

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME TERNAIRE ALUMINIUM-GALLIUM-ÉTAIN

JEAN-LOUIS GAUNE, MICHÈLE GAMBINO ET JEAN-PIERRE BROS

*Thermodynamique des solutions métalliques à composants multiples, U.E.R. de Chimie,
Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 3 (France)*

RÉGINA MARTIN-GARIN ET IBRAHIM ANSARA

*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques associé au C.N.R.S. (L.A. 29),
E.N.S.E.E.G., B.P. 44, 38401 Saint Martin d'Hères (France)*

(Reçu le 5 mai 1976)

ABSTRACT

The heats of mixing of ternary liquid aluminium-gallium-tin alloys have been measured in a high temperature microcalorimeter at 995 K. The partial free energy of aluminium of such alloys have been obtained from e.m.f. measurements.

These results, combined with the thermodynamic properties of the binary systems, enable the calculation of such properties in the whole composition range from which the phase diagram is derived.

RÉSUMÉ

Les variations d'enthalpie de mélange du système aluminium-gallium-étain ont été déterminées par microcalorimétrie haute température à 995 K, alors que les variations d'enthalpie libre partielle de l'aluminium sont déduites de mesures électrochimiques.

Ces résultats, combinés aux grandeurs thermodynamiques des systèmes binaires limitrophes, permettent de décrire les propriétés dans tout l'intervalle de composition et d'établir le liquidus du diagramme d'équilibre des phases.

INTRODUCTION

Les seuls renseignements thermodynamiques connus relatifs au système ternaire aluminium-gallium-étain dérivent des mesures de force électromotrice de piles de concentration réalisées par Lee et Yazawa¹. Ces renseignements sont trop fragmentaires pour qu'il soit possible, comme cela a été fait pour d'autres systèmes ternaires²⁻⁶, d'une part de proposer l'ensemble des fonctions thermodynamiques de mélange, d'autre part d'évaluer correctement le diagramme d'équilibre des phases. Des mesures d'enthalpie de mélange par calorimétrie ainsi que des déterminations d'enthalpie libre partielle de l'aluminium par voie électrochimique ont donc été entreprises.

ANALYSE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES SYSTÈMES BINAIRES LIMITROPHES

L'étude thermodynamique d'un système ternaire est facilitée par une bonne connaissance des grandeurs thermodynamiques des systèmes binaires limitrophes. Aussi, dans ce paragraphe, rappellerons-nous les valeurs indispensables à cette étude.

Système aluminium-étain

Le diagramme d'équilibre des phases du système Al-Sn est du type eutectique déporté. Les nombreuses données expérimentales critiquées soit par Hultgren⁷, soit par Slough⁸ sont compatibles avec le diagramme de phases relevé par Shunk⁹.

A partir des données thermodynamiques de Slough⁸, l'enthalpie molaire référée aux éléments purs liquides et l'entropie molaire d'excès de la solution peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$\Delta H_M = x_{Al}(1-x_{Al})[658,92x_{Al}^3 + 2079,69x_{Al}^2 - 469,08x_{Al} + 3456] \text{ cal mol}^{-1} \text{ **}$$

$$S_M^{\text{ex}} = x_{Al}(1-x_{Al})[-2,1x_{Al}^3 + 4,31x_{Al}^2 - 1,92x_{Al} + 1,21] \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Système gallium-étain

Le diagramme d'équilibre des phases de ce système présente d'une part un eutectique déporté du côté du gallium, d'autre part une solution solide riche en étain. Les grandeurs d'excès de mélange des solutions liquides et solides, compatibles avec le diagramme d'équilibre des phases, peuvent être exprimées par les relations suivantes (2) :



$$\Delta H_M = x_{Sn}(1-x_{Sn})(108,32x_{Sn}^2 - 232,54x_{Sn} + 916,7) \text{ cal mol}^{-1}$$

$$S_M^{\text{ex}} = x_{Sn}(1-x_{Sn})0,25 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



$$\Delta H_M = x_{Sn}(1-x_{Sn})1750 \text{ cal mol}^{-1}$$

l'entropie d'excès de la phase solide est supposée nulle.

Système aluminium-gallium

Le diagramme d'équilibre des phases de ce système est du même type que le précédent.

*1 calorie = 4,184 Joules.

** Dans cet article x_i et N_i symbolisent respectivement les fractions molaires du métal i dans l'alliage binaire et dans l'alliage ternaire.

