

MODELISATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME (Mg,Sn)

Reçu le 15/06/1999 – Accepté le 08/11/2000

Résumé

Pour déterminer les fonctions thermodynamiques de mélange des phases liquides et solides du système (Mg,Sn), nous avons établi un programme qui permet l'optimisation de ces fonctions et la restitution du diagramme de phases.

A partir des informations expérimentales dont on dispose, l'ensemble des grandeurs thermodynamiques de la phase liquide et de la solution solide a été développé sur la base orthogonale de Legendre. Le diagramme de phases restitué à partir des fonctions optimisées est en bon accord avec le diagramme établi expérimentalement.

Mots clés: Diagrammes de phases, fonctions thermiques, modélisations, système (Mg,Sn).

Abstract

In order to determine the thermodynamic functions of the liquid and solid phases of the binary (Mg,Sn) system, we have established a computer program which allow the optimisation of these functions and calculate the phases diagram.

Taking into account the experimental data, the set of thermodynamic functions of the solid and liquid phases were developed on the orthogonal basis of Legendre. The phase diagram restituted from the optimized functions is in good agreement with the experimental one.

Key words: Phase diagrams, thermodynamic functions, modelisation, (Mg,Sn) system.

Y. DJABALLAH

A. BELGACEM-BOUZIDA

Département de Physique

Faculté des Sciences

Université de Batna (Algérie)

R. BENACER

Département de Mathématiques

Faculté des Sciences

Université de Batna (Algérie)

ملخص

من أجل تعيين الدوال الترموديناميكية للخلائط السائلة و الصلبة للنظام (Mg,Sn) طورنا برنامجا يسمح لنا بتعيين هذه الدوال مع إعادة رسم مخطط الأطوار.

انطلاقا من المعلومات التجريبية المتوفرة تم نشر المقادير الترموديناميكية للسائل و المحلول الصلب حسب قاعدة "لوجندر". إن مخطط الأطوار الذي تم رسمه انطلاقا من الدوال المتحصل عليها يتوافق مع المخطط التجريبي.

الكلمات المفتاحية: مخطط الأطوار، الدوال الترموديناميكية، تأسيس نموذج، النظام (Mg,Sn).

La plupart des matériaux utilisés en technologie sont des mélanges d'éléments purs constituant des phases en équilibre. Les diagrammes de phases à l'équilibre permettent de déterminer, en fonction de la température, le nombre, la composition et la nature des différentes phases d'un système polyconstitué.

Les diagrammes de phases sont donc d'une importance primordiale en technologie. Nous pensons en particulier à ceux des systèmes binaires qui ne sont pas encore connus avec précision et ne sont, généralement, établis qu'expérimentalement. Les méthodes expérimentales utilisées sont souvent complémentaires puisqu'elles mettent en œuvre tour à tour l'analyse thermique simple, l'analyse thermique différentielle, la diffraction de rayons X, l'analyse microsonde de Castaing, des techniques potentiométriques et la calorimétrie. Ces diagrammes peuvent être établis théoriquement si on parvient à connaître les fonctions thermodynamiques (enthalpie, entropie et enthalpie libre) des différentes phase que peut avoir ce système binaire [1].

Le but du présent travail est de modéliser analytiquement les fonctions correspondant au système binaire (Mg,Sn) en les développant sous formes polynomiales. Les paramètres de chaque développement seront calculés en utilisant le principe de la tangente commune d'une part, et certaines données expérimentales tirées de la littérature d'autre part [2]. Cela permet d'établir le diagramme de phases (Mg,Sn) incomplètement exploré par l'expérience et de prouver la possibilité de déterminer par la modélisation les grandeurs thermodynamiques non mesurées et la restitution du diagramme de phase complet.

