

DETERMINATION ELECTROCHIMIQUE, PAR PILE A ELECTROLYTE SOLIDE CaF_2 , DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE FORMATION DES ALLIAGES BINAIRE (Ca, Cu) ENTRE 800 ET 1300 K

M. NOTIN, C. CUNAT et J. HERTZ

Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de l'Université de Nancy I, Laboratoire associé au CNRS No. 159, Case Officielle No. 140, 54037 Nancy Cedex (France)

(Reçu le 27 novembre 1978)

ABSTRACT

Thermodynamic quantities of formation of the Ca—Cu system intermetallic phases are, for the first time, directly determined by means of electromotive force measurements. The alloy sample is prepared, *in situ*, on a copper point electrode by electrolysis. The activity of calcium in Ca—Cu alloys is directly compared with that of pure calcium (liquid or solid) produced in the same conditions on an inert (iron) electrode.

RESUME

Les grandeurs thermodynamiques de formation des phases intermédiaires du système Ca—Cu sont déterminées directement, pour la première fois, par voie électrochimique. Le composé est formé, *in situ*, sur une électrode ponctuelle de cuivre, l'activité du calcium allié est comparée directement à celle du calcium pur solide ou liquide déposé dans les mêmes conditions sur une électrode inattaquable en fer pur.

INTRODUCTION

Les renseignements thermodynamiques que l'on possède sur les composés intermétalliques calcium—cuivre sont fragmentaires. L'étude de Chiotti et al. [1] fournit l'enthalpie libre de formation de la phase γ en équilibre avec le cuivre. Sharma [2] d'une part, Bogoslovskii et al. [3] d'autre part, ont étudié les propriétés de la phase liquide. Les résultats obtenus par ces divers auteurs nous semblent incompatibles entre eux dans un diagramme thermochimique global. Jusque là, les méthodes électrochimiques de détermination des propriétés thermodynamiques, d'un emploi courant pour la plupart des alliages, n'ont pas été utilisées pour les alliages à base de calcium. En effet, les méthodes par piles à oxygène avec électrolyte zircon ne sont plus utilisables aux basses pressions d'oxygène de l'équilibre Ca—CaO. L'utilisation de la fluorine et l'emploi de la méthode de l'électrode ponctuelle permettent la détermination de l'activité du calcium par potentiométrie dans une grande partie du diagramme Ca—Cu, entre 850 et 1300 K. Les alliages Ca—Cu sont formés *in situ*, par réduction préalable de l'électrolyte (CaF_2) au niveau d'une pointe de cuivre. La mesure d'activité est alors directement effectuée

par comparaison de la tension de l'électrode ainsi constituée et d'une électrode de référence en fer recouverte de calcium pur. Les grandeurs thermodynamiques sont mesurées dans chacun des domaines de coexistence de deux phases métalliques.

METHODE EXPERIMENTALE

L'électrode ponctuelle est constituée d'une pointe métallique reposant sur un électrolyte solide. Sa faible surface de contact avec l'électrolyte permet une polarisation aisée, avec de faibles intensités. Un équilibre local s'établit. Dans les cas les plus simples, les courbes de dépolarisation montrent des paliers dont les potentiels constants manifestent l'existence d'équilibres invariants sur une isotherme. Proposée initialement par Kleitz [4], utilisée par Fabry et al. [5,6], cette technique expérimentale a été largement développée dans notre laboratoire à l'aide d'électrolytes solides conducteurs O^{2-} , pour l'étude des équilibres entre un métal pur et ses oxydes [7-9] et pour la détermination des grandeurs de formation des alliages métalliques [10].

L'électrolyte utilisé est de la fluorine CaF_2 (Koch-Light No. 8151 h, pureté 99,93% CaF_2). La poudre est pressée à froid dans un moule, sous une pression de 10^3 daN cm^{-2} , en une pastille cylindrique de quelques millimètres de hauteur. Cette pastille est ensuite chauffée pendant 24 h à $1100^\circ C$ à l'air libre. Il en résulte un frittage. Selon les observations de Levitskii et al. [11,12], la fluorine absorbe de l'oxygène au cours de ce recuit. On peut considérer que la fluorine est alors saturée en chaux CaO . La conduction de l'électrolyte reste une conduction ionique F^- à peu près pure. Dans un précédent travail [13], nous avons montré que la fluorine saturée en oxygène permet, à l'aide d'une électrode métallique M d'observer et d'étudier aussi bien l'équilibre $M-MO$ que l'équilibre $M-MF_2$. Les potentiels électriques des paliers d'oxygénation des divers métaux sont donc en position invariante par rapport aux potentiels électriques de fluoruration. En présence de cet électrolyte, le calcium métallique peut être considéré comme étant à la fois en équilibre avec CaO et CaF_2 . On peut donc ainsi utiliser en référence une électrode de travail $M-MO$ pour étudier un potentiel rédox d'équilibre $M'-M'F_2$.