***s et l placés en exposant signifient « état solide » et « état liquide ».

Les grandeurs de mélange de la solution liquide sont celles citées par Hultgren⁷ soit pour :



$$\Delta H_M = x_{Ga}(1-x_{Ga})(167,29x_{Ga}^2 - 456,22x_{Ga} + 819,21) \text{ cal mol}^{-1}$$

$$S_M^{ex} = x_{Ga}(1-x_{Ga})(0,2x_{Ga}^2 - 0,504x_{Ga} + 0,524) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Afin de décrire complètement le système, les grandeurs relatives à la solution solide ont été estimées pour la réaction de mélange :



$$\Delta H_M = x_{Ga}(1-x_{Ga}) 1750 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$S_M^{ex} = 0,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

MESURES CALORIMÉTRIQUES

Les enthalpies de mélange de la solution ternaire liquide Al+Ga+Sn ont été déterminées à l'aide d'un microcalorimètre E. Calvet haute température. Cet appareil et son mode opératoire ont été décrits par ailleurs^{10,11}.

La température expérimentale est de 995 K; la fraction molaire de l'étain N_{Sn} dans l'alliage ternaire varie entre 0 et 0,6 pour des rapports N_{Al}/N_{Ga} respectivement égaux à 1/3, 1/2, 1/1, 2/1 et 3/1.

L'étain*, le gallium** et l'aluminium*** ont une pureté de 99,999 atomes pour cent.

Les valeurs expérimentales obtenues sont reportées dans le Tableau 1, la précision de ces résultats est de l'ordre de 6%.

TABLEAU 1

N_{Sn}	N_{Al}/N_{Ga}	ΔH_M (mesuré) (cal mol ⁻¹)	ΔH_M (calculé) (cal mol ⁻¹)	$\Delta H_M^{(mes.)} - \Delta H_M^{(cal.)}$ (cal mol ⁻¹)
0,00	1/3	105,0	107,08	-2,08
0,10	1/3	244,1	217,59	26,51
0,20	1/3	366,7	327,32	39,38
0,30	1/3	455,3	418,41	36,89
0,40	1/3	498,8	477,32	21,48
0,50	1/3	492,5	495,12	-2,62
0,60	1/3	438,4	467,66	-29,26

(Suite du tableau en p. 220)

*L'étain est un produit Koch-Light.

**Le gallium est aimablement fourni par Monsieur P. De la Breteque, Directeur de Recherche SFIA, Marseille.

***L'aluminium est un produit Prolabo.

TABLEAU I (suite)

N_{Sa}	N_{Aa}/N_{Ca}	ΔH_M (mesuré) (cal mol ⁻¹)	ΔH_M (calculé) (cal mol ⁻¹)	$\Delta H_M^{(max.)} - \Delta H_M^{(cal.)}$ (cal mol ⁻¹)
0,70	1/3	(354,7) ^a	395,74	-41,04
0,80	1/3	(255,2)	285,33	-30,13
0,90	1/3	(134,5)	147,78	-13,28
0,00	1/2	125	125	0
0,10	1/2	349	306	43
0,20	1/2	495	448	47
0,30	1/2	573	546	27
0,40	1/2	592	590	2
0,50	1/2	561	592	-31
0,60	1/2	491	545	-54
0,70	1/2	(390)	448	-58
0,80	1/2	(268)	320	-52
0,90	1/2	(135)	164	-29
0,00	1/1	157,0	158,23	-1,23
0,10	1/1	425,5	429,32	-3,82
0,20	1/1	611,5	627,97	-16,47
0,30	1/1	724,7	754,12	-29,42
0,40	1/1	770,5	809,14	-38,64
0,50	1/1	755,6	796,20	-40,60
0,60	1/1	688,9	720,79	-31,79
0,70	1/1	569,8	590,60	-20,80
0,80	1/1	(412,2)	416,90	-4,70
0,90	1/1	(220,0)	214,02	6,02
0,00	2/1	153,0	152,98	0,02
0,10	2/1	516,1	538,87	-22,77
0,20	2/1	766,9	793,06	-26,16
0,30	2/1	916,2	934,55	-18,35
0,40	2/1	974,3	980,34	-6,04
0,50	2/1	951,9	945,30	6,60
0,60	2/1	(859,4)	842,80	16,60
0,70	2/1	(707,5)	685,14	22,36
0,80	2/1	(506,6)	484,14	22,46
0,90	2/1	(267,3)	251,63	15,67
0,00	3/1	135,0	134,18	0,82
0,10	3/1	557,0	566,82	9,66
0,20	3/1	856,0	842,07	13,93
0,30	3/1	1021,0	989,22	31,78
0,40	3/1	1078,0	1032,18	45,82
0,50	3/1	1040,0	990,84	49,16
0,60	3/1	926,0	881,55	44,45
0,70	3/1	(748,0)	717,67	30,33
0,80	3/1	(524,0)	510,19	13,81
0,90	3/1	(270,0)	268,30	1,70

^aLes valeurs entre parenthèses sont extrapolées.

