

DETERMINATION CALORIMETRIQUE DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DES ALLIAGES (Al, Ba) RICHES EN ALUMINIUM

M. NOTIN, B. DJAMSHIDI, J. CL. GACHON et J. HERTZ

Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Université de Nancy I, Boite postale 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cédex (France)

(Reçu le 1 février 1982)

ABSTRACT

The heats of formation of some aluminium–barium alloys have been determined by drop calorimetry at high temperature. The heats of mixing of pure liquid Al and Ba to give the liquid alloy are $\Delta_m H(x_{\text{Ba}}=0.056, 1215 \text{ K})=-6.6 \text{ kJ mole}^{-1}$ and $\Delta_m H(x_{\text{Ba}}=0.333, 1215 \text{ K})=-31.0 \text{ kJ mole}^{-1}$. To measure its heat of formation, the solid compound Al_4Ba was precipitated by addition of pure barium from a liquid (Al, Ba) bath. It was found that $\Delta_f H(\text{Al}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}, \text{solid}, 1215 \text{ K})=-(37.1 \pm 1.5) \text{ kJ mole}^{-1}$ with reference to the pure metals in the solid state.

RESUME

L'enthalpie de formation des alliages (Al, Ba) a été déterminée par calorimétrie de chute à haute température. L'enthalpie de mélange des métaux liquides purs Al et Ba pour donner l'alliage liquide présente les valeurs $\Delta_m H(x_{\text{Ba}}=0,056; 1215 \text{ K})=-6,6 \text{ kJ mole}^{-1}$ et $\Delta_m H(x_{\text{Ba}}=0,333; 1215 \text{ K})=-31,0 \text{ kJ mole}^{-1}$. Pour mesurer l'enthalpie de formation du composé solide Al_4Ba , on provoque sa précipitation dans un bain liquide (Al, Ba) par ajout de baryum pur. On trouve $\Delta_f H(\text{Al}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}, \text{solide}, 1215 \text{ K})=-(37,1 \pm 1,5) \text{ kJ mole}^{-1}$ par référence aux métaux purs pris à l'état solide.

Les composés du baryum avec l'aluminium présentent une grande stabilité thermique. Le diagramme des phases (Fig. 1) établi par Bruzzone et Merlo [1] montre que le composé Al_4Ba fond à 1377 K, soit à une température supérieure de 400 K à la température de fusion du métal constituant le moins fusible. Bien que les alliages (Al, Ba) soient utilisés dans l'industrie (en particulier comme getter dans les ampoules à vide), leurs données thermodynamiques ne sont connues que de façon fragmentaire. Les difficultés de mesure des enthalpies de formation sont liées à la grande oxydabilité du baryum, à la relative volatilité de ce métal, et aussi à la formation probable de composés métastables ou à une réaction incomplète tant que la température n'est pas suffisamment élevée.

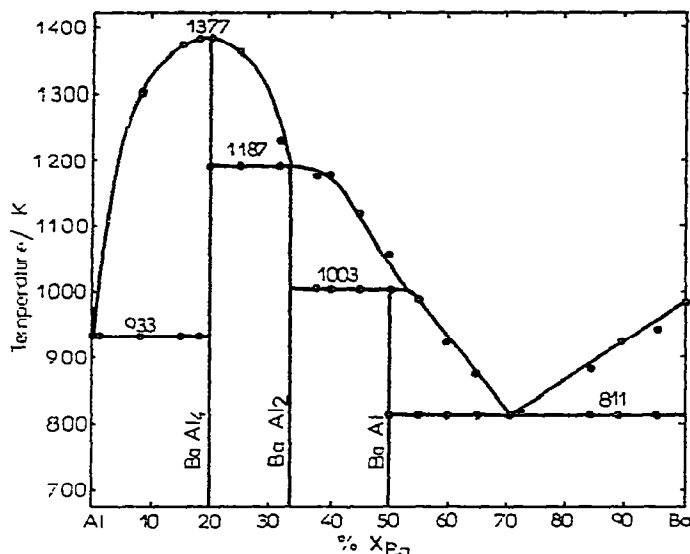


Fig 1. Diagramme des phases des alliages (Al, Ba), selon Bruzzone et Merlo [1].

