

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمّار ثليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIERE

## Mémoire de MASTER

**Domaine :** Science de la matière

**Filière :** Chimie

**Option :** Chimie inorganique

Présenté par

SIAD Nacira & MILOUDI Kaouthar

### THEME

---

## Calcul diagrammes de phases simples des alliages binaires

---

Devant le jury constitué de :

**FERHAT Mahmoud**

**MCA**

**Président**

**SAIDAT Aboubekar**

**Prof.**

**Examineur**

**KORIBA Bakhti**

**MAA**

**Examineur**

**LEFKAIER Iben Khaldoun**

**Prof.**

**Encadreur**

Année universitaire 2018-2019



# *DÉCÈDAS*

♥ *À mes très cher parent que je nue amis remercie de leur longue patience, de leur soutien*

♥ *A tous les membres de ma famille.*


♥ *A tous les membres de ma promotion.*

♥ *A tous mes amis.*

♥ *A tous mes professeurs.*

*SIAD Nacira &*

*MILOUDI Kaouthar*



# *Remerciement*

Tout d'abord, je remercie ALLAH, de m'avoir donnée foi, volonté et courage pour mener à bien mon travail de mémoire de master.

En achevant ce travail, je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à mon encadreur Monsieur **LEFKAIER Iben Khaldoun**, Professeur à l'Université de Laghouat, pour ses efforts, son soutien et ses encouragements et pour la grande patience avec laquelle il a suivi ce travail jusqu'à son achèvement.

Mes remerciements vont également aux membres de jury: **Mr. FEHAT Mahmoud** pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que **Mr. SAIDAT Aboubakeur** et **Mr. KORIBA Bakhti** pour avoir eu l'amabilité de lire et de juger ce travail.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du Laboratoire Physique des Matériaux de l'UATL, pour m'avoir aidé et encouragé dans l'achèvement de mon mémoire.

Un grand merci à **Mr. BACHIR Dehina**, doctorante à l'université de Laghouat, pour l'aide.

Enfin, je tiens à remercier tous mes collègues étudiants des masters de **physique** et de **chimie** et tous les enseignants de département des sciences de la matière.

Mes plus vifs remerciements à tous mes amis de la promotion pour leur soutien et pour les sympathiques moments qu'on a passés ensemble.

# Sommaire

## Table des matières

Introduction générale.....	1
I.1.Introduction .....	3
I.2.Les types de solutions solides .....	3
I.3.Solutions solides dans les alliages .....	4
I.3.1.Solutions solides primaires.....	4
I.3.2.Solutions solides secondaires .....	5
I.4.Les composés définis.....	5
I.4.1.Composé défini à fusion congruente: .....	6
I.4.2.Composé défini à fusion non-congruente.....	6
I.5.Les réactions dans les diagrammes de phases .....	7
I.5.1.Diagramme de phase à solution solide totale.....	7
I.5.2. Diagramme avec une réaction eutectique .....	8
I.5.3. Diagramme avec une réaction péritectique .....	8
I.5.4. Diagramme avec une réaction Eutectoïde .....	8
I.5.5. Diagramme avec une réaction péritectoïde .....	9
I.5.6.Décompositions spinodale .....	9
I.6.Construction des diagrammes de phases .....	10
I.6.1 Construction des diagrammes de phase par voie expérimentale.....	10
I.6.2.Construction à l'aide des courbes thermiques .....	10
I.6.3. Construction par calcul.....	12
II-1-Introduction .....	17
II.2.Modèles thermodynamique des solutions solides .....	18
II.2.1.Expression de l'enthalpie libre d'une solution binaire .....	18
II.2.2.La Démonstration géométrique de Y .....	19
II.2.3.Modèle de la solution idéale .....	22
II.2.4.Modèle de la solution régulière .....	24
III.1.Introduction .....	27
III.1. Calcul des paramètres d'interaction des systèmes étudiés.....	27
III.1.1.Paramètre d'interaction de la solution solide .....	27
III.1.2.Paramètre d'interaction de la phase solide CC ( $\beta$ ).....	29
III.1.3.Paramètre d'interaction de la phase solide HC ( $\epsilon$ ).....	30
III.1.4.Paramètre d'interaction de la phase solide CFC ( $\alpha$ ) .....	31
III.2.Les résultats de Calcul des paramètres d'interaction des systèmes étudiés .....	31
III.3.Calcul thermodynamique des diagrammes de phases binaires .....	32
III.3.1.Calcul du diagramme de phase .....	32

<b>III.3.1.1.Cas de miscibilité totale.....</b>	<b>32</b>
<b>III.2.1.3.La comparaison des diagrammes des phases calculées .....</b>	<b>39</b>
<b>II.2.1.3.Cas de miscibilité partiel « réaction eutectique » .....</b>	<b>42</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>48</b>
<b>Références .....</b>	<b>49</b>

# *Introduction général*

---



## Introduction générale

De nos jours, 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].

Le paramètre le plus prépondérant dans le calcul des digrammes de phase est l'énergie de miscibilité [2]. Car, ce paramètre définie les frontières entre les phases stables est donc le diagramme de phases, puisqu'il traduit la limite de solubilité du mélange solvant-soluté. Dans la littérature, il existe un bon nombre d'approximations permettant d'évaluer ce paramètre énergétique faisant appel à des modèles théoriques simples jusqu'à des méthodes complexes basés sur la mécanique quantique.

Il faut noter que le premier pionnier qui a travaillé sur le calcul des digrammes de phases fut Larry Kaufman quand, aux débuts des années 50, il fut un jeune étudiant au Massachusets Institute aux USA. Bien plus tard, Kaufman devint l'investigateur et le fondateur de la revue CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [2]. Actuellement les digrammes de phases publiés dans cette revue sont calculés par la jonction de plusieurs approches thermodynamiques, quantique et expérimental [<http://www.calphad.org>]. CALPHAD est de nos jours la revue la plus coté pour les travaux en calcul des digrammes de phases. Delà, est né le code de calcul Thermo-Calc. Il s'agit d'un logiciel commercial dédié au calcul des diagrammes de phases binaires et ternaires, ainsi que de leurs propriétés thermodynamiques. Un bon nombre de logiciels commerciaux et non commerciaux (open source) sont aujourd'hui sur le marché dédié à de tels calculs, tels que FactSage, MTDATA, PANDAT, MatCalc, JMatPro. Ces logiciels sont très utilisés dans la recherche et le développement industriel. Ils permettent, d'une part, d'économiser beaucoup de temps et de ressources matériels, en réduisant le travail expérimental, et d'autre part, de faire des prédictions thermodynamiques disponibles pour les systèmes multi-composants qui seraient pratiquement impossible de les déterminer expérimentalement.

Le présent travail s'inscrit dans le contexte du CLAPHAD. Il s'agit de calculer, sur la base des premiers principes, l'énergie de miscibilité qui est un des paramètres thermodynamiques déterminant dans la méthode thermodynamique de calcul des digrammes de phases.

Dans le but de simplifier les calculs, nous avons choisi des systèmes métalliques binaires, pour lequel les données thermodynamiques sont disponibles dans la littérature. En outre, nous avons opté pour des digrammes simples, ne présentant pas des solutions solides intermédiaires ou des combinaisons intermétalliques ou des réactions autre que l'eutectique. Il s'agit des diagrammes à miscibilité totale et à miscibilité partielle avec une réaction eutectique. Enfin nous comparons nos calculs avec ceux des logiciels commerciaux PANDAT et Thermo-Calc.

Le manuscrit est organisé en deux chapitres.

Le premier est consacré à des généralités sur les digrammes de phases. On y présente des définitions des solutions solides et des conditions de leur formation. Nous présentons également les différents types de digrammes de phases binaires, ainsi que les différentes réactions qui peuvent y avoir. Ensuite, nous explicitons comment obtient-on les digrammes de phases que ce soit par la méthode expérimentale se basant sur les courbes de refroidissement ou par la méthode de calcul se basant sur les courbes de l'énergie de Gibbs.

Dans le second et le troisième chapitre nous présentons un modèle thermodynamique simple qui permet le calcul de digrammes de phases binaires à miscibilité totale et à miscibilité partielle contenant une réaction eutectique. L'approche est faite sur deux approximations. La première est l'approximation du modèle de la solution idéale et la seconde celle de la solution régulière. Ce modèle est appliqué pour le calcul d'un bon nombre de système choisi.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale qui énumère les principaux résultats obtenus et ensuite d'éventuelles perspectives sont proposées.

## I.1.Introduction

Les diagrammes de phases, représentent les équilibres des phases stables d'un mélange de deux ou plusieurs composants. Il est généralement tracé à une pression constante égale à 1 atmosphère. Les phases contenues dans ce diagramme sont de natures différentes. On y cite les solutions solides, les composés définis et la décomposition spinodale. Dans ce chapitre nous décrivons les différentes phases qui peuvent exister dans un diagramme de phases. Mais tout d'abord, nous abordons les types de solutions solides qui diffèrent en nature et en structure des solutions liquides. Nous abordons dans ce chapitre que les alliages binaires.

## I.2.Les types de solutions solides

Une solution solide est une phase solide homogène constituée par un mélange de deux corps différents, où l'un est soluble dans l'autre. La notation adoptée pour une solution solide est A(B) où A est le solvant et B le soluté. La solubilité dans la solution solide est une notion liée à l'invariance de la structure cristalline de la matrice (le solvant). Toutefois, les propriétés physiques (densité, paramètres de mailles, conduction électrique, ...) peuvent changer et d'une manière linéaire en fonction de la concentration du soluté. C'est la loi de Vegard [3]. Le type de solution solide est intimement lié au positionnement des atomes du soluté dans le réseau du solvant. Il y occupe soit les sites interstitiels ou bien les sites substitutionnels. On distingue ainsi deux types de solutions solides :

- **En substitution** : l'atome B remplace un des atomes du cristal A.

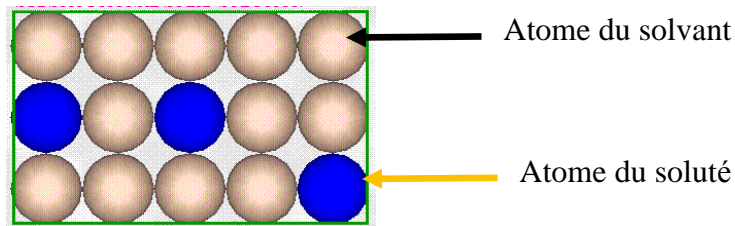


Fig.I.1. Solution solide de substitution

- **En insertion** : l'atome B se glisse dans les espaces vides, dites positions interstitielles, des atomes du cristal A (figure I-1).

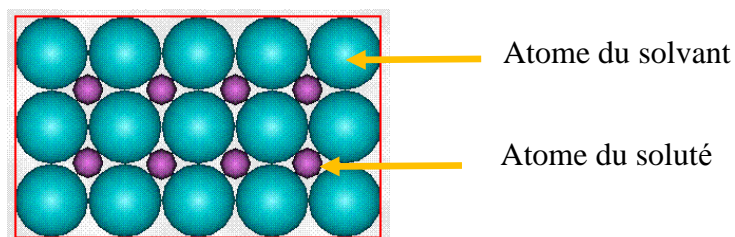


Fig.I.2. Solution solide d'insertion

La formation de ces deux types de solutions obéissent à des critères bien définis. En effet, en travaillant sur les alliages métalliques et en ce basant sur des critères de taille des atomes et des critères des propriétés électroniques des composants, Hume-Rothery [4] énonce les règles de formation suivantes :

### **I.2.1.Solutions solides de substitution**

Dans ce cas, les rayons atomiques du solvant et du soluté sont proches. 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:

- ✓ 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).
- ✓ 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.
- ✓ La valence des deux éléments doit être identique (exemple : cuivre et nickel).
- ✓ 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.2.2.Solution solide d'insertion**

Pour ce type de solution, l'insertion des atomes du soluté est réalisée dans les vides formés par les atomes du solvant. Les règles de Hume-Rothery pour ce genre de solution sont:

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.

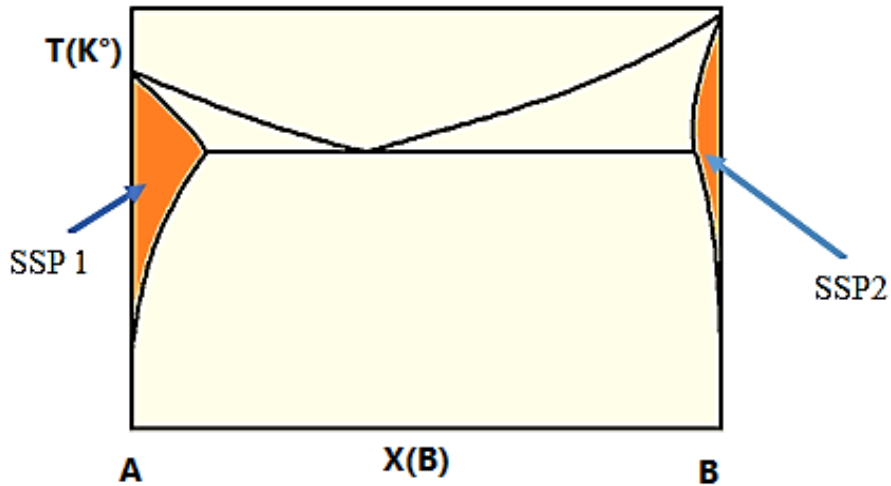
## **I.3.Solutions solides dans les alliages**

Dans les alliages, les solutions solides formées témoignent d'une miscibilité des deux composants. Cette miscibilité est soit limitée ou totale. Ainsi on classe ces solutions comme suit :

### **I.3.1.Solutions solides primaires**

ce sont des solutions solides riches en l'un des composants. Elles se forment ainsi tout au début de l'un des coté du diagramme de phase (figure I-3). Lorsqu'il se produit une miscibilité à l'état solide, les atomes de l'élément d'addition s'insérant dans le réseau du métal de base (solution

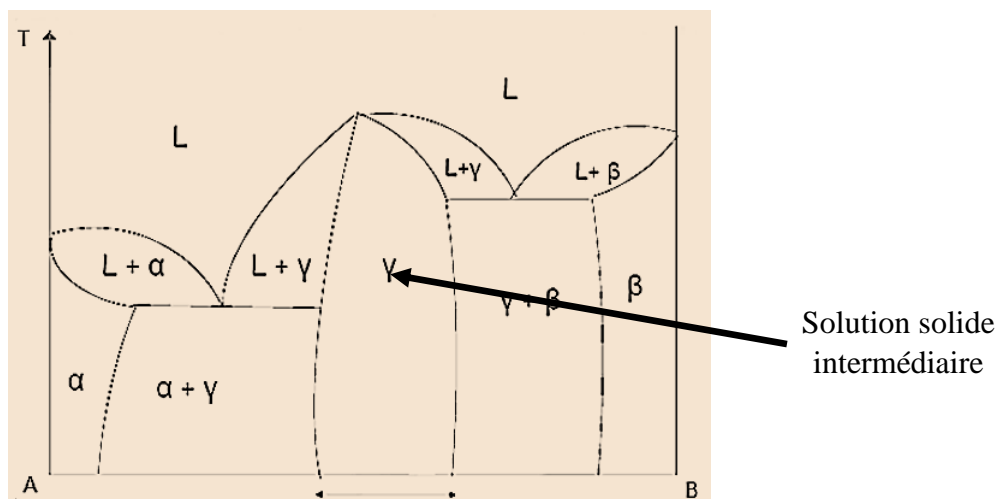
solide d'insertion) ou se substituant aux atomes de ce réseau (solution solide de substitution), tout en conservant le même système cristallin, mais en modifiant les dimensions de la maille élémentaire. Cette modification est souvent linéaire en fonction de la fraction molaire ajoutée (loi de Vegard).



**Fig.I.3.** Solution solide primaire (SSP)

### I.3.2. Solutions solides secondaires

Elle dite aussi phase intermédiaire, lorsque les deux composants forment une solution solide sur une certaine étendue de composition intermédiaire entre les deux composants, mais ayant une structure cristalline généralement différente de celle des constituants (figure I-4)..



**Fig.I.4.** Solution solide secondaire

### I.4. Les composés définis

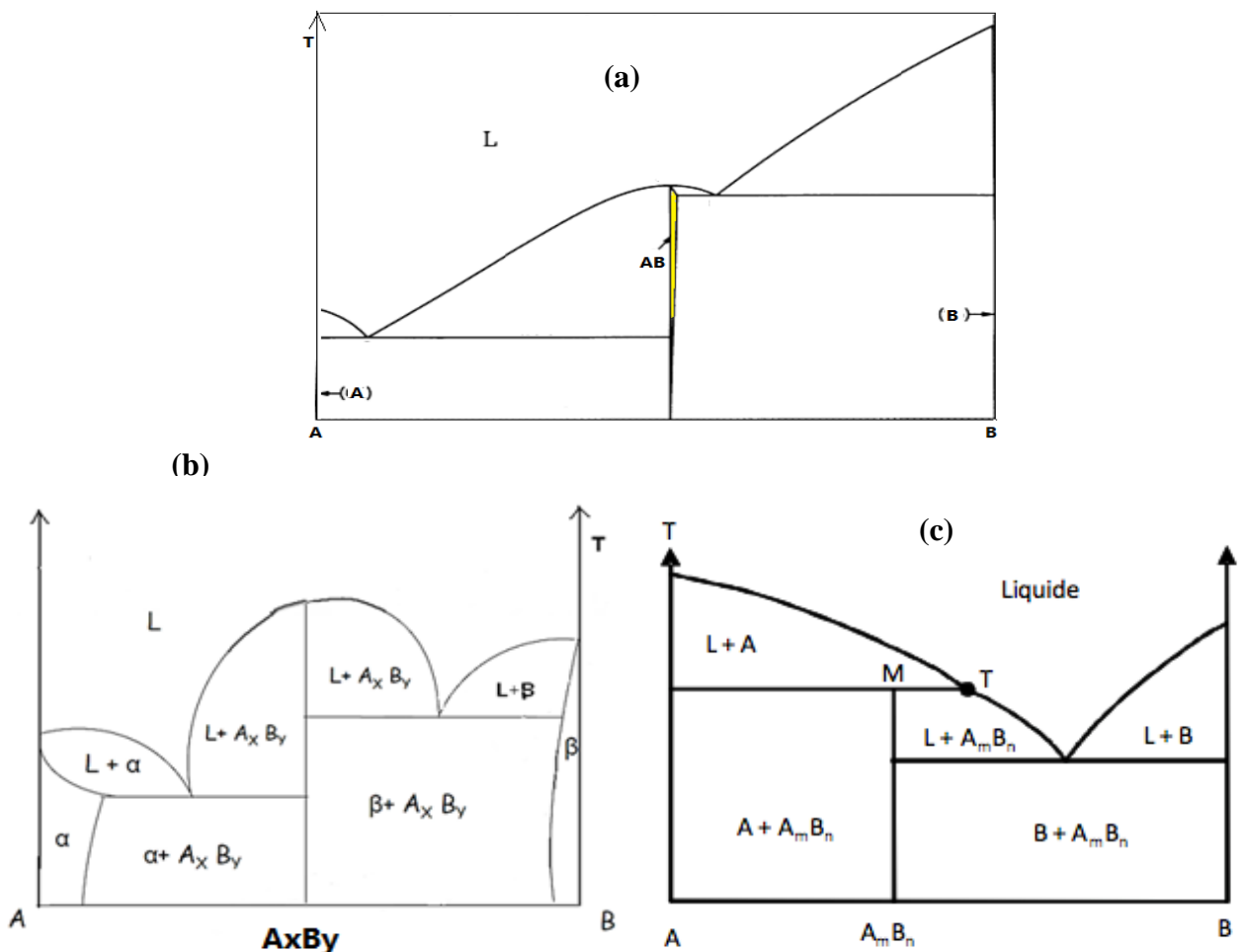
Autres que les solutions solides, les composants peuvent former un alliage ordonné de stœchiométrie définie, notée  $A_nB_m$  (alliage binaire), où  $n$  et  $m$  sont des entiers positifs. On les

appelle les composés définis. Pour les alliages métalliques, ce type de composé est dit **composé intermétallique**. Il est à noter que pour certains cas, le composé défini peut avoir un domaine d'homogénéité pour lequel la composition définie peut avoir une étendue étroite sans autant modifier la structure cristalline et l'homogénéité de la phase (figure I-5 : a et b).

Un composé défini possède à sa fusion deux types de comportement : la fusion congruente et la fusion non-congruente :

**I.4.1. Composé défini à fusion congruente:** Ce composé fond directement sans passer par une phase intermédiaire. (figure I-5 : b).

**I.4.2. Composé défini à fusion non-congruente:** Le composé intermédiaire fond en se décomposant pour donner au cours d'une réaction péritectique un liquide et un autre solide, thermiquement plus stable (figure I-5 : c).



**Fig.I.5.** les types de composé définis  
a- sans domaine d'homogénéité ; b – avec domaine d'homogénéité avec fusion congruente; c- fusion non congruente

## I.5. Les réactions dans les diagrammes de phases

Les diagrammes de phases binaires peuvent être extrêmement complexes et comprendre plusieurs phases homogènes et hétérogènes différentes. Le diagramme de phase Cu-Sn (figure (1-6)) montre bien cette complexité [1].

