

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : Physique des matériaux
Option : Physique des matériaux

Présenté par

MELIANI Rokia

THEME

Calcul des diagrammes de phases de surface

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr BACHIRI Mohamed	MCA	Président de jury
Mr BENARROUDJ Abdelkrim	MAA	Examineur
Mr LEFKAIER Iben Khaldoun	Prof.	Rapporteur

- Promotion 2015/2016 -

À mon cher père
À ma chère mère
À mes deux sœurs, À mes deux frères
À Monsieur Ibn Khaldoun LEFKAÏER

Remerciements

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur **LEFKAIER Iben Khaldoun**, professeur et directeur du laboratoire de recherche de Physique des Matériaux à l'Université de Laghouat. Je souhaite lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir tellement apporté scientifiquement et humainement, pour ses conseils avisés, et pour sa disponibilité. Je tiens à lui exprimer mon grand respect.

Je tiens à remercier Messieurs **BACHIRI Mohammed** et **BENARROUDJ Abdelkrim**, enseignants à l'Université de Laghouat d'avoir eu l'amabilité d'accepter de d'examiner ce travail. Leur contribution me sera sûrement à jamais bénéfique.

Je ne saurais oublier Monsieur **Mohammed NAIDJATE**, qui m'a fait profiter de sa riche expérience en MATLAB. Je le remercie pour son aide et ses conseils.

Je tiens également à exprimer ma plus haute estime et ma profonde gratitude à mon enseignante Madame **HAMDI Reguia**. Je la remercie très vivement pour son aide, son encouragement et sa gentillesse. Je remercie également son époux.

Mes remerciements s'adressent également à **Ines** et **Abla** pour leur amitié, et à **Sabrina** pour son agréable compagnie durant tout ce travail. Je remercie **Khadidja** et **Nawel**.

Merci également à tous les permanents du laboratoire de Physique des Matériaux qui m'ont fait sentir une atmosphère de travail sérieux et de convivialité fraternelle.

Je remercie très sincèrement tous mes collègues de la section physique des matériaux. J'adresse mes remerciements aussi à mes collègues de la section physique des couches minces. Je leurs souhaite de tout mon cœur une très grande réussite.

Mes sincères remerciements à tous mes enseignants durant mes études à l'université de Laghouat. Je remercie surtout Monsieur **HALIFA Bachir** et Monsieur **LAGOUN Brahim** qui m'ont toujours encouragé, sans oublier Monsieur **ARAR Rabie** et Monsieur **GUIBADJ Abdenacer**.

Je tiens aussi à remercier toute ma famille pour son soutien.

Pour tous ceux que j'ai oublié, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et pardonne mon oubli dû certainement à la fatigue.

Table des figures

N°	Chapitre	Titre	Page
Fig. I.1	I	Stabilité d'une phase.	4
Fig. I.2	I	Schéma montrant les deux types de solution solide : (a) solution solide par substitution ; (b) solution solide d'insertion.	8
Fig. I.3	I	Exemples de diagrammes de phases binaires à miscibilité totale : diagramme de phases de l'alliage Ge-Si.	14
Fig. I.4	I	Exemples de diagrammes de phases binaires à miscibilité partielle (eutectique) : diagrammes de phases de l'alliage Pb-Sn.	15
Fig. I.5	I	détermination des compositions des phases liquides et solides : (a) courbes de variation de l'énergie libre ; (b) diagramme de phases illustratif d'un alliage binaire	16
Fig. I.6	I	Quelques exemples illustratifs de la construction des digrammes de phases en forme de fuseau (a) et à réaction eutectique (b) à partir des courbes de refroidissement. à droite-sont les courbes de refroidissement, à gauche-sont les diagrammes de phases issue de ces courbes.	17
Fig. I.7	I	Image illustrative de la surface d'un matériau.	18
Fig. I.8	I	Image illustrative de la ségrégation sur différents types d'interfaces.	19
Fig. II.1	II	Description de la surface de Gibbs.	21
Fig. II.2	II	Attraction des molécules en volume et en surface.	21
Fig. II.3	II	Présentation des plans de la phase surfacique et la ϕ en contact.	23
Fig. II.4	II	Diagramme de phases expérimental du système Cu-Ni.	24
Fig. II.5	II	Diagramme de phases expérimental du système Ag-Cu.	25
Fig. II.6	II	Diagramme de phases calculé pour la solution idéale Cu-Ni.	29
Fig. II.7	II	Diagramme de phases calculé dans le cas de la solution régulière Cu-Ni. (a) : modèle de la solution régulière ; (b) : comparaison des modèles de la solution idéale (en ligne rouge) et de la solution régulière (en ligne bleu).	31
Fig. II.8	II	Comparaison entre diagramme de phase Cu-Ni expérimental et celui calculé.	33
Fig. II.9	II	Lignes solidus et liquidus de la phase α calculés pour l'alliage Ag-Cu.	35

Fig. II.10	II	lignes solidus et liquidus de la phase β calculés pour l'alliage Ag-Cu.	37
Fig. II.11	II	lignes solidus et liquidus de la phase β calculés pour l'alliage Ag-Cu.	38
Fig. II.12	II	Diagramme de phases en volume calculé pour l'alliage Cu-Ag.	39
Fig. II.13	II	Comparaison entre diagramme de phase Ag-Cu expérimental et celui calculé.	40
Fig. II.14	II	Tension de surface calculée en fonction des fractions de la surface pour la solution idéale Cu-Ni.	46
Fig. II.15	II	Tension de surface calculée en fonction de la température pour la solution idéale Cu-Ni.	46
Fig. II.16	II	Tension de surface calculée en fonction de la fraction molaire en volume et de la température pour la solution idéale Cu-Ni.	47
Fig. II.17	II	Tension de surface calculée du Cu-Ni en fonction des fractions de la surface dans le cas de la solution régulière.	49
Fig. II.18	II	Tension de surface calculée du Cu-Ni en fonction de la température dans le cas de la solution régulière.	49
Fig. II.19	II	Tension de surface et diagramme de phase du volume calculés pour la solution régulière Cu-Ni.	50
Fig. II.20	II	Tensions de surface des solutions solide et liquide du système Cu-Ni calculées selon deux modèles : en rond - le modèle de la solution idéale, en continue- le modèle de la solution régulière.	51
Fig. II.21	II	Tensions de surface α calculées en fonction des fractions molaires de surface pour le système Ag-Cu (équilibre σ - α).	53
Fig. II.22	II	Tensions de surface α calculées en fonction de la température pour le système Ag-Cu (équilibre σ - α).	53
Fig. II.23	II	Tensions de surface et lignes d'équilibre α -l du volume pour le système Ag-Cu.	54
Fig. II.24	II	Tensions de surface calculées en fonction des fractions de la surface pour le système Ag-Cu (équilibre β - l).	55
Fig. II.25	II	Tensions de surface calculées en fonction de la température pour le système Ag-Cu (équilibre β - l).	56
Fig. II.26	II	Tensions de surface et lignes d'équilibre β -l du volume pour le système Ag-Cu.	56
Fig. II.27	II	Diagramme de phases de la surface calculé pour la solution idéale Cu-Ni.	58
Fig. II.28	II	Diagramme de phases de la surface calculé pour la solution régulière Cu-Ni.	59
Fig. II.29	II	Comparaison entre diagrammes de phases dans le cas de la solution idéale et régulière.	60

Fig. II.30	II	Comparaison entre diagramme de phase du volume et de la surface calculés pour le système Cu-Ni (régulière).	61
Fig. II.31	II	Branches d'équilibre de surface $\sigma\alpha$ - σl du système Ag-Cu.	63
Fig. II.32	II	Comparaison entre les Branches d'équilibre α - l de surface et du volume du système Ag-Cu.	64
Fig. II.33	II	Branches d'équilibre de surface $\sigma\beta$ - σl du système Ag-Cu.	65
Fig. II.34	II	Comparaison entre les Branches d'équilibre $\sigma\beta$ - σl de surface et β - l du volume du système Ag-Cu.	66
Fig. II.35	II	Lignes d'équilibre α - l et β - l de la surface calculées pour le système Ag-Cu.	67
Fig. II.36	II	Comparaison entre lignes d'équilibre α - l et β - l du volume avec celles de la surface calculées pour le système Ag-Cu.	68

Table des tableaux

Numéro	Titre	Page
<i>Tableau II. 1</i>	Propriétés physiques des métaux purs entrant dans la composition des systèmes étudiés	25
<i>Tableau II. 2</i>	Energies de miscibilités de volume et de la surface pour les deux systèmes Ag-Cu et Cu-Ni (en J/mol)	26

Glossaire des notations et symboles

Notation	Désignation	Unité
a	Activité thermodynamique	—
ΔH	Chaleur latente ; Paramètre d'interaction de la phase liquide	J/mol
E	Énergie	J
F	Energie libre ou énergie de Helmotz	J/mol
G	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs	J/mol
$\gamma_i^{(\sigma\varphi)}$	Coefficient d'activité thermodynamique de surface	—
H	Enthalpie	J
λ	Rapport des aires molaires	—
μ	Potentiel chimique	J/mol
N_A	Nombre d'Avogadro	—
n_i	Nombre de mole du composant i	mole
Ω	Energie de miscibilité, le grand potentiel	J/mol
ω	Aire molaire	m ² /mol
P	Pression	Atm
Q	Quantité de chaleur (chaleur)	J/mol
σ	Tension de surface; Phase de surface	J/m ²
T	Température	°K
U	Energie interne	J
V	Volume	m ³
W	Travail	J/mol
x_i	Fraction molaire de l'élément i	%
Y	grandeur extensive Y	J

Y_m	Grandeur thermodynamique molaire	J
\bar{Y}	Grandeur molaire partiel	J/mol
Z	Nombre de coordination	—
$Z_{//}$	Nombre de coordination dans un même plan	—
Z_{\perp}	Nombre de coordination dans un plan parallèle adjacent	—

Table des matières

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Table des figures	iii
Table des tableaux	vi
Glossaire des notations et symboles	vii
Table des matières	
Introduction générale	1
Chapitre I – notions de bases	3
I.1. Introduction	3
I.2. Notion de phases	3
I.3. Equations fondamentales de la thermodynamique	4
I.4. Grandeurs molaires	5
I.5. Solutions solides	8
I.5.1. Solutions solides de substitution	8
I.5.2. Solution solide d'insertion	9
I.5.3. Solutions solides primaires et secondaires	9
I.6. Modèles thermodynamiques des solutions solides	10
I.6.1. Energie de miscibilité	10
I.6.2. Modèle de la solution idéale	11
I.7. Equilibre thermodynamique	12
I.8. Diagramme de phases	12
I.8.1. Diagramme en fuseau	13
I.8.2. Diagramme avec une réaction eutectique	14
I.9. Construction des diagrammes	15
I.9.2. Construction à l'aide des courbes thermique	16
I.10. Notion de surface	18
I.11. Ségrégation de surface	19
Chapitre II – Calcul des diagrammes de phases de surface	20
II.1. Introduction	20

II.2. Définitions	20
II.2.1. Surface d'un matériau l'escalier	20
II.2.2. Tension de surface	21
II.2.3. L'aire molaire	22
II.2.4. Energie de miscibilité pour la surface	23
II.3. Propriétés physiques des systèmes étudiés et de leurs composants	24
II.4. Calcul des diagrammes de phases en volume	26
II.4.1. Calcul du diagramme d'équilibre Cu-Ni	26
II.4.1.1 Calcul du diagramme Cu-Ni dans le cas de la solution idéale	27
II.4.1.2 Calcul du diagramme Cu-Ni dans le cas de la solution régulière	29
II.4.2. Calcul du diagramme d'équilibre Ag-Cu	33
II.4.2.1. Equilibre entre phase α et la phase liquide	34
II.4.2.2. Equilibre entre phase β et la phase liquide "Cu(Ag)"	36
II.4.2.3. Equilibre entre les deux phases solides α et β	37
II.5. Calcul des diagrammes de phases de surface des systèmes étudiés	41
II.5.1 Fondement théorique	41
II.5.2. Calcul des tensions de surface du système Cu-Ni	44
II.5.2.1. Cas de la Solution idéale	44
II.5.2.2. Cas de la solution régulière	47
II.5.3. Calcul des tensions de surface du système Ag-Cu	51
II.5.3.1. Calcul des tensions de surface dans la phase α	51
II.5.3.2. Calcul des tensions de surface dans la phase β	54
II.6. Calcul des diagrammes de phases de surface	57
II.6.1. Calcul du diagramme de phases de surface du système Cu-Ni	57
II.6.1.1. Cas de la solution idéale	57
II.6.1.2. Cas de la solution régulière	58
II.6.2. Calcul du diagramme de phases de surface du Ag-Cu	61

II.6.2.1. Equilibre entre phase de surface $\sigma\alpha$ et la phase liquide	62
II.6.2.2. Equilibre entre phase de surface $\sigma\beta$ et la phase liquide	64
Conclusion générale	69
Références bibliographiques	70
Annexe	73
Résumé	

Introduction
Générale

Introduction générale

De nos jours et dans beaucoup de domaines de la science et de la technologie, on fait appel à des phénomènes multiples et multi-échelle de plus en plus complexes. Les notions de la thermodynamique sont aussi employées pour expliquer ces phénomènes, du fait que cet outil qui utilise des grandeurs macroscopiques, comme la température ou la pression, peut décrire et d'une façon juste les phénomènes microscopiques. A la base, la thermodynamique sert à décrire théoriquement les équilibres et les transitions de phases. Pour l'étude des solutions solides ou liquides, la thermodynamique permet de tracer des diagrammes de phases des alliages multi-composants. La thermodynamique est un outil puissant qui permet de contourner la détermination des digrammes de phases par l'expérience qui est en soi très onéreuse et délicate (prix des produits purs, méthodes expérimentales délicates, problème des impuretés, ...) [1, 2].

Les diagrammes de phases sont aussi utilisés pour interpréter les résultats de calcul de certaines caractéristiques de volume et de surface des matériaux. Toutefois, il faut noter un fait qui paraît assez intrigant, car d'une part, le volume et la surface diffèrent par l'apport de l'énergie de surface (tension de surface) par rapport au volume, et d'autre part, la contribution du phénomène de ségrégation de surface est absente en volume. En effet, la concentration des atomes au niveau de la surface est différente de celle en volume. C'est justement en ce point que nous nous demandons si l'utilisation de digrammes de phases de volume est justifiée pour son utilisation pour la surface ?

Pour répondre à cette question, nous avons cherché dans la littérature des réponses mais en vain. Seuls certains travaux parlent de la différence des paramètres énergétiques de volume et de surface due aux changements des interactions atomiques [3,4]. Une investigation plus approfondie et plus onéreuse pourrait aboutir à une réponse.

Le but de notre travail est donc d'essayer d'apporter une réponse à la question suivante: la surface, constitue-elle une phase à part ? Peut-on ainsi parler d'un digramme de phases de surface ?

Le présent manuscrit se divise en deux chapitres.

Le premier concerne les notions de base de thermodynamique nécessaire à la compréhension des formulations thermodynamiques citées en second chapitre. Nous avons

également expliqué les fondements de bases des digrammes de phases. Sachant que le phénomène de ségrégation de surface joue un rôle important dans la construction de diagrammes de phases de surface, nous avons jugé utile d'aborder d'une manière générale et succincte la notion de surface ainsi que le phénomène ségrégation de surface.

Dans le second chapitre, nous proposons un modèle thermodynamiques simple qui traite les équilibres de phase entre deux phases binaires différentes en contact en équilibre thermodynamique. Notre formulation se base sur des fondements théoriques de bases avérées. Nous traitons les équilibres entre volume des phases et entre surfaces des phases en contact. Notre formulation théorique nous permet de construire les digrammes de phases en volume et en même temps les digrammes de phases de surface. Une application est faite sur deux types de digramme de phases simple : un digramme en fuseau (système binaire Cu-Ni) et un diagramme à réaction eutectique (système Ag-Cu). Nous terminons notre travail par une conclusion générale et perspective.

Chapitre I
Notions de bases

I.1. Introduction

Avec l'avènement des techniques informatiques modernes, la relation entre les diagrammes de phase et les propriétés thermodynamiques d'un système est devenu de plus en plus d'importance pratique. Un couplage quantitatif des deux est désormais possible. En outre l'approche thermodynamique assistée par ordinateur permet souvent de donner de bonnes estimations des diagrammes de phase multi-composants inconnus peuvent souvent réduire l'effort expérimental nécessaire pour mesurer le diagramme de phase d'un système. A cet effet et avant de voir par quelle manière thermodynamique on peut calculer un diagramme de phase, il est important d'introduire quelques notions thermodynamiques fondamentales de base, objet de ce chapitre [5].

I.2. Notion de phases

Une phase est une partie chimiquement et physiquement homogène d'un système séparée des autres parties par une interface. La notion d'homogénéité concerne les propriétés physiques ou chimiques qui sont invariants dans n'importe quelle région de la phase considérée. Une phase hétérogène est une phase constituée de deux ou plusieurs phases homogènes coexistant en équilibre thermodynamique.

La phase et l'état de la matière sont intimement liés. Une phase homogène solide indique que l'état est solide. L'état solide indique la nature solide de la phase, mais il ne peut indiquer l'homogénéité de la phase.

La phase peut être stable, métastable ou instable. La phase stable se forme dans les conditions d'équilibre thermodynamique, témoignant de son énergie totale basse ou minimale. La phase instable ne peut pas se former dans les conditions d'équilibre du fait de son énergie totale élevée voire maximale par rapport à la phase stable. Cette phase est dite hypothétique. Si dans des conditions thermodynamiques bien particulières, la stabilité d'une phase est compromise et tend à se décomposer en une ou des phases stables, un passage par une phase critique est nécessaire. Cette phase est dite métastable. C'est une phase qui n'est stable que dans des conditions extrêmement sensibles ; exemple la surfusion [6]. Le schéma de la figure I.1, illustre bien la notion de stabilité où celle-ci est définie par la forme de l'énergie totale du système en fonction d'une propriété physique (volume, concentrations des constituants de la phase, ...).

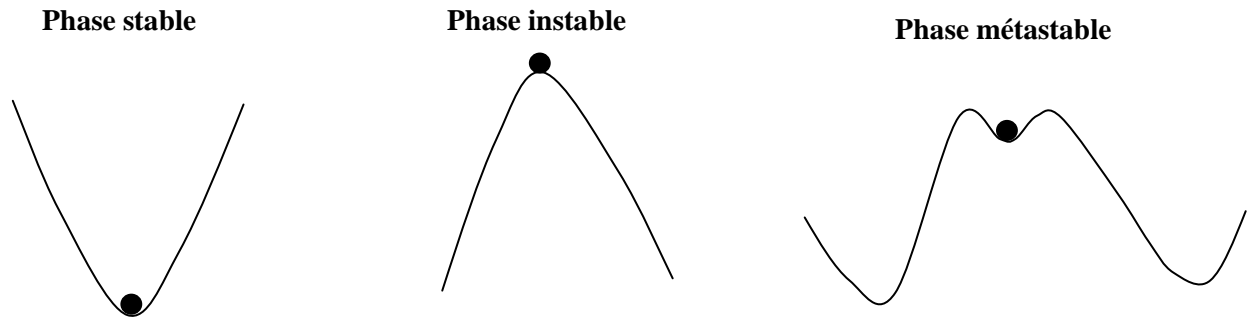


Fig. I.1 : Stabilité d'une phase.

I.3. Equations fondamentales de la thermodynamique

Les fonctions thermodynamiques qui caractérisent l'état d'un système, sont des grandeurs énergétiques, dites fonctions d'état. Elles sont en nombre de cinq [7]:

- ✓ L'énergie interne, noté **U**
- ✓ L'énergie libre, dite énergie de Helmholtz, notée **F**
- ✓ L'enthalpie, notée **H**
- ✓ L'enthalpie libre, dite énergie de Gibbs, notée **G**
- ✓ Le grand potentiel thermodynamique, dit énergie de Landau, noté Ω

- **Energie interne :**

Dans un système fermé la variation de l'énergie interne s'écrit :

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{I.1})$$

Pour un système ouvert :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{I.2})$$

où μ_i et n_i sont respectivement est le potentiel chimique et le nombre de moles du constituant i .

- **Energie libre :**

La variation de l'énergie libre pour un système fermé s'exprime par :

$$dF = -SdT - PdV \quad (\text{I.3})$$

Pour un système ouvert l'équation est écrite telle que :

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{I.4})$$

- **Enthalpie :**

Dans un système fermé La variation de cette grandeur s'exprime par :

$$dH = TdS + VdP \quad (\text{I.5})$$

Pour un système ouvert l'enthalpie s'écrit :

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{I.6})$$

- **Enthalpie libre :**

Dans un système fermé la variation de l'énergie de Gibbs est écrite sous la forme :

$$dG = -SdT + VdP \quad (\text{I.7})$$

Dans d'un système ouvert cette grandeur est écrite comme suit :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{I.8})$$

- **Le grand potentiel :**

Dans un système fermé la variation du grand potentiel s'exprime par :

$$d\Omega = -SdT - PdV \quad (\text{I.9})$$

Dans d'un système ouvert cette grandeur est écrite comme suit :

$$d\Omega = -SdT - PdV - \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i \quad (\text{I.10})$$

Ce dernier potentiel est souvent ignoré dans le traitement thermodynamiques classique des systèmes, car il est utilisé dans la thermodynamique statistique.

I.4. Grandeurs molaires

- **Grandeur molaire totale :**

Lorsqu'une grandeur d'état extensive caractéristique d'une phase (énergie par exemple) est ramenée à une mole du composé de la phase, elle est dite grandeur molaire. Donc, pour toute propriété extensive (grandeur totale quelconque) Y ($Y=Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_r)$), on associe une grandeur molaire totale Y_m définie par [download2]:

$$Y_m = \frac{Y}{n} \quad (\text{I.11})$$

- **Grandeur molaire partielle :**

Les grandeurs molaires partielles constituent la contribution effective du constituant de la phase à la grandeur thermodynamique molaire extensive Y_m décrivant l'état de la phase. On parle alors de grandeur molaire partielle. Elle est notée \bar{Y}_i . Elle dépend de la nature du constituant. Donc, pour un constituant i d'un système uniforme, une grandeur molaire partielle est définie à partir de la propriété extensive Y . L'application de l'identité du théorème d'Euler à cette grandeur extensive conduit à la relation

$$dY_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r) = \sum_{T, P, n_{j \neq i}} \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right) \cdot dn_i \quad (\text{I.12})$$

Où n_i est le nombre de mole du constituant i dans la phase.

De l'équation (I.2) on définit la grandeur molaire partielle \bar{Y}_i du constituant i par :

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{I.13})$$

D'où on peut écrire :

$$Y = \sum_{i=1}^r n_i \bar{Y}_i \quad (\text{I.14})$$

Si l'on divise Y par le nombre totale de mole contenues dans la phase, on obtient :

$$Y_m = \sum_{i=1}^r x_i \bar{Y}_i \quad (\text{I.15})$$

[8, 9]

- **Potentielle chimique (énergie de Gibbs molaire partielle)**

Souvent en thermodynamique du solide, on considère l'enthalpie libre G , dite aussi énergie de Gibbs. Ce choix est dicté par le fait qu'on peut comparer les résultats théoriques avec les résultats expérimentaux. Rappelons que l'enthalpie libre pour un système ouvert $G=G(T, P, n_i)$ dépend de trois genre de variables d'état : T, P, n_i . Si l'on fixe T et P , nous nous plaçons dans les conditions de l'expérience où souvent on travaille à une température constante dans le laboratoire où règne une pression atmosphérique normale constante. Si l'on considère la grandeur $Y=G$, l'énergie molaire partielle de Gibbs \bar{G}_i est alors dite potentiel chimique du composant i , notée μ_i . A T et P constantes, il est clair que la grandeur μ_i donne la variation d'enthalpie libre du système quand on lui ajoute (ou on lui enlève) une mole du constituant i en maintenant tous les autres paramètres constants (T, P , le nombre de moles des autres constituants différents de i) [10], autrement dit :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (\text{I.16})$$

Pour un système binaire AB, le potentiel chimique de chaque composant est donné par :

$$\mu_A = G_m + (1 - x_A) \frac{\partial G_m}{\partial x_A} \quad (\text{I.17})$$

$$\mu_B = G_m - x_A \frac{\partial G_m}{\partial x_A} \quad (\text{I.18})$$

où $x_A + x_B = 1$.

Pour un système à plus de deux constituants, le potentiel chimique d'un constituant i est :

$$\mu_i = \bar{G}_i = G_m + \sum_{j=2}^r (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial G_m}{\partial x_j} \quad (\text{I.19})$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ pour $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ pour $i \neq j$).

[2].

I.5. Solutions solides

On désigne par le terme solution solide, le mélange de corps purs formant une phase solide homogène. Les constituants en très faible teneurs sont des solutés et les autres restants sont des solvants.

Dans un solide cristallin, la solution solide se fait par deux mécanismes : soit par substitution, soit par insertion (figure I.2). En travaillant sur les alliages métalliques, Hume-Rothery énonce les règles nécessaires pour avoir des solutions solides de substitution ou d'insertion totale. Si les conditions exigées ne sont pas vérifiées, mais sont juste en dehors des limites exigées par les règles Hume-Rothery, la solution solide est alors partielle (soit primaire ou intermédiaire, voir § 1.5.3) [11].

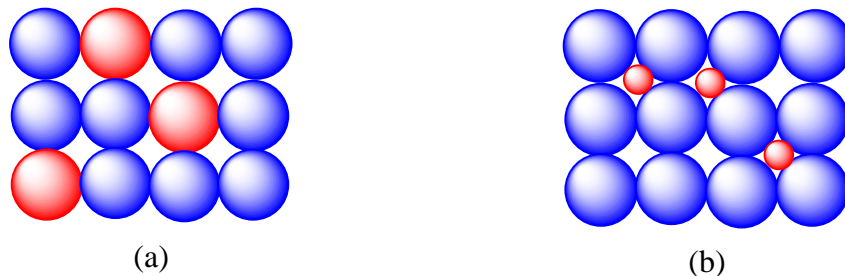


Fig. I.2 : Schéma montrant les deux types de solution solide : (a) solution solide par substitution ; (b) solution solide d'insertion.

I.5.1. Solutions solides de substitution

Dans un même réseau cristallin d'une solution solide de substitution, certains atomes du solvant sont remplacés par les atomes du soluté [2]. Dans ce cas, les rayons atomiques du solvant et du soluté sont proches (figure I.1). En fait, le seul critère des dimensions atomiques n'est pas suffisant. Hume-Rothery donne les conditions de base suivantes pour obtenir une solution solide homogène [11] :

1. Les éléments constituant l'alliage doivent avoir la même structure cristallographique (par exemple, élément cubique à face avec un autre élément cubique à faces centrées).
2. Les atomes doivent avoir une taille voisine : leurs rayons ne doivent pas différer de plus de 15 %. Dans le cas contraire, la solubilité sera très limitée.

3. La valence des deux éléments doit être identique (exemple : cuivre et nickel).
4. Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire. Si la différence est trop élevée, les métaux vont tendre à former un composé intermétallique plutôt qu'une solution solide.

I.5.2. Solution solide d'insertion

Pour ce type de solution, les sites vides situés entre les atomes du solvant constituent des sites d'insertion des atomes du soluté. Cette situation n'est possible que lorsque le rayon atomique du soluté est très inférieur au rayon atomique du solvant [2] (figure I.1).

Les règles de Hume-Rothery pour ce genre de solution sont [11] :

1. Les atomes du soluté doivent être plus petits que les pores de la structure cristalline du solvant.
2. Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire.

I.5.3. Solutions solides primaires et secondaires

Quand la structure des deux corps purs que l'on souhaite mélanger est la même et quand les rayons atomiques des atomes qui constituent ces corps purs sont très proches, il arrive que l'on puisse réaliser des solutions solides de substitution pour tous les alliages dont la composition est comprise entre le composant A pur et le composant B pur. On parle alors de miscibilité totale [12].

Plus généralement, il existe une limite de solubilité qui limite le phénomène de substitution [13].

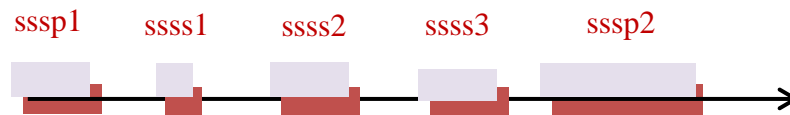
- Si A et B se mélangent en toute proportion. On a une solution solide de substitution primaire unique notée sssp.



- Si A et B se mélangent l'un dans l'autre mais atteignent une limite de saturation. On aura deux solutions solides primaires notées sssp1 et sssp2.



Pour certains éléments A et B, il est également possible de former des solutions solides intermédiaires, dite secondaires, c'est-à-dire pour des compositions chimiques intermédiaires entre A et B [12]. Leur structure cristalline est alors différente de celles des corps pur A et B [13] et elles sont plus ou moins ordonnées.



Si l'ordre est total dans cette phase solide homogène intermédiaire, on parle alors d'un composé défini, c'est à dire la formation d'un corps à stœchiométrie définie A_nB_m .

I.6. Modèles thermodynamiques des solutions solides

La description par la thermodynamique des solutions solides et des alliages d'une manière générale est complexe. On fait appel souvent à des modèles d'approximation qui se classent souvent par ordre croissance de difficulté comme suit :

- Le modèle de la solution idéale
- Le modèle de la solution régulière
- Le modèle de la solution sub-régulière

Dans ce qui suit, on ne traitera que les deux premiers modèles, sujets de notre travail.

Ces modèles se basent essentiellement sur la détermination de l'énergie de miscibilité.

I.6.1. Energie de miscibilité

L'énergie de miscibilité Ω définit le paramètre énergétique comparatif entre des énergies d'interaction entre différente paire d'atomes dans la solution. Ce paramètre énergétique, dit énergie de miscibilité, présente l'énergie nécessaire pour former une solution

solide, il compare l'énergie de la liaison U_{AB} entre atomes dissemblables A-B avec les énergies des liaisons U_{AA} et U_{BB} entre atomes semblables A-A et B-B, soit [14] :

$$\Omega = Z N_0 \omega_{AB} \quad (\text{I.20})$$

où Z est le nombre de coordinance, N_0 est le nombre d'Avogadro, ω_{AB} est le paramètre d'interaction donné par [14]

$$\omega_{AB} = U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} \quad (\text{I.21})$$

I.6.2. Modèle de la solution idéale

Ce modèle considère que [2] :

- l'interaction d'un composant avec les atomes qui l'entourent à l'état pur est en moyenne la même quand il se trouve en solution;
- la solution ne nécessite pas un apport d'énergie pour se former ; *i.e.* l'énergie de miscibilité est nulle $\Omega = 0$;
- l'activité thermodynamique d'un composant i dans la solution est égale à sa fraction molaire $a_i = x_i$.

I.6.3. Modèle de la solution régulière

Dans ce modèle de solution on considère que [2] :

- l'interaction d'un atome ou d'un composant avec son entourage à l'état pur diffère lorsqu'il est dans une solution ;
- l'activité thermodynamique d'un composant i dans la solution solide diffère de sa fraction molaire : $a_i \neq x_i$.
- l'énergie de miscibilité est constante et non nulle $\Omega \neq 0$ quel que soit la température et la fraction molaire ; *i.e.* la solution solide nécessite un apport d'énergie d'excès pour se former.

I.7. Equilibre thermodynamique

Un système multi-composant avec deux phases en contact est dit en équilibre thermodynamique lorsqu'il n'existe aucun gradient de forces dans le système, que ce soit de type mécanique, thermique, ou chimique [2].

L'équilibre isobare isotherme peut être calculé à partir de la minimisation de l'énergie de Gibbs, donc il est exprimé par:

$$dG_{T,P} = 0 \quad (\text{I.22})$$

Soit

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{I.23})$$

Conditions d'équilibre thermodynamique

Les conditions d'équilibre thermodynamique s'expriment par :

- Equilibre mécanique : $P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = P^{(\gamma)} = \dots = P$;
- équilibre thermique : $T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = T^{(\gamma)} = \dots = T$
- équilibre chimique : $\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} = \mu_1^{(\gamma)} = \dots = \mu_1$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\gamma)} = \dots = \mu_i$$

$$\mu_m^{(\alpha)} = \mu_m^{(\beta)} = \mu_m^{(\gamma)} = \dots = \mu_m \quad \text{où } i=1, 2, 3, \dots, m.$$

Il existe donc (m+2) conditions d'équilibre.

