



ORDRE CHIMIQUE DANS LES ALLIAGES METALLIQUES LIQUIDES

R. Castanet

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS, 26 rue du 14^lème R.I.A.,
F-13003, Marseille, France

Abstract

Due to improvements of high temperature calorimetry, the quantity of liquid alloys showing large negative departures from ideality increased strongly during the last decades. Such a behaviour is now explained by the occurrence of chemical short-range order (CSRO), the stoichiometry of which is often elucidated from direct structural determinations as well as from modelization of the thermodynamic functions. In some extreme cases, the destruction of CSRO by increasing temperature lead to a genuine second order transition.

The short review of experimental results concerning the variation of physical properties of some liquid alloys vs. temperature and concentration agrees well with CSRO. Some examples of structural determination of CSRO in metallic melts are given. Finally, links between CSRO and phase diagrams and between CSRO and glass-forming ability are also examined.

Keywords: liquid alloys

Introduction

Il y a maintenant plus de vingt ans, Hultgren *et al.* [1] publiaient une compilation presque exhaustive et très consultée (et très citée) concernant les propriétés thermodynamiques des alliages binaires. Comme à cette époque les travaux consacrés à l'influence de la température étaient rares, il était rarement tenu compte des capacités calorifiques d'excès (écarts à la règle de Kopp et Neumann) dans la sélection des enthalpies de formation des alliages liquides. De ce fait, les désaccords entre les résultats obtenus par différents auteurs à différentes températures étaient attribués aux erreurs expérimentales et les données sélectionnées par Hultgren *et al.* correspondaient à des moyennes

indépendantes de la température. Il s'en suit que les entropies de formation déduites de l'enthalpie et de l'enthalpie libre étaient fréquemment erronées.

La situation est maintenant très différente puisqu'il existe dans la littérature scientifique de nombreuses analyses tout-à-fait fiables concernant l'évolution des fonctions thermodynamiques de phases liquides métalliques en fonction de la température. Il s'avère que les alliages liquides dont l'enthalpie de formation dépend de la température constituent plutôt la règle que l'exception [2]. De plus, pour certains des alliages dans ce cas, nous possédons aussi des informations structurales détaillées à partir de mesures de diffraction de rayons X, de neutrons et d'électrons. De nombreuses propriétés physiques, viscosité, résistivité électrique, susceptibilité magnétique ..., sont également souvent disponibles.

Pendant longtemps aussi, les écarts à l'idéalité, principalement ceux qui étaient observés sur l'entropie de formation et la capacité calorifique d'excès, fonctions les plus sensibles à l'ordre à courte distance, ont été interprétés en termes de différences d'électronégativité et de différences de volumes atomiques. Leur sens physique préoccupait fort peu de monde. Il suffit pour s'en convaincre de songer à la "régularité" dont la définition est tout-à-fait "autoincohérente" (l'entropie d'excès est dans ce cas nulle ce qui correspond à un mélange des atomes suivant les lois du hasard alors que l'enthalpie de mélange diffère de zéro ce qui signifie des interactions non nulles).

Enfin, est venue l'époque actuelle, où les déviations négatives à l'idéalité ont commencé à être expliquées par l'existence d'un ordre à courte distance que dans les cas extrêmes on appelle ordre chimique. L'idée de groupements hétéroatomiques, dont la durée de vie est nettement supérieure à celle qui peut être due aux fluctuations de concentration, a été avancée. C'est l'influence de ces groupements sur le comportement thermodynamique des liquides métalliques qui fait l'objet de ce travail. Nous ne traiterons donc ici que des systèmes dont les déviations à l'idéalité sont suffisamment fortes pour induire l'idée d'associations de durée de vie élevée.

Systèmes à déviations négatives à l'idéalité

On a depuis quelques années, en effet, noté l'existence d'une catégorie particulière d'alliages liquides dont l'enthalpie de formation est fortement négative et souvent dissymétrique par rapport à la composition équiatomique. L'entropie de formation de ces mélanges est en général positive (bien qu'inférieure à l'entropie idéale) et présente parfois un minimum dont la fraction molaire est proche de celle du minimum enthalpique. Ces alliages présentent souvent des capacités calorifiques d'excès positives qui, dans le domaine de température accessible à l'expérimentation, diminuent fréquemment quand la température

croît. Un tel comportement ne peut être attribué qu'à la présence d'associations ("heteroclusters") entre atomes d'espèces différentes, associations qui ont d'ailleurs été mises en évidence dans certains cas par mesures directes telles que diffusion de rayons X ou de neutrons.

Un exemple particulièrement simple d'un tel système est constitué par le binaire Ag-Te dont l'enthalpie intégrale de mélange est représentée sur la figure 1 et l'enthalpie partielle du tellure par la figure 2. Le binaire ne possède qu'un seul composé à fusion congruente (Ag_2Te). On notera le point de rebroussement de l'enthalpie intégrale (qui sépare deux domaines où la courbe d'enthalpie à la même courbure négative) auquel correspond une discontinuité de l'enthalpie partielle du tellure. Les deux phénomènes ont évidemment lieu pour la même concentration molaire ($x_{\text{Te}} = 0.333$) c'est-à-dire celle du composé Ag_2Te . Dès 1958, Wagner [3], considérant la stoechiométrie du composé

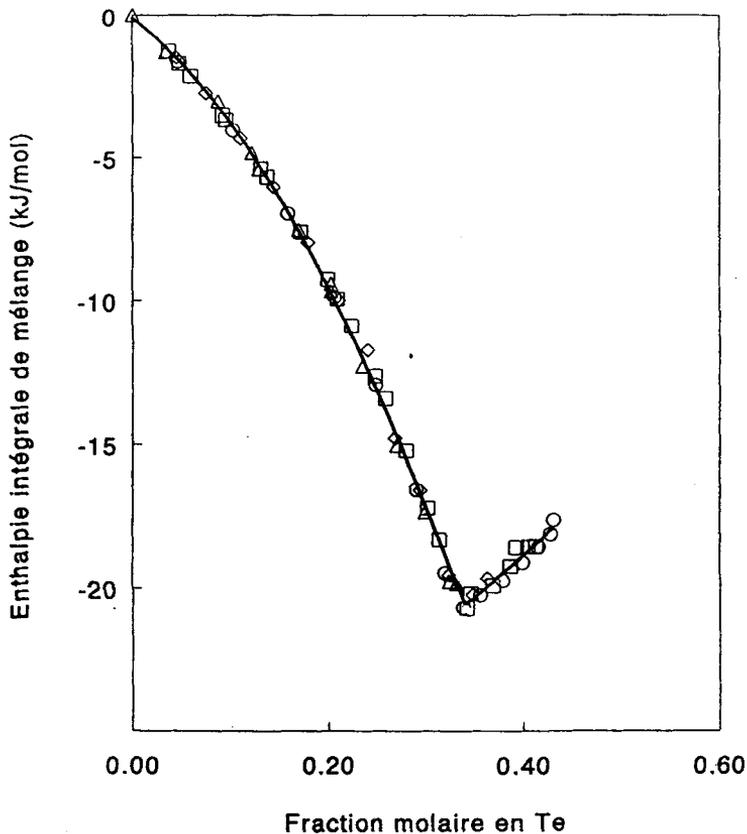


Fig. 1 Enthalpie intégrale de mélange des alliages liquides Ag-Te en fonction de la fraction molaire du tellure suivant Castanet et Bergman [4]

