

## ETUDE PAR EFFUSIOMETRIE DE TORSION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES EN PHASE SOLIDE DES LAITONS BINAIRES (Cu, Zn)

CH. CUNAT, M. DIRAND, J. P. HILGER ET J. HERTZ

*Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique et L.A. au CNRS no 159, Université de Nancy I, C.O.140, 54037 Nancy Cedex (France)*

(Reçu le 8 juin 1978)

### ABSTRACT

The Gibbs thermodynamic variables which we have determined for thirteen brass alloys (Cu, Zn) are in good accord with the literature. The experimental conditions were as close as possible to those of sublimation in static vacuum. The application of the test of the third law in  $\beta$ -brass shows that our free enthalpy measurements are in agreement with the measurements of specific heat by Moser. The primary solid solution  $\alpha$  copper of the binary brasses shows quasi-regular behaviour over the whole composition range. Our measurements seem to indicate the existence of a  $\beta' / (\alpha + \gamma)$  eutectoid at a temperature less than 100°C. The high degree of order of the  $\gamma$  phase is seen in the large negative values of excess entropy.

### RÉSUMÉ

Les grandeurs de Gibbs des laitons binaires (Cu, Zn) en phase solide déterminées sur treize alliages par effusiométrie de torsion sont en bon accord avec la littérature. Les conditions expérimentales sont aussi proches que possible des conditions de sublimation en vase clos. L'application du test de troisième loi sur un laiton  $\beta$  permet de s'assurer de la bonne cohérence de nos mesures d'enthalpie libre avec les mesures de chaleur spécifiques de Moser. La solution solide primaire cuivre  $\alpha$  des laitons binaires présente un comportement quasi-régulier sur toute son étendue. Nos mesures semblent indiquer l'existence d'un eutectoïde  $\beta' / (\alpha + \gamma)$  à une température inférieure à 100°C. L'entropie d'excès très négative des laitons  $\gamma$  traduit l'ordre élevé de cette phase.

### INTRODUCTION

Les grandeurs de Gibbs des laitons binaires (Cu, Zn) ont été déterminées expérimentalement par deux types de méthodes: la mesure des tensions de vapeur et les méthodes galvaniques. Dans leur récente compilation Hultgren et al.<sup>1</sup> ont retenu parmi ces mesures, les valeurs de tension de vapeur des laitons  $\alpha$  de Har-

greaves<sup>2</sup>, de Pemsler et Rapperport<sup>3</sup> et les enthalpies libres de formation des phases  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\varepsilon$  obtenues par Ölander<sup>4</sup> au moyen de piles de mesure.

Il nous a paru intéressant d'explorer l'ensemble du diagramme binaire (Cu, Zn) en phase solide pour tester un effusiomètre de torsion que nous avons construit et mis au point<sup>5, 6</sup>. En effet, l'étude thermodynamique des laitons binaires en phase solide, se prête parfaitement bien à la technique d'effusion-torsion: le rapport des tensions de vapeur du zinc et du cuivre est de l'ordre de  $5 \times 10^{12}$  vers  $500^\circ\text{C}$ <sup>7</sup>. Il est donc possible d'explorer le diagramme jusqu'à des rapports d'activité ( $a_{\text{Zn}}/a_{\text{Cu}}$ ) de l'ordre de  $10^{-9}$  en conservant toute sa signification à l'expérience, la pression de vapeur de sublimation des laitons binaires pouvant être assimilée à la pression partielle du zinc allié.

Dans notre expérience, nous cherchons à réaliser par sublimation en vase presque clos, l'équilibre thermodynamique, entre la phase vapeur et la phase solide constituée de zinc pur, pour les étalonnages du pendule, ou de zinc allié pour les mesures proprement dites.

La pression partielle  $P_{\text{Zn}}$  est liée au potentiel chimique du zinc par la relation

$${}^g\mu_{\text{Zn}} = {}^g\mu_{\text{Zn}}^*(T) + RT \ln \frac{P_{\text{Zn}}}{P^0} \quad (1)$$

lui-même lié à l'activité  $a_{\text{Zn}}$  dans la phase solide, par l'équation d'équilibre

$${}^g\mu_{\text{Zn}} = {}^s\mu_{\text{Zn}} = {}^s\mu_{\text{Zn}}^*(T, P) + RT \ln a_{\text{Zn}}(T, P, x_{\text{Zn}}) \quad (2)$$

Pour les pressions utilisées ( $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  atm) on peut considérer les potentiels chimiques des phases condensées comme largement indépendants de la pression

$${}^s\mu_{\text{Zn}} = {}^s\mu_{\text{Zn}}^*(T) + RT \ln a_{\text{Zn}}(T, x_{\text{Zn}}) \quad (3)$$

L'activité  $a_{\text{Zn}} = 1$  représente ainsi le métal pur zinc solide quelle que soit la température.

Deux mesures de pression de vapeur par effusiométrie de torsion permettent d'atteindre l'activité zinc selon

$$a_{\text{Zn}}(T, x_{\text{Zn}}) = \frac{P_{\text{Zn}}(T, x_{\text{Zn}})}{P_{\text{Zn}}^*(T)} \quad (4)$$

L'intégration isotherme de l'équation de Gibbs–Duhem permet ensuite la détermination des activités cuivre et donc des enthalpies libres intégrales de formation des laitons binaires.

#### PRINCIPE DE LA MESURE DES PRESSIONS DE VAPEUR PAR EFFUSIOMÉTRIE DE TORSION

L'effusiomètre<sup>5, 6</sup> (Fig. 1) est constitué d'une cellule en nitrure de bore, remplie de poudre métallique, suspendue à un pendule de torsion très sensible, à l'intérieur d'un four maintenu sous vide. Cette cellule laisse échapper par deux petits orifices excentrés, deux jets moléculaires de vapeur métallique qui communiquent