METHODE EXPERIMENTALE

Le calorimètre à chute pour haute température comporte les éléments suivants:

un four SETARAM 2400 avec résistor en graphite à longue zone de température uniforme; un régulateur-programmateur de température SETARAM RT 3000 C; un microvoltmètre numérique amplificateur TEKELEC AIRTRONIC TE 924; un intégrateur numérique LTT; un enregistreur; une cellule calorimétrique munie de 17 thermocouples différentiels chromel-alumel, qui a été précédemment décrite [2]; et un creuset d'une seule pièce en alumine pure.

L'échantillon est introduit à l'aide d'un très long tube, en alumine également. Le dispositif est ainsi adapté à la chute d'échantillons de faible masse volumique. Un balayage d'argon purifié ('Air liquide', qualité U) est assuré dans l'enceinte du calorimètre. Pour des températures inférieures à 1300 K, l'appareil se comporte comme un calorimètre à flux total.

L'aluminium est un métal de haute pureté (Specpure, de Johnson Matthey, moins de 30 ppm d'impuretés métalliques détectées). Le baryum contient plus d'éléments étrangers (Merck, 99,5%). L'aluminium est tréfilé en tige de 2 mm de diamètre et découpé en fragments après nettoyage superficiel. Le baryum, conservé sous huile, est nettoyé mécaniquement par limage dans la boîte à gants, sous atmosphère d'argon. Dans ces conditions, l'oxydation du baryum est très limitée.

Le creuset calorimétrique, initialement vide chauffé à la température de mesure 1215 K, reçoit d'abord des échantillons d'aluminium. Le métal, pris à la température ambiante, subit un réchauffement et une fusion; sa variation

d'enthalpie, bien connue d'après les tables de données, sert à l'étalonnage du calorimètre. On dispose alors d'un bain d'aluminium liquide pur. De petits échantillons de baryum sont ensuite ajoutés. Cet enrichissement progressif en baryum doit conduire, selon le diagramme des phases, à la formation successive: d'une solution liquide (riche en aluminium); d'un précipité de cristaux solides Al_4Ba au sein du liquide à partir de la composition du liquidus ($x_{\text{Ba}} = 0,05$ à 1215 K); de la seule phase Al_4Ba pour $x_{\text{Ba}} = 0,20$; d'un nouveau liquide plus riche en baryum; enfin d'une solution liquide de plus en plus riche en baryum, au delà de la fraction molaire correspondant au liquidus ($x_{\text{Ba}} = 0,32$ à 1215 K).

Les résultats calorimétriques attendus doivent rendre compte de l'existence de deux domaines monophasés liquides entourant deux domaines biphasés. Chaque échantillon de baryum étant de faible masse devant la masse totale de l'alliage, l'enthalpie molaire de réaction détectée lors de la chute mesure l'enthalpie partielle du baryum à la teneur moyenne de l'alliage contenu dans le creuset. On attend une valeur constante de cette fonction dans chacun des domaines biphasés. La somme des enthalpies de réaction permet d'obtenir à chaque instant l'enthalpie intégrale de mélange. Un recouplement indépendant de cette détermination est réalisé par des ajouts d'aluminium lorsque la composition moyenne se situe dans l'un ou l'autre des deux domaines biphasés. On dispose ainsi simultanément des enthalpies partielles des deux constituants de l'alliage.

RESULTATS

Nous donnons essentiellement les résultats obtenus lors d'une expérimentation significative à haute température (1215 K). Le Tableau 1 reproduit les valeurs de l'étalonnage du calorimètre. La correspondance entre la variation d'enthalpie du calorimètre et l'aire du signal calorimétrique est établie à partir des valeurs de l'enthalpie d'échauffement de l'aluminium données par les tables du JANAF [3], et qui coïncident avec celles admises par Hultgren et al. [4], soit $37870 \text{ J mole}^{-1}$ de 294 à 1215 K. Nous constatons qu'à partir d'un remplissage suffisant du creuset (plus de 200 mg), le coefficient d'étalonnage peut être considéré comme constant et calculé sur les cinq dernières mesures: $59,37 \pm 0,76$. L'erreur sur l'étalonnage sera assimilée à la dispersion expérimentale (écart quadratique moyen), soit 1,3%.