La plaquette de fluorine saturée en oxygène (Fig. 1) est disposée sur une électrode à grande surface constituée d'un mélange intime de poudres de nickel et d'oxyde de nickel, dont le potentiel rédox est stable. Deux pointes métalliques, l'une en fer pur (fer électrolytique dégazé sous vide en phase γ), l'autre en cuivre pur (Johnson Matthey, pure, 99,999%), reposent sur la face supérieure de l'électrolyte. L'ensemble de cette pile est balayé par un courant d'argon purifié par une pompe électrochimique à oxygène [9] permettant d'abaisser la pression partielle oxygène jusqu'à 10^{-20} atm dans le gaz de travail.

Si, par une source extérieure de courant, on polarise la pile (Fe-électrode à grande surface Ni-NiO) en réduisant l'électrode de fer, la courbe de dépolarisation (Fig. 2a) présente un palier stable pour lequel l'électrode de fer se trouve à un potentiel inférieur d'environ 2000 mV à celui de l'électrode Ni-

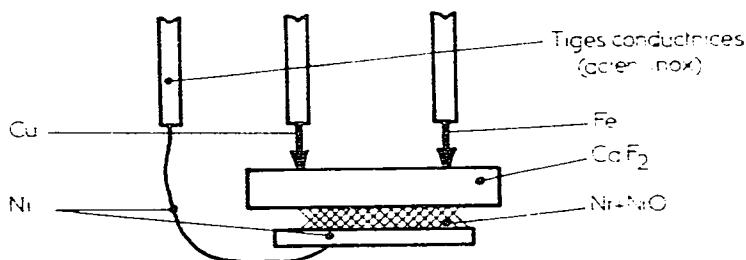


Fig. 1. Montage électrochimique. L'électrode Ni—NiO peut servir d'électrode de référence; elle est aussi utilisée comme contre-électrode de polarisation. La pile de mesure est essentiellement constituée de l'électrode de fer (où le calcium pur a été déposé) et de l'électrode de cuivre (où se forment successivement les composés intermétalliques Ca—Cu). On peut la représenter par $\text{Ca}(\text{allié à Cu})//\text{CaF}_2//\text{Ca}(\text{pur})$.

NiO. Nous interprétons ce palier en admettant que la réduction de la fluorine à l'électrode de fer provoque un dépôt de calcium métallique. Ce palier peut s'observer entre les températures de 850 à 1250 K, c'est-à-dire aussi bien avec le calcium liquide que solide. Le calcium ne donne aucune réaction appréciable avec le fer [14,15]. On peut donc admettre que l'électrode de fer est recouverte de calcium pur.

L'étude de la pile (Cu-électrode à grande surface Ni—NiO) se révèle plus riche. En effet, le calcium produit par réduction de la fluorine à l'électrode de cuivre se combine à ce métal [14,16] pour donner des solutions liquides et divers composés intermétalliques (Fig. 3). On observe alors plusieurs vagues de dépolarisation correspondant aux différents alliages formés au niveau de la pointe (Fig. 2b). Le potentiel de ces vagues permet d'atteindre l'enthalpie libre partielle du calcium dans les alliages biphasés.

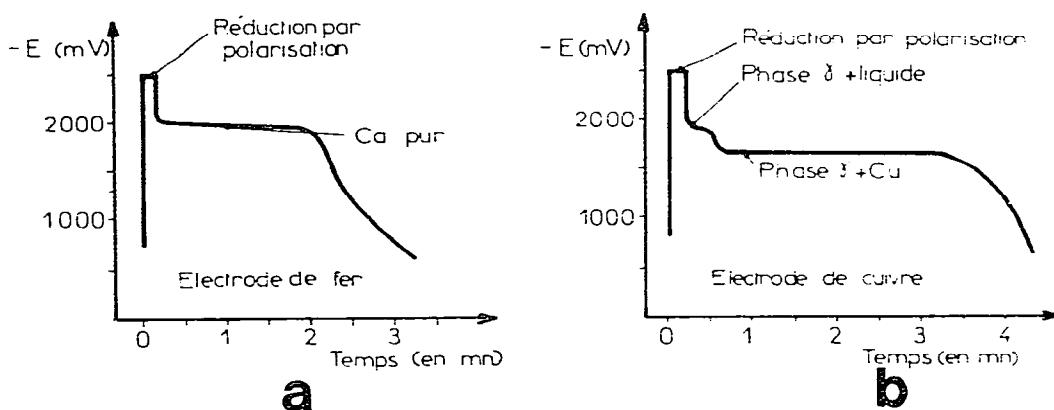


Fig. 2. Courbes de dépolarisation d'une électrode de fer (a) et d'une électrode de cuivre (b) par rapport à l'électrode à grande surface Ni—NiO. L'électrode ponctuelle est préalablement polarisée à -2500 mV par rapport à l'électrode à grand surface. Sur l'électrode de fer, le palier reste à potentiel constant tant que subsiste le calcium métallique. Sur l'électrode de cuivre, différents alliages Ca—Cu se forment: chaque équilibre entre 2 phases métalliques donne un palier.