La variation de l'enthalpie de mélange de la solution liquide Al-Ga-Sn peut être représentée par une équation dérivant de celle proposée par Toop¹² soit :

$$\Delta H_M = \left[\frac{N_{Al}}{1-N_{Sn}} \Delta H_{Al-Sn} + \frac{N_{Ga}}{1-N_{Sn}} \Delta H_{Ga-Sn} \right]_{N_{Sn}} + (1-N_{Sn})^2 [\Delta H_{Ga-Sn}]_{N_{Ga}/N_{Sn}} + N_{Al} \cdot N_{Ga} \cdot N_{Sn} (\alpha N_{Sn} + \beta N_{Al} + \gamma N_{Ga}) \quad (1)$$

Les coefficients α , β et γ de l'équation (1) sont calculés par la méthode des moindres carrés et sont respectivement égaux à 10952, 10023 et $-9499 \text{ cal mol}^{-1}$. L'écart quadratique moyen est de 26 cal mol^{-1} ; les valeurs calculées de ΔH_M sont comparées aux valeurs expérimentales dans le Tableau 1. La Fig. 1 donne l'allure de la fonction enthalpie de mélange ainsi obtenue.

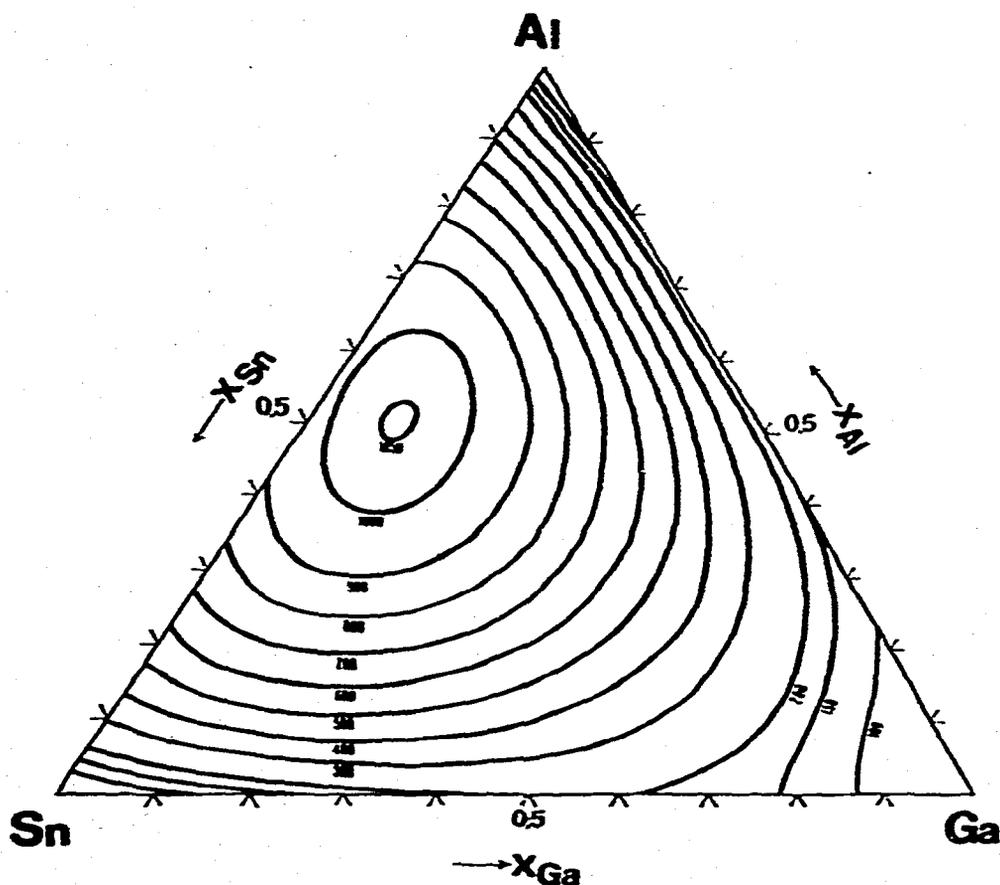


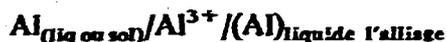
Fig. 1. Courbes isoenthalpiques à 995 K.

