

## Determination of formation enthalpies of inter-metallic compounds of the system Cr-Ga by calorimetry

### Détermination des enthalpies de formation des composés intermétalliques du système Cr-Ga par calorimétrie

Messaoud Benmachiche<sup>1✉</sup>, Said Bensaada<sup>2</sup>

1 Laboratoire de Génie Mécanique, Faculté des Sciences et de la Technologie- Université de Biskra

2 Département de Génie Civil et Hydraulique, Faculté des Sciences et de la Technologie- Université de Biskra

Received 7 May 2018

Published online: 30 June 2018

#### Keywords

Phase diagram

Cr-Ga system

Enthalpy of formation

Calorimetry

Binary metallic alloys

**Abstract:** The knowledge of the thermodynamic values of formation ( $\delta fH$ ,  $\delta fS$ ,  $\delta fG$  ...) of the different phases, likely to appear in an alloy A-B, makes possible to build the equilibrium diagram of the studied system. The experimental data, obtained from the samples of the Cr-Ga system, are used to determine the enthalpies of formation of the alloys of this system by the calorimetric method. The enrichment of a liquid gallium bath, by falling chromium samples, allowed us to determine the formation enthalpy of the CrGa4 alloy by extrapolation of the straight part of  $\delta fH$ . The latter is found of the order of 22100 J / mole.

© 2018 The authors. Published by the Faculty of Sciences & Technology, University of Biskra. This is an open access article under the CC BY license.

**Résumé :** La connaissance des grandeurs thermodynamiques de formation ( $\delta fH$ ,  $\delta fS$ ,  $\delta fG$ ...) des différentes phases, susceptibles d'apparaître dans un alliage A-B, permet de construire le diagramme d'équilibre du système étudié. L'utilisation des données expérimentales, recueillies sur des échantillons du système Cr-Ga, nous a permis de déterminer les enthalpies de formations des alliages de ce système, par la méthode calorimétrique. L'enrichissement d'un bain liquide de gallium, par chutes d'échantillons de chrome, nous a permis de déterminer l'enthalpie de formation de l'alliage CrGa4 par extrapolation de la partie rectiligne de  $\delta fH$ . Elle est de l'ordre de 22100 J/mole.

**Mots clés :** Diagramme de phases, système Cr-Ga, enthalpie de formation, calorimétrie, alliages métalliques binaires.

## 1. Introduction

Les propriétés d'un matériau métallique dépendent largement des transformations que celui-ci a subies ultérieurement. L'étude des transformations dans les métaux et dans les alliages est basée sur la connaissance des diagrammes d'équilibre qui nous permettent entre autre de connaître les transformations du métal à l'état solide.

Les diagrammes d'équilibre revêtent une importance considérable car ils constituent la base de toute étude rationnelle des alliages. C'est sur eux que repose la plupart des traitements thermiques, qui confèrent aux alliages les propriétés spécifiques recherchées par les utilisateurs, qu'il s'agisse de propriétés mécaniques, électriques, magnétiques ou de certaines propriétés chimiques.

Deux méthodes permettent jusqu'ici l'établissement des diagrammes de phase des alliages binaires (Benmachiche 1995) :

Une première méthode expérimentale, utilisant les techniques d'analyse thermique, l'analyse thermique différentielle (ATD),

l'analyse enthalpie différentielle (AED), diffraction de rayons x, microscopie, calorimétrie... (Chaussin et Hilly 1976).

Une deuxième méthode théorique utilisant les modèles mathématiques basés sur la physique du solide, reposant sur l'établissement des fonctions thermodynamiques du système telles que l'enthalpie libre de formation. La formulation de l'équilibre entre deux phases sur un nombre suffisant d'isothermes du diagramme de phase du système binaire permet de calculer les paramètres ajustables du modèle mathématique représentant divers grandeurs thermodynamiques de formation ( $\delta fH$ ,  $\delta fS$ ,  $\delta fG$ ...). Ainsi la connaissance des grandeurs thermodynamiques de formation de différentes phases susceptibles d'apparaître dans un alliage A-B permet de construire le diagramme d'équilibre.