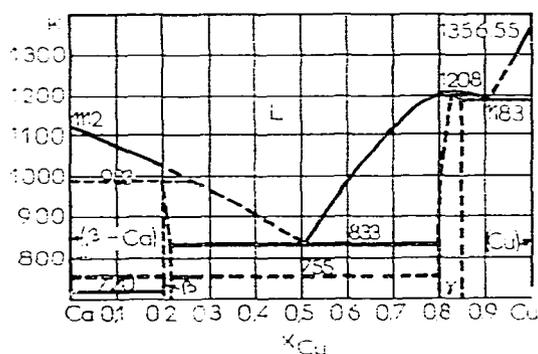
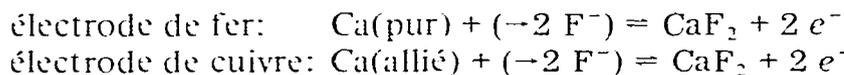


Fig. 3. Système calcium—cuivre d'après Hultgren et al. [16]. La phase γ existe autour de la composition CaCu_5 , la phase β a une composition voisine de Ca_4Cu .

Cependant l'activité du calcium est atteinte dans de meilleures conditions de précision en comparant directement les potentiels de dépolarisation simultanée d'une électrode de fer (se comportant comme une électrode de calcium pur) et d'une électrode de cuivre (se comportant comme une électrode alliée CaCu_x). Après la réduction concomitante des deux électrodes ponctuelles par rapport à l'électrode à grande surface, on dispose d'une pile dont les réactions s'écrivent:



La f.e.m. de la pile ($\text{CaCu}_x // \text{CaF}_2 // \text{Ca}$) ainsi constituée est mesurée à l'aide d'un microvoltmètre (Tékélec Airtronic TE 924, impédance d'entrée: 10^{10} ohms). La valeur de cette f.e.m. permet toujours de calculer l'enthalpie libre partielle du calcium à la pointe de cuivre au moment de la mesure. Même à des potentiels aussi réducteurs que celui du calcium métallique au contact de CaF_2 , le nombre de transport de F^- dans l'électrolyte reste très proche de un [13]. La f.e.m. de la pile est alors en relation avec l'enthalpie libre partielle de dissolution du calcium dans l'alliage

$$\Delta \bar{G}_{\text{Ca}} = -\Delta E 2 F \quad (1)$$

Il n'est pas possible de déterminer directement la composition de l'alliage au moment où l'on mesure la f.e.m. Aussi, ne peut-on pas connaître la fonction $\Delta \bar{G}_{\text{Ca}} = f(x_{\text{Ca}})$ dans un domaine monophasé. Cependant, lorsque deux phases métalliques sont en équilibre à la pointe de l'électrode, la f.e.m. marque un palier dans le temps correspondant à la variance nulle de l'équilibre isotherme transitoire. Les valeurs des f.e.m. de ces paliers peuvent être alors attribuées aux activités calcium constantes des alliages en domaines biphasés du système Ca—Cu et utilisées pour les calculs des grandeurs thermodynamiques. La confiance que l'on peut accorder à la méthode est donc aussi tributaire de l'exactitude du diagramme des phases utilisé.

RESULTATS

La température et la tension de polarisation ont une grande influence sur la courbe de dépolarisation de l'électrode de cuivre par rapport à l'électrode de fer, après réduction simultanée des deux électrodes ponctuelles par rapport à l'électrode à grande surface Ni—NiO. A température assez basse et pour une polarisation faible, on observe un seul palier de stabilisation du potentiel rédox de l'électrode CaCu_x (Fig. 4a): nous interprétons ce palier en admettant qu'il représente la coexistence de la phase γ hexagonale (type CaZn_5) avec le cuivre pur. Après une polarisation plus énergique, apparaît un autre palier et même (en dessous de 1000 K) un troisième palier de plus faible potentiel (Fig. 4b). Ils manifestent, selon le diagramme des phases, les domaines diphasés successivement rencontrés lorsqu'on se dirige vers les teneurs décroissantes en calcium: (liquide + β), (liquide + γ) et (γ + Cu). Au delà de 1200 K, on ne fait apparaître à la dépolarisation qu'un palier correspondant à l'équilibre de solidification (liquide + Cu).

On dresse ainsi (Fig. 5) le diagramme température—tension de la pile $\text{Ca}(\text{allié})//\text{CaF}_2//\text{Ca}(\text{pur})$ en portant, à chaque température, les valeurs des différents paliers stables des courbes de dépolarisation. La correspondance avec le diagramme des phases permet d'attribuer à chaque courbe tracée un équilibre entre 2 phases. Selon la relation (1), ce même diagramme représente aussi la température en fonction de l'enthalpie libre partielle de dissolution du calcium pour chacun des domaines diphasés. Il couvre l'ensemble des composés CaCu_x entre 933 et 1300 K.

