



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services Branch

395 Wellington Street  
Ottawa, Ontario  
K1A 0N4

Bibliothèque nationale  
du Canada

Direction des acquisitions et  
des services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa (Ontario)  
K1A 0N4

*Your file* *Voire référence*

*Our file* *Notre référence*

## NOTICE

The quality of this microform is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us an inferior photocopy.

Reproduction in full or in part of this microform is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30, and subsequent amendments.

## AVIS

La qualité de cette microforme dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de qualité inférieure.

La reproduction, même partielle, de cette microforme est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30, et ses amendements subséquents.

**UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL**

**MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DU SMELTAGE DU PLOMB DANS  
UN HAUT FOURNEAU**

**par**

**Yves DESSUREAULT**

**DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

**THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU GRADE DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D.)  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)**

**Mars 1994**

© droits réservés de Yves DESSUREAULT 1994



National Library  
of Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services Branch

Direction des acquisitions et  
des services bibliographiques

395 Wellington Street  
Ottawa, Ontario  
K1A 0N4

395, rue Wellington  
Ottawa (Ontario)  
K1A 0N4

*Your file* *Votre référence*

*Our file* *Notre référence*

**The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.**

**L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.**

**The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.**

**L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.**

ISBN 0-315-93386-0

**Canada**

الكتاب للاستشارات



AUTORISATION DE CONSULTATION ET DE REPRODUCTION

Description du document:

Auteur: Yves Dessureault  
Titre: Modélisation thermodynamique  
du smeltage du plomb dans un haut  
fourneau

Mémoire M.Ing.: 19\_\_

Thèse: 19 94

Mémoire M.Sc.A.: 19\_\_

Autre (spécifier):  
\_\_\_\_\_

Je déclare par la présente être le seul auteur du document en rubrique.

J'autorise l'École Polytechnique de Montréal à prêter ce document d'autres institutions ou individus pour fins d'étude ou de recherche.

J'autorise également l'École Polytechnique de Montréal ou son contractant à reproduire ce document et à prêter ou vendre des copies de ce document aux personnes intéressées pour les mêmes fins.

Cette autorisation ne peut être révoquée mais n'est pas nécessairement exclusive. Par ailleurs, je me réserve tous les autres droits de diffusion ou de publication.

Signature:  Date: 4/03/94

La présente autorisation entre en vigueur à la date ci-dessus à moins que le Service des études supérieures n'ait autorisé son report à une date ultérieure. Dans ce cas-ci, l'autorisation est reportée au \_\_\_\_\_.

Signature: \_\_\_\_\_  
Directeur du Service des études supérieures

**UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL**

**ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

Cette thèse intitulée:

**MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DU SMELTAGE DU PLOMB DANS  
UN HAUT FOUFLEAU**

présentée par: Yves Dessureault

en vue de l'obtention du grade de : Philosophiae doctor (Ph.D.)

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. Christopher W. BALE, Ph.D., président

M. Arthur D. PELTON, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. Jim M. TOGURI, Ph.D., examinateur externe

M. Cameron HARRIS, Ph.D., examinateur externe

## SOMMAIRE

Dans cette thèse, nous avons modélisé thermodynamiquement quatre phases liquides: l'alliage de plomb (11 solutés dans le plomb), la matte (6 composants), le speiss (6 composants) et le laitier (11 composants). Plus de 800 références nous informant sur les propriétés thermodynamiques ou les diagrammes de phases de ces quatre solutions ont été répertoriées dans la littérature et ont été analysées de façon critique. Les données ont été optimisées à l'aide de logiciels qui permettent de reproduire la totalité de leurs propriétés thermodynamiques et de calculer leurs diagrammes de phases à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale. Les propriétés et diagrammes résultants sont cohérents thermodynamiquement et constituent les meilleures estimations qui peuvent être faites, compte tenu des données expérimentales disponibles.

Le Centre de Technologie Noranda à Pointe-Claire, Québec, envisage de développer un nouveau procédé de smeltage direct pour des concentrés de Cu-Pb-Zn. Au coeur de cet objectif se trouve la possibilité d'extraire ces métaux de déchets miniers, de boues d'usine de traitement des eaux usées, de poussières de four à arc électrique, etc. Non seulement ces matières contiennent une quantité non négligeable de métaux mais, elles sont considérés aujourd'hui comme déchets sans valeur commerciale. Pis encore, certains de ces déchets sont classés dangereux entraînant des coûts de disposition importants et qui vont croissant. Le Centre de Technologie Noranda voudrait simuler

thermodynamiquement le procédé afin de diminuer le temps de développement et de mieux cerner la faisabilité du procédé métallurgique.

Pour cela, il est nécessaire de modéliser thermodynamiquement les quatre phases liquides qui peuvent apparaître dans le procédé, i.e. l'alliage de plomb, le speiss (phase d'arsenures), la matte (phase de sulfures) et le laitier (phase d'oxydes). On entend par modélisation thermodynamique la représentation mathématique des propriétés thermodynamiques d'une phase en fonction de sa composition et de la température.

La modélisation débute par une recherche bibliographique depuis le début de l'histoire de la science de toutes les publications fournissant de l'information sur la thermodynamique de la phase à modéliser. Cette phase à plusieurs composants est alors fractionnée en une série de systèmes binaires (à deux composants) où les interactions entre les composants sont caractérisées deux à deux. Lors de cette étape, il est essentiel de choisir un modèle qui reflète la chimie de la solution. Une optimisation est alors effectuée sur chaque système binaire afin d'obtenir les coefficients du modèle qui permettent de reproduire la totalité des données thermodynamiques (enthalpie, activité, point sur un diagramme de phases, etc.). On obtient donc une représentation thermodynamique qui est cohérente avec les principes théoriques de la thermodynamique et les mesures expérimentales. Par la suite, le modèle est utilisé afin d'interpoler les propriétés des systèmes ternaires (à trois composants) à partir de leurs trois systèmes binaires constituants. Si des résultats expérimentaux existent pour le système ternaire,

les prédictions du modèle sont comparées aux mesures expérimentales. Le modèle est bon lorsque la différence entre les deux est faible. Si les résultats expérimentaux sont jugés fiables et que l'on veuille rapprocher les valeurs calculées des propriétés expérimentales, un terme ternaire peut être ajouté, reflétant l'influence du troisième composant sur les interactions binaires. Ceci signifie que la quantité d'information nécessaire à la représentation thermodynamique complète d'un système à deux ou plusieurs composants se résume au modèle et aux coefficients du modèle. Ceux-ci pourront être ensuite utilisés pour générer les diagrammes de phases ou pour calculer les propriétés thermodynamiques de systèmes à N composants.

Tous ces paramètres sont incorporés dans des banques de données qui sont directement accessibles par les programmes du système F\*A\*I\*T de l'École Polytechnique de Montréal, en particulier le programme de minimisation de l'énergie de Gibbs EQUILIB. C'est ce logiciel qui permet de simuler thermodynamiquement les procédés en calculant les équilibres thermodynamiques complexes où apparaissent une multitude de phases et de composants. Durant le processus, EQUILIB se sert des modèles et des coefficients des modèles optimisés dans ce travail ainsi que des autres données thermodynamiques sur les solides, les liquides et les gaz déjà présentes dans les banques.

La phase métallique de plomb a été modélisée à l'aide du formalisme des paramètres d'interaction unifié et comprend un total de onze solutés (Ag, As, Au, Bi, Cu, Fe, Na, S, Sb, Sn, Zn). Ce modèle développé à l'École Polytechnique de Montréal, constitue



une extension du formalisme de Wagner et il permet de prédire correctement les propriétés d'un alliage multicomposants contenant plus de 80% at. de Pb dans la gamme de température de 300 à 1200°C. Dans le cours de la modélisation, onze systèmes binaires et 55 systèmes ternaires ont été évalués et optimisés. En deux occasions (dans le système Cu-S-Pb et Bi-Na-Pb), nous avons cependant réalisé que pour reproduire les résultats expérimentaux, il fallait introduire le concept d'association dans le métal liquide (formation des molécules CuS et BiNa). A notre connaissance, nous sommes les premiers à introduire le concept de particules associées dans le formalisme des paramètres d'interaction. Ce nouveau concept n'est pas limité au plomb: par exemple, la seule façon de modéliser avec ce formalisme les propriétés des solutés aluminium et oxygène dans le fer liquide serait d'admettre l'existence d'une forme associée  $Al_nO_m$ .

Les trois autres phases, le speiss, la matte et le laitier, ont été modélisées à l'aide du modèle quasichimique, également développé à l'École Polytechnique de Montréal. A cette fin, le programme d'optimisation existant (FITQUAS) a été amélioré afin de permettre plus de flexibilité et une meilleure reproduction des données expérimentales. Le speiss et la matte sont constitués des mêmes six éléments (As, Cu, Fe, Pb, S, Zn). La différence entre ces deux modélisations se situe au niveau de la gamme de compositions où elles sont validés. Le contenu en soufre et en arsenic du speiss doit être inférieur à 15 et 50% at. respectivement, tandis que ces concentrations doivent se situer dans la gamme 30 - 60% et 0 - 10% at. dans le cas de la matte. Un total de 14 systèmes binaires, 13 systèmes ternaires et plusieurs systèmes multicomposants ont été évalués,

optimisés et reproduits à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale.

Finalement, le modèle du laitier comprend 10 oxydes ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) pour quatre desquels il y a une restriction dans la composition (en poids):

$$\% \text{As}_2\text{O}_3 < 2.5$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 < 20$$

$$\% \text{Cu}_2\text{O} < 20$$

$$\% \text{MgO} < 20$$

Le soufre a également été considéré et sa teneur ne doit pas dépasser 5% poids. Cette modélisation avait été faite en grande partie par Docteur Wu [92Wu, 93Wu]. Notre objectif était principalement de compléter la banque de données en ajoutant les composants  $\text{As}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ce qui a impliqué l'optimisation et l'évaluation critique de 11 systèmes binaires et de 5 systèmes ternaires. Les prédictions du modèle ont pu être comparées aux propriétés mesurées dans de nombreux systèmes multicomposants et les résultats sont excellents.

Le modèle quasichimique utilisé pour les trois dernières phases a été développé à l'origine pour la modélisation des laitiers. Il n'avait jusqu'à alors jamais été utilisé pour

représenter les propriétés des systèmes présentant des écarts positifs importants par rapport à l'idéalité (e.g. les systèmes métalliques dans le modèle du speiss) ni pour des solutions aussi difficiles à modéliser que celles qu'on retrouve dans les systèmes métal-soufre. Nous basant sur cette expérience, nous avons réalisé qu'il était possible d'apporter des modifications qui semblent prometteuses afin de créer un modèle généralisé et universel capable de reproduire les propriétés thermodynamiques de tout type de solution.

Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé de publications donnant le résultat d'équilibres impliquant les trois phases principales apparaissant dans la pyrometallurgie du plomb, i.e. alliage, matte et laitier. Afin de vérifier la véracité de notre modélisation il semblait justifié d'effectuer de tels équilibres aux températures généralement rencontrées dans les procédés industriels. Nous avons utilisé comme matière de départ le laitier du haut fourneau à plomb ainsi que le métal en lingot provenant de la division Brunswick Mining & Smelting de Noranda. La matte a été produite à partir de réactifs de laboratoire. Ces matières ont été introduites dans des creusets en MgO. Ceux-ci ont alors été placés dans un contenant en SiC pour des temps variables dans un four à 1250°C. Après une trempe, les échantillons ont été analysés et correspondent bien aux prédictions du modèle.

Finalement, afin de démontrer les applications de cette modélisation, nous avons utilisé un schéma de procédé hypothétique fourni par Noranda pour simuler un procédé de

smeltage direct des concentré de Cu-Pb-Zn dans un "flash furnace". Les résultats indiquent que le procédé est viable thermodynamiquement mais d'après nos études, certaines modifications sont nécessaires au schéma de procédé de Noranda afin de rencontrer les objectifs de séparation de phases. En outre, les modélisations que nous avons effectuées ne sont pas limitées à la simulation du procédé de Noranda, mais pourraient être utilisées dans n'importe quelle autre situation où les éléments principaux sont inclus dans nos modèles (e.g. la métallurgie du cuivre).

## ABSTRACT

Four liquid phases have been modeled thermodynamically: lead bullion (11 solutes in lead), the matte phase (6 components), the speiss phase (6 components) and the slag phase (11 components). Over 800 references from current and past literature have been surveyed covering the subject of the thermodynamic properties or phase diagrams relative to these four solutions. These data were optimized with the help of software to obtain the coefficients of the models. These models can then be used to calculate the thermodynamic properties and the phase diagrams within experimental error limits. The resultant calculated properties and phase diagrams are thermodynamically consistent and represent the best estimates which can be achieved considering available experimental data.

The Noranda Technology Center in Pointe-Claire, Quebec, is contemplating the possibility of developing a new direct smelting process for Cu-Pb-Zn concentrates. Their main objective is to be able to extract these metals from mine tailings, from waste-water treatment sludge, from electric-arc furnace (EAF) dust, etc. These waste materials contain a significant amount of metal. Furthermore, some of these wastes are classified as dangerous material whose disposal costs are high and climbing. The Noranda Technology Center would like to be able to simulate the proposed processes

thermodynamically in order to reduce the development time and to better assess the feasibility of the metallurgical processes.

In meeting this objective, it is necessary to model thermodynamically the four liquid phases that can occur in the process, that is: the lead bullion, the speiss (arsenide phase), the matte (sulfide phase) and the slag (oxide phase). A thermodynamic model is defined as a mathematical representation of the thermodynamic properties of a phase in relation to its composition and temperature.

First, a thorough literature survey was made of all publications, written since the beginning of the history of science, related to the subject of the thermodynamic properties of the phases to be modeled. We then considered all binary sub-systems of the multicomponent system. During this stage, it is essential to select a model that reflects the basic chemistry of the solution. Each binary system is optimized in order to find the coefficients of the model which allow all the thermodynamic data (enthalpy, activity, phase diagram data, etc.) to be reproduced. Thus, a thermodynamic representation is obtained which is consistent with thermodynamic principles and experimental data. It is then possible to use the model to estimate the properties of ternary systems (three components) from the optimized properties of their three constituent binary sub-systems. If experimental results are available for the ternary system, the predictions of the model are then compared to experimental data. In the event that the experimental results are considered reliable and that one would like to

improve the model's predictions, it is then possible to refine the optimization by adding one or more ternary terms which would reflect the influence of the third component on the binary interactions. The model is meaningful when the magnitude of the ternary terms is small compared to the binary terms. This implies that all the information necessary to achieve a complete thermodynamic representation of a binary or multicomponent system can be summarized by the model and its coefficients. These can be used to calculate thermodynamic properties of N-component systems and to calculate phase diagrams.

All these parameters are stored in data banks which can be automatically accessed by software of the F\*A\*C\*T system at École Polytechnique de Montréal, more specifically by the Gibbs energy minimization program called EQUILIB. The EQUILIB software is utilized to achieve a thermodynamic simulation of processes by calculating complex multiphase and multicomponent thermodynamic equilibria. EQUILIB calculates the equilibrium using the models and models' coefficients optimized in the course of this research as well as other thermodynamic parameters on solids, liquids and gases already present in the database of the F\*A\*C\*T system.

The lead bullion phase was modeled with the Unified Interaction Parameter Formalism and comprises a total of eleven (11) solutes (Ag, As, Au, Bi, Cu, Fe, Na, S, Sb, Sn, Zn). The model, developed at École Polytechnique de Montréal, represents an extension of the Wagner formalism and allows the accurate predictions of the properties of a

multicomponent alloy containing more than 80 at.% lead in the temperature range between 300° and 1200°C. Eleven (11) binary systems and 55 ternary systems have been evaluated and optimized during the modeling. However, in two instances (in the Cu-S-Pb and Bi-Na-Pb systems), we observed that the concept of association in the liquid metal (CuS and BiNa molecule formation) had to be introduced in order to reproduce experimental results. To the best of our knowledge, we are the first to introduce the concept of particle association in the Interaction Parameter Formalism. The application of this new concept is not limited to lead; for example, the only way to model properties of aluminum and oxygen in solution in liquid iron with the formalism is to take into account some form of  $Al_nO_m$  association.

The three other phases, the speiss, the matte and the slag, have been modeled using the Quasichemical model developed at École Polytechnique de Montréal. To this end, the existing optimization software (FITQUAS) has been improved in order to allow more flexibility and a better reproduction of the experimental data. The speiss and the matte are composed of the same six elements (As, Cu, Fe, Pb, S, Zn). The two models differ in the range of compositions over which the models are valid. The speiss must be composed of less than 15 at.% sulfur and 50 at.% arsenic, whereas the matte composition must be in the range of 30 to 60 at.% sulfur and 0 to 10 at.% arsenic. 14 binary systems, 13 ternary systems and many multicomponent systems were evaluated, optimized and reproduced within experimental error limits.



Finally, the slag model comprises 10 oxides ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), four of which have restrictions in their compositions (weight percent) :

% $\text{As}_2\text{O}_3$	<	2.5
% $\text{Al}_2\text{O}_3$	<	20
% $\text{Cu}_2\text{O}$	<	20
% $\text{MgO}$	<	20

Sulfur is also included, and its concentration must be restricted to 5% of the weight of the slag. The model in question has been developed mostly by Doctor Wu [92Wu, 93Wu]. The data bank has been completed primarily by adding the  $\text{As}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  components, which meant optimizing and critically evaluating 11 binary systems and 5 ternary systems. The model's predictions were then compared with properties measured in many multicomponent systems, with excellent results.

The Quasichemical model used for the matte, speiss and slag phases was originally developed for modeling the slag phase. It had never been used to represent properties of systems which demonstrated a significant positive deviation from ideal solution behaviour (ex. metallic systems in the speiss model) or for solutions as difficult to model as in the metal-sulfur systems. Based on our experience in modelling the matte and speiss phases, we realized that it was possible to modify the model with the hope of developing a generalized and universal model capable of reproducing the thermodynamic

properties of all types of solutions. Proposed modifications are discussed.

We have found no publications, in the literature, giving the results of equilibria involving all three principal phases occurring in lead pyrometallurgy, that is the bullion, matte and slag phases. In order to verify the accuracy of our modeling, such equilibria we measured at temperatures normally reached in the course of industrial processes. We have used, as base material, slag from the lead blast furnace as well as ingots produced at the Brunswick Mining & Smelting division of Noranda. The matte was produced from reagent grade reactants. Samples were held into MgO crucibles, which were then placed in a SiC container in a furnace at 1250°C, for varying periods of time. After quenching, the samples were analysed and were found to correspond well with the predictions of the models.

Finally, in order to demonstrate the applications of the modeling, we have used a hypothetical process diagram, supplied by Noranda, to simulate a direct flash furnace smelting process of Cu-Pb-Zn concentrates. The results show that the process is thermodynamically viable. Nevertheless, based on the results of our studies, some necessary modifications would have to be performed to Noranda's flowsheet diagram in order to meet the objectives for phase separation. Furthermore, the performed modeling is not only applicable to the Noranda process but can be used in the simulation of any other process where the main elements are included in the model (e.g. Cu smelting).

## REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mon amie Isabelle qui a su m'aider et m'encourager durant les moments difficiles. Elle m'a permis de réaliser cet ouvrage dans un délai de 26 mois seulement.

Je veux également remercier mon directeur de recherche, le professeur Arthur D. Pelton, pour ses conseils et son attitude constructive tout au long du projet ainsi que pour les discussions que nous avons eues ensemble.

J'aimerais remercier aussi les membres du Centre de Technologie Noranda à Pointe-Claire pour leur coopération et leur disponibilité, pour m'avoir permis d'utiliser les laboratoires, ainsi que pour avoir effectué l'analyse chimique des échantillons.