Dans les expériences et pour des systèmes solides, on considère les transformations isobares isothermes, de ce fait l'équilibre thermodynamique est exprimé par l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans toutes les phases en contact [2].

I.8. Diagramme de phases

Le diagramme de phases, ou diagramme d'équilibre, est une représentation géométrique d'un système matériel, qui résume, en une simple figure, un grand nombre de renseignements sur les conditions de température, de pression, de volume et de composition

pour lesquelles les différentes phases solides et liquides d'un corps pur ou d'un mélange sont thermodynamiquement stables et en équilibre [15].

Les digrammes de phases sont de formes multiples. La détermination de ces formes est définie par la miscibilité des phases stables en équilibre.

La miscibilité de phases solide ou liquide est la capacité d'obtenir un mélange homogène. Si les composants d'un mélange sont soluble l'un dans l'autre, *i.e.* qu'ils peuvent former un mélange homogène solide ou liquide quel que soit la température et la concentration, on a donc une « miscibilité totale ».

Par contre, si les composants d'une solution forment un mélange homogène uniquement en phase liquide ou en phase solide, on dit qu'on a une miscibilité partielle [16].

Si les composants à l'état solide réagissent chimiquement pour former un solide homogène avec une stœchiométrie définie, on parle alors d'un composé définit.

Dans le cas des systèmes binaires, les diagrammes de phases sont multiples, on distingue les diagrammes en fuseau, les diagrammes avec réaction eutectique, et d'autres avec réaction eutectoïde, péritectique, etc.

Notre travail porte sur les premiers types de digramme de phases simples : digramme en fuseau et diagramme avec réaction eutectique.

I.8.1. Diagramme en fuseau

Ce type de diagrammes binaires est le plus simple, car les deux constituants sont solubles en toute proportion en phase liquide et en phase solide. Les alliages ayant un tel diagramme forment, selon la température, une unique solution liquide ou solide, dont le domaine de stabilité s'étend du premier élément pur au deuxième élément pur. Les domaines de stabilité de ces deux phases sont séparés par un étroit domaine biphasé en forme de fuseau (figure I.3). Dans ce domaine biphasé, les deux phases coexistent et sont donc en équilibre [17].

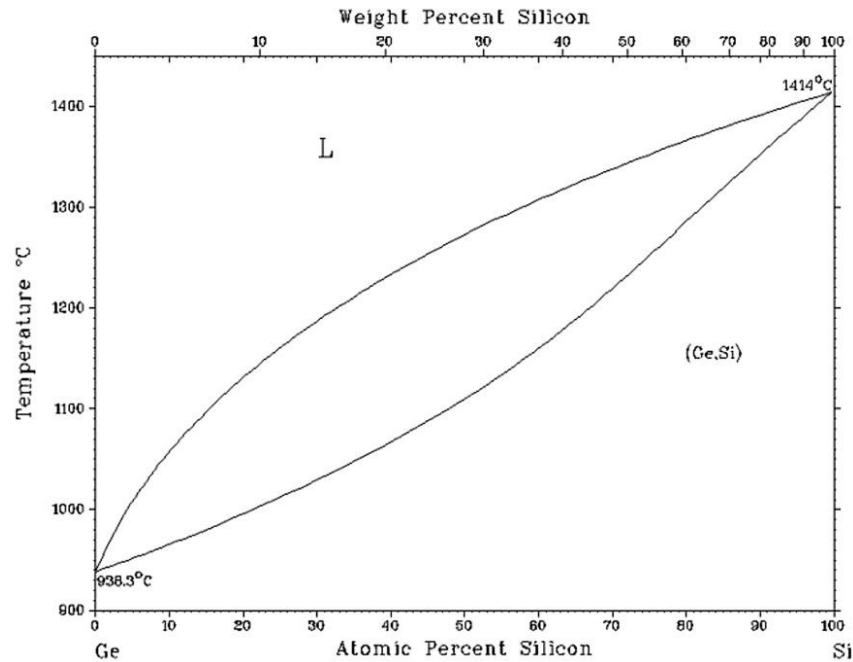


Fig. I.3 : Exemples de diagrammes de phases binaires à miscibilité totale : diagramme de phases de l'alliage Ge-Si [17].

I.8.2. Diagramme avec une réaction eutectique

Les diagrammes eutectiques simples possèdent tous une structure identique résultant la présence d'un seul équilibre triphasé eutectique entre une phase liquide et deux phases solides. Les constituants dissous abaissent la température de fusion commençante de ces solutions (solidus). En conséquence, la température de l'équilibre eutectique est inférieure à la température de fusion des constituants du système [17] (figure I.4).

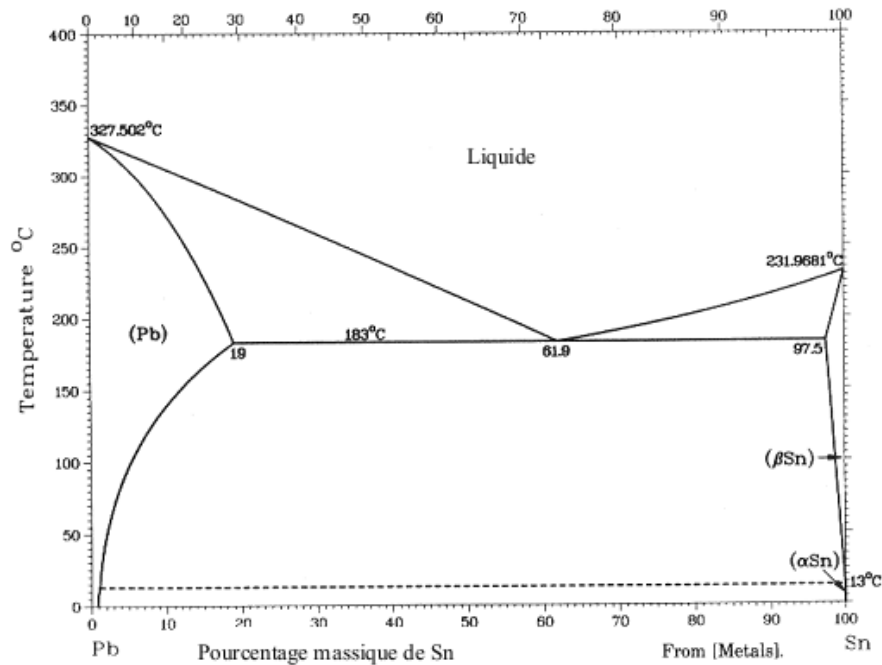


Fig. I.4 : Exemples de diagrammes de phases binaires à miscibilité partielle (eutectique) : diagrammes de phases de l'alliage Pb-Sn [1].

I.9. Construction des diagrammes

Pour une pression constante, l'ensemble des équilibres entre les différentes phases existantes dans un système binaire peut être représenté dans un plan température-composition, où la température est portée sur l'axe des ordonnées et la composition est portée sur l'axe des abscisses [15]. Le diagramme de phase se construit selon deux procédés. Le premier, onéreux en temps et en matériel, est expérimental. Il est basé sur les courbes thermiques de refroidissement. Le second procédé est théorique, moins onéreux mais complexe, se base sur des calculs théoriques de thermodynamiques.

I.9.1. Construction par calcul

Cette construction est basée sur la connaissance de l'expression de l'enthalpie libre molaire de mélange. Les potentiels chimiques des constituants sont déterminés à l'aide des tangentes pour une fraction molaire donnée. Les potentiels chimiques d'un constituant dans les phases en équilibre sont identiques. Ceci traduit la règle de la tangente commune (figure I.5 (a)). Cette figure montre le segment MN représentatif de la variation de l'énergie libre. Au fur et à mesure que la température varie entre T_A et T_B , températures de fusion des

constituants A et B, les lieux des points M et N définissent le fuseau représenté sur la figure I.5(b) [18].

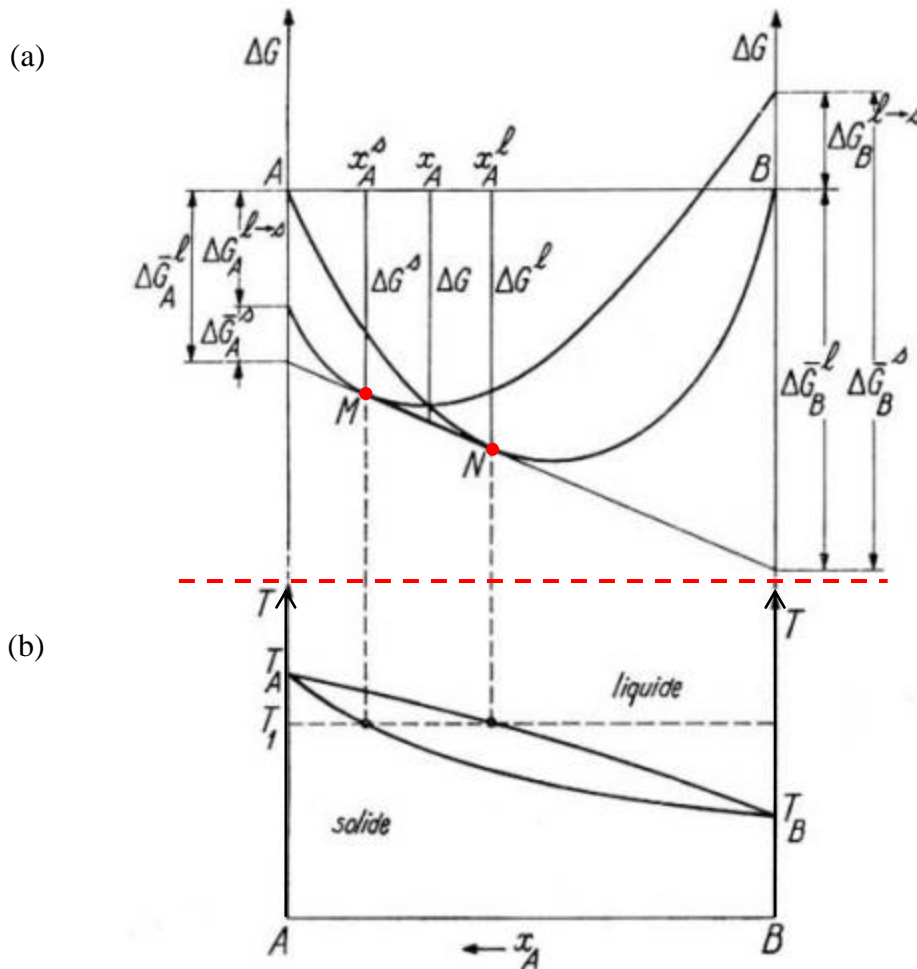


Fig. I.5 : détermination des compositions des phases liquides et solides :
 (a) courbes de variation de l'énergie libre ; (b) diagramme de phases illustratif d'un alliage binaire [18].

I.9.2. Construction à l'aide des courbes thermiques

Cette méthode se base sur l'étude des transformations de phases liquide-solide en exploitant les courbes de refroidissements ; qui décrivent la variation de la température d'un corps préalablement chauffé en fonction de temps, ce qui permet de tracer les lignes de solidus et liquidus.

Les courbes sont obtenues à partir des dispositifs de mesure, pour qu'ils soient utilisés dans la détermination des diagrammes de phases Comme il est démontré dans la figure I.6 [19].

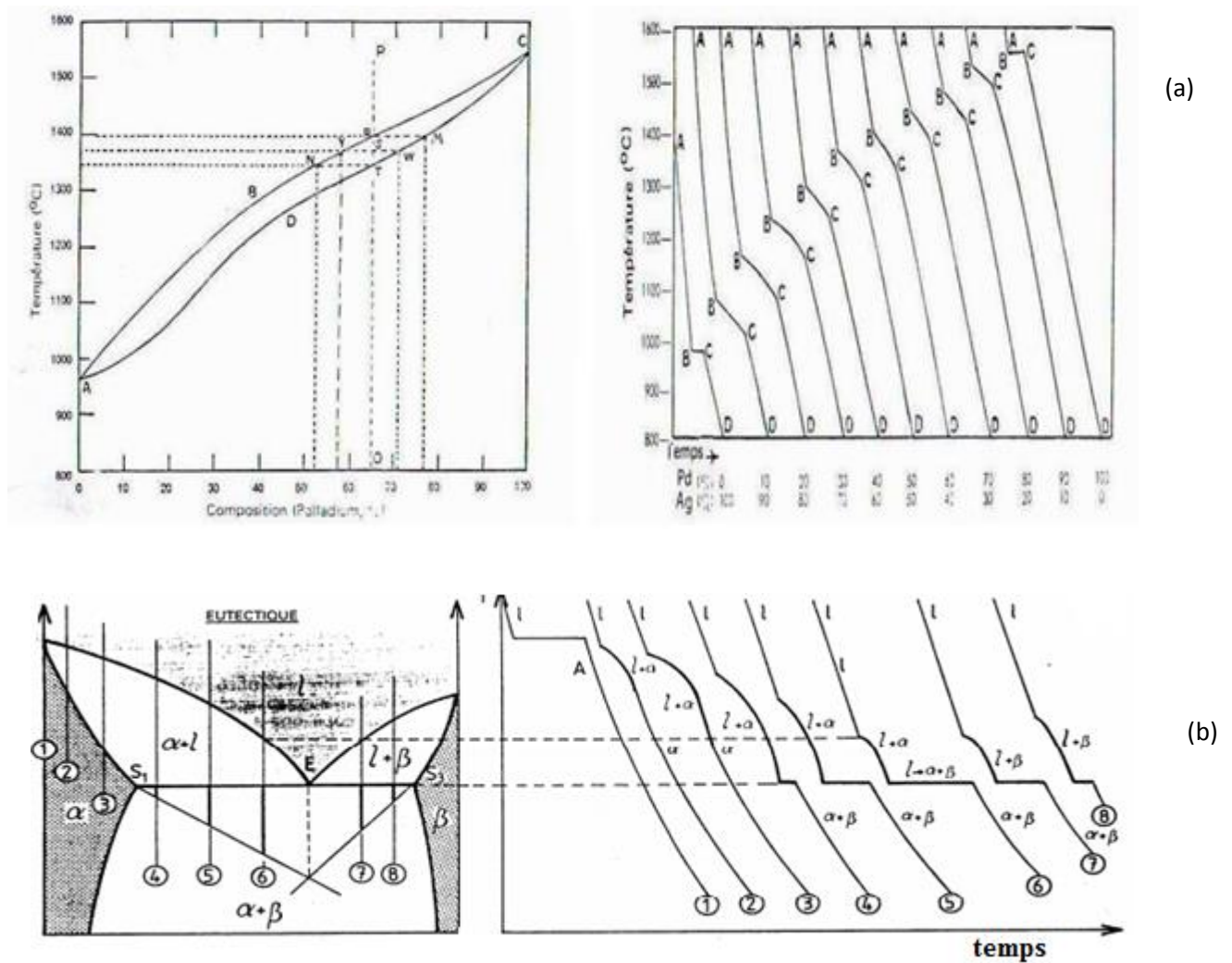


Fig. I.6 : Quelques exemples illustratifs de la construction des diagrammes de phases en forme de fuseau (a) et à réaction eutectique (b) à partir des courbes de refroidissement. à droite-sont les courbes de refroidissement, à gauche-sont les diagrammes de phases issue de ces courbes [19].

Ainsi, tous les diagrammes de phases construits à ce jour, que ce soit par calcul ou par expérience, sont des diagrammes de phases en volume. Rappelons que l'objectif de notre travail et de tracer des diagrammes de phases pour les surfaces. Aussi, un aperçu sur la notion de surface est nécessaire.

I.10. Notion de surface

La surface, en science des matériaux, est la région s'étendant sur une épaisseur allant des premiers nanomètres à, parfois, quelques centaines de micromètres, où s'effectue la transition entre le volume intérieur et le milieu ambiant. Tout système régi par les lois de la thermodynamique cherche à augmenter sa stabilité en diminuant son énergie libre. La surface est réactive et cherche à abaisser son énergie avec la modification de la composition chimique superficielle comme la ségrégation d'impuretés et l'interaction avec son environnement physico-chimique comme l'oxydation etc [20].

D'autre part et du point de vue chimique et cristallographique, la surface d'un solide est constituée par la dernière couche d'atomes, c'est-à-dire par des atomes qui sont dans un état de liaison différent des atomes du volume (figure I.7) [20].

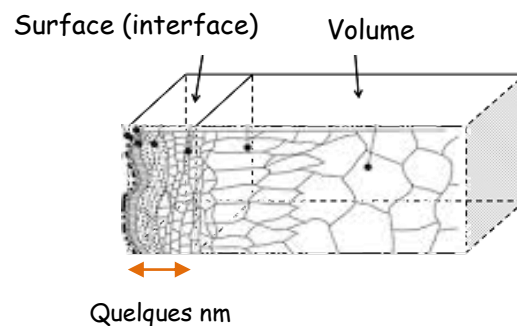


Fig. I.7 : Image illustrative de la surface d'un matériau [21].

La notion de surface diffère de l'intérêt du spécialiste qui la traite. Pour un chimiste, les phénomènes de catalyse font intervenir essentiellement la première couche de surface, soit sur une épaisseur de 0.5 nm. Le physicien qui s'intéresse à la ségrégation de surface considère la surface sur trois à quatre couches atomiques, soit sur une épaisseur de 2 nm. Le mécanicien qui s'intéresse à la rugosité des surfaces et à la précision des dimensions des pièces qu'il usine, son intérêt porte sur une épaisseur d'une dizaine de μm . Le métallurgiste qui s'intéresse au traitement thermomécanique des surfaces ainsi qu'au revêtement (coating) s'intéresse à une couche de l'ordre d'une centaine de μm .

Dans notre travail nous nous intéressons aux premières couches atomiques (2 ou 3) qui sont souvent le siège de la ségrégation de surface dans les alliages métalliques. La notion de

ségrégation est introduite ci-après, car elle est déterminante dans le calcul des diagrammes de phases de surface.

I.11. Ségrégation de surface

La ségrégation de surface est parmi les phénomènes de surface les plus traités. elle désigne de manière générale des écarts locaux à la concentration nominale d'un soluté dans un solvant. On appelle ségrégation « inter-faciale » le regroupement d'atomes de solutés sur les interfaces d'un matériau (figure I.8) : surfaces, joints de grains, joints interphases...

La ségrégation dont il est question ici peut aussi concerner d'autres défauts étendus des matériaux cristallins, en particulier les dislocations. Les « atmosphères de Cottrell » sont un exemple bien connu de « ségrégation » sur les dislocations [21].

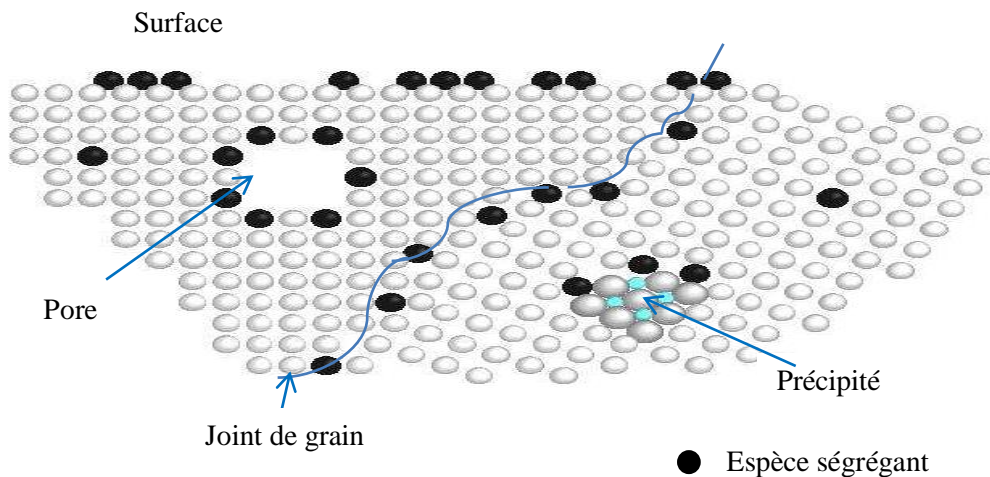


Fig. I.8 : Image illustrative de la ségrégation sur différents types d'interfaces [21].

Chapitre II

Calcul des diagrammes de phases de surface

II.1. Introduction

Ces dernier temps, plusieurs approches théoriques ont été développées pour décrire les phénomènes de surface et d'interface dans les matériaux [22]. La composition chimique de la surface est l'une des plus importantes propriétés qui doit être connue afin de déterminer d'autres phénomènes de surface. En se basant sur la thermodynamique, on peut démontrer de façon convaincante que la composition de surface peut être très différente de celle du volume pour la plupart des systèmes multi-composants. Dans de nombreux phénomènes de surface importants, la composition chimique de la couche la plus supérieure contrôle les propriétés de surface et non pas la composition du volume. Il est donc nécessaire de développer des modèles thermodynamiques qui permettent la prédiction de la composition de surface des systèmes à plusieurs composants en fonction de la composition du volume et en fonction de la température [4]. Cela nous amène à déterminer le diagramme de phases de surface pour prédire les propriétés de la surface, et les effets de la modification des paramètres de l'arrangement atomique de la structure de surface. Cela sera aussi le point de départ pour comprendre la cinétique des transitions de phase au niveau des surfaces [23].

Dans ce chapitre, on calcule les diagrammes de phases des volumes et des surfaces pour deux types de système binaire, qui sont Cu-Ni à miscibilité totale et Ag-Cu à miscibilité partielle, selon deux modèles thermodynamiques : le modèle de la solution idéale et le modèle de la solution régulière.

II.2. Définitions

II.2.1. Surface d'un matériau

La surface d'un matériau est en réalité la zone superficielle du matériau qui le sépare du milieu extérieur non condensé (ou le vide) et qui s'étend sur quelques couches atomiques (2 ou 3). Les propriétés physiques y sont différentes de celles du volume du matériau [24].

Le modèle thermodynamique de Gibbs traite cette couche limite, qui est une « phase surfacique » entre deux phases volumiques, étant une surface plane « Σ » (figure.II.1), sans dimension latérale, où elle possède ses propres caractéristiques thermodynamiques (variables d'état U, T, S, μ_i, \dots) [25].



Fig. II.1 : Description schématique de la Surface de Gibbs [25].

II.2.2. Tension de surface

La tension de surface ou énergie de surface σ mesure l'énergie mécanique nécessaire pour créer une unité de surface entre une phase condensée (solide ou liquide) en équilibre thermodynamique avec sa phase vapeur. Cette énergie est due au fait que les molécules près de la surface n'ont pas le même environnement qu'en volume (figure.II.2) et de ce fait des forces de surface apparaissent pour maintenir le système en équilibre [26, 27]

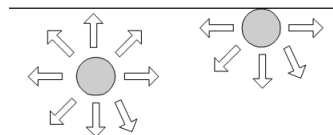


Fig. II.2 : Attraction des molécules en volume et en surface [27].

De ce fait, l'augmentation de la surface, c'est à dire du nombre de molécules à la surface est accompagnée d'une dépense de travail [28]:

$$dW = \sigma d\omega$$

Où σ est la tension de surface, dW est le travail mécanique de surface qu'il faut fournir pour augmenter la surface de ω à $\omega + d\omega$.

L'unité de mesure de la tension de surface est: $\mathbf{J/m^2}$.

En thermodynamique, la tension de surface est définie par l'augmentation d'énergie libre par unité d'accroissement de surface :

$$\sigma = \left(\frac{\partial U^{(\sigma)}}{\partial \omega} \right)_{S,n} \quad [27]$$

où la variation de l'énergie interne $U^{(\sigma)}$ pour la phase surfacique (surface) est:

$$dU^{(\sigma)} = TdS + \sigma d\omega + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

Le terme de la phase volumique $dW = -PdV$ est remplacé pour la surface par $dW = \sigma d\omega$ [25].

II.2.3. L'aire molaire

Du fait des différences dans les densités de divers matériaux, le nombre d'atomes occupant une unité de surface sera différente. Si on considère une surface ω , comme la surface occupée par le nombre d'Avogadro N_A d'atomes, et on définit le volume atomique V_a par [4]

$$V_a = \frac{V_i^{(\varphi)}}{N_A}$$

dont $V_i^{(\varphi)}$ est le volume molaire de l'élément i dans la phase φ , donné par

$$V_i^{(\varphi)} = \frac{M_i}{\rho_i^{(\varphi)}}$$

où M_i est la masse molaire de l'élément i et $\rho_i^{(\varphi)}$ est sa masse volumique pour la phase φ (solide ou liquide).

Ainsi, la surface par atome, sera écrite de tel

$$\omega = fV_a$$

où f est un facteur de structure dépendant de la compacité de l'interface du système mono composant [4].

D'après McLachan [29], l'aire d'un atome devrait être proportionnelle au carré d'une certaine dimension D de l'atome et le volume proportionnelle à son cube: $\omega = bD^2, V = cD^3$. Ainsi $\omega = (b/c^{2/3})V^{2/3}$. Donc pour la face (100) d'une structure cubique simple $b = c = 1$, on aura $f=1$. Pour le plan (111) d'un CFC, $b = \sqrt{3}/4$ et $c = 1/4$, ce qui donne $f=1,09$.

On verra dans la suite, que pour nos solutions solides cfc, $f=1,09$ et $f=1,12$ pour la solution liquide. L'aire molaire d'un élément i dans une phase φ est donc donnée par [4] :

$$\omega_{0i}^{(\varphi)} = N_A \omega$$

$$\omega_{0i}^{(\varphi)} = f N_A^{1/3} V_{(\varphi)}^{2/3} \quad (\text{II.1})$$

II.2.4. Energie de miscibilité pour la surface

Un atome appartenant au plan de la surface possédera $Z_{\perp}^{(\sigma)}$ atomes premiers proches voisins du côté de la phase surfacique (σ) et $Z_{\perp}^{(\varphi)}$ atomes premiers proches voisins du côté de la phase φ . Sur le même plan de l'atome, on comptera $Z_{\parallel}^{(\varphi)}$ proches voisins (figure.II.3).

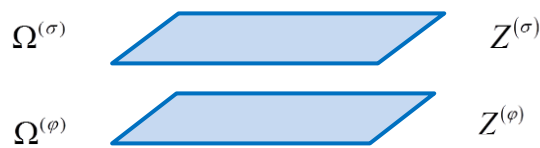


Fig. II.3 : Présentation des plans de la phase surfacique et la φ en contact.

Dans l'approximation des liaisons rigides [14], nous avons :

$$\frac{\Omega^{(\sigma)}}{Z^{(\sigma)}} \approx \frac{\Omega^{(\varphi)}}{Z^{(\varphi)}}$$

où $\Omega^{(\sigma)}$ est l'énergie de miscibilité de surface. D'après la relation précédente, ce paramètre énergétique peut être évalué par son homologue du volume de la phase $\Omega^{(\varphi)}$ selon la relation suivante [14]:

$$\Omega^{(\sigma)} = \frac{Z^{(\sigma)}}{Z^{(\varphi)}} \Omega^{(\varphi)}$$

$$Z^{(\varphi)} = Z_{\parallel}^{(\varphi)} + 2Z_{\perp}^{(\varphi)}$$

$$Z^{(\sigma\varphi)} = Z_{\parallel}^{(\varphi)} + Z_{\perp}^{(\varphi)}$$

Les composants des deux systèmes étudiés dans ce mémoire ; Cu, Ni et Ag ; sont des métaux qui ont une structure CFC, donc le nombre de proches voisins est $Z_{\parallel}^{(\varphi)} = Z_{\perp}^{(\varphi)} = 4$. Ce qui donne

$$\Omega^{(\sigma)} = \frac{2}{3}\Omega^{(\varphi)} \quad (\text{II.2})$$

II.3. Propriétés physiques des systèmes étudiés et de leurs composants

Les systèmes choisis dans ce travail sont le Cu-Ni et l'Ag-Cu, qui sont deux alliages métalliques binaires, dont le premier présente un diagramme de phases de solubilité totale (figure.II.4), et le deuxième forme un diagramme de phases de solubilité partielle (figure.II.5).

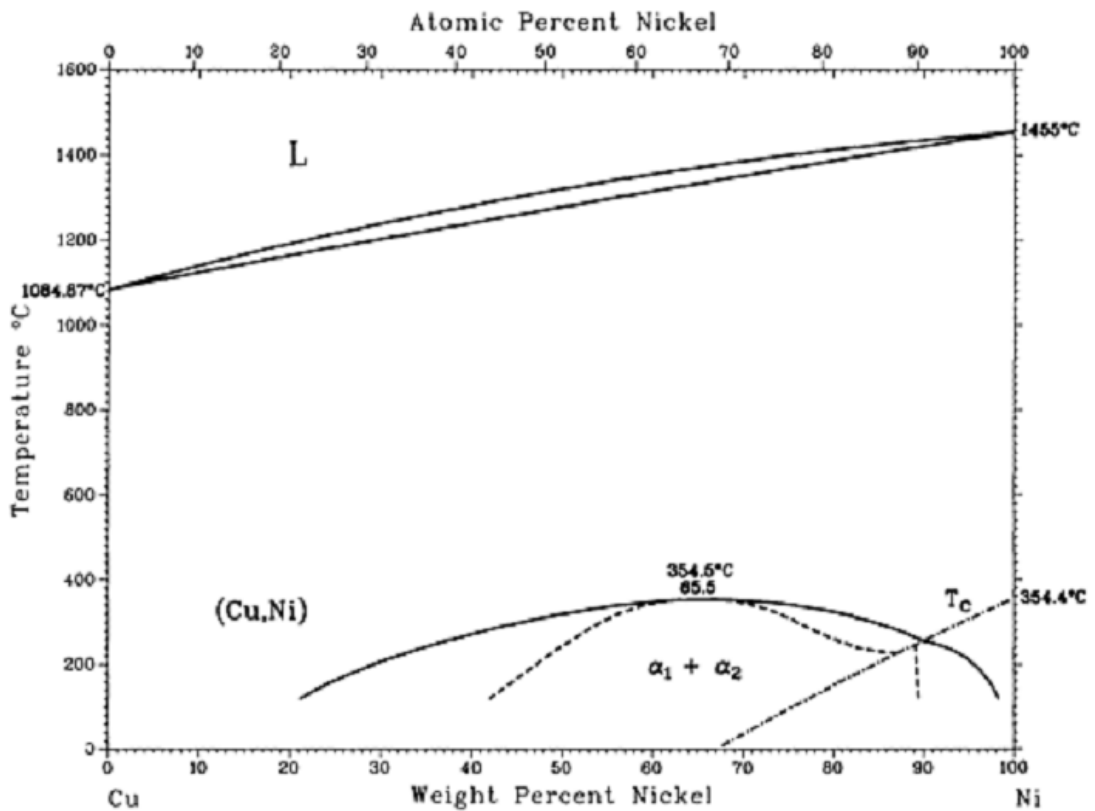


Fig. II.4 : Diagramme de phases expérimental du système Cu-Ni [1].