LE MODELE D'OPTIMISATION DES GRANDEURS D'EXCES

Pour déterminer les équations d'équilibre entre deux phases non stœchiométriques, il faut que les enthalpies libres d'excès soient analytiquement connues [3]. Pour cela, ces fonctions sont développées sur une base orthogonale de Legendre [4]. Comme ces grandeurs dépendent de la température et de la concentration, l'enthalpie libre d'excès d'une phase φ s'écrit sous la forme:

$$G^{\varphi,ex}(x, T) = x(1-x) \sum_{i=0}^n (a_i + b_i T) L_i(x) \quad (1)$$

où x représente la fraction molaire du constituant B , a_i et b_i les coefficients ajustables à déterminer, n l'ordre de développement et $L_i(x)$ le polynôme de Legendre d'ordre i vérifiant:

$$\begin{cases} L_i(x) = \frac{(2i-1)(2x-1)L_{i-1}(x) - (i-1)L_{i-2}(x)}{i} \\ L_0(x) = 1 \quad \text{et} \quad L_1(x) = 2x - 1 \end{cases} \quad (2)$$

Les différents inconnues à déterminer sont:

- les coefficients ajustables a_i et b_i ,
- l'enthalpie et l'entropie de formation des composés définis,
- l'enthalpie et l'entropie de transition des constituants purs entre les structures de référence et les structures propres aux phases considérées.

La détermination de ces inconnues se fait par la résolution d'un système d'équations surdéterminé (nombre d'équations supérieur au nombre d'inconnues) construit à partir des données expérimentales relatives au système considéré.

Ces données sont:

- l'enthalpie et l'entropie de fusion des constituants purs,
- l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre des phases liquide et solide,
- Les points d'équilibre (x, T) extraits du diagramme de phases expérimental,
- L'enthalpie et l'entropie de formation des composés définis.

La mise en équations des points d'équilibre du diagramme de phases se fait à partir des conditions d'équilibre [4]. Si deux phases α et β ne sont pas stœchiométriques, cet équilibre est décrit par deux équations:

$$\begin{cases} \frac{G^\alpha(x^\alpha, T) - G^\beta(x^\beta, T)}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{\partial G^\alpha(x^\alpha, T)}{\partial x^\alpha} \\ \frac{\partial G^\beta(x^\beta, T)}{\partial x^\beta} = \frac{\partial G^\alpha(x^\alpha, T)}{\partial x^\alpha} \end{cases} \quad (3)$$

Par contre, si l'équilibre s'établit entre une phase α non stœchiométrique et un composé stœchiométrique défini, il pourra être décrit par une seule équation:

$$\frac{G^\alpha(x^\alpha, T) - G^c(T)}{x^\alpha - x^c} = \frac{\partial G^\alpha(x^\alpha, T)}{\partial x^\alpha} \quad (4)$$

La résolution du système construit se fait en se basant sur les formes analytiques de l'enthalpie libre de la phase liquide et la phase solide qui s'écrivent respectivement:

$$G^l = RT(x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)) + x(1-x) \sum_{i=0}^{n^l} (a_i^l + b_i^l T) L_i(x) + (1-x) (H_a^{fu} - TS_a^{fu}) + x (H_b^{fu} - TS_b^{fu}) \quad (5)$$

$$G^s = RT(x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)) + x(1-x) \sum_{i=0}^{n^s} (a_i^s + b_i^s T) L_i(x) + (1-x) (H_a^\varphi - TS_a^\varphi) + x (H_b^\varphi - TS_b^\varphi) \quad (6)$$

où H_a^{fu} et H_b^{fu} représentent l'enthalpie de fusion des constituants purs A et B, S_a^{fu} et S_b^{fu} l'entropie de fusion des constituants purs, H_a^φ et H_b^φ l'enthalpie de transition des constituants purs A et B entre la structure de référence et la structure propre de la phase φ , et S_a^φ et S_b^φ l'entropie de transition des constituants purs A et B entre la structure de référence et la structure propre de la phase φ .

STRUCTURE DU PROGRAMME

Après l'introduction des informations expérimentales relatives au système, décrites dans le paragraphe précédent, celles-ci seront traduites en équations linéaires par rapports aux coefficients ajustables a_i et b_i (équations 3, 4, 5 et 6).