Finalement, je voudrais remercier tous les membres du Centre de Recherche en Calcul Thermochimique qui constituent une ressource indispensable et qui contribuent à une atmosphère de travail exceptionnelle.

## TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE .....	iv
ABSTRACT .....	xi
REMERCIEMENTS .....	xvii
TABLE DES MATIERES .....	xviii
LISTE DES FIGURES .....	xxvii
LISTE DES TABLEAUX .....	xli
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES .....	xlvi
INTRODUCTION .....	1
<b>CHAPITRE 1 SIMULATION DE PROCÉDÉS ET EXPÉRIMENTATIONS</b>	
1.1 Simulation de procédé .....	13
1.2 Expérimentations .....	29
<b>CHAPITRE 2 MODÈLES</b>	
2.1 Aspects théoriques .....	48
2.1.1 Solution idéale .....	48
2.1.2 Phase henrienne .....	51
2.1.3 Solution régulière .....	52
2.1.4 Représentation de type polynomiale .....	54

2.2	Formalisme des paramètres d'interaction unifié . . . . .	55
2.3	Systèmes présentant des écarts à l'idéalité fortement négatifs . . . . .	62
2.3.1	Modèles pour silicates . . . . .	64
2.3.2	Modèle des sous-réseaux . . . . .	65
2.3.3	Modèle d'association . . . . .	66
2.3.3.1	Application aux systèmes multicomposants . . . . .	71
2.3.4	Modèle quasichimique . . . . .	74
2.3.4.1	Utilisation du modèle quasichimique . . . . .	84
2.3.4.2	Application aux systèmes multicomposants . . . . .	89
2.4	Contribution au modèle quasichimique . . . . .	95
2.4.1	Justification des nombres de coordination . . . . .	95
2.4.2	Signification des paramètres de charge et des fractions équivalentes	102
2.4.3	Limitations actuelles . . . . .	104
2.4.4	Discussion sur la possibilité de faire varier le nombre de coordination . . . . .	110
2.4.4.1	Application au ternaire Fe-Pb-S . . . . .	118
2.4.5	Discussion sur la représentation polynomiale des fonctions d'énergie	123

## CHAPITRE 3 MÉTHODES D'OPTIMISATION

3.1 Propriétés des composants purs . . . . .	131
3.1.1 Pentés limites sur un diagramme de phases . . . . .	133
3.1.2 Phase métallique de plomb, speiss et matte . . . . .	136
3.1.3 Laitier . . . . .	139
3.2 Utilisation du programme FITBIN . . . . .	140
3.3 Utilisation de SAS . . . . .	148
3.4 Utilisation du programme FITQUAS . . . . .	149
3.5 Utilisation du programme OPTQUAS . . . . .	158

## CHAPITRE 4 PHASE MÉTALLIQUE DE PLOMB

4.1 Description . . . . .	160
4.2 Systèmes binaires . . . . .	173
4.2.1 Système Ag-Pb . . . . .	173
4.2.2 Système As-Pb . . . . .	173
4.2.3 Système Au-Pb . . . . .	174
4.2.4 Système Bi-Pb . . . . .	176
4.2.5 Systèmes Cu-Pb et Fe-Pb . . . . .	178
4.2.6 Système Na-Pb . . . . .	178
4.2.7 Système Pb-S . . . . .	183
4.2.8 Système Pb-Sb . . . . .	183
4.2.9 Système Pb-Sn . . . . .	191

4.2.10	Système Pb-Zn	192
4.3	Systèmes ternaires	194
4.3.1	Système Ag-As-Pb	194
4.3.2	Système Ag-Au-Pb	195
4.3.3	Système Ag-Bi-Pb	196
4.3.4	Système Ag-Cu-Pb	196
4.3.5	Système Ag-S-Pb	197
4.3.6	Système Ag-Sb-Pb	200
4.3.7	Système Ag-Sn-Pb	203
4.3.8	Système Ag-Zn-Pb	204
4.3.9	Systèmes As-Cu-Pb, As-Fe-Pb et As-Zn-Pb	205
4.3.10	Système As-Na-Pb	208
4.3.11	Système As-Sb-Pb	209
4.3.12	Système As-Sn-Pb	209
4.3.13	Système Au-Bi-Pb	210
4.3.14	Système Au-Cu-Pb	213
4.3.15	Système Au-S-Pb	215
4.3.16	Système Au-Sn-Pb	215
4.3.17	Système Au-Zn-Pb	216
4.3.18	Système Bi-Cu-Pb	217
4.3.19	Système Bi-Fe-Pb	221
4.3.20	Système Bi-Na-Pb	221

4.3.21	Système Bi-S-Pb	226
4.3.22	Système Bi-Sb-Pb	226
4.3.23	Système Bi-Sn-Pb	231
4.3.24	Système Bi-Zn-Pb	232
4.3.25	Système Cu-Fe-Pb	233
4.3.26	Système Cu-S-Pb	233
4.3.27	Système Cu-Sb-Pb	241
4.3.28	Système Cu-Sn-Pb	243
4.3.29	Système Cu-Zn-Pb	246
4.3.30	Système Fe-S-Pb	247
4.3.31	Système Fe-Sb-Pb	247
4.3.32	Système Fe-Sn-Pb	248
4.3.33	Système Na-Sn-Pb	248
4.3.34	Système S-Sb-Pb	250
4.3.35	Système S-Sn-Pb	251
4.3.36	Système Sb-Sn-Pb	255
4.3.37	Système Sb-Zn-Pb	257
4.3.38	Système Sn-Zn-Pb	261
4.4	Systèmes multicomposants	262



## CHAPITRE 5 LE SPEISS

5.1 Description . . . . .	266
5.2 Systèmes binaires . . . . .	268
5.2.1 Système Cu-As . . . . .	270
5.2.2 Système Cu-Fe . . . . .	278
5.2.3 Système Cu-Pb . . . . .	283
5.2.4 Système Fe-As . . . . .	291
5.2.5 Système Fe-Pb . . . . .	297
5.2.6 Système Pb-As . . . . .	300
5.2.7 Système Zn-As . . . . .	305
5.2.8 Système Cu-Zn . . . . .	312
5.2.9 Système Fe-Zn . . . . .	316
5.2.10 Système Pb-Zn . . . . .	323
5.3 Systèmes ternaires et quaternaire . . . . .	326
5.3.1 Système Cu-Fe-Pb . . . . .	330
5.3.2 Système Fe-As-Pb . . . . .	334
5.3.3 Système Fe-Cu-As . . . . .	335
5.3.4 Système Cu-Pb-As . . . . .	339
5.3.5 Système As-Zn-Pb . . . . .	345
5.3.6 Système Pb-Cu-Fe-As . . . . .	347

## CHAPITRE 6 LE LAITIER

6.1 Systèmes binaires . . . . .	351
6.1.1 Système PbO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	355
6.1.2 Système PbO-As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	358
6.1.3 Système ZnO-MgO . . . . .	359
6.1.4 Système Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO . . . . .	362
6.1.5 Systèmes binaires Cu <sub>2</sub> O - Autre oxyde . . . . .	364
6.1.5.1 Système Cu <sub>2</sub> O-PbO . . . . .	368
6.1.5.2 Système Cu <sub>2</sub> O-MgO . . . . .	371
6.1.5.3 Système Cu <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	372
6.1.5.4 Système Cu <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> . . . . .	376
6.1.5.5 Système Cu <sub>2</sub> O-CaO . . . . .	380
6.1.5.6 Systèmes Cu <sub>2</sub> O-FeO et Cu <sub>2</sub> O-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	382
6.2 Systèmes ternaires . . . . .	385
6.2.1 Systèmes Cu <sub>2</sub> O-PbO-SiO <sub>2</sub> et As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	387
6.2.2 Système PbO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . . . . .	391
6.2.3 Système PbO-MgO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	397
6.2.4 Système MgO-ZnO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	401
6.2.5 Système ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . . . . .	408
6.3 Systèmes multicomposants . . . . .	413
6.3.1 Solubilité du cuivre dans les laitiers . . . . .	413
6.3.1.1 Laitier à base de FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . . . . .	413

6.3.1.2	Influence de l'alumine	419
6.3.1.3	Influence de la magnésie	423
6.3.1.4	Influence de la chaux	425
6.3.2	Solubilité de l'arsenic dans le laitier	428
6.3.2.1	Laitier à base de $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	428
6.4	Solubilité du soufre et du cuivre dans le laitier lors d'équilibres matte-laitier	437

## CHAPITRE 7 LA MATTE

7.1	Systèmes binaires	441
7.1.1	Système Cu-S	445
7.1.2	Système Fe-S	453
7.1.3	Système Pb-S	462
7.1.4	Système Zn-S	473
7.2	Systèmes ternaires et quaternaires	476
7.2.1	Système Pb-Zn-S	478
7.2.2	Système Fe-Zn-S	481
7.2.3	Système Cu-Zn-S	484
7.2.4	Système Cu-Pb-S	490
7.2.5	Système Cu-Fe-S	497
7.2.6	Système Fe-Pb-S	510
7.2.7	Système Fe-S-As	518

7.2.8 Système Cu-As-S . . . . .	522
7.2.9 Système Cu-Fe-Pb-S . . . . .	529
7.2.10 Système Cu-Fe-As-S . . . . .	536
7.2.11 Système Cu-Pb-Zn-S . . . . .	542
CONCLUSION . . . . .	546
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	550
LISTE DES ARTICLES DE RÉFÉRENCE . . . . .	556

## LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1	Schéma de procédé hypothétique de Noranda pour le smeltage direct de concentrés de Cu-Pb-Zn . . . . .	17
FIGURE 1.2	Simulation du grillage partiel des concentrés de Cu-Pb-Zn (60 grammes d'air enrichi pour 100 grammes de concentrés) . . . . .	20
FIGURE 1.3	Simulation du grillage des concentrés de Cu-Pb-Zn (112 grammes d'air enrichi pour 100 grammes de concentrés). . . . .	23
FIGURE 1.4	Simulation du grillage des concentrés de Cu-Pb-Zn (118 grammes d'air enrichi pour 100 grammes de concentrés) . . . . .	25
FIGURE 1.5	Simulation de la réduction du laitier produit lors du grillage des concentrés . . . . .	28
FIGURE 2.1	Interpolation symétrique . . . . .	92
FIGURE 2.2	Interpolation asymétrique . . . . .	94
FIGURE 2.3	Coefficient d'activité du soufre liquide dans la matte du système Fe-S. . . . .	108
FIGURE 2.4	Enthalpie de mélange dans le liquide du système Pb-S . . . . .	128
FIGURE 3.1	Pentes limites sur un diagramme de phases . . . . .	133

FIGURE 3.2	Effet de l'ordre du coefficient d'un polynôme en $Y_B$ sur l'équation d'énergie $\omega$ . . . . .	153
FIGURE 3.3	Effet de l'ordre du coefficient d'un polynôme en $Y_A$ sur l'équation d'énergie $\omega$ . . . . .	156
FIGURE 4.1	Activité du plomb dans le liquide du système Au-Pb ( $X_{Au} \leq 0.25$ ) . . . . .	175
FIGURE 4.2	Activité du Bi dans le liquide du système Bi-Pb ( $X_{Bi} \leq 0.40$ ) . . . . .	180
FIGURE 4.3	Enthalpie de mélange du liquide dans le système Bi-Pb ( $X_{Bi} \leq 0.40$ ) . . . . .	181
FIGURE 4.4	Activité du Pb dans le liquide du système Bi-Pb ( $X_{Bi} \leq 0.40$ ) . . . . .	182
FIGURE 4.5	Coefficient d'activité du Na dans le liquide du système Na-Pb ( $X_{Na} \leq 0.2$ ) . . . . .	184
FIGURE 4.6	Coefficient d'activité du S dans le liquide du système Pb-S ( $X_S \leq 0.01$ ) . . . . .	185
FIGURE 4.7	Diagramme de phases du système Pb-S ( $X_S \leq 0.15$ ) . . . . .	186
FIGURE 4.8	Activité du Pb dans le liquide du système Pb-Sb ( $X_{Sb} \leq 0.4$ ) . . . . .	189
FIGURE 4.9	Diagramme de phases du système Pb-Sb ( $X_{Sb} \leq 0.4$ ) . . . . .	190
FIGURE 4.10	Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Pb-Zn ( $X_{Zn} \leq 0.2$ ) . . . . .	193

FIGURE 4.11	Activité du Pb dans le liquide du système Ag-Au-Pb à 927°C ( $X_{Pb} \geq 0.7$ ) . . . . .	198
FIGURE 4.12	Activité du Pb dans le liquide du système Ag-Bi-Pb à 700°C ( $X_{Pb} \geq 0.7$ ) . . . . .	199
FIGURE 4.13	Coefficient d'activité du S dans le liquide du système Ag-S-Pb à 600°C ( $X_S \leq 0.005$ ) . . . . .	202
FIGURE 4.14	Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Ag-Zn-Pb à $X_{Ag} = 0.02$ ( $X_{Zn} \leq 0.05$ ) . . . . .	206
FIGURE 4.15	Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Ag-Zn-Pb à 600°C ( $X_{Zn} \leq 0.05$ ) . . . . .	207
FIGURE 4.16	Activité du Pb dans le liquide du système Au-Bi-Pb à 927°C ( $X_{Pb} \geq 0.7$ ) . . . . .	212
FIGURE 4.17	Coefficient d'activité du S dans le liquide du système Au-S-Pb à 600°C ( $X_S \leq 0.005$ ) . . . . .	214
FIGURE 4.18	Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Au-Zn-Pb à 720°C ( $X_{Zn} \leq 0.05$ ) . . . . .	219
FIGURE 4.19	Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Au-Zn-Pb à 800°C ( $X_{Zn} \leq 0.05$ ) . . . . .	220
FIGURE 4.20	Activité du Na dans le liquide du système Bi-Na-Pb à 400-410°C ( $X_{Na} \leq 0.15$ ) . . . . .	225
FIGURE 4.21	Coefficient d'activité du S dans le liquide du système Bi-S-Pb à 600°C ( $X_S \leq 0.005$ ) . . . . .	229

FIGURE 4.22	Coefficient d'activité du S dans le liquide du système Bi-S-Pb à 800°C ( $X_S \leq 0.025$ ) . . . . .	230
FIGURE 4.23	Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Bi-Zn-Pb à $X_{Zn} = 0.025$ ( $X_{Bi} \leq 0.15$ ) . . . . .	236
FIGURE 4.24	Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Bi-Zn-Pb à 604°C ( $X_{Bi} \leq 0.15$ ) . . . . .	237
FIGURE 4.25	Diagramme de $-T\epsilon_S^{Cu}$ en fonction de T pour plusieurs mesures expérimentales de l'activité du soufre dans le système Cu-S-Pb . . . . .	238
FIGURE 4.26	Activité du S dans le liquide du système Cu-S-Pb à diverses températures et compositions ( $X_S \leq 0.012$ ) . . . . .	239
FIGURE 4.27	Activité du Pb dans le liquide du système Cu-Sn-Pb à 1100°C ( $X_{Pb} \leq 0.8$ ) . . . . .	245
FIGURE 4.28	Coefficient d'activité du S dans le liquide du système S-Sb-Pb à 600°C ( $X_S \leq 0.005$ ) . . . . .	252
FIGURE 4.29	Coefficient d'activité du S dans le liquide du système S-Sb-Pb à 800°C ( $X_S \leq 0.025$ ) . . . . .	253
FIGURE 4.30	Coefficient d'activité du S dans le liquide du système S-Sn-Pb à 600°C ( $X_S \leq 0.006$ ) . . . . .	254
FIGURE 4.31	Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Sb-Zn-Pb à 450 °C ( $X_{Sb} \leq 0.05$ ) . . . . .	259



FIGURE 4.32	Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Sb-Zn-Pb à 600 °C ( $X_{Sb} \leq 0.05$ ) . . . . .	260
FIGURE 5.1	Coefficient d'activité du cuivre à 1000°C dans le liquide du système Cu-As . . . . .	273
FIGURE 5.2	Coefficient d'activité de l'arsenic dans le liquide du système Cu-As ( $X_{As} \leq 0.5$ ) . . . . .	274
FIGURE 5.3	Diagramme de phases du système Cu-As pour $X_{As} \leq 0.25$ . . . . .	275
FIGURE 5.4	Enthalpie de mélange du liquide du système Cu-Fe . . . . .	280
FIGURE 5.5	Activité du cuivre dans le liquide du système Cu-Fe . . . . .	281
FIGURE 5.6	Diagramme de phases du système Cu-Fe . . . . .	282
FIGURE 5.7	Enthalpie de mélange du liquide du système Cu-Pb . . . . .	286
FIGURE 5.8	Coefficient d'activité du Pb dans le liquide du système Cu-Pb (1200°C) . . . . .	287
FIGURE 5.9	Coefficient d'activité du Pb dans le liquide du système Cu-Pb (1100°C) . . . . .	288
FIGURE 5.10	Coefficient d'activité du Pb dans le liquide du système Cu-Pb (1000°C) . . . . .	289
FIGURE 5.11	Diagramme de phases du système Cu-Pb . . . . .	290
FIGURE 5.12	Coefficient d'activité de l'arsenic dans le liquide du système Fe-As . . . . .	294

FIGURE 5.13	Coefficient d'activité du fer dans le liquide du système Fe-As . . . . .	295
FIGURE 5.14	Diagramme de phases du système Fe-As pour $X_{As} \leq 0.35$ . . . . .	296
FIGURE 5.15	Portion riche en fer du diagramme de phases du système Fe-Pb . . . . .	298
FIGURE 5.16	Portion riche en plomb du diagramme de phases du système Fe-Pb . . . . .	299
FIGURE 5.17	Activité du Pb dans le liquide du système As-Pb . . . . .	302
FIGURE 5.18	Coefficient d'activité As dans le liquide du système As-Pb . . . . .	303
FIGURE 5.19	Diagramme de phases du système As-Pb . . . . .	304
FIGURE 5.20	Énergie de Gibbs de formation du composé $Zn_3As_2(\alpha)$ à partir des liquides purs. . . . .	310
FIGURE 5.21	Diagramme de phases du système Zn-As . . . . .	311
FIGURE 5.22	Diagramme de phases du système Cu-Zn [58Han] basé sur une évaluation des données expérimentales. . . . .	313
FIGURE 5.23	Diagramme de phases calculé du système Cu-Zn . . . . .	315
FIGURE 5.24	Diagramme de phases du système Fe-Zn [82Kub] basé sur une évaluation des données expérimentales. . . . .	318
FIGURE 5.25	Diagramme de phases calculé du système Fe-Zn au-dessus de $800^\circ\text{C}$ . . . . .	320

FIGURE 5.26	Activité de zinc dans la solution solide fer c.c. du système Fe-Zn. . . . .	321
FIGURE 5.27	Activité de zinc dans le liquide du système Fe-Zn. . . . .	322
FIGURE 5.28	Diagramme de phases du système Pb-Zn. . . . .	327
FIGURE 5.29	Le coefficient d'activité du zinc dans le liquide du système Pb-Zn. . . . .	328
FIGURE 5.30	Enthalpie de mélange dans le liquide du système Pb-Zn. . . . .	329
FIGURE 5.31	Liquidus du fer du système Cu-Fe-Pb dans le coin riche en Cu . . . . .	333
FIGURE 5.32	Lacune de miscibilité expérimentale [79Aza] dans le système Fe-As-Pb . . . . .	336
FIGURE 5.33	Lacune de miscibilité expérimentale [79Aza] dans le système ternaire Cu-As-Pb . . . . .	343
FIGURE 5.34	Lacune de miscibilité calculée dans le système ternaire Cu-As-Pb . . . . .	344
FIGURE 5.35	Isothermes et univariant du système Pb-Zn-As dans le coin riche en plomb . . . . .	346
FIGURE 5.36	Coupe isotherme à 550°C dans le système Pb-Zn-As . . . . .	347
FIGURE 5.37	Lacune de miscibilité expérimentale [79Aza] à 1200°C dans le système quaternaire Cu-Fe-As-Pb . . . . .	349

