

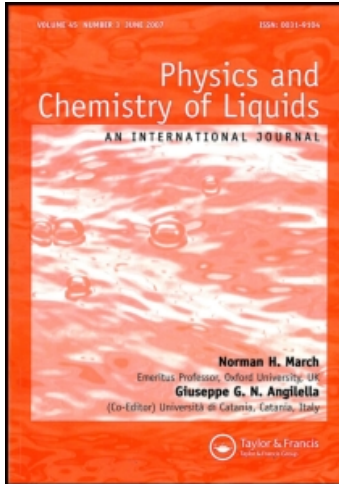
This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Physics and Chemistry of Liquids

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713646857>

Étude thermodynamique des alliages liquides or-étain

C. Petot^a; G. Petot-ervas^a; M. Rigaud^b

^a Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie Métallurgiques, France ^b Département de Génie Métallurgique, Ecole Polytechnique, Montréal, Province de Québec

To cite this Article Petot, C. , Petot-ervas, G. and Rigaud, M.(1972) 'Étude thermodynamique des alliages liquides or-étain', *Physics and Chemistry of Liquids*, 3: 1, 13 – 28

To link to this Article: DOI: 10.1080/00319107208084085

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00319107208084085>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Étude Thermodynamique des Alliages Liquides Or–Étain

C. PETOT et G. PETOT-ERVAS

Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie Métallurgiques
18 Rue Hoche, 38 Grenoble, France

et

M. RIGAUD

Département de Génie Métallurgique, Ecole Polytechnique,
Montréal, Province de Québec

Abstract—L'étude par voie électrochimique du système or-étain a été effectuée dans l'intervalle de température 380–1050 °C et pour des alliages contenant de 5 à 90 at. % d'or. Les auteurs en déduisent les grandeurs thermodynamiques des constituants et précisent certaines lignes d'équilibre du diagramme de phases. Une variation de l'enthalpie et de l'entropie partielles des alliages contenant de 35 à 70 at. % d'or est observée en fonction de la température; ce résultat est discuté, en relation avec les études antérieures, sur la base d'une structure ordonnée subsistant après la fusion de ces alliages.

Abstract—An electrochemical method has been used to obtain thermodynamic data on various gold-tin alloys, containing between 5 and 90 at. % gold, over the temperature range 380–1050 °C. In the light of this data slight modifications of the liquidus lines in the phase diagram are proposed. In alloys containing between 35 and 70 at. % of gold there are variations of the partial enthalpy and entropy with temperature and this result, which is discussed with reference to previous investigations, is considered to be due to the ordered structure of the alloy which persists above the liquidus temperature.

1. Rétrospective sur les Études concernant les Alliages Liquides Or–Étain

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude des alliages liquides or-étain, mais les travaux sont pour la plupart motivés par le comportement particulier de ces solutions qui laisse supposer qu'une structure ordonnée subsiste encore après fusion des alliages. Actuellement, il est difficile d'avoir une description précise de l'arrangement des atomes. En effet, la diffraction des rayons X demeure la principale technique expérimentale utilisée pour obtenir des informations sur la structure des alliages à l'état liquide, mais

l'interprétation des résultats est particulièrement délicate car la loi de Bragg n'est plus directement applicable et il est nécessaire d'analyser la courbe donnant l'intensité de diffraction dans son entier. D'après Hendus,⁽¹⁾ au voisinage de la température du liquide, un certain nombre d'atomes sont répartis au hasard, les autres ont une distribution analogue à celle existant dans l'alliage solide. Orton et Williams⁽²⁾ suggèrent l'existence de groupements moléculaires Au₃Sn dans une matrice d'atomes d'or et d'étain répartis au hasard. Plus récemment, l'étude de Kaplow, Strong et Averbach⁽³⁾ conduit ces auteurs à considérer dans la phase liquide, ainsi que dans la phase solide, le composé défini à fusion congruente, AuSn, comme un extremum divisant le diagramme de phases en deux parties; l'interprétation des spectres de diffraction de rayons X obtenus pour des compositions intermédiaires est tout à fait cohérente avec l'hypothèse selon laquelle le liquide serait un mélange de groupements AuSn et d'associations d'atomes identiques ou comportant très peu d'atomes étrangers. Comme le font remarquer ces auteurs, on ne peut cependant pas en conclure que la solution est hétérogène, car il est possible que d'autres fonctions de distribution illustrent correctement les spectres obtenus. La technique de diffraction des rayons X demeure, par suite, insuffisante pour donner une description précise et unique de l'arrangement des atomes et il est indispensable de recourir à des méthodes complémentaires d'analyse.