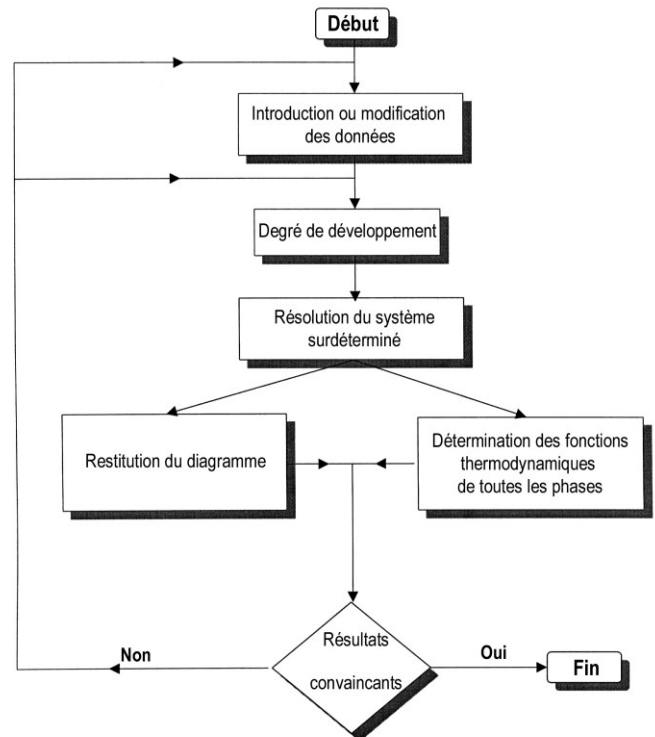


Tableau 1: Organigramme simplifié du programme de calcul des diagrammes de phases binaires.

Pour obtenir des résultats plus précis, on multiplie chaque équation par un facteur poids qui dépend de notre certitude de la mesure expérimentale lui correspondant. Ce système surdéterminé est résolu selon la méthode des moindres carrés.

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

Si on constate une incohérence entre les données expérimentales et les résultats de calcul, le calcul est refait en modifiant les ordres de développement ou/et le poids des données expérimentales, ce qui permet d'aboutir à une meilleure harmonisation entre les grandeurs mesurées et celles calculées (Tab. 1).

ETUDE DU SYSTÈME (Mg,Sn)

Le diagramme de phases expérimental utilisé est celui de Hawkins *et al.* [5] (Fig.1). Il comprend un seul composé intermétallique Mg_2Sn qui fond à $771.5^\circ C$. Le composé Mg_2Sn forme deux eutectiques: avec le magnésium à $561^\circ C$ et avec l'étain à $203^\circ C$. La solubilité de l'étain dans le magnésium a été mesurée par Raynor [6] puis par Vosskuhler [7]. Elle atteint 14.85% (en poids) à la température eutectique.

L'enthalpie de formation du composé défini Mg_2Sn a été mesurée par Kubaschewski *et al.* [8] et vaut:

$$\Delta H^f = -26150 \text{ J.mol}^{-1}$$

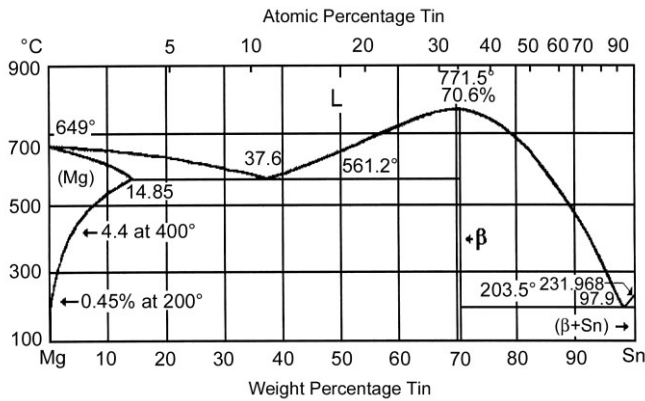


Figure 1: Diagramme de phases expérimental du système (Mg,Sn) [5].