FIGURE 5.38	Lacune de miscibilité calculée à 1200°C dans le système quaternaire Cu-Fe-As-Pb . . . . .	350
FIGURE 6.1	Diagramme de phases du système PbO-AlO <sub>1.5</sub> . . . . .	356
FIGURE 6.2	Diagramme de phases du système PbO-AsO <sub>1.5</sub> pour X <sub>AsO<sub>1.5</sub></sub> ≤ 0.4 . . . . .	361
FIGURE 6.3	Diagramme de phases du système MgO-ZnO . . . . .	363
FIGURE 6.4	Diagramme de phases du système AlO <sub>1.5</sub> -ZnO . . . . .	367
FIGURE 6.5	Diagramme de phases du système CuO <sub>0.5</sub> -PbO . . . . .	370
FIGURE 6.6	Diagramme de phases du système CuO <sub>0.5</sub> -MgO . . . . .	373
FIGURE 6.7	Diagramme de phases du système CuO <sub>0.5</sub> -AlO <sub>1.5</sub> . . . . .	375
FIGURE 6.8	Diagramme de phases du système CuO <sub>0.5</sub> -SiO <sub>2</sub> (X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.4) . . . . .	379
FIGURE 6.9	Activité du Cu <sub>2</sub> O dans le système CuO <sub>0.5</sub> -SiO <sub>2</sub> (X <sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.35) . . . . .	379
FIGURE 6.10	Diagramme de phases du système CuO <sub>0.5</sub> -CaO (X <sub>CaO</sub> < 0.5) . . . . .	382
FIGURE 6.11	Activité du Cu <sub>2</sub> O dans le système CuO <sub>0.5</sub> -CaO (X <sub>CaO</sub> < 0.35) . . . . .	382
FIGURE 6.12	Courbes d'isoactivité de PbO dans le ternaire PbO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> mesurées par [78Sug] . . . . .	391
FIGURE 6.13	Coupe isotherme calculée à 1000°C dans le système PbO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . . . . .	396

FIGURE 6.14	Courbes d'isoactivité de PbO expérimentales à 1000°C dans le liquide du système PbO-MgO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	399
FIGURE 6.15	Courbes d'isoactivité de PbO calculées à 1000°C dans le liquide du système PbO-MgO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	400
FIGURE 6.16	Diagramme ternaire du système MgO -ZnO - SiO <sub>2</sub> mesurée par [65Seg] . . . . .	401
FIGURE 6.17	Coupe isotherme calculée à 1200°C dans le système MgO-ZnO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	406
FIGURE 6.18	Diagramme de phases pseudobinaire du système Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> . . . . .	407
FIGURE 6.19	Diagramme de phases expérimental dans le système ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [32Ban] . . . . .	408
FIGURE 6.20	Diagramme de phases calculé dans le système ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . . . . .	412
FIGURE 6.21	Solubilité du cuivre dans un laitier FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> saturé en SiO <sub>2</sub> . . . . .	417
FIGURE 6.22	Solubilité du cuivre dans un laitier FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> non saturé en silice . . . . .	418
FIGURE 6.23	Influence de l'alumine sur la solubilité du cuivre dans un laitier de type fayalite. . . . .	422
FIGURE 6.24	Influence de la magnésie sur la solubilité du cuivre dans un laitier de type fayalite saturé en SiO <sub>2</sub> . . . . .	424

FIGURE 6.25	Influence de la chaux sur la solubilité du cuivre dans un laitier de type fayalite saturé en $\text{SiO}_2$ . . . . .	426
FIGURE 6.26	Influence de la chaux et de l'alumine sur la solubilité du cuivre dans un laitier de type fayalite saturé en $\text{SiO}_2$ . . . . .	427
FIGURE 6.27	Coefficient de distribution de l'arsenic entre un laitier de type fayalite saturé en $\text{SiO}_2$ et un alliage de cuivre. . . .	434
FIGURE 6.28	Coefficient de distribution de l'arsenic entre un laitier de type fayalite situé en $\text{SiO}_2$ et une matte de Cu-Fe-S. . .	435
FIGURE 6.29	Coefficient de distribution de l'arsenic entre un laitier de type fayalite saturé en $\text{SiO}_2$ et une matte dans un équilibre triphasé Cu-matte-laitier. . . . .	436
FIGURE 6.30	Solubilité du cuivre dans le laitier pour des équilibres matte-laitier ou Cu-matte-laitier [81Jal] . . . . .	438
FIGURE 6.31	Solubilité du soufre dans le laitier pour des équilibres matte-laitier ou Cu-matte-laitier [81Jal] . . . . .	439
FIGURE 7.1	Diagramme de phases du système Cu-S [83Cha2] basé sur une évaluation de résultats expérimentaux . . . . .	445
FIGURE 7.2	Coefficient d'activité du soufre dans le liquide du système Cu-S ( $X_S \leq 0.035$ ) . . . . .	450
FIGURE 7.3	Coefficient d'activité du soufre dans le liquide du système Cu-S ( $0.32 \leq X_S \leq 0.36$ ) . . . . .	451

FIGURE 7.4	Diagramme de phases calculé du système Cu-S ( $X_S \leq 0.34$ ) à l'aide des modèles du speiss et de la matte . . . . .	452
FIGURE 7.5	Diagramme de phases du système Fe-S ( $X_S \leq 0.4$ ) . . . . .	457
FIGURE 7.6	Diagramme de phases du système Fe-S ( $0.3 \leq X_S \leq 0.5$ ) . . . . .	458
FIGURE 7.7	Activité du fer c.f.c. dans la matte du système Fe-S ( $0.3 \leq X_S \leq 0.5$ ) . . . . .	459
FIGURE 7.8	Coefficient d'activité du soufre dans le fer liquide du système Fe-S ( $X_S \leq 0.1$ ) . . . . .	460
FIGURE 7.9	Coefficient d'activité du soufre dans la matte du système Fe-S ( $0.4 \leq X_S \leq 0.53$ ) . . . . .	461
FIGURE 7.10	Coefficient d'activité du soufre dans le liquide du système Pb-S ( $X_S \leq 0.01$ ) . . . . .	467
FIGURE 7.11	Diagramme de phases du système Pb-S ( $X_S \leq 0.3$ ) . . . . .	468
FIGURE 7.12	Diagramme de phases du système Pb-S ( $0.3 \leq X_S \leq 0.7$ ) . . . . .	469
FIGURE 7.13	Activité de PbS dans le liquide du système Pb-S . . . . .	470
FIGURE 7.14	Enthalpie de mélange dans le liquide du système Pb-S ( $X_S \leq 0.5$ ) . . . . .	471
FIGURE 7.15	Diagramme P-T-X du composé $PbS_{(s)}$ dans le système Pb-S . . . . .	472
FIGURE 7.16	Solubilité du soufre dans le liquide du système Zn-S . . . . .	475
FIGURE 7.17	Diagramme de phases du pseudobinaire PbS-ZnS . . . . .	480
FIGURE 7.18	Diagramme de phases du pseudobinaire FeS-ZnS . . . . .	485

FIGURE 7.19	Diagramme de phases du pseudobinaire $\text{Cu}_2\text{S-ZnS}$ . . . . .	488
FIGURE 7.20	Coupe isotherme à $1550^\circ\text{C}$ du système $\text{Cu-Zn-S}$ . . . . .	489
FIGURE 7.21	Coupe isotherme à $1200^\circ\text{C}$ dans le système $\text{Cu-Pb-S}$ [83Got2] . . . . .	496
FIGURE 7.22	Coupe isotherme à $1200^\circ\text{C}$ dans le système $\text{Cu-Pb-S}$ [34Gue1, 70Azu] . . . . .	497
FIGURE 7.23	Activité de $\text{PbS}$ dans la matte du pseudobinaire $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ .	498
FIGURE 7.24	Coupes isothermes calculées à $1000^\circ\text{C}$ et $1200^\circ\text{C}$ dans le système $\text{Cu-Pb-S}$ . . . . .	499
FIGURE 7.25	Diagramme de phases du système pseudobinaire $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ . . . . .	500
FIGURE 7.26	Coupe isotherme expérimentale à $1250^\circ\text{C}$ dans le système $\text{Cu-Fe-S}$ ([82Koh] en accord avec [76Cha2]) . . .	505
FIGURE 7.27	Coupe isotherme calculée à $1250^\circ\text{C}$ dans le système $\text{Cu-Fe-S}$ . . . . .	506
FIGURE 7.28	Activité du soufre dans la matte du système $\text{Cu-Fe-S}$ . . .	507
FIGURE 7.29	Activité du fer c.f.c. dans la matte du pseudobinaire $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ . . . . .	508
FIGURE 7.30	Coefficient de distribution $D$ dans l'alliage du système $\text{Cu-Fe-S}$ . . . . .	509
FIGURE 7.31	Coupe isotherme expérimentale du système $\text{Fe-Pb-S}$ . . . . .	514
FIGURE 7.32	Activité de $\text{PbS}$ dans la matte du système $\text{Fe-Pb-S}$ . . . . .	516



FIGURE 7.33	Diagramme de phases du pseudobinaire FeS-PbS . . . . .	517
FIGURE 7.34	Coupe isotherme calculée à 1200°C dans le système Fe-Pb-S. . . . .	519
FIGURE 7.35	Coefficient d'activité henrien de l'As et du Pb dans une matte de Cu <sub>2</sub> S . . . . .	526
FIGURE 7.36	Lacune de miscibilité expérimentale dans le système Cu-As-S. . . . .	527
FIGURE 7.37	Lacune de miscibilité calculée à 1200°C dans le système Cu-As-S . . . . .	528
FIGURE 7.38	Activité de PbS expérimentale dans le pseudoternaire Cu <sub>2</sub> S-FeS-PbS à 1200°C . . . . .	531
FIGURE 7.39	Activité de PbS dans le pseudoternaire Cu <sub>2</sub> S-FeS-PbS à 1200°C . . . . .	532
FIGURE 7.40	Coefficient d'activité henrien de l'As et du Pb dans une matte Cu-Fe-S ( $X_{Cu}/X_{Fe} = 20$ ) . . . . .	533
FIGURE 7.41	Coefficient d'activité henrien de l'As et du Pb dans une matte Cu-Fe-S ( $X_{Cu}/X_{Fe} = 2.5$ ) . . . . .	534
FIGURE 7.42	Coefficient d'activité henrien de l'As et du Pb dans une matte Cu-Fe-S ( $X_{Cu}/X_{Fe} = 1$ ) . . . . .	535
FIGURE 7.43	Lacune de miscibilité expérimentale [83Ita] dans le système Cu-Fe-As-S à 1150°C . . . . .	539

FIGURE 7.44	Lacune de miscibilité calculée dans le système Cu-Fe-A-S à 1150°C . . . . .	540
FIGURE 7.45	Distribution de l'arsenic entre le cuivre métallique et la matte à 1300°C dans un équilibre triphasé Cu <sub>0</sub> + matte + laitier saturé en SiO <sub>2</sub> . . . . .	541
FIGURE 7.46	Diagramme de phases expérimental du pseudoternaire Cu <sub>2</sub> S-PbS-ZnS [76Kop2] . . . . .	544
FIGURE 7.47	Diagramme de phases calculé du système pseudoternaire Cu <sub>2</sub> S-PbS-ZnS . . . . .	545

## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1	Composition chimique du laitier (% poids), analyses chimiques. . . . .	40
TABLEAU 1.2	Composition chimique de la matte (% poids), analyses chimiques . . . . .	41
TABLEAU 1.3	Composition chimique du plomb métallique (% poids), analyses chimiques . . . . .	42
TABLEAU 1.4	Composition chimique de la matte (% poids), normalisée à 100% . . . . .	43
TABLEAU 1.5	Composition chimique du laitier (% poids), normalisée à 100% . . . . .	44
TABLEAU 1.6	Composition chimique de la matte (% poids), modélisée . . . . .	45
TABLEAU 1.7	Composition chimique du laitier (% poids), modélisée . . . . .	46
TABLEAU 1.8	Composition chimique du plomb (% poids), modélisée . . . . .	47
TABLEAU 2.1	Paramètres de charge pour le laitier . . . . .	85
TABLEAU 2.2	Paramètres de charge pour le speiss et la matte . . . . .	89

TABLEAU 2.3	Influence du nombre de coordination sur les paramètres du modèle quasichimique . . . . .	100
TABLEAU 2.4	Comparaison des prédictions entre les deux variantes du modèle quasichimique . . . . .	120
TABLEAU 3.1	Enthalpies et entropies de fusion de neuf éléments métalliques . . . . .	137
TABLEAU 3.2	Propriétés thermodynamiques de l'arsenic . . . . .	138
TABLEAU 3.3	Propriétés thermodynamiques des oxydes relativement aux éléments à 298.15K . . . . .	142
TABLEAU 4.1	Présentation des paramètres d'interaction possible . . . . .	163
TABLEAU 4.2	Paramètres d'interaction binaires . . . . .	165
TABLEAU 4.3	Paramètres d'interaction ternaires . . . . .	166
TABLEAU 4.4	Revue bibliographique de tous les systèmes ternaires évalués . . . . .	168
TABLEAU 4.5	Comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées (1373K) dans le système Bi-Cu-Pb . . . . .	218
TABLEAU 4.6	Systèmes multicomposants, comparaison entre les valeurs calculées et mesurées [66Twi] pour l'activité du soufre à 600°C . . . . .	264
TABLEAU 5.1	Paramètres des phases liquides des systèmes binaires dans le modèle du speiss . . . . .	269

TABLEAU 5.2	Points d'intérêts sur le diagramme de phases du système Zn-As . . . . .	305
TABLEAU 5.3	Propriétés en excès des phases solides du système Cu-Zn . . . . .	314
TABLEAU 5.4	Termes ternaires . . . . .	330
TABLEAU 5.5	Comparaison entre les valeurs d'activité d'As mesurées [81Hin] et calculées dans le liquide du système ternaire As-Fe-Cu à 1150°C . . . . .	338
TABLEAU 5.6	Comparaison entre les valeurs d'activité d'As mesurées [86Aza] et calculées dans le liquide du système ternaire As-Cu-Pb à 1000°C . . . . .	342
TABLEAU 6.1	Espèces spécifiées dans le laitier par le Centre de Technologie de Noranda . . . . .	352
TABLEAU 6.2	Liste des 45 systèmes binaires pour la modélisation du laitier . . . . .	353
TABLEAU 6.3	Température de décomposition des composés intermédiaires du système PbO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	357
TABLEAU 6.4	Enthalpie et entropie de formation des composés du système PbO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à partir des oxydes solides purs. . . . .	358
TABLEAU 6.5	Énergie de Gibbs de formation à partir des solides purs du composé ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	362

TABLEAU 6.6	Comparaison des activités de $\text{Cu}_2\text{O}$ expérimentales et calculées dans le système binaire $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	384
TABLEAU 6.7	Comparaison des activités de $\text{Cu}_2\text{O}$ expérimentales et calculées dans le système ternaire $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	385
TABLEAU 6.8	Comparaison entre les valeurs d'activités mesurées [79Sug] et calculées dans le système ternaire $\text{CuO}_{0.5}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ à $900^\circ\text{C}$ . . . . .	389
TABLEAU 6.9	Comparaison entre les valeurs d'activités mesurées [79Sug] et calculées dans le système ternaire $\text{AsO}_{1.5}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ à $900^\circ\text{C}$ . . . . .	390
TABLEAU 6.10	Comparaison entre les valeurs d'activités mesurées [78Sug] et calculées dans le système ternaire $\text{PbO}-\text{AlO}_{1.5}-\text{SiO}_2$ à $1000^\circ\text{C}$ . . . . .	395
TABLEAU 6.11	Invariants mesurés et calculés dans le système ternaire $\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ . . . . .	405
TABLEAU 6.12	Invariants mesurés et calculés dans le système ternaire $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	409
TABLEAU 6.13	Comparaison entre la composition d'un laitier expérimental [84Red] et celle acceptée dans ce travail . . . . .	420
TABLEAU 7.1	Paramètres des phases liquides des binaires pour la modélisation de la matte . . . . .	443

TABLEAU 7.2	Propriétés thermodynamiques des sulfures par rapport aux éléments à 298.15K . . . . .	444
TABLEAU 7.3	Point de fusion congruent de PbS . . . . .	464
TABLEAU 7.4	Eutectiques mesurés dans le système PbS-ZnS . . . . .	478
TABLEAU 7.5	Invariants expérimentaux dans le pseudobinaire Cu <sub>2</sub> S-ZnS . . . . .	486
TABLEAU 7.6	Coefficient d'activité du soufre dans l'alliage Cu-Pb à une composition X <sub>S</sub> = 0.005 . . . . .	491
TABLEAU 7.7	Points eutectiques expérimentaux sur le pseudobinaire FeS-PbS . . . . .	511
TABLEAU 7.8	Comparaison entre les activités d'As expérimentales et calculées dans le système ternaire Fe-As-S (modèle du speiss) . . . . .	520
TABLEAU 7.9	Activités calculées et mesurées [85Hin3] dans le système Fe-S-As (modèle de la matte) . . . . .	521
TABLEAU 7.10	Coefficient de distribution de l'arsenic entre le cuivre métallique et la matte de Cu <sub>2</sub> S . . . . .	523
TABLEAU 7.11	Comparaison entre les activités d'As expérimentales et calculées dans le système ternaire Cu-As-S (modèle du speiss) . . . . .	523

## LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

$a_A$	Activité du composé A
$C_p$	Capacité calorifique à pression constante
$G$	Energie de Gibbs totale d'une solution
$G^\circ$	Energie de Gibbs totale d'un composant
$H$	Enthalpie absolue d'un composé ou d'une solution
$h_i, s_i$	Paramètres enthalpique et entropique en excès dans le modèle polynomial
$k$	Constante de Boltzmann
$K$	Constante d'équilibre d'une équation chimique
$L_n(X)$	Polynôme de Legendre d'ordre n dont la variable est X
$N_{av}$	Nombre d'Avogadro
$R$	Constante universelle des gaz
$S$	Entropie absolue d'un composé ou d'une solution
$T$	Température absolue
$T_{fus}^\circ$	Température de fusion absolue d'un composé
$X_A$	Fraction molaire du composant A
$X_{ii}$	Fraction molaire des liaisons ii
$Y_A$	Fraction équivalente du composant A
$z$	Nombre de coordination
$\gamma$	Coefficient d'activité



$\gamma^{\circ}$	Coefficient d'activité henrien
$\Delta G^E$	Energie de Gibbs en excès
$\Delta G^m$	Energie de Gibbs de mélange
$\Delta G_A^E$	Energie de Gibbs en excès partielle du composant A
$\Delta_{form} G_A^{\circ}$	Energie de Gibbs de formation du composé A à partir des composants liquides (ou solides) purs
$\Delta_{fus} G_A^{\circ}$	Energie de Gibbs de fusion du composé A
$\Delta_{trs} G_A^{\circ}$	Energie de Gibbs de transition du composé A
$\Delta H^m$	Enthalpie de mélange
$\Delta_{form} H_A^{\circ}$	Enthalpie de formation du composé A à partir des composants liquides (ou solides) purs
$\Delta_{fus} H_A^{\circ}$	Enthalpie de fusion du composé A
$\Delta_{trs} H_A^{\circ}$	Enthalpie de transition du composé A
$\Delta S^c$	Entropie de mélange configurationnelle
$\Delta S^E$	Entropie de mélange en excès
$\Delta S^{id}$	Entropie de mélange configurationnelle idéale
$\Delta S^{xc}$	Entropie de mélange en excès configurationnelle
$\Delta S^{xnc}$	Entropie de mélange en excès non configurationnelle
$\Delta_{form} S_A^{\circ}$	Entropie de formation du composé A à partir des composants liquides (ou solides) purs
$\Delta_{fus} S_A^{\circ}$	Entropie de fusion du composé A
$\Delta_{trs} S_A^{\circ}$	Entropie de transition du composé A

$\omega_i, \eta_i$  Paramètres enthalpique et entropique en excès dans le modèle  
quasichimique

## INTRODUCTION

Aujourd'hui, les compagnies métallurgiques, comme toutes les industries manufacturières, essaient de contrôler le plus possible leurs matières premières. Cela implique alors généralement l'achat d'un minerai de composition constante provenant d'une mine particulière. Ceci permet d'éviter les variations dans la composition du minerai quant à ses composants principaux et ses impuretés. Des difficultés importantes peuvent apparaître lorsque la mine est épuisée et que la source d'approvisionnement doit être changée. Une augmentation des impuretés dans le produit fini, une perte de métaux valables dans les déchets, une mauvaise séparation des phases sont autant de facteurs qui peuvent empêcher la compagnie de rencontrer autant les critères de qualité commerciale exigés par ses clients que les objectifs financiers qu'elle vise. Un autre facteur pourrait entraîner des modifications de l'approvisionnement dans l'avenir. En effet, avec les pressions environnementales, les compagnies sont de plus en plus appelées à effectuer le recyclage de déchets industriels.

