fe-Sb-Bi à 523 K...83	83
Tableau III.19 : Températures d'équilibre des phases des alliages ternaires Fe-Sb-Bi dans la section $x_{Bi} = 0,8$	90
Tableau III.20 : Températures d'équilibre des phases des alliages ternaires Fe-Sb-Bi dans la section $x_{Sb} = 0,3$	91
Tableau IV.1 : Etude d'une configuration possible du liquide binaire A-B.....	96
Tableau IV.2 : Configuration possible du liquide ternaire A-B-C	104
Tableau IV.3 : Configuration de la solution diluée.....	112
Tableau IV.4 : Connectivités et paramètres ρ correspondant à Ag, Au et Cu liquides.....	116
Tableau IV.5 : Valeurs des paramètres λ_{AB} , ρ_{AB} , η_{AB} des liquides binaires A-B.....	117

Tableau V.1 : Transformations invariantes dans le système binaire Bi-Fe.....	136
Tableau V.2 : Système Fe-Pb. Synthèse des données expérimentales utilisées lors de l'optimisation.....	137
Tableau V.3 : Transformations invariantes dans le système binaire Fe-Pb.....	139
Tableau V.4 : Synthèse des données expérimentales du système Fe-Sb obtenues dans ce travail.....	139
Tableau V.5 : Limites de stabilité de la phase ϵ -FeSb à $T = 500$ K.....	143
Tableau V.6 : Transformations invariantes dans le système binaire Fe-Sb.....	143
Tableau V.7 : Synthèse des données expérimentales du ternaire Fe-Sb-Bi obtenues dans ce travail.....	145
Tableau V.8 : Transformations invariantes dans le système ternaire Fe-Sb-Bi.....	151
Tableau V.9 : Evolution des équilibres liquide-solide dans le ternaire Fe-Sb-Bi.....	152
Tableau V.10 : Transformations invariantes dans le ternaire Fe-Sb-Pb.....	153
Tableau V.11 : Comparaison des transformations invariantes dans les systèmes ternaires Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb.....	158

Liste des figures

	Pages
Figure I.1 : Système binaire Bi-Fe. Diagramme d'équilibre entre phases [10].....	7
Figure I.2 : Système binaire Bi-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé : ___ [11], comparé aux résultats expérimentaux obtenus par l'ensemble des auteurs.....	8
Figure I.3 : Système binaire Bi-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé faisant apparaître la démixtion à basse température: ___ [11].....	9
Figure I.4 : Système binaire Bi-Sb. Enthalpies molaires de mélange calculées: ___ [11] à $T = 973$ K, comparées aux points expérimentaux.....	10
Figure I.5 : Système binaire Bi-Sb. Enthalpies libres partielles de mélange calculées et comparées aux points expérimentaux.....	11
Figure I.6 : Système binaire Bi-Sb. Enthalpies molaires de mélange du liquide [32].	12
Figure I.7 : Système binaire Fe-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases estimé par Xing [43].....	14
Figure I.8 : Système binaire Fe-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases évalué par Hamalainen et al. [44].....	14
Figure I.9 : Système binaire Fe-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé :__ [46], comparé aux résultats expérimentaux.....	16
Figure I.10 : Système binaire Fe-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé :__ [46].	17
Figure I.11 : Système binaire Fe-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé [62].....	18
Figure I.12 : Capacité calorifique molaire de la phase ϵ -FeSb ($\text{Fe}_{53,84}\text{Sb}_{46,16}$)[67]...	20
Figure I.13 : Système binaire Pb-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé :__ [69], comparé aux points expérimentaux.....	21
Figure I.14 : Système binaire Pb-Sb. Enthalpies molaires de mélange calculées [69], comparées aux points expérimentaux.....	22
Figure I.15 : Système binaire Pb-Sb. Activités de Pb et Sb dans le liquide binaire calculées [69], comparées aux points expérimentaux.....	23
Figure I.16 : Isoactivités de l'antimoine dans le système Fe-Pb-Sb à 1473 K [80].....	24
Figure I.17 : Système ternaire Fe-Sb-Pb. Coupe isotherme à 500 K [82].....	25
Figure II.1 : Représentation graphique des propriétés physico-chimiques des métaux.....	29
Figure II.2 : Coupe verticale d'un calorimètre Tian-Calvet haute température [87]...	34
Figure II.3 : Ensemble canne calorimétrique + tube de chute [89].....	36
Figure II.4 : Schéma de l'ensemble (canne + tube de chute) avec effet « getter »....	46
Figure II.5 : Schéma général de la cellule d'ATD [97].....	48
Figure II.6 : Coupe transversale de la cellule d'ATD [97].....	48
Figure II.7 : Exemple de thermogramme pour une transformation invariante suivie du passage par une ligne monovariante.....	49
Figure II.8 : Exemple de thermogramme pour une transformation invariante.....	50
Figure II.9 : Coupe transversale du bloc calorimétrique.....	52
Figure III.1 : Enthalpies molaires de formation du système binaire Fe-Sb à 943 K.....	59
Figure III.2 : Enthalpies molaires de formation du système binaire Fe-Sb à 1065 K.....	59
Figure III.3 : Micrographie de l'alliage de composition globale $x_{\text{Fe}} = 0,2744$ obtenu après refroidissement de 1065 K à la température ambiante.....	61
Figure III.4a : Spectres de la micro-sonde et profils de concentration des spots [a] et [b]...	61
Figure III.4b : Spectres de la micro-sonde et profils de concentration des spots [c] et [d]..	61
Figure III.5 : Spectres de diffraction des rayons X des phases FeSb_2 et ϵ -FeSb....	63

Figure III.7: Enthalpies de dissolution de ϵ FeSb dans Sb liquide à 1065 K.....	64
Figure III.8: Enthalpies de dissolution de FeSb ₂ dans Sb liquide à 1065 K.....	65
Figure III.9: Système ternaire Bi-Fe-Sb. Sections étudiées dans la zone riche en Sb.....	68
Figure III.10: Enthalpies partielles molaires de Fe dans le ternaire Bi-Fe-Sb le long de la section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Sb}} = 1/9$ à 1065 K.....	70
Figure III.11: Enthalpies partielles molaires de Fe dans le ternaire Bi-Fe-Sb le long de la section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Sb}} = 1/4$ à 1065 K.....	70
Figure III.12: Enthalpies molaires intégrales de formation du ternaire Bi-Fe-Sb le long de la section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Sb}} = 1/9$ à 1065 K.....	71
Figure III.13: Enthalpies molaires intégrales de formation du ternaire Bi-Fe-Sb le long de la section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Sb}} = 1/4$ à 1065 K.....	71
Figure III.14: Thermogramme d'un alliage Bi _{0,8} Fe _{0,2} au DSC 111.....	75
Figure III.15 : Schéma de la réaction péritectique à 544,63 K.....	76
Figure III.16 : Thermogramme d'un alliage Fe _{0,2} Pb _{0,8} obtenu au DSC 111.....	77
Figure III.17 : Schéma de la réaction eutectique à 600,60 K.....	78
Figure III.18: Courbe $\Delta T = f(T)$ à l'échauffement, pour un alliage Fe _{0,65} Sb _{0,35}	79
Figure III.19: Courbe $\Delta T = f(T)$ à l'échauffement, pour un alliage Fe _{0,55} Sb _{0,45}	79
Figure III.20: Courbe $\Delta T = f(T)$ à l'échauffement, pour un alliage Fe _{0,33} Sb _{0,67}	80
Figure III.21 : Isoplèthes (Δ) et préparations effectuées dans le ternaire Fe-Sb-Bi pour l'analyse à la micro-sonde (\otimes).....	82
Figure III.22 : Différentes micrographies obtenues par micro-sonde.....	85
Figure III.23 : Triangulation du système ternaire Fe-Sb-Bi à 523 K.....	86
Figure III.24 : Section isoplèthe à 80% at. Bi du système ternaire Fe-Sb-Bi.....	88
Figure III.25 : Section isoplèthe à 30% at. Sb du système ternaire Fe-Sb-Bi.....	89
Figure III.26 : Courbe $\Delta T = f(T)$ à l'échauffement, pour un alliage Fe _{0,6667} Sb _{0,3000} Bi _{0,0333}	90
Figure III.27 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Projection des lignes monovariantes.....	92
Figure IV.1 : Entropie molaire de configuration en bras en fonction du rapport des connectivités ρ	100
Figure IV.2 : Différentes méthodes d'intégration permettant le calcul de la connectivité [112].....	115
Figure IV.3: Enthalpies molaires de mélange du liquide binaire Bi-Sb à $T = 1200$ K.....	119
Figure IV.4: Enthalpies libres molaires de mélange du liquide binaire Bi-Sb à 1200 K.....	119
Figure IV.5: Enthalpies molaires de mélange du liquide binaire Fe-Sb à 1065 K.....	120
Figure IV.6: Enthalpies libres molaires de mélange du liquide binaire Fe-Sb.....	120
Figure IV.7: Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi par référence aux constituants liquides purs à 1065 K. Section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Sb}} = 1/9$	121
Figure IV.8: Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi par référence aux constituants liquides purs à 1065 K. Section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Sb}} = 1/4$	121
Figure IV.9: Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi par référence aux constituants liquides purs à 1065 K. Section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Sb}} = 1/9$	122
Figure IV.10: Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi par référence aux constituants liquides purs à 1065 K. Section $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Sb}} = 1/4$	122
Figure V.1 : Représentation des compositions définies par l'expression de Muggianu <i>et al.</i> [123].....	131
Figure V.2 : Système binaire Bi-Fe. Diagramme d'équilibre entre phases.....	135
Figure V.3 : Système binaire Bi-Fe. Diagramme d'équilibre entre phases calculé (présent travail) montrant les différentes transformations invariantes.....	136

Figure V.4 : Système binaire Fe-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé et points expérimentaux.....	138
Figure V.5 : Activités du fer et de l'antimoine à T = 893 K.....	140
Figure V.6 : Activités du fer et de l'antimoine dans la phase liquide à T=1125 K.....	141
Figure V.7 : Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb à T = 1065 K.....	141
Figure V.8 : Système binaire Fe-Sb. Diagrammes d'équilibre entre phases calculés et points expérimentaux.....	142
Figure V.9 : Système binaire Fe-Sb. Diagrammes d'équilibre entre phases calculés.....	144
Figure V.10 : Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi, à 1065 K.....	146
Figure V.11 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Isoplèthe : $x_{Bi} = 0,8$	148
Figure V.12 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Isoplèthe : $x_{Sb} = 0,3$	149
Figure V.13 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Section isotherme calculée à 1065 K.....	149
Figure V.14 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Section isotherme calculée à 523 K.....	150
Figure V.15 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Lignes monovariantes calculées.....	150
Figure V.16 : Triangulation du système Fe-Sb-Bi.....	151
Figure V.19 : Système ternaire Fe-Sb-Pb. Isoplèthes calculées (présent travail).....	154
Figure V.20 : Système ternaire Fe-Sb-Pb. Section isotherme calculée à 1065 K.....	155
Figure V.21 : Système ternaire Fe-Sb-Pb. Isotherme calculée à 500 K.....	155
Figure V.22 : Schéma des lignes monovariantes du liquidus dans le ternaire Fe-Sb-Pb....	156

INTRODUCTION

La description thermodynamique complète d'un système métallique passe par des mesures calorimétriques, potentielles, diagrammatiques, une modélisation des interactions basées sur des données structurales, et finalement une optimisation.

La connaissance des grandeurs thermodynamiques de formation et des diagrammes d'équilibre entre phases, présentent un intérêt considérable dans l'optimisation des procédés d'élaboration ou de caractérisation des matériaux. En effet, ils permettent de définir les conditions de synthèse, de stabilité et de réactivité des matériaux vis-à-vis de toute perturbation thermique, mécanique et chimique. De plus l'ajout des données thermodynamiques estimées pour les phases métastables permet une description détaillée des procédés réels souvent hors équilibre.

En pratique, si la description thermodynamique des systèmes binaires est assez avancée, il n'en est pas de même pour les alliages polyconstitués beaucoup plus proches des matériaux industriels. La base binaire, bien que nécessaire à l'élaboration des systèmes d'ordre supérieur, est insuffisante. De nombreux efforts sont consentis par les thermochimistes dans l'étude des systèmes ternaires qui constituent une base incontournable dans la description des systèmes d'ordre plus élevé (quaternaires, quinaires, sénaires, ...).

Basée sur les seules expériences, l'étude complète d'un système ternaire aussi simple soit-il, nécessiterait des moyens en temps et en matériel difficiles à estimer et à justifier. Ces dernières décennies, l'approche expérimentale a été profondément modifiée par l'accessibilité de plus en plus aisée aux programmes de cohérence et d'optimisation. Ces codes permettent en particulier de cerner précisément les problèmes expérimentaux pertinents à résoudre pour compléter la description d'un système à partir de données acquises généralement sur les systèmes d'ordre inférieur.

Sans supprimer l'expérience, le calcul contribue à limiter le nombre de manipulations. En outre, le calcul permet de vérifier la compatibilité entre les données thermochimiques et les diagrammes d'équilibre entre phases.

C'est en ne perdant pas de vue l'indispensable équilibre entre l'expérience et le calcul, que nous avons envisagé l'étude thermodynamique des systèmes ternaires Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb.

Les antimoniures de métaux de transition ont fait l'objet d'une attention particulière à cause de leurs intéressantes propriétés thermoélectriques [1]. Citons à titre d'exemple, les systèmes ternaires d'antimoniures de fer : Fe-Sb-X (X = Ba, Ca, Cd, Ce, ...). Une compilation non exhaustive de ces systèmes a été publiée tout récemment par Raghavan [2]. Sur la trentaine de systèmes ternaires Fe-Sb-X présentée dans la littérature, aucun n'a fait l'objet d'une étude thermodynamique complète. Seuls les diagrammes d'équilibre entre phases sont partiellement connus.

thermodynamiques
Dans ce travail, nous avons entrepris la détermination expérimentale à la fois des fonctions décrivant les phases et des données d'équilibre entre phases conduisant au diagramme d'équilibre du système ternaire Fe-Sb-Bi. Une étude de cohérence entre ces deux types de grandeurs a été menée.

L'analogie évidente entre les systèmes binaires Fe-Bi et Fe-Pb, nous a conduit à une évaluation thermodynamique du système ternaire Fe-Pb-Sb en vue d'analyser l'effet de remplacement progressif des atomes Bi par les atomes Pb sur les propriétés thermodynamiques. Bien que le bismuth et l'antimoine forment un système presque idéal, ils ont un comportement très différent vis-à-vis du fer. L'antimoine forme des composés définis avec le fer, tandis que le fer et le bismuth, tout comme le fer et le plomb, sont quasi-immiscibles à l'état solide et liquide. Enfin, le plomb et l'antimoine forme un système à simple eutectique.

Du point de vue du physicochimiste, les systèmes (Fe-Sb)-Bi et -Pb présentent l'intérêt de mettre en compétition au sein de mêmes phases liquides et solides des interactions attractives et répulsives.

Dans le souci d'analyser le lien grandeurs thermodynamiques-structure nous avons repris le concept de "bras" comme entité de base dans la description des solutions liquides métalliques.

Ce mémoire comporte cinq chapitres.

Le premier chapitre porte sur le rappel bibliographique et une analyse critique des données expérimentales disponibles sur chacun des systèmes binaires et ternaires étudié dans ce travail.

Le deuxième chapitre expose l'appareillage ainsi que les techniques expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre présente nos différents résultats expérimentaux calorimétriques et diagrammatiques.

Le quatrième expose le modèle en bras appliqué aux liquides métalliques à base de fer et d'antimoine. La confrontation des calculs et des résultats expérimentaux justifiera la validité du modèle.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'optimisation des systèmes binaires et ternaires.

CHAPITRE I :

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET ANALYSES CRITIQUES DES DONNÉES

INTRODUCTION

I.1 SYSTÈMES BINAIRES

I.1.1 Système Bi-Fe

I.1.2 Système Bi-Sb

I.1.3 Système Fe-Pb

I.1.4 Système Fe-Sb

I.1.5 Système Pb-Sb

I.2 SYSTÈMES TERNAIRES

I.2.1 Système Fe-Sb-Bi

I.2.1 Système Fe-Sb-Pb

I.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons rassemblé, tout en les analysant, les données bibliographiques concernant les diagrammes d'équilibre entre phases et les grandeurs thermodynamiques de mélange de chacun des systèmes binaires et ternaires étudiés : Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb.

I.1 SYSTEMES BINAIRES

I.1.1 Système Bi-Fe

I.1.1.1 Diagramme d'équilibre entre phases

Les premières investigations relatives au diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Bi-Fe sont celles de Isaak *et* Tammann [3], Hägg [4], Wever [5], Tammann *et* Oelsen [6] qui ont utilisé plusieurs techniques expérimentales: analyse thermique, diffraction des rayons X et analyse magnétique. Une très faible solubilité mutuelle entre le plomb et le fer a été observée aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide. De plus, aucune phase intermétallique n'a été mise en évidence.

Par analyse chimique, Weeks [7,8] a étudié la solubilité du fer dans le bismuth liquide.

Xu *et al.* [9] ont déterminé par la méthode d'équilibre liquide-vapeur, la solubilité du bismuth dans le fer liquide à 1873 K. La valeur obtenue exprimée en pourcentage massique de bismuth est égale à 0,16.

En utilisant les données de Isaak *et* Tammann [3] et de Weeks [7,8], Okamoto [10] a évalué le diagramme d'équilibre entre phases présenté à la figure I.1. En l'absence d'une étude expérimentale complète, ce diagramme sera admis.

Le système binaire Bi-Fe présente à partir de 1538°C (température de la réaction monotectique) une lacune de miscibilité à l'état liquide dont la température critique est très élevée. Les coordonnées de ce point ne sont pas disponibles dans la littérature. Le bismuth et le fer sont quasi-immiscibles à l'état solide et à l'état liquide. Aucune phase intermédiaire n'a été mise en évidence dans ce système. Les transitions des phases des solutions solides du fer sont signalées à 1394°C et 912°C. La réaction eutectique a lieu à 271,44°C.

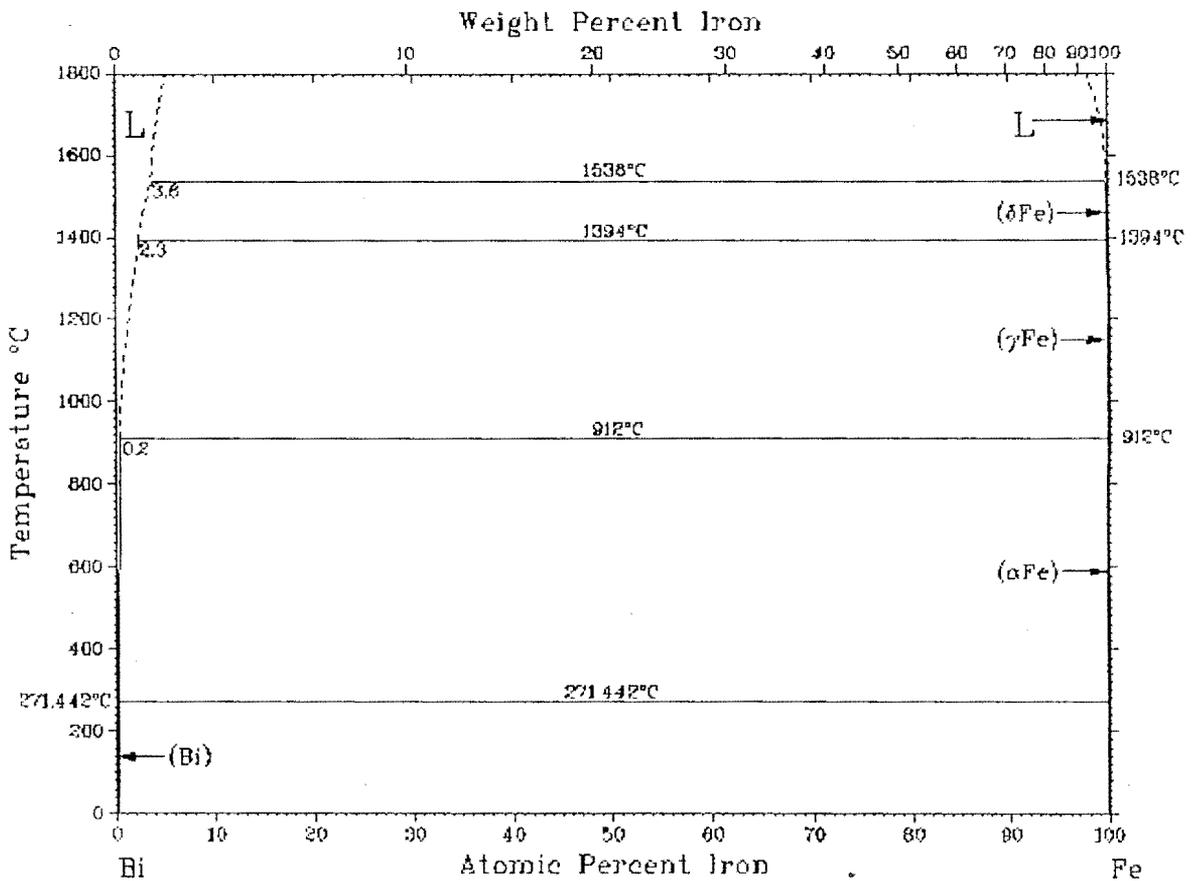


Figure I.1 : Système binaire Bi-Fe. Diagramme d'équilibre entre phases [10].

I.1.1.2 Propriétés thermodynamiques

Aucune information bibliographique relative aux fonctions thermodynamiques n'a été trouvée dans la littérature, au cours de ce travail.

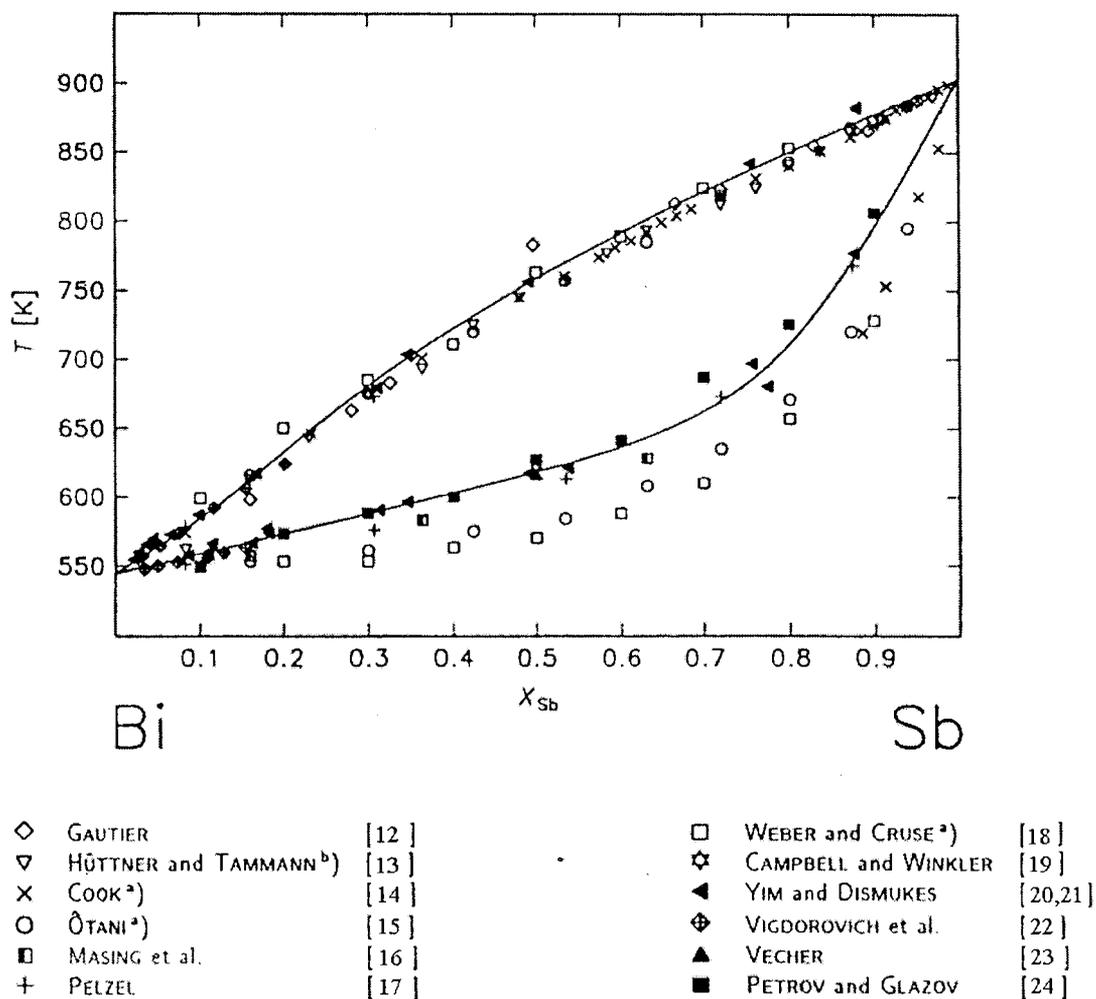
I.1.2 Système Bi-Sb

I.1.2.1 Diagramme d'équilibre entre phases

Feutelais *et al.* [11] ont fait l'analyse des différents travaux [12-24] consacrés au diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Bi-Sb, lors de l'optimisation de ce système.

Le diagramme d'équilibre entre phases optimisé est présenté à la figure I.2.

Le bismuth et l'antimoine ont des structures cristallines rhomboédriques semblables ainsi que de nombreuses propriétés physiques et chimiques voisines (électronégativité, rayon atomique, etc...). Ils sont miscibles en toute proportion. Le diagramme d'équilibre entre phases obtenu est en forme de fuseau simple sans extremum. Il est à remarquer cependant une dissymétrie très prononcée des limites de ce fuseau.



^{a)} Solidus data not used in the final optimization

^{b)} Liquidus and solidus data not used in the final optimization

Figure I.2: Système binaire Bi-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé : ___ [11], comparé aux résultats expérimentaux obtenus par l'ensemble des auteurs.

On note l'accord des différentes valeurs expérimentales du liquidus entre elles et avec le tracé calculé [11]. Par contre, pour le solidus, nous remarquons une grande dispersion des valeurs expérimentales qui peut s'expliquer par la difficulté à atteindre l'équilibre thermodynamique à l'état solide. Le tracé calculé [11] est très proche des valeurs expérimentales de Yim *et* Dismukes [20,21] et Petrov *et* Glazov [24]. La forme particulière du solidus a été interprétée par Feutelais *et al.* [11] comme une tendance à la démixtion à l'état solide. Par calcul, ils ont évalué la lacune de miscibilité et ont obtenu pour le point critique : $T_C = 498$ K et $x_{Sb} = 0,637$ (voir figure I.3). Le diagramme calculé par Feutelais *et al.* [11] sera retenu dans ce travail.

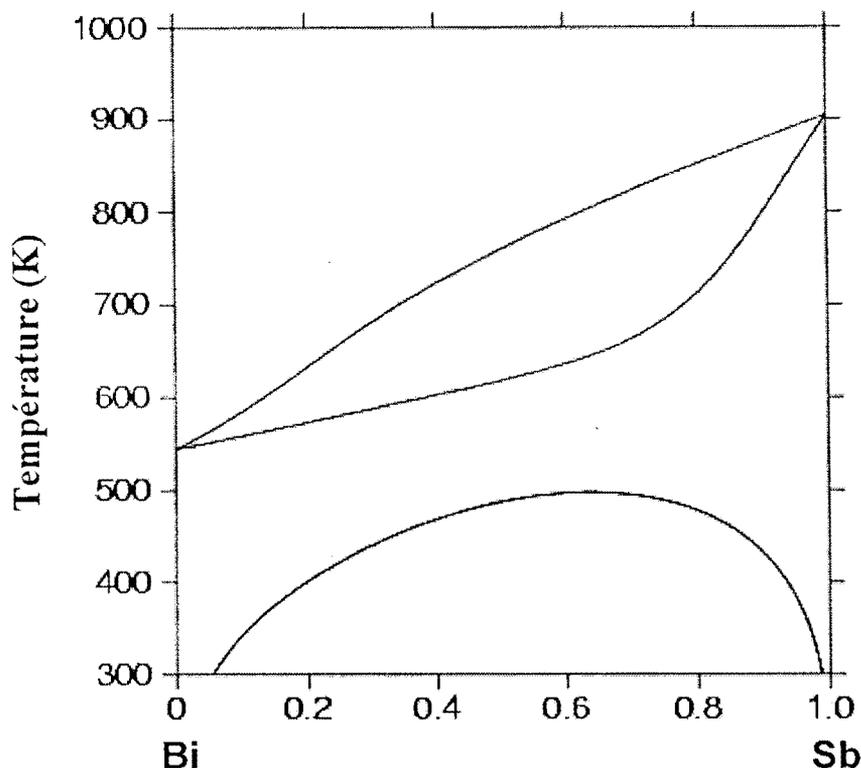


Figure I.3: Système binaire Bi-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé faisant apparaître la démixtion à basse température: ___ [11].

1.1.2.2 Propriétés thermodynamiques

Les enthalpies de mélange du liquide Bi-Sb calculées par Feutelais *et al.* [11] (figure I.4) sont en accord avec celles obtenues expérimentalement par calorimétrie de réaction directe par Wittig *et Gehring* [25] et Yazawa *et al.* [26]. Tandis que celles de Kawakami [27] obtenues à 1073 K par la même méthode expérimentale sont plus élevées. Les maxima obtenus sont respectivement 550 J/mol à 973 K [25], 650 J/mol à 945 K [26] et 1250 J/mol à 1073 K [27].

Aucune variation de la capacité calorifique du liquide n'ayant été mentionnée dans la littérature, les valeurs élevées de Kawakami [27] sont sans doute liées aux erreurs expérimentales, comme le laisse présumer la dispersion des points.

Les valeurs positives de l'enthalpie de mélange dans tout l'intervalle de concentration traduisent les faibles interactions entre le bismuth et l'antimoine à l'état liquide.

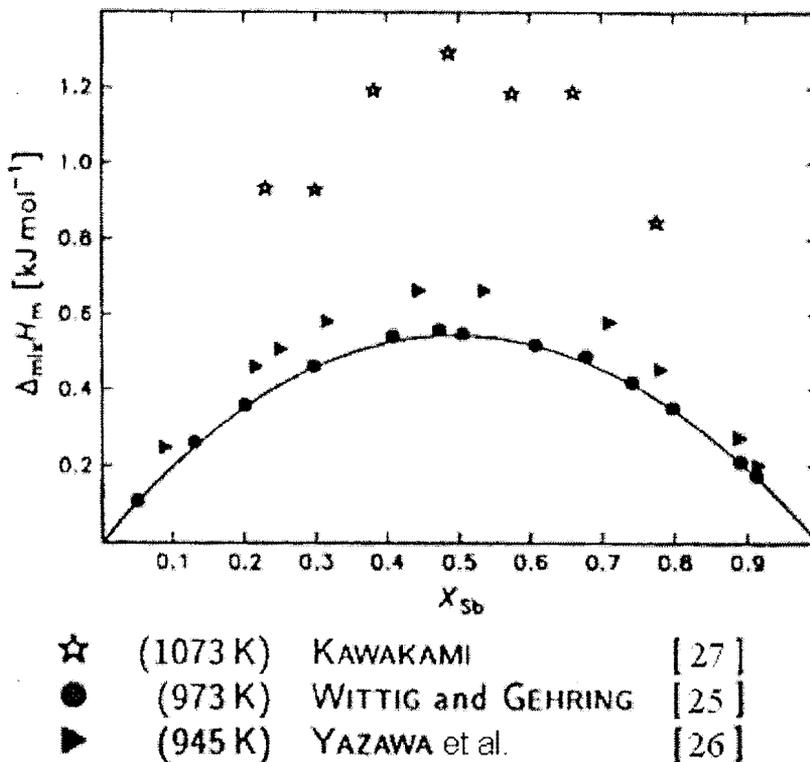


Figure I.4 : Système binaire Bi-Sb. Enthalpies molaires de mélange calculées: ___ [11] à $T = 973$ K, comparées aux points expérimentaux.

Les enthalpies libres partielles de mélange calculées [11] (figure I.5) sont en accord avec celles obtenues à 1273 K par Hino *et* Azagami [28] grâce à la mesure des tensions de vapeur dans le système Bi-Sb. Tandis que le calcul est en désaccord avec les valeurs publiées par Lomov *et* Krestovnikov [29] et Satoshi *et* Takeshi [30]. Ces dernières données obtenues par la méthode des f.e.m. ne sont pas représentatives à cause des problèmes d'évaporation observés à haute température.

Il faut également noter, le désaccord entre les valeurs d'enthalpies libres partielles calculées [11] et celles mesurées par Kazhlaeva *et al.* [31] entre 693 et 873 K par la méthode d'effusion de Knudsen. Les courbes d'activités déduites de ces travaux, comme le fait remarquer Feutelais *et al.* [11], ne présentent pas de cassure traduisant la présence d'un domaine biphasé. Ce résultat est contraire au diagramme d'équilibre entre phases du système Bi-Sb qui met en évidence l'équilibre biphasé liquide = solide entre 693 et 873 K. Les échantillons étudiés par Kazhlaeva *et al.* [31] sont donc hors équilibre, conduisant à d'importantes erreurs de mesure.

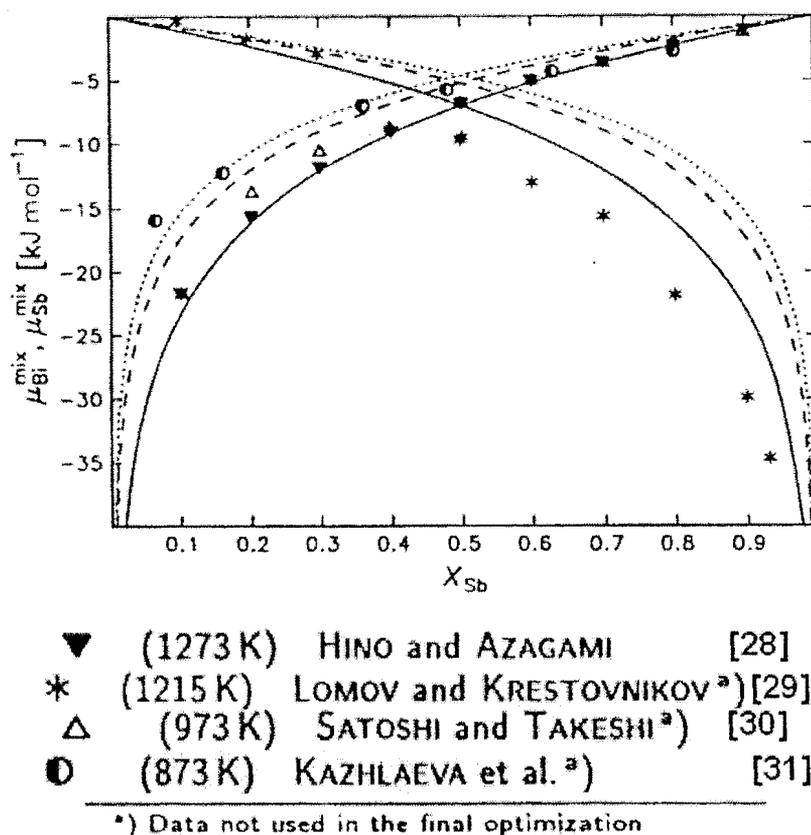


Figure I.5: Système binaire Bi-Sb. Enthalpies libres partielles de mélange calculées [11] à 873 K (· · · · ·), 973 K (-----) et 1273 K (—) comparées aux points expérimentaux.

Sur la figure I.6 sont comparées les enthalpies molaires intégrales de mélange obtenues par calorimétrie par Kawakami [27], Wittig *et* Gehring [25] et Yazawa *et al.* [26] et celles déduites des données de Lomov *et* Krestovnikov [29] et de Kazhlaeva *et al.* [31] obtenues respectivement par la méthode des f.e.m et la mesure des pressions de vapeur. Cette étude comparative a été faite par Ajersch *et* Ansara [32].

Les enthalpies de mélange déduites des données de [29] et [31] présentent une déviation positive et négative à l'idéalité. Cette évolution en désaccord avec celle obtenue directement par calorimétrie [25, 26, 27] montrent les limites de ces différentes techniques expérimentales dans la détermination des enthalpies de mélange dans le système Bi-Sb. Ces mesures sont très délicates car elles mettent en jeu une énergie globale très faible. La calorimétrie demeure dans tous les cas, la meilleure voie d'investigation des chaleurs de formation.

En définitive, les enthalpies de mélange retenues dans ce travail sont celles de Wittig *et* Gehring [25] et Yazawa *et al.* [26]. Pour ce qui concerne les enthalpies libres partielles de mélange, les valeurs de Hino *et* Azagami [28] sont admises.

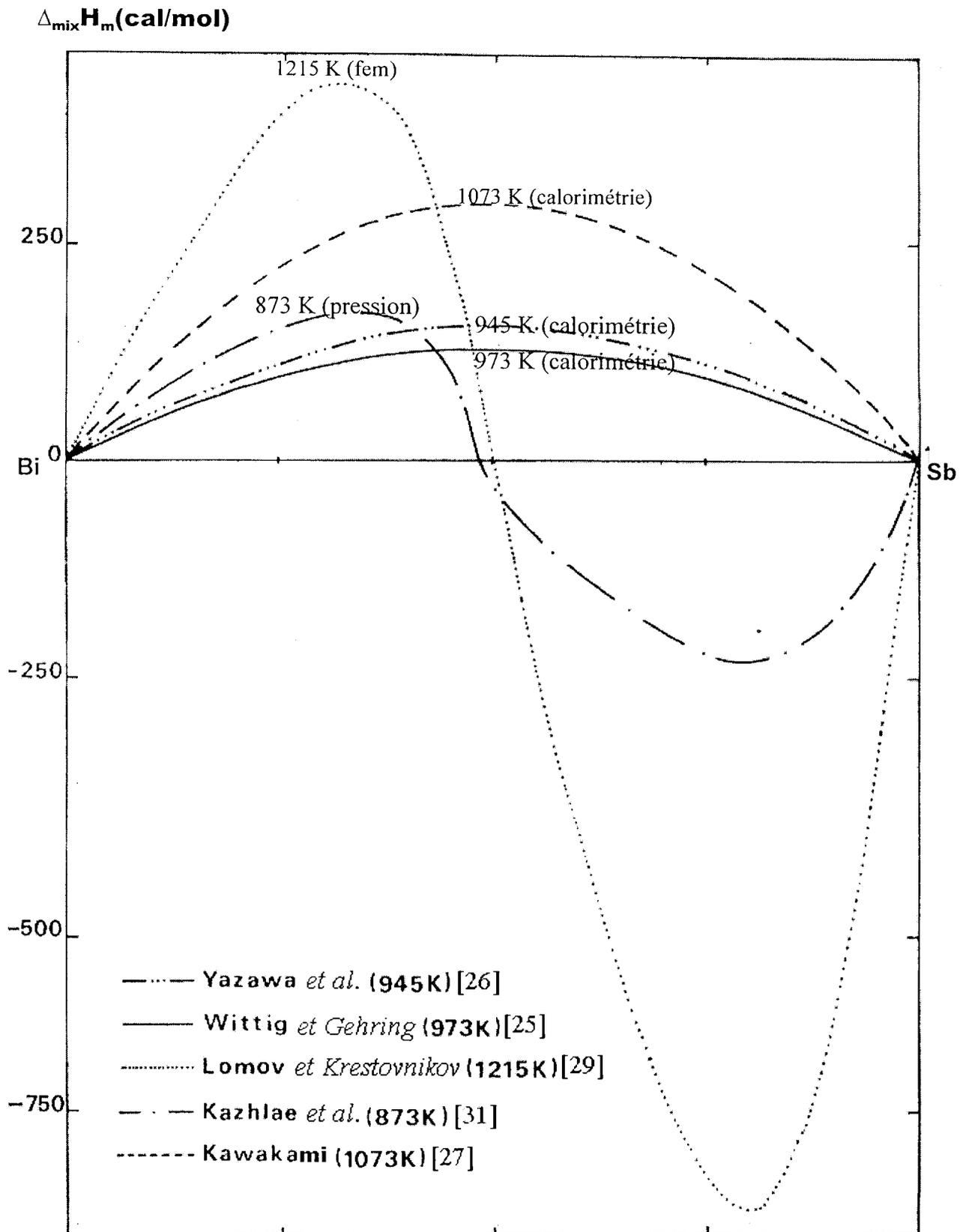


Figure I.6 : Système binaire Bi-Sb. Enthalpies molaires de mélange du liquide [32].

I.1.3 Système Fe-Pb

I.1.3.1 Diagramme d'équilibre entre phases

Par analyse thermique différentielle, Daniels [33] a étudié le système binaire Fe-Pb. Il a suggéré l'existence du composé FePb_2 . Cette phase n'a pas été observée ni par Nowotny et Schubert [34] ni par Scheil [35].

Les solubilités mutuelles du fer dans le plomb et du plomb dans le fer ont fait l'objet de plusieurs études [36-41]. Une analyse critique des différents résultats a été réalisée par Burton [42]. La solubilité du plomb dans le fer déterminée à 1823,15 K par Miller *et* Elliot [37] est comprise entre 0,14 et 0,16% at. Pb ; cette valeur est celle recommandée par Burton [42]. Quant à la solubilité du fer dans le plomb, Burton [42] retient les résultats de Stevenson *et* Wolff [40] à cause de leur reproductibilité. De plus, les équilibres thermodynamiques semblent atteints dans les échantillons analysés par Stevenson *et* Wolff [40], car les courbes d'équilibre obtenues lors du chauffage et du refroidissement sont les mêmes aux erreurs expérimentales près.

A partir des données de solubilités de Lord *et* Parlee [36], Miller *et* Elliot [37], Morozov *et* Ageyev [39] et du liquidus calculé par application de la relation de Clausius-Clapeyron, Xing [43] a estimé le diagramme d'équilibre entre phases du système Fe-Pb. Ce diagramme est présenté sur la figure I.7.

La composition et la température relative à l'équilibre monotectique ainsi obtenues sont respectivement égales à 0,070 % at. Pb et 1807,8 K.

Pour la température de l'équilibre monotectique, Lord *et* Parlee [36] trouvent 1808,15 K en accord Xing [43]. La valeur donnée par Araki [38] (1803,15 K) est plus faible d'environ 5 K .

Le diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Fe-Pb a été également évalué par Hamalainen *et al.* [44] (voir figure I.8).

De ces divers travaux, il ressort que le fer et le plomb sont quasi-immiscibles à l'état liquide et présentent une lacune de miscibilité avec un très haut point critique. Les coordonnées de ce point ne sont pas disponibles dans la littérature. Les solubilités mutuelles du fer et du plomb à l'état solide sont presque nulles. Le diagramme d'équilibre entre phases évalué par Xing [43] beaucoup plus complet est retenu dans ce travail. Dans ce binaire, les transitions de phases des solutions solides du fer sont de 1392°C et 911°C. La monotexie est signalée à 1534,65°C et l'eutexie à 327,5°C.

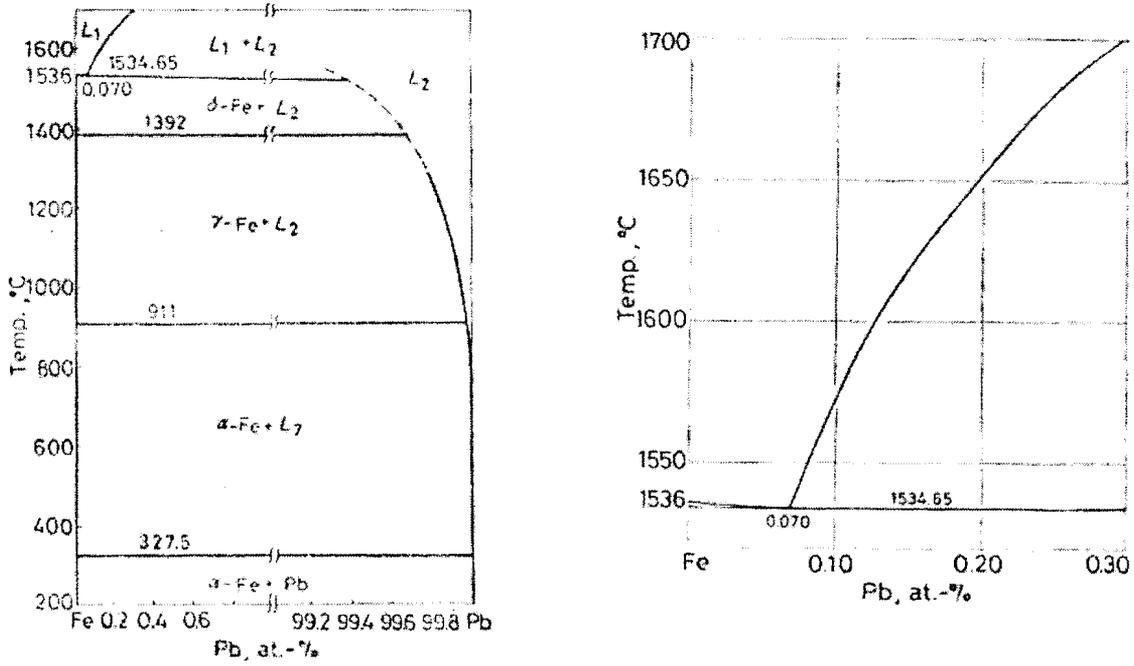


Figure I.7 : Système binaire Fe-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases estimé par Xing [43].

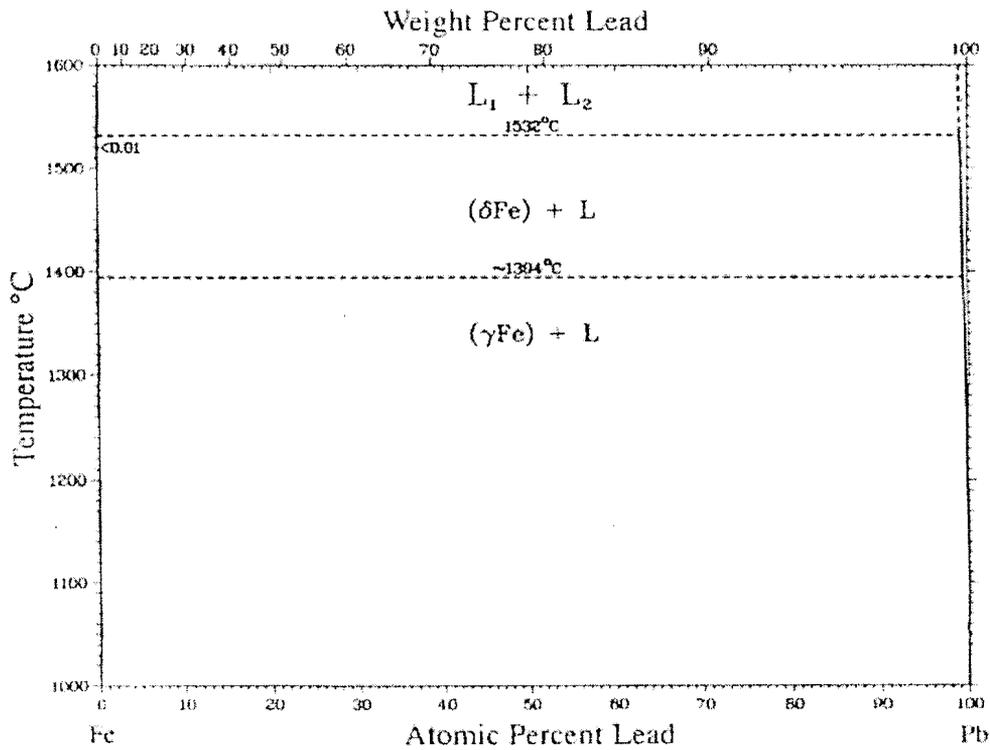


Figure I.8 : Système binaire Fe-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases évalué par Hamalainen *et al.* [44].

1.1.3.2 Propriétés thermodynamiques

Aucune étude se rapportant à la détermination des grandeurs thermodynamiques aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide n'a été entreprise de par la difficulté majeure posée par l'étendue très restreinte des domaines monophasés.

1.1.4 Système Fe-Sb

1.1.4.1 Diagramme d'équilibre entre phases

Le système binaire Fe-Sb a fait l'objet de plusieurs travaux. Les différents résultats expérimentaux ont permis à Okamoto [45] d'évaluer le diagramme d'équilibre entre phases.

Plus tard, Pei *et al.* [46] ont optimisé ce système. Le diagramme d'équilibre entre phases et les propriétés thermodynamiques obtenus par le calcul présentent un accord général satisfaisant avec les données expérimentales.

Le système binaire Fe-Sb est formé de deux solutions solides terminales de l'antimoine dans le fer : l'une dans le fer alpha cubique centré et l'autre dans le fer gamma cubique faces centrées. Par contre aucune solubilité du fer dans l'antimoine à l'état solide n'est observée. Le système Fe-Sb présente également deux composés intermédiaires FeSb_2 et $\epsilon\text{-FeSb}$.

La phase $\epsilon\text{-FeSb}$ est hexagonale de type NiAs ; elle est non stoechiométrique à fusion congruente (1290 K [46]) et son domaine d'homogénéité est compris entre 40 et 47% at. Sb.

La phase FeSb_2 est stoechiométrique de structure orthorhombique ; elle se décompose de façon péritectique (1019 K [46]) en donnant un liquide riche en antimoine et la phase $\epsilon\text{-FeSb}$.

A la figure I.9, le diagramme d'équilibre entre phases optimisé [46] est comparé aux différents points expérimentaux.

Il ressort de cette comparaison que le liquidus, le solidus et le solvus sont dans l'ensemble en accord avec les points expérimentaux présentés. Exception faite pour les points de Maier *et Wachtel* [56] (solidus) et de Feschotte *et Lorin* [60] (solvus). Ces points qui s'écartent de façon notable de l'ensemble des données sont à exclure.

La température de fusion de la phase ϵ -FeSb, ainsi que celles relatives aux équilibres eutectiques sont en accord avec les valeurs publiées par Okamoto [45] comme l'indique le tableau I.1. On note toutefois un désaccord en ce qui concerne les températures de la transformation péritectique : la valeur de Pei *et al.* [46] est supérieure à celle Okamoto [45] de 8 K.

Un autre point à signaler est la limite de la solution solide ϵ -FeSb qui présente une dispersion des valeurs expérimentales. Dans ces conditions, il est difficile de définir avec précision le domaine d'existence de la phase ϵ -FeSb. Le calcul [46] indique un domaine plus large que l'ensemble des points expérimentaux. Enfin, l'optimisation de Pei *et al.* [46] suggère la décomposition de la phase ϵ -FeSb à basse température (300 K) donnant les phases FeSb₂ et α Fe (figure I.10). Aucune étude expérimentale, n'a encore permis de confirmer cette réaction.

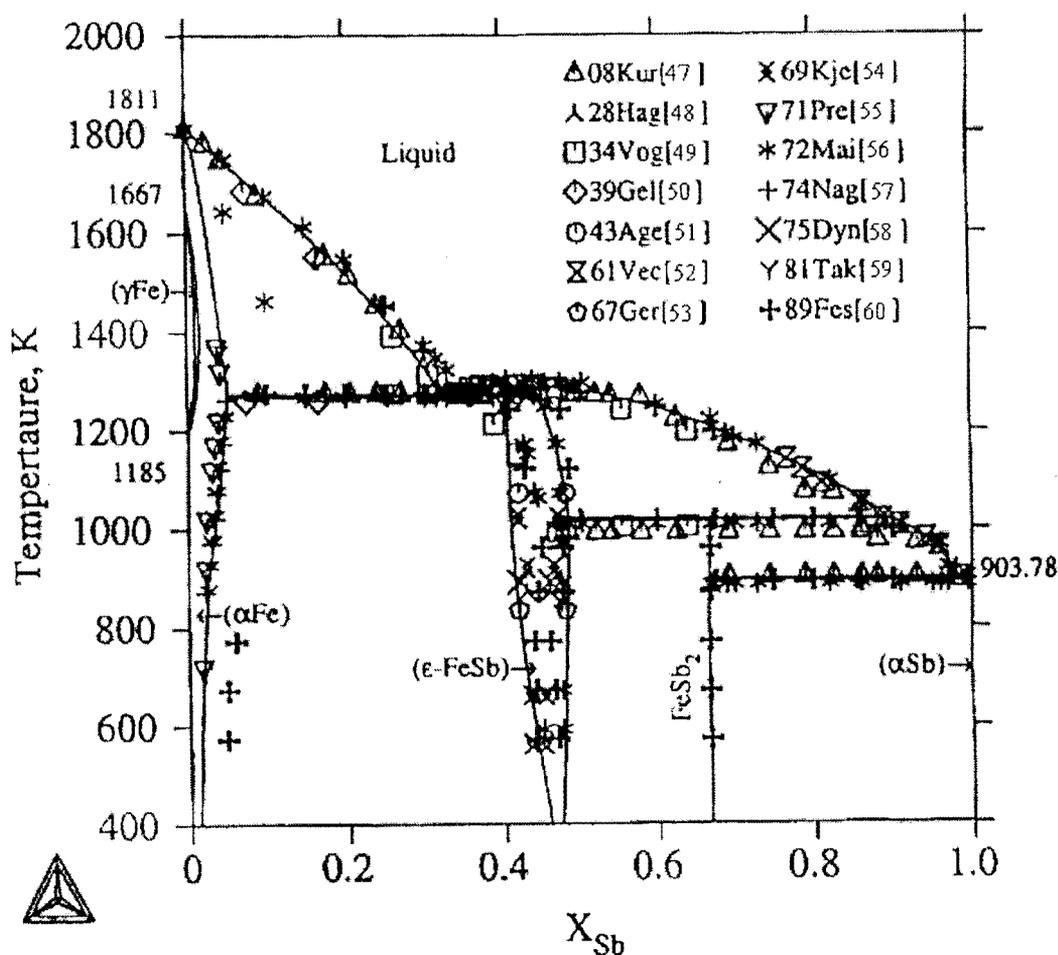


Figure I.9: Système binaire Fe-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé : __ [46], comparé aux résultats expérimentaux.

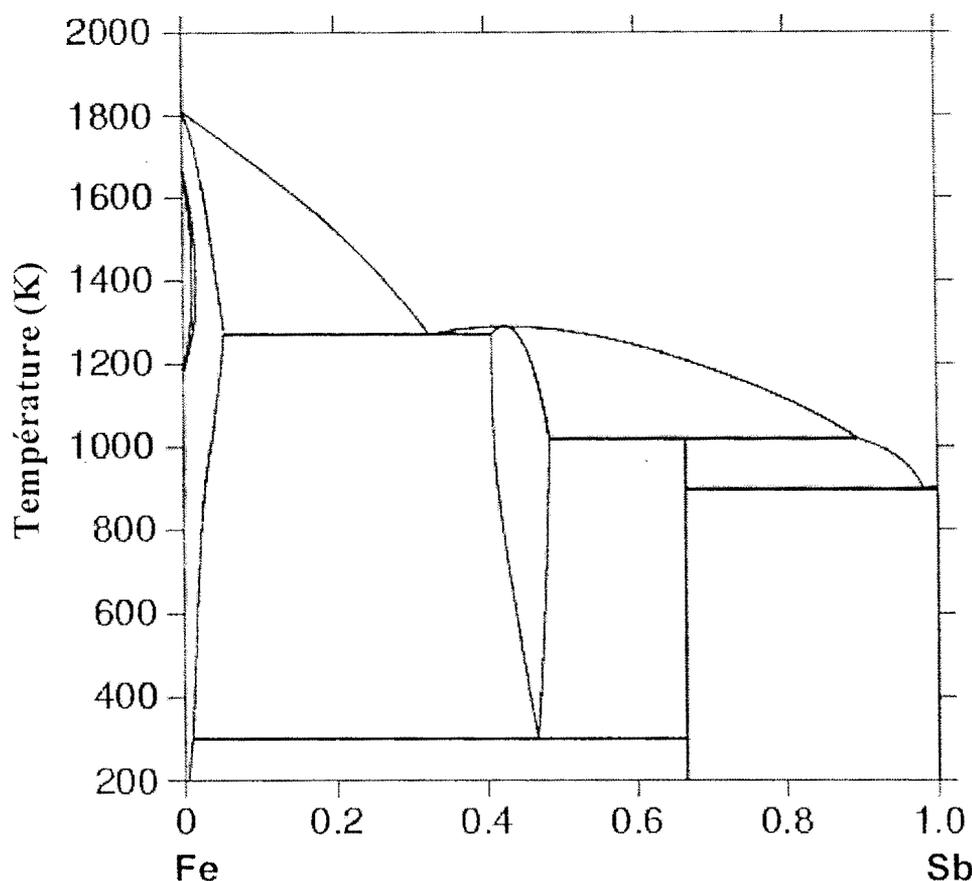


Figure I.10: Système binaire Fe-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé : __ [46].

Tableau I.1 : Réactions invariantes dans le système binaire Fe-Sb.

Réactions	Type	Compositions des phases respectives (% at. Sb)	Température (K)	Référence
$\varepsilon\text{-FeSb} = \text{L}$	Congruence	42,58	1290	[46]
		42,00	1292	[45]
$\text{L} = \alpha\text{-Fe} + \varepsilon\text{-FeSb}$	Eutectique	32,52 5,26 40,72	1271	[46]
		34,60 5,00 40,00	1269	[45]
$\text{L} + \varepsilon\text{-FeSb} = \text{FeSb}_2$	Péritectique	89,49 48,45 66,67	1019	[46]
		88,80 47,00 66,67	1011	[45]
$\text{L} = \text{FeSb}_2 + \alpha\text{-Sb}$	Eutectique	98,12 66,67 100	898	[46]
		99,20 66,67 100	901	[45]
$\varepsilon\text{-FeSb} = \text{FeSb}_2 + \alpha\text{Fe}$	Eutectoïde	0,468 66,67 0,0094	300	[46]

Par analyse thermique différentielle, Richter *et* Ipsier [61] ont repris l'étude du diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Fe-Sb dans l'intervalle de concentration 25-90% at. Sb. Les températures du liquidus et du péritectique qu'ils obtiennent sont supérieures à celles de Okamoto [45] et Pei *et al.* [46]. Le domaine d'existence de la phase $\varepsilon\text{-FeSb}$ demeure un point à élucider.

Plus récemment, Okamoto [62] pour éclaircir ces points de divergence, a fait une synthèse des diagrammes d'équilibre obtenus par Okamoto [45], Pei *et al.* [46] et Richter *et* Ipsier [61], présentés à la figure I.11.

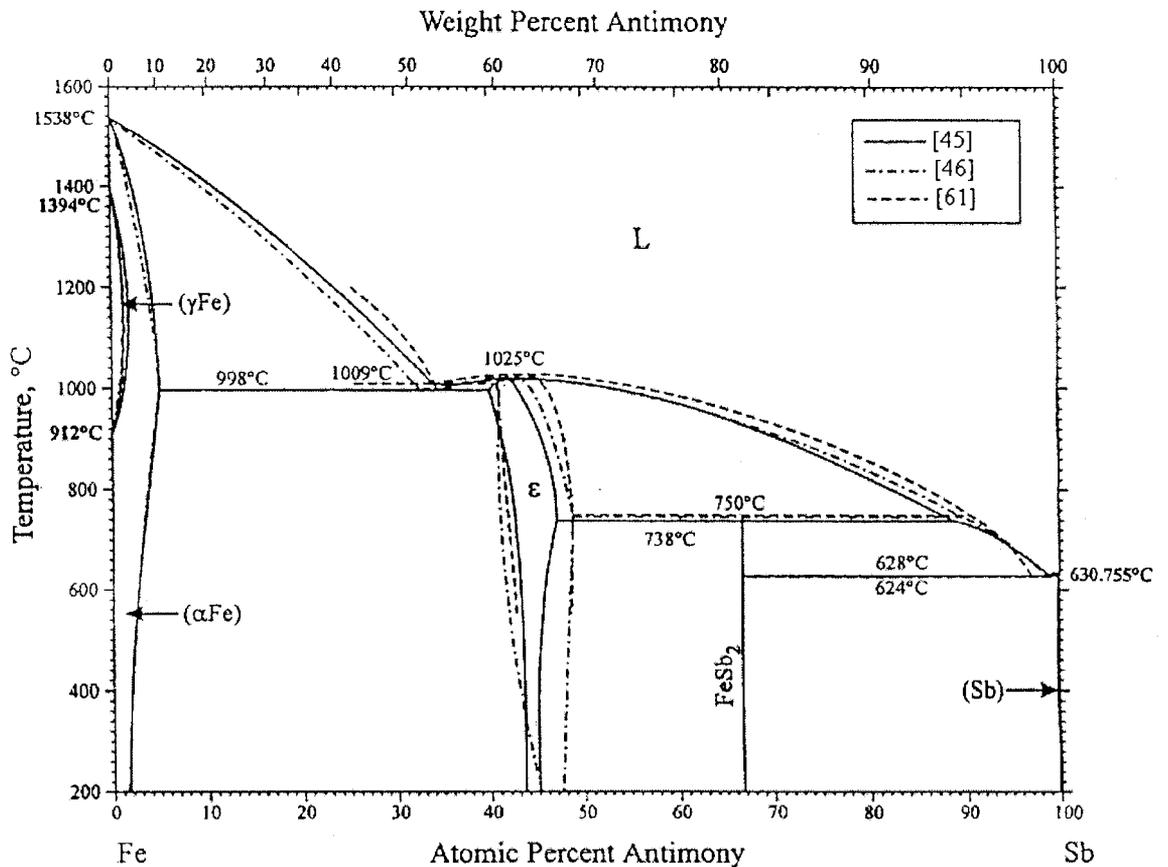


Figure I.11 : Système binaire Fe-Sb. Diagrammes d'équilibre entre phases [62].

I.1.4.2 Propriétés thermodynamiques

La première étude thermodynamique du système binaire Fe-Sb a été réalisée par voie calorimétrique par Körber *et* Oelsen [63]. Les enthalpies de formation des composés ϵ -FeSb (45% at. Sb) et FeSb₂ à 298,15 K obtenues sont respectivement : -4,60 et -5,02 kJ/mol d'atomes.

Geiderikh *et al.* [64], par la méthode des piles de concentration, ont étudié les enthalpies de formation des deux phases intermédiaires à 830 K. Ils obtiennent pour ϵ -FeSb (48% at. Sb) : -5,02 kJ/mol d'atomes et pour FeSb₂ : -9,62 kJ/mol d'atomes, tandis que Zabdyr *et* Fitzner [65] qui ont également utilisé cette méthode dans l'intervalle de température 647-851 K, ont trouvé pour FeSb₂ une valeur de -6,59 kJ/mol d'atomes.

Dynan *et* Miller [58] ont mesuré les activités de l'antimoine dans le solide Fe-Sb par la méthode d'effusion de Knudsen dans l'intervalle de température : 800-1140 K. Toutes les grandeurs partielles et intégrales ont pu en être déduites.

Les enthalpies de formation obtenues à 893 K sont respectivement -12,13 kJ/mol d'atomes pour FeSb₂ et -3,35 kJ/mol d'atomes pour ε-FeSb (45% at. Sb).

Les études calorimétriques effectuées à 1068 K par Predel *et* Vogelbein [66], ont conduit aux enthalpies de formation de la phase ε-FeSb à 45% at. Sb et à 43% at. Sb respectivement égales à: (2,999 ± 1,385) et à -(0,044 ± 1,234) kJ/mol d'atomes.

Toutes ces valeurs d'enthalpie de formation sont consignées dans les tableaux I.2 et I.3. La grande dispersion observée pourrait trouver une justification dans les diverses techniques expérimentales employées qui sont de précision différente. Il faut également noter que les mesures n'ont pas été toutes faites à la même température. En effet, au cas où il y aurait une importante variation des capacités calorifiques, les enthalpies de formation dépendraient de la température. Il est donc difficile de proposer une valeur d'enthalpie de formation pour chacune des phases. Bien que les résultats obtenus par calorimétrie requièrent une attention particulière, les données de Predel *et* Vogelbein [66] sont surprenantes. Les incertitudes de leurs mesures sont très élevées et il est peu probable que l'enthalpie de formation de la phase ε-FeSb (composé à fusion congruente) soit positive voire proche de zéro. Leurs valeurs seront donc à exclure de toute discussion.