TABLEAU 2

N_{Al}	N_{Ga}/N_{Sn}	Référence Al solide			Référence Al liquide		
		$E = aT + b$ (mV)	$\Delta\bar{H}_{Al}$ (cal mol ⁻¹)	$\Delta\bar{S}_{Al}$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	$E = aT + b$ (mV)	$\Delta\bar{H}_{Al}$ (cal mol ⁻¹)	$\Delta\bar{S}_{Al}$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
0,10	4/1	0,1137 T - 51,70	3580	7,88	0,0737 T - 14,10	976	5,10
0,30	4/1	0,0808 T - 47,98	3327	5,60	0,0410 T - 10,72	743	2,84
0,50	4/1	0,0662 T - 45,83	3123	4,58	0,0224 T - 4,78	331	1,55
0,70	4/1	0,0536 T - 41,49	2873	3,71	0,0144 T - 4,87	337	0,99
0,90	4/1	0,0527 T - 46,35	3209	3,65	0,0060 T - 2,81	195	0,04
0,20	1/1	0,0981 T - 61,12	4232	6,79	0,0603 T - 25,80	1787	4,17
0,40	1/1	0,0752 T - 54,07	3744	5,21	0,0341 T - 15,39	1066	2,35
0,10	1/9	0,1175 T - 76,08	5268	8,14	0,0798 T - 41,04	2842	5,53
0,20	1/9	0,0982 T - 71,11	4925	6,80	0,0592 T - 34,68	2402	4,10
0,30	1/9	0,0764 T - 58,49	4051	5,29	0,0443 T - 28,04	1941	3,07
0,40	1/9	0,0802 T - 65,12	4510	5,55	0,0361 T - 24,11	1670	2,50
0,50	1/9	0,0728 T - 60,86	4215	5,04	0,0284 T - 24,11	1356	1,96
0,60	1/9	0,0658 T - 56,02	3879	4,56	0,0195 T - 12,97	879	1,35

MESURES ÉLECTROCHIMIQUES

La pile de concentration utilisée^{13,14} pour déterminer l'enthalpie libre de l'aluminium dans différents alliages ternaires est du type :



L'électrolyte est le mélange eutectique LiCl-KCl dont la température de fusion est de 623 K dans lequel une faible quantité d' AlCl_3 est dissous. Le caractère très hygroscopique de ce mélange nécessite de prendre de grandes précautions lors de sa préparation.

Les mesures potentiométriques ont été faites dans l'intervalle de température 573–1173 K et les résultats sont portés dans le Tableau 2.

L'analyse des droites $E=f(T)$ dont les coefficients sont déterminés par régression linéaire sur les points expérimentaux (Fig. 2) montre que pour une température de fusion inférieure à celle de l'aluminium, les alliages liquides contenant du gallium et de l'étain dans un rapport égal à 4 ou 1 sont en équilibre avec une solution solide, alors que pour le rapport 1/9 l'équilibre est réalisé pratiquement avec de l'aluminium pur.