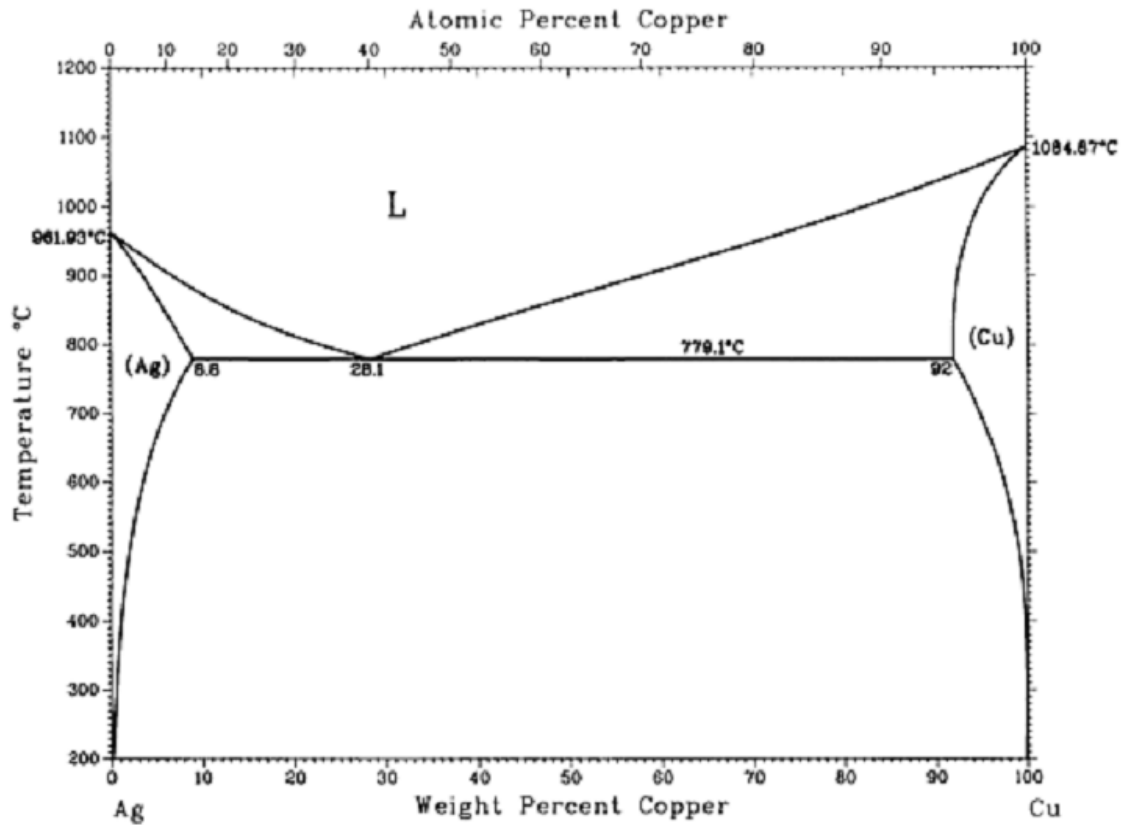


Fig. II.5 : Diagramme de phases expérimental du système Ag-Cu [1].

Le tableau.II.1 présente les différentes propriétés et grandeurs des composants de ces alliages. Les aires molaires sont calculées utilisant la relation (II.1).

Tableau. II.1. Propriétés physiques des métaux purs entrant dans la composition des systèmes étudiés [14].

élément Grandeurs	Cu	Ni	Ag
$\Delta H_{0i}^{(\alpha-l)}$ (J/mol)	13000	17600	11280
$T_{0i}^{(\alpha-l)}$ (°K)	1357.77	1728.15	1234.93
$\Delta G_{0i}^{(\beta-\alpha)}$ (J/mol)	0.316	—	-0.316
$\omega_{0i}^{(s)}$ (m ² /mol)	33979	33376	43507
$\omega_{0i}^{(l)}$ (m ² /mol)	37854	36348	48403
$\sigma_{0i}^{(s)}$ (j/m ²)	1.579	2.142	1.140
$\sigma_{0i}^{(l)}$ (j/m ²)	1.286	1.782	0.926
M (g/mol)	63.55	58.69	107.9
$V^{(s)}$ (10 ⁻⁰⁶ m ³ /mol)	7.0926	6.9047	10.276
$V^{(l)}$ (10 ⁻⁰⁶ m ³ /mol)	8.0068	7.5340	11.577

Le tableau.II.2 présente les énergies de miscibilités des volumes. Les énergies de miscibilité de la surface sont calculées utilisant la relation (II.2).

Tableau. II.2. Energies de miscibilités de volume et de la surface pour les deux systèmes Ag-Cu et Cu-Ni (en J/mol) [14].

Grandeurs \ Système	Cu-Ni	Ag-Cu
$\Omega^{(s)}$	3412.242	24749.78
$\Omega^{(l)}$	3349.44	14571.48
$\Omega^{(\sigma s)}$	2274.828	16499.853
$\Omega^{(\sigma l)}$	2232.96	9714.32

II.4. Calcul des diagrammes de phases en volume

Les calculs des diagrammes de phases dans ce mémoire sont faites grâce à des concepts thermodynamiques simples, qui permettent de déterminer la composition chimique du volume pour chaque température, en établissant les équations d'équilibre thermodynamique.

La pression étant prise constante, pour chaque température T on réalise ainsi l'équilibre chimique, donc l'égalité des potentiels chimique, pour chaque composant dans les différentes phases en contact.

Le potentiel chimique d'un élément i pour une solution binaire dans une phase volumique quelconque φ s'écrit :

$$\mu_i^{(\varphi)} = \mu_{0i}^{(\varphi)} + RT \ln a_i^{(\varphi)} \quad (\text{II.3})$$

où $\mu_{0i}^{(\varphi)}$ est le potentiel chimique de l'élément pur à l'état standard et $a_i^{(\varphi)}$ est l'activité thermodynamique de l'élément i .

II.4.1. Calcul du diagramme d'équilibre Cu-Ni

Pour le système Cu-Ni nous avons deux phases stables, la phase liquide (l) et la phase solide (α). La condition d'équilibre entre ces deux phases est donnée par :

$$\mu_i^{(\alpha)}(T, x_i) = \mu_i^{(l)}(T, x_i) \quad (\text{II.4})$$

Le diagramme de phases pour cet alliage est calculé selon deux modèles : celui de la solution idéale et puis de la solution régulière.

II.4.1.1 Calcul du diagramme Cu-Ni dans le cas de la solution idéale

Dans ce cas, l'expression du potentiel chimique (II.3) s'écrit :

$$\mu_i^{(\phi)} = \mu_{0i}^{(\phi)} + RT \ln x_i^{(\phi)} \quad (\text{II.5})$$

A l'équilibre thermodynamique, on aura l'équation suivante:

$$\mu_{0i}^{(\alpha)} + RT \ln x_i^{(\alpha)} = \mu_{0i}^{(l)} + RT \ln x_i^{(l)} \quad (\text{II.6})$$

qui aboutit à l'expression suivante :

$$\frac{-\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{RT} + \ln \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(l)}} = 0 \quad (\text{II.7})$$

où :

$$\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)} = \mu_{0i}^{(l)} - \mu_{0i}^{(\alpha)} \quad (\text{II.8})$$

D'autre part, à l'équilibre thermodynamique, La transition de phase d'un composant à son état pur est donnée par l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow l)} = \frac{\Delta H^{(\alpha \rightarrow l)}}{T^{(\alpha \rightarrow l)}} \quad (\text{II.9})$$

où $T^{(\alpha \rightarrow l)}$ est la température de transition de phase $\alpha \rightarrow l$.

Sachant que les composants de l'alliage sont à la température T, alors :

$$\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)} = \Delta H^{(\alpha \rightarrow l)} - T \Delta S^{(\alpha \rightarrow l)} \quad (\text{II.10})$$

L'équation (II.8) s'écrit ainsi de la manière suivante :

$$\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)} = \Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)} \left(1 - \frac{T}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} \right) \quad (\text{II.11})$$

ou bien sous la forme suivante (utilisée dans nos calculs) :

$$\boxed{-\frac{\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{RT} = \frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right)} \quad (\text{II.12})$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'équation (II.7), on obtient:

$$\ln \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(l)}} + \frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) = 0 \quad (\text{II.13})$$

La concentration de la phase liquide se détermine ainsi par celle de la phase solide selon l'expression suivante:

$$x_i^{(l)} = x_i^{(\alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (\text{II.14})$$

Pour la solution binaire Cu-Ni on aura le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{Cu}^{(l)} = x_{Cu}^{(\alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right) \\ x_{Ni}^{(l)} = x_{Ni}^{(\alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.15})$$

Nous savons que $x_{Cu} = 1 - x_{Ni}$, alors le système d'équation (II.15) devient (expression utilisée dans nos calculs) :

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 - x_{Ni}^{(l)}) = (1 - x_{Ni}^{(\alpha)}) \exp \left(\frac{\Delta H_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right) \\ x_{Ni}^{(l)} = x_{Ni}^{(\alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.16})$$

La résolution de ce système d'équation par Matlab nous permet de tracer le diagramme de phase Cu-Ni (figure II.6).

Le programme de calcul du diagramme de phase Cu-Ni est donné en Annexe 1.

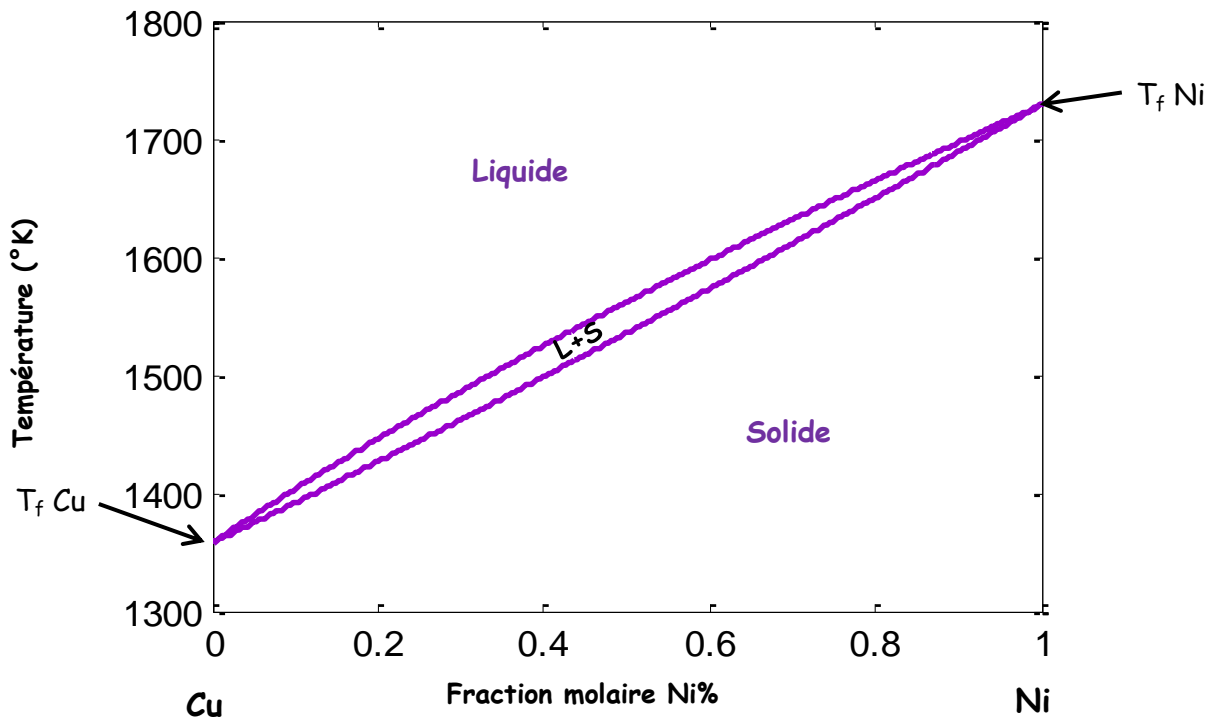


Fig. II.6 : Diagramme de phases calculé pour la solution idéale Cu-Ni.

II.4.1.2 Calcul du diagramme Cu-Ni dans le cas de la solution régulière

Dans le cas de la solution régulière, le potentiel chimique exprimé en (II.3) s'écrit autrement :

$$\mu_i^{(\phi)} = \mu_{oi}^{(\phi)} + RT \ln a_i^{(\phi)} = \mu_{oi}^{(\phi)} + RT \ln x_i^{(\phi)} + \Omega^{(\phi)} (1 - x_i^{(\phi)})^2 \quad (\text{II.17})$$

A l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide, l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases s'écrit :

$$\mu_{oi}^{(\alpha)} + RT \ln x_i^{(\alpha)} + \Omega^{(\alpha)} (1 - x_i^{(\alpha)})^2 = \mu_{oi}^{(l)} + RT \ln x_i^{(l)} + \Omega^{(l)} (1 - x_i^{(l)})^2 \quad (\text{II.18})$$

qui aboutit à :

$$\frac{-\Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{RT} + \ln \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(l)}} + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_i^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_i^{(l)})^2 \right) = 0 \quad (\text{II.19})$$

En appliquant l'équation de Clausius- Clapeyron, on obtient :

$$\ln \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(l)}} + \frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_i^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_i^{(l)})^2 \right) = 0 \quad (\text{II.20})$$

La concentration de la phase liquide se détermine ainsi par celle de la phase solide selon l'expression suivante:

$$x_i^{(l)} = x_i^{(\alpha)} \exp \left(\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_i^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_i^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (\text{II.21})$$

Pour la solution Cu-Ni, l'équation précédente s'écrit pour les deux éléments Cu et Ni de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{Cu}^{(l)} = x_{Cu}^{(\alpha)} \exp \left(\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_{Cu}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_{Cu}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right) \\ x_{Ni}^{(l)} = x_{Ni}^{(\alpha)} \exp \left(\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_{Ni}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_{Ni}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.22})$$

Sachant que $x_{Cu} = 1 - x_{Ni}$, le système d'équations précédent devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 - x_{Ni}^{(l)}) = (1 - x_{Ni}^{(\alpha)}) \exp \left(\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} x_{Ni}^{(\alpha)2} - \Omega^{(l)} x_{Ni}^{(l)2} \right) + \frac{\Delta H_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right) \\ x_{Ni}^{(l)} = x_{Ni}^{(\alpha)} \exp \left(\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_{Ni}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_{Ni}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.23})$$

Les fractions des phases solide et liquide pour la solution régulière seront donc définies en résolvant ce système (II.23) d'équations selon le programme établi en Annexe 2. L'utilisation du solveur de Matlab nous permet de tracer le diagramme de phase de la figure II.7.

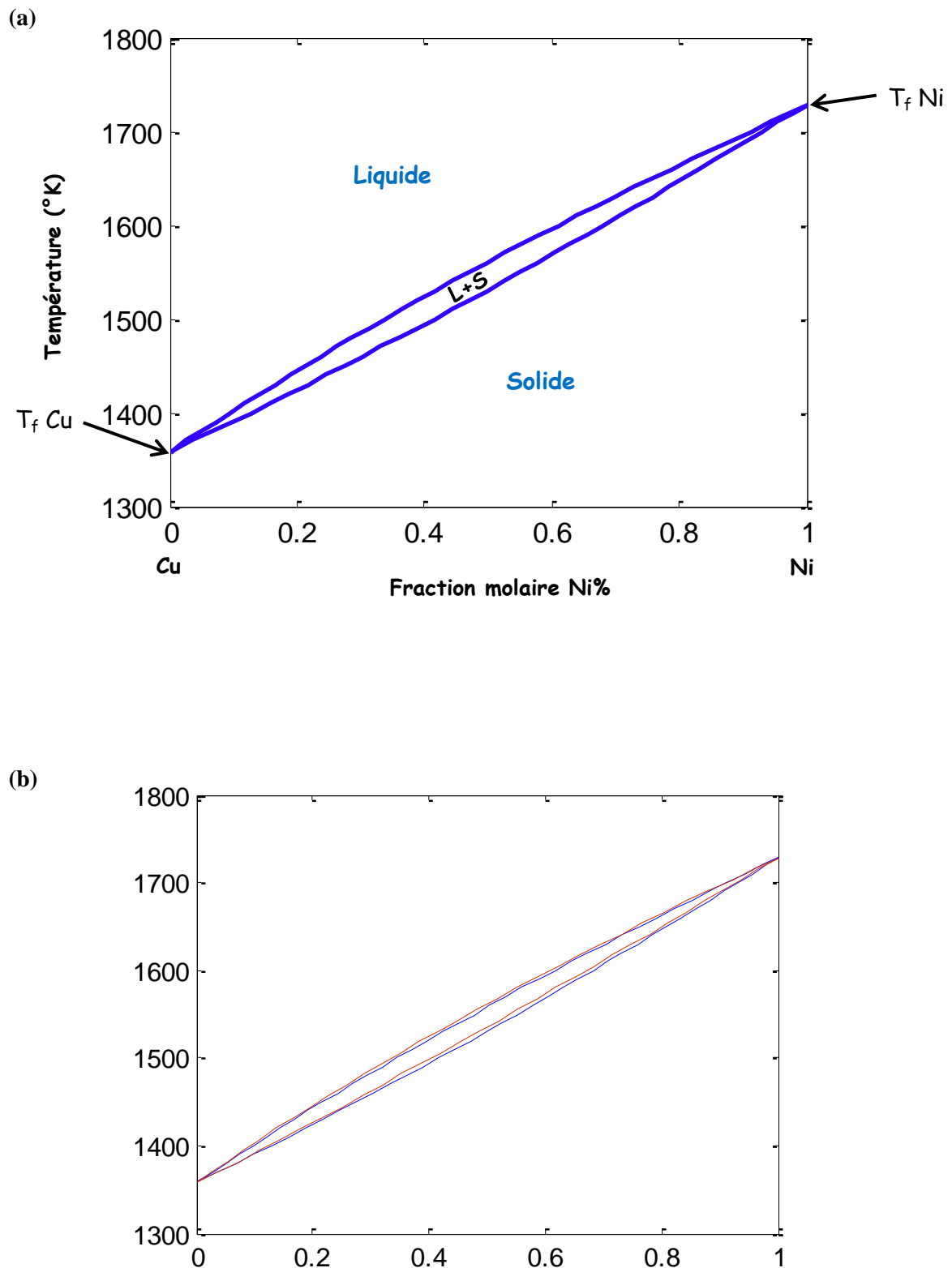


Fig. II.7 : Diagramme de phases calculé dans le cas de la solution régulière Cu-Ni.

(a) : modèle de la solution régulière ; (b) : comparaison des modèles de la solution idéale (en ligne rouge) et de la solution régulière (en ligne bleu).

En comparant les expressions des deux modèles des solutions solides idéale et régulière, on constate que les résultats obtenus sont très proches, ce qui témoigne de la valeur faible de l'énergie de miscibilité de la phase α et celle de la phase liquide pour ce système.

La figure II.8 regroupe les lignes correspondant aux diagrammes de phases du système Cu-Ni expérimental et calculé selon le modèle de la solution régulière. Notre choix pour ce modèle se justifie par la concordance relative des résultats calculés et des résultats expérimentaux d'une part, et d'autre part, d'après le graphe de la figure II.4, il y a existence d'une décomposition spinodale à une température critique de $T_C=354.6$ °C, ce qui confirme l'utilisation du modèle de la solution régulière plus tôt que celui de la solution idéale. De surcroît, et selon le modèle de la solution régulière, connaissant la valeur de la température critique, l'énergie de miscibilité de la phase α prend la valeur $\Omega = 2RT_C = 2507 \text{ cal/mol}$ qui est nettement supérieure à celle utilisée dans les calculs $\Omega^{(\alpha)} = 816 \text{ cal/mol}$ (Tableau II.2) d'un taux de 26%. D'après nos calculs, chaque fois que l'énergie de miscibilité de la phase α est grande, chaque fois la concordance entre les valeurs calculées et expérimentales est bonne. Il faut noter que le domaine de démixtion (figure II.4) n'est pas centré en $x=0.5$, ce qui témoigne que le modèle de la solution régulière n'est pas le plus adapté à décrire d'une manière précise le diagramme de phase Cu-Ni et que l'énergie de miscibilité n'est plus constante, mais varie en fonction de T et de x. Le modèle de la solution sub-régulière peut être convenable à cette description [30].

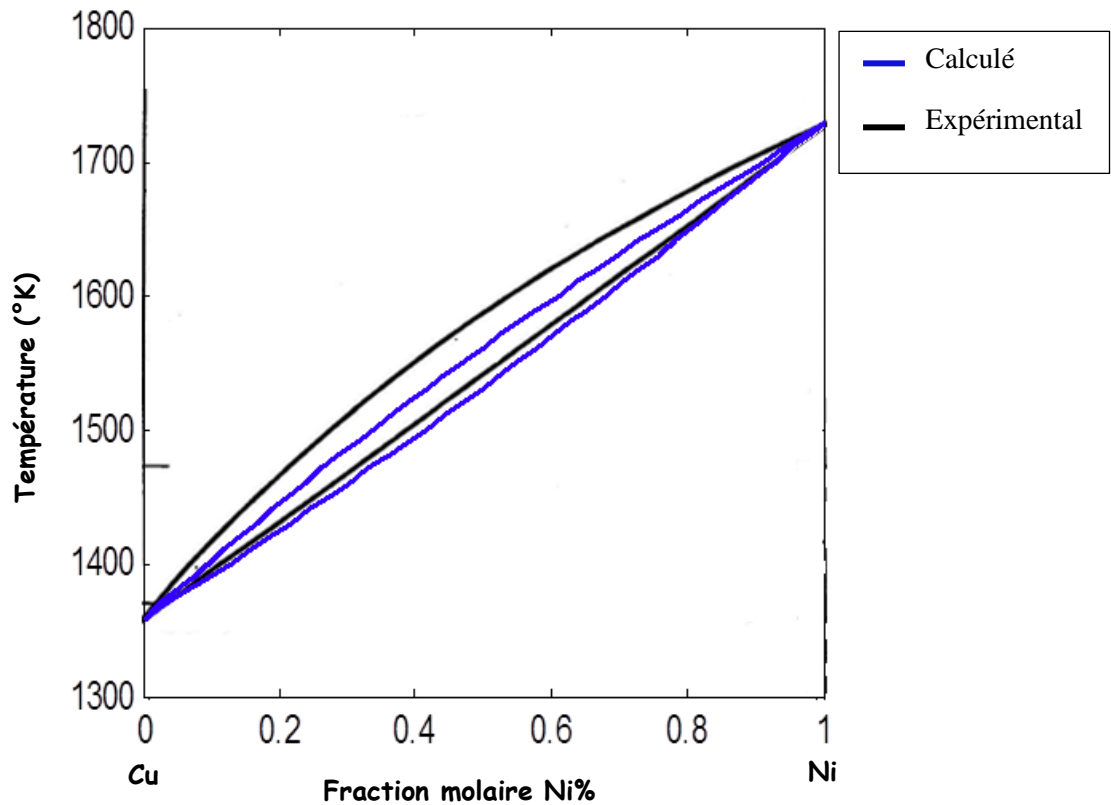


Fig. II.8 : Comparaison entre diagramme de phase Cu-Ni expérimental et celui calculé.

De même, l'énergie de miscibilité $\Omega^{(l)}$ de la phase liquide selon le modèle de la solution régulière est, à notre sens, encore plus basse que celle de la valeur réelle. Ceci se justifie par un décalage assez important des lignes de liquidus (calculée et expérimentale) par rapport au décalage des lignes des solidus (figure II.8). Ceci confirme encore une fois que, contrairement à ce qu'il paraît de la simplicité du diagramme de phase « en fuseau » de Cu-Ni, sa description théorique est toutefois compliquée.

II.4.2. Calcul du diagramme d'équilibre Ag-Cu

Le diagramme de phase du système binaire Ag-Cu présente deux solutions solides primaires et une réaction eutectique (figure II. 5). Ce système possède trois équilibres de phases stables:

- équilibre entre la phase α et β ;
- équilibre entre α et liquide ;

- équilibre entre β et liquide.

Les conditions d'équilibre thermodynamique pour ce système sont données par :

$$\begin{aligned}\mu_i^{(\alpha)}(T, x_i) &= \mu_i^{(l)}(T, x_i) \\ \mu_i^{(\beta)}(T, x_i) &= \mu_i^{(l)}(T, x_i) \\ \mu_i^{(\alpha)}(T, x_i) &= \mu_i^{(\beta)}(T, x_i)\end{aligned}\quad (\text{II.24})$$

Le calcul pour ce système est fait dans le cadre de la solution régulière. Le potentiel chimique aura pour expression :

$$\mu_i^{(\varphi)} = \mu_{0i}^{(\varphi)} + RT \ln x_i^{(\varphi)} + \Omega^{(\varphi)} (1 - x_i^{(\varphi)})^2 \quad (\text{II.25})$$

où φ est soit la solution solide Ag(Cu) riche en Ag, notée phase α , soit la phase Cu(Ag) riche en Cu, notée phase β , soit la phase liquide, notée l .

II.4.2.1. Equilibre entre phase α et la phase liquide

Dans ce cas, nous étudions l'équilibre entre la phase solide α riche en Ag et la phase liquide. La condition d'équilibre thermodynamique est alors :

$$\mu_i^{(\alpha)}(T, x_i) = \mu_i^{(l)}(T, x_i) \quad (\text{II.26})$$

La combinaison des équations (II.25) et (II.26), nous permet d'obtenir l'expression suivante :

$$x_i^{(l)} = x_i^{(\alpha)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_i^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_i^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{II.27})$$

où $i = \text{Ag, Cu}$, et qui peut être écrite sous la forme suivante :

$$\begin{cases} x_{\text{Ag}}^{(l)} = x_{\text{Ag}}^{(\alpha)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_{\text{Ag}}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_{\text{Ag}}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{\text{Ag}}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0\text{Ag}}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \\ x_{\text{Cu}}^{(l)} = x_{\text{Cu}}^{(\alpha)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_{\text{Cu}}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_{\text{Cu}}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{\text{Cu}}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0\text{Cu}}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Dans le cas de cet équilibre le cuivre est soluble dans l'argent, donc pour avoir les deux paliers solidus et liquidus pour cet équilibre on effectue un calcul de la fraction x_{Cu} , et pour cela on considère que $x_{Ag} = 1 - x_{Cu}$,

On aura alors le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} (1 - x_{Cu}^{(l)}) = (1 - x_{Cu}^{(\alpha)}) \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{\alpha} (x_{Cu}^{(\alpha)})^2 - \Omega^l (x_{Cu}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{Ag}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ag}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \\ x_{Cu}^{(l)} = x_{Cu}^{(\alpha)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_{Cu}^{(\alpha)})^2 - \Omega^l (1 - x_{Cu}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{cases} \quad (II.29)$$

La résolution de ce système d'équations (II.27) permet de déterminer les fractions de la phase liquide et solide α , et par conséquent de tracer les deux lignes solidus α et liquidus (figure II.9).

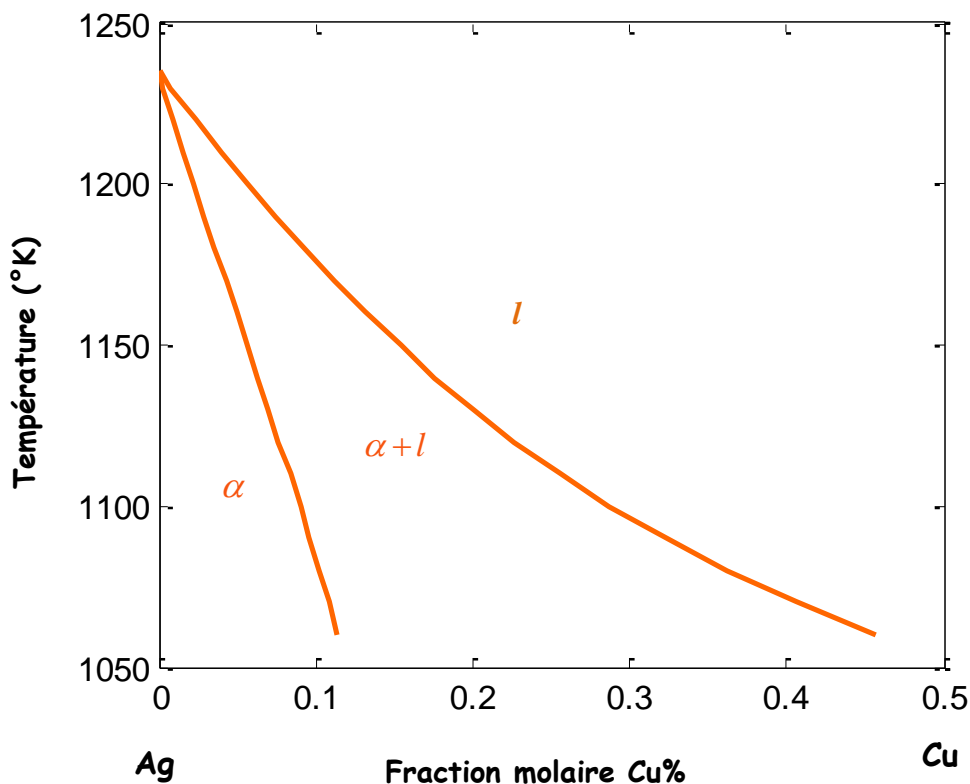


Fig. II.9 : Lignes solidus et liquidus de la phase α calculés pour l'alliage Ag-Cu.

II.4.2.2. Equilibre entre phase β et la phase liquide "Cu(Ag)"

Dans ce cas, la phase solide β riche en cuivre est en équilibre avec la phase liquide. La condition d'équilibre est écrite par l'expression suivante :

$$\mu_i^{(\beta)}(T, x_i) = \mu_i^{(l)}(T, x_i) \quad (\text{II.30})$$

En suivant les mêmes étapes que ceux de l'équilibre α - l , on peut aboutir à l'équation suivante :

$$x_i^{(l)} = x_i^{(\beta)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\beta)} (1 - x_i^{(\beta)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_i^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{0i}^{(\beta \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\beta \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{II.31})$$

Pour la solution Cu(Ag) en équilibre avec le liquide, on aura :

$$\begin{cases} x_{Cu}^{(l)} = x_{Cu}^{(\beta)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\beta)} (1 - x_{Cu}^{(\beta)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_{Cu}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{Cu}^{(\beta \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\beta \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \\ x_{Ag}^{(l)} = x_{Ag}^{(\beta)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\beta)} (1 - x_{Ag}^{(\beta)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_{Ag}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{Ag}^{(\beta \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ag}^{(\beta \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

A cet équilibre l'argent est soluble dans le cuivre, alors pour avoir les lignes de solidus et liquidus pour cet équilibre, on effectue un calcul de la fraction x_{Ag} , et pour cela, on considère que $x_{Cu} = 1 - x_{Ag}$. L'équation (II.32) s'écrit alors :

$$\begin{cases} (1 - x_{Ag}^{(l)}) = (1 - x_{Ag}^{(\beta)}) \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\beta)} (x_{Ag}^{(\beta)})^2 - \Omega^{(l)} (x_{Ag}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{Cu}^{(\beta \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\beta \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \\ x_{Ag}^{(l)} = x_{Ag}^{(\beta)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\beta)} (1 - x_{Ag}^{(\beta)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_{Ag}^{(l)})^2 \right) + \frac{\Delta H_{Ag}^{(\beta \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ag}^{(\beta \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

La résolution de ce système d'équations permet de déterminer les fractions de la phase liquide et solide β , et par conséquent de tracer les deux lignes solidus β et liquidus (figure II.10).

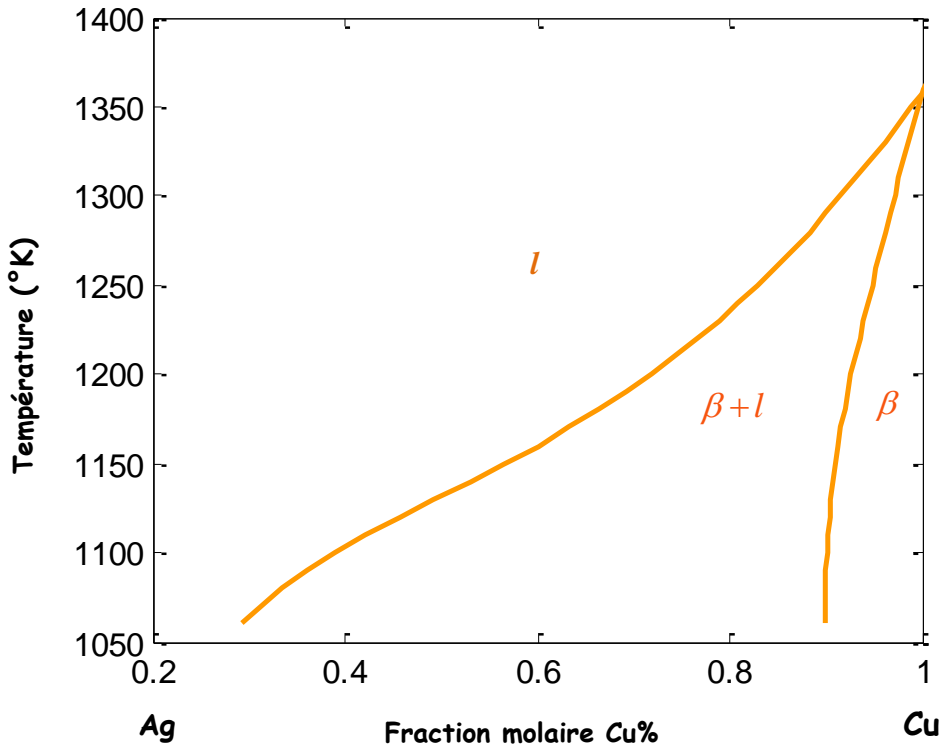


Fig. II.10 : lignes solidus et liquidus de la phase β calculés pour l'alliage Ag-Cu.