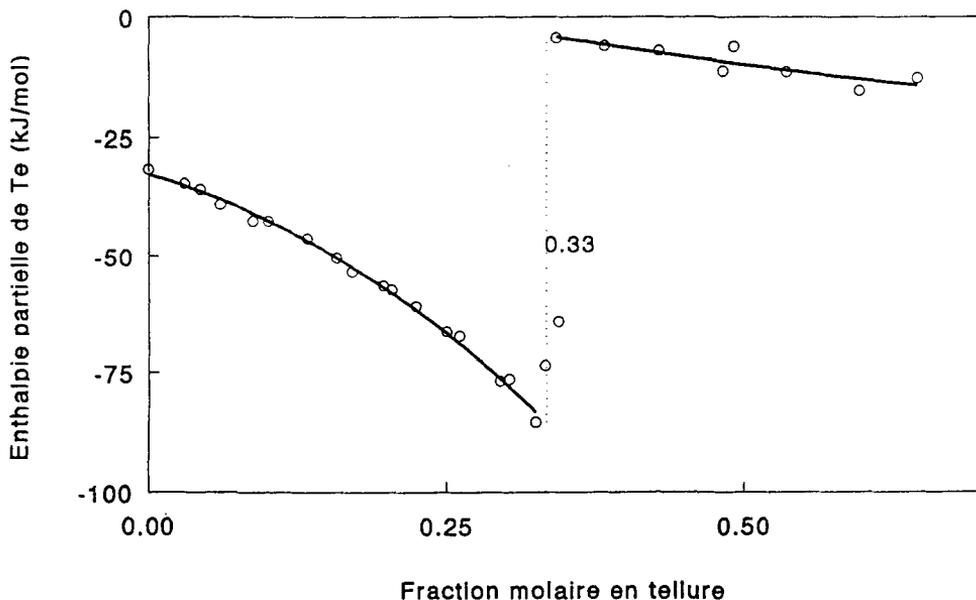
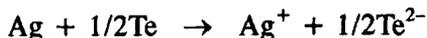


Fig. 2 Enthalpie partielle du tellure dans les alliages liquides Ag-Te en fonction de la fraction molaire du tellure suivant Castanet et Bergman [4]

Ag_2Te dans lequel les valences de l'argent et du tellure sont respectées avait prédit un tel comportement.

Suivant Wagner, il y a lors du mélange transfert d'électrons des atomes d'argent vers les atomes de tellure. L'alliage peut donc se trouver, suivant la concentration, dans deux états.

a) Pour $x_{Te} < 1/3$, il y a un excès d'argent par rapport à la composition Ag_2Te et toute addition d'un atome de tellure correspond au transfert d'un électron de Ag vers Te:



L'enthalpie partielle du tellure est donc fortement négative.

b) Pour $x_{Te} > 1/3$, il n'y a plus d'atomes d'argent disponibles pour donner des électrons au tellure et l'enthalpie partielle du tellure décroît brutalement à $x_{Te} = 0.333$ puisque l'addition de tellure ne correspond plus qu'à sa dissolution sans transfert électronique.

Les résultats obtenus au laboratoire en 1979 [4] ont confirmé les prévisions de Wagner puisque l'enthalpie intégrale de mélange montre un minimum aigu ($-20.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour $x_{Te} = 0.333$ et que l'enthalpie du tellure passe brutalement de -80.0 à $-4.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La courbure de l'enthalpie intégrale et la vari-

ation de l'enthalpie partielle du tellure avec la concentration doivent évidemment être attribuées aux interactions entre les différentes espèces présentes dans la solution (Ag , Ag^+ et Te^{2-} pour $x_{\text{Te}} < 1/3$ et Te , Te^{2-} et Ag^+ pour $x_{\text{Te}} > 1/3$) dont les concentrations dépendent de la composition.

Un même comportement thermodynamique a été constaté en ce qui concerne les alliages Tl-Te où le thallium possède la valence un. La figure 3 met en évidence le saut de l'entropie partielle du thallium pour $x_{\text{Te}} = 0.33$ (Tl_2Te) selon Nakamura et Shimoji [5].

Propriétés physiques

De nombreuses propriétés physiques présentent des variations avec la composition ou la température liées à l'existence d'associations. La figure 4 représente par exemple suivant Glazov *et al.* [6] la conductibilité électrique et la viscosité des alliages Pb-Te à différentes températures en fonction de la composition. Ces deux grandeurs présentent à basse température des extremums prononcés pour $x_{\text{Te}} = 0.5$ qui tendent à s'atténuer quand la température croît:

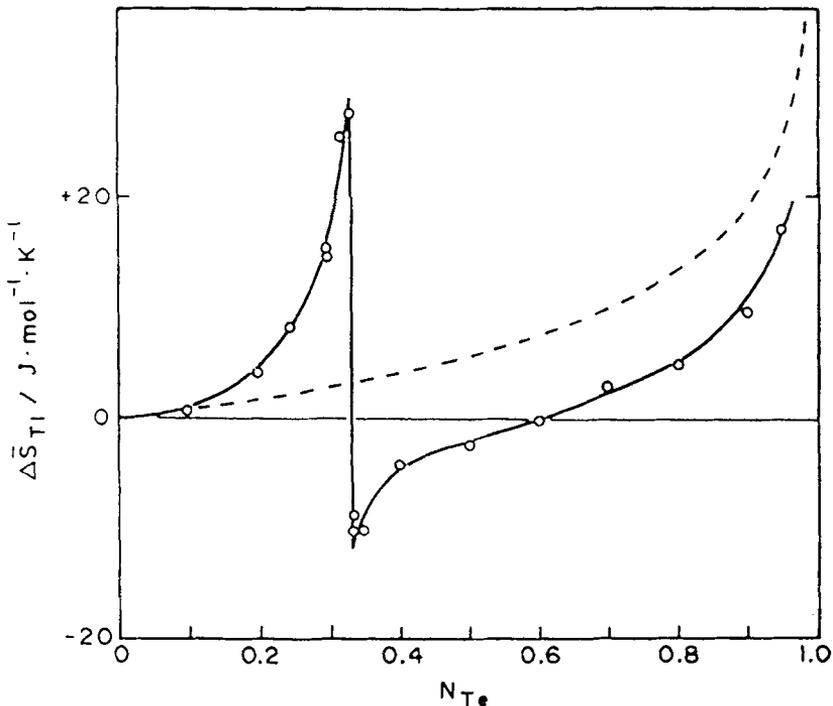


Fig. 3 Entropie partielle du tellure dans les alliages liquides thallium-tellure suivant Nakamura et Shimoji [5]. Courbe en pointilles: entropie idéale

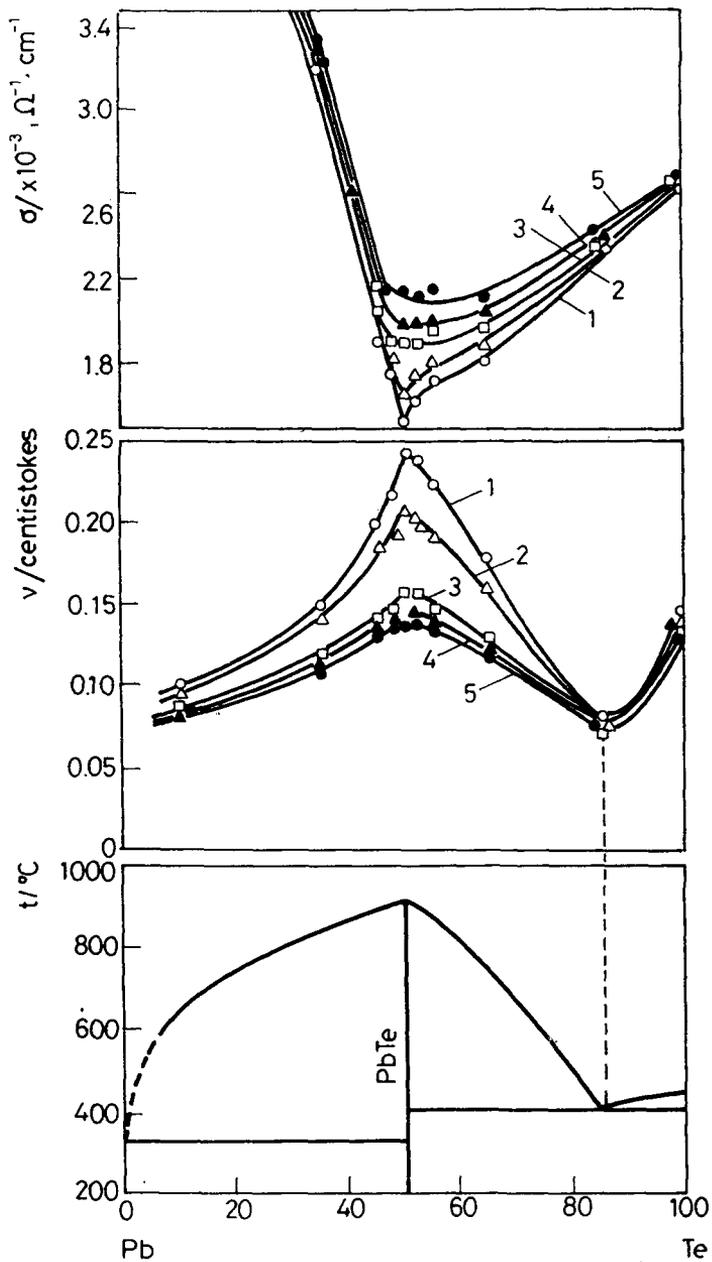


Fig. 4 Diagramme de phases, viscosité et résistivité électrique des alliages liquides Pb-Te suivant Glazov *et al.* [6] 1 : 1223 K; 2 : 1273 K; 3 : 1373 K; 4 : 1473 K

la conductivité augmente et la viscosité diminue, comportement qui correspond bien à la dissociation progressive des associations PbTe.