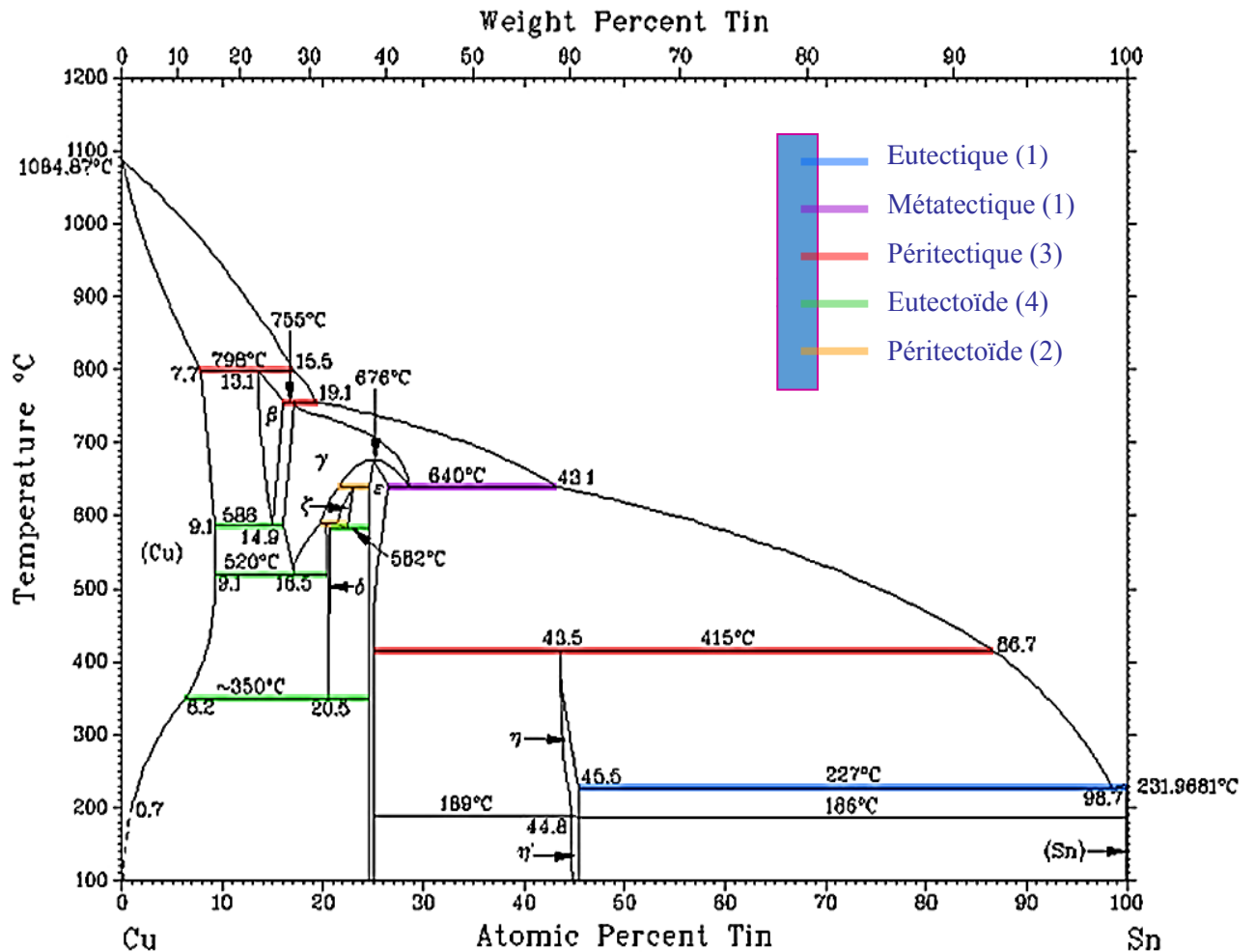


Fig.I.6. Diagramme de phase de système Cu-Sn [1]

### I.5.1. Diagramme de phase à solution solide totale

C'est un diagramme de phase dépourvu de toute réaction (pas de points de singularité). Dans ce cas la solution solide est totale (figure I-7).

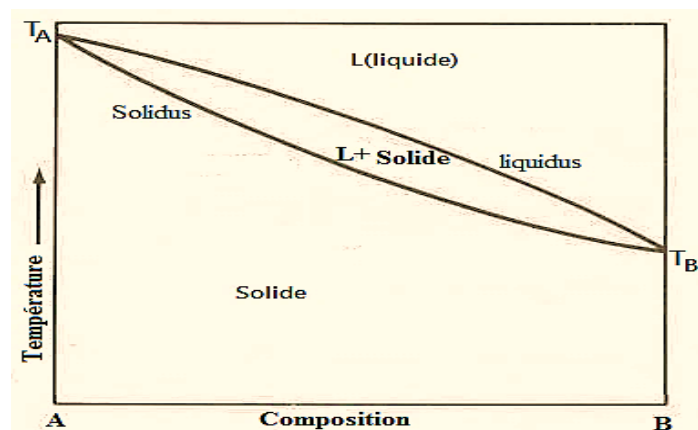


Fig.I.7. Diagramme à un fuseau

### I.5.2. 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. Une telle réaction s'écrit :  $l \rightarrow \alpha + \beta$  (figure I-8 & figure 1-6).

Les constituants dissous abaissent la température de fusion de la solution solide (solidus) par rapport à la température de fusion des constituants à leur état pur .

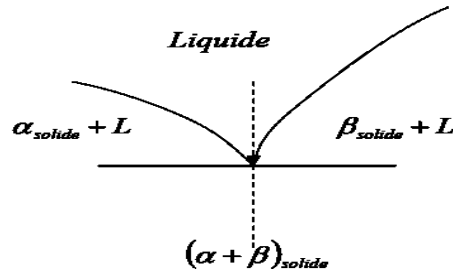


Fig.I.8. Point caractéristique d'une eutectique

### I.5.3. Diagramme avec une réaction péritectique

Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide. Le point péritectique (point P, figure 1-9 & figure 1-6) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases :  $\alpha + l \leftrightarrow \beta$

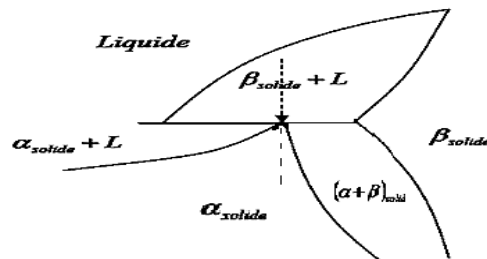


Fig.I.9. Point caractéristique d'une péritectique

### I.5.4. Diagramme avec une réaction Eutectoïde

Le mécanisme de la transformation eutectoïde est très ressemblant à la transformation eutectique, mais au cours de cette transformation, c'est une phase solide qui se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides :  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  (figure 1-10 & figure 1-6).

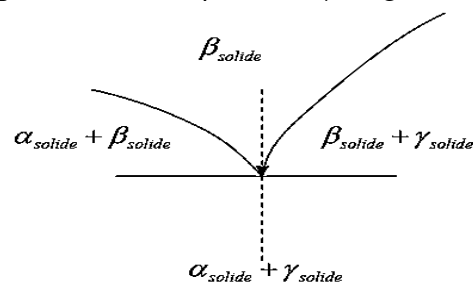


Fig.I.10. Point caractéristique d'une eutectoïde

### I.5.5. Diagramme avec une réaction péritectoïde

Le mécanisme de la transformation péritectoïde est très ressemblant à la transformation péritectique, mais au cours de cette transformation solide, ce sont deux phases solides qui se transforment simultanément en une nouvelle phase solide :  $\alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$

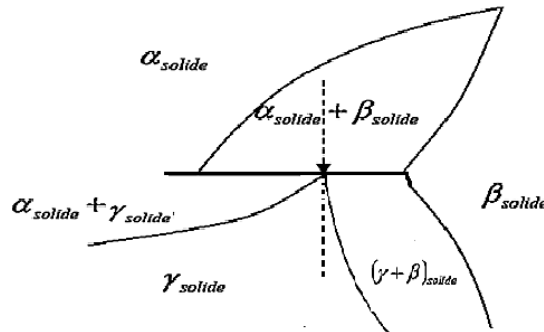


Fig.I.11. Point caractéristique d'une péritectoïde

### I.5.6. Décompositions spinodale

Certains alliages solides présentent des solubilités totales. Mais à des températures assez basses, cette solution solide devient instable à une température critique. La phase homogène instable se décompose alors en deux solutions solides stables. Cette décomposition est dite spinodale [ 6] (figure I-12).

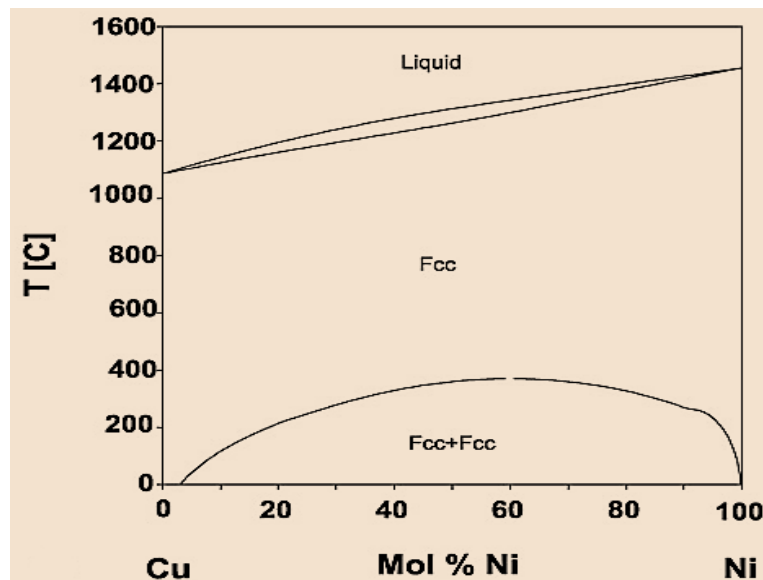


Fig.I.12. Décomposition spinodale dans le diagramme de phase Cu-Ni [7].

## I.6. Construction des digrammes de phases

Les digrammes de phases peuvent être construits selon deux voies : la voie expérimentale qui se base sur les courbes de refroidissement et la voie de calcul qui se base sur les courbes des énergies calculées de Gibbs.

### I.6.1 Construction des diagrammes de phase par voie expérimentale

Cette méthode est très onéreuse en temps et en coût. En effet, pour construire un alliage binaire, il faut tout d'abord que les deux composants soient d'une pureté de  $2$  à  $5n$  ;  $n$  étant nombre de  $9$  après la virgule (exemple  $n=3$  signifie une pureté =  $99,999\%$ ). A savoir  $10$  g d'étain de pureté  $99,997\%$  coûte  $183$  € [8].

La pureté excessive des composants n'est pas souhaitée du fait que la présence d'infime impureté est nécessaire pour réaliser une solidification rapide et éviter donc la surfusion.

### I.6.2. Construction à l'aide des courbes thermiques

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante, le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : le point de fusion.

Au point de fusion, les deux phases liquide et solide co-existent. La détermination de ce point s'effectue en enregistrant la courbe de refroidissement (température en fonction du temps). La cristallisation étant un phénomène exothermique, au passage par le point de fusion, la chaleur perdue par le refroidissement de l'alliage est temporairement compensée, ce que montre la (figure I-13). Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande. Il correspond au temps nécessaire pour que la quantité de matière absorbe (ou dégage) une chaleur latente de fusion.

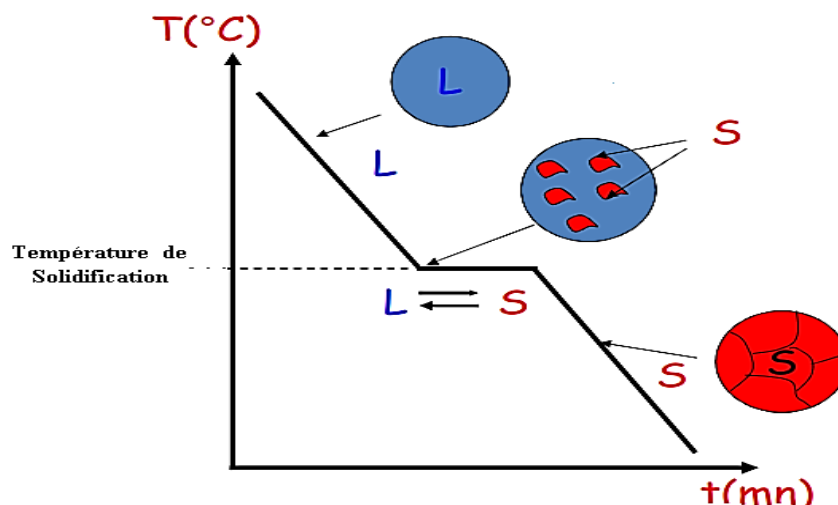
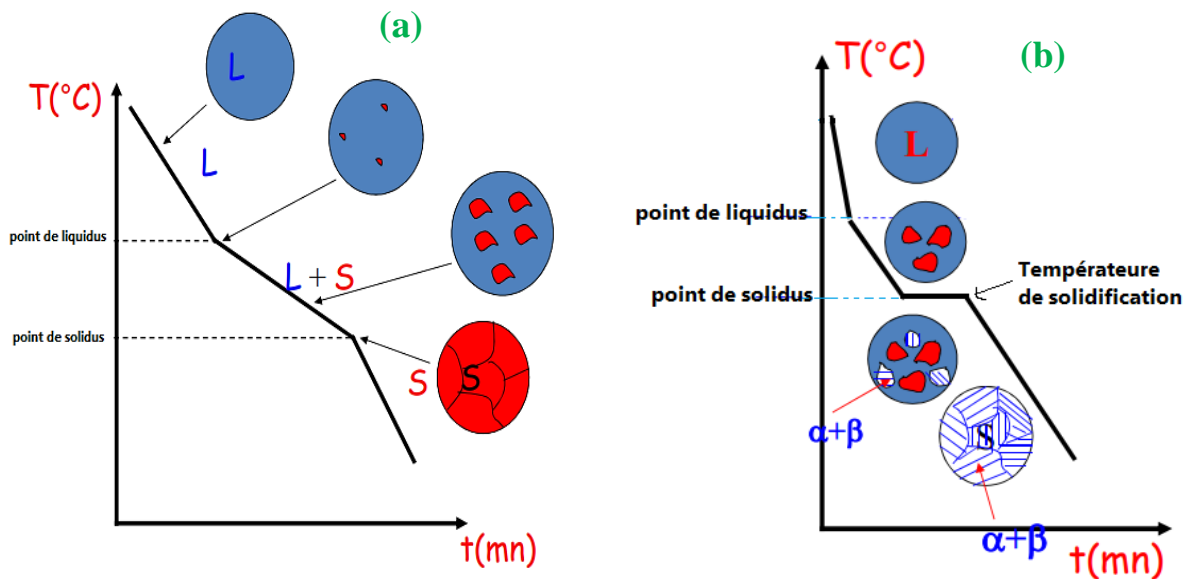


Fig.I.13. Courbe de refroidissement d'un métal pur

Pour réaliser un alliage, des proportions définies de constituants différents sont fondues et mélangées, puis l'ensemble est refroidi lentement. Par rapport à un métal pur, un alliage présente des courbes de solidification beaucoup plus complexes. Elles comportent alors plusieurs sections de courbes raccordées par des points d'inflexion (figure I-14 –a). Parfois, elles comportent également des paliers de solidification isotherme (figure I-14 –b). Chacun des points d'inflexion correspond à une transition de phases. Ainsi, entre deux points d'inflexion successifs, l'alliage présente la même phase. Le point d'inflexion le plus élevé correspond à l'apparition d'un premier cristal dans l'alliage en fusion, le point d'inflexion le plus bas correspond à la solidification des dernières traces d'alliage en fusion.

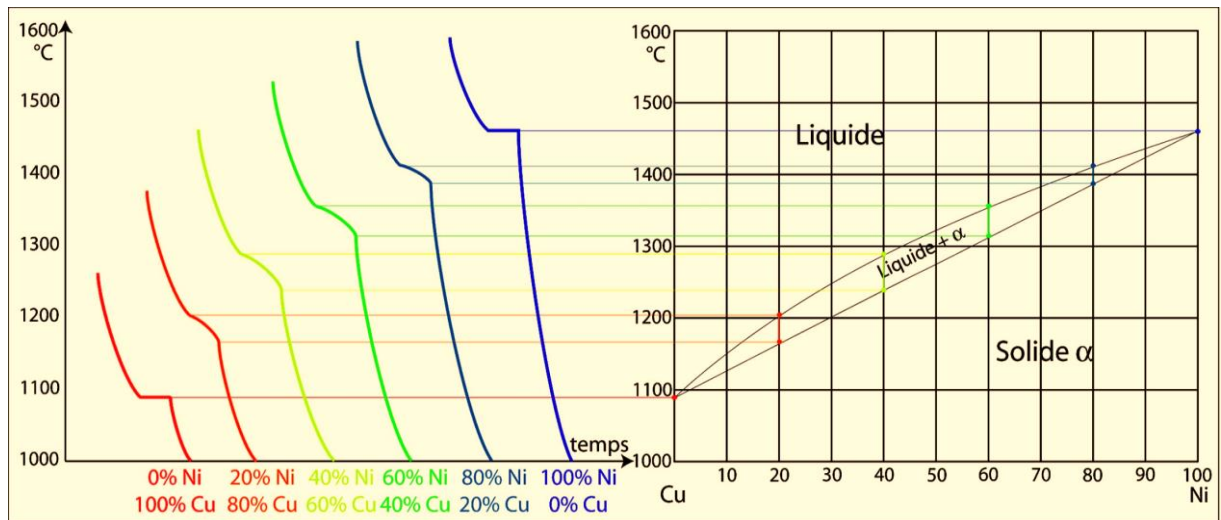


**Fig.I.14:** Exemple de courbe de refroidissement d'un alliage.

Pour construire le diagramme de phase d'un alliage binaire A-B, il suffit d'enregistrer les courbes de refroidissement pour chaque concentration de B dans A en partant de A, métal pur jusqu'à B, métal pur.

### I.6.2.1 Construction d'un diagramme de phases à solution solide totale

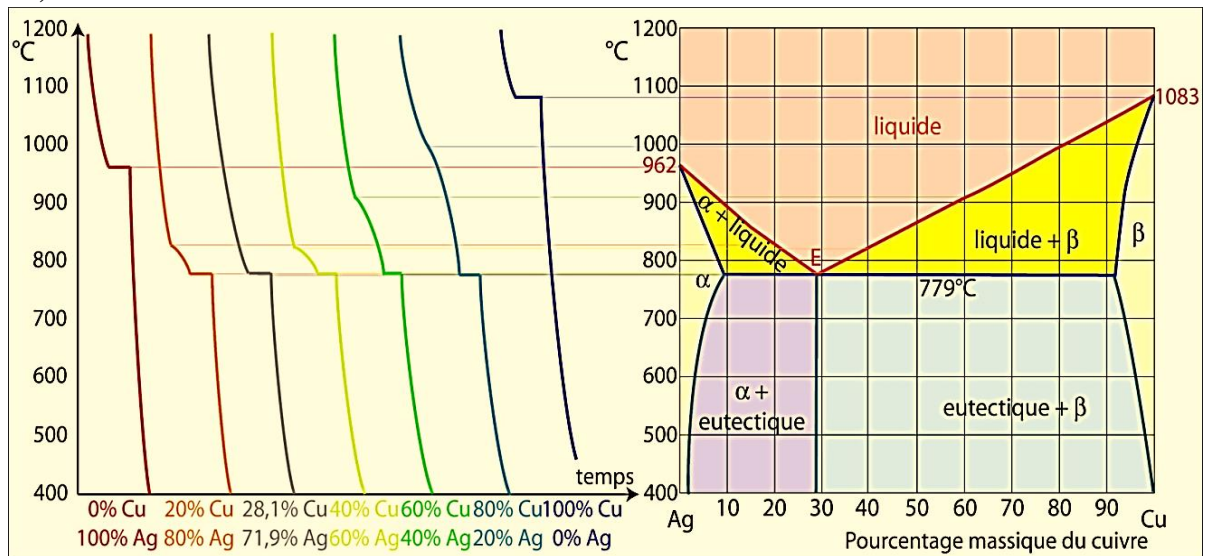
Nous avons choisi pour ce type de diagramme de phase celui du système binaire Cu-Ni. Chaque point du diagramme de phases correspond à un alliage dont la composition est donnée par la projection orthogonale du point sur l'axe des abscisses. Pour une composition donnée, les températures de transition de phases dans le diagramme de phases sont les projections des points singuliers des courbes de refroidissement (figure I-15).



**Fig.I.15.** Construction du diagramme de phase de l’alliage Cu-Ni

### I.6.2.2. Construction d’un diagramme de phases avec point eutectique

L’exemple présenté ici est l’alliage binaire argent-cuivre. Au niveau du point eutectique E, l’équilibre s’établit entre trois phases : une phase liquide d’une part, et deux phases solides d’autre part. À ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides :  $LE \Leftrightarrow \alpha + \beta$  ;



**Fig.I.16.** construction du diagramme de phase de l’alliage Ag-Cu

### I.6.3. Construction par calcul

Cette méthode de construction théorique des diagrammes de phases est moins onéreuse que les méthodes expérimentales, mais elle est plus complexe. De nos jours, elle continue d’être l’intérêt de plusieurs travaux de recherches scientifiques publiés essentiellement dans la revue CALPHAD [2]. Elle est basée sur la combinaison des théories suivantes :

- La thermodynamique (potentiel chimique).
- La thermodynamique statistique.
- La mécanique quantique.

### I.6.3.1. Principe de construction théorique de digrammes de phases

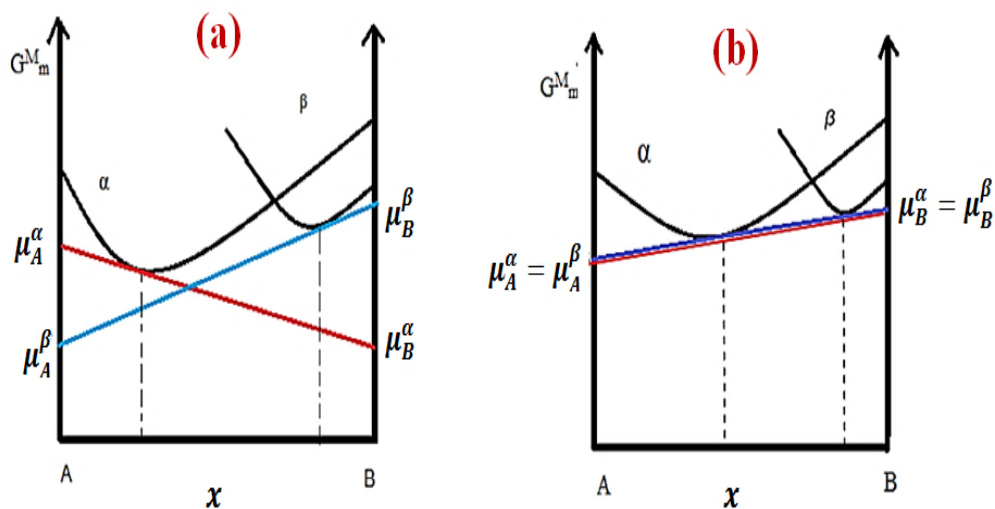
L'intérêt porté à l'expression de l'énergie de Gibbs pour une solution solide ou liquide est déterminante pour le tracé des diagrammes de phase. Les courbes  $G_m^M(x)$ , où  $x$  est la fraction molaire, serviront à définir les lignes d'équilibre thermodynamique entre les différentes phases stables du système. Ces lignes formeront le diagramme de phases.