La seule façon d'assurer le parfait contrôle des techniques de production serait de comprendre tous les phénomènes cinétiques et thermodynamiques qui peuvent intervenir au cours du procédé. L'ampleur de la tâche fait que cela est pratiquement impossible à réaliser. C'est pourquoi on effectue généralement une série d'expérimentations et de tests en usine pilote afin d'extrapoler l'impact du changement d'approvisionnement sur le

procédé. Souvent, dans ces essais, les phénomènes cinétiques et thermodynamiques sont indissociables ce qui rend l'extrapolation encore plus difficile.

La thermodynamique constitue la force motrice d'un procédé: il n'y aura pas de transitions de phases s'il n'y a pas de diminution de l'énergie totale en passant du premier état au deuxième. Les facteurs cinétiques peuvent grandement perturber les transitions qui se produisent, mais la thermodynamique correspond aux valeurs limites du procédé, i.e. l'état d'équilibre que le système atteindrait après un temps infini. Ainsi, la connaissance de la thermodynamique est un élément essentiel à la compréhension du procédé de production.

Nous avons parlé plus tôt des complications engendrées par un changement dans l'alimentation d'une usine métallurgique. Le développement d'un nouveau procédé, comme Noranda espère le faire, rencontre les mêmes difficultés, i.e. la détermination des phénomènes cinétiques et thermodynamiques par des expérimentations en laboratoire et des tests en usine pilote. Avant d'engager des centaines de millions de dollars dans la construction d'une nouvelle usine, l'entreprise doit démontrer la faisabilité du procédé et cela nécessite une très grande quantité de tests.

Dans tous ces cas, la modélisation thermodynamique et la simulation de procédés pourrait aider grandement l'entreprise à comprendre la thermodynamique et ainsi à prévoir le comportement du procédé, soit pour planifier les modifications nécessaires lors du

changement d'alimentation, soit pour limiter la quantité d'expérimentations ou de tests lors de l'élaboration d'un nouveau procédé.

Encore une fois, la détermination complète, par travail expérimental, des propriétés thermodynamiques de chaque phase (gazeuse, liquides et solides) d'un système contenant une multitude de composants indépendants apparaît comme une tâche impossible lorsqu'on considère le nombre de degré de liberté présents ( la pression, la température et la composition de chaque composant indépendant représentent tous un degré de liberté). La modélisation thermodynamique permet de simplifier et de réduire grandement le travail nécessaire à une telle entreprise. Avec des modèles thermodynamiques adéquats, il est possible d'interpoler les propriétés thermodynamiques de chaque phase dans un système à plusieurs composants en ne considérant que les ordres inférieurs (i.e. 2 ou 3 composants à la fois). Par exemple, les propriétés thermodynamiques d'un système contenant une dizaine de composants pourraient être interpolées convenablement à partir des 45 systèmes binaires ( deux composants), i.e. les quarante cinq combinaisons possibles de paires de composants purs ( $10!/2!(10-2)!$ ), et des 120 systèmes ternaires ( trois composants), i.e. les cent vingt combinaisons possibles de trois composants.

Cependant, avant de pouvoir atteindre cet objectif, il faut développer des modèles généraux qui reflètent la chimie de la solution et qui permettent de quantifier les propriétés thermodynamiques des systèmes binaires. Par la suite, il est nécessaire d'effectuer une optimisation, i.e. une analyse systématique de chaque système binaire

pour obtenir les coefficients du modèle. A cette étape, une certaine rationalisation des données expérimentales est nécessaire. En effet, l'information thermodynamique sur un système peut être obtenue sous diverses formes: enthalpie de mélange, diagramme de phases, capacité calorifique, activité des composants, etc. La modélisation doit être en mesure de reproduire la totalité de ces résultats à l'aide d'une seule série de coefficients de sorte que cela nous permet de vérifier la cohérence entre les diverses mesures. A la troisième étape, il faut généraliser le modèle afin de lui permettre d'interpoler les propriétés thermodynamiques d'un système à N composants. (trois ou plus), à partir des propriétés obtenues à l'étape précédente.

En pratique, des données expérimentales sont quelquefois disponibles pour les systèmes ternaires. Une interpolation de ces systèmes permet de vérifier la validité des modèles. Parfois, de petits termes correctifs pourront améliorer la représentation des données et serviront à obtenir des interpolations encore plus précises pour les systèmes d'ordre supérieur.

Depuis sa création, le Centre de Recherche en Calcul Thermo-chimique (C.R.C.T.) à l'École Polytechnique de Montréal s'est donné comme objectif de développer une grande banque de données thermodynamiques, ainsi que des logiciels qui permettraient de trouver les propriétés thermodynamiques de systèmes à N composants (système F\*A\*I\*T, Formulation Analytique Interactive en Thermodynamique). En particulier, il existe un programme de minimisation de l'énergie de Gibbs, le programme EQUILIB, qui a accès

à toutes les banques de données (gaz, liquides, solides et solutions) et qui peut calculer l'équilibre thermodynamique complexe dans un processus où apparaît plusieurs composants et plusieurs phases. Ce système informatique est accessible à tous à l'aide d'un modem. De plus, depuis quelque temps, le système est également disponible sur ordinateur personnel.

Le présent travail a permis entre autre d'accroître la banque de données en y incorporant des informations sur les solutions liquides pouvant apparaître dans la pyrométallurgie de concentrés de Cu-Pb-Zn, i.e. la phase métallique de plomb, le speiss (phase d'arsenures), la matte (phase de sulfures), le laitier (phase d'oxydes).

### Modèles-aperçu général

Le développement de modèles pour la représentation des propriétés thermodynamiques a commencé au début du siècle. Cependant, leur utilisation était limitée aux cas simples étant donné la quantité de calculs qui est nécessaire dans les cas les plus complexes. Depuis l'avènement de l'ordinateur, la modélisation thermodynamique, comme discipline de recherche, a vraiment pris son envol. En effet, il devient possible d'imaginer de simuler thermodynamiquement des problèmes de complexité industrielle. Aujourd'hui, des groupes de chercheurs à travers le monde se penchent sur le développement de modèles, l'optimisation de données expérimentales et la création de logiciels puissants permettant entre autre le calcul d'équilibre multi-phases multi-composants.

A l'origine, les modèles étaient généralement basés sur une entropie configurationnelle raoultienne, i.e. que les éléments se distribuent aléatoirement et uniformément dans la solution. Imaginons une solution dans un système binaire 1-2. Dans cette solution, nous allons trouver trois types de liaisons chimiques entre premiers voisins: 1-1, 2-2, et 1-2. Avec une distribution aléatoire, la probabilité de trouver chaque type de liaisons est reliée aux fractions d'atomes 1 et 2 que la solution contient, les fractions molaire  $X_1$  et  $X_2$ . Respectivement, elle vaudra  $X_1^2$ ,  $X_2^2$ , et  $2X_1X_2$ .

Ces modèles sont adéquats pour des systèmes dont la structure ne s'éloigne pas trop de l'hypothèse d'entropie configurationnelle raoultienne. Cependant, lorsque les tentatives de modélisation ont été dirigées vers des systèmes plus complexes, comme les systèmes d'oxydes contenant des silicates ou les systèmes métal-soufre, cette supposition s'est souvent avérée fautive et les modèles devenaient inutiles tant pour reproduire les propriétés dans un binaire que pour les interpoler dans un système à plusieurs composants.

En effet, dans ces systèmes, les particules ne se distribuent pas aléatoirement dans la solution. Par exemple, dans le système binaire Fe-S, il y aura une forte tendance à produire des liens entre deux premiers voisins différents (liaisons Fe-S) plutôt qu'entre deux particules identiques (Fe-Fe ou S-S). Aux environs de la composition correspondant à la stoechiométrie du composé FeS, la solution a tendance à s'ordonner. Dans cette région, il y a pratiquement deux sous-réseaux: un cationique et un anionique. Sur le sous-réseau cationique, on trouve majoritairement des cations  $Fe^{2+}$ , tandis que sur le sous-



réseau anionique, il y a surtout des anions  $S^{2-}$ . Les liaisons entre premiers voisins sont alors presque exclusivement des liaisons Fe-S.

Dans une telle situation, la probabilité de trouver la liaison Fe-S est beaucoup plus élevée que dans la distribution aléatoire de sorte que l'hypothèse de base des modèles présumant une entropie raoultienne ne tient plus. Afin d'appliquer la modélisation thermodynamique à ces systèmes, il fallait développer de nouveaux modèles qui tiennent compte de la possibilité d'avoir une distribution non aléatoire. Depuis quelques décennies, plusieurs modèles ont été développés, chacun avec ses avantages et ses désavantages. Parfois, les modèles sont trop spécifiques à certains types de solution, parfois ils sont basés sur des concepts plus ou moins représentatifs de la réalité. Idéalement, nous cherchons à obtenir un modèle général qui puisse être appliqué à tout type de solution.

Au C.R.C.T., le modèle quasichimique a été développé à cette fin et il pose l'affinité de certains éléments ou composants les uns envers les autres en première hypothèse. En effet, à la base du modèle quasichimique, on trouve l'équation quasichimique suivante:

$$[1-1] + [2-2] - 2[1-2] \quad (I.1)$$

Cette équation indique qu'il y a formation de deux liaisons 1-2 à partir des liaisons 1-1 et 2-2. En y associant un changement d'énergie et en considérant dans l'équation de l'entropie configurationnelle la distribution des liaisons, nous pouvons développer une expression analytique pour toutes les fonctions thermodynamiques macroscopiques. Avant

d'entreprendre ce travail, ce modèle avait déjà démontré sa capacité à représenter correctement les propriétés de systèmes d'oxydes contenant des silicates.

Dans ce travail, nous avons étendu l'utilisation de ce modèle aux mattes, aux alliages métalliques et aux speiss. En général, les résultats sont excellents, mais certains aspects du modèle ont causés des difficultés. Celles-ci ont suscité des interrogations qui nous ont permis à leur tour de proposer des modifications prometteuses, toujours dans l'objectif de créer un modèle général et universel. Les modifications ont trait à l'interpolation des propriétés dans un système à N composants et à la façon d'exprimer le changement d'énergie relié à l'équation quasichimique I.1.

Le formalisme des paramètres d'interaction unifié qui a été utilisé pour la modélisation de la phase métallique fait parti du groupe de modèles présumant une entropie configurationnelle raoultienne. Dans ce cas, la solution à modéliser est constituée d'un solvant, du plomb liquide, et de solutés. Le modèle est en mesure de reproduire les propriétés de la solution, mais, nous avons réalisé en deux occasions qu'il y a des interactions très fortes entre le soufre et le cuivre, et entre le bismuth et le sodium. Pour reproduire les données expérimentales, il faut introduire le concept d'association dans l'alliage (formation de molécules  $\text{CuS}$  ou  $\text{BiNa}$ ). Ce nouveau concept traduit le fait que l'entropie configurationnelle raoultienne ne s'applique pas dans ces cas particuliers. En introduisant la molécule comme un type de soluté dans le plomb ( ce qui correspond à

la réalité selon les résultats expérimentaux), nous pouvons suppléer à la présomption d'une distribution aléatoire des particules dans le modèle.

### L'optimisation: généralités

Qui dit optimisation sous-entend automatiquement une série d'étapes essentielles pour chaque système étudié: recherche bibliographique, évaluation critique de toutes les données thermodynamiques, et finalement, utilisation d'un logiciel pour calculer une série de coefficients consistants avec la thermodynamique.

La recherche bibliographique vise à recueillir toutes les données expérimentales ayant trait au système en question. La compilation du Chemical Abstract représente souvent le point de départ d'une chaîne de références se citant l'une l'autre. Tous les renseignements thermodynamiques sont regroupés: l'enthalpie de mélange du liquide, les points de transformation de phases sur un diagramme de phases (composition, température, pression), les étendues de solubilité des phases solides, la stoechiométrie des solides, la capacité calorifique des solides et du liquide, les activités des composants dans une phase, etc.

Les travaux expérimentaux sont alors compilés, comparés et analysés. Il est certain que la qualité des résultats varie d'un auteur à un autre. La précision des appareils de mesure, la pureté des substances de départ, les atmosphères contrôlées sont quelques uns

des facteurs qui peuvent influencer l'exactitude des résultats. Les données douteuses sont donc éliminées.

De plus, grâce à des critères thermodynamiques qui seront décrits dans le chapitre 3 de ce travail, une évaluation critique et systématique permet de trier une seconde fois les résultats, ou encore, de découvrir des aspects implicitement contenus dans ceux-ci. Toutes les données jugées représentatives sont alors entrées dans un logiciel d'optimisation des coefficients du modèle. L'utilisateur peut modifier à loisir les entrées et le nombre de coefficients jusqu'à ce que, d'après son jugement, les propriétés calculées soient à l'intérieur des incertitudes expérimentales.

Dans tous les systèmes présentés dans ce travail, le nombre de coefficients nécessaire pour représenter les propriétés thermodynamiques d'une solution binaire n'a jamais dépassé six. Ainsi, l'espace requis dans une banque de données thermodynamiques pour caractériser complètement un système binaire est minime, et de plus, ces coefficients permettent l'extrapolation des propriétés thermodynamiques à des températures ou à des compositions situées en dehors de la gamme couverte par les résultats expérimentaux.

En plus de fournir une série de coefficients consistants avec la thermodynamique qui reproduisent simultanément toutes les propriétés thermodynamiques d'un système binaire, l'optimisation permet de lisser correctement les résultats expérimentaux du point de vue thermodynamique. Les anomalies de certains travaux peuvent ainsi être décelées et

écartées. Le diagramme de phases final constitue donc toujours le meilleur diagramme, tenant compte des études effectuées.

### Simulation de procédés

Aujourd'hui, lorsqu'on parle de simulation thermodynamique, on pense particulièrement au programme de minimisation de l'énergie de Gibbs totale, le programme EQUILIB du système F\*A\*I\*T. La simulation s'effectue point par point en spécifiant la masse de chaque réactif, la température et la pression. Il est aussi possible de spécifier certaines conditions thermodynamiques, comme par exemple un processus adiabatique. EQUILIB se sert des informations contenues dans la banque de données thermodynamiques du système F\*A\*I\*T et en particulier des résultats des modélisations thermodynamiques pour calculer l'état d'équilibre. Une fois ce dernier atteint, le logiciel fournit entre autre comme informations, les phases dont la formation est prédite, leur composition et leur quantité.

Pour simuler un procédé industriel, e.g. un smeltage direct de concentrés de Cu-Pb-Zn, il est nécessaire de réaliser une série de calculs qui correspondent aux diverses conditions se présentant dans un four ( au niveau des tuyères où l'air est injecté, à l'interface gaz-solide au moment où les pastilles de la charge descendent vers le lit de la réaction, etc.). Dans un processus à contre-courant, la simulation doit se faire par itération successive

où à chaque étape les produits d'équilibre calculés sont utilisés comme réactifs pour l'étape suivante.

Le lecteur conclura donc que la simulation d'un procédé industriel implique un grand nombre de calculs. Une importante amélioration sera apporté dans un prochain avenir lorsque le logiciel de simulation de procédés ASPEN [88ASP] sera combiné au système F\*A\*I\*T. ASPEN permet de concevoir un schéma de procédé de A à Z, en créant des boîtes symbolisant chacune une étape de procédé ou de traitement. A l'intérieur de chaque boîte, ASPEN effectue un bilan de masse et de chaleur. En combinant ce logiciel avec le système F\*A\*I\*T, cela permettra en plus de calculer les équilibres métallurgiques complexes. Ainsi, ASPEN effectuera les opérations de bilan de masse et de chaleur et il appellera le programme EQUILIB lorsque des équilibres chimiques devront être calculées. Les calculs successifs seront effectués par le logiciel de sorte que l'intervention de l'utilisateur sera limité à la fixation des paramètres de départ et la simulation du procédé en sera d'autant simplifié.

# CHAPITRE 1

## *SIMULATION DE PROCÉDÉS ET EXPÉRIMENTATIONS*

---

### 1.1 Simulation de procédé

Dans les chapitres qui suivent, nous allons décrire les modélisations que nous avons effectuées ainsi que les modèles que nous avons utilisés. Comme nous l'avons précisé dans l'introduction et le sommaire, ce travail a nécessité l'analyse de plus de 800 références et a permis de déterminer les coefficients de modèles thermodynamiques pour quatre phases liquides: l'alliage métallique de plomb, la matte, le speiss et le laitier. Ces coefficients sont en mesure de reproduire la totalité des propriétés thermodynamiques et de calculer les diagrammes de phases à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale. Les propriétés et les diagrammes ainsi calculés sont cohérents avec les principes thermodynamiques, ce qui nous permet d'affirmer qu'il s'agit des meilleurs diagrammes et propriétés calculés compte tenu des informations expérimentales disponibles à ce jour.

Avant de passer à la description de la modélisation, il nous semble opportun de démontrer le type d'application et les possibilités du travail effectué. Nous allons

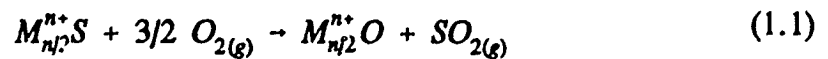
simuler, dans cette section, une portion du procédé de smeltage direct de concentrés de Cu-Pb-Zn envisagé par Noranda. Il est important de noter cependant qu'il ne s'agit que d'une des applications possibles de ces modélisations. Par exemple, nous avons simulé des procédés industriels de convertissage de cuivre. Dans ce dernier cas, les propriétés de l'alliage de cuivre ont été prédites à l'aide du modèle du speiss. En effet, il n'y a pas de restrictions pour la composition métallique dans la modélisation du speiss de sorte que ce modèle peut être utilisé pour représenter un alliage métallique de fer, plomb, cuivre ou zinc.