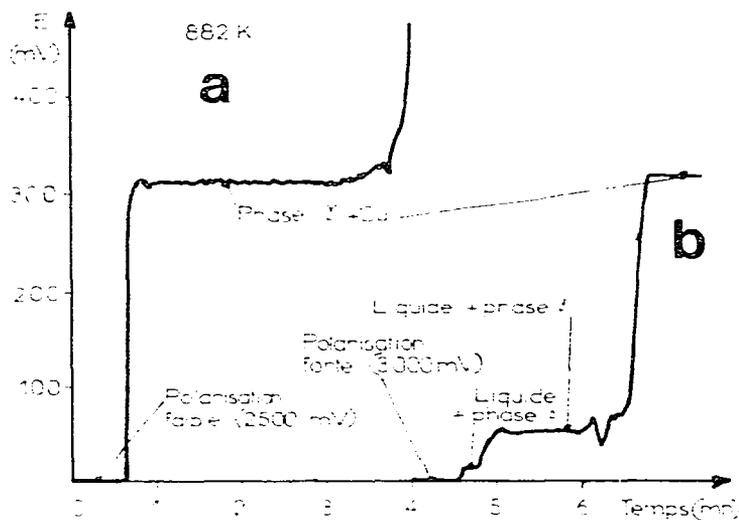


Fig. 4. Courbes de dépolarisation d'une électrode de cuivre par rapport à une électrode de fer, après réduction simultanée des 2 électrodes. Tension de polarisation mesurée par rapport à l'électrode à grande surface Ni—NiO. L'électrode de fer, après réduction, se comporte comme une électrode de calcium pur. L'électrode de cuivre, après réduction, présente à sa pointe une ou plusieurs phases binaires Ca—Cu. Un palier représente l'activité constante du calcium pendant la durée d'un équilibre entre 2 phases métalliques à l'électrode de cuivre. A faible polarisation (a), seul le palier de faible activité calcium se manifeste. A plus forte polarisation (b), apparaissent deux paliers supplémentaires, correspondant aux fortes activités du calcium.

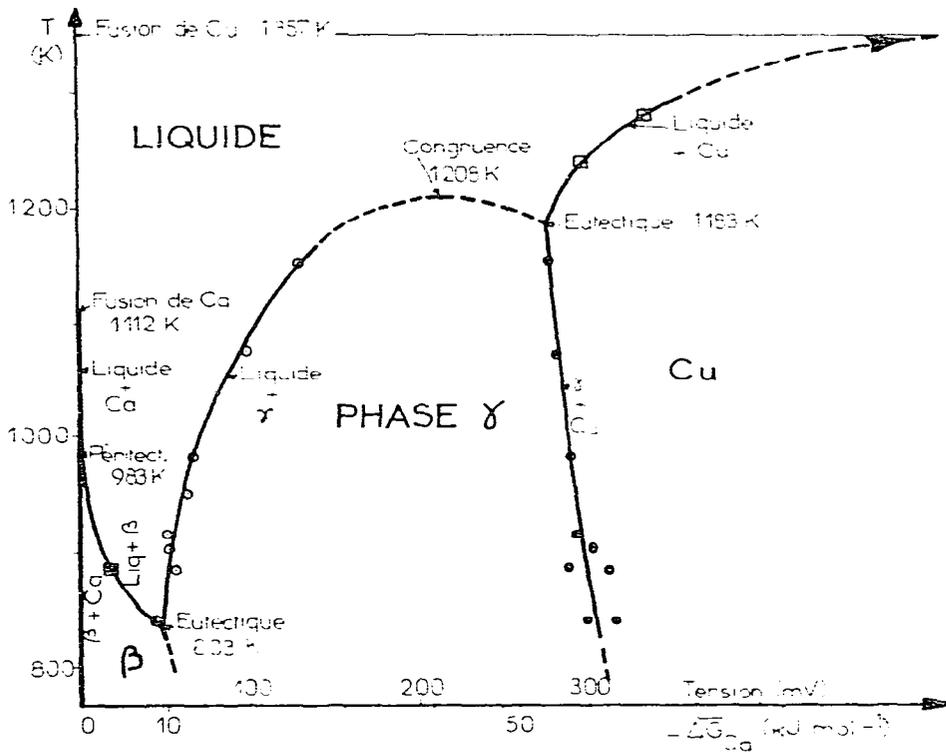


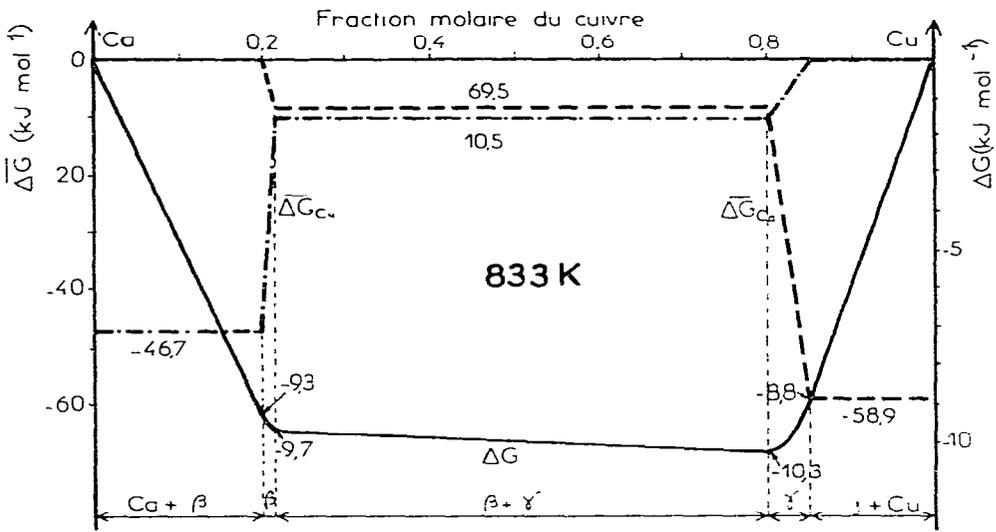
Fig. 5. Diagramme de la température en fonction de la tension de la pile $\text{CaCu}_x//\text{CaF}_2//\text{Ca}$ (échelle supérieure) ou de l'enthalpie libre partielle du calcium (échelle inférieure) pour différents équilibres: équilibre Cu—phase γ ; équilibre phase γ —liquide; équilibre liquide—phase β ; équilibre Cu—liquide. Etat de référence: Ca solide jusqu'à 1112 K; Ca liquide au-delà; Cu solide.