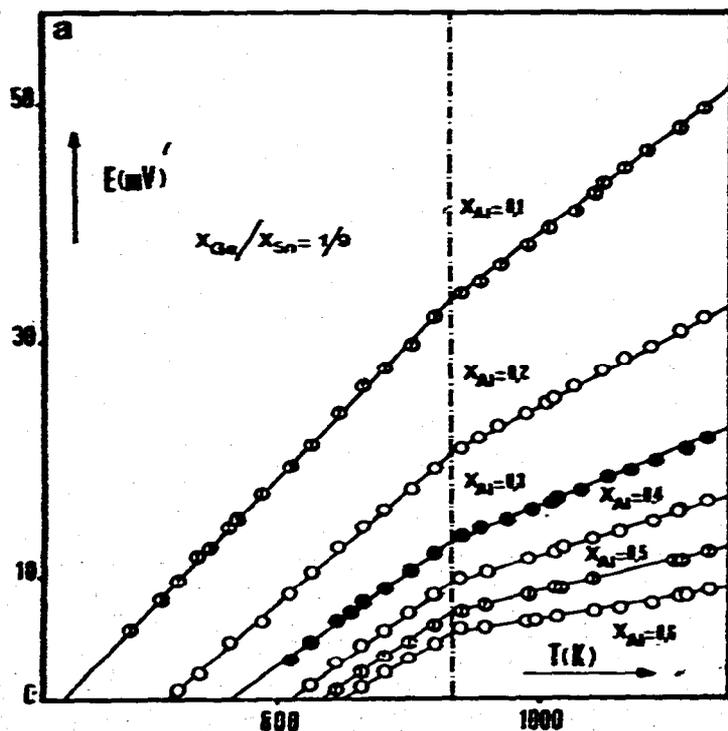


Fig. 2. (Voir légende page suivante).

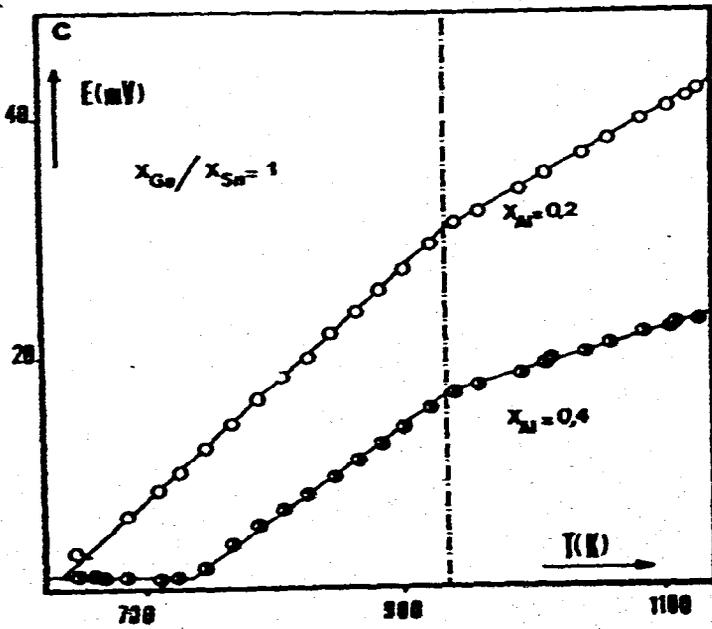
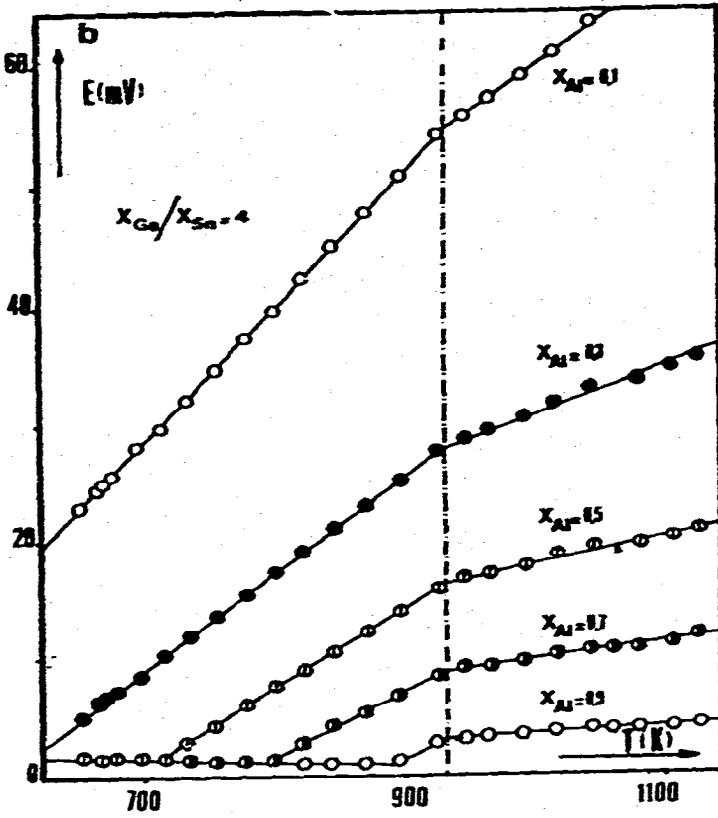


Fig. 2. Forces électromotrices mesurées. Système Al-Ga-Sn pour $x_{Ga}/x_{Sn} =$ (a), 1/9; (b), 4; (c) 1.

