

Restitution thermodynamique du diagramme de phases du système binaire Bi-Sb

Amel Naceur, Fouzia Adjadj, Salim Baidi

Laboratoire des Etudes Physico-chimiques des Matériaux

Université de Batna

05000 Batna, Algérie

naceuramel@gmail.com

***RESUME.** Le présent travail s'intéresse au calcul des enthalpies libres de Gibbs relatives aux alliages binaires Bismuth-Antimoine à différentes températures en se basant sur les données thermodynamiques relevées dans la littérature. Ce calcul permet de retracer le diagramme de phases du système Bi-Sb à l'aide d'un programme, que nous avons établi sous l'environnement Matlab avec le polynôme de Redlich – Kister comme modèle mathématique. La récupération des fractions molaires correspondantes à la tangente commune des courbes d'enthalpie libre des deux phases liquide et solide à différentes températures n'est possible qu'après la résolution du système d'équation non linéaire résultant par la méthode de Newton – Raphson. Les solutions représentent les points d'équilibre stable entre les deux phases solide et liquide et qui permettent la reconstruction des courbes de liquidus et solidus du diagramme de phases Bi-Sb.*

Les résultats obtenus sont très satisfaisants en comparaison avec ceux expérimentaux de la bibliographie.

***MOTS CLES :**Diagrammes de phases – Solution solide continue – Courbe de liquidus – Courbe de solidus –Modélisation– Matlab – Systèmes non linéaires – Newton-Raphson.*

I. INTRODUCTION

Certains matériaux possèdent des propriétés thermoélectriques dont le principe réside dans la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique et vice versa. Les dispositifs thermoélectriques à base des alliages Bi-Sb sont, actuellement, constitués d'assemblage de jonctions n et p de semi-conducteur. Leurs propriétés ont trouvé des applications dans deux types de dispositifs [1,2] :

- Générateurs électriques reposant sur l'effet Seebeck.
- Système de réfrigération ou climatisation reposant sur l'effet Peltier.

Le travail que nous présentons consiste à recalculer les enthalpies libres relatives aux alliages binaires Bismuth-Antimoine sur la base des données thermodynamiques relevées dans la bibliographie. Ce calcul permet de retracer le diagramme de phases à partir d'un programme, après

l'obtention des fractions molaires correspondant à la tangente commune des courbes d'enthalpie libre des deux phases liquide et solide et ce pour différentes températures.

Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel *Matlab* comme langage de programmation et le polynôme de *Redlich – Kister* [3] comme modèle mathématique de développement de l'enthalpie libre de Gibbs.

L'introduction des coordonnées de points (Composition x , Température T) extraits du diagramme expérimental conduit à la résolution d'un système d'équations linéaires dont l'objectif est de calculer les coefficients ajustables du modèle mathématique choisi. L'injection de ces coefficients nous conduit à la résolution d'un système d'équations non linéaires par la méthode de *Newton-Raphson* dans le but de récupérer les compositions d'équilibre relatives aux deux courbes liquidus et solidus pour différentes températures.

II. LE DIAGRAMME DE PHASE Bi-Sb

L'antimoine et le bismuth cristallisent dans le système trigonal et sont miscibles en toutes proportions. Le binaire Bi-Sb (figure 1) présente alors une zone de solution solide continue et aucun composé intermétallique n'a été mis en évidence [4-18].

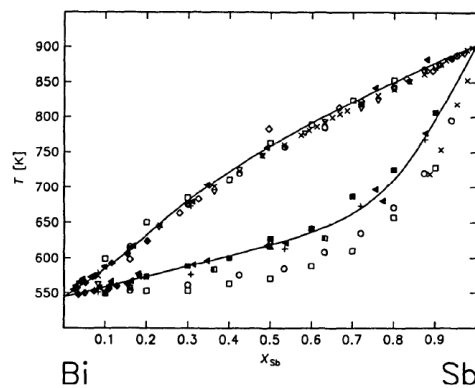


Figure 1 : Le diagramme d'équilibre expérimental du système binaire Bi-Sb [4]