Les limites des domaines biphasés des alliages (Ca—Cu) peuvent se lire à chaque température sur le diagramme de phases (Fig. 3). On peut alors représenter pour chaque isotherme les échelons successifs de l'enthalpie libre partielle $\overline{\Delta G}_{\text{Ca}}$ (Fig. 6a—d) ou de l'activité calcium a_{Ca} (Fig. 7a—d) en fonction de la concentration x_{Cu} des alliages. Diverses interpolations dans les domaines monophasés permettent alors d'obtenir la variation de l'enthalpie libre partielle du cuivre et de l'enthalpie libre intégrale en fonction de la concentration (Figs. 6 et 7).

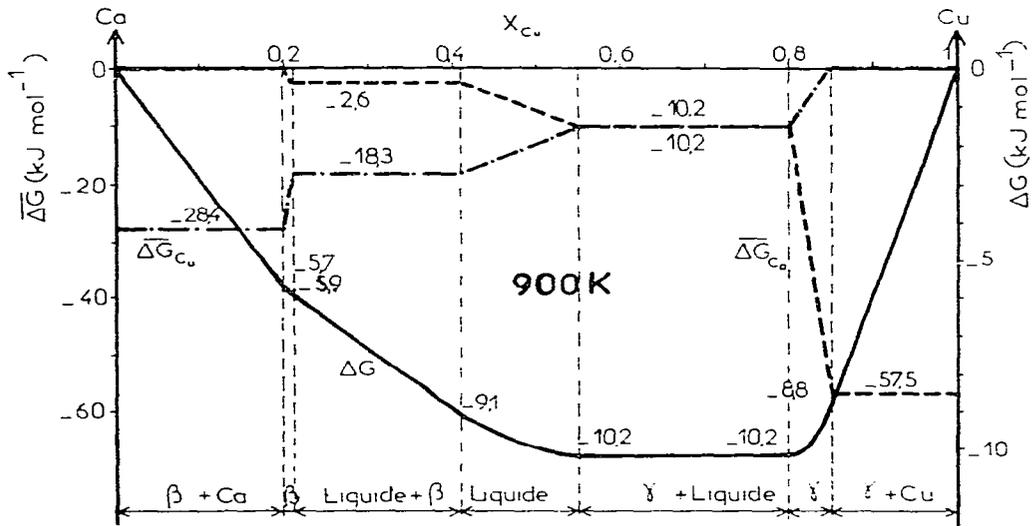
L'enthalpie libre partielle du cuivre peut être atteinte par la relation de Gibbs—Duhem

$$\overline{\Delta G}_{\text{Cu}} = - \int_{x=1}^x \frac{1-x}{x} d \overline{\Delta G}_{\text{Ca}}$$

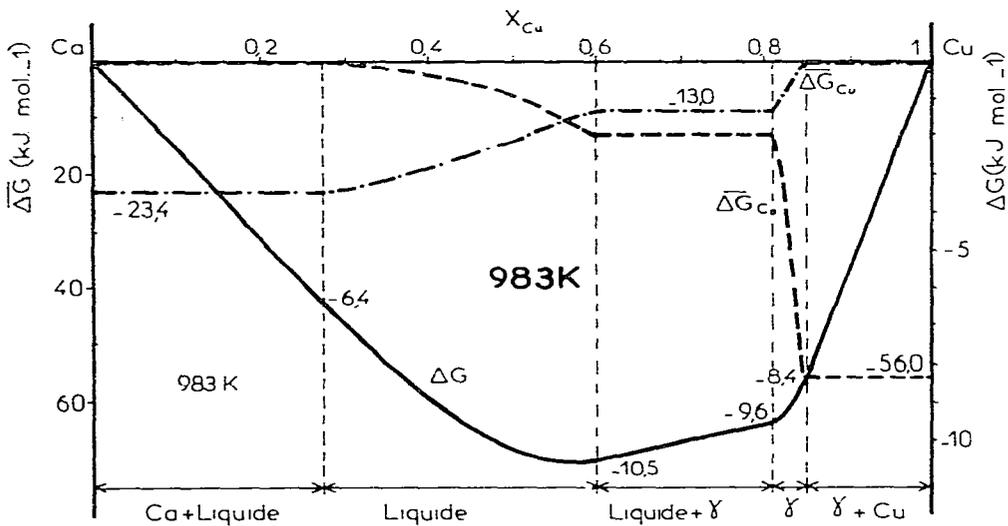
Dans le domaine relativement étroit d'existence de la phase γ , la fonction $(1-x)/x$ varie relativement peu: de 0,18 à 0,25 à 900 K par exemple. On obtient un ordre de grandeur tout à fait correct pour $\overline{\Delta G}_{\text{Cu}}$ en admettant une variation linéaire de $\overline{\Delta G}_{\text{Ca}}$ en fonction de $(1-x)/x$ (erreur certainement bien inférieure à 10% sur $\overline{\Delta G}_{\text{Cu}}$). La mesure de l'aire hachurée sur la figure 8 donne alors directement l'évaluation de $\overline{\Delta G}_{\text{Cu}}$ à l'intérieur du domaine monophasé γ . La même méthode peut être utilisée dans le domaine d'existence de la phase β .