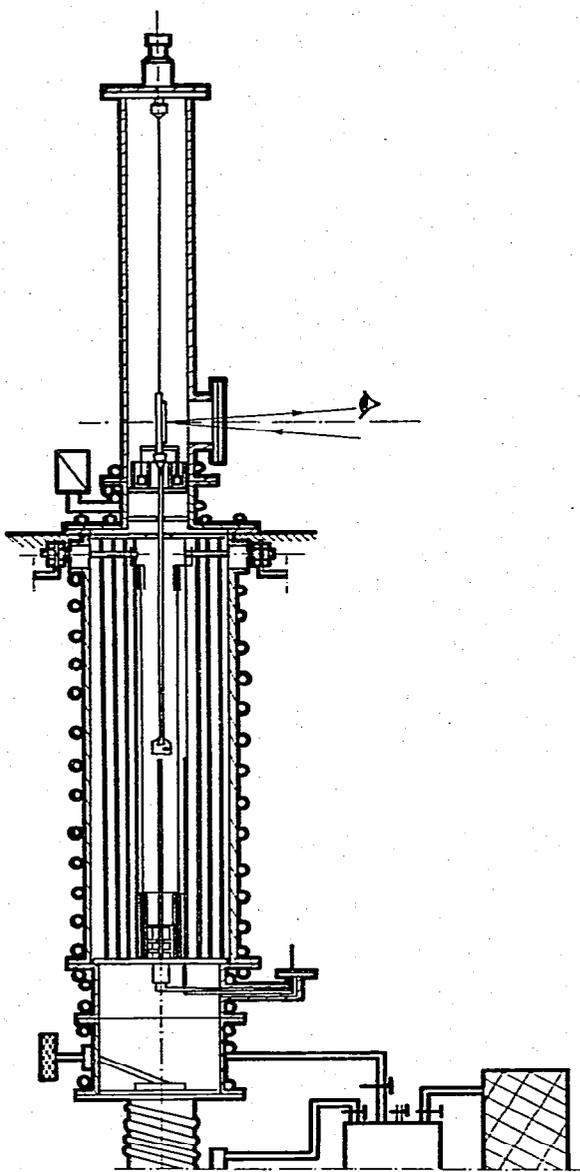


Fig. 1. Schéma d'ensemble de l'appareil d'effusion-torsion. On distingue de haut en bas: le pendule de torsion avec la cellule d'effusion et le dispositif optique, le four, le groupe de pompage.

au pendule un couple de torsion proportionnel à la pression interne, mesuré par une méthode optique de type Poggendorf

$$P_{Zn}(\text{atm}) = \eta \times \delta_{Zn}(\text{mm}) \quad (5)$$

où  $\eta$  et  $\delta$  sont respectivement le coefficient d'étalonnage et la déviation exprimée en millimètres.

La relation (4) s'écrit alors

$$a_{Zn}(T, x_{Zn}) = \frac{\delta_{Zn}(T, x_{Zn})}{\delta_{Zn}^*(T)} \quad (6)$$

l'activité apparaît donc comme indépendante du coefficient d'étalonnage.

Toutefois, une étude de ce terme permet d'analyser la sensibilité de l'effusiomètre. Le coefficient  $\eta$  peut se mettre sous la forme<sup>5, 6</sup>

$$\eta = \frac{\mu \phi^4}{8lLd^2 \rho W_0} \quad (7)$$

où  $\mu$ ,  $\phi$  et  $L$  sont respectivement le module de cisaillement, le diamètre et la longueur du fil de torsion,  $l$  représente le bras de levier de l'ensemble des deux réactions,  $d$  le diamètre des orifices d'effusion,  $\rho$  le rayon du cercle optique de projection et  $W_0$  la probabilité de transmission des molécules à travers un orifice de longueur non nulle.

Ainsi pour un fil de tungstène de diamètre  $\phi = 0,04$  mm, de longueur  $L = 250$  mm et de module de cisaillement  $\mu = 15\,000$  da N mm<sup>-2</sup> avec  $d = 0,5$  mm,  $l = 20$  mm,  $\rho = 1000$  mm et  $W_0 = 0,7$ , on obtient

$$P(\text{atm}) \simeq 5,5 \times 10^{-7} \delta(\text{mm}) \quad (8)$$

Avec une déviation maximale d'un mètre, la plus grande pression mesurée est voisine de  $5 \times 10^{-4}$  atm.

Par ailleurs, pour que la pression mesurée corresponde bien à la pression dans l'enceinte, il est nécessaire que le régime d'effusion soit moléculaire, le libre parcours moyen des molécules  $\lambda$  doit donc être supérieur aux dimensions de l'orifice d'effusion

$$\lambda = \frac{k}{\sqrt{2} \pi \sigma^2} \times \frac{T}{P} \simeq 3,5 \times 10^{-5} \frac{T}{P} \quad (9)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $\sigma$  le diamètre des molécules.

Dans les conditions expérimentales les plus défavorables (pression maximale et température minimale: cas du zinc pur au point de fusion), le libre parcours moyen reste légèrement supérieur au diamètre de l'orifice d'effusion: 0,5 mm. Selon la relation (7) une augmentation du diamètre des trous d'effusion nous éloignerait avantageusement de la limite du régime d'effusion moléculaire, mais parallèlement nous éloignerait des conditions d'équilibre thermodynamique en vase clos. Par ailleurs pour satisfaire cette condition, il est nécessaire que la perte de vapeur soit négligeable devant le flux maximal possible de sublimation, ce qui nous conduit à utiliser les métaux solides sous forme de poudre obtenue à la lime douce. Cette technique permet en outre de limiter le gradient de composition, afin que la composition soit pratiquement la même dans tout le volume de la phase condensée.

#### PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES LAITONS BINAIRES (Cu, Zn) EN PHASE SOLIDE

##### *Elaboration et contrôle des alliages*

Nous avons élaboré, en utilisant diverses techniques de fusion, treize alliages de composition voisine des teneurs suivantes<sup>5</sup>: Cu<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>; Cu<sub>80</sub>Zn<sub>20</sub>; Cu<sub>71</sub>Zn<sub>29</sub>; Cu<sub>64</sub>Zn<sub>36</sub>; Cu<sub>43</sub>Zn<sub>57</sub>; Cu<sub>53</sub>Zn<sub>47</sub>; Cu<sub>47</sub>Zn<sub>53</sub>; Cu<sub>40</sub>Zn<sub>60</sub>; Cu<sub>34,5</sub>Zn<sub>65,5</sub>; Cu<sub>29,5</sub>Zn<sub>70,5</sub>; Cu<sub>26</sub>Zn<sub>74</sub>; Cu<sub>20</sub>Zn<sub>80</sub>; Cu<sub>10</sub>Zn<sub>90</sub>. Le cuivre et le zinc utilisés titrent 99,999%.