II.4.2.3. Equilibre entre les deux phases solides α et β

Dans ce cas, nous avons un équilibre entre les deux phases solides α et β , décrite par la condition d'équilibre thermodynamique suivante :

$$\mu_i^{(\alpha)}(T, x_i) = \mu_i^{(\beta)}(T, x_i) \quad (\text{II.34})$$

L'application de l'équation (II.25), permet d'aboutir à l'équation suivante :

$$-\Delta G_{0i}^{(\alpha-\beta)} + RT \ln \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\beta)}} + \Omega^{(\alpha)} (1 - x_i^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(\beta)} (1 - x_i^{(\beta)})^2 = 0 \quad (\text{II.35})$$

Ce qui nous permet d'aboutir à l'expression suivante de la relation des fractions molaires des deux phases α et β en équilibre :

$$x_i^{(\beta)} = x_i^{(\alpha)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_i^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(\beta)} (1 - x_i^{(\beta)})^2 - \Delta G_{0i}^{\beta-\alpha} \right) \right] \quad (\text{II.36})$$

Et peut se mettre sous la forme suivante :

$$\begin{cases} x_{Ag}^{(\beta)} = x_{Ag}^{(\alpha)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_{Ag}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(\beta)} (1 - x_{Ag}^{(\beta)})^2 - \Delta G_{0Ag}^{\beta-\alpha} \right) \right] \\ x_{Cu}^{(\beta)} = x_{Cu}^{(\alpha)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_{Cu}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(\beta)} (1 - x_{Cu}^{(\beta)})^2 - \Delta G_{0Cu}^{\beta-\alpha} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

En posant $x_{Ag} = 1 - x_{Cu}$, nous obtenons le système d'équations suivant utilisé dans nos calculs :

$$\begin{cases} (1 - x_{Cu}^{(\beta)}) = (1 - x_{Cu}^{(\alpha)}) \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (x_{Cu}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(\beta)} (x_{Cu}^{(\beta)})^2 - \Delta G_{0Cu}^{\alpha-\beta} \right) \right] \\ x_{Cu}^{(\beta)} = x_{Cu}^{(\alpha)} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\alpha)} (1 - x_{Cu}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(\beta)} (1 - x_{Cu}^{(\beta)})^2 - \Delta G_{0Ag}^{\beta-\alpha} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

La résolution du système d'équations (II.36) donne comme résultat les fractions des deux phases solides α et β qui décrivent les paliers des solvus (figure II.11).

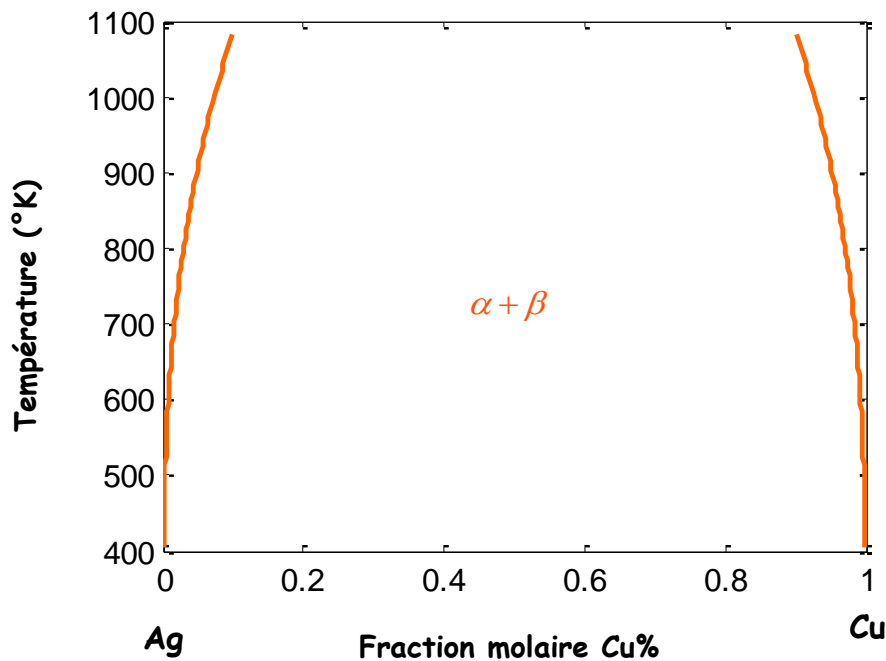


Fig. II.11 : lignes d'équilibre solvus calculés pour l'alliage Ag-Cu.

Le calcul du diagramme de phases du système binaire Ag-Cu est fait en résolvant les trois systèmes d'équations (II.29), (II.33) et (II.39). Le programme de calcul est fait en Matlab (Annexe 3). La figure II.9 présente les résultats des calculs effectués.

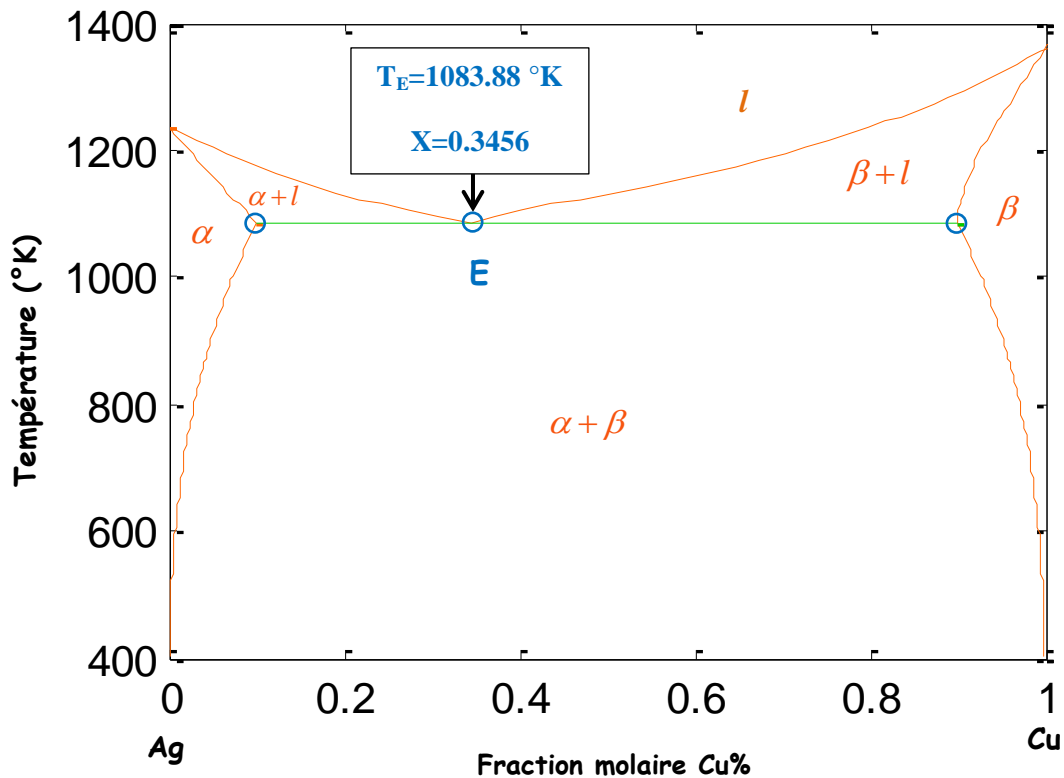


Fig. II.12 : Diagramme de phases en volume calculé pour l'alliage Cu-Ag.

Les calculs du diagramme de phases de Ag-Cu montre bien l'existence de deux solutions solides primaires α et β et d'une réaction eutectique $l \rightarrow \alpha + \beta$, désignée par le point E et dont les valeurs de la fraction molaire et de la température qui correspondent sont respectivement $x_E=34.56\%$ et $T_E = 1083.88\text{ °K}$ ($810,73^\circ\text{C}$).

La figure II.10 regroupe les diagrammes de phases du système binaire Ag-Cu expérimental et calculé selon le modèle de la solution régulière. En comparant les deux diagrammes, on constate que nos calculs donnent des résultats assez acceptables. La température eutectique calculée est de $T_E = 1083.88\text{ °K}$ contre celle expérimentale qui est de $T_E = 1053\text{ °K}$ donnant une erreur relative de 3%. En revanche, le calcul de la fraction molaire est moins précis donnant une valeur calculée de $x_E=34.56\%$ contre une valeur expérimentale de $x_E=28.1\%$ [1] d'une erreur relative de 23%.

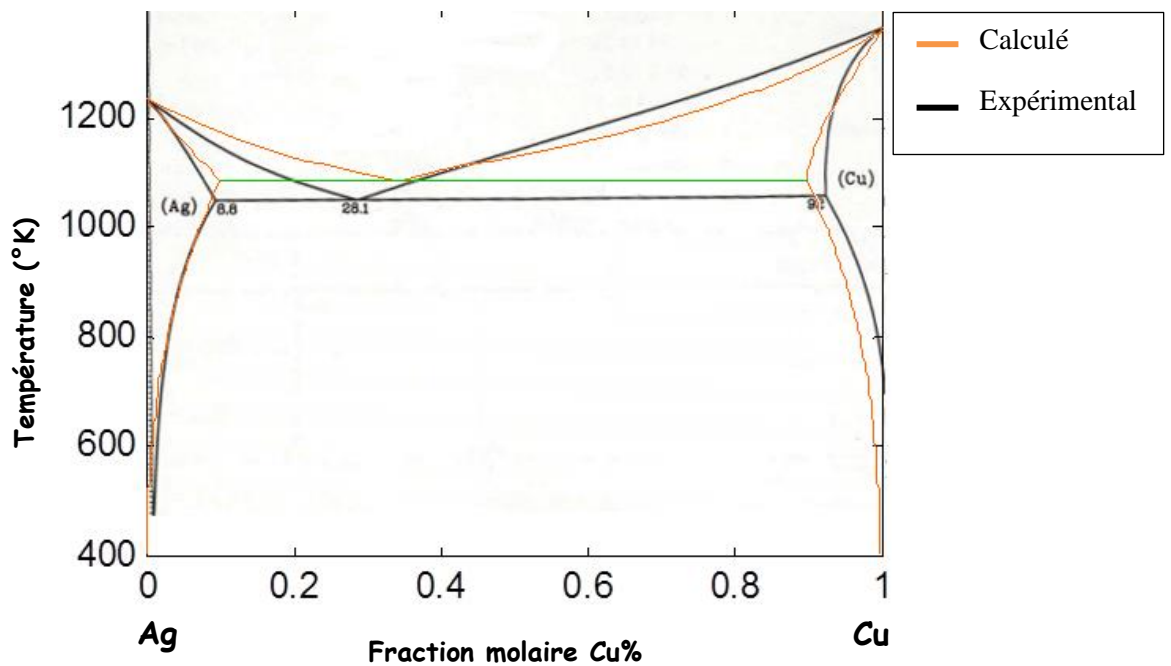


Fig. II.13 : Comparaison entre diagramme de phase Ag-Cu expérimental et celui calculé.

Le décalage entre les diagrammes de phases de la figure II.13 peut être justifié par le fait que :

- les valeurs des énergies de miscibilité $\Omega^{(\alpha)}$, $\Omega^{(\beta)}$ et $\Omega^{(l)}$, calculées selon le modèle de la solution régulière, sont constantes. Le modèle de la solution sub-régulière pourrait donner plus de précision, étant donné que pour ce modèle, ces énergies varient en fonction de la température et de la fraction molaire ;
- les énergies de miscibilité des phases solides $\Omega^{(\alpha)}$ et $\Omega^{(\beta)}$ sont égales (tableau II.2), car ces deux phases possèdent la même structure cristalline : cubique à face centrée ;
- les deux branches de solvus sont symétriques par rapport à $x=50\%$, du fait que $\Omega^{(\alpha)} = \Omega^{(\beta)}$, alors que ce selon le diagramme de phase expérimental, les lignes de solvus dévient un peu de la symétrie, justifiant ainsi que $\Omega^{(\alpha)} \neq \Omega^{(\beta)}$.

II.5. Calcul des diagrammes de phases de surface des systèmes étudiés

II.5.1 Fondement théorique

Le calcul des diagrammes de phases se base sur la connaissance des potentiels chimiques des composants dans les différentes phases en contact. Le paragraphe II.4 a été dédié au calcul des diagrammes de phases en volume. Or, les surfaces des phases en contact diffèrent par leur comportement des phases en volume, du fait de l'apparition des tensions de surfaces et du phénomène de ségrégation de surface, ce qui pose la question : Peut-on parler du diagramme de phases de surface ?

Ce paragraphe est dédié à cette tâche pour apporter une réponse affirmative du point de vue théorique.

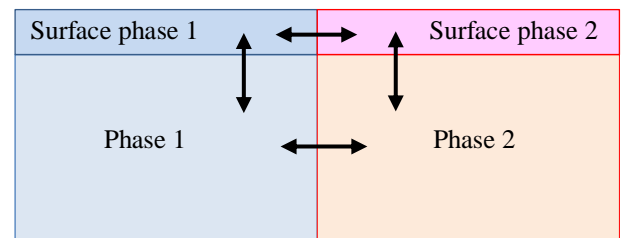
Ainsi, l'équilibre thermodynamique de deux phases en contact, doit suivre le schéma suivant :

Equilibre : **phase 1 – phase 2** (§II.4)

Equilibre : **phase 1 – surface phase 1**(§II.5)

Equilibre : **phase 2 – surface phase 2**(§II.5)

Equilibre : **surface phase 1- surface phase 2**(§II.5)



L'objectif principal des calculs qui sont effectués dans ce paragraphe est d'étudier l'équilibre thermodynamique entre la surface de la phase 1 et la surface de la phase 2, ce qui nous permet de tracer le diagramme de phases de surface et de voir si ce diagramme diffère de celui en volume, calculé dans le paragraphe II.4.

Au contact des deux phases homogènes, notées $\varphi = \alpha, \beta, l$, le potentiel chimique d'un constituant $\theta=i, j$ s'exprime par:

$$\mu_{\theta}^{(\sigma\varphi)} = \mu_{\theta}^{(\sigma\varphi)} + RT \ln a_{\theta}^{(\sigma\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \omega_{\theta\theta}^{(\varphi)} \quad (\text{II.39})$$

où $\sigma^{(\varphi)}$ est la tension de surface de la phase φ et $a_{\theta}^{(\sigma\varphi)}$ est l'activité thermodynamique du constituant θ à la surface de la phase φ et qui est définie par $a_{\theta}^{(\sigma\varphi)} = x_{\theta}^{(\sigma\varphi)} \gamma_{\theta}^{(\sigma\varphi)}$, où $\gamma_{\theta}^{(\sigma\varphi)}$ est le coefficient d'activité thermodynamique de surface.

La condition d'équilibre entre la surface et le volume pour un constituant $\theta=i, j$ est exprimé par :

$$\mu_{\theta}^{(\sigma\varphi)}(T, x_{\theta}^{(\sigma\varphi)}, \sigma^{(\varphi)}) = \mu_{\theta}^{(\varphi)}(T, x_{\theta}) \quad (\text{II.40})$$

soit :

$$\mu_{0\theta}^{(\sigma)} + RT \ln a_{\theta}^{(\sigma\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \omega_{0\theta}^{(\varphi)} = \mu_{0\theta}^{(\varphi)} + RT \ln a_{\theta}^{(\varphi)} \quad (\text{II.41})$$

ce qui permet d'aboutir à :

$$\left(\sigma_{0\theta}^{(\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \right) \omega_{0\theta}^{(\varphi)} + RT \ln \frac{a_{\theta}^{(\sigma\varphi)}}{a_{\theta}^{(\varphi)}} = 0 \quad (\text{II.42})$$

A partir de l'expression (II.42), on peut tirer la relation suivante de la tension de surface:

$$\sigma^{(\varphi)} = \sigma_{0\theta}^{(\varphi)} + \frac{RT}{\omega_{0\theta}^{(\varphi)}} \ln \frac{a_{\theta}^{(\sigma\varphi)}}{a_{\theta}^{(\varphi)}} \quad (\text{II.43})$$

ou encore :

$$\begin{cases} \sigma^{(\varphi)} = \sigma_{0i}^{(\varphi)} + \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\varphi)}} \ln \frac{a_i^{(\sigma\varphi)}}{a_i^{(\varphi)}} \\ \sigma^{(\varphi)} = \sigma_{0j}^{(\varphi)} + \frac{RT}{\omega_{0j}^{(\varphi)}} \ln \frac{a_j^{(\sigma\varphi)}}{a_j^{(\varphi)}} \end{cases} \quad (\text{II.44})$$

En éliminant σ du système d'équation (II.44), on obtient la relation qui lie les fractions molaires en surface et en volume via les activités thermodynamiques, relation qui est valable quel que soit le modèle adopté :

$$\frac{a_i^{(\sigma\varphi)}}{\left(a_i^{(\sigma\varphi)} \right)^{\lambda}} = K \frac{a_i^{(\varphi)}}{\left(a_i^{(\varphi)} \right)^{\lambda}} \quad (\text{II.45})$$

avec

$$K = \left[\frac{\left(\sigma_{0j}^{(\varphi)} - \sigma_{0i}^{(\varphi)} \right) \omega_{0j}^{(\varphi)}}{RT} \right] \quad (\text{II.46})$$

L'équation (II.45) permet de décrire les équilibres :

- Equilibre : phase 1 – surface phase 1
- Equilibre : phase 2 – surface phase 2

Une fois les fractions molaires de surfaces sont connues, on peut alors déterminer les tensions des surfaces des phases en contact (relation (II.46)). Les valeurs des tensions de surfaces sont

importantes. Il faut noter que peu de données concernant les tensions de surfaces des solutions solides sont disponibles dans la littérature [14].

L'équilibre thermodynamique entre les surfaces des phases en contact, est défini par la relation suivante :

$$\mu_{\theta}^{(\sigma\varphi)}(T, x_{\theta}^{(\sigma\varphi)}, \sigma^{(\varphi)}) = \mu_{\theta}^{(\sigma\nu)}(T, x_{\theta}^{(\sigma\nu)}, \sigma^{(\nu)}) \quad (\text{II.47})$$

où $\nu \neq \varphi$ avec ν ou $\varphi = \alpha, \beta, l$.

$$\mu_{0\theta}^{(\sigma\varphi)} + RT \ln a_{\theta}^{(\sigma\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \omega_{0\theta}^{(\varphi)} = \mu_{0\theta}^{(\sigma\nu)} + RT \ln a_{\theta}^{(\sigma\nu)} - \sigma^{(\nu)} \omega_{0\theta}^{(\nu)} \quad (\text{II.48})$$

En combinant l'équation (II.39) et (II.48), on aboutit au système d'équation suivant :

$$\begin{cases} a_i^{(\sigma\varphi)} = K_i a_i^{(\sigma\nu)} \\ a_j^{(\sigma\varphi)} = K_j a_j^{(\sigma\nu)} \end{cases} \quad (\text{II.49})$$

avec

$$K_{\theta} = \exp \left[\frac{\Delta G_{0\theta}^{(\sigma\nu \rightarrow \sigma\varphi)} + (\sigma^{(\varphi)} \omega_{0\theta}^{(\varphi)} - \sigma^{(\nu)} \omega_{0\theta}^{(\nu)})}{RT} \right] \quad (\text{II.50})$$

Le système d'équation (II.49) est un système d'équations à quatre inconnues : $x_i^{(\sigma\varphi)}$, $x_i^{(\sigma\nu)}$, $\sigma^{(\varphi)}$, $\sigma^{(\nu)}$. La résolution du système d'équation (II.49) nécessite tout d'abord la connaissance des tensions de surfaces des phases en contact ν et φ (équation (II.50)). Les valeurs de ces tensions de surface sont calculées auparavant, en traitant les équilibre entre les solutions solide ou liquide et la surface, d'où la nécessité d'étudier tous les équilibres thermodynamiques faisant intervenir les surfaces des phases en contact, qui sont en fait « des phases de surface ».

Une fois les tensions de surfaces sont déterminées, la résolution du système d'équation (II.49) permet le traçage du diagramme de phase de surface $(x_j^{(\sigma)}, T)$.

Dans le paragraphe suivant nous allons étudier chacun à part les deux systèmes binaires Cu-Ni et Ag-Cu.

Pour le système Cu-Ni, nous calculons d'abord la tension de surface de la solution solide totale α et de la solution liquide selon les deux modèles celui de la solution idéale et de la solution régulière.

Pour le système Ag-Cu, nous calculons les tensions de surfaces des solutions solides primaires α et β et de la solution liquide selon le modèle de la solution régulière seulement.

Une fois, les tensions de surfaces des différentes phases des deux systèmes connues, nous calculons les diagrammes de phases de surface pour chaque système.

II.5.2. Calcul des tensions de surface du système Cu-Ni

II.5.2.1. Cas de la Solution idéale

Dans le cas de la solution idéale, l'activité $a_i = x_i$, l'équation (II.44) dans les deux phases solide ($\sigma\alpha$) et liquide (σl) est écrite de la manière suivante :

$$\sigma^{(\alpha)} = \sigma_{0i}^{(\alpha)} + \frac{RT}{\omega_{0i}^{(\alpha)}} \ln \frac{x_i^{(\sigma\alpha)}}{x_i^{(\alpha)}} \quad (\text{II.51})$$

$$\sigma^{(l)} = \sigma_{0i}^{(l)} + \frac{RT}{\omega_{0i}^{(l)}} \ln \frac{x_i^{(\sigma l)}}{x_i^{(l)}} \quad (\text{II.52})$$

Pour le calcul de la tension de surface, on a besoin des valeurs des fractions molaires de surface $x_i^{(\sigma\varphi)}$ qui sont calculée à partir de celles du volume $x_i^{(\varphi)}$. Les fractions molaires du volume sont prises des calculs faits dans (§ II.4.1.1), tandis que celles de la surface, elles sont déterminées par l'équation (II.45). La tension de surface de la phase φ est donnée alors par :

$$\left(\sigma_{0i}^{(\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \right) \omega_{0i}^{(\varphi)} + RT \ln \frac{x_i^{(\sigma\varphi)}}{x_i^{(\varphi)}} = 0 \quad (\text{II.53})$$

En posant $i = \text{Cu}$, $j = \text{Ni}$, l'équation (II.53) devient :

$$\begin{cases} \left(\sigma_{0\text{Cu}}^{(\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \right) \omega_{0\text{Cu}}^{(\varphi)} + RT \ln \frac{x_{\text{Cu}}^{(\sigma\varphi)}}{x_{\text{Cu}}^{(\varphi)}} = 0 \\ \left(\sigma_{0\text{Ni}}^{(\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \right) \omega_{0\text{Ni}}^{(\varphi)} + RT \ln \frac{x_{\text{Ni}}^{(\sigma\varphi)}}{x_{\text{Ni}}^{(\varphi)}} = 0 \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

En simplifiant les équations précédentes par l'aire molaire de Cu, nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \left(\sigma_{0Cu}^{(\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \right) \omega_{0Cu}^{(\varphi)} + RT \ln \frac{1 - x_{Ni}^{(\sigma\varphi)}}{1 - x_{Ni}^{(\varphi)}} = 0 \\ \left(\sigma_{0Ni}^{(\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \right) \omega_{0Cu}^{(\varphi)} + \lambda RT \ln \frac{x_{Ni}^{(\sigma\varphi)}}{x_{Ni}^{(\varphi)}} = 0 \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

où : $\lambda = \frac{\omega_{0Cu}^{(\alpha)}}{\omega_{0Ni}^{(\alpha)}}$, si $\varphi=\alpha$ et $\lambda_l = \frac{\omega_{0Cu}^{(l)}}{\omega_{0Ni}^{(l)}}$, si $\varphi=l$.

En éliminant la tension de surface des solutions dans les deux équations du système (II.55), on obtient les expressions des fractions molaires de surface en fonction de celle en volume :

$$\left(\frac{x_{Ni}^{(\alpha)}}{x_{Ni}^{(\sigma\alpha)}} \right)^\lambda - \frac{1 - x_{Ni}^{(\alpha)}}{1 - x_{Ni}^{(\sigma\alpha)}} \exp \left(\frac{\omega_{0Cu}^{(\alpha)}}{RT} \left(\sigma_{0Ni}^{(\alpha)} - \sigma_{0Cu}^{(\alpha)} \right) \right) = 0 \quad (\text{II.56})$$

$$\left(\frac{x_{Ni}^{(l)}}{x_{Ni}^{(\sigma l)}} \right)^{\lambda_l} - \frac{1 - x_{Ni}^{(l)}}{1 - x_{Ni}^{(\sigma l)}} \exp \left(\frac{\omega_{0Cu}^{(l)}}{RT} \left(\sigma_{0Ni}^{(l)} - \sigma_{0Cu}^{(l)} \right) \right) = 0 \quad (\text{II.57})$$

La résolution des équations (II.56) et (II.57) permet de déterminer les fractions molaires des phases de surface solide ($\sigma\alpha$) et liquide (σl) du Ni. Ces fractions molaires seront utilisées pour le calcul des tensions de surface des solutions solide et liquide à partir du système d'équations (II.55). Le programme des calculs en Matlab est en Annexe 4.

La figure (II.14) présente la variation des tensions de surfaces de la solution solide α et de la phase liquide en fonction des fractions molaires de la surface, tandis que la figure (II.15) présente la variation des tensions de surfaces en fonction de la température. Pour chaque température et fraction molaire du diagramme de phase de volume lui correspond une valeur de fraction molaire de surface et par conséquent une valeur de tension de surface (figure (II.16)).

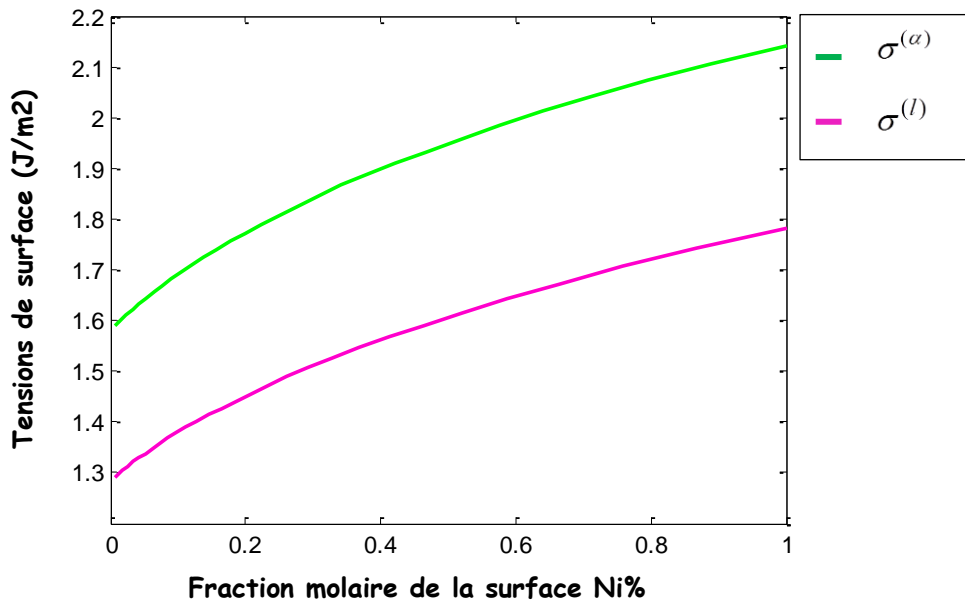


Fig. II.14 : Tension de surface calculée en fonction des fractions de la surface pour la solution idéale Cu-Ni.

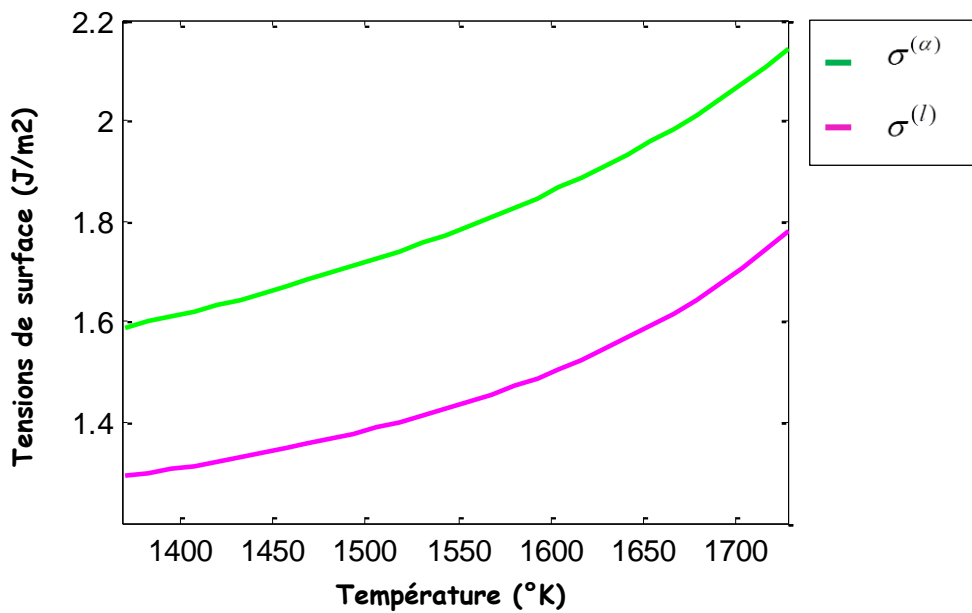


Fig. II.15 : Tension de surface calculée en fonction de la température pour la solution idéale Cu-Ni.

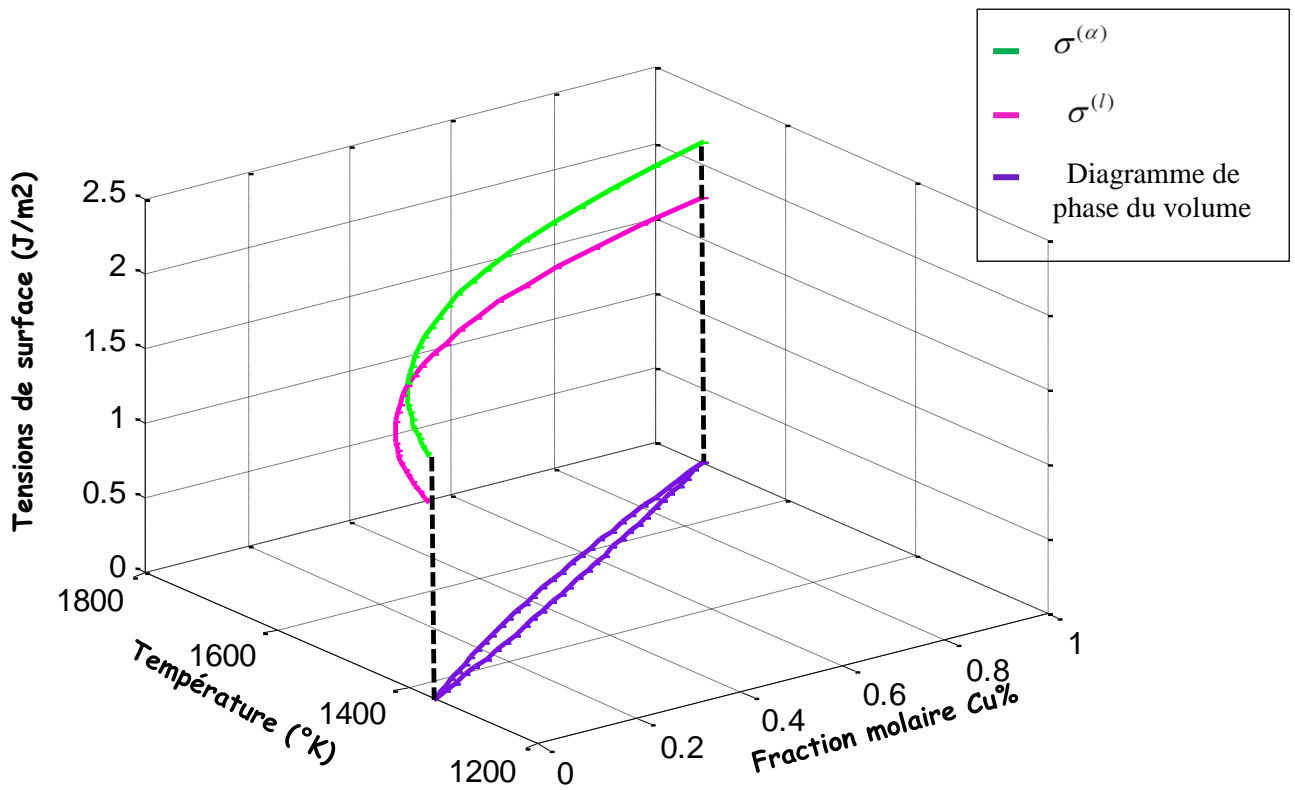


Fig. II.16 : Tension de surface calculée en fonction de la fraction molaire en volume et de la température pour la solution idéale Cu-Ni.

