

CALCUL DES DIAGRAMMES DE FUSION DE MELANGES TERNAIRES. TECHNIQUE NUMERIQUE ET APPLICATION AU SYSTEME NaCl–CaCl₂–MgCl₂

CHRISTIAN GUILPIN et JOCELYNE GARBARZ-OLIVIER

*Laboratoire de Physique des Liquides Ioniques, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris
Cedex 05 (France)*

(Reçu le 23 juin 1982)

ABSTRACT

An efficient numerical method for the calculation of the ternary phase diagrams is presented. The results obtained with the NaCl–CaCl₂–MgCl₂ ternary system are given.

RESUME

Une technique numérique bien adaptée au calcul des diagrammes de phase ternaires est présentée. Les résultats obtenus avec le système ternaire NaCl–CaCl₂–MgCl₂ sont donnés.

INTRODUCTION

En vue d'une extension à l'étude du quaternaire NaCl–KCl–CaCl₂–MgCl₂ nous avons été conduits à calculer un diagramme de fusion précis, surtout dans la région de l'eutectique, du mélange ternaire NaCl–CaCl₂–MgCl₂. Il n'existe pas de diagramme expérimental correspondant à ce mélange, mais un diagramme théorique a déjà été calculé [1]. Après un bref rappel de la méthode générale utilisée pour obtenir les équations de départ, nous discutons les techniques numériques testées pour leur résolution, et précisons quelle méthode nous est apparue la plus efficace.

EQUATIONS DU PROBLEME

On les a explicitées en suivant la méthode utilisée et décrite dans la réf. 1. On a supposé que les seuls solides susceptibles de précipiter sont ceux qui sont observés expérimentalement dans l'étude des 3 mélanges binaires NaCl–CaCl₂ [2], NaCl–MgCl₂ [3], CaCl₂–MgCl₂ [4]. Six solides: deux

TABLEAU 1

Grandeurs thermodynamiques relatives aux composés définis utilisées dans le calcul du diagramme ternaire. Pour chacun des corps la ligne supérieure donne les valeurs utilisées pour le calcul du diagramme de la Fig. 1 et la ligne inférieure les valeurs utilisées dans le calcul du diagramme de la Fig. 2.

Composés définis	Température de fusion, T_f (K)	Enthalpie de fusion, ΔH (J)
NaMgCl ₃	740	66 800
	739,4	64 000
Na ₂ MgCl ₄	765	11 280
	816	4200
Na ₄ CaCl ₆	934	98 064
	934	98 064

solutions solides, trois composés définis (Na₄CaCl₆, Na₂MgCl₄, NaMgCl₃) et MgCl₂ pur sont ainsi à considérer.

On a exprimé l'équilibre entre la phase liquide et chacune des phases solides en égalant les potentiels chimiques des corps purs dans les deux phases

$$\mu_i^L = \mu_i^S \text{ soit: } RT \ln x_i^L - RT \ln x_i^S + \mu_i^{L,E} - \mu_i^{S,E} = -\Delta G_i^f(T) \quad (1)$$

où x_i est la fraction molaire du corps i , $\Delta G_i^f(T)$ est l'enthalpie libre * molaire de fusion de i à la température T , et où les μ_i^E sont les potentiels chimiques d'excès, S = solide et L = liquide.

Les $\Delta G_i^f(T)$ peuvent être exprimés en fonction de $\Delta H_i^f(T_f)$ (enthalpie de fusion à la température de fusion) et des chaleurs spécifiques $C_{p,i}^L$ et $C_{p,i}^S$. Les $\Delta G_i^f(T)$ sont ainsi des fonctions connues de T pour les 3 composants de base [1,5].

Toutes les autres grandeurs thermodynamiques nécessaires peuvent se déduire d'une analyse des trois mélanges binaires. Cette méthode est décrite de façon détaillée dans la réf. 1. Indiquons brièvement que (a) les enthalpies et entropies molaires d'excès dans les mélanges binaires, mis sous forme de polynômes de variable x_i , se déduisent soit du lissage du diagramme de fusion, soit, quand elles existent, des mesures directes effectuées sur le mélange. (b) L'enthalpie libre d'excès du mélange ternaire est ensuite exprimée en fonction de celles des trois mélanges binaires à l'aide d'une formule d'interpolation. Nous avons utilisé ici la formule de Toop [6], car le

* Ou énergie libre de Gibbs.

mélange est asymétrique.

$$G^E = \frac{x_2}{1-x_1} G_{1,2}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} G_{1,3}^E(x_1, 1-x_1) + (x_2+x_3)^2 G_{2,3}^E\left(\frac{x_2}{x_2+x_3}, \frac{x_3}{x_2+x_3}\right) \quad (2)$$

avec 1 = NaCl, 2 et 3 = MgCl₂ et CaCl₂.