La température du liquidus pour différentes compositions d'alliages déduites de ces équations figure dans le Tableau 3. Les enthalpies libres partielles de l'aluminium à 1023 K ainsi que les valeurs proposées par Lee¹ sont indiquées dans le Tableau 4.

TABLEAU 3

TEMPÉRATURES DU LIQUIDUS

N_{Ga}/N_{Sn}	N_{Al}	$T_{liq} (K) exp$	N_{Ga}/N_{Sn}	N_{Al}	$T_{liq} (K) exp$
1/9	0,1	641	4/1	0,1	522
1/9	0,2	721	4/1	0,3	618
1/9	0,3	768	4/1	0,5	710
1/9	0,4	813	4/1	0,7	794
1/9	0,5	833	4/1	0,9	892
1/9	0,6	853			
			1/1	0,2	633
			1/1	0,4	737

TABLEAU 4

ENTHALPIES LIBRES MOLAIRES PARTIELLES DE L'ALUMINIUM À 1023 K

(valeurs mesurées et calculées)

N_{Al}	N_{Ga}/N_{Sn}	$\Delta \bar{G}_{Al} (mesuré)$ (cal mol ⁻¹)	$\Delta \bar{G}_{Al} (cal.)$ (cal mol ⁻¹)	$\Delta \bar{G}_{Al}^{cal.} - \Delta \bar{G}_{Al}^{mes.}$ (cal mol ⁻¹)
0,10	1/9	-2812,0	-2849,79	37,79
0,20	1/9	-1793,0	-1836,28	43,28
0,30	1/9	-1200,0	-1242,37	42,37
0,40	1/9	-885,0	-876,06	-8,94
0,50	1/9	-653,0	-626,44	-26,56
0,60	1/9	-486,0	-450,71	-35,29
0,10	4/1	-4243,0	-4293,84	50,84
0,30	4/1	-2163,0	-2086,15	-76,85
0,50	4/1	-1258,0	-1163,52	-94,48
0,70	4/1	-681,0	-615,71	-65,29
0,90	4/1	-233,0	-199,79	-33,21
0,20	1/1	-2488,0	-2547,54	59,54
0,40	1/1	-1347,0	-1257,62	-89,38
0,14	1/1	-3325,0	-3272,42	-52,58
0,33	1/1	-1750,0	-1589,48	-160,52
0,60	1/1	-791,0	-666,72	-124,28
0,80	1/1	-3346,0	-329,85	-16,15
0,34	2,43 (réf. 1)	-1019,0	-1310,37	291,37
0,20	0,33 (réf. 1)	-2954,0	-2832,01	-121,99
0,34	0,41 (réf. 1)	-1520,0	-1753,98	233,98
0,20	3,00 (réf. 1)	-2237,0	-2152,46	-84,54

Afin de déduire les entropies d'excès des différents mélanges, les valeurs expérimentales citées dans le Tableau 4 ont été ajustées au moyen d'une relation identique à (1), les coefficients α , β et γ étant également obtenus par un traitement des moindres carrés. Il s'ensuit que les valeurs de tels paramètres pour l'entropie d'excès sont respectivement égales à 13,696, 12,231 et $-6,322 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

CALCUL DU DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE DES PHASES DU SYSTÈME TERNAIRE

Le liquidus du diagramme d'équilibre des phases peut être calculé puisque toutes les grandeurs thermodynamiques de la phase liquide sont connues. Pour des températures supérieures à celles de la fusion de l'étain pur, la solution liquide est supposée être en équilibre avec la solution solide binaire Al-Ga riche en aluminium. Les compositions à l'équilibre à une température T sont obtenues par minimisation de l'enthalpie libre du système biphasé qui s'exprime par la relation suivante :

$$\left[\Delta G = \frac{N_{\text{Al}} - N_{\text{Al}}^1}{x_{\text{Al}}^s - N_{\text{Al}}^1} \Delta G^s_{x_{\text{Al}}^s} + \frac{N_{\text{Al}} - x_{\text{Al}}^s}{N_{\text{Al}}^1 - x_{\text{Al}}^s} \Delta G^1_{N_{\text{Al}}, N_{\text{Ga}}} \right]_T \quad (2)$$