II.5.2.2. Cas de la solution régulière

Dans le cas de la solution régulière l'activité s'écrit comme suit :

$$a_0^{(\delta)} = x_0^{(\delta)} \exp \left(\frac{\Omega^{(\delta)} (1 - x_0^{(\delta)})^2}{RT} \right) \tag{II.58}$$

avec $\theta = i, j$ et $\delta = \alpha, l, \sigma\alpha$.

La relation des tensions de surface des phases solide α et liquide l auront pour expressions :

$$\begin{cases} \sigma^{(\alpha)} = \sigma_{00}^{(\alpha)} + \frac{RT}{\omega_{00}^{(\alpha)}} \ln \frac{x_0^{(\sigma\alpha)}}{x_0^{(\alpha)}} + \Omega^{(\sigma\alpha)} (1 - x_0^{(\sigma\alpha)})^2 - \Omega^{(\alpha)} (1 - x_0^{(\alpha)})^2 \\ \sigma^{(l)} = \sigma_{00}^{(l)} + \frac{RT}{\omega_{00}^{(l)}} \ln \frac{x_0^{(\sigma l)}}{x_0^{(l)}} + \Omega^{(\sigma l)} (1 - x_0^{(\sigma l)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_0^{(l)})^2 \end{cases} \tag{II.59}$$

En posant $i=Cu$ et $j=Ni$, le système d'équations (II.59) s'écrit ainsi :

$$\begin{cases} \left(\sigma_{0Cu}^{(\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \right) \omega_{0Cu}^{(\varphi)} + RT \ln \frac{(1-x_{Ni}^{(\sigma\varphi)})}{(1-x_{Ni}^{(\varphi)})} + \Omega^{(\sigma\varphi)} x_{Ni}^{(\sigma\varphi)2} - \Omega^{(\varphi)} x_{Ni}^{(\varphi)2} = 0 \\ \left(\sigma_{0Ni}^{(\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \right) \omega_{0Cu}^{(\varphi)} + \lambda RT \ln \frac{x_{Ni}^{(\sigma\varphi)}}{x_{Ni}^{(\varphi)}} + \Omega^{(\sigma\varphi)} (1-x_{Ni}^{(\sigma\varphi)})^2 - \Omega^{(\varphi)} (1-x_{Ni}^{(\varphi)})^2 = 0 \end{cases} \quad (II.60)$$

avec $\lambda = \frac{\omega_{0Cu}^{(\alpha)}}{\omega_{0Ni}^{(\alpha)}}$ et $\lambda_l = \frac{\omega_{0Cu}^{(l)}}{\omega_{0Ni}^{(l)}}$

En éliminant les tensions de surface des solutions solide (ou liquide), on aboutit au système d'équations suivant qui permet de déterminer les fractions molaires surfaciques en fonction de celle s du volume :

$$\omega_{0Cu}^{(\varphi)} \left(\sigma_{0Ni}^{(\varphi)} - \sigma_{0Cu}^{(\varphi)} \right) + RT \left(\lambda \ln \frac{x_{Ni}^{(\sigma\varphi)}}{x_{Ni}^{(\varphi)}} - \ln \frac{(1-x_{Ni}^{(\sigma\varphi)})}{(1-x_{Ni}^{(\varphi)})} \right) + \lambda \Omega^{(\sigma\varphi)} (1-x_{Ni}^{(\sigma\varphi)})^2 - \lambda \Omega^{(\varphi)} (1-x_{Ni}^{(\varphi)})^2 - \Omega^{(\sigma\varphi)} x_{Ni}^{(\sigma\varphi)2} + \Omega^{(\varphi)} x_{Ni}^{(\varphi)2} = 0 \quad (II.61)$$

où : $\lambda = \frac{\omega_{0Cu}^{(\alpha)}}{\omega_{0Ni}^{(\alpha)}}$, si $\varphi=\alpha$ et $\lambda_l = \frac{\omega_{0Cu}^{(l)}}{\omega_{0Ni}^{(l)}}$, si $\varphi=l$.

Cette équation peut être écrite pour les deux phases solide α et liquide l , telle que :

$$\left(\frac{x_{Ni}^{(\alpha)}}{x_{Ni}^{(\sigma\alpha)}} \right)^\lambda - \frac{(1-x_{Ni}^{(\alpha)})}{(1-x_{Ni}^{(\sigma\alpha)})} \exp \left(\frac{1}{RT} \left[\lambda \Omega^{(\sigma\alpha)} (1-x_{Ni}^{(\sigma\alpha)})^2 - \lambda \Omega^{(\alpha)} (1-x_{Ni}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(\sigma\alpha)} x_{Ni}^{(\sigma\alpha)2} + \Omega^{(\alpha)} x_{Ni}^{(\alpha)2} + \omega_{0Cu}^{(\alpha)} \left(\sigma_{0Ni}^{(\alpha)} - \sigma_{0Cu}^{(\alpha)} \right) \right] \right) = 0 \quad (II.62)$$

$$\left(\frac{x_{Ni}^{(l)}}{x_{Ni}^{(\sigma l)}} \right)^{\lambda_l} - \frac{(1-x_{Ni}^{(l)})}{(1-x_{Ni}^{(\sigma l)})} \exp \left(\frac{1}{RT} \left[\lambda_l \Omega^{(\sigma l)} (1-x_{Ni}^{(\sigma l)})^2 - \lambda_l \Omega^{(l)} (1-x_{Ni}^{(l)})^2 - \Omega^{(\sigma l)} x_{Ni}^{(\sigma l)2} + \Omega^{(l)} x_{Ni}^{(l)2} + \omega_{0Cu}^{(l)} \left(\sigma_{0Ni}^{(l)} - \sigma_{0Cu}^{(l)} \right) \right] \right) = 0 \quad (II.63)$$

La résolution des équations (II.62) et (II.63) permet de déterminer les fractions molaires des phases de surfaces solide ($\sigma\alpha$) et liquide (σl) du Ni pour le système Cu-Ni dans le cas du modèle de solution régulière et qui seront utilisées pour le calcul des tensions de surface des solutions solide et liquide à partir des relations (II.60). Le programme des calculs en Matlab est en Annexe 5.

Les figures (II.17) et (II.18) présentent la variation des tensions de surfaces de la solution solide α et de la phase liquide en fonction de la fraction molaire de surface, puis en fonction de la température, selon le modèle de la solution régulière. Pour chaque température et fraction molaire du diagramme de phase de volume lui correspond une valeur de fraction molaire de surface et par conséquent une valeur de tension de surface (figure (II.19)).

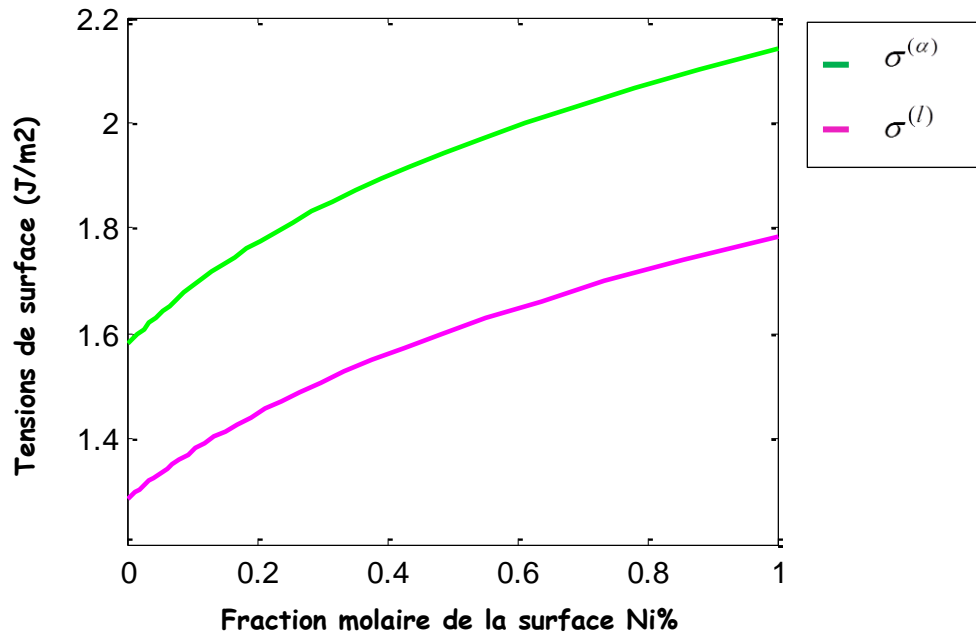


Fig. II.17 : Tension de surface calculée du Cu-Ni en fonction des fractions de la surface dans le cas de la solution régulière.

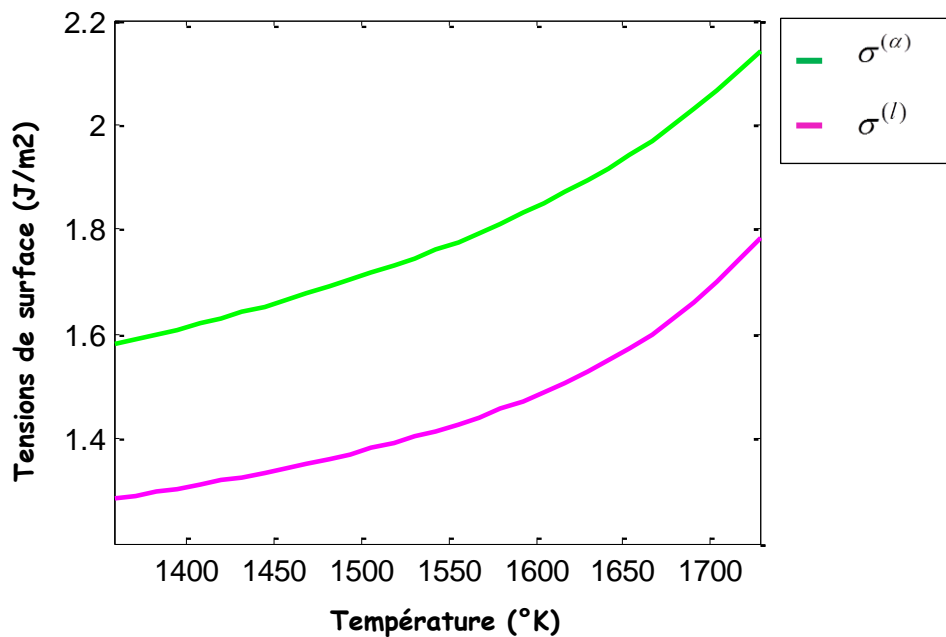


Fig. II.18 : Tension de surface calculée du Cu-Ni en fonction de la température dans le cas de la solution régulière.

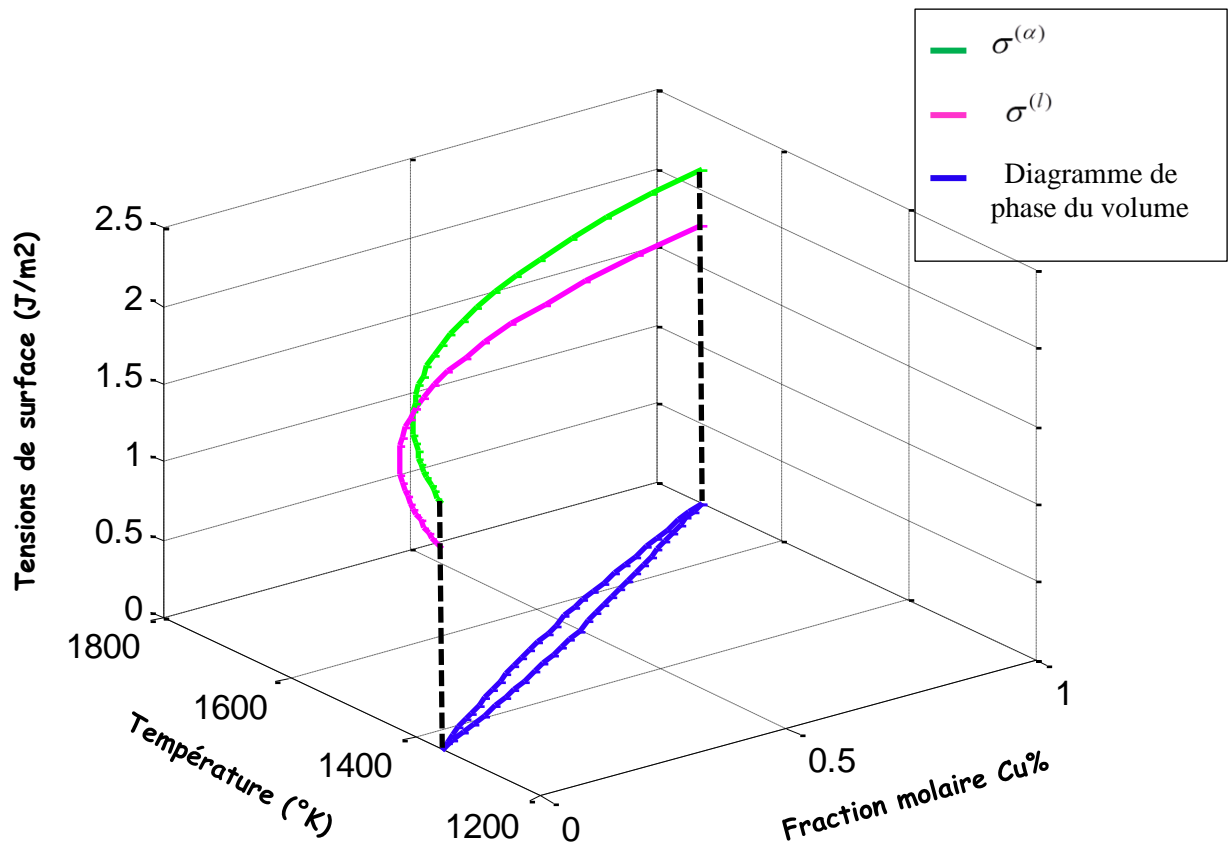


Fig. II.19 : Tension de surface et diagramme de phase du volume calculés pour la solution régulière Cu-Ni.

En comparant les tensions de surfaces des solutions solide et liquide calculées selon les deux modèles : solution idéale et solution régulière (figure II.20), on constate que ces deux modèles donnent pratiquement les mêmes résultats. La petite différence est due à l'introduction de l'énergie de miscibilité de la phase α pour le calcul des fractions du volume et de la surface.

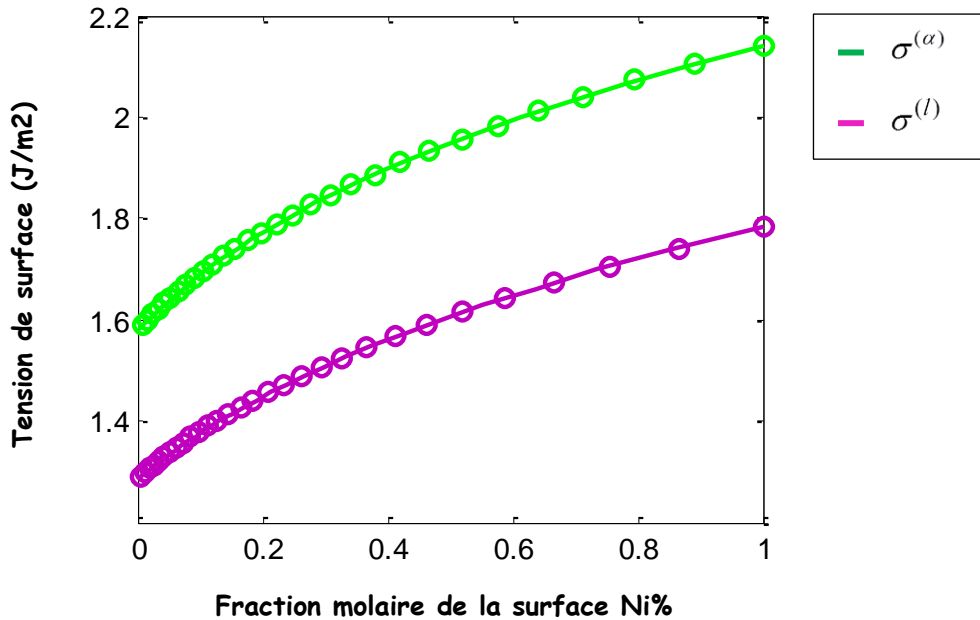


Fig. II.20 : Tensions de surface des solutions solide et liquide du système Cu-Ni calculées selon deux modèles : en rond - le modèle de la solution idéale, en continue- le modèle de la solution régulière.

II.5.3. Calcul des tensions de surface du système Ag-Cu

Le système Ag-Cu présente trois domaines biphasés : α - l , β - l et α - β (figure II.5). Dans le cadre du modèle de la solution régulière, nous calculons les tensions de surface de ce système seulement pour deux cas :

- Les lignes du solidus et du liquidus de la phase α + l ;
- Les lignes du solidus et du liquidus de la phase β + l ;

Le choix de ces deux cas est dicté par le fait qu'au-delà de la température eutectique, température d'existence de ces biphasés, nous avons des solutions solides rétrogrades dont l'étude de la ségrégation de surface devient très intéressante.

II.5.3.1. Calcul des tensions de surface dans la phase α

La phase α est celle dont les grains sont riches en Ag, *i.e.* le Cu est le solvant et l'Ag est le soluté. En appliquant l'équilibre σ - α , et en adoptant les mêmes démarches de démonstration que dans le système Cu-Ni, les relations des tensions de surface de la phase α et de la phase liquide seront déduites pour le système Ag-Cu comme suit :

$$\sigma^{(\alpha)} = \sigma_{0Cu}^{(\alpha)} + \frac{RT}{\omega_{0Cu}^{(\alpha)}} \ln \frac{x_{Cu}^{(\sigma\alpha)}}{x_{Cu}^{(\alpha)}} + \Omega^{(\sigma\alpha)} (1 - x_{Cu}^{(\sigma\alpha)})^2 - \Omega^{(\alpha)} (1 - x_{Cu}^{(\alpha)})^2 \quad (\text{II.64})$$

$$\sigma^{(l)} = \sigma_{0Cu}^{(l)} + \frac{RT}{\omega_{0Cu}^{(l)}} \ln \frac{x_{Cu}^{(\sigma l)}}{x_{Cu}^{(l)}} + \Omega^{(\sigma l)} (1 - x_{Cu}^{(\sigma l)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_{Cu}^{(l)})^2 \quad (\text{II.65})$$

Pour le calcul de ces dernières, il est nécessaire de calculer tout d'abord les fractions molaires de surface pour les phases solide et liquide, en s'inspirant des équations (II.60) et (II.61) pour le cas du système Ag-Cu et en prenant :

$$\lambda = \frac{\omega_{0Ag}^{(\alpha)}}{\omega_{0Cu}^{(\alpha)}} ; \lambda_1 = \frac{\omega_{0Ag}^{(l)}}{\omega_{0Cu}^{(l)}} \quad \text{et} \quad x_{Ag} = 1 - x_{Cu} \quad (\text{II.66})$$

Nous obtenons alors les équations suivantes :

$$\frac{x_{Cu}^{(\alpha)\lambda}}{x_{Cu}^{(\sigma\alpha)\lambda}} - \frac{(1 - x_{Cu}^{(\alpha)})}{(1 - x_{Cu}^{(\sigma\alpha)})} \exp\left(\frac{1}{RT} \left[\lambda \Omega^{(\sigma\alpha)} (1 - x_{Cu}^{(\sigma\alpha)})^2 - \lambda \Omega^{(\alpha)} (1 - x_{Cu}^{(\alpha)})^2 - \Omega^{(\sigma\alpha)} x_{Cu}^{(\sigma\alpha)2} + \Omega^{(\alpha)} x_{Cu}^{(\alpha)2} + \omega_{0Ag}^{(\alpha)} (\sigma_{0Cu}^{(\alpha)} - \sigma_{0Ag}^{(\alpha)}) \right]\right) = 0 \quad (\text{II.67})$$

$$\frac{x_{Cu}^{(l)\lambda_1}}{x_{Cu}^{(\sigma l)\lambda_1}} - \frac{(1 - x_{Cu}^{(l)})}{(1 - x_{Cu}^{(\sigma l)})} \exp\left(\frac{1}{RT} \left[\lambda_1 \Omega^{(\sigma l)} (1 - x_{Cu}^{(\sigma l)})^2 - \lambda_1 \Omega^{(l)} (1 - x_{Cu}^{(l)})^2 - \Omega^{(\sigma l)} x_{Cu}^{(\sigma l)2} + \Omega^{(l)} x_{Cu}^{(l)2} + \omega_{0Ag}^{(l)} (\sigma_{0Cu}^{(l)} - \sigma_{0Ag}^{(l)}) \right]\right) = 0 \quad (\text{II.68})$$

La résolution des équations (II.67) et (II.68) permet de déterminer les fractions de les phases de surface solide ($\sigma\alpha$) et liquide (σl) du Cu, qui seront utilisées pour le calcul des tensions de surface de la phase α à partir des relations (II.64) et (II.65). Le programme des calculs par Matlab est présenté en cela Annexe 6.

Les figures (II.21), (II.22) et (II.23) présentent les variations des tensions de surfaces de la solution solide α et de la solution liquide l en fonction de la fraction molaire de surface, puis en fonction de la température, ensuite en fonction de la température et de la fraction molaire en volume.

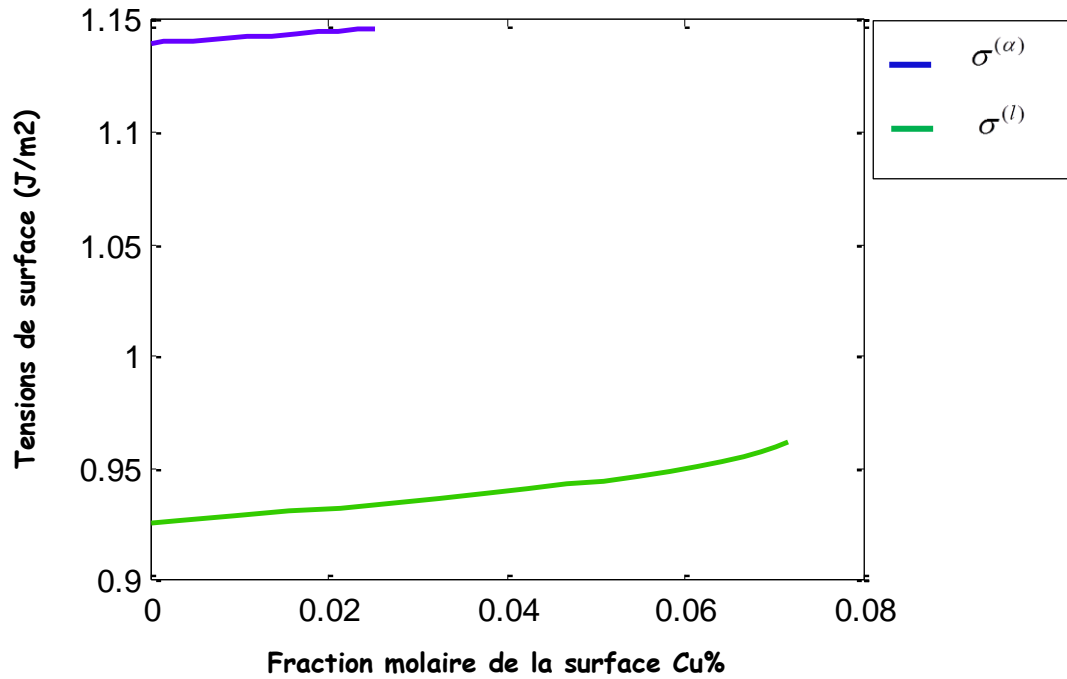


Fig. II.21 : Tensions de surface α calculées en fonction des fractions molaires de surface pour le système Ag-Cu (équilibre σ - α).

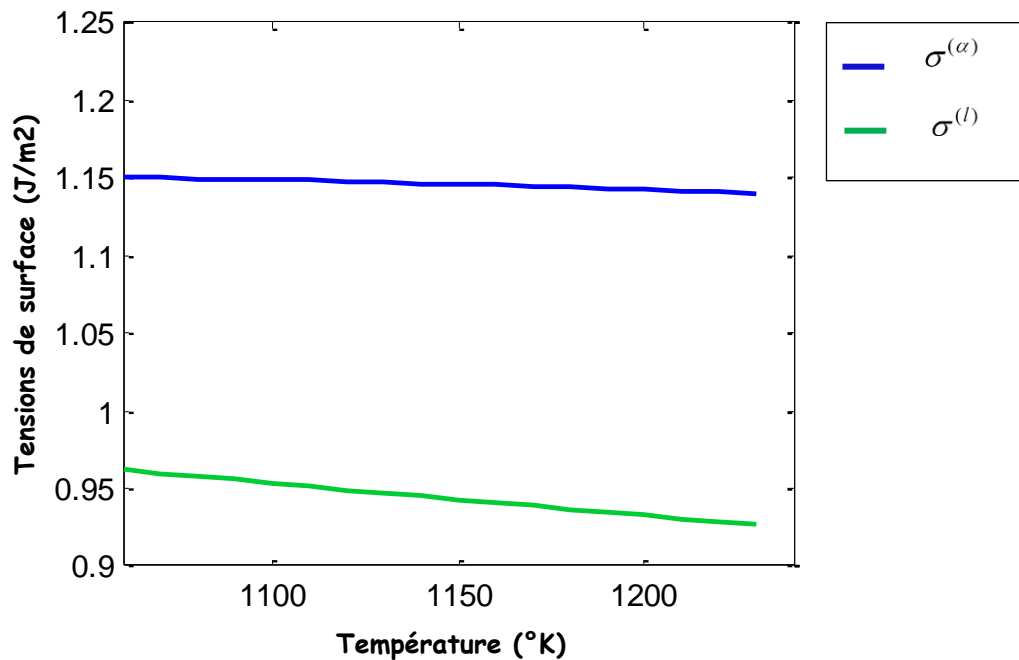


Fig. II.22 : Tensions de surface α calculées en fonction de la température pour le système Ag-Cu (équilibre σ - α).

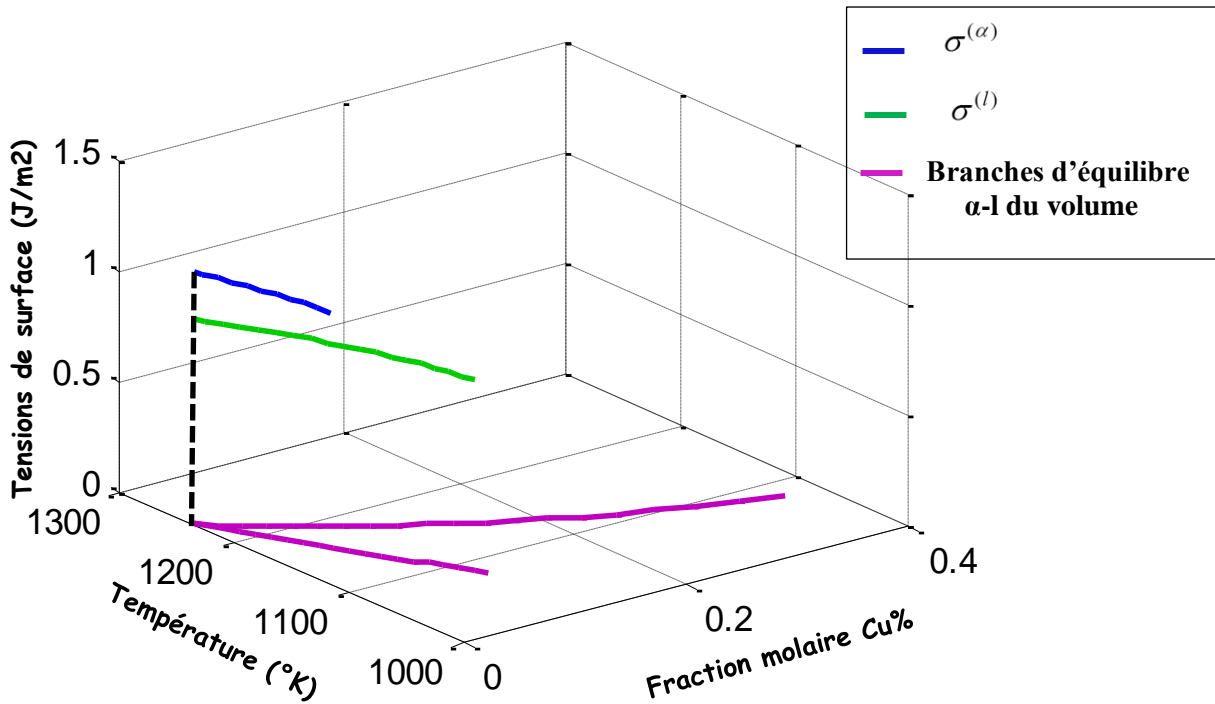


Fig. II.23 : Tensions de surface et lignes d'équilibre α -l du volume pour le système Ag-Cu.

II.5.3.2. Calcul des tensions de surface dans la phase β

La phase β est celle dont les grains sont riches en Cu, *i.e.* l'Ag est le solvant et le Cu est le soluté. En appliquant l'équilibre σ - β , et en adoptant les mêmes démarches de démonstration que dans le système Cu-Ni, les relations des tensions de surface de la phase β et de la phase liquide seront déduites pour le système Ag-Cu comme suit :

$$\sigma^{(\beta)} = \sigma_{0Ag}^{(\beta)} + \frac{RT}{\omega_{0Ag}^{(\beta)}} \ln \frac{x_{Ag}^{(\sigma\beta)}}{x_{Ag}^{(\beta)}} + \Omega^{(\sigma\beta)} (1 - x_{Ag}^{(\sigma\beta)})^2 - \Omega^{(\beta)} (1 - x_{Ag}^{(\beta)})^2 \quad (\text{II.69})$$

$$\sigma^{(l)} = \sigma_{0Ag}^{(l)} + \frac{RT}{\omega_{0Ag}^{(l)}} \ln \frac{x_{Ag}^{(\sigma l)}}{x_{Ag}^{(l)}} + \Omega^{(\sigma l)} (1 - x_{Ag}^{(\sigma l)})^2 - \Omega^{(l)} (1 - x_{Ag}^{(l)})^2 \quad (\text{II.70})$$

Les fractions molaires de surface dans la phase solide β et dans la phase liquide l sont calculés d'après les relations (II.67) et (II.68), en remplaçant l'indice α par β , pour aboutir ainsi aux expressions suivantes :

$$\frac{x_{Ag}^{(\beta)\lambda}}{x_{Ag}^{(\sigma\beta)\lambda}} - \frac{(1-x_{Ag}^{(\beta)})}{(1-x_{Ag}^{(\sigma\beta)})} \exp\left(\frac{1}{RT} \left[\lambda\Omega^{(\sigma\beta)} (1-x_{Ag}^{(\sigma\beta)})^2 - \lambda\Omega^{(\beta)} (1-x_{Ag}^{(\beta)})^2 - \Omega^{(\sigma\beta)} x_{Ag}^{(\sigma\beta)2} + \Omega^{(\beta)} x_{Ag}^{(\beta)2} + \omega_{0Cu}^{(\beta)} (\sigma_{0Ag}^{(\beta)} - \sigma_{0Cu}^{(\beta)}) \right]\right) = 0 \quad (II.71)$$

$$\frac{x_{Ag}^{(l)\lambda_1}}{x_{AgCu}^{(\sigma l)\lambda_1}} - \frac{(1-x_{Ag}^{(l)})}{(1-x_{Ag}^{(\sigma l)})} \exp\left(\frac{1}{RT} \left[\lambda_1\Omega^{(\sigma l)} (1-x_{Ag}^{(\sigma l)})^2 - \lambda_1\Omega^{(l)} (1-x_{Ag}^{(l)})^2 - \Omega^{(\sigma l)} x_{Ag}^{(\sigma l)2} + \Omega^{(l)} x_{Ag}^{(l)2} + \omega_{0Cu}^{(l)} (\sigma_{0Ag}^{(l)} - \sigma_{0Cu}^{(l)}) \right]\right) = 0 \quad (II.72)$$

La résolution des équations (II.71) et (II.72) permet de déterminer les fractions molaires des phases de surface solide ($\sigma\beta$) et liquide (σl) du Cu, qui seront ensuite utilisées pour le calcul des tensions de surface de la phase β à partir des relations (II.69) et (II.70). Le programme de calcul par Matlab est présenté en Annexe 7.