a



b



c

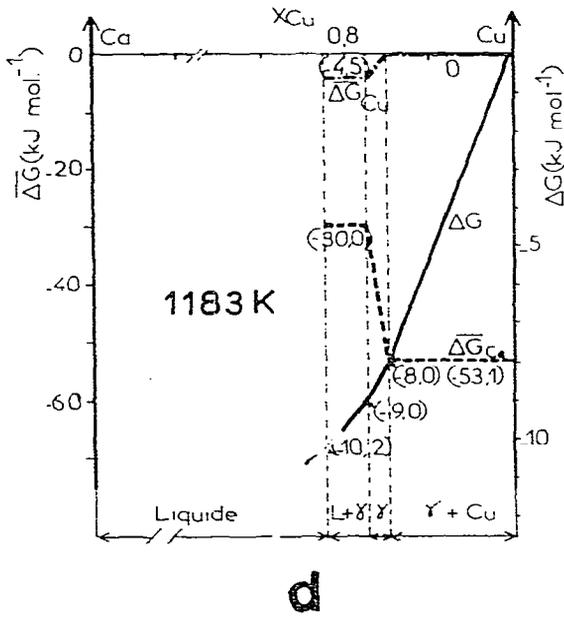


Fig. 6. Enthalpies libres partielles du calcium (---) et du cuivre (-.-.-), enthalpie libre intégrale (—) des alliages Ca—Cu à différentes températures: a, 833 K (température de l'eutectique β — γ); b, 900 K; c, 983 K (température du péritectique de disparition de la phase β); d, 1183 K (température de l'eutectique γ —Cu). Etats de référence: cuivre solide; calcium β . Ca(solide) jusqu'à 1100 K; Ca liquide au-delà de 1100 K.

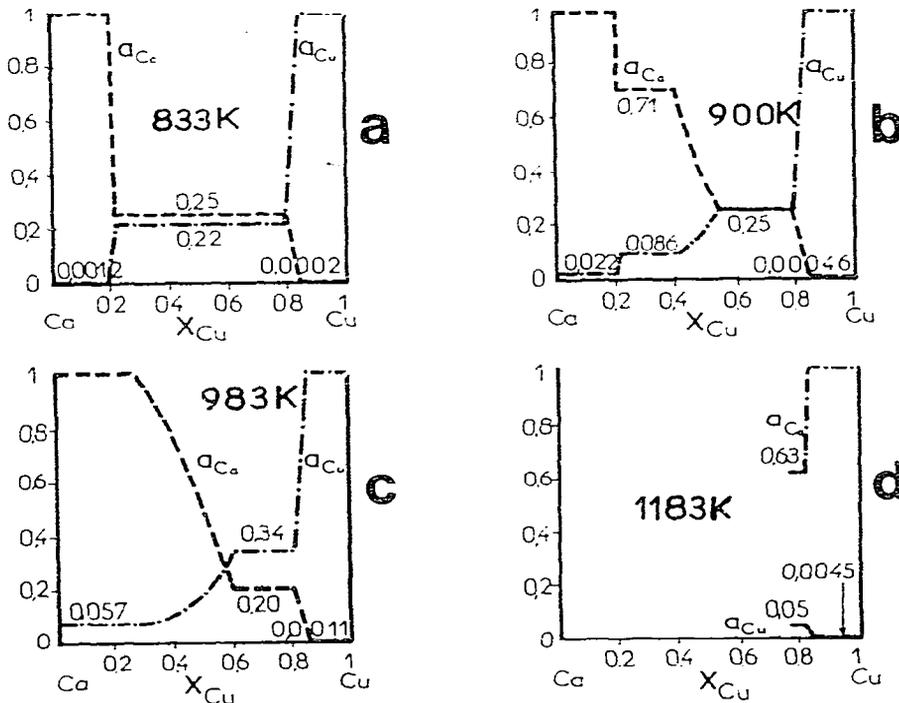


Fig. 7. Activités du calcium et du cuivre dans les alliages Ca—Cu à différentes températures: a, 833 K (eutectique β — γ); b, 900 K; c, 983 K (péritectique); d, 1183 K (eutectique γ —Cu). Etats de référence: cuivre solide; calcium: β . Ca(solide) jusqu'à 1100 K; Ca liquide au-delà de 1100 K.