Dans tous les cas nous avons tenté de réaliser des fusions sans perte en zinc, en pesant exactement les masses initiales des constituants. En cas de pertes, nous

TABLEAU 1

ELABORATION ET CONTRÔLE DES ÉCHANTILLONS

No. de fusion	Concentration visée en atomes %		Masse de cuivre (g)	Masse de zinc (g)	Masse totale (g)	Technique d'élaboration	Masse après élaboration (g)	Concentration corrigée en atomes %		Phases observées aux Rayons X
	% Cu	% Zn						% Cu	% Zn	
1	90	10	5,7187	0,6562	6,3749	Ampoule scellée sous vide	6,3702	90,03	9,97	$\alpha$
2	80	20	5,0830	1,3096	6,3926	Four sans gradient Ampoule scellée sous vide	6,3882	80,03	19,97	$\alpha$
3	70	30	4,4338	2,3628	6,7966	Four sans gradient Creuset sous argon	6,3072	70,96	29,04	$\alpha$
4	56	44	3,5581	2,8768	6,4349	Ampoule presque scellée sous argon	5,6318	63,84	36,16	$\alpha$
5	56	44	3,5580	2,8650	6,4230	Ampoule presque scellée sous argon	6,3252	56,95	43,05	$\alpha + \beta'$
6	52,5	47,5	3,3372	3,2655	6,6027	Creuset sous argon	6,3944	52,90	47,10	$\beta'$
7	45	55	2,8591	3,5959	6,4550	Ampoule presque scellée sous argon	6,1379	47,29	52,71	$\beta' + \gamma$
8	40	60	2,5414	3,9352	6,4766	Ampoule scellée sous vide (2 fusions)	6,4299	40,21	59,79	$\gamma$
9	35	65	2,2237	4,2508	6,4745	Ampoule scellée sous vide (2 fusions)	6,3993	35,40	64,60	$\gamma$
10	29	71	1,8426	4,6430	6,4856	Fusion en ampoule sous argon puis fusion en ampoule sous vide	6,3348	29,68	70,32	$\gamma + \epsilon$
11	26	74	1,6519	4,8439	6,4958	Ampoule scellée sous vide	6,4647	26,10	73,90	$\gamma + \epsilon$
12	20	80	1,2707	5,2356	6,5063	Ampoule scellée sous vide	6,4651	20,11	79,89	$\epsilon$
13	10	90	0,6365	5,8884	6,5249	Ampoule scellée sous vide	6,4257	10,16	89,84	$\epsilon + \eta$

appliquons une correction de composition en attribuant à l'élément zinc seul la variation de masse. Le Tableau 1 fait apparaître que les fusions No. 1 et No. 2 réalisées en ampoule scellée sous vide dans un four sans gradient, conduisent à des pertes en masse voisines de 5<sup>0</sup>/<sub>000</sub>.

Nous avons pratiqué un contrôle qualitatif des phases aux rayons X par la méthode des poudres avant et après effusion. Les clichés X montrent une légère évolution de la composition au cours de l'expérience d'effusion. Toutefois cette perte en zinc n'est pas accompagnée d'un élargissement sensible des raies<sup>5</sup>, ce qui prouve que la vitesse de diffusion du zinc en phase solide est suffisante pour assurer une composition pratiquement homogène du zinc dans tout le volume du grain de poudre.

### Résultats expérimentaux

Nos résultats sont en bon accord avec une loi de variation de la pression de vapeur en

$$\ln \frac{P_{Zn}}{P^0} = - \frac{\langle \Delta H_{\text{subZn}}^0 \rangle_{T_1}^{T_2}}{RT} + \frac{\langle \Delta S_{\text{subZn}}^0 \rangle_{T_1}^{T_2}}{R} \quad (10)$$

où  $\langle \Delta H_{\text{subZn}}^0 \rangle_{T_1}^{T_2}$  et  $\langle \Delta S_{\text{subZn}}^0 \rangle_{T_1}^{T_2}$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie moyennes standards de sublimation du zinc sur l'intervalle de température ( $T_1, T_2$ ).

La Fig. 2 représente les variations de la pression de vapeur des alliages et du zinc pur en coordonnées  $\ln P = f(1/T)$ .

Des relations (4) et (10) on tire l'expression de l'activité zinc sous la forme

$$RT \ln a_{Zn}(x_{Zn}, T) = \overline{\Delta G}_{Zn}(x_{Zn}, T) = \langle \overline{\Delta H}_{Zn}(x_{Zn}) \rangle_{T_1}^{T_2} - T \langle \overline{\Delta S}_{Zn}(x_{Zn}) \rangle_{T_1}^{T_2} \quad (11)$$

où  $\langle \overline{\Delta H}_{Zn} \rangle_{T_1}^{T_2}$  et  $\langle \overline{\Delta S}_{Zn} \rangle_{T_1}^{T_2}$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie partielle molaire moyenne de mélange relatives au zinc dans les laitons.

Dans le Tableau 2 nous avons porté pour tous les alliages étudiés, le domaine des températures expérimentales  $T_1$ - $T_2$  ainsi que les valeurs  $\langle \overline{\Delta H}_{Zn}(x_{Zn}) \rangle_{T_1}^{T_2}$  et  $\langle \overline{\Delta S}_{Zn}(x_{Zn}) \rangle_{T_1}^{T_2}$  qui permettent le calcul des activités zinc à toute température.

En considérant les limites connues des domaines monophasés du diagramme d'équilibre<sup>8</sup> (Fig. 3) nous construisons un réseau d'activités zinc isothermes lissées en concentration puis nous effectuons sur ces valeurs un second lissage en température selon la relation (11).

L'intégration de l'équation de Gibbs-Duhem par la méthode de Darken et Gurry<sup>9</sup> conduit alors aux activités cuivre selon

$$\ln \gamma_{Cu} = - \alpha_{Zn} x_{Zn} x_{Cu} - \int_{x_{Cu}=1}^{x_{Cu}=x_{Cu}} \alpha_{Zn} dx_{Cu} \quad (12)$$