Le principe de construction des digrammes de phase se base sur la règle de la tangente commune. En effet, pour un système binaire A-B, par exemple, l'équilibre entre la phase solide 's' et la phase liquide 'l' s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_i^s(T, P, x) = \mu_i^l(T, P, x) \quad (\text{I.1})$$

$$\mu_i(T, P, x) = G_m + (1 - x_i) \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \quad (\text{I.2})$$

Cette équation n'est autre que l'équation de la dérivée de l'énergie de Gibbs molaire du mélange pour au point d'une fraction molaire choisie. Ainsi, et en se basant sur l'équation (I.2) nous présentons dans le graphe de la figure I-17 les potentiels chimiques à partir des courbes de Gibbs du système binaire pour une composition donnée. Il est clair de ce graphe que si la composition chimique change, les potentiels chimiques des composants dans le mélange changent, et par conséquent les activités thermodynamiques correspondantes varient elles-aussi.

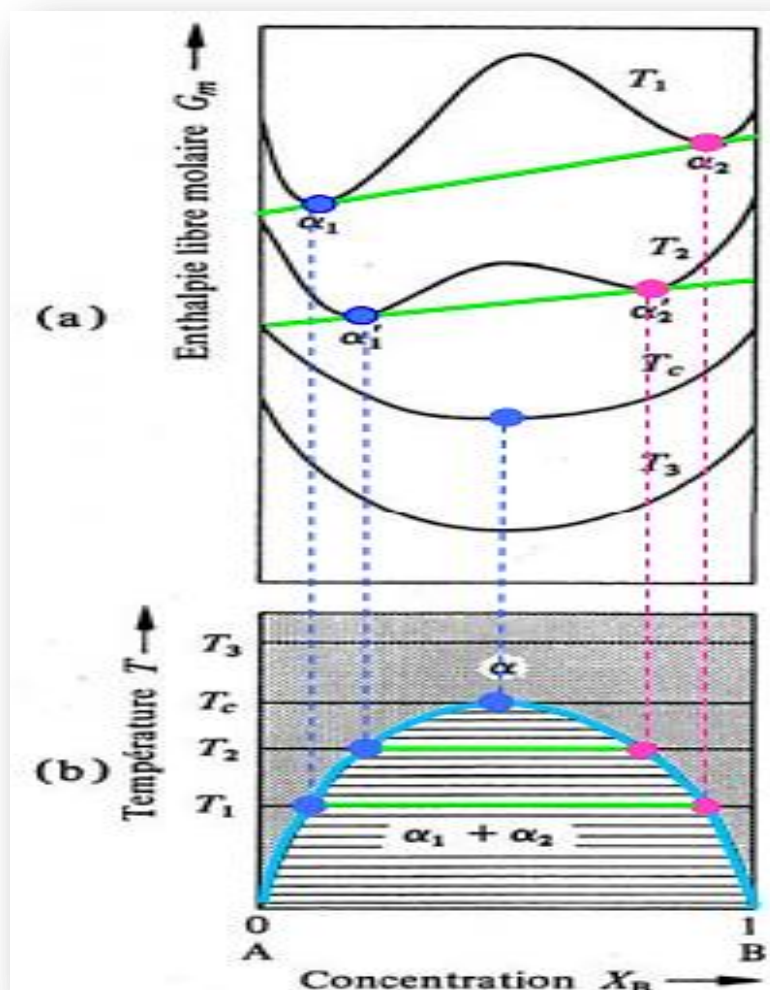


**Fig. I.17.** Equilibre entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$   
**a-** Pas d'équilibre ; **b-** l'équilibre est réalisé

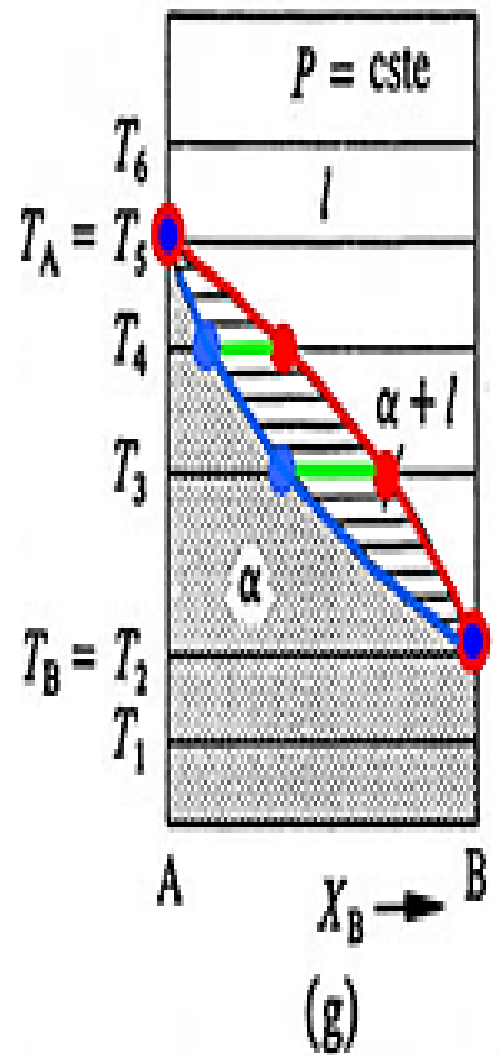
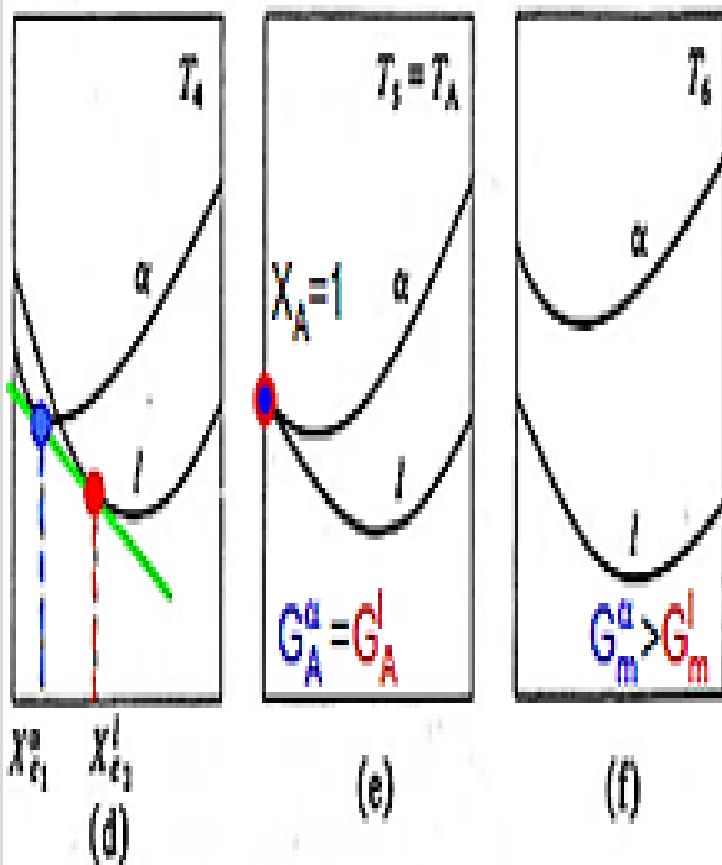
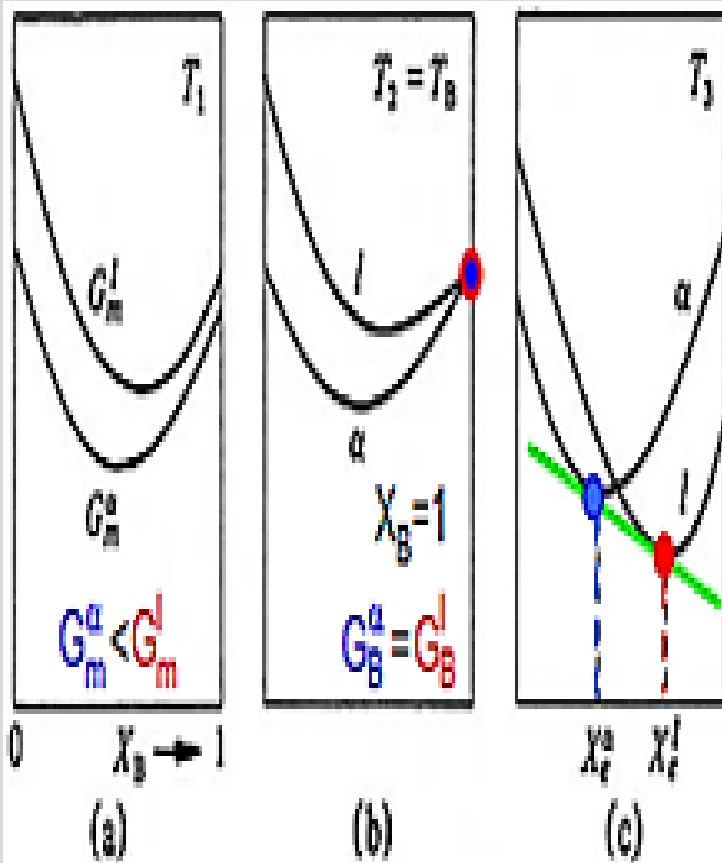
### I.6.3.2. Les diagrammes des phases en termes d'enthalpie libre

Nous considérons dans cette partie des exemples de diagrammes de phase d'un système constitué d'une phase liquide et d'une ou plusieurs phases solides à partir de leurs courbes d'enthalpies libres. Nous montrons comment partir de courbes des enthalpies libres on obtient différents diagrammes de phases avec des réactions différentes. :

- La figure I.18 (a) montre la construction d'un diagramme avec une miscibilité de Gap à l'état solide ; avec une seule phase solide  $G_m^a(X,T)$ , a le même structure cristalline
- La figure I.18 (b) montre la construction d'un diagramme avec une miscibilité totale de A et B. Existence d'une phase solide ( $G_m^a(X,T)$ ) et une autre liquide ( $G_m^l(X,T)$ ) ;
- La figure I.18 (c) montre la construction d'un diagramme de miscibilité partielle avec réaction eutectique à 3 phases deux phase solide avec déférente structure cristalline  $\alpha$  et  $\beta$  et phase liquide.
- La figure I.18 (d) montre la construction d'un diagramme avec réaction eutectique à 2 phases, une phase solide et autre liquide d'où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  a la même structure cristalline.



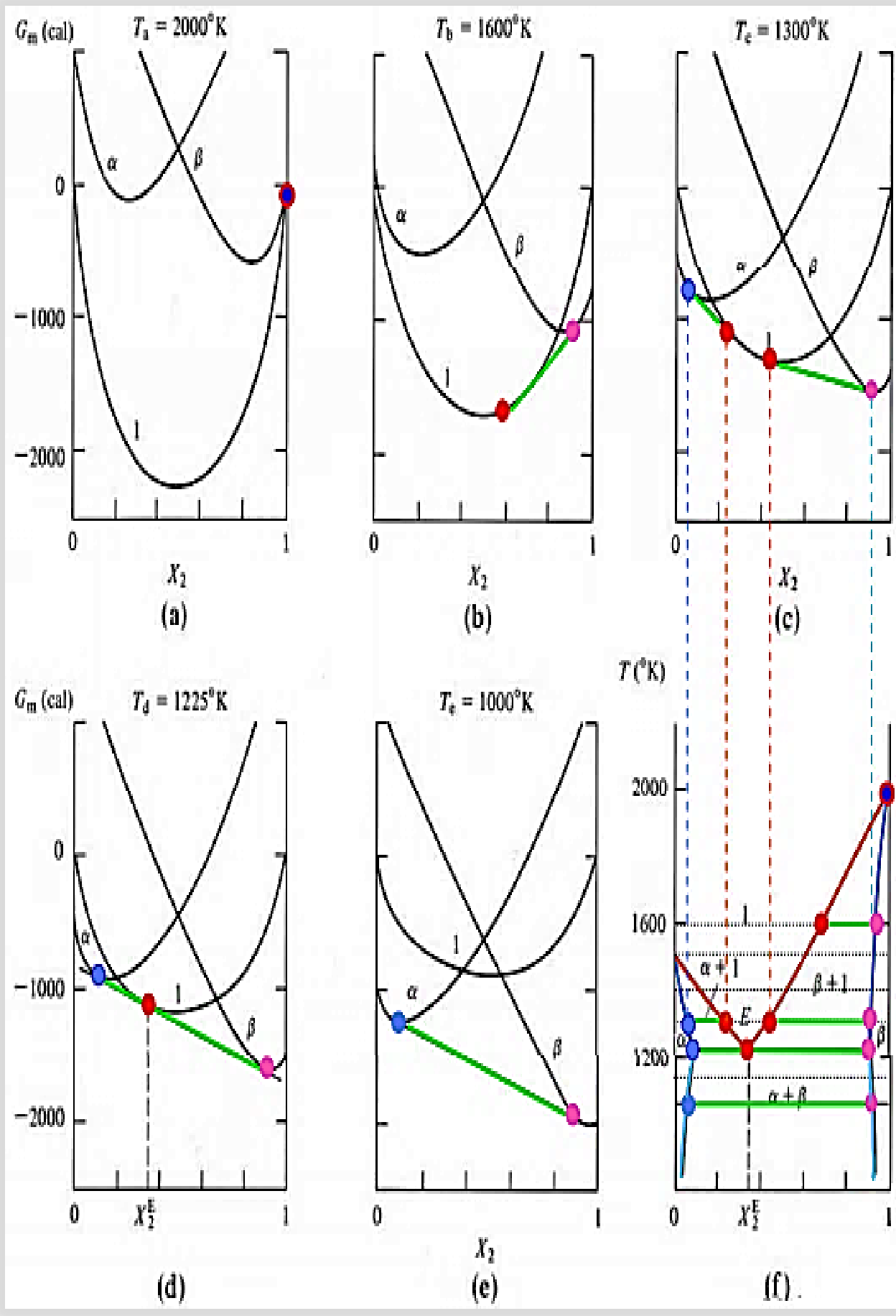
(a)



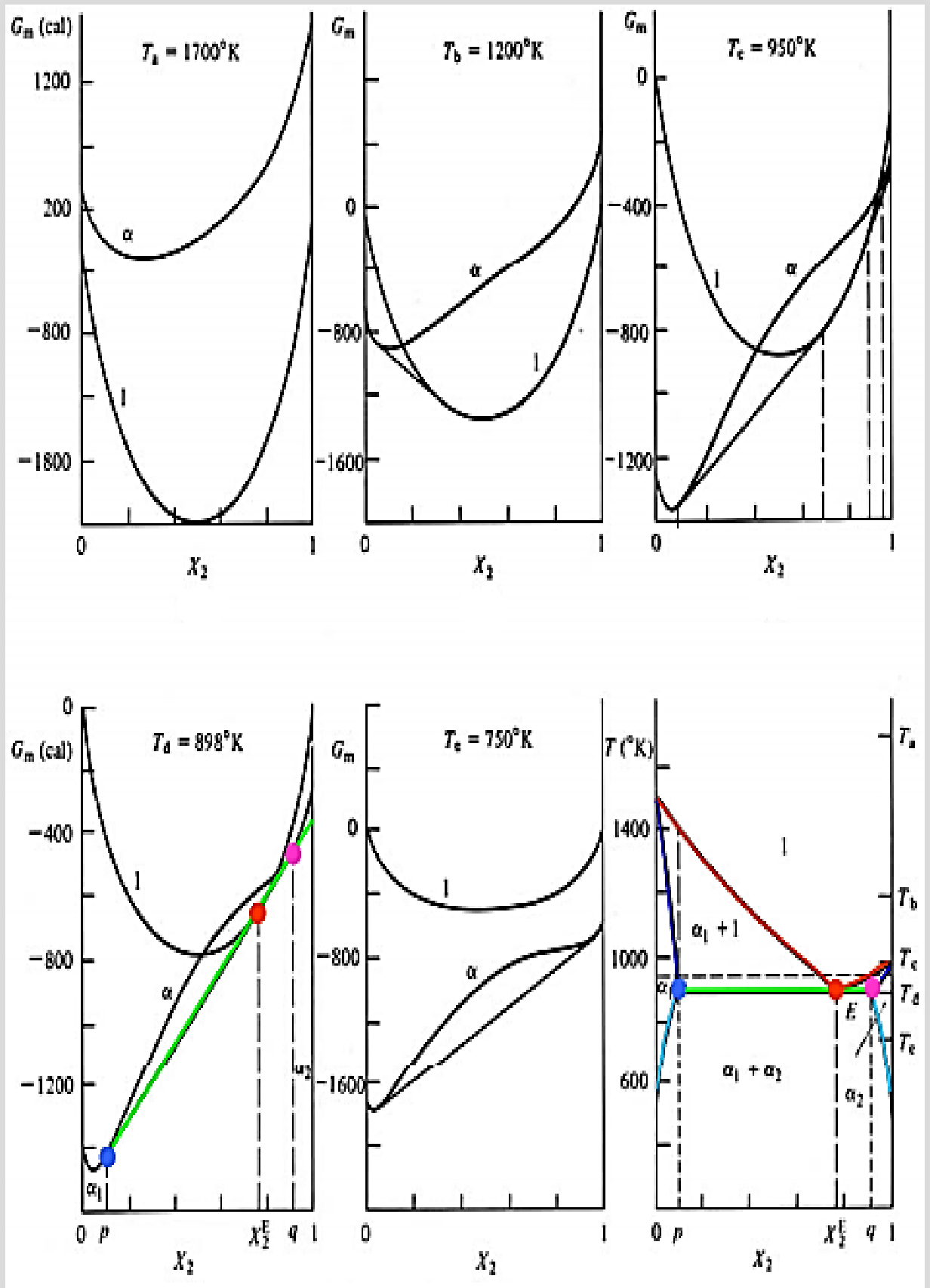
Liquidus (l)

Solidus (s)

(b)



(c)



(d)

Fig. I.18. Courbes d'enthalpies libres des systèmes à

- a- miscibilité totale; b- Miscibilité de Gap a l'état solide ; c- Eutectique avec 3phases ;
- d- Eutectique avec 2phases

## II-1-Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une approche thermodynamique simple pour le calcul des diagrammes de phases d'alliages métalliques binaires.

Depuis les travaux de Kaufman [2], la modélisation CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), basée sur la thermodynamique, a été largement développée. Actuellement cette approche a abouti à un logiciel payant Thermo-Calc qui permet de tracer avec une bonne précision les équilibres de phase dans les alliages binaires et ternaires.

L'approche CALPHAD est notamment utile dans la science des matériaux et de l'ingénierie en comparaison avec la physique et la chimie grâce à des systèmes plus complexes comportant des phases de la solution multi-composants.

## II.2.Modèles thermodynamique 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 croissant 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, nous présentons tout d'abord le modèle thermodynamique de base qui traite les solutions solides et les solutions liquides. Le but est d'aboutir à l'expression de l'enthalpie molaire de la solution considérée. Ensuite, nous présentons comment cette expression subit des modifications selon des approximations bien définies, qui relèvent du modèle de la solution adopté suscitée.

### II.2.1.Expression de l'enthalpie libre d'une solution binaire

Une solution solide ou liquide est une phase difficile à décrire par la thermodynamique, du fait de la complexité de la variation des interactions entre différentes particules dues aux changements de la pression, de la température et des fractions molaires. De ce fait, il est très complexe d'écrire une expression de l'énergie de Gibbs qui reflète l'état réel de la solution considérée. Des modèles de solutions solides ont été donc établis pour une description plus rapprochée de la réalité.

Prenons comme exemple une solution solide binaire A(B) où A= Solvant et B =Soluté. Soit  $n_A$  et  $n_B$  les nombres de moles A et B respectivement. Soit Y la fonction d'état thermodynamique à étudier. Nous notons  $Y_{bm}$  (bm = before mixing) la valeur de Y avant le

mélange des deux constituants, et  $Y_{am}$  (bm = after mixing) sa valeur après le mélange. Ces deux grandeurs peuvent être exprimées par la relation suivante :

$$\begin{cases} Y_{bm} = n_A Y_A + n_B Y_B \\ Y_{am} = n_A \bar{Y}_A + n_B \bar{Y}_B \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

$Y_A$  et  $Y_B$  sont les fonctions d'état des constituants à leurs états purs et  $\bar{Y}_A$  et  $\bar{Y}_B$  sont leur fonction d'état dans le mélange. Il est clair que ces derniers ne sont autres que leurs valeurs partielles dans le mélange.

La grandeur thermodynamique de mélange, notée  $Y^M$

$$\begin{aligned} Y^M &= Y_{am} - Y_{bm} \\ Y^M &= n_A (\bar{Y}_A - Y_A) + n_B (\bar{Y}_B - Y_B) \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Notons une nuance importante :  $Y^M$  est la grandeur thermodynamique **de** mélange, i.e. qu'elle est l'apport en énergie de la solution par rapport à l'énergie totale du système avant le mélange. Alors que le terme grandeur thermodynamique **du** mélange  $Y$  indique ce dernier diffère de  $Y^M$  et qu'il représente la somme de cet apport et de l'énergie totale du système avant le mélange, c'est-à-dire  $Y = Y_{am}$ .

Si l'on divise  $Y$  par le nombre total de moles, nous obtenons un potentiel molaire  $Y_m$  **du** mélange, tel que :

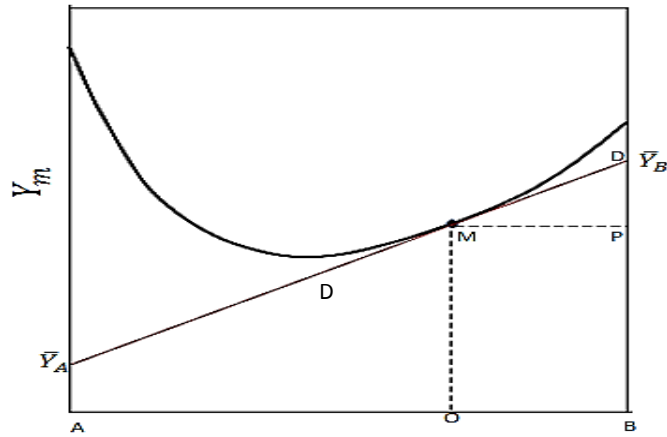
$$Y_m = x_A \bar{Y}_A + x_B \bar{Y}_B \quad (\text{II.3})$$

où  $x_A = \frac{n_A}{n}$  est la fraction molaire de A,  $x_B = \frac{n_B}{n}$  est la fraction molaire de B et  $n = n_A + n_B$  le nombre total de moles.