Kleppa⁽⁴⁾ a déterminé par voie électrochimique les propriétés thermodynamiques du système or-étain dans l'intervalle de température 420–600 °C. Aux températures inférieures à 500 °C et pour des compositions proches de celle du composé défini AuSn (49.8–50.9–54.8–60.8 at. % d'étain), il observe une évolution du gradient de la f.e.m. mesurée avec la température. L'auteur explique cette variation en supposant que, lors de la fusion du composé défini AuSn, l'ordre à courte distance est maintenu et ne disparaît que progressivement, lorsque la température s'élève. Ces résultats sont à rapprocher de la description de l'état liquide proposée par Kaplow, Strong et Averbach. Les mesures de résistivité,⁽⁵⁾ par contre, semblent confirmer la description de l'état liquide proposée par Orton et Williams; en effet, les auteurs observent que cette grandeur augmente brusquement au voisinage de la composition $x_{\text{Sn}} = 0.78$, cette variation est expliquée en conséquence par la formation de

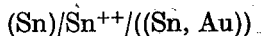
liaisons covalentes qui fixent un certain nombre d'électrons dans des liaisons non métalliques. Les mesures de calorimétrie,⁽⁶⁾ semblent également confirmer cette description, mais ces expériences ayant été effectuées seulement jusqu'à 450 °C, il est difficile de conclure.

Il est important de remarquer que si l'or, au-delà de sa température de fusion, se comporte comme un liquide simple, il n'en est pas de même pour l'étain. En effet, les variations anormales avec la température de certaines propriétés physiques, telles que la résistivité, la viscosité, le coefficient de self-diffusion, laissent supposer l'existence d'importants groupements atomiques dans l'étain liquide, à une température voisine du point de fusion. Les spectres de diffraction de rayons X obtenus par Furukawa et collègues⁽⁷⁾ ont amené ces auteurs à considérer l'étain liquide, au voisinage du point de fusion, comme de l'étain métallique contenant 5 à 25 at. % d'étain gris. Dans le cas particulier du système or-étain, on peut rapprocher ce comportement de l'étain liquide des résultats de mesures calorimétriques^(6,8,9) concernant des alliages infiniment dilués en or; en effet les auteurs observent que l'enthalpie partielle limite de l'or devient moins négative lorsque la température s'élève.

Ces considérations générales nous ont amenés à reprendre l'étude de ce système par voie électrochimique. Cette méthode offre l'avantage, actuellement, de déterminer les propriétés thermodynamiques des alliages or-étain dans un intervalle de température relativement important, et de suivre leur évolution avec la température et la composition.

2. Processus Expérimental

L'activité de l'étain dans les alliages liquides or-étain est déterminée à l'aide de cellules électrochimiques du type suivant:



L'électrolyte utilisé est un mélange eutectique de chlorures de lithium et de potassium contenant 2% en poids de chlorure d'étain desséché sous vide.

Les essais ont dû être effectués en enceinte étanche, sous atmosphère d'argon statique. En effet, l'action de l'oxygène sur le chlorure

d'étain dissous entraîne la formation, à la surface de l'électrolyte, d'oxychlorures qui se déposent aux interfaces électrodes-électrolyte. Cette transformation du chlorure d'étain est encore observée si le mélange de sels fondus est exposé à un courant d'argon purifié.

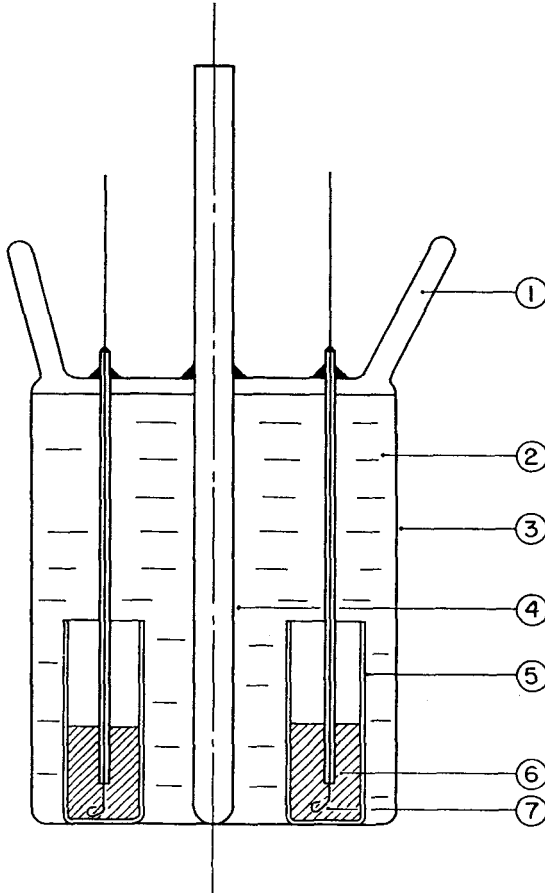


Figure 1. Cellule électrochimique en pyrex: (1) orifice d'introduction des alliages et de l'électrolyte (2) l'électrolyte (3) cellule en pyrex (4) gaine de thermocouple en pyrex (5) creuset en pyrex (6) alliage (7) jonction en tungstène.