avec

$$\gamma_{Cu} = a_{Cu}/x_{Cu} \quad (13)$$

et

$$\alpha_{Zn} = \frac{\ln \gamma_{Zn}}{(1 - x_{Zn})^2} \quad (14)$$

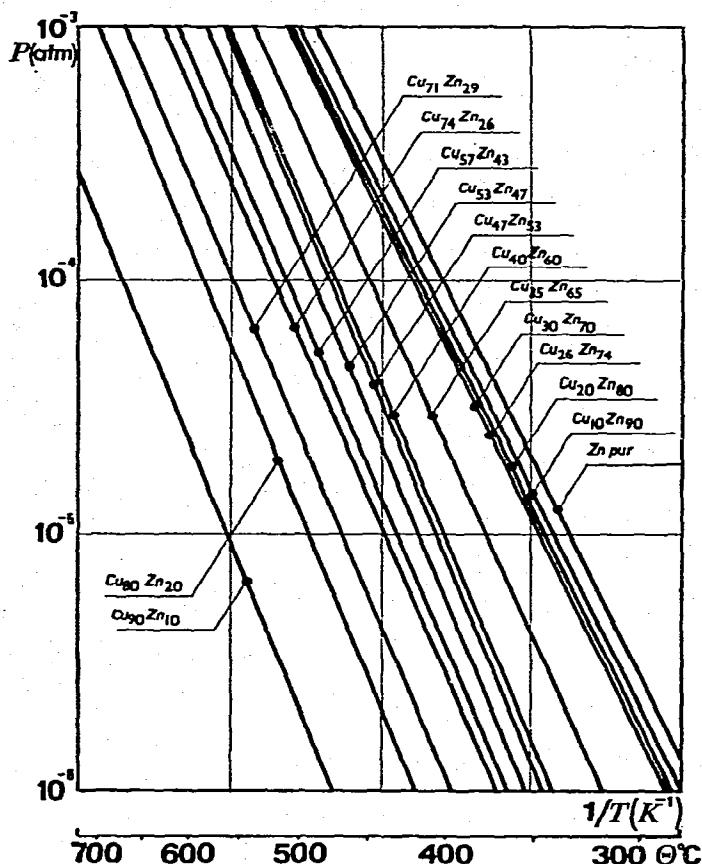


Fig. 2. Pressions de vapeur des laitons binaires. Données primaires en coordonnées semi-logarithmiques

$$\ln P/P^0 = f(1/T)$$

## TABLEAU 2

### ACTIVITÉS ZINC DANS LES LAITONS BINAIRES: MESURES BRUTES

$$RT \ln a_{Zn}(x_{Zn}, T) = \overline{\Delta G_{Zn}}(x_{Zn}, T) = \langle \overline{\Delta H_{Zn}}(x_{Zn}) \rangle_{T_1}^{T_2} - T \langle \overline{\Delta S_{Zn}}(x_{Zn}) \rangle_{T_1}^{T_2}$$

$x_{Zn}$	$T_1-T_2$ (°C)	$\langle \overline{\Delta H_{Zn}}(x_{Zn}) \rangle_{T_1}^{T_2}$		$\langle \overline{\Delta S_{Zn}}(x_{Zn}) \rangle_{T_1}^{T_2}$	
		(cal mole <sup>-1</sup> )	(J mole <sup>-1</sup> )	(cal mole <sup>-1</sup> )	(J mole <sup>-1</sup> )
0,10	538-654	-6112	-25573	+5,01	+20,96
0,20	473-587	-5762	-24108	+1,90	+ 7,95
0,29	447-576	-5105	-21359	+1,38	+ 5,77
0,36	442-539	-4284	-17924	+0,69	+ 2,89
0,43	429-534	-4598	-19238	-0,13	- 0,54
0,47	418-500	-3971	-16615	-0,19	- 0,79
0,53	414-501	-4158	-17397	-1,19	- 4,98
0,60	442-532	-3653	-15284	-0,89	- 3,72
0,655	379-462	-2748	-11497	-1,18	- 4,94
0,705	394-410	- 490	- 2050	+0,38	+ 1,59
0,74	375-450	- 636	- 2661	+0,21	+ 0,88
0,80	356-444	- 899	- 3761	-0,22	- 0,92
0,90	349-421	- 354	- 1481	+0,13	+ 0,54

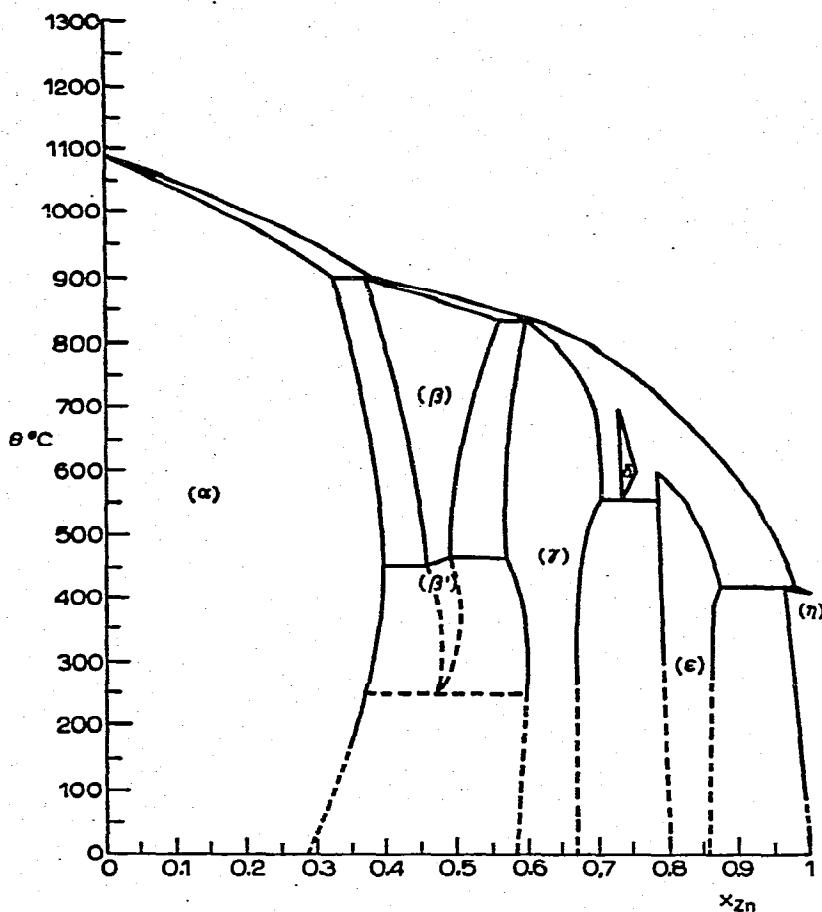


Fig. 3. Diagramme de phases des laitons binaires (Cu, Zn) selon le Metals Handbook<sup>8</sup>.