◇ GAUTIER	[5]	□ WEBER and CRUSE *)	[11]
▽ HÜTTNER and TAMMANN*)	[6]	☆ CAMPBELL and WINKLER	[12]
× COOK *)	[7]	◀ YIM and DISMUKES	[13] [14]
○ ÔTANI*)	[8]	◆ VIGDOROVICH et al.	[15]
■ MASING et al.	[9]	▲ VECHER	[16]
+ PELZEL	[10]	■ PETROV and GLAZOV	[17]

III. LE MODELE MATHEMATIQUE

Le modèle d'une solution régulière a toujours été la seule approximation permettant la description du diagramme de phases des mélanges réels et leur thermodynamique. Dans le cas de notre étude de la solution solide (Bi, Sb) ainsi que du liquide, l'énergie de Gibbs de ce type de phases s'exprime à partir de trois contributions :

$$G^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (1)$$

où G^{φ} est l'enthalpie libre de référence prenant en compte les corps purs pris avant d'y être mélangés, elle est donnée par :

$$G^{\varphi} = \sum_i x_i G_i^{\varphi} \quad (2)$$

Et le terme de mélange idéal G^{φ} représente l'entropie de configuration idéale donnée par :

$$G^{\varphi} = RT \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (3)$$

Le terme d'excès G^{φ} sur lequel porte l'essentiel de la modélisation est décrit dans le cas d'une solution binaire par le modèle de Redlich – Kister [3], donnée par :

$$G^{\varphi} = x_i x_j \sum_{l=0}^n L_l^{\varphi} (x_i - x_j)^l \quad (4)$$

où L_l^{φ} est le paramètre d'interaction binaire des deux constituants dans la solution φ et dépend du degré de développement l . Il est donné en fonction de la température sous la forme linéaire suivante :

$$L_l^{\varphi} = A_l^{\varphi} + B_l^{\varphi} T \quad (5)$$

Les coefficients A_l^{φ} et B_l^{φ} sont les constantes du modèle à déterminer.

En supposant que $x_i = x$ et sachant que $x_i + x_j = 1$ donc $x_j = 1 - x$, la formule finale de l'enthalpie libre de Gibbs d'un mélange A-B est donnée sous la forme :

$$G^m = xG_A^0 + (1-x)G_B^0 + RT(x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)) + x(1-x) \sum_{l=0}^n (A_l + B_l T)(1-2x)^l \quad (6)$$

IV. DETAIL DE CALCUL

IV.1. CALCUL DES COEFFICIENTS AJUSTABLES DU MODELE

Nous avons développé l'enthalpie libre du mélange jusqu'à un ordre n , ce qui nous a introduit $2(n+1)$ coefficients inconnus. Ces derniers peuvent être optimisés en traitant un système d'équations construit à partir de données extraites du diagramme d'équilibre tracé expérimentalement.

L'équilibre stable établi entre les deux phases : la solution solide a la composition $x_{SS} = x_1$ et la phase liquide a la composition $x_L = x_2$ à une température T est traduit par le système d'équations suivant :

$$\frac{G(x_1, T) - G(x_2, T)}{x_1 - x_2} = \frac{\partial G(x_1, T)}{\partial x_1} \quad (7)$$

$$\frac{\partial G(x_1, T)}{\partial x_1} = \frac{\partial G(x_2, T)}{\partial x_2} \quad (8)$$

La considération de tous les points extraits du diagramme d'équilibre (x_1, x_2, T) et l'utilisation de l'équation (7), nous conduit à établir un système linéaire qui peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$A * X = B \tag{9}$$

où : A est une matrice de coefficients connue

X est le vecteur d'inconnus (A_i et B_i)

B est un vecteur de constantes

La résolution du système 9 consiste, en premier lieu, à le rendre un système déterminé en utilisant la méthode des moindres carrés en se servant de la formule suivante :

$$A^T * A * X = A^T * B \tag{10}$$

Où : A^T est la matrice transposée de la matrice A.