Tableau I.2 : Enthalpies molaires de formation de la phase ε-FeSb publiées par différents auteurs : $(1-x) \alpha\text{Fe}(s) + x \text{Sb}(s) \longrightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x(s)$

Composés	Température (K)	Δ _f H (kJ/at-gramme)	Méthodes expérimentales	Réf.
Fe _{0,55} Sb _{0,55}	893	-3,35	Effusion de Knudsen	[58]
Fe _{0,52} Sb _{0,48}	830	-5,02	f.e.m	[64]
Fe _{0,55} Sb _{0,45}	1060	2,999 ± 1,385	Calorimétrie (réaction directe)	[66]
Fe _{0,57} Sb _{0,43}	1060	-0,044 ± 1,234	Calorimétrie (réaction directe)	[66]
Fe _{0,55} Sb _{0,45}	298,15	-4,60	Calorimétrie (réaction directe)	[63]

Tableau I.3 : Enthalpies molaires de formation de la phase FeSb₂ publiées par différents auteurs : $\alpha\text{Fe}(s) + 2\text{Sb}(s) \longrightarrow \text{FeSb}_2(s)$

Température (K)	ΔH (kJ/mol)	Méthodes expérimentales	Réf.
893	-36,39	Effusion de Knudsen	[58]
298	-15,06 ± 1,67	Calorimétrie (réaction directe)	[63]
830	-28,89	f.e.m	[64]
647 – 851	-19,78	f.e.m	[65]

Perring *et al.* [67] ont déterminé la capacité calorifique molaire de la phase ϵ -FeSb ($\text{Fe}_{53,84}\text{Sb}_{46,16}$) par DSC dans l'intervalle de température : 300 – 1100 K. Les résultats sont présentés à la figure I.12.

La singularité présentée par la courbe aux alentours de 500 K suggère une possible transformation à l'état solide. La nature de cette transformation n'a pas été clairement établie par leurs mesures. Ils l'attribuent cependant à une transition magnétique en conformité avec les travaux de Maier *et* Wachtel [56] qui trouvent un point de Curie à 493 K. Cette température doit être confirmée par d'autres études.

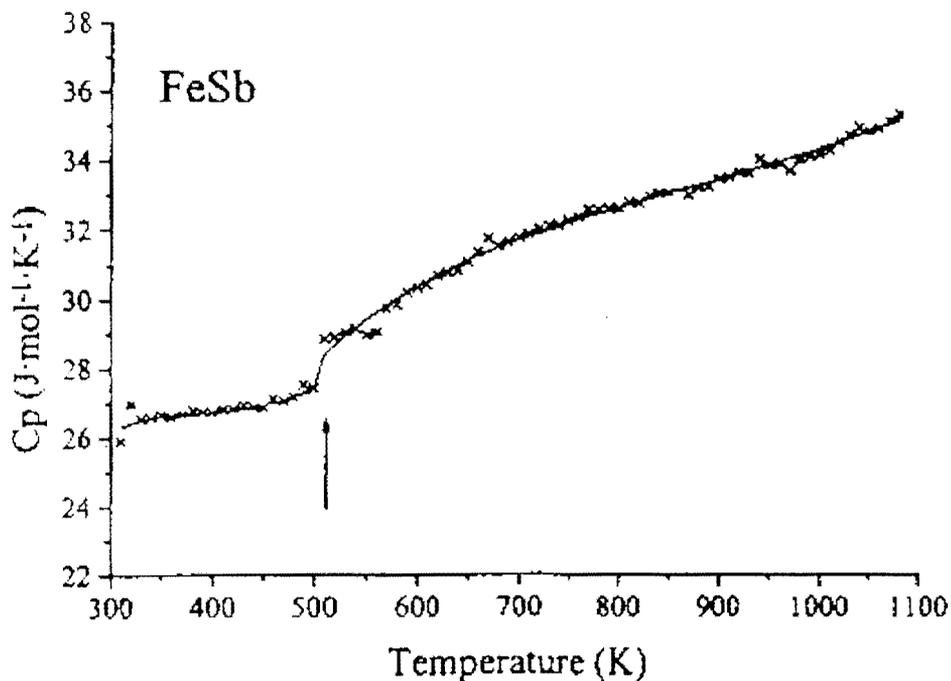


Figure I.12 : Capacité calorifique molaire de la phase ϵ -FeSb ($\text{Fe}_{53,84}\text{Sb}_{46,16}$)[67].

I.1.5 Système Pb-Sb

I.1.5.1 Diagramme d'équilibre entre phases

Les nombreux travaux consacrés au système binaire Pb-Sb ont fait l'objet d'une compilation en 1981 par Ashtakala *et al.* [68]. Une étude de cohérence entre propriétés thermodynamiques et diagramme d'équilibre entre phases a été réalisée.

L'antimoine et le plomb conduisent à un diagramme d'équilibre du type eutectique simple. Les coordonnées du point eutectique selon Ashtakala *et al.* [68], sont $x_{\text{Sb}} = 0,175$ et $T_E = 524,85$ K.

Plus tard, Ohtani *et al.* [69] ont réexaminé l'ensemble des travaux antérieurs à travers une analyse critique des données expérimentales tant fonctionnelles que diagrammatiques. Ils ont apporté des précisions supplémentaires sur le diagramme d'équilibre entre phases. En effet, par analyse à la microsonde électronique EPMA, ils ont étudié la solubilité du plomb dans l'antimoine à l'état solide à 773,15, 673,15 et 523,15 K. Ils ont également déterminé les températures du liquidus et de l'eutectique par analyse thermique différentielle.

La température de l'eutectique obtenue (526,15 K) est en accord avec les résultats antérieurs [70-73].

À partir des données expérimentales disponibles dans la littérature et celles issues de leurs propres travaux, Ohtani *et al.* [69] ont réévalué le système binaire Pb-Sb.

Il faut noter l'accord des différentes valeurs expérimentales du liquidus et du solidus entre elles et avec le diagramme calculé présenté à la figure I.13. Ce diagramme sera retenu au cours de ce travail.

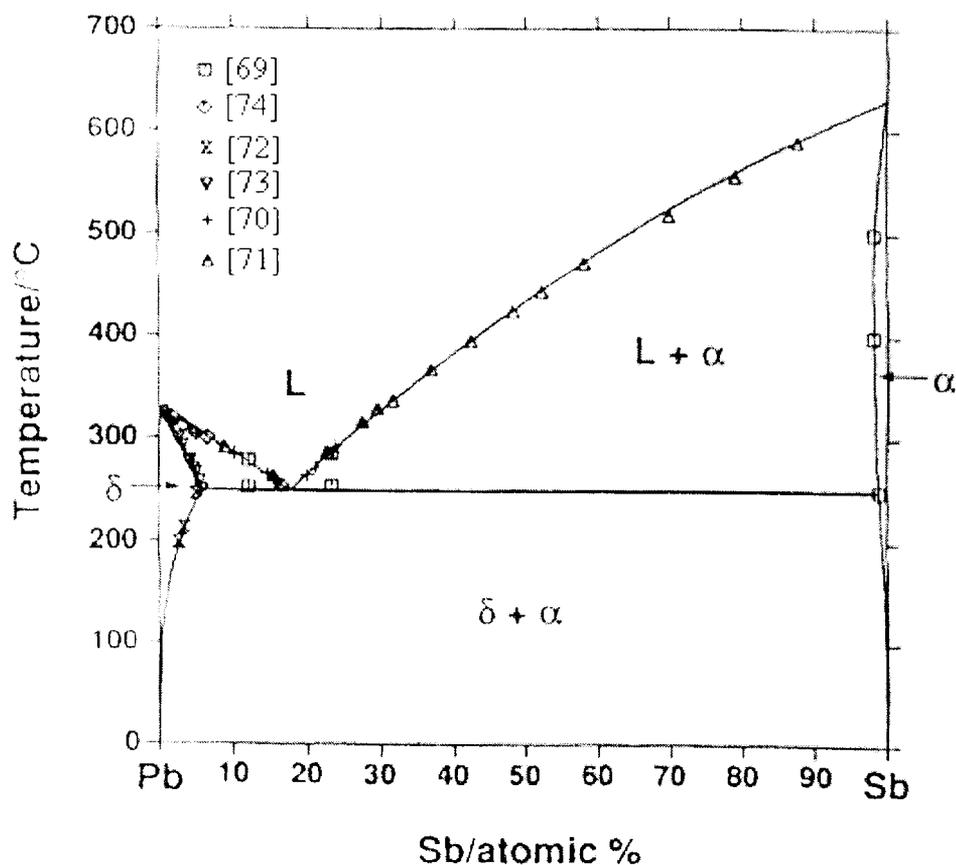


Figure I.13 : Système binaire Pb-Sb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé : ___ [69], comparé aux points expérimentaux.

I.1.5.2 Propriétés thermodynamiques

Les enthalpies de mélange du liquide calculées par Ohtani *et al.* [69] sont en accord avec celles de Azzaoui *et al.* [75], mais différentes de celles de Wittig et Gehring [76], Yazawa *et al.* [77] et Moser *et al.* [71] comme le montre la figure I.14.

La dispersion observée entre les points expérimentaux est liée aux très faibles valeurs de l'enthalpie de mélange et donc très sensibles aux erreurs expérimentales.

Ohtani *et al.* [69] ont privilégié les résultats de Azzaoui *et al.* [75] lors de leur optimisation car beaucoup plus récents mais surtout en accord avec les enthalpies de mélange du liquide ternaire Pb-Sb-Sn qu'ils ont étudié. En attendant d'avoir de nouvelles valeurs expérimentales, nous retiendrons également dans ce travail les enthalpies de mélange de Azzaoui *et al.* [75].

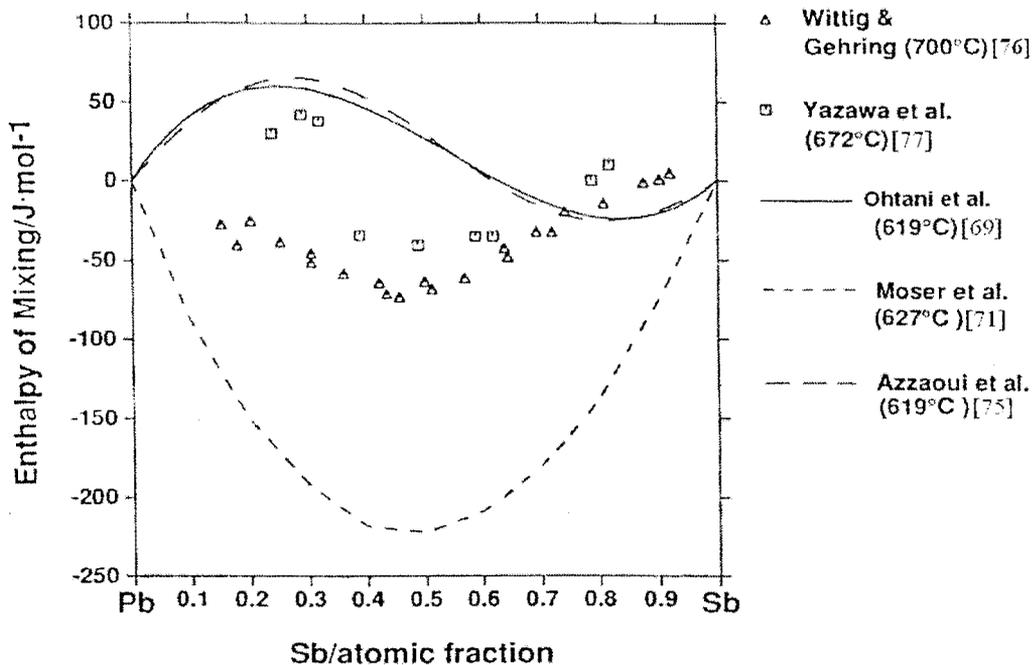


Figure I.14 : Système binaire Pb-Sb. Enthalpies molaires de mélange calculées [69], comparées aux points expérimentaux.

Les activités du plomb et de l'antimoine dans le liquide binaire Pb-Sb obtenues par calcul par Ohtani *et al.* [69] présentent un accord général satisfaisant avec les valeurs disponibles dans la littérature comme l'indique la figure I.15. Les activités présentent une faible déviation à l'idéalité observée pour les deux constituants Sb et Pb. Cela est conforme au comportement quasi-idéal du système Pb-Sb présumé par les faibles valeurs d'enthalpie de mélange.

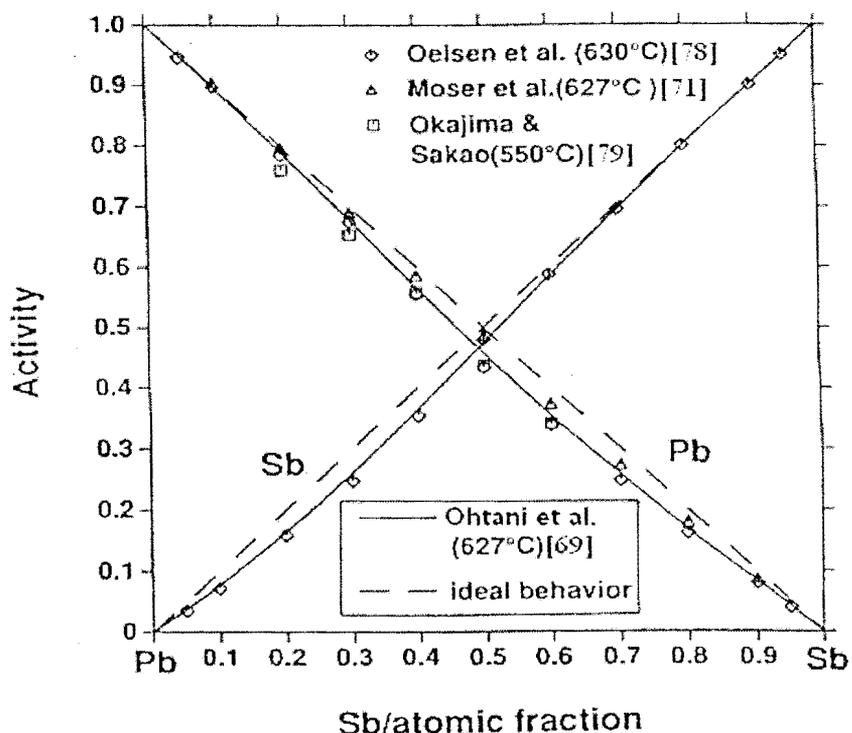


Figure I.15 : Système binaire Pb-Sb. Activités de Pb et Sb dans le liquide binaire calculées [69], comparées aux points expérimentaux.

I.2 SYSTEMES TERNAIRES

I.2.1 Système Fe-Sb-Bi

A notre connaissance, aucune information bibliographique concernant aussi bien le diagramme d'équilibre entre phases que les propriétés thermodynamiques n'a été trouvée dans la littérature.

I.2.2 Système Fe-Sb-Pb

I.2.2.1 Diagramme d'équilibre entre phases

Par la méthode d'équilibre isotherme, Kim *et* Lee [80] ont déterminé les points du liquidus du système Fe-Pb-Sb à $T = 1473$ K. Le tracé du liquidus est présenté à la figure I.16. Ce tracé montre un point d'inflexion qui signale la démixtion à haute température. Elle s'incline lentement à partir des concentrations riches en fer et se dirige vers le plomb. Cette évolution est conforme aux diagrammes d'équilibre entre phases des deux systèmes binaires limitrophes Fe-Sb et Fe-Pb. Comme précédemment signalé, la solubilité entre le fer et le plomb est négligeable à 1473 K, ce qui n'est pas le cas entre le fer et l'antimoine à cette même température.

Sur la figure I.16 est également présentée, la lacune de miscibilité à l'état liquide déterminée par Hino *et* Yazawa [81].

Tout récemment, Sun *et* Zeng [82] ont étudié une série de huit alliages dans le système ternaire Fe-Sb-Pb, par diffraction des rayons X sur poudre, analyse thermique différentielle et microscopie optique. Ils ont pu mettre en évidence à 500 K, trois domaines triphasés, cinq domaines biphasés et cinq domaines monophasés. Aucune phase ternaire n'a été trouvée. Dans le tableau I.4 sont résumés leurs résultats. La triangulation du système ternaire Fe-Pb-Sb qu'ils proposent à 500 K est donnée à la figure I.17.

Tableau I.4 : Détails des différents domaines de phases [82]

Echantillons	Compositions des alliages			Domaines de phases
	Fe	Pb	Sb	
1	75	10	15	Fe + Pb + ϵ -FeSb
2	40	10	50	ϵ -FeSb + Pb + FeSb ₂
3	10	30	60	Pb + Sb + FeSb ₂
4	70	0	30	Fe + ϵ -FeSb
5	45	0	55	ϵ -FeSb + FeSb ₂
6	20	0	80	FeSb ₂ + Sb
7	0	50	50	Pb + Sb
8	50	50	0	Fe + Pb

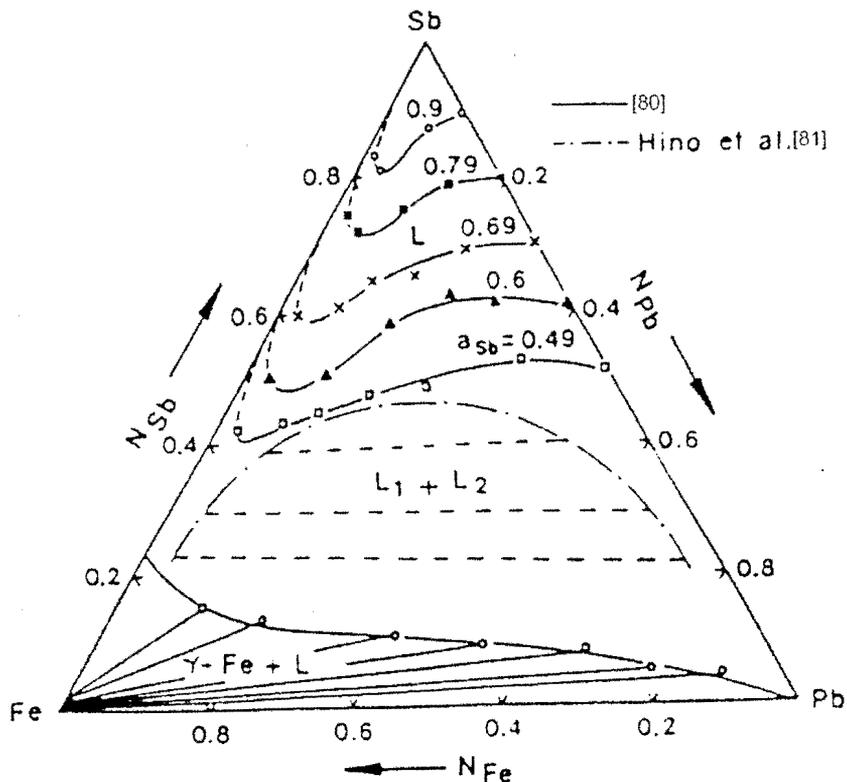


Figure I.16 : Courbes d'isoactivités de l'antimoine dans le système Fe-Pb-Sb à 1473 K [80].

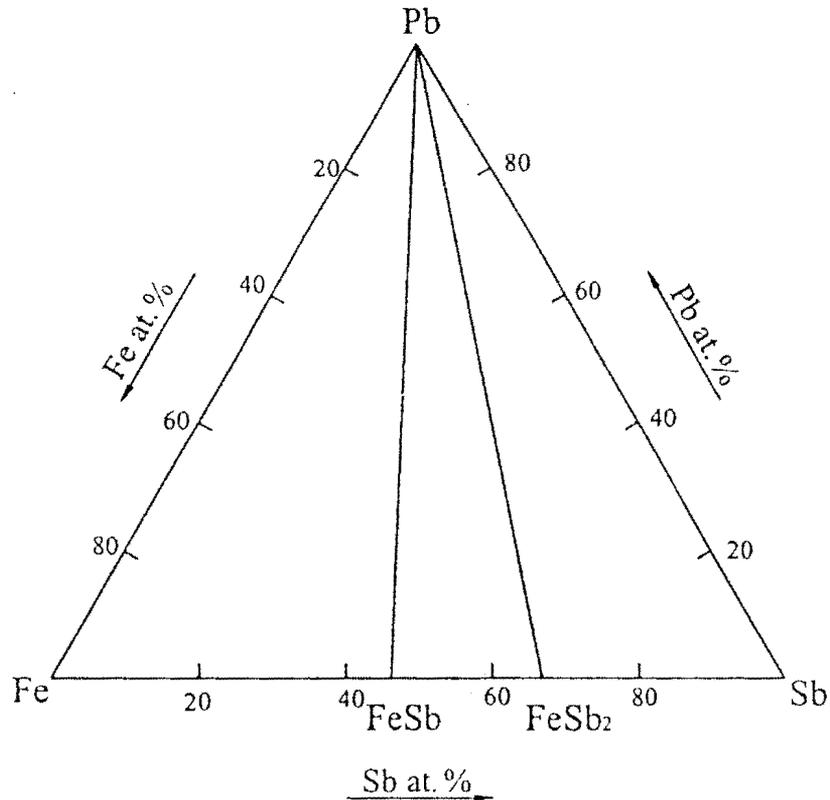


Figure I.17 : Système ternaire Fe-Sb-Pb. Triangulation à 500 K. [82].

1.2.2.2 Propriétés thermodynamiques

Les activités de l'antimoine dans le ternaire Fe-Sb-Pb à 1473 K ont été mesurées par Kim *et* Lee [80], par la méthode isopièstique isotherme. Les courbes d'iso-activités de l'antimoine sont données à la figure I.16. Ils ont noté que les activités de l'antimoine dans le système ternaire Fe-Sb-Pb obéissent à la loi de Raoult pour les faibles concentrations en fer, mais présentent une déviation positive à cette loi pour les concentrations élevées. Ils signalent en conclusion que le fer a un effet remarquable sur l'activité de l'antimoine.

En outre, en se basant sur les activités de l'antimoine, Kim *et* Lee [80], ont calculé les activités du fer et de l'antimoine à partir de l'équation de Schuhmann [83].

1.3 CONCLUSION

L'étude critique aussi complète que possible des données thermodynamiques et diagrammatiques que nous venons de réaliser conduit aux observations suivantes.

- Pour le système binaire Bi-Fe : aucune donnée thermodynamique n'est disponible. En ce qui concerne le diagramme d'équilibre entre phases, seules les solubilités mutuelles du fer dans l'antimoine et de l'antimoine dans le fer ont été étudiées.

- Pour le système binaire Bi-Sb : le diagramme d'équilibre entre phases est bien connu et les données thermodynamiques sont quasi-complètes puisque nous disposons des enthalpies de mélange et des enthalpies libres partielles de mélange. L'optimisation de Y. Feutelais *et al.* [11] a permis d'analyser la cohérence entre diagramme d'équilibre entre phases et grandeurs thermodynamiques. Les paramètres thermodynamiques issus de l'optimisation peuvent être utilisés pour la description complète du système binaire Bi-Sb.

- Pour le système binaire Fe-Pb : aucune donnée thermodynamique n'est disponible. Les seules données du diagramme d'équilibre entre phases portent sur les solubilités mutuelles du fer dans le plomb et du plomb dans le fer.

- Pour le système binaire Fe-Sb : les travaux de Okamoto [62] ont montré les limites des connaissances du diagramme d'équilibre entre phases de ce système. Le liquidus, le domaine d'existence de la phase ϵ -FeSb, les températures du péritectique et de l'eutectique du côté riche en fer sont autant de points de désaccord entre les différents auteurs. Malgré les nombreux travaux qui lui ont été consacrés, le système binaire Fe-Sb reste donc encore mal connu. De nouvelles approches expérimentales sont souhaitées pour contribuer à une meilleure connaissance de ce système.

Parmi les grandeurs thermodynamiques disponibles, très peu concernent l'état liquide, en particulier l'enthalpie de mélange est mal connue. En outre, les enthalpies de formation publiées pour les phases ϵ -FeSb et FeSb₂ présentent des valeurs non concordantes. Des mesures calorimétriques sont nécessaires pour infirmer ou confirmer ces données.

- Pour le système binaire Pb-Sb : le diagramme d'équilibre entre phases ainsi que les activités à l'état liquide sont bien connus. Cependant, les accroissements d'enthalpie de mélange à l'état liquide sont incertains. D'autres investigations sont nécessaires en vue de déterminer les enthalpies de mélange avec précision.

- Pour les systèmes ternaires Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb, il est indispensable de déterminer aussi bien les enthalpies de formation que les températures d'équilibre.

CHAPITRE II :

APPAREILLAGES ET

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

INTRODUCTION

II.1 CARACTÉRISTIQUES DES MÉTAUX

II.2 DÉTERMINATION DES ENTHALPIES DE FORMATION

II.2.1 Principe

II.2.2 Appareillage et techniques employées

II.3 DÉTERMINATION DES TEMPÉRATURES D'ÉQUILIBRE

II.3.1 Analyse thermique différentielle (A. T. D.)

II.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (D. S. C.)

II.3.3 Préparation des alliages

II.3.4 Conditions expérimentales

II.4 TECHNIQUES D'ANALYSE

II.4.1 Analyse radiocristallographique

II.4.2 Analyse métallographique

II.4.3 Analyse à la microsonde

I.5 CONCLUSION

A l'aide de diverses techniques, l'étude expérimentale des systèmes binaires et ternaires à base d'antimoine, de bismuth, de fer et de plomb nécessitant une révision avant optimisation, a été entreprise.

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes et appareillages utilisés pour mener à bien cette étude.

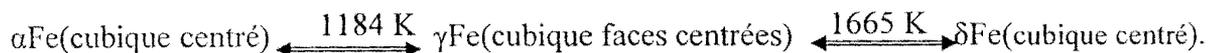
II.1 CARACTERISTIQUES DES MÉTAUX ÉTUDIÉS

Quelques propriétés physico-chimiques de l'antimoine, du bismuth, du fer et du plomb, indispensables à notre étude thermodynamique sont rappelées dans le tableau II.1. Ces informations provenant de différentes sources sont disponibles sur le site : <http://elements.chimiques.free.fr/fr/>

- **L'antimoine** est un métalloïde brillant ou argenté, dur et cassant, stable dans l'air sec et non attaqué par les acides ou les bases dilués. Il cristallise dans le système rhomboédrique. L'antimoine est utilisé dans la fabrication des alliages antifriction (Sb-Pb, Sb-Sn,...).

- **Le bismuth** est un métal fragile, argenté, brillant avec des nuances roses. Il est stable en présence d'oxygène ou d'eau et se dissout dans l'acide nitrique. Il est de structure rhomboédrique. Le bismuth est utilisé en fonderie et en fluoroscopie.

- **Le fer** est le plus important de tous les métaux utilisés. C'est un métal argenté, brillant et mou. Il rouille en présence d'humidité et se dissout dans les acides dilués. Il est utilisé en grandes quantités dans les aciers. Le fer a plusieurs variétés allotropiques :



- **Le plomb** est un métal de structure cubique faces centrées ; il est gris terne, ductile, mou et fragile. Il se ternit à l'air humide mais est stable vis à vis de l'oxygène et de l'eau ; il se dissout dans l'acide nitrique. Le plomb est utilisé dans les batteries d'accumulateurs électriques, les câbles, les peintures, les verres, l'essence, les soudures, les boucliers anti-radiation...

Tableau II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques des métaux constituant les systèmes étudiés.

	Fe	Sb	Pb	Bi
Masse atomique (g/mol)	55,847	121,75	207,19	208,98
Numéro atomique	26	51	82	83
Structure électronique	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Affinité électronique : M à M' (kJ/mol)	15,7	101,0	35,1	91,3
Energie de 1 ^{ère} ionisation (kJ/mol)	759,3	833,7	715,5	703,2
Electronégativité (Pauling)	1,83	2,05	2,33	2,02
Température de fusion (K)	1808,00	903,89	600,65	544,50
Température d'ébullition (K)	3023,00	1908,00	2013,00	1833,00
Entropie de fusion (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	8,24	23,12	8,52	19,24
Entropie de vaporisation (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	116,1	35,59	89,12	97,7
Enthalpie molaire de fusion (kJ.mol ⁻¹)	14,90	20,90	5,12	10,48
Enthalpie molaire de vaporisation (kJ.mol ⁻¹)	351,00	67,91	179,40	179,10

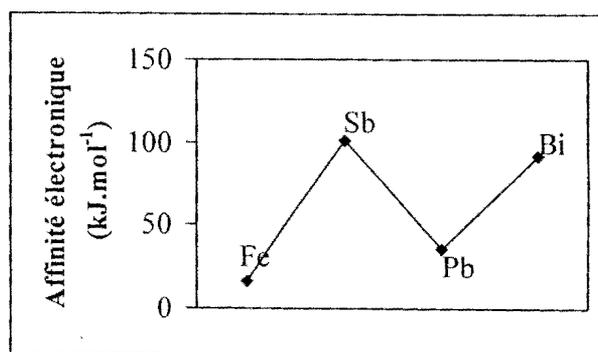
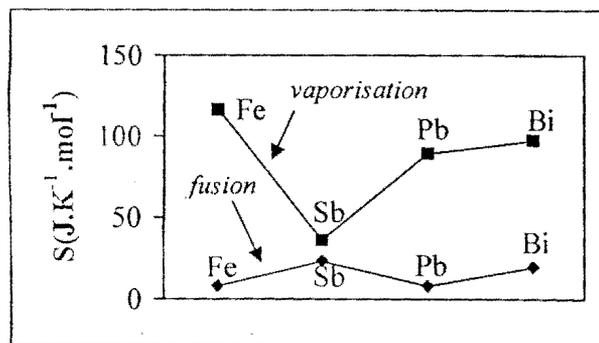
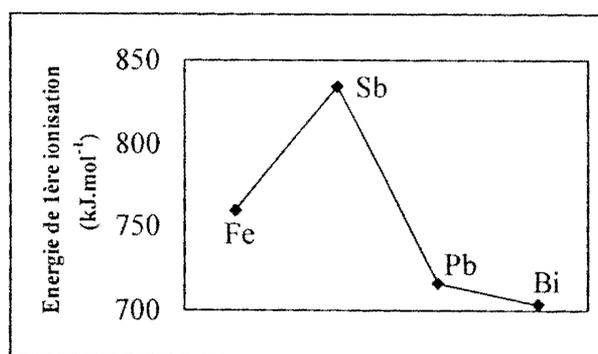
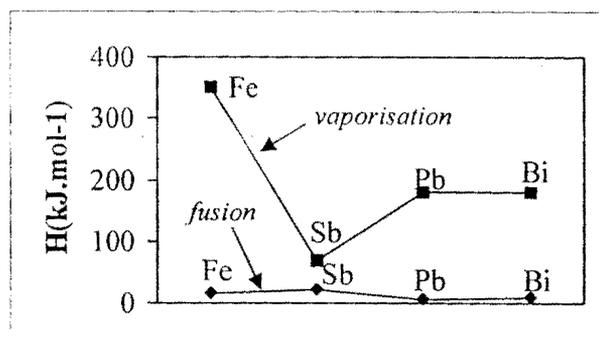
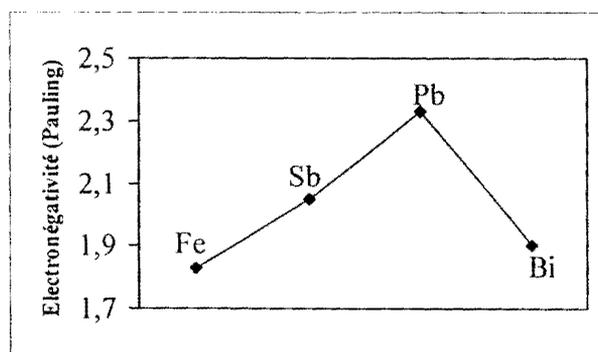
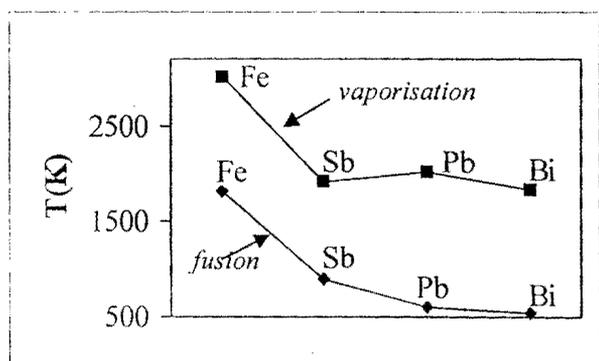


Figure II.1 : Représentation graphique des propriétés physico-chimiques des métaux.

Les propriétés physico-chimiques consignées dans le tableau II.1 et présentées à la figure II.1 se classent en deux groupes : les propriétés atomiques et les propriétés thermodynamiques.

- Les propriétés atomiques :

L'antimoine a la plus grande affinité électronique^(*) et l'énergie de première ionisation la plus élevée parmi les quatre éléments étudiés.

En ce qui concerne l'électronégativité, le plomb a la valeur la plus élevée. L'antimoine et le bismuth qui appartiennent au même groupe ont des électronégativités voisines.

L'évolution de ces quelques propriétés atomiques sont conformes aux structures électroniques des éléments.

- Les propriétés thermodynamiques :

La température de fusion décroît au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. Cette évolution n'est pas conservée avec les températures de vaporisation. Nous notons que la température de fusion du fer est sensiblement égale à la température de vaporisation du bismuth.

Pour ce qui concerne les entropies de fusion, les quatre éléments étudiés peuvent se classer en deux groupes en fonction des valeurs : $\approx 8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (Fe et Pb) et $\approx 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (Bi et Sb). Ceci n'est pas le cas pour les entropies de vaporisation, le fer est l'élément qui a l'entropie de vaporisation la plus élevée.

Aucune règle d'évolution formelle n'a pu être mise en évidence en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques.

Tous les métaux utilisés : Bi, Fe, Pb (Aldrich) et Sb (Cerac coating Materials, USA) sont de grande pureté (4N à 5N). En cas de nécessité, les métaux sont purifiés par fusion avant toute utilisation, excepté le fer qui a une température élevée. Le fer qui se présente sous forme de fil est nettoyé à l'aide de papiers abrasifs, rincé à l'eau distillée additionnée d'alcool éthylique puis séché au sèche-cheveux. Cette opération permet d'éliminer la couche superficielle d'oxyde.

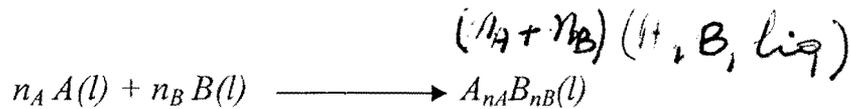
^(*) Il est apparu dans la littérature ces dernières années, le terme d'énergie de fixation ou d'attachement électronique pour la réaction : $M + e^- = M^-$, au lieu d'affinité électronique. Nous avons conservé dans ce travail, la notion d'affinité électronique.

II.2 DETERMINATION DES ENTHALPIES DE FORMATION

II.2.1 Principes

II.2.1.1 Réaction directe entre liquides

A température et pression constantes, la formation d'un alliage binaire A-B liquide, à partir des corps purs simples liquides est représentée par l'équation suivante :



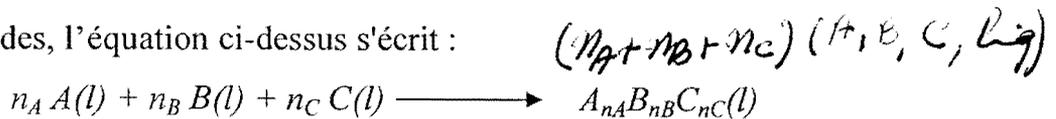
où n_A et n_B sont respectivement les nombres de moles des constituants A et B.

Si cette réaction se produisait directement, l'enthalpie de formation de l'alliage liquide s'exprimerait par la relation suivante :

$$\Delta_{mix} H = n_A (H_A - H_A^*) + n_B (H_B - H_B^*) \quad (II.1)$$

Dans cette relation, H_i ($i = A, B$) est l'enthalpie molaire partielle du constituant i dans le mélange binaire liquide A-B et H_i^* , l'enthalpie du constituant i pur liquide.

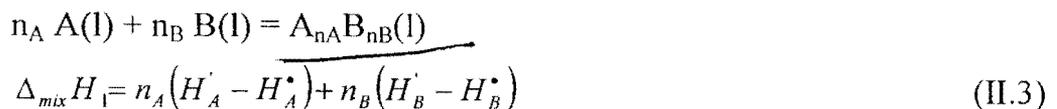
Dans le cas de la formation d'un alliage ternaire A-B-C, à partir des corps purs simples liquides, l'équation ci-dessus s'écrit :



L'accroissement d'enthalpie $\Delta_{mix} H$ lors de cette réaction de formation est défini de la même manière :

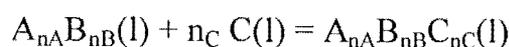
$$\Delta_{mix} H = n_A (H_A - H_A^*) + n_B (H_B - H_B^*) + n_C (H_C - H_C^*) \quad (II.2)$$

En pratique, l'opération s'effectue en deux temps : nous mesurons d'abord, à la température choisie, l'accroissement d'enthalpie $\Delta_{mix} H_1$ correspondant à la formation de l'alliage binaire limitrophe, par exemple A-B :



H_i ($i = A, B$) est l'enthalpie molaire partielle du constituant i dans le mélange binaire liquide A-B.

Nous déterminons ensuite à la même température l'accroissement d'enthalpie de mélange $\Delta_{mix} H_2$ dû à l'ajout du troisième constituant C à l'alliage binaire :



L'accroissement d'enthalpie cherché $\Delta_{mix}H$ est la somme des deux valeurs mesurées :

$$\Delta_{mix}H = \Delta_{mix}H_1 + \Delta_{mix}H_2 \quad (\text{II.4})$$

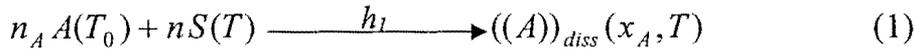
Pour une mole d'alliage ternaire, nous aurons :

$$\Delta_{mix}H_m = \frac{\Delta_{mix}H_1 + \Delta_{mix}H_2}{n_A + n_B + n_C} \quad (\text{II.5})$$

Donc, du point de vue expérimental la détermination des enthalpies de formation d'alliages ternaires passe très souvent d'abord, par celle de l'alliage binaire.

II.2.1.2 Principe de dissolution

La calorimétrie de dissolution consiste à mesurer séparément les enthalpies de dissolution à haute dilution du composé A_aB_b et des constituants A et B dans un solvant (S) convenablement choisi et d'extrapoler à dilution infinie ($h_i^{diss,\infty}$). Les équations correspondantes sont données ci-dessous :



où $x_i = n_i / (n + n_i)$ est la fraction molaire du soluté i ($i = A, B, C$) dans le solvant, T_0 la température initiale du soluté avant la chute dans le bain et T la température du solvant.

Pour $x_A = x_B = x_C = 0$ correspondant à la dilution infinie dans le solvant S, la somme des états finals des réactions (1) et (2) est égale à celui de la réaction (3) puisque les constituants A et B n'interagissent pas. Dans ces conditions, l'enthalpie de formation du composé A_aB_b , $\Delta_f H^0(T_0)$ est donnée par la relation suivante :

$$\Delta_f H^0(T_0) = ah_A^{diss,\infty} + bh_B^{diss,\infty} - h_{A_aB_b}^{diss,\infty} \quad (\text{II.6})$$

D'une manière générale, la précision sur la détermination d'une enthalpie de formation par calorimétrie de dissolution est inférieure à celle de la calorimétrie de réaction directe puisque le résultat est la somme de deux ou trois mesures enthalpiques. Cependant la précision peut être améliorée en utilisant, quand cela est possible, l'un des constituants comme solvant. Dans ces conditions, l'enthalpie de formation est déduite:

- des enthalpies de dissolution de A dans le solvant B et du composé A_aB_b dans le solvant B ;
- et des chaleurs spécifiques de B entre la température T_0 et T .

II.2.2 Appareillage et techniques expérimentales

II.2.2.1 Appareillage

L'appareil utilisé pour cette étude thermodynamique est un micro-calorimètre Tian-Calvet haute température ($T < 1400$ K). Il a largement été décrit dans la littérature [84-86]. Nous n'en donnerons donc ici qu'une brève description. Il est constitué de deux piles thermoélectriques à thermocouples Pt/Pt-Rh 13% entourant la cellule laboratoire et la cellule témoin. Ces deux piles montées en opposition afin d'éliminer les perturbations thermiques d'origine extérieures, sont insérées dans un bloc calorimétrique isotherme de grande inertie thermique. L'ensemble est placé dans un four électrique thermorégulé. La température est mesurée par un thermocouple Pt/Pt-Rh 10% situé à l'intérieur du bloc calorimétrique entre les deux cellules de mesure.

Le principe de fonctionnement du microcalorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ transmit par les thermocouples. La f.é.m. produite par une pile thermoélectrique constituée de n thermocouples montés en série et ayant chacun un pouvoir thermoélectrique ε est proportionnelle à la différence des températures de l'enceinte interne (T_i) et de l'enceinte externe (T_e) selon la relation :

$$E = n \varepsilon (T_i - T_e) \quad (\text{II.7})$$

La production d'un effet thermique dQ/dt au sein de la cellule laboratoire provoque une variation de la température entre les soudures internes et externes des thermocouples. La f.é.m. E créée est proportionnelle à cette différence de température si la différence est faible. Le retour progressif à l'équilibre se traduit par des échanges de chaleur entre la cellule et le bloc calorimétrique. E résulte de la convolution de l'effet thermique par la fonction de transfert de l'appareil. L'intégrale S en fonction du temps comprise entre l'évolution du signal $E=f(t)$ et la ligne de base du thermogramme

fournit une grandeur proportionnelle à Q . $Q = KS$, où K est la constante d'étalonnage du calorimètre.

Un multimètre numérique (Keithley 2182 Nanovoltmeter) est relié directement à la pile du calorimètre, ce qui permet d'automatiser le dépouillement du signal. La tension aux bornes de la pile est lue et traitée par un micro-ordinateur grâce à un programme d'acquisition. Un autre programme de traitement des données permet d'effectuer l'intégration automatique des thermogrammes.

Une coupe verticale du calorimètre est donnée ci-dessous.

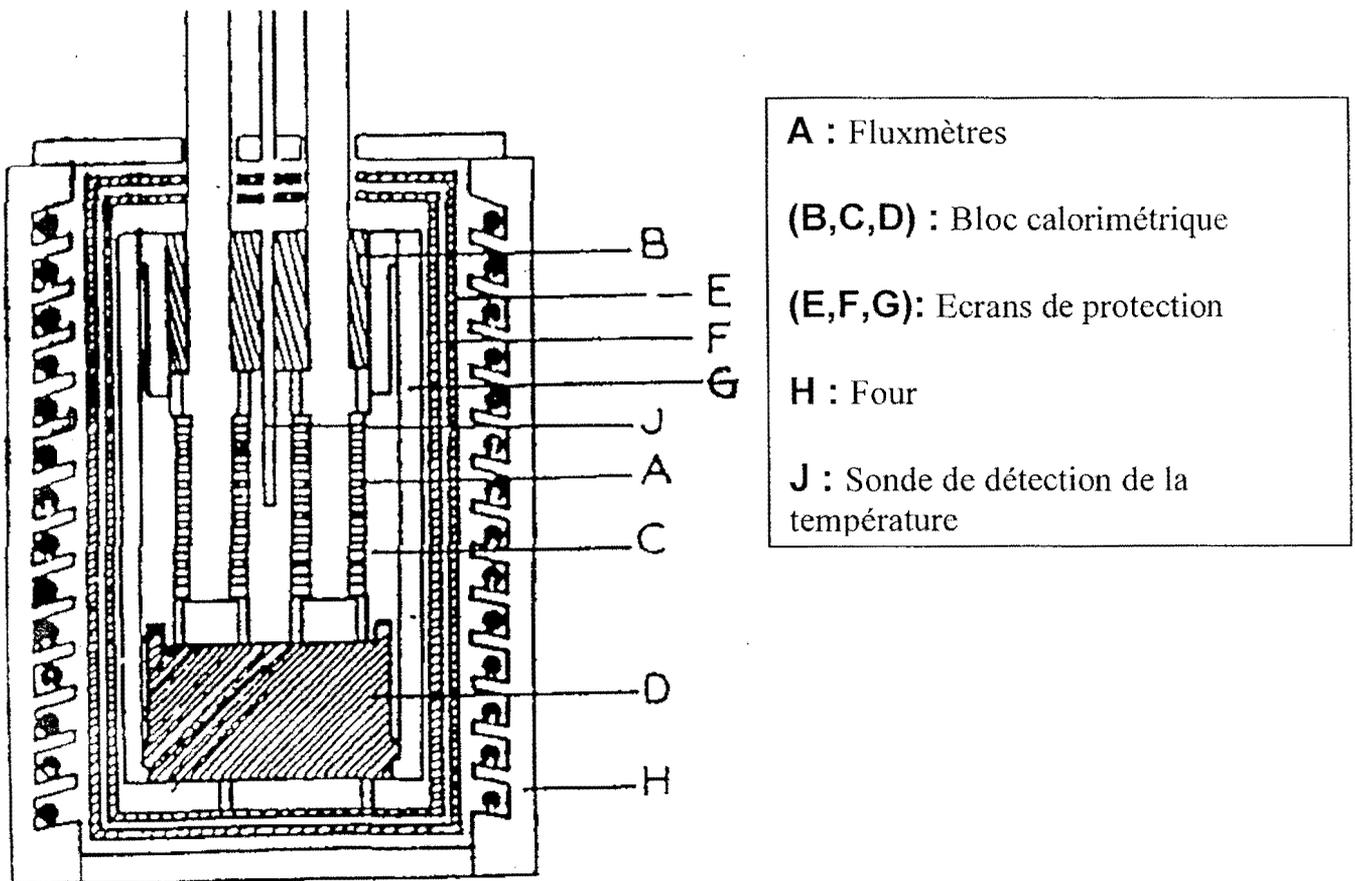


Figure II.2 : Coupe verticale d'un calorimètre Tian-Calvet haute température [87].

II.2.2.2 Techniques de mélange

Pour mesurer les variations d'enthalpie intégrale liées à la formation d'alliages liquides nous avons choisi la méthode dite de chute, décrite par Kubaschewski et Alcock [88] sous le nom de "Drop method".

II.2.2.2.1 Méthode de la "chute directe"

- **Principe**

Le principe consiste à faire "tomber" dans le creuset expérimental contenant le solvant liquide, en équilibre thermique avec le thermostat, des échantillons de masses connues d'un constituant B préalablement stabilisés à une température T_0 proche de l'ambiante.

Avant la première addition de B, le solvant est constitué soit d'un métal A liquide ou d'un alliage A-C liquide, selon que le système étudié est binaire ou ternaire. Les additions successives d'échantillons B s'effectue depuis un sas d'introduction. Les échantillons sont guidés par le tube de chute en silice coaxial à la canne calorimétrique.

Dans le cas d'un alliage ternaire par exemple, l'effet thermique global enregistré correspond à la somme de diverses contributions enthalpiques dues :

- à l'échauffement du métal solide C de la température ambiante T_0 à sa température de fusion T_f : $n_C \int_{T_0}^{T_f} C_p(C,s) dT$;
- à la fusion du métal C à la température T_f : $n_C \Delta_s^l H(C)$;
- à l'échauffement du métal C liquide de T_f à la température T_e du calorimètre : $n_C \int_{T_f}^{T_e} C_p(C,l) dT$;
- à la formation du ternaire à partir de l'alliage binaire et du corps C liquides à T_e : $\Delta_{mix} H$.

$C_p(C,s)$ et $C_p(C,l)$ sont respectivement les capacités calorifiques à pression constante du métal C à l'état solide et du liquide ; $\Delta_s^l H(C)$ est l'enthalpie molaire de fusion du métal C à la température T_f choisie généralement à la pression standard.

Sur les quatre termes enthalpiques, $\Delta_{mix} H$ est le terme recherché.

• **Mode opératoire**

Le creuset en graphite dans lequel se produit l'effet thermique est placé au fond d'une canne en silice dans l'axe de laquelle se trouve une canne intérieure appelé tube de chute et servant de guide des échantillons lors de la chute. La figure II.3 représente une coupe longitudinale de l'ensemble : « canne calorimétrique + tube de chute ». La formation des alliages dans le creuset se fait sous une pression statique d'une atmosphère d'argon.

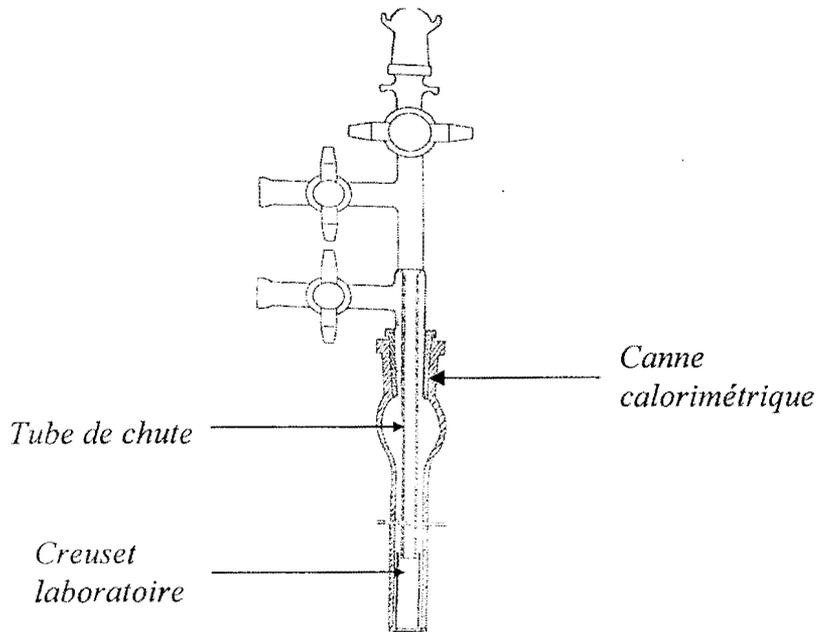


Figure II.3 : Ensemble canne calorimétrique + tube de chute [89].

• **Expression des enthalpies molaires intégrales**

L'enthalpie molaire intégrale de mélange des alliages binaires *A-B* consécutive à l'addition de rang *i*, par référence aux constituants purs dans leur état stable est donnée par la relation ci-dessous:

$$\Delta_{mix} H_m = \frac{K \sum_1^i S_j - \Delta_{T_0}^T q_B \sum_1^i n_j}{n_A + \sum_1^i n_j} \quad (\text{II.8a})$$

ou encore :

$$\Delta_{mix} H_m = \frac{K \sum_1^i S_j}{n_A + \sum_1^i n_j} - x_i \Delta_{T_0}^T q_B \quad (\text{II.8b})$$

n_A est le nombre de moles de A , $\Delta_{T_0}^T q_B$, la variation d'enthalpie de B de la température T_0 à T (terme correctif dû à l'échauffement et à la fusion); K est la constante d'étalonnage, S_j l'intégrale de l'effet thermique à la $j^{\text{ème}}$ chute et x_i la composition de l'alliage en élément B à la suite de la $i^{\text{ème}}$ addition.

On définit la fraction molaire totale x_i de B après la $i^{\text{ème}}$ chute comme suit :

$$x_i = \frac{\sum_1^i n_j}{n_A + \sum_1^i n_j} \quad (\text{II.9})$$

Si les quantités successives du constituant B sont suffisamment petites ($x_B < 10^{-2}$) par rapport à la masse de l'alliage, l'effet thermique produit lors de la chute de rang i , peut être assimilé à l'enthalpie partielle de formation de B , $\Delta_{mix} h_B$, qui sera affecté à la concentration $x'_i = \frac{x_i + x_{i-1}}{2}$:

$$\Delta_{mix} h_B = \frac{KS_i - n_i \Delta_{T_0}^T q_B}{n_i} \quad (\text{II.10})$$

De façon analogue, l'enthalpie molaire intégrale de formation de l'alliage $A-B-C$ correspondant à la $i^{\text{ème}}$ addition par référence aux trois constituants purs est donnée ci-dessous:

$$\Delta_{mix} H_m = \frac{\sum_1^i KS_j - \sum_1^i n_j \Delta_{T_0}^T q_C + (n_A + n_B) \Delta H_{AB}}{n_A + n_B + \sum_1^i n_j} \quad (\text{II.11})$$

Si nous considérons la section : $A_{n_A} B_{n_B} - C$ définie par le rapport : $\frac{x_A}{x_B} = cte$, nous pouvons écrire :

$$\Delta_{mix} H_m = x_i \Delta_{T_0}^T q_C \left(\frac{KS}{n_i \Delta_{T_0}^T q_C} - 1 \right) + (1 - x_i) \Delta H_{AB} \quad (\text{II.12})$$

$\Delta_{T_0}^T q_C$ est le terme dû à l'échauffement et à la fusion du constituant C ; n_C et x_C sont respectivement le nombre de moles et la fraction molaire de C dans le mélange.

$S = \sum S_j$ est la somme des aires des thermogrammes; K , la constante d'étalonnage.

ΔH_{AB} est l'enthalpie molaire intégrale de formation du bain métallique (alliage binaire $A-B$) avant la première addition de C .

L'enthalpie partielle de C dans le mélange ternaire pour une composition x_i définie précédemment est donnée ci-dessous :

$$\Delta_{mix} h_C = \frac{KS_i - n_i \Delta_{T_0}^T q_C}{n_i} \quad (\text{II.13})$$

Dans le cas où la température expérimentale T est inférieure à la température de fusion du corps qui "chute", l'incrément enthalpique comportera un terme d'échauffement et un terme de fusion à la température T . La chaleur de dissolution se calculant à l'aide d'un cycle thermodynamique de Hess.

La méthode de la "chute directe" est très simple à mettre en oeuvre; elle permet de réaliser rapidement un très grand nombre d'expériences. Néanmoins, pour des enthalpies de mélange faibles, elle se révèle inadéquate car les trois premiers termes sont en valeur absolue très importants et toute erreur sur les capacités calorifiques et sur l'enthalpie de fusion du métal ajouté, risque d'enlever toute signification physique à la grandeur recherchée. Dans ces conditions, la méthode de "chute indirecte" s'avère une technique mieux adaptée.

II.2.2.2 Méthode de la "chute indirecte"

Cette méthode permet de réduire et même d'éliminer l'incrément enthalpique dû aux effets thermiques autres que l'effet de mélange.

Dans le cas de la chute indirecte, le montage calorimétrique décrit précédemment est modifié. Le montage souvent utilisé en microcalorimétrie [90] est constitué d'un entonnoir placé au dessus du creuset laboratoire dont l'orifice est fermé par une bille en silice soudée à l'extrémité du tube guidant la chute.

En chute indirecte, deux étapes sont nécessaires :

- 1^{ère} étape : chute du métal C dans l'entonnoir solidaire du creuset à la température expérimentale
- 2^{ème} étape : une légère élévation du tube de chute qui permet le passage du constituant C de l'entonnoir au creuset.

II.2.2.2.3 Calorimétrie de dissolution

Cette méthode permet de déterminer l'enthalpie de formation des composés définis souvent difficiles à atteindre par la calorimétrie de réaction directe. Elle permet également de déterminer les enthalpies de transformations à l'état solide.

- **Mode opératoire : préparation des échantillons**

Tous les alliages $\text{Fe}_x\text{Sb}_{1-x}$ sont préparés par fusion directe des éléments et pris en proportions stoechiométriques pour les rapports $x = n_{\text{Fe}}/n_{\text{Sb}} = 0,550$ et $0,333$.

Les échantillons de masse comprise entre 2 et 3 g sont placés dans des tubes en silice. Les tubes sont ensuite scellés sous vide (10^{-3} Torr). Chaque échantillon est chauffé progressivement jusqu'à une température supérieure à son point de fusion puis maintenu à cette température pendant deux heures environ pour homogénéisation.

Les échantillons de composition $x = 0,550$ sont trempés à l'air puis recuits à 1123 K pendant un jour, tandis que ceux de composition $x = 0,333$ subissent un recuit d'un mois à 980 K après la trempe. Tous les échantillons sont enfin refroidis jusqu'à la température ambiante.

II.2.2.3 Etalonnage du microcalorimètre

Toute mesure de variation d'enthalpie d'un processus quelconque (échauffement, réaction chimique, formation d'alliages et de composés, etc...) nécessite un étalonnage du calorimètre. Cette opération consiste à quantifier la proportion de la chaleur produite ou absorbée lors du processus et non prise en compte par le capteur thermoélectrique. C'est l'une des phases importante dans l'étude calorimétrique. L'étalonnage peut se faire soit par effet Joule soit par chute de masses m bien déterminées d'un corps dont la capacité calorifique $C_p = f(T)$ est connue avec précision. En outre, aucune réaction ne doit apparaître entre l'étalon choisi et le solvant dans les conditions de l'expérience. Lors de notre étude nous avons choisi l'étalonnage par chute. Dans ce cas, l'effet thermique mis en jeu par la chute d'une masse m d'un corps de capacité calorifique molaire C_p , correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour élever sa température de la température T_0 proche de l'ambiante à la température expérimentale T :

$$Q = \frac{m}{M} \int_{T_0}^T C_p(T) dT \quad (\text{II.14})$$

L'échauffement est considéré comme nul durant la chute.

M est la masse molaire du corps utilisé comme étalon.

L'effet thermique Q ainsi produit est relié à l'intégrale S du thermogramme engendré par la chute du corps étalon par la relation suivante :

$$Q = KS \quad (\text{II.15})$$

K est la constante d'étalonnage du calorimètre déterminé dans la présente expérimentation.

L'étalonnage du calorimètre est nécessaire après chaque expérience puisqu'il dépend non seulement de la température mais également de la géométrie du montage expérimental. Comme il représente la quantité d'effet thermique non pris en considération lors de la mesure il dépend des conditions de transfert thermique de la cellule vers le thermostat du calorimètre et donc du positionnement des divers équipements dans la cellule qui peuvent varier d'une série de mesure à l'autre.

Pour une meilleure précision de l'étalonnage, il est recommandé de réaliser au moins cinq essais. La constante d'étalonnage est alors donnée par la pente de la droite $Q = f(S)$. Cette droite passe nécessairement par l'origine des axes (0,0).

L'étalon utilisé lors de la détermination de la constante K est l'alumine- α , commercialisée par le "National Bureau of Standards" ; ce corps se présente sous la forme de petits monocristaux cylindriques transparents. Sa capacité calorifique bien connue et certifiée entre 273,15 K et 2250 K est reportée dans les tables [91] fournies avec le matériau.

II.2.2.4 Précision des mesures

La précision sur les enthalpies de formation des alliages dépend de l'erreur sur l'étalonnage et de l'erreur sur les mesures expérimentales.

- **Précision sur la constante d'étalonnage : K**

La constante d'étalonnage déduite de la relation (II.15) est donnée ci-dessous :

$$K = \frac{Q}{S} = \frac{m \Delta_{T_0}^T q}{M S} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{Avec, } \Delta_{T_0}^T q = \int_{T_0}^T C_p(T) dT.$$

L'erreur relative maximale sur K est exprimée ci-dessous :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta(\Delta_{T_0}^T q)}{\Delta_{T_0}^T q} \quad (\text{II.17})$$

Au cours de notre étude, les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance Sartorius avec erreur relative de 0,2 %. La masse molaire M étant connue avec une grande précision, l'erreur sur cette grandeur a été négligée : $\frac{\Delta M}{M} = 0$. Les intégrations des pics sont déterminées numériquement et l'erreur est estimée à 1,5 %. Une difficulté majeure ici, serait l'évolution de la ligne de base. En effet, le calorimètre étant très sensible, la ligne de base peut être sensible avant et après la dissolution. Sur l'ensemble de nos mesures, nous avons noté une régularité de l'évolution de la ligne de base facilitant les intégrations des pics.

L'erreur relative $\frac{\Delta(\Delta_{T_0}^T q)}{\Delta_{T_0}^T q}$ de l'alumine- α que nous avons utilisée comme étalon est donnée égale à 1% [91] dans l'intervalle de température : 273,15 K – 1173,15 K.

L'erreur relative de 2,7 % ainsi obtenue sur la constante d'étalonnage, tient compte des différentes sources d'erreurs.

D'autres méthodes de calcul d'erreur ont été publiées comme par exemple celles proposées par Hatem [92,93] et résumées ci-dessous.

L'une basée sur la méthode classique [92], définit, moyennant certaines approximations, l'erreur relative sur $\Delta_{T_0}^T q$ comme suit :

$$\frac{\Delta(\Delta_{T_0}^T q)}{\Delta_{T_0}^T q} = \frac{[C_p^0(T) + C_p^0(T_0)]\Delta T + \frac{T - T_0}{2} [C_p^0(T) + C_p^0(T_0)] \frac{\Delta C_p^0}{C_p^0}}{H_T^0 - H_{T_0}^0} \quad (\text{II.18})$$

Un exemple de calcul est présenté ci-après. En étalonnant avec de l'alumine- α [91] entre les températures respectives : $T_0 = (298,15 \pm 2)$ K et $T = (1065,15 \pm 2)$ K, $\Delta C_p^0 / C_p^0 = 0,2$ %, $H_{1065,15K}^0 - H_{298,15K}^0 = 88040,4575$ J/mol,

$$C_p^0(298,15K) = 73,20 \text{ J/K.mol}, C_p^0(1065,15K) = 125,9927 \text{ J/K.mol.}$$

Nous obtenons après calcul : $\frac{\Delta(\Delta_{T_0}^T q)}{\Delta_{T_0}^T q} = 0,6 \%$ et nous en déduisons : $\frac{\Delta K}{K} = 2,3 \%$

La seconde méthode de calcul d'erreur proposée par Hatem [93] repose sur la méthode statistique. L'erreur relative totale sur la constante d'étalonnage K qui en découle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta K}{K} = \sqrt{\left(\frac{\Delta K_p}{K_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta_{T_0}^T q)}{\Delta_{T_0}^T q}\right)^2} \quad (\text{II.19})$$

$\Delta K_p / K_p$ est l'erreur relative partielle sur K définie ci-dessous :

$$\frac{\Delta K_p}{K_p} = \frac{t S_{\bar{K}}}{\bar{K} \sqrt{n}} \quad (\text{II.20})$$

où t représente le coefficient de Student et Fisher fourni par Ventsel [94], $S_{\bar{K}}$ est l'écart type sur la moyenne \bar{K} , n est le nombre de chutes ($n < 30$).

Nous constatons que l'incertitude partielle relative $\Delta K_p / K_p$, est de l'ordre de 1 %. Le terme $\Delta K / K$ est évalué à chaque expérience, sa valeur n'excède pas 1,5 %.