Le système Pb-Te est également un système simple dont l'interprétation ne pose pas de problèmes. Son enthalpie et son enthalpie libre de formation sont représentées sur la figure 5 [7]. Le diagramme de phases ne présente qu'un seul composé intermédiaire, PbTe, à fusion congruente, et on notera que le minimum enthalpique correspond à cette stoechiométrie. Les mêmes phénomènes peuvent d'ailleurs être observés sur les alliages liquides Sn-Te [8]. D'autres exemples de variation de conductibilité électrique sont fournis par les alliages Cs-Au (selon Schmutzler *et al.* [9]) et Mg-Sn (d'après Steeb et Entress [10]). La viscosité des alliages Ge-Se se comporte également de la même façon suivant Laugier *et al.* [11].

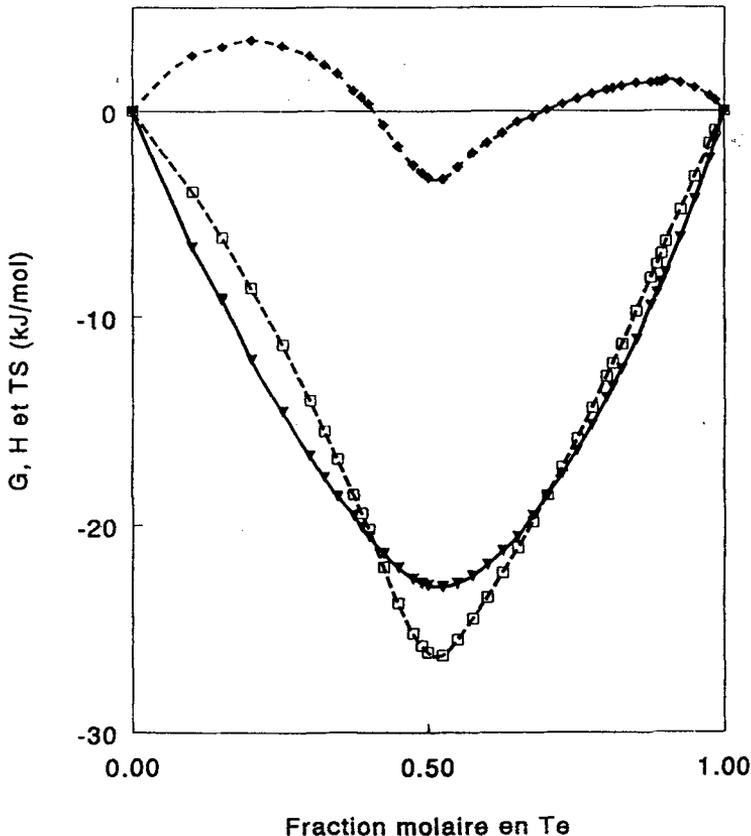


Fig. 5 Fonctions thermodynamiques de formation des alliages liquides Pb-Te en fonction de la fraction en tellure suivant Moniri [7] — Enthalpie libre d'excès, - - - Entropie d'excès, - . - . Enthalpie

De nombreuses autres propriétés physiques présentent également des variations avec la composition ou la température liées à l'existence d'associations. Ainsi les interactions fortes entre les atomes associés provoquent souvent des contractions de volume (écarts à la loi de Vegard), maximales pour la stoechiométrie des composés correspondants. C'est le cas par exemple des alliages Sb–Cd suivant Miller *et al.* [12] et Pd–Si selon Ukhov *et al.* [13]. La compressibilité révèle également des maximums (alliages Mg–Sn suivant Alister *et al.*, [14]). La tension superficielle passe par des minimums en fonction de la concentration dus à l'activité de surface des associations (alliages Al–Cu, Fe–Si et Ni–Si selon Laty *et al.* [15]). Le coefficient de Hall (alliages Ag–Te d'après Enderby et Simons [16]; alliages Cu–Sn selon Takeuchi et Murakami [17]) et la susceptibilité magnétique (alliages Pd–Si suivant Langer et Watcher [18] et Tl–Te selon Brown *et al.* [19]) présentent aussi des variations dues à l'ordre à courte distance. La résonance magnétique nucléaire est également sélective par rapport aux différentes espèces présentes dans les alliages. Les figures 6 et 7 représentent l'évolution avec la température des isothermes du Knight Shift et de la relaxation magnétique dans les alliages liquides Ga–Te d'après Warren [20–23].

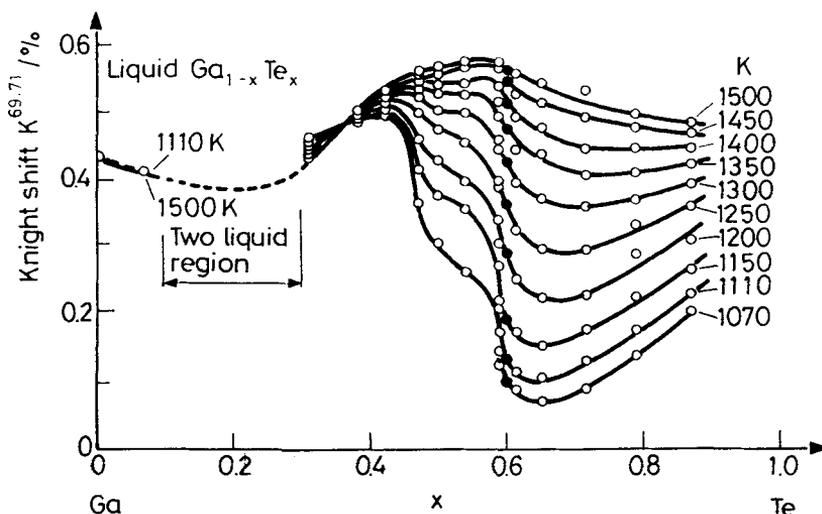


Fig. 6 Isothermes du Knight Shift du gallium en fonction de la fraction molaire en tellure dans les alliages liquides Ga–Te à différentes températures suivant Warren [20]

On notera l'existence d'extremums dans la zone de concentration comprise entre les stoechiométries Ga_2Te_3 et GaTe correspondant aux deux composés majeurs à fusion congruente du système. Ces extremums disparaissent à haute température avec la destruction de l'ordre chimique. Warren [20] a d'ailleurs

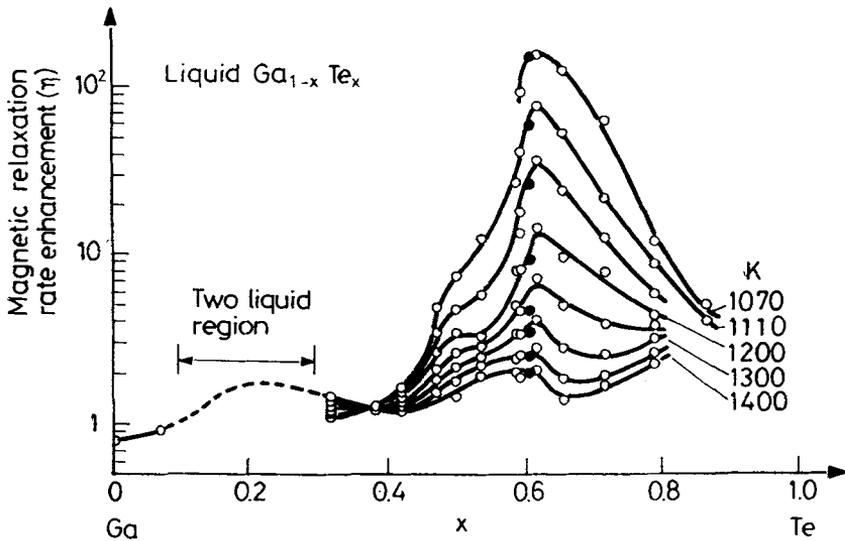


Fig. 7 Isothermes de la variation du taux de relaxation magnétique du gallium dans les alliages liquides Ga-Te en fonction de la fraction molaire en tellure à différentes températures suivant Warren [20]

montré que la durée de vie des associations Ga_2Te_3 (10^{-11} s) est nettement supérieure au temps de diffusion (10^{-13} s).