Noranda a l'intention d'utiliser les modélisations effectuées dans ce travail ainsi que le logiciel EQUILIB pour concevoir et développer un nouveau procédé de smeltage direct de concentrés et de matériaux secondaires contenant du Cu-Pb-Zn. En particulier, ils souhaitent utiliser comme source d'alimentation des déchets industriels qui contiennent l'un ou l'autre de ces métaux, par exemple, les poussières des aciéries utilisant un four à arc électrique. Souvent, ces industries utilisent des rebuts d'acier galvanisé pour une portion de leurs matières premières, de sorte que la teneur en zinc des poussières d'aciéries peut être passablement élevée. Présentement, ces déchets sont catégorisés comme dangereux par les instances gouvernementales aux États-Unis et au Canada, ce qui justifie le souhait de les traiter économiquement, encore plus en créant une valeur ajoutée. Les boues d'usine de traitement des eaux générées lors de la production du zinc, les déchets miniers, etc. sont d'autres exemples d'alimentation possible pour le procédé métallurgique envisagé par Noranda..



A la figure 1.1 apparait le schéma de procédé hypothétique qui nous a été fourni par Noranda. Les concentrés de Cu-Pb-Zn principalement des sulfures, sont injectés dans le "flash furnace" avec du carbone, les fondants et de l'oxygène. Quelques lignes d'alimentation supplémentaires provenant de matières recirculées sont également incluses dans ce schéma. Il est à noter que, sur chaque ligne, la teneur en cuivre, zinc et plomb est indiquée sur une base de pourcentage poids.

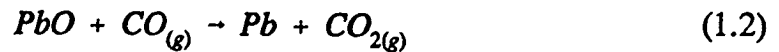
Dans la première section du four se produit la réaction de grillage



Le processus est à contre-courant de sorte que les gaz montent et sont évacués vers le précipitateur électrostatique pendant que les particules descendent. A l'interface gaz-particule, la réaction de grillage se produit. Comme cette réaction est exothermique, la température de la charge augmente à mesure que l'oxydation se poursuit. Dans le bas du four, la température est suffisamment élevée pour fondre la presque totalité de la charge. A cette étape, Noranda espère produire deux phases distinctes: une matte qui contient la majorité du cuivre et un laitier contenant les fondants, le zinc et la majeure partie du plomb.

La matte est alors évacuée par un trou de coulée, en vue d'un traitement subséquent. Le laitier coule par gravité vers la deuxième section de la fournaise. C'est alors que le

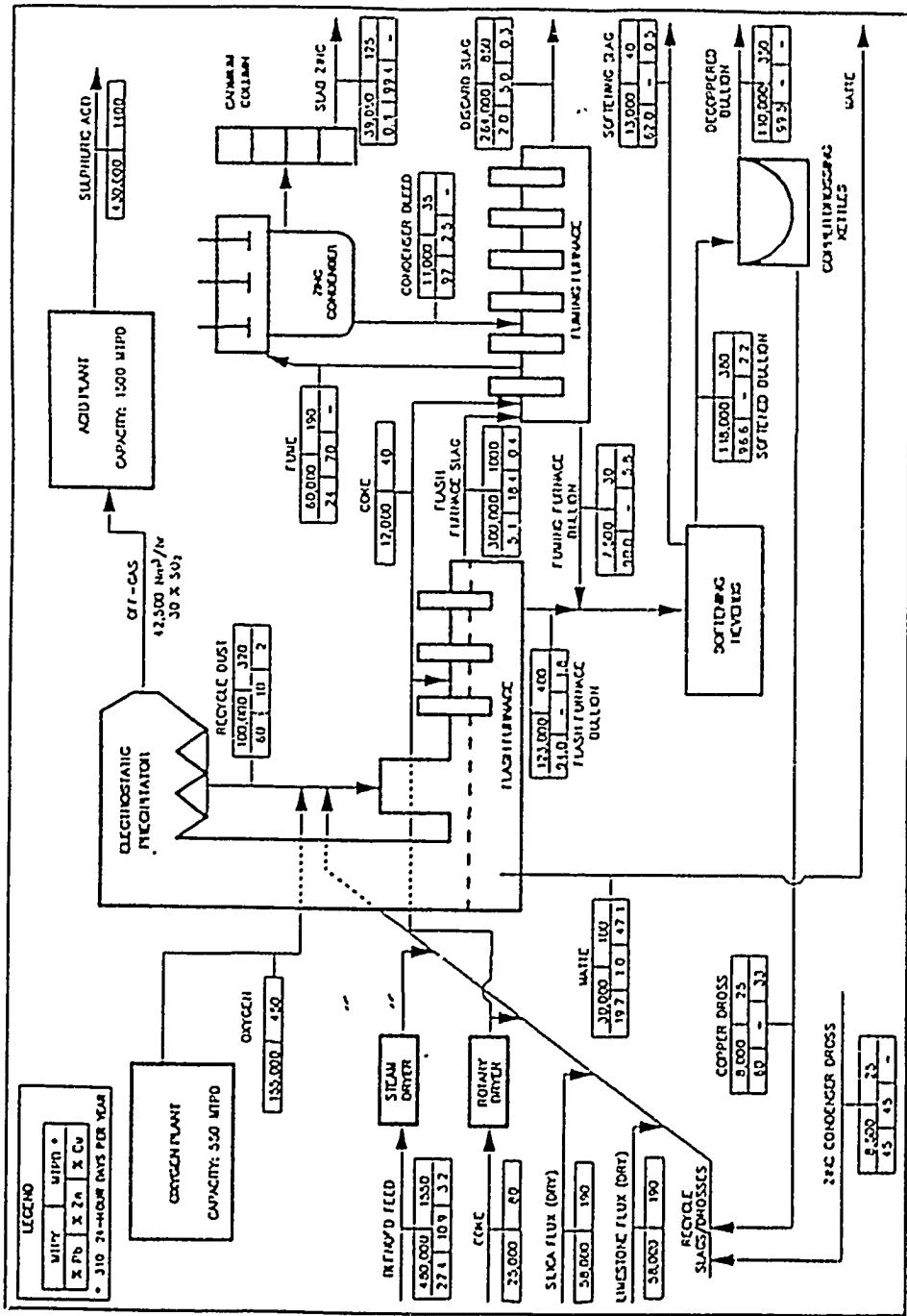
carbone inclus dans la charge réagira pour former une atmosphère réductrice de CO/CO<sub>2</sub> dans la charge qui permettra la transformation du plomb sous la forme métallique selon la réaction:



La réactivité du carbone est faible si la température n'est pas suffisamment élevée: un apport d'énergie supplémentaire est nécessaire et est fourni par trois électrodes situées au-dessus du four. A cette étape, Noranda espère effectuer la séparation du plomb et du zinc, le zinc demeurant majoritairement dans le laitier. Évidemment, aux températures de convertissage (~ 1250 - 1300°C), il y aura une certaine portion du plomb et du zinc qui se volatiliseront et qui seront perdus dans les gaz. Cependant, ces métaux seront récupérés au précipitateur électrostatique pour être retournés au procédé.

Ainsi, à la sortie du four, nous obtenons trois liquides différents: une matte qui contient la majeure partie du cuivre, un alliage métallique de plomb et un laitier relativement riche en zinc. Des traitements subséquents permettent alors de poursuivre l'extraction des trois métaux.

La matte de cuivre pourra être traitée avec du fer métallique pour provoquer la précipitation du plomb encore contenu dans celle-ci sous la forme de métal liquide. Le plomb peut alors être combiné avec celui qui a été produit dans le "flash furnace" en vue de l'affinage. L'addition de fer métallique provoque un phénomène de type cémentation



PROJECT 11031  
JANUARY 17, 1970

BRUNSWICK BULK SMELTING FLOWSHEET

Figure 1.1 Schéma de procédé ; ypothétique de Noranda pour le smeltage direct de concentrés de Cu-Pb-Zn

et entraîne la création d'une matte Cu-Fe-S qui pourra être vendue à une compagnie qui effectue le convertissage.

Le laitier sera éventuellement dirigé vers une fournaise destinée à la volatilisation du zinc. En effet, en poursuivant la réduction et en augmentant la température, le zinc volatilise avec les autres substances ayant une tension de vapeur élevée, e.g. le cadmium et le plomb, et pourra être condensé pour récupérer une phase de zinc liquide contenant certaines impuretés. Durant cette opération, une portion du plomb qui était encore dissous dans le laitier sera réduit sous la forme métallique et pourra lui-aussi être combiné aux autres sources de plomb pour l'étape d'affinage.

Nous allons donc essayer de simuler ce procédé thermodynamiquement avec les banques de données que nous avons créées. En respectant la composition des alimentations donnée par Noranda, nous avons calculé l'équilibre à plusieurs points de la fournaise à l'aide du programme de minimisation de l'énergie libre du système F\*A\*I\*T, EQUILIB.

Une explication sur le fonctionnement d'EQUILIB est nécessaire ici. Dans EQUILIB, nous avons introduit une équation donnant les éléments ou composants présents à l'alimentation du procédé ainsi que leurs masses de départ. Ces réactifs apparaissent dans le haut des figures 1.2 à 1.5: les deux premières lignes correspondent à la composition des concentrés, la suivante à celle des fondants, et la dernière à celle de l'air injecté. EQUILIB cherche alors automatiquement dans les banques de données des gaz,

des liquides, des solides et des solutions, toutes les phases qui contiennent un ou plusieurs des éléments ci-haut donnés. L'utilisateur sélectionne alors les conditions d'opérations (température, pression, phénomène adiabatique, etc.) ainsi que les composés et solutions qu'il veut considérer dans son calcul à l'équilibre. Dans ce cas particulier, plus de 80 substances gazeuses et 300 composés solides ont été répertoriés dans les banques de données.

Dans notre calcul d'équilibre, nous avons négligé pour le moment les lignes recirculées étant donné que leurs masses et compositions n'ont pas été obtenues thermodynamiquement. Cela ne change rien pour cette démonstration étant donné que seul le ratio des éléments de départ serait modifié, affectant peu l'équilibre final calculé.

De plus, dans les calculs de grillage, nous n'avons pas considéré le carbone étant donné qu'il n'est pas très réactif à des températures de 900-1000°C. Ce sont donc des considérations d'ordre cinétique qui entrent en jeu ici, car thermodynamiquement, le carbone devrait réagir fortement. Son inclusion dans les réactifs de départ aurait faussé les résultats étant donné que l'oxygène injecté aurait réagi principalement avec le carbone plutôt qu'avec le soufre.

Dans notre premier calcul (figure 1.2), nous avons injecté 60 grammes d'air enrichi à 35 % d'oxygène pour effectuer un grillage partiel à 900°C et 1 atm. EQUILIB prédit alors la formation d'une phase gazeuse contenant près de 25%  $SO_2$  et dont la partie

(gram)	27.40	Pb	+	10.9	Zn	+	3.2	Cu	+	19.2	Fe	+	
(gram)	30.00	S	+	0.5	As	+			+			+	
(gram)	7.165	CaO	+	11.056	SiO <sub>2</sub>	+	0.0	C	+			+	
(gram)	<0.35A>	O <sub>2</sub>	+	<0.65A>	N <sub>2</sub>							=	
A = 60 grammes													
	182.79	litre	(	73.321	vol%	N <sub>2</sub>							
			+	25.679	vol%	SO <sub>2</sub>							
			+	0.56977	vol%	S <sub>2</sub>							
			+	0.28668	vol%	PbS							
			+	0.98480E-01	vol%	As <sub>2</sub>							
			+	0.19840E-01	vol%	As <sub>4</sub>							
			+	0.23190E-02	vol%	AsS							
			+	0.83190E-03	vol%	Pb							
			+	0.19690E-03	vol%	Zn							
			+	0.17652E-09	vol%	O <sub>2</sub>							
													(900 00 C, 1.0 atm, Gaz)
+	0.00000E+00	mol	(	0.34090		FeO							
			+	0.33415		SiO <sub>2</sub>							
			+	0.61279E-01		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
			+	0.35674E-01		FeS							
			+	0.17561E-01		As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
			+	0.17297E-01		PbO							
			+	0.12322E-01		CaO							
			+	0.10392E-01		ZnO							
			+	0.18100E-02		PbS							
			+	0.12895E-02		CaS							
			+	0.10875E-02		ZnS							
			+	0.14270E-04		Cu <sub>2</sub> O							
			+	0.14933E-05		Cu <sub>2</sub> S							
													(900.00 C, 1.0 atm, Laitier, a=0.834)

Figure 1.2 Simulation du grillage partiel des concentrés de Cu-Pb-Zn (60 grammes d'air enrichi pour 100 grammes de concentrés)

+ 44.913	gram	(	58.488	wt.% Pb
		+	19.665	wt.% S
		+	11.318	wt.% Fe
		+	7.1249	wt.% Cu
		+	3.1836	wt.% Zn
		+	0.22030	wt.% As
			(900.00 C, 1.0 atm, Matte)	
+ 0.00000E+00	mol	(	0.20436	Pb
		+	0.76249E-01	As
		+	0.62304E-01	S
		+	0.56956E-01	CuS
		+	0.11587E-01	Cu
		+	0.39161E-02	Fe
		+	0.49548E-05	Zn
			(900.00 C, 1.0 atm, Alliage de Pb, a=0.415)	
		+	19.509	gram Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
			(900.00 C, 1.0 atm, S1, a= 1.000 )	
		+	14.842	gram CaSiO <sub>3</sub>
			(900.00 C, 1.0 atm, S1, a= 1.000 )	
		+	14.114	gram ZnS
			(900.00 C, 1.0 atm, S1, a= 1.000 )	
		+	3.3792	gram SiO <sub>2</sub>
			(900.00 C, 1.0 atm, S4, a= 1.000 )	

Figure 1.2 Simulation du grillage partiel des concentrés de Cu-Pb-Zn (60 grammes d'air enrichi pour 100 grammes de concentrés)(suite)

restante est constituée presque exclusivement d'azote qui n'a pas réagi. Un peu de plomb et d'arsenic est perdu dans la phase gazeuse.

Une matte liquide riche en plomb est également produite en compagnie d'oxydes solides,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$  et  $\text{SiO}_2$  et de sulfure de zinc. Aucun laitier n'apparaît à ce moment. Ce calcul présente un élément intéressant puisqu'il prédit un phénomène bien connu dans la pyroméallurgie du cuivre, i.e. que les particules qui tombent vers le coeur du four sont à un certain point formées d'une couche extérieure d'oxydes solides et d'un centre liquide, la matte.

Nous avons effectué un deuxième calcul (figure 1.3) où le grillage est presque complet en ajoutant 112 grammes d'air enrichi. Pour tenir compte de la montée en température de la charge, nous avons cette fois calculé l'équilibre à  $1000^\circ\text{C}$ . Encore une fois, la phase gazeuse est constituée principalement d'azote et de bioxyde de soufre. Comme la température est un peu plus élevée, il était prévisible que la volatilisation du plomb soit plus importante.

Cette fois-ci, un laitier est formé et sa teneur en  $\text{PbO}$  atteint près de 30% poids. Le poids de la matte a fortement diminué comparativement au grillage partiel de la figure 1.2, mais sa composition en plomb reste élevée. Un oxyde solide,  $\text{CaSiO}_3$ , n'a pas été dissous dans le laitier et indique que le poids initial des fondants devrait être révisé pour éviter la formation de ce solide, qui entraîne nécessairement une augmentation de la .



(gram) 27.40 Pb + 10.9 Zn + 3.2 Cu + 19.2 Fe +  
 (gram) 30.00 S + 0.5 As +  
 (gram) 7.165 CaO + 11.056 SiO<sub>2</sub> + 0.0 C +  
 (gram) <0.35A>O<sub>2</sub> + <0.65A>N<sub>2</sub> =

A = 112 grammes

364.69	litre (	74.449	vol%	N <sub>2</sub>
	+	24.974	vol%	SO <sub>2</sub>
	+	0.46656	vol%	PbS
	+	0.75312E-01	vol%	Pb
	+	0.19880E-01	vol%	PbO
	+	0.81201E-02	vol%	Zn
	+	0.14904E-02	vol%	S <sub>2</sub>
	+	0.97796E-03	vol%	As <sub>2</sub>
	+	0.16640E-04	vol%	AsS
	+	0.50786E-06	vol%	ZnS
	+	0.62067E-07	vol%	O <sub>2</sub>
				(1000.00 C, 1.0 atm, Gaz)
+ 66.914	gram (	30.304	wt. %	PbO
	+	23.285	wt. %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	+	19.844	wt. %	ZnO
	+	15.749	wt. %	FeO
	+	6.7338	wt. %	SiO <sub>2</sub>
	+	1.5524	wt. %	CaO
	+	0.94545	wt. %	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	+	0.62823	wt. %	Cu <sub>2</sub> O
	+	0.39825	wt. %	PbS
	+	0.29129	wt. %	ZnS
	+	0.23625	wt. %	FeS
	+	0.24483E-01	wt. %	CaS
	+	0.85665E-02	wt. %	Cu <sub>2</sub> S
				(1000.00 C, 1.0 atm, Laitier)

Figure 1.3 Simulation du grillage des concentrés de Cu-Pb-Zn  
 (112 grammes d'air enrichi pour 100 grammes de concentrés).

```

+ 8.5679      gram ( 49.981      wt.% Pb
                   + 32.938      wt.% Cu
                   + 15.809      wt.% S
                   + 0.97016     wt.% Zn
                   + 0.18132     wt.% As
                   + 0.12080     wt.% Fe
                   (1000.00 C, 1.0 atm, Matte)

+ 0.00000E+00 mol ( 0.42282      Pb
                   + 0.50086E-01  S
                   + 0.21259E-01  CuS
                   + 0.19617E-01  Cu
                   + 0.27881E-02  As
                   + 0.98880E-05  Zn
                   + 0.40301E-06  Fe
                   (1000.00 C, 1.0 atm, Alliage de Pb, a=0.517)

                   + 12.664      gram CaSiO3
                   (1000.00 C, 1.0 atm, S1, a= 1.000 )

```

**Figure 1.3** Simulation du grillage des concentrés de Cu-Pb-Zn  
(112 grammes d'air enrichi pour 100 grammes de concentrés)(suite).

(gram)	27.40	Pb	+	10.9	Zn	+	3.2	Cu	+	19.2	Fe	+	
(gram)	30.00	S	+	0.5	As	+			+				
(gram)	7.165	CaO	+	11.056	SiO <sub>2</sub>	+	0.0	C	+				
(gram)	<0.35A>	O <sub>2</sub>	+	<0.65A>	N <sub>2</sub>								=
A = 118 grammes													
	382.11	litre	(	74.860	vol%	N <sub>2</sub>							
			+	24.933	vol%	SO <sub>2</sub>							
			+	0.11949	vol%	PbS							
			+	0.55204E-01	vol%	Pb							
			+	0.24632E-01	vol%	PbO							
			+	0.47054E-02	vol%	Zn							
			+	0.18194E-03	vol%	S <sub>2</sub>							
			+	0.10908E-03	vol%	As <sub>2</sub>							
			+	0.17735E-06	vol%	O <sub>2</sub>							
							(1000.00	C,	1.0	atm,	Gaz)		
+	75.147	gram	(	36.046	wt.%	PbO							
			+	22.472	wt.%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
			+	17.958	wt.%	ZnO							
			+	12.598	wt.%	FeO							
			+	6.1878	wt.%	SiO <sub>2</sub>							
			+	1.9824	wt.%	Cu <sub>2</sub> O							
			+	1.5721	wt.%	CaO							
			+	0.87187	wt.%	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
			+	0.15108	wt.%	PbS							
			+	0.84072E-01	wt.%	ZnS							
			+	0.60270E-01	wt.%	FeS							
			+	0.86209E-02	wt.%	Cu <sub>2</sub> S							
			+	0.79071E-02	wt.%	CaS							
							(1000.00	C,	1.0	atm,	Laitier)		
+	3.0890	gram	(	60.592	wt.%	Cu							
			+	20.902	wt.%	Pb							
			+	18.229	wt.%	S							
			+	0.14469	wt.%	Zn							
			+	0.10082	wt.%	As							
			+	0.31906E-01	wt.%	Fe							
							(1000.00	C,	1.0	atm,	Matte)		
+	0.00000E+00	mol	(	0.28124		Pb							
			+	0.86419E-01		Cu							
			+	0.15953E-01		CuS							
			+	0.15656E-01		S							
			+	0.26703E-02		As							
			+	0.51994E-05		Zn							
			+	0.58213E-06		Fe							
							(1000.00	C,	1.0	atm,	Alliage de Pb,	a=0.402)	
			+	12.385	gram	CaSiO <sub>3</sub>							
							(1000.00	C,	1.0	atm,	S1,	a= 1.000 )	

Figure 1.4 Simulation du grillage des concentrés de Cu-Pb-Zn  
(118 grammes d'air enrichi pour 100 grammes de concentrés)

viscosité du laitier. On remarque ici que 88% du cuivre alimenté dans la fournaise se retrouve dans la matte et donc que son extraction est relativement réussie.