Les premières expériences ont été réalisées dans des cellules en pyrex (Fig. 1), mais notre objectif étant l'étude du système or-étain à des températures supérieures à 600 °C, nous avons dû concevoir un type de cellule représenté sur la Fig. 2.

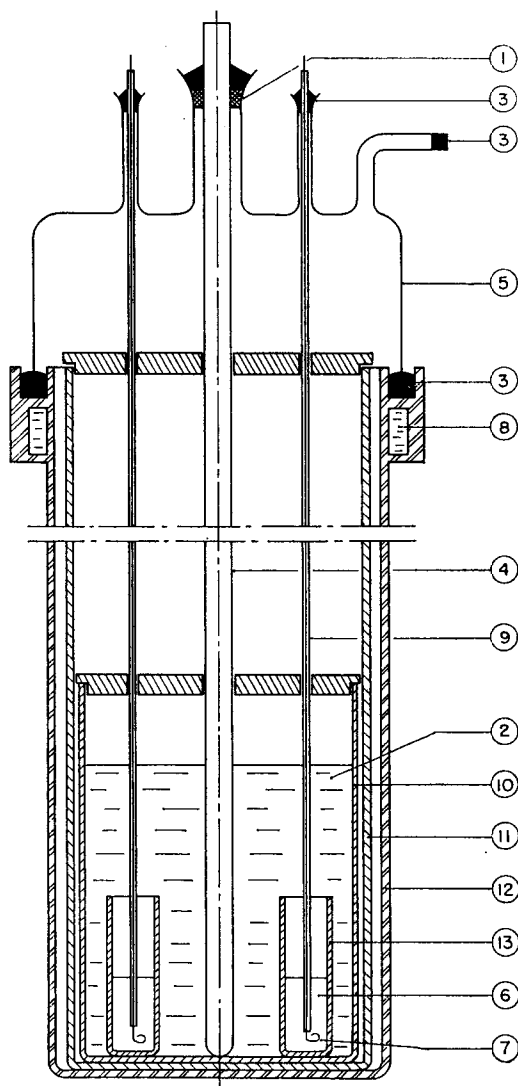


Figure 2. Cellule électrochimique utilisée à température élevée: (1) ciment Saueisen (2) électrolyte (3) piscine (4) gaine protectrice de thermocouple (5) couvercle en pyrex (6) alliage (7) jonction électrique en tungstène (8) circuit de refroidissement (9) gaine en alumine (10) creuset en alumine (11) gaine en mullite (12) gaine en acier inoxydable (13) creuset en alumine (9 dans chaque cellule).

L'électrolyte fondu est transféré dans le creuset en alumine contenant les alliages, la gaine de thermocouple et les jonctions en tungstène protégées par des tubes d'alumine. Cet ensemble, surmonté d'un couvercle en pyrex, est ensuite placé dans la gaine en mullite que contient un cylindre en acier inoxydable, refroidi à sa partie supérieure par un courant d'eau. L'étanchéité de la cellule ainsi réalisée est assurée par de la piscéine coulée dans la gorge aménagée à la partie supérieure de la gaine en acier. L'enceinte est alors placée sous vide, remplie d'argon purifié à la pression atmosphérique et finalement scellée.

Les tensions sont mesurées à l'aide d'un voltmètre numérique Hewlett-Packard, modèle 2010D, dont l'impédance d'entrée est égale à un mégohm. Les mesures sont effectuées dans les sens décroissant et croissant des températures, ce qui permet de vérifier la reproductibilité des résultats.

Trois électrodes de référence en étain, placées dans chaque cellule, permettent de vérifier le bon fonctionnement de la pile; les tensions entre ces électrodes étaient toujours inférieures à 0.2 mv et pouvaient atteindre 0.5 mv dans les cas les plus défavorables.

3. Résultats Expérimentaux

Pour différentes compositions d'alliages, nous avons suivi, entre 380 et 1050 °C, la variation de la f.e.m. avec la température. Les tensions mesurées sont directement liées à l'activité de l'étain dissous dans l'or par la relation suivante :

$$\begin{aligned} -2EF &= \bar{G}_{((\text{Sn}))} - G_{(\text{Sn})}^0 = \Delta\bar{G}_{((\text{Sn}))} \\ &= \Delta\bar{H}_{((\text{Sn}))} - T\Delta\bar{S}_{((\text{Sn}))} = RT \log a_{((\text{Sn}))} \end{aligned}$$

Nous avons reporté sur la Fig. 3 les tensions mesurées en fonction de la température. Comme le met en évidence cette représentation, nous avons observé un très bon recoupement des mesures réalisées avec les deux types de cellules utilisées.