L'enthalpie de mélange est obtenue à partir des valeurs du Tableau 2. L'enthalpie mesurée (ΔH_{mes}) correspond à la somme de l'enthalpie d'échauffement du baryum de 294 à 1215 K et de l'enthalpie de mélange isotherme à 1215 K (ΔH_{T}). L'enthalpie du baryum est également tirée des tables du JANAF [5].

$$(\Delta H_{\text{mes}}) = H(\text{Ba, liquide, 1215 K}) - H(\text{Ba, solide, 294 K}) + \Delta H_{\text{T}}$$

TABLEAU I

Étalonnage du calorimètre à 1215 K par chute d'aluminium pris à 294 K

	<i>m</i> (mg)	<i>s</i> (u.a.)	<i>s/m</i> (u.a. mg ⁻¹)	Σ <i>m</i> (mg)
Al(1)	34,50			34,50
Al(2)	33,30	2087	62,67	67,80
Al(3)	43,00	2683	62,39	110,80
Al(4)	44,60	2704	60,63	155,40
Al(5)	41,20	2622	63,64	196,60
Al(6)	40,60	2389	58,84	237,20
Al(7)	47,60	2876	60,42	284,80
Al(8)	40,65	2370	58,30	325,45
Al(9)	38,00	2254	59,31	363,45
Al(10)	54,45	3266	59,98	417,90

m, Masse d'aluminium, *s*, aire totale du signal calorimétrique, unité arbitraire (u.a.); Σ*m*, masse cumulée d'aluminium.

Moyenne de *s/m*: 59,37 u.a./mg

Ecart quadratique moyen (cinq dernières mesures), 0,76 u.a./mg ou 1,3%.

Étalonnage (cinq dernières mesures): 1 u.a. ≈ 0,02364 J.

L'enthalpie partielle du baryum est calculée pour chaque ajout de n_{Ba} mole de baryum

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ba}} = \Delta H_{\text{T}} / n_{\text{Ba}}$$

La Fig. 2 montre la variation nette de $\Delta \bar{H}_{\text{Ba}}$ au passage d'un domaine monophasé (1 ou 4) à un domaine biphasé (2 ou 3), ou d'un domaine biphasé à un autre. En particulier, la rupture est nette au voisinage de $x_{\text{Ba}} = 0,20$ où $\Delta \bar{H}_{\text{Ba}}$ passe d'une large valeur négative ($-260 \text{ kJ mole}^{-1}$) à une valeur légèrement positive (45 kJ mole^{-1}).

La Fig. 3 présente l'évolution de l'enthalpie de formation de l'alliage obtenue en cumulant les effets thermiques successifs et en les rapportant à une mole d'atomes

$$\Delta_f H = \Sigma \Delta H_{\text{T}} / (\Sigma n_{\text{Al}} + \Sigma n_{\text{Ba}})$$

On observera les très nettes ruptures de pente aux limites des domaines monophasés et biphasés. La très forte enthalpie de formation (en valeur absolue) de la phase solide Al_4Ba apparaît nettement; les deux branches de la courbe d'enthalpie de la solution liquide sont bien compatibles. Le minimum exact de la fonction $\Delta_f H$ est atteint par extrapolation des parties rectilignes correspondant aux domaines biphasés jusqu'à leur point de concours. On trouve expérimentalement ce point de concours à $x_{\text{Ba}} = 0,202$, avec $\Delta_f H = -46,4 \text{ kJ mole}^{-1}$ d'atomes.