TABLEAU 3

GRANDEURS ENTHALPIQUES

$x_{Zn}$	$T_1-T_2$ (°C)	$\langle \overline{\Delta H}_{Zn} \rangle$		$\langle \overline{\Delta H}_{Cu} \rangle$		$\langle \overline{\Delta H} \rangle$	
		cal mole <sup>-1</sup>	J mole <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup>	J mole <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup>	J mole <sup>-1</sup>
0,05	550-675	-6116	-25589	0	0	-304	-1272
0,10	540-640	-6117	-25593	0	0	-610	-2552
0,15	500-625	-5539	-23175	-81	-339	-899	-3761
0,20	475-600	-5558	-23255	-77	-322	-1173	-4908
0,25	460-580	-5172	-21640	-190	-795	-1435	-6004
0,30	450-560	-5172	-21640	-191	-799	-1685	-7050
0,35	440-550	-4116	-17221	-658	-2753	-1863	-7795
0,40	430-540	-4335	-18138	-534	-2234	-2054	-8594
0,45	420-520	-4842	-20259	-155	-649	-2264	-9473
0,50	410-510	-3967	-16598	-928	-3883	-2448	-10242
0,55	400-500	-4168	-17439	-722	-3021	-2617	-10950
0,60	390-490	-3737	-15636	-1355	-5669	-2784	-11648
0,65	380-480	-2632	-11012	-3188	-13339	-2827	-11828
0,70	370-460	-662	-2770	-6934	-29012	-2544	-10644
0,75	360-450	-662	-2770	-6942	-29045	-2232	-9339
0,80	350-450	-660	-2761	-6963	-29133	-1921	-8037
0,85	350-440	-505	-2113	-7739	-32380	-1590	-6652
0,90	340-420	-355	-1485	-8690	-36359	-1188	-4971
0,95	330-410	-355	-1485	-9577	-40070	-816	-3414

TABLEAU 4

## GRANDEURS ENTROPIQUES

$xz_n$	$T_1 - T_2$ (°C)	$\langle \Delta S_{zn} \rangle$		$\langle \Delta S_{cu} \rangle$		$\langle \Delta S \rangle$		$\langle \Delta S_{zn}^B \rangle$		$\langle \Delta S_{cu}^B \rangle$		$\langle \Delta S \rangle$	
		cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
0,05	530-675	+6,39	+26,7	+0,10	+0,42	+1,8	+0,44	+1,8	0	+0,02	+0,08		
0,10	540-640	+5,01	+21,0	+0,21	+0,69	+2,9	+0,43	+1,8	0	+0,04	+0,2		
0,15	500-625	+3,46	+14,5	+0,43	+0,88	+3,7	-0,31	-1,3	+0,11	+0,4	+1,7		
0,20	475-600	+2,28	+9,5	+0,68	+1,00	+4,2	-0,91	-3,8	+0,23	+0,004	+0,02		
0,25	460-580	+2,16	+9,0	+0,71	+1,07	+4,5	-0,59	-2,5	+0,14	-0,04	-0,2		
0,30	450-560	+1,25	+5,2	+1,06	+1,12	+4,7	-1,15	-4,8	+0,35	-0,10	-0,4		
0,35	440-550	+1,13	+4,7	+1,16	+1,15	+4,8	-0,96	-4,0	+0,31	-0,13	-0,5		
0,40	430-540	+0,44	+1,8	+1,56	+1,11	+4,6	-1,38	-5,8	+0,54	-0,23	-1,0		
0,45	420-520	-0,63	-2,6	+2,36	+1,02	+4,3	-2,22	-9,3	+1,07	-0,35	-1,5		
0,50	410-510	-0,80	-3,3	+2,52	+0,86	+3,6	-2,18	-9,1	+1,05	-0,52	-2,2		
0,55	400-500	-1,21	-5,1	+2,95	+0,66	+2,8	-2,39	-10,0	+1,36	-0,71	-3,0		
0,60	390-490	-0,99	-4,1	+2,61	+0,45	+1,9	-2,00	-8,4	+0,79	-0,89	-3,7		
0,65	380-480	-1,07	-4,1	+2,76	+0,27	+1,1	-1,93	-8,1	+0,67	-1,02	-4,3		
0,70	370-460	+0,13	+0,5	+0,51	+0,24	+1,0	-0,58	-2,4	-1,88	-0,97	-4,1		
0,75	360-450	+0,13	+0,5	+0,51	+0,22	+0,9	-0,45	-1,9	-2,24	-0,89	-3,7		
0,80	350-450	+0,09	+0,4	+0,65	+0,20	+0,8	-0,36	-1,5	-2,55	-0,80	-3,3		
0,85	340-440	-0,005	-0,02	+1,01	+0,15	+0,6	-0,33	-1,4	-2,76	-0,69	-2,9		
0,90	340-420	+0,13	+0,5	+0,24	+0,14	+0,6	-0,08	-0,3	-4,34	-0,51	-2,1		
0,95	330-410	+0,13	+0,5	+0,44	+0,14	+0,6	+0,22	+0,1	-5,51	-0,25	-1,0		

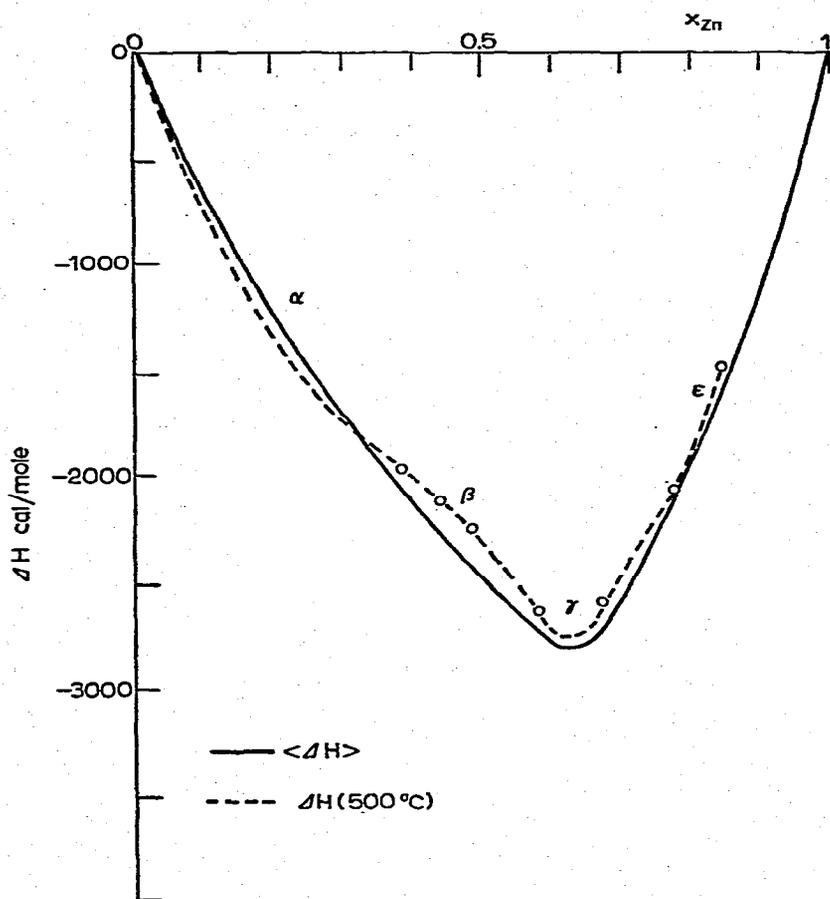


Fig. 4. Variation de l'enthalpie de mélange en fonction de la concentration. (O), limites de phases; (---), selon la compilation de Hultgren et al.<sup>1</sup> (à 500°C); (—), nos résultats. Pour chaque alliage l'étendue de mesure est de l'ordre de 100°C; la position de ce domaine expérimental est fonction de la teneur en zinc (330 à 675°C selon le Tableau 3).