La résolution du nouveau système linéaire (10), nous conduit à la détermination des coefficients A_i et B_i .

IV.2. DETERMINATION DES POINTS DE LIQUIDUS ET SOLIDUS

Les points d'équilibre stable entre deux phases à une température donnée T sont déterminés en considérant les équations d'équilibre (7) et (8) ce qui revient à résoudre un système d'équations non linéaires sans deuxième membre en utilisant la méthode de *Newton – Raphson* décrite brièvement dans ce qui suit :

Sachant que :

$$F(x_1, x_2) = \frac{G(x_1, T) - G(x_2, T)}{x_1 - x_2} - \frac{\partial G(x_1, T)}{\partial x_1} = 0 \text{ et } G(x_1, x_2) = \frac{\partial G(x_1, T)}{\partial x_1} - \frac{\partial G(x_2, T)}{\partial x_2} = 0$$

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}, f(x) = \begin{bmatrix} F(x_1, x_2) \\ G(x_1, x_2) \end{bmatrix}, J = \begin{bmatrix} \frac{\partial F(x_1, x_2)}{\partial x_1} & \frac{\partial F(x_1, x_2)}{\partial x_2} \\ \frac{\partial G(x_1, x_2)}{\partial x_1} & \frac{\partial G(x_1, x_2)}{\partial x_2} \end{bmatrix}$$

Où J est le Jacobien

Si $X_0 = \begin{bmatrix} x_1^0 \\ x_2^0 \end{bmatrix}$ est la valeur initiale, les approximations successives des solutions sont obtenues selon la formule :

$$X_{n+1} = X_n - J^{-1} * f(X_n)$$

Les solutions x_1 et x_2 qui correspondent aux concentrations d'équilibre entre les deux phases liquide et la solution solide pour différentes températures sont utilisés pour retracer le diagramme.

V. APPLICATION DU PROGRAMME AU SYSTEME BI-SB RESULTATS ET DISCUSSION

Le développement à l'ordre 1 en utilisant les 6 premières équations a permis de déterminer les coefficients L_i . Les résultats sont regroupés dans le tableau 1 suivantes :

Phase	Coefficients du modèle
Liquide	$L0 = -2202.3827 - 19.3108 * T$
Solution Solide (SS)	$L0 = 27217.1202 - 59.5201 * T$

Tableau 1. Coefficients ajustables du modèle

Les points de la double tangente commune obtenus, à différentes températures, grâce à notre programme nous ont permis de retracer le diagramme de phase du système Bi-Sb. La figure 2 regroupe les points correspondant aux diagrammes expérimental et calculé résultant de notre programme.