### II.2.2. La Démonstration géométrique de $Y$

Cette interprétation présente toutefois certaines difficultés, car la molaire partielle le volume peut être jugé expérimentalement négative; lors de l'ajout supplémentaire de  $i$  le volume d'une solution peut diminuer au lieu de s'agrandir. Comme indiqué précédemment, une propriété molaire partielle mesure un taux de changement. Graphiquement, si nous supposons que la propriété  $Y$  d'un binaire **A-B** est connue dans toute la plage de composition, il est clair que  $\bar{Y}_A$  et  $\bar{Y}_B$  dépendent de la position de la tangente au niveau de la composition à l'étude. Il est facile de démontrer que dans une parcelle de  $Y_m$  ( $Y$  par mole) par rapport à la fraction molaire  $x_B$  de B (Fig.II.1),  $\bar{Y}_A$  et  $\bar{Y}_B$  sont mesurés par les intersections de la tangente avec les axes de A et B. Sur la Fig.

$$BD = OM + OB \tan \widehat{PMD}$$



**Fig.II.1.** détermination le molaire partiel graphiquement

Par conséquent, pour démontrer que  $BD = \bar{Y}_B$ , il suffit de montrer que

$$\bar{Y}_B = Y_m + (1 - x_B) \frac{\partial Y_m}{\partial x_B} \quad (\text{II.4})$$

Pour un système d'une mole

$$Y_m = x_A \bar{Y}_A + x_B \bar{Y}_B \quad (\text{II.5})$$

et différencier l'équation (II.5) par rapport aux  $x_B$  rendements en toujours

$$\frac{\partial Y_m}{\partial x_B} = (\bar{Y}_B - \bar{Y}_A) + \left( x_A \frac{\partial \bar{Y}_A}{\partial x_B} + x_B \frac{\partial \bar{Y}_B}{\partial x_B} \right) \quad (\text{II.6})$$

La deuxième parenthèse est égale à zéro en raison de l'équation de Gibbs-Duhem.

Par l'équation (II.5) l'équation (II.6) peut être réécrite

$$\frac{\partial Y_m}{\partial x_B} = \bar{Y}_B - \bar{Y}_A = \frac{\bar{Y}_B - Y_m}{x_A} \quad (\text{II.7})$$

qui est identique à l'équation (II.7).

La différence entre la propriété molaire partielle de  $i$  et la dérivée partielle en ce qui concerne la fraction molaire de  $i$  devrait être souligné. C'est une commune erreur de les considérer proportionnelles. Ils ne le sont pas car il n'est pas possible de différencier par rapport à  $X$  et garder constant le nombre de moles de tous les autres composants du système

Prenons comme exemple  $Y = G$  (enthalpie libre ou énergie de Gibbs).

Si l'on considère  $G^M$  comme étant l'énergie de Gibbs de mélange. Cette énergie est donnée par conformément à l'équation (II.6).

$$G^M = n_A(\mu_A - \mu_{OA}) + n_B(\mu_B - \mu_{OB}) \quad (\text{II.8})$$

soit : 
$$G^M = n_A G_A^M + n_B G_B^M \quad (\text{II.9})$$

Pour un système binaire 
$$G_m = x_A \bar{G}_A + x_B \bar{G}_B \quad (\text{II.10})$$

pour T ,P constante  $G = \sum \mu_i n_i$  donc 
$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B \quad (\text{II.11})$$

on divise par n l'équation,,,,, devient : 
$$G_m = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad (\text{II.12})$$

On déduit 
$$\begin{cases} \bar{G}_A = \mu_A \\ \bar{G}_B = \mu_B \end{cases}$$

Or l'équation stipule que : 
$$\mu_i = \mu_{oi} + RT \ln a_i \quad (\text{II.13})$$

D'où l'on déduit facilement : 
$$G^M = RT (n_A \ln a_A + n_B \ln a_B) \quad (\text{II.14})$$

On divisant cette dernière équation par n, le nombre total de moles, on obtient l'enthalpie molaire de Gibbs de mélange:

$$G^M = RT (x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \quad (\text{II.15})$$

Or 
$$G_m^M = x_A G_A^M + x_B G_B^M \quad (\text{II.16})$$

On en déduit :

$$\begin{cases} G_A^M = RT \ln a_A \\ G_B^M = RT \ln a_B \end{cases} \quad (\text{II.17})$$

L'enthalpie molaire de mélange peut s'écrire aussi sous la forme suivante:

$$G_m^M = H_m^M - TS_m^M \quad (\text{II.18})$$

D'où 
$$\begin{cases} S_m^M = -\left(\frac{\partial G_m^M}{\partial T}\right)_P \\ H_m^M = \left(\frac{\partial(G_m^M)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_P \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

Ces dernières peuvent s'écrire sous la forme: 
$$\begin{cases} S_m^M = x_A S_A^M + x_B S_B^M \\ H_m^M = x_A H_A^M + x_B H_B^M \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

Pour chaque composant i = A, B, on obtient :

$$G_i^M = RT \ln a_i = H_i^M - TS_i^M \quad (\text{II.21})$$

$$\begin{cases} S_i^M = - \left( \frac{\partial G_i^M}{\partial T} \right)_P = -RT \left( \frac{d \ln a_i}{dT} \right)_P \\ H_i^M = \left( \frac{\partial \left( \frac{G_i^M}{T} \right)}{\partial (1/T)} \right)_P = RT \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial (1/T)} \right)_P \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

Toute la difficulté consiste en la détermination de l'expression des activités thermodynamique. Cette tâche est extrêmement difficile, car les solutions réelles sont complexes à décrire. De ce fait, des modèles de solutions solides sont adoptées (modèles citées en haut). Nous nous intéressons au modèle de la solution idéale et le modèle de la solution régulière.

Dans ce qui suit nous présentons une approche thermodynamique statistique pour déterminer les activités thermodynamique des composants selon les deux modèles choisis.

### II.2.3. Modèle de la solution idéale

Dans la solution idéale, l'interaction d'une espèce avec son environnement contenant différent espèces est identique à son interaction avec ces congénères dans son état pur.

Pour faciliter la compréhension, nous considérons une solution idéale à deux composants A et B. Une telle solution est caractérisée par l'invariance de l'énergie du système lorsque on réarrange les atomes A et B. Soit:

$E_A; E_B$  = l'énergie de  $n_A$  ou  $n_B$  mol à l'état pur ; d'où  $E_a; E_b$  est l'énergie avant mélange ; L'énergie du système avant et après le mélange dans une solution idéale est donc invariante :

$$E_b = E_a = E_A + E_B$$

#### Hypothèses

-  $n_A; n_B$  occupent  $N_A; N_B$  sites occupent sites  $\Rightarrow$  le nombre totale de sites :  $N = N_A + N_B$

- Pas de sites vides

-  $n_i$  : nombre de moles;  $i = A, B \Rightarrow$  le nombre de sites occupés par  $i$  :  $N_i = n_i N_0$  avec  $N_0$  : nombre d'Avogadro

Le nombre de réarrangement différents des atomes A et B dans la solution est

$$g = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (\text{II.23})$$

La fonction de partition :

$$Z = g e^{\frac{-E}{KT}} \quad (\text{II.24})$$

$g$  est le facteur de dégénérescence et  $E = E_A + E_B$ .

L'énergie de Helmholtz : 
$$F = -KT \ln Z \quad (\text{II.25})$$

où  $K$  est la constante de Boltzmann.

Il est bien connu que pour les corps solides (corps condensés) et pour des pressions modérées :

$F = G$ . Ainsi: 
$$G = E + E - KT \ln \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (\text{II.26})$$

L'énergie de Gibbs de mélange est donc: 
$$G^M = G - (E_A + E_B) \quad (\text{II.27})$$

Ou encore : 
$$G^M = -KT \ln \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (\text{II.28})$$

Les nombre total de sites étant très grand ( $>10^{23}$  sites), on applique la formule de Sterling :

$\ln N! = (N \ln N) - N$  à l'équation (II) et on obtient:

$$G^M = -KT \left[ N \ln N^{-N} - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B \right] \quad (\text{II.29})$$

Soit 
$$G^M = KT \left[ -N_A \ln N - N_B \ln N + N_A \ln N_A + N_B \ln N_B \right] \quad (\text{II.30})$$

$$G^M = KT \left[ N_A \ln \left( \frac{N_A}{N} \right) + N_B \ln \left( \frac{N_B}{N} \right) \right] \quad (\text{II.31})$$

Sachant que  $N_i = n_i N_0$ , où  $N_0$  est le nombre d'Avogadro, l'équation (I-61) s'écrit donc :

$$G^M = RT \left[ n_A \ln x_A + n_B \ln x_B \right] \quad (\text{II.32})$$

En considérant que  $n = n_A + n_B$ , l'enthalpie libre molaire de Gibbs est donc:

$$G^M = \frac{G^M}{n} = RT \left[ n_A \ln x_A + n_B \ln x_B \right] \quad (\text{II.33})$$

Ainsi, l'enthalpie libre  $G_m^M$  de mélange de la solution idéale n'est qu'une énergie de configuration.

$$G_m^M = RT \left[ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right] \quad (\text{II.34})$$

D'où l'on conclue pour une solution idéale que :  $x_A = \alpha_A$  et  $x_B = \alpha_B$

L'énergie molaire de Gibbs du mélange (énergie molaire de Gibbs de la solution) est :

$$G_m = x_A G_A + x_B G_B + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{II.35})$$

#### II.2.4. Modèle de la solution régulière

Ce modèle, introduit par J .H Hildebrand en 1950 est le plus utilisé. La distribution des atomes est aléatoire. On suppose qu'il n'y a pas de sites vacants. L'énergie du système peut être calculée comme étant la somme de paires d'interaction pour une solution A(B) [9].

Soit:

$N_A$  ;  $N_B$ : nombre d'atomes de A et de B

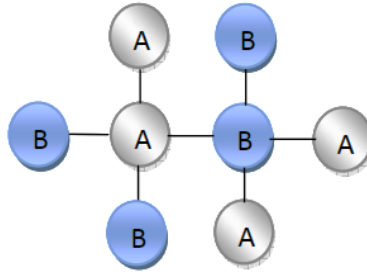
$N_{AA}$  ;  $N_{BB}$ : nombre de paires AA et de BB

$N_{AB}$ : nombre de paires AB

$U_{AA}$  ;  $U_{BB}$ : L'énergie d'interaction (A-A) et (B-B)

$\omega_{AB}$  : paramètre d'interaction (A-B)

Soit ' $Z$ ' le nombre de coordination = nombre de plus proches voisins. Considérons à titre d'exemple la distribution aléatoire des atomes A et B dans la solution solide A(B), décrite par la figure II- ;:



**Fig.II.1.** Distribution aléatoire des atomes A et B dans la solution solide A(B)

Le nombre total des paires générées par les  $N_A$  atomes de A est

$$ZN_A = 2N_{AA} + N_{AB} \quad \text{Et} \quad ZN_B = 2N_{BB} + N_{AB} \quad (\text{II.36})$$

$$\text{Où} \quad N_{AA} = \frac{1}{2}[ZN_A - N_{AB}] \quad \text{et} \quad N_{BB} = \frac{1}{2}[ZN_B - N_{AB}] \quad (\text{II.37})$$

Le nombre total des paires dans la solution est:

$$N_{AA} + N_{BB} + N_{AB} = \frac{1}{2}Z(N_A + N_B) \quad (\text{II.38})$$

L'énergie du cristal est :

$$E = \frac{1}{2}ZN_A U_{AA} + \frac{1}{2}ZN_B U_{BB} + N_{AB} \left[ U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} \right] \quad (\text{II.39})$$

Qui s'écrit sous la forme : 
$$E = E_A + E_B + N_{AB}\omega_{AB} \quad (\text{II.40})$$

Avec : 
$$\omega_{AB} = \left[ U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} \right] \quad (\text{II.41})$$

**Hypothèses:**

- ✓ Probabilité d'occupation d'un site 'i' par un atome A =  $x_A$
- ✓ Probabilité d'occupation d'un site 'i+1' par un atome B =  $x_B$
- ✓ Probabilité d'occupation d'un site (i,i+1) par une paire A - B =  $x_A x_B$
- ✓ Probabilité d'occupation d'un site (i,i+1) par une atome B - A =  $x_B x_A$

Le nombre total des paires A-B est égal au nombre total des paires que multiplie la probabilité d'occupation de sites par des paires A-B et B-A puisqu'elles sont équivalentes,

soit: 
$$N_{AB} = \frac{1}{2} Z N 2 x_A x_B \quad N_{AB} = Z N x_A x_B$$

Soit Z la fonction de partition : 
$$Z = g e^{\frac{-E}{KT}} \quad (\text{II.42})$$

$$Z = \frac{N!}{N_A! N_B!} \exp \left( -(E_A + E_B) - \frac{Z N_A! N_B! \omega_{AB}}{N} \right) \quad (\text{II.43})$$

L'énergie de Gibbs du système (la solution solide) est :

$$G = -KT \ln Z \quad (\text{II.44})$$

L'énergie libre de mélange est : 
$$G^M = G - (E_A + E_B) \quad (\text{II.45})$$

En appliquant la formule de Sterling, cette énergie devient:

$$G^M = KT \left[ N_A \ln \left( \frac{N_A}{N} \right) + N_B \ln \left( \frac{N_B}{N} \right) \right] + Z \omega_{AB} \frac{N_A N_B}{N_B} \quad (\text{II.46})$$

L'énergie de mélange molaire de Gibbs est donc:

$$\frac{G^M}{N} N_0 = G_m^M \quad (\text{II.47})$$

Où  $N_0$  est le nombre d'Avogadro (on multiplie par  $N_0$  pour avoir une dimension de  $G_m^M$  en J/mol).

Ainsi, pour une solution régulière, l'énergie de mélange molaire de Gibbs s'écrit:

$$G_m^M = RT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] + \Omega x_A x_B \quad (\text{II.48})$$

$$\Omega = Z N_0 \omega_{AB} \quad (\text{II.49})$$

$\Omega$  définit le paramètre énergétique comparatif entre des énergies d'interaction entre différentes paires 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 entre atomes dissimilaires A-B avec les énergies des liaisons entre atomes semblables A-A et B-B, soit [6].

L'énergie molaire de Gibbs du mélange (énergie molaire de Gibbs de la solution) est :

$$\mathbf{G}_m = x_A \mathbf{G}_A + x_B \mathbf{G}_B + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Omega x_A x_B \quad (\text{II.50})$$

$$\Omega x_A x_B = RT (x_A \ln f_A + x_B \ln f_B) \quad (\text{II.51})$$

d'où  $a_i = x_i f_i \quad i=A; B$  donc 
$$\begin{cases} a_A = x_A f_A \\ a_B = x_B f_B \end{cases} \quad (\text{II.52})$$

$f_i$  est le coefficient d'activité thermodynamique du composant 
$$f_i = \ln \left[ \frac{\Omega (1-x_i)^2}{RT} \right] \quad (\text{II.53})$$

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous calculons les diagrammes de phases des alliages métalliques binaires. Rappelons les conditions thermodynamiques d'équilibre. Nous prenons la pression d'équilibre égale à 1 atm afin d'obtenir des diagrammes de phases qui peuvent être comparés avec ceux établis expérimentalement.

Grâce au logiciel MATLAB disponible au laboratoire de Sciences Fondamentales, nous avons calculé et tracé les diagrammes des phases binaires dans le cadre des modèles de la solution idéale et de la solution régulière.

Le choix de ces alliages est dicté par le type de diagramme de phase. En effet, il existe plusieurs types de diagrammes de phases: à miscibilité totale (forme fuseau), à miscibilité partielle (réaction eutectique), à solution solide intermédiaires, à composé défini congruent ou non, ect.... Nous nous contentons dans notre travail des deux premiers types.

En effet, les systèmes Cu-Ni Ag-Pd Bi-Sb présente un diagramme de phase à miscibilité totale. Et les systèmes Ag-Cu Cd-Zn Ag-Pb Cd-Pb Pb-Sb présente un diagramme à miscibilité partielle avec une réaction eutectique. De plus, notre choix se justifie par la disponibilité des données thermodynamiques de ces éléments constituant ces alliages notamment pour les structures instable

### III.1. Calcul des paramètres d'interaction des systèmes étudiés

#### III.1.1. Paramètre d'interaction de la solution solide

Le paramètre d'interaction de la phase liquide est la somme de deux termes :

$$L = e_0 + e_p \quad (\text{III.1})$$

Où  $e_p$  est la contribution de la pression interne traduite par des paramètres de solubilité des deux constituants du système binaire

et  $e_0$  est un terme relié aux interactions électroniques entre les composants du système binaire.

L.Kaufman et .Bernstein donnent le terme  $e_p$  par :

$$e_p = 0.3(V_i + V_j)[\delta_i - \delta_j]^2 \quad (\text{III.2})$$

Le paramètre de solubilité  $\delta$  donné par :

$$\delta = \left(-\frac{H}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.3})$$

Où 0.3 est un facteur de correction,  $\delta$  est le paramètre de solubilité,  $V$  est le volume molaire de la phase solide. et qui sont pris à la température ambiante (298 K).

L'une des méthodes utilisées pour la détermination de  $e_0$  est la méthode basée sur les électronégativités des constituants  $i$  et  $j$  [ 1 ] :

$$e_0 = -23060\bar{n}(X_i - X_j)^2 \quad \text{Cal/mol} \quad \text{(III.4)}$$

où  $\bar{n} = 5$  et  $X_i$  et  $X_j$  sont les électronégativités des deux constituants.

Cette méthode fournit des résultats toutefois loin d'être convenable pour les systèmes considérés. A cet effet, et en se basant sur le concept des chaleurs de formation, Kauffmann [ 2 ] a déterminé  $e_0$  par l'expression :

$$e_0 = 2 \left\{ H^L \left( \frac{i+j}{2} \right) - \frac{1}{2} [H^L(i) + H^L(j)] \right\} \quad \text{(III.5)}$$

Où  $H^L \left( \frac{i+j}{2} \right) = 0.5NZH^L_{ij}$  est l'enthalpie de la solution liquide,

$Z$  est le nombre de coordination  $H^L_{ii}$  et  $H^L_{jj}$  sont les enthalpies par liaisons  $ii$  et  $jj$ ,

$$\begin{cases} H^L_j = 0.5NZH^L_{ij} \\ H^L_i = 0.5NZH^L_{ij} \end{cases} \quad \text{(III.6)}$$

Il propose un ajustage et un moyennement de  $H$ , et par suite, l'expression de  $e_0$  devient :

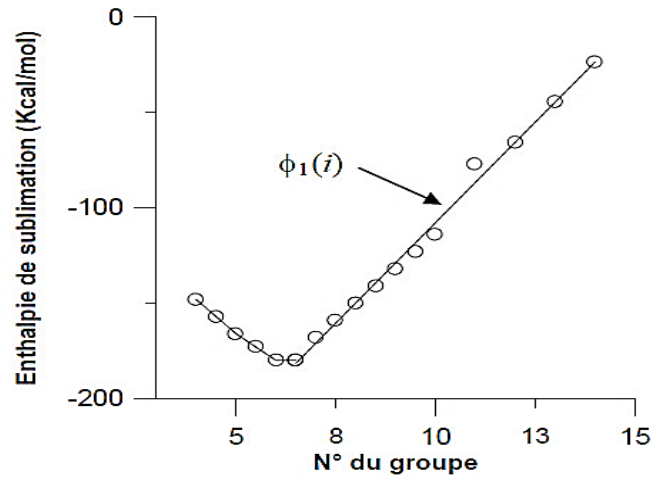
$$e_0 = 2 \left\{ \Phi_1 \left( \frac{i+j}{2} \right) - \frac{1}{2} [\Phi_1(i) + \Phi_1(j)] \right\} \quad \text{(III.7)}$$

où  $\phi_1(i)$  est obtenue par ajustage de la courbe donnant la variation de l'enthalpie de sublimation en fonction du numéro du groupe du tableau périodique des éléments et ce pour la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> période des métaux de transition (figure III.1).

A titre d'exemple, pour  $i = 4$  nous avons :  $H(Zr) = -146$  kcal/mol, et  $H(Hf) = -150$  kcal/mol

et par suite :  $\phi_1(4) = -148$  kcal/mol

Dans la figure suivante le résultat obtenu par Boutassouna qui représente la variation de l'enthalpie de sublimation en fonction de numéro de groupe par extrapolation de la méthode de Kaufman.



**Fig.III.1.** Variation de l'enthalpie de sublimation **H** en fonction du numéro de groupe (du groupe (N° 4) jusqu'au groupe (N° 14)) [9].

### III.1.2. Paramètre d'interaction de la phase solide CC ( $\beta$ )

Le paramètre d'interaction  $B$  de la phase  $\beta$  est exprimé par son paramètre de la phase liquide par la relation :

$$B = L + e_1 + e_2 \quad \text{(III.8)}$$

Le terme  $e_1$  lié à l'énergie de déformation qui dépend de la différence de taille entre les deux constituants du système binaire  $i$  et  $j$ , est prend la forme suivant :

$$e_1 = -0.5(H_1 + H_2) \left( \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \right)^2 \quad \text{(III.9)}$$

Le second terme  $e_2$ , composant électronique, est calculé selon une procédure similaire à celle utilisée pour le calcul du terme  $e_0$ , soit [9] :

$$e_2 = 2 \left\{ \Phi_2 \left( \frac{i+j}{2} \right) - \frac{1}{2} [\Phi_2(i) + \Phi_2(j)] \right\} \quad \text{(III.10)}$$

La courbe de  $\Phi_2(i)$  extrapolée par Boutassouna est présentée sur la figure suivante :

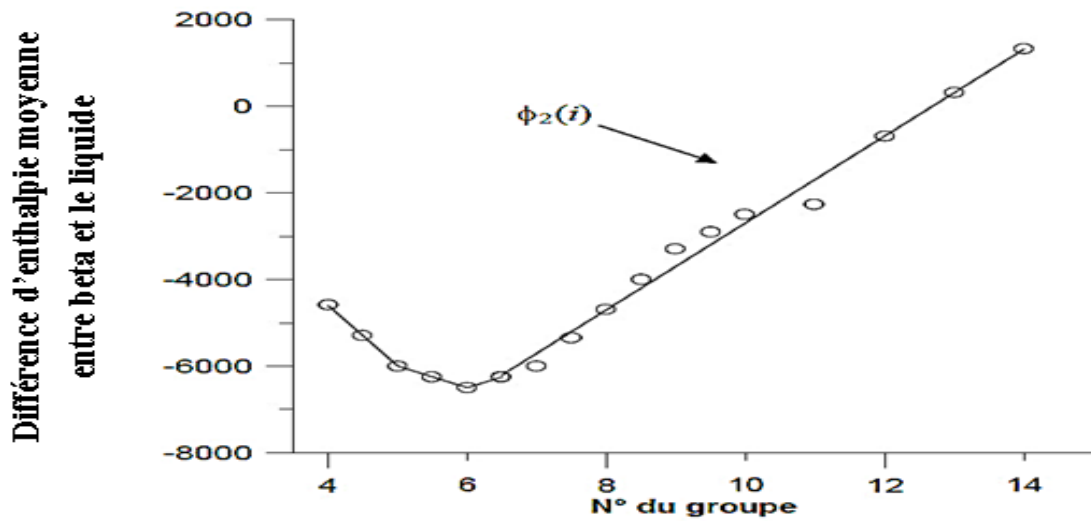


Fig.III.2. Variation de la différence d'enthalpie moyenne entre la phase  $\beta$  (CC) et la phase liquide en fonction du numéro du groupe [9].