Enfin, l'accent doit être mis sur les résultats obtenus par les méthodes de détermination directe de la structure par diffraction (rayons X, électrons ou neutrons). Nous citerons à titre d'exemple le travail de Hoyer *et al.* [24] par diffraction X sur les alliages In-Te, ceux de Bergman *et al.* [25, 26] par diffraction de neutrons sur les alliages Ga-As et Cd-Te et ceux de Andonov *et al.* [27] par diffraction X et de neutrons sur le système Pd-Si. Les travaux de Bhatia *et al.* [28, 29] ont d'ailleurs mis en évidence les relations entre les fluctuations de concentration et les facteurs de structure partiels et l'évolution avec la concentration de l'enthalpie libre de formation.

Liens entre l'ordre chimique dans le liquide et la présence de composés intermédiaires

Il existe dans le cas des systèmes Ag-Te et Pb-Te un lien très simple entre la nature de l'ordre à courte distance dans le liquide et le diagramme de phases: l'ordre chimique correspond à l'unique composé intermédiaire de chacun de ces systèmes ainsi que le montre la coïncidence entre les fractions molaires des minimums enthalpiques et la stoechiométrie des composés. Une telle interprétation est d'ailleurs confirmée par l'application du modèle de solution associée

[30–32] aux fonctions thermodynamiques de formation du liquide. Glazov [6] à partir des changements des propriétés physiques des composés $A^{IV}B^{VI}$ lors de la fusion avait d'autre part conclu à la nature principalement covalente des liaisons en phase liquide.

Pour tous les systèmes dont les propriétés thermodynamiques sont connues et qui possèdent un seul composé à haut point de fusion par rapport à ceux des constituants, l'ordre chimique semble donc dû à la persistance après fusion d'un certain nombre de liaisons correspondant à ce composé [6]. Quand par contre le diagramme de phases révèle la présence de nombreux composés intermédiaires le problème est plus complexe et la règle ci-dessus souffre des exceptions. C'est notamment le cas des alliages Pd–Ge et Pt–Ge qui possèdent chacun six composés intermétalliques dont deux (PdGe et Pd₂Ge) et un (PtGe) fondent congruamment. La première hypothèse est d'attribuer l'ordre à courte

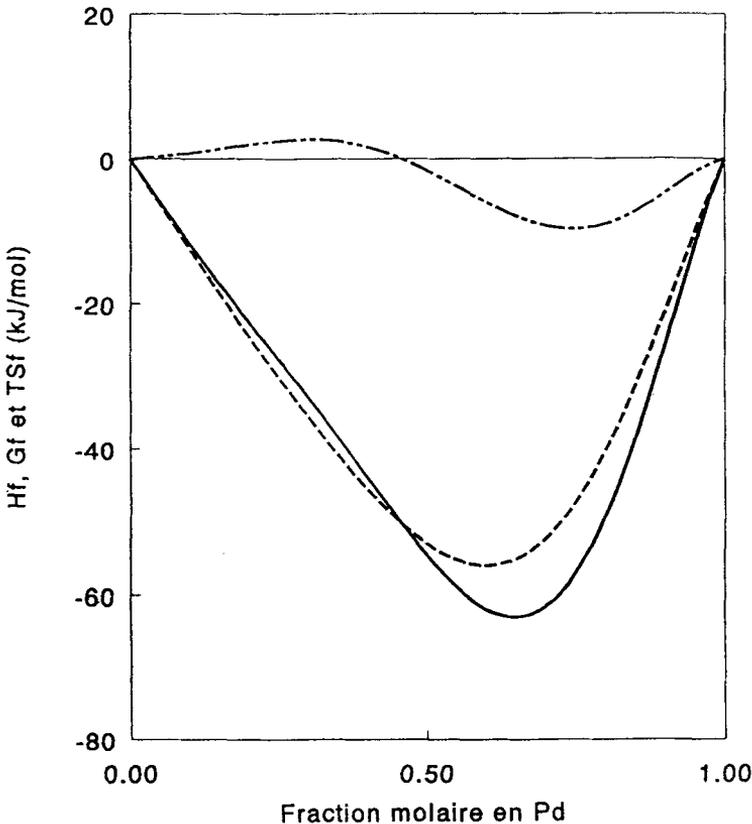


Fig. 8 Fonctions thermodynamiques de formation des alliages liquides Pd–Ge en fonction de la fraction en palladium suivant Libb et Castanet [33]. — — — Enthalpie libre d'excès — — — Entropie d'excès, — — — Enthalpie

distance dans ces liquides à la présence de ces groupements. Cependant, l'enthalpie de formation des alliages Pd-Ge (Fig. 8) montre un minimum accentué ($-63.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à la fraction molaire en germanium $x_{\text{Ge}} = 0.667$ (Pd_2Ge). Ce minimum est d'autre part indépendant de la température [33]. Un tel comportement semble dû à la présence des seules associations Pd_2Ge , en accord avec la stabilité thermique beaucoup plus élevée de Pd_2Ge ($T^{\text{fus}} = 1568 \text{ K}$) que celle de PdGe ($T^{\text{fus}} = 1103 \text{ K}$). Au contraire, le minimum de l'enthalpie de mélange des alliages Pt-Ge ($-49.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 1279 K) évolue avec la température ($x_{\text{Pt}} = 0.565$ à 1279 K , 0.558 à 1473 K et 0.551 à 1680 K) [33]. Il est donc situé entre PtGe et un composé plus riche en platine (à fusion incongruente) et se déplace vers PtGe lorsque la température croît. La modélisation des fonctions thermodynamiques de ces deux binaires par le modèle de solution associée a permis cependant de conclure à un comportement analogue des deux systèmes dû à la présence de deux types d'associations, Pd_2Ge et PdGe ainsi que Pt_2Ge et PtGe [34]. Le comportement du système ternaire Pd-Pt-Ge s'explique d'ailleurs parfaitement dans cette hypothèse. En accord avec les températures de fusion des composés ce sont Pd_2Ge et PtGe qui prédominent respectivement.

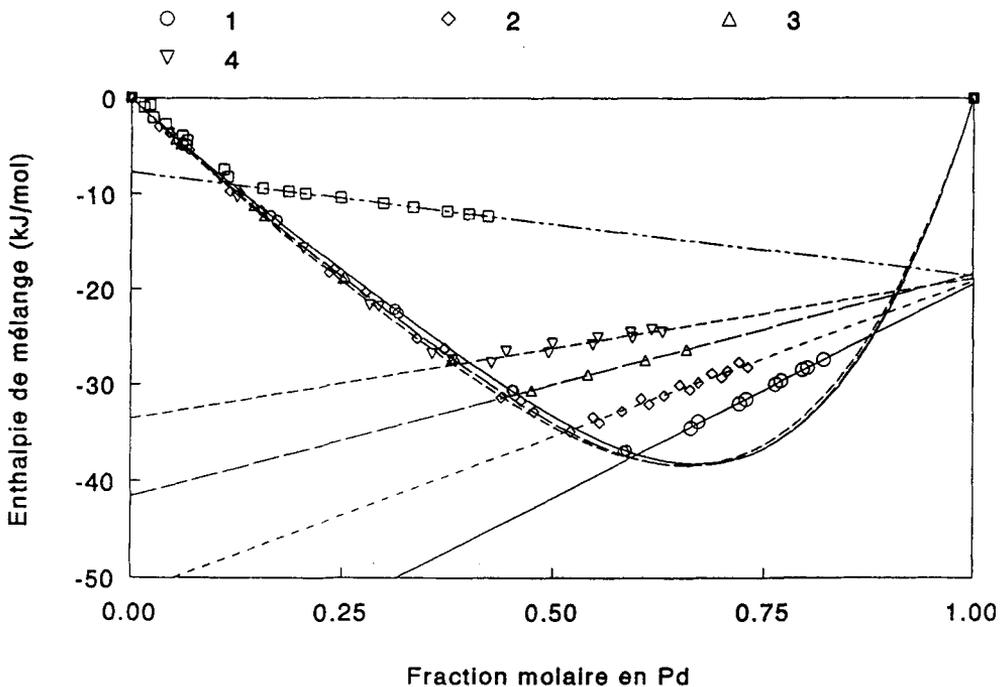


Fig. 9 Enthalpie intégrale de mélange des alliages liquides Pd-Pb à différentes températures en fonction de la fraction molaire en palladium suivant Michel *et al.* [35]