La précision du résultat obtenu dépend de celle de l'étalonnage (1,3% intervenant sur ΔH_{mes}), de celle de l'enthalpie du baryum pur donnée par les

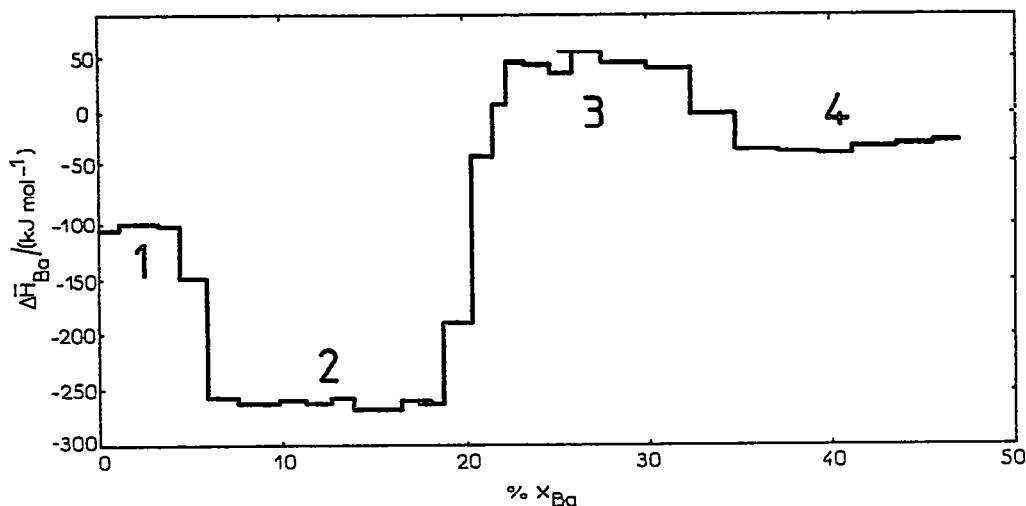
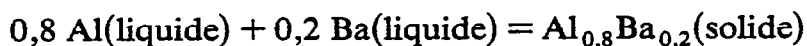


Fig 2. Enthalpies partielles de dissolution du baryum liquide dans l'aluminium liquide à 1215 K. Etat de référence: métaux purs liquides. 1, Domaine liquide monophasé; 2, domaine Al_4Ba +liquide hypocongruent; 3, domaine Al_4Ba +liquide hypercongruent; 4, domaine liquide monophasé.

tables du JANAF (probablement inférieure à 5%) et de celle de la mesure calorimétrique elle-même; nous prendrons comme incertitude pour ce dernier terme, la dispersion expérimentale des mesures dans le domaine biphasé 2 (Al_4Ba + liquide riche en aluminium) pour lequel l'écart quadratique moyen relatif sur les valeurs de $\Delta\bar{H}_{\text{Ba}}$ est de 1,3%. L'enthalpie de formation de Al_4Ba est déterminée sur 16,5 mmole d'aluminium et 4,2 mmole de baryum: la chaleur mesurée directement ($\sum \Delta H_{\text{mes}}$) a été de 690 J; l'enthalpie d'échauffement intervient pour 230 J sur une variation totale de 920 J. L'incertitude relative est donc de 2,6% sur le premier terme et de 5% sur le second. L'incertitude relative atteint finalement 3,2% sur l'enthalpie de formation elle-même. On calcule alors l'enthalpie de formation du composé Al_4Ba selon la réaction



$$\Delta_f H(\text{Al}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}, \text{solide}, 1215 \text{ K}) = -(46,4 \mp 1,5) \text{ kJ mole}^{-1}$$

Conventionnellement, on rapporte souvent l'enthalpie de formation des alliages solides aux constituants purs pris à l'état solide hypothétique. Les tables du JANAF [3,5] permettent de calculer

$$H(\text{Al}, \text{liquide}, 1215 \text{ K}) - H(\text{Al}, \text{solide}, 1215 \text{ K}) = 9425 \text{ J mole}^{-1}$$

$$H(\text{Ba}, \text{liquide}, 1215 \text{ K}) - H(\text{Ba}, \text{solide}, 1215 \text{ K}) = 8633 \text{ J mole}^{-1}$$