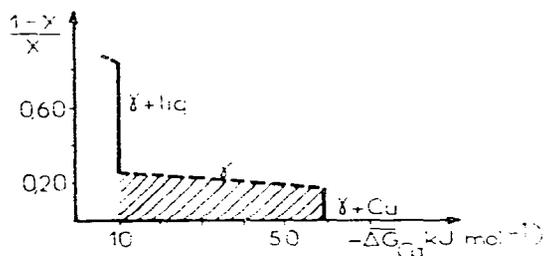


Fig. 8. Evaluation de la variation de $\overline{\Delta G}_{\text{Cu}}$ dans un domaine monophasé de peu d'étendue. Température 900 K. On admet une variation linéaire de $\overline{\Delta G}_{\text{Ca}}$ en fonction de $(1-x)/x$. L'aire hachurée correspond alors à la variation de $\overline{\Delta G}_{\text{Cu}}$ entre les limites de la phase.

Le domaine d'existence du liquide seul est plus étendu. On interpolera alors les valeurs intermédiaires de $\overline{\Delta G}_{\text{Ca}}$ entre les limites connues de cette fonction en admettant que le liquide est une solution subrégulière dont l'enthalpie libre de formation par rapport aux corps purs liquides est donnée par la relation

$$\Delta G = x_{\text{Cu}} \Delta G_{\text{Cu}}^{\circ} + x_{\text{Ca}} \Delta G_{\text{Ca}}^{\circ} + RTx_{\text{Cu}}x_{\text{Ca}}(A_0 + A_1x_{\text{Ca}}) + RTx_{\text{Ca}} \ln x_{\text{Ca}} + RTx_{\text{Cu}} \ln x_{\text{Cu}}$$

$\Delta G_{\text{Cu}}^{\circ}$ et $\Delta G_{\text{Ca}}^{\circ}$ représentent le changement d'état de référence. Les constantes A_0 et A_1 sont calculées, à chaque température, à partir de la valeur théorique de $\Delta G_{\text{Ca}}^{\circ}$ (fusion du calcium) et des valeurs expérimentales de ΔG aux 2 limites du domaine liquide. Nous trouvons ainsi (en J mol^{-1})

$$\begin{aligned} \text{à } 900 \text{ K: } \Delta G = & 12060x_{\text{Cu}} + 1837x_{\text{Ca}} + 7483x_{\text{Cu}}x_{\text{Ca}}(-10,68 + 8,72x_{\text{Ca}}) \\ & + 7483x_{\text{Cu}} \ln x_{\text{Cu}} + 7483x_{\text{Ca}} \ln x_{\text{Ca}} \end{aligned}$$

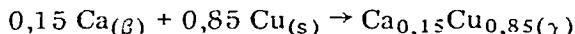
$$\begin{aligned} \text{à } 983 \text{ K: } \Delta G = & 7880x_{\text{Cu}} + 1076x_{\text{Ca}} + 8170x_{\text{Cu}}x_{\text{Ca}}(-8,10 + 7,32x_{\text{Ca}}) \\ & + 8170x_{\text{Ca}} \ln x_{\text{Ca}} + 8170x_{\text{Cu}} \ln x_{\text{Cu}} \end{aligned}$$

DISCUSSION

Nos résultats relatifs aux propriétés de la phase γ en équilibre avec le cuivre peuvent être confrontés à ceux obtenus par Chiotti et al. [1] dont sont déduites les valeurs proposées dans la compilation de Hultgren et al. [16] Ces auteurs ont déduit l'activité du calcium des mesures de pression de l'hydrogène dans le système $(\text{Ca}, \text{Cu})_{\gamma}$, Cu, H_2 . Nos différents résultats en enthalpie libre sont en assez bon accord avec ces auteurs (Tableau 1). Cependant, alors que Chiotti et al. [1] proposent une enthalpie libre de formation légèrement décroissante avec la température, nous trouvons que cette grandeur croît sensiblement. Il s'en suit que nous proposons des valeurs nettement négatives pour l'entropie de formation et donc aussi des valeurs nettement plus négatives pour l'enthalpie de formation. La précision obtenue, sur ces valeurs dérivées, reste, de toute façon, médiocre*.

* L'intervalle d'incertitude retenu par Hultgren pour la valeur de ΔS semble faible compte tenu de l'erreur possible sur ΔG et des limites d'erreur indiquées par Chiotti.