Données expérimentales

Deux types d'information sont utilisés dans les calculs:

- 20 points d'équilibre isotherme (x, T) extraits du diagramme d'équilibre de phases expérimental.
- 9 données concernant l'enthalpie libre intégrale de la phase liquide (G^l) tirées de la thèse de Charles [4].
- 6 données concernant l'enthalpie de mélange de la phase liquide (H^l) et 6 données de l'entropie (S^l) extraites de l'ouvrage de Kubaschewski *et al.* [8].

Résultat de l'optimisation

Les données expérimentales relatives au diagramme de phase et aux grandeurs thermodynamiques de la phase

liquide ont permis d'écrire 41 équations. Une bonne optimisation est obtenue en développant l'enthalpie libre du liquide jusqu'à l'ordre 6 (14 inconnues des coefficients a_i^l et b_i^l). Pour la solution solide Mg, nous avons développé son enthalpie libre d'excès à l'ordre 0 (deux inconnues a_0^{Mg} et b_0^{Mg}). Cette phase ayant une structure cristallographique différente de celle de l'étain solide [9], nous avons donc à ajuster l'enthalpie et l'entropie correspondant à cette transition H^{tr} et S^{tr} . De plus, il a fallu estimer l'enthalpie et l'entropie de formation du composé défini. La résolution de ce système surdéterminé de 41 équations à 20 inconnues a permis de déterminer les enthalpies libres des phases liquide et solide.

$$G^{l,ex} = x(1-x) \sum_{i=0}^6 (a_i^l + b_i^l T) L_i(x)$$

$a_0 = -50075$	$b_0 = -4.059$
$a_1 = 18713$	$b_1 = -5.575$
$a_2 = 18045$	$b_2 = -14.807$
$a_3 = -7174$	$b_3 = -6.483$
$a_4 = 10962$	$b_4 = 11.385$
$a_5 = 1051$	$b_5 = -2.210$
$a_6 = 1026$	$b_6 = -3.290$

$$G^{Mg,ex} = x(1-x) (a_0^{Mg} + b_0^{Mg} T)$$

$a_0 = -90733$	$b_0 = -4.055$
$H^{tr} = 41681 \text{ J.mol}^{-1}$	
$S^{tr} = 0.5391 \text{ J.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$	

Les grandeurs de formation du composé défini calculées sont:

$H_c = -26696 \text{ J.mol}^{-1}$
$S_c = -3.236 \text{ J.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

Le diagramme de phases restitué à partir de ces résultats est donné sur la figure 2.

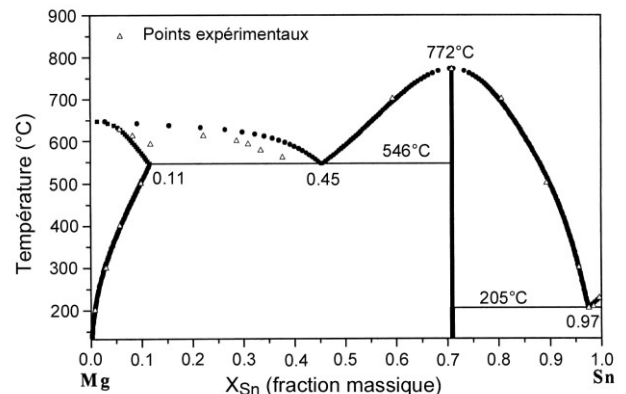


Figure 2: Diagramme de phases calculé.

Le tableau 2 rassemble les valeurs des fonctions G^l , H^l , S^l expérimentales [4, 8] calculées par Fries et Lukas [10] et celles obtenues selon notre modélisation. Dans le tableau 3, nous avons comparé les valeurs des fonctions $G^{Mg,ex}$, $H^{Mg,ex}$, $S^{Mg,ex}$ obtenues par notre optimisation aux valeurs calculées par Fries et Lukas utilisant le développement de Redlich-Kister [11].