- **Précision sur les enthalpies partielles et intégrales de formation des alliages binaires A-B : méthode classique**

L'évaluation des incertitudes sur l'enthalpie molaire intégrale de formation de l'alliage binaire A-B, $\Delta_{mix} H_m$ et l'enthalpie partielle de B dans le mélange, $\Delta_{mix} h_B$, par la méthode classique, repose sur la différentiation des relations (II.8) et (II.10). Il vient :

$$\frac{\Delta(\Delta_{mix} H_m)}{\Delta_{mix} H_m} = \frac{\left[\Delta K + K \frac{\Delta S}{S} \right] \sum_1^i S_j + \left[\Delta(\Delta_{T_0}^T q_B) + \frac{\Delta m}{m} \Delta_{T_0}^T q_B \right] \sum_1^i n_j}{K \sum_1^i S_j - \Delta_{T_0}^T q_B \sum_1^i n_j} + \frac{\Delta m}{m} \quad (\text{II.21})$$

Et :

$$\frac{\Delta(\Delta_{mix} h_B)}{\Delta_{mix} h_B} = \frac{\left[\Delta K + K \left(\frac{\Delta S}{S} \right) \right] S_i + \left[\Delta(\Delta_{T_0}^T q_B) + \Delta_{T_0}^T q_B \left(\frac{\Delta m}{m} \right) \right] n_i}{K S_i - n_i \Delta_{T_0}^T q_B} + \frac{\Delta m}{m} \quad (\text{II.22})$$

Une autre évaluation de l'incertitude sur l'enthalpie molaire intégrale a été développée par Hassam-Dalichaouch [95]. Elle est basée sur la méthode statistique :

$$\frac{\Delta(\Delta_{mix}H_m)}{\Delta_{mix}H_m} = \sqrt{\left(\frac{2N+1}{N} \times \frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{1+\theta}{\theta}\right)^2 \left[\left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 + \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{\Delta(S/n)}{S/n}\right)^2 \right] + \frac{1}{\theta^2} \left(\frac{\Delta(\Delta_{T_0}^T q_B)}{\Delta_{T_0}^T q_B}\right)^2} \quad (II.23)$$

Avec,

N : le nombre total de chutes

n : est le nombre de moles de i

$$\theta = \frac{\Delta_{mix}H_1}{x_1 \Delta_{T_0}^T q_B}$$

• Précision sur les enthalpies intégrales de formation des alliages ternaires A-B-C

La différentiation de l'enthalpie molaire intégrale du système ternaire donnée par la relation (II.11) conduit à l'incertitude suivante :

$$\frac{\Delta(\Delta_{mix}H_m)}{\Delta_{mix}H_m} = \frac{\left[\Delta K + K \frac{\Delta S}{S} \right] \sum_1^j S_j + \left[\Delta(\Delta_{T_0}^T q_C) + \frac{\Delta m}{m} \Delta_{T_0}^T q_C \right] \sum_1^j n_j + (n_A + n_B) \left[\Delta(\Delta H_{AB}) + \frac{\Delta m}{m} \Delta H_{AB} \right]}{K \sum_1^j S_j - \Delta_{T_0}^T q_C \sum_1^j n_j + (n_A + n_B) \Delta H_{AB}} + \frac{\Delta m}{m} \quad (II.24)$$

L'incertitude relative sur l'enthalpie molaire intégrale issue de la méthode statistique de [89] est donnée ci-dessous :

$$\frac{\Delta(\Delta_{mix}H_m)}{\Delta_{mix}H_m} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)^2 \left(\frac{\rho-1}{\rho}\right)^2 + \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\Delta(1-x_C)}{1-x_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta H_{AB})}{\Delta H_{AB}}\right)^2} \quad (II.25)$$

Les différents paramètres apparaissant dans l'équation (II.26) sont définis ci-dessous :

$$\gamma = \Delta_{mix}H_m - (1-x_i)\Delta H_{AB} \quad (II.26)$$

$$\rho = \frac{\Delta_{mix}H_m}{(1-x_i)\Delta H_{AB}} \quad (II.27)$$

La quantité $\Delta\gamma/\gamma$ s'exprime selon une équation équivalente à celle utilisée pour évaluer l'erreur commise sur l'enthalpie de formation binaire, à condition que θ soit égal à : $\theta = \gamma / x_i \Delta_{T_0}^T q_C$.

Il vient :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \sqrt{\left(\frac{(2N+2)}{N} \times \frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{1+\theta}{\theta}\right)^2 \left[\left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \times \frac{\Delta(S/n)}{S/n}\right)^2\right] + \frac{1}{\theta^2} \left(\frac{\Delta(\Delta_{T_0}^T q_C)}{\Delta_{T_0}^T q_C}\right)^2} \quad (\text{II.28})$$

Les différentes méthodes de calcul utilisées dans l'évaluation de la précision sur les enthalpies de formation ont conduit aux résultats suivants.

Pour les alliages binaires, les erreurs relatives sur les enthalpies intégrales et partielles se situent entre 8 et 10 %. En ce qui concerne, les alliages ternaires les incertitudes varient entre 7 % et 11 %.

- **Précision sur l'enthalpie partielle de dissolution à dilution infinie**

L'enthalpie partielle de dissolution des métaux et alliages dans le solvant peut être représentée par l'équation suivante :

$$h_i^{diss} = a + bx_i + cx_i^2 + \dots \quad (\text{II.29})$$

où x_i est la concentration en soluté.

Dans cette expression le coefficient a représente l'enthalpie partielle de dissolution à dilution infinie du soluté dans le solvant : $h_i^{diss,\infty}$.

A forte dilution, les termes en x_i de puissance supérieure à 1 de l'équation (II.29) sont négligeables par rapport aux deux premiers et dans ces conditions la représentation de l'enthalpie partielle est une droite.

A la suite du lissage, les points expérimentaux $h_i^{diss,\infty}$ sont ramenés à une valeur moyenne : $\bar{h}_i^{diss,\infty}$.

Soit une série de mesures donnant lieu à n résultats. L'écart type sur la moyenne $\bar{h}_i^{diss,\infty}$ est donné ci-dessous :

$$\sigma = \sqrt{\frac{(h_i^{diss} - \bar{h}_i^{diss})^2}{n-2}} \quad (\text{II.30})$$

où $(n-2)$ est le nombre de degrés de liberté.

La valeur de l'enthalpie partielle de dissolution à dilution infinie est alors : $h_i^{diss,\infty} \pm \sigma$.

Le rapport $\frac{\sigma}{h_i^{diss,\infty}}$ représente l'estimation du pourcentage d'erreur sur la mesure.

- **Précision sur l'enthalpie de formation d'un composé**

Comme signalé plus haut, l'enthalpie de formation est obtenue par la différence pondérée par les coefficients stoechiométriques entre les enthalpies de dissolution à dilution infinie. Cette enthalpie est beaucoup plus faible en valeur absolue que ces dernières prises séparément. Par contre, l'erreur sur sa détermination sera la somme des erreurs relatives commises sur la détermination de chacune des enthalpies de dissolution.

II.2.2.5 Difficultés particulières rencontrées

Durant toutes les mesures d'enthalpie de formation, nous avons rencontré des difficultés liées particulièrement aux propriétés physico-chimiques des métaux constituant les systèmes étudiés.

- La non-reproductibilité de certaines mesures d'enthalpie de formation due à un manque d'homogénéité de l'alliage final. Cette anomalie est liée en particulier à la cinétique de dissolution très lente du fer dans l'antimoine liquide.

- La vaporisation des métaux Sb et Bi à haute température représente un inconvénient majeur car, si les pressions de vapeur sont élevées, les résultats expérimentaux risquent d'être entachés d'une erreur importante par perte de masse; le tableau II.2 rassemble à différentes températures, les valeurs des tensions de vapeur des quatre éléments étudiés.

Tableau II.2 : Tensions de vapeur de Bi, Fe, Pb et Sb [96].

Métaux T/K	Tensions de vapeur (atm)			
	900	1000	1100	1200
Bi	$3,32 \times 10^{-6}$	$4,07 \times 10^{-5}$	$3,19 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-3}$
Fe	----	$1,5 \times 10^{-14}$	$1,3 \times 10^{-12}$	$5,0 \times 10^{-11}$
Pb	$1,35 \times 10^{-6}$	$1,61 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-4}$	$6,36 \times 10^{-4}$
Sb	$1,83 \times 10^{-4}$	$8,50 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-3}$	$8,39 \times 10^{-3}$

- L'oxydation des métaux en particulier à haute température représente une source d'erreur supplémentaire.

II.2.2.6 Solutions apportées

Dans le souci de minimiser les erreurs expérimentales, un certain nombre de précautions ont été prises.

En vue de faciliter la dissolution du fer dans le bain d'antimoine, nous avons travaillé dans des rapports massiques soluté/solvant de l'ordre de 0,001. En effet plus la dilution est faible plus la force motrice de dissolution est grande.

A la température expérimentale, les tensions de vapeur des métaux purs ne sont pas trop élevées pour gêner les mesures calorimétriques. La pesée de l'alliage formé après chaque expérience, a montré des variations notables de la masse.

Pour prévenir les risques d'oxydation des alliages et des métaux purs lors des dissolutions, une circulation d'argon de grande pureté (99,999%) est réalisée à travers la canne calorimétrique durant toutes les manipulations. Un balayage d'argon de la canne est préalablement réalisé en dehors du calorimètre. Le débit choisi correspond au terme de 25 min de balayage à trois fois environ, le volume de l'équipage calorimétrique. De plus, des copeaux d'un alliage de Ti-Zr jouant le rôle de piège à oxygène (communément appelé "getter") sont placés en amont du creuset dans le circuit de circulation du gaz dans une zone de température à ± 20 K au maximum de la température de la cellule. Un schéma simplifié de l'ensemble : canne et tube de chute, est présenté à la figure II.4.

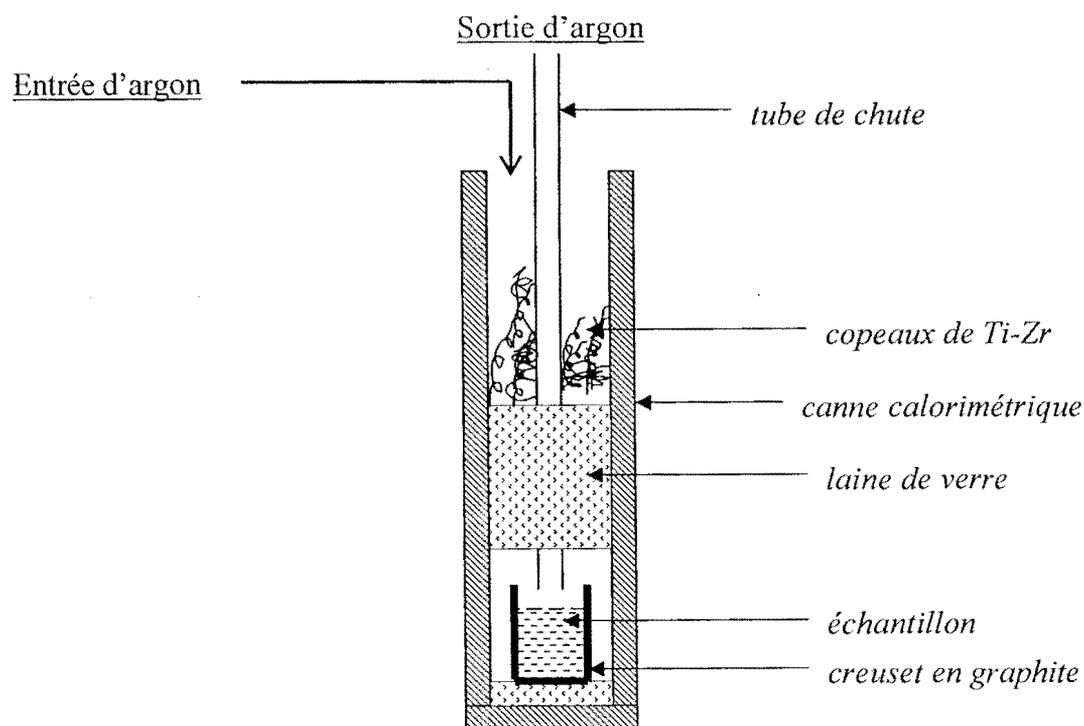


Figure II.4 : Schéma de l'ensemble (canne + tube de chute) avec effet "getter".

II.3 DETERMINATION DES TEMPERATURES D'EQUILIBRE

En général, pour accéder aux températures d'équilibre dans un système donné, de nombreuses méthodes sont possibles telles que l'analyse thermique, la potentiométrie, l'analyse radiocristallographique, etc...

Dans ce travail, nous avons choisi deux méthodes : l'analyse thermique différentielle et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage.

II.3.1 Analyse thermique différentielle (A. T. D.)

II.3.1.1 Principe

L'A. T. D consiste à mettre en évidence les phénomènes thermiques qui accompagnent les transformations physico-chimiques par la mesure de la différence de température ΔT entre l'échantillon étudié et un corps de référence, soumis au même régime d'échauffement ou de refroidissement.

Dès qu'une transformation a lieu dans l'échantillon, on obtient un pic sur le thermogramme différentiel ($\Delta T \neq 0$). D'une manière générale, l'allure du pic dépend de l'ordre de la réaction. Bien que ce ne soit pas sa fonction première, l'A. T. D. peut fournir des renseignements calorimétriques. En effet, l'intégration d'un pic est proportionnelle à la quantité d'énergie qui lui a donné naissance.

Cette technique a été utilisée dans ce mémoire pour la détermination des températures de transition de phases des alliages.

II.3.1.2 Dispositif expérimental

La figure II.5 montre le schéma général de la cellule d'analyse thermique différentielle qui est introduite dans un four programmé linéairement en température. Cette cellule originale a été conçue et mise en œuvre au CTM de Marseille. Elle est constituée principalement de :

- un creuset cylindrique en alumine (A) suspendu au tube (B) à l'aide d'une tige d'alumine (C). A l'intérieur du creuset (A) sont disposés deux écrans métalliques en platine pur : (D) et (D'). Entre ces deux écrans sont installés six entretoises en alumine (F) pour les maintenir séparés (figure II.6a) ;

- deux creusets en platine avec doigt de gant : Gr et Ge. L'un renferme l'échantillon, l'autre est le creuset témoin. Le support des creusets est constitué d'un assemblage hexagonal de tubes d'alumine Hp et Hc (figure II.6a), ce qui assure à

l'intérieur de la cellule une bonne tenue mécanique et une grande reproductibilité de positionnement des creusets. Le tube Hc a pour fonction d'empêcher tout rayonnement direct entre le creuset échantillon et le creuset témoin (figure II.6b) ;

- un couple thermoélectrique (Im) platine-platine rhodié 10 %, gainé par deux cannes d'alumine monofilaires, qui permet la mesure de la température de la cellule.

- deux couples thermoélectriques (Pt/PtRh 10 %) montés en différentiel (Id) qui mesurent la température entre l'échantillon et le témoin (ΔT).

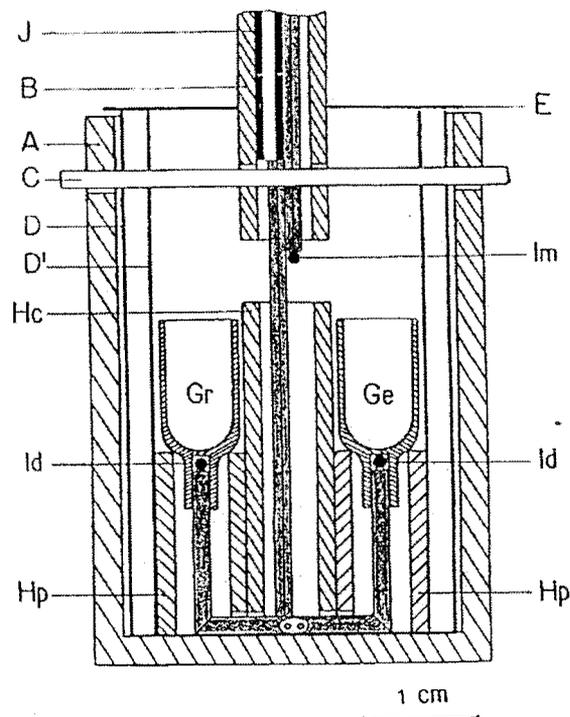


Figure II.5 : Schéma général de la cellule d'A. T. D. [97]

A : creuset en alumine. B : tube d'alumine. C : tige bifilaire d'alumine.
 D : écran extérieur en platine. D' : écran intérieur en platine. E : couvercle en platine.
 F : entretoises en alumine. Ge et Gr : creusets en alumine avec doigt de gant.
 Hp et Hc : tubes d'alumine. Im : couple thermoélectrique. Id : couple thermoélectrique différentiel.

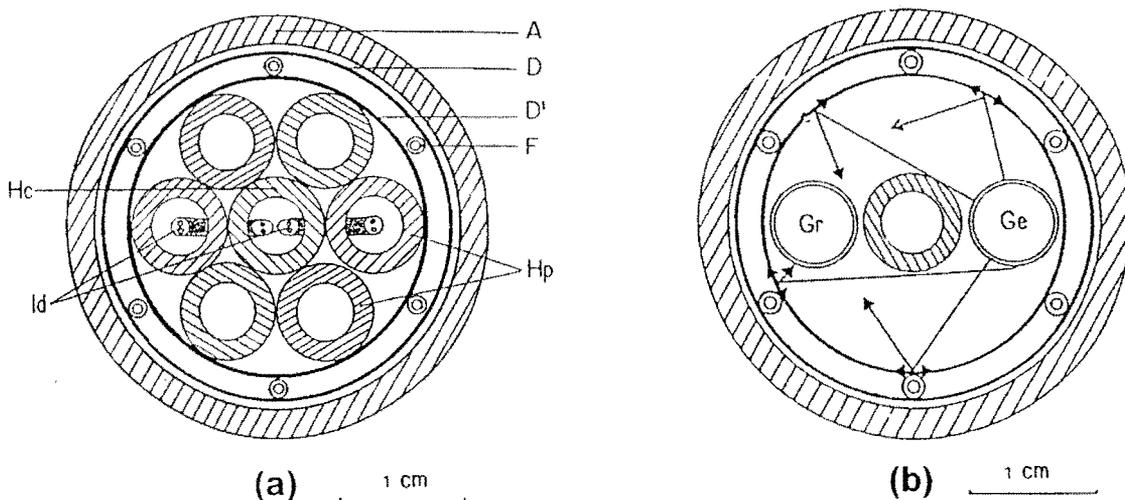


Figure II.6 : Coupe transversale de la cellule d'A. T. D. [97]

Au cours de notre étude, l'étalonnage en température a été effectué par rapport à la température de fusion de l'or qui fait partie des points de référence thermométrique : $T_{fus} = 1337,33$ K [98].

II.3.1.3 Système d'acquisition et dépouillement du signal

L'enregistrement simultané de la température de l'échantillon (T) et de la différence de température entre l'échantillon et le témoin (ΔT) est effectué à l'aide d'un nanovoltmètre-scanner qui numérise les données analogiques à une cadence de trente points à la minute. Ces données sont enregistrées par un micro-ordinateur qui permet de visualiser en continu le thermogramme.

Pour un alliage donné, les différentes températures d'équilibre sont obtenues à partir du dépouillement du thermogramme correspondant.

Nous présentons ci-dessous un exemple de thermogramme théorique faisant apparaître une transformation invariante suivie du passage par une ligne monovariante.

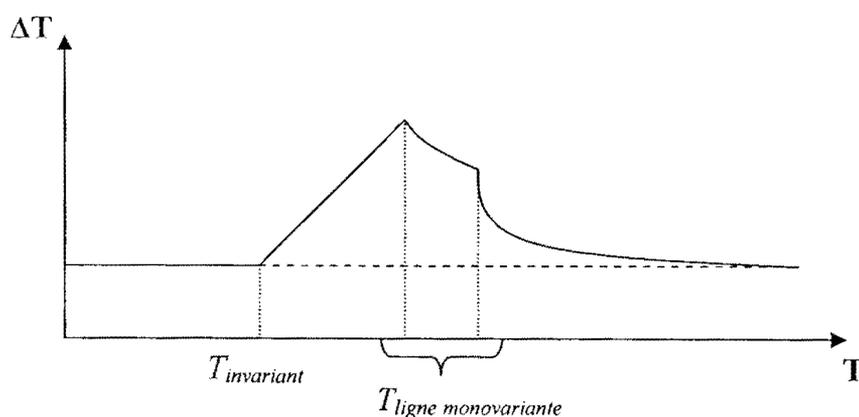


Figure II.7 : Exemple de thermogramme pour une transformation invariante suivie du passage par une ligne monovariante.

A partir de la courbe $\Delta T = f(T)$, nous lisons directement la valeur de la température, mais sur une courbe $\Delta T = f(t)$, c'est plutôt l'instant t auquel a débuté la transformation qui est déterminé.

Comme le montre la figure II.7, la température d'une transformation invariante se lit au « pied » du pic. En pratique, elle est généralement difficilement repérable. Dans ces conditions, la température invariante correspond au point d'intersection de la

tangente tracée au point de plus grande pente sur la première partie du pic et de la ligne de base extrapolée (figure II.8).

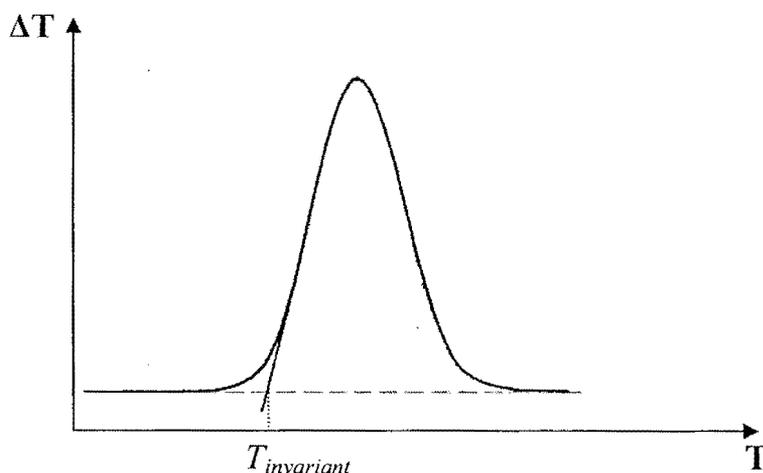


Figure II.8 : Exemple de thermogramme pour une transformation invariante.

En toute rigueur, la température d'une transformation (T_{transf}) devrait être déterminée lorsque le système est à l'équilibre, donc à vitesse nulle. Chauffer ou refroidir plus ou moins rapidement la substance étudiée fait varier les températures des divers changements subits. En pratique, la mesure de la vitesse moyenne V_{moy} de chauffage ou de refroidissement s'obtient en effectuant une moyenne des vitesses instantanées V_n exprimées en K/min des 20 valeurs précédant le point de transition déterminé :

$$V_n = \frac{(T_n - T_{n-1})}{2} \times 60 \quad (\text{II.31})$$

Comme plusieurs échauffements et refroidissements à différentes vitesses sont réalisés, pour une même transformation, sont obtenues plusieurs valeurs de températures associées à leur vitesse moyenne de chauffage / refroidissement. On trace ainsi le graphe $T_{transf} = f(V_{moy})$. La valeur de T est lue par extrapolation à $V_{moy} = 0$.

Selon la cinétique de transformation la courbe $T_{trans} = f(V_{moy})$ est linéaire ou non dans l'intervalle de vitesse observé. Enfin, notons que la vitesse de chauffage ou de refroidissement est un compromis. Elle doit être suffisamment élevée pour que les phénomènes soient détectables sur la courbe différentielle, et suffisamment faible pour s'approcher des conditions d'équilibre thermodynamique.

II.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (D. S. C. en anglais : "Differential Scanning Calorimeter")

II.3.2.1 Principe

Comme en A. T. D., deux cellules thermiquement et mécaniquement jumelles dont l'une contient l'échantillon et l'autre la référence sont soumises à une évolution en température généralement linéaire avec le temps.

En A. T. D., on mesure la différence de température entre les deux cellules, tandis qu'en D. S. C., c'est la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et le témoin qui est mesurée ou plus exactement la différences des flux de chaleur entre d'une part cellule témoin et four, et d'autre part, cellule laboratoire et four.

II.3.2.2 Dispositif expérimental

L'appareillage utilisé est un calorimètre DSC 111 de SETARAM en position horizontale. Ce calorimètre se prête, par ses nombreuses adaptations, à des mesures calorimétriques très variées :

- en mode isotherme ;
- en mode d'analyse thermique ;
- sous pression, etc....

Les principales parties du DSC 111 sont :

- le four et sa régulation ;
- le capteur calorimétrique ;
- les circuits de balayage de gaz ;
- le système d'acquisition et de traitement numérique des données.

Le principe de cet appareil est identique à celui du calorimètre type Calvet. La partie essentielle (Fig. II.9) est un bloc métallique de petite taille et donc d'inertie thermique faible (1) dont la température est programmable ; il est disposé dans une enceinte extérieure maintenue à température ambiante, par une circulation d'eau (2). Deux tubes réfractaires minces (3) traversent de part en part l'enceinte et le bloc. A leur partie médiane, zone sensible du calorimètre, ces deux tubes sont enveloppés par

deux fluxmètres à thermocouples (4). La chaleur échangée par le système étudié avec le bloc calorimétrique, transite par les fluxmètres et est ainsi mesurée. Un thermocouple placé entre les deux thermopiles, dans l'axe du four, indique la température expérimentale. Le refroidissement rapide du bloc est obtenu par une circulation gazeuse forcée (5) d'argon.

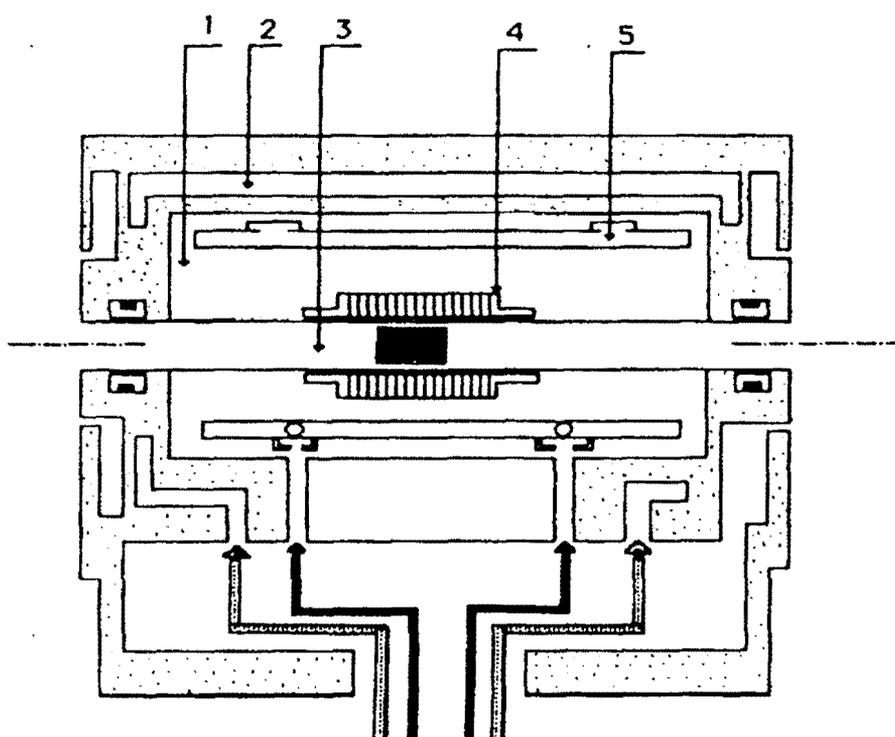


Figure II.9 : Coupe transversale du bloc calorimétrique [95].

II.3.3 Préparation des alliages

II.3.3.1 Alliages binaires

II.3.3.1.1 Alliages Bi-Fe et Fe-Pb

Les métaux Fe et Bi (ou Pb) sont placés dans des ampoules en silice puis scellées sous un vide de 10^{-3} Torr. En vue d'assurer l'homogénéité du mélange, il est préalablement fondu au chalumeau puis refroidi jusqu'à la température ambiante. L'alliage subit ensuite un recuit de trois à quatre jours à une température en dessous du premier palier invariant.

II.3.3.1.2 Alliages Fe-Sb

Tous les échantillons sont préparés par union directe du fer et de l'antimoine pris en proportions stoechiométriques. Les constituants sont introduits dans des ampoules en silice scellées sous vide. Les conditions de chauffe résultent de la connaissance du diagramme d'équilibre entre phases. Chaque mélange est chauffé progressivement ($8-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) jusqu'à une température supérieure à son point de fusion puis maintenu à cette température pendant deux heures environ pour homogénéisation. Il est refroidi rapidement à l'air. Le mélange est enfin recuit pendant une durée d'une semaine à plusieurs mois.

II.3.3.2 Alliages ternaires Bi-Fe-Sb

Les éléments Bi, Fe et Sb sont placés dans des ampoules scellées sous vide. L'ensemble est progressivement chauffé ($\approx 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) dans un four jusqu'à 1100°C pendant deux heures. Il est ensuite porté à 800°C pendant un jour. A partir de cette température, l'échantillon est refroidi progressivement jusqu'à 600°C puis à 400°C . Il est maintenu à ces températures pendant un ou deux jours. Le traitement thermique se termine par un recuit à 250°C allant de un à plusieurs mois.

Ce traitement est basé sur la connaissance des différents domaines d'équilibre fournis par le calcul.

II.3.4 Conditions expérimentales

Les analyses thermiques sont effectuées dans les conditions décrites ci-après.

La vitesse de montée et de descente en température est de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Chaque alliage subit deux cycles échauffement-refroidissement consécutifs, pour vérifier la reproductibilité de nos résultats donc la stabilité des phases.

Les températures des effets observés sont notées à l'échauffement. Quand plusieurs mesures sont effectuées c'est la valeur moyenne qui est retenue.

Le calorimètre différentiel DSC 111 a été utilisé pour analyser les alliages binaires Fe-Bi(Pb) et ternaires Bi-Fe-Sb. Chaque échantillon subit trois cycles échauffement-refroidissement comprenant chacun une succession de rampes de températures allant de 2 à $0,5\text{ K}/\text{min}$ et de paliers isothermes.

II.4 TECHNIQUES D'ANALYSE

Pour la caractérisation en nature et composition des différentes phases, ainsi que pour la vérification de l'homogénéité des alliages, les échantillons ont été analysés par différentes techniques.

III.4.1 Analyse radiocristallographique (diffraction R. X. sur poudre)

Pour l'identification des phases cristallines, nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction des rayons X sont effectués sur les alliages finement broyés dans un mortier en agate, à température ambiante. L'appareil utilisé est un diffractomètre à compteur X'Pert-MPD de PHILIPS piloté par ordinateur en acquisition et en traitement des données. Les intensités des raies sont mesurées en évaluant la surface des pics et en affectant le coefficient 100 à la raie la plus haute.

III.4.2 Analyse métallographique

Cette technique consiste à observer au microscope métallographique la surface d'un échantillon préalablement poli à l'aide de papiers abrasifs au carbure de silicium (15 à 5 μm). Dans certains cas, il est nécessaire d'utiliser un drap Struers DP-Plus associé à une suspension diamantée de 3 μm . L'échantillon est alors nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air chaud.

Les observations micrographiques des échantillons polis sont effectuées grâce à un microscope électronique à balayage (MEB).

Les différentes phases sont identifiées par des analyses ponctuelles en de nombreux points répartis sur tout l'échantillon. La composition des phases et les profils de concentration sont établis en mesurant la composition des différents éléments. Le MEB est équipé d'accessoires photographiques qui permettent d'effectuer des enregistrements numériques des images qui apparaissent sur l'écran d'un PC.

III.4.3 Analyse à la microsonde

Cette technique basée sur la spectroscopie de rayons X permet une analyse ponctuelle qualitative et quantitative des constituants d'un alliage. Le spectre de rayons X émis par un point de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau électronique (diamètre de la sonde $< 1\mu\text{m}$) comporte diverses raies caractéristiques des éléments chimiques permettant ainsi leur identification. Le domaine d'éléments pouvant être détecté et déterminé par cette méthode d'analyse, s'étend du bore ($Z = 5$) à l'uranium ($Z = 92$).

L'échantillon analysé est inclus dans de la résine. Il doit présenter les caractéristiques suivantes :

- être un solide présentant une surface plane ;
- être stable sous vide et inaltérable sous l'impact du faisceau d'électrons ;
- avoir une surface conductrice.

L'analyse élémentaire par microsonde électronique est une méthode présentant l'avantage de ne pas altérer la zone analysée.

I.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, ont été présentées les techniques expérimentales utilisées pour nos investigations. Deux voies principales ont été explorées pour la description thermodynamiques des systèmes : la calorimétrie et l'analyse thermique. Ces méthodes de mesure, d'un emploi classique en chimie physique, conviennent aux objectifs de ce travail à savoir :

- la détermination des chaleurs de formation des alliages ;
- la détermination des lignes d'équilibre liquide-liquide et liquide-solide.

Aux différents problèmes rencontrés dans la mise en œuvre des mesures, des solutions ont été apportées en vue d'assurer la validité de nos résultats exposés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III :

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

INTRODUCTION

III.1 ETUDE CALORIMETRIQUE : DETERMINATION DES ENTHALPIES MOLAIRE DE FORMATION

III.1.1 Système binaire Fe-Sb

III.1.2 Système ternaire Fe-Sb-Bi

III.1.3 Conclusion

III.2 TEMPERATURE D'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE DES SYSTEMES BINAIRES ET TERNAIRES

III.2.1 Systèmes binaires

III.2.2 Système ternaire Fe-Sb-Bi

III.2.3 Conclusion

Ce chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus pour les systèmes binaires et ternaires étudiés. Il comprend essentiellement deux parties :

- la première, traite des enthalpies de formation d'alliages binaires et ternaires obtenues par voie calorimétrique

- la seconde, concerne les lignes d'équilibre entre phases obtenues par analyse enthalpique différentielle et par analyse thermique différentielle.

III.1 ENTHALPIES INTEGRALES DE FORMATION DES ALLIAGES BINAIRES ET TERNAIRES.

III.1.1 Système binaire Fe-Sb

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, les enthalpies de formation des deux composés ϵ -FeSb et FeSb₂ présentent des divergences ; de nouvelles déterminations pour ces deux phases sont donc nécessaires.

III.1.1.1 Résultats obtenus par calorimétrie de chute directe

Dans un bain d'antimoine liquide à la température du calorimètre (T_{exp}), nous avons fait "chuter" successivement des morceaux de fer pur maintenus initialement à la température ambiante (T_{amb}).

Les masses des échantillons de fer sont comprises entre 15 et 25 mg, celle du bain est d'environ 10 g.

Les enthalpies molaires intégrales de formation ont été obtenues à deux températures 943 K et 1065 K. Plusieurs séries de mesures sont effectuées afin de valider les résultats obtenus. Elles sont présentées aux figures III.1 et III.2 et consignées dans les tableaux III.1 et III.2.

Les enthalpies molaires de formation du système binaire Fe-Sb à la température $T = 943$ K présentent un accord pour les faibles concentrations en fer ($x_{Fe} < 0,02$). Mais pour les concentrations en fer supérieures à 0,02, nous notons une très grande dispersion rendant inexploitable les résultats obtenus. Les écarts entre les valeurs sont largement supérieurs aux erreurs expérimentales qui n'excèdent pas 8 %. Cette grande

dispersion s'explique sans doute par un manque d'homogénéité de l'alliage du fait d'une cinétique de dissolution lente du fer.

A $T = 1065$ K, les enthalpies intégrales de formation obtenues sont reproductibles contrairement aux résultats précédents. Les mesures ont été effectuées dans le domaine de concentration $0 < x_{Fe} < 0,30$.

La représentation des enthalpies de formation (Fig. III.2) montre clairement deux parties :

- $0 < x_{Fe} < 0,15$: domaine correspondant à la formation de la phase liquide homogène ; une bonne représentation des résultats dans ce domaine est rendue par l'expression suivante :

$$\Delta_{mix}H_m / J.mol^{-1} = x_{Fe}(1 - x_{Fe})(-26250,26x_{Fe} + 14321,00)$$

- $x_{Fe} > 0,15$: la courbe d'enthalpie est une droite traduisant l'équilibre entre une phase solide et le liquide monophasé. La régression linéaire de l'ensemble des points obtenus conduit à l'expression suivante :

$$\Delta_{mix}H_m / J.mol^{-1} = 2265,16 - 6262,18x_{Fe}$$

Le point d'intersection entre les deux branches de la courbe d'enthalpie donne la limite de solubilité à 1065 K. Le résultat obtenu : $x_{Fe} = 0,1502$ est conforme au diagramme d'équilibre entre phases du système Fe-Sb [45, 46, 61].

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe d'enthalpie à la concentration $x_{Fe} = 0,55$, limite d'existence de la phase FeSb à cette température, donne l'enthalpie de formation de la phase ϵ -FeSb à 1065 K, par référence à l'antimoine pur liquide et au fer pur solide α . La valeur obtenue est : -1179 J/mol.

Afin de vérifier la nature de la phase solide qui se forme une étude métallographique a été effectuée sur les alliages issus des séries 1 et 2.

La micrographie présentée à la figure III.3 met en évidence quatre phases : les éléments purs Fe [a] et Sb [c] et deux phases intermédiaires : [b], [d]. La phase gris foncé [b] plus riche en fer correspond au composé métastable Fe₂Sb. Cette phase semble former une barrière de diffusion du fer dans le liquide empêchant la formation de la phase ϵ -FeSb susceptible d'exister à cette température. La phase [d], moins riche en fer forme une couronne autour de [b]. La présence du fer pur dans l'alliage montre que tout le fer "chuté" n'a pas été dissous.

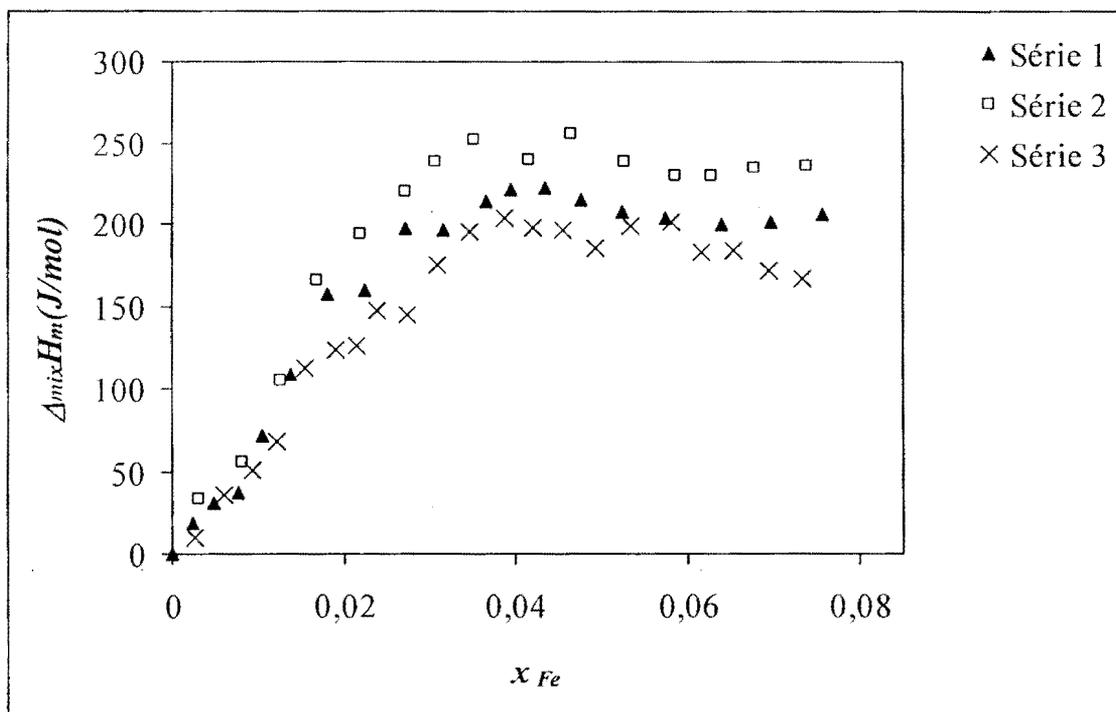


Figure III.1 : Enthalpies molaires intégrales de formation du système binaire Fe-Sb à $T = (943 \pm 2) K$.

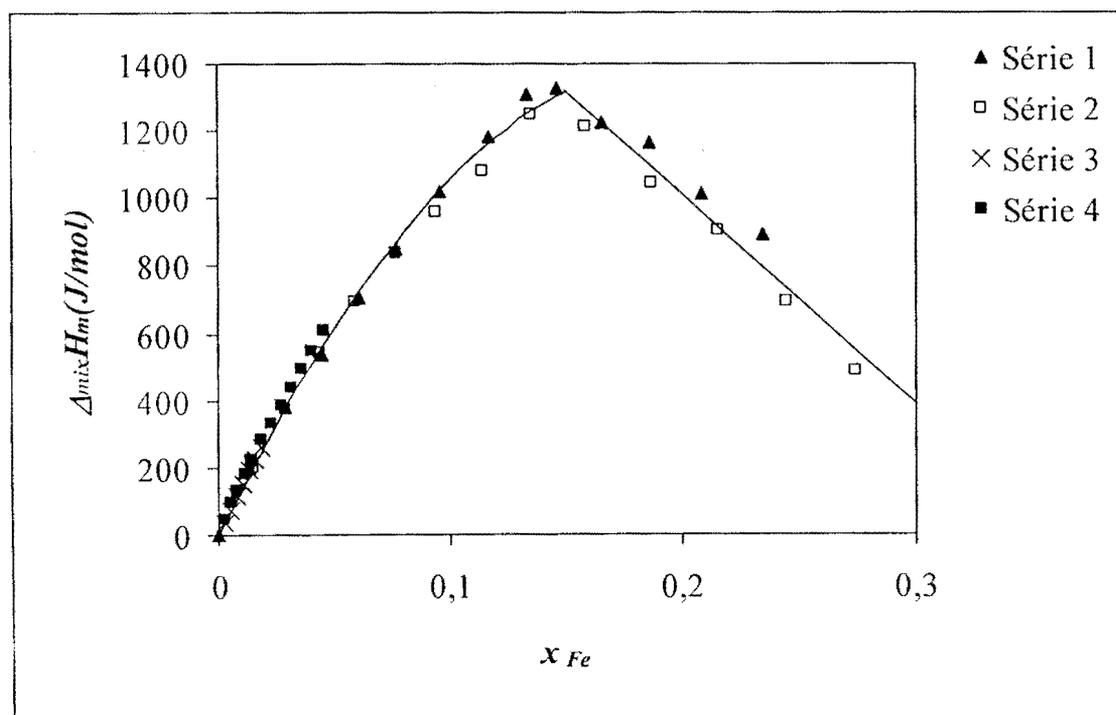


Figure III.2 : Enthalpies molaires intégrales de formation du système binaire Fe-Sb à $T = (1065 \pm 2) K$.

Tableau III.1 : Enthalpies molaires intégrales de formation des alliages binaires Fe-Sb à $T = (943 \pm 2)$ K, état de référence : Fe solide pur α et Sb liquide pur.

Série 1		Série 2		Série 3	
x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m(J/mol)$	x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m(J/mol)$	x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m(J/mol)$
0,0024	19,02	0,0031	33,36	0,0026	9,39
0,0047	31,37	0,0080	55,72	0,0059	35,90
0,0075	36,46	0,0125	104,68	0,0093	50,45
0,0104	72,11	0,0170	165,30	0,0121	68,20
0,0139	109,08	0,0218	193,51	0,0155	111,91
0,0180	156,88	0,0270	220,01	0,0191	123,67
0,0223	159,49	0,0305	238,29	0,0214	125,46
0,0270	197,97	0,0351	252,16	0,0238	146,50
0,0316	196,80	0,0415	240,01	0,0272	144,47
0,0365	213,27	0,0465	255,85	0,0308	175,74
0,0393	220,63	0,0526	238,14	0,0348	194,75
0,0436	222,19	0,0586	229,58	0,0388	203,09
0,0477	215,13	0,0629	229,41	0,0421	197,65
0,0525	207,20	0,0679	234,19	0,0456	196,16
0,0574	204,29	0,0737	235,93	0,0495	185,42
0,0640	199,67			0,0534	199,11
0,0698	201,50			0,0582	201,08
0,0757	206,68			0,0618	183,22
				0,0656	183,43
				0,0695	171,98
				0,0734	167,14

Tableau III.2 : Enthalpies molaires intégrales de formation des alliages binaires Fe-Sb à $T = (1065 \pm 2)$ K, état de référence : Fe solide pur α et Sb liquide pur.

Série 1		Série 2		Série 3		Série 4	
x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m(J/mol)$	x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m(J/mol)$	x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m(J/mol)$	x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m(J/mol)$
0,0135	198,60	0,0148	200,28	0,0025	39,03	0,0023	48,90
0,0292	382,15	0,0290	371,42	0,0049	73,84	0,0055	97,40
0,0445	535,62	0,0442	546,06	0,0075	116,90	0,0080	132,49
0,0609	704,88	0,0591	691,75	0,0102	150,08	0,0114	178,82
0,0765	852,31	0,0762	841,55	0,0129	190,51	0,0144	223,90
0,0960	1017,06	0,0942	960,12	0,0157	225,14	0,0187	282,10
0,1167	1184,69	0,1139	1081,93	0,0188	260,92	0,0232	330,46
0,1336	1311,29	0,1353	1250,49			0,0271	383,21
0,1468	1328,44	0,1584	1210,68			0,0316	439,12
0,1660	1227,20	0,1868	1045,69			0,0359	491,96
0,1862	1163,05	0,2159	902,41			0,0407	548,04
0,2089	1012,18	0,2450	691,83			0,0455	606,59
0,2351	893,85	0,2744	487,32				

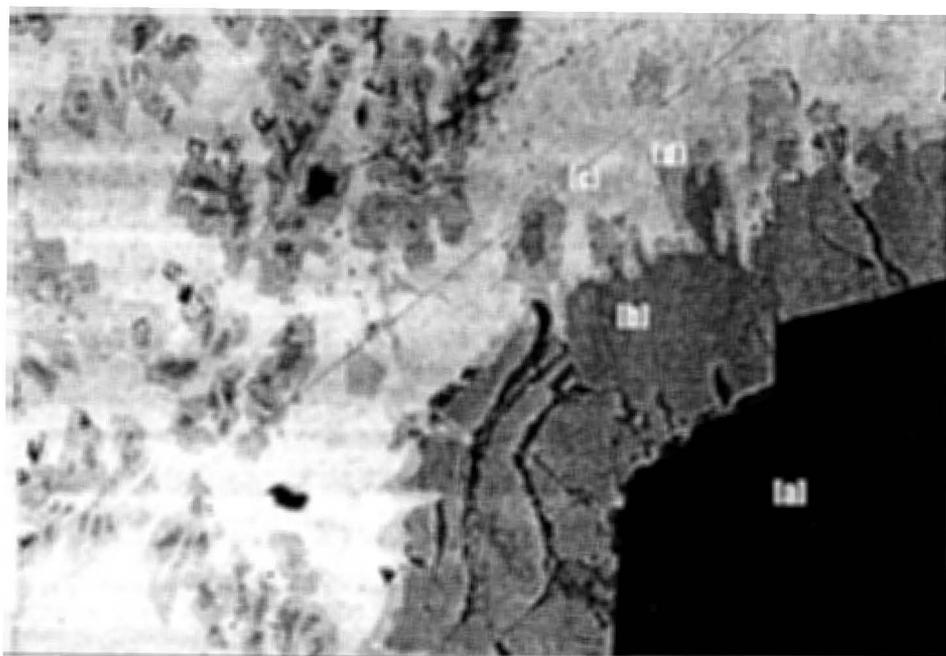
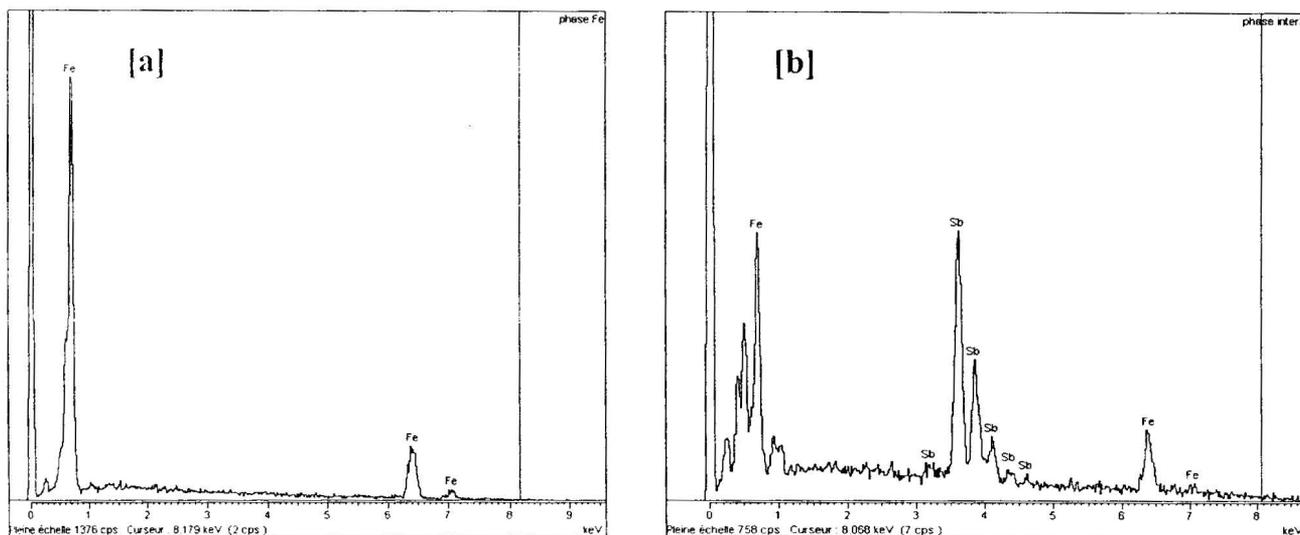


Figure III.3 : Micrographie de l'alliage de composition globale $x_{Fe} = 0,2744$ obtenu après refroidissement de $T = 1065$ K à la température ambiante.

Ci-dessous sont représentés les spectres issus de la microsonde ainsi que les profils de concentration correspondant aux différents spots (a, b, c et d).



Elément	App. Conc.	Intensité Correct.	%Masse	% Masse Sigma	%Atomique	Elément	App. Conc.	Intensité Correct.	%Masse	% Masse Sigma	%Atomique
Fe L	15.06	1.0000	100.00	0.00	100.00	Fe L	1.99	0.5504	48.24	1.51	67.01
						Sb L	3.50	0.8993	51.76	1.51	32.99
Totaux			100.00			Totaux			100.00		

Figure III.4a : Spectres de la microsonde et profils de concentration des spots [a] et [b].

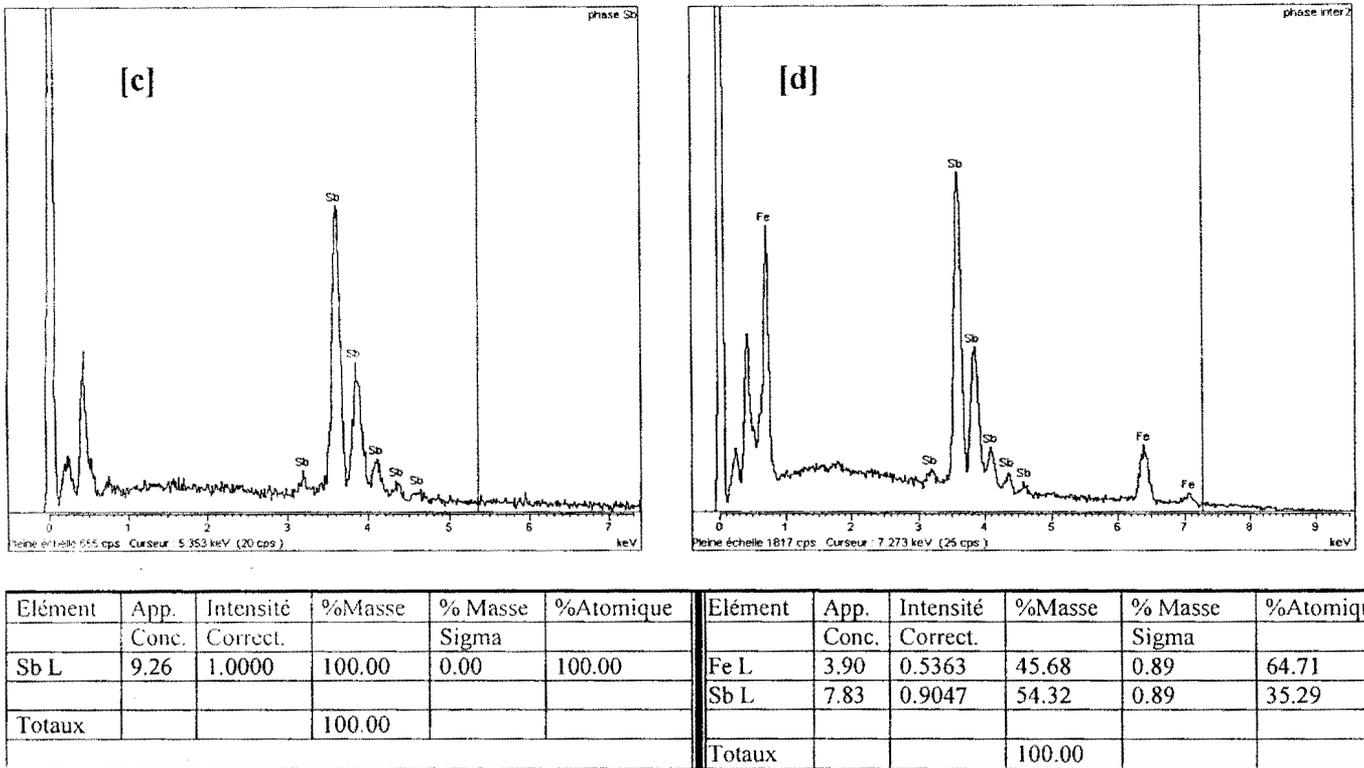


Figure III.4b : Spectres de la microsonde et profils de concentration des spots [c] et [d].

De ce qui précède, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

i) La grande dispersion des enthalpies de mélange à 943 K, ne nous a pas permis d’accéder à l’enthalpie de formation de la phase FeSb₂.

ii) A T = 1065 K, les enthalpies molaires de mélange des alliages liquides Fe-Sb ont été déterminées. L’expérience a montré qu’au delà de la limite de solubilité ($x_{Fe} \approx 0,15$), la dissolution directe du fer dans l’antimoine liquide ne conduit pas, pour des raisons cinétiques et en un temps raisonnable pour une bonne mesure calorimétrique, à la formation des composés FeSb₂ et ε-FeSb.

La calorimétrie de chute directe n’ayant pas permis d’accéder aux enthalpies de formation des phases binaires FeSb₂ et ε-FeSb, nous envisageons la calorimétrie de dissolution. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

III.1.1.2 Résultats obtenus par calorimétrie de dissolution

Les enthalpies de dissolution sont obtenues par chute d’échantillons de Fe ou Fe_xSb_{1-x} stabilisés à la température ambiante T₀ (295-298 K) dans de l’antimoine pur liquide à la température expérimentale T = 1065 K.

Les phases binaires FeSb_2 et $\epsilon\text{-FeSb}$ préparées en dehors du calorimètre ont été soumises à une analyse radiocristallographique en vue de vérifier leur homogénéité.

Les spectres de diffraction obtenus pour chaque alliage sont en accord avec ceux de Lefevre *et al.* [99].

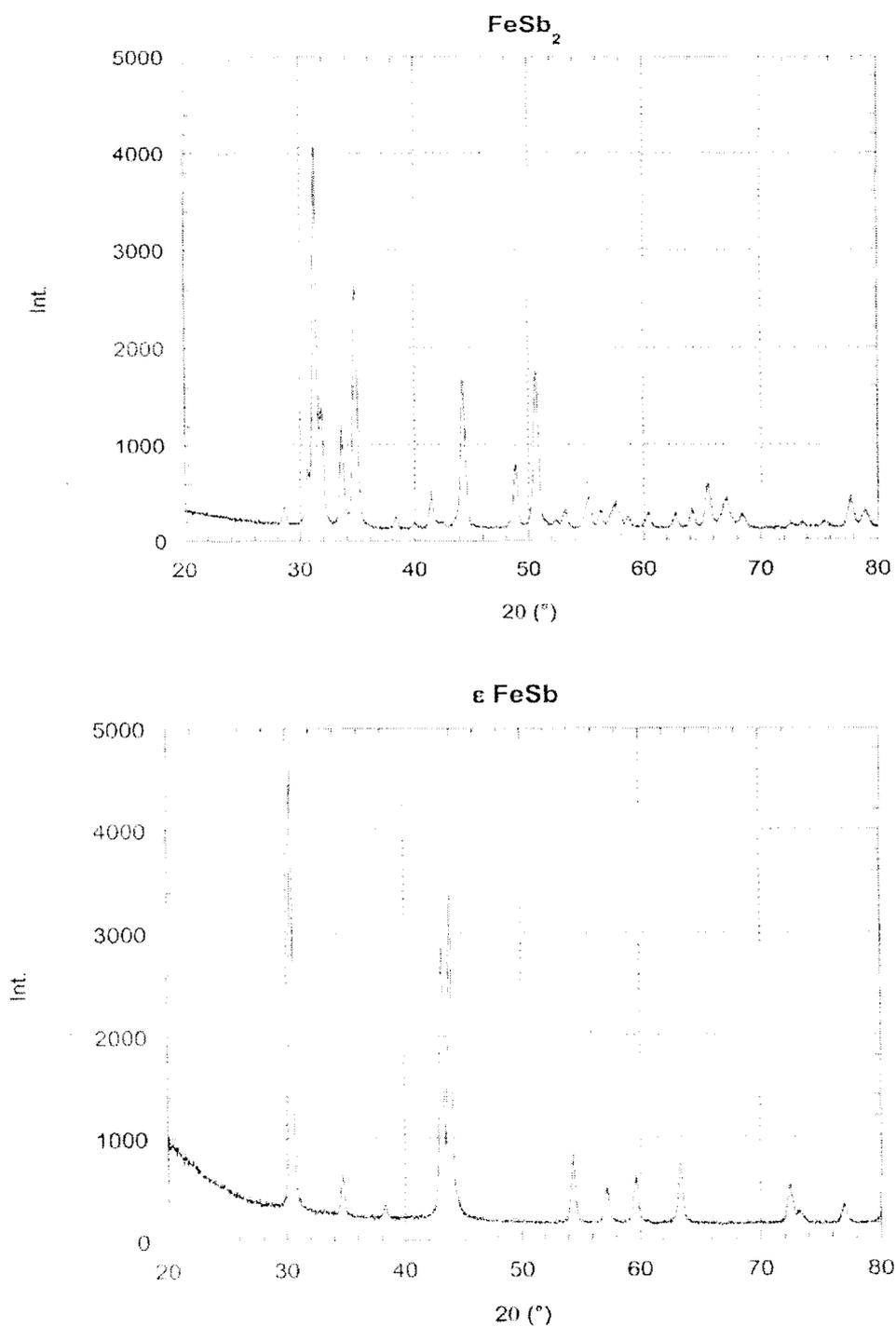


Figure III.5 : Spectres de diffraction des rayons X des phases FeSb_2 et $\epsilon\text{-FeSb}$.

Pour l'étalonnage, la chute d'un échantillon d'antimoine ne met en jeu que son échauffement à l'état solide et liquide et sa fusion selon :

$$h_{Sb}^{diss} = \int_{T_0}^{T_{Sb}} C_p^0(Sb,s)dT + \Delta_{fus}H^0(Sb) + \int_{T_{Sb}}^T C_p^0(Sb,l)dT \quad (III.1)$$

où T_{Sb} est la température de fusion de Sb à la pression standard et $C_p^0(Sb,\varphi)$ la capacité calorifique molaire standard de Sb dans la phase φ . $\Delta_{fus}H^0(Sb)$ est l'enthalpie de fusion de Sb à la température de fusion. Les propriétés thermodynamiques de l'antimoine pur sont issues de la compilation de Hultgren *et al.* [96].

Les enthalpies de dissolution de Fe et des composés Fe_xSb_{1-x} dans l'antimoine liquide sont représentées par les figures III.6 à III.8 et consignées dans les tableaux III.3 à III.5.

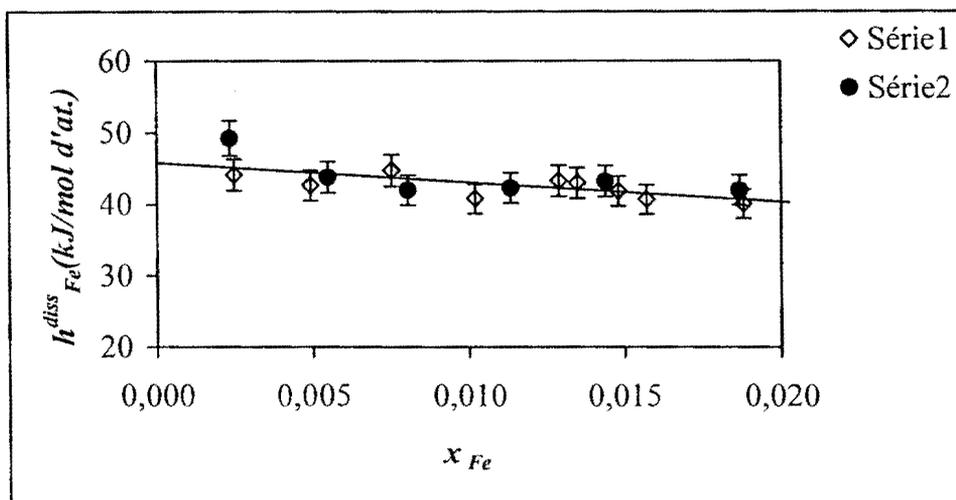


Figure III.6 : Enthalpies de dissolution de Fe dans l'antimoine liquide à T = 1065 K.

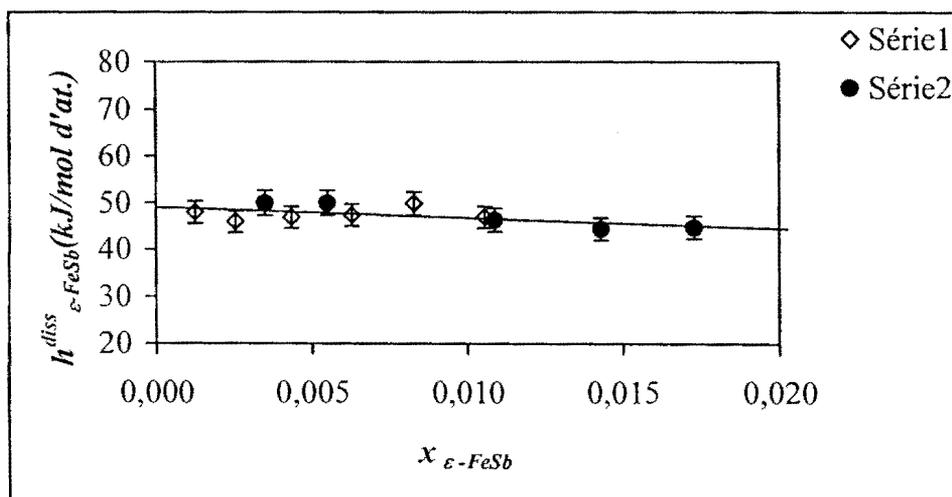


Figure III.7 : Enthalpies de dissolution de ϵ -FeSb dans l'antimoine liquide à T = 1065 K.

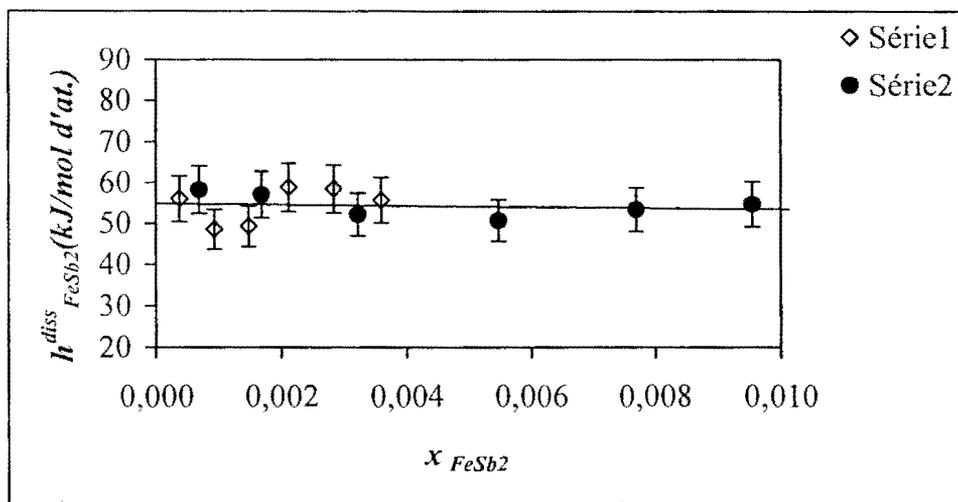


Figure III.8 : Enthalpies de dissolution de $FeSb_2$ dans l'antimoine liquide à $T = 1065$ K.

Tableau III.3 : Enthalpies de dissolution du fer dans l'antimoine liquide à $T = 1065$ K.

Série 1		Série 2	
x_{Fe}	h_{Fe}^{diss} (kJ/mol at.)	x_{Fe}	h_{Fe}^{diss} (kJ/mol at.)
0,0025	44,10	0,0023	49,25
0,0049	42,63	0,0055	43,81
0,0075	44,72	0,0080	42,00
0,0102	40,77	0,0114	42,27
0,0129	43,27	0,0144	43,24
0,0135	43,00	0,0187	41,98
0,0148	41,84		
0,0157	40,67		
0,0188	40,04		

Tableau III.4 : Enthalpies de dissolution de la phase ϵ -FeSb dans l'antimoine liquide à $T = 1065$ K.