(c) Les enthalpies de fusion des composés définis sont également déduites des diagrammes binaires, par lissage des liquidus correspondants (Tableau 1).

(d) Dans le cas des solutions solides observées ici, la solubilité étant limitée, les potentiels chimiques d'excès des solutés $\mu_i^{S,E}$ ont simplement été représentés par des constantes déduites des solidus correspondants, par ajustement.

TECHNIQUE NUMERIQUE

Le problème qui se pose est d'obtenir la racine d'une fonction ou d'un système de fonctions essentiellement non linéaire.

Quel que soit le diagramme auquel on s'intéresse-disons un diagramme n -naire, la racine du système d'équations, lorsqu'elle existe, appartient à l'hypercube unité au plus de dimension n . Il convient d'insister sur le fait que le système d'équations n'est défini qu'à l'intérieur de cet hypercube. Cette remarque est l'explication des déboires que l'on rencontre lorsqu'on forme une suite d'approximations successives obtenues le plus souvent par itérations: sans précautions, la suite obtenue peut sortir de l'hypercube. Par ailleurs, d'autres ennuis peuvent trouver leur origine dans des problèmes d'instabilités numériques souvent liés aux troncatures des nombres. Nous reviendrons sur ces problèmes et nous présentons quelques algorithmes qui ont retenu notre attention.

Cas de la résolution de $f(x) = 0$

Comme on sait que la solution, si elle existe, appartient à l'intervalle (0,1), une bonne façon d'atteindre cette solution sans jamais quitter le domaine de définition est obtenue par dichotomie [9]. Il suffit alors uniquement de noter la variation de signe de la fonction $f(x)$. Si le nombre de chiffres significatifs retenus par la machine utilisée est n , on aura obtenu le maximum de précision sur la racine après m dichotomies telles que

$$10^{-n} = 2^{-m}$$

d'où

$$m = n / \log_{10} 2$$

Le tableau résume le nombre de dichotomies en fonction du nombre de

chiffres significatifs utilisés par la machine.

n	m	m^2
7	24	576
10	34	1156
16	53	2809

Qu'il y ait ou non une racine cette méthode va nous fournir une valeur de x (notée x^*) à l'issue des m dichotomies. Pour vérifier qu'il s'agit bien d'une racine, il suffit alors de reporter x^* dans l'expression de f et de vérifier qu'aux erreurs de troncature près (notées ϵ) $|f(x^*)| \leq \epsilon$.

Bien entendu, la méthode pourra tomber en défaut lorsqu'il y a plusieurs racines sur l'intervalle $(0,1)$. Notons que cet ennui n'est pas propre à cette méthode mais a toutes les méthodes. Il convient alors de procéder à la localisation des racines pour être certain que chacune des méthodes employées donne des résultats satisfaisants.

Cas d'un système $f(x, y) = 0, g(x, y) = 0$

Il s'agit ici encore de trouver la racine (x^*, y^*) appartenant au carré unité au moyen d'une méthode qui définisse une suite de points ne sortant jamais du carré unité.

Nous avons essayé différentes procédures.

(a) Avec la méthode de Newton [9] on sort très souvent du carré unité au cours des itérations. On est conduit à trouver des artifices pour revenir dans ce carré unité, sans pour autant avoir des règles bien définies pour toutes les situations.

Dans certains cas, la méthode de Newton s'est révélée instable. Cela correspond à une situation bien connue généralement liée au conditionnement du système d'équations linéarisé dont les valeurs changent à chaque tour d'itération.

(2) On peut appliquer la méthode de Newton après avoir localisé assez soigneusement la racine au moyen d'un quadrillage du carré. Cela conduit à des calculs très longs et très coûteux.

(3) Il est préférable de réaliser une double dichotomie dans le carré unité. On obtient la racine (x^*, y^*) en m^2 opérations de dichotomie. Ici encore cette procédure peut se révéler particulièrement longue, mais elle est sûre. On teste la racine en reportant (x^*, y^*) dans f et g .