X_{Sn}	Expériences [4] et [8]			Calcul de Fries et Lukas [10]			Notre calcul		
	H (J.mol ⁻¹)	S (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	G (J.mol ⁻¹)	H (J.mol ⁻¹)	S (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	G (J.mol ⁻¹)	H (J.mol ⁻¹)	S (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	G (J.mol ⁻¹)
0.1	-	-	-9623	-4891	2.723	-7812	-5284	2.958	-8458
0.2	-11513	3.885	-15682	-9760	3.598	-13621	-10768	4.142	-15212
0.3	-13607	5.228	-19217	-13860	3.4826	-17597	-13993	5.056	-19418
0.4	-14235	5.99	-20665	-14831	3.991	-19114	-14791	5.578	-20777
0.5	-13607	6.281	-20347	-13338	4.840	-18532	-13827	5.737	-19983
0.6	-11095	6.953	-18556	-11051	5.194	-16624	-11875	5.575	-17857
0.7	-8374	6.67	-15531	-8477	4.963	-13802	-9404	5.054	-14827
0.8	-	-	-11468	-5767	4.156	-10227	-6400	4.363	-11081
0.9	-	-	-6468	-2960	2.707	-5865	-2768	3.695	-6732

Tableau 2: Grandeurs intégrales de la phase liquide (T=800 °C) par référence à Mg liquide et Sn liquide.

X_{Sn}	Calcul de Fries et Lukas [10]			Notre calcul		
	H ^{ex} (J.mol ⁻¹)	S ^{ex} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	G ^{ex} (J.mol ⁻¹)	H ^{ex} (J.mol ⁻¹)	S ^{ex} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	G ^{ex} (J.mol ⁻¹)
0.1	-3871	0.365	-4089	-8166	0.365	-8385
0.2	-6881	0.649	-7270	-14517	0.649	-14907
0.3	-9032	0.852	-9542	-19054	0.852	-19565
0.4	-10322	0.973	-10906	-21776	0.973	-22360
0.5	-10752	1.014	-11360	-22683	1.014	-23291
0.6	-10322	0.973	-10906	-21776	0.973	-22360
0.7	-9032	0.852	-9542	-19054	0.852	-19565
0.8	-6881	0.649	-7270	-14517	0.649	-14907
0.9	-3871	0.365	-4089	-8166	0.365	-8385

Tableau 3: Grandeurs intégrales d'excès de la solution solide (T=327 °C).

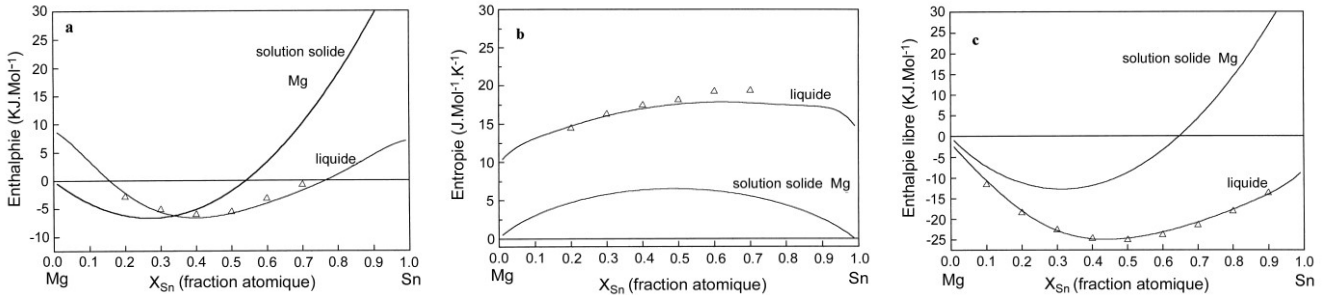


Figure 3: Grandeurs de mélange intégrales du liquide, de la solution solide isomorphe à Mg et du composé défini par référence à Mg solide et Sn solide (T=800 °C).