### III.1.3. Paramètre d'interaction de la phase solide HC ( $\epsilon$ )

Le paramètre d'interaction  $E$  de la phase  $\epsilon$  est exprimé par :

$$E = B + e_3 \quad (\text{III.11})$$

Le terme  $e_3$  lié aux interactions électroniques est donnée par :

$$e_3 = 2 \left\{ \Phi_3 \left( \frac{i+j}{2} \right) - \frac{1}{2} [\Phi_3(i) + \Phi_3(j)] \right\} \quad (\text{III.12})$$

La courbe de  $\Phi_3(i)$  extrapolée par Boutassouna est présentée sur la figure II.4.

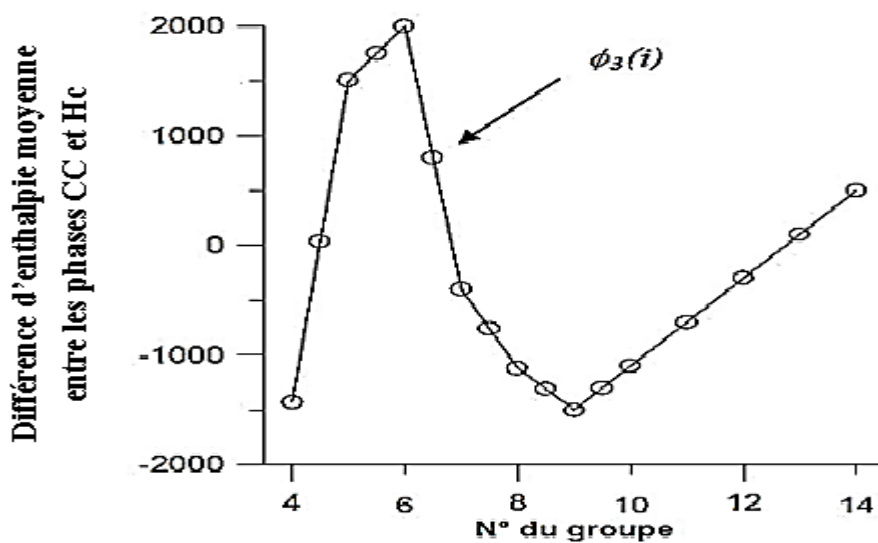


Fig.III.3. Variation de différence enthalpie moyenne entre la phase  $\beta$  (CC) et la phase  $\epsilon$  (HC) en fonction du numéro du groupe.

### III.1.4. Paramètre d'interaction de la phase solide CFC ( $\alpha$ )

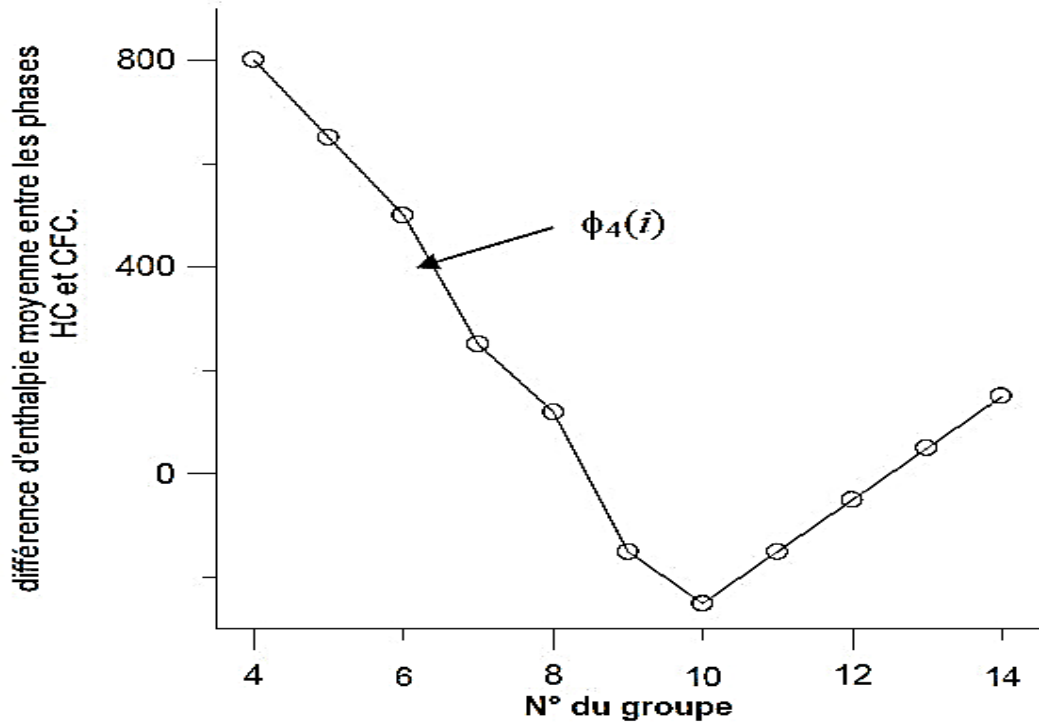
Le paramètre d'interaction de la phase  $\alpha$  est évalué selon la relation suivante :

$$A = E + e_4 \quad (\text{III.12})$$

Où :

$$e_4 = 2 \left\{ \Phi_4 \left( \frac{i+j}{2} \right) - \frac{1}{2} [\Phi_4(i) + \Phi_4(j)] \right\} \quad (\text{III.13})$$

Les résultats des calculs de  $\Phi_4(i)$  extrapolées par Boutassouna présentés sur la figure II.5.



**Fig. III.4.** Variation de différence enthalpie moyenne entre la phase  $\epsilon$  (HC) et la phase (CFC)  $\alpha$  en fonction du numéro du groupe [9].

### III.2. Les résultats de Calcul des paramètres d'interaction des systèmes étudiés

Pour les métaux étudiés, les valeurs du volume molaire  $V$ ; l'enthalpie fusion  $\Delta H_{0i}^{S \rightarrow L}$  et température de fusion  $T_{0i}^{S \rightarrow L}$ ; l'enthalpie libre molaire de transition  $\alpha$ - $\beta$   $\Delta G_{0i}^{\alpha \rightarrow \beta}$ ; l'enthalpie de sublimation  $\Delta H_{sub}$  utilisés dans les calculs des lignes des diagrammes [11].

Les paramètres d'interaction de ces systèmes sont ensuite calculés selon les équations (II.17), (II.22), (II.27) et (II.30). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III.2)

**Tableau III.1.** Valeurs des paramètres d'interaction  $L$ ,  $B$ ,  $E$  et  $A$  (en **Joule/mol**) pour les différentes phases pour les systèmes binaires étudiés.

/

Paramètre Systèmes	$\Omega_L$	$\Omega_S$		
	L	B	E	A
<b>Bi-Sb</b>	<b>15827,52</b>	<b>24702,64</b>	<b>24702,64</b>	<b>24702,64</b>
<b>Ag-Pd</b>	10286,44	12036,85	12036,85	12036,85
<b>Cu-Ni</b>	3350,1	3412,9	3412,9	3412,9
<b>Ag-Cu</b>	14597,99	24794,81	24794,81	24794,81
<b>Ag-Pb</b>	<b>12562,8</b>	<b>26127</b>	<b>26127</b>	<b>26127</b>
<b>Cd-Pb</b>	1122,28	5456,45	5456,45	5456,45
<b>Cd-Zn</b>	<b>8464</b>	<b>16662.50</b>	<b>16662.50</b>	<b>16662.50</b>

Les valeurs en gras notre calcule ; et l'autre [ 9].

### III.3.Calcul thermodynamique des diagrammes de phases binaires

Les lignes d'équilibre des phases dans les digrammes de phases sont régies par les équations d'équilibre thermodynamique. La pression étant prise égale à 1 atm, seule la température T et les fractions molaires sont considérés comme variables d'état. A une température donnée, l'équation d'équilibre thermodynamique entre deux phases est décrite donc par la seule condition d'équilibre chimique : égalité des potentiels chimiques d'un composant dans les différentes phases en équilibre.

#### III.3.1.Calcul du digramme de phase

##### III.3.1.1.Cas de miscibilité totale

##### III.3.1.1.1. Calcul dans le cadre de la solution idéale

Le digramme idéal qui présente une forme en fuseau. a un équilibre solide – liquide le long de toutes les fractions molaires de composé de 0 à 1. Nous prenons comme indices: 1 = composé A ; 2 = Composé B. Les conditions d'équilibre s'écrivent:

$$\begin{cases} \mu_1^s = \mu_1^l \\ \mu_2^s = \mu_2^l \end{cases} \quad \text{(III.14)}$$

L'enthalpie libre molaire de la solution idéale est donnée par l'équation suivant :

$$G_m = \mu_{01} + \mu_{02} + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad \text{(III.15)}$$

$$\text{Avec } \mu_{0i} = x_i G_{0i}$$

Les potentiels chimiques du composant 1 et 2 peuvent être calculés en appliquant les

formules suivantes :

$$\begin{cases} \mu_1 = G_m + (1 - x_1) \frac{\partial G_m}{\partial x_1} \\ \mu_2 = G_m - x_1 \frac{\partial G_m}{\partial x_1} \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

On obtient alors:

$$\mu_1^\varphi = \mu_{0i}^\varphi + RT \ln x_i^\varphi \quad (\text{III.17})$$

En appliquant les conditions d'équilibre thermodynamique (II) nous obtenons

$$\mu_{0i}^s + RT \ln x_i^s - \mu_{0i}^l + RT \ln x_i^l = 0 \quad (\text{III.18})$$

L'équation s'écrit donc:

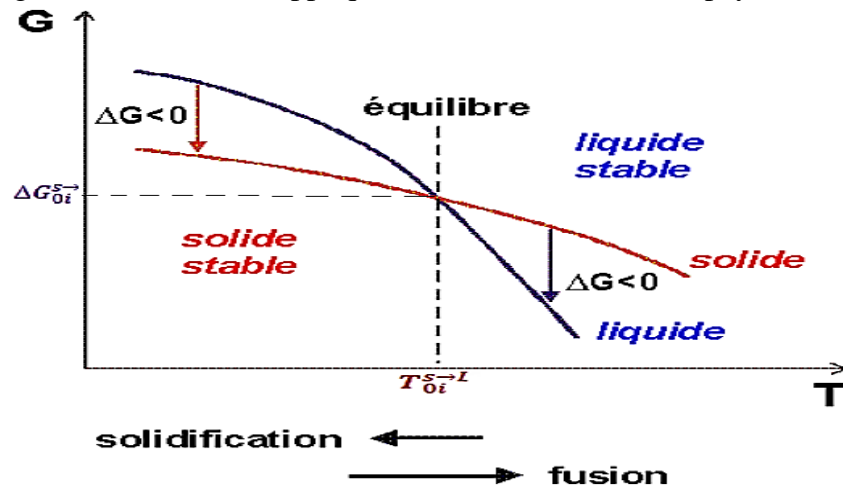
$$-\Delta G_{0i}^{s \rightarrow L} = RT \ln \frac{x_i^l}{x_i^s} \quad (\text{III.19})$$

Ou encore:

$$\frac{x_i^l}{x_i^s} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{0i}^{s \rightarrow L}}{RT}\right) \quad (\text{III.20})$$

### Calcul de $\Delta G_{0i}^{s \rightarrow L}$

Le calcul de l'enthalpie libre molaire transition de phase solide liquide  $\Delta G_{0i}^{s \rightarrow L}$  d'un élément pur (figure III.1) se fait en appliquant la loi de Clausius- Clapeyron .



**Fig.III.5.** Enthalpie libre d'un élément pur (états solide et liquide)

Cette enthalpie de transition s'écrit :

$$\Delta G_{0i}^{s \rightarrow L} = \Delta H_{0i}^{s \rightarrow L} - T \Delta S_{0i}^{s \rightarrow L} \quad (\text{III.21})$$

A la température  $T = T_{0i}^{s \rightarrow L}$  de transition solide -liquide (Température de fusion)  $\Delta G_{0i}^{s \rightarrow L} = 0$

D'où

$$\Delta H_{0i}^{s \rightarrow L} = T_{0i}^{s \rightarrow L} \Delta S_{0i}^{s \rightarrow L} \quad \text{avec} \quad \Delta S_{0i}^{s \rightarrow L} = \frac{\Delta H_{0i}^{s \rightarrow L}}{T_{0i}^{s \rightarrow L}} \quad (\text{III.22})$$

En combinant les équations (II-) et (II-) et on divise par  $RT$ , l'enthalpie libre s'écrit ainsi :

$$\frac{-\Delta G_{0i}^{s \rightarrow L}}{RT} = \frac{\Delta H_{0i}^{s \rightarrow L}}{R} \left( \frac{1}{T_{0i}^{s \rightarrow L}} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.23})$$

Ce qui nous permet d'écrire le système des équations (II-12) de la façon suivante :

$$\begin{cases} x_1^l = x_1^s \exp \left[ \frac{\Delta H_{01}^{S \rightarrow L}}{R} \left( \frac{1}{T_{01}^{S \rightarrow L}} - \frac{1}{T} \right) \right] \\ x_2^l = x_2^s \exp \left[ \frac{\Delta H_{02}^{S \rightarrow L}}{R} \left( \frac{1}{T_{02}^{S \rightarrow L}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

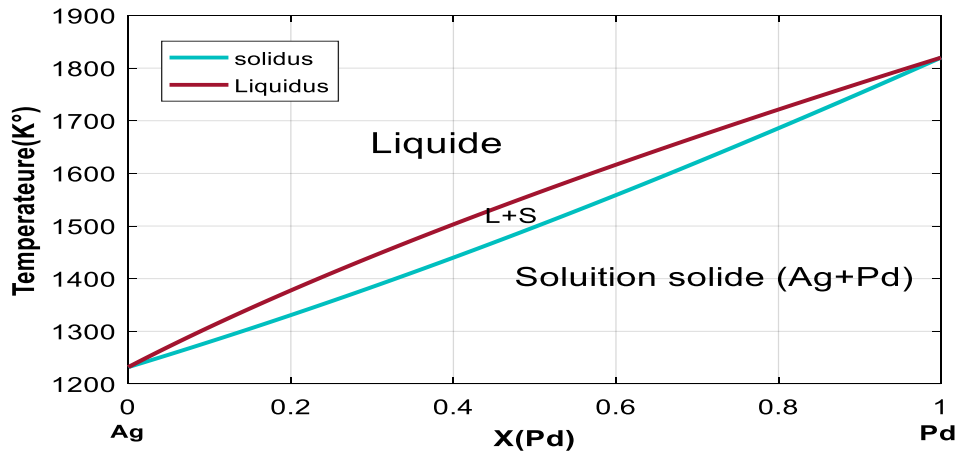
Le système étudié étant binaire, les fractions molaires sont donc dépendantes. Nous choisissons une fraction molaire du constituant 2 comme variable, soit  $\begin{cases} x_1 = (1 - x) \\ x_2 = x \end{cases}$

Le système d'équations (II-19) s'écrit finalement:

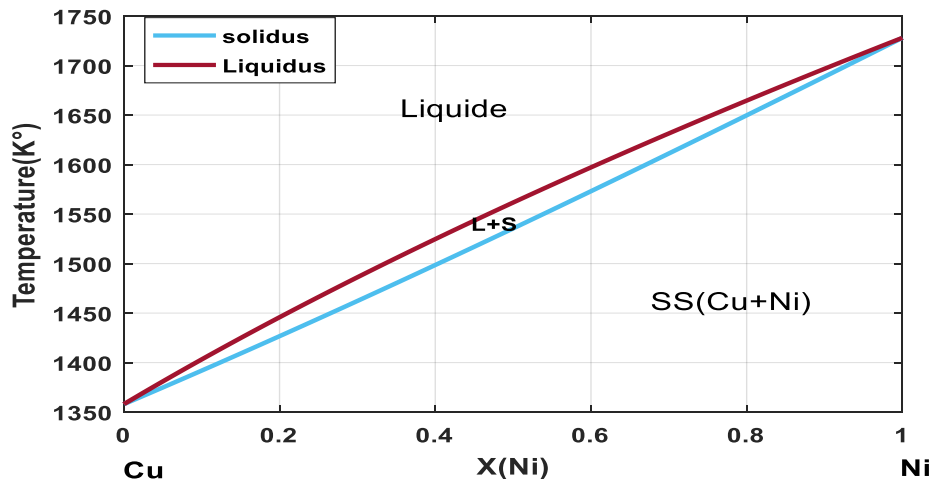
$$\begin{cases} (1 - x^l) = (1 - x^s) \exp \left[ \frac{\Delta H_{01}^{S \rightarrow L}}{R} \left( \frac{1}{T_{01}^{S \rightarrow L}} - \frac{1}{T} \right) \right] \\ x^l = x^s \exp \left[ \frac{\Delta H_{02}^{S \rightarrow L}}{R} \left( \frac{1}{T_{02}^{S \rightarrow L}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

La résolution de ce système d'équation par Matlab nous permet de tracer les diagrammes des phases suivant :

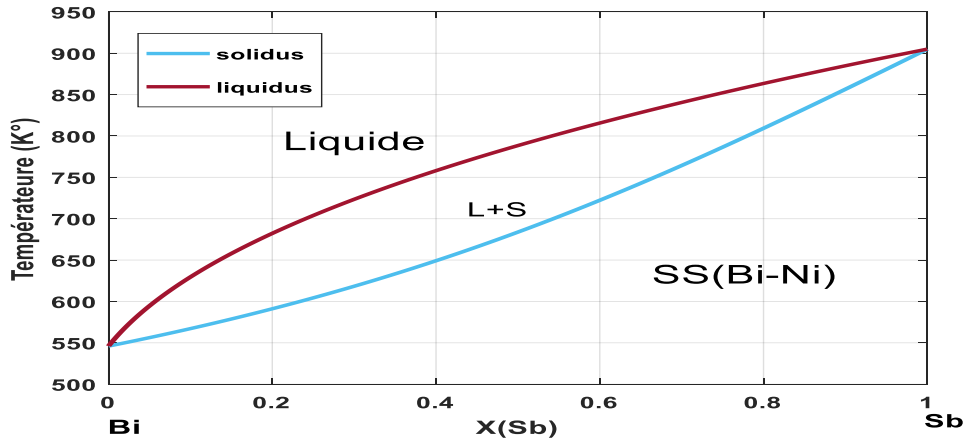
Le programme de calcul de ces diagrammes de phases est donné en Annexe 1.



**Fig. III.6.** Diagramme de phases calculé pour la solution idéale Ag-Pd.



**Fig. III.7.** Diagramme de phases calculé pour la solution idéale Cu- Ni.



**Fig. III.8.** Diagramme de phases calculé pour la solution idéale Pb-Sb.

### III.3.1.1.2. Calcul dans le cadre de la solution régulière

Dans le modèle de la solution régulière, l'enthalpie libre de la solution solide s'écrit :

$$G_m = x_1 G_{01} + x_2 G_{02} + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + G_m^E \quad (\text{III.26})$$

D'où  $G_m^E$  l'enthalpie d'excès est  $G_m^E = x_1 x_2 \Omega$  (III.27)

Le potentiel chimique exprimé en (III.) s'écrit autrement :

$$\mu_i^\varphi = \mu_{0i}^\varphi + RT \ln a_i^\varphi = \mu_{0i}^\varphi + RT \ln x_i^\varphi + \Omega^\varphi (1 - x_i^\varphi)^2 \quad (\text{III.28})$$

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

$$\mu_{0i}^s + RT \ln x_i^s + \Omega^s (1 - x_i^s)^2 = \mu_{0i}^l + RT \ln x_i^l + \Omega^l (1 - x_i^l)^2 \quad (\text{III.29})$$

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

$$\ln \left( \frac{x_i^s}{x_i^l} \right) + \frac{\Delta H_{0i}^{s \rightarrow L}}{R} \left( \frac{1}{T_{0i}^{s \rightarrow L}} - \frac{1}{T} \right) = \frac{1}{RT} \left( \Omega^s (1 - x_i^s)^2 - \Omega^l (1 - x_i^l)^2 \right) = 0 \quad (\text{III.30})$$

Sachant que  $x=1-x$  ; l'équation de système binaire devient :

$$\begin{cases} (1 - x_i^l) = (1 - x_i^s) \exp \left[ \frac{1}{RT} \left( \Omega^s (x_i^s)^2 - \Omega^l (x_i^l)^2 \right) + \frac{\Delta H_{0i}^{s \rightarrow L}}{R} \left( \frac{1}{T_{0i}^{s \rightarrow L}} - \frac{1}{T} \right) \right] \\ x_i^l = x_i^s \exp \left[ \frac{1}{RT} \left( \Omega^s (1 - x_i^s)^2 - \Omega^l (1 - x_i^l)^2 \right) + \frac{\Delta H_{02}^{s \rightarrow L}}{R} \left( \frac{1}{T_{02}^{s \rightarrow L}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{III.31})$$

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 les diagrammes de phase de ce modèle; On fait la Comparaison avec les modèles de la solution idéale .

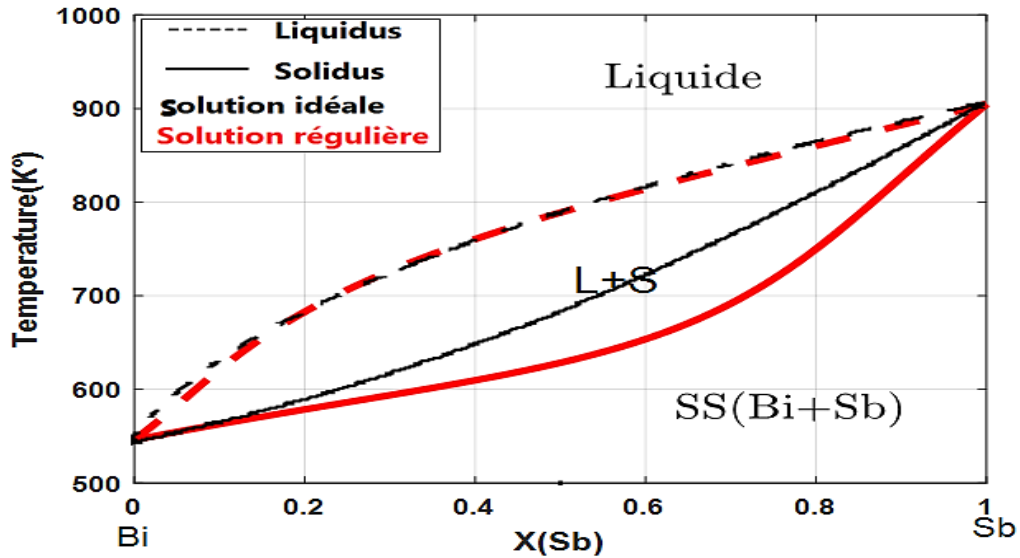


Fig. III.9. Comparaison des modèles de la solution idéale et de la solution régulière Bi-Sb

D'après cette figure (III.6), nous remarquons que les lignes liquidus des deux modèles de solutions sont superposées ; par contre les autres lignes des solidus, nous observons que la ligne solidus de la solution régulière est largement inférieure à la solidus de l'idéale ; ce qui témoigne de la valeur forte de l'énergie de miscibilité de la phase  $\alpha$  et celle de la phase liquide pour ce système.