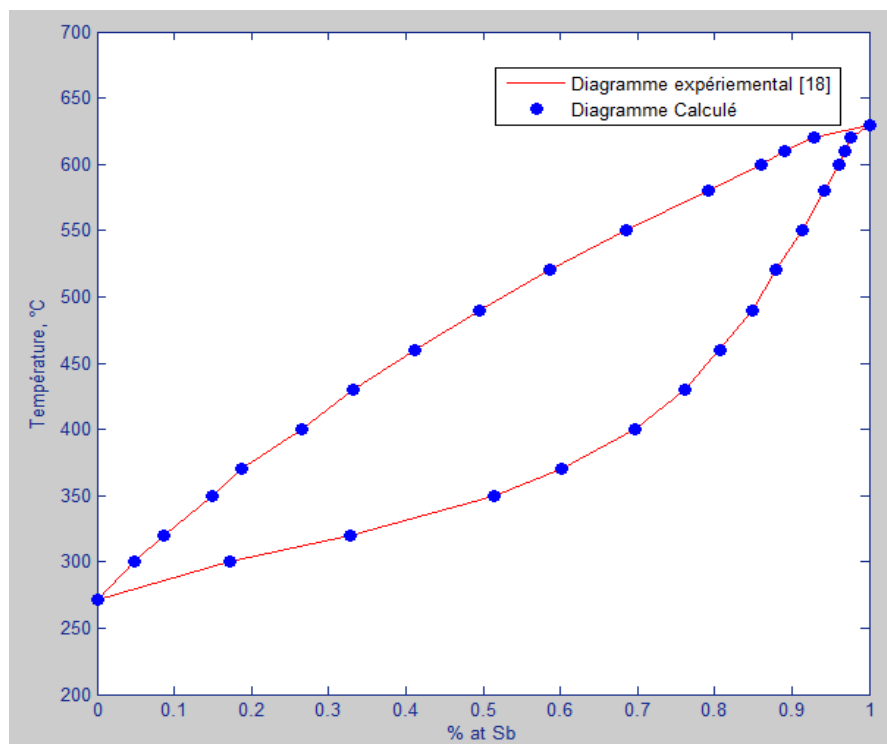


Figure 2 : Comparaison entre le diagramme expérimental et celui calculé pour le système binaire Bi-Sb

En comparant les résultats obtenus par calcul et ceux par expérience, concernant le système binaire Bi-Sb, nous pouvons conclure qu'ils sont en très bonne concordance.

VI. CONCLUSION

Nous avons établi un programme sous Matlab dont le but est de modéliser les diagrammes de phases des systèmes binaires. Nous l'avons appliqué à plusieurs systèmes et les résultats obtenus sont très satisfaisants. Dans ce travail nous avons brièvement exposé le principe de calcul qui se base sur la

minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs pour retracer les courbes du liquidus et solidus des mélanges binaires.

Le modèle a été appliqué au système Bi-Sb. Les résultats obtenus par calcul sont en bonne concordance avec ceux de la bibliographie [18].

REFERENCES

- [1] F. Besse, thèse doctorat, université de METZ, 1999.
- [2] C. G. Garampon, Thèse Doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [3] O. Redlich, A.T. Kister, *Ind, EngChem*, 40,345, 1948.
- [4] Y. Feutelais, G. Morgant, J. R. Didry and J. Schnitter, *Calphad*. Vol. 16, No. 2, (1992), 111-119
- [5] H.Gautier, *Bull. Soc. Encourag. Ind. Natl, 5° Ser. 1.* (1896), 1293-1318.
- [6] K. Huttner and G. Tammann, *Z. anorg. Chem*, 44 (1905), 131-144.
- [7] M. Cook, *J. Inst. Met*, 28 (1922), 421- 445.
- [8] B. Otani, *Sc. Rep, Tôhoku Univ.* 13 (1925), 293-297.
- [9] G. Masing, P. Rahlfs and W. Seith, *Z. Metallkde.* 30 (1934), 385-388.
- [10] F. Pelzel, *Z. Metallkde*, 50 (1959), 392-395.
- [11] Th. Weber and K. Cruse, *Fresenius'Z anal. Chem* 166 (1959), 333-356.
- [12] A. N. Campbell and J.Winkler, *Can. J. Chem.* 41 (1963), 743-749.
- [13] W. M. Yim and J. P. Dismukes, in : « *Crystal Growth* », ed. H. S. Peiser, Pergamon Press Ltd. Oxford (1967) 187-196.
- [14] J. P. Dismukes and W. M. Yim, *J. Cryst. Growth* 22 (1974), 287-294.
- [15] V. N. Vigdorovice, G. A. Ukhlinov and N. Yu. Dulinskaya, *Zavod. Lab.* 39 (1973) 172-174 ; *engl.Transl : Ind. Lab* 39 (1973), 242-244.
- [16] A. A. Vecher, P. A. Poleschuk, A. A. Kozyro and A. G. Gusakov, *Zh. Fi. Khim.* 57 (1983), 871-874 ; *engl transl : Russ. J. Phys. Chem.* 57 (1983), 528-530.
- [17] D. A. Petrov and V. M. Glazov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 283 (1985) 1428-1431.
- [18] H.Okamoto, « *Binary Alloys Phase Diagrams* », *Massalski B*, 1, 1991, p. 787.