Les résultats que donnent jusqu'ici l'expérience d'une part, et les modèles théoriques d'autre part, divergent d'une façon remarquable. C'est dans ce cadre que des travaux sont en train de se faire pour confronter les résultats expérimentaux aux modèles théoriques existant et d'établir un nouveau modèle,

✉Corresponding author. E-mail address: m\_benmachiche@yahoo.fr

compatible à ce que donne l'expérience. Un modèle qui permettra donc de prévoir tout diagramme d'équilibre des systèmes binaires et de donner tous les renseignements nécessaires sur le comportement de tout alliage binaire, à toute température et à toute composition (Benmachiche 1995).

## 2. Diagramme d'équilibre Cr-Ga

Le diagramme de phase Cr-Ga (Fig.1) est connu dans ses grandes lignes grâce à l'étude cristallographique de deux Chercheurs Schubert et al. (1954) et Meissner et Schubert (1965a et b). Ils ont pu identifier quatre composés intermétalliques: Cr<sub>3</sub>Ga, CrGa, CrGa<sub>4</sub> et le 4ème de formule approximative Cr<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>.

Les différentes phases du diagramme Cr-Ga et leurs propriétés cristallographiques sont rassemblées dans le tableau 1.

## 3. Etude calorimétrique des composés du système Cr-Ga

Deux méthodes calorimétriques ont été utilisées pour la détermination expérimentale des enthalpies de formation : La méthode de réaction ou méthode de chute des échantillons frittés et la méthode d'enrichissement d'un bain de gallium (Belgacem-Bouzida, A. 1989).

Dans ce travail, c'est la seconde méthode qui est utilisée pour la détermination de l'enthalpie de formation du composé intermétallique CrGa<sub>4</sub>.

### 3.1. Mode opératoire

Le gallium est découpé sous forme de petits fragments dans un lingot massif congelé dans l'azote liquide. La poudre de chrome est agglomérée à l'aide de la presse manuelle.

Le calorimètre est porté à la température de la manipulation (918K). L'étalonnage est réalisé par chute des morceaux de gallium dans le creuset contenant initialement le bain de gallium.

Le signal calorimétrique obtenu représente la chaleur totale d'échauffement et de fusion du métal entre la température initiale et la température de travail du calorimètre. Cette variation d'enthalpie est connue d'après les tables (Barin et al. 1977).

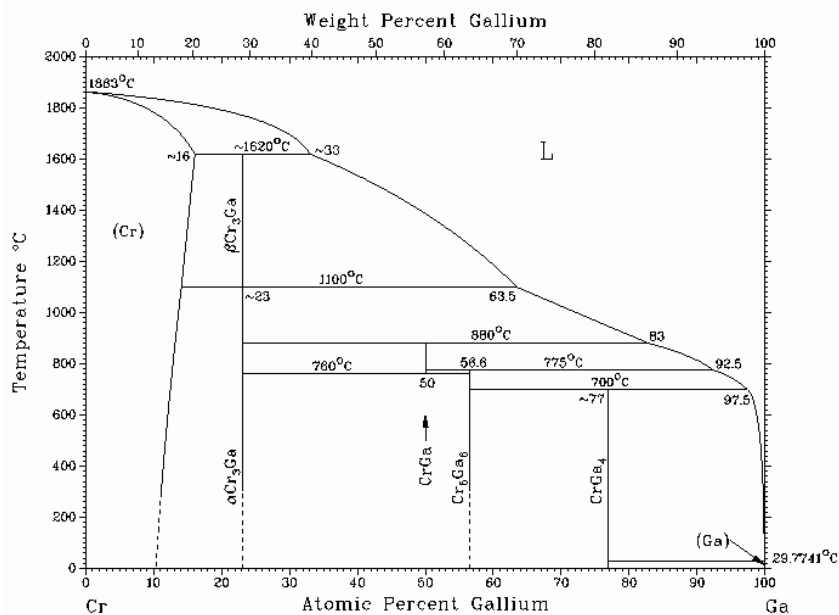
$$\Delta H_{Ga} (298\_918) = 22142 \text{ J/mole}$$

La température de travail du calorimètre est de 1050 °C.

L'étalonnage du calorimètre est effectué par chutes d'échantillons d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dont la chaleur d'échauffement entre la température ambiante et la température de travail du calorimètre est de 119339 J/mole.