Il arrive par ailleurs que les associations puissent ne correspondre à aucun des composés de l'alliage. C'est, semble-t-il, le cas du binaire Pd-Pb dont l'enthalpie de formation (Fig. 9) passe par un minimum indépendant de la température ($-38.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour $x_{\text{Pd}} = 0.665$ ($\approx \text{Pd}_2\text{Pb}$) alors que le composé Pd_2Pb n'est pas présent et qu'il existe au contraire un composé à fusion congruente Pd_3Pb . L'existence d'associations Pd_2Pb pourrait donc expliquer les fortes déviations négatives à l'idéalité observées. Les divers composés intermétalliques du système ne joueraient donc aucun rôle en phase liquide, hypothèse en accord avec le fait que l'addition de palladium dans la solution liquide saturée ne provoque pas la cristallisation des différents composés [35].

Parfois, enfin, le diagramme de phases ne présente aucun composé intermédiaire. C'est le cas des alliages Au-Si dont la phase liquide a une enthalpie de formation moyennement négative avec un minimum égal à $-7.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $x_{\text{Au}} = 0.71$ c'est-à-dire proche de la composition Au_3Si [36]. C'est précisément par trempe des alliages liquides proches de cette composition qu'a été obtenue une phase cristalline métastable [37] sans doute responsable de l'ordre à courte distance. La comparaison des alliages Au-Si et Cu-Si est d'ailleurs particulièrement instructive. Comme Au-Si, le système Cu-Si a tendance à donner un eutectique profond c'est-à-dire un eutectique dont la température de fusion est très inférieure à celle des constituants purs. Dans le cas de Au-Si, cet

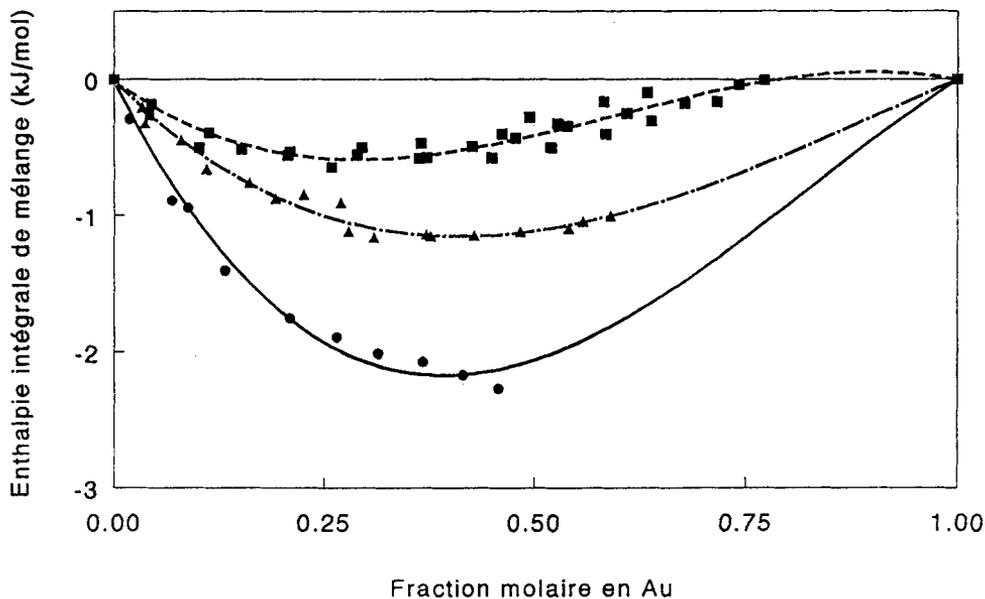


Fig. 10 Enthalpie intégrale de mélange des alliages liquides Au-Pb à différentes températures — 695 K, - - - 871 K, - · - · - 1123 K

eutectique est stable. Dans le cas de Cu-Si ($x_{Si}^E \approx 0.22$), l'eutectique est supprimé par la présence d'un composé intermédiaire de composition Cu_3Si dont la température de fusion est faible (1132 K). Il apparaît donc que l'ordre chimique dans les alliages Au-Si et Cu-Si est dû à la persistance à l'état liquide des groupements correspondants à ces composés. Pour Au-Si, le composé est métastable et l'eutectique profond stable. C'est le contraire que l'on observe pour Cu-Si [38] dont le minimum enthalpique est d'ailleurs plus fortement négatif ($-14.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $x_{Si} = 0.25$). Il est clair que pour ce dernier système les interactions fortes entre les atomes de cuivre et de silicium conduisent à une phase liquide très associée qui cristallise pour donner le composé solide correspondant tandis que dans le cas de Au-Si les interactions plus faibles ne sont pas suffisantes pour provoquer la cristallisation.

Certains alliages liquides, enfin, peuvent manifestement posséder un ordre à courte distance accentué sans pour autant présenter de fortes déviations à l'idéalité. C'est notamment le cas des alliages Au-Pb dont le diagramme montre l'existence de trois composés, Au_2Pb , $AuPb_2$ et $AuPb_3$, le dernier n'étant stable que dans un étroit domaine de température (325–485 K). L'enthalpie de formation de la phase liquide (Fig. 10) [39] dépend cependant très fortement de la température ($h_{\min}^f = -2.16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $x_{Au} = 0.39$ à 695 K, $-1.16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $x_{Au} = 0.35$ à 871 K et $-0.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $x_{Au} = 0.28$ à 1123 K). La nature de l'ordre responsable de ce comportement n'a pas encore été élucidée.

Transition ordre-désordre à courte distance

La présence dans le liquide d'associations hétéroatomiques de durée de vie importante par rapport aux fluctuations de densité se manifeste, on l'a vu, par des déviations négatives à l'idéalité plus ou moins prononcées. La dépendance en température des fonctions thermodynamique de ces systèmes est également caractéristique. Toute élévation de température provoque en effet la destruction d'une certaine quantité d'associations et modifie considérablement les propriétés thermodynamiques [40]. En pratique, l'effet de la température peut être divisé en trois domaines:

i) Une région basse température où l'enthalpie de formation est fortement négative, due à un degré élevé d'association, et dépend peu de la température. Dans de nombreux cas, ce domaine est situé au dessous du liquidus et n'est donc pas accessible à l'expérimentation.

ii) Un domaine intermédiaire où les associations sont au contraire très sensibles à l'agitation thermique. Le liquide présente des valeurs élevées de capacité calorifique d'excès. Le minimum de l'entropie de formation à la composition correspondant à la stoechiométrie des associations, lorsqu'il ex-

iste, disparaît généralement progressivement. Dans le cas extrême de système très associé, le phénomène peut être assimilé à une véritable transition du second ordre.

iii) Enfin, un domaine haute température où la majeure partie des associations ont été détruites et où la règle de Kopp-Neumann est pratiquement suivie. Ce domaine est souvent inaccessible aux mesures du fait de la forte tension de vapeur du liquide. Il est d'autant plus haut en température et donc d'autant plus difficile à observer que la phase liquide est fortement associée. Il n'a par conséquent été mis en évidence que dans le cas de liquides moyennement associés.