Bien entendu, si l'on est en présence de plusieurs racines on devra procéder à la localisation préalable des racines avant d'appliquer la procédure.

Eu égard à toutes ces difficultés, lenteur et instabilités, nous avons recherché une méthode itérative du premier ordre c'est-à-dire à convergence plus lente que celle de Newton mais qui nous épargne le risque de sortir du

carré unité, tout en parvenant rapidement à la racine.

(4) La méthode de Kacmarz [10,11] nous a donné entière satisfaction. On obtient alors une suite de points lentement convergente. L'expérience nous a montré qu'il fallait, dans le cas général, une trentaine de tours d'itérations pour obtenir une racine avec une douzaine de chiffres significatifs. Néanmoins, dans certains cas difficiles que ne manquent pas de se produire dans le calcul d'un diagramme, il peut être nécessaire d'effectuer deux ou trois cents tours d'itération, ce qui devient nettement prohibitif. Pour palier cet inconvénient. On utilise l' ϵ -algorithme [12] qui est un algorithme d'accélération de la convergence ce qui nous limite, dans tous les cas les plus défavorables, à un nombre de tours d'itérations de l'ordre de la cinquantaine.

La méthode de Kacmarz et l' ϵ -algorithme sont décrits dans les appendices 1 et 2.

En résumé, pour être à l'abri des instabilités de calcul et des sorties intempestives du domaine carré, nous avons retenu pour les équations $f(x) = 0$ la méthode par dichotomie et pour les systèmes non linéaires, la méthode de Kacmarz agrémentée de l' ϵ -algorithme.

Cette façon de procéder nous permet de calculer sans acrobaties n'importe quel diagramme avec toute la précision souhaitée et sans voir nos programmes interrompus ou sans devoir multiplier les tests pour tenter de maîtriser les ennuis précédemment énoncés.

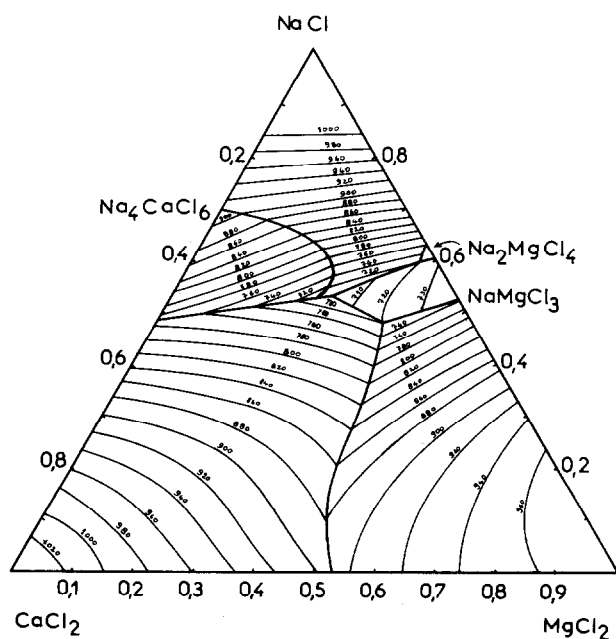


Fig. 1. Diagramme de fusion calculé à partir des diagrammes de fusion des trois binaires de base.

TABLEAU 2

Fonctions d'excès déduites des données sur les mélanges binaires. Les cinq premières lignes donnent les enthalpies libres molaires d'excès des mélanges liquides mises sous la forme $G^E = x(1-x)[P_0 + P_1(2x-1) + P_2(6x^2-6x+1)]$. Les valeurs déduites du lissage des diagrammes expérimentaux correspondent aux trois premières lignes, les valeurs calculées à partir des enthalpies de mélange aux deux lignes suivantes.

Les deux dernières lignes sont relatives aux solutions solides.