On atteint de la sorte toutes les grandeurs partielles molaires et intégrales de mélange relatives aux laitons binaires de 5 en 5 at. %.

Les Tableaux 3 et 4 donnent respectivement les grandeurs enthalpiques et entropiques, partielles et intégrales de mélange déduites de ces mesures.

Nous avons porté dans les Tableaux 3 et 4 le domaine de température dans lequel ces valeurs sont le plus représentatives de la réalité.

La Fig. 4 compare nos enthalpies moyennes aux valeurs tirées de la littérature et tabulées dans réf. 1 pour 500°C. L'accord entre nos valeurs  $\langle \Delta H \rangle$ , dérivées de mesures d'enthalpies libres, et les valeurs calorimétriques directes est très satisfaisant.

La Fig. 5 compare de la même façon les termes entropiques. Selon nos résultats, aux faibles teneurs en zinc, l'entropie d'excès apparaît négligeable et traduit ainsi un comportement quasi régulier au sens entropique de toute la solution solide primaire cuivre  $\alpha$ . Nos résultats s'écartent ici des valeurs récemment tabulées<sup>1</sup> (Fig. 5) qui limiteraient l'étendue de la solution régulière à 10 at. % de zinc.

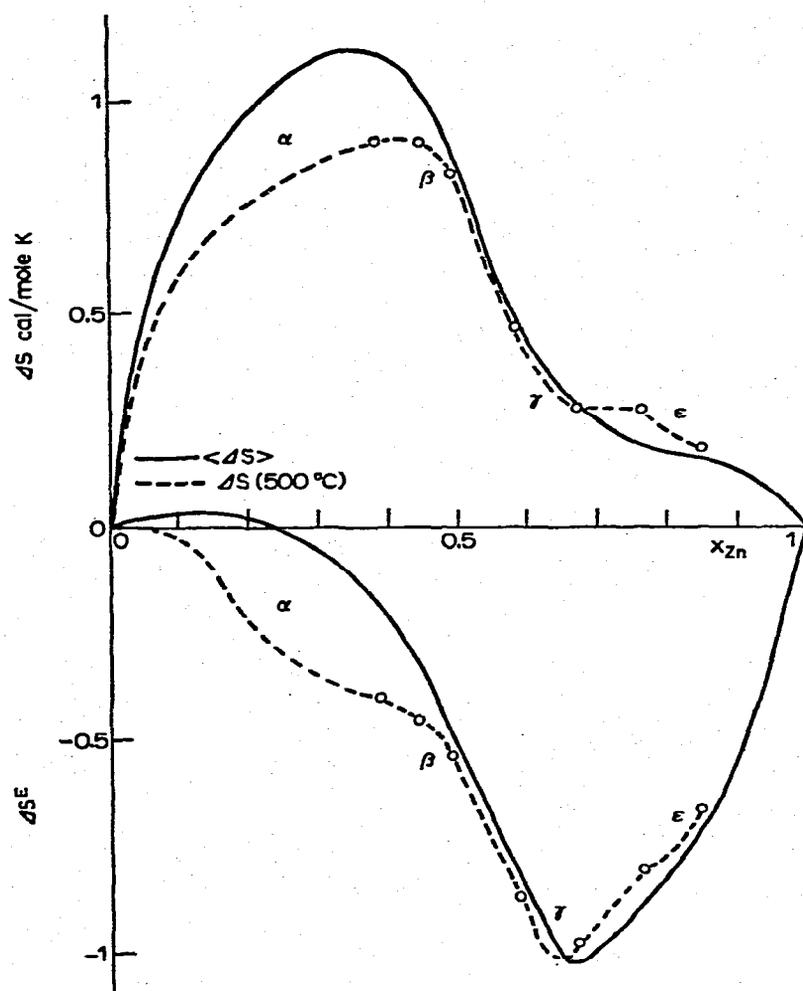


Fig. 5. Variation de l'entropie de mélange en fonction de la concentration. (○), limites de phases; (—), selon la compilation de Hultgren et al.<sup>1</sup> (à 500°C); (—), nos résultats. Pour chaque alliage l'étendue de mesure est de l'ordre de 100°C; la position de ce domaine expérimental est fonction de la teneur en zinc (330 à 675°C selon le Tableau 4).

Une analyse en enthalpie libre d'excès sur le terme ( $\alpha_{Zn} \times RT$ ) démontre la régularité de la solution<sup>10</sup> au sens de Hildebrand<sup>11</sup>. En effet selon le formalisme de Darken et Gurry<sup>9</sup>

$$\Delta G^E = -RT x_{Cu} \int_{x_{Cu}=1}^{x_{Cu}=x_{Cu}} \alpha_{Zn} dx_{Cu} \quad (15)$$

(en négligeant la transition allotropique du zinc). Les résultats bruts du Tableau 2 permettent de calculer à chaque température et à chaque concentration la fonction  $\alpha_{Zn}$  de Darken et Gurry<sup>9</sup>.

Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 5. Dans la limite des erreurs expérimentales, la fonction  $\alpha_{Zn}$  apparaît alors quasiment indépendante de la concentration

TABLEAU 5

COMPOTEMENT EXPERIMENTAL DE LA FONCTION ( $\alpha_{Zn} \times RT$ )

$\alpha_{Zn} \times RT$ (cal mole <sup>-1</sup> )	$T$ (°C)				$\langle \alpha_{Zn} \times RT \rangle_{x_{Zn}}$ Moyennes iso- concentration
	400	500	600	650	
$x_{Zn}$ 0,10	-7907	-7961	-8015	-8042	-7981 ± 60
0,20	-7639	-7437	-7235	-7134	-7361 ± 224
0,29	-8679	-8464	-8249	-8141	-8383 ± 239
0,36	-8260	-7933	-7606	-7443	-7810 ± 362
$\langle \alpha_{Zn} \times RT \rangle_T$	-8121	-7949	-7776	-7690	
Moyennes isothermes	±450	±419	±448	±482	
$\langle \langle \alpha_{Zn} RT \rangle_T \rangle_{x_{Zn}} = -7885 \text{ cal mole}^{-1} \pm 5\%$					
$= -32990 \text{ J mole}^{-1} \pm 5\%$					