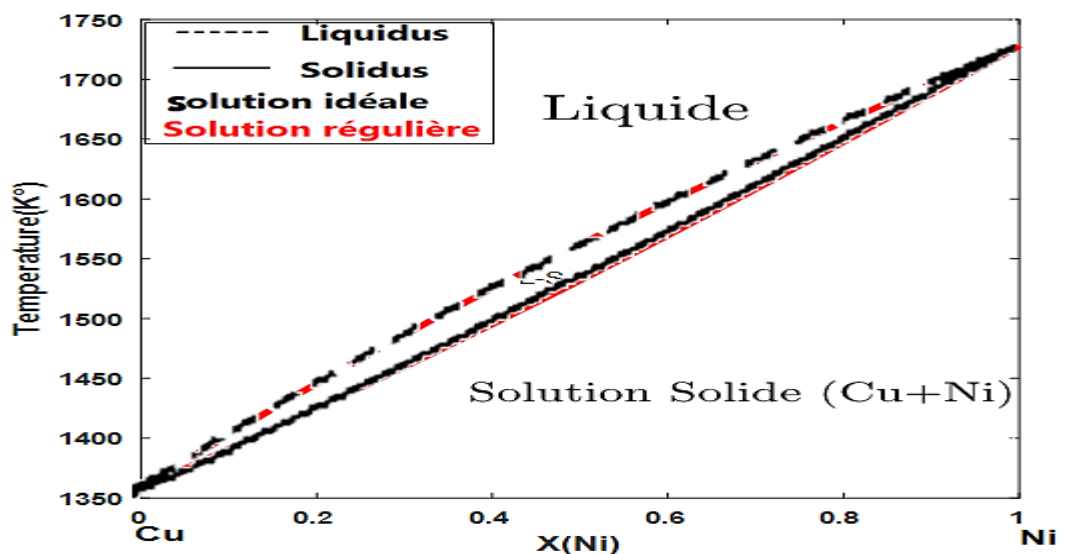


Fig. III.10. Comparaison des modèles de la solution idéale et régulière Cu-Ni

Dans ce cas les deux diagrammes (figure. III.7) est presque identique. On constate que les résultats obtenus sont très proches, ce qui témoigne de la valeur faible de l'énergie de miscibilité de la phase  $\alpha$  et celle de la phase liquide pour ce système.

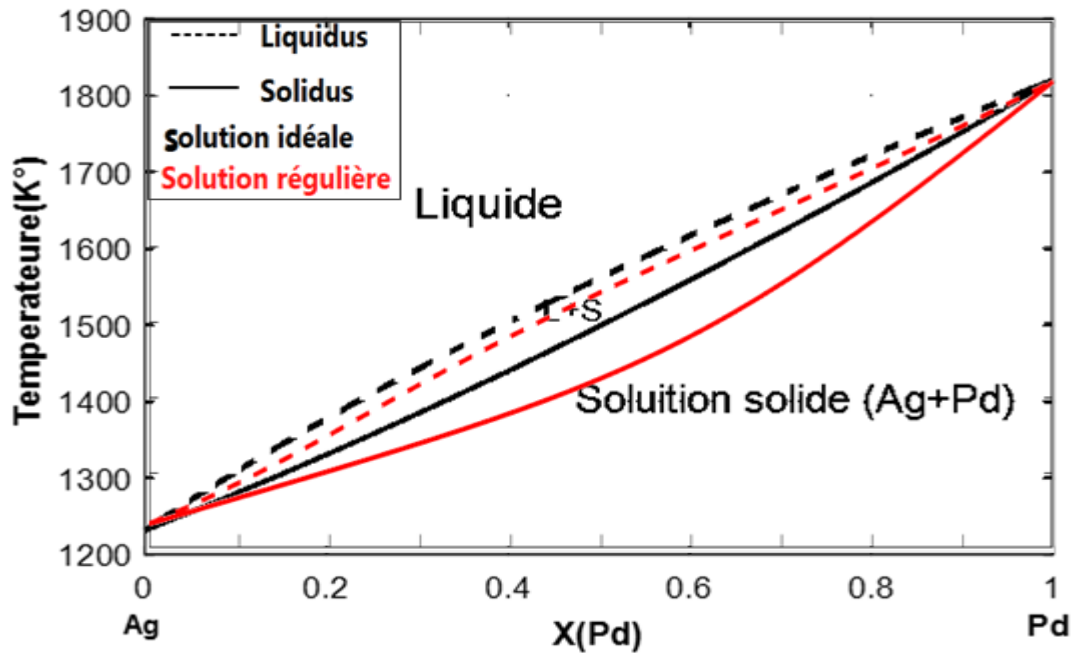


Fig. III.11.comparaison des modèles de la solution idéale de la solution régulière Ag-Pd.

D'après cette figure (III.8), nous remarquons que les deux diagrammes sont un peu décalés dans les lignes liquidus pour les deux modèles de solutions; mais la ligne de solidus de solution régulière est plus décalée que la solution idéale, ceci traduit la valeur forte de l'énergie de miscibilité de la phase  $\alpha$  et celle de la phase liquide pour ce système (voir le **Tableau III.2**).

#### III.3.1.1.4.la décomposition spinodale

Il s'agit d'un manque de miscibilité dans la phase solide homogène.

Dans le modèle de la solution régulière, l'enthalpie libre de la solution solide s'écrit :

$$G_m = x_1 G_{01} + x_2 G_{02} + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2 \Omega \quad (\text{III.32})$$

Le potentiel chimique exprimé en (III- ?) s'écrit autrement [11]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_m}{\partial x_2} &= (G_{02} - G_{01}) + RT(-\ln x_1 + \ln x_2) + \Omega(1 - 2x_2) \\ \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} &= RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) - 2\Omega \\ \frac{\partial^3 G_m}{\partial x_2^3} &= RT \left( \frac{1}{x_1^2} - \frac{1}{x_2^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

La température critique  $T_C$  correspond au maximum de la ligne de la décomposition spinodale dans le diagramme de phase. Cette température est obtenue en annulant les équations (III.29) et (III.30). En posant  $x = x_2$ , donc  $x_1 = 1 - x$ , nous obtenons comme solution :

$$x_1 = x_2 = 0.5 \text{ et } T = T_c = \frac{\Omega}{2R} \quad (\text{III.34})$$

La ligne de la décomposition spinodale est obtenue en annulant seulement l'équation de la seconde dérivée de  $G$  (équation ?). Cette ligne aura donc comme équations dans le diagramme de phase comme suit :  $G = \sum \mu_i N_i$

$$T = -4T_c \left(x - \frac{1}{2}\right)^2 + T_c \quad (\text{III.35})$$

Le programme de résolutions de l'équation (III.35) est joint en en Annexe 3.

Le calcul de ces parties des diagrammes de phases est fait par le logiciel MATLAB ; on obtient les diagrammes dans les figures (III.9 et III.10) ,

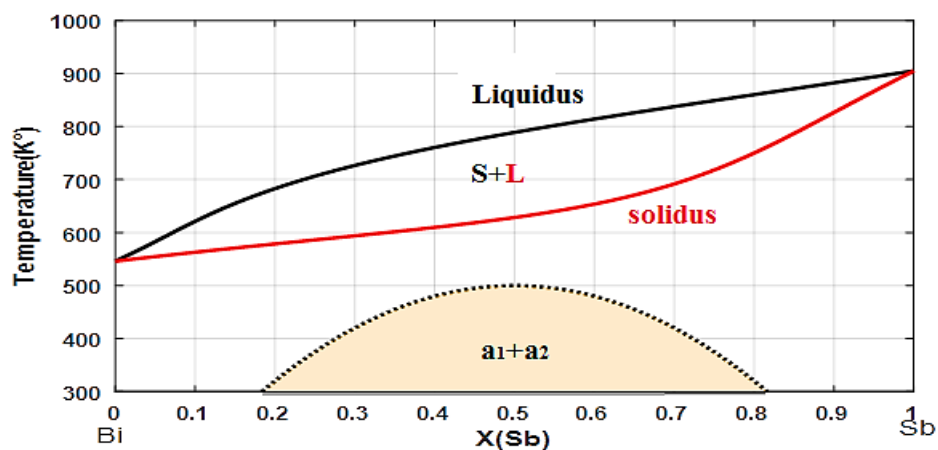


Fig. III.12. Diagramme de phases de Bi-Sb avec le spinodale

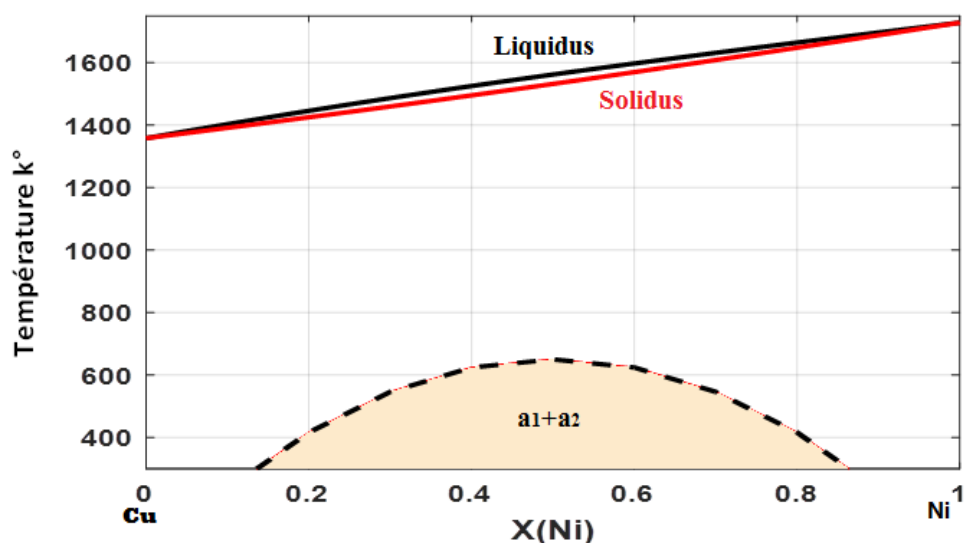


Fig. III.13. diagramme de phases de Cu-Ni avec le spinodale

### III.2.1.3. La comparaison des diagrammes des phases calculées

Dans cette partie on fait la comparaison des diagrammes des phases calculé de solution régulière qui contient la spinodale avec les logiciels commerciale PANDAT et Thermo-Calc.

#### III.2.1.3.1. La comparaison avec logiciel PANDAT :

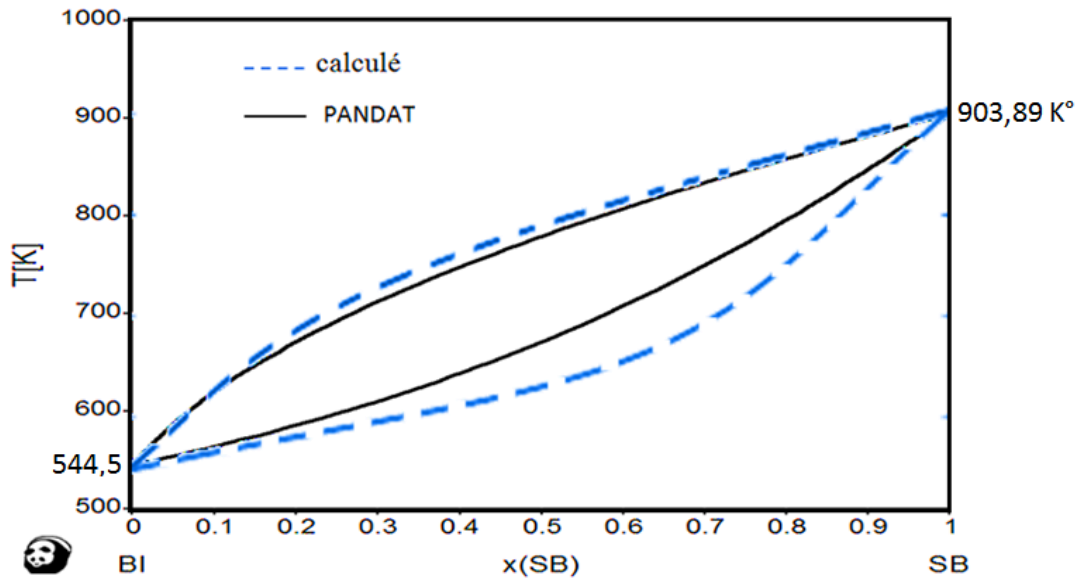


Fig. III.14. Comparaison de diagramme de phase **Pb-Sb** calculé avec logiciel PANDAT

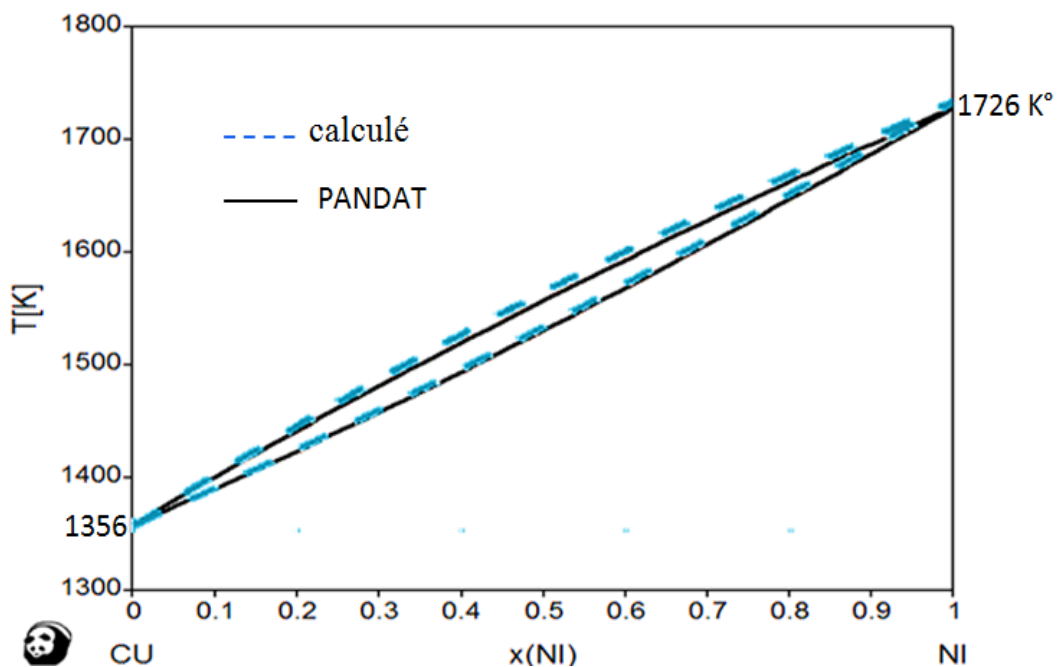
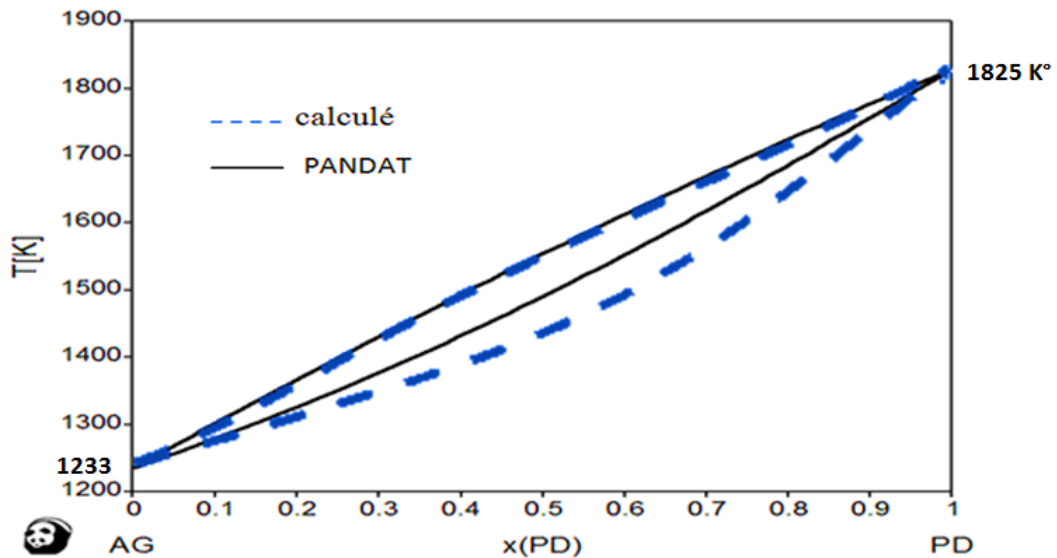


Fig. III.15. Comparaison de diagramme de phase **Cu-Ni** calculé avec logiciel PANDAT

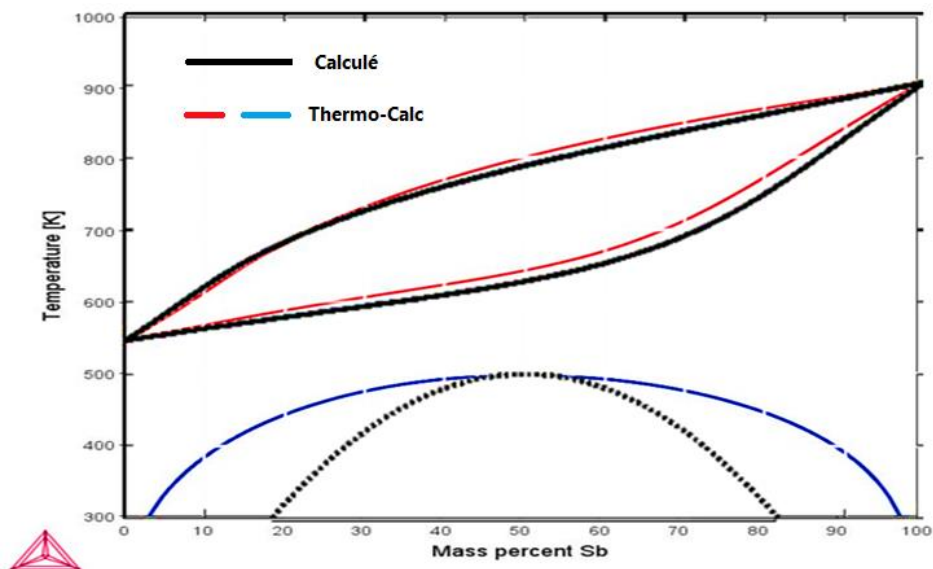


**Fig. III.16.** Comparaison de diagramme de phase **Ag-Pd** calculé avec logiciel PANDAT

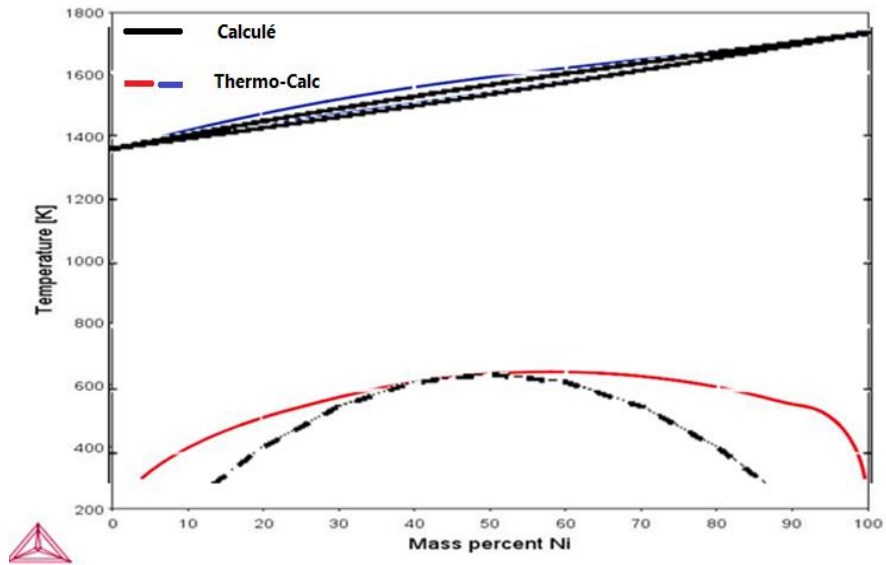
D'après les figure (III.11) ;(III .12) ;(III.13) on remarque que notre calculs sont presque les mêmes que celles de Panda. avec un petit décalage dans les diagrammes des systèmes Bi-Sb.et Ag-Pd ; Cette différence entre les diagrammes de phase ( PANDAT et calculé) est due au fait que les énergies de miscibilités calculées pour ces solutions solides est différent et s'exprime la fort de l'énergies de miscibilité que nous calculé.

Par contre Pour le système Cu-Ni, les calculs des branches de liquidus et du solidus calculées par notre modèles sont presque les mêmes que celles de PANDAT a car l'énergie de miscibilité est très faible.

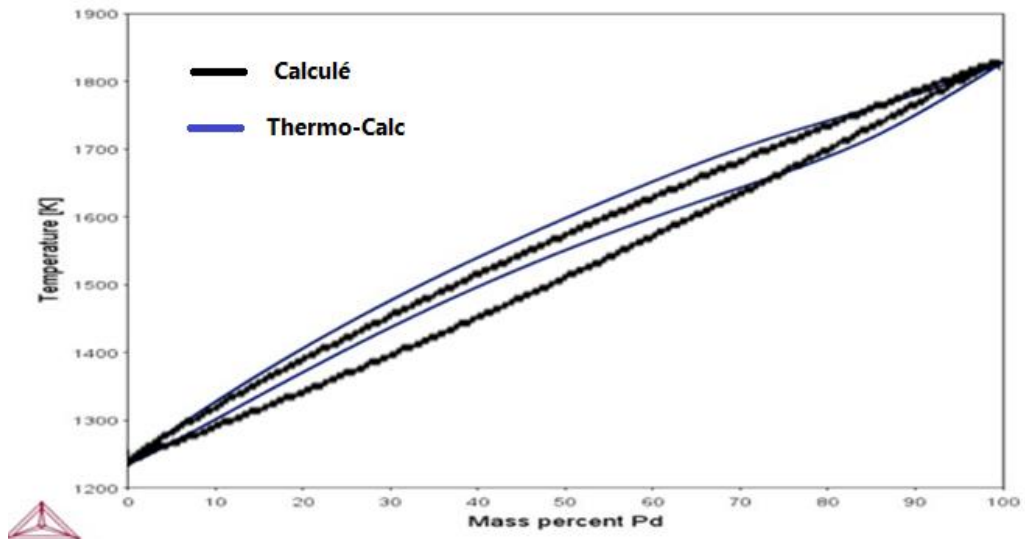
### III.2.1.3.La comparaison avec logiciel thermo-calc



**Fig. III.17.** Comparaison de diagramme de phase **Bi-Sb** calculé avec logiciel Thermo-Calc



**Fig. III.18.** Comparaison de diagramme de phase **Cu-Ni** calculé avec logiciel thermp-calc



**Fig. III.19.** Comparaison de diagramme de phase **Ag-Pd** calculé avec logiciel thermp-calc

D'après les figure (III.14),(III.15) ;(III.16),on remarquons que les calculs des branches de liquidus et du solidus calculées par notre modèles sont presque les mêmes que celle Thermo-Calc , cette bon résultats traduire les valeurs faible de l'énergies de miscibilité.