Noranda espère obtenir une matte dont la teneur est aux environs de 47% poids de cuivre. Pour atteindre cet objectif, il faut ajouter encore plus d'oxygène et oxyder le plomb pour qu'il se déplace dans le laitier. Nous avons effectué un autre calcul (figure 1.4) où la quantité d'air injecté est un peu plus élevée que dans la figure 1.3 et atteint 118 grammes. Ici, les compositions de la phase gazeuse et du laitier sont similaires à celles obtenues précédemment, mais le poids total de la matte est passé de 8.6 g à 3.1 g. La teneur en cuivre de cette matte a effectivement augmenté mais le taux d'extraction est tombé à 58% de sorte qu'il semble préférable suite à notre simulation de viser un contenu plus faible. D'ailleurs, en considérant la variabilité d'un processus industriel, il semble téméraire de viser une composition de la matte trop élevée en cuivre étant donné qu'on risque d'oxyder complètement la charge et de ne produire aucune séparation des substances métalliques.

Nous avons donc opté pour un grillage qui correspond à la figure 1.3 et à un taux d'extraction du cuivre de 88%. À ce point, la matte est coulée de sorte que nous devons en tenir compte pour la simulation de la deuxième portion du procédé de smeltage direct: la réduction. Nous avons donc réduit les masses d'entrée d'une quantité correspondant à la coulée de la matte et à l'évaporation du soufre sous forme  $\text{SO}_{2(g)}$ .

Dans ce dernier calcul (figure 1.5), nous simulons la réduction du plomb dans la seconde portion du four. Nous avons inclus le carbone comme substance de départ et augmenté la température d'équilibre à 1250°C..

Nous remarquons que la simulation prédit bien la formation de l'alliage de plomb métallique. La prédiction fournit un contenu en cuivre, soufre et arsenic dans le plomb de 1.69%, 0.13% et 0.80%, ce qui se compare bien aux valeurs estimées par Noranda (1.77% 0.16% et 1.70%). Dans le laitier, le contenu en zinc, plomb et cuivre atteint 14.72%, 3.44% et 0.16% dans la simulation tandis que Noranda visait 18.4%, 5.1% et 0.37%. Il semble donc que la simulation soit réaliste et permette vraiment de prédire un procédé métallurgique complexe.

Le lecteur critique notera certainement quelques faiblesses dans notre précédente simulation. En effet, le procédé est à contre courant, ce qui implique que la composition des gaz et la composition de la charge varie inversement en continu l'une avec l'autre, à mesure que le grillage se poursuit. En effet, la particule qui est injectée dans la chute du four entrera initialement en contact avec un gaz qui a préalablement réagi avec des concentrés sulfurés et qui contient déjà une portion de  $SO_2$ . A mesure que la particule descend, la pression partielle d'oxygène augmente. Ainsi, pour simuler entièrement ce procédé, il faudrait adopter une approche itérative,

(gram)	23.120	Pb +	10.81	Zn +	0.38	Cu +	19.2	Fe +	
(gram)	1.00	S +	0.45	As +					
(gram)	7.165	CaO +	11.056	SiO <sub>2</sub> +	6.0	C			
(gram)	20.96	O <sub>2</sub> +	0.00	N <sub>2</sub>					=
70.275	litre	(	60.109	vol%	CO <sub>2</sub>				
		+	28.747	vol%	CO				
		+	6.9426	vol%	Zn				
		+	2.7550	vol%	Pb				
		+	1.0276	vol%	PbS				
		+	0.34709	vol%	As <sub>2</sub>				
		+	0.42144E-01	vol%	PbO				
		+	0.14160E-01	vol%	SO <sub>2</sub>				
		+	0.30717E-03	vol%	S <sub>2</sub>				
		+	0.21220E-07	vol%	O <sub>2</sub>				
					(1250.00 C, 1.0 atm, Gaz)				
+ 56.035	gram	(	38.110	wt. %	FeO				
		+	19.731	wt. %	SiO <sub>2</sub>				
		+	17.533	wt. %	ZnO				
		+	12.240	wt. %	CaO				
		+	4.7387	wt. %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
		+	3.5415	wt. %	PbO				
		+	2.0835	wt. %	FeS				
		+	0.93806	wt. %	ZnS				
		+	0.70354	wt. %	CaS				
		+	0.17117	wt. %	Cu <sub>2</sub> O				
		+	0.16963	wt. %	PbS				
		+	0.31627E-01	wt. %	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
		+	0.85069E-02	wt. %	Cu <sub>2</sub> S				
					(1250.00 C, 1.0 atm, Laitier)				
+ 0.00000E+00	mol	(	0.42724		Pb				
		+	0.15298		S				
		+	0.11476		Cu				
		+	0.60415E-01		Zn				
		+	0.45010E-02		Fe				
		+	0.28972E-03		As				
					(1250.00 C, 1.0 atm, Matte, a=0.760 )				
+ 17.203	gram	(	97.292	wt. %	Pb				
		+	1.6002	wt. %	Cu				
		+	0.80021	wt. %	As				
		+	0.13675	wt. %	CuS				
		+	0.88265E-01	wt. %	S				
		+	0.71844E-01	wt. %	Zn				
		+	0.10421E-01	wt. %	Fe				
					(1250.00 C, 1.0 atm, Alliage de Pb)				

Figure 1.5 Simulation de la réduction du laitier produit lors du grillage des concentrés

en corrigeant continuellement la masse des réactifs pour tenir compte de l'évaporation et de l'avancement dans la réaction de grillage. Cette démarche est possible avec EQUILIB, mais nécessite beaucoup de manipulations et de temps de calcul.

Par contre, dans un avenir prochain, le système F\*A\*I\*T sera combiné au simulateur de schémas de procédés ASPEN qui permet de calculer les transferts de chaleur et de masse. Lorsque ASPEN aura besoin d'un calcul d'équilibre, il appellera EQUILIB en lui donnant les masses d'entrée et les conditions d'opération. EQUILIB fournira les phases et les compositions à l'équilibre. Ainsi, la démarche décrite plus haut sera effectuée pratiquement automatiquement.

## 1.2 Expérimentations

Le lecteur critique soulignera le fait que la simulation précédente n'est que théorique et pourrait être erronée. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris d'effectuer des expérimentations pour vérifier les prédictions de notre modèle.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'étude élaborée donnant des équilibres triphasés plomb métallique-matte-laitier. Il nous a paru approprié de combler cette lacune tout en étudiant la validité et la précision du modèle.

Nous nous sommes fixé comme objectif d'obtenir des équilibres à haute température qui refléteraient la métallurgie industrielle du plomb. Ainsi, la majeure partie de nos matières premières provenait de la division New Brunswick Mining & Smelting de Noranda. En effet, le laitier provenait du haut fourneau à plomb, tandis que le métal a été obtenu à partir de lingots commerciaux. Le laitier contient de nombreux composants et sa composition en poids est:

FeO:	36.7%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	1.23%
SiO <sub>2</sub> :	20.4%
CaO:	11.7%
ZnO:	13.9%
MgO:	1.24%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	1.83%
PbO:	2.22%
Cu:	0.36%
As:	0.23%
S:	4.12%

L'analyse chimique a été effectuée par le laboratoire du Centre de Technologie Noranda et les techniques d'échantillonnage sont données un peu plus loin dans cette section. Suite aux expérimentations, nous avons estimé que la marge d'incertitude sur ces analyses pourrait atteindre 10%.

Dans le plomb, le contenu en impuretés est relativement faible à l'exception de la teneur en zinc qui atteint 1% poids. La matte n'a pu être obtenue de la Brunswick Mining & Smelting, étant donné qu'elle pouvait contenir jusqu'à 20% de sodium, élément qui n'est pas inclus dans la modélisation (ce sodium est ajouté dans la matte après le smeltage dans



le haut fourneau). Nous avons alors choisi de générer une matte en nous basant sur les ratios atomiques retrouvés dans la matte industrielle. Elle a été formée à partir de réactifs de laboratoire et sa composition initiale en poids est:

CuS:	61.2%
FeS:	25.9%
PbS:	7.6%
ZnS:	2.9%
As:	2.4%

Dans les équilibres qui nous intéressent, une quatrième phase existe, soit la phase gazeuse, et nous avons le choix de la contrôler ou non. En effet, il aurait été possible de faire passer au-dessus des échantillons un flux gazeux contenant CO/CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> et ainsi de forcer l'équilibre avec des pressions partielles d'oxygène et de soufre prédéterminées. Cette approche avait cependant certains désavantages étant donné que des changements de composition importants dans les différentes phases nécessiteraient un long temps d'équilibrage qui aurait favorisé la volatilisation des espèces comme le zinc, l'arsenic et le plomb. Il serait donc apparu un gradient de potentiel chimique pour ces espèces et nous n'aurions pu obtenir un équilibre réel. De plus, le dégagement de SO<sub>2</sub> à l'interface matte-laitier pourrait créer certaines perturbations de l'équilibre.

Nous avons cependant tenté d'obtenir des mesures expérimentales en faisant circuler un mélange gazeux qui n'a pour fonction que de maintenir une atmosphère réductrice, sans pour autant imposer les potentiels chimiques de l'oxygène et du soufre. Notre but était d'empêcher l'oxydation de la charge en présence de l'air ambiant alors que les trois

phases liquides se rapprochent suffisamment d'un équilibre local pour être à l'intérieur de la variabilité de l'analyse chimique. Les pressions partielles d'oxygène et de soufre peuvent être déduites indirectement par le ratio  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  dans le laitier et par le contenu en soufre de la matte ou de l'alliage métallique.

Initialement, trois échantillons à la fois ont été introduits à l'intérieur d'un four résistif à éléments radiants. Les trois échantillons, contenus dans des creusets de MgO de 7,5 cm de hauteur et d'un diamètre de 2,5 cm (haute pureté et haute densité), étaient préalablement placés dans un contenant en carbure de silicium. Un flux gazeux de CO/CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> a été amené à circuler à environ 2 cm au dessus des creusets de MgO. Deux thermocouples chromel-alumel ont été installés au centre des trois échantillons ainsi que sur la paroi du four, afin de contrôler et d'enregistrer la température.

Le temps de maintien a varié de 3 heures à 24 heures, à la suite duquel les échantillons ont été trempés à l'air. Les résultats obtenus ne sont pas concluants et les problèmes envisagés se sont effectivement concrétisés. Des porosités très importantes apparaissent dans tous les échantillons dont le temps d'équilibrage dépasse cinq heures. Après dix heures, la phase de plomb initiale disparaît complètement. Les analyses n'étaient pas très reproductibles et nous avons conclu que cette technique n'était pas appropriée.

Nous avons donc tenté de trouver une nouvelle technique qui nous permettrait d'obtenir des équilibres de phases. Dans cette nouvelle tentative, nous avons laissé le système

établir ses propres conditions d'équilibre. Nous avons introduit dans un contenant en carbure de silicium trois creusets de MgO (identiques à ceux décrits précédemment) dans lesquels se trouvait un mélange initial de plomb métallique, de scorie et de sulfures. Nous avons alors couvert le contenant de SiC avec un matelas relativement dense fait de Fiberfrax, un réfractaire à base d'alumine. Ce matériau est poreux et nous avons scellé le tout avec un mortier Harwaco de la compagnie Harbison-Walker Refractories, également à base d'alumine. Le contenant n'a pas été mis sous vide au moment de l'opération de scellement, ce qui a engendré une augmentation importante de la pression intérieure durant la montée en température. Cependant, le contenant en carbure de silicium n'est pas entièrement imperméable aux gaz et il permet une certaine évacuation des surplus de pression.

Notre objectif était de s'assurer que le flux gazeux soit dirigé vers l'extérieur du contenant de SiC afin d'empêcher une augmentation de la pression partielle d'oxygène à l'intérieur. De plus, ce flux devait être suffisamment faible pour permettre l'obtention de l'équilibre entre les trois phases. En effet, afin d'obtenir un équilibre réel, il faut prévenir la création d'un gradient important dans les potentiels chimiques des espèces.

Nous avons d'abord effectué des tests préliminaires pour vérifier nos hypothèses. Trois creusets ont été introduits dans le contenant de SiC. Dans le premier, 15 grammes de plomb, 10 grammes de scorie, 10 grammes de sulfures ont été ajoutés dans l'ordre, tous des compositions données précédemment. Dans le deuxième creuset, trois grammes de

$PbO_{(s)}$  ont été ajoutés au moment de l'addition de la scorie, tandis que dans le troisième, 3 grammes de  $PbS_{(s)}$  l'ont été au moment de l'ajout des sulfures. Le contenant, après avoir été scellé de la façon décrite plus haut, a été introduit dans un four à éléments radiants en SiC. La température a été montée à  $1250^{\circ}C$  et a été maintenue à cette valeur pendant un temps variable. A la fin du temps de maintien, le contenant en SiC a été sorti du four et laissé à l'air ambiant. Par la suite, le couvercle du contenant a été retiré et les creusets en MgO ont été extraits pour accélérer la trempe. Le laitier figeait presque automatiquement, mais les deux autres phases prenaient beaucoup plus de temps à solidifier. En effet, la température de solidification du plomb et de la matte oscille aux environs de  $550^{\circ}C$  et  $325^{\circ}C$  respectivement et le refroidissement était ralenti par l'action isolante du laitier à la surface et du creuset en MgO. Ainsi, le temps nécessaire pour la solidification a facilement excédé 5 minutes.

Les résultats des tests préliminaires nous ont démontré que les conditions se stabilisent bel et bien à l'intérieur du contenant; le contenu en plomb des trois phases converge vers les mêmes valeurs à mesure que le temps d'équilibrage augmente; il n'y a pas de porosité importante comme dans les échantillons soumis à un flux gazeux; même après un temps de maintien de 16 heures, la perte de poids des échantillons est inférieure à 2 grammes sur un total initial d'au moins 35 grammes.

Le temps d'équilibrage a été fixé à 5, 8, 11, 14 et 16 heures. Au bout de 8 heures, le contenu en plomb de la matte et du laitier avait convergé pour les trois échantillons à

l'intérieur de la variabilité des analyses chimiques ( $\pm 0.5\%$  poids). Nous avons néanmoins décidé de fixer les expérimentations ultérieures à un temps de maintien de 16 heures.

Les analyses chimiques ont été effectuées par le laboratoire du Centre de Technologie Noranda, et ont été obtenues à partir d'une technique d'absorption atomique sauf pour la silice, mesurée par gravimétrie, le soufre, par combustion Leco, et les ions ferriques contenus dans le laitier, mesurés par spectrophotométrie. Le contenu en ions ferreux a été obtenu en soustrayant le contenu en ions ferriques du contenu total en fer déterminé par oxydation totale de la charge et spectrophotométrie.

Un autre fait remarqué au cours des tests préliminaires doit être mentionné. Après chaque série d'essais, le contenant en carbure de silicium devenait de plus en plus poreux. La pression partielle d'oxygène semble augmenter dans le contenant à mesure que les essais sont effectués. Pour en arriver à cette conclusion, nous avons analysé le contenu en zinc, cuivre, arsenic et plomb du laitier. Au troisième essai, leur teneur dans le laitier était plus élevée que dans le premier, témoignant d'une activité plus élevée de ces oxydes et donc d'une  $P(O_2)$  également plus élevée. Nous avons exploité ce fait pour établir des équilibres à diverses pressions partielles en soufre et en oxygène.

Trois séries de cinq expérimentations ont été effectuées. Afin de faire varier la composition des échantillons, des composés supplémentaires ont été ajoutés aux

substances de départ. Ainsi, de l'oxyde de zinc, du sulfure de zinc, de l'arsenopyrite, de l'oxyde de plomb et de l'arsenure de cuivre ont été ajoutés. Les résultats des analyses sont donnés aux tableaux 1.1 à 1.3. Les trois séries d'essais ont été obtenues avec le même contenant en SiC et les résultats du troisième essai indique bien une pression partielle en oxygène supérieure aux deux essais précédents. Nous remarquons, d'après la composition de la scorie de départ, qu'il y a une certaine dissolution du creuset en MgO dans le laitier. Cet aspect a été considéré dans la simulation des expérimentations.

Lorsque les pourcentages poids obtenus par les analyses chimiques sont additionnés, nous observons que le total est toujours supérieur à 100% pour la matte et inférieur à cette valeur dans le laitier. Dans le cas de la phase d'oxyde, ceci est compréhensible parce que la matière première de la compagnie Brunswick Mining & Smelting contenait d'autres impuretés en faible proportion, entre autre 1% de sodium et quelques dixièmes de pourcent de bismuth, d'antimoine et d'autres éléments mineurs. Dans notre analyse nous avons supposé que ces impuretés ont une influence négligeable sur l'équilibre du système. Dans le cas de la matte, cela est moins évident et semble nous indiquer une incertitude de près de 10 à 15% dans les valeurs échantillonnées.

Notre objectif est de vérifier si la modélisation prédit correctement des équilibres thermodynamiques. Nous avons donc utilisé le logiciel EQUILIB ainsi que les modélisations effectuées dans ce travail pour prédire ces expérimentations. Comme nous ne connaissons pas à prime abord la pression partielle d'oxygène et de soufre, nous avons

posé comme réactifs les masses du laitier et de la matte et avons calculé l'équilibre à 1250°C à 1 atmosphère de pression totale. Le programme ÉQUILIB prédit effectivement la formation d'une phase de plomb métallique. Dans les tableaux 1.4 et 1.5 sont présentées les compositions des expérimentations normalisées à 100%. Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs prédites par la simulation des équilibres aux tableaux 1.6 à 1.8. Dans ces tableaux, l'expérimentation # 14 a été omise parce que l'échantillon présente de larges porosités et nous croyons qu'il est hors d'équilibre.

Nous remarquons que l'accord avec les expérimentations est en général très bon. Quelques points moins réussis peuvent cependant être discutés. Dans le laitier, le contenu en cuivre, en plomb, en soufre et en arsenic est en général plus élevé dans les expérimentations que dans les prédictions du modèle. Nous croyons que l'excès de ces éléments provient d'un entraînement mécanique de la matte à l'intérieur du laitier. En effet, à l'interface matte-laitier, le soufre et l'oxygène se combineront pour former des bulles de SO<sub>2</sub> gazeux. Éventuellement, ces bulles s'élèveront et passeront à travers le laitier en entraînant avec elles des particules de matte. D'ailleurs, lorsqu'on analyse la composition de la matte, on observe effectivement un contenu élevé en Pb, Cu et S.

Également, les prédictions du modèle indiquent un ratio Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> plus élevé que dans les expérimentations. Ceci provient probablement de la trempe à l'air: elle peut provoquer une oxydation partielle du fer, et ce même si le temps de solidification est très court (moins d'une minute).