**Tableau 1.** Propriétés cristallographiques des différents composés définis du système Cr-Ga

Phase	Composition	Traitement thermique	Paramètre en Å	Volume atom.	Réf.
Cr	----		a=2,8850	12.00	Hansen et Anderko (1958)
Cr <sub>3</sub> Ga	Cr <sub>75</sub> Ga <sub>25</sub>	40H à 800°C	a= 4,64	12.53	Wood et Compton (1958)
CrGa	Cr <sub>50</sub> Ga <sub>50</sub>	40H à 800°C	a=9,01	14.08	Gachon (1986)
Cr <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	Cr <sub>40</sub> Ga <sub>60</sub>	60H à 700°C	----	----	Gachon (1986)
CrGa <sub>4</sub>	Cr <sub>20</sub> Ga <sub>80</sub>	10H à 400°C	a=5.64	17.91	Gachon (1986)
Ga	----		a=4.526 / b= 4.520 / c=7.660	19.59	Hansen et Anderko (1958)



**Fig. 1.** Le diagramme d'équilibre Cr-Ga établi par Bornand et Feschotte (Bornand et Feschotte 1972).

### 3.2. Détermination expérimentale de l'enthalpie de formation de CrGa4

La masse totale du gallium introduite dans le calorimètre est égale à 1 g.

La valeur  $\delta H^*Cr(T_i, T_c)$ , enthalpie de la transformation

$Cr(s, T_i) \rightarrow Cr(l, T_c)$  est de 17298 J/mole (Barin et al. 1977).

Le signal calorimétrique donne le bilan thermique de l'introduction de  $a_i$  moles de chrome dans le mélange binaire déjà constitué à la température du calorimètre  $T_c$ .

Le chrome est prélevé à la température initiale  $T_i$ ; la quantité de chaleur mesurée  $Q_i$  est égale à la somme de la chaleur sensible d'échauffement  $\delta H^*Cr(T_i, T_c)$  du chrome de  $T_i$  à  $T_c$  et de l'enthalpie de dissolution isotherme  $\delta H_i$  du chrome.

$$Q_i = a_i \delta H^*Cr(T_i, T_c) + \delta H_i$$

$a_i$  est le nombre de moles de chrome ajoutées.

La valeur de  $Q_i$  peut être calculée par la relation  $K \cdot Q_i = A_i$  où  $K$  est le coefficient d'étalonnage moyen égal 2893 u.A/J, ce qui permet de déterminer la valeur  $\delta H_i$  de l'enthalpie de dissolution isotherme du chrome:

$$\delta H_i = Q_i - a_i \delta H^*Cr(T_i, T_c)$$

L'enthalpie de réaction est calculée pour le nombre de moles contenus dans l'échantillon

$$\delta H_{Cr} = \delta H_i / a_i$$

La fraction molaire est donnée par la relation  $x_{Cr} = \Sigma a_i / (b + \Sigma a_i)$

où:  $\Sigma a_i$  représente le nombre de moles de chrome présentes dans le mélange et donc égal:  $\Sigma a_i = \Sigma m_{Cr} / M_{Cr}$

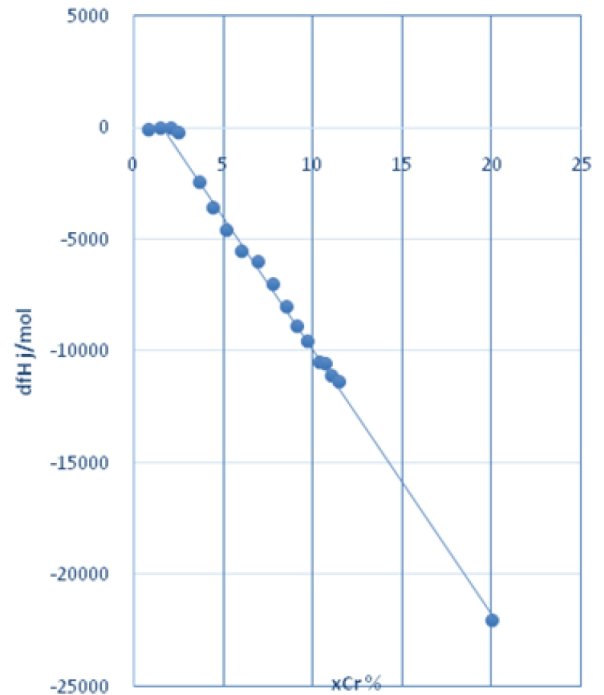
$b = \Sigma m_{Ga} / M_{Ga}$ : désigne le nombre invariable de moles de métal solvant dans l'alliage.