Nous avons lissé les valeurs des f.e.m. mesurées en fonction de la température à l'aide d'un polynôme du premier degré pour les alliages dont la composition en or est telle que $x_{\text{Au}} \leq 0.30$ et $x_{\text{Au}} \geq 0.75$, du deuxième degré pour les alliages de composition en or située dans l'intervalle 0.30-0.75

$$E_{\text{mv}} = A_0 + A_1 T \quad \text{et} \quad E_{\text{mv}} = A_0 + A_1 T + A_2 T^2$$

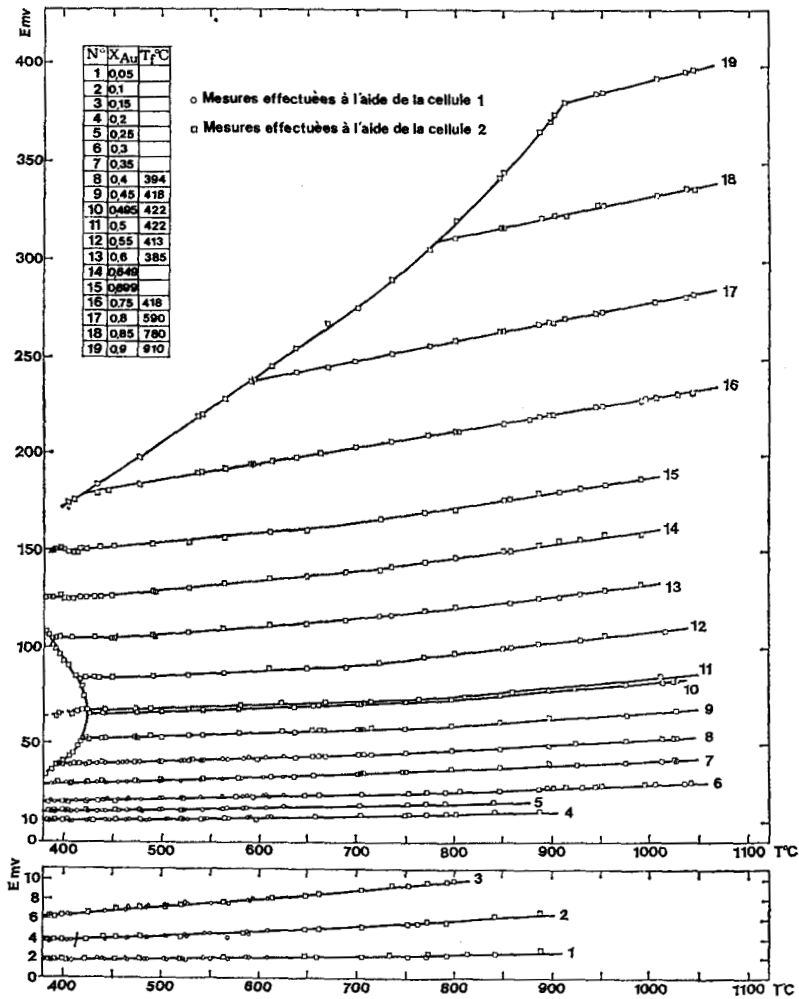


Figure 3. Variations des f.e.m. mesurées en fonction de la température.

TABLEAU I. Tableau des résultats

x_{Au}	0.05	0.1	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.495
A_0	0.397	0.205	0.967	1.870	6.108	8.853	15.959	30.267	45.121	65.828
$A_1 \cdot 10^2$	0.2122	0.5354	0.8293	1.2036	1.3176	1.6987	1.9729	0.7961	0.2356	-1.7627
$A_2 \cdot 10^6$								7.651	11.578	24.253
ErnV	2.90	6.53	10.77	16.10	21.69	28.89	39.29	50.39	64.11	78.91
$\Delta \bar{G}_{\text{Sn}}$ cal.	-133	-301	-496	-742	-1000	-1332	-1812	-2324	-2957	-3640
a_{Sn}	0.945	0.879	0.809	0.729	0.653	0.567	0.462	0.372	0.284	0.212
γ_{Sn}	0.994	0.976	0.951	0.911	0.870	0.810	0.710	0.620	0.516	0.419
$\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}$ cal.	-18	-9	-44	-86	-281	-408	-736	-820	-1239	-1563
ΔS_{Sn} u.e.	0.09	0.24	0.38	0.55	0.60	0.78	0.91	1.27	1.45	1.76
$\Delta S_{\text{Sn}}^{\text{XS}}$ u.e.	0.00	0.04	0.06	0.11	0.03	0.08	0.06	0.26	0.27	0.41
a_{Au}	0.001	0.002	0.005	0.008	0.012	0.018	0.027	0.039	0.057	0.079
γ_{Au}	0.022	0.028	0.034	0.043	0.049	0.060	0.079	0.099	0.127	0.161
$\Delta \bar{H}_{\text{Au}}$ cal.	-6860	-6720	-6674	-6400	-5910	-5330	-4731	-4372	-3979	-3649
ΔS_{Au} u.e.	7.88	5.74	4.94	4.22	3.87	3.39	3.04	2.62	2.28	1.94