TABLEAU 2
Calorimétrie de formation des alliages (Al, Ba) à 1215 K (Etat de référence: baryum pur et aluminium pur liquides)

	n_{Ba} (mmole)	n_{Al} (mmole)	s (u.a.)	ΔH_{mcs} (J)	ΔH_{T} (J)	ΔH_{Ba} (kJ mole ⁻¹)	ΔH_{Al} (kJ mole ⁻¹)	$\Delta_r H$ (kJ mole ⁻¹)	$\%x_{\text{Ba}}$
Ba(1)	0,2031		-630	-14,89	-23,96	-118,0		-1,53	1,29
Ba(2)	0,3196		-875	-20,69	-34,95	-109,4		-3,68	3,26
Ba(3)	0,2064		-609	-14,40	-23,61	-114,4		-5,09	4,50
Ba(4)	0,2709		-1220	-28,84	-40,93	-151,1		-7,49	6,06
Ba(5)	0,2818		-2586	-61,13	-73,71	-261,6		-11,76	7,64
Ba(6)	0,4256		-4010	-94,80	-113,79	-267,4		-18,08	9,93
Ba(7)	0,2730		-2530	-59,81	-72,00	-263,7		-21,92	11,34
Ba(8)	0,2796		-2640	-62,41	-74,89	-267,8		-25,79	12,73
Ba(9)	0,2388		-2203	-52,08	-62,74	-262,7		-28,94	13,89
Ba(10)	0,3167		-3054	-72,20	-86,34	-272,6		-33,16	15,38
Ba(11)	0,2548		-2456	-58,06	-69,44	-272,5		-36,44	16,54
Ba(12)	0,3582		-3332	-78,77	-94,76	-264,5		-40,76	18,12
Al(1)		0,6690	1431	33,83	8,50		12,70	-38,93	17,50
Al(2)		0,5096	1009	23,85	4,55		8,94	-37,72	17,06
Ba(13)	0,4201		-3950	-93,38	-112,13	-266,9		-42,41	18,76

Ba(14)	0,3320	-2075	-48,05	-63,87	-192,4	-44,80	20,05
Ba(15)	0,3153	43	1,02	-13,06	-41,4	-44,75	21,24
Ba(16)	0,2272	518	12,25	2,10	9,3	-44,18	22,08
Ba(17)	0,2752	1084	35,63	13,34	48,5	-43,00	23,07
Ba(18)	0,3524	1356	32,06	16,32	46,3	-41,57	24,30
Ba(19)	0,4016	1405	33,21	15,29	38,1	-40,14	25,66
Al(3)	0,4540	-718	-16,97	-34,17		-40,84	25,15
Al(4)	0,4577	-705	-16,67	-34,00		-41,50	24,65
Ba(20)	0,7969	3440	81,32	45,75	57,4	-38,23	27,14
Ba(21)	0,8359	3304	78,11	40,79	48,8	-35,32	29,58
Ba(22)	0,8941	3321	78,51	38,59	43,2	-32,60	32,02
Ba(23)	0,9364	1781	42,10	0,30	0,3	-31,45	34,39
Ba(24)	0,9895	492	11,63	-32,54	-32,9	-31,50	36,73
Ba(25)	1,0015	401	9,48	-35,23	-35,2	-31,63	38,93
Ba(26)	0,8847	271	6,41	-33,09	-37,4	-31,80	40,75
Ba(27)	1,2065	760	17,97	-35,89	-29,7	-31,72	43,07
Ba(28)	1,0976	790	18,68	-30,32	-27,6	-31,58	45,02
Ba(29)	0,9702	752	17,78	-25,53	-26,3	-31,43	46,64

n, Quantité de baryum (ou d'aluminium) ajoutée, *s*, âge du signal calorimétrique (en unités arbitraires u.a.); ΔH_{mes} , enthalpie mesurée (échauffement du baryum + réaction isotherme); ΔH_T , enthalpie isotherme de mélange.