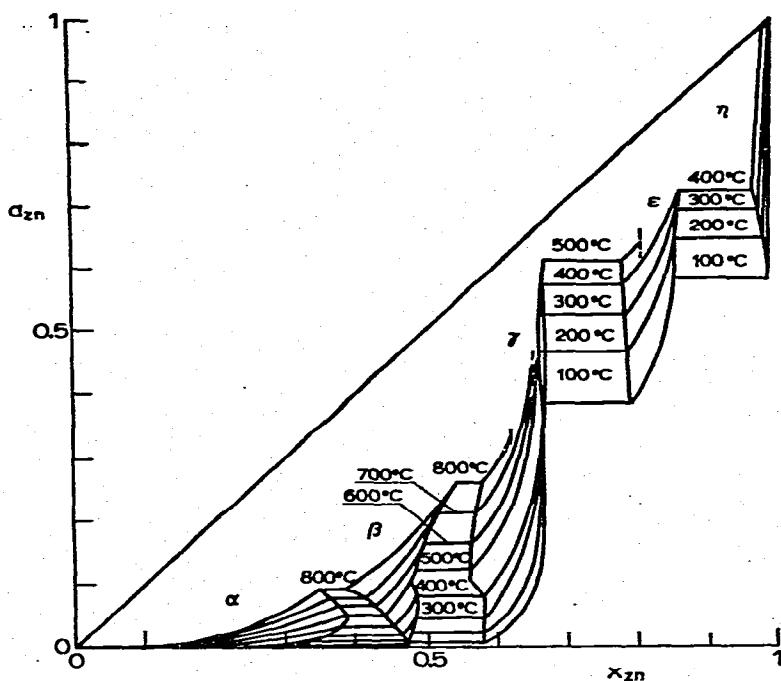


Fig. 6. Réseau des courbes d'activités isothermes du zinc.

$x_{Zn}$  et le produit ( $x_{Zn} \times RT$ ) quasiment indépendant de la température  $T$ . L'équation (15) se réduit ainsi à

$$\Delta G^E = \alpha_{Zn} RT x_{Zn} x_{Cu} \quad (16)$$

qui s'écrit pour les laitons binaires selon le Tableau 5

$$\Delta G^E = -7885 x_{Zn} x_{Cu} \text{ (cal mole}^{-1}\text{)} \quad (17)$$

quelle que soit la température.

La solution solide primaire cuivre des laitons binaires constitue ainsi une bonne illustration du modèle de solution régulière au sens de Hildebrand<sup>11</sup> et Heitler<sup>12</sup>.

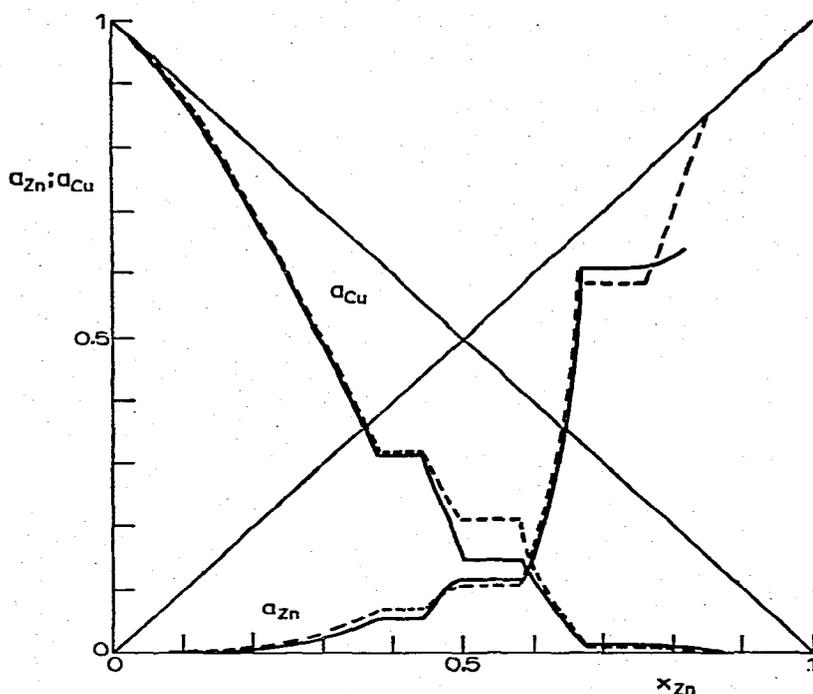


Fig. 7. Comparaison des activités Zn et Cu expérimentales à 500°C avec les données des tables de Hultgren et al.<sup>1</sup> (-----).

Par ailleurs, la Fig. 5 montre qu'aux plus fortes teneurs en zinc il existe un très bon accord entre nos déterminations entropiques et les valeurs retenues dans la littérature<sup>1</sup>. Ainsi nos mesures mettent en évidence le degré d'ordre élevé des laitons  $\gamma$  cubiques complexes qui présentent une entropie de formation extrêmement faible.

La Fig. 6 montre le réseau des activités zinc isothermes largement extrapolées en température. Cette extrapolation laisse apparaître une forte diminution de l'étendue du domaine  $\beta$  vers les basses températures, ce qui confirmerait l'existence déjà signalée<sup>13-15</sup> d'un palier eutectoïde  $\beta' \rightleftharpoons (\alpha + \gamma)$ . Toutefois le manque de précision dans ces extrapolations lointaines ne permet pas de déterminer la température eutectoïde exacte. Elle serait vraisemblablement inférieure à 100°C, ce qui explique que Mack et Yang<sup>16</sup> aient observé la présence de phase  $\beta'$  après un an de traitement à 230°C.

La Fig. 7 vérifie le bon accord entre nos activités zinc et cuivre à 500°C et celles tabulées par Hultgren et al.<sup>1</sup>.