Tableau des résultats (suite)

α_{Au}	0.5	0.55	0.60	0.649	0.699	0.75	0.80	0.85	0.9
A_0	73.729	96.134	105.210	124.189	152.407	119.554	152.267	201.354	225.960
$A_1 \cdot 10^2$	-3.0241	-4.9966	-2.7751	-2.9452	-4.2505	8.6176	9.9511	10.3517	13.0923
$A_2 \cdot 10^6$	30.522	47.260	39.393	46.888	56.612				
EmV	80.66	103.16	127.51	154.96	181.35	221.50	269.98	323.81	380.84
$\Delta \bar{G}_{Sn}$ cal.	-3721	-4759	-5882	-7148	-8366	-10218	-12454	-14938	-17569
α_{Sn}	0.205	0.132	0.081	0.047	0.028	0.013	0.005	0.001(7)	0.000(5)
γ_{Sn}	0.410	0.293	0.202	0.134	0.093	0.052	0.025	0.011	0.005
$\Delta \bar{H}_{Sn}$ cal.		-1872	-3053	-3220	-4379	-5515	-7024	-9288	-10424
$\Delta \bar{S}_{Sn}$ u.e.		2.44	2.36	3.30	3.32	3.97	4.59	4.77	6.04
$\Delta \bar{S}_{Sn}^{\infty}$ u.e.		0.86	0.54	1.22	0.94	1.22	1.40	1.01	1.47
α_{Au}		0.122	0.176	0.236	0.312	0.418	0.553	0.700	0.829
γ_{Au}		0.223	0.294	0.365	0.447	0.558	0.692	0.824	0.922
$\Delta \bar{H}_{Au}$ cal.		-3248	-2692	-2300	-1826	-1393	-954	-472	-309
$\Delta \bar{S}_{Au}$ u.e.		1.48	1.24	1.00	0.85	0.61	0.48	0.41	0.23

Nous indiquons dans le tableau les valeurs des coefficients A_0 , A_1 , A_2 obtenus par la méthode des moindres carrés.

Les grandeurs thermodynamiques de l'étain à 1183°K sont récapitulées dans le tableau et représentées sur les Figs. 4 et 5. Les variations d'enthalpie et d'entropie partielles de l'étain, pour les alliages de composition comprise entre $x_{Au} = 0.4$ et $x_{Au} = 0.7$, ont été déterminées par un lissage linéaire des tensions mesurées entre 700 et 1050°C. En effet, bien qu'un polynôme du deuxième degré représente correctement les résultats expérimentaux ($E = f(T)$) dans tout l'intervalle de température étudié, la détermination des grandeurs dérivées, $\Delta\bar{H}_{(Sn)}$ et $\Delta\bar{S}_{(Sn)}$, à partir d'une représentation linéaire, couvrant l'intervalle de température 700–1050°C, conduit à des résultats plus cohérents. (Il est important de signaler que les valeurs de E obtenues par cette représentation ne diffèrent jamais plus de 0.5% de celles obtenues à partir d'un polynôme de degré deux). Par intégration graphique de la relation de Gibbs–Duhem,

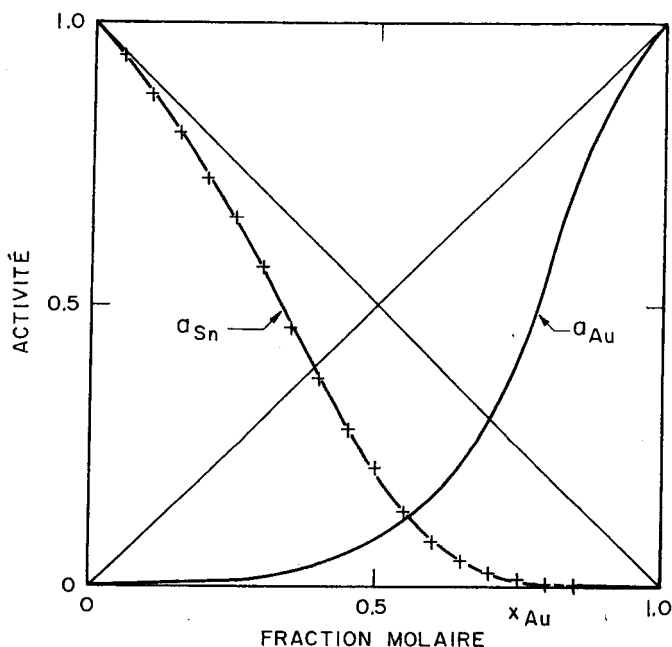


Figure 4. Activités de l'or et de l'étain, à 1183°K, en fonction de la fraction molaire en or.