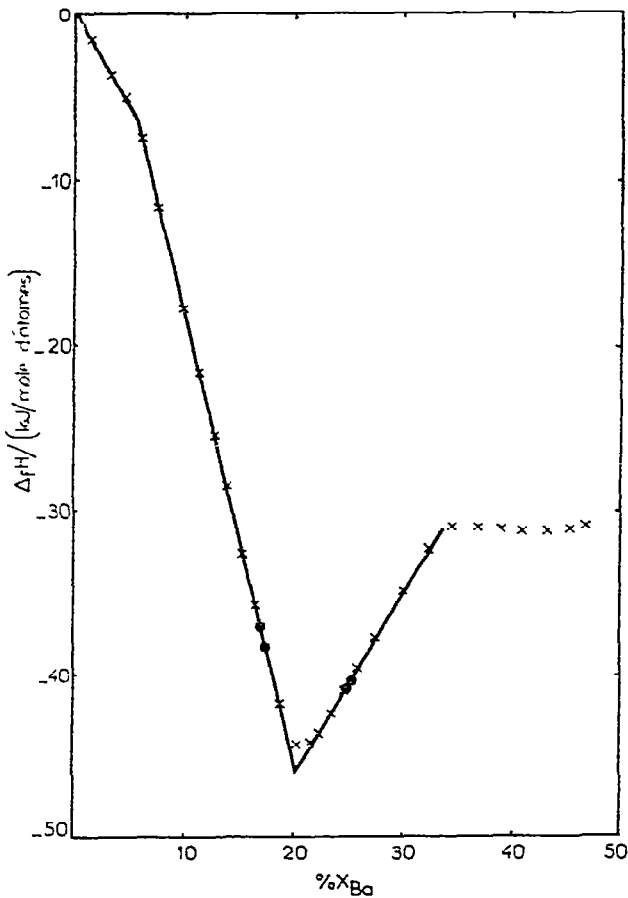
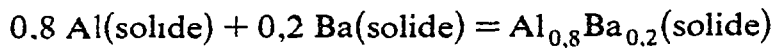


Fig 3. Enthalpie intégrale de formation des alliages (Al, Ba) à 1215 K. Etat de référence: métaux purs liquides. x. Points obtenus par ajouts de baryum; ●, points obtenus par ajouts d'aluminium.

A la réaction



correspond l'enthalpie de formation

$$\Delta_f H(\text{Al}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}, \text{solide}, 1215 \text{ K}) = -(37,1 \pm 1,5) \text{ kJ mole}^{-1}$$

La Fig. 3 et le Tableau 2 donnent aussi directement l'enthalpie de mélange des alliages liquides à partir des métaux purs liquides. On retiendra en particulier les valeurs de $\Delta_m H$ à la limite des domaines monophasés

$$\Delta_m H(x_{\text{Ba}} = 0,056; 1215 \text{ K}) = -6,6 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta_m H(x_{\text{Ba}} = 0,333; 1215 \text{ K}) = -31,0 \text{ kJ mole}^{-1}$$

(Etat de référence: métaux purs liquides.)

DISCUSSION

L'aluminium fondant à 933 K, nous avons tenté de déterminer les enthalpies de formation dès cette température. Les résultats ne sont guère reproductibles en dessous de 1100 K dès que la fraction molaire du baryum dépasse 0,05. De plus, la courbe d'enthalpie intégrale ne présente pas de cassure aux changements de domaines prévus par le diagramme des phases. L'enthalpie pour $x_{\text{Ba}} = 0,20$ ne dépasse pas -36 kJ mole^{-1} d'atomes. Cette valeur est incompatible avec les déterminations à plus haute température, la différence de capacité calorifique entre l'alliage et ses composants à l'état pur ne pouvant justifier une telle différence. Les réactions de dissolution du baryum peuvent, par contre, être trop lentes pour que leur enthalpie puisse être totalement prise en compte. Une autre explication peut être fournie par l'existence signalée de phases métastables [6]. Pour essayer de lever cette incertitude, nous avons effectué des clichés de rayons X sur les produits réactionnels obtenus après refroidissement du calorimètre. La manipulation à 1215 K précédemment décrite conduit à un produit donnant des raies floues, difficilement identifiables, alors que, par cristallisation du liquide monophasé final, on devrait obtenir un mélange des composés AlBa et Al_2Ba . Une manipulation, conduite à 1043 K jusqu'à $x_{\text{Ba}} = 0,26$ donne par refroidissement des raies fines caractérisant un mélange des phases bien cristallisées Al_4Ba et Al_2Ba . Mais il n'est pas certain que la phase Al_4Ba se forme initialement, dès la chute calorimétrique. Elle pourrait apparaître lentement à partir d'autres phases métastables.