La variation des tensions de surface de la solution solide β et de la solution liquide l en fonction de la fraction molaire de surface, puis en fonction de la température, est donnée respectivement dans les figures (II.24) et (II.25). La variation de ces mêmes tensions de surface en fonction des lignes d'équilibre β - l du volume est représentée dans la figure (II.26).

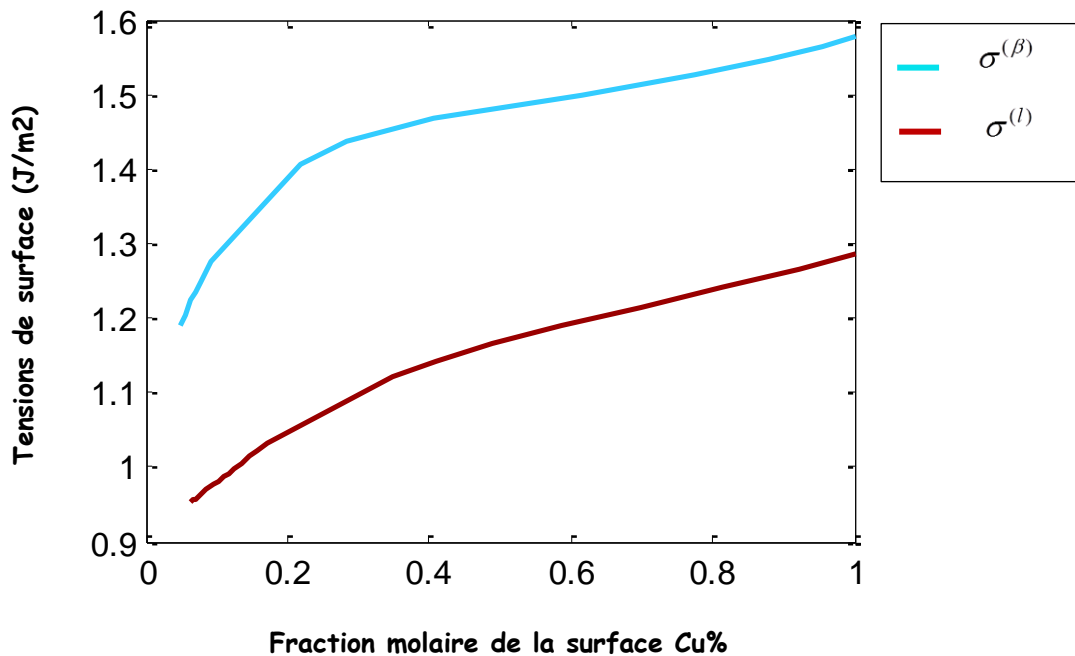


Fig. II.24 : Tensions de surface calculées en fonction des fractions de la surface pour le système Ag-Cu (équilibre $\beta - l$).

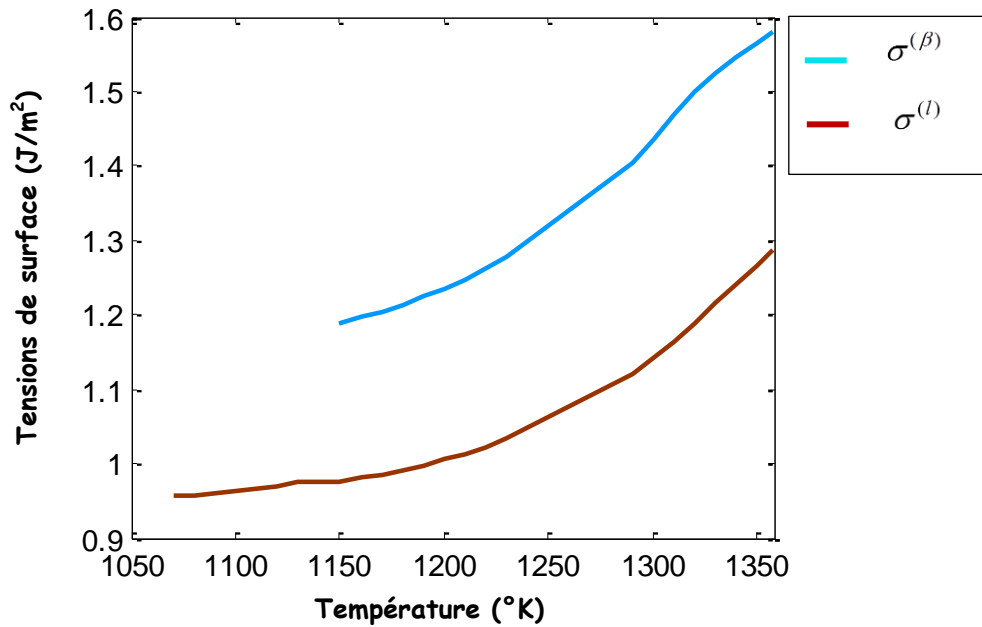


Fig. II.25 : Tensions de surface calculées en fonction de la température pour le système Ag-Cu (équilibre $\beta - l$).

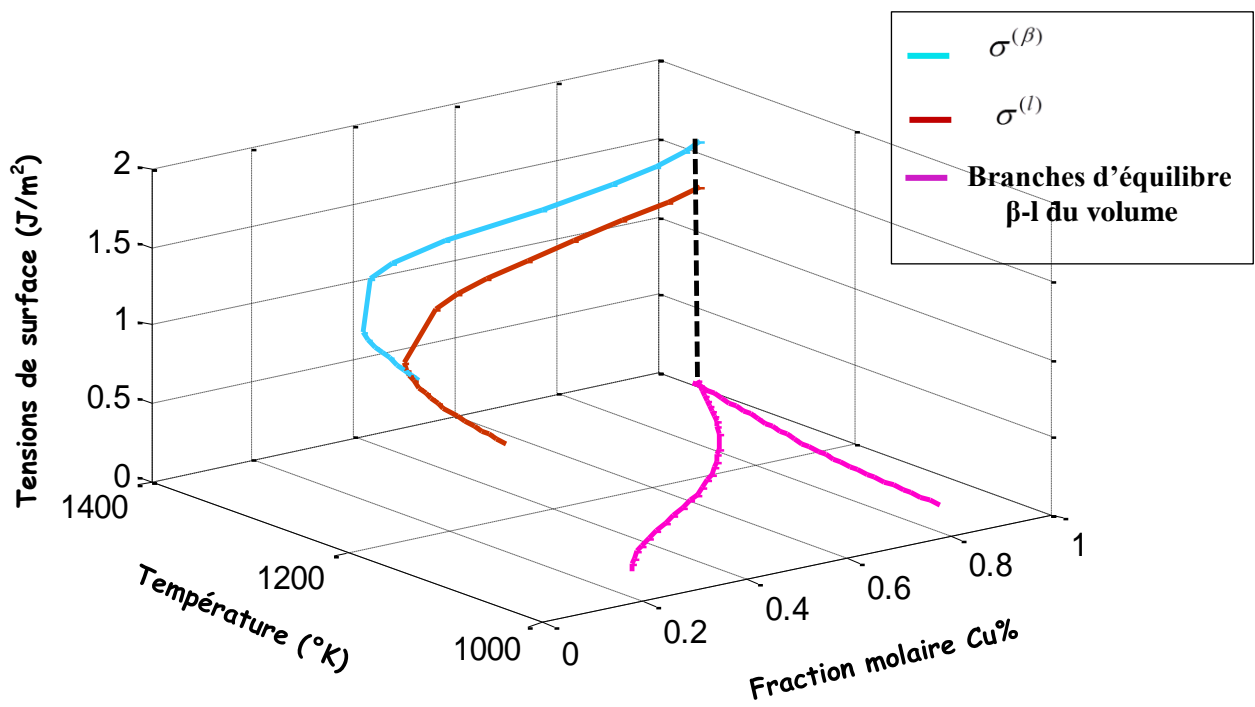


Fig. II.26 : Tensions de surface et lignes d'équilibre $\beta-l$ du volume pour le système Ag-Cu.

II.6. Calcul des diagrammes de phases de surface

II.6.1. Calcul du diagramme de phases de surface du système Cu-Ni

II.6.1.1. Cas de la solution idéale

En considérant l'expression du potentiel chimique (II.39), l'équilibre thermodynamique entre les deux phases de surface ($\sigma\alpha$) et (σl), s'exprime pour une solution idéale comme suit :

$$\mu_{0i}^{(\sigma\alpha)} - \mu_{0i}^{(\sigma l)} + RT \ln x_i^{(\sigma\alpha)} - RT \ln x_i^{(\sigma l)} - \sigma^{(\alpha)} \omega_{0i}^{(\alpha)} + \sigma^{(l)} \omega_{0i}^{(l)} = 0 \quad (\text{II.73})$$

qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\sigma_{0i}^{(\alpha)} \omega_{0i}^{(\alpha)} - \sigma_{0i}^{(l)} \omega_{0i}^{(l)} - \Delta G_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)} + RT \ln \frac{x_i^{(\sigma\alpha)}}{x_i^{(\sigma l)}} - \sigma^{(\alpha)} \omega_{0i}^{(\alpha)} + \sigma^{(l)} \omega_{0i}^{(l)} = 0 \quad (\text{II.74})$$

ou encore :

$$x_i^{(\sigma l)} = x_i^{(\sigma\alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left[\omega_{0i}^{(\alpha)} (\sigma_{0i}^{(\alpha)} - \sigma^{(\alpha)}) - \omega_{0i}^{(l)} (\sigma_{0i}^{(l)} - \sigma^{(l)}) \right] \right) \quad (\text{II.75})$$

En prenant $x_{Cu} = 1 - x_{Ni}$, le système d'équations (II.75) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 - x_{Ni}^{(\sigma l)}) = (1 - x_{Ni}^{(\sigma\alpha)}) \exp \left(\frac{\Delta H_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left[\omega_{0Cu}^{(\alpha)} (\sigma_{0Cu}^{(\alpha)} - \sigma^{(\alpha)}) - \omega_{0Cu}^{(l)} (\sigma_{0Cu}^{(l)} - \sigma^{(l)}) \right] \right) \\ x_{Ni}^{(\sigma l)} = x_{Ni}^{(\sigma\alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left[\omega_{0Ni}^{(\alpha)} (\sigma_{0Ni}^{(\alpha)} - \sigma^{(\alpha)}) - \omega_{0Ni}^{(l)} (\sigma_{0Ni}^{(l)} - \sigma^{(l)}) \right] \right) \end{array} \right.$$

$$(\text{II.76})$$

Connaissant les valeurs des tensions de surfaces calculées, la résolution de ce système d'équation par Matlab nous permet de tracer le diagramme de phases de surface Cu-Ni (figure II.23).

Le programme de calcul du diagramme de phases de surface Cu-Ni est donné en Annexe 8.

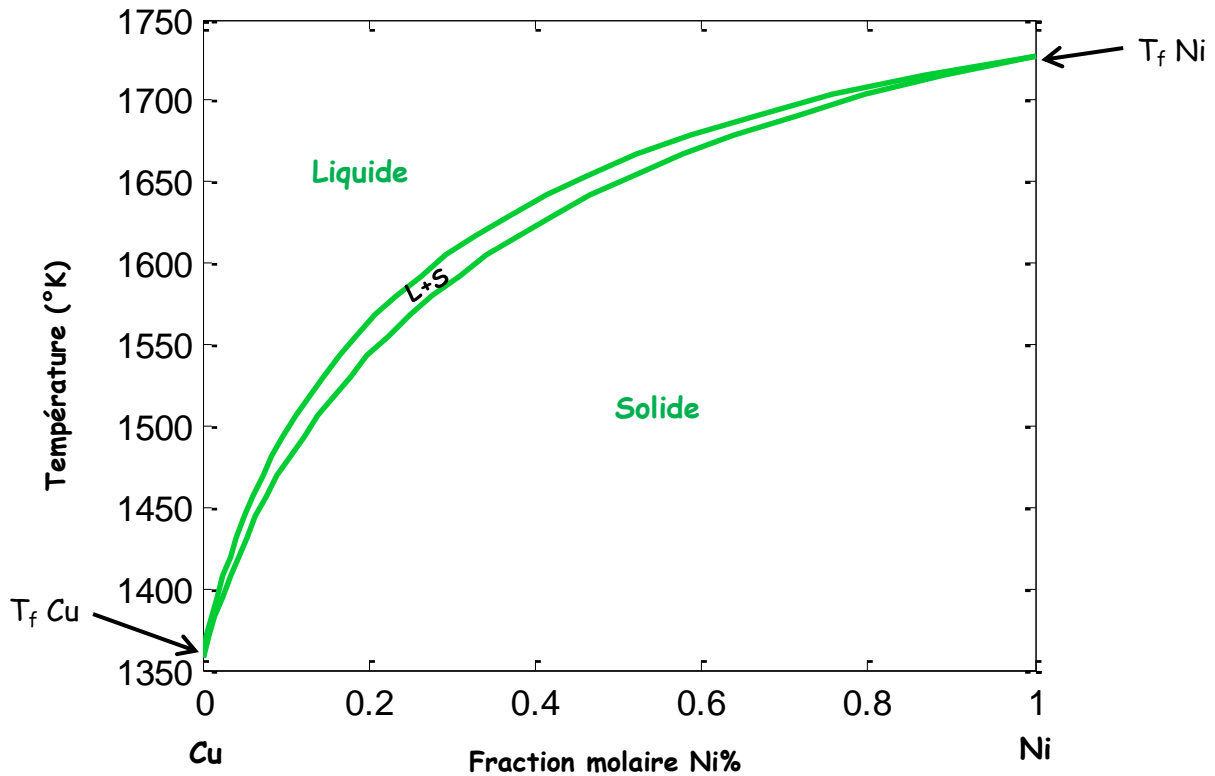


Fig. II.27 : Diagramme de phases de la surface calculé pour la solution idéale Cu-Ni.

II.6.1.2. Cas de la solution régulière

En prenant en considération l’expression du potentiel chimique (II.39) et en appliquant la condition d’équilibre dans le cas de la solution régulière, on aboutit à l’équation suivante :

$$x_i^{(\sigma l)} = x_i^{(\sigma \alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0i}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\sigma \alpha)} (1 - x_i^{(\sigma \alpha)})^2 - \Omega^{(\sigma l)} (1 - x_i^{(\sigma l)})^2 + \omega_{0i}^{(\alpha)} (\sigma_{0i}^{(\alpha)} - \sigma^{(\alpha)}) - \omega_{0i}^{(l)} (\sigma_{0i}^{(l)} - \sigma^{(l)}) \right) \right) \quad (II.77)$$

En posant $x_{Cu} = 1 - x_{Ni}$, cette expression prend la forme :

$$\left\{ \begin{aligned} (1 - x_{Ni}^{(\sigma l)}) &= (1 - x_{Ni}^{(\sigma \alpha)}) \exp \left(\frac{\Delta H_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\sigma \alpha)} x_{Ni}^{(\sigma \alpha)2} - \Omega^{(\sigma l)} x_{Ni}^{(\sigma l)2} + \omega_{0Cu}^{(\alpha)} (\sigma_{0Cu}^{(\alpha)} - \sigma^{(\alpha)}) - \omega_{0Cu}^{(l)} (\sigma_{0Cu}^{(l)} - \sigma^{(l)}) \right) \right) \\ x_{Ni}^{(\sigma l)} &= x_{Ni}^{(\sigma \alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ni}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\sigma \alpha)} (1 - x_{Ni}^{(\sigma \alpha)})^2 - \Omega^{(\sigma l)} (1 - x_{Ni}^{(\sigma l)})^2 + \omega_{0Ni}^{(\alpha)} (\sigma_{0Ni}^{(\alpha)} - \sigma^{(\alpha)}) - \omega_{0Ni}^{(l)} (\sigma_{0Ni}^{(l)} - \sigma^{(l)}) \right) \right) \end{aligned} \right. \quad (II.78)$$

La résolution du système d'équations (II.78) par Matlab nous permet de tracer le diagramme de phase de surface de la solution régulière Cu-Ni (figure II.24). Le programme de calcul est donné en Annexe 9.

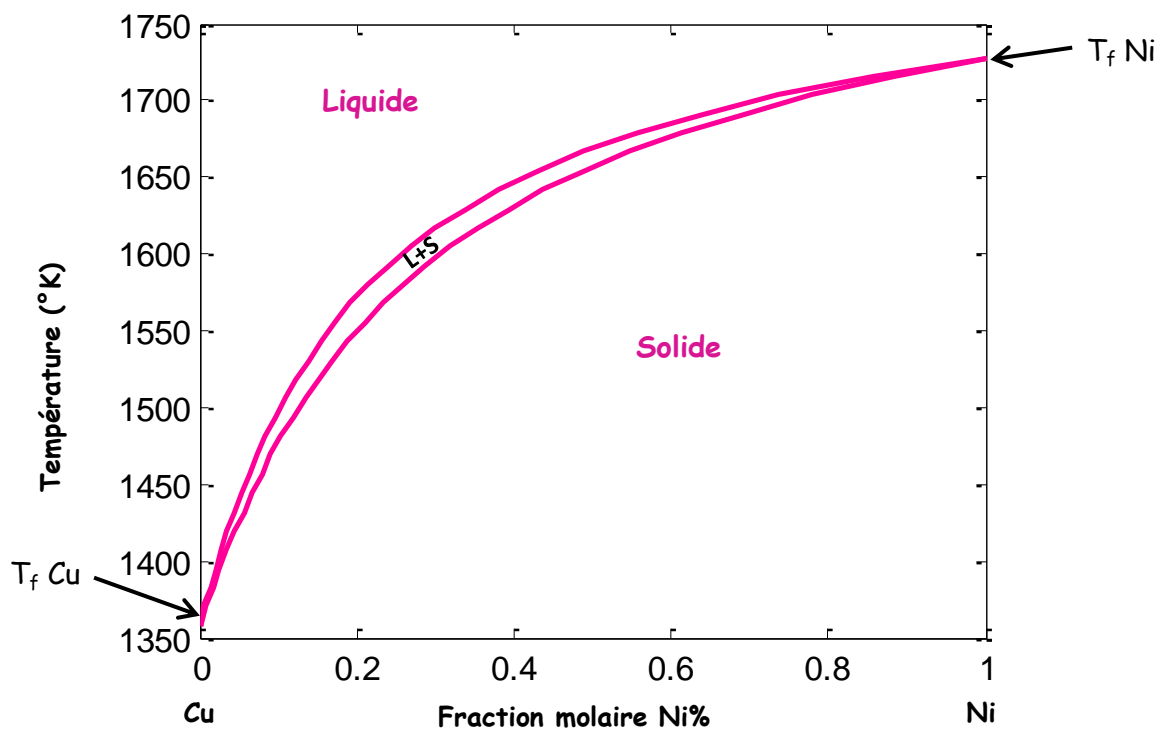


Fig. II.28 : Diagramme de phases de la surface calculé pour la solution régulière Cu-Ni.

La comparaison des diagrammes de phases de surface des deux modèles de la solution idéale et de la solution régulière (figure II.25), montre une différence minimale entre les résultats, ce qui témoigne de la faiblesse de l'influence des valeurs des énergies de miscibilités calculées.

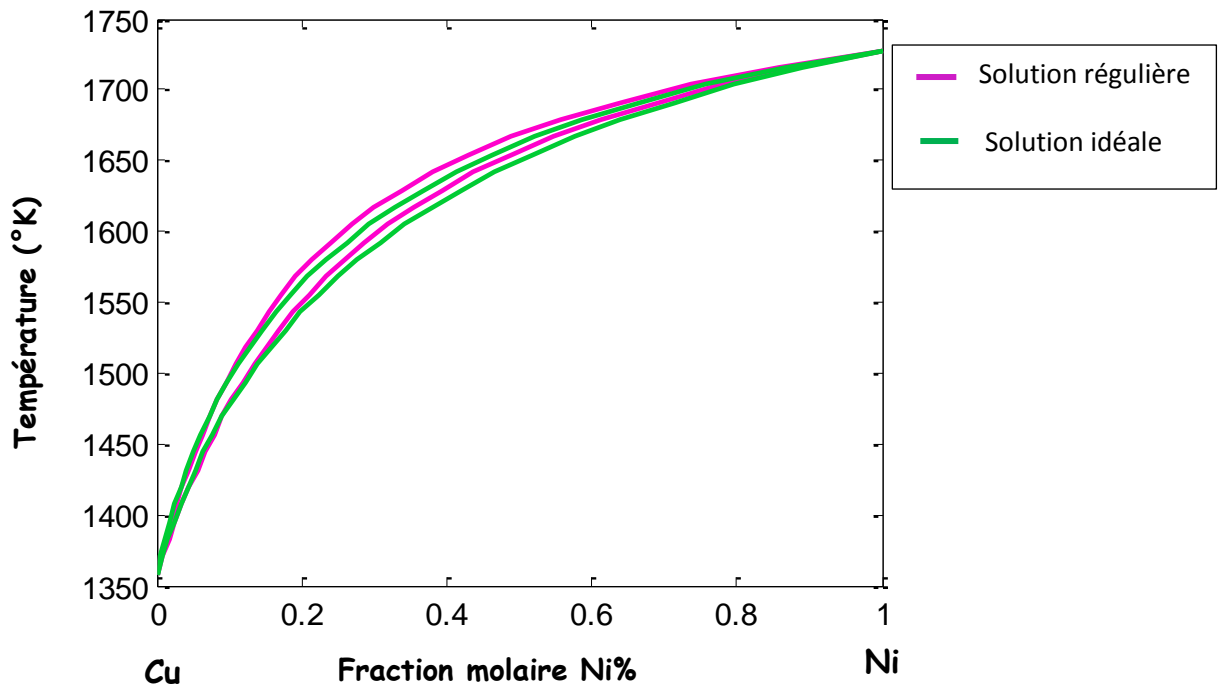


Fig. II.29 : Comparaison entre diagrammes de phases dans le cas de la solution idéale et régulière.

En comparant le diagramme de phases de surface et celui du volume (figure II.26), nous constatons une différence nette, montrant que la surface est en fait une phase stable à considérer à part. Car souvent, dans le traitement du phénomène de ségrégation de surface, connaissant la fraction molaire de surface, on se réfère au diagramme de phases en volume pour déterminer la phase correspondante en surface à cette fraction molaire. Par nos calculs théoriques, en se basant sur des fondements thermodynamiques de base, nous montrons que cette approche est fautive. Il se peut qu'en volume on ait une phase solide et qu'à la surface on ait une phase liquide en équilibre thermodynamique et vice-versa, selon que la ségrégation est positive ou négative. Une telle affirmation est démontrée par les calculs de Creuze et Tréglia [31, 32], où par un traitement théorique basé sur la mécanique quantique, ces auteurs montrent qu'aux joints de grains du système Ag-Cu il y a mouillage !

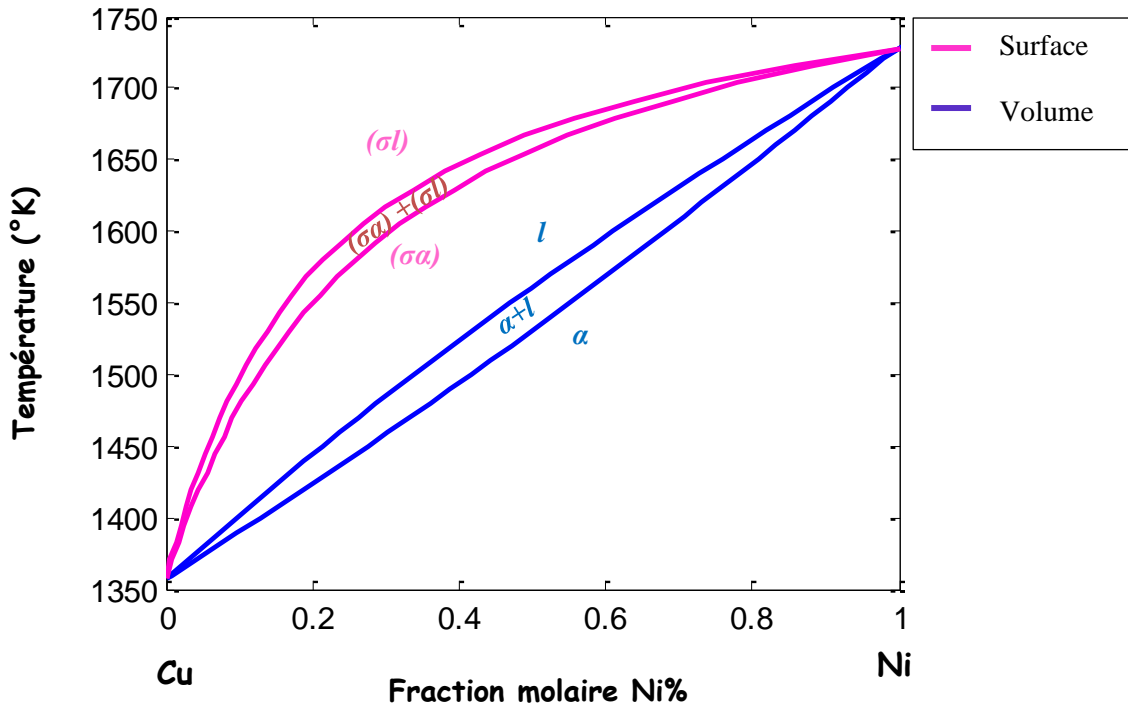


Fig. II.30 : Comparaison entre diagramme de phase du volume et de la surface calculés pour le système Cu-Ni (régulière).

II.6.2. Calcul du diagramme de phases de surface du Ag-Cu

L’alliage Ag-Cu possède un diagramme de phases du volume présentant deux solutions solides primaires et une réaction eutectique. De même la même manière que dans le cas du système Cu-Ni, le système Ag-Cu présente trois équilibres entre les phases de surface stables suivantes :

- équilibre entre la phase $\sigma\alpha$ et $\sigma\beta$;
- équilibre entre $\sigma\alpha$ et liquide ;
- équilibre entre $\sigma\beta$ et liquide.

Les conditions d’équilibre thermodynamique pour ce système pour la surface, sont données par :

$$\begin{aligned}
 \mu_{\theta}^{(\sigma\alpha)}(T, x_{\theta}^{(\sigma\nu)}, \sigma^{(v)}) &= \mu_{\theta}^{(\sigma l)}(T, x_{\theta}^{(\sigma\phi)}, \sigma^{(\phi)}) \\
 \mu_{\theta}^{(\sigma\beta)}(T, x_{\theta}^{(\sigma\nu)}, \sigma^{(v)}) &= \mu_{\theta}^{(\sigma l)}(T, x_{\theta}^{(\sigma\phi)}, \sigma^{(\phi)}) \\
 \mu_{\theta}^{(\sigma\alpha)}(T, x_{\theta}^{(\sigma\nu)}, \sigma^{(v)}) &= \mu_{\theta}^{(\sigma\beta)}(T, x_{\theta}^{(\sigma\phi)}, \sigma^{(\phi)})
 \end{aligned}
 \tag{II.79}$$

Où $\theta = i, j$.

Le calcul est fait dans le cadre de la solution régulière. Le potentiel chimique de surface a pour expression :

$$\mu_{\theta}^{(\sigma\varphi)} = \mu_{0\theta}^{(\sigma\varphi)} + RT \ln a_{\theta}^{(\sigma\varphi)} - \sigma^{(\varphi)} \omega_{0\theta}^{(\varphi)} = \mu_{0\theta}^{(\sigma\nu)} + RT \ln x_{\theta}^{(\sigma\nu)} + \Omega^{(\sigma\nu)} \left(1 - x_{\theta}^{(\sigma\nu)}\right)^2 - \sigma^{(\nu)} \omega_{0\theta}^{(\nu)} \quad (\text{II.80})$$

où $\nu \neq \varphi$ et ν ou $\varphi = \alpha, \beta, l$.

II.6.2.1. Equilibre entre phase de surface $\sigma\alpha$ et la phase liquide

En appliquant l'équilibre $\sigma\alpha$ - σl entre surface de la phase solide et surface de la phase liquide, et en prenant en considération l'expression du potentiel chimique (II.80), on aboutit au même résultat que les équations (II.78), soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{Ag}^{(\sigma l)} = x_{Ag}^{(\sigma\alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0Ag}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ag}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\sigma\alpha)} \left(1 - x_{Ag}^{(\sigma\alpha)}\right)^2 - \Omega^{(\sigma l)} \left(1 - x_{Ag}^{(\sigma l)}\right)^2 + \omega_{0Ag}^{(\alpha)} \left(\sigma_{0Ag}^{(\alpha)} - \sigma^{(\alpha)} \right) - \omega_{0Ag}^{(l)} \left(\sigma_{0Ag}^{(l)} - \sigma^{(l)} \right) \right) \right) \\ x_{Cu}^{(\sigma l)} = x_{Cu}^{(\sigma\alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\sigma\alpha)} \left(1 - x_{Cu}^{(\sigma\alpha)}\right)^2 - \Omega^{(\sigma l)} \left(1 - x_{Cu}^{(\sigma l)}\right)^2 + \omega_{0Cu}^{(\alpha)} \left(\sigma_{0Cu}^{(\alpha)} - \sigma^{(\alpha)} \right) - \omega_{0Cu}^{(l)} \left(\sigma_{0Cu}^{(l)} - \sigma^{(l)} \right) \right) \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.81})$$

Pour avoir les deux paliers solidus et liquidus pour cet équilibre, on effectue un calcul de la fraction x_{Cu} , et pour cela on considère que $x_{Ag} = 1 - x_{Cu}$. Le système d'équations (II.81) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(1 - x_{Cu}^{(\sigma l)}\right) = \left(1 - x_{Cu}^{(\sigma\alpha)}\right) \exp \left(\frac{\Delta H_{0Ag}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ag}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\sigma\alpha)} x_{Cu}^{(\sigma\alpha)2} - \Omega^{(\sigma l)} x_{Cu}^{(\sigma l)2} + \omega_{0Ag}^{(\alpha)} \left(\sigma_{0Ag}^{(\alpha)} - \sigma^{(\alpha)} \right) - \omega_{0Ag}^{(l)} \left(\sigma_{0Ag}^{(l)} - \sigma^{(l)} \right) \right) \right) \\ x_{Cu}^{(\sigma l)} = x_{Cu}^{(\sigma\alpha)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\alpha \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\sigma\alpha)} \left(1 - x_{Cu}^{(\sigma\alpha)}\right)^2 - \Omega^{(\sigma l)} \left(1 - x_{Cu}^{(\sigma l)}\right)^2 + \omega_{0Cu}^{(\alpha)} \left(\sigma_{0Cu}^{(\alpha)} - \sigma^{(\alpha)} \right) - \omega_{0Cu}^{(l)} \left(\sigma_{0Cu}^{(l)} - \sigma^{(l)} \right) \right) \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.82})$$

La résolution de système d'équations (II.82) permet de déterminer les fractions de la phase de surface liquide σl et solide $\sigma\alpha$, et par conséquent de tracer les deux lignes solidus $\sigma\alpha$ et liquidus σl (figure II.27).

Le programme de calcul du diagramme de phase Cu-Ni est donné en Annexe 10.