Dans les courbe spinodale des systèmes Bi-Sb et Cu-Ni, on observe que notre résultats et les résultats de Thermo-calc donne les mêmes températures Critique, le différent remarquable de largeur des linges solidus par ce que notre modèle est simple et l'autre est réelle.

### II.2.1.3. Cas de miscibilité partiel « réaction eutectique »

Ce type de diagramme de phase binaire présente deux solutions solides primaires et une réaction eutectique (figure II. 5). Ce système possède trois équilibres de phases stables équilibre entre  $\alpha - l$  ;  $\beta - l$ , et entre  $\alpha - \beta$ .

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

$$\begin{cases} \mu_i^\alpha(T, x_i) = \mu_i^\alpha(T, x_i) \\ \mu_i^\beta(T, x_i) = \mu_i^\alpha(T, x_i) \\ \mu_i^\alpha(T, x_i) = \mu_i^\beta(T, x_i) \end{cases} \quad (\text{III.36})$$

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

$$\mu_0^\varphi = \mu_{0i}^\varphi + RT \ln X_i^\varphi + \Omega^\varphi \left(1 - X_i^\varphi\right)^2 \quad (\text{III.37})$$

où  $\varphi$  est soit la solution solide A(B) riche en A, notée phase  $\alpha$ , soit la phase B(A) riche en B, notée phase  $\beta$ , soit la phase liquide, notée  $l$ .

#### III.2.1.3.1. Equilibre entre phase $\alpha$ ou $\beta$ et la phase liquide

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

$$\mu_i^s(T, x) = \mu_i(T; x)^l \quad (\text{III.38})$$

La combinaison des équations (III.37) et (III.38), nous permet d'obtenir l'expression suivante :

L'application des conditions d'équilibre  $\alpha - l$  et  $\beta - l$  nous donne :

$$\begin{cases} (1 - x_i^l) = (1 - x_i^s) \exp \left[ \frac{1}{RT} \left( \Omega^s (x_i^s)^2 - \Omega^l (x_i^l)^2 \right) + \frac{\Delta H_{0i}^{s \rightarrow l}}{R} \left( \frac{1}{T_{0i}^{s \rightarrow l}} - \frac{1}{T} \right) \right] \\ x_i^l = x_i^s \exp \left[ \frac{1}{RT} \left( \Omega^s (1 - x_i^s)^2 - \Omega^l (1 - x_i^l)^2 \right) + \frac{\Delta H_{02}^{s \rightarrow l}}{R} \left( \frac{1}{T_{02}^{s \rightarrow l}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{III.39})$$

#### 2.1.3.2. Equilibre entre phase $\alpha$ et $\beta$ :

Dans ce cas, nous avons un équilibre entre les deux phases solides  $\alpha$  et  $\beta$ , décrite par la condition d'équilibre thermodynamique suivante :

$$\begin{cases} (1 - x_i^\beta) = (1 - x_i^\alpha) \exp \left[ \frac{1}{RT} \left( \Omega^\alpha (x_i^\alpha)^2 - \Omega^\beta (x_i^\beta)^2 \right) - \frac{\Delta G_{01}^{s \rightarrow l}}{RT} \right] = 0 \\ x_i^\beta = x_i^\alpha \exp \left[ \frac{1}{RT} \left( \Omega^\alpha (1 - x_i^\alpha)^2 - \Omega^\beta (1 - x_i^\beta)^2 \right) - \frac{\Delta G_{02}^{s \rightarrow l}}{RT} \right] = 0 \end{cases} \quad (\text{III.40})$$

Les calculs des diagrammes des phases du binaire est fait en résolvant les trois systèmes d'équations (III.36) et (III.37).Le programme de calcul est fait en Matlab (Annexe 3).

Les figures suivantes présentes les résultats des calculs effectués.

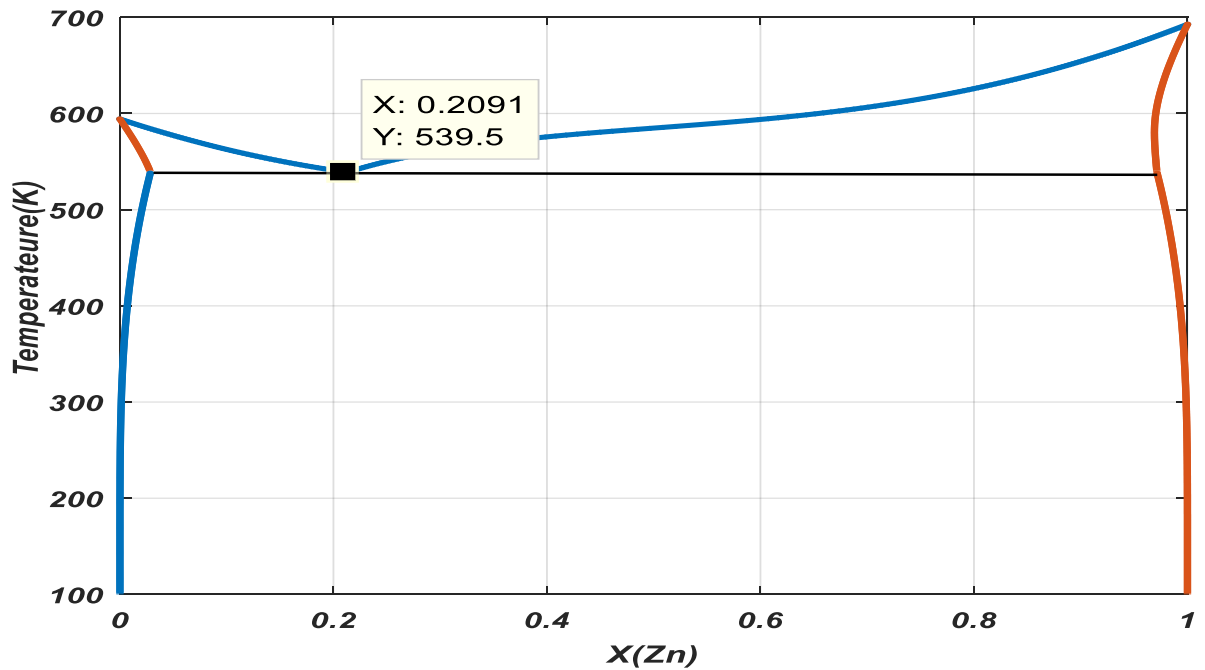


Fig. III.20-.Diagramme de phase calculée de Cd-

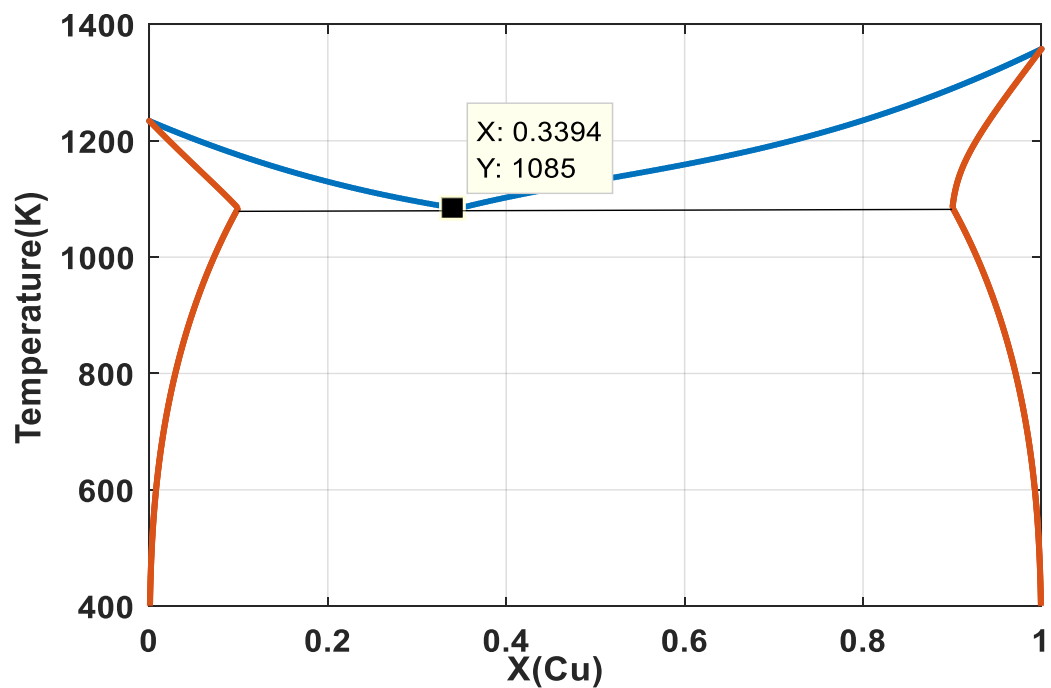


Fig. III.21.Diagramme de phase calculée d'Ag-Cu

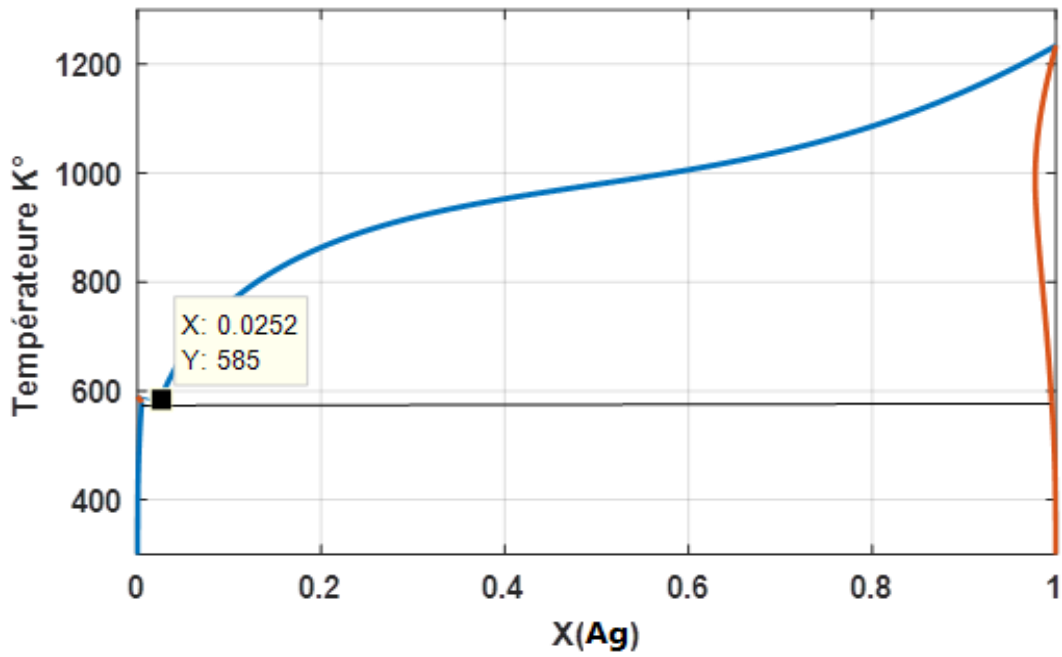


Fig.III.22. Diagramme de phase calculée de Pb-Ag

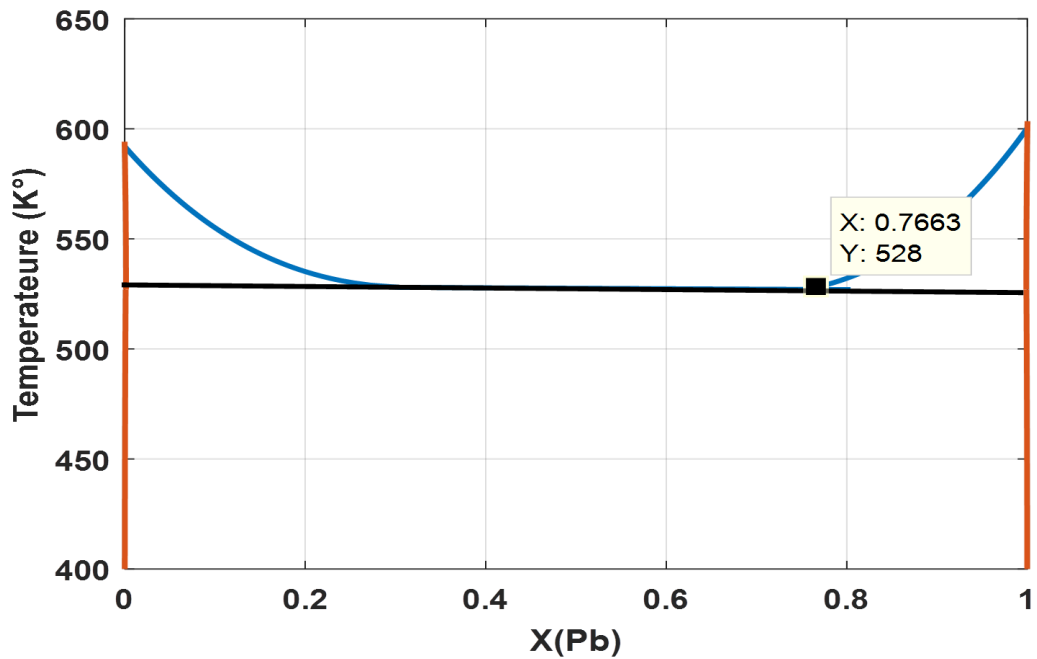
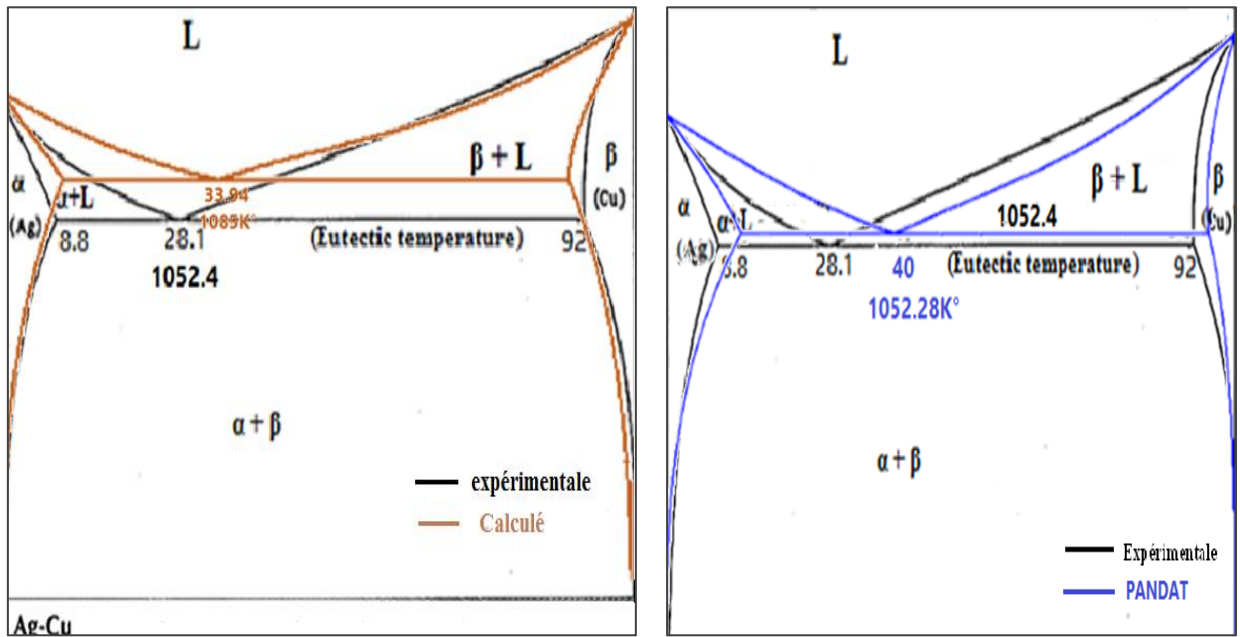


Fig. III.23. Diagramme de phase calculée de Cd-Pb

### III.2.1.3. La comparaison avec logiciel PANDAT

les diagramme des phase des système Cd-Pb ; Cd-Zn ; Pb-Ag est ne existe pas dans PANDAT .

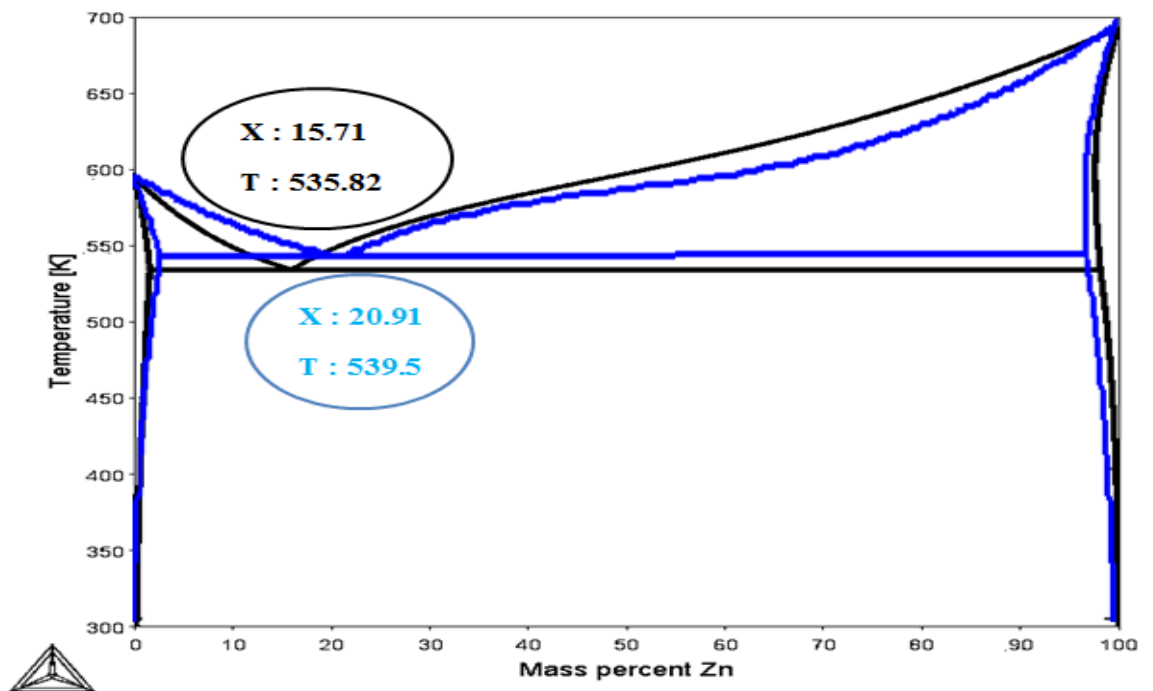
Dans la figure suivante on faire une comparaison entre notre diagramme de phase Ag-Cu Calculé avec l'expérimentale et pandat .



**Fig.III.24.** comparaison de diagramme de phase **Ag-Cu** obtenu par **Pandat** et expérimentale.

Nous remarquons que notre modèle estime mieux la composition eutectique en comparaison avec Pandat, 33,94% contre 40% pour le Pandat, mais il surestime la température de l'eutectique. Pandat prévoit une bonne température eutectique par rapport à celle de l'expérience, mais la composition est surestimée.