La validité des mesures effectuées à haute température est établie déjà par le bon accord avec le diagramme des phases, accord qualitatif (détection des différents domaines) et accord quantitatif (limite des domaines). Une autre vérification peut être effectuée. La valeur de $\Delta_f H(\text{Al}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})$ obtenue par cumul des enthalpies de réaction peut aussi être confrontée avec la détermination simultanée des enthalpies partielles de Al et de Ba. D'après le Tableau 2, on trouve, dans le domaine $\text{Al}_4\text{Ba} + \text{liquide riche en aluminium}$, les valeurs suivantes

$$\Delta \bar{H}_{\text{Al}} = 10,8 \text{ kJ mole}^{-1};$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ba}} = -267,3 \text{ kJ mole}^{-1}.$$

On calcule donc directement

$$\Delta_f H(\text{Al}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}) = 0,8 \Delta \bar{H}_{\text{Al}} + 0,2 \Delta \bar{H}_{\text{Ba}} = -44,8 \text{ kJ mole}^{-1}$$

valeur compatible avec la détermination principale. De même, dans le domaine $\text{Al}_4\text{Ba} + \text{liquide riche en baryum}$, on détermine

$$\Delta \bar{H}_{\text{Al}} = -74,8 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ba}} = 47,8 \text{ kJ mole}^{-1}$$

soit

$$\Delta_f H(\text{Al}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}) = -50,3 \text{ kJ mole}^{-1}$$

Cette dernière valeur, moins précise, reste cependant du même ordre de grandeur que la détermination principale.

Les valeurs que nous avons obtenues peuvent encore être comparées aux résultats de l'étude antérieure de Nepochatov et al. [6], soit

$$\Delta_f H(\text{Al}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}) = -50,6 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta_f H(\text{Al}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}) = -54,8 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta_f H(\text{Al}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}) = -86,6 \text{ kJ mole}^{-1}$$

(Références: métaux purs à l'état solide.)

Ces résultats ont été obtenus par calorimétrie de dissolution en bain d'acide chlorhydrique à 323 K. La chaleur de formation représente seulement 8% de la chaleur de dissolution. L'attaque par l'acide chlorhydrique est elle-même difficile. Selon les observations de Kubaschewski et Alcock [7], il serait exceptionnel que le composé AlBa à fusion non congruente puisse avoir une enthalpie de formation très inférieure à celle du composé Al_4Ba à fusion congruente. Les différences de températures entre nos propres déterminations et celles de Nepochatov ne peuvent expliquer les différences de résultats. En accord avec les remarques de Hultgren et al. [8], les mesures directes de l'enthalpie de formation semblent donc préférables à la calorimétrie de dissolution en bain acide à température ordinaire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Bruzzone et F. Merlo, *J. Less-Common Met.*, 39 (1975) 1.
- 2 J.C. Gachon, M. Notin et J. Hertz, *J. Calorim. Anal. Therm.*, 10 (1979) HT2,1.
- 3 D.R. Stull, H. Prophet et al., *JANAF Thermodynamic Tables*, Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, 2ème éd., 1971.
- 4 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, Metals Park, OH, 1973.
- 5 M.W. Chase, J.L. Curnutt, A.T. Hu, H. Prophet, A.N. Syverud et L.C. Walker, *JANAF Thermodynamic Tables, Supplement*, Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, 1974.
- 6 V.M. Nepochatov, E. Kiseleva et A.A. Bundel', *Russ. J. Phys. Chem.*, 53 (1979) 588.
- 7 O. Kubaschewski et C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 5ème éd., 1979, p. 193.
- 8 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, Metals Park, OH, 1973, p. 8.