### 3.3. Courbe enthalpie de formation-fraction molaire

Le tableau 2 représente les différentes valeurs de l'enthalpie de formation et la détermination par extrapolation de l'enthalpie de formation de CrGa4 (fig. 2).

**Tableau 2.** Valeurs de l'enthalpie de formation obtenues

xCr %	dfH j/mol
0,81	-27
1,53	54
2,06	6
2,55	-143
3,72	-2369
4,43	-3535
5,22	-4521
5,99	-5495
6,91	-5910
7,76	-6971
8,52	-7975
9,13	-8804
9,71	-9497
10,34	-10448
10,72	-10537
11,01	-11043
11,44	-11326



**Fig. 2.** Détermination de l'enthalpie de formation du composé CrGa4 par extrapolation.

### 3.4. Contrôle des échantillons

Après l'élaboration, les échantillons sont récupérés et analysés aux rayons X selon la méthode de Debye-Scherrer sur poudre prélevée et broyée. Ces élaborations peuvent nous permettre de procéder à la détermination de leurs enthalpies de formation par calorimétrie indirecte en les dissolvant dans un bain infini de gallium. Cela est conditionné par la grande pureté de ces composés élaborés. Le manque d'informations suffisantes sur les propriétés cristallographiques de ces composés dans la littérature ne nous permet pas d'affirmer cette pureté.

### Conclusion

L'acquisition de grandeurs de formation des alliages requiert des méthodes expérimentales souvent complexes, et qui nécessitent beaucoup de temps pour obtenir un faible nombre d'informations.

Les méthodes d'études expérimentales des alliages binaires sont extrêmement variées. La calorimétrie est, sans doute, la plus actuelle et la plus utilisée: l'invention de calorimètres de plus en plus sophistiqués, travaillant à hautes températures, avec une grande sensibilité et une grande stabilité, a permis aux chercheurs d'élaborer de plus en plus d'alliages métalliques et de déterminer aisément leurs valeurs thermodynamiques de formation.

Le calcul de l'enthalpie de formation du composé intermétallique CrGa4, du système Cr-Ga a été déterminé par la technique d'enrichissement d'un bain de gallium par des échantillons de chrome à 918 °K ce qui a permis d'obtenir :

$$\delta fH (1/5 CrGa_4) = 21500 \text{ j/mole à } 918 \text{ °K.}$$

## Références

- Barin, I., O. Knacke, O. Kubaschewski (1977) Thermochemical properties of inorganic substances. Springer-verlag. Berlin
- Belgacem-Bouzida, A. (1989) Méthodes calorimétriques appliqués aux systèmes métalliques. Thèse, Nancy 1, France.
- Benmachiche, M. (1995) Méthodes expérimentales et optimisation théorique de calcul des diagrammes de phases des alliages métalliques binaires. Thèse de Magister, Université de Batna.
- Bornand, J.D., P. Feschotte (1972) Le système binaire chrome-gallium. Journal of the Less Common Metals 29(1): 81-91.
- Chaussin, C., G. Hilly (1976) Métallurgie. Tome I, Alliages métalliques. Dunod, Paris.
- Gachon, J.C. (1986) Enthalpies de formation des composés binaires Thèse, Nancy 1, France.
- Hansen, M., I.K. Anderko (1958) Constitution of Binary Alloys. 2nd Edition, McGraw-Hill, New York.
- Meissner, H.G., K. Schubert (1965a) Zum aufbau einiger zu t5-ga homologer und quasihomologer systeme. I. Die systeme vanadium-gallium niob-gallium und tantal-gallium und die struktur von Ti6Sn5 (H). Zeitschrift Fur Metallkunde 56(7): 475-484.
- Meissner, H.G., K. Schubert (1965b) Zum aufbau einiger zu t5-ga homologer und quasihomologer systeme. 2. die systeme chrom-gallium mangan-gallium und eisen-gallium sowie einige bemerkungen zum aufbau der systeme vanadium-antimon und vanadium-arsen. Zeitschrift fur Metallkunde 56(8): 523-530.
- Schubert, K., H.G. Meissner, A. Raman, W. Rossteutscher (1964) Einige strukturdaten metallischer phasen. Die Naturwissenschaften 51: 287.
- Wood, E.A., V.B. Compton (1958) Laves-phase compounds of alkaline earths and noble metals 11(6): 429-433.