Série 1		Série 2	
$x_{\epsilon-FeSb}$	$h_{\epsilon-FeSb}^{diss}$ (kJ/mol at.)	$x_{\epsilon-FeSb}$	$h_{\epsilon-FeSb}^{diss}$ (kJ/mol at.)
0,00125	47,89	0,00350	49,91
0,00255	45,94	0,00550	49,92
0,00434	46,83	0,01090	46,31
0,00630	47,33	0,01430	44,37
0,00829	49,81	0,01730	44,74
0,01057	46,89		

Tableau III.5 : Enthalpies de dissolution de la phase FeSb₂ dans l'antimoine liquide à T = 1065 K.

Série 1		Série 2	
x_{FeSb_2}	$h_{FeSb_2}^{diss}$ (kJ/mol at.)	x_{FeSb_2}	$h_{FeSb_2}^{diss}$ (kJ/mol at.)
0,0004	168,14	0,0007	174,14
0,0009	145,74	0,0017	171,31
0,0015	148,09	0,0032	156,67
0,0021	176,59	0,0055	152,47
0,0028	175,46	0,0077	160,45
0,0036	167,29	0,0096	164,41

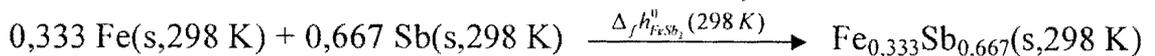
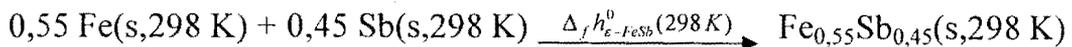
Les enthalpies de dissolution à dilution infinie ($h_i^{diss,\infty}$) obtenues par extrapolation à $x_i = 0$, sont consignées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Enthalpies de dissolution à dilution infinie

Phases	$h_i^{diss,\infty}$ (kJ/mol at.)
Fe	45,83 ± 0,20
ε-FeSb	49,02 ± 0,25
FeSb ₂	54,88 ± 0,80
Sb	41,65 ^(a) ± 0,09

^(a)Valeur calculée.

Considérons les réactions de formation des phases ε-FeSb et FeSb₂ à 298 K définies ci-dessous :



Les enthalpies molaires de formation de Fe_{0,333}Sb_{0,667} et Fe_{0,55}Sb_{0,45} référées au fer pur et à l'antimoine pur à l'état solide à 298 K notées respectivement $\Delta_f h_{\text{FeSb}_2}^0(298 \text{ K})$ et $\Delta_f h_{\epsilon\text{-FeSb}}^0(298 \text{ K})$ sont déduites des enthalpies de dissolution à dilution infinie :

$$\Delta_f h_{\text{FeSb}_2}^0(298 \text{ K}) = 0,333 h_{\text{Fe}}^{diss,\infty} + 0,667 h_{\text{Sb}}^{diss,\infty} - h_{\text{FeSb}_2}^{diss,\infty}$$

$$\Delta_f h_{\epsilon\text{-FeSb}}^0(298 \text{ K}) = 0,55 h_{\text{Fe}}^{diss,\infty} + 0,45 h_{\text{Sb}}^{diss,\infty} - h_{\epsilon\text{-FeSb}}^{diss,\infty}$$

Les valeurs d'enthalpie de formation ainsi obtenues sont présentées ci-dessous.

Tableau III.7 : Enthalpies molaires de formation de FeSb₂ et ε-FeSb à T = 298 K.

Composés	Composition (% at. Sb)	$\Delta_f h_{Fe_xSb_{1-x}}^0$ (298 K) (kJ/mol at.)
ε-FeSb	45,00	- (5,1 ± 0,4)
FeSb ₂	66,70	- (11,8 ± 0,9)

Les enthalpies de formation que nous avons obtenues à 298 K par calorimétrie de dissolution seront comparées à celles disponibles dans la littérature et déterminées à différentes températures (voir tableaux I.2 et I.3 à la page 19).

Pour une comparaison rigoureuse entre nos valeurs et celles déjà publiées, il convient de les corriger, si nécessaire par le facteur ΔC_p^0 suivant la relation:

$$\Delta_f h^0(T) = \Delta_f h^0(T_0) + \Delta h_{T_0}^T$$

où $\Delta h_{T_0}^T = \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT$; ΔC_p^0 est la différence entre les capacités calorifiques des composés et des réactifs. Le facteur de correction maximum calculé dans l'intervalle de température 330-1080 K est donné ci-dessous :

- pour la phase ε-FeSb : $\Delta h_{T_0}^T = -0,294$ kJ/mol d'atomes ;
- pour la phase FeSb₂ : $\Delta h_{T_0}^T = -0,22$ kJ/mol d'atomes.

Les capacités calorifiques des corps purs, des phases ε-FeSb et FeSb₂ sont données respectivement par Barin [100], Perring *et al.* [67] et Gronvold *et al.* [101].

Notre résultat en ce qui concerne la phase ε-FeSb est en accord avec celui déterminé par calorimétrie de réaction directe (Körber *et Oelsen* [63]) et par des mesures de f.e.m (Geiderikh *et al.* [64]). Notre valeur est cependant plus négative que celle de Dynan *et Miller* [58] obtenue par la méthode d'effusion de Knudsen. Aucune raison particulière n'a été trouvée à cet écart.

En ce qui concerne la phase FeSb₂, notre valeur d'enthalpie de formation est en accord avec celle de Dynan *et Miller* [58], mais beaucoup plus négative que celles de Körber *et Oelsen* [63], Geiderikh *et al.* [64] et Zabdyr *et Fitzner* [65].

Dynan *et* Miller [58] ont fait remarquer qu'il était difficile de maintenir l'état d'équilibre dans la méthode des piles de concentration utilisée par Geiderikh *et al.* [64] avec des électrodes constituées d'alliages solides. Ils signalent en outre, que bien que cette méthode conduise rapidement à des mesures précises d'activités déduites directement des tensions mesurées, les entropies et enthalpie calculées à partir des pentes et ordonnée à l'origine des courbes sont beaucoup moins précises. Les mêmes observations sont valables pour les résultats de Zabdyr *et* Fitzner [65] qui ont utilisé la même méthode de mesure.

Kurnakov *et* Konstantinov [102] ont montré que lors d'un refroidissement rapide, un alliage de composition FeSb_2 se solidifie en donnant un mélange de trois phases : FeSb_2 , $\epsilon\text{-FeSb}$ et Sb , et que la formation de FeSb_2 à partir de $\epsilon\text{-FeSb}$ et Sb n'est complète qu'après un recuit de 30 h à $T = 983,15 \text{ K}$. Cette réaction ne peut donc être complète au cours d'une mesure calorimétrique. Wagner [103] a également relevé que les erreurs dans la méthode de mélange utilisée par Körber *et* Oelsen [63], peuvent être particulièrement importantes dans la détermination des enthalpies de formation des composés à fusion non congruente.

III.1.2 Système ternaire Fe-Sb-Bi

Par calorimétrie de réaction directe, les enthalpies partielles molaires du fer et les enthalpies molaires intégrales de formation des alliages ternaires Fe-Sb-Bi ont été déterminées à $T = 1065 \text{ K}$. Les mesures ont été effectuées le long de deux sections : $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Sb}} = 1/9$ et $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Sb}} = 1/4$ respectivement dans les domaines de concentrations $0 < x_{\text{Fe}} < 0,2$ et $0 < x_{\text{Fe}} < 0,1$. Ces deux sections sont situées dans le domaine riche en antimoine et présentent un domaine liquide limité.

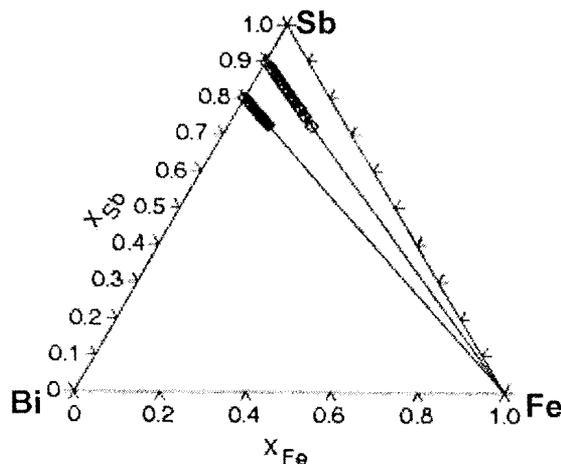


Figure III.9 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Sections étudiées dans la zone riche en Sb.

Les résultats obtenus par référence au fer pur solide dans la forme α , à l'antimoine et au bismuth purs liquides, sont présentés aux figures III.10 à III.13 et consignés dans les tableaux III.8 à III.11. Dans le tableau III.9, la valeur de l'enthalpie pour la composition $x_{Fe} = 0$ (217,24 J/mol) correspond à l'enthalpie molaire du binaire Bi-Sb pour $x_{Sb} = 0,9$. Cette valeur est en accord avec celle de Hulgren *et al.* [104] qui est de 209,2 J/mol.

Les courbes d'enthalpie partielle molaire de fer sont en forme de "S" inversé et aplati (Figures III.10 et III.11). Elles présentent dans une première partie, une variation quasi-linéaire et décroissante correspondant au domaine liquide monophasé. Cette première partie est suivie d'un saut (partie verticale) qui traduit le passage du domaine monophasé liquide au domaine biphasé. Les valeurs constantes en fin de courbe correspondent au domaine biphasé.

L'allure générale des accroissements d'enthalpie molaire intégrale en fonction de la composition (Figures III.12 et III.13) est la même dans les deux sections. En effet, les courbes d'enthalpie intégrale de formation comportent deux parties :

- une première partie montrant une variation monotone et croissante de l'enthalpie correspondant à la formation du liquide ternaire monophasé ;
- dans la deuxième partie, l'enthalpie varie de façon linéaire et décroissante avec la composition. Cette linéarité signifie qu'il y a précipitation d'une phase solide ; l'alliage devient alors biphasé.

Les points de discontinuité et de changement de pente respectivement dans les courbes d'enthalpies partielles et intégrales correspondent à des points de la nappe du liquidus du diagramme ternaire à 1065 K.

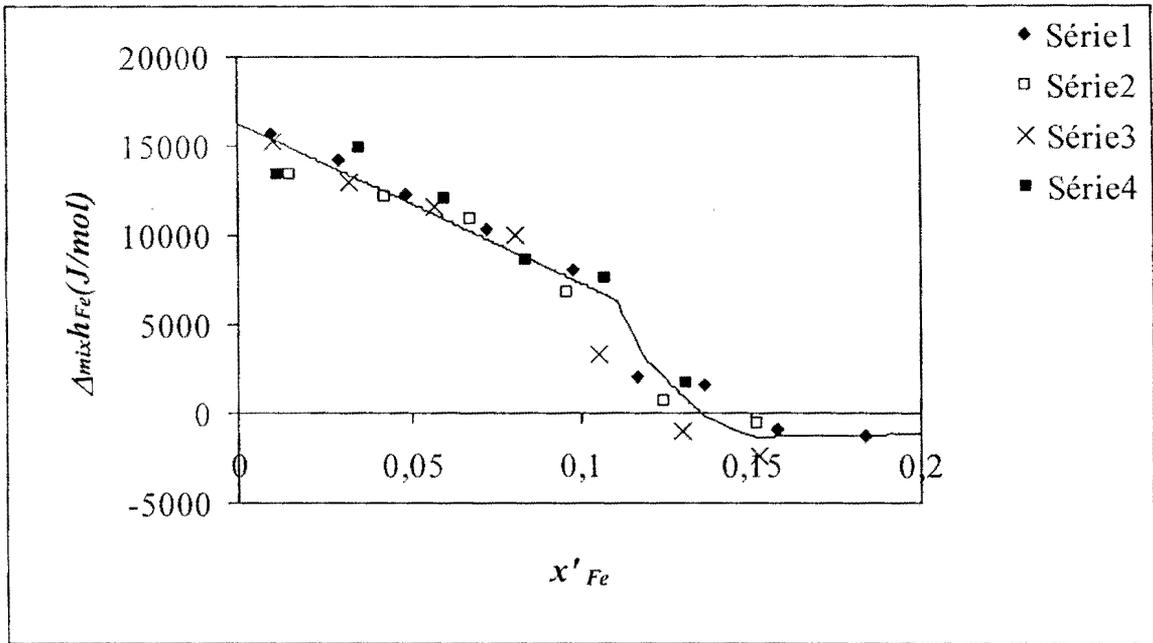


Figure III.10 : Enthalpies partielles molaires de Fe dans le ternaire Bi-Fe-Sb le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/9$ à $T = 1065$ K.

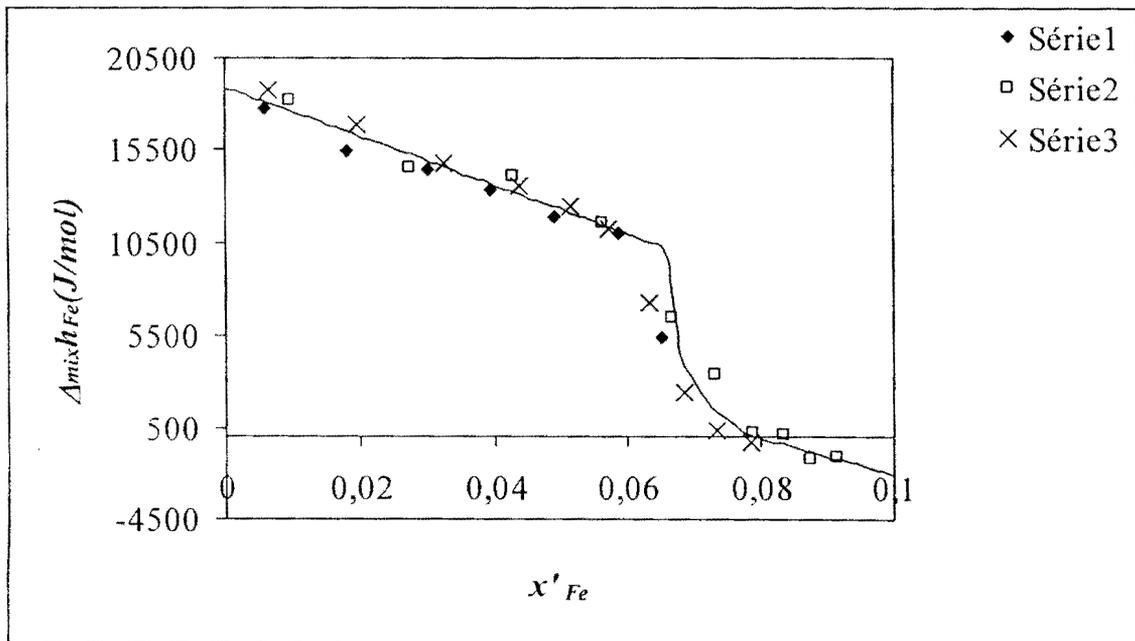


Figure III.11 : Enthalpies partielles molaires de Fe dans le ternaire Bi-Fe-Sb le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/4$ à $T = 1065$ K.

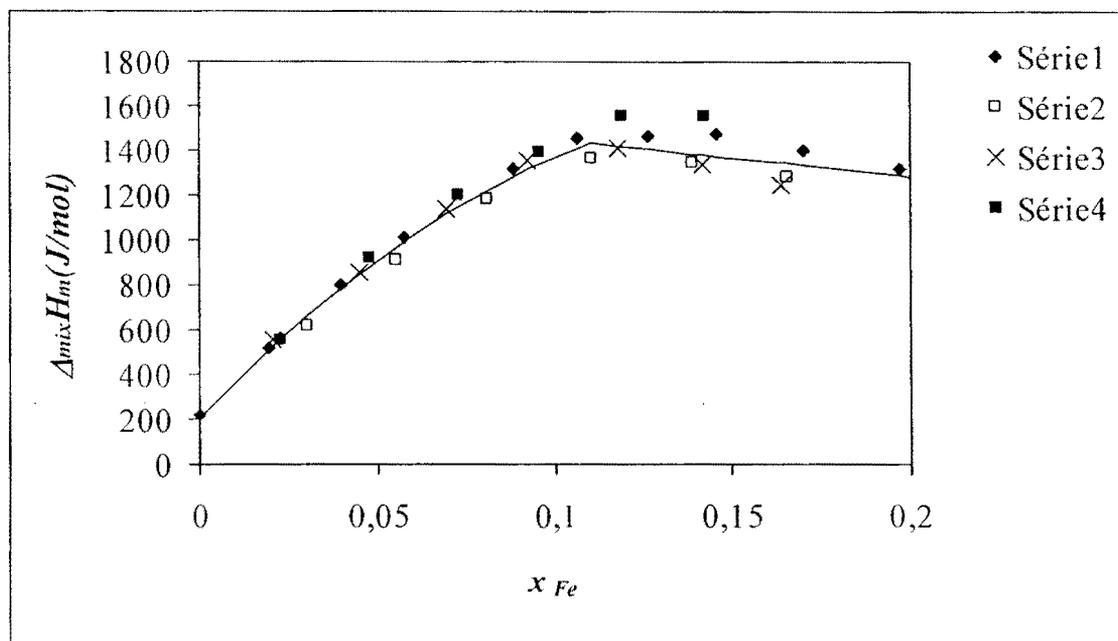


Figure III.12 : Enthalpies molaires intégrales de formation du ternaire Bi-Fe-Sb le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/9$ à $T = 1065$ K.

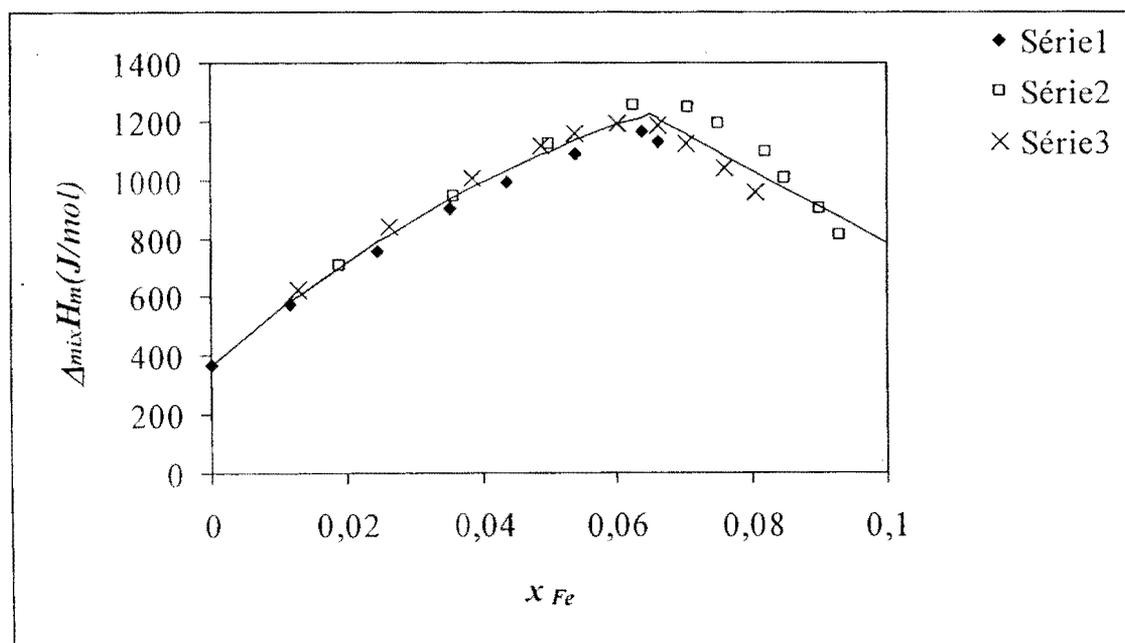


Figure III.13 : Enthalpies molaires intégrales de formation du ternaire Bi-Fe-Sb le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/4$ à $T = 1065$ K.

Tableau III.8 : Enthalpies molaires partielles de Fe dans le ternaire Bi-Fe-Sb à T = 1065 K le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/9$. Etat de référence : Fe solide pur α .

Série 1		Série 2		Série 3		Série 4	
x'_{Fe}	$\Delta_{mix}h_{Fe}$ (J/mol)	x'_{Fe}	$\Delta_{mix}h_{Fe}$ (J/mol)	x'_{Fe}	$\Delta_{mix}h_{Fe}$ (J/mol)	x'_{Fe}	$\Delta_{mix}h_{Fe}$ (J/mol)
0,0096	15692,33	0,0152	13394,55	0,0104	15226,64	0,0115	13420,34
0,0293	14178,13	0,0426	12158,33	0,0326	12988,74	0,0354	14884,27
0,0483	12319,62	0,0678	10873,46	0,0570	11566,62	0,0601	12056,01
0,0726	10388,88	0,0957	6870,05	0,0810	9957,90	0,0840	8641,20
0,0974	8091,02	0,1248	732,74	0,1052	3278,94	0,1074	7669,36
0,1168	1995,96	0,1524	-607,89	0,1301	-1078,97	0,1308	1730,66
0,1365	1625,33			0,1530	-2359,26		
0,1583	-937,02						
0,1839	-1265,29						

Tableau III.9 : Enthalpies molaires intégrales de formation des alliages ternaires Bi-Fe-Sb à T = 1065 K le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/9$.

Etat de référence : Bi liquide pur, Sb liquide pur et Fe solide pur α .

Série 1		Série 2		Série 3		Série 4	
x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m$ (J/mol)	x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m$ (J/mol)	x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m$ (J/mol)	x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m$ (J/mol)
0,0000	217,24	0,0304	613,97	0,0208	553,89	0,0231	551,70
0,0193	515,72	0,0548	904,62	0,0445	855,12	0,0478	913,93
0,0394	796,09	0,0808	1178,76	0,0694	1134,65	0,0725	1203,44
0,0572	1009,22	0,1106	1363,48	0,0925	1353,87	0,0955	1388,10
0,0880	1315,54	0,1390	1343,38	0,1178	1407,45	0,1192	1552,28
0,1068	1455,59	0,1658	1282,62	0,1423	1338,35	0,1425	1557,01
0,1267	1467,62			0,1636	1246,47		
0,1462	1471,14						
0,1703	1403,16						
0,1974	1316,01						

Tableau III.10 : Enthalpies molaires partielles de Fe dans le ternaire Bi-Fe-Sb à T = 1065 K le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/4$. Etat de référence : Fe solide pur α .

Série 1		Série 2		Série 3	
x'_{Fe}	$\Delta_{mix}h_{Fe}$ (J/mol)	x'_{Fe}	$\Delta_{mix}h_{Fe}$ (J/mol)	x'_{Fe}	$\Delta_{mix}h_{Fe}$ (J/mol)
0,0059	17715,48	0,0094	18159,41	0,0065	18721,06
0,0182	15413,56	0,0273	14583,03	0,0197	16896,77
0,0300	14402,15	0,0428	14068,72	0,0325	14749,72
0,0395	13368,63	0,0563	11585,73	0,0437	13580,23
0,0488	11946,97	0,0667	6502,61	0,0513	12465,85
0,0588	11062,99	0,0731	3418,77	0,0572	11212,50
0,0651	5406,67	0,0787	283,06	0,0633	7232,28
		0,0836	110,09	0,0684	2493,04
		0,0875	-1228,25	0,0735	345,90
		0,0915	-1112,27	0,0785	-335,99

Tableau III.11 : Enthalpies molaires intégrales de formation des alliages ternaires Bi-Fe-Sb à $T = 1065$ K le long de la section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/4$.Etat de référence : Bi liquide pur, Sb liquide pur et Fe solide pur α .

Série 1		Série 2		Série 3	
x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m$ (J/mol)	x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m$ (J/mol)	x_{Fe}	$\Delta_{mix}H_m$ (J/mol)
0,0000	368,19 ^(a)	0,0189	710,18	0,0130	623,69
0,0118	573,60	0,0357	945,18	0,0263	838,52
0,0245	758,78	0,0500	1123,31	0,0387	1002,90
0,0353	900,51	0,0627	1253,84	0,0487	1115,44
0,0437	993,91	0,0707	1248,87	0,0540	1154,46
0,0539	1090,13	0,0754	1190,52	0,0603	1192,24
0,0637	1167,51	0,0821	1098,48	0,0662	1184,84
0,0664	1127,41	0,0850	1007,77	0,0706	1123,77
		0,0900	903,50	0,0763	1041,83
		0,0930	808,52	0,0807	954,17

^(a)Hultgren *et al.* [104]

Compte tenu de la température limite du micro-calorimètre d'une part, et des importantes pression de vapeur de l'antimoine et du bismuth d'autre part, une étude à des températures supérieures à 1100 K n'a pas pu être envisagée.

Les points de la nappe du liquidus déduits des études calorimétriques précédentes sont consignés dans le tableau III.12.

Tableau III.12 : Points de la nappe du liquidus du système ternaire Bi-Fe-Sb à $T = 1065$ K.

Section	Composition en fer (x_{Fe})
$x_{Bi}/x_{Sb} = 1/9$	0,11070
$x_{Bi}/x_{Sb} = 1/4$	0,06515

III.1.3 Conclusion

Les enthalpies de mélange des systèmes binaire Fe-Sb et ternaire Fe-Sb-Bi ont été déterminées par calorimétrie de chute directe. Aucune mesure n'a été possible dans les systèmes Fe-Bi et Fe-Pb en raison du domaine monophasé liquide très restreint.

Pour le système binaire Pb-Sb, qui présente de faibles enthalpies de mélange, la calorimétrie de chute directe, s'avère inadéquate. Les mesures obtenues par cette méthode sont irréproductibles. Elles n'ont pas été présentées. Un dispositif a été mis en œuvre pour résoudre ce problème. De nouvelles mesures sont en cours. Ces résultats sont très attendus dans l'étude calorimétrique du système ternaire Fe-Pb-Sb.

Outre leur importance dans l'élaboration des matériaux, les grandeurs thermodynamiques de mélange, présentent un intérêt considérable sur le plan théorique. Elles traduisent la nature des interactions entre atomes et constituent ainsi de précieuses informations pour l'interprétation de la structure des alliages métalliques.

Ainsi, l'enthalpie de formation positive d'une phase liquide ou solide peut être interprétée comme étant une tendance à la démixtion, tandis qu'une valeur négative de la même grandeur laisse présumer une tendance à l'hétéroassociation pouvant conduire à la formation de composés intermédiaires.

La corrélation entre grandeurs thermodynamiques de mélange et structure des liquides métalliques qui constitue l'un des objectifs de ce travail, est le fondement du modèle en "bras" présenté au chapitre IV.

La représentation analytique des fonctions thermodynamiques de mélange à l'aide des modèles, trouve également un intérêt dans l'estimation des propriétés thermodynamiques des systèmes d'ordre supérieur à partir de celles des binaires limitrophes.

En nous appuyant sur nos résultats expérimentaux, complétés par ceux de la littérature, nous analyserons la validité du modèle en "bras".

III.2 TEMPERATURES D'EQUILIBRE LIQUIDE – SOLIDE DES SYSTEMES BINAIRES ET TERNAIRES

III.2.1 Systèmes binaires

Dans le cas de très fortes démixtions à l'état liquide comme dans les systèmes Fe-Pb et Fe-Bi, l'invariant relatif à chacune des fusions des corps purs est souvent très proche de la fusion du corps pur et sa nature est soit péritectique soit eutectique. Seule la position relative des températures invariantes binaire et unaire donne la nature de la transformation car la composition caractéristique invariante est très proche de la composition de l'élément pur.

III.2.1.1 Système binaire Bi-Fe

Par calorimétrie à balayage à l'aide du DSC 111, nous avons étudié cinq séries d'échantillons de composition : $x_{Bi} = 1,0 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,4$ et $0,2$. L'objectif de cette étude est de caractériser la transformation invariante qui a lieu dans le système binaire Bi-Fe à basse température.

L'allure des thermogrammes différentiels obtenus montre une portion rectiligne significative d'une transformation à température constante. A pression constante la transformation est alors invariante comme la fusion pour le corps pur.

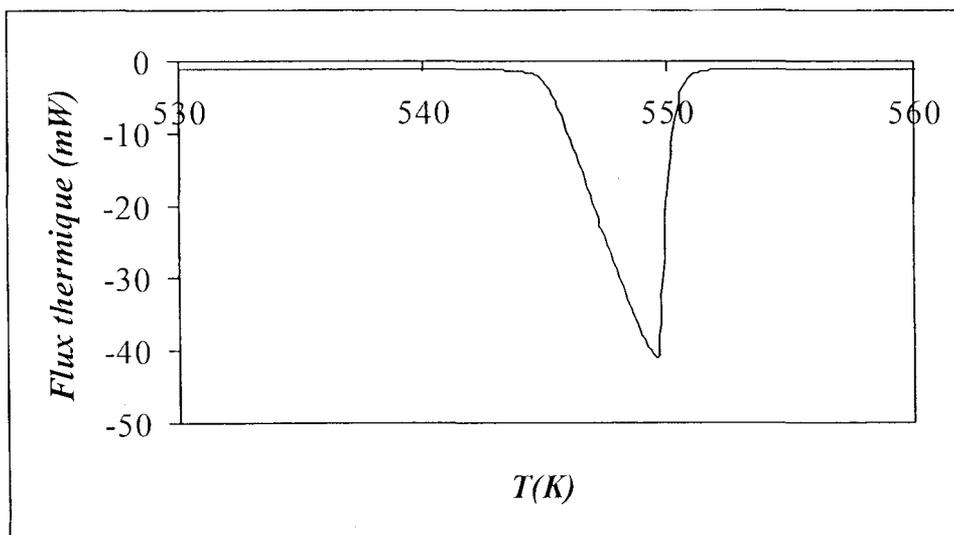


Figure III.14 : Thermogramme d'un alliage $Bi_{0,8}Fe_{0,2}$ au DSC 111.

Les températures d'équilibre déterminées sont consignées dans le tableau III.13.

Tableau III.13 : Températures d'équilibre dans le système binaire Bi-Fe.

x_{Bi}	$T(K)$
1,00	544,54
0,80	544,63
0,60	544,64
0,40	544,62
0,20	544,64

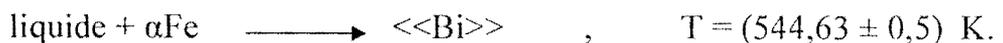
La température obtenue pour la composition $x_{Bi} = 1,0$ correspond à la température de fusion du bismuth pur. L'intégration du thermogramme a permis de mesurer l'enthalpie de fusion du bismuth présentée dans le tableau III.14.

Tableau III.14 : Température et enthalpie molaire de fusion du bismuth.

$x_{Bi} = 1,00$		Référence
Température de fusion (K)	$544,54 \pm 0,5$	Présent travail
	544,55	[105]
Enthalpie molaire de fusion (J/mol)	10950	Présent travail
	11145 ± 54	[105]

La température de fusion du bismuth obtenue est en accord avec celle publiée par Stolen *et* Gronvold [105] déduite de ITS-90, tandis que la valeur d'enthalpie molaire de fusion est légèrement supérieure à celle retenue par [105].

Les résultats du tableau III.13, montrent que la transformation invariante observée correspond à la réaction péritectique:



La température péritectique obtenue n'a pu être comparée à aucune autre valeur à cause du manque de données.

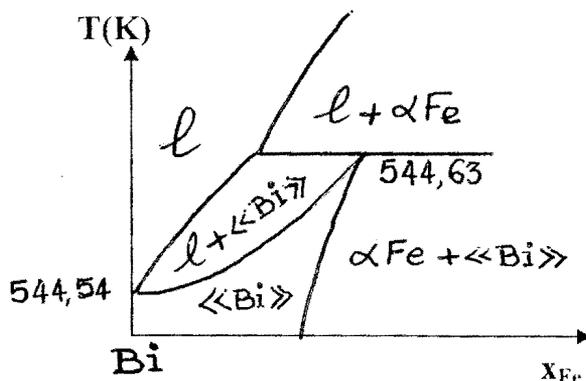


Figure III.15 : Schéma de la réaction péritectique à 544,63 K.

III.2.1.2 Système binaire Fe-Pb

Cinq séries d'échantillons de composition $x_{Pb} = 1,0 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,4$ et $0,2$ ont été étudiées par calorimétrie à balayage (DSC 111).

Ci-dessous, est présenté le thermogramme d'un alliage $Fe_{0,2}Pb_{0,8}$.

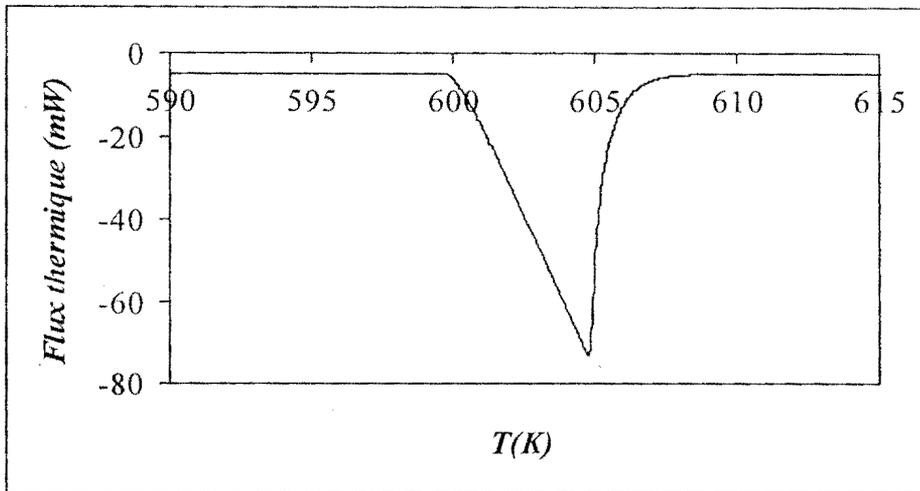


Figure III.16 : Thermogramme d'un alliage $Fe_{0,2}Pb_{0,8}$ obtenu au DSC 111.

Les températures d'équilibre obtenues sont consignées dans le tableau III.15.

Tableau III.15 : Températures d'équilibre dans le système binaire Fe-Pb.

x_{Pb}	$T(K)$
1,00	600,93
0,80	600,60
0,60	600,58
0,40	600,62
0,20	600,61

Les résultats relatifs aux échantillons de composition $x_{Pb} = 1,00$ ont permis de déterminer la température et l'enthalpie molaire de fusion du plomb.

Tableau III.16 : Température et enthalpie molaire de fusion du plomb.

$x_{Pb} = 1,00$		Référence
Température de fusion (K)	$600,93 \pm 0,5$	Présent travail
	600,61	[105]
Enthalpie molaire de fusion (J/mol)	4714	Présent travail
	4782 ± 22	[105]

La température de fusion et l'enthalpie molaire de fusion du plomb sont en accord avec celles fournies par Stolen *et* Gronvold [105].

Les résultats du tableau III.15, indiquent que la transformation invariante qui a lieu dans le système binaire Fe-Pb à basse température est la réaction eutectique définie ci-dessous :



Ce résultat est en accord avec celui de Xing [43] qui trouve une température invariante de 600,65 K.

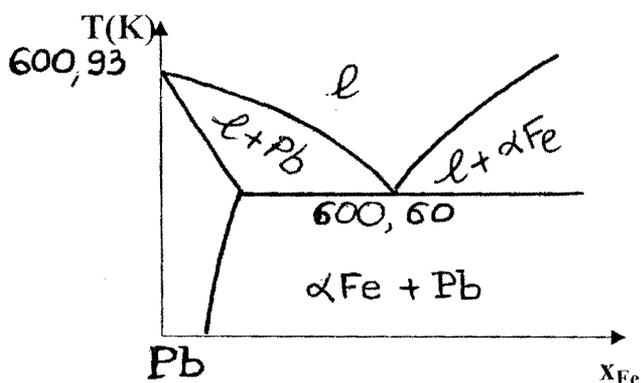


Figure III.17 : Schéma de la réaction eutectique à 600,60 K.

III.2.1.3 Système binaire Fe-Sb

Dans le souci d'apporter des précisions supplémentaires sur les transformations invariantes qui ont lieu dans le système binaire Fe-Sb, nous avons étudié par analyse thermique différentielle (A.T.D.), des alliages binaires de composition spécifiques : $x_{Sb} = 0,35$; 0,45 et 0,67. L'analyse thermique a été effectuée à l'aide de la cellule d'A. T. D. décrite au chapitre II. Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau III.17.

III.2.1.3.1 Alliage de composition $x_{Sb} = 0,35$

La courbe d'échauffement pour l'alliage de composition $x_{Sb} = 0,35$, figure III.18, présente deux accidents thermiques très proches : le premier à 1280 K (base du pic A_1), correspond à la transformation eutectique :



et le deuxième à 1295 K (sommet du pic B_1), correspond au liquidus en accord avec le diagramme d'équilibre entre phases.

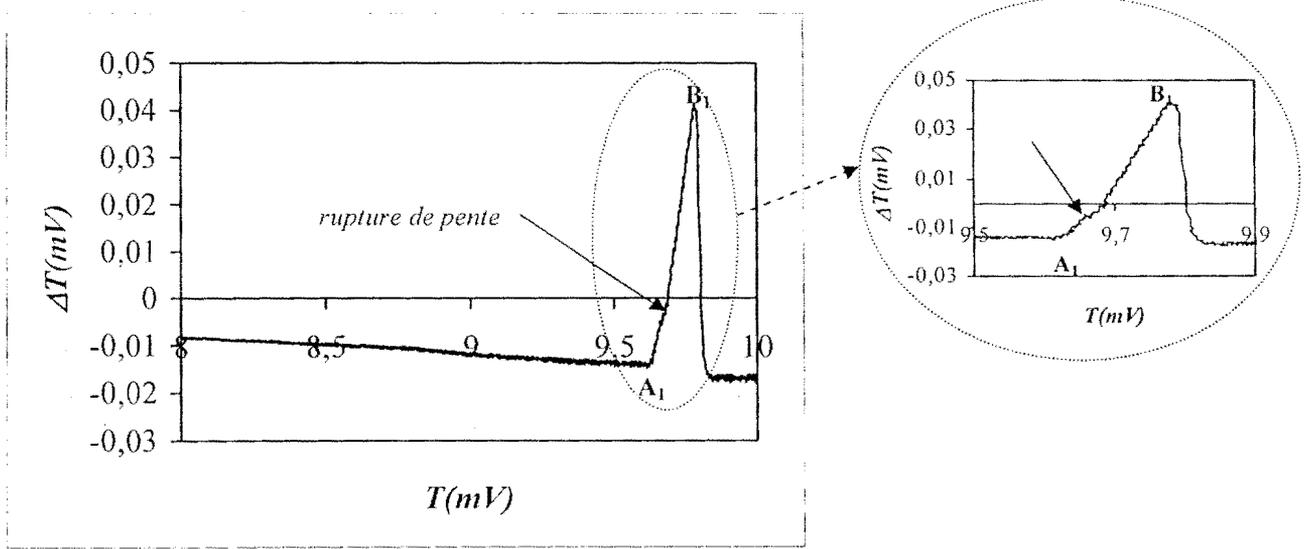


Figure III.18: Courbe $\Delta T = f(T)$ à l'échauffement, pour un alliage $Fe_{0,65}Sb_{0,35}$.

III.2.1.3.2 Alliage de composition $x_{Sb} = 0,45$

La courbe $\Delta T = f(T)$, figure III.19, présente deux accidents thermiques. La base du pic (A_2) indique le début de l'équilibre : $\epsilon\text{-FeSb} \rightleftharpoons$ liquide, la première goutte du liquide apparaît ; la température correspondante est celle du solidus (1282 K). La température obtenue (1299 K) à partir du deuxième accident thermique (B_2) est celle du liquidus : le dernier cristal $\epsilon\text{-FeSb}$ disparaît.

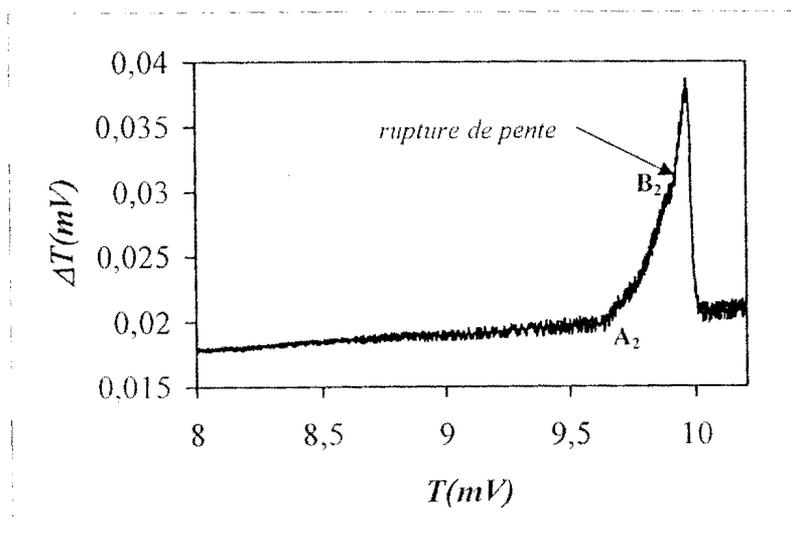


Figure III.19: Courbe $\Delta T = f(T)$ à l'échauffement, pour un alliage $Fe_{0,55}Sb_{0,45}$.

III.2.1.3.3 Alliages de composition $x_{Sb} = 0,67$

La courbe d'A. T. D. obtenue au cours de l'échauffement est présentée à la figure III.20.

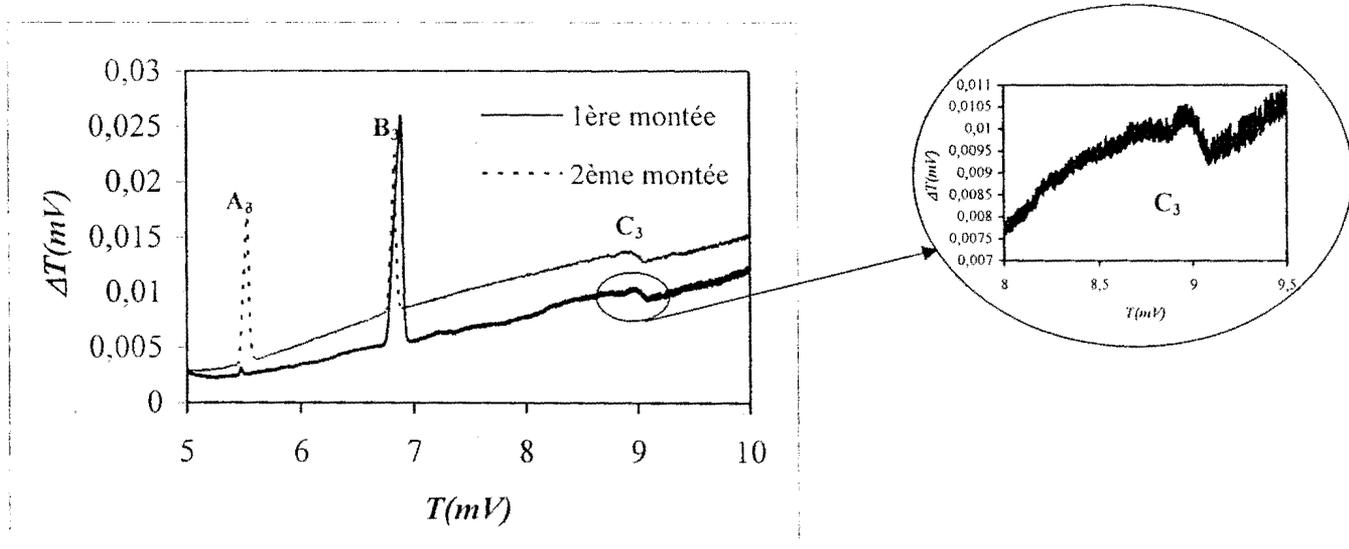


Figure III.20: Courbe $\Delta T = f(T)$ à l'échauffement, pour un alliage $Fe_{0,33}Sb_{0,67}$.

Sur ces courbes apparaissent trois pics : A_3 , B_3 et C_3 . La forme de A_3 et B_3 est caractéristique d'une transformation invariante.

Le pic A_3 à 897 K, de faible intensité lors du premier échauffement devient important lors du deuxième : il correspond à la transition eutectique : liquide \longrightarrow Sb + $FeSb_2$.

Le pic B_3 à 1022 K, de forte intensité au cours du premier et deuxième échauffement est dû à la transformation péritectique : liquide + ϵ -FeSb \longrightarrow $FeSb_2$.

Le pic C_3 à 1222 K, de très faible intensité et de forme arrondi est attribué au liquidus : ϵ -FeSb \longrightarrow liquide.

Toutes les températures d'équilibre déterminées dans les différents alliages sont regroupées dans le tableau III.17. Ces résultats sont comparés à ceux de Pei *et al.* [46] et de Richter *et* Ipsier [61] obtenus respectivement par calcul et par analyse thermique différentielle.

Tableau III.17 : Températures d'équilibre dans le système binaire Fe-Sb en fonction de la composition.

Equilibre	T(K) ± 2	x_{Sb}	Réf.
e_1 : liquide = FeSb ₂ + Sb	897	0,670	Présent travail
	898	0,6667	[46]
	897	0,700	[61]
p_1 : liquide + ϵ -FeSb = FeSb ₂	1022	0,670	Présent travail
	1019	0,6667	[46]
	1023	0,667	[61]
e_2 : liquide = ϵ -FeSb + α Fe	1280	0,350	Présent travail
	1271	0,3252	[46]
	1283	0,350	[61]
ϵ -FeSb = liquide (solidus)	1282	0,450	Présent travail
	1279	0,450	[61]
ϵ -FeSb = liquide (liquidus)	1293	0,350	Présent travail
	1295	0,350	[61]
	1299	0,450	Présent travail
	1307	0,450	[61]
	1222	0,670	Présent travail
	1220	0,667	[61]

L'analyse du tableau III.17 montre un accord général satisfaisant entre les températures des trois transformations invariantes. Il faut cependant noter que la température de l'eutectique (e_2) que nous proposons est de 9 K supérieure à celle de Pei *et al.* [46] et inférieure de 3 K à celle de Richter *et Ipsier* [61].

III.2.2 Système ternaire Fe-Sb-Bi

Six échantillons ont été analysés à la microsonde afin de déterminer la triangulation du système à 523 K. Ils sont extraits des tubes de silice juste avant d'être fracturés et introduits dans la chambre d'analyse du MEB.

Une vingtaine d'échantillons répartis sur deux isoplèthes à 80% at. Bi et à 30% at. Sb, ont été étudiés par DSC et par ATD.

Les compositions des alliages étudiés sont présentées sur la figure III.21.

Tous les échantillons ont subi des recuits d'au moins six mois.

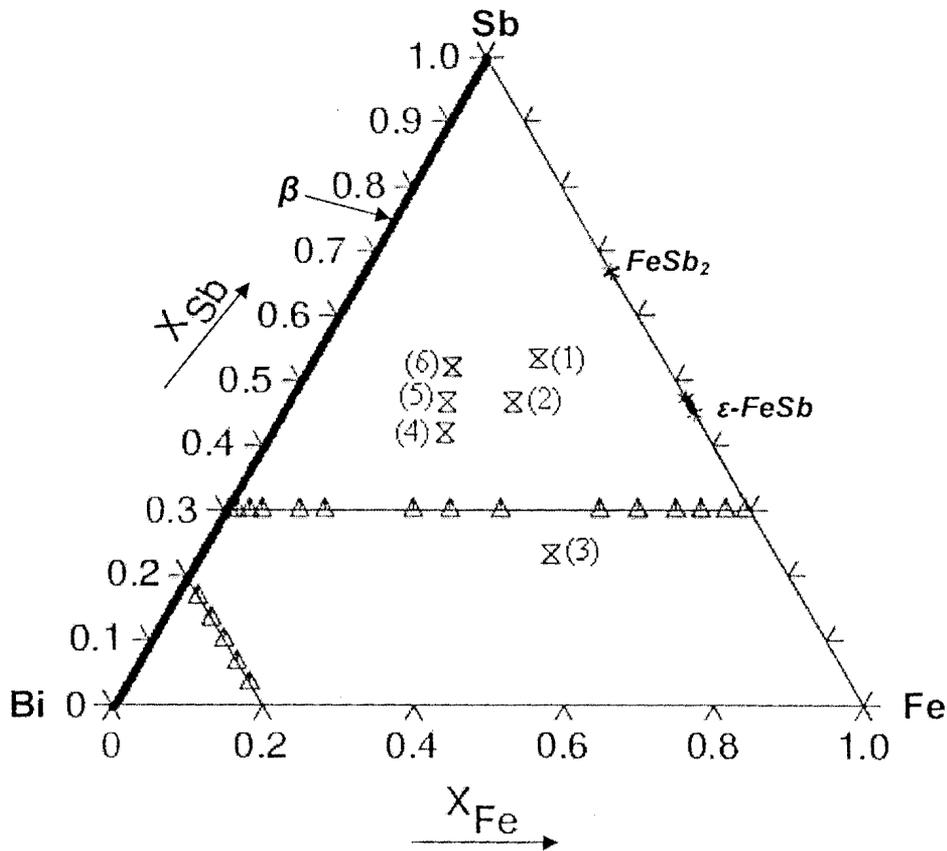


Figure III.21 : Isoplèthes (Δ) et préparations effectuées dans le ternaire Fe-Sb-Bi pour l'analyse à la micro-sonde (\otimes).

III.2.2.1 Triangulation du système ternaire Fe-Sb-Bi à $T = 523\text{ K}$

III.2.2.1.1 Observation morphologique

L'aspect micrographique a permis de mettre en évidence toutes les phases binaires. Aucune phase ternaire n'a été détectée.

- La solution solide totale β entre Bi et Sb présente, après fracture, une morphologie parallélépipédique colonnaire en apparence grise claire.

- La phase FeSb_2 se présente en nodules durs car ils ne sont jamais fracturés. Elle se présente en cubes ou dodécaèdres aux arrêtes émoussées de teinte grise sombre.

- La phase $\varepsilon\text{-FeSb}$ également sombre, de rupture fragile, différentiable de cette façon de FeSb_2 .

- La phase αFe de couleur noire est très compacte.

III.2.2.1.2 Analyses

Les résultats d'analyse au MEB ont permis de mettre en évidence dans chaque échantillon, les différentes phases indiquées dans le tableau III.18.

Tableau III.18 : Différentes phases en équilibre dans le ternaire Fe-Sb-Bi à 523 K.

Echantillon	Compositions des échantillons		Phases en présence	Compositions respectives des phases %Sb ($\pm 0,5\%$)		
	x_{Fe}	x_{Sb}				
1	0,2998	0,5335	β FeSb ₂ ϵ -FeSb	20(40)	65,6	47,6
2	0,2999	0,4667	β FeSb ₂ ϵ -FeSb	---	65,6	---
3	0,4667	0,2333	β α Fe ϵ -FeSb	---	---	---
4	0,2335	0,4200	β FeSb ₂ ϵ -FeSb	11,15	65,6	---
5	0,2130	0,4670	β FeSb ₂	15,00		65,6
6	0,1930	0,5205	β FeSb ₂	40,70		65,6

L'échantillon (1) est triphasé avec les phases β , FeSb₂ et ϵ -FeSb. Dans cet échantillon, une dispersion a été enregistrée pour les analyses de la solution solide totale β , montrant ainsi la difficulté à établir l'équilibre. Un groupe d'analyses se situe autour de 40% et un autre autour de 20% at. Sb.

Les échantillons (2) et (4) sont triphasés et présentent les mêmes phases observées dans l'échantillon (1). La solution solide β a une composition moyenne dans l'échantillon (4) de 11,15% at. en Sb.

¹ L'échantillon (3) est triphasé avec les phases β , α Fe et ϵ -FeSb.

Les échantillons (5) et (6) sont biphasés avec les phases β et FeSb₂. La composition moyenne de la solution solide β dans l'échantillon (5) est de 15% at. Sb. Pour l'échantillon (6), les compositions mesurées sont peu dispersées ($\approx 40\%$ at. Sb) et un équilibre biphasé est presque assuré malgré la présence de ϵ -FeSb (trace). Cette présence montre que l'échantillon est hors équilibre. La phase ϵ -FeSb a été donc ignorée dans l'échantillon (6) dans la tableau III.20

Sur la figure III.22, sont données les micrographies des différents échantillons.

A partir de ces résultats nous pouvons tracer les limites des différents domaines.

La limite des domaines : diphasé (β , FeSb_2) et triphasé (β , FeSb_2 , $\epsilon\text{-FeSb}$) se situe entre les échantillons (5) et (4). Il faut cependant signaler que l'analyse de la phase FeSb_2 est toujours sous stoechiométrique en Sb. Sur l'ensemble des analyses la moyenne est à $65,6 \pm 0,6\%$. Pour l'échantillon (5), deux valeurs ont été mesurées systématiquement moins riches en Sb que pour les échantillons (4) et (6).

Cette sous-stoechiométrie d'environ 1% en Sb dans FeSb_2 peut être due à une erreur systématique dans l'analyse conduisant soit à une sous-estimation de Sb soit à une surestimation de Fe. Les mesures étant effectuées en surface, une évaporation préférentielle en Sb est envisageable mais sans doute peu probable, les températures atteintes lors de l'analyse sont faibles. La cristallisation de la phase FeSb_2 semble bonne et reproductible. Cette sous-estimation systématique devrait aussi être rencontrée pour le dosage de $\epsilon\text{-FeSb}$. La valeur moyenne par exemple dans l'échantillon (1) serait alors plutôt 48,6 % en Sb que 47,6 %.

Enfin, les lignes FeSb_2 – solution solide totale β à 40% Sb et FeSb_2 – solution solide β à 15% Sb semblent des conodes réalistes de cette coupe.

La triangulation du système Fe-Sb-Bi qui découle de toutes ces analyses est présentée à la figure III.23. Ainsi à 523 K, sont présents :

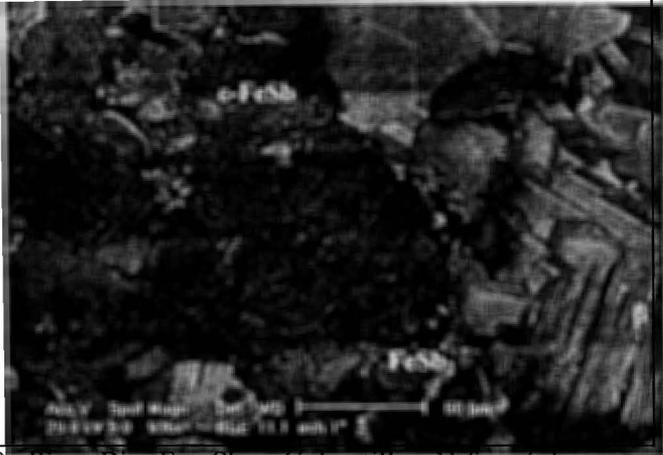
- deux triangles secondaires : $\beta - \epsilon\text{-FeSb} - \text{FeSb}_2$ et $\beta - \alpha\text{Fe} - \epsilon\text{-FeSb}$;
- cinq domaines biphasés : ($\beta + \epsilon\text{-FeSb}$), ($\beta + \text{FeSb}_2$), ($\beta + \alpha\text{Fe}$), ($\epsilon\text{-FeSb} + \text{FeSb}_2$) et ($\alpha\text{Fe} + \epsilon\text{-FeSb}$).

Il faut noter que la règle de Rhines donnant le nombre de triangles secondaires :

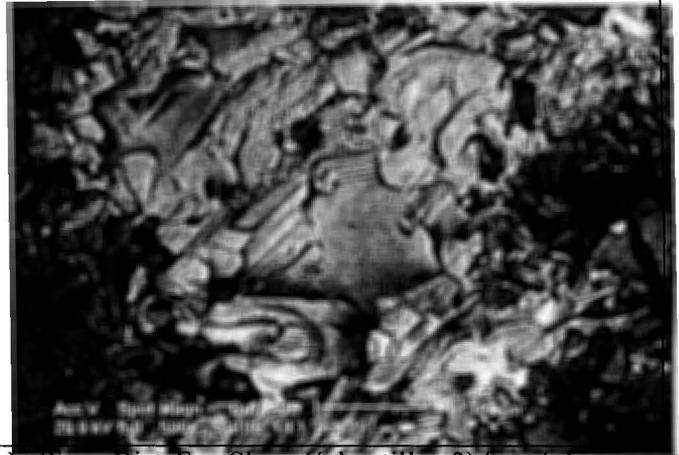
$$n = 1 + b + 2t \quad (\text{III.2})$$

n'est pas respectée car ici deux constituants (Bi et Sb) donne une solution solide. Dans ce cas : $n = b + 2t$, avec $b = 2$ et $t = 0$; on en déduit $n = 2$.

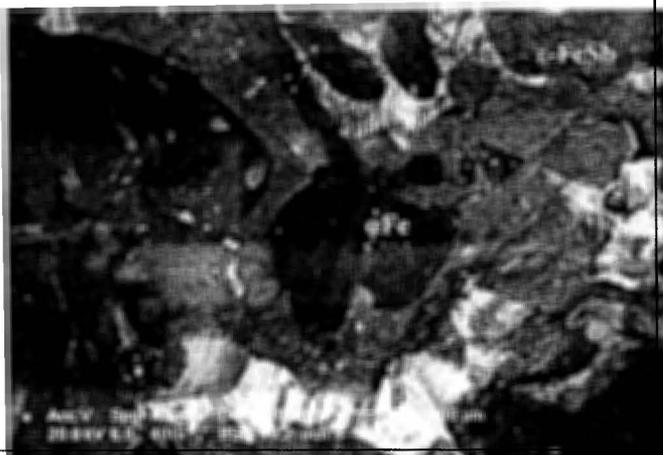
Dans l'équation (III.2), b et t sont respectivement les nombres de phases binaires et ternaires.



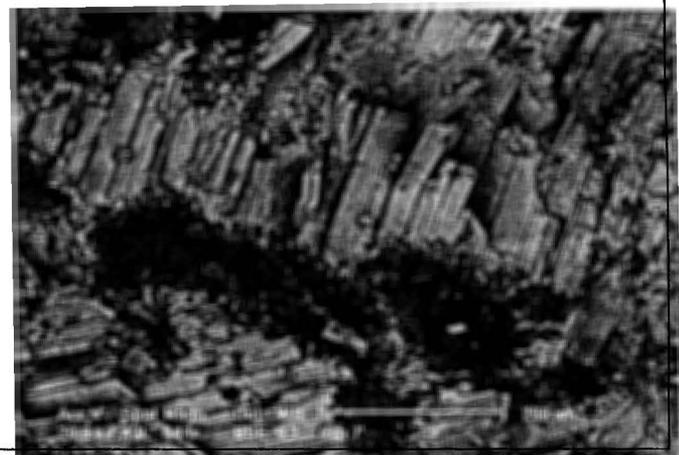
(a) alliage $\text{Bi}_{0,27}\text{Fe}_{0,3}\text{Sb}_{0,53}$ (échantillon 1) formé des trois phases: β , ϵ -FeSb et FeSb_2



(b) alliage $\text{Bi}_{0,23}\text{Fe}_{0,3}\text{Sb}_{0,47}$ (échantillon 2) formé des phases : β , ϵ -FeSb et FeSb_2



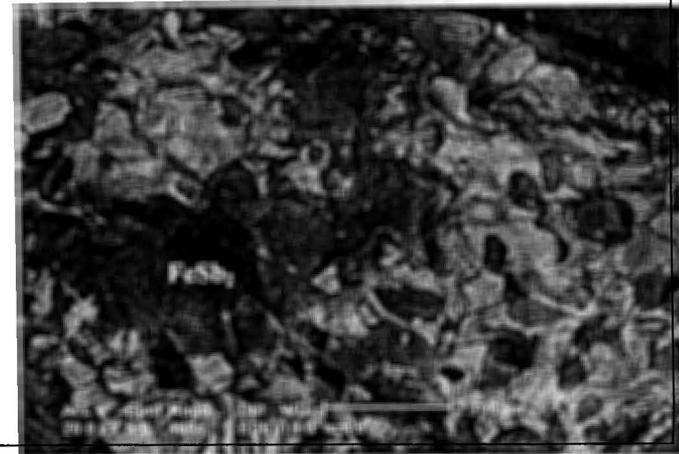
(c) alliage $\text{Bi}_{0,3}\text{Fe}_{0,47}\text{Sb}_{0,23}$ (échantillon 3) formé des trois phases: β , ϵ -FeSb et αFe



(d) alliage $\text{Bi}_{0,35}\text{Fe}_{0,23}\text{Sb}_{0,42}$ (échantillon 4) formé des phases : β , ϵ -FeSb et αFe



(e) alliage $\text{Bi}_{0,32}\text{Fe}_{0,21}\text{Sb}_{0,47}$ (échantillon 5) formé des deux phases: β et FeSb_2 .



(f) alliage $\text{Bi}_{0,29}\text{Fe}_{0,19}\text{Sb}_{0,52}$ (échantillon 6) formé des deux phases : β et FeSb_2 .

Figure III.22 : Différentes micrographies obtenues par micro-sonde.

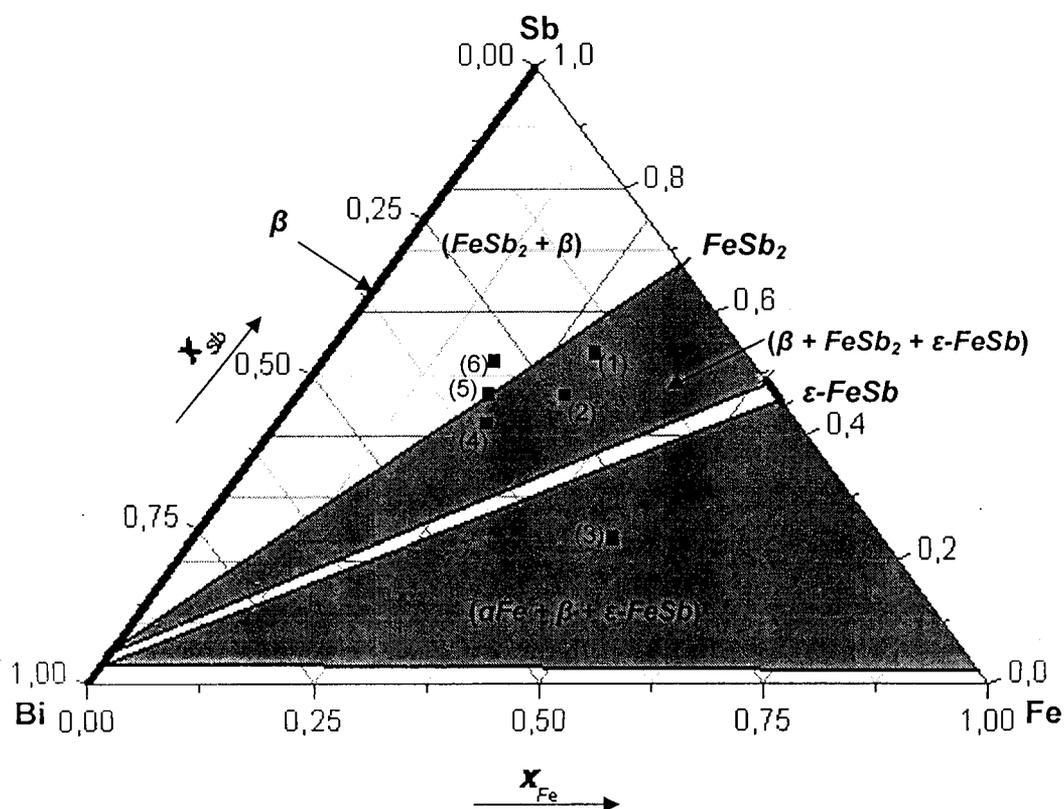


Figure III.23 : Triangulation du système ternaire Fe-Sb-Bi à 523 K

III.2.2.2 Résultats du DSC et de l'ATD des isoplèthes $x_{Bi} = 0,8$ et $x_{Sb} = 0,3$

Les températures correspondant aux différents phénomènes thermiques observés sont rassemblées dans les tableaux III.19 à III.20.