Δ Points expérimentaux relatifs au liquide - a: enthalpie. b: entropie. c: enthalpie libre.

CONCLUSION

Le diagramme établi à partir des fonctions thermodynamiques optimisées (Fig.2) est globalement en bon accord avec celui de Hawkins et al. [5] établi expérimentalement par analyse thermique. Concernant les grandeurs thermodynamiques de la phase liquide, on constate une bonne cohérence par rapport aux résultats expérimentaux (Fig.3), ainsi qu'avec les résultats obtenus par Fries et Lukas [10] qui ont utilisé le modèle des solutions associées (Tab. 2).

A notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales concernant la phase solide isomorphe à Mg, ce qui explique le choix de l'ordre zéro lors de son développement polynomial. Les enthalpies de mélange de cette phase s'écartent sensiblement de celles calculées par Fries et Lukas, malgré une allure semblable (Fig.4). En

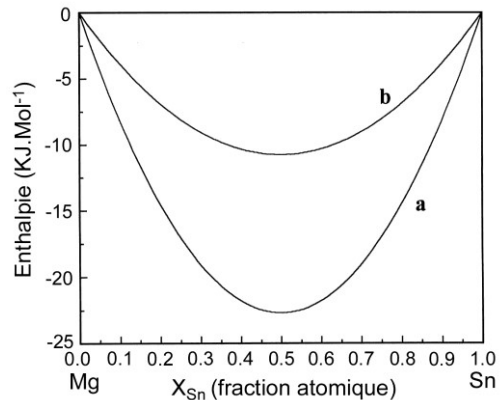


Figure 4: Courbes d'enthalpie de la solution solide isomorphe à Mg par référence à Mg solide et Sn solide.

a. Notre calcul. b. Fries et Lukas [9]

revanche, les entropies de mélange sont égales, ce qui diminue les écarts entre les enthalpies libres de notre optimisation et celle de Fries et Lukas.

L'écart entre l'enthalpie de formation du composé Mg_2Sn que nous avons calculée ($-26696 \text{ J.mol}^{-1}$) et expérimentale ($-26150 \text{ J.mol}^{-1}$) fournie par Kubaschewski et al.[8] est de l'ordre de 2%.

REFERENCES

- [1]- Hertz J., "Application de la thermodynamique à la détermination des diagrammes de phases", Ecole d'Eté du C.N.R.S., Aussois, France (1990).
- [2]- Djaballah Y., "Etablissement d'un logiciel de calcul des diagrammes d'équilibre de phases métalliques binaires", Thèse de Magister, Université de Batna, Algérie (1999).
- [3]- Hertz J., "Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière", Edition du Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Nancy I, France (1995).
- [4]- Charles J., "Calcul automatique des grandeurs thermodynamiques d'un système binaire à partir d'un ensemble incomplet de valeurs expérimentales et d'un diagramme de phases sans solution solide étendue", Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, France (1983).
- [5]- Hawkins D.T. and Hultegreen R., Metals Handbook, "Constitution of binary alloys", vol 8, 8th edition (1973).
- [6]- Raynor G.V., *J. Inst. Met.*, 66 (1940), pp. 403-426.
- [7]- Vosskuhler H., *Metallwirtschaft*, 20 (1941), pp. 805-808.
- [8]- Kubaschewski O. et Evans E., "La thermochimie en métallurgie", Gauthier-Villars, Paris (1964).
- [9]- Pearson W.B., "Handbook of lattice spacing and structures of metals", Pergamon Publication (1967).
- [10]- Fries S.G and Lukas H., *J. Chim. Phys.*, 90 (1993), pp. 181-187.
- [11]- Redlich O. and Kister A.T., *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948), pp. 345-348. □