où ΔG^s enthalpie libre de la solution solide Al-Ga référée à l'aluminium et au

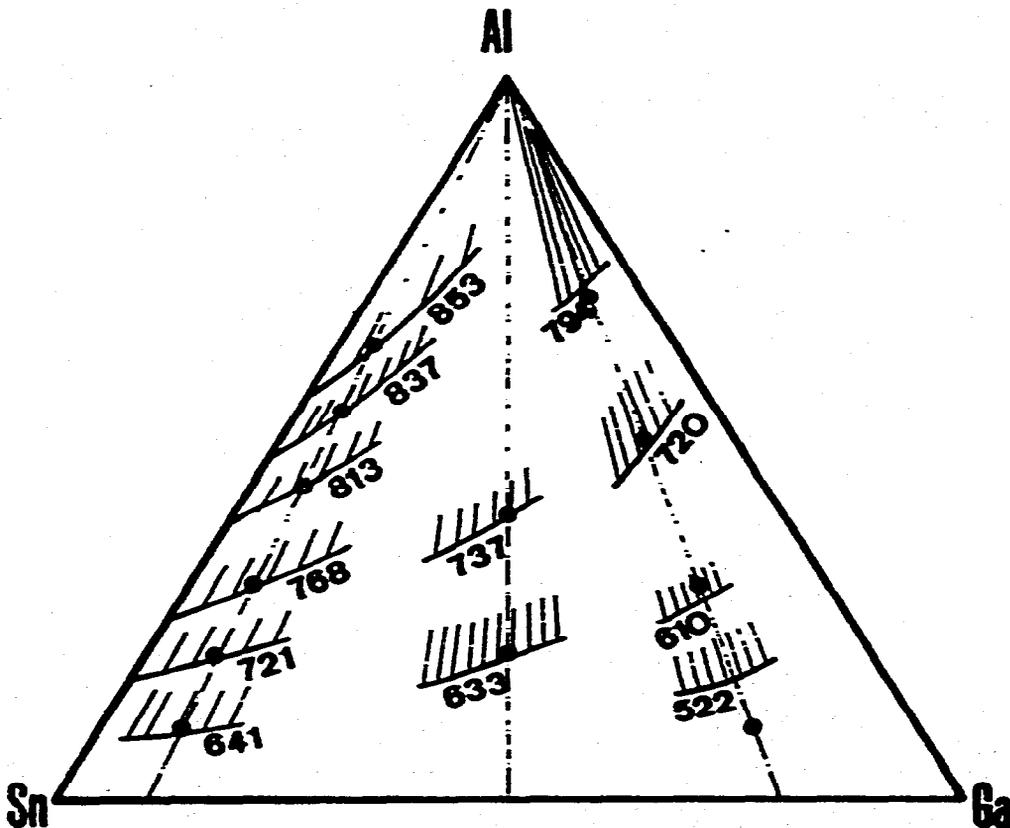


Fig. 3. Comparaison entre valeurs calculées et expérimentales du liquidus. ●, Valeur expérimentale; —, isotherme calculé ($T(K)$).