Finalement, dans l'alliage de plomb métallique, le contenu en zinc est toujours plus faible dans les expérimentations que dans la simulation, inversement pour l'arsenic. Nous avons confiance en les coefficients d'activité prédits par la modélisation de l'alliage de Pb pour ces deux éléments, de sorte que nous soupçonnons ici une incertitude provenant de la technique expérimentale. Le plomb solidifie à  $327^{\circ}\text{C}$ , approximativement, tandis qu'une matte de Cu-Pb-S peut avoir un point de fusion aussi bas que  $550^{\circ}\text{C}$ . Ainsi, en trempant les échantillons, le temps requis pour solidifier la couche de plomb est relativement long surtout si l'on considère que le creuset en MgO et le laitier à la surface agissent comme isolants thermiques. Ainsi, il peut se produire des modifications de l'équilibre pendant cette période. Lorsque nous avons simulé cet équilibre avec nos modélisations, le phénomène attendu est observé, i.e. que l'arsenic se déplace de plus en plus vers le plomb tandis que c'est l'inverse pour le zinc.

Cela implique donc que l'activité de l'arsenic dans les expérimentations serait plus élevée qu'il n'y apparait en observant les analyses chimiques. En effet, s'il y a déplacement de l'arsenic vers le plomb métallique, cela sous-entend que son contenu dans la matte est plus élevé à  $1250^{\circ}\text{C}$  que les résultats de l'analyse chimique l'indiquent. Ainsi, on devrait calculer un plus grand contenu d'arsenic dans le laitier et dans la matte, ce qui rapprocherait encore plus les prédictions du modèle avec les compositions expérimentales de l'arsenic dans le laitier.



En conclusion, nous croyons que dans tous les cas, nos prédictions sont à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale et que nos modélisations constituent donc une excellente façon de prédire les équilibres thermodynamiques et d'effectuer la simulation de procédés industriels.

Tableau 1.1 Composition chimique du laitier (% poids), analyses chimiques.

Phase	Commentaires	#	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cu <sub>2</sub> O	MgO	PbO	S	Total
laitier	base	1	31.0	6.83	24.8	5.17	2.74	0.26	15.8	0.51	5.49	3.09	1.58	97.27
laitier	+ ZnO	2	27.9	7.03	25.0	10.3	3.08	0.26	14.4	0.36	5.47	2.22	1.38	97.40
laitier	+ ZnS	3	26.5	4.92	27.8	8.38	3.44	0.18	15.3	0.42	5.47	3.03	1.57	97.01
laitier	+ FeAsS	4	29.2	3.99	28.9	5.05	2.83	0.21	15.5	0.46	5.49	3.54	1.46	96.63
laitier	+ PbO	5	29.7	8.42	25.7	6.11	3.06	0.26	14.5	0.44	5.29	3.29	1.20	97.97
laitier	base	6	27.9	8.71	24.7	8.29	2.61	0.32	15.7	0.43	5.67	2.34	1.83	98.50
laitier	+ ZnO	7	25.1	9.14	22.1	14.3	2.21	0.48	13.8	0.50	5.04	3.69	2.69	99.05
laitier	+ ZnS	8	23.0	7.89	24.9	13.1	2.65	0.30	15.9	0.32	5.77	2.55	1.81	98.19
laitier	+ FeAsS	9	28.0	4.72	25.6	7.17	2.66	0.24	14.6	0.42	5.41	2.83	1.27	92.92
laitier	+ PbO	10	26.0	8.75	24.5	9.83	2.38	0.66	14.6	0.54	5.28	3.46	2.10	98.10
laitier	base	11	22.9	12.74	20.3	10.0	2.17	1.23	12.9	0.47	5.30	7.57	1.41	96.99
laitier	+ ZnO	12	17.9	12.21	20.0	19.3	1.72	1.21	11.8	0.61	4.87	8.12	1.86	99.60
laitier	+ ZnS	13	18.5	9.87	22.3	15.4	1.68	1.44	13.6	0.26	4.80	9.66	0.82	98.33
laitier*	+ FeAsS	14	26.0	16.73	17.0	7.83	1.93	1.53	9.8	0.20	3.68	12.5	0.76	97.96
laitier	+ Cu <sub>3</sub> As	15	22.1	12.72	21.5	9.9	2.12	1.76	12.5	1.13	5.13	8.21	1.30	98.37

\* Cet échantillon présentait de grandes porosités et nous croyons qu'il est hors d'équilibre.

Tableau 1.2 Composition chimique de la matte (% poids), analyses chimiques.

Phase	Commentaires	#	Pb	As	Cu	S	Zn	Fe	Total
matte	base	1	47.7	0.41	18.1	16.6	2.30	17.4	102.51
matte	+ ZnO	2	45.6	0.36	16.8	16.8	5.51	16.3	101.37
matte	+ ZnS	3	47.9	0.39	15.5	17.1	4.41	17.1	102.40
matte	+ FeAsS	4	49.3	0.51	14.6	17.4	2.43	18.3	102.54
matte	+ PbO	5	50.2	0.33	17.4	16.3	2.32	17.1	103.65
matte	base	6	47.9	0.31	14.9	17.0	4.70	17.3	102.11
matte	+ ZnO	7	52.7	0.38	14.9	16.2	7.32	11.7	103.20
matte	+ ZnS	8	47.7	0.30	11.9	17.0	8.51	16.7	102.11
matte	+ FeAsS	9	56.4	0.63	9.88	16.9	3.89	17.8	105.50
matte	+ PbO	10	53.4	0.34	15.9	15.3	3.71	16.5	105.15
matte	base	11	70.9	0.52	15.2	14.7	2.08	4.91	108.31
matte	+ ZnO	12	69.3	0.41	16.1	15.2	4.32	3.86	109.19
matte	+ ZnS	13	68.9	0.51	15.0	15.0	4.53	5.21	109.15
matte*	+ FeAsS	14	68.5	0.39	16.8	15.4	1.79	5.66	108.54
matte	+ Cu <sub>2</sub> As	15	68.1	0.85	16.6	15.2	1.74	4.24	106.73

\* Cet échantillon présentait de grandes porosités et nous croyons qu'il est hors d'équilibre.

Tableau 1.3 Composition chimique du plomb métallique (% poids), analyses chimiques.

Phases	Commentaires	#	Pb	As	Cu	S	Zn(ppm)	Fe(ppm)
Pb	base	1	--	1.99	0.81	0.28	<5	889
Pb	+ ZnO	2	--	2.37	0.75	0.24	288	403
Pb	+ ZnS	3	--	2.29	0.55	0.16	<5	369
Pb	+ FeAsS	4	--	3.26	1.02	0.45	<5	1100
Pb	+ PbO	5	--	1.68	0.45	0.16	<5	380
Pb	base	6	--	2.26	0.68	0.28	<5	604
Pb	+ ZnO	7	--	2.47	0.76	0.34	<5	352
Pb	+ ZnS	8	--	2.73	0.65	0.33	<5	398
Pb	+ FeAsS	9	--	5.03	1.26	0.63	46	2000
Pb	+ PbO	10	--	2.18	0.67	0.34	<5	388
Pb	base	11	--	2.45	1.27	0.84	200	1300
Pb	+ ZnO	12	--	2.03	1.51	0.89	192	738
Pb	+ ZnS	13	--	2.37	1.71	1.21	1300	2900
Pb*	+ FeAsS	14	--	2.10	1.93	1.32	499	2400
Pb	+ Cu <sub>3</sub> As	15	--	3.94	1.59	0.62	7	506

\* Cet échantillon présentait de grandes porosités et nous croyons qu'il est hors d'équilibre.

Tableau 1.4 Composition chimique de la matte (% poids), normalisée à 100%.

	Pb	As	Cu	S	Zn	Fe
# 1	46.5	0.40	17.7	16.2	2.24	17.0
# 2	45.0	0.36	16.6	16.6	5.44	16.1
# 3	46.8	0.38	15.1	16.7	4.31	16.7
# 4	48.1	0.50	14.2	17.0	2.37	17.9
# 5	48.4	0.32	16.8	15.7	2.24	16.5
# 6	46.9	0.30	14.6	16.7	4.60	16.9
# 7	51.1	0.37	14.4	15.7	7.09	11.3
# 8	46.7	0.29	11.7	16.7	8.33	16.4
# 9	53.5	0.60	9.4	16.0	3.69	16.9
# 10	50.8	0.32	15.1	14.6	3.52	15.7
# 11	65.5	0.48	14.0	13.6	1.92	4.53
# 12	63.5	0.38	14.7	13.9	3.96	3.54
# 13	63.1	0.47	13.7	13.7	4.15	4.77
# 15	63.8	0.80	15.6	14.2	1.63	3.97

Tableau 1.5 Composition chimique du laitier (% poids), normalisée à 100%.

	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cu <sub>2</sub> O	MgO	PbO	S
# 1	31.9	7.02	25.5	5.31	2.82	0.27	16.2	0.52	5.64	3.18	1.62
# 2	28.6	7.22	25.7	10.6	3.16	0.27	14.8	0.37	5.62	2.28	1.42
# 3	27.3	5.07	28.7	8.64	3.55	0.19	15.8	0.43	5.64	3.12	1.62
# 4	30.2	4.13	29.9	5.23	2.93	0.22	16.0	0.48	5.68	3.66	1.51
# 5	30.3	8.59	26.2	6.24	3.12	0.27	14.8	0.45	5.40	3.36	1.22
# 6	28.3	8.84	25.1	8.42	2.65	0.32	15.9	0.44	5.76	2.38	1.86
# 7	25.4	9.23	22.3	14.4	2.23	0.48	13.9	0.51	5.09	3.73	2.72
# 8	23.4	8.04	25.4	13.3	2.70	0.31	16.2	0.33	5.88	2.60	1.84
# 9	30.1	5.08	27.6	7.72	2.86	0.26	15.7	0.45	5.82	3.05	1.37
# 10	26.5	8.92	25.0	10.0	2.43	0.67	14.9	0.55	5.38	3.53	2.14
# 11	23.6	13.1	20.9	10.3	2.24	1.27	13.3	0.48	5.46	7.80	1.45
# 12	18.0	12.3	20.1	19.4	1.73	1.21	11.9	0.61	4.89	8.15	1.87
# 13	18.8	10.0	22.7	15.7	1.71	1.46	13.8	0.26	4.88	9.82	0.83
# 15	22.5	12.9	21.9	10.1	2.16	1.79	12.7	1.15	5.22	8.35	1.32

Tableau 1.6 Composition chimique de la matre (% poids), modélisée.

	Pb	As	Cu	S	Zn	Fe
#1	46.11	0.42	16.22	18.01	2.39	16.54
#2	45.22	0.33	15.47	18.26	6.38	14.34
#3	46.28	0.38	14.48	18.28	4.76	15.83
#4	46.42	0.77	14.09	18.20	3.14	17.37
#5	47.22	0.52	15.85	18.00	2.63	15.89
#6	46.37	0.49	13.70	18.23	4.99	16.21
#7	49.72	0.32	14.20	17.34	8.11	10.30
#8	47.71	0.50	11.62	17.78	8.31	14.08
#9	51.84	0.64	9.97	17.48	3.92	16.15
#10	48.17	0.53	13.72	17.78	4.89	14.81
#11	64.24	0.60	14.10	14.50	2.04	4.51
#12	61.60	0.43	14.53	14.93	4.92	3.60
#13	64.10	0.45	13.20	14.57	4.36	3.32
#15	61.10	0.95	16.40	14.60	2.88	4.06

Tableau 1.7 Composition chimique du laitier (% poids), modélisée.

	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cu <sub>2</sub> O	MgO	PbO	S
#1	34.0	5.02	29.0	4.00	3.02	0.02	16.6	0.05	5.93	1.29	1.01
#2	31.5	4.18	27.2	10.21	3.09	0.02	15.9	0.05	5.85	1.02	1.10
#3	30.7	3.35	29.5	7.81	3.67	0.02	16.3	0.04	5.90	1.09	1.54
#4	32.9	4.09	29.7	5.10	2.95	0.02	16.6	0.03	6.08	1.16	1.33
#5	34.1	5.21	28.5	4.50	2.90	0.02	16.4	0.05	5.85	1.39	1.07
#6	31.4	4.30	27.1	8.02	2.86	0.02	17.3	0.05	6.34	1.05	1.52
#7	30.5	4.87	23.8	13.84	2.94	0.03	15.0	0.05	5.52	1.32	2.04
#8	28.6	3.46	26.1	13.10	2.87	0.02	17.1	0.05	6.03	0.85	1.49
#9	32.5	4.89	25.8	8.98	2.90	0.03	16.3	0.03	5.83	1.18	1.85
#10	30.9	4.18	27.1	9.41	2.93	0.02	16.4	0.05	6.29	1.25	1.59
#11	26.2	10.71	23.3	9.46	2.89	0.39	14.3	0.08	5.86	5.36	1.41
#12	23.2	8.83	22.1	19.0	2.06	0.43	12.0	0.09	5.27	5.36	1.76
#13	22.7	8.33	23.2	16.0	2.17	0.25	14.6	0.09	5.56	5.23	1.83
#15	26.0	10.10	23.8	10.7	2.47	0.24	13.3	0.50	5.74	5.62	1.45



Tableau 1.8 Composition chimique du plomb (% poids), modélisée.

	Pb	As	Cu	S	Zn	Fe
#1	97.29	1.07	0.96	0.61	0.040	0.035
#2	97.54	0.72	1.10	0.46	0.138	0.032
#3	97.49	0.86	1.01	0.51	0.092	0.035
#4	96.97	1.36	1.02	0.55	0.057	0.049
#5	97.10	1.30	0.90	0.61	0.061	0.035
#6	97.35	1.04	0.98	0.50	0.099	0.040
#7	97.20	1.05	1.01	0.55	0.153	0.027
#8	97.26	1.22	0.85	0.44	0.197	0.035
#9	96.75	1.76	0.73	0.64	0.064	0.052
#10	97.01	1.30	0.97	0.59	0.094	0.039
#11	95.32	2.14	1.06	1.44	0.015	0.012
#12	95.67	1.97	1.08	1.23	0.044	0.010
#13	95.28	2.27	1.01	1.40	0.036	0.010
#15	95.19	2.25	1.25	1.26	0.025	0.013

## CHAPITRE 2

### MODÈLES

---

#### 2.1 Aspects théoriques

Dans un système contenant deux composants A et B, ce qui est la définition d'un système binaire, les propriétés thermodynamiques des solutions peuvent varier fortement selon l'affinité existant entre les deux composants.

Nous allons donner dans la première section de ce chapitre un aperçu sur les modèles qui permettent de reproduire les propriétés thermodynamiques des systèmes binaires.

##### 2.1.1 Solution idéale

En se référant à la théorie de la mécanique statistique, nous savons que l'entropie configurationnelle d'un système macroscopique ayant une énergie moyenne  $E$  est donnée par la définition suivante:

$$\Delta S^c = k \ln \Omega(E) \quad (2.1)$$

Dans cette équation,  $k$  représente la constante de Boltzmann, et  $\Omega(E)$ , le nombre total d'arrangements microscopiques ayant l'énergie macroscopique moyenne  $E$ . Ainsi, plus la multiplicité d'un système est grande, plus son entropie configurationnelle est élevée. Développons les équations pour un système binaire A-B.

Prenons deux substances pures A et B que nous mélangeons dans un contenant. On dit qu'on obtient une solution idéale lorsque les deux espèces A et B se distribuent aléatoirement sur les sites disponibles (le nombre total de sites est nécessairement égal à la somme des atomes des deux espèces, i.e.  $N_A$  et  $N_B$ ). Ainsi, une distribution aléatoire sous-entend que lorsqu'on choisit une position au hasard dans la solution, la probabilité d'y trouver un atome A ou B dépend de leurs proportions respectives. Nous définissons ces proportions par les fractions molaires:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (2.2)$$

$n_A$  et  $n_B$  étant le nombre de moles des atomes A et B. Nous concluons donc que, dans une solution idéale, la probabilité pour un espèce A ou B d'occuper une position donnée est égale à sa fraction molaire.

Du point de vue de l'ingénieur, cette définition a plusieurs conséquences. En effet, pour que les atomes A et B se distribuent aléatoirement, il faut nécessairement qu'ils soient similaires tant physiquement que chimiquement, par exemple par des rayons atomiques de proche valeur, une différence d'électronégativité faible, etc. De plus, il faut que les

atomes d'une même espèce soient indiscernables les uns des autres et que l'on puisse permuter la position d'un atome A avec un B sans changer l'énergie totale du système.

Le nombre total de combinaisons possible pour une énergie moyenne E est alors exprimé comme:

$$\Omega(E) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (2.3)$$

En utilisant l'approximation de Stirling lorsque N est grand,

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N \quad (2.4)$$

nous obtenons finalement une expression pour l'entropie configurationnelle idéale.

$$\Delta S^{id} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \text{ J/mol.K} \quad (2.5)$$

où R est la constante universelle des gaz et est égale à  $kN_{av}$  et  $X_A$  et  $X_B$  représentent les fractions molaires décrites précédemment.

Cependant, les solutions idéales constituent bien plus l'exception que la règle. Comme nous l'avons mentionné, les différences dans la taille des atomes, dans leur géométrie, dans leur orbitale de valence sont autant de facteurs qui nuisent à l'idéalité. Une énergie calorimétrique est alors absorbée ou libérée en mélangeant les deux substances, c'est ce qu'on appelle l'enthalpie de mélange ( $\Delta H^m$ ).

De plus, l'entropie du système peut différer de l'entropie idéale de l'équation (2.5). Cet écart est décrit comme une entropie en excès, et provient de deux sources: que la probabilité d'occupation sur un site ne soit plus idéale, ou encore que lors du mélange, il y ait eu changement dans les niveaux d'énergie vibrationnelles, électroniques, etc. Ainsi, le changement d'énergie de Gibbs dû au mélange des deux éléments A et B est exprimée par l'équation plus générale suivante:

$$\Delta G^m = G^E - T(\Delta S^{id}) \quad (2.6)$$

$$\text{où } G^E = \Delta H^m - T(\Delta S^E) \quad (2.7)$$

### 2.1.2 Phase henrienne

Un comportement henrien est présumé lorsque le domaine d'existence d'une phase solide s'écarte peu de sa stoechiométrie. Dans ces conditions, l'activité du solvant est présumée idéale ( $a_{\text{solvant}} = x_{\text{solvant}}$ ) et l'activité du soluté vaut  $\gamma^\circ X_{\text{soluté}}$ .

$$RT \ln \gamma^\circ = C - DT \quad (2.8)$$

où C et D sont des constantes ajustables, D ayant souvent été fixé à zéro. La phase henrienne constitue une extension de la phase idéale où le terme  $RT \ln \gamma^\circ$  est similaire à un changement d'état standard pour le soluté.

### 2.1.3 Solution régulière

Une solution est dite régulière lorsque son entropie en excès est nulle et que son enthalpie de mélange est exprimée par:

$$\Delta H^m = \lambda X_A X_B \quad (2.9)$$

Le terme  $\lambda$  est une constante indépendante de la composition et peut dépendre de la température.

Pour trouver une explication physique de ce terme  $\lambda$ , supposons que l'énergie totale du système est principalement due à l'entourage immédiat, i.e. aux premiers voisins. Il est alors possible d'exprimer l'énergie totale d'une solution comme une sommation d'énergie effectuée sur toutes les liaisons possibles entre premiers voisins. Par exemple, l'énergie totale de Gibbs de la substance A est alors présentée comme

$$G_A^o = \sum \epsilon_{A-A} \quad (2.10)$$

$\epsilon_{A-A}$  correspondant à l'énergie d'une liaison A-A.