TABLEAU 1

Valeurs de grandeurs intégrales de formation de l'alliage γ pour $x_{\text{Cu}} = 0,85$ 

L'état de référence du calcium est l'état solide à toute température

| | | Temp. (K) | | | | |
|--|---|-----------|-------------------|-----------------|-------|-------|
| | | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1150 |
| ΔG (J mole ⁻¹) | Présent travail | -8975 | -8 625 | -8350 | -8150 | -8100 |
| | Hultgren et al. [16] d'après Chiotti et al. [1] | -7800 | -7 850 (±1200) | -7950 (±300) | | |
| ΔH (J mole ⁻¹) | Présent travail | | -10 500 | (±1000) | | |
| | Hultgren et al. [16] d'après Chiotti et al. [1] | | -7 300 | (±2000) | | |
| ΔS (J K ⁻¹ mole ⁻¹) | Présent travail | | -2,2 | (±1) | | |
| | Hultgren et al. [16] d'après Chiotti et al. [1] | | 0,63 | (±1,3) | | |

Bogoslovskii et al. [3] ont déterminé l'activité du calcium dans les solutions liquides Ca—Cu par mesure de la pression partielle du calcium en équilibre avec l'alliage. L'examen des résultats obtenus ($a_{\text{Ca}} = 1$ à 1621 K pour $x_{\text{Ca}} = 0,9$) fait craindre qu'une erreur systématique entache leur mesure, au moins pour les concentrations de calcium voisines de 0 ou de 1.

Sharma [2] a déterminé l'activité du calcium dans les solutions liquides Ca—Cu en étudiant la solubilité de cet élément dans le chlorure de calcium fondu en équilibre avec l'alliage. Ses résultats peuvent être comparés aux nôtres pour la composition où l'équilibre du liquide avec la phase γ est réalisé. Le Tableau 2 montre l'incompatibilité de nos mesures avec les résultats de Sharma *. De même, en comparant les extrapolations de Sharma, par exemple $\Delta G_{\text{liq}} = -1,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour $x_{\text{Cu}} = 0,85$ et $T = 1150 \text{ K}$ et nos valeurs de l'enthalpie libre de formation des phases solides (Tableau 1), l'incompatibilité de ces mesures se manifeste clairement, la phase liquide apparaissant comme de la phase thermodynamiquement stable en-dessous du solidus. Les conclusions de Sharma dépendant très largement de plusieurs hypothèses d'interprétation de ses résultats expérimentaux, nous pensons que ses valeurs doivent être remises en cause.

* Une ambiguïté existe dans la publication de Sharma. Le texte indique que l'activité du cuivre est donnée par rapport au cuivre solide. La table et les diagrammes de résultats à 1150 K sont visiblement incompatibles avec cette convention.

TABLEAU 2

Grandeurs thermodynamiques de formation de l'alliage liquide (Ca, Cu) en équilibre avec la phase γ à 1150 K. Etats de référence: cuivre solide, calcium liquide. Fraction molaire du cuivre: $x_{\text{Cu}} \approx 0,74$. Les deux ensembles sont incompatibles

| | $\overline{\Delta G}_{\text{Ca}}$ (kJ mole ⁻¹) | $\overline{\Delta G}_{\text{Cu}}$ (kJ mole ⁻¹) | ΔG_{liq} (kJ mole ⁻¹) |
|-----------------|---|---|---|
| Présent travail | -25,1 | -5,5 | -10,6 |
| Sharma [2] | -54,4 | -11,5 | -22,0 |

CONCLUSION

Cette méthode électrochimique originale permet donc de donner une vue assez complète des propriétés thermodynamiques des composés intermétalliques Ca-Cu au-dessus du point eutectique. La technique est relativement simple à mettre en oeuvre et une exploration presque complète du diagramme binaire est assez rapide. La méthode pourra être utilisée pour l'étude thermodynamique d'autres alliages, à condition que le diagramme des phases en soit connu, qu'il comporte des zones diphasées relativement importantes et que l'un des métaux soit présent dans l'électrolyte solide.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Chiotti, R.W. Curtis et P.F. Woerner, *J. Less-Common Met.*, 7 (1964) 120.
- 2 Ram A. Sharma, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 3896.
- 3 S.S. Bogoslovskii, A.N. Krestovnikov et N.P. Lysenko, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Met.*, 5 (1969) 51.
- 4 M. Kleitz, Thèse, Grenoble, France, 1968.
- 5 P. Fabry, M. Kleitz et C. Déportes, *J. Solid State Chem.*, 5 (1972) 1.
- 6 P. Fabry, M. Kleitz et C. Déportes, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973) 230.
- 7 G. Lefebvre, J.P. Hilger et J. Hertz, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 282 (1976) 205.
- 8 G. Lefebvre, M. Dirand et J. Hertz, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 281 (1975) 67.
- 9 G. Lefebvre, M. Notin, J.P. Hilger et J. Hertz, *J. Solid State Chem.*, 28 (1979) 97.
- 10 M. Notin, G. Lefebvre et J. Hertz, *J. Solid State Chem.*, 28 (1979) 109.
- 11 V. Levitskii, A. Hammou, M. Duclot et C. Déportes, *J. Chim. Phys.*, 73 (1976) 305.
- 12 A. Hammou, M. Duclot et V. Levitskii, *J. Phys. Colloque*, 37 (1976) C7-342.
- 13 M. Notin et J. Hertz, Rapport interne du Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Nancy, 1978.
- 14 M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 2e edn., 1958.
- 15 F. Shunk, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 3e edn., 1969.
- 16 R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser et K.K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamics Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Ohio, 1973.