Binaires	$P_0 = a + bT$		P_1 (J)	P_2 (J)
	a (J)	b (J K ⁻¹)		
NaCl-CaCl ₂	-19480	0	1930	-227
CaCl ₂ -MgCl ₂	1012	0	1600	430
MgCl ₂ -NaCl	-29520	0	-12 160	9815
NaCl-CaCl ₂	-15390	-3,75	3360	7
MgCl ₂ -NaCl	-26550	-3	-9520	7965
CaCl ₂ -MgCl ₂		$\mu_{\text{MgCl}_2}^E = 12740 \text{ J}$		
NaCl-CaCl ₂		$\mu_{\text{CaCl}_2}^E = 10000 \text{ J}$		

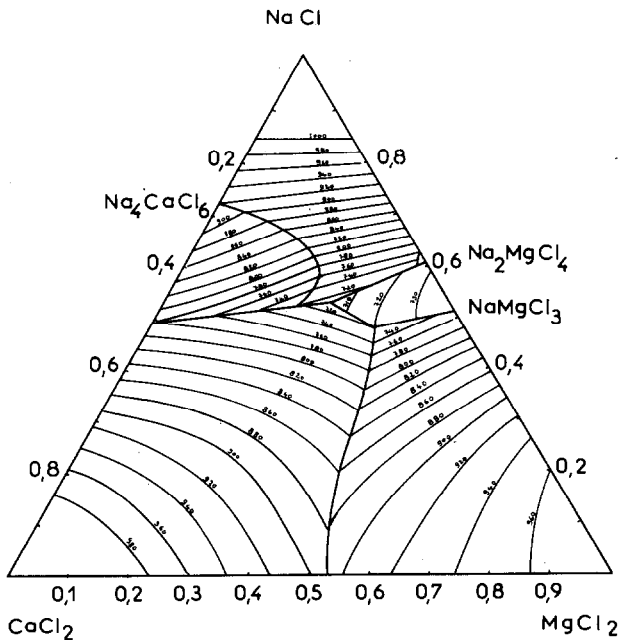


Fig. 2. Diagramme de fusion calculé à partir des enthalpies de mélange mesurées pour deux des binaires de base (NaCl, CaCl₂) et (NaCl, MgCl₂).

DIAGRAMMES OBTENUS

La Fig. 1 correspond au diagramme de phase calculé en utilisant exclusivement les diagrammes de fusion des mélanges binaires pour le calcul des polynômes représentant les $\mu_i^{L,E}$ (Tableau 2). La Fig. 2 correspond au diagramme de phase calculé en utilisant les enthalpies de mélange expérimentales des trois binaires [7,8]. Les entropies d'excès sont alors calculées par ajustement. Les deux diagrammes sont semblables. L'allure générale des diagrammes calculés ici est aussi voisine du diagramme donné dans la réf. 1. Seule diffère l'allure de la ligne péritectique entre $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Cl}_6$ (composé défini hypothétique [2]) et la solution solide de CaCl_2 dans NaCl .

REMERCIEMENTS

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur I.B.M. 360 appartenant au centre O.P.E. de l'Université Paris VII, et nous remercions nos collègues de la facilité d'accès qu'ils nous y ont donnée.

Nous tenons également à remercier les Docteurs Denielous, Tequi et Petitet pour leur amicale collaboration.

REFERENCES

- 1 P.L. Lin, A.D. Pelton and C.W. Bale, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (1979) 414.
- 2 A. Seltveit and H. Flood, *Acta Chem. Scand.*, 12 (1958) 1030.
- 3 W. Klemm and P. Weiss, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 254 (1940) 279.
- 4 K. Grjotheim, J.L. Holm and J. Malmo, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 77.
- 5 JANAF Thermochemical Tables, 2nd edn., NSRDS-NBS 37, 1971.
- 6 G.W. Toop, *Trans. AIME*, 233 (1965) 850.
- 7 T. Ostvold, Thesis, University of Trondheim, Norway, 1971.
- 8 O.J. Kleppa and J.G. McCarty, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1249.
- 9 H. Bestougeff, Ch. Guilpin et M. Jacques, *La Technique Informatique*, Tome II, Masson, Paris, 1975.
- 10 S. Kacmarz, *Bull. Int. Acad. Polon. Sci. A*, (1937) 355 (ref. citée par Durand [11]).
- 11 E. Durand, *Solutions Numériques des Equations Algébriques*, Tome II, Masson, Paris, 1972.
- 12 C. Brezinski, *Algorithmes d'Accélération de la Convergence. Etude numérique*, Editions Technip, Paris, 1978.