### III.2.1.3.La comparaison avec logiciel Thermo-Calc



**Fig. III.25.** Comparaison le diagramme de phase de système **Cd-Zn** calculé avec **Thermo-Calc**

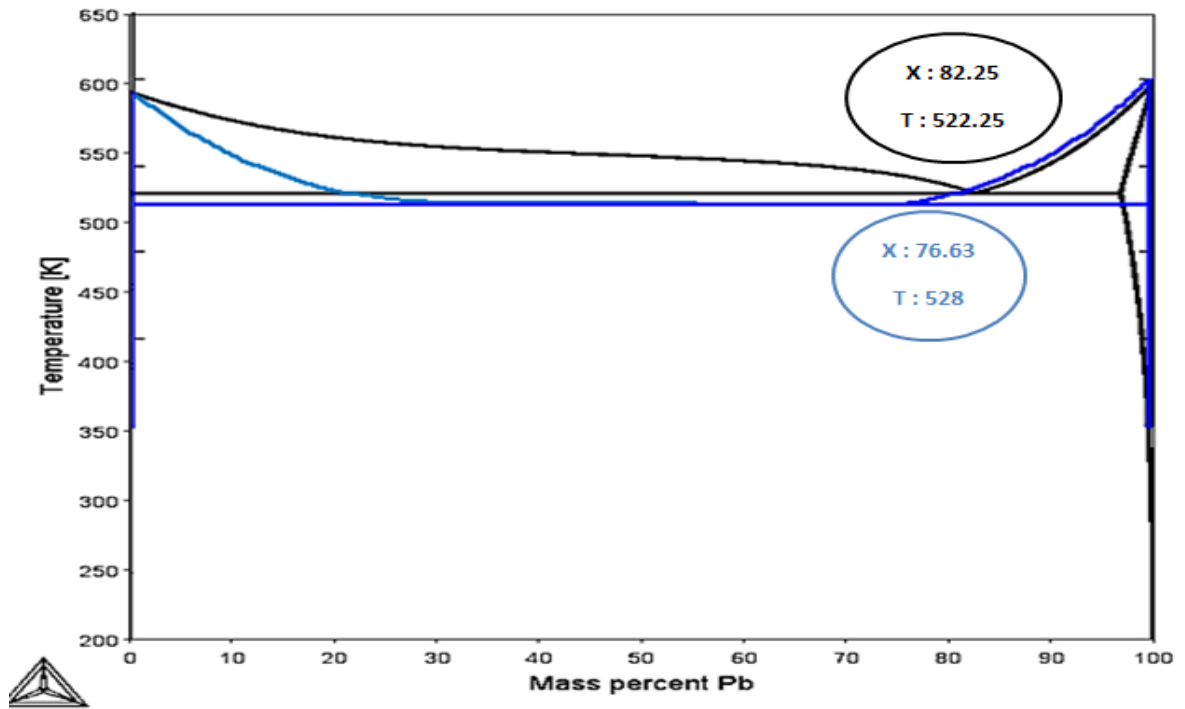


Fig. III.26. Comparaison le diagramme de phase de système Cd-Pb calculé avec Thermo-Calc

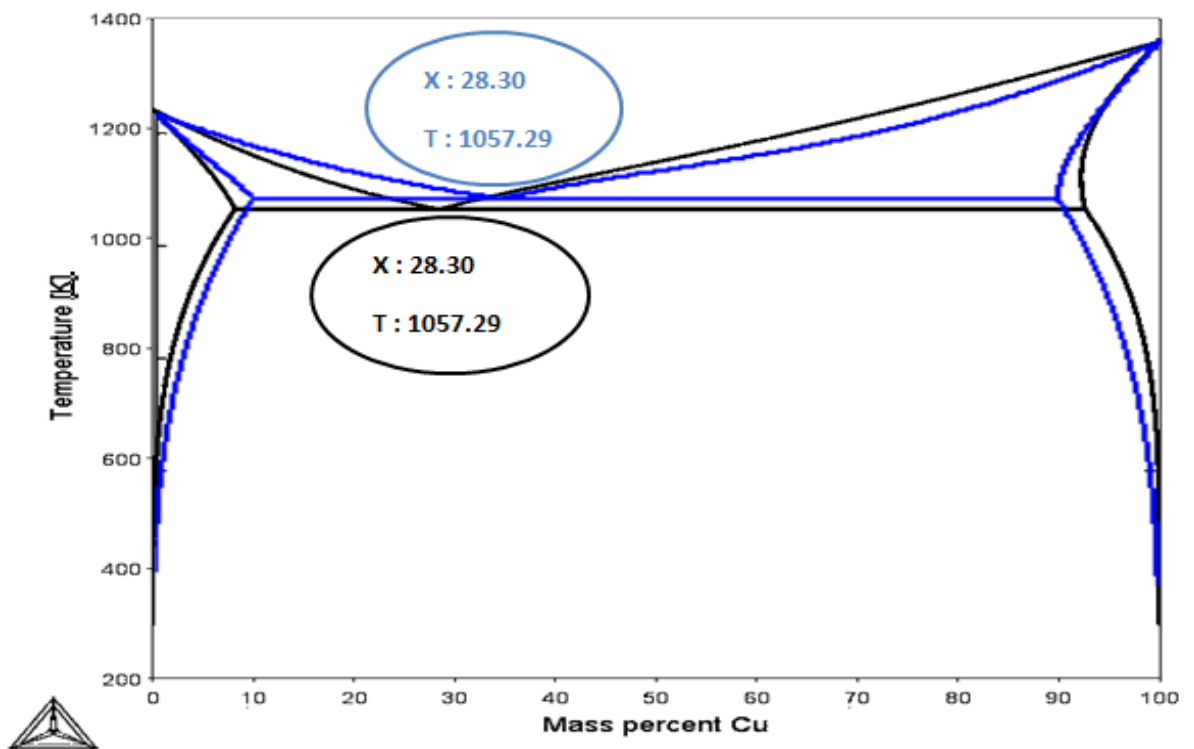
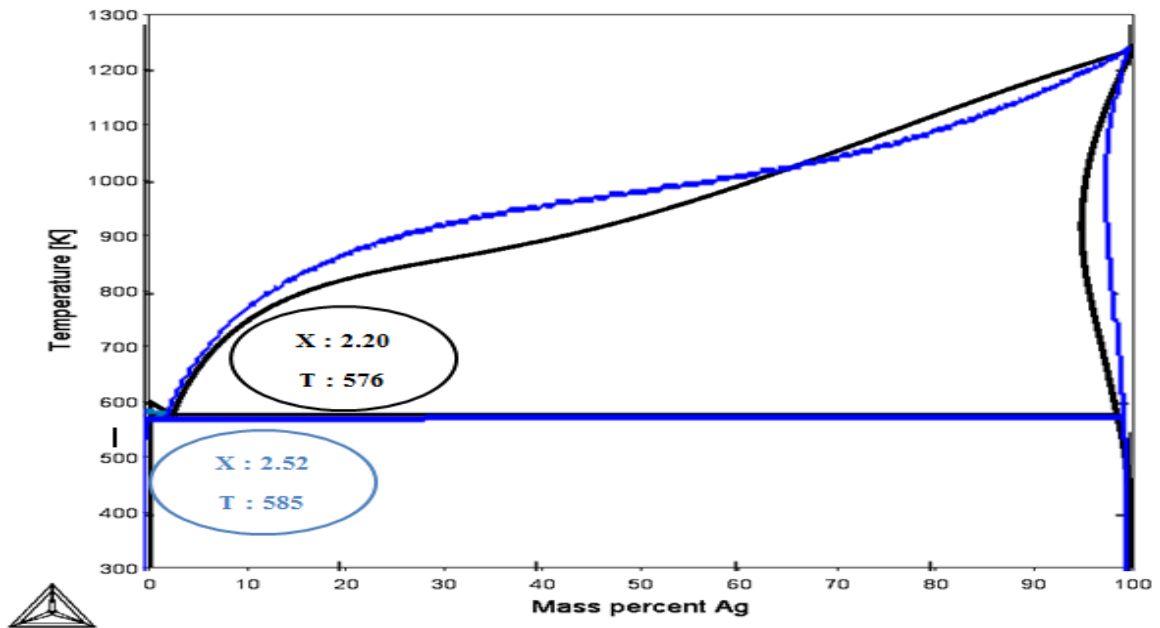


Fig. III.27. Comparaison le diagramme de phase de système Ag-Cu calculé avec Thermo-Calc



**Fig. III.28.** Comparaison le diagramme de phase de système Pb-Ag calculé avec Thermo-calc

D'après les figures (III.25) ; (III.26) ; (III.27) ; (III.28), nous remarquons que les diagrammes des phases des systèmes binaires tracés par cette programmation donne des bon proche résultats ; aussi notre calcul donne des bonnes compositions eutectique et des températures eutectique plus précisée. En remarque dans le (tableaux III-2) les erreur de calcul qui dépasse pas 10% soit pour les températures soit pour les composition eutectique.

**Tableaux III-2 :** les erreurs de calcul.

Systèmes	% Erreur de $T_E$	% Erreur de $X_E$
Ag-Cu	28	5.64
Cd-Zn	3.68	5.2
Pb-Ag	9	5.32
Cd-Pb	5.62	5.75

Cette différence entre les diagrammes des phases (Thermo-calc et calculé) est due au fait que les énergies de miscibilités calculées pour les deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$  sont égales, ce qui donne une symétrie des branches de limite de solubilité par rapport à la composition 50%, alors que dans le diagramme expérimental cette symétrie n'existe pas.

## **Conclusion générale**

Dans ce travail nous avons présente un calcul thermodynamique des diagrammes de phases binaires de systèmes Cu-Ni ,Bi-Sb, Ag-Pd , Ag-Cu , Pb-Ag, Cd-Zn ;Cd-Pb par deux modèle de solution idéale et réguliers par la méthode de L.Kaufman et H.Bernstein ces model applique à tout type des systèmes métalliques binaires.

Notre étude a montré que :

- Les résultats les paramètres d'interaction calculée dans l'approximation des solutions réguliers est données des bien résultats.
- Les diagrammes des phases trace par MATLAB des systèmes précédent est similaires de la littérature.
- Les logiciels Thermo-Calc et PANDAT données des résultats d'une façon notable et les domaines de solubilité observés pour les phases intermétalliques son en accord avec la littérature.

# References

- [1] Alloy Phase Diagrams was published in 1992 as Volume 3 of the ASM Handbook. The Volume was prepared under the direction of the ASM International Alloy Phase Diagram and the Handbook Committees.
- [2] L. Kaufman; H. Bernstein, Computer Calculation of phases diagrams, Academic, 1970.
- [3] M. Dupeux, Aide-Mémoire de science des matériaux, DUNOD, 2005.
- [4] Hume-Rothery wikipédia : [https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A8gles\\_de\\_Hume-Rothery](https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A8gles_de_Hume-Rothery), (consulté le 29 mai 2019).
- [6] C. H. P. Lupis, « Chemical Thermodynamics of Solids », Els. Sci. Publ. Co. Inc., (1983).
- [7] Logiciel commercial PANDAT.
- [8] <http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd> / consulté le 16/06/2019].
- [9] D. BOUTASSOUNA , «Approche thermodynamique généralisée de la ségrégation d'équilibre d'interface dans les systèmes condensés. Application aux alliages métalliques binaires solides VIIIIB-IB,» LAGHOUAT, 2000.
- [10] <https://www.webelements.com/index.html> / consulté le 20/05/2019].

# Annexe

Le Programme écrit en MALAB pour la solution idéale du système Cu-Ni

```
%solution idéale de système Cu-Ni
%Cu=1 et Ni=2
dH1=13000; %Enthalpie de fusion [J/mol]
dH2=17600; %Enthalpie de fusion [J/mol]
R=8.314; %constante des gaz parfaits[J/molK]
Tf1=1358; %Température de fusion
Tf2=1728; %Température de fusion
T=1358:1:1728;
U=dH1./R*(1./Tf1-1./T);
V=dH2./R*(1./Tf2-1./T);
x2=(exp(U)-1)./(exp(U)-exp(V));
y2=(exp(U)-1)./(exp(U-V)-1);
plot(x2,T,y2,T)
```

Le Programme écrit en MATLAB pour la solution régulière du système Cu-Ni

```
%solution régulier de système Cu-Ni
%Cu=1 et Ni=2
clear all;
clc;close all;
syms x1 xs T x Tc %variable
T1=1358; %Température de fusion[K]
T2=1728; %Température de fusion[K]
dh1=13000; %Enthalpie de fusion [J/mol]
dh2=17600; %Enthalpie de fusion [J/mol]
R=8.314; %constante des gaz parfaits [J/molK]
ws=3412,9; %Energie de miscibilité de solide [J/molK]
wl=3350,1; %Energie de miscibilité de liquide [J/molK]
Tc=ws/2*R;
x=0:1;
T=300:1800;
for i=1:length(T)
    T=-4*T(i)*(x-0.5).^2+T(i)
    [x11 xs1]=solve(-(1-x1)+(1-xs)*exp(1/(R*T(i)))*(ws*xs^2
wl*x1^2)+dh1/R*(1/T1-1/T(i)))==0,-x1+xs*exp(1/(R*T(i)))*(ws*(1-xs)^2-
wl*(1-x1)^2)+dh2/R*(1/T2-1/T(i)))==0,'x1,xs');
    xx1(i)=x11;
    xxs(i)=xs1;
    if mod(i,10)==0
        i,end
    end
end
plot(xx1,T,xxs,T,x,'r'),
xlim([0 1])
```

## Le Programme écrit en MATLAB pour la spinodale Cu-Ni

```
%solution régulier de système Cu-Ni
%Cu=1 et Ni=2
clear all;
clc;close all;
syms x T Tc %variable
R=8.314; %constante des gaz parfaits [J/molK]
ws=3412,9; %Energie de miscibilité de solide [J/molK]
Tc=ws/2*R;
x=0:0.01:1;
Tc=300:650;
for i=1:length(Tc)
T=-4*Tc(i)*(x-0.5).^2+Tc(i)
if mod(i,10)==0
i,end
end
plot(x,T,'r'),
ylim,[300 600];
```

## Le Programme écrit en MATLAB pour la solution régulière du système Ag-Cu Equilibres $\alpha$ - $\beta$

### Equilibres $\alpha$ - $\beta$

```
%solution regulaire de système Ag-Cu Partie Finale
clear all;
clc;close all;
% 1=Ag; 2=Cu
syms xa
T1=1234,93; %Température de fusion [K]
T2=1357.77; %Température de fusion [K]
dG1=-0.316; %énergie de Gibbs[J]
dG2=0.316; %énergie de Gibbs[J]
R=8.314; %constante des gaz parfaits[J/molK]
wb=24794,81; %énergie de miscibilité de solide [J/molK]
wa=wb;
T=400:1084; %[k]
for i=1:length(T)
[xa1]=solve(-(1-xa)+xa*exp(1/(R*T(i))*(wb*(1-xa)^2-wa*xa^2)-
dG1/(R*T(i)))==0,'xa');
[xa2]=solve(-xa+(1-xa)*exp(1/(R*T(i))*(wb*(xa)^2-wa*(1-xa)^2)-
dG2/(R*T(i)))==0,'xa');
xxa(i)=xa1;
xxa2(i)=xa2;
if mod(i,20)==0
i,end
end
plot(xxa,T,1-xxa2,T);hold on
```

## Equilibre $\alpha$ -liquide

```
%solution régulier de systeme Ag-Cu
clear all;
clc;close all;
% 1=Ag; 2=Cu
syms xa xb T %variable
T1=1234,93; %Température de fusion [k]
T2=1357.77; %Température de fusion [k]
dh1=11300; %Enthalpie de fusion [J/mol]
dh2=13000; %Enthalpie de fusion [J/mol]
R=8.314; %constante des gaz parfaits [J/molK]
wb=24749.78; %énergie de miscibilité de solide [J/molK]
wa=14571.48; %énergie de miscibilité de liquide [J/molK]
T=1084:1358;
for i=1:length(T)
[xa1 xb1]=solve(-(1-xa)+(1-xb)*exp(1/(R*T(i)))*(wb*xb^2-
wa*xa^2)+dh1/R*(1/T1-1/T(i)))==0,-xa+xb*exp(1/(R*T(i)))*(wb*(1-xb)^2-
wa*(1-xa)^2)+dh2/R*(1/T2-1/T(i)))==0,'xa,xb');
xxa(i)=xa1;xxb(i)=xb1
if mod(i,20)==0
i,end
end
f = figure;
plot(xxa,T,xxb,T); hold on
```

## Equilibre $\beta$ -liquide

```
%solution régulier de systeme Ag-Cu
clear all;
clc;close all;
% 1=Ag; 2=Cu
syms xa xb T %variable
T1=1234,93; %Température de fusion [k]
T2=1357.77; %Température de fusion [k]
dh1=11300; %Enthalpie de fusion [J/mol]
dh2=13000; %Enthalpie de fusion [J/mol]
R=8.314; %constante des gaz parfaits [J/molK]
wb=24749.78; %énergie de miscibilité de solide [J/molK]
wa=14571.48; %énergie de miscibilité de liquide [J/molK]
T=1084:1400;
for i=1:length(T)
[Xa1 Xb1]=solve(-(1-xa)+(1-xb)*exp(1/(R*T(i)))*(wb*xb^2-
wa*xa^2)+dh2/R*(1/T2-1/T(i)))==0,-xa+xb*exp(1/(R*T(i)))*(wb*(1-xb)^2-
wa*(1-xa)^2)+dh1/R*(1/T1-1/T(i)))==0,'xa,xb');
XXa(i)=Xa1;XXb(i)=Xb1;
if mod(i,20)==0
i,end
end
f = figure;
plot(1-XXa,T,1-XXb,T);hold on
```

## ملخص:

مخطط الاطوار مهم جدا في علوم المادة لما يعطيه من تفسير لتغير حالة المادة وفق تغير درجة الحرارة والضغط والحجم. يتكون العمل الحالي من رسم مخطط الطور الثنائي للأنظمة الثنائية البسيطة وفقاً لنموذج الحل المثالي والمنتظم وفقاً للنماذج الديناميكية الحرارية وبرمجيات الحسابات، معلمات تفاعل المراحل المختلفة للنظامين،

باستخدام المعلمات التي تم الحصول عليها، تم رسم مخططات المرحلة والنتائج مرضية فيما يتعلق بالنتائج التجريبية.

تم استخدام برنامجي PANDAT و Thermo-Calc لرسم مخططات الطور، والنتائج التي تم الحصول عليها متشابهة مع النتائج السابقة.

: مخطط الطور الثنائي المعدني ، المحلول المنتظم ، طاقة الاختلاط ، معلمة تفاعل التحلل الفقري ، الكلمات المفتاحية  
، الحرارية ; PANDAT

## Résumé :

Le présent travail consiste à tracer le diagramme de phase binaire des systèmes binaire simple selon le modèle des solution idéale et régulière suivant des modèles thermodynamiques et logiciels de calculs les paramètres d'interaction des différentes phases des deux systèmes,

Utilisant les paramètres obtenus, on a tracé les diagrammes de phases d'où les résultats sont satisfaisants par rapport aux résultats expérimentaux.

Les programmes PANDAT et Thermo-Calc a été utilisé afin de tracer les diagrammes de phases, les résultats obtenus sont similaires à ce que nous avons précédemment.

Mots clé : diagramme de phase binaire métallique, solution régulière, énergie de miscibilité ,paramètre d'interaction décomposition spinodale , PANDAT, Thermo-Calc

## Abstract:

The present work consists in drawing the binary phase diagram of the simple binary systems according to the model of the ideal and regular solution according to thermodynamic models and software of calculations the parameters of interaction of the different phases of the two systems,

Using the parameters obtained, the phase diagrams were plotted and the results are satisfactory with respect to the experimental results.

The PANDAT and Thermo-Calc programs were used to draw the phase diagrams, the results obtained are similar to what we have previously.

Key words: metallic binary phase diagram, regular solution, miscibility energy, spinodal decomposition interaction parameter, PANDAT, Thermo-Calc

## Liste des figures

N°	Chapitre	Titre	Page
Figure.I.1	I	Solution solide de substitution	4
Figure.I.2	I	Solution solide d'insertion	4
Figure.I.3	I	Solution solide primaire (SSP)	6
Figure.I.4	I	Solution solide secondaire	6
Figure.I.5	I	les types de composé définis	7
Figure.I.6	I	Diagramme de phase de système Cu-Sn	8
Figure.I.7	I	Diagramme a un fuseau	8
Figure.I.8	I	Point caractéristique d'une eutectique	9
Figure.I.9	I	Point caractéristique d'une péritectique	9
Figure.I.10	I	Point caractéristique d'une eutectoïde	9
Figure.I.11	I	Point caractéristique d'une péritectoïde	10
Figure.I.12	I	Décomposition spinodale dans le diagramme de phase Cu-Ni	10
Figure.I.13	I	Courbe de refroidissement d'un métal pur	11
Figure.I.14	I	Exemple de courbe de refroidissement d'un alliage	12
Figure.I.15	I	Construction du diagramme de phase de l'alliage Cu-Ni	13
Figure.I.16	I	construction du diagramme de phase de l'alliage Ag-Cu	13
Figure.I.17	I	Equilibre entre deux phases $\alpha$ et $\beta$	14
Figure.I.18	I	Courbes d'enthalpie libre des déférents systèmes	15
Figure.I.18	I	Courbes d'enthalpie libre des déférents systèmes	16
Figure.I.18	I	Courbes d'enthalpie libre des déférents systèmes	17
Figure.I.18	I	Courbes d'enthalpie libre des déférents systèmes	18
Figure.II.1		détermination le molaire partiel graphiquement	20
Figure.II.2	II	Distribution aléatoire des atomes A et B dans la solution solide A(B)	24
Figure.III.1	III	Variation de l'enthalpie de sublimation $H$ en fonction du numéro de groupe (du groupe (N° 4) jusqu'au groupe (N° 14))	30
Figure.III.2	III	Variation de la différence d'enthalpie moyenne entre la phase $\beta$ (CC) et la phase liquide en fonction du numéro du groupe	31
Figure.III.3	III	Variation de la différence d'enthalpie moyenne entre la phase $\beta$ (CC) et la phase $\epsilon$ (HC) en fonction du numéro du groupe	31
Figure.III.4	III	Variation de différence enthalpie moyenne entre la phase $\epsilon$ (HC) et la phase (CFC) $\alpha$ en fonction du numéro du groupe	31
Figure.III.5	III	Enthalpie libre d'un élément pur (états solide et liquide)	34
Figure.III.6	III	Diagramme de phases calculé pour la solution idéale Ag-Pd	35
Figure.III.7	III	Diagramme de phases calculé pour la solution idéale Cu-Ni	35
Figure. III.8	III	. Diagramme de phases calculé pour la solution idéale Bi-Sb	36
Figure. III.9	III	comparaison des modèles de la solution idéale et de la solution régulière Bi-Sb	37
Figure. III.10	III	Comparaison des modèles de la solution idéale et régulière Cu-Ni	37
Figure. III.11	III	comparaison des modèles de la solution idéale et de la solution régulière Ag-Pd.	38
Figure. III.12	III	diagramme de phases de Bi-Sb avec le spinodale	39
Figure. III.13	III	diagramme de phases de Cu-Ni avec le spinodale	39

Figure. III.14	III	Comparaison de diagramme de phase <b>Pb-Sb</b> calculé avec logiciel PANDAT.	40
Figure. III.15	III	Comparaison de diagramme de phase <b>Cu-Ni</b> calculé avec logiciel PANDAT	40
Figure. III.16	III	Comparaison de diagramme de phase <b>Ag-Pd</b> calculé avec logiciel PANDAT	41
Figure. III.17	III	Comparaison de diagramme de phase <b>Bi-Sb</b> calculé avec logiciel thermp-calc	41
Figure. III.18	III	Comparaison de diagramme de phase <b>Cu-Ni</b> calculé avec logiciel thermp-calc	42
Figure. III.19	III	Comparaison de diagramme de phase <b>Ag-Pd</b> calculé avec logiciel thermp-calc	42
Figure. III.20	III	Diagramme de phase calculée de Cd-Zn	44
Figure. III.21	III	Diagramme de phase calculée d'Ag-Cu	44
Figure. III.22	III	Diagramme de phase calculée de Cd-Pb	45
Figure. III.23	III	Diagramme de phase calculée d'PbAg	45
Figure. III.24	III	Comparaison le diagramme de phase de système Ag-Cu calculé avec Pandat et expérimental	46
Figure. III.25	III	Comparaison le diagramme de phase Cd-Zn calculé avec thermo-calc	46
Figure. III.26	III	Comparaison le diagramme de phase de système Ag-Cu calculé avec Thermo-calc	47
Figure. III.27	III	Comparaison le diagramme de phase de système Cd-Pb calculé avec Thermo-calc	47
Figure. III.28	III	Comparaison le diagramme de phase de système Pb-Ag calculé avec Thermo-calc	48

## List des tableaux

N°	Chapitre	Titre	Page
Tableau 1	III	Valeurs des paramètres d'interaction $L$ , $B$ , $E$ et $A$ pour les différentes phases pour les systèmes binaires étudiés.	34
Tableau 2	III	les erreurs de calcul.	35