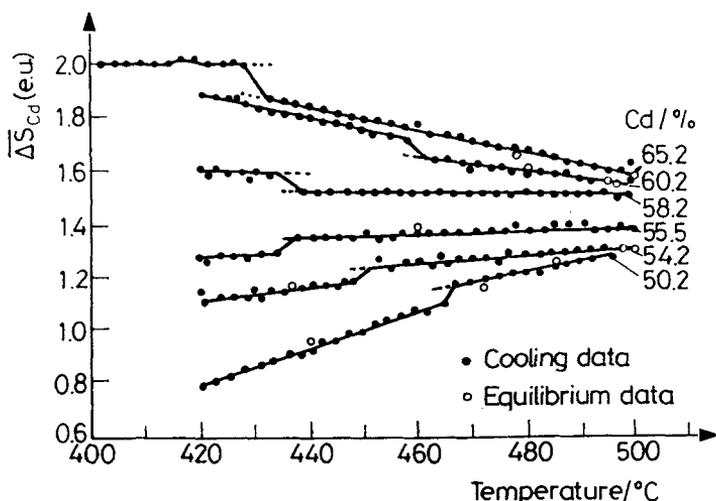


Fig. 11 Entropie partielle du cadmium dans les alliages liquides Cd-Sb en fonction de la température pour différentes fractions molaires en cadmium suivant Geffken *et al.* [41]

Le premier liquide métallique où, à notre connaissance, une telle transition du second ordre a été mise clairement en évidence sont les alliages Cd-Sb étudiés par la méthode potentiométrique par Geffken, Komarek et Miller [41]. Les résultats obtenus ont révélé, entr'autre chose, que l'entropie partielle du cadmium (Fig. 11) subit de brusques variations dans d'étroits domaines de température qui dépendent de la composition. Il n'a pas été possible aux auteurs de déterminer si l'effet entropique était continu ou discontinu mais la variation quantitative de cet effet avec la température leur a permis de conclure à l'existence d'une transition du second ordre (Fig. 12) due aux associations Cd_4Sb_3 . Des mesures de capacités calorifiques [42] ont confirmé une telle interprétation.

Un comportement semblable a été par la suite mis en évidence dans le cas des alliages Cu-Sb [43]. L'enthalpie de formation (Fig. 13) subit deux discon-

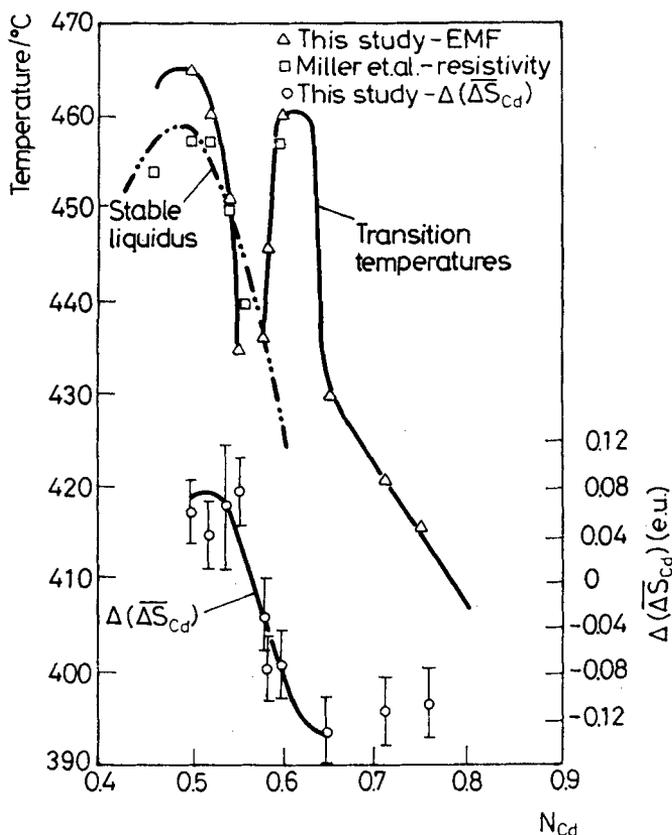


Fig. 12 Température de la transition du second ordre et entropie partielle correspondante du cadmium dans les alliages Cd-Sb liquides suivant Geffken *et al.* [41]

tinuités dans d'étroits domaines de concentration situés respectivement du côté riche en cuivre et dans la zone équiatomique. La localisation de ces discontinuités dépend d'autre part de la température comme pour Cd-Sb. Les essais de modélisation effectués [31] ont permis de montrer que le phénomène était dû à la présence d'associations Cu_3Sb et $CuSb$. Il y a lieu de noter que si un composé à fusion congruente Cu_3Sb est bien présent, il s'agit d'un bertholide (phase β), et que le composé $CuSb$ n'existe pas.

Dans le cas des alliages Ge-Te, la transition a pu être étudiée plus en détail à partir de mesures d'enthalpie du composé GeTe [44] et de celle de l'eutectique profond riche en tellure [45]. En ce qui concerne l'eutectique, l'enthalpie du liquide a été mesurée dans un large domaine de température (400–1100 K) de part et d'autre de la température de fusion (Fig. 14). Les résultats au dessous du point de fusion ont été obtenus par calorimétrie de chute et par analyse en-

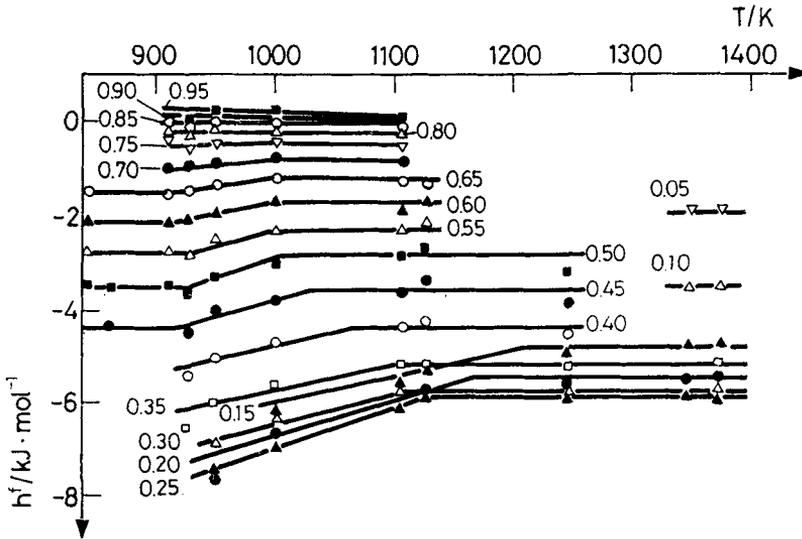


Fig. 13 Enthalpie intégrale de mélange des alliages liquides Cu-Sb en fonction de la température pour différentes fractions molaires en antimoine suivant Hayer *et al.* [43]

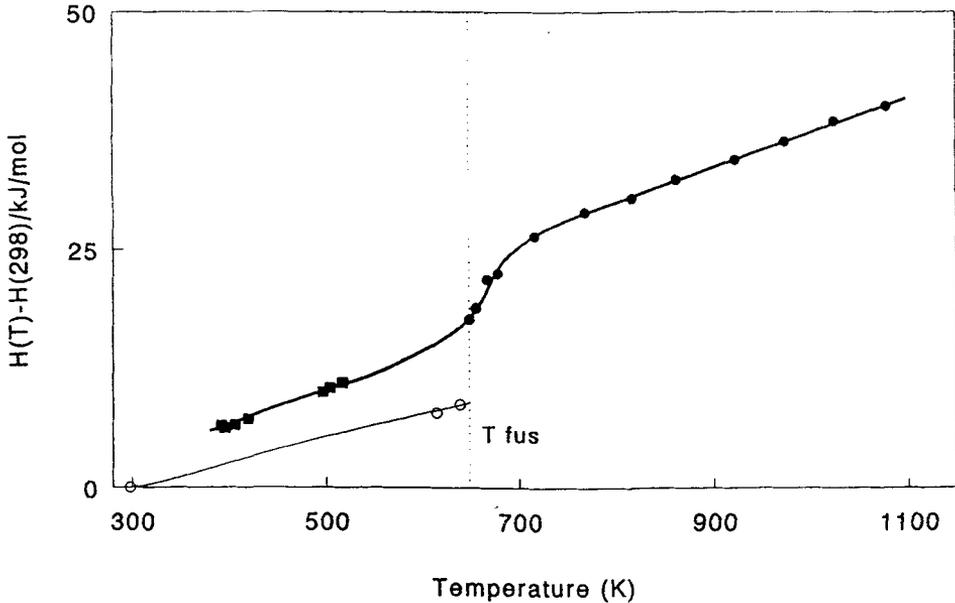


Fig. 14 Enthalpie de l'alliage eutectique Ge-Te ($x_{\text{Te}} = 0.84$) en fonction de la température suivant Castanet et Bergman [44]; • : stable liquid, ■ : metastable liquid, o : crystalline eutectic

thalpique différentielle à partir d'alliages amorphes. La courbe montre une forme en S correspondant à la transition dont le maximum coïncide avec la température eutectique en accord avec les résultats de De Neufville [46]. La variation de l'enthalpie d'échauffement n'est en effet pas autre chose que celle de l'enthalpie de formation puisque:

$$\Delta H(A_x B_{1-x}) = h^f(A_x B_{1-x}, T_2) - h^f(A_x B_{1-x}, T_1) - \sum x_i \Delta H(i)$$

où $\Delta H(i)$ est la variation d'enthalpie des constituants purs entre T_1 et T_2 .