APPENDICE 1. LA MÉTHODE DE KACMARZ

C'est une méthode qui a été proposée pour résoudre initialement des systèmes linéaires, dès lors elle est utilisable pour la résolution des systèmes non linéaires $f(x, y) = 0$, $g(x, y) = 0$ au moyen d'une suite d'itérations re-

spectant la séquence suivante.

$$x_k = x_{k-1} - ff'_x / [f'_x{}^2 + f'_y{}^2]$$

$$y_k = y_{k-1} - ff'_y / [f'_x{}^2 + f'_y{}^2]$$

$$x_{k+1} = x_k - gg'_x / [g'_x{}^2 + g'_y{}^2]$$

$$y_{k+1} = y_k - gg'_y / [g'_x{}^2 + g'_y{}^2]$$

Cette méthode fournit une convergence linéaire avec le système linéarisé.

APPENDICE 2. L' ϵ -ALGORITHMME

Il s'agit d'une méthode d'accélération de la convergence extrêmement puissante. Nous allons simplement donner la recette et les principales propriétés de cet algorithme.

Considérons une suite $S_0, S_1, S_2 \dots S_n$ qui représentent par exemple les sommes partielles d'une série convergente. Comme nous allons former une suite de suites, nous allons indiquer cette suite initiale avec un exposant entre parenthèses: $S_0^{(1)}, S_1^{(1)}, S_2^{(1)} \dots S_n^{(1)}$.

A partir de cette suite, nous formons une deuxième suite dont l'expression générale est

$$S_k^{(2)} = S_{k+1}^{(1)} + \frac{1}{S_{k+1}^{(1)} - S_k^{(1)}}$$

Avec la convention $S_j^0 = 0$.

On recommence l'opération en formant la suite

$$S_k^{(3)} = S_{k+1}^{(2)} + \frac{1}{S_{k+1}^{(2)} - S_k^{(2)}}$$

On remarque que la suite $S^{(2)}$ comporte $(n-1)$ termes et la suite $S^{(3)}$ $(n-2)$ termes. On va répéter l'opération jusqu'à ce qu'on obtienne la suite $S^{(n)}$ formée d'un seul terme. Comme les résultats intéressants figurent uniquement dans les suites d'ordre impair $S^{(2q+1)}$, il est recommandé de choisir pour la suite initiale $S^{(1)}$ un nombre de termes n impair (les suites d'ordre pair sont des intermédiaires de calcul). D'une façon générale la suite d'ordre p est donnée par l'expression

$$S_k^{(p+1)} = S_{k+1}^{(p)} + \frac{1}{S_{k+1}^{(p)} - S_k^{(p)}}$$

L'élément unique de la suite impaire $S^{(n)}$ est une approximation meilleure que $S_n^{(1)}$.

TABLEAU 3

Mise en œuvre de l' ϵ -algorithme

	$S^{(1)}$	$S^{(2)}$	$S^{(3)}$	$S^{(4)}$	$S^{(5)}$
$S_1^{(1)}$	1				
$S_2^{(1)}$	0,6666666	-3	0,7916666		
$S_3^{(1)}$	0,8666666	+5	0,7833333	-120	0,7855263
$S_4^{(1)}$	0,7238095	-7	0,7863095	+336	
$S_5^{(1)}$	0,8349206	+9			

Exemple numérique

Considérons la série alternée suivante dont on désire calculer numériquement la somme

$$1 - 1/3 + 1/5 - 1/7 + 1/9 + \dots = \pi/4 = 0,7853982$$

Le Tableau 3 ci-dessus résume les valeurs prises par les différentes suites.

On voit très bien sur cet exemple que la connaissance des cinq premiers termes de la suite permet d'obtenir 3 chiffres significatifs exacts, alors que l'erreur sur $S_5^{(1)}$ est de l'ordre de 20%. Si l'on désirait obtenir 3 chiffres significatifs exacts par sommation de la série initiale, il serait alors nécessaire de calculer la somme de 700 termes environ.

On trouvera dans Brezinski [12] une justification mathématique de cet algorithme qui repose sur l'étude des approximants de Pade et des fractions continues.

Remarques. (1) L' ϵ -algorithme s'applique à des suites scalaires, à des suites de vecteurs et à des suites de matrices.

(2) On n'est pas obligé de former la suite initiale en prenant les n premiers termes de la suite dont on veut connaître la limite. On peut prendre n termes à partir d'un certain rang k , par exemple $S_{k+1} S_{k+2} \dots S_{k+n}$ ou encore on peut prendre un terme sur deux ou trois etc. pour former la suite initiale.

(3) L' ϵ -algorithme supprime le phénomène de Gibbs dans le calcul des séries de Fourier.