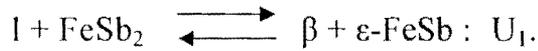
Les résultats de la micro-sonde ont montré que les équilibres sont difficiles à atteindre dans le système ternaire Fe-Sb-Bi malgré le temps de recuit relativement long (supérieur ou égal à six mois). Une optimisation dans ces conditions s'avère nécessaire, en vue de nous aider dans le tracé du diagramme d'équilibre entre phases. Néanmoins nous pouvons déjà proposer une interprétation des diagrammes d'équilibre entre phases des isoplèthes à 80% at. Bi (figure III.24) et à 30% at. Sb (figure III.25).

III.2.2.2.1 Diagramme d'équilibre entre phases de l'isoplèthe à 80% at. Bi

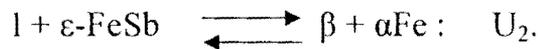
Il faut noter que l'interprétation du diagramme d'équilibre entre phases n'a pas été aisée. Parmi les différentes possibilités envisagées, celle présentée à la figure III.24 a été retenue.

Sur cette section, on remarque :

- le palier à 549,4 K associé au triangle secondaire : $\varepsilon - \beta - \text{FeSb}_2$ et caractérisé par la réaction invariante :



- le palier à 546,5 K associé au triangle secondaire : $\text{Fe} - \varepsilon - \beta$ et caractérisé par la réaction invariante :



Les points α_1 , α_2 et α_3 correspondent respectivement aux traces des vallées monovariantes issues de la ligne "zerovariant", et des points p_1 et e_1 du système binaire Fe-Sb.

Les conodales minimales issues de αFe et $\varepsilon\text{-FeSb}$ et se dirigeant vers l'invariant U_2 traverse la coupe isoplèthe respectivement en π_4 et a_2 . Le point π_3 représente la limite du biphasé ($\beta + \varepsilon\text{-FeSb}$).

Les points π_2 , a_1 correspondent respectivement aux traces des conodales minimales issues de $\varepsilon\text{-FeSb}$ et FeSb_2 se dirigeant vers l'invariant U_1 . Le point π_1 représente la limite du biphasé ($\text{FeSb}_2 + \beta$).

III.2.2.2.2 Diagramme d'équilibre entre phases de l'isoplèthe à 30% at. Sb

L'isoplèthe à 30% at. Sb traverse également les deux plans invariants correspondant aux péritexies transitoires U_1 et U_2 . Les points π'_4 , a'_2 et π'_3 dans cette section ont le même sens physique que π_4 , a_2 et π_3 dans l'isoplèthe à 80% at. Bi. De même, les points π'_2 , a'_1 et π'_1 ont le même sens que π_2 , a_1 et π_1 . La réaction invariante U_2 est nettement mise en évidence.

Le point expérimental à 1264,1 K est attribué à l'équilibre monotectique ternaire $L_1: l_1 \rightleftharpoons l_2 + \text{Fe} + \varepsilon\text{-FeSb}$. En effet, la courbe d'A. T. D. obtenue au cours de l'échauffement de l'alliage ternaire $\text{Fe}_{0,6667}\text{Sb}_{0,3000}\text{Bi}_{0,0333}$ présentée à la figure III.26 montrent deux accidents thermiques. La forme des deux pics est caractéristique d'une transformation invariante.

Le pic à 547,65 K (T_1) est attribué à la réaction invariante U_2 et le pic à 1264,1 K (T_2) à l'équilibre monotectique ternaire L_1 . Malheureusement compte tenu des difficultés expérimentales (réactions parasites avec la silice à haute température), cette réaction n'a pu être confirmée dans d'autres échantillons.

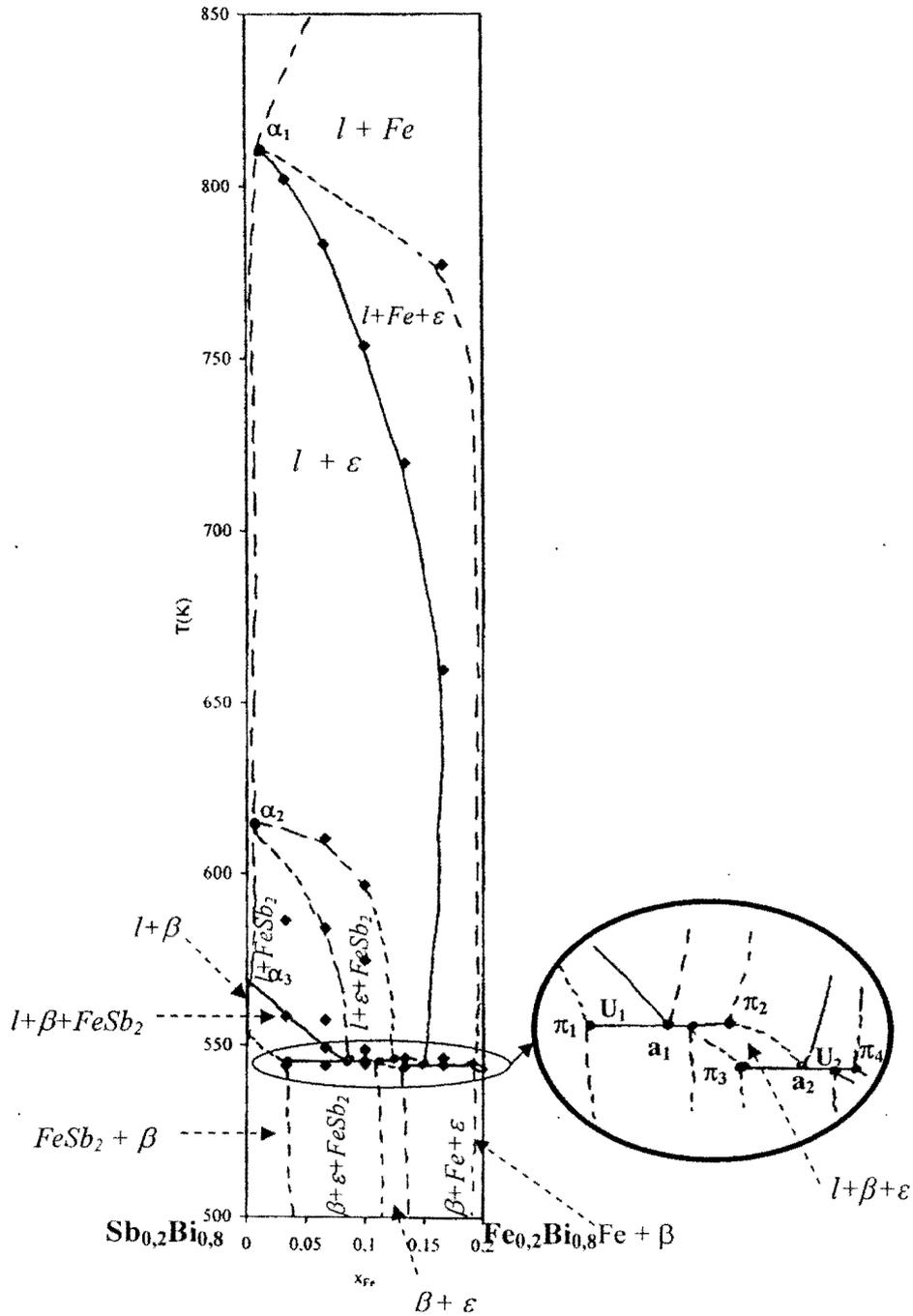


Figure III.24 : Section isoplèthe à 80% at. Bi du système ternaire Fe-Sb-Bi.

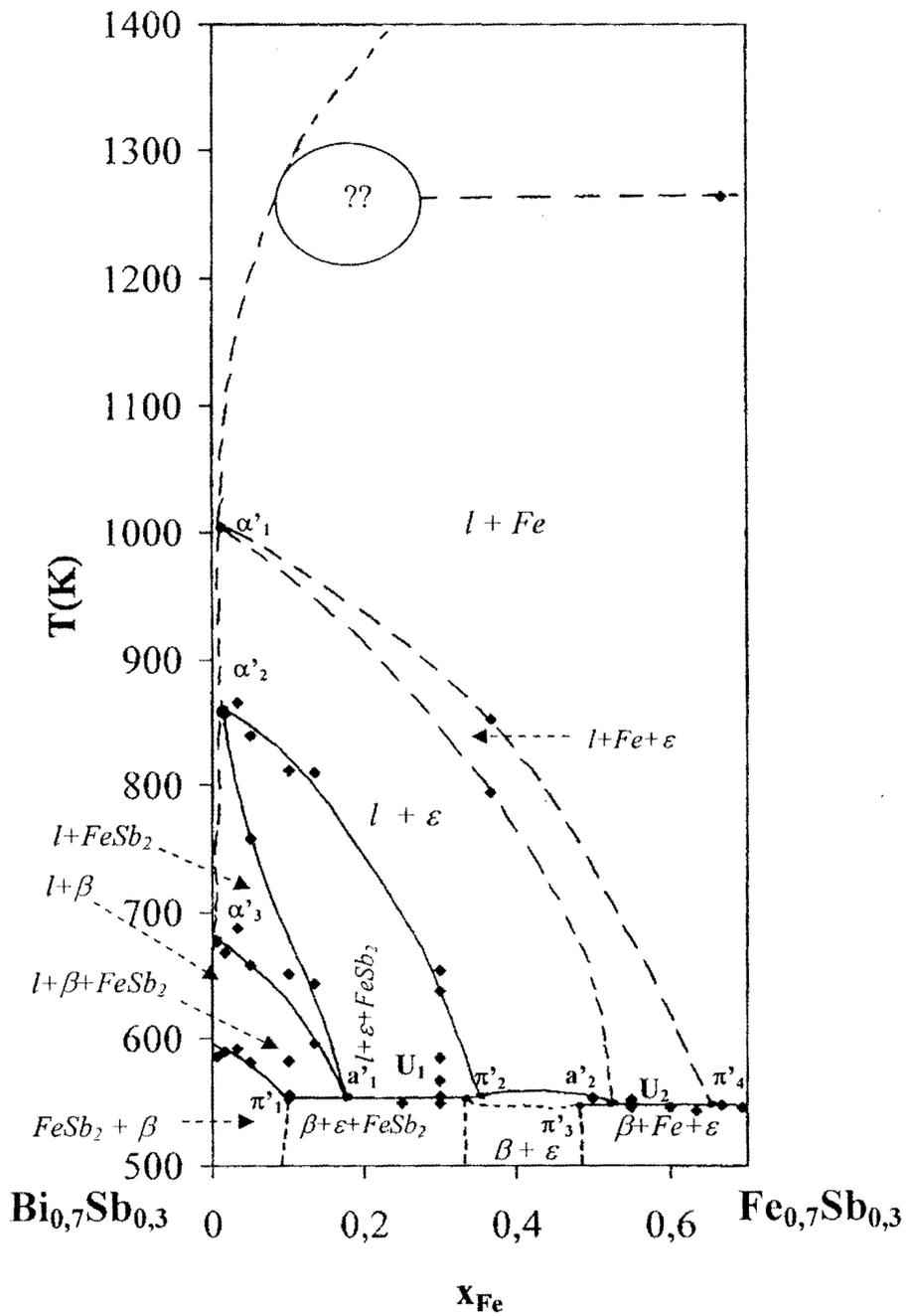


Figure III.25 : Section isoplèthe à 30% at. Sb du système ternaire Fe-Sb-Bi.

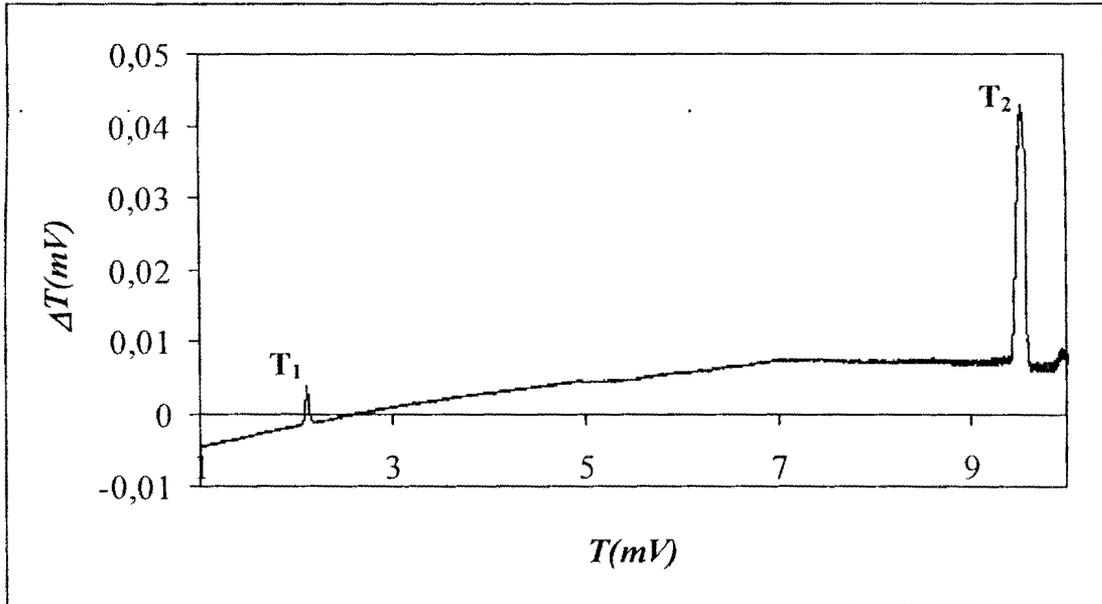


Figure III.26 : Courbe $\Delta T = f(T)$ à l'échauffement, pour un alliage $Fe_{0,6667}Sb_{0,3000}Bi_{0,0333}$.

Tableau III.19 : Températures d'équilibre des phases des alliages ternaires Fe-Sb-Bi dans la section $x_{Bi} = 0,8$.

x_{Bi}	x_{Fe}	x_{Sb}	Température (K)
0,8007	0,0329	0,1664	544,28
			558,41
			586,44
			802,07
0,7997	0,0665	0,1338	544,31
			549,53
			557,38
			584,17
			610,28
0,7996	0,0999	0,1005	783,37
			544,79
			545,65
			548,95
			574,91
			596,74
0,8002	0,1334	0,0664	753,80
			544,26
			546,58
0,7999	0,1663	0,0338	720,00
			544,60
			546,62
			659,84
			777,29

Tableau III.20 : Températures d'équilibre des phases des alliages ternaires Fe-Sb-Bi dans la section $x_{Sb} = 0,3$.

x_{Bi}	x_{Fe}	x_{Sb}	Température (K)
0,6933	0,0067	0,3000	585,55
			676,65
0,6833	0,0167	0,3000	589,55
			668,10
			857,00
0,6667	0,0333	0,3000	591,85
			687,75
			866,30
0,6500	0,0500	0,3000	581,25
			658,55
			757,95
			839,85
0,6000	0,1000	0,3000	555,30
			582,08
			651,48
			811,85
0,5667	0,1333	0,3000	596,15
			643,90
			810,15
0,4500	0,2500	0,3000	549,40
0,4003	0,2998	0,2998	567,05
			638,15
			549,35
			554,65
			584,85
			654,45
0,3333	0,3667	0,3000	794,45
			852,80
0,1999	0,5001	0,3001	553,45
0,1500	0,5500	0,3000	551,95
			546,15
0,1000	0,6000	0,3000	546,15
0,0667	0,6333	0,3000	542,95
0,0333	0,6667	0,3000	547,65 ^(a)
			1264,1 ^(a)
0,0067	0,6933	0,3000	546,15

^(a)valeurs obtenues par ATD.

III.2.2.3 Diagramme d'équilibre entre phases ternaire

Les six échantillons analysés à la micro-sonde ont permis de déterminer la triangulation du système ternaire Fe-Sb-Bi à 523 K.

Les traces des conodales se dirigeant vers U_2 (π_4, π'_4, a_2 et a'_2) et vers U_1 (π_2, π'_2, a_1 et a'_1) présentent une grande incertitude à cause de la dispersion des points expérimentaux. Les compositions des deux invariants n'ont donc pas pu être déterminées. Nous pouvons néanmoins proposer l'évolution des lignes monovariantes présentée à la figure III.27.

Deux anomalies sont à relever :

- deux lignes monovariantes issues du même binaire vont au même invariant ternaire ; cela peut s'expliquer par la présence de la solution solide totale entre le bismuth et l'antimoine ;
- un invariant ternaire se dirige vers un invariant binaire ; c'est rare mais cela se rencontre : la règle de Alkemade n'est pas vérifiée.

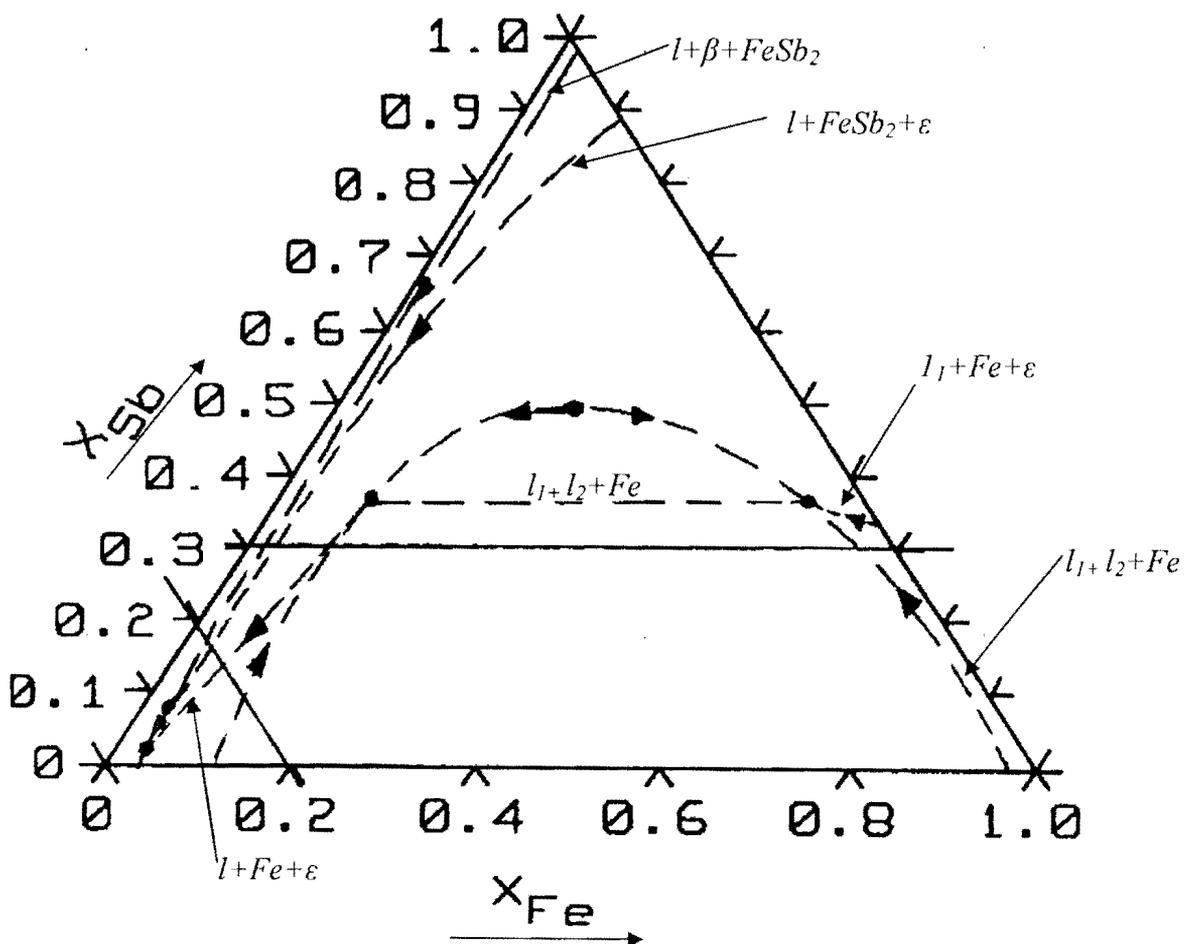


Figure III.27 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Projection des lignes monovariantes.

III.2.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les valeurs des températures d'équilibre entre phases obtenues par analyse thermique différentielle et par analyse calorimétrique différentielle. Ces mesures dans le système ternaire Fe-Sb-Bi ont permis de proposer une triangulation de ce système. Ainsi, le système ternaire Fe-Sb-Bi peut être découpé en deux triangles secondaires : $\varepsilon - \beta - \text{FeSb}_2$ et $\text{Fe} - \varepsilon - \beta$. Nous avons également donné une interprétation des diagrammes d'équilibre entre phases des deux isoplèthes à 80% at. Bi et 30% at. Sb. Malgré l'incertitude sur la composition des invariants ternaires, nous avons pu donner l'évolution des lignes monovariantes. Tous ces résultats méritent d'être optimisés en vue de juger de la cohérence de l'ensemble des données expérimentales proposées. Cette évaluation thermodynamique fera l'objet du chapitre V.

CHAPITRE IV :

LE "BRAS", ENTITÉ DE BASE D'UN MODÈLE RÉGULIER DE SOLUTIONS MÉTALLIQUES BINAIRES ET TERNAIRES

INTRODUCTION

IV.1 SYSTEMES BINAIRES A-B

IV.1.1 Etude d'une configuration de la solution

IV.1.2 Fonction de partition de la solution

IV.1.3 Grandeurs intégrales de mélange

IV.1.4 Grandeurs partielles molaires

IV.2 SYSTEMES TERNAIRES

IV.2.1 Etude d'une configuration de la solution

IV.2.2 Fonction de partition totale de la solution

IV.2.3 Grandeurs intégrales de mélange

IV.2.4 Grandeurs partielles

IV.3 PROPRIETES DU PARAMETRE $\rho_{B/A}$

IV.3.1 Etude de la solution diluée A-B par le modèle en bras

IV.3.2 Relation de Van Laar

IV.4 APPLICABILITE DU MODELE

IV.5 APPLICATIONS DU MODELE

IV.5.1 Système binaire Bi-Sb

IV.5.2 Système Fe-Sb

IV.5.3 Système Fe-Sb-Bi

La plupart des modèles statistiques consacrés à l'estimation des propriétés thermodynamiques de mélange, décrivent le liquide métallique en quasi-réseau avec une connectivité constante.

Avec l'évolution de l'instrumentation (EXAFS, diffraction des neutrons et des rayons X), la structure des métaux liquides apparaît beaucoup plus complexe, même lorsqu'il s'agit de corps purs (Te [106,107] et Sn [108,109], par exemple).

Les alliages doivent adapter, grâce à des interactions chimiques, les différences de connectivité. Dans d'autres cas, une solution de substitution devra également compenser des différences de volumes (donc de capacité de voisinage) non négligeables.

C'est dans ce contexte que nous reprenons dans ce travail, le concept de "bras" comme entité de base dans la description des liquides métalliques. Nous rappelons que le "bras" est défini comme la possibilité qu'a un atome de réaliser un contact avec l'un de ses proches voisins donc d'interagir avec ceux-ci.

IV.1 SYSTEMES BINAIRES A-B

IV.1.1 Etude d'une configuration de la solution

Considérons un alliage binaire A-B formé de n_A atomes de l'élément A et de n_B atomes de l'élément B. La réaction de mélange du liquide A-B s'écrit :



La description à l'échelle microscopique de la solution suppose la prise en compte de toutes les interactions interatomiques dans le liquide. Nous aborderons ici les interactions moyennes en raisonnant en terme de "bras".

Désignons par z_A et z_B les connectivités de A et de B. Avant le mélange, le système comporte : $z_A n_A$ bras A et $z_B n_B$ bras B. Après le mélange, si X désigne le nombre de bras A et B engagés dans la formation de la paire AB (ou BA), les nombres de bras A et B dans la solution (conduisant à la construction des paires AA ou BB), sont donnés respectivement par $(z_A n_A - X)$ et $(z_B n_B - X)$. Ainsi une configuration possible de la solution s'en déduit.

A chaque paire ij , nous affectons l'énergie : ε_{ij} qui dépend de la température selon : $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^0 + \sigma_{ij}T$.

ε_{ij}^0 est l'énergie au repos ; σ_{ij} traduit, en outre, le terme de vibration.

Tableau IV.1 : Etude d'une configuration possible du liquide binaire A-B

Système		Natures des bras	Nombre total de bras	Energie totale
Corps purs liquides	A	AA (A vers A)	$z_A n_A$	$z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}$
	B	BB (B vers B)	$z_B n_B$	$z_B n_B \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}$
Solution (A,B)		AB (A vers B)	X	$X \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AB}$
		BA (B vers A)	X	$X \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BA}$
		AA (A vers A)	$z_A n_A - X$	$z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - X \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}$
		BB (B vers B)	$z_B n_B - X$	$z_B n_B \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} - X \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}$

L'énergie totale de la solution qui est la somme des énergies de tous les bras est :

$$\Phi = z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} + z_B n_B \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} + X \left(\frac{1}{2} \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} \right) + X \left(\frac{1}{2} \varepsilon_{BA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \right) \quad (IV.1)$$

IV.1.2 Fonction de partition de la solution

Pour T , V , n_A et n_B donnés, la fonction de partition de la solution s'écrit :

$$\Omega = \sum_{conf} \exp\left(-\frac{\Phi_{conf}}{kT}\right) = \sum_X \exp\left(-\frac{\Phi(X)}{kT}\right) \quad (IV.2)$$

Nous définissons une configuration moyenne de l'alliage par :

$$\Omega = \sum_X \exp\left(-\frac{\Phi(X)}{kT}\right) = g_{max} \exp\left(-\frac{\Phi(\bar{X})}{kT}\right) \quad (IV.3)$$

où g_{max} représente le nombre maximum de termes que comporte la somme Ω , et $\Phi(\bar{X})$ l'énergie moyenne de la solution.

Considérons une solution formée de n_A atomes de A et de n_B atomes de B, définissant $(n_A + n_B)$ sites ; la répartition complètement désordonnée de la solution en admettant l'équivalence des sites conduit à :

$$g_{\max} = \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!} \quad (\text{IV.4})$$

Le support énergétique ici étant le "bras" et compte tenu de la différence de connectivité entre les atomes A et B, il n'y a pas équivalence des sites et nous devons en tenir compte dans le terme combinatoire.

Pour exprimer la dégénérescence totale des états de configuration, nous allons raisonner en termes de groupes de A et de groupes de B, ce qui doit traduire le fait que z_A bras partent d'un A et z_B bras partent d'un B. Dans le système binaire A-B, nous choisissons toujours $z_A \geq z_B$.

Soit à répartir des groupes de z_A sur $(z_A n_A + z_B n_B)$ sites. On aura au total n_A groupes issus de A et $\frac{z_B n_B}{z_A}$ équivalents vides, ce qui donne :

$$\frac{\left(n_A + \frac{z_B n_B}{z_A} \right)!}{n_A! \left(\frac{z_B n_B}{z_A} \right)!} \text{ combinaisons possibles.}$$

Les cellules vides restantes seront occupées par les groupes de z_B issus de B, c'est-à-dire au total : $\left(\frac{z_B n_B}{z_A} \times z_A \times \frac{1}{z_B} \right)$ groupes. Nous avons donc n_B groupes de B indiscernables qui conduisent à une seule configuration.

Le nombre total de combinaisons est donc :

$$g_{\max} = \frac{\left(n_A + \frac{z_B n_B}{z_A} \right)!}{n_A! \left(\frac{z_B n_B}{z_A} \right)!} \times 1 \quad (\text{IV.5})$$

IV.1.3 Grandeurs intégrales de mélange

IV.1.3.1 Enthalpie libre de mélange

L'énergie libre F est reliée à la fonction de partition totale Ω de la solution par la relation: $F = -kT \text{Ln}\Omega$.

Pour des systèmes ne comportant que des phases condensées, les variables classiques étant P , T et n_i , les variations de l'énergie dues aux forces de pression peuvent être négligées. Dans ces conditions la variation de l'énergie libre est sensiblement égale à la variation de l'enthalpie libre :

$$\Delta F \approx \Delta G = -kT(\text{Ln}\Omega - \text{Ln}\Omega_A - \text{Ln}\Omega_B) \quad (\text{IV.6})$$

k est la constante de Boltzmann.

Pour chaque corps pur A ou B, supposés parfaits (sans défauts et n'ayant qu'une seule connectivité), il n'existe qu'une seule configuration et les fonctions de partition

correspondantes sont : $\Omega_A = \exp\left(-\frac{\Phi_A}{kT}\right)$ et $\Omega_B = \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right)$.

Φ_A et Φ_B sont les énergies totales des bras A et B explicitées ci-dessous :

$$\Phi_A = z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} = z_A n_A \times \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA}^0 + \sigma_{AA} T) \quad \text{et} \quad \Phi_B = z_B n_B \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} = z_B n_B \times \frac{1}{2} (\varepsilon_{BB}^0 + \sigma_{BB} T)$$

Il vient :

$$\Delta G = -kT \text{Ln}g_{\max} + \Phi(\bar{X}) - z_A n_A \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - z_B n_B \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \quad (\text{IV.7a})$$

Ou encore :

$$\Delta G = -kT \text{Ln}g_{\max} + \bar{X} \left(\frac{1}{2} \varepsilon_{AB} + \frac{1}{2} \varepsilon_{BA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \right) \quad (\text{IV.7b})$$

L'application de la relation de Stirling au terme $\text{Ln}g_{\max}$ conduit à l'égalité ci-dessous :

$$\text{Ln}g_{\max} = \text{Ln} \frac{\left(n_A + \frac{z_B n_B}{z_A} \right)!}{n_A! \left(\frac{z_B n_B}{z_A} \right)!} = \left(n_A + \frac{z_B n_B}{z_A} \right) \text{Ln} \left(n_A + \frac{z_B n_B}{z_A} \right) - n_A \text{Ln} n_A - \left(\frac{z_B n_B}{z_A} \right) \text{Ln} \left(\frac{z_B n_B}{z_A} \right)$$

Soit :

$$\text{Ln}g_{\max} = - \left(n_A \text{Ln} \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \rho_{B/A} n_B \text{Ln} \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right) \quad (\text{IV.8})$$

x_A et x_B sont respectivement les fractions molaires de A et de B dans la solution ; le

paramètre $\rho_{B/A}$ est défini comme le rapport des connectivités de A et de B : $\rho_{B/A} = \frac{z_B}{z_A}$.

En adoptant les hypothèses de Bragg *et* Williams [110], le nombre moyen de bras AB (ou BA) dans la solution est donné ci-dessous :

$$\bar{X} = \frac{z_A z_B n_A n_B}{z_A n_A + z_B n_B} \quad (\text{IV.9})$$

Dans le cas où nous admettons une symétrie énergétique (A attire autant B que B attire A), c'est-à-dire : $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BA}$, il vient:

$$\frac{1}{2}\varepsilon_{AB} + \frac{1}{2}\varepsilon_{BA} - \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} - \frac{1}{2}\varepsilon_{BB} = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} - \frac{1}{2}\varepsilon_{BB}$$

La variation d'enthalpie libre est alors donnée par la relation ci-dessous:

$$\Delta G = kT \left(n_A L n \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \rho_{B/A} n_B L n \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right) + \frac{z_A z_B n_A n_B}{z_A n_A + z_B n_B} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} - \frac{1}{2}\varepsilon_{BB} \right) \quad (\text{IV.10a})$$

Ou encore :

$$\Delta G = kT \left(n_A L n \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \rho_{B/A} n_B L n \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right) + \frac{z_A z_B n_A n_B}{z_A n_A + z_B n_B} \left(\varepsilon_{AB}^0 - \frac{1}{2}\varepsilon_{AA}^0 - \frac{1}{2}\varepsilon_{BB}^0 \right) + \frac{z_A z_B n_A n_B}{z_A n_A + z_B n_B} \left(\sigma_{AB} - \frac{1}{2}\sigma_{AA} - \frac{1}{2}\sigma_{BB} \right) T \quad (\text{IV.10b})$$

Dans l'hypothèse d'une dissymétrie énergétique (par exemple : A attire plus B que B n'attire A), nous aurions défini une valeur moyenne de l'énergie: $\bar{\varepsilon}_{AB} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BA})$.

L'enthalpie libre molaire de mélange de la solution par référence aux constituants

purs liquides s'écrit: $\Delta G_m = \mathcal{N} \frac{\Delta G}{n}$.

\mathcal{N} est le nombre d'Avogadro et n le nombre total d'atomes en solution ($n = n_A + n_B$).

Il vient :

$$\Delta G_m = \frac{\lambda_{AB} \rho_{B/A} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \left[R \left(x_A L n \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \rho_{B/A} x_B L n \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right) + \frac{\eta_{AB} \rho_{B/A} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right] T \quad (\text{IV.11})$$

Avec :

$$\lambda_{AB} = \mathcal{N} z_A \left(\varepsilon_{AB}^0 - \frac{1}{2}\varepsilon_{AA}^0 - \frac{1}{2}\varepsilon_{BB}^0 \right) \text{ et } \eta_{AB} = \mathcal{N} z_A \left(\sigma_{AB} - \frac{1}{2}\sigma_{AA} - \frac{1}{2}\sigma_{BB} \right)$$

$R = k \mathcal{N}$: constante des gaz parfaits.

IV.1.3.2 Enthalpie et entropie molaires de mélange

L'enthalpie et l'entropie molaires intégrales de mélange de la solution par référence aux constituants purs liquides notées respectivement ΔH_m et ΔS_m sont déduites de l'enthalpie libre molaire :

$$\Delta H_m = \left[\frac{\partial (\Delta G_m / T)}{\partial (1/T)} \right]_p = \frac{\lambda_{AB} \rho_{B/A} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \quad (IV.12)$$

$$\Delta S_m = - \left[\frac{\partial \Delta G_m}{\partial T} \right]_p = -R \left(x_A \ln \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \rho_{B/A} x_B \ln \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right) - \frac{\eta_{AB} \rho_{B/A} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \quad (IV.13)$$

L'entropie molaire de mélange se met sous la forme de la somme de deux termes, un terme de configuration (ΔS_m^{conf}) et un terme de Vibration (ΔS_m^{vib}) :

$$\Delta S_m^{conf} = -R \left(x_A \ln \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \rho_{B/A} x_B \ln \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right) \quad (IV.14)$$

$$\Delta S_m^{vib} = - \frac{\eta_{AB} \rho_{B/A} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \quad (IV.15)$$

La figure IV.1, montre l'évolution de l'entropie de configuration en fonction du paramètre $\rho_{B/A}$.

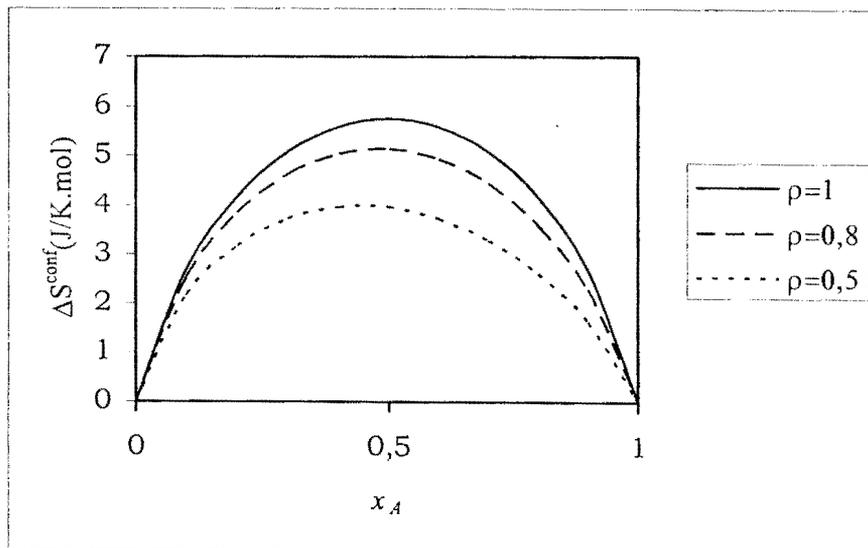


Figure IV.1 : Entropie molaire de configuration en bras en fonction du rapport des connectivités ρ .

Lorsque $\rho = 1$, c'est-à-dire quand les atomes A et B ont la même connectivité, l'entropie de configuration obtenue est symétrique par rapport à la composition équiatomique : l'entropie de configuration est idéale.

Plus ρ devient petit, c'est-à-dire z_A (connectivité de A) de plus en plus grand par rapport à z_B (connectivité de B), l'entropie molaire de configuration devient de plus en plus faible et dissymétrique.

L'écart à l'entropie idéale de configuration dû à notre description en bras entraîne donc une entropie d'excès de configuration : $\Delta S_m^{conf, xs}$, exprimée ci-dessous :

$$\Delta S_m^{conf, xs} = -R \left[\left(\rho_{B/A} - 1 \right) x_B \ln x_B + \rho_{B/A} x_B \ln \rho_{B/A} - \left(x_A + \rho_{B/A} x_B \right) \ln \left(x_A + \rho_{B/A} x_B \right) \right] \quad (IV.16)$$

Cette expression conduit à une grandeur négative et dissymétrique par rapport à la concentration, traduisant la perte de degré de liberté des atomes due à la différenciation de leur encombrement sur le quasi-réseau représentant le liquide.

Finalement l'entropie molaire d'excès : ΔS_m^{xs} du liquide binaire A-B peut être attribué à deux effets :

- l'apparition d'ordre à courte distance due à la différence d'encombrement des atomes (facteur de taille), provoquant une entropie de configuration d'excès ;
- la modification des chaleurs spécifiques donnant naissance à une entropie d'excès thermique d'origine essentiellement vibratoire.

Nous pouvons donc écrire :

$$\Delta S_m^{xs} = \Delta S_m^{conf, xs} + \Delta S_m^{vib} \quad (IV.17)$$

IV.1.4 Grandeurs partielles molaires

IV.1.4.1 Enthalpies partielles molaires

L'enthalpie partielle molaire du constituant i dans le mélange binaire A-B est donnée par la relation ci-dessous :

$$\bar{h}_i = \left[\frac{\partial(n\Delta H_m)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq n_i} \quad (IV.18)$$

Il vient :

$$\bar{h}_A = \lambda_{AB} \left(\frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2 \quad \text{et} \quad \bar{h}_B = \lambda_{AB} \rho_{B/A} \left(\frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2 \quad (IV.19)$$

$i = A, B$.

IV.1.4.2 Entropies partielles molaires

L'entropie partielle molaire du constituant i dans le mélange binaire A-B est donnée par la relation ci-dessous :

$$\bar{S}_i = \left[\frac{\partial(n\Delta S_m)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq n_i} \quad (IV.20)$$

Il vient :

$$\bar{S}_A = -R \ln \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} - \eta_{AB} \left(\frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2 = \bar{S}_A^{id} + \bar{S}_A^{xs} \quad (IV.21a)$$

$$\bar{S}_B = -R \rho_{B/A} \ln \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} - \eta_{AB} \rho_{B/A} \left(\frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2 = \bar{S}_B^{id} + \bar{S}_B^{xs} \quad (IV.21b)$$

\bar{S}_i^{xs} et \bar{S}_i^{id} sont respectivement les entropies partielles molaires d'excès et idéale de i .

Les entropies partielles molaires d'excès sont données ci-dessous :

$$\bar{S}_A^{xs} = R \ln \left(x_A + \rho_{B/A} x_B \right) - \eta_{AB} \left(\frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2 \quad (IV.22a)$$

$$\bar{S}_B^{xs} = -R \left[\rho_{B/A} \ln \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} - \ln x_B \right] - \eta_{AB} \rho_{B/A} \left(\frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2 \quad (IV.22b)$$

IV.1.4.3 Potentiels chimiques de mélange

L'enthalpie libre partielle molaire ou potentiel chimique de mélange du constituant i dans le mélange binaire A-B, est donnée ci-dessous :

$$\bar{g}_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left[\frac{\partial(n\Delta G_m)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq n_i} \quad (\text{IV.23})$$

μ_i et μ_i^0 sont respectivement les potentiels chimiques de i dans le mélange et de référence.

\bar{g}_i est reliée à l'activité a_i de i par l'expression suivante: $\bar{g}_i = RT \ln a_i$.

En outre, $\bar{g}_i^{xs} = RT \ln \gamma_i = \bar{h}_i - T \bar{S}_i^{xs}$.

\bar{g}_i^{xs} désigne l'enthalpie libre partielle d'excès de mélange du constituant i , obtenue à partir des relations IV.19 et IV.22 :

$$\bar{g}_A^{xs} = \lambda_{AB} \left(\frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2 + \left[R \ln \frac{1}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \eta_{AB} \left(\frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2 \right] T \quad (\text{IV.24a})$$

$$\bar{g}_B^{xs} = \lambda_{AB} \rho_{B/A} \left(\frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2 + \left[R \left(\rho_{B/A} \ln \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} - \ln x_B \right) + \eta_{AB} \rho_{B/A} \left(\frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2 \right] T \quad (\text{IV.24b})$$

IV.2 SYSTEMES TERNAIRES

IV.2.1. Etude d'une configuration de la solution

Considérons un alliage ternaire A-B-C formé de n_A atomes de l'élément A, n_B atomes de l'élément B et n_C atomes de l'élément C. La réaction de mélange du liquide A-B-C s'écrit :



Désignons par z_A , z_B et z_C respectivement les connectivités de A, B et C dans les corps purs comme dans le mélange. La description du liquide ternaire à l'aide du bras, comme support statistique conduit à une configuration possible de la solution présentée dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Configuration possible du liquide ternaire A-B-C

Système		Nature des bras	Nombre total de bras	Energie totale
Corps purs liquides	A	AA (A Vers A)	$z_A n_A$	$z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}$
	B	BB (B Vers B)	$z_B n_B$	$z_B n_B \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}$
	C	CC (C Vers C)	$z_C n_C$	$z_C n_C \times \frac{1}{2} \varepsilon_{CC}$
Solution (A,B,C)		AB (A Vers B)	X	$X \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AB}$
		AC (A Vers C)	Y	$Y \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AC}$
		BA (B Vers A)	X	$X \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BA}$
		BC (B Vers C)	Z	$Z \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BC}$
		CA (C Vers A)	Y	$Y \times \frac{1}{2} \varepsilon_{CA}$
		CB (C Vers B)	Z	$Z \times \frac{1}{2} \varepsilon_{CB}$
		AA (A Vers A)	$z_A n_A - X - Y$	$z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - X \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - Y \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}$
		BB (B Vers B)	$z_B n_B - X - Z$	$z_B n_B \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} - X \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} - Z \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}$
		CC (C Vers C)	$z_C n_C - Y - Z$	$z_C n_C \times \frac{1}{2} \varepsilon_{CC} - Y \times \frac{1}{2} \varepsilon_{CC} - Z \times \frac{1}{2} \varepsilon_{CC}$

Avec :

X le nombre de bras A et B engagés dans la formation des paires AB (ou BA) ;

Y le nombre de bras A et C engagés dans la formation des paires AC (ou CA) ;

Z le nombre de bras B et C engagés dans la formation des paires BC (ou CB).

$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^0 + \sigma_{ij} T$ est l'énergie de la paire ij ($i = j = A, B, C$) ; les termes ε_{ij}^0 et σ_{ij} ont été précédemment définis. Une éventuelle interaction à longue distance est négligée.

Dans l'hypothèse de la symétrie énergétique ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), l'énergie totale de la solution Φ définie comme la somme des énergies des bras est donnée ci-dessous :

$$\begin{aligned} \Phi = & X\varepsilon_{AB} + Y\varepsilon_{AC} + Z\varepsilon_{BC} + z_A n_A \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - X \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - Y \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - z_B n_B \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} - X \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} - Z \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \\ & + z_C n_C \frac{1}{2} \varepsilon_{CC} - Y \frac{1}{2} \varepsilon_{CC} - Z \frac{1}{2} \varepsilon_{CC} \end{aligned} \quad (IV.25a)$$

ou encore :

$$\begin{aligned} \Phi = & X \left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \right) + Y \left(\varepsilon_{AC} - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{CC} \right) + Z \left(\varepsilon_{BC} - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} - \frac{1}{2} \varepsilon_{CC} \right) \\ & + z_A n_A \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} + z_B n_B \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} + z_C n_C \frac{1}{2} \varepsilon_{CC} \end{aligned} \quad (IV.25b)$$

IV.2.2 Fonction de partition de la solution

Pour T , V , n_A , n_B et n_C donnés, la fonction de partition de la solution s'écrit :

$$\Omega = \sum_{conf} \exp\left(-\frac{\Phi_{conf}}{kT}\right) = \sum_{X,Y,Z} \exp\left(-\frac{\Phi(X,Y,Z)}{kT}\right) \quad (IV.26)$$

Nous définissons une configuration moyenne de l'alliage par :

$$\Omega = \sum_{X,Y,Z} \exp\left(-\frac{\Phi(X,Y,Z)}{kT}\right) = g_{max} \exp\left(-\frac{\Phi(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})}{kT}\right) \quad (IV.27)$$

Nous rappelons que g_{max} représente le nombre maximum de termes que comporte la somme Ω et $\Phi(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})$ l'énergie moyenne de la solution.

Nous évaluerons le terme g_{max} qui traduit le nombre de permutations des différents bras dans la solution, en gardant la notion de groupes de bras.

Dans le liquide ternaire A-B-C, nous choisissons toujours $z_A > z_B > z_C$.

Soit à répartir les n_A groupes de z_A bras sur $(z_A n_A + z_B n_B + z_C n_C)$ "sites". Nous aurons au total n_A groupes de Λ et $\left(\frac{z_B}{z_A} n_B + \frac{z_C}{z_A} n_C\right)$ sites équivalents vides, ce qui donne :

$$\frac{\left(n_A + \frac{z_B}{z_A} n_B + \frac{z_C}{z_A} n_C\right)!}{n_A! \left(\frac{z_B}{z_A} n_B + \frac{z_C}{z_A} n_C\right)!} \text{ combinaisons possibles.}$$

Les cellules vides restantes seront occupées par les groupes de z_B et z_C bras. Dans l'ordre nous plaçons d'abord les groupes de z_B et ensuite les groupes de z_C .

Le nombre de combinaisons obtenues avec les groupes de z_B est :

$$\frac{\left(n_B + \frac{z_C}{z_B} n_C \right)!}{n_B! \left(\frac{z_C}{z_B} n_C \right)!} \quad (\text{IV.28})$$

Il ne reste plus que $\left(\frac{z_C}{z_B} n_C \right)$ cellules vides à remplir par les groupes de z_C .

En ramenant le nombre de cellules vides à C, nous aurons n_C groupes indiscernables de C conduisant à une seule configuration.

Le nombre total de combinaisons est donc :

$$g_{\max} = \frac{\left(n_A + \frac{z_B}{z_A} n_B + \frac{z_C}{z_A} n_C \right)!}{n_A! \left(\frac{z_B}{z_A} n_B + \frac{z_C}{z_A} n_C \right)!} \times \frac{\left(n_B + \frac{z_C}{z_B} n_C \right)!}{n_B! \left(\frac{z_C}{z_B} n_C \right)!} \quad (\text{IV.29})$$

IV.2.3 Grandeurs intégrales de mélange

IV.2.3.1 Enthalpie libre de mélange

Pour les phases condensées comme c'est le cas ici (liquide), la variation de l'énergie libre est sensiblement égale à la variation d'enthalpie libre :

$$\Delta F \approx \Delta G = -kT(\ln \Omega - \ln \Omega_A - \ln \Omega_B - \ln \Omega_C) \quad (\text{IV.30})$$

k est la constante de Boltzmann.

Pour chaque corps pur i ($i = A, B, C$) supposé parfait (à entendre n'ayant qu'une seule connectivité), il n'existe qu'une seule configuration. La fonction de partition est alors donnée par :

$$\Omega_i = \exp\left(-\frac{\Phi_i}{kT}\right) \quad (\text{IV.31})$$

Avec Φ_i l'énergie totale des bras i définie comme suit :

$$\Phi_i = z_i n_i \times \frac{1}{2} \varepsilon_{ii} = z_i n_i \times \frac{1}{2} (\varepsilon_{ii}^0 + \sigma_{ii} T)$$

Il vient :

$$\Delta G = -kT \text{Ln} g_{\max} + \Phi(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}) - \sum_i z_i n_i \frac{1}{2} \varepsilon_{ii} \quad (\text{IV.32})$$

\bar{X} , \bar{Y} et \bar{Z} définissent respectivement les nombres moyens de bras AB (ou BA), AC (ou CA) et BC (ou CB) dans la solution. Ils expriment la probabilité de former les paires correspondantes :

$$\bar{X} = \frac{z_A z_B n_A n_B}{z_A n_A + z_B n_B + z_C n_C}, \quad \bar{Y} = \frac{z_A z_C n_A n_C}{z_A n_A + z_B n_B + z_C n_C}, \quad \bar{Z} = \frac{z_B z_C n_A n_C}{z_A n_A + z_B n_B + z_C n_C} \quad (\text{IV.33})$$

L'application de la relation de Stirling au terme $\text{Ln} g_{\max}$ conduit à l'égalité ci-dessous :

$$\begin{aligned} \text{Ln} g_{\max} = & \left(n_A + \rho_{B/A} n_B + \rho_{C/A} n_C \right) \text{Ln} \left(n_A + \rho_{B/A} n_B + \rho_{C/A} n_C \right) - n_A \text{Ln} (n_A) \\ & - \left(\rho_{B/A} n_B + \rho_{C/A} n_C \right) \text{Ln} \left(\rho_{B/A} n_B + \rho_{C/A} n_C \right) + \left(n_B + \rho_{C/B} n_C \right) \text{Ln} \left(n_B + \rho_{C/B} n_C \right) \\ & - n_B \text{Ln} (n_B) - \left(\rho_{C/B} n_C \right) \text{Ln} \left(\rho_{C/B} n_C \right) \end{aligned}$$

Avec, $\rho_{ij} = \frac{z_i}{z_j}$ toujours inférieur ou égal à 1 ($i \neq j = A, B, C$).

La variation d'enthalpie libre est alors donnée par la relation ci-dessous:

$$\begin{aligned} \Delta G = kT & \left[n_A \text{Ln} \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + n_B \text{Ln} \frac{x_B}{x_B + \rho_{C/B} x_C} + \rho_{B/A} n_B \text{Ln} \frac{\rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} \right. \\ & \left. + \rho_{C/A} n_C \text{Ln} \frac{\rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \rho_{C/B} n_C \text{Ln} \frac{\rho_{C/B} x_C}{x_B + \rho_{C/B} x_C} \right] \\ & + T \left[\frac{z_A z_B n_A n_B}{z_A n_A + z_B n_B + z_C n_C} \left(\sigma_{AB} - \frac{1}{2} \sigma_{AA} - \frac{1}{2} \sigma_{BB} \right) + \frac{z_A z_C n_A n_C}{z_A n_A + z_B n_B + z_C n_C} \left(\sigma_{AC} - \frac{1}{2} \sigma_{AA} - \frac{1}{2} \sigma_{CC} \right) \right. \\ & \left. + \frac{z_B z_C n_B n_C}{z_A n_A + z_B n_B + z_C n_C} \left(\sigma_{BC} - \frac{1}{2} \sigma_{BB} - \frac{1}{2} \sigma_{CC} \right) \right] + \frac{z_A z_B n_A n_B}{z_A n_A + z_B n_B + z_C n_C} \left(\varepsilon_{AB}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}^0 \right) \\ & + \frac{z_A z_C n_A n_C}{z_A n_A + z_B n_B + z_C n_C} \left(\varepsilon_{AC}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{CC}^0 \right) + \frac{z_B z_C n_B n_C}{z_A n_A + z_B n_B + z_C n_C} \left(\varepsilon_{BC}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{CC}^0 \right) \quad (\text{IV.34}) \end{aligned}$$

L'enthalpie libre molaire de mélange du liquide ternaire par référence aux constituants purs liquides s'écrit: $\Delta G_m = \mathcal{N} \frac{\Delta G}{n}$.

\mathcal{N} est le nombre d'Avogadro et n le nombre total d'atomes en solution.

Il vient :

$$\begin{aligned}
 \Delta G_m = RT & \left[x_A \operatorname{Ln} \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + x_B \operatorname{Ln} \frac{x_B}{x_B + \rho_{C/B} x_C} + \rho_{B/A} x_B \operatorname{Ln} \frac{\rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} \right. \\
 & \left. + \rho_{C/A} x_C \operatorname{Ln} \frac{\rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \rho_{C/B} x_C \operatorname{Ln} \frac{\rho_{C/B} x_C}{x_B + \rho_{C/B} x_C} \right] \\
 & + T \left[\frac{\rho_{B/A} \eta_{AB} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \frac{\rho_{C/A} \eta_{AC} x_A x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \frac{\rho_{B/A} \rho_{C/B} \eta_{BC} x_B x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C} \right] \\
 & + \frac{\rho_{B/A} \lambda_{AB} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \frac{\rho_{C/A} \lambda_{AC} x_A x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \frac{\rho_{B/A} \rho_{C/B} \lambda_{BC} x_B x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C} \quad (\text{IV.35})
 \end{aligned}$$

Les paramètres λ_{ij} et η_{ij} sont définis ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 \lambda_{AB} &= \mathcal{N} z_A \left(\varepsilon_{AB}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}^0 \right), \quad \lambda_{AC} = \mathcal{N} z_A \left(\varepsilon_{AC}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{CC}^0 \right), \\
 \lambda_{BC} &= \mathcal{N} z_B \left(\varepsilon_{BC}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{CC}^0 \right), \quad \eta_{AB} = \mathcal{N} z_A \left(\sigma_{AB} - \frac{1}{2} \sigma_{AA} - \frac{1}{2} \sigma_{BB} \right), \\
 \eta_{AC} &= \mathcal{N} z_A \left(\sigma_{AC} - \frac{1}{2} \sigma_{AA} - \frac{1}{2} \sigma_{CC} \right), \quad \eta_{BC} = \mathcal{N} z_B \left(\sigma_{BC} - \frac{1}{2} \sigma_{BB} - \frac{1}{2} \sigma_{CC} \right).
 \end{aligned}$$

$R = k \mathcal{N}$ est la constante des gaz parfaits, $x_i = \frac{n_i}{n}$ désigne la fraction molaire de i dans le mélange.

IV.2.3.2 Enthalpie et entropies molaires de mélange

L'enthalpie et l'entropie molaires intégrales de mélange de la solution par référence aux constituants purs liquides notées respectivement ΔH_m et ΔS_m sont déduites de ΔG_m :

$$\Delta H_m = \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_m}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \quad \text{et} \quad \Delta S_m = - \frac{\partial \Delta G_m}{\partial T} \quad (\text{IV.36})$$

Il vient :

$$\Delta H_m = \frac{\rho_{B/A} \lambda_{AB} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \frac{\rho_{C/A} \lambda_{AC} x_A x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \frac{\rho_{B/A} \rho_{C/B} \lambda_{BC} x_B x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C} \quad (\text{IV.37})$$

$$\begin{aligned} \text{et } \Delta S_m = -R & \left[x_A \text{Ln} \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + x_B \text{Ln} \frac{x_B}{x_B + \rho_{C/B} x_C} + \rho_{B/A} x_B \text{Ln} \frac{\rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} \right. \\ & \left. + \rho_{C/A} x_C \text{Ln} \frac{\rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \rho_{C/B} x_C \text{Ln} \frac{\rho_{C/B} x_C}{x_B + \rho_{C/B} x_C} \right] \\ & - \left[\frac{\rho_{B/A} \eta_{AB} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \frac{\rho_{C/A} \eta_{AC} x_A x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \frac{\rho_{B/A} \rho_{C/B} \eta_{BC} x_B x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C} \right] \quad (\text{IV.38}) \end{aligned}$$

IV.2.4 Grandeurs partielles

IV.2.4.1 Enthalpies partielles molaires

L'enthalpie partielle molaire du constituant i dans le mélange ternaire A-B-C est donnée par la relation ci-dessous :

$$\bar{h}_i = \left[\frac{\partial(n\Delta H_m)}{\partial n_i} \right]_{n_j \neq n_i} \quad (\text{IV.39})$$

$i = A, B, C.$

Il vient :

$$\begin{aligned} \bar{h}_A = \rho_{B/A} \lambda_{AB} \frac{\rho_{B/A} x_B^2 + \rho_{C/A} x_B x_C}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} + \rho_{C/A} \lambda_{AC} \frac{\rho_{B/A} x_B x_C + \rho_{C/A} x_C^2}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} \\ - \rho_{C/B} \lambda_{BC} \frac{\rho_{B/A} x_B x_C}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C\right)^2} \quad (\text{IV.40}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{h}_B = \rho_{B/A} \lambda_{AB} \frac{x_A^2 + \rho_{C/A} x_A x_C}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} + \rho_{B/A} \rho_{C/B} \lambda_{BC} \frac{x_A x_C + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C^2}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C\right)^2} \\ - \rho_{C/A} \lambda_{AC} \frac{\rho_{B/A} x_A x_C}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} \quad (\text{IV.41}) \end{aligned}$$

$$\bar{h}_C = \rho_{C/A} \lambda_{AC} \frac{x_A^2 + \rho_{B/A} x_A x_B}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} + \rho_{B/A} \rho_{C/B} \lambda_{BC} \frac{x_A x_B + \rho_{B/A} x_B^2}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C\right)^2} - \rho_{B/A} \lambda_{AB} \frac{\rho_{C/A} x_A x_B}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} \quad (\text{IV.42})$$

IV.2.4.2 Entropies partielles molaires

L'entropie partielle molaire du constituant i dans le mélange ternaire A-B-C est donnée par la relation ci-dessous :

$$\bar{S}_i = \left[\frac{\partial(n\Delta S_m)}{\partial n_i} \right]_{n_j \neq n_i} \quad (\text{IV.43})$$

$i = A, B, C.$

Il vient :

$$\bar{S}_A = \left[\rho_{B/A} \eta_{AB} \frac{\rho_{B/A} x_B^2 + \rho_{C/A} x_B x_C}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} + \rho_{C/A} \eta_{AC} \frac{\rho_{B/A} x_B x_C + \rho_{C/A} x_C^2}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} + \rho_{C/B} \eta_{BC} \frac{\rho_{B/A} x_B x_C}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C\right)^2} \right] - R \text{Ln} \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} \quad (\text{IV.44})$$

$$\bar{S}_B = \left[\rho_{B/A} \eta_{AB} \frac{x_A^2 + \rho_{C/A} x_A x_C}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} + \rho_{B/A} \rho_{C/B} \eta_{BC} \frac{x_A x_C + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C^2}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C\right)^2} + \rho_{C/A} \eta_{AC} \frac{\rho_{B/A} x_A x_C}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} \right] - R \left[\rho_{B/A} \text{Ln} \frac{\rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} + \text{Ln} \frac{x_B}{x_B + \rho_{C/B} x_C} \right] \quad (\text{IV.45})$$

$$\bar{S}_C = \left[\frac{\rho_{C/A} \eta_{AC} \frac{x_A^2 + \rho_{B/A} x_A x_B}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} + \rho_{B/A} \rho_{C/B} \eta_{BC} \frac{x_A x_B + \rho_{B/A} x_B^2}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{B/A} \rho_{C/B} x_C\right)^2} - \frac{\rho_{B/A} \rho_{C/A} \eta_{AB} x_A x_B}{\left(x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C\right)^2} \right] - R \left[\rho_{C/B} \text{Ln} \frac{\rho_{C/B} x_C}{x_B + \rho_{C/B} x_C} + \rho_{C/A} \text{Ln} \frac{\rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C}{x_A + \rho_{B/A} x_B + \rho_{C/A} x_C} \right] \quad (\text{IV.46})$$

IV.2.4.3 Potentiels chimiques

Le potentiel chimique ou enthalpie libre partielle molaire de mélange du constituant i dans le liquide ternaire A-B-C est donné par l'expression ci-dessous :

$$\mu_i - \mu_i^0 = \bar{g}_i = RT \text{Ln} a_i$$

a_i est l'activité de i . Il s'exprime en fonction du coefficient d'activité γ_i et de la concentration de i dans le mélange :

$$a_i = \gamma_i x_i$$

Il vient :

$$\bar{g}_i = RT \text{Ln} \gamma_i + RT \text{Ln} x_i$$

$$\bar{g}_i^{xs} = RT \text{Ln} \gamma_i = h_i - TS_i^{xs} : \text{enthalpie libre partielle molaire d'excès de } i.$$

$$\bar{g}_i^{id} = RT \text{Ln} x_i = -TS_i^{id} : \text{enthalpie libre partielle molaire idéale de } i.$$

IV.3 PROPRIETES DU PARAMETRE $\rho_{B/A}$

IV.3.1 Etude de la solution diluée A-B par le modèle en bras.

Considérons une solution diluée de l'élément A dans le métal liquide B. On admet dans ce cas que les atomes A dans la matrice B sont suffisamment éloignés pour pouvoir former des paires A-A. Le nombre de bras A vers A est donc nul, c'est-à-dire : $z_A n_A - X = 0$. On en déduit : $X = z_A n_A$. On rappelle que X est le nombre de bras AB (ou BA) en solution.

La configuration liée à la solution diluée est présentée dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Configuration de la solution diluée

Système		Nature des bras	Nombre total de bras	Energie totale
Corps purs liquides	A	AA (A vers A)	$z_A n_A$	$z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}$
	B	BB (B vers B)	$z_B n_B$	$z_B n_B \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}$
Solution (A,B)		AB (A vers B)	$z_A n_A$	$z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AB}$
		BA (B vers A)	$z_A n_A$	$z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BA}$
		BB (B vers B)	$z_B n_B - z_A n_A$	$(z_B n_B - z_A n_A) \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}$

L'énergie totale Φ de la solution est donnée ci-dessous :

$$\Phi = z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AB} + z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BA} + (z_B n_B - z_A n_A) \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \quad (\text{IV.47})$$

La symétrie énergétique ($\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BA}$) entraîne :

$$\Phi = z_A n_A \varepsilon_{AB} + (z_B n_B - z_A n_A) \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \quad (\text{IV.48})$$

L'enthalpie intégrale de la solution qui en découle est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta H = \Phi - z_A n_A \times \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}^0 - z_B n_B \times \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}^0 = z_A n_A \left(\varepsilon_{AB}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}^0 \right) \quad (\text{IV.49})$$

On en déduit l'enthalpie molaire de mélange :

$$\Delta H_m = \mathcal{N} \frac{\Delta H}{n} = \lambda_{AB} x_A \quad (\text{IV.50})$$

Avec, $\lambda_{AB} = \mathcal{N} z_A \left(\varepsilon_{AB}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}^0 \right)$

L'enthalpie partielle de A infiniment diluée dans B est :

$$\bar{h}_A^\infty = \left[\frac{\partial (n \Delta H_m)}{\partial n_A} \right]_{T,P,n_B} = \lambda_{AB} \quad (\text{IV.51})$$

Un raisonnement analogue appliqué à B infiniment dilué dans A conduit à l'expression de l'enthalpie partielle de B :

$$\bar{h}_B^\infty = \rho_{B/A} \lambda_{AB} \quad (\text{IV.52})$$

De ce qui précède, on aboutit à l'expression du paramètre $\rho_{B/A}$:

$$\rho_{B/A} = \frac{\bar{h}_B^\infty}{\bar{h}_A^\infty} \quad (\text{IV.53})$$

IV.3.2 Relation de Van Laar [111]

Dans le formalisme de Van Laar [111], la connectivité est fonction de l'atome central, le nombre de chaque type de paires dépend des fractions volumiques et non plus des fractions molaires (comme c'est le cas dans le modèle des solutions strictement régulières). Ainsi, dans un système binaire A-B, la courbe représentant la variation avec la concentration du nombre de paires AB est une courbe présentant un maximum déporté du côté du constituant à plus petit volume atomique. Cette influence du facteur de taille est traduite par l'enthalpie de mélange donnée ci-dessous :

$$\Delta H_m = \bar{h}_A^\infty V_B \frac{x_A x_B}{x_A V_A + x_B V_B} \quad (\text{IV.54})$$

\bar{h}_A^∞ , V_i et x_i sont respectivement l'enthalpie partielle molaire de A à dilution infinie dans B, le volume molaire et la fraction molaire du constituant i ($i = A, B$).

En posant $\rho_{B/A} = \frac{V_B}{V_A}$, il vient :

$$\Delta H_m = \bar{h}_A^\infty \rho_{B/A} \frac{x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \quad (\text{IV.55})$$

Cette expression est semblable à celle obtenue en (IV.12), le rapport des connectivités étant remplacé par celui des volumes molaires.

IV.4 APPLICABILITÉ DU MODÈLE

L'application du modèle nécessite la connaissance des grandeurs thermodynamiques de mélange et des connectivités des constituants de l'alliage liquide.