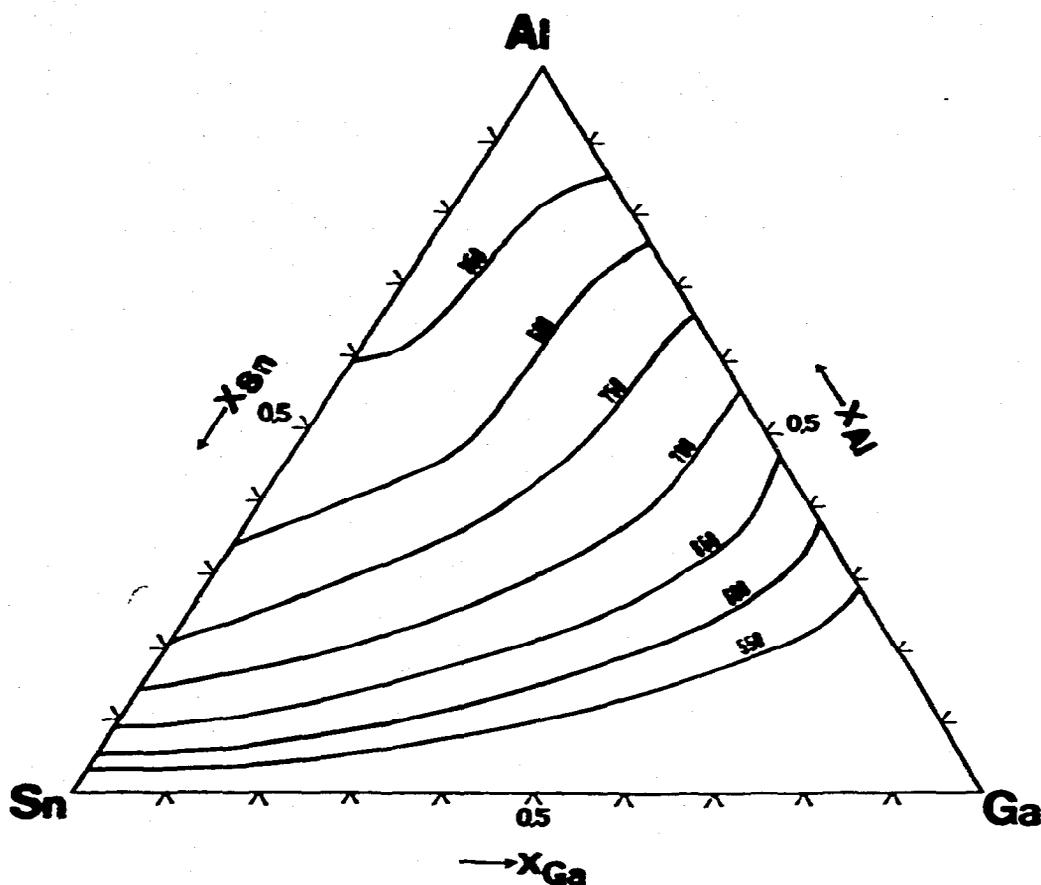


Fig. 4. Liquidus du système Al-Ga-Sn (T en Kelvin).

gallium purs liquides ($\Delta G_{Ga}^{s \rightarrow l} = 1336 - 4,411 T$, $\Delta G_{Al}^{s \rightarrow l} = 2580 - 2,76 T$ cal mol⁻¹) ne dépend que d'une variable indépendante x_{Al}^s . En fixant une valeur de la composition globale N_{Al} , N_{Sn} le nombre de variables indépendantes pour une température donnée est égale à 2. La minimisation de ΔG est effectuée suivant la méthode décrite par Nelder¹⁵.

Les températures calculées pour les différentes compositions d'alliages sont en excellent accord avec les valeurs déduites des mesures de force électromotrice comme le montre la Fig. 3. La nappe liquidus déduite du calcul est représentée sur la Fig. 4.

CONCLUSION

Les mesures calorimétriques et potentiométriques ont permis de proposer l'ensemble des fonctions thermodynamiques de mélange du système ternaire liquide aluminium-gallium-étain.

A partir de ces résultats et en utilisant les données relatives aux systèmes binaires limitrophes, les différentes grandeurs thermodynamiques de mélange ont pu être

représentées par des équations analytiques ce qui a permis de calculer le liquidus du diagramme d'équilibre des phases, dont certains points sont confirmés par les quelques températures d'équilibre déterminées expérimentalement. Cette étude présente donc une description thermodynamique complète du système ternaire Al-Ga-Sn.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Y. K. Lee et A. Yazawa, *J. Japan Inst. Met.*, 33 (1969) 323; Y. K. Lee, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, (1970) 4, 9.
- 2 I. Ansara, J. P. Bros et P. Spencer, *Rapport LTPCM-1974-TM 04*, ENSEEG Domaine Universitaire, B.P. 44, 38401 Saint-Martin d'Hères.
- 3 F. Ajersch, E. Hayer, J. N. Barbier et I. Ansara, *Z. Metallkd.*, 66 (1975) 10, 624.
- 4 M. Gambino, J. P. Bros et I. Ansara, *Colloque Int. du CNRS « Thermochimie »*, Marseille, 1971, p. 201.
- 5 M. Gambino, J. P. Bros et I. Ansara, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 10 (1973) 5.
- 6 I. Ansara, M. Gambino et J. P. Bros, *J. Cryst. Growth*, 32 (1976) 101.
- 7 R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser et K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1973.
- 8 W. Slough, *Rapport NPL DCS Note 9*, Nov. 1970.
- 9 F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys*, Second supplement, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 10 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
- 11 J. L. Gaune, *Thèse Doct. de Spécialité*, Université de Provence, Marseille, 1974.
- 12 W. G. Toop, *Trans. Met. Soc. AIME*, 233 (1965) 850.
- 13 G. Massart, F. Durand et E. Bonnier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 87.
- 14 R. Martin-Garin, G. Massart, P. Desre et E. Bonnier, *C. R. Acad. Sci.*, C-262 (1966) 335.
- 15 J. A. Nelder et R. Mead, *Comp. J.*, 7 (1965) 308.