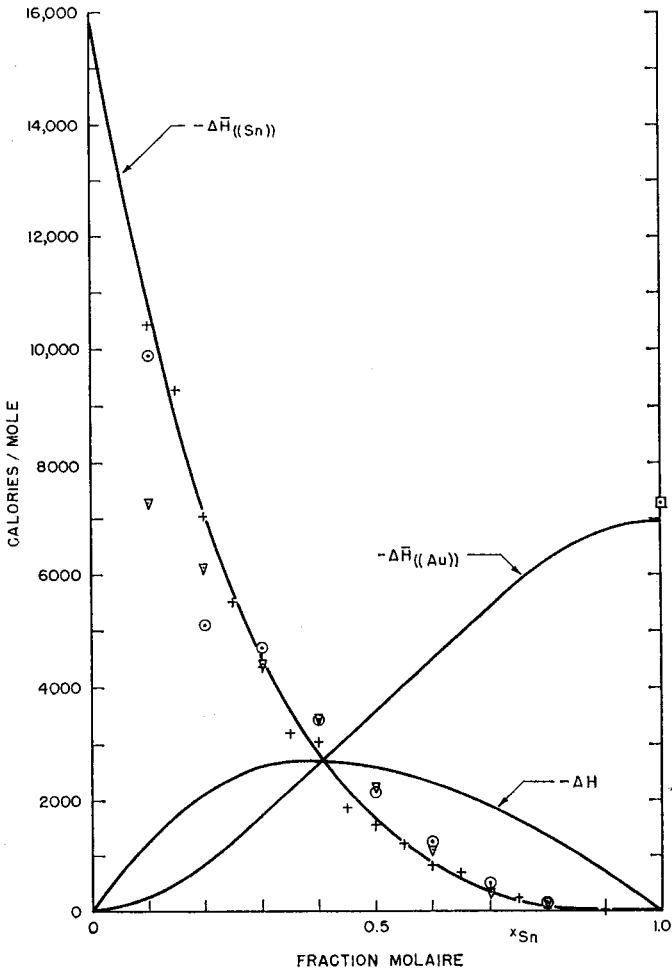


Figure 5. Courbes de variations d'enthalpie des alliages ((Au-Sn)): \square Chatillon-Colinet et collègues, (à 1008 °K) (8); \circ "Selected Values ..." (à 873 °K) (12); ∇ Kleppa (à 873 °K) (4); + Présent travail (à 1183 °K).

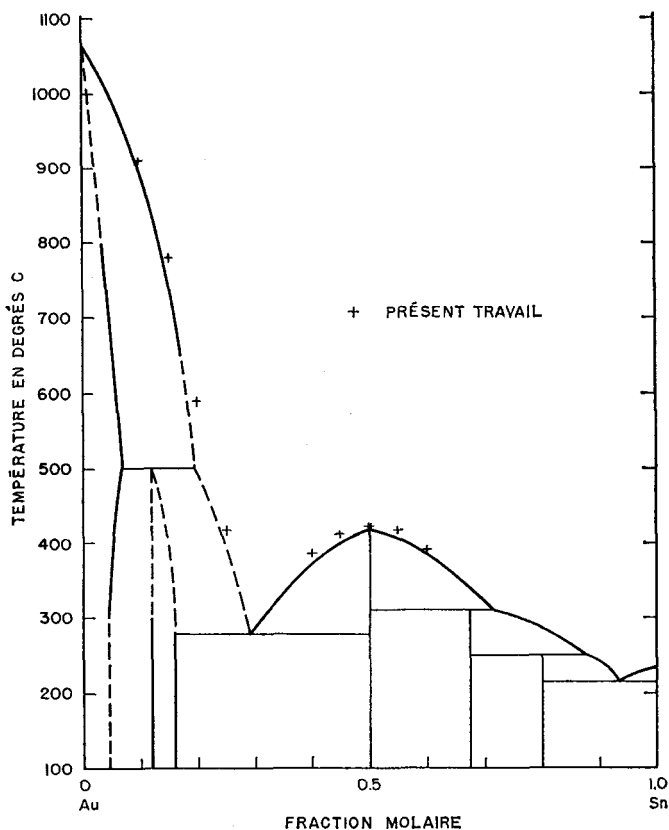


Figure 6. Diagramme de phases du système Au-Sn, d'après (11) + Présent travail.