Dans les liquides métalliques, il n'y a pas de réseau (contrairement à l'état solide), mais un nombre de coordination ou connectivité peut cependant être défini, en particulier

à partir des renseignements expérimentaux fournis par la diffraction des rayons X ou des neutrons.

La connectivité (premiers voisins) est proportionnelle à l'aire du premier pic de la courbe de distribution atomique : $4\pi\rho_0r^2g(r) = f(r)$. $g(r)$ représente la densité radiale, $4\pi\rho_0r^2g(r)$ est le nombre d'atomes situés entre la sphère de rayon r et la sphère de rayon $(r+dr)$ et ρ_0 représente la densité moyenne. La connectivité dépend non seulement de la température mais également de la méthode d'intégration utilisée. La littérature [112] présente quatre différentes méthodes décrites succinctement ci-dessous et illustrées à la figure IV.2.

- **1^{ère} méthode** : cette méthode suggérée par Coulson *et* Rushbrooke en 1939 est basée sur le modèle quasi-cristallin. Ils ont montré que le nombre de coordination n_1 était donné par l'intégrale suivante :

$$n_1 = 2 \int_{r_0}^{r_{\max}} 4\pi\rho_0r[rg(r)]_{\text{sym}} dr \quad (\text{IV.56})$$

r_0 définit le début du pic et r_{\max} représente le sommet de la courbe $rg(r)$.

- **2^{ème} méthode** : cette méthode est la plus utilisée ; elle considère la fonction $r^2g(r)$ symétrique par rapport à r contrairement à la première méthode. Le nombre de coordination qui en découle est :

$$n_1 = 2 \int_{r_0}^{r_{\max}} 4\pi\rho_0[r^2g(r)]_{\text{sym}} dr \quad (\text{IV.57})$$

où r_0 et r_{\max} représentent respectivement le début du pic et le sommet de la courbe $r^2g(r)$.

- **3^{ème} méthode** : elle est basée sur l'extrapolation de la courbe $4\pi\rho_0r^2g(r)$; dans ces conditions, le nombre de coordination est donné par l'aire comprise entre la courbe $4\pi\rho_0r^2g(r)$ et les points d'abscisse correspondant au début et la fin du pic. Bien que physiquement acceptable, cette méthode présente un inconvénient majeur qui est sa grande incertitude.

- 4^{ème} méthode : la valeur de n_1 est donnée par la relation suivante :

$$n_1 = \int_{r_0}^{r_m} 4\pi\rho_0 r^2 g(r) dr \quad (\text{IV.58})$$

où r_0 est le début du pic et r_m le premier minimum.

Cette méthode n'a aucune base physique, elle est basée sur des considérations purement mathématiques. Elle donne une valeur de n_1 beaucoup plus grande que celle obtenue par les autres méthodes.

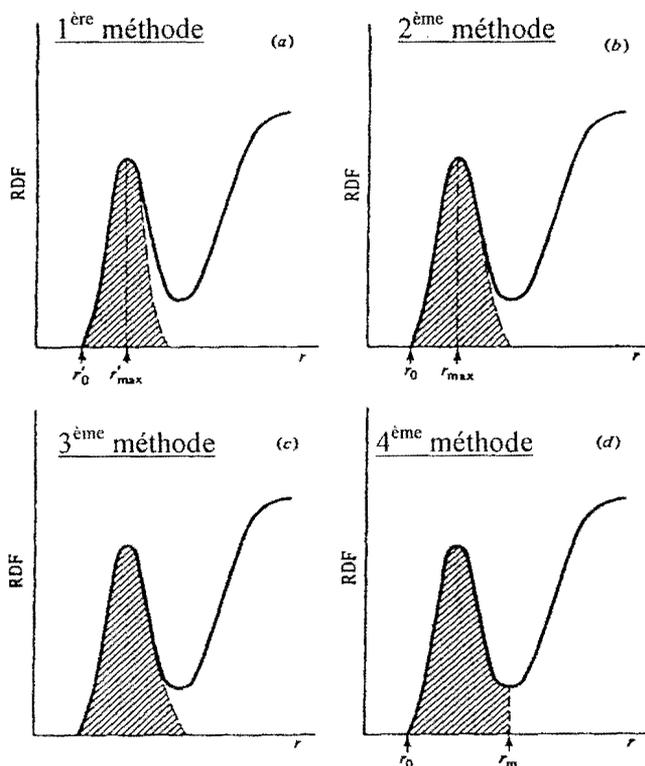


Figure IV.2 : Différentes méthodes d'intégration permettant le calcul de la connectivité [112].

A titre d'exemple, nous rappelons ci-dessous les connectivités de l'argent, de l'or et du cuivre en fonction des quatre méthodes d'intégration [112]. Les rapports des connectivités (ρ) sont également présentés.

Tableau IV.4 : Connectivités [112] et paramètres ρ correspondant à Ag, Au et Cu liquides.

Eléments	1 ^{ère} méthode	2 ^{ème} méthode	3 ^{ème} méthode	4 ^{ème} méthode
Ag (T = 1273 K)	9,7	10,5	10,8	11,3
Au (T = 1423 K)	9,5	10,3	10,6	10,9
Cu (T = 1423 K)	9,9	10,3	10,9	11,3
$\rho_{Au/Ag}$	0,979	0,981	0,981	0,965
$\rho_{Ag/Cu}$	0,980	1,019	0,991	1,000
$\rho_{Au/Cu}$	0,960	1,000	0,972	0,965

De même que les connectivités, le paramètre ρ dépend non seulement de la température mais beaucoup de la méthode d'intégration utilisée.

Ainsi, $\rho_{B/A}$ sera ajusté à partir des grandeurs thermodynamiques de mélange tout comme λ_{AB} et η_{AB} .

En outre, dans l'expression de l'entropie de mélange (relation IV.13), les constituants A et B ne sont pas choisis indifféremment. Leur choix est imposé par le paramètre $\rho_{B/A}$. Puisque $z_A > z_B$, la condition : $0 < \rho_{B/A} \leq 1$, doit toujours être vérifiée.

IV.5 APPLICATIONS DU MODÈLE

Sur l'ensemble des cinq systèmes binaires étudiés : Bi-Fe, Bi-Sb, Fe-Pb, Fe-Sb et Pb-Sb, seuls les systèmes Bi-Sb, Fe-Sb et Pb-Sb présentent des propriétés thermodynamiques dans le liquide. Quelques doutes portant sur les enthalpies de mélange du système Pb-Sb, ont déjà été signalés. Pour les systèmes Bi-Fe et Fe-Pb aucune grandeur thermodynamique de mélange n'est disponible.

Le modèle en bras que nous venons de développer ne sera donc appliqué qu'aux deux systèmes binaires Bi-Sb, Fe-Sb.

Une estimation de l'enthalpie molaire de mélange du liquide binaire Bi-Fe sera effectuée à partir des données expérimentales du ternaire Fe-Sb-Bi.

Les paramètres λ_{AB} , $\rho_{B/A}$, η_{AB} obtenus par lissage des grandeurs thermodynamiques sont présentés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Valeurs des paramètres λ_{AB} , $\rho_{B/A}$, η_{AB} des liquides binaires A-B (présent travail).

Systèmes binaires A-B	λ_{AB} (J/mol)	$\rho_{B/A}$	η_{AB} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Bi-Sb	2433,69	0,8485	-11, 519
Sb-Fe	-13652,15	0,425 ^(a)	0,000706
Bi-Fe	180000	0,382 ^(a)	-----

^(a) valeurs calculées à partir de [113].

IV.5.1 Système binaire Bi-Sb

Lors de l'optimisation du système Bi-Sb, Feutelais *et al.* [11] ont fait une étude critique des propriétés thermodynamiques de ce système. Les résultats ont été déjà présentés au chapitre I.

Au cours de ce travail, nous avons déterminé quelques valeurs d'enthalpie de mélange du liquide Bi-Sb. Elles sont en accord avec celles issues de la compilation de Hultgren *et al.* [104] et l'optimisation de Feutelais *et al.* [11].

Sur les figures IV.3 et IV.4, les enthalpies et enthalpies libres molaires de mélange calculées à l'aide du modèle en bras, sont comparées aux points fournis par Hultgren *et al.* [104].

La valeur positive du paramètre d'interaction binaire λ_{BiSb} , montre que l'effet structural l'emporte sur l'effet chimique. Cet état, compatible avec la prise en compte de l'effet de taille dans la formulation des grandeurs thermodynamiques de mélange, est conforté par l'accord satisfaisant entre valeurs calculées et expérimentales.

IV.5.2 Système binaire Fe-Sb

Les enthalpies molaires du liquide binaire Fe-Sb ont été déterminées à 1065 K dans ce travail. Les résultats obtenus par référence au fer solide pur et à l'antimoine liquide pur sont présentés au chapitre III (tableau III.2).

Ces valeurs ont été utilisées ici, en prenant comme état de référence les constituants liquides purs.

Les enthalpies libres molaires de mélange du liquide Fe-Sb ont été mesurées à 1125 K par Vecher *et al.* [52] par la méthode des f.e.m. Leurs résultats ont été retenus dans ce travail.

Les valeurs calculées et expérimentales des enthalpies et enthalpies libres molaires de mélange sont respectivement présentées aux figures IV.5 et IV.6. Le nombre de points expérimentaux étant faible, l'ajustement n'a porté que sur les paramètres λ et η . La valeur de ρ a été calculée directement à partir du rapport des volumes atomiques du fer et de l'antimoine disponibles dans la littérature [113].

La valeur négative du paramètre binaire λ_{FeSb} traduit que dans le système binaire Fe-Sb, l'effet chimique est suivi par l'effet de taille. Cela est compatible avec le diagramme d'équilibre entre phases qui présente deux composés intermédiaires. La prise en compte du seul effet de volume ne pourrait permettre de rendre compte, de manière satisfaisante, de l'enthalpie molaire de mélange comme le montre la figure IV.5.

L'enthalpie libre molaire est cependant bien représentée dans le domaine de concentration étudié.

IV.5.3 Système ternaire Fe-Sb-Bi

Avant d'appliquer le modèle en bras au système ternaire Fe-Sb-Bi, les enthalpies molaires de mélange du liquide ternaire, ont été analysées à l'aide d'un polynôme de degré 3. Les courbes ainsi obtenues sont comparées aux points expérimentaux sur les figures IV.7 et IV.8.

Ces courbes qui présentent chacune un maximum s'annulent pour les compositions $x(Fe) = 0,1940$ et $0,1311$ respectivement pour les sections $x(Bi)/x(Sb) = 1/9$ et $1/4$. A ces compositions, les interactions entre les espèces en présence (fer, antimoine et bismuth) dans le liquide s'annulent : le système devient idéal. D'abord positives, les enthalpies molaires de mélange deviennent négatives.

L'application du modèle en bras au liquide ternaire Fe-Sb-Bi a permis d'ajuster le paramètre d'interaction binaire λ du système Bi-Fe. La grande valeur positive de ce paramètre est compatible avec la démixtion à l'état liquide observée dans ce système. Sur les figures IV.9 et IV.10 sont comparées les enthalpies molaires ternaires obtenues par le modèle en bras et les valeurs expérimentales. Le modèle en bras ne rend pas compte des deux types d'interaction mis en évidence : positives et négatives. Les seuls paramètres d'interaction binaires ne permettent donc pas de rendre compte du comportement

thermodynamique du système ternaire Fe-Sb-Bi. Un terme d'interaction ternaire est donc nécessaire. L'une des faiblesses du modèle est de négliger ce terme.

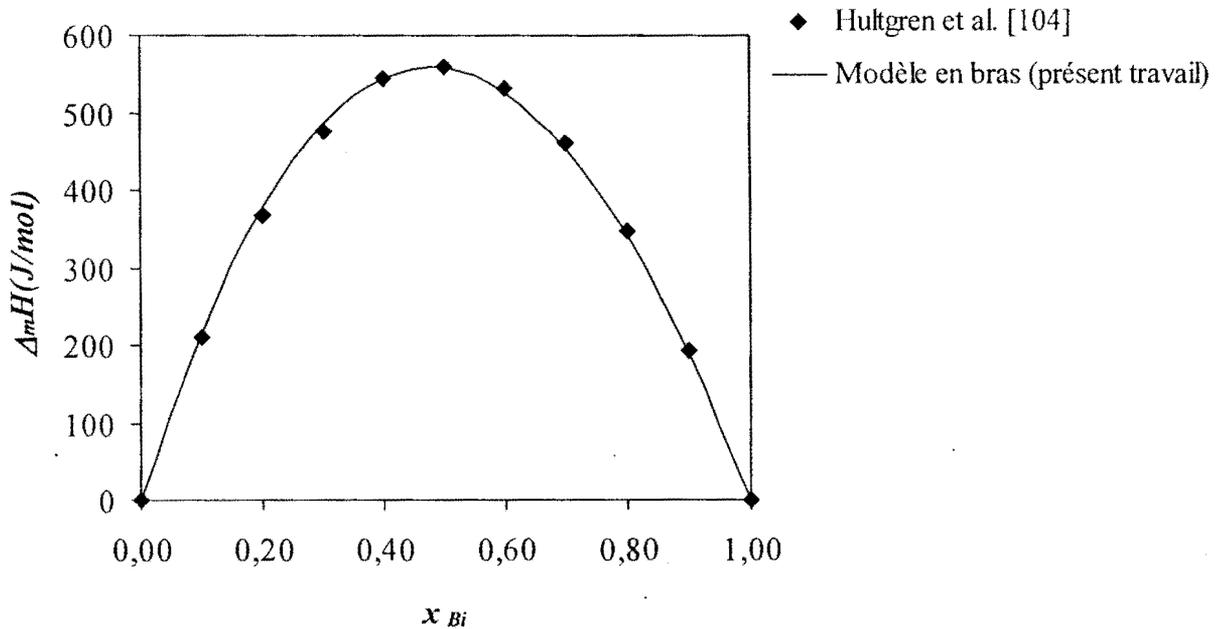


Figure IV.3: Enthalpies molaires de mélange du liquide binaire Bi-Sb à $T = 1200$ K

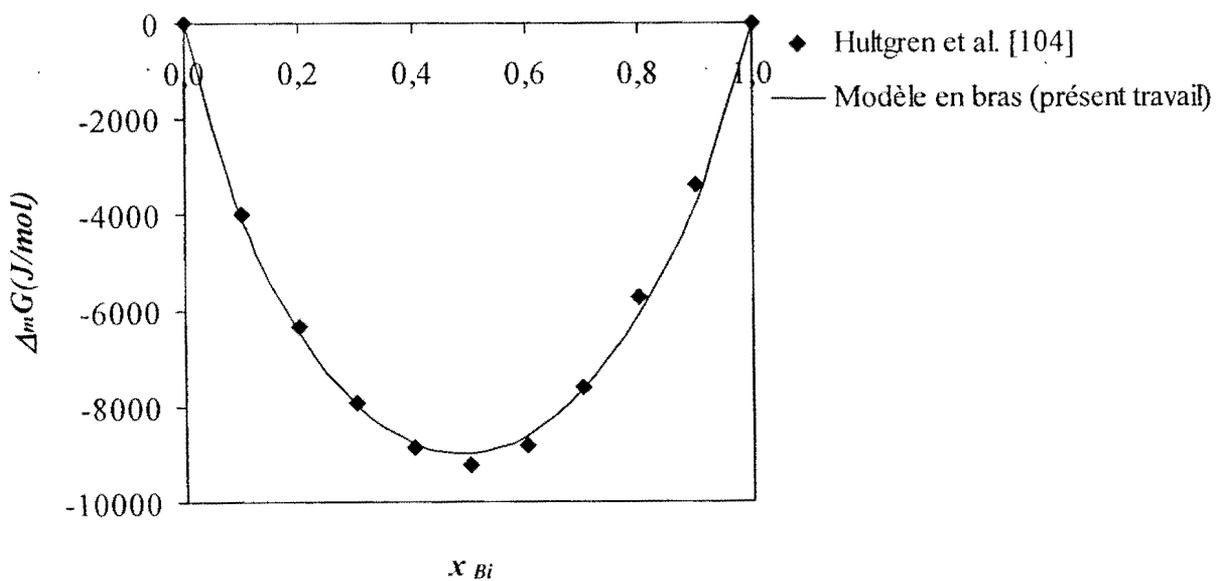


Figure IV.4: Enthalpies libres molaires de mélange du liquide binaire Bi-Sb à 1200 K.

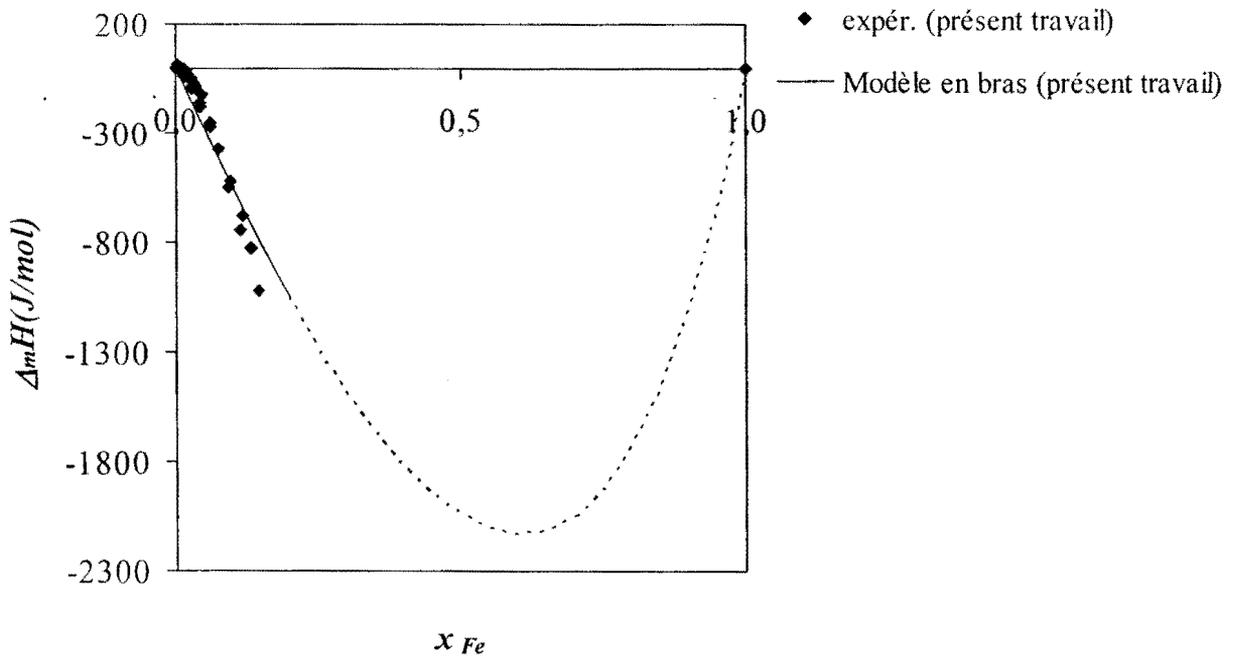


Figure IV.5: Enthalpies molaires de mélange du liquide binaire Fe-Sb à 1065 K.

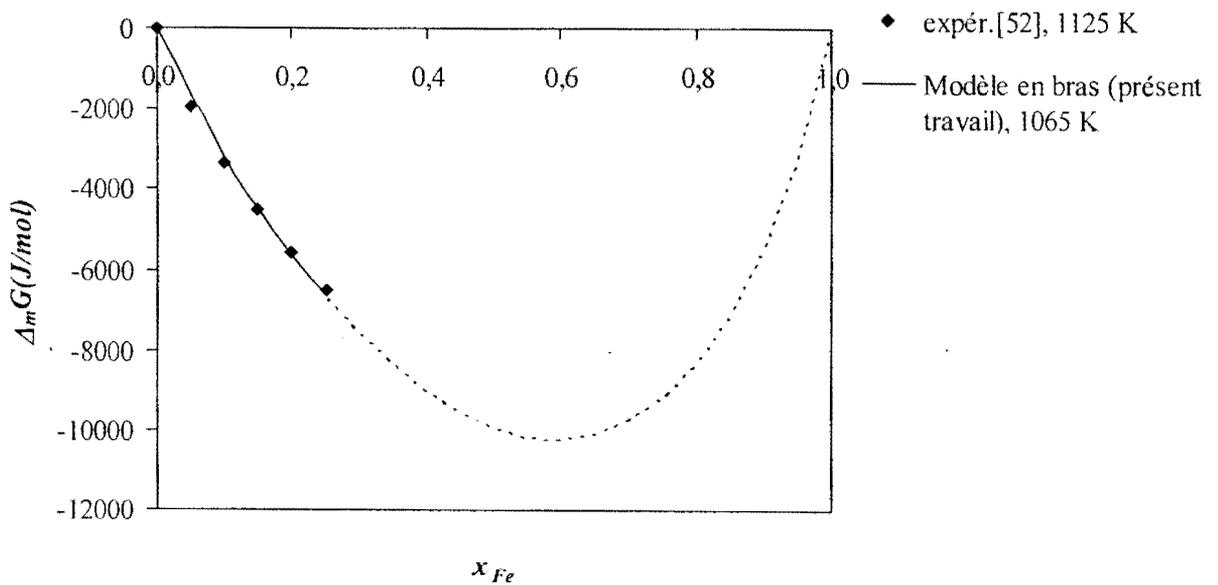


Figure IV.6: Enthalpies libres molaires de mélange du liquide binaire Fe-Sb.

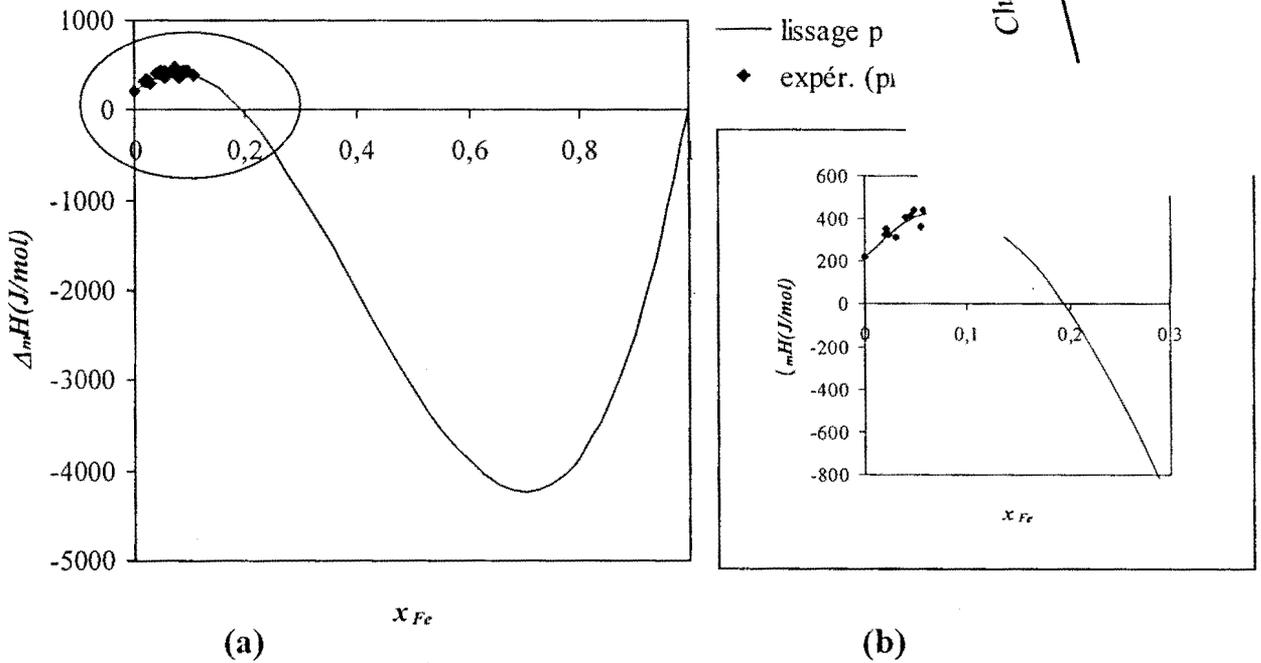


Figure IV.7: Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi par référence aux constituants liquides purs à 1065 K. Section $x(\text{Bi})/x(\text{Sb}) = 1/9$.

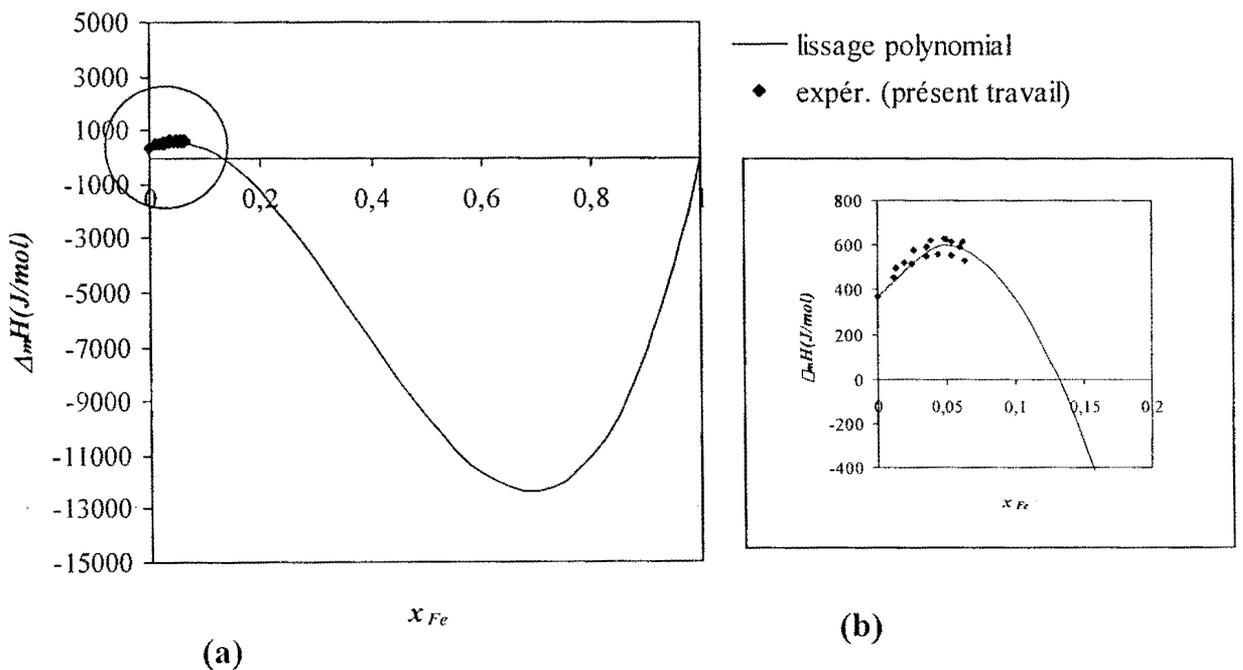


Figure IV.8: Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi par référence aux constituants liquides purs à 1065 K. Section $x(\text{Bi})/x(\text{Sb}) = 1/4$.

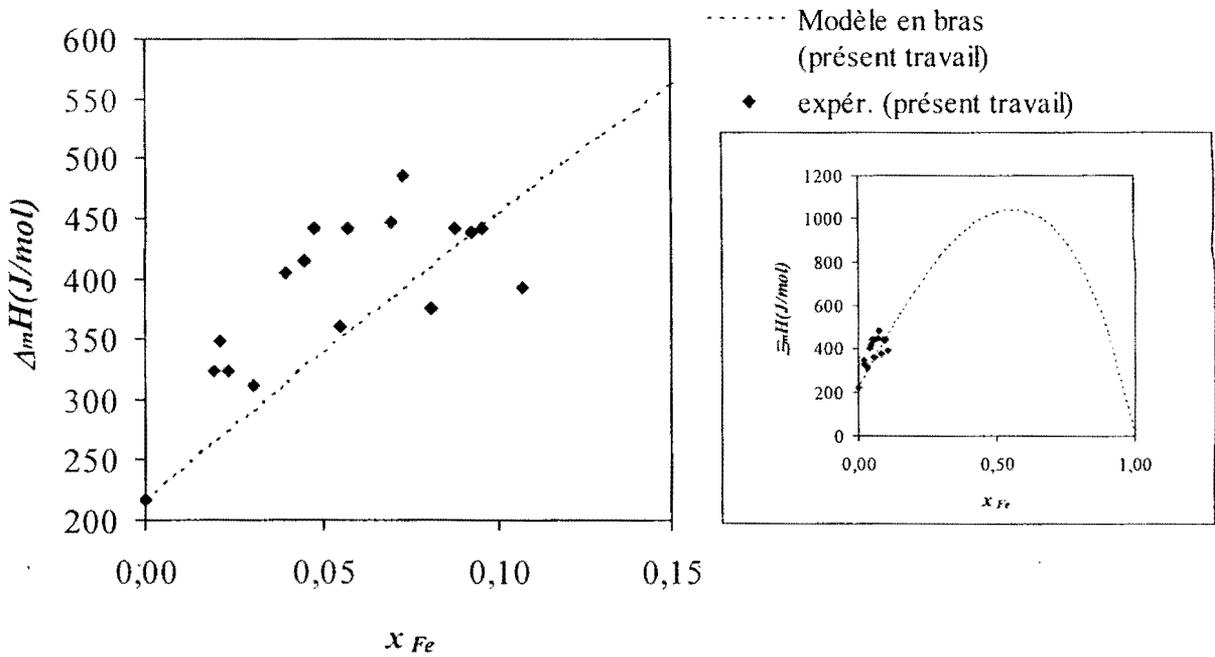


Figure IV.9: Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi par référence aux constituants liquides purs à 1065 K. Section $x(\text{Bi})/x(\text{Sb}) = 1/9$.

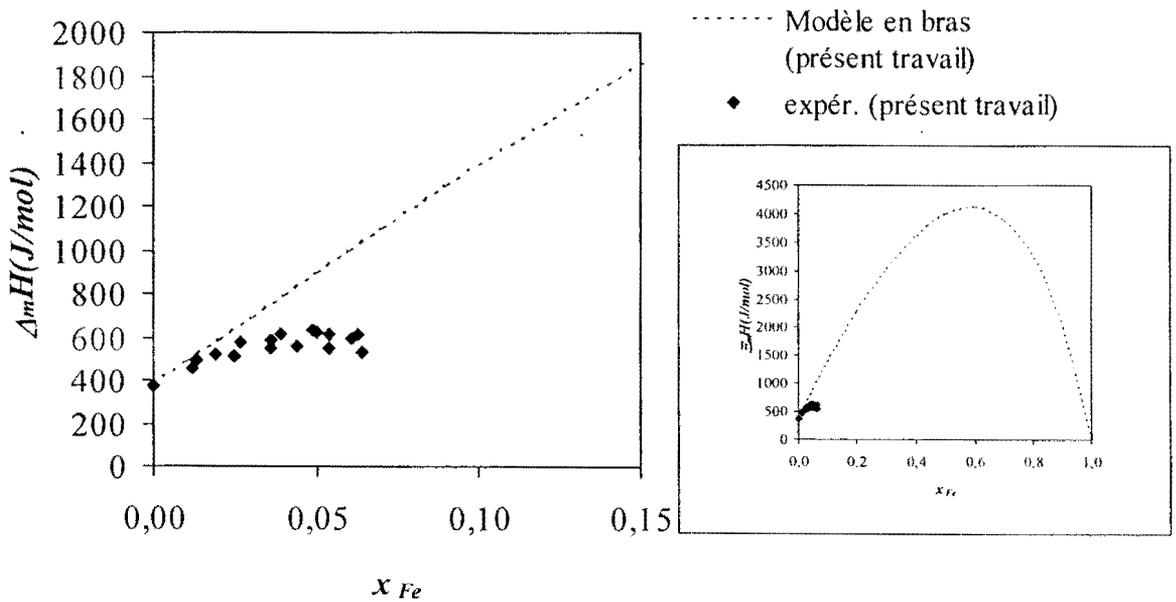


Figure IV.10: Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi par référence aux constituants liquides purs à 1065 K. Section $x(\text{Bi})/x(\text{Sb}) = 1/4$.

IV.6 CONCLUSION

Ce chapitre était consacré à l'interprétation thermodynamique des alliages liquides binaires Bi-Sb, Bi-Fe, Fe-Sb, et ternaire Fe-Sb-Bi à l'aide d'une nouvelle formulation du modèle régulier en bras. Ce modèle, diffère des précédents développements [114-116] par :

- l'expression du terme combinatoire g qui prend en compte la discernabilité des sites ;
- l'énergie de la paire ij qui est fonction de la température ; cela nous conduit à une entropie d'excès de configuration et une entropie d'excès de vibration.

Au vu des résultats obtenus pour le système binaire Bi-Sb, nous avons conclu que dans ce système l'effet de taille l'emporte sur l'effet chimique. La démixtion à l'état liquide surfondu dans le système Bi-Fe a été confirmée par la forte valeur positive du paramètre d'interaction binaire. La valeur négative de ce paramètre dans le système Fe-Sb, justifie la forte interaction entre le fer et l'antimoine.

Il est également apparu qu'un terme d'interaction ternaire est nécessaire pour une meilleure représentation des enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi.

L'incertitude sur les enthalpies de mélange du liquide binaire Pb-Sb, n'a pas permis d'étudier le comportement thermodynamique du système ternaire Fe-Sb-Pb. L'effet du remplacement du bismuth par le plomb, sur les grandeurs thermodynamiques de mélange, n'a donc pas pu être analysé.

CHAPITRE V :

ÉVALUATION THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES BINAIRES ET TERNAIRES

INTRODUCTION

V.1 MODÉLISATION DES PHASES

V.1.1 Phases de composition fixe

V.1.2 Solutions de substitution

V.1.3 Composés non stoechiométriques

V.2 ÉVALUATION THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES BINAIRES

V.2.1 Système Bi-Fe

V.2.2 Système Fe-Pb

V.2.3 Système Fe-Sb

V.3 ÉVALUATION THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES TERNAIRES

V.3.1 Système Fe-Sb-Bi

V.3.2 Système Fe-Sb-Pb

Ce chapitre est consacré à l'optimisation des systèmes binaires Bi-Fe, Fe-Pb, Fe-Sb et du système ternaire Fe-Sb-Bi. L'optimisation consiste à rendre compatible les propriétés thermodynamiques (enthalpies de mélange, activités, chaleurs spécifiques, etc...) et le diagramme d'équilibre entre phases.

Pour le système ternaire Fe-Sb-Pb, en l'absence de toutes données expérimentales ternaires, c'est plutôt un calcul prévisionnel du diagramme d'équilibre entre phases qui a été entrepris.

En effet, le calcul du diagramme d'équilibre entre phases d'un système donné, nécessite :

- une connaissance des données thermodynamiques (en particulier l'enthalpie et l'enthalpie libre de formation de toutes les phases en présence) ;
- un modèle qui permet la représentation analytique de l'enthalpie libre d'excès ;
- les relations traduisant les équilibres thermodynamiques (égalité des potentiels chimiques) ;
- une méthode de résolution numérique conduisant aux compositions des phases en équilibre en fonction de la température.

Si les résultats issus des différents calculs et les valeurs expérimentales disponibles sont en accord, les paramètres thermodynamiques obtenus sont compilés dans une banque de données pour différentes utilisations.

Dans ce travail, les différents calculs ont été effectués grâce à l'ensemble des modules du logiciel THERMOCALC [117]. L'optimisation des paramètres thermodynamiques a été conduite en utilisant le module PARROT [118].

Les modèles thermodynamiques utilisés sont brièvement développés.

V.1 MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DES PHASES

V.1.1 Phases de composition fixe

V.1.1.1 Eléments purs

V.1.1.1.1 Stabilité des différentes structures et états de référence SER (Stable Element Reference)

Pour un élément donné, il est nécessaire de posséder la description des propriétés thermodynamiques de chacune des phases dans lesquelles il existe, qu'elle soit stable ou métastable. Il faut cependant noter que si ces propriétés sont relativement bien connues pour les phases stables de l'élément considéré, elles ne le sont généralement pas pour les phases métastables.

Soit ${}^0G_i^\varphi(T)$ l'enthalpie libre molaire de l'élément pur i dans la structure φ à la température T . Cette grandeur relative doit être référée à un état structural donné.

Dans le cas de notre étude, ${}^0G_i^\varphi(T)$ est référée à l'enthalpie de i dans son état SER à 298,15 K : ${}^0H_i^{SER}(298,15\text{ K})$. L'état SER correspond à la structure stable de l'élément i à 298,15 K à la pression $P_0 = 10^5$ Pa (condition standard).

L'enthalpie libre de l'élément i s'écrira alors : ${}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15\text{ K})$.

La variation des termes : ${}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15\text{ K})$ avec la température est exprimée de la manière suivante :

$${}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15\text{ K}) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n \quad (\text{V.1})$$

où n représente un entier positif ou négatif.

Pour représenter ces termes dans un domaine de température étendu, il est souvent nécessaire de définir pour un élément donné, plusieurs intervalles de température avec des valeurs différentes des coefficients a , b , c et d_n .

Pour les éléments présentant des propriétés magnétiques, un terme supplémentaire représentant la contribution magnétique (G_{mag}), doit être pris en compte dans l'évaluation de l'enthalpie libre molaire. Dans ces conditions, l'état de référence SER est l'état paramagnétique. La contribution magnétique est traitée séparément. Dans certains cas, une contribution traduisant la variation de l'enthalpie

libre avec la pression (G_{pres}) est nécessaire. Dans ce travail, les calculs ont été effectués à pression constante $P_0 = 10^5$ Pa.

La capacité calorifique C_p de l'élément i est reliée à son enthalpie libre par la relation suivante :

$$\frac{d^2({}^0G_i^{\varphi}(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15\text{ K}))}{dT^2} = -\frac{C_p}{T} \quad (\text{V.2})$$

V.1.1.1.2 Contribution magnétique

La contribution magnétique aux propriétés thermodynamiques a été définie par Hillert et Jarl [119] à partir des travaux de Inden [120, 121]. Selon Hillert et Jarl [119] la contribution magnétique (G_{mag}) à l'enthalpie libre molaire est donnée par :

$$G_{mag} = RT \text{Ln}(B_0 + 1)g(\tau) \quad (\text{V.3})$$

Avec, $\tau = T/T^*$, T^* étant la température magnétique critique c'est-à-dire :

- la température de Curie T_C pour les matériaux ferromagnétiques ;
- la température de Néel T_N pour les matériaux antiferromagnétiques.

B_0 est le moment magnétique moyen par atome, exprimé en magnéton de Bohr (μ_B).

$g(\tau)$ est une fonction définie comme suit :

$$g(\tau) = 1 - \frac{\left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right]}{D} \quad \text{pour } \tau \leq 1$$

$$g(\tau) = -\frac{\left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right]}{D} \quad \text{pour } \tau > 1.$$

$$\text{où } D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$$

p est la fraction de l'enthalpie magnétique totale provenant de l'ordre à courte distance. Sa valeur dépend de la structure considérée. Pour la structure cubique centrée (A2), $p = 0,40$ ($D = 1,5828482$) alors que pour les structures compactes, cubique à faces centrées (A1) et hexagonale compacte (A3), $p = 0,28$ ($D = 2,342456517$).

Pour le fer par exemple, $T_C = 1043$ K ($B_0 = 2,22 \mu_B$) et $T_N = 67$ K ($B_0 = 0,7 \mu_B$).

V.1.1.2 Composés binaires

L'enthalpie libre de formation du composé A_xB_y est définie de la manière suivante :

$${}^0G_{A_xB_y} - x {}^0H_A^{SER}(298,15 K) - y {}^0H_B^{SER}(298,15 K) = f(T) \quad (V.4)$$

L'expression de $f(T)$ est identique à celle donnée par l'équation (V.1) et peut être explicitée comme suit :

$$\begin{aligned} f(T) &= {}^0G_{A_xB_y}^T - x {}^0G_A^T - y {}^0G_B^T + x GHSER_A + y GHSER_B \\ &= \Delta_f G_{A_xB_y}^T + x GHSER_A + y GHSER_B \end{aligned} \quad (V.5)$$

Avec,

$$\begin{aligned} GHSER_i &= {}^0G_i(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15 K) \\ &= a + bT + cT \ln T + \dots \end{aligned} \quad (V.6)$$

Le terme $\Delta_f G_{A_xB_y}^T$ désigne l'enthalpie libre de formation du composé référée aux éléments purs dans leur état stable à la température T.

V.1.2 Solutions de substitution

V.1.2.1 Systèmes binaires

Considérons une solution de substitution φ du système binaire A-B. L'enthalpie libre molaire de la phase φ s'exprime de la manière suivante :

$$G_m^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (V.7)$$

$$\text{Avec, } {}^{ref}G^\varphi = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^0G_i^\varphi \quad (V.8)$$

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi) \quad (V.9)$$

$${}^{ex}G^\varphi = x_A^\varphi x_B^\varphi L_{A,B}^\varphi \quad (V.10)$$

x_i^φ est la fraction molaire de l'élément i dans la phase φ .

L'équation (V.8) définit l'enthalpie libre de référence, ${}^{ref}G^\varphi$, comme la somme des enthalpies libres des éléments purs dans la structure φ , ${}^0G_i^\varphi$, pondérées par leur fraction molaire. Puisque les enthalpies libres des éléments purs sont référées aux

enthalpies des structures stables à 298,15 K (${}^0H_i^{SER}(298,15\text{ K})$), l'enthalpie de référence doit s'écrire :

$${}^{ref}G^\varphi - \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^0H_i^{SER}(298,15\text{ K}) = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi ({}^0G_i^\varphi - {}^0H_i^{SER}(298,15\text{ K})) \quad (\text{V.11})$$

Dans ces conditions, l'équation (V.7) devient :

$$G_m^\varphi - \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^0H_i^{SER}(298,15\text{ K}) = {}^{ref}G - \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^0H_i^{SER}(298,15\text{ K}) + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (\text{V.12})$$

Le terme ${}^{id}G^\varphi$ qui définit l'enthalpie libre idéale est lié à l'entropie configurationnelle d'un mélange aléatoire des éléments A et B, l'enthalpie idéale étant nulle.

L'équation (V.10) définit l'enthalpie libre d'excès de la solution. Le terme $L_{A,B}^\varphi$ qui apparaît dans cette équation traduit l'interaction entre les atomes A et B dans la solution.

Dans le cas des solutions dites strictement régulières, $L_{A,B}^\varphi$ ne varie pas avec la composition du mélange et peut être relié aux énergies des paires A-A, B-B et A-B. Lorsque $L_{A,B}^\varphi$ est négatif, la solution est d'autant plus stable que le nombre de paires A-B est plus grand, ce qui peut conduire à une mise en ordre ; il y a une tendance à la formation de composés définis. Inversement si $L_{A,B}^\varphi$ est positif, la solution est d'autant plus stable que le nombre de paires A-B est plus petit, ce qui correspond à une ségrégation entre atomes A et B ; la solution peut présenter une lacune de miscibilité dans un certain intervalle de température. Lorsque $L_{A,B}^\varphi$ est faible, on tend vers un mélange idéal.

L'expression du terme d'interaction $L_{A,B}^\varphi$ dépend du modèle thermodynamique utilisé. Mais d'une manière générale, un terme d'interaction indépendant de la composition ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des données expérimentales. Dans ce travail, nous adopterons le formalisme de Redlich-Kister [122] qui exprime l'enthalpie libre d'excès sous la forme d'un polynôme de degré n , il vient:

$$L_{A,B}^\varphi = \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{A,B}^\varphi (x_A^\varphi - x_B^\varphi)^\nu \quad (\text{V.13})$$

Les paramètres ${}^{\nu}L_{A,B}^{\varphi}$ peuvent dépendre de la température selon :

$${}^{\nu}L_{A,B}^{\varphi} = {}^{\nu}A_{A,B}^{\varphi} + {}^{\nu}B_{A,B}^{\varphi}T + \dots \quad (\text{V.14})$$

Lorsqu'au moins un des éléments constituant la solution présente des propriétés magnétiques, une contribution supplémentaire doit être introduite. Elle prend la même forme que celle définie pour les éléments purs par l'équation (V.3). La température magnétique critique et le moment magnétique moyen varient alors avec la composition de la manière suivante :

$$T_C = x_A^{\varphi}T_{C(A)}^{\varphi} + x_B^{\varphi}T_{C(B)}^{\varphi} + x_A^{\varphi}x_B^{\varphi} \left[{}^0T_{C(A,B)}^{\varphi} + (x_A^{\varphi} - x_B^{\varphi}) {}^1T_{C(A,B)}^{\varphi} + \dots \right] \quad (\text{V.15})$$

$$B_0 = x_A^{\varphi}B_{0(A)}^{\varphi} + x_B^{\varphi}B_{0(B)}^{\varphi} + x_A^{\varphi}x_B^{\varphi} \left[{}^0B_{0(A,B)}^{\varphi} + (x_A^{\varphi} - x_B^{\varphi}) {}^1B_{0(A,B)}^{\varphi} + \dots \right] \quad (\text{V.16})$$

$T_{C(i)}^{\varphi}$ désigne la température magnétique critique de l'élément i dans la structure φ , et $B_{0(i)}^{\varphi}$ son moment magnétique moyen par atome. Ces grandeurs sont issues de la description des éléments purs A et B. Les termes ${}^nT_{C(A,B)}^{\varphi}$ et ${}^nB_{0(A,B)}^{\varphi}$ traduisent l'interaction magnétique des deux éléments A et B. Ils sont déduits de la connaissance expérimentale de la température de Curie et du moment magnétique en fonction de la composition.

V.1.2.2 Systèmes ternaires

L'enthalpie libre molaire de la solution de substitution φ dans le système ternaire A-B-C s'exprime de la manière suivante :

$$G_m^{\varphi} = \sum_{i=A,B,C} x_i^{\varphi} {}^0G_i^{\varphi} + RT \sum_{i=A,B,C} x_i^{\varphi} \ln(x_i^{\varphi}) + {}^{ref}G^{\varphi} + {}^{ex}G^{\varphi} \quad (\text{V.17})$$

Différentes équations permettent d'estimer la contribution des données thermodynamiques des systèmes binaires à l'enthalpie libre d'excès des solutions ternaires. Dans ce travail, nous avons utilisé l'équation de Muggianu *et al.* [123] :

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^{\varphi} = & \frac{4x_A^{\varphi}x_B^{\varphi}}{(2x_A^{\varphi} + x_C^{\varphi})(2x_B^{\varphi} + x_C^{\varphi})} \left({}^{ex}G_{AB}^{\varphi} \right)_{x_A^{(AB)} = x_A^{\varphi} + \frac{x_B^{\varphi}}{2}} \\ & + \frac{4x_A^{\varphi}x_C^{\varphi}}{(2x_A^{\varphi} + x_B^{\varphi})(2x_C^{\varphi} + x_B^{\varphi})} \left({}^{ex}G_{AC}^{\varphi} \right)_{x_A^{(AC)} = x_A^{\varphi} + \frac{x_B^{\varphi}}{2}} \\ & + \frac{4x_B^{\varphi}x_C^{\varphi}}{(2x_B^{\varphi} + x_A^{\varphi})(2x_C^{\varphi} + x_A^{\varphi})} \left({}^{ex}G_{BC}^{\varphi} \right)_{x_B^{(BC)} = x_B^{\varphi} + \frac{x_A^{\varphi}}{2}} \end{aligned} \quad (\text{V.18})$$

$({}^{ex}G_{ij}^\varphi)_{x_i^{(\varphi)}}$ représente l'enthalpie libre d'excès de la solution binaire φ dans le système $i-j$ calculée pour la composition binaire définie par l'indice $x_i^{(\varphi)}$. Cette composition est obtenue en projetant la composition de la phase ternaire φ perpendiculairement à l'axe représentant le binaire $i-j$ comme l'indique la figure V.1.

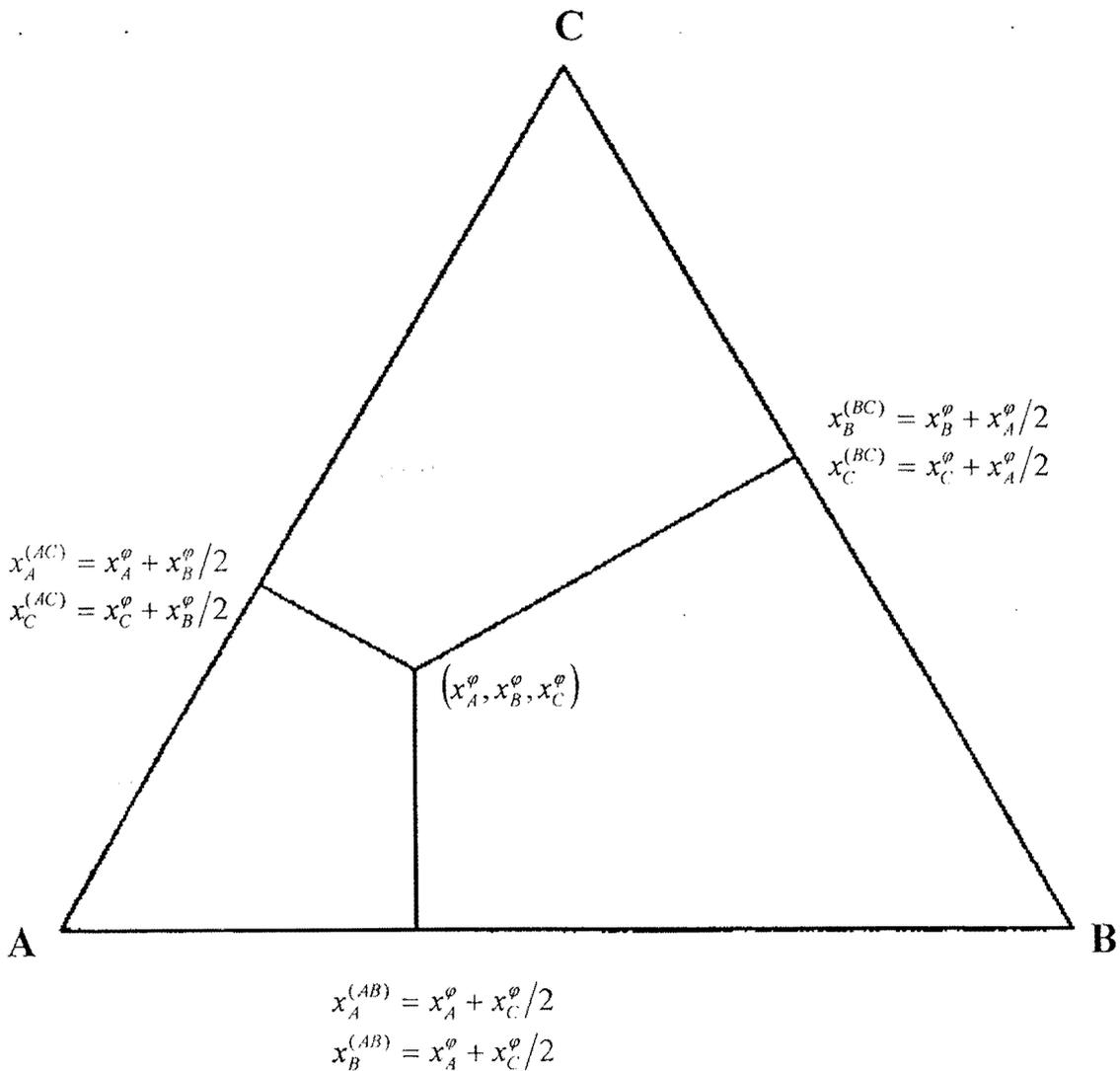


Figure V.1 : Représentation des compositions définies par l'expression de Muggianu *et al.* [123].

Hillert [124] a montré qu'en exprimant les trois enthalpies libres d'excès binaires ainsi définies à l'aide de l'égalité (V.10), l'équation (V.18) se simplifie de la manière suivante :

$${}^{ex}G^\varphi = x_A^\varphi x_B^\varphi L_{A,B}^\varphi + x_A^\varphi x_C^\varphi L_{A,C}^\varphi + x_B^\varphi x_C^\varphi L_{B,C}^\varphi \quad (V.19)$$

Toutefois, la seule contribution des interactions binaires n'est en général pas suffisante pour rendre compte de l'enthalpie libre d'excès d'une solution ternaire. L'introduction d'un paramètre d'interaction ternaire entre les éléments A, B et C : $L_{A,B,C}^\varphi$, conduit finalement à l'expression suivante de l'enthalpie libre d'excès :

$${}^{ex}G^\varphi = x_A^\varphi x_B^\varphi L_{A,B}^\varphi + x_A^\varphi x_C^\varphi L_{A,C}^\varphi + x_B^\varphi x_C^\varphi L_{B,C}^\varphi + x_A^\varphi x_B^\varphi x_C^\varphi L_{A,B,C}^\varphi \quad (V.20)$$

Pour une température et une pression données, le terme d'interaction ternaire peut dépendre de la composition de la solution ternaire selon une équation du type :

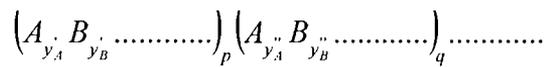
$$L_{A,B,C}^\varphi = x_A^\varphi {}^0L_{A,B,C}^\varphi + x_B^\varphi {}^1L_{A,B,C}^\varphi + x_C^\varphi {}^2L_{A,B,C}^\varphi \quad (V.21)$$

V.1.3 Composés non-stœchiométriques

Le modèle en sous-réseaux développé par Hillert *et* Staffansson [125] basé sur le modèle des solutions ioniques de Temkin [126] et généralisé par Sundman *et* Ågren [127], sera utilisé pour décrire les composés non-stœchiométriques.

V.1.3.1 Présentation du modèle en sous-réseaux

Considérons un composé non-stœchiométrique formé de plusieurs sous-réseaux. Il peut être schématisé comme suit :



où les espèces A, B, ..., peuvent être des atomes, des lacunes ou des ions. p, q, ..., sont les nombres de sites. Si $p + q + \dots = 1$, les grandeurs thermodynamiques sont référées à une mole de site.

Pour un sous-réseau s, la fraction de site de l'espèce i est égale à :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{\sum_j n_j^s} = \frac{n_i^s}{n^s} \quad (V.22)$$

Avec , $\sum_k y_k^s = 1$ et $\sum_k n_k^s = n$

où n_j^s est le nombre des espèces j dans le sous-réseau s, n^s le nombre de sites dans le sous-réseau s, et n le nombre total de sites. n^s est relié à n par : $n^s = p.n/(p + q + \dots)$.

Le nombre de sous-réseaux et d'espèces les occupant est généralement obtenu à partir d'informations structurales.

Le modèle en sous-réseau est également utilisé pour décrire les phases stoechiométriques. Dans le cas où il n'y a pas de transformation de 2^{ème} ordre, chaque sous-réseau est occupé par un seul élément.

V.1.3.2 Exemple d'application : substitution sur deux sous-réseaux

Dans le cas où A et B sont admis sur deux sous-réseaux, une phase ordonnée du type : $(A,B)_p(A,B)_q$ est modélisée.

L'enthalpie libre molaire de cette phase est donnée par une équation similaire à (V.7).

Le terme G^{ref} définit une surface de référence et est égal à :

$$G^{ref} = y'_A y''_A {}^0G_{A_p A_q} + y'_A y''_B {}^0G_{A_p B_q} + y'_B y''_A {}^0G_{B_p A_q} + y'_B y''_B {}^0G_{B_p B_q} \quad (V.23)$$

Les termes ${}^0G_{A_p A_q}$ et ${}^0G_{B_p B_q}$ représentent les enthalpies libres de formation des éléments A et B.

Les termes ${}^0G_{A_p B_q}$ et ${}^0G_{B_p A_q}$ représentent les enthalpies libres de formation des composés stoechiométriques $A_p B_q$ et $B_p A_q$. Chacune de ces phases peut être stable ou métastable.

Le terme G^{id} est relié à l'entropie molaire de configuration et est donné ci-dessous :

$$G^{id} = RT \left[p \left(y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B \right) + q \left(y''_A \ln y''_A + y''_B \ln y''_B \right) \right] \quad (V.24)$$

L'enthalpie libre d'excès G^{ex} est définie par la relation suivante :

$$G^{ex} = y'_A y'_B \left[y''_A L_{A,B,A} + y''_B L_{A,B,B} \right] + y'_A y''_B \left[y'_A L_{A,A,B} + y'_B L_{B,A,B} \right] + y'_A y''_B y'_A y''_B L_{A,B,A,B} \quad (V.25)$$

$L_{i,j,i}$ représente l'interaction de i et j sur le premier sous-réseau quand le deuxième est entièrement occupé par i . De même $L_{i,i,j}$ représente l'interaction de i et j dans le deuxième sous-réseau quand le premier est entièrement occupé par i .

V.2 EVALUATION THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES BINAIRES

Nous présentons ici les évaluations thermodynamiques des systèmes binaires Bi-Fe, Fe-Pb et Fe-Sb.

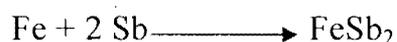
Lors de ces différentes évaluations, les propriétés thermodynamiques des phases des éléments purs utilisés sont celles définies par le SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). L'essentiel de ces propriétés sont publiées par Dinsdale [128].

Elles sont présentées dans l'Annexe. Seule l'enthalpie libre du fer dans la structure rhomboédrique n'est pas disponible dans la littérature. Elle a été évaluée dans ce travail.

La phase liquide et les solutions solides (partielles ou continues) ont été décrites selon le modèle des solutions régulières de substitution défini à la section V.1.2.1. Comme précédemment signalé, le formalisme de Redlich-Kister [122] a été utilisé pour exprimer les enthalpies libres d'excès.

Lors de l'évaluation du binaire Fe-Sb, la phase non-stoechiométrique ϵ -FeSb a été décrite à l'aide du modèle en deux sous-réseaux : (Fe)(Fe,Sb). Cette description est conforme à celle de Pei *et al.* [46].

L'enthalpie libre molaire de formation de la phase stoechiométrique FeSb₂ à partir de ses éléments purs a été exprimée comme une fonction linéaire de la température. L'équation de formation est rappelée ci-dessous :



Tous les paramètres binaires et ternaires optimisés sont également présentés en Annexe.

V.2.1 Système binaire Bi-Fe

Le système Bi-Fe est constitué de quatre phases solides : le bismuth de structure rhomboédrique et le fer dans ses formes cubique centrée (α et δ) et cubique faces centrées (γ). Le système Bi-Fe présente également une phase liquide qui démixte à haute température.

Les données expérimentales utilisées lors de l'optimisation sont les valeurs de solubilités de Weeks [8,9] et la température du péritectique déterminée dans ce travail (544,63 K). Aucune grandeur thermodynamique de mélange n'est disponible.

Les résultats de nos calculs nous ont permis de proposer le diagramme d'équilibre entre phases de la figure V.2. Nous notons un accord entre le calcul et les données expérimentales de Weeks [8,9]. Le diagramme agrandi est présenté à la figure V.3.

Les transformations invariantes mises en évidence sont données au tableau V.1.

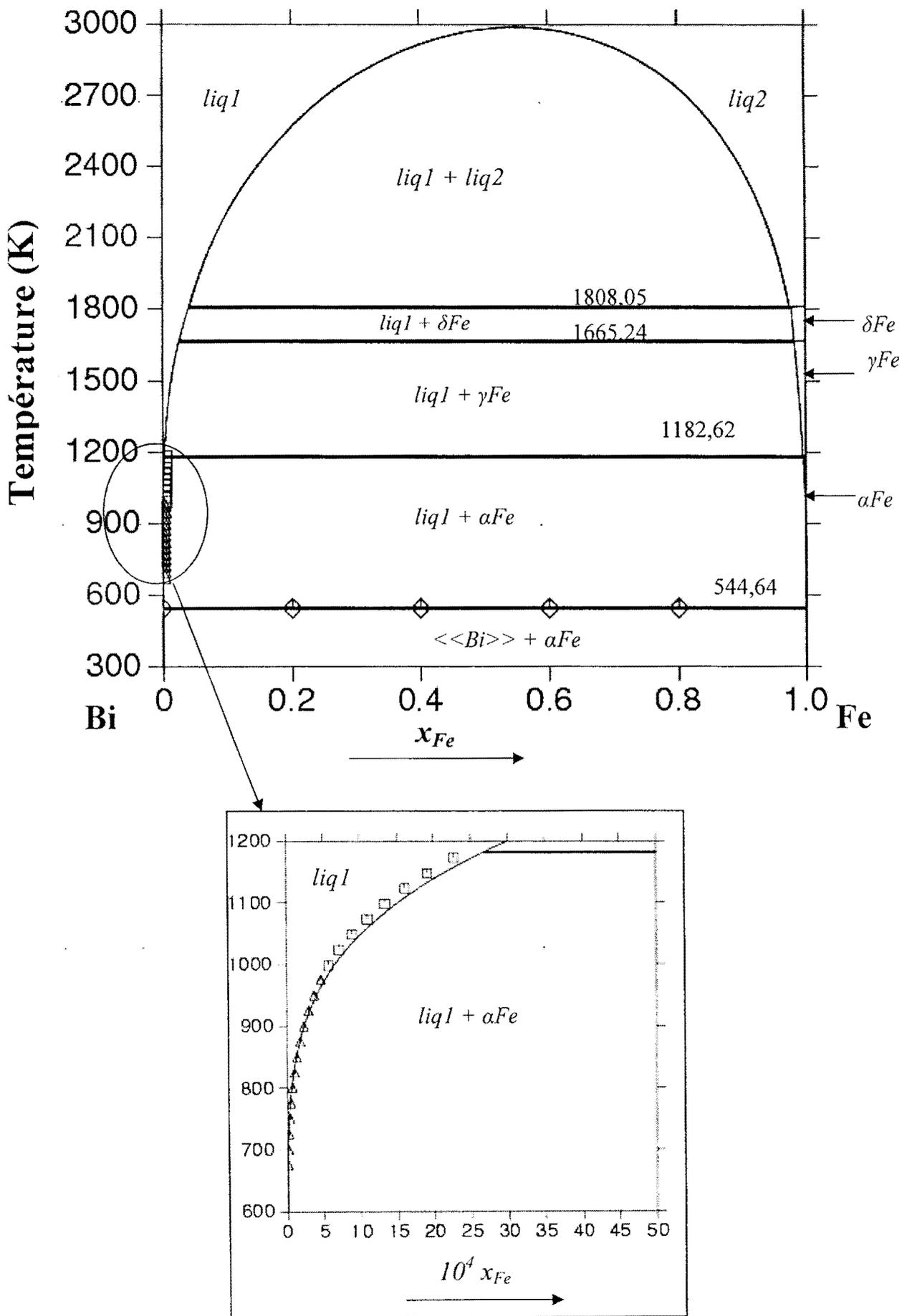


Figure V.2 : Système binaire Bi-Fe. Diagramme d'équilibre entre phases.
 — calculé (présent travail), Δ [8], \square [9], \diamond expér. (présent travail).