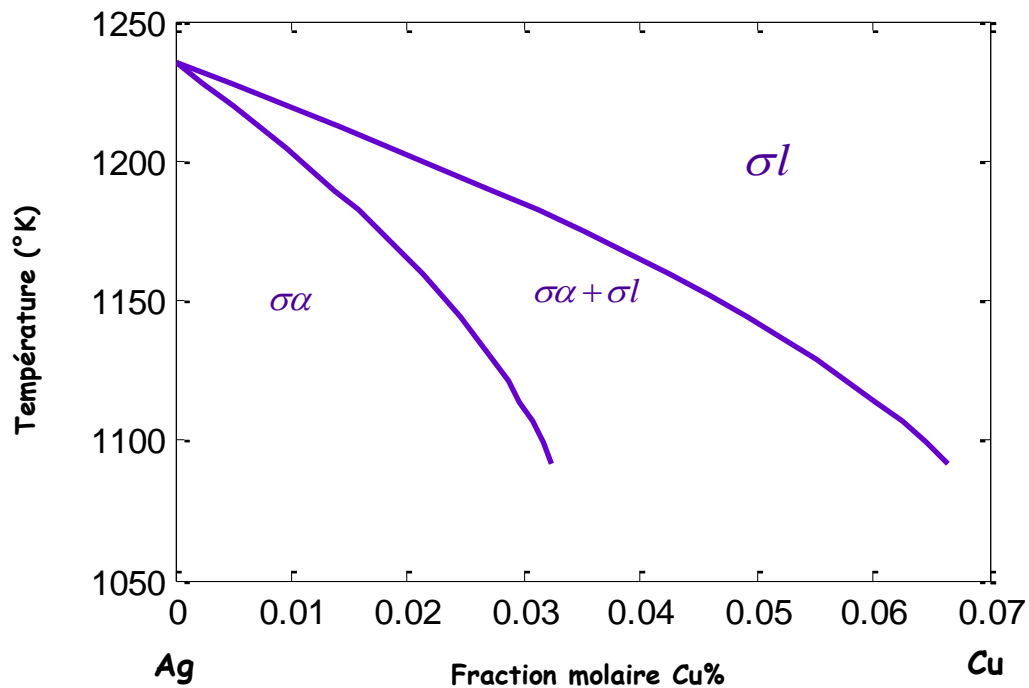


Fig. II.31 : Branches d'équilibre de surface $\sigma\alpha$ - σl du système Ag-Cu.

La figure (II.28) regroupe les deux diagrammes de phases, celui de surface et celui en volume.

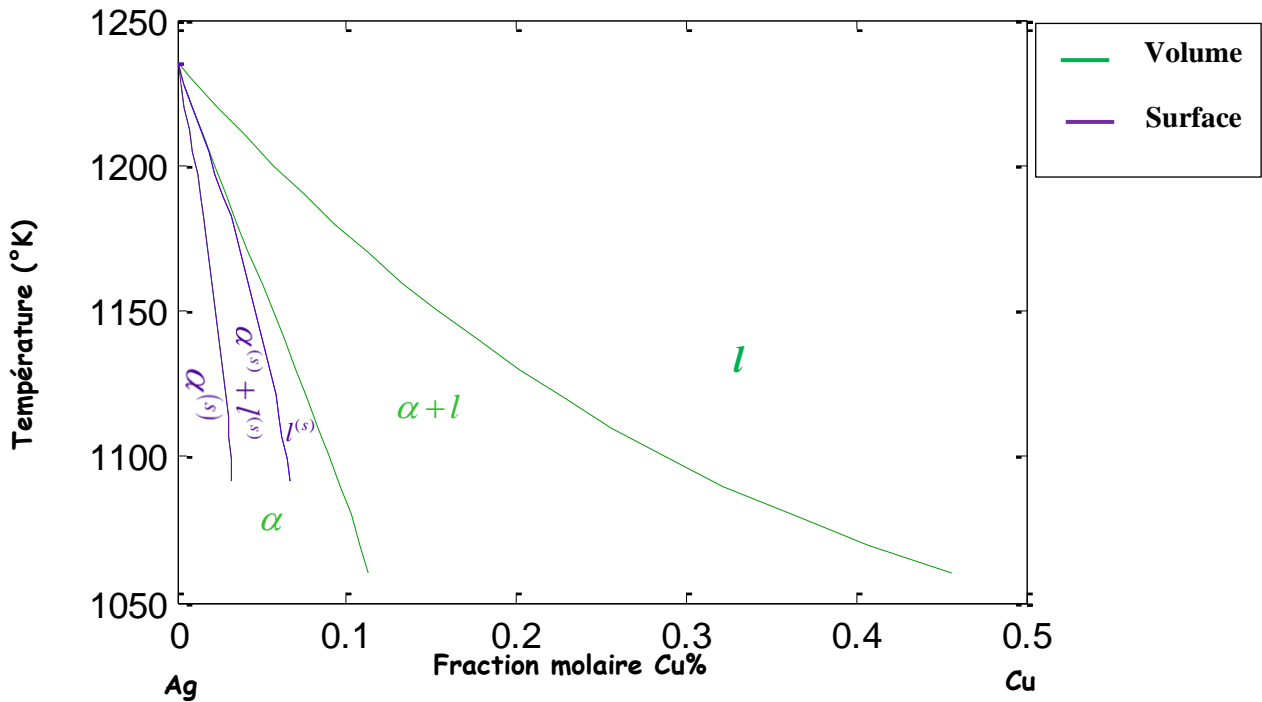


Fig. II.32 : Comparaison entre les Branches d'équilibre α - l de surface et du volume du système Ag-Cu.

Les calculs montrent l'existence de diagramme de phases de surface qui diffère de celui du volume. La comparaison des deux diagrammes de volume et de surface montre qu'à la surface de la phase solide α , la solution primaire solide est moins large que celle du volume. Cette remarque s'applique également sur la phase $\alpha+l$. Aussi, une phase solide α à une température supérieure la température eutectique peut-elle donner une surface liquide, selon l'intensité du phénomène de ségrégation de surface.

II.6.2.2. Equilibre entre phase de surface $\sigma\beta$ et la phase liquide

En appliquant l'équilibre $\sigma\beta$ - σl , et en prenant en considération l'expression du potentiel chimique (II.80) et l'équation (II.82), et en posant $x_{Cu} = 1 - x_{Ag}$, on aboutit à un résultat analogue à celui de la phase de surface αl , en remplaçant $\sigma\alpha$ par $\sigma\beta$:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{Ag}^{(\sigma l)} = x_{Ag}^{(\sigma\beta)} \exp \left(\frac{\Delta H_{0Ag}^{(\beta \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Ag}^{(\beta \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\sigma\beta)} (1 - x_{Ag}^{(\sigma\beta)})^2 - \Omega^{(\sigma l)} (1 - x_{Ag}^{(\sigma l)})^2 + \omega_{0Ag}^{(\beta)} (\sigma_{0Ag}^{(\beta)} - \sigma^{(\beta)}) - \omega_{0Ag}^{(l)} (\sigma_{0Ag}^{(l)} - \sigma^{(l)}) \right) \right) \\ (1 - x_{Ag}^{(\sigma l)}) = (1 - x_{Ag}^{(\sigma\beta)}) \exp \left(\frac{\Delta H_{0Cu}^{(\beta \rightarrow l)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0Cu}^{(\beta \rightarrow l)}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \left(\Omega^{(\sigma\beta)} x_{Ag}^{(\sigma\beta)2} - \Omega^{(\sigma l)} x_{Ag}^{(\sigma l)2} + \omega_{0Cu}^{(\beta)} (\sigma_{0Cu}^{(\beta)} - \sigma^{(\beta)}) - \omega_{0Cu}^{(l)} (\sigma_{0Cu}^{(l)} - \sigma^{(l)}) \right) \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.83})$$

La résolution de système d'équations (II.83) permet de déterminer les fractions de la phase de surface liquide σl et solide $\sigma\beta$, et par conséquent de tracer les deux lignes solidus $\sigma\beta$ et liquidus σl (figure II.29).

Le programme de calcul du diagramme de phase Cu-Ni est donné en Annexe 11.

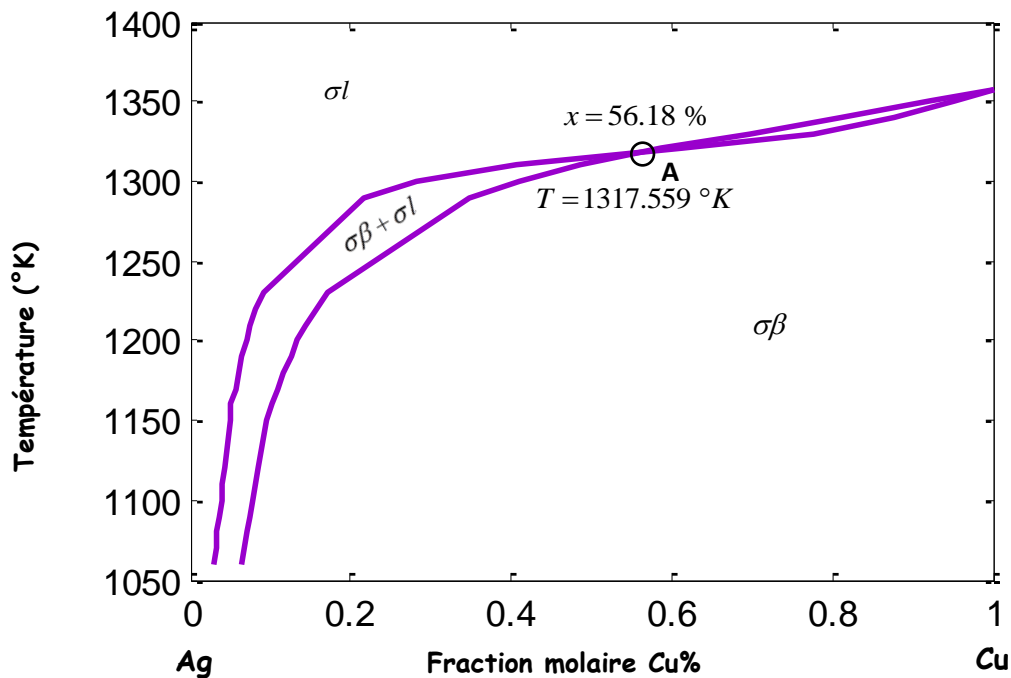


Fig. II.33 : Branches d'équilibre de surface $\sigma\beta - \sigma l$ du système Ag-Cu.

Le diagramme de phase de la figure II.22 montre une inversion de la biphasé « solide-liquide » qui intervient à la température 1317°K et à une fraction molaire de surface du Cu de 56,18%. Dans les diagrammes de phases de volume, un tel comportement est connu [1]. Un

tel point est dit « point de fusion » de la solution solide. Dans notre cas, nous pouvons donc appeler le point A comme « point de fusion de surface ».

La comparaison des deux parties de diagrammes de phases de volume de surface est montrée dans la figure II. 30.

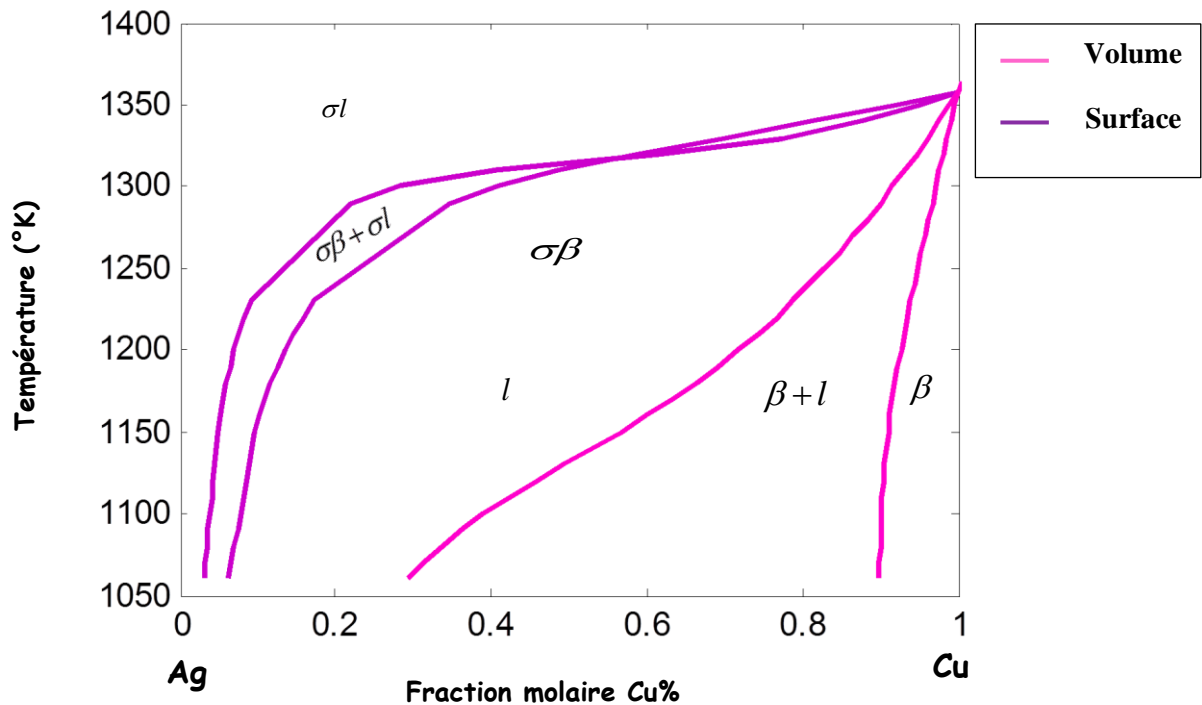


Fig. II.34 : Comparaison entre les Branches d'équilibre $\sigma\beta - \sigma l$ de surface et $\beta-l$ du volume du système Ag-Cu.

La figure II.30 montre un comportement différent entre le diagramme de phase de volume et celui de surface. Si le domaine de la phase de surface $\sigma\alpha$ se réduit par rapport à celui du volume, en revanche, la solution solide de surface primaire $\sigma\beta$ est beaucoup plus large que celle du volume. Ainsi, une fraction molaire en volume se trouvant dans une phase liquide pourrait être à la surface dans une phase solide. Tout dépend du phénomène de ségrégation de surface.

A l'issue de nos calculs, nous pouvons donc tracer le diagramme de phase de surface pour des températures supérieures à la température eutectique $T_E = 1083.88 \text{ °K}$ (figure II.31).

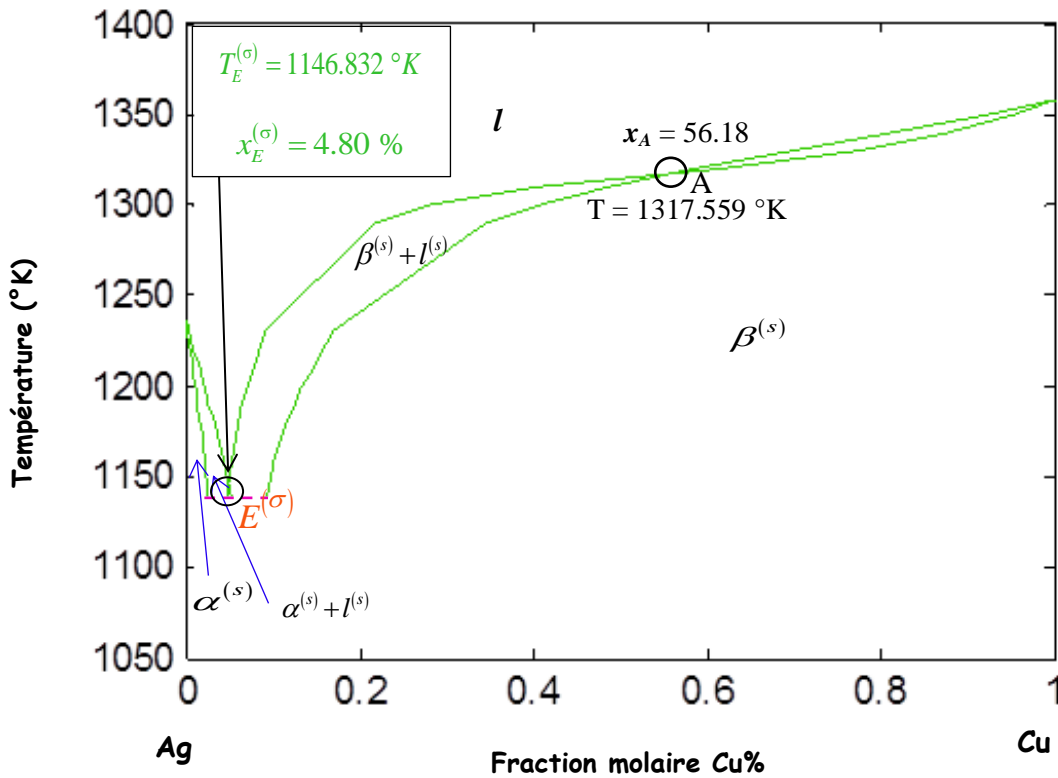


Figure II.35 : Lignes d'équilibre α -l et β -l de la surface calculées pour le système Ag-Cu.

D'après les calculs du diagramme de phases de surface Ag-Cu, le figure II.24 montre l'existence de deux solutions solides primaires $\sigma\alpha$ et $\sigma\beta$ et d'une réaction eutectique $\sigma l \rightarrow \sigma\alpha + \sigma\beta$, désignée par le point $E^{(\sigma)}$, où les valeurs de la fraction molaire de surface et de la température sont respectivement $x_E = 4.80 \%$ et $T_E^{(\sigma)} = 1146.832 \text{ °K}$ (873.682°C).

Le diagramme de surface calculé présente un point de fusion A, dont la valeur de la fraction molaire de surface, et celle de la température correspondant sont respectivement $x_A = 56.18 \%$ et $T = 1317.559 \text{ °K}$.

La comparaison entre le diagramme de phases de surface et de volume est présentée dans la figure II.32.

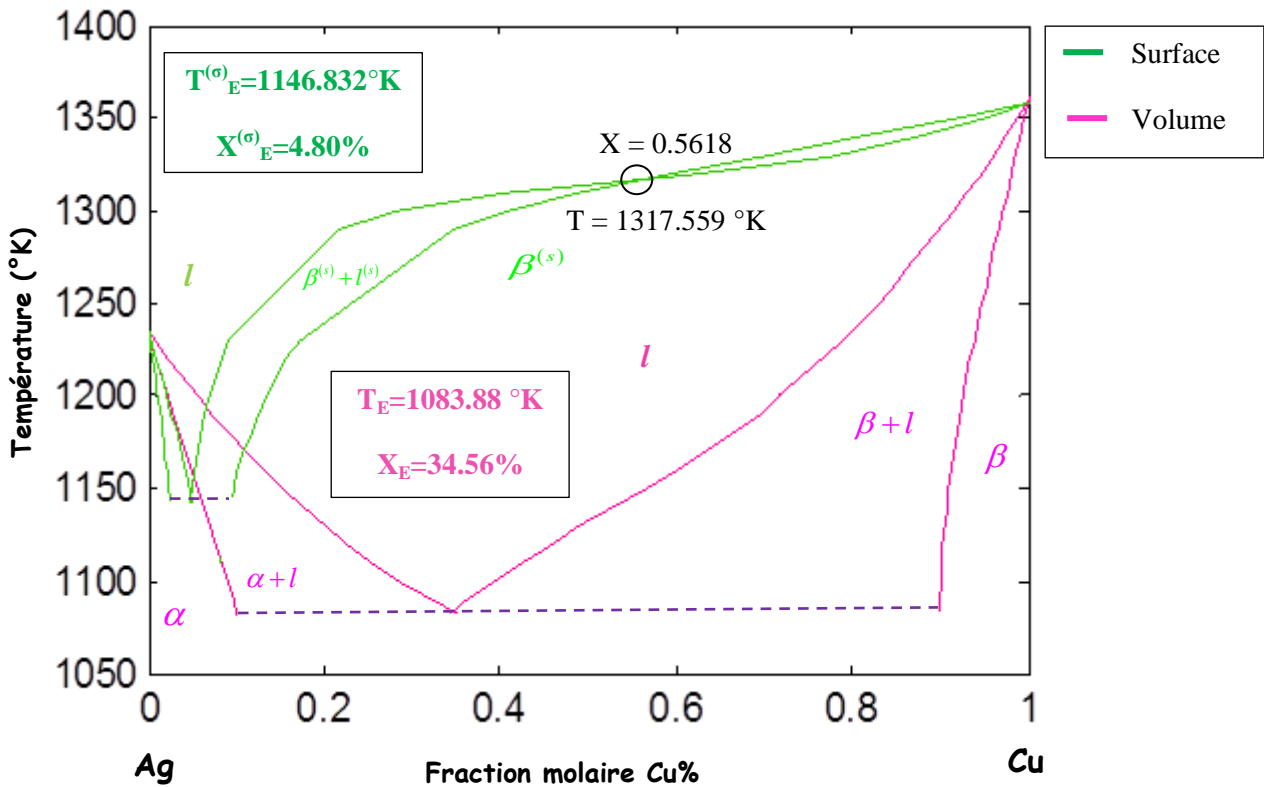


Fig. II.36 : Comparaison entre lignes d'équilibre α -l et β -l du volume avec celles de la surface calculées pour le système Ag-Cu.

Nous remarquons que la température eutectique de surface est supérieure à celle du volume d'une valeur relative de $\frac{T_E - T_E^{(\sigma)}}{T_E} = 6\%$. En revanche, la fraction molaire de surface de la réaction eutectique diminue considérablement par rapport à celle du volume. On note une variation de $\frac{x_E - x_E^{(\sigma)}}{x_E} = 34\%$. Cette variation est dictée par le phénomène de ségrégation de surface.

Conclusion Générale

Conclusion générale

A l'issue des calculs effectués dans notre travail, nous pouvons conclure ce qui suit :

- 1- Un modèle thermodynamique de calcul de diagramme de phase de surface a été élaboré.
- 2- Les calculs des diagrammes de phases de surface ont été effectués sur des fondements théoriques avérés.
- 3- Les diagrammes de phases de surface, calculés pour les systèmes Cu-Ni et Ag-Cu, diffèrent de leurs diagrammes de phases de volume. Le phénomène de ségrégation de surface y joue un rôle primordial.
- 4- Le calcul des diagrammes de phases en volume ou de surface nécessite la connaissance au préalable de certaines propriétés physiques des composants à leur état pur en volume et en surface d'une part, et la connaissance de deux paramètres énergétiques de la solution d'autre part, en l'occurrence, les valeurs des énergies de miscibilité de la solution en volume et celle en surface.
- 5- Les tensions de surface des différentes phases des systèmes Cu-Ni et Ag-Cu ont été calculées le long des lignes d'équilibre, ce qui constitue un apport aux bases de données relatives aux tensions de surface et aux énergies d'interface des alliages.
- 6- La température et la fraction molaire de la réaction eutectique de l'alliage Ag-Cu à la surface de cet alliage diffèrent de celui du volume.
- 7- Les diagrammes de phase de surface montrent que les surfaces constituent une phase à part différente de celle du volume.
- 8- Lors des mesures ou calculs de fraction molaires de surface d'un alliage donné, l'application du diagramme de phase en volume ne peut pas constituer une référence pour savoir en quel état d'équilibre est la surface. Le diagramme de phase de surface est nécessaire.
- 9- Nos recherches dans la littérature sur cette thématique se sont avérées infructueuses, malgré la richesse des bases de données disponibles dans ce domaine. Aucun travail scientifique n'a été dédié au calcul de diagramme de phase de surface. De ce fait, il ne nous a pas été possible de valider nos calculs soit par la disponibilité d'autres calculs théoriques de diagrammes de phases de surface ou par des mesures expérimentales. Ainsi, la validation de notre modèle de calcul de surface reste ouverte.

Références
Bibliographique

- [1] « Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook », the Materials Information Society 1997.
- [2] C.H.P. Luppis. « Chemical Thermodynamics of Materials ». Ed. Elsevier Science Publishing, 1983, 581 p.
- [3] A. Christensen; A. V. Ruban; P. Stoltze, K. W. Jacobsen; H. L. Skriver and J. K. Norskov. « Phase diagrams for surface alloys ». Physical review B, V 56 (10), 1997, 13.
- [4] S. H. OVERBURY; P. A. BERTRAND; and G. A. SOMORJAI. « The Surface Composition of Binary Systems. Prediction of Surface Phase Diagrams of Solid Solutions ». Chemical Reviews, 75 (5), 1975.
- [5] R. W. CAHN; P. HAASEN. « Physical Metallurgy ». Ed. ELSEVIER SCIENCE B.V, volume 1, 1996, 942pages.
- [6] P.PAPON; J.LEBLOND; P. H.E.MEIJER. « Physique des transitions de phases : concepts et applications – cours avec exercices corrigés ». France, Ed DUNOD, 1999,385pages.
- [7] S. Stølen, T. Grande, N-L. Allan. «Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects ». England, Ed. John Wiley & sons Ltd, 2004, 395pages.
- [8] L. SCHUFFENECKER, J-N. JAUBERT, R. SOLIMANDO. « Formalisme et principes de la thermodynamique », Techniques de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales.
- [9] J. Vidal. « Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière ». Ed. OPHRYS, 1997, 520pages.
- [10] « Thermodynamique et Cinétique Chimiques ». <http://mon.univ-montp2.fr/claroline/backends/download.php?url=L0NvdXJzX0hMQ0g1MDEvR0xDSF81MDEtVGgtQy1FcXVpbC4tMjAxNC0yMDE1LnBkZg%3D%3D&cidReset=true&cidReq=CH501>, (consulté le : 11/02/2016).
- [11] wikipédia : https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A8gles_de_Hume-Rothery, (consulté le 2 mai 2016).
- [12] « Les solutions solides et les diagrammes d'équilibre binaires». <http://www.joel-houzet.fr/cours/solutionssolidesetdiagrammesdeequilibres.pdf>, (consulté le : 30/05/2016).

- [13] D. Horwat. « Science et génie des matériaux V – Les solutions solides ». https://www.google.com/search?q=Partie_V.ppt&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b, (consulté le : 30/05/2016).
- [14] D. Boutassouna. « Approche thermodynamique généralisée de la ségrégation d'équilibre d'interface dans les systèmes condensés. Application aux alliages métalliques binaires solides VIIIIB-IB ». Mémoire de Magister, Université de Laghouat, 2000, 173p.
- [15] A. NACEUR. « Etude des caractères communs des systèmes binaires présentant une démixtion liquide–liquide. Extension aux systèmes ternaires ». Mémoire de Magister, Université de Batna ; 2006, 235p.
- [16] <https://www.google.dz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwj6Tw2YvNAhWExRQKHyc2DR0QFggaMAA&url=http%3A%2F%2Fdut-gmp.e-monsite.com%2Fmedias%2Ffiles%2Fchap-1-diagrammes-d-equilibres-binaire.docx&usg=AFQjCNFw8a3TMJ9DfEEY-KumXavsYraUAw&bvm=bv.123664746,d.d24>, (consulté le 03/06/2016).
- [17] B. PIERAGGI. « Diagrammes binaires ». https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwi0jbP8j4vNAhXIwBQKHZLrAZAQFgglMAE&url=http%3A%2F%2Fwww.inp-toulouse.fr%2F_resources%2Fdocuments%2FTICE%2FG%2525C3%2525A9nie%252520des%252520proc%2525C3%2525A9d%2525C3%2525A9s%2F1Version_francaise_animee.ppt%3Fdownload%3Dtrue&usg=AFQjCNFvIRVvEK4ODepShSat36cg-R-lcg&bvm=bv.123664746,d.d24, (consulté le : 19/12/2016).
- [18] I. ANSARA, « Thermodynamique chimique : Application aux équilibres complexes », Techniques de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales.
- [19] K. EL GUERMEI. « Les diagrammes de phases binaires ». <http://www.fenelec.com/fmdc4u/Cours/Les%20diagrammes%20de%20phases%20binaires.Pdf>, (consulté le : 30 /05 /2016).
- [20] M. Zineb. « La ségrégation superficielle dans des alliages de métaux CFC ». Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2012.
- [21] F. CHRISTIEN. « Ségrégation interfaciale dans les métaux ». Thèse doctorat présenté le 30-10-2013 à l'Université de Nantes.138p.

- [22] I. K. LEFKAIER, D. BOUTASSOUNA. « Thermodynamic approach to segregation at the interface of two condensed phases », 2000.
- [23] D. Grozea, E. Bengu, L.D. Marks. « Surface phase diagrams for the Ag – Ge (111) and Au – Si (111) systems », 2000.
- [24] Hans Lüth. « Surface and Interface Physics: Its Definition and Importance ». In: “Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films”, Aachen Germany, edition Springer, 2014 - 589 pages.
- [25] « Physique des surfaces » http://lphe.epfl.ch/~physgenOS/cours/last_year /22_jui_2006 _2up.pdf, (consulté le: 30/05/2016).
- [26] J. MEUNIER, D. BONN. « Transitions de phase - Le mouillage dans tous ses états ». <http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/IdP01-02/11.pdf>, (consulté le 30/05/2016).
- [27] L. Courard ; F. Michel . « Energies libres de surface des liquides et des solides : une approche de la compréhension des phénomènes interfaciaux ». <https://orbi.ulg.ac.be/bitstream /2268/134824/1/ CouMich-ULg.pdf> (consulté le : 22/03/2016).
- [28] « La tension superficielle ». https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjCmrbelYvNAhVJ6xQKHXPSCAoQFggdMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.biophysique.sitew.com%2Fd1%2FRoot%2F9n4dm-tension_superficielle.pdf&usg=AFQjCNFHq_U8_LMngliO6dYT2mX7TsYreA, (consulté le : 22/03/2016).
- [29] D. McLachan, Acta Metall., 5, 11 1 (1957).
- [30] A. NACEUR ; F. ADJADJ ; S. BAIDI, F. « Restitution thermodynamique du diagramme de phases du système binaire Bi-Sb ». Revue science des matériaux, 2015.
- [31] R. Tétot and F. Berthier ; J. CREUZE ; I. Meunier and G. Tréglia. « Cu-Ag (111) Polymorphism Induced by Segregation and Advacancies ». Physical review letters, V91, N 17, 2003.
- [32] V. Moreno ; J. Creuze ; F. Berthier ; C. Mottet ;G. Tréglia; B. Legrand. « Site segregation in size-mismatched Nano-alloys: Application to Cu–Ag ». ELSEVIER, 2006.