Pour le laiton  $\beta\text{Cu}_{52,5}\text{Zn}_{47,5}$ , les mesures de chaleur spécifique de Moser<sup>17</sup> permettent d'appliquer le test de troisième loi à nos mesures en déterminant la valeur de  $\Delta H_\beta$  (298 K) selon l'équation test

$$\Delta G(T) - \phi(T) = \Delta H(298 \text{ K}) - T\Delta S(298 \text{ K}) \quad (18)$$

avec

$$\phi(T) = \int_{T_0}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = [\Delta H(T) - \Delta H(298 \text{ K})] - T[\Delta S(T) - \Delta S(298 \text{ K})]$$

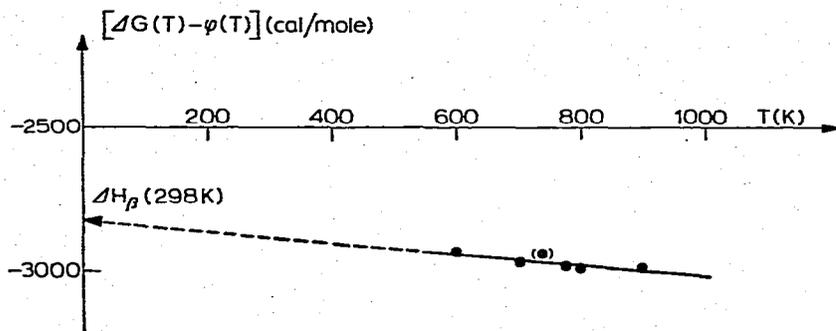


Fig. 8. Recherche de la valeur  $\Delta H_{\beta}(298\text{ K})$  par application du test dit de troisième loi. La détermination de chaleur spécifique de Moser<sup>17</sup>, (●), est incertaine.

TABLEAU 6

TEST DIT DE TROISIÈME LOI APPLIQUÉ AU LAITON  $\beta\text{Cu}_{52,5}\text{Zn}_{47,5}$

$T$ (K)	$\Delta G(T)$ (-2360 - 0,96T) (cal mole <sup>-1</sup> )	$\Delta C_p$	$\Delta H(T) -$ $\Delta H(298\text{K})$	$\Delta S(T) -$ $\Delta S(298\text{K})$	$\phi(T)$	$\Delta G(T) - \phi(T)$
600	-2936	1,344	73	0,125	- 2	-2934
700	-3032	3,829	315	0,532	- 57,4	-2975
738	-3068	(9,630) <sup>a</sup>	(524)	(0,836)	(- 93)	(-2945)
773	-3102	0,784	582	0,908	-120	-2982
800	-3128	0,496	599	0,920	-137	-2991
900	-3224	0,370	636	0,966	-233	-2991

<sup>a</sup> La détermination de chaleur spécifique de Moser<sup>17</sup> est incertaine.

Le Tableau 6 donne les résultats de ce test obtenus en utilisant l'équation d'enthalpie libre tirée de nos propres expériences

$$\Delta G(x_{\text{Zn}} = 0,475) = -2360 - 0,96 T (\text{cal mole}^{-1}) \quad (19)$$

L'extrapolation de la droite d'équation (18) (Fig. 8) jusqu'à  $T = 0$  donne  $\Delta H_{\beta}(298\text{ K}) \simeq -2830 \text{ cal mole}^{-1}$  et la pente donne  $\Delta S_{\beta}(298\text{ K}) \simeq 0,185 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Les mesures calorimétriques directes<sup>1</sup> conduisent à  $\Delta H = -2795 \pm 300 \text{ cal mole}^{-1}$ . Le test de troisième loi vérifie donc sur le laiton  $\beta \text{Cu}_{52,5}\text{Zn}_{47,5}$  la très bonne cohérence entre nos mesures d'enthalpie libre et les mesures de chaleur spécifique.

## CONCLUSIONS

Les résultats obtenus montrent que la méthode d'effusion-torsion est parfaitement applicable à l'étude des propriétés thermodynamiques des alliages en phase solide, à condition d'utiliser l'alliage à l'état très divisé et un creuset dont les dimen-

sions internes sont très grandes devant le diamètre des trous d'effusion. Nous nous sommes placés en limite d'effusion moléculaire afin d'approcher autant que possible les conditions de vase clos. La bonne coïncidence en température, par rapport aux valeurs connues, des points de transition observés est attribuable à l'utilisation d'un four à très faible gradient, présentant, malgré ses ouvertures extrêmes, un écart aux conditions de corps noir de l'ordre de 1 % dans la zone de travail.

Il est difficile de chiffrer l'erreur systématique de cette méthode; cependant les diverses grandeurs thermodynamiques de formation des laitons binaires (Cu, Zn) déterminées par effusiométrie tombent dans l'intervalle d'incertitude des valeurs connues de la littérature. Le test de troisième loi appliqué au laiton  $\beta$   $\text{Cu}_{52,5}\text{Zn}_{47,5}$  confirme la bonne cohérence de nos mesures d'enthalpie libre avec les grandeurs calorimétriques.

L'évolution des activités zinc relatives à la phase  $\beta$  laisse prévoir, par extrapolation, l'existence de l'eutectoïde  $\beta' / (\alpha + \gamma)$  à une température inférieure à 100 °C.

La solution solide primaire  $\alpha$  apparaît selon nos mesures comme une bonne illustration du modèle de solution régulière au sens de Hildebrand ( $\Delta H$  parabolique et  $\Delta S^E = 0$ ).

Non seulement notre analyse fournit des valeurs d'enthalpie libre fiables, mais elle permet d'atteindre les valeurs moyennes sur l'intervalle des températures expérimentales, des grandeurs dérivées de l'enthalpie libre comme l'enthalpie et l'entropie avec une précision suffisante pour rendre compte qualitativement et même quantitativement du comportement de ces grandeurs du premier ordre.

#### 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*, American Society for Metals, Ohio, 1973.
- 2 R. Hargreaves, *J. Inst. Met.*, 64 (1939) 115.
- 3 J. P. Pemsler et E. J. Rapperport, *Tech. Rep. No. 163*, Ledgemont Laboratory, Kennecott Copper Corp., Lexington, 1968.
- 4 A. Ölander, *Z. Phys. Chem.*, 164 (1933) 428.
- 5 C. Cunat, *Thèse de Spécialité*, Nancy, 1975.
- 6 C. Cunat, G. Chervet, J. P. Hilger et J. Hertz, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 73(3) (1976) 185.
- 7 R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley et D. D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, American Society for Metals, Ohio, 1973.
- 8 G. J. Shubat et Collaborateurs, *Metals Handbook*, American Society for Metals, Ohio, 8, 1973, p. 301.
- 9 L. S. Darken et R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.
- 10 C. Cunat et J. Hertz, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 285(9) (1977) 183.
- 11 J. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, (1929) 51.
- 12 Heitler, *Ann. Phys.*, 80(4) (1926) 630.
- 13 G. Shinoda et Y. Amano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 6 (1951) 508.
- 14 G. Shinoda et Y. Amano, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1 (1960) 54.
- 15 T. B. Massalski et J. E. Kittl, *J. Aust. Inst. Met.*, 8 (1963) 91.
- 16 D. J. Mack et W. J. Yang, *Metall. Trans.*, 7A (1976) 1798.
- 17 V. H. Moser, *Z. Phys.*, 37 (1936) 737.