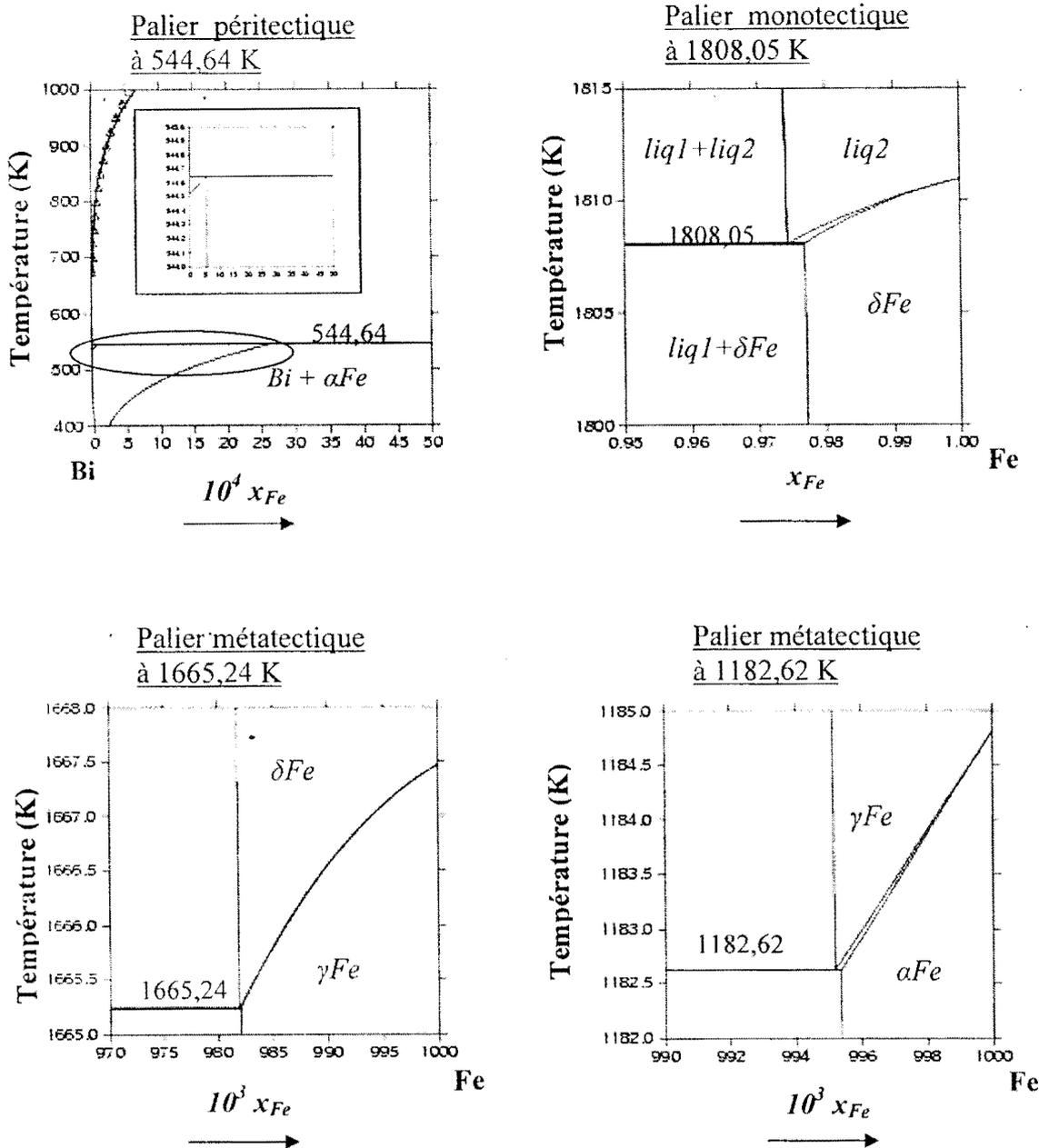


Figure V.3 : Système binaire Bi-Fe. Diagramme d'équilibre entre phases calculé (présent travail) montrant les différentes transformations invariantes.

Tableau V.1 : Transformations invariantes dans le système binaire Bi-Fe

Réactions	Type	Composition des phases en fer (x_{Fe})	T(K)	Référence
$liq2 = liq1 + \delta Fe$	monotectique	0,0419 0,9743 0,9769	1808,05	calc. (présent travail)
$\delta Fe = liq1 + \gamma Fe$	métatectique	0,9819 0,0257 0,9820	1665,24	calc. (présent travail)
$\gamma Fe = liq1 + \alpha Fe$	métatectique	0,9952 0,0027 0,9954	1182,62	calc. (présent travail)
$liq1 + \alpha Fe = Bi$	peritectique	2,3.10 ⁻⁷ 0,9999 0,0005	544,64	calc. (présent travail)
		-----	544,63	exp. (présent travail)

V.2.2 Système binaire Fe-Pb

Le système Fe-Pb est constitué de quatre phases solides : le plomb de structure cubique faces centrées et le fer dans ses formes cubique centrée (α et δ) et cubique faces centrées (γ). Le système Fe-Pb est également formé d'une phase liquide qui, tout comme le système Bi-Fe, présente une démixtion à haute température.

Les données expérimentales utilisées lors de l'optimisation sont consignées dans le tableau V.2. Aucune grandeur thermodynamique de mélange n'a été trouvée dans la littérature lors de ce travail.

Le diagramme d'équilibre entre phases que nous avons calculé est donné à la figure V.4. Ce diagramme présente une meilleure convergence du côté riche en plomb que du côté riche en fer. Toutefois les solubilités calculées sont inférieures à celles obtenues par Stevenson *et* Wolff [40]. Il faut noter toutefois la grande dispersion des points expérimentaux due certainement aux erreurs de mesure.

Les différentes transformations invariantes obtenues par le calcul sont consignées dans le tableau V.3.

Tableau V.2 : Système Fe-Pb. Synthèse des données expérimentales utilisées lors de l'optimisation.

Données expérimentales	Méthode	Référence
Solubilités de Pb dans Fe et de Fe dans Pb (1823 – 1973 K)	- Métallographie - Analyse chimique	[36]
Solubilité de Pb dans Fe (1575 – 1823 K)	Analyse chimique	[37]
Solubilité de Pb dans Fe (1809 – 1923 K)	Analyse chimique	[38]
Solubilité de Fe dans Pb (1823 – 1973 K)	Analyse chimique	[39]
Solubilité de Fe dans Pb (600 – 1600 K)	Analyse chimique	[40]
Température du monotectique	calcul	[43]
Température de l'eutectique	DSC	Présent travail

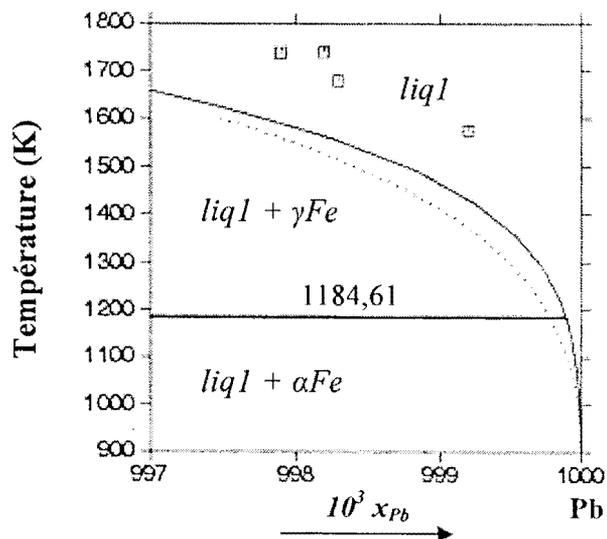
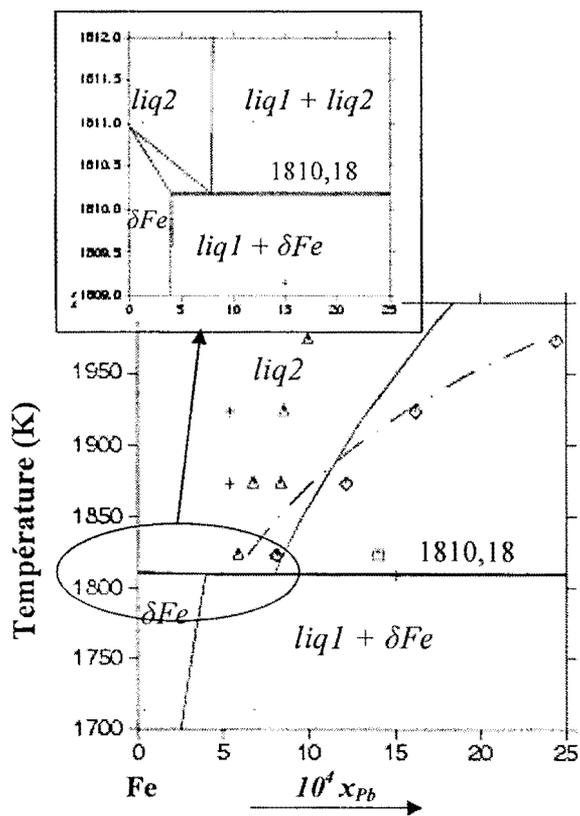
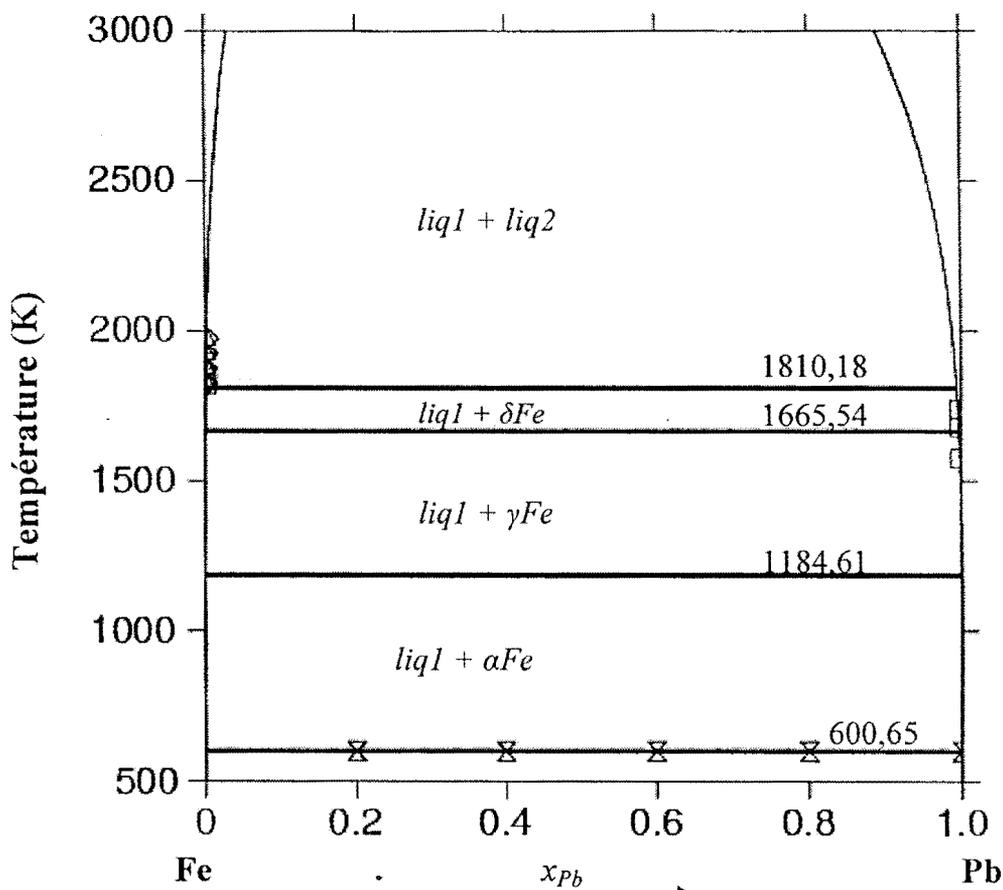


Figure V.4 : Système binaire Fe-Pb. Diagramme d'équilibre entre phases calculé et points expérimentaux : Δ [36] \square [37] $+$ [38] \diamond [39] \times présent travail [40].
 - - - évalué [83], — calculé (présent travail).

Tableau V.3 : Transformations invariantes dans le système binaire Fe-Pb.

Réactions	Type	Composition des phases en Pb (x_{Pb})			T(K)	Référence
liq2 = liq1 + δ Fe	Monotectique	-----	-----	-----	1808,15	[36]
		-----	-----	-----	1803,15	[38]
		0,0007	-----	-----	1807,8	[43]
		0,0008	0,9939	0,0004	1810,18	Calculé (présent travail)
δ Fe = liq1 + γ Fe	Métatectique	-----	-----	-----	1665,15	[43]
		0,0002	0,9970	0,0001	1665,54	Calculé (présent travail)
γ Fe = liq1 + α Fe	Métatectique	-----	-----	-----	1184,15	[43]
		$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,9999	$8,7 \cdot 10^{-6}$	1184,61	Calculé (présent travail)
liq1 + α Fe = Pb	Eutectique	-----	-----	-----	600,65	[43]
		-----	-----	-----	600,60	Exp. (présent travail)
		0,9999	$8,0 \cdot 10^{-11}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	600,65	Calculé (présent travail)

V.2.3 Système binaire Fe-Sb

Le système Fe-Sb est formé d'une phase liquide et de six solides qui sont, l'antimoine de structure rhomboédrique, les solutions solides primaires α Fe, γ Fe, δ Fe et les phases intermétalliques FeSb₂ et ϵ -FeSb.

La plupart des données expérimentales du système Fe-Sb ont été compilées par Pei *et al.* [46]. Cette étude a facilité l'analyse des résultats expérimentaux lors de la procédure d'optimisation.

En plus des données utilisées par Pei *et al.* [46], les valeurs expérimentales obtenues dans ce travail (voir tableau V.4) ainsi que celles de Richter *et Ipsier* [61] ont été nécessaires lors de l'évaluation thermodynamique du système Fe-Sb.

Tableau V.4 : Synthèse des données expérimentales du système Fe-Sb obtenues dans ce travail.

Données expérimentales	Méthode
Enthalpies molaires de mélange à 1065 K ($0 < x_{Fe} < 0,30$)	Calorimétrie (réaction directe)
Enthalpie molaire de formation du composé FeSb ₂	Calorimétrie (dissolution)
Enthalpie molaire de formation du composé Fe _{0,55} Sb _{0,45} (ϵ -FeSb)	Calorimétrie (dissolution)
Diagramme d'équilibre entre phases ($0,35 < x_{Sb} < 0,67$)	ATD

Les figures V.5, V.6 et V.7 comparent quelques grandeurs thermodynamiques expérimentales avec celles calculées. Un accord général satisfaisant est à noter entre ces deux types de données. Les valeurs d'enthalpie de mélange retenues dans ce travail sont celles que nous avons déterminées directement par calorimétrie. La figure V.6 montre un désaccord entre ces valeurs d'enthalpie et celles issues de l'optimisation de Pei *et al.* [46].

En outre, la valeur de l'enthalpie molaire de formation du composé FeSb_2 que nous avons utilisée est celle obtenue dans ce travail, c'est-à-dire $-35,40 \text{ kJ/mol}$ au lieu de $-30,186 \text{ kJ/mol}$, proposée par Pei *et al.* [46].

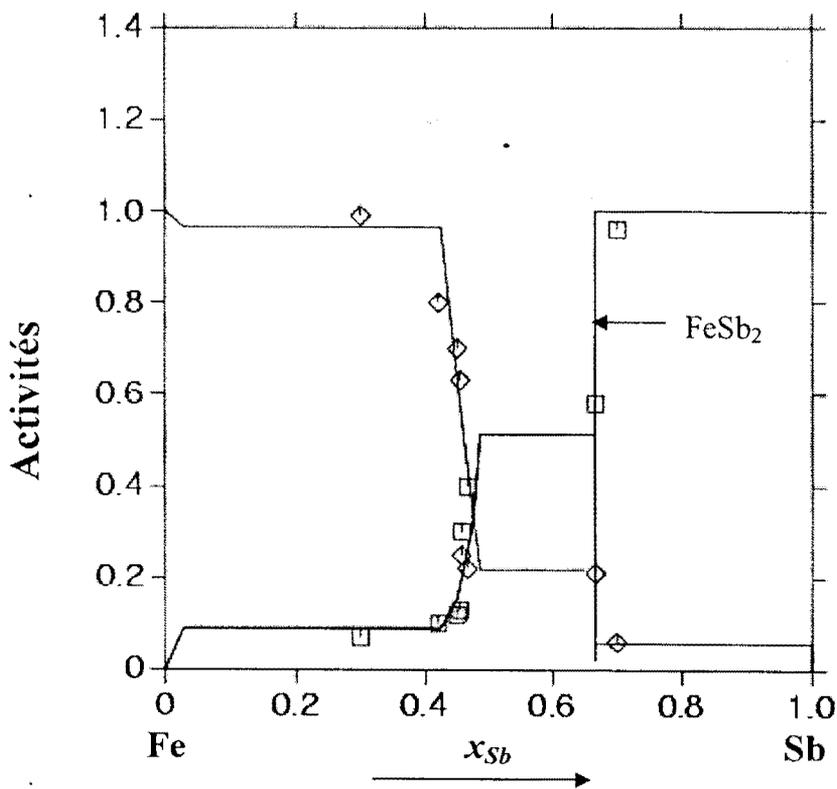


Figure V.5 : Activités du fer et de l'antimoine à $T = 893 \text{ K}$.
 (Etat de référence : fer solide pur (αFe), antimoine solide pur).
 \square $a(\text{Fe})$ [58], \diamond $a(\text{Sb})$ [58], — calculé (présent travail).

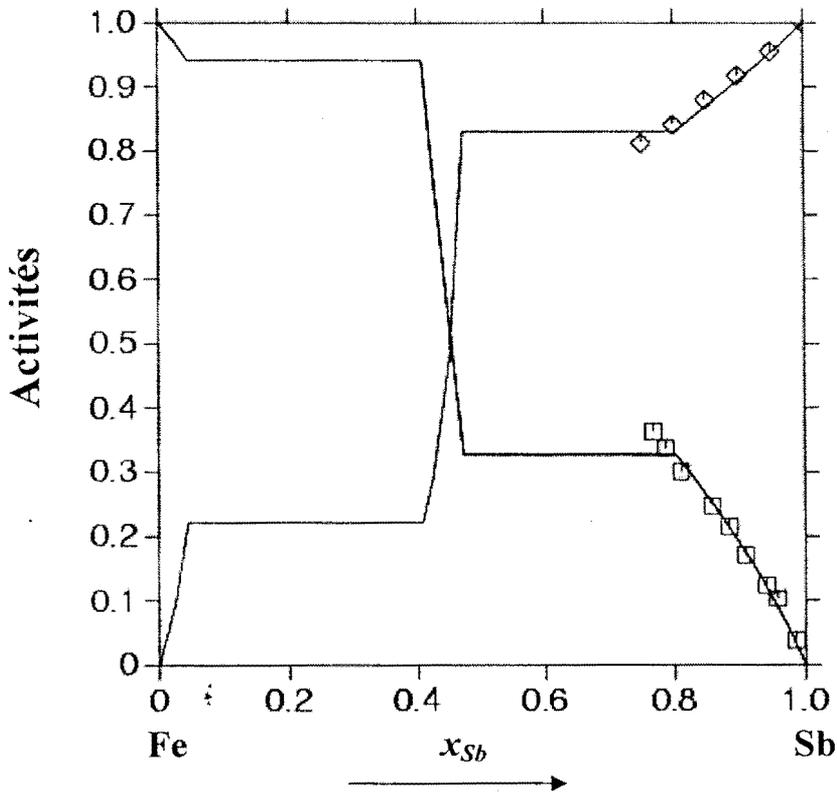


Figure V.6 : Activités du fer et de l'antimoine dans la phase liquide à $T=1125$ K.
 (Etat de référence : fer solide pur (α Fe), antimoine liquide pur).
 \square $a(\text{Fe})$ [52], \diamond $a(\text{Sb})$ [52], — calculé (présent travail).

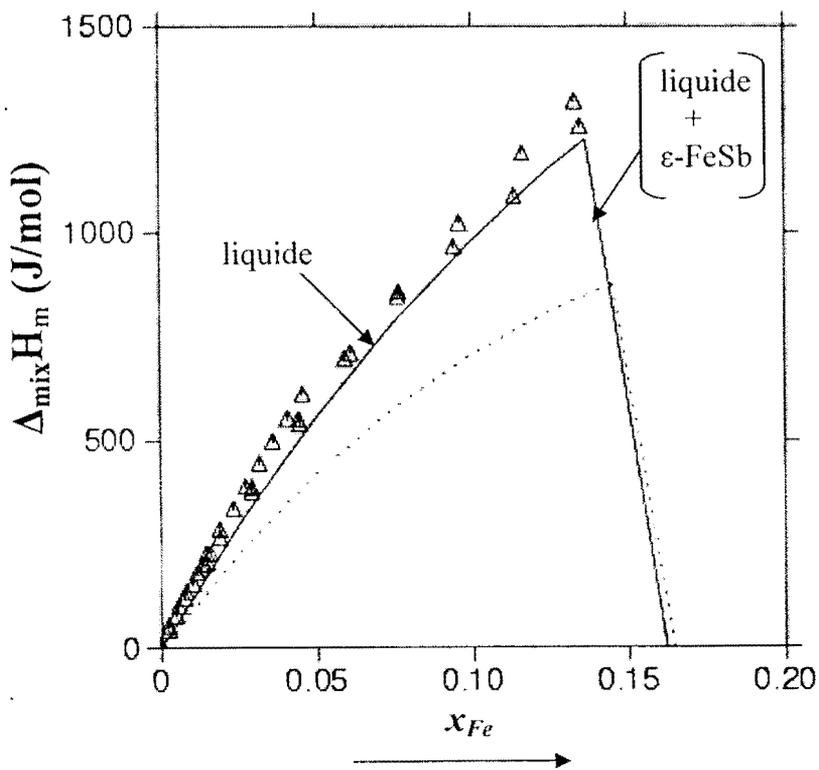


Figure V.7 : Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb à $T = 1065$ K.
 (Etat de référence : fer solide pur (α Fe), antimoine liquide pur).

\triangle expér., 1065 K (présent travail), calculé [46], — calculé (présent travail).

Le diagramme d'équilibre entre phases calculé, comparé aux points expérimentaux, est présenté à la figure V.8. Le diagramme obtenu par Pei *et al.* [46] est également représenté sur cette figure. L'accord entre le diagramme optimisé et les données expérimentales est satisfaisant.

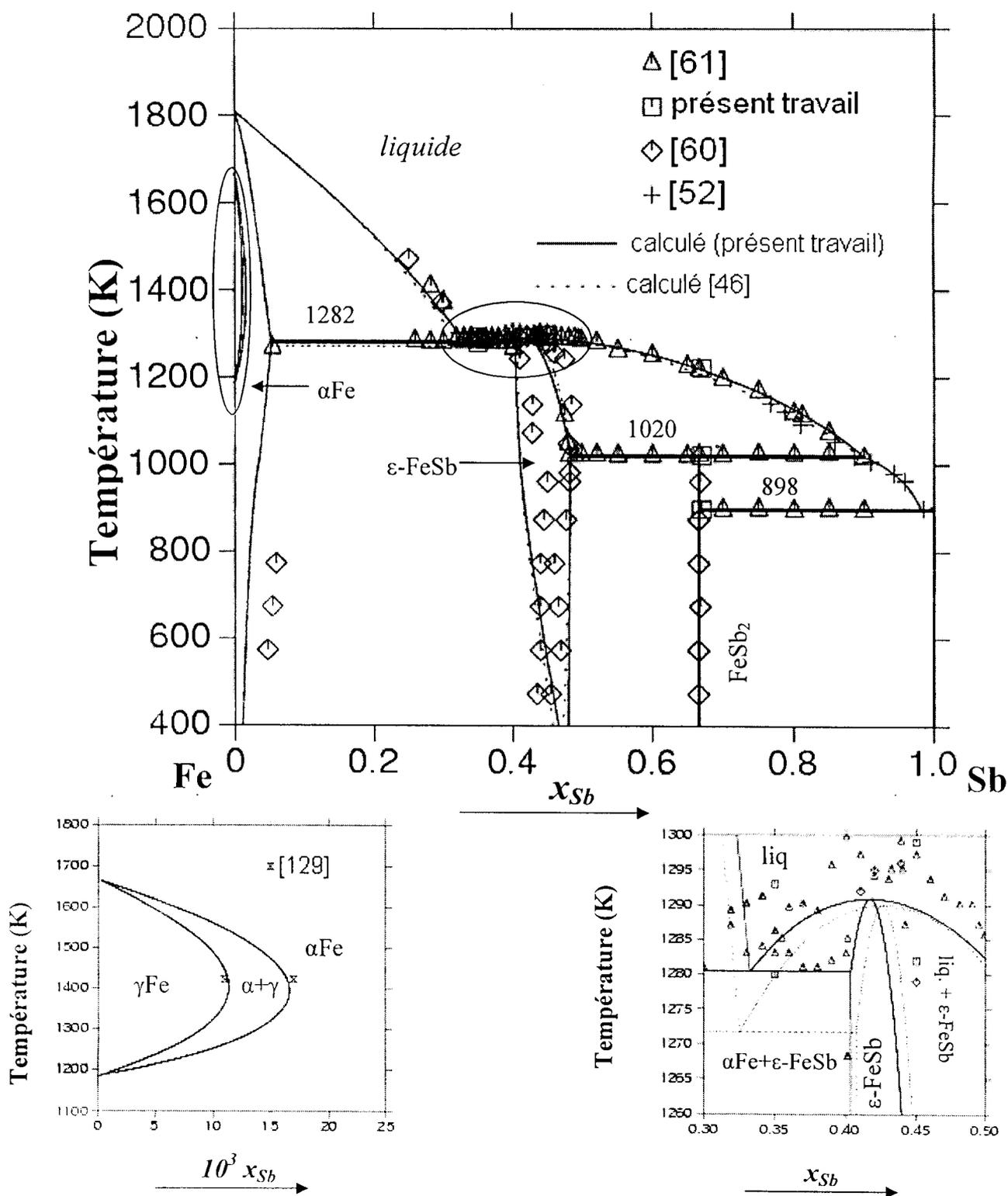


Figure V. 8: Système binaire Fe-Sb. Diagrammes d'équilibre entre phases calculés et points expérimentaux.

Sur la figure V.9, nous comparons le diagramme que nous avons calculé et celui de Pei *et al.* [46]. Malgré l'accord général entre ces deux diagrammes, quelques remarques sont à noter.

La réaction eutectoïde : $\epsilon\text{-FeSb} \rightleftharpoons \alpha\text{Fe} + \text{FeSb}_2$ est confirmée. Cependant la température correspondante, proposée par Pei *et al.* [46] est de 24 K supérieure à celle que nous obtenons. Les limites de stabilité de la phase $\epsilon\text{-FeSb}$ sont légèrement différentes. Dans le tableau V.5, sont comparées les valeurs obtenues à 500 K.

Les principales différences entre les deux diagrammes optimisés apparaissent, au niveau du liquidus et de la température de l'eutectique du côté riche en fer.

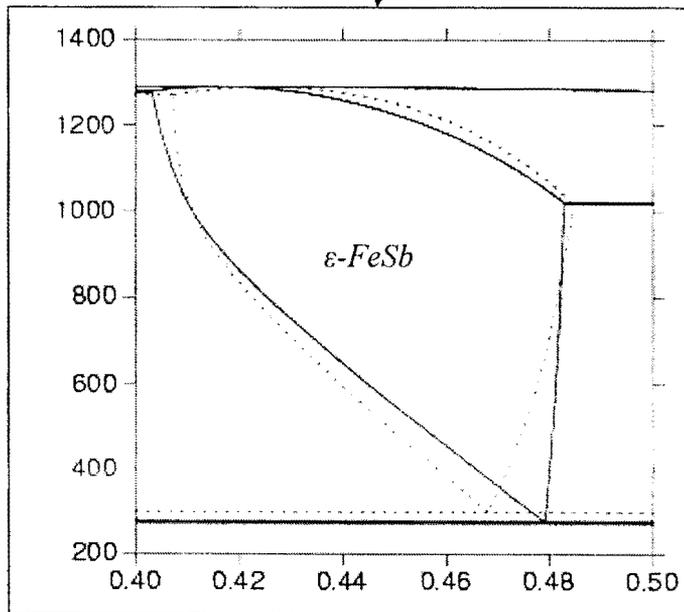
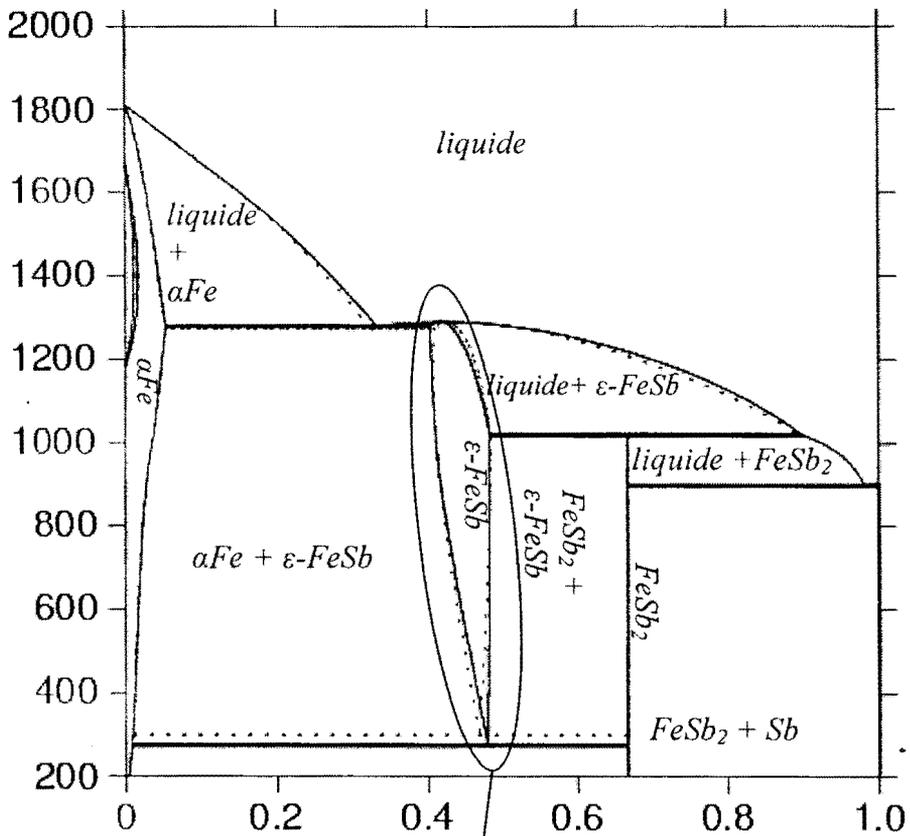
Tableau V.5 : Limites de stabilité de la phase $\epsilon\text{-FeSb}$ à T = 500 K.

Limites (% at. Sb)	Référence
45,52 – 48,08	Présent travail
44,88 – 47,52	Pei <i>et al.</i> [46]
45 – 47,2	Sun <i>et</i> Zun [82]

Dans le tableau V.6, sont présentées les transformations invariantes du système Fe-Sb.

Tableau V.6 : Transformations invariantes dans le système binaire Fe-Sb.

Réactions	Type	Composition des phases (% at. Sb)	T(K)	Référence
$\epsilon\text{-FeSb} = \text{liq}$	Congruent	42,58	1290	Calculé [46]
		43,00	1298	[61]
		41,68	1291	Calculé (présent travail)
$\text{liq} = \alpha\text{Fe} + \epsilon\text{-FeSb}$	Eutectique	32,52 5,26 40,72	1271	Calculé [46]
		33,00 9,00 40,00	1282	[61]
		-----	1280	Exp. (présent travail)
		33,23 5,32 40,32	1280	Calculé (présent travail)
$\text{liq} + \epsilon\text{-FeSb} = \text{FeSb}_2$	Péritectique	89,49 48,45 66,67	1019	Calculé [46]
		90,00 48,10 66,67	1023	[61]
		----- 66,67	1022	Exp. (présent travail)
		89,82 48,29 66,67	1020	Calculé (présent travail)
$\text{liq} = \text{FeSb}_2 + \text{Sb}$	Eutectique	98,12 66,67 100	898	Calculé [46]
		96,80 66,67 100	897	[61]
		----- 66,67 100	897	Exp. (présent travail)
		98,15 66,67 100	898	Calculé (présent travail)
$\epsilon\text{-FeSb} = \alpha\text{Fe} + \text{FeSb}_2$	Eutectoïde	0,468 0,0094 66,67	300	Calculé [46]
		0,489 0,0090 66,67	276	Calculé (présent travail)



Mise en évidence du domaine de stabilité de la phase ϵ -FeSb.

Figure V. 9: Système binaire Fe-Sb. Diagrammes d'équilibre entre phases calculés.
 Pei *et al.* [46], ——— présent travail.

V.3 EVALUATION THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES TERNAIRES

A partir de la description thermodynamique des cinq systèmes binaires Bi-Fe, Bi-Sb, Fe-Pb, Fe-Sb et Pb-Sb, nous avons entrepris l'évaluation des systèmes ternaires Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb. Les diagrammes d'équilibre entre phases des systèmes Bi-Sb et Pb-Sb optimisés respectivement par Feutelais *et al.* [11] et Ohtani *et al* [69] sont retenus dans ce travail. Ils ont déjà été présentés au chapitre I.

Ayant précédemment signalé la difficulté à atteindre expérimentalement les équilibres thermodynamiques dans le système Fe-Sb-Bi, l'un des objectifs principaux ici, sera d'utiliser les résultats du calcul pour décrire le mieux possible les lignes d'équilibre.

V.3.1 Système Fe-Sb-Bi

Les seules données expérimentales sur le système Fe-Sb-Bi, sont celles que nous avons obtenues au cours de ce travail. C'est l'ensemble de ces résultats présentés dans le tableau V.7 qui a été utilisé dans l'évaluation thermodynamique de ce système.

Tableau V.7 : Synthèse des données expérimentales du ternaire Fe-Sb-Bi obtenues dans ce travail.

Données expérimentales	Méthode
Enthalpies molaires de mélange à 1065 K - sections $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/9$ ($0 < x_{Fe} < 0,20$) - section $x_{Bi}/x_{Sb} = 1/4$ ($0 < x_{Fe} < 0,10$)	Calorimétrie (réaction directe)
Diagramme d'équilibre entre phases (isoplèthes $x_{Bi} = 0,8$ et $x_{Sb} = 0,3$)	- ATD - DSC
Nature des phases à $T = 523$ K	Microsonde

Les résultats de la micro-sonde présentés à la section III.2.2.2, montrent que la solution solide β ne s'étend quasiment pas dans le système ternaire, par conséquent, les paramètres ternaires relatifs à cette phase ont été négligés. Ceux des phases bcc et fcc du fer ont été également négligés. Finalement, seule la phase liquide a été optimisée.

La figure V.10 compare les enthalpies molaires de mélange du liquide calculées et expérimentales pour les sections $x(Bi)/x(Sb) = 1/9$ et $1/4$. L'accord entre ces deux types de valeurs est satisfaisant.

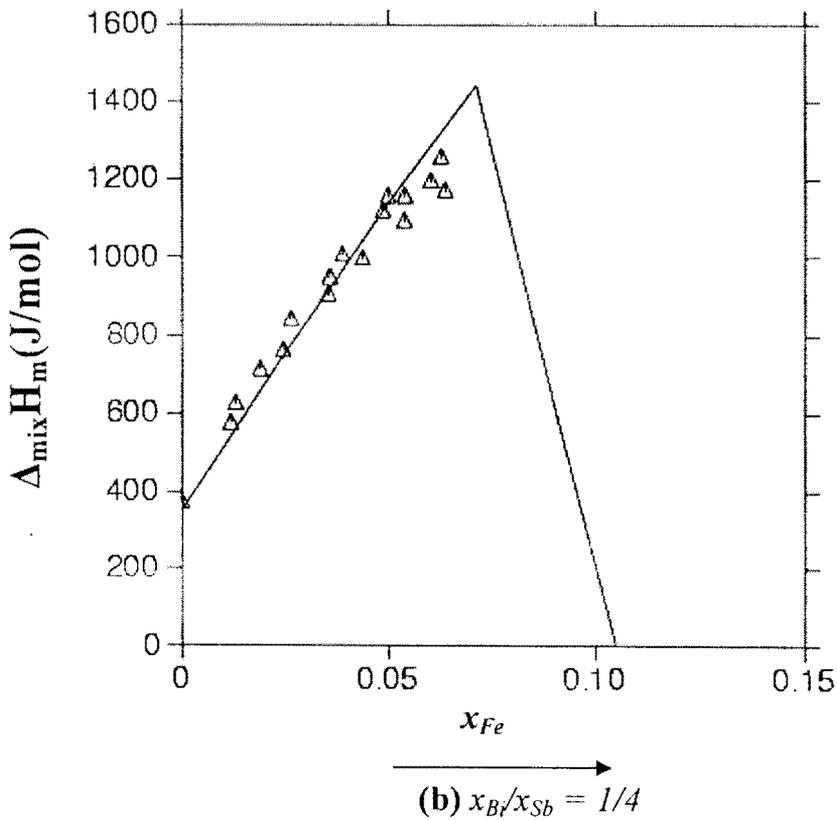
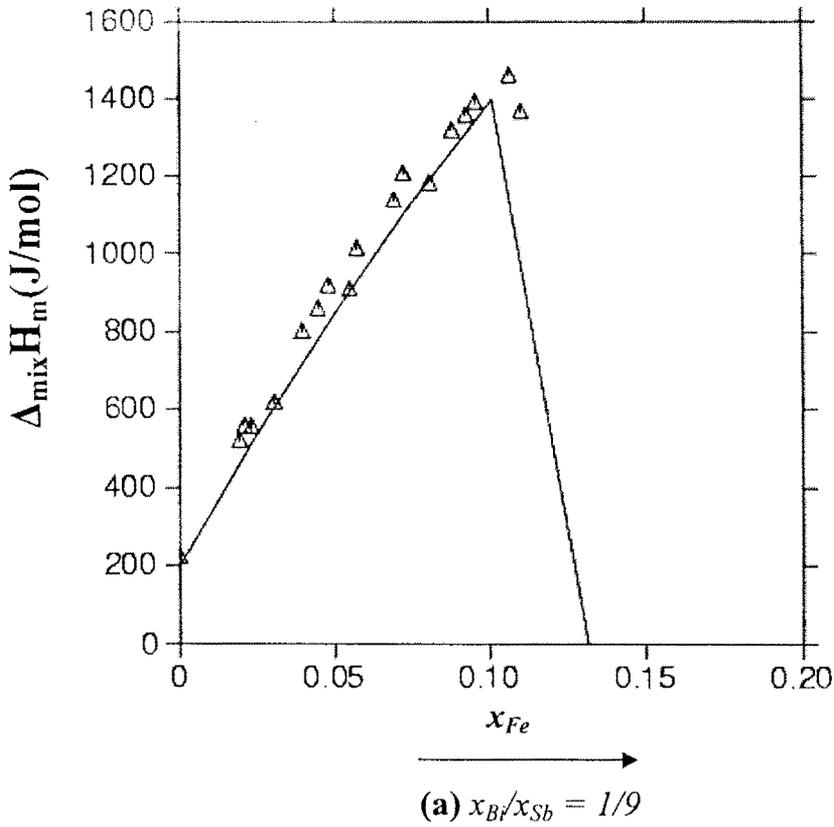


Figure V.10 : Enthalpies molaires de mélange du liquide Fe-Sb-Bi, à $T = 1065$ K.
 (Etat de référence : fer solide pur (α Fe), antimoine liquide pur, bismuth liquide pur).
 Δ exp. (présent travail), ——— calculé (présent travail)

Les diagrammes d'équilibre entre phases calculés pour les isoplèthes : $x_{Bi} = 0,8$ et $x_{Sb} = 0,3$ sont présentées aux figures V.11 et V.12. Le calcul effectué dans l'isoplèthe $x_{Bi} = 0,8$ a permis de mettre en évidence l'équilibre métastable : $l + Fe = FeSb_2$ (ligne en pointillés, Fig. V.11). Cet équilibre conduit à basse température au domaine triphasé ($FeSb_2 + \beta + \alpha Fe$) correspondant à un invariant métastable à 544,45 K. Un tel triangle ne peut exister de façon stable dans le ternaire Fe-Sb-Bi car il inclut la phase ε -FeSb. Les points expérimentaux correspondant à cet équilibre métastable sont mis en évidence à la figure V.11a. Ceci montre d'une part, que les échantillons étudiés expérimentalement sont hors équilibre malgré le long temps de recuit et d'autre part, que la phase ε -FeSb germe difficilement. Les équilibres dans l'isoplèthe à 30% at. Sb semblent toutefois faciles à obtenir : absence d'équilibres métastables. Cela peut s'expliquer par le temps de recuit beaucoup plus long (neuf mois) que pour la section à 80% at. Bi (environ six mois).

Les figures V.13 et V.14 représentent les sections isothermes calculées respectivement à 1065 K et à 523 K. Nous notons un accord entre le calcul et les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie et par microsonde.

Les lignes monovariantes du liquidus sont présentées à la figure V.15. Le calcul fait apparaître trois points invariants : deux péritexies transitoires (U_1 et U_2) et un monotectique ternaire (L_1).

La triangulation à $T = 523$ K, est donnée dans la figure V.16. Le système ternaire Fe-Sb-Bi peut être découpé en deux triangles ternaires :

- le triangle $\beta - \alpha Fe - \varepsilon$ -FeSb auquel correspond l'invariant U_2 : $L + \varepsilon = \beta + \alpha Fe$;
- le triangle $\beta - FeSb_2 - \varepsilon$ -FeSb auquel correspond l'invariant U_1 : $L + FeSb_2 = \varepsilon + \beta$.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement.

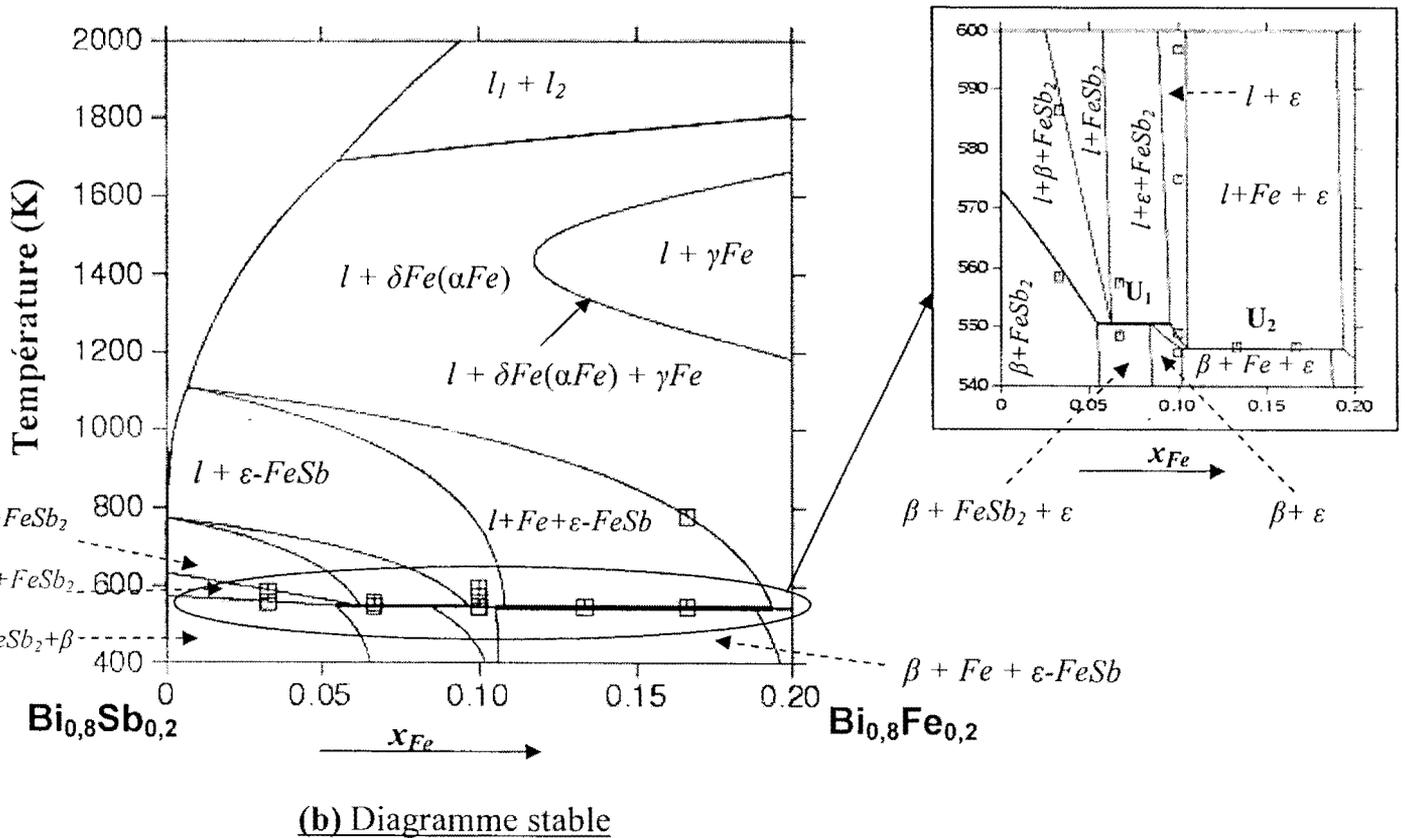
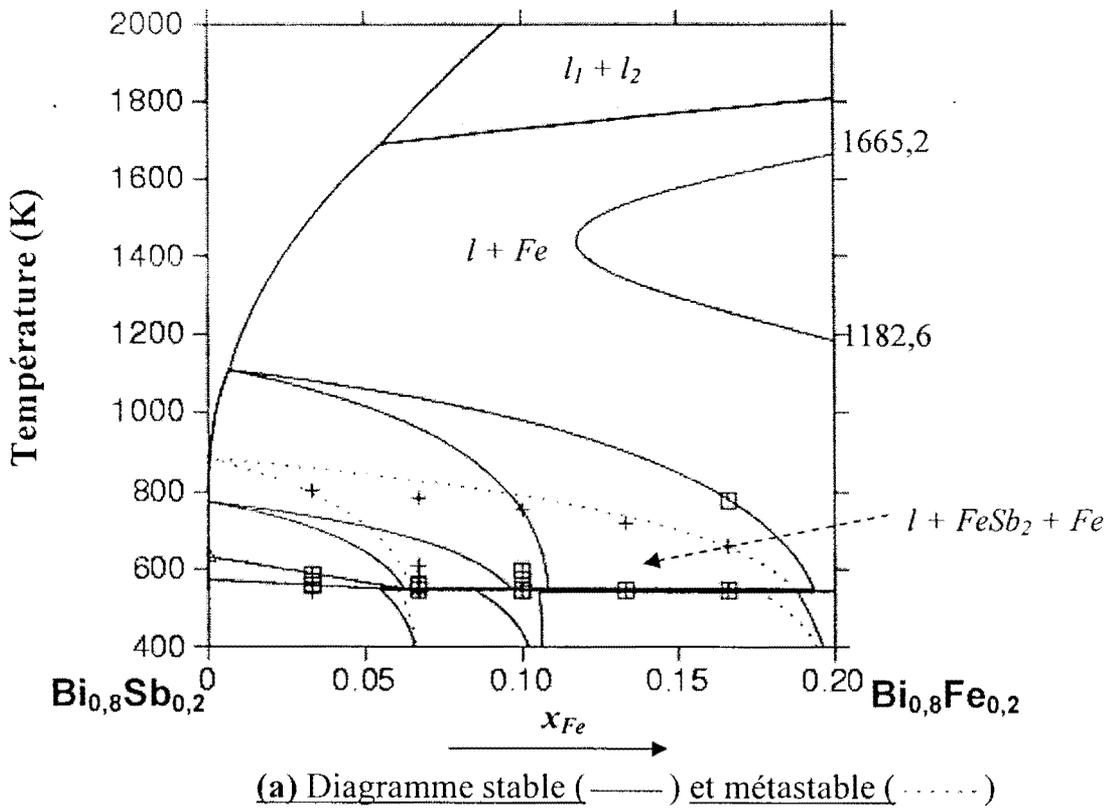


Figure V.11 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Isoplèthe : $x_{Bi} = 0,8$ (présent travail)
 + exp. (diagramme métastable), \square exp. (diagramme stable)
 calculé (diagramme métastable), — calculé (diagramme stable)

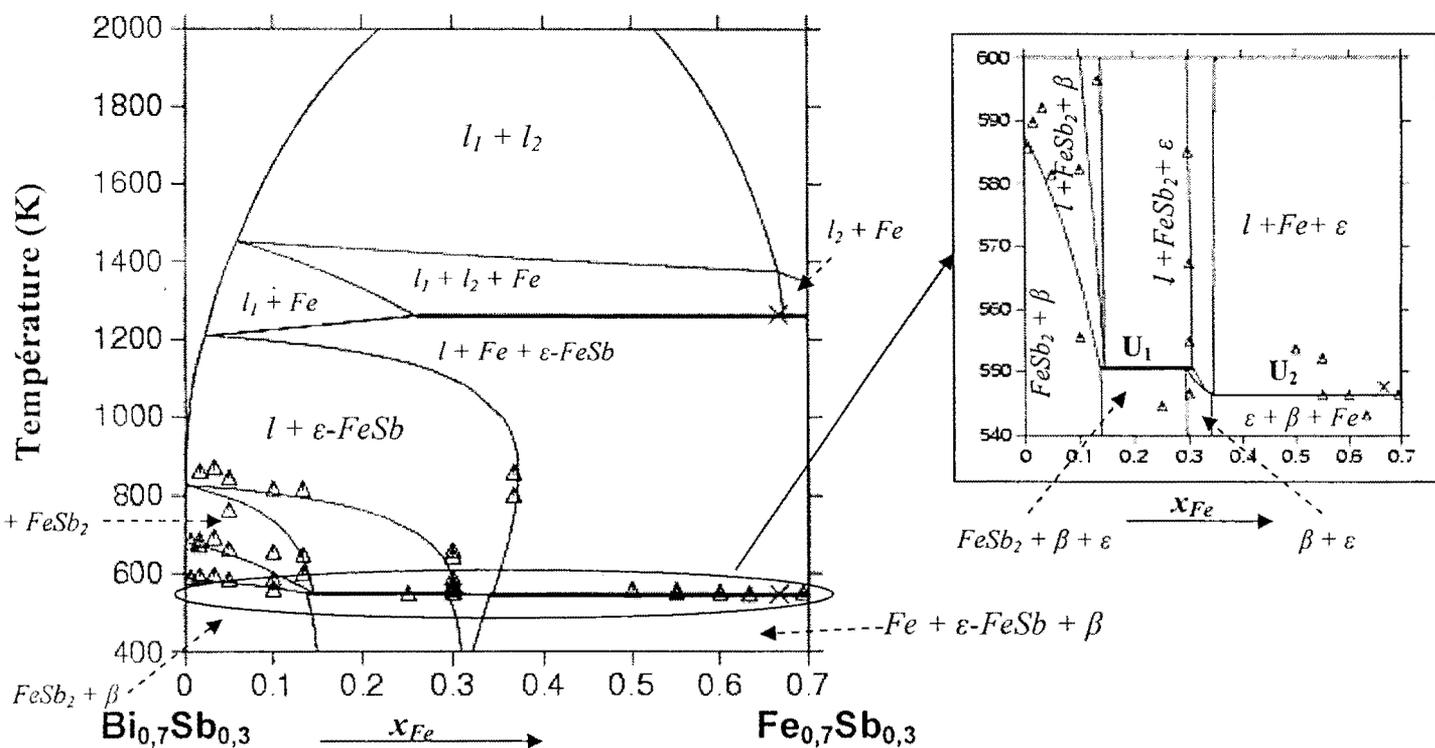


Figure V.12 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Isoplèthe : $x_{Sb} = 0,3$ (présent travail)

× exp. (ATD) Δ exp. (DSC) ——— calculé

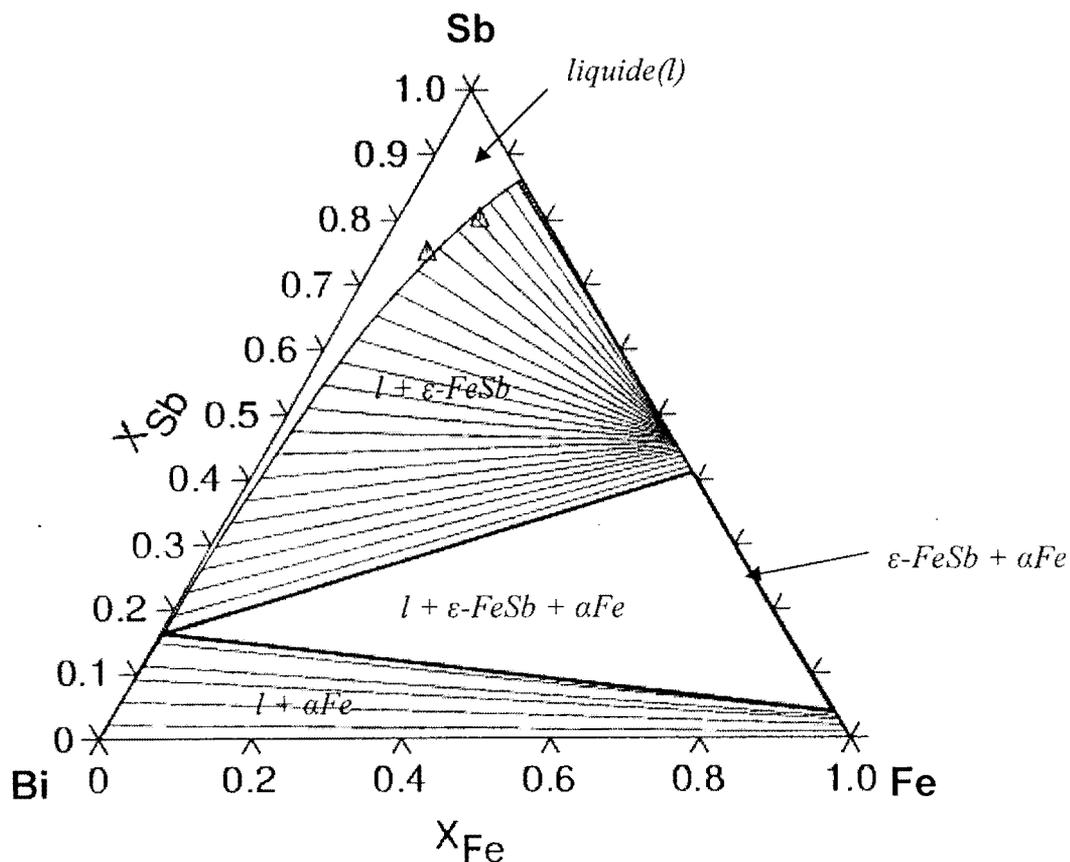


Figure V.13 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Section isotherme calculée à $T = 1065$ K.

Δ résultats calorimétriques (présent travail).

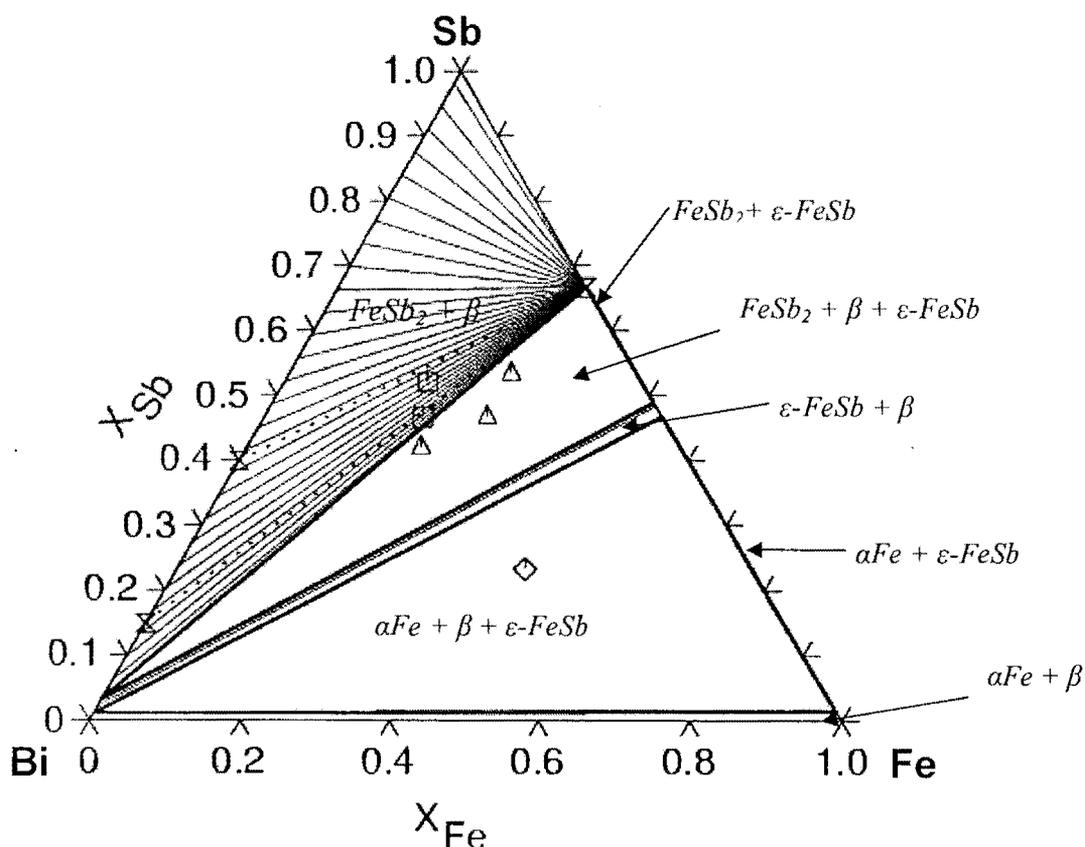


Figure V.14 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Section isotherme calculée à $T = 523$ K et comparée aux résultats de l'analyse à la microsonde.

⊗ ⊗ : conodes FeSb_2 /solution solide $\text{BiSb}(\beta)$

Δ : triphasé ($\text{FeSb}_2 + \epsilon\text{-FeSb} + \beta$), □ : biphasé ($\text{FeSb}_2 + \beta$), ◇ : triphasé ($\epsilon\text{-FeSb} + \beta + \text{Fe}$)

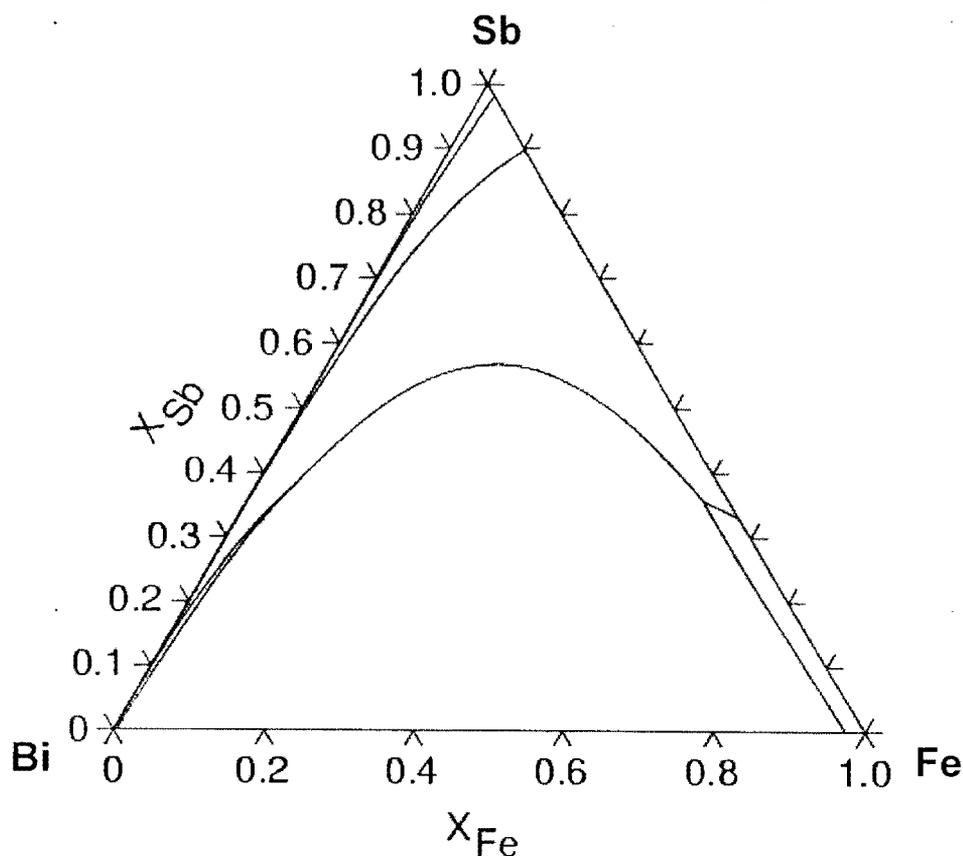


Figure V.15 : Système ternaire Fe-Sb-Bi. Lignes monovariantes calculées.

A partir des résultats du calcul, le tracé des diagrammes expérimentaux pourra être corrigé. Dans le tableau V.8, sont consignées les transformations invariantes. Un schéma réactionnel est également présenté au tableau V.9.

Tableau V.8 : Transformations invariantes dans le système ternaire Fe-Sb-Bi.

Réactions	Type	Compositions des phases (% at. Sb)	T(K)	Référence
$l_1 = l_2 + \delta Fe + \varepsilon (L_1)$	Monotexie ternaire	37,59 35,78 5,26 40,25 ----- -----	1260,8 1264,1	calc. (présent travail) expér. (présent travail)
$l + FeSb_2 = \beta + \varepsilon (U_1)$	Péritexie transitoire	1,676 66,67 4,447 48,93 ----- -----	550,7 549,4	calc. (présent travail) expér. (présent travail)
$l + \varepsilon = \beta + \alpha Fe (U_2)$	Péritexie transitoire	0,483 46,50 1,285 1,595 ----- -----	546,4 546,5	calc. (présent travail) expér. (présent travail)

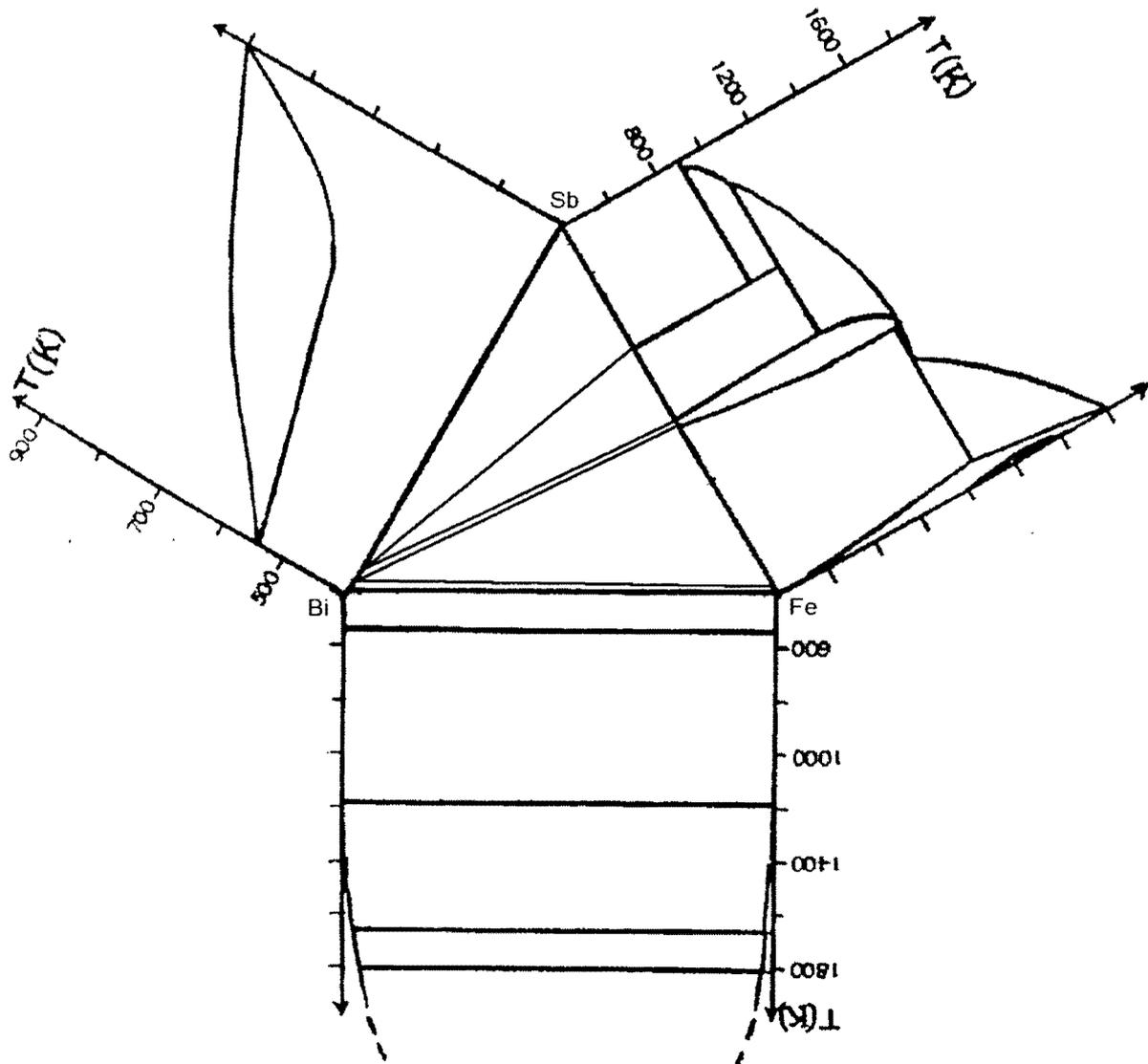
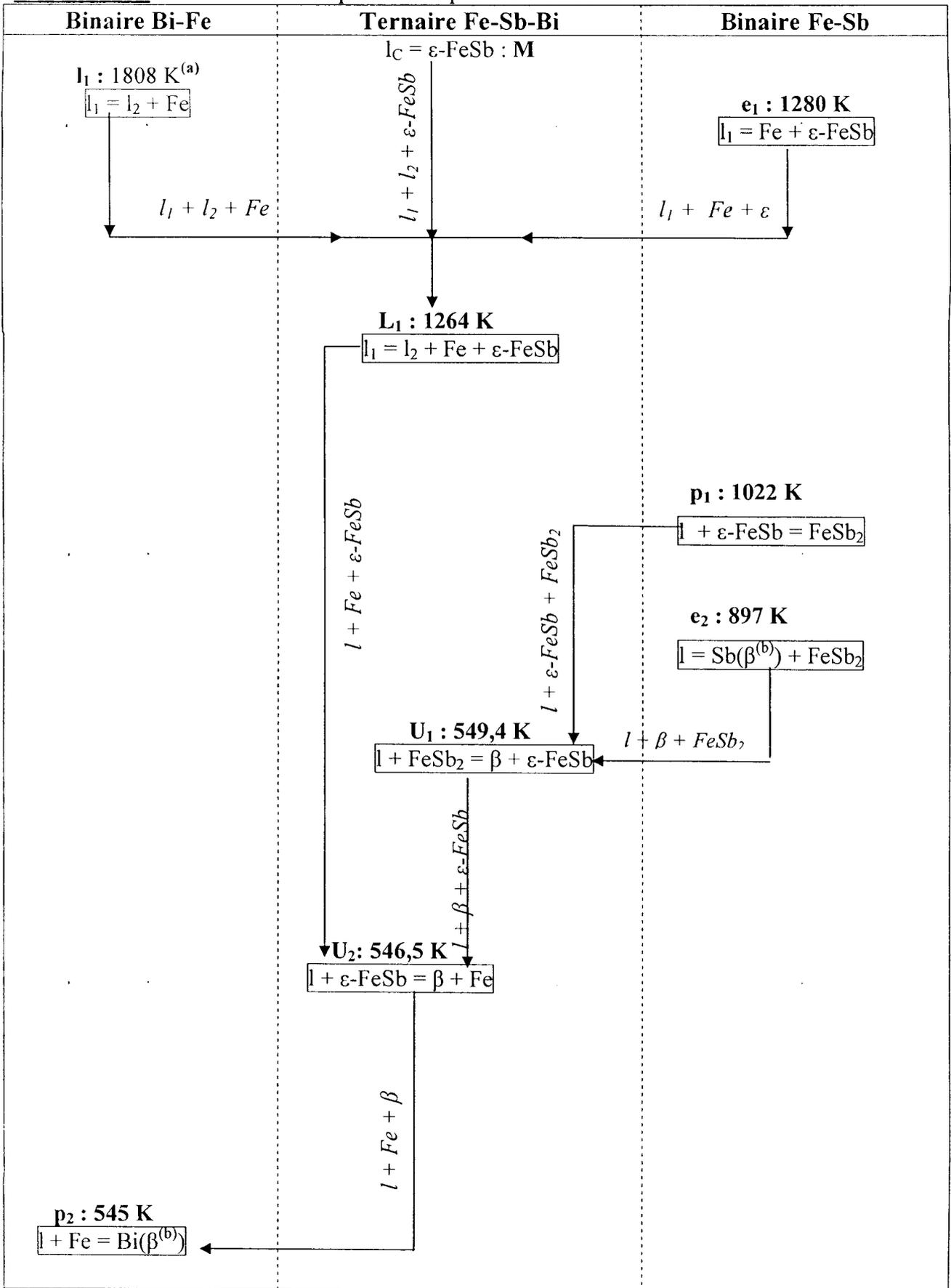


Figure V.16 : Triangulation du système Fe-Sb-Bi.