A partir de 150 degrés au dessus de la température eutectique, la capacité calorifique du liquide devient indépendante de la température et correspond à l'additivité. Toutes les associations ont été détruites. De Neufville, utilisant le concept de sites binaires et ternaires introduit par Cabane et Friedel [47] pour le tellure liquide, a conclu à l'existence d'associations de type GeTe_2 . Ses mesures de résistivité peuvent d'autre part être interprétées comme correspondant à une transition semiconducteur-métal. On ne trouve cependant dans le système Ge-Te qu'un seul composé, GeTe , à fusion congruente, qui subit une transition entre la variété rhomboédrique α basse température et la variété cubique faces centrées haute température β . La mesure de son enthalpie en fonction de la température à l'état liquide ($T^{\text{fus}} = 997 \text{ K}$) ne correspond qu'à de faibles valeurs de

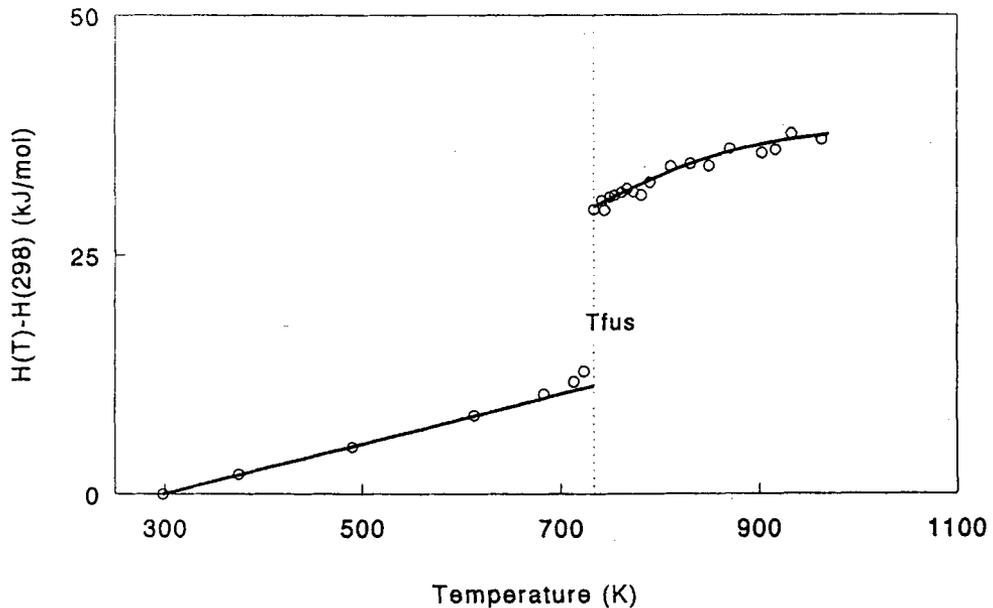


Fig. 15 Enthalpie du composé AuSb_2 à l'état solide et liquide en fonction de la température suivant Anrès *et al.* [48]

la capacité calorifique d'excès qui tend vers zéro 450 degrés au dessus du point de fusion.

Pour terminer, nous citerons enfin des résultats récents obtenus sur les alliages Au-Sb [48] et Au-Te [49]. Il s'agit, comme pour Ge-Te, de systèmes ne possédant chacun qu'un seul composé, AuSb₂, et AuTe₂ dont le point de fusion congruente est très bas (respectivement 733 et 737 K). Toujours comme pour Ge-Te, ce sont des alliages faiblement associés puisque les minimums de leurs enthalpies de formation sont respectivement $-3.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $x_{\text{Sb}} = 0.38$ à 916 K [48] et $-1.12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $x_{\text{Te}} = 0.61$ à 737 K [50]. Les enthalpies des deux composés, AuSb₂ et AuTe₂, ont été mesurées en fonction de la température par enthalpimétrie de chute (Figs 15 et 16). Elles montrent en phase liquide des capacités d'excès fortement positives qui décroissent rapidement lorsque la température s'élève et qui correspondent bien à la destruction d'un ordre à courte distance. Il semble même que, dans le cas de AuTe₂, il puisse s'agir d'une transition brutale à 929 K comme pour les alliages Cd-Sb et Cu-Sb.

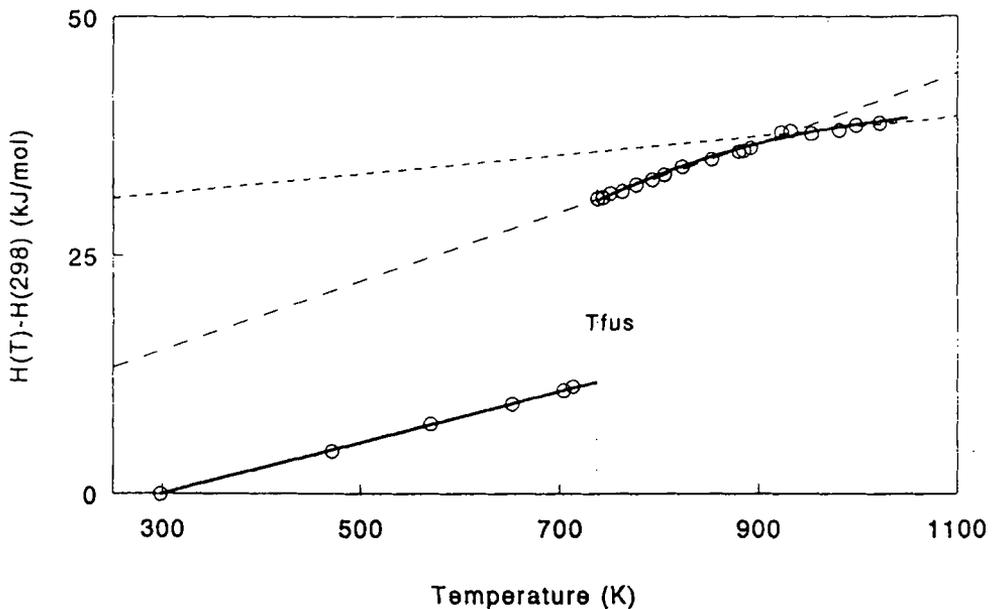


Fig. 16 Enthalpie du composé AuTe₂ à l'état solide et liquide en fonction de la température suivant Anrès *et al.* [48]

Conclusion

Il ressort de ce qui précède qu'en l'absence de résultats de mesures directes de structure, l'ordre chimique responsable du comportement des alliages liquides à déviations négatives à l'idéalité n'est pas toujours facile à élucider,

exception faite de la catégorie des systèmes possédant un seul composé intermédiaire à fusion congruente. Encore faut-il que ce composé présente une température de fusion suffisamment élevée par rapport à celles des constituants purs. Le cas des alliages Ge-Te montre en effet que dans le cas contraire les associations peuvent fort bien correspondre à une stoechiométrie différente. L'existence d'un ordre basé sur la présence de groupements de type GeTe_2 est d'ailleurs tout à fait vraisemblable, indépendamment de toute autre observation, si l'on examine le système analogue Ge-Se où coexistent les composés GeSe et Ge_2Se (ce dernier seulement ayant une fusion congruente). La comparaison entre Ge-Te et Ge-Se (l'enthalpie de formation de Ge-Se est nettement plus négative) conduit aux mêmes conclusions que dans le cas des systèmes Au-Si et Cu-Si évoqué ci-dessus. La nature même de l'ordre peut d'ailleurs dépendre très fortement de la température. C'est, semble-t-il, le cas des alliages Cd-Sb pour lesquels existent un diagramme stable basé sur le composé CdSb et un diagramme métastable basé sur Cd_3Sb_2 . Scheil et Baach [51] ont montré que la cristallisation de CdSb intervenait lorsque le liquide était refroidi lentement tandis que Cd_3Sb_2 apparaissait par refroidissement rapide du liquide surchauffé. C'est pourquoi la détermination de la nature de l'ordre de la plupart des liquides métalliques passe par la modélisation des fonctions thermodynamiques, par l'intermédiaire de modèles de solutions associées, par exemple.