nous avons déterminé les variations du coefficient d'activité de l'or à 1183 °K en fonction de la concentration, en utilisant la relation :

$$\left[\log \gamma_{((Au))} \right]_{x_{Au}=1}^{x_{Au}} = - \int_{x_{Au}=1}^{x_{Au}} \frac{x_{Sn}}{x_{Au}} d \log \gamma_{((Sn))},$$

l'état de référence est l'or pur liquide. L'alliage étudié le plus riche en or ($x_{Au} = 0.9$) se solidifiant à partir de 1183 °K, nous avons extrapolé la courbe $x_{Sn}/x_{Au} = f[\log \gamma_{((Sn))}]$ dans le domaine de concentration en or 0.9-1. Bien que cette extrapolation ne pose aucune difficulté, nous avons vérifié que la valeur du coefficient d'activité de l'or ainsi déterminée était en accord avec celle estimée à

partir du diagramme de phases, en admettant qu'à 1183 °K la phase solide de composition $x_{\text{Au}} \simeq 0.98$, en équilibre avec la phase liquide de composition $x_{\text{Au}} = 0.9$, était idéale. Les valeurs ainsi obtenues sont respectivement égales à 0.922 et 0.938, ce bon accord justifie l'extrapolation effectuée. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau. Nous avons représenté sur la Fig. 4 les valeurs de l'activité de l'étain et de l'or à 1183 °K et l'on observe que les écarts à l'idéalité sont très négatifs.

Enfin, nous avons déduit du tracé des courbes $E = f(T)$ certains points du liquidus du diagramme de phases Au-Sn. En effet, le début de solidification des alliages se traduit par une brusque variation de la pente dE/dT et à chacun des points anguleux observés sur la Fig. 3 correspond un point du liquidus, qui peut être ainsi déterminé avec précision.⁽¹⁰⁾ Nous avons reporté sur la Fig. 5 nos résultats ainsi que le liquidus proposé par Hansen.⁽¹¹⁾

4. Discussion

Les résultats expérimentaux obtenus font apparaître diverses singularités que nous nous proposons d'analyser brièvement.

Tout d'abord, si nous considérons la Fig. 3, nous remarquons, pour certains alliages, une évolution du gradient de la f.e.m. mesurée en fonction de la température, observation peu courante lorsqu'il s'agit d'une phase métallique liquide. Les variations les plus grandes sont observées aux basses températures et pour les alliages dont la concentration est située dans l'intervalle 0.495–0.6 ; elles s'atténuent ensuite pour ne plus être décelables au-delà de 750 °C ; d'autre part, aucune variation n'est observée à l'extérieur du domaine de concentration en or 0.35–0.7.

La pente des courbes $E = f(T)$ étant proportionnelle à l'entropie partielle de l'étain, grandeur directement liée à l'ordre régnant dans l'alliage, les variations de pente observées traduisent en conséquence une évolution de la structure du liquide. Nous sommes donc amenés à considérer avec Kleppa⁽⁴⁾ que la fusion du composé défini Au-Sn correspond à la disparition de l'ordre à longue distance, caractéristique de l'état solide, l'ordre à courte distance étant maintenu pour ne disparaître que progressivement lorsque la température s'élève. Le nombre de coordination étant égal à 6 dans

le composé défini Au-Sn de structure hexagonale, on peut admettre que ce nombre sera sensiblement le même dans la phase liquide, au voisinage du point de fusion ; de plus, si l'on suppose qu'à plus haute température et lorsque l'ordre à courte distance a disparu, le nombre de coordination est celui généralement adopté pour les liquides, c'est-à-dire 10, il n'est pas étonnant qu'une variation aussi grande du nombre de voisins, dans un intervalle de température relativement faible, entraîne une variation sensible du terme entropique.

La Fig. 3 montre également que, de part et d'autre du composé défini Au-Sn, la courbure des représentations $E = f(T)$ s'estompe, ce qui laisse présumer un effet de dilution des groupements Au-Sn, dans une matrice d'atomes répartis au hasard. Ces résultats semblent ainsi confirmer la description de l'état liquide proposée par Kaplow, et collègues,⁽³⁾ qui considèrent le composé défini Au-Sn comme une entité.

Lorsque les alliages s'enrichissent en étain, nous observons (Fig 3.) que les variations de la f.e.m. en fonction de la température sont linéaires. Nous avons pu comparer la valeur : $\Delta \bar{H}_{((Au))}^{\infty} = -6950$ cal., obtenue par extrapolation de la courbe $\Delta \bar{H}_{((Au))} = f(x_{Au})$ (Fig. 5), pour $x_{Au} = 0$ et $T = 1183$ °K, à celle obtenue par mesures calorimétriques⁽⁸⁾ : $\Delta \bar{H}_{((Au))}^{\infty} = -7270$ cal., à 1008 °K. De plus, ces dernières ayant été effectuées à 6 températures réparties dans l'intervalle 655-1008 °K, leurs auteurs ont observé que l'enthalpie partielle de l'or à dilution infinie augmente avec la température. Nous avons alors représenté leurs résultats sous la forme $\Delta \bar{H}_{((Au))}^{\infty} = f(T)$ et extrapolé la courbe pour déterminer : $\Delta \bar{H}_{((Au))}^{\infty} \simeq -7000$ cal., à 1183 °K. L'accord observé entre cette valeur et celle déduite de nos résultats expérimentaux est donc satisfaisant.