Tableau V.9 : Evolution des équilibres liquide-solide dans le ternaire Fe-Sb-Bi



^(a) valeur calculée

^(b) solution solide dans le ternaire

V.3.2 Système Fe-Sb-Pb

Lors des calculs dans le ternaire Fe-Sb-Pb, l'antimoine rhomboédrique se stabilise dans le système binaire Fe-Pb. En vue, de retrouver le diagramme d'équilibre entre phases stable du système Fe-Pb, un paramètre binaire décrivant l'interaction de Fe et Pb dans la structure rhomboédrique a été introduit :

$${}^0L_{Fe,Pb}^{rhombo-A7} = 90000$$

Les seules données expérimentales disponibles pour le liquide sont de Kim *et* Lee [80] qui ont déterminé les activités de l'antimoine dans le ternaire Fe-Sb-Pb à 1473 K. En l'absence de valeurs d'enthalpie de mélange, le paramètre d'interaction ternaire n'a pas été optimisé. Tous les calculs dans le système Fe-Sb-Pb, ont été effectués, à partir des seuls paramètres binaires.

Le diagramme d'équilibre entre phases a été calculé dans deux isoplèthes : $x_{Pb} = 0,8$ et $x_{Sb} = 0,3$ (figure V.19). Les sections isothermes calculées à 1065 K et à 500 K sont présentées aux figures aux figures V.20 et V.21.

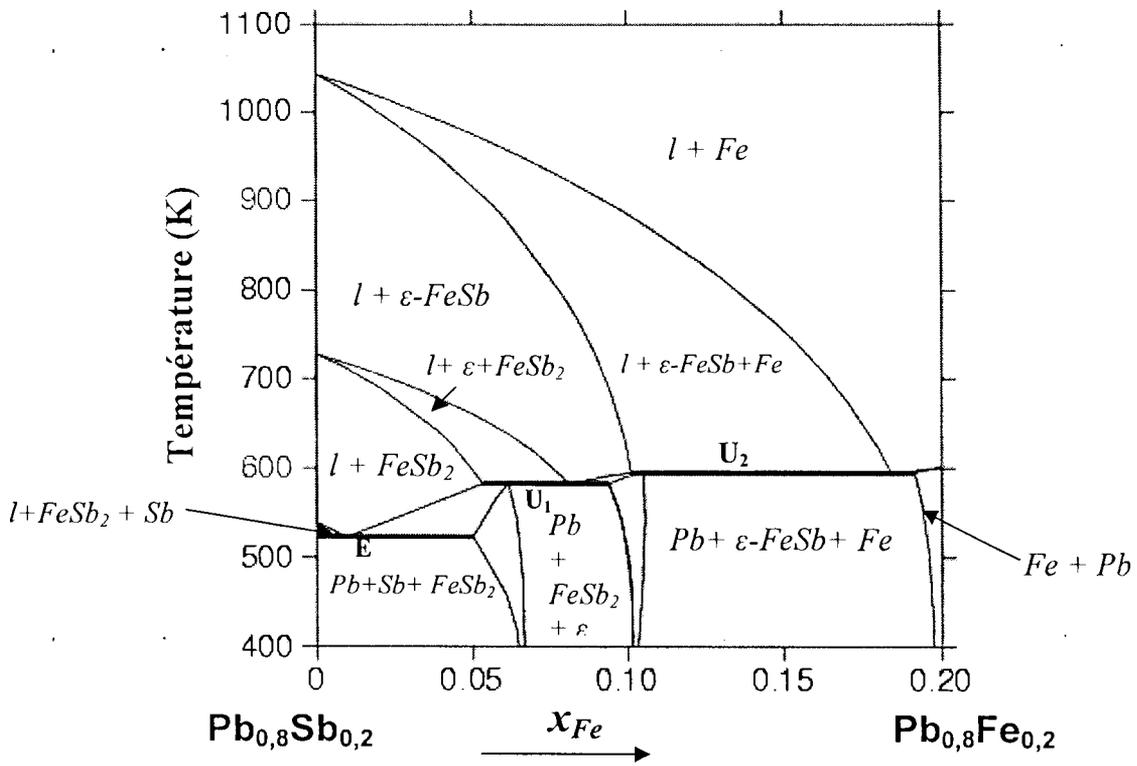
La section isotherme calculée à 500 K est comparée aux résultats de Sun *et* Zeng [82]. Les domaines mis en évidence expérimentalement sont confirmés par le calcul.

Quatre transformations invariantes ont pu être mises en évidence par le calcul. Elles sont décrites dans le tableau V.10. Seules les transformations à basse température sont présentées sur la figure V.20.

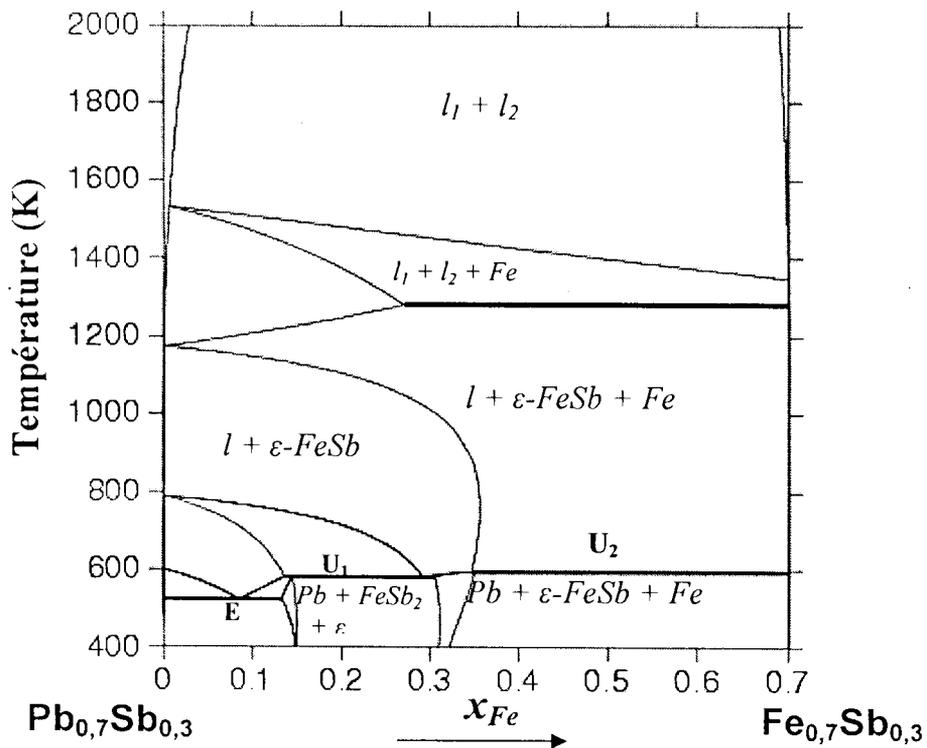
La projection des lignes monovariantes après analyse des différents résultats est schématisée à la figure V.22.

Tableau V.10 : Transformations invariantes dans le ternaire Fe-Sb-Pb (présent travail)

Réactions	Type	Compositions des phases (% at. Sb)	T(K)	Référence
$l_1 = l_2 + \varepsilon + Fe$ (L_1)	Monotexie ternaire	34,13 44,38 40,32 5,304	1277	calc. (présent travail)
$l + Fe = Pb + \varepsilon$ (U_2)	Péritexie transitoire	1,46 1,628 0,622 44,53	595	calc. (présent travail)
$l + \varepsilon = FeSb_2 + Pb$ (U_1)	Péritexie transitoire	4,909 48,12 66,67 1,997	582	calc. (présent travail)
$l = FeSb_2 + Pb + Sb$ (E)	Eutexie ternaire	17,65 66,67 5,863 99,33	523	calc. (présent travail)



(a) Section $x_{Pb} = 0,8$



(b) Section $x_{Sb} = 0,3$

Figure V.19 : Système ternaire Fe-Sb-Pb. Isoplèthes calculées (présent travail).

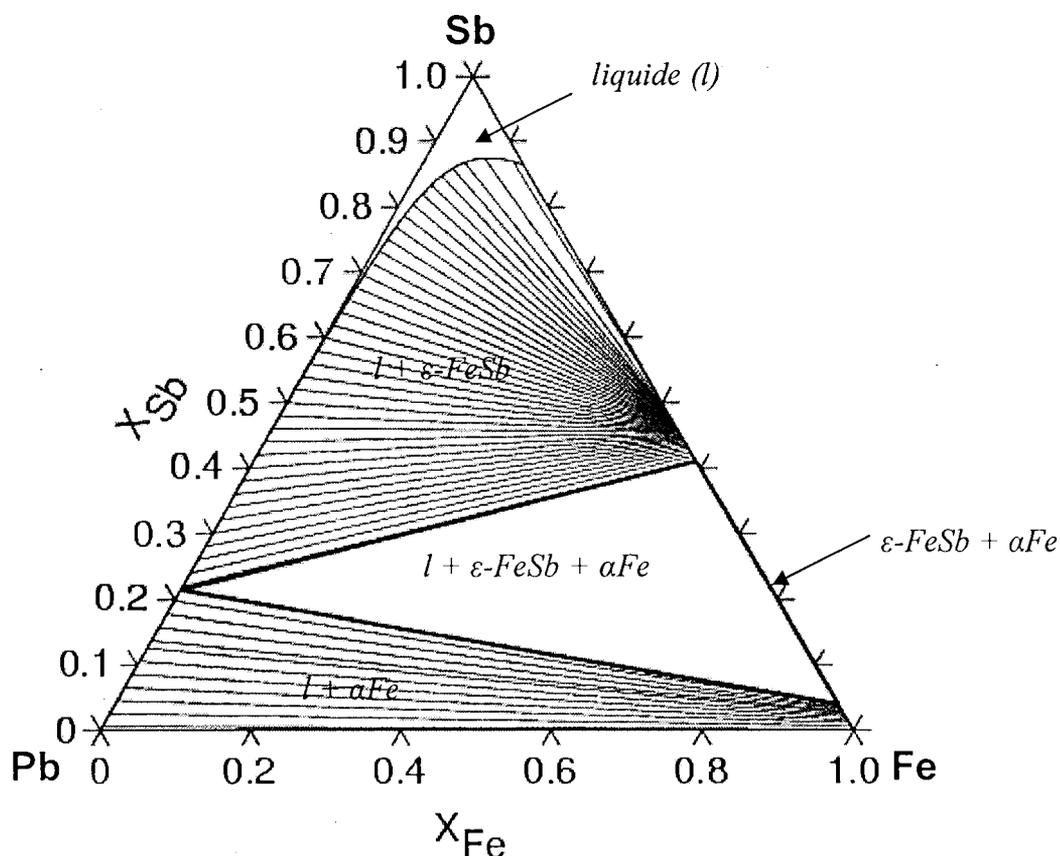


Figure V.20 : Système ternaire Fe-Sb-Pb. Section isotherme calculée à $T = 1065 \text{ K}$.

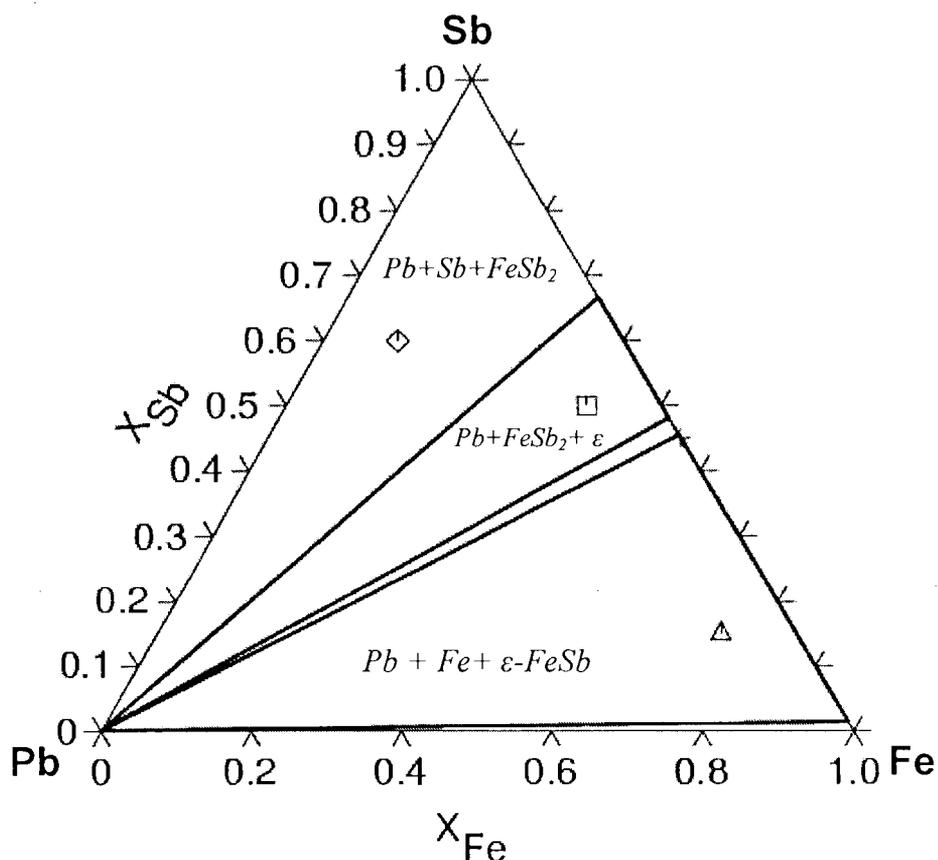


Figure V.21 : Système ternaire Fe-Sb-Pb. Isotherme calculée à 500 K : _____ (présent travail) comparée aux résultats expérimentaux de Sun et Zeng [82].

◇ triphasé (Pb+Sb+FeSb₂) [82], □ triphasé (ε-FeSb+Pb+FeSb₂) [82]

△ triphasé (Fe+Pb+ε-FeSb) [82].

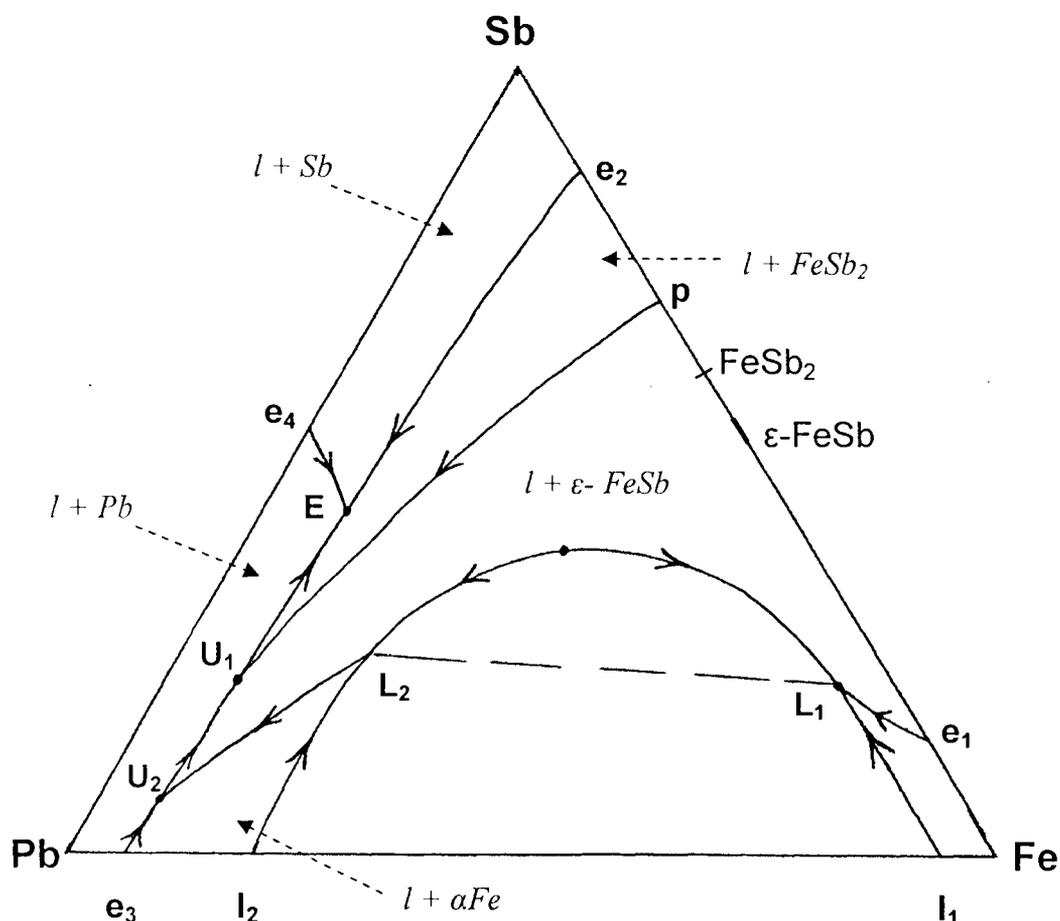


Figure V.22 : Schéma des lignes monovariantes du liquidus dans le ternaire Fe-Sb-Pb.

La figure V.21 montre que le système ternaire Fe-Sb-Pb peut être découpé en trois triangles ternaires :

- le triangle Pb – Sb – FeSb₂ auquel correspond l'invariant E : $l = \text{FeSb}_2 + \text{Pb} + \text{Sb}$;
- le triangle Pb – FeSb₂ – ε auquel correspond l'invariant U₁ : $l + \varepsilon = \text{FeSb}_2 + \text{Pb}$;
- le triangle Pb – ε – Fe auquel correspond l'invariant U₂ : $l + \text{Fe} = \text{Pb} + \varepsilon$.

La règle de Rhines [130] est vérifiée ($n = 1 + b + 2t = 3$, $t = 0$ et $b = 2$). Aucune anomalie n'est à signaler.

V.4 COMPARAISON ENTRE LES DIAGRAMMES TERNAIRES Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb

En vue d'analyser l'effet de la substitution du bismuth par le plomb sur les différents équilibres, les résultats obtenus pour les deux systèmes ternaires Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb sont comparés dans le tableau V.12. La comparaison porte sur les réactions monotectique et péritectiques transitoires.

La température du monectique ternaire ainsi que les compositions correspondantes, sont sensiblement égales dans les deux systèmes. La réaction ayant lieu du côté riche en fer, la substitution du bismuth par le fer n'influence pas (ou influence très peu) l'équilibre monotectique. Par contre en ce qui concerne, les réactions péritectiques transitoires, les températures présentent des écarts d'au moins 30 K. De plus, les lignes monovariantes issues de ces réactions n'évoluent pas dans le même sens : dans le ternaire Fe-Sb-Bi, on évolue dans le sens U_1 vers U_2 , alors que dans le système Fe-Sb-Pb, l'évolution se fait de U_2 vers U_1 . Le plomb a donc inversé le sens d'évolution des lignes monovariantes. Il y a également suppression de la solution solide totale.

V.5 CONCLUSION

La procédure d'optimisation menée dans ce chapitre a permis d'étudier la cohérence entre les différentes données expérimentales. Toutes les phases ont été décrites à l'aide du formalisme de Redlich-Kister. L'ensemble des paramètres thermodynamiques obtenus a permis de représenter de manière satisfaisante, les propriétés thermodynamiques de mélange ainsi que les diagramme d'équilibre entre phases. Le calcul a contribué à l'interprétation du diagramme d'équilibre entre phases du système ternaire Fe-Sb-Bi. L'effet de la substitution du bismuth par le plomb sur les différents équilibres a été également analysé. Pour ce qui concerne le système ternaire Fe-Pb-Sb, les résultats obtenus sont extrêmement importants, car ils permettent de définir les compositions particulières à étudier.

Tableau V.11 : Comparaison des transformations invariantes dans les systèmes ternaires Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb.

Réactions	Type	Compositions des phases (% at. Sb)	T(K)	Référence	Système ternaire
$l_1 = l_2 + \varepsilon + \delta\text{Fe} (L_1)$	Monotexie ternaire	37,59 35,78 40,25 5,26	1260,8	calc. (présent travail)	Fe-Sb-Bi
		-----	1264,1	expér. (présent travail)	
		34,13 44,38 40,32 5,304	1277	calc. (présent travail)	Fe-Sb-Pb
$l + \text{FeSb}_2 = \varepsilon + \beta (U_1)$	Péritexie transitoire	1,676 66,67 48,93 4,447	550,7	calc. (présent travail)	Fe-Sb-Bi
		-----	549,4	expér. (présent travail)	
$l + \varepsilon = \text{FeSb}_2 + \text{Pb} (U_1)$		4,909 48,12 66,67 1,997	582	calc. (présent travail)	Fe-Sb-Pb
$l + \varepsilon = \beta + \alpha\text{Fe} (U_2)$	Péritexie transitoire	0,483 46,50 1,285 1,595	546,4	calc. (présent travail)	Fe-Sb-Bi
		-----	546,5	expér. (présent travail)	
$l + \text{Fe} = \text{Pb} + \varepsilon (U_2)$		1,46 1,628 0,622 44,53	595	calc. (présent travail)	Fe-Sb-Pb

CONCLUSION GÉNÉRALE

A partir de plusieurs techniques expérimentales : calorimétrie, ATD, DSC, RX, microsonde, la description thermodynamique des systèmes binaires à base d'antimoine, de bismuth, de fer, de plomb et du système ternaire Fe-Sb-Bi été effectuée.

Cette étude expérimentale a été particulièrement délicate à cause des nombreuses difficultés rencontrées, à savoir : la cinétique de dissolution lente du fer dans l'antimoine liquide, la vaporisation du bismuth et de l'antimoine, l'oxydabilité des métaux et alliages à haute température, la faible étendue du domaine monophasé liquide dans les systèmes Bi-Fe et Fe-Pb, les températures d'élaboration des alliages relativement élevées et la difficulté d'obtenir l'état d'équilibre thermodynamique dans le ternaire Fe-Sb-Bi. Un certain nombre de solutions ont été apportées dans le souci d'assurer la validité des résultats. L'utilisation d'un piège à oxygène et le balayage d'argon ont permis de prévenir les risques d'oxydation dans les mesures calorimétriques. En outre, des temps de recuit relativement longs ont été observés dans le but d'assurer l'équilibre thermodynamique dans les échantillons soumis aux différentes analyses thermiques.

Nous avons mesuré par calorimétrie de réaction directe, les enthalpies partielles et intégrales de formation des liquides binaire Fe-Sb et ternaire Fe-Sb-Bi. Ensuite, par calorimétrie de dissolution, nous avons proposé de nouvelles valeurs d'enthalpie de formation des phases binaires FeSb_2 et $\epsilon\text{-FeSb}$ qui sont respectivement égales à $-(11,8 \pm 0,9)$ kJ/mol at. et $-(5,1 \pm 0,4)$ kJ/mol at. Ces valeurs sont respectivement en accord avec celles de Dynan *et* Miller [58] et Körber *et* Oelsen [63].

En vue d'interpréter l'écart à l'idéalité des grandeurs thermodynamiques de mélange, un modèle a été proposé : le modèle régulier en bras. Ce modèle qui a la particularité de prendre en compte l'effet de taille dans sa formulation, a permis de traduire d'une manière satisfaisante les propriétés thermodynamiques du système binaire Bi-Sb qui présente des enthalpies positives. Pour ce qui concerne, le système binaire Fe-Sb, le modèle a montré quelques limites, tout comme dans le système ternaire Fe-Sb-Bi. Un développement prenant en compte l'effet d'ordre chimique est à envisager. Ce développement renforcé, pourrait être une voie de recours dans

l'évaluation des connectivités des métaux liquides à partir d'ajustement sur les fonctions thermodynamiques.

Des mesures de température d'équilibre ont été également effectuées dans les systèmes Bi-Fe, Fe-Pb, Fe-Sb et Fe-Sb-Bi.

Pour les systèmes binaires Bi-Fe et Fe-Pb, la nature et la température de l'invariant le plus bas en température ont été déterminées:

- Bi-Fe : liquide + αFe \longrightarrow $\ll\text{Bi}\gg$: péritectique binaire, $T_p = 544,63$ K.

- Fe-Pb : liquide \longrightarrow $\alpha\text{Fe} + \text{Pb}$: eutectique binaire, $T_e = 600,60$ K.

Ces valeurs constituent, à notre connaissance, les premières données expérimentales du diagramme d'équilibre entre phases des systèmes mentionnés.

L'étude menée dans le système binaire Fe-Sb a porté sur la détermination des températures des transformations invariantes. Nos résultats confirment ceux de Richter *et al.* [46].

L'optimisation du système ternaire Fe-Sb-Bi basée sur nos valeurs expérimentales a permis de compléter l'étude expérimentale entreprise dans ce système. Les données manquantes ont pu être ainsi évaluées.

L'accord entre le calcul et l'expérience, a rendu possible l'interprétation des diagrammes d'équilibre entre phases des sections $x(\text{Bi}) = 0,8$ et $x(\text{Sb}) = 0,3$. Aucune phase ternaire n'a été mise en évidence. Deux péritexies transitoires et une monotexie ternaire ont été mises en évidence. Elles sont données ci-dessous :

- $l_1 \longrightarrow l_2 + \varepsilon + \delta\text{Fe} : L_1, \quad T_{\text{exp}} = 1264,1$ K.

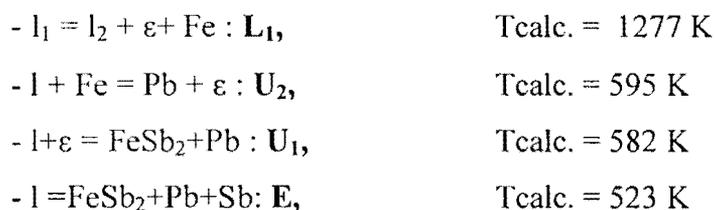
- $l + \text{FeSb}_2 \longrightarrow \beta + \varepsilon : U_1, \quad T_{\text{exp}} = 549,4$ K.

- $l + \varepsilon \longrightarrow \beta + \text{Fe} : U_2, \quad T_{\text{exp}} = 546,5$ K.

Une triangulation du système Fe-Sb-Bi a été également proposée à $T = 523$ K. A cette température le système comprend deux triangles secondaires : $\varepsilon - \beta - \text{FeSb}_2$ et $\text{Fe} - \varepsilon - \beta$.

L'ensemble des paramètres thermodynamiques obtenus pour les systèmes binaires et ternaire Fe-Sb-Bi et présenté en annexe constitue une première base de données susceptible de décrire convenablement ces systèmes. Une nouvelle évaluation du système binaire Fe-Sb est disponible.

L'évaluation thermodynamique du système ternaire Fe-Sb-Pb à partir des seuls paramètres binaires, a permis d'examiner l'effet de la substitution du bismuth par le plomb sur les différents équilibres. Il ressort que le plomb a pour effet d'inverser l'évolution des lignes monovariantes. Les réactions invariantes obtenues par le calcul sont données ci-dessous :



Cette évaluation sera extrêmement utile dans le choix des compositions à étudier dans ce ternaire. Toutefois, il faudra s'attendre à faire face aux mêmes difficultés rencontrées lors de l'étude du système Bi-Fe-Sb.

Ce travail qui constitue une première étape dans la description thermodynamique des antimoniures de fer mérite d'être poursuivi. Il aura permis de montrer la complémentarité entre l'expérience et le calcul.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, *Science*, Vol. 272, (1996), p. 1325-1328.
- [2] V. Raghavan, *J. Phase Equil.*, Vol. 22 (6), (2001), p. 662-676.
- [3] E. Isaak and G. Tammann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 55, (1907), p. 58-61.
- [4] G. Hägg, *Z. Krist.*, 68, (1928), p. 471.
- [5] F. Wever, *Arch. Eisenhüttenw.*, 2, (1928), p. 739.
- [6] G. Tammann and W. Oelsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 186 (3/4), (1930), p. 257-288.
- [7] J. R. Weeks, *Trans. ASM*, 58 (9), (1965), p. 302-322.
- [8] J. R. Weeks, *Trans. ASM*, 58 (9), (1965), p. 426-428.
- [9] J. Xu, J. Chen, G. Jiang, B. Song and Q. Han, *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. 20 (1), (1993), B17-B20.
- [10] H. Okamoto, *Compilation ASM International*, version CD-ROM, (1996).
- [11] Y. Feutelais, G. Morgant, J. R. Didry and J. Schnitter, *Calphad*, Vol. 16 (2), (1992), p. 111-119.
- [12] H. Gautier, *Bull. Soc. Encourag. Ind. Natl.*, 5è Ser., 1, (1896), p. 1293-1318.
- [13] K. Hüttner and G. Tammann, *Z. Anorg. Chem.*, 44, (1905), p. 131-144.
- [14] M. Cook, *J. Inst. Met.*, 28, (1922), p. 421-445.
- [15] B. Ôtani, *Sc. Rep. Tôhoku Univ.*, 13, (1925), p. 293-297.
- [16] G. Masing, P. Rahlfs and W. Schaarwächter, *Z. Metallkde*, 40, (1949), p. 333-334.
- [17] F. Pelzel, *Z. Metallkde*, 50, (1959), p. 392-395.
- [18] Th. Weber and Cruse, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 166, (1959), p. 333-356.
- [19] A. N. Campbell and J. Winklér, *Can. J. Chem.*, 41, (1963), p. 743-749.
- [20] W. M. Yim and J. P. Dismukes, in "Crystal Growth", ed. H. S. Peiser, Pergamon Press Ltd., Oxford (1967), p. 187-196.
- [21] J. P. Dismukes and W. M. Yim, *J. Cryst. Growth*, 22, (1974), p. 287-294.
- [22] V. N. Vigdorovich, G. A. Ukhlinov and N. Yu. Dolinskaya, *Zavod. Lab*, 39, (1973), 172-174; engl. transl.: *Ind. Lab.*, 39, (1973), p. 242-244.
- [23] A. A. Vecher, P. A. Poleshchuk, A. A. Kozyro and A. G. Gusakov, *Zh. Fiz. Khim.*, 57, (1983), p. 871-874; engl. transl.: *Russ. J. Phys. Chem.*, 57, (1983), p. 528-530.
- [24] D. A. Petrov and V. M. Glazov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 283, (1985), p. 1428-1431.
- [25] F. E. Wittig and E. Gehring, *Naturwiss.*, 46, (1959), p. 200.
- [26] A. Yazawa, T. Kawashima and K. Itagaki, *Nipp. Kinz. Gakk.*, 32, (1968), p. 1288-1293.
- [27] M. Kawakami, *Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Sendai*, 19, (1930), p. 521-549.
- [28] M. Hino and T. Azagami, *Abstracts of the Conference of the Japan Institute of Metals*, Apr. (1977), p. 62.
- [29] A. L. Lomov and A. N. Krestovnikov, *Zhur. Fiz. Khim.*, 38, (1964), p. 2569-2574; engl. transl.: *Russ. J. Phys. Chem.*, 38, (1964), p. 1395-1398.
- [30] I. Satoshi and A. Takeshi, *J. Jpn. Inst. Metals*, 48, (1984), p. 293-301.
- [31] R. I. Kazhlaeva, M. G. Shakhtakhtinskii, A. A. Kuliev and V. N. Vigdorovich, *Zhur. Fiz. Khim.*, 44, (1970), p. 2460-2464; engl. transl.: *Russ. J. Chem.*, 44, (1970), p. 1396-1398.
- [32] F. Ajersch and I. Ansara, *Rapport L. T. P. C. M., TM-01*, ENSEEG, St. Martin d'Hères - France, (1974), p. 6.
- [33] E. J. Daniels, *J. Inst. Met.*, 49, (1932), p. 179-180.
- [34] H. Nowotny and K. Schubert, *Z. Metallkd.*, 37, (1946), p. 22.

- [35] E. Scheil, *Z. Metallkd.*, 38, (1947), p.320.
- [36] A. E. Lord and N. A. Parlee, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 218, (1960), p. 644-646.
- [37] K. O. Miller and J. F. Elliot, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 218, (1960), p. 900-910.
- [38] T. Araki, *Trans. Natl. Res. Inst. Met. (Tokyo)*, 5, (1963), p. 91.
- [39] A. N. Morozov and Yu. A. Ageyev, *Russ. Metall.*, 4, (1971), p. 78-81.
- [40] D. A. Stevenson and J. Wolff, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 221, (1961), p. 271-275.
- [41] I. Ali-Khan, *Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*, H. U. Borgstedt, Ed., Plenum Press, New York, (1982), p. 237-242.
- [42] B. Burton, *J. Phase Equil.*, Vol 12 (2), (1991), p. 200-202.
- [43] Z. S. Xing, *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. 23 (1), (1987), B13-B17.
- [44] M. Hamalainen, R. Luoma, and P. Taskinen, *Rep. TKK-V-B55, Helsink. Univ. Techn.*, Espoo, Finland, (1990).
- [45] H. Okamoto, *Phase Diagram of Binary Iron Alloys*, ASM Intern., (1993), p. 366.
- [46] B. Pei, Bo Björkman, Bo Sundman and Bo Jansson, *Calphad*, Vol. 19 (1), (1995) p. 1-15.
- [47] N. S. Kurnakow and N. S. Konstantinow, *Z. Anorg. Chem.*, 58, (1908), p. 1-22.
- [48] G. Hägg, *Z. Krist.*, 68, (1928), p. 471-472.
- [49] R. Vogel and W. Dannöhl, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 8 (1), (1934), p. 39-40.
- [50] W. Geller, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 13 (6), (1939), p. 263-266.
- [51] N. V. Ageev and E. S. Makarov, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR Khim.*, (1943), p. 87-98.
- [52] A. A. Vecher, V. A. Geiderikh and Ya. I. Gerasimov, *J. Phys. Chem.*, 35 (7), (1961), p. 773-777.
- [53] Ya. I. Gerasimov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 41 (10), (1967), p. 1323-1332.
- [54] A. Kjekshus and K. P. Walseth, *Acta Chem. Scand.*, 23 (8), (1969), p. 2621-2630.
- [55] B. Predel and M. Frebel, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 42 (5), (1971), p. 365-373.
- [56] J. Maier and E. Wachtel, *Z. Metallkd.*, 63 (7), (1972), p. 411-418.
- [57] M. Nageswararao, C. J. Mc Mahon, Jr. and H. Herman, *Metall. Trans.*, 5 (5), (1974), p. 1061-1068.
- [58] J. Dynan and E. Miller, *J. Chemi. Thermodyn.*, 7 (12), (1975), p. 1163-1172.
- [59] T. Takayama, M. Y. Wey and T. Nishizawa, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 22 (5), (1981), p. 315-325.
- [60] P. Feschotte and D. Lorin, *J. Less-Common Met.*, 155, (1989), p. 255-269.
- [61] K. W. Richter and H. Ipser, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 247, (1997) p. 247-249.
- [62] H. Okamoto, *J. Phase Equil.*, 20, (1999), p. 166.
- [63] F. Körber and W. Oelsen, *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch.*, 19, (1937) p. 131-159. (publié par [58]).
- [64] V. A. Geiderikh, A. A. Vecher and Ya. I. Gerasimov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 34 (12), (1960), p. 1311-1314.
- [65] L. Zabdyr, K. Fitzner, *Arch. Hutn.*, 29, (1984), p. 227-233.
- [66] B. Predel, W. Vogelbein, *Thermochim. Acta*, 24 (1), (1978), p.155-165.
- [67] L. Perring, J. J. Kuntz, F. Bussy and J. C. Gachon, *Intermetallics*, 7, (1999), p. 1235.
- [68] S. Ashtakala, A. D. Pelton and C. W. Bale, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 2 (1), (1981), p. 86-89.
- [69] H. Ohtani, K. Okuda and K. Ishida, *J. Phase Equil.*, 16 (5), (1995), p. 416-429.
- [70] B. Blumenthal, *Trans. AIME*, 156, (1944), p. 240.
- [71] Z. Moser, K. L. Komarek and A. Mikula, *Z. Metallkd.*, 67, (1976), p. 303.

- [72] I. Obinata and E. Schmid, *Metallwirtschaft*, 12, (1933), p. 101.
- [73] W. S. Pellini and F. N. Rhines, *Trans. AIME*, 152, (1943), p. 65.
- [74] R. S. Dean, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, (1923), p. 1683.
- [75] M. Azzaoui, M. Notin and J. Hertz, *Z. Metallkd*, 84, (1993), p. 545.
- [76] F. E. Wittig and E. Gehring, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71, (1967), p. 372.
- [77] A. Yazawa, T. Kawashima and K. Itagaki, *J. Jpn. Inst. Met.*, 32, (1968), p. 1288.
- [78] W. Oelsen, F. Johannsen and A. Podgornik, *Erzmetall*, 9, (1956), p. 459.
- [79] K. Okajima and H. Sakao, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 11, (1970), p. 180.
- [80] D. S. Kim and Y. H. Lee, *J. Korean Inst. Met.*, 27 (8), (1989), p. 683-690.
- [81] M. Hino and Yazawa: *J. Min. Met. Int. Japan*, 15, (1983), p.51. (cité dans [80]).
- [82] Z. Sun and L. Zeng, *J. Alloys and Comp.*, 370, (2004), p. 133-136.
- [83] R. Schuhmann, *Acta Metall.*, 3, (1955), p. 219.
- [84] E. Calvet, H. Prat, *Microcalorimetrie: Applications Physico-chimiques et Biologiques*, Masson, Paris, (1956).
- [85] E. Calvet, H. Prat, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, Oxford, (1963).
- [86] W. Hemminger, G. Hölme, *Calorimetry: Fundamentals and Practice*, Verlag Chemie, (1984).
- [87] R. Ouédraogo, *Thèse d'Etat es-Sc. Phys.*, Ouagadougou, Burkina Faso, (1996).
- [88] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Met. Thermo. Chem. 5th Ed.* – University of Toronto, Canada;
- [89] A. Amzil, *Thèse de doctorat*, Marseille, France, (1996).
- [90] M. Gambino, J. P. Bros, *J. Chem. Thermodyn.*, 7, (1975), p. 443.
- [91] NIST: *National Institute of Standards and Technology*, US Department of Commerce, Gaithersburgh, Washington, DC, (1989).
- [92] G. Hatem, *Thèse de Doctorat ès-Sc. Phys.*, Université de Provence, Marseille, France, (1981).
- [93] G. Hatem, *J. C. A. T.*, Vol. XIV, La gaillarde, (1983).
- [94] H. Ventsel, *Théorie des probabilités*, M. I. R., Paris (1973).
- [95] S. Hassam-Dalichaouch, *Thèse Doct. ès-Sc. Phys*, Université de Provence, Marseille – France (1985).
- [96] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, D. D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, ASM, Metals Park, OH, (1973).
- [97] T. Jriri, *Thèse de doctorat*, Université de Provence, Marseille – France (1994).
- [98] H. Preston-Thomas, *Metrologia*, 27, (1990) p. 107.
- [99] G. Lefevre, M. Ulrich, F. Behar, C. Servant, G. Cizeron, *J. Less-Common Met.*, 60 (2), (1978), p. 283.
- [100] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Parts 1 and 2, third ed., VCH, Weinheim, Germany, (1995).
- [101] F. Gronvold, A. J. Highe, E. F. Westrum Jr, *J. Chem. Thermodynamics*, 9, (1977), p. 773.
- [102] N. S. Kurnakov, N. S. Konstantinov, *Izd. Akad., Nauk SSSR*, 2, (1939), p.60.
- [103] K. W. Wagner, *Thermodynamik Metallischen Mehrstoff systeme* (translated into russian), (1957), p. 99-102 (ref. Issue from Ref. [65]).

- [104] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley, *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*, ASM, Metals Park, Ohio, (1973).
- [105] S. Stolen, F. Gronvold, *Thermoch. Acta*, 327 (1999), p. 1-32.
- [106] Y. Soldo, J. L. Hazemann, D. Aberdam, M. Inui, K. Tamura, D. Raoux, E. Pernot, J. F. Jal et J. Dupuy-Philon, *Phys. Rev.*, B 57 (1), (1998), p. 258.
- [107] J. Y. Raty, A. Saul, J. P. Gaspard and C. Bichara, *Phys. Rev.*, B 60 (1999), p. 2441.
- [108] J. N. Hodgson, *Philo. Magaz.*, 6, (1961), p. 509.
- [109] K. Furukawa, B. R. Orton, J. Hamor, G. I. Williams, *Philo. Magaz.*, 8, (1963), p. 141.
- [110] W. L. Bragg, E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, London, 151A, (1934), p. 540.
- [111] J. J. Van Laar, *Z. Physik. Chemie* 72, (1910), p.723.
- [112] Y. Waseda, "*The Structure of Non-Crystalline Materials*", McGraw-Hill Book Company, (1980), p. 54-55.
- [113] M. Shimoji, *Liquid Metals, An Introduction to the Physics and Chemistry of Metals in the Liquid State*, Academic Press, London, (1977).
- [114] D. Boa, K. P. Kotchi, *J. Soc. Ouest Afr. Chim.* 009, (2000), p. 135.
- [115] D. Boa, S. Fofana, K. P. Kotchi, *Rev. Sc. Techn. – ENS-CI*, série A-01 (2000), p. 18.
- [116] Dongui B. K., Boa D., Kotchi K. P., *J. Soc. Ouest Afr. Chim.* 014, (2002) p. 127.
- [117] B. Sundman, B. Jansson and J. O. Anderson, *Calphad*, 9 (2), (1985), p. 153-190.
- [118] B. Jansson, *Ph D., Thesis*, KTH, Stockholm, Sweden (1984).
- [119] M. Hillert, M. Jarl, *Calphad*, 2 (3), (1978), p. 227-238.
- [120] G. Inden, *Proceedings Calphad Conference*, Dusseldorf III, 4-1, (1976).
- [121] G. Inden, *Physica*, 103 B, (1981), p. 82.
- [122] O. Redlich, A. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 40, (1948), p. 345-348.
- [123] Y. M. Muggianu, M. Gambino et J. P. Bros, *J. Chim. Phys.*, 72 (1), (1975), p. 83.
- [124] M. Hillert, *Calphad*, 4 (1), (1980), p. 1-12.
- [125] M. Hillert and L. I. Staffanson, *Acta Chem. Scand.*, 24, (1970), p. 3618-3626.
- [126] M. Temkin, *Acta Phys. Chim.*, 20, (1945), p. 411-420.
- [127] B. Sundman and J. Agren, *J. Phys. Chem. Solids*, 42, (1981), p. 297-301.
- [128] A. T. Dinsdale, *Calphad*, 15 (4), (1991), p. 317-425.
- [129] M. Hillert, T. Wada and H. Wada, *J. Iron Steel Inst.*, 205, (1967), p. 539-546.
- [130] F. N. Rhines, *Phase Diagrams in Metallurgy*, Mc Graw-Hill, New York, (1956).

ANNEXES

DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DES PHASES

Les différents paramètres thermodynamiques utilisés au cours de ce travail sont regroupés dans cet annexe. Les paramètres des éléments purs sont issus de la base SGTÉ. Ceux des phases binaires proviennent de diverses sources et de nos résultats. Les paramètres ternaires sont essentiellement issus de ce travail.

B.1 ELEMENTS PURS

B.1.1 Antimoine

B.1.1.1 Phase RHOMBO-A7

$${}^0G_{Sb}^{r \text{ hom } bo-A7} - {}^0H_{Sb}^{r \text{ hom } bo-A7}(295,15 \text{ K}) = \text{GHSERSB}$$

$$= -9242,858 + 156,154689 \text{ T} - 30,5130752 \text{ T Ln(T)} + 0,007748768 \text{ T}^2$$

$$- 3,003415 \cdot 10^{-6} \text{ T}^3 + 100625 \text{ T}^{-1} \dots\dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 903,78)$$

$$= -11738,83 + 169,485872 \text{ T} - 31,38 \text{ T Ln(T)} + 1,6168 \cdot 10^{27} \text{ T}^{-9} \dots\dots(903,78 < \text{T(K)} < 2000)$$

B.1.1.2 Phase BCC-A2

$${}^0G_{Sb}^{bcc-A2} - {}^0H_{Sb}^{r \text{ hom } bo-A7}(295,15 \text{ K}) = \text{GBCCSB}$$

$$= +19874 - 15,1 \text{ T} + \text{GHSERSB} \dots\dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 2000)$$

B.1.1.3 Phase FCC-A1

$${}^0G_{Sb}^{fcc-A1} - {}^0H_{Sb}^{r \text{ hom } bo-A7}(295,15 \text{ K}) = \text{GFCCSB}$$

$$= +19874 - 13,7 \text{ T} + \text{GHSERSB} \dots\dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 2000)$$

B.1.1.4 Phase HCP-A3

$${}^0G_{Sb}^{hcp-A3} - {}^0H_{Sb}^{r \text{ hom } bo-A7}(295,15 \text{ K}) = \text{GHCP SB}$$

$$= +19874 - 13 \text{ T} + \text{GHSERSB} \dots\dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 2000)$$

B.1.1.5 Phase liquide

$${}^0G_{Sb}^{liq} - {}^0H_{Sb}^{r \text{ hom } bo-A7}(295,15 \text{ K}) = \text{GLIQSB}$$

$$= +19822,6 - 21,9206 \text{ T} - 1,73785 \cdot 10^{-20} \text{ T}^7 + \text{GHSERSB} \dots\dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 903,78)$$

$$= +19914 - 22,0268 \text{ T} - 1,61044 \cdot 10^{27} \text{ T}^{-9} + \text{GHSERSB} \dots\dots\dots(903,78 < \text{T(K)} < 2000)$$

B.1.2 Bismuth

B.1.2.1 Phase RHOMBO-A7

$$\begin{aligned}
{}^0G_{Bi}^{r\text{ hom }bo-A7} - {}^0H_{Bi}^{r\text{ hom }bo-A7}(295,15\text{ K}) &= \text{GHSERBI} \\
&= -7817,776 + 128,418885\text{ T} - 28,4096529\text{ T Ln(T)} + 0,012338888\text{ T}^2 \\
&\quad - 8,381598 \cdot 10^{-6}\text{ T}^3 \dots\dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 544,55) \\
&= + 30207,94 - 393,650255\text{ T} + 51,8556592\text{ T Ln(T)} - 0,075311163\text{ T}^2 \\
&\quad + 1,3499885 \cdot 10^{-5}\text{ T}^3 - 3616168\text{ T}^{-1} + 1,66491 \cdot 10^{25}\text{ T}^{-9} \dots\dots\dots(544,55 < \text{T(K)} < 800) \\
&= - 11045,746 + 182,549067\text{ T} - 35,9824\text{ T Ln(T)} + 0,0074266\text{ T}^2 - 1,046 \cdot 10^{-6}\text{ T}^3 \\
&\quad + 1,66491 \cdot 10^{+25}\text{ T}^{-9} \dots\dots\dots(800 < \text{T(K)} < 1200) \\
&= -7581,394 + 124,771535\text{ T} - 27,196\text{ T Ln(T)} + 1,66491 \cdot 10^{+25}\text{ T}^{-9} \dots\dots\dots(1200 < \text{T(K)} < 3000)
\end{aligned}$$

B.1.2.2 Phase BCC-A2

$$\begin{aligned}
{}^0G_{Bi}^{bcc-A2} - {}^0H_{Bi}^{r\text{ hom }bo-A7}(295,15\text{ K}) &= \text{GBCCBI} \\
&= 11297 - 13,9\text{ T} + \text{GHSERBI} \dots\dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 6000)
\end{aligned}$$

B.1.2.3 Phase FCC-A1

$$\begin{aligned}
{}^0G_{Bi}^{fcc-A1} - {}^0H_{Bi}^{r\text{ hom }bo-A7}(295,15\text{ K}) &= \text{GFCCBI} \\
&= 9900 - 12,5\text{ T} + \text{GHSERBI} \dots\dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 6000)
\end{aligned}$$

B.1.2.4 Phase liquide

$$\begin{aligned}
{}^0G_{Bi}^{liq} - {}^0H_{Bi}^{r\text{ hom }bo-A7}(295,15\text{ K}) &= \text{GLIQBI} \\
&= + 11245,936 - 20,637366\text{ T} - 5,9726 \cdot 10^{-19}\text{ T}^7 + \text{GHSERBI} \dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 544,55) \\
&\quad + 11336,361 - 20,811733\text{ T} - 1,66491 \cdot 10^{25}\text{ T}^{-9} + \text{GHSERBI} \dots\dots(544,55 < \text{T(K)} < 3000)
\end{aligned}$$

B.1.3 Fer

B.1.3.1 Phase BCC-A2

- Propriétés magnétiques

$$T_C = 1043 \quad B_0 = 2,22 \quad A = 7,042095 \cdot 10^{-6}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \quad {}^0G_{Fe}^{bcc-A2} - {}^0H_{Fe}^{bcc-A2}(295,15\text{ K}) &= \text{GHSERFE} \\
&= 1225,7 + 124,134\text{ T} - 23,5143\text{ T Ln(T)} - 0,00439752\text{ T}^2 \\
&\quad - 5,8927 \cdot 10^{-8}\text{ T}^3 + 77359\text{ T}^{-1} \dots\dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 1811) \\
&= - 25383,581 + 299,31255\text{ T} - 46,0\text{ T Ln(T)} + 2,29603 \cdot 10^{31}\text{ T}^{-9} \dots\dots\dots(1811 < \text{T(K)} < 6000)
\end{aligned}$$

B.1.3.2 Phase FCC-A1

- Propriétés magnétiques

$$T_N = 67 \quad B_0 = 0,7 \quad A = 6,688726 \cdot 10^{-6}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \quad {}^0G_{Fe}^{fcc-A1} - {}^0H_{Fe}^{bcc-A2}(295,15\text{ K}) &= \text{GFCCFE} \\
&= -1462,4 + 8,282\text{ T} - 1,15\text{ T Ln(T)} + 6,4 \cdot 10^{-4}\text{ T}^2 + \text{GHSERFE} \dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 1811) \\
&= -27098,266 + 300,25256\text{ T} - 46\text{ T Ln(T)} + 2,78854 \cdot 10^{31}\text{ T}^{-9} \dots\dots\dots(1811 < \text{T(K)} < 6000)
\end{aligned}$$

B.1.3.3 Phase HCP-A3

$$\begin{aligned}
{}^0G_{Fe}^{hcp-A3} - {}^0H_{Fe}^{bcc-A2}(295,15\text{ K}) &= \text{GHCPFE} \\
&= -3705,78 + 12,591\text{ T} - 1,15\text{ T Ln(T)} + 6,4 \cdot 10^{-4}\text{ T}^2 + \text{GHSERFE} \dots\dots(298,15 < \text{T(K)} < 1811) \\
&= -3957,199 + 5,24951\text{ T} + 4,9251 \cdot 10^{30}\text{ T}^{-9} + \text{GHSERFE} \dots\dots\dots(1811 < \text{T(K)} < 6000)
\end{aligned}$$

B.1.3.4 Phase RHOMBO-A7^(*)

$${}^0G_{Fe}^{rhomb-A7} - {}^0H_{Fe}^{bcc-A2}(295,15 K) = GRHOFE$$

$$= 7000 + GHSEFERE \dots \dots \dots (298,15 < T(K) < 6000)$$

B.1.3.5 Phase liquide

$${}^0G_{Fe}^{liq} - {}^0H_{Fe}^{bcc-A2}(295,15 K) = GLIQFE$$

$$= + 12040,17 - 6,55843 T - 3,6751551 \cdot 10^{-21} T^7 + GHSEFERE \dots \dots \dots (298,15 < T(K) < 1811)$$

$$= -10839,7 + 291,302 T - 46 T \ln(T) \dots \dots \dots (1811 < T(K) < 6000)$$

B.1.4 Plomb**B.1.4.1 Phase FCC-A1**

$${}^0G_{Pb}^{fcc-A1} - {}^0H_{Pb}^{fcc-A1}(295,15 K) = GHSERPB$$

$$= -7650,085 + 101,715188 T - 24,5242231 T \ln(T)$$

$$- 0,00365895 T^2 - 2,4395 \cdot 10^{-7} T^3 \dots \dots \dots (298,15 < T(K) < 600,612)$$

$$= -10531,115 + 154,258155 T - 32,4913959 T \ln(T)$$

$$+ 0,00154613 T^2 + 8,05644 \cdot 10^{25} T^{-9} \dots \dots \dots (600,612 < T(K) < 1200)$$

$$= + 4157,596 + 53,154045 T - 18,9640637 T \ln(T) - 0,002882943 T^2$$

$$+ 9,8144 \cdot 10^{-8} T^3 - 2696755 T^{-1} + 8,05644 \cdot 10^{25} T^{-9} \dots \dots \dots (1200 < T(K) < 2100)$$

B.1.4.2 Phase BCC-A2

$${}^0G_{Pb}^{bcc-A2} - {}^0H_{Pb}^{fcc-A1}(295,15 K) = GBCCPB$$

$$= + 2400 - 1,1 T + GHSERPB \dots \dots \dots (298,15 < T(K) < 2100)$$

B.1.4.3 Phase RHOMBO-A7

$${}^0G_{Pb}^{rhomb-A7} - {}^0H_{Pb}^{fcc-A1}(295,15 K) = GRHOPB$$

$$= 9900 - 12,5 T + GHSERPB \dots \dots \dots (298,15 < T(K) < 2100)$$

B.1.4.4 Phase liquide

$${}^0G_{Pb}^{liq} - {}^0H_{Pb}^{fcc-A1}(295,15 K) = GLIQPB$$

$$= + 4672,157 - 7,750257 T - 6,0144 \cdot 10^{-19} T^7 + GHSERPB \dots \dots \dots (298,15 < T(K) < 600,612)$$

$$= + 4853,112 - 8,066587 T - 8,05644 \cdot 10^{25} T^{-9} + GHSERPB \dots \dots \dots (600,612 < T(K) < 2100)$$

B.2 SYSTEMES BINAIRES**B.2.1 Système Bi-Fe^(*)****B.2.1.1 Phase liquide**

$${}^0L_{Bi,Fe}^{liq} = 62327,74 - 4,3931T$$

$${}^1L_{Bi,Fe}^{liq} = -3362,48$$

B.2.1.2 Phase BCC-A2

$${}^0L_{Bi,Fe}^{bcc-A2} = 39295,21 + 3,3808T$$

* Présent travail

B.2.1.3 Phase FCC-A1

$${}^0L_{Bi,Fe}^{fcc-A1} = 44480,0$$

B.2.1.4 Phase RHOMBO-A7

$${}^0L_{Bi,Fe}^{rhomb-A7} = 22800$$

B.2.2 Système Bi-Sb [11]**B.2.2.1 Phase liquide**

$${}^0L_{Bi,Sb}^{liq} = 2176,50 - 0,65972T$$

$${}^1L_{Bi,Sb}^{liq} = -25,50$$

B.2.2.2 Phase RHOMBO-A7

$${}^0L_{Bi,Sb}^{rhomb-A7} = 11837,48 + 1,80843T - 1,696387T \ln(T)$$

$${}^1L_{Bi,Sb}^{rhomb-A7} = -1764,27$$

B.2.3 Système Fe-Pb^(*)**B.2.3.1 Phase liquide**

$${}^0L_{Fe,Pb}^{liq} = 115347,47 - 12,686T$$

$${}^1L_{Fe,Pb}^{liq} = 15049,31$$

B.2.3.2 Phase BCC-A2

$${}^0L_{Fe,Pb}^{bcc-A2} = 107138,00$$

B.2.3.3 Phase FCC-A1

$${}^0L_{Fe,Pb}^{fcc-A1} = 63457,16 + 30,00T$$

B.2.3.4 Phase RHOMBO-A7

$${}^0L_{Fe,Pb}^{rhomb-A7} = 90000$$

B.2.4 Système Fe-Sb^(*)**B.2.4.1 Phase liquide**

$${}^0L_{Fe,Sb}^{liq} = -20094,45 + 16,4818T$$

$${}^1L_{Fe,Sb}^{liq} = -17411,15 + 11,5984T$$

B.2.4.2 Phase BCC-A2

$${}^0L_{Fe,Sb}^{bcc-A2} = 4556,71 + 28,7017T$$

$${}^1L_{Fe,Sb}^{bcc-A2} = -37566,30$$

* Présent travail

B.2.4.3 Phase FCC-A1

$${}^0L_{Fe,Sb}^{fcc-A1} = 2229,41 + 23,5945T$$

$${}^1L_{Fe,Sb}^{fcc-A1} = -23340,04$$

B.2.4.4 Phase RHOMBO-A7

$${}^0L_{Fe,Sb}^{rhomb-A7} = 35600$$

B.2.4.5 Phase FeSb₂Description : (Fe)(Sb)₂

$${}^0G_{FeSb_2} - {}^0H_{Fe}^{bcc-A2}(298,15 K) - 2 {}^0H_{Sb}^{rhomb-A7} \\ = -35400,00 + 14,376T + GHSEFE + 2GHSESB$$

B.2.4.6 Phase ε-FeSb

Description: (Fe)(Fe,Sb)

$$\bullet \quad {}^0G_{Fe:Fe} - 2 {}^0H_{Fe}^{hcp-A3}(298,15 K) = 2GHCPFE$$

$$\bullet \quad {}^0G_{Fe:Sb} - {}^0H_{Fe}^{hcp-A3}(298,15 K) - {}^0H_{Sb}^{hcp-A3}(298,15 K) \\ = -36000,00 + 10,49T + GHCPFE + GHCPSE$$

$${}^0L_{Fe:Fe,Sb}^{\epsilon} = 21236,24 - 0,23326T$$

$${}^1L_{Fe:Fe,Sb}^{\epsilon} = 27774,45$$

B.2.5 Système Pb-Sb [69]**B.2.5.1 Phase liquide**

$${}^0L_{Pb,Sb}^{liq} = 110 - 2,5T$$

$${}^1L_{Pb,Sb}^{liq} = 420 - 1,05T$$

$${}^2L_{Pb,Sb}^{liq} = 0,36T$$

B.2.5.2 Phase FCC-A1

$${}^0L_{Pb,Sb}^{fcc-A1} = 11400 - 22,66T$$

B.2.5.3 Phase RHOMBO-A7

$${}^0L_{Pb,Sb}^{rhomb-A7} = 21360 - 5,66T$$

B.4 SYSTEME TERNAIRE Bi-Fe-Sb

Phase liquide

$${}^0L_{Bi,Fe,Sb}^{liq} = -33291,72 + 11,61T$$

$${}^1L_{Bi,Fe,Sb}^{liq} = -33291,72 + 11,61T$$

$${}^2L_{Bi,Fe,Sb}^{liq} = -33291,72 + 11,61T$$

Contribution à l'étude thermodynamique des systèmes ternaires d'antimoniures de fer : Cas des systèmes Fe-Sb-Bi et Fe-Sb-Pb.

Résumé :

Les enthalpies molaires de formation des alliages binaire Fe-Sb et ternaire Fe-Sb-Bi ont été mesurées. Nous avons également déterminé les températures d'équilibre dans les systèmes binaires Fe-Sb, Fe-Bi, Fe-Pb et ternaire Fe-Sb-Bi. Ces deux types d'étude ont pu se faire grâce à différentes techniques expérimentales : calorimétrie, ATD, DSC, RX, microsonde.

L'interprétation de l'écart à l'idéalité des grandeurs thermodynamiques de mélange des liquides binaires et ternaires s'est faite grâce au modèle en "bras". Ce modèle qui prend en compte l'effet de volume dans sa formulation, a permis de rendre compte des propriétés thermodynamiques du système binaire Bi-Sb qui possède des enthalpies positives. Par contre, pour le système Fe-Sb présentant un écart négatif à l'idéalité et pour le système Fe-Sb-Bi, le modèle en bras a montré ses limites.

L'optimisation des systèmes binaires : Fe-Sb, Fe-Bi, Fe-Pb et du système ternaire Fe-Sb-Bi, basée sur nos valeurs expérimentales et celles disponibles dans la littérature, a conduit à un ensemble de paramètres thermodynamiques. Ces paramètres ont permis de calculer les diagrammes d'équilibre entre phases des différents systèmes. L'accord satisfaisant entre les valeurs calculées et expérimentales a permis de donner une interprétation précise des lignes d'équilibre dans chaque système étudié.

L'évaluation thermodynamique du système ternaire Fe-Sb-Pb aidera dans les futures études expérimentales.

Mots-clés :

Calorimétrie, ATD, DSC, RX, enthalpie, diagramme d'équilibre entre phases, modèle en bras, Fe-Sb-Bi, Fe-Sb-Pb.