Annexe

Annexe 1 : Programme pour le calcul du diagramme de phases du volume de l'alliage Cu-Ni dans le cas de la solution idéale.

```

%Programme pour diagramme de phases de la solution idéale Cu-Ni

clear;clc;

L=13000;           %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
l=17600;          %chaleur latente de l'élément Ni (J/mol)
R=8.314;          %constante des gaz parfaits (J/mol.K)
t1=1357.77;       %température de fusion du Cu (°K)
t2=1728.15;       %température de fusion du Ni (°K)
T=1356:1730;

%points formant la ligne de liquidus

x=(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T)))-1)./(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T)))-
((1./R).*((1./t2)-(1./T)))-1);

%points formant la ligne de solidus

y=(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T)))-1)./(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T)))-
exp(1./R.*(1./t2-1./T)));

plot(x,T,'r',y,T,'k')
xlim([0 1])

```

**Annexe 2 : Programme pour le calcul du diagramme de phases du volume de l'alliage Cu-Ni
dans le cas de la solution régulière**

```

%programme pour le diagramme de phase de la solution régulière Cu-Ni
clear;clc;
syms x;           %fraction de la phase liquide
syms y;           %fraction de la phase solide
L=13050;          %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
l=17470;          %chaleur latente de l'élément Ni (J/mol)
R=8.314;          %constante des gaz parfaits (J/mol.K)
ws=3412.242;      %énergie de miscibilité de la solution solide (J/mol)
wl=3349.44;       %énergie de miscibilité de la solution liquide (J/mol)
t1=1357.77;       %température de fusion du Cu (°K)
t2=1728.15;       %température de fusion du Ni (°K)

for k=1:50;
    T(k)=1340+k*10;

    [u,v]=solve((1-x)-(1-y).*exp(1./(R.*T(k)).*(ws.*y.^2-wl.*x.^2)
    +(L/R.*(1./t1-1./T(k)))) , x-y.*exp(1./(R.*T(k)).*(ws.*(1-y).^2-wl.*(1-
    x).^2)+(1./R.*(1./t2-1./T(k)))) , 'x,y');

    U(k)=u;
    V(k)=v;

end

plot(U,T,V,T)
xlim([0 1])

```

Annexe 3: Programme pour le calcul du diagramme de phases du volume pour le système Ag-Cu

```

% calcul du diagramme de phases de l'alliage Ag-Cu

clear;clc;

syms x;           %fraction de la phase liquide
syms y;           %fraction de la phase alpha
syms x1;          %fraction de la phase liquide
syms y1;          %fraction de la phases beta
syms y2;          %fraction de la phase solide (α et β) pour le solvus

L=11280;          %chaleur latente de l'élément Ag (J/mol)
l=13050;          %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
R=8.314;          %constante des gaz parfaits (J/mol.K)
ws=24749.78;     %énergie de miscibilité de la solution solide
wl=14571.48;     %énergie de miscibilité de la solution liquide
t1=1234.93;      %température de fusion du Ag (°K)
t2=1357.77;     %température de fusion du Cu (°K)
G=0.316;         %énergie de Gibbs (J/mol)

%lignes liquidus et solidus 'équilibre alpha-l'

for k=1:32;
    T(k)=1073.88+k*10;

    [u,v]=solve((1-x)-(1-y)*exp((1/(R*T(k)))*(ws*y^2-wl*x^2)+(L/R)*(1/t1-1/T(k))),
    x-y*exp((1/(R*T(k)))*(ws*(1-y)^2-wl*(1-x)^2)+(1/R)*(1/t2-1/T(k))), 'x,y');

    U(k)=u;
    V(k)=v;
end

```

```

%lignes liquidus et solidus 'équilibre beta-1'

for j=1:32;
    T2(j)=1073.88+j*10;

    [u1,v1]=solve(x1-y1*exp((1/(R*T2(j)))*(ws*(1-y1)^2-wl*(1-x1)^2)+(L/R)*(1/t1-1/T2(j))),(1-x1)-(1-y1)*exp((1/(R*T2(j)))*(ws*y1^2-wl*x1^2)+(1/R)*(1/t2-1/T2(j))), 'x1,y1');

    U1(j)=1-u1;
    V1(j)=1-v1;
end

%Les lignes solvus 'équilibre alpha-beta'

for i=1:69;
    T1(i)=393.88+i*10;

    [u2]=solve(1-y1-y1*exp(ws/(R*T1(i))*((1-y1)^2-y1^2)+G/(R*T1(i))));
    [v2]=solve(y1-(1-y1)*exp((1/(R*T1(i)))*(ws*y1^2-ws*(1-y1)^2)-G/(R*T1(i))));

    U2(i)=u2;
    V2(i)=1-v2;
end

hold on
plot(U,T,V,T)
plot(U1,T2,V1,T2)
plot(u2,T1,v2,T1)
xlim([0 1]);
T=1083.88;
c=0.1000;           %abscisse d'intersection de solidus et solvus  $\alpha$ 
c1=0.900;          %abscisse d'intersection de solidus et solvus  $\beta$ 
plot([c,c1],[T,T])
hold off

```

Annexe 4 : Programme pour le calcul des tensions de surface pour le système Cu-Ni dans le cas de la solution idéale.

```

%calcul de la tension de surface pour la solution Cu-Ni idéale

clear;clc

syms y;           %fraction de la phase solide du volume (bulk)
syms ys;         %fraction de la phase solide du surface
syms x;           %fraction de la phase liquide du volume (bulk)
syms xs;         %fraction de la phase liquide du surface
syms ss;         %tension de surface de la phase solide du Cu-Ni
syms sl;         %tension de surface de la phase liquide du Cu-Ni

w1=3.3979e+04;    %aires molaire du Cu solide (m2/mole)
w2=3.3376e+04;    %aires molaire du Ni solide (m2/mole)
w11=3.7854e+04;   %aires molaire du Cu liquide (m2/mole)
w21=3.6348e+04;   %aires molaire du Ni liquide (m2/mole)
s1=1.579;         %tension de surface du Cu solide (j/m2)
s2=2.142;         %tension de surface du Ni solide (j/m2)
s11=1.286;        %tension de surface du Cu liquide (j/m2)
s21=1.782;        %tension de surface du Ni liquide (j/m2)
R=8.314;          %constante des gaz parfaits (J/molK)
L=13000;          %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
l=17600;          %chaleur latente de l'élément Ni (J/mol)
t1=1357.77;       %température de fusion du Cu (°K)
t2=1728.15;       %température de fusion du Ni (°K)
q=w1/w2;
q1=w11/w21;

```

```

for i=1:30;
    T(i)=1357.77+i*12.3460;

    % calcul des fractions du volume

    [y]=(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(i))))-1)./(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(i))))-
    exp(1./R.*(1./t2-1./T(i))));

    [x]=(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(i))))-1)./(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(i))))-
    ((1./R).*((1./t2)-(1./T(i))))-1);

    Y(i)=y;
    X(i)=x;

    % calcul des fractions de la surface

    Ys(i)=solve((1-ys)./(ys.^q)-((1-Y(i))./(Y(i).^q)).*exp(w1./(R.*T(i))
    .* (s2-s1)), 'ys' )

    Xs(i)=solve((1-xs)./(xs.^q1)-((1-X(i))./(X(i).^q1)).*exp(w11./(R.*T(i))
    .* (s21-s11)), 'xs' )

    %calcul des tensions de surface

    ss=(R*T)./w2.*log(Ys./Y)+s2
    s1=(R*T)./w21.*log(Xs./X)+s21

end

t=length(T) ;
m=zeros(1,t);

hold on
plot3(Ys,T,ss,Xs,T,s1)
plot3(Y,T,m,X,T,m)
hold off

```

Annexe 5: Programme pour le calcul de la tension de surface dans le Cas de la solution régulière Cu-Ni.

```

%calcul de la tension de surface pour la solution Cu-Ni régulière (Cu=1;Ni=2)

clear;clc

syms y;           %fraction de la phase solide du volume (bulk)
syms ys;         %fraction de la phase solide du surface
syms x;           %fraction de la phase liquide du volume (bulk)
syms xs;         %fraction de la phase liquide du surface
syms ss;         %tension de surface de la phase solide du Cu-Ni
syms sl;         %tension de surface de la phase liquide du Cu-Ni

w1=33979;         %aires molaire du Cu solide (m2/mole)
w2=33376;         %aires molaire du Ni solide (m2/mole)
w11=37854;        %aires molaire du Cu liquide (m2/mole)
w21=36348;        %aires molaire du Ni liquide (m2/mole)
s1=1.579;         %tension de surface du Cu solide (j/m2)
s2=2.142;         %tension de surface du Ni solide (j/m2)
s11=1.286;        %tension de surface du Cu liquide (j/m2)
s21=1.782;        %tension de surface du Ni liquide (j/m2)
R=8.314;          %constante des gaz parfaits (J/molK)
L=13000;          %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
l=17600;          %chaleur latente de l'élément Ni (J/mol)
t1=1357.77;       %température de fusion du Cu (°K)
t2=1728.15;       %température de fusion du Ni (°K)
ws=3412.242;      %énergie de miscibilité de la solution solide (J/mol)
wss=(2/3)*ws;     %énergie de miscibilité de surface de la phase solide
wl=3349.44;       %énergie de miscibilité de la solution liquide (J/mol)
wls=(2/3)*wl;     %énergie de miscibilité de surface de la phase liquide

q=w1/w2;
q1=w11/w21;

```

```

for i=1:29;
    T(i)=1357.77+i*12.3460;

    % calcul des fractions du volume

    [u,v]=solve ( (1-x)-(1-y).*exp(1./(R.*T(i)).*(ws.*y.^2-wl.*x.^2)+(L/R.*(1./t1-
    1./T(i)))) ,x-y.*exp( 1./(R.*T(i)).*(ws.*(1-y).^2-wl.*(1-x).^2)+(1./R.*(1./t2-
    1./T(i))) ), 'x,y' );

    U(i)=u;
    V(i)=v;

    % calcul des fractions de la surface

    Ys(i)=solve((ys^q)./(1-ys)-(((V(i).^q)./(1-V(i))).*exp(-(1./(R.*T(i)).*
    (q.*wss.*(1-ys).^2-q.*ws.*(1-V(i)).^2-wss.*ys^2+ws.*V(i).^2+w1.*(s2-s1))))));

    Xs(i)=solve((xs^q1)./(1-xs)-((U(i).^q1)./(1-U(i))).*exp(-(1./(R.*T(i)).*
    (q1.*wls.*(1-xs).^2-q1.*wl.*(1-U(i)).^2-wls.*xs.^2+w1.*U(i).^2+w11.*(s21-
    s11)))));

    % calcul des tensions de surface

    ss(i)=(1/w2)*((R*T(i))*log(Ys(i)/V(i))+wss*(1-Ys(i))^2-ws*(1-V(i))^2)+s2
    sl(i)=(1/w21)*((R*T(i))*log(Xs(i)/U(i))+wls*(1-Xs(i))^2-wl*(1-U(i))^2)+s21

end

t=length(T) ;
m=zeros(1,t);

hold on
plot3(Ys,T,ss,Xs,T,sl)
plot3(U,T,m,V,T,m)
hold off

```

Annexe 6 : Programme pour le calcul des tensions de surface de la phase α pour le système Ag-Cu.

```

%calcul de la tension de surface pour la solution Ag-Cu

%      1=Ag      2=Cu

clear;clc
syms y;          %fraction de la phase solide alpha (Ag) du volume (bulk)
syms ysa;       %fraction de la phase solide alpha du surface
syms x;          %fraction de la phase liquide alpha (Ag) du volume (bulk)
syms xs;        %fraction de la phase liquide du surface

w2=3.3979e+04;   %aires molaire du Cu solide (m2/mole)
w1=4.3507e+04;   %aires molaire du Ag solide (m2/mole)
w2l=3.7854e+04;  %aires molaire du Cu liquide (m2/mole)
w1l=4.8403e+04;  %aires molaire du Ag liquide (m2/mole)
s2=1.579;        %tension de surface du Cu solide (j/m2)
s1=1.140;        %tension de surface du Ag solide (j/m2)
s2l=1.286;       %tension de surface du Cu liquide (j/m2)
s1l=0.926;       %tension de surface du Ag liquide (j/m2)
R=8.314;         %constante des gaz parfaits (J/molK)
L=11280;         %chaleur latente de l'élément Ag (J/mol)
l=13050;         %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
t1=1234.93;      %température de fusion du Ag (°K)
t2=1357.77;     %température de fusion du Cu (°K)
ws=24749.78;     %énergie de miscibilité de la solution solide (J/mol)
wss=(2/3)*ws;    %énergie de miscibilité de surface de la phase solide
wl=14571.48;     %énergie de miscibilité de la solution liquide (J/mol)
wls=(2/3)*wl;    %énergie de miscibilité de surface de la phase liquide
G=0.316;         %énergie de Gibbs (J/mol)
q=w1/w2;
q1=w1l/w2l;

```

```

% tension de surface alpha = Ag(Cu)

for k=1:18;
    T(k)=1050+k*10;

    % calcul des fractions du volume

    [u,v]=solve((1-x)-(1-y)*exp((1/(R*T(k)))*(ws*y^2-wl*x^2)+(L/R)*(1/t1-1/T(k))),
    ,x-y*exp((1/(R*T(k)))*(ws*(1-y)^2-wl*(1-x)^2)+(1/R)*(1/t2-1/T(k))), 'x,y');

    U(k)=u;
    V(k)=v;

    % calcul des fractions de la surface

    Ysa(k)=solve((ysa^q)/(1-ysa)-((V(k)^q)/(1-V(k)))*exp(-(1/(R*T(k)))*
    (q*wss*(1-ysa)^2-q*ws*(1-V(k))^2-wss*ysa^2+ws*V(k)^2+w1*(s2-s1))))

    Xs(k)=solve((xs^q1)/(1-xs)-((U(k)^q1)/(1-U(k)))*exp(-(1/(R*T(k)))*
    (q1*wls*(1-xs)^2-q1*w1*(1-U(k))^2-wls*xs^2+w1*U(k)^2+w11*(s21-s11))))

    % calcul des tensions de surface

    ssa(k)=(1/w2)*((R*T(k))*log(Ysa(k)/V(k))+wss*(1-Ysa(k))^2-ws*(1-V(k))^2)+s2
    s11(k)=(1/w21)*((R*T(k))*log(Xs(k)/U(k))+wls*(1-Xs(k))^2-wl*(1-U(k))^2)+s21

end

t=length(T) ;
m=zeros(1,t);

hold on
plot3(Ysa,T,ssa,Xs,T,s11)
plot3(U,T,m,V,T,m)
hold off

```

Annexe 7 : Programme pour le calcul des tensions de surface de la phase β pour le système Ag-Cu.

```

%calcul de la tension de surface pour la solution Ag-Cu

%      1=Cu      2=Ag

clear;clc

syms x1;           %fraction de la phase liquide beta (Ag)
syms xs1;         %fraction de la phase liquide du surface
syms xs;
syms y1;           %fraction de la phase solide beta (Ag)
syms ysb;         %fraction de la phase solide beta du surface
syms ys;

w1=3.3979e+04;     %aires molaire du Cu solide (m2/mole)
w2=4.3507e+04;     %aires molaire du Ag solide (m2/mole)
w11=3.7854e+04;    %aires molaire du Cu liquide (m2/mole)
w21=4.8403e+04;    %aires molaire du Ag liquide (m2/mole)
s1=1.579;         %tension de surface du Cu solide (j/m2)
s2=1.140;         %tension de surface du Ag solide (j/m2)
s11=1.286;        %tension de surface du Cu liquide (j/m2)
s21=0.926;        %tension de surface du Ag liquide (j/m2)
R=8.314;         %constante des gaz parfaits (J/molK)
L=11280;         %chaleur latente de l'élément Ag (J/mol)
l=13050;         %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
t1=1234.93;      %température de fusion du Ag (°K)
t2=1357.77;      %température de fusion du Cu (°K)
ws=24749.78;     %énergie de miscibilité de la solution solide (J/mol)
wss=(2/3)*ws;    %énergie de miscibilité de surface de la phase solide
wl=14571.48;     %énergie de miscibilité de la solution liquide (J/mol)
wls=(2/3)*wl;    %énergie de miscibilité de surface de la phase liquide

q=w1/w2;
q1=w11/w21;

```

```

% tension de surface beta = Cu(Ag)

for j=1:32;
    T(j)=1050+j*10;

    % calcul des fractions du volume

    [u1,v1]=solve(x1-y1*exp(1/(R*T(j)))*(ws*(1-y1)^2-wl*(1-x1)^2)+L/R*(1/t1-
    1/T(j)),(1-x1)-(1-y1)*exp(1/(R*T(j)))*(ws*y1^2-wl*x1^2)+1/R*(1/t2-
    1/T(j))),'x1,y1');

    U1(j)=u1;
    V1(j)=v1;

    % calcul des fractions de la surface pour le calcul des sigmas

    Ysb(j)=solve( ((V1(j)^q)/(ysb^q))-((1-V1(j))/(1-ysb))*exp((1/(R*T(j)))*
    (q*(wss*(1-ysb)^2-ws*(1-V1(j))^2)-wss*ysb^2+ws*V1(j)^2+w1*(s2-s1))));

    Xs1(j)=solve( ((U1(j)^q1/(xs1^q))-((1-U1(j))/(1-xs1))*exp((1/(R*T(j)))*
    (q1*(wls*(1-xs1)^2-wl*(1-U1(j))^2)-wls*xs1^2+w1*U1(j)^2+w11*(s21-s11))));

    % calcul des tensions de surface de la phase liquide et solide

    ssb(j)=(1/w2)*((R*T(j))*log(Ysb(j)/V1(j))+wss*(1-Ysb(j))^2-ws*(1-V1(j))^2)+s2
    sl2(j)=(1/w21)*((R*T(j))*log(Xs1(j)/U1(j))+wls*(1-Xs1(j))^2-wl*(1-U1(j))^2)+s21

end

t=length(T) ;
m=zeros(1,t);

hold on
plot3(Ysb,T,ssb,Xs1,T,sl2)
plot3(U1,T,m,V1,T,m)
hold off

```

**Annexe 8 : Programme pour le calcul du diagramme de phases de surface de l'alliage Cu-Ni
dans le cas de la solution idéale**

```

% Programme pour le calcul du diagramme de phases de surface de la solution
  idéale Cu-Ni

clear;clc;
syms x;
syms y;
syms yS;
syms xS;
syms XS;
syms YS;

L=13000;           %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
l=17600;          %chaleur latente de l'élément Ni (J/mol)
R=8.314;          %constante des gaz parfaits
t1=1357.77;       %température de fusion du Cu (°K)
t2=1728.15;       %température de fusion du Ni (°K)
w1=3.3979e+04;    %aires molaire du Cu solide (m2/mole)
w2=3.3376e+04;    %aires molaire du Ni solide (m2/mole)
w1l=3.7854e+04;   %aires molaire du Cu liquide (m2/mole)
w2l=3.6348e+04;   %aires molaire du Ni liquide (m2/mole)
s1=1.579;         %tension de surface du Cu solide (j/m2)
s2=2.142;         %tension de surface du Ni solide (j/m2)
s1l=1.286;        %tension de surface du Cu liquide (j/m2)
s2l=1.782;        %tension de surface du Ni liquide (j/m2)
q=w1/w2;
q1=w1l/w2l;

```

```

for k=1:30;
    T(k)=1345.424+k*12.3460;

    % calcul des fractions du volume

    [y]=(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(k))))-1)./(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(k))))-
    exp(1./R.*(1./t2-1./T(k))));

    [x]=(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(k))))-1)./(exp((L./R).*((1./t1)-(1./T(k))))-
    ((1./R).*((1./t2)-(1./T(k))))-1);

    Y(k)=y;
    X(k)=x;

    % calcul des fractions de la surface pour le calcul du sigma (équilibre  $\alpha$ - $\sigma$ )

    Ys(k)=solve( (1-ys)./(ys.^q)-(((1-Y(k))./(Y(k).^q))
    .*exp(w1./(R.*T(k)).*(s2-s1))), 'ys' );

    Xs(k)=solve( (1-xs)./(xs.^q1)-(((1-X(k))./(X(k).^q1))
    .*exp(w11./(R.*T(k)).*(s21-s11))), 'xs' );

    % calcul des tensions de surface

    ss=(R*T)./w2.*log(Ys./Y)+s2;
    sl=(R*T)./w21.*log(Xs./X)+s21;

    % équilibre alpha-liquide dans le cas de la surface

    A(k)=exp((L/R).*((1./t1)-(1./T(k))))+1/(R*T(k)).*(w1*(s1-ss(k))-w11*(s11-sl(k)));
    B(k)=exp((1/R).*(1./t2-1./T(k))))+1/(R*T(k)).*(w2*(s2-ss(k))-w21*(s21-sl(k)));

    XS(k)=(A(k)-1)/((A(k)/B(k))-1);
    YS(k)=(A(k)-1)/(A(k)-B(k));

end

plot(XS,T,YS,T)
xlim([0 1])

```

Annexe 9 : Programme pour le calcul du diagramme de phases de surface de l'alliage Cu-Ni dans le cas de la solution régulière.

```

%programme pour le diagramme de phase de la solution régulière Cu-Ni

clear;clc;

syms x;           %fraction de la phase liquide du volume (bulk)
syms y;           %fraction de la phase solide du volume (bulk)
syms x1;          %fraction de surface la phase liquide
syms y1;          %fraction de surface la phase solide
syms xs;          %fraction de surface la phase liquide (équilibre  $\alpha$ - $\sigma$ )
syms ys;          %fraction de surface la phase solide (équilibre  $\alpha$ - $\sigma$ )

L=13050;          %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
l=17470;          %chaleur latente de l'élément Ni (J/mol)
R=8.314;          %constante des gaz parfaits (J/mol.K)
ws=3412.242;      %énergie de miscibilité de la solution solide (J/mol)
wss=(2/3)*ws;     %énergie de miscibilité de surface de la phase solide
wl=3349.44;       %énergie de miscibilité de la solution liquide (J/mol)
wls=(2/3)*wl;     %énergie de miscibilité de surface de la phase liquide
w1=3.3979e+04;    %aires molaire du Cu solide (m2/mole)
w2=3.3376e+04;    %aires molaire du Ni solide (m2/mole)
w11=3.7854e+04;   %aires molaire du Cu liquide (m2/mole)
w21=3.6348e+04;   %aires molaire du Ni liquide (m2/mole)
s1=1.579;         %tension de surface du Cu solide (j/m2)
s2=2.142;         %tension de surface du Ni solide (j/m2)
s11=1.286;        %tension de surface du Cu liquide (j/m2)
s21=1.782;        %tension de surface du Ni liquide (j/m2)
t1=1357.77;       %température de fusion du Cu (°K)
t2=1728.15;       %température de fusion du Ni (°K)
q=w1/w2;
q1=w11/w21;

```

```

for k=1:31;
    T(k)=1345.424+k*12.3460;

    % calcul des fractions du volume

[u,v]=solve((1-x)-(1-y).*exp(1./(R.*T(k)).*(ws.*y.^2-wl.*x.^2)+(L/R.*(1./t1-1./T(k)))),x-y.*exp(1./(R.*T(k)).*(ws.*(1-y).^2-wl.*(1-x).^2)+(1./R.*(1./t2-1./T(k)))), 'x,y');

    U(k)=u;
    V(k)=v;

    % calcul des fractions de la surface pour le calcul du sigma(équilibre  $\alpha$ - $\sigma$ )

    Ys(k)=solve((ys^q)./(1-ys)-(((V(k).^q)./(1-V(k))).*exp(-(1./(R.*T(k)).*(q.*wss.*(1-ys).^2-q.*ws.*(1-V(k)).^2-wss.*ys^2+ws.*V(k).^2+w1.*(s2-s1))))))

    Xs(k)=solve((xs^q1)./(1-xs)-((U(k).^q1)./(1-U(k))).*exp(-(1./(R.*T(k)).*(q1.*wls.*(1-xs).^2-q1.*wl.*(1-U(k)).^2-wls.*xs.^2+w1.*U(k).^2+w11.*(s21-s11))))))

    % calcul des tensions de surface

    ss(k)=(1/w2)*((R*T(k))*log(Ys(k)/V(k))+wss*(1-Ys(k))^2-ws*(1-V(k))^2)+s2
    sl(k)=(1/w21)*((R*T(k))*log(Xs(k)/U(k))+wls*(1-Xs(k))^2-wl*(1-U(k))^2)+s21

    % équilibre alpha-liquide dans le cas de la surface

[u1,v1]=solve((1-x1)-(1-y1).*exp(1./(R.*T(k)).*(wss.*y1.^2-wls.*x1.^2+(w1*(s1-ss(k))-w11*(s11-sl(k))))+(L/R.*(1./t1-1./T(k)))),x1-y1.*exp(1./(R.*T(k)).*(wss.*(1-y1).^2-wls.*(1-x1).^2+(w2*(s2-ss(k))-w21*(s21-sl(k))))+(1./R.*(1./t2-1./T(k))), 'x1,y1');

    XS(k)=u1;
    YS(k)=v1;

end

plot(XS,T,YS,T)

```

Annexe 10 : Programme pour le calcul des lignes d'équilibre α -l de surface de l'alliage Ag-Cu.

```

%programme pour le calcul des lignes liquidus et solidus 'équilibre alpha-l'

clear;clc;
syms x; %fraction de la phase liquide alpha (Ag)
syms y; %fraction de la phase solide alpha (Ag)
syms ysa;
syms xs;
syms xs1;
syms ys1;

L=11280; %chaleur latente de l'élément Ag (J/mol)
l=13050; %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
R=8.314; %constante des gaz parfaits (J/molK)
ws=24749.78 ; %énergie de miscibilité de la solution solide (J/mol)
wss=(2/3)*ws; %énergie de miscibilité de surface de la phase solide
wl=14571.48 ; %énergie de miscibilité de la solution liquide (J/mol)
wls=(2/3)*wl; %énergie de miscibilité de surface de la phase liquide
t1=1234.93; %température de fusion du Ag (°K)
t2=1357.77; %température de fusion du Cu (°K)
w2=3.3979e+04; %aires molaire du Cu solide (m2/mole)
w1=4.3507e+04; %aires molaire du Ag solide (m2/mole)
w2l=3.7854e+04; %aires molaire du Cu liquide (m2/mole)
w1l=4.8403e+04; %aires molaire du Ag liquide (m2/mole)
s2=1.579; %tension de surface du Cu solide (j/m2)
s1=1.140; %tension de surface du Ag solide (j/m2)
s2l=1.286; %tension de surface du Cu liquide (j/m2)
s1l=0.926; %tension de surface du Ag liquide (j/m2)
q=w1/w2;
q1=w1l/w2l;

```

```

for k=1:19;
    T(k)=1083.88+k*7.5525;

    % calcul des fractions du volume

    [u,v]=solve((1-x)-(1-y)*exp((1/(R*T(k)))*(ws*y^2-wl*x^2)+(L/R)*(1/t1-1/T(k))),x-y*exp((1/(R*T(k)))*(ws*(1-y)^2-wl*(1-x)^2)+(1/R)*(1/t2-1/T(k))), 'x,y');

    X(k)=u;
    Y(k)=v;

    % calcul des fractions de la surface pour le calcul des segma (équilibre  $\alpha$ - $\sigma$ )

    Ysa(k)=solve((ysa^q)/(1-ysa)-((Y(k)^q)/(1-Y(k)))*exp(-(1/(R*T(k)))*(q*wss*(1-ysa)^2-q*ws*(1-Y(k))^2-wss*ysa^2+ws*Y(k)^2+w1*(s2-s1)))));

    Xs(k)=solve((xs^q1)/(1-xs)-((X(k)^q1)/(1-X(k)))*exp(-(1/(R*T(k)))*(q1*wls*(1-xs)^2-q1*wl*(1-X(k))^2-wls*xs^2+w1*X(k)^2+w11*(s21-s11)))));

    % calcul des tensions de surface

    ssa(k)=(1/w2)*(R*T(k))*log(Ysa(k)/Y(k))+wss*(1-Ysa(k))^2-ws*(1-Y(k))^2+s2
    s11(k)=(1/w21)*(R*T(k))*log(Xs(k)/X(k))+wls*(1-Xs(k))^2-wl*(1-X(k))^2+s21

    % équilibre alpha-liquide dans le cas de la surface

    [u,v]=solve((1-xs1)-(1-ys1)*exp((1/(R*T(k)))*(wss*ys1^2-wls*xs1^2+w1*(s1-ssa(k))-w11*(s11-s11(k)))+(L/R)*(1/t1-1/T(k))),xs1-ys1*exp((1/(R*T(k)))*(wss*(1-ys1)^2-wls*(1-xs1)^2+w2*(s2-ssa(k))-w21*(s21-s11(k)))+(1/R)*(1/t2-1/T(k))), 'xs1,ys1');

    XS(k)=u;
    YS(k)=v;

end

plot(XS,T,YS,T)

```

Annexe 11 : Programme pour le calcul des lignes d'équilibre β -l de surface de l'alliage Ag-Cu.

```

%programme pour le calcul des lignes liquidus et solidus 'équilibre beta-l'

clear;clc;

syms x1;           %fraction de la phase liquide beta (Cu)
syms y1;           %fraction de la phase solide beta (Cu)
syms ysb1;        %fraction de la phase solide du surface
syms xs;          %fraction de la phase liquide du surface
syms xs1;         %fraction de la phase liquide du surface
syms ysb;         %fraction de la phase solide du surface

L=11280;          %chaleur latente de l'élément Ag (J/mol)
l=13050;          %chaleur latente de l'élément Cu (J/mol)
R=8.314;          %constante des gaz parfaits (J/molK)
ws=24749.78 ;    %énergie de miscibilité de la solution solide
wss=(2/3)*ws;    %énergie de miscibilité de surface de la phase solide
wl=14571.48 ;    %énergie de miscibilité de la solution liquide
wls=(2/3)*wl;    %énergie de miscibilité de surface de la phase liquide
t1=1234.93;      %température de fusion du Ag (°K)
t2=1357.77;      %température de fusion du Cu (°K)
w2=3.3979e+04;   %aires molaire du Cu solide (m2/mole)
w1=4.3507e+04;   %aires molaire du Ag solide (m2/mole)
w2l=3.7854e+04;  %aires molaire du Cu liquide (m2/mole)
w1l=4.8403e+04;  %aires molaire du Ag liquide (m2/mole)
s2=1.579;        %tension de surface du Cu solide (j/m2)
s1=1.140;        %tension de surface du Ag solide (j/m2)
s2l=1.286;       %tension de surface du Cu liquide (j/m2)
s1l=0.926;       %tension de surface du Ag liquide (j/m2)
q=w1/w2;
q1=w1l/w2l;

```

```

for k=1:32;
    T(k)=1050+k*10;

    % calcul des fractions du volume

    [u1,v1]=solve(x1-y1*exp(1/(R*T(k))*(ws*(1-y1)^2-wl*(1-x1)^2)+L/R*(1/t1-1/T(k))),(1-x1)-(1-y1)*exp(1/(R*T(k))*(ws*y1^2-wl*x1^2)+1/R*(1/t2-1/T(k))), 'x1,y1');

    U1(k)=u1;
    V1(k)=v1;

    % calcul des fractions de la surface pour le calcul des sigmas

    Ysb(k)=solve((V1(k)^q)/(ysb^q)-((1-V1(k))/(1-ysb))*exp(1/(R*T(k)))* (q*(wss*(1-ysb)^2-ws*(1-V1(k))^2)-wss*ysb^2+ws*V1(k)^2+w1*(s2-s1)));

    Xs1(k)=solve((U1(k)^q1/(xs1^q1))-((1-U1(k))/(1-xs1))*exp(1/(R*T(k)))* (q1*(wls*(1-xs1)^2-wl*(1-U1(k))^2)-wls*xs1^2+w1*U1(k)^2+w11*(s21-s11))));

    % calcul des tensions de surface de la phase liquide et solide

    ssb(k)=(1/w2)*((R*T(k))*log(Ysb(k)/V1(k))+wss*(1-Ysb(k))^2-ws*(1-V1(k))^2)+s2;
    sl2(k)=(1/w21)*((R*T(k))*log(Xs1(k)/U1(k))+wls*(1-Xs1(k))^2-wl*(1-U1(k))^2)+s21;

    % équilibre beta-liquide dans le cas de la surface

    [Ys,Xs]=solve(log(ysb1/xs)+((1/(R*T(k)))*(wss*(1-ysb1)^2-wls*(1-xs)^2+w1*(s1-ssb(k))-w11*(s11-s12(k))))+(L/R)*(1/t1-1/T(k))),log((1-ysb1)/(1-xs))+((1/(R*T(k)))*(wss*ysb1^2-wls*xs^2+w2*(s2-ssb(k))-w21*(s21-s12(k))))+(1/R)*(1/t2-1/T(k))), 'xs,ysb1');

    Ysb(k)=1-Ys
    Xs1(k)=1-Xs

end
plot(Ysb,T,Xs1,T)

```

الهدف من هذا العمل هو حساب مخططات الاتزان الحراري لأسطح أنظمة ثنائية. وذلك استناداً إلى أسس نظرية مثبتة، يقترح صيغة ديناميكية حرارية لبناء مخططات الاتزان الحراري الحجم و السطح في نفس الوقت. هذا الحساب يطبق على اثنين من الأنظمة الثنائية Ag-Cu و Cu-Ni باستعمال برنامج Matlab. وتبين النتائج أن مخططات اتزان السطح تختلف عن مخططات اتزان الحجم. ولظاهرة الفصل عند التوازن دور كبير في ذلك.

الكلمات المفتاحية : مخطط الاتزان الحراري, الترموديناميك, الاطوار, السطح, الفصل.

Résumé

L'objectif de ce travail est de calculer les diagrammes de phases de surface de systèmes binaires. En se basant sur des fondements théoriques avérés, une formulation thermodynamique est proposée pour la construction simultanée des digrammes de phases de volume et de surface. Une application est faite sur deux systèmes binaires Cu-Ni et Ag-Cu. les calculs sont établis sous environnement MatLab. Les résultats montrent que les diagrammes de phases de surface diffèrent de ceux du volume. Le phénomène de ségrégation d'équilibre de surface y joue un rôle déterminant.

Mots clefs : diagrammes de phases, thermodynamique, phases, surface, ségrégation.

Abstract

The objective of this work is to calculate the surface phase diagrams of binary systems. Based on proven theoretical foundations, a thermodynamic formulation is proposed for the simultaneous construction of phase diagrams, for the volume and the surface. An application is made on two binary systems Cu-Ni and Ag-Cu. Calculations are established under MatLab environment. The results show that surface phase diagrams differ from those of the volume. The phenomenon of surface segregation equilibrium plays a crucial role.

Keywords: phase diagrams, thermodynamic, phase, surface, segregation.