Une variation de l'enthalpie partielle de l'or avec la température, au voisinage de l'étain pur, impliquant également celle du solvant, ne semble pas compatible avec nos résultats de mesures mentionnés plus haut. Cependant, il faut signaler que la précision de nos mesures électrochimiques dans ce domaine de concentration n'est plus suffisante pour qu'une variation de dE/dT soit décelable, car les valeurs de f.e.m. sont alors petites.

Quoiqu'il en soit, et compte tenu de l'étude radiocristallographique de Furukawa et collègues,⁽⁷⁾ selon laquelle une structure ordonnée subsisterait dans l'étain après fusion, il est intéressant de rapprocher

le comportement des alliages très dilués en or, observé par calorimétrie, de celui des alliages de composition voisine de celle du composé défini.

Quant aux alliages riches en or, la Fig. 3 montre que les variations de E sont linéaires en fonction de la température. Ceci confirme que l'or se comporte comme un liquide simple et qu'aucune structure ordonnée ne subsiste dans ce métal après fusion.

En ce qui concerne la dissymétrie observée entre les courbes d'enthalpie partielle de l'or et de l'étain (Fig. 5), le caractère covalent de l'étain contribue certainement à la différence notable existant entre les enthalpies partielles limites de l'or et de l'étain. En effet, comme l'a suggéré Kubaschewski⁽¹³⁾ au sujet de la dissolution d'un métal dans un semi-métal, l'addition d'or à l'étain provoque la dissociation partielle ou complète, mais endothermiques, des agglomérats d'étain gris, ce qui implique une contribution positive à l'effet thermique. D'autre part, à ce phénomène de dissociation des agglomérats correspond un effet de dilution des atomes de soluté, ce qui tend à freiner les variations d'enthalpie partielle de l'or lorsque l'alliage s'enrichit en cet élément

$$\left(\left| \frac{d\Delta\bar{H}_{((Au))}}{dx_{Au}} \right|_{x_{Au} \rightarrow 0} < \left| \frac{d\Delta\bar{H}_{((Sn))}}{dx_{Sn}} \right|_{x_{Sn} \rightarrow 0} \right)$$

En définitive, cette étude du système or-étain, réalisée dans l'intervalle de température 380–1050 °C, nous a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques des alliages liquides dans un important domaine de concentration. L'intérêt de ce travail réside essentiellement dans la mise en relief de l'importance que peut parfois prendre, sur les propriétés thermodynamiques et leur évolution avec la température, la subsistance d'une structure ordonnée à l'état liquide.

5. Remerciements

Les auteurs sont redevables à Monsieur S. Lacroix qui participa à la mise au point des expériences et à Madame C. Chatillon qui contribua, par la documentation qu'elle mit à notre disposition, à parfaire notre connaissance des travaux antérieurs sur le système Au-Sn.

Enfin, ce travail a été réalisé avec l'appui financier du Conseil National des Recherches du Canada (A 3520) et du Ministère de l'Éducation de la Province de Québec (CRP 189-69).

RÉFÉRENCES

1. Hendus, H., *Z. Naturforsch* **2**, 505, 1947.
2. Orton, B. R. et Williams, G. I., Research report, R 129/4/March, 1960, Fulmer research institute.
3. Kaplow, R., Strong, S. L., and Averbach, B. L., Local atomic arrangements studied by X-ray diffraction, Metallurgical Society Conference, 36 Chicago 1965. Gordon and Breach Science publishers, New York. Edited by J. B. Cohen and J. E. Hilliard.
4. Kleppa, O. J., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3346 (1950).
5. Roll, V. A. et Uhl, E., *Z. Metallk.* **50**, 159 (1959).
6. Jena, A. K. et Leach, J. S. L., *Act. Metallurgica* **14**, 1595 (1966).
7. Furukawa, K., Orton, B. R., Hamor, J., et Williams, G. I., *Phil. Mag.* **8**, 141 (1963).
8. Chatillon-Colinet, C., Mathieu, J. C., Desre, P., et Bonnier, E., *C.R. Acad. Sc., Paris* **268**, 909 (1969).
9. Kleppa, O. J., *J. Phys. Chem.* **60**, 842 (1956).
10. Massart, G., Desre, P., et Bonnier, E., *C.R. Acad. Sc., Paris* **262**, 265 (1966).
11. Hansen, M. et Anderko, K., *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, New York (1958).
12. Hultgren, R., Orr, R. L., Anderko, P. D., et Kelley, K. K., *Selected Values of thermodynamic properties of metals and alloys*, Wiley, New York (1963).
13. Kubaschewski, O. et Evans, E., *Metallurgical thermochemistry*, Pergamon Press, London (1956).