Il ne s'agit pas d'ailleurs d'un problème uniquement académique car la nature et l'intensité de cet ordre déterminent bien souvent la propension de ces liquides à donner des phases amorphes par trempe plus ou moins rapide. Il est en effet évident qu'il est beaucoup plus facile d'éviter la cristallisation de l'alliage lorsque l'ordre chimique ne correspond à aucun des composés solides stables. Il est par exemple possible de prédire une amorphisabilité aisée des alliages liquides Pd-Pb autour de la fraction molaire $x_{\text{Pd}} = 0.667$ puisqu'il semble que ce soit des associations de type Pd_2Pb qui expliquent leurs comportement et freinent la cristallisation des composés stables. On sait également que l'existence d'un ordre complexe basé sur l'existence de différentes espèces favorise l'amorphisation en élevant notamment l'entropie de mélange. La connaissance de la nature de l'ordre chimique en phase liquide peut donc jouer un rôle important dans la détermination des compositions aisément amorphisables, particulièrement lorsqu'il s'agit de systèmes à nombreux constituants.

Bibliographie

- 1 R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser et K. K. Kelley, Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys, Amer. Chem. Soc., Metals Park, Ohio 1973.
- 2 C. Bergman et K. L. Komarek, Calphad, 9 (1985) 1.
- 3 C. Wagner, Thermodynamics of alloys, Addison-Wesley, Reading, Mass, 1962.
- 4 R. Castanet et C. Bergman, J. Chem. Thermodyn. 11 (1979) 83.

- 5 Y. Nakamura et M. Shimoji, *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1971) 1270.
- 6 V. M. Glazov, S. N. Chizhevskaja et N. N. Glagoleva, *Liquid semiconductors*, Plenum Press, New York 1969.
- 7 N. Moniri, Thèse Doct.-Ing., Paris VI, 1978.
- 8 J. Rokotomavo, Thèse Dr. Sci., Paris-Nord, 1982.
- 9 R. W. Schmutzler, H. Hoshino, R. Fisher et F. Hensel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 80 (1976) 107.
- 10 S. Steeb et H. Entress, *Z. Metallk.*, 57 (1966) 1803.
- 11 A. Laugier, G. Chaussemy et J. Fornazero, *J. Non-Cryst. Solids*, 23 (1977) 419.
- 12 E. Miller, J. Paces et K. L. Komarek, *Trans. Met. Soc. AIME*, 230 (1964) 1557.
- 13 V. F. Ukhov, E. L. Dubinin, O. A. Essin et N. A. Vatolin, *Fiz. Khim. Akad. Nauk. SSSR*, 17 (1967) 2631.
- 14 S. P. Alister, E. D. Crozier et J. F. Cochran, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 6 (1973) 2269.
- 15 P. Laty, J. C. Joud et P. Desré, *Surf. Sci.*, 60 (1976) 109.
- 16 J. E. Enderby et C. J. Simons, *Phil. Mag.*, 20 (1969) 125.
- 17 S. Takeuchi et K. Murakami, *Sci. Rep. RIRU*, A25 (1974) 73.
- 18 H. Langer et E. Wachter, *Z. Metallk.*, 72 (1981) 769.
- 19 D. Brown, D. S. Moore et E. F. Seymour, *Phil. Mag.*, 23 (1971) 1249.
- 20 W. W. Warren, *Phys. Rev.*, B3 (1971) 3708.
- 21 W. W. Warren, *J. Non-Cryst. Solids*, 4 (1970) 168.
- 22 W. W. Warren, *Solid State*, 8 (1970) 1269.
- 23 W. W. Warren, *J. Non-Cryst. Solids*, 8-10 (1972) 241.
- 24 W. Hoyer, A. Muller, E. Thomas et M. Wobst, *Phys. Stat. Solid. (a)*, 72 (1982) 585.
- 25 C. Bergman, C. Bichara, R. Bellissent, P. Chieux et J. Goffart, *J. Non-Cryst. Solids*, 97-98 (1987) 1283.
- 26 C. Bergman, C. Bichara, P. Chieux et J. P. Gaspard, *J. Phys.*, 46-C8 (1985) 97.
- 27 P. Andonov, M. C. Bellissent-Funel, R. Bellissent et G. Tourand, *J. Phys.*, 12 (1982) 2757.
- 28 A. B. Bhatia, W. N. Hargrove et D. E. Thornton, *Phys. Rev.*, B9 (1974) 435.
- 29 A. B. Bhatia et W. N. Hargrove, *Phys. Rev.*, B10 (1974) 3186.
- 30 C. Bergman, R. Castanet, H. Said, M. Gilbert et J. C. Mathieu, *J. Less-Comm. Metals*, 85 (1982) 121.
- 31 R. Castanet, M. Gilbert et J. C. Mathieu, *J. Less-Comm. Metals*, 96 (1984) 1.
- 32 H. Said, R. Castanet, M. Gilbert et J. C. Mathieu, *J. Less-Comm. Metals*, 96 (1984) 79.
- 33 R. Lbibb et R. Castanet, *J. Alloys Comp.*, 189 (1992) 23.
- 34 R. Lbibb et R. Castanet, *J. Alloys Comp.*, sous-presse.
- 35 M. L. Michel, H. Bros et R. Castanet, *Z. Metallkunde*, 84 (1993) 3.
- 36 R. Castanet, R. Chastel et C. Bergman, *Mater. Sci. Engng.*, 32 (1978) 93.
- 37 D. Bhattacharya et A. A. Johnson, *Mater. Sci. Engng.*, 32 (1978) 181.
- 38 R. Castanet, *J. Chem. Thermodyn.*, 11 (1979) 787.
- 39 M. L. Michel et R. Castanet, *J. Alloys Comp.*, 185 (1992) 241.
- 40 R. Castanet, *Analès de Fisica, ser. B*, 86 (1990) 129.
- 41 R. Geffken, K. L. Komarek et E. Miller, *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967) 1151.
- 42 G. Schick et K. L. Komarek, *Z. Metallk.*, 65 (1974) 112.
- 43 E. Hayer, K. L. Komarek et R. Castanet, *Z. Metallk.*, 68 (1977) 688.
- 44 R. Castanet et C. Bergman, *J. Less-Comm. Metals*, 65 (1979) 119.
- 45 R. Castanet et C. Bergman, *Phys. Chem. Liquids*, 14 (1985) 219.
- 46 J. P. de Neufville, *J. Non-Cryst. Solids*, 8-10 (1972) 85.
- 47 B. Cabane et J. Friedel, *J. Phys.*, 32 (1971) 73.

- 48 P. Anrès, H. Bros et R. Castanet, *Phys. Chem. Liquids*, sous presse.
49 P. Anrès, H. Bros, A. Coulet et R. Castanet, *Intermetallics*, sous presse.
50 C. Bergman et R. Castanet, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1000.
51 E. Scheil et H. Baach, *Z. Metallk.*, 50 (1959) 386.

Zusammenfassung — Im Zusammenhang mit der Verbesserung der Hochtemperaturkalorimetrie stieg die Anzahl von Flüssiglegierungen mit großen negativen Abweichungen vom Normalfall in den letzten Jahrzehnten stark zu. Das derartige Verhalten wurde jetzt anhand der Existenz von CSRO erklärt, dessen Stöchiometrie oft durch direkte Strukturuntersuchungen, aber auch durch die Modellierung der thermodynamischen Funktionen geklärt wird. In einigen Extremfällen führt die Zerstörung von CSRO durch steigende Temperatur zu einer echten Umwandlung zweiter Ordnung. Der kurze Überblick über experimentelle Angaben zur Veränderung der physikalischen Eigenschaften einiger Flüssiglegierungen in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration stimmen gut mit CSRO überein. Es werden einige Beispiele der strukturellen Ermittlung von CSRO in einigen Metallschmelzen gegeben. Letztlich wurden auch Verbindungen zwischen CSRO und Phasendiagrammen und zwischen CSRO und dem Glasbildungsvermögen untersucht.