En mélangeant les substances A et B, il apparaît trois types de liens, i.e. A-A, B-B et A-B. Si l'on considère que l'énergie des liaisons n'est pas influencée par la composition de l'entourage, le changement d'énergie du mélange de Gibbs est donc donné par

$$\Delta G^m = \frac{N_{av}z}{2} \left[ 2X_A X_B \epsilon_{A-B} + X_A^2 \epsilon_{A-A} + X_B^2 \epsilon_{B-B} - X_A \epsilon_{A-A} - X_B \epsilon_{B-B} \right] - T \Delta S^{id} \quad (2.11)$$

où  $N_{av}$  = nombre d'Avogadro  
 $z$  = nombre de coordination

Ainsi, selon cette représentation, le terme  $\lambda$  correspond à

$$\lambda = \frac{N_{av}z}{2} (2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) \quad \text{J/mol} \quad (2.12)$$

Il est à noter que l'idée d'une solution régulière est conceptuellement fautive. En effet, on suppose que l'entropie en excès configurationnelle est nulle, ce qui équivaut à affirmer que malgré le fait que l'enthalpie de mélange soit non nulle, la probabilité de trouver un élément A ou B à un point quelconque est toujours égale à sa fraction molaire. Pourtant, si le terme  $(2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB})$  est positif, cela signifie que les liaisons A-A et B-B sont plus stables que les liaisons A-B. Donc, les éléments A et B préféreront avoir un élément identique comme premier voisin plutôt qu'un de l'autre espèce, ce qui est équivalent à affirmer qu'un atome A a une plus grande probabilité de se trouver à proximité d'un autre A que d'un B. Lorsque le terme d'énergie est négatif, le raisonnement est le même à l'exception que ce sont les liaisons A-B qui sont favorisées comparativement aux liaisons A-A et B-B. Ainsi, il est clair que l'hypothèse d'une solution régulière ne pourra être valable que si  $\lambda$  est faible, i.e. que l'on ne s'écarte pas trop de la distribution aléatoire.

### 2.1.4 Représentation de type polynomiale

Quelques autres modèles ont été développés à partir du modèle de solution régulière. Ils ont comme point commun que la représentation de l'enthalpie de mélange et de l'entropie en excès est faite sous forme d'un polynôme. Ainsi, les équations pour ces deux termes sont données par:

$$\Delta H^m = X_A X_B [h_0 + h_1 P_1 + h_2 P_2 + \dots + h_n P_n] \quad (2.13)$$

$$\Delta S^E = X_A X_B [s_0 + s_1 P_1 + s_2 P_2 + \dots + s_n P_n] \quad (2.14)$$

où  $h_i$  et  $s_i$  sont les coefficients du modèle et  $P_i$  un polynôme en  $X_B$  d'ordre  $i$ . Le modèle le plus connu dans cette catégorie provient de Margules en 1895 [1895Mar]. Selon ce dernier, les polynômes d'ordre  $i$  sont tout simplement équivalents à  $X_B^i$ . Certains auteurs [34Bor, 48Red, 74Bal] ont développé d'autres modèles équivalents utilisant divers types de polynômes:

$$\begin{aligned} P_i &= (X_A - X_B)^i \\ P_i &= X_A^{n-i} X_B^i \\ P_i &= L_i(X_A - X_B) \end{aligned} \quad (2.15)$$

$L_i$  étant le polynôme de Legendre d'ordre  $i$ . Malgré l'ajout d'une dépendance envers la composition et d'un terme d'entropie en excès, ces extensions du modèle de solution régulière ne corrigent pas sa lacune principale, i.e. la supposition d'une distribution aléatoire des deux espèces.



Ces modèles sont inadéquats pour reproduire les propriétés des systèmes présentant des écarts à l'idéalité fortement négatifs, i.e. lorsque la liaison A-B est beaucoup plus stable que les liaisons A-A ou B-B. Ils sont par contre suffisants pour les solutions diluées et c'est un modèle de ce type que nous avons choisi pour la modélisation de la phase métallique de plomb. Une brève description de ce modèle est donnée ci-dessous.

## 2.2 Formalisme des paramètres d'interaction unifié

Le modèle des paramètres d'interaction unifiés a été développé au Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (C.R.C.T.) à Montréal. Il constitue une extension du formalisme des paramètres d'interaction proposée à l'origine par Wagner en 1962 [62Wag]. Ce modèle a été conçu afin de représenter les propriétés thermodynamiques de solutés dans un solvant, généralement une phase métallique. Ainsi, pour un système contenant N solutés dans un solvant, le coefficient d'activité de chaque soluté est donné par l'équation:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^o + \epsilon_{i1} X_1 + \epsilon_{i2} X_2 + \dots + \epsilon_{ij} X_j + \dots + \epsilon_{iN} X_N \quad (2.16)$$

où i correspond au soluté choisi

$\ln \gamma_i^o$  : coefficient d'activité henrien du soluté i dans le solvant

$\epsilon_{ij}$  : paramètre d'interaction de 1<sup>er</sup> ordre

$X_j$  : fraction molaire de l'espèce j

Le paramètre  $\epsilon_{ij}$  est défini comme

$$\epsilon_{ij} = \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} \right|_{X_{\text{solvant}}=1} \quad (2.17)$$

et il peut varier avec la température. En général, ce coefficient sera divisé en un terme entropique et en un terme enthalpique, tous deux indépendants de la température, i.e.

$$\epsilon_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (2.18)$$

où  $A_{ij}$  et  $B_{ij}$  sont respectivement les termes entropique et enthalpique. En observant l'équation 2.16, le lecteur peut remarquer qu'il s'agit d'une équation linéaire de premier ordre, signifiant que l'effet de chaque soluté sur le coefficient d'activité du soluté  $i$  est proportionnel à sa fraction molaire. Lupis et Elliott [68Lup] ont proposé un formalisme de second ordre:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^o + \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} X_j + \sum_{j=1}^N \rho_i^j X_j^2 + \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \rho_i^{jk} X_j X_k \quad (2.19)$$

où les paramètres de second ordre  $\rho$  sont définis comme

$$\rho_i^j = \left. \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial X_j^2} \right) \right|_{X_{\text{solvant}}=1} \quad (2.20)$$

$$\rho_j^{ik} = \left. \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial X_j \partial X_k} \right) \right|_{X_{\text{solvant}}=1} \quad (2.21)$$

Dans ce cas, nous parlons d'une équation de deuxième ordre puisque la dépendance avec la composition correspond à une fonction parabolique.

Comme l'ont démontré Darken [67Dar], puis Pelton et Bale [86Pel1], le formalisme de Wagner [62Wag] n'est valable qu'à une concentration en solvant unitaire. En effet, à des concentrations en solutés non nulles, le formalisme n'est pas thermodynamiquement cohérent, car l'équation de Gibbs-Duhem n'est pas respectée:

$$X_{\text{solvant}} d \ln \gamma_{\text{solvant}} + \sum_{i=1}^N X_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.22)$$

De plus, la corrélation de réciprocity  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$  n'est valable, elle aussi, qu'à une concentration en solvant unitaire. Ces restrictions comportent un grand inconvénient puisqu'il est rare que dans un procédé industriel la concentration de tous les solutés soit presque nulle. Par exemple, la phase métallique de plomb de ce projet peut contenir jusqu'à 5 % poids en cuivre, ce qui en fraction molaire correspond à près de 15 %. La fiabilité d'une modélisation thermodynamique basée sur le modèle de Wagner [62Wag] serait pauvre dans de telles circonstances. Le formalisme de second ordre de Lupis et Elliott [68Lup] ne corrige pas ces incohérences puisque lui aussi n'est valide qu'à une concentration en solvant unitaire. Il ne constituerait donc pas non plus un bon choix pour cette modélisation.

Pelton et Bale [86Pel1, 90Bal] ont modifié astucieusement le formalisme de Wagner. En effet, en ajoutant simplement le terme

$$\ln \gamma_{\text{solvant}} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \epsilon_{jk} X_j X_k \quad (2.23)$$

à droite de l'égalité dans l'équation 2.16, l'équation de Gibbs-Duhem ainsi que l'équation de réciprocité,  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$  sont respectées. Le modèle devient donc exact même à des concentrations en soluté non nulles et peut donc être utilisé pour représenter thermodynamiquement des solutions qui ne sont pas infiniment diluées. Il est à noter que les sommations de l'équation 2.23 sont faites sur toutes les valeurs de j et k, signifiant que certains termes peuvent revenir à deux reprises et qu'ils doivent donc être comptabilisés plus d'une fois.

Ce formalisme modifié peut être étendu à un ordre supérieur à 2. Dans ce travail, le second ordre a été suffisant pour représenter les propriétés de la phase métallique de plomb. Le coefficient d'activité pour chaque soluté est alors donné par

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^o + \ln \gamma_{\text{solvant}} + \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} X_j + \sum_{j,k=1}^N \epsilon_{ijk} X_j X_k \quad (2.24)$$

$$\ln \gamma_{\text{solvant}} = -1/2 \sum_{j,k=1}^N \epsilon_{jk} X_j X_k - 2/3 \sum_{j,k,l=1}^N \epsilon_{jkl} X_j X_k X_l \quad (2.25)$$

Les paramètres d'interaction de second ordre  $\epsilon_{ijk}$  respectent également le principe de réciprocité, i.e.

$$\epsilon_{ijk} = \epsilon_{ikj} = \epsilon_{jik} = \epsilon_{jki} = \epsilon_{kji} = \epsilon_{kij} \quad (2.26)$$

Ces termes sont reliés aux paramètres de second ordre de Lupis et Elliott [68Lup] comme l'ont démontré Pelton et Bale [86Pel1].

De plus, le modèle étant basé sur une fonction polynomiale de la concentration et thermodynamiquement cohérent à des concentrations non nulles, il est équivalent à une représentation de type Margules. Il devient alors possible de transformer les coefficients d'un polynôme de Margules en paramètres d'interaction, ou vice versa. Ainsi, afin d'obtenir les paramètres du modèle, les programmes existants d'optimisation existants au C.R.C.T. peuvent être utilisés.

Dans le formalisme standard, les paramètres de premier ordre et de second ordre doivent nécessairement être évalués à partir de résultats expérimentaux obtenus dans des solutions infiniment diluées. Cette contrainte restreint grandement la possibilité de bâtir une banque de données thermodynamiques à partir de publications existantes puisque la majorité des études ont porté sur le diagramme de phases et les propriétés thermodynamiques dans des domaines non dilués. Avec le nouveau formalisme unifié, cette contrainte disparaît puisque le modèle est thermodynamiquement correct à toutes compositions.

Par exemple, supposons que les propriétés en excès d'un système hypothétique A-B soient données pour la région contenant plus de 60 % at. de A par l'équation suivante

$$\Delta G^E = (h_o - Ts_o)X_A X_B + (h_1 - Ts_1)X_A X_B^2 \quad (2.27)$$

En remplaçant  $X_A$  par  $(1 - X_B)$  et en dérivant par rapport à  $n_B$  pour obtenir l'expression de l'énergie de Gibbs en excès partielle de B, l'équation devient

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_B^E}{RT} = \ln \gamma_B &= \frac{1}{R} \left[ \left[ \frac{h_o}{T} - s_o \right] + \left[ \frac{-2h_o}{T} + 2s_o + \frac{2h_1}{T} - 2s_1 \right] X_B \right. \\ &+ \left[ \frac{h_o}{T} - s_o - \frac{4h_1}{T} + 4s_1 \right] X_B^2 \\ &\left. + \left[ \frac{2h_1}{T} - 2s_1 \right] X_B^3 \right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

Normalement, cette équation devrait se réduire à une forme similaire à celle de l'équation 2.24. En comparant les deux équations, nous observons que trois paramètres du formalisme sont nécessaires,  $\ln \gamma_B^o$ ,  $\epsilon_{BB}$  et  $\epsilon_{BBB}$ . En réarrangeant l'équation 2.28, nous obtenons

$$\ln \gamma_B = \frac{1}{R} \left[ N + M X_B + (S - 1/2 M) X_B^2 - 2/3 S X_B^3 \right] \quad (2.29)$$

$$\text{où } N = \frac{h_o}{T} - s_o$$

$$M = 2 \left[ \frac{h_1}{T} - s_1 \right] - 2 \left[ \frac{h_o}{T} - s_o \right]$$

$$S = -3 \left[ \frac{h_1}{T} - s_1 \right]$$

Ainsi

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_B^o &= \frac{1}{R} \left[ \frac{h_0}{T} - s_0 \right] \\
 \epsilon_{BB} &= \frac{2}{R} \left[ \frac{h_1 - h_0}{T} - (s_1 - s_0) \right] \\
 \epsilon_{BBB} &= \frac{-3}{R} \left[ \frac{h_1}{T} - s_1 \right]
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

Cette transformation des coefficients d'un polynôme en paramètres du formalisme pourrait être généralisée à des ordres plus élevés ou à des systèmes ternaires.

Nous pouvons remarquer qu'en effectuant cette transformation, nous passons de deux paramètres à trois. C'est donc dire que les trois paramètres ainsi obtenus ne sont pas entièrement indépendants les uns des autres. En effet, la représentation polynomiale utilise un même état standard cohérent, par exemple l'état liquide pour les substances pures A et B. Dans le formalisme des paramètres d'interaction, cette restriction n'est pas nécessaire et le choix de l'état standard pour le soluté B est fonction de la commodité, e.g. un état standard gaz pour B dans le liquide A. Le troisième paramètre permet cette liberté supplémentaire. Ainsi, avec les paramètres d'interaction, si le choix de l'état standard pour le soluté est cohérent avec celui utilisé pour le solvant, nous devrions obtenir entre les différents paramètres une relation identique à celle trouvée en effectuant la transformation à partir d'un polynôme.

### 2.3 Systèmes présentant des écarts à l'idéalité fortement négatifs

La grande majorité des modèles les ont été conçus pour les systèmes présentant des écarts à l'idéalité fortement négatifs et ils parviennent plus ou moins à bien les représenter. Cependant, avant de décrire brièvement ces modèles, il serait utile de préciser les particularités de ces systèmes. Considérons par exemple une solution des espèces A et B. Dans une telle situation, les atomes A préfèrent nettement avoir comme premier voisin des atomes B (et vice versa), signifiant que la liaison A-B est beaucoup plus stable que les liaisons A-A et B-B. Les courbes d'enthalpie de mélange, d'entropie et d'activité ont alors des formes très particulières.

Lorsque sont ajoutés des atomes de B dans une solution pure de A, il sera formé presque à tout coup une liaison A-B. C'est donc dire que tant et aussi longtemps que l'on ne dépasse pas la composition de saturation où il y aura autant de A que de B, la solution sera formée presque exclusivement de liaisons A-A et A-B. Passé cette frontière, des atomes B seront en excès et nous retrouverons presque exclusivement des liaisons B-B et A-B.

Conséquemment, la courbe de l'enthalpie de mélange aura une forme triangulaire inversée. En effet, comme la valeur de l'enthalpie de mélange est proportionnelle au nombre de liaisons A-B formée et que le nombre de ces liaisons varie presque linéairement avec la quantité de B ajoutée (la quantité de A s'il s'agit d'une solution dont



la composition se situe entre 50 et 100% B), la courbe correspondra *grosso modo* à deux droites partant de zéro aux compositions 0 et 100% et se rejoignant à un minimum à la composition de 50%. Lorsque la liaison A-B n'est pas infiniment plus stable que les liaisons A-A et B-B, la courbe sera légèrement adoucie, mais sa forme caractéristique demeurera.

De même, la courbe de l'entropie configurationnelle aura l'allure d'un M. L'entropie configurationnelle d'un système est donnée justement par l'équation 2.1 au début de ce chapitre. Elle est reliée au nombre total de combinaisons possibles pour une énergie moyenne E. Or, à la composition 50% B, il n'existe qu'un seul arrangement possible étant donné que tous les atomes A se situent toujours à côté d'un atome B (et vice versa). Ainsi, l'entropie configurationnelle commence à une valeur nulle pour les solutions pures, augmente à mesure que l'on ajoute des impuretés, puis redescend pour redevenir nulle à la composition de 50%. Comme dans le cas de l'enthalpie de mélange la forme de la courbe gardera son allure, mais sera adoucie si les liaisons A-B ne sont pas infiniment plus stables que les liaisons A-A et B-B.

En combinant les deux courbes pour obtenir la représentation de l'énergie de Gibbs, le lecteur remarquera que la forme pointue restera prédominante. Ainsi, en construisant les courbes représentant les activités des deux composants en fonction de la composition, un aspect propre aux systèmes fortement négatifs apparaîtra. Il s'agit de la nette démarcation entre les valeurs des activités de part et d'autre de la composition où

l'énergie est la plus négative, i.e. ici à 50%. Donc à chaque fois que nous observons cette marche caractéristique dans les valeurs d'activités dans un système, nous pouvons conclure à une forte association où le maximum d'ordre se situe à une composition proche de celle de où se situe la marche.

### 2.3.1 Modèles pour silicates

Les systèmes d'oxydes contenant de la silice font partie d'une famille où les écarts à l'idéalité sont fortement négatifs. Étant donné leur importance dans l'industrie métallurgique, ces systèmes ont reçu une attention particulière de plusieurs chercheurs et de nombreux modèles ont été développés en tenant compte de leur structure moléculaire. Cet ouvrage n'a pas pour but de les décrire tous, mais si le lecteur le désire, il peut consulter la thèse de Wu [92Wu] pour une bonne nomenclature des différents modèles.

Tous ces modèles ont le désavantage d'être trop spécifiques aux systèmes à base de silicates et ne peuvent être utilisés dans d'autres situations. Ils ne revêtent donc pas un intérêt particulier dans ce projet.

### 2.3.2 Modèle des sous-réseaux

Ce modèle est particulièrement adéquat pour représenter des solutions de sels fondus. En effet, une solution pure d'un sel type, constitué d'un cation A avec une charge absolue  $q_A$  et d'un anion X avec une charge absolue  $q_X$ , est symbolisée par un mélange de sphères chargées rigides. Ces sphères sont en contact, de sorte que les attractions entre sphères de charge opposée et les répulsions entre sphères de même charge sont très grandes. Les structures ioniques des sels fondus sont bien représentées par deux sous-réseaux, un cationique et un anionique. L'anion X est donc entouré exclusivement de cations en fait de premiers voisins, et vice versa. Cette hypothèse est justifiée lorsqu'on considère que pour déplacer un cation entouré d'anions à une position où il serait entouré de cations, il est nécessaire de fournir une énergie de l'ordre de 900 KJ/mol en ne tenant compte que des forces électrostatiques [64For]. Pour établir un ordre de comparaison, cette quantité d'énergie peut être comparée à une enthalpie de fusion de l'ordre de 30 KJ/mol ou encore à une chaleur de vaporisation, de l'ordre de 150 KJ/mole.

Ainsi, lorsque on mélange deux sels fondus, les cations de chaque sel se partageront les sites du réseau cationique et les anions, ceux du réseau anionique.

Hillert [90Hil] a essayé d'étendre ce concept de sous-réseaux à des systèmes fortement ordonnés, comme par exemple les silicates ou les systèmes métal-soufre. Cependant, dans ces applications, les deux sous-réseaux n'existent pas spécifiquement sauf aux

environs de la composition d'ordonnance. En effet, dans un système comme Fe-S, il n'y a pas deux sous-réseaux, sauf dans la région du maximum d'ordre où le fer est sur le réseau cationique et le soufre sur le réseau anionique. Dans ce dernier cas, pour représenter ce système à l'aide du modèle des sous-réseaux, il faut introduire le concept de lacune. Ainsi, le fer pur sera dépeint par deux sous-réseaux, l'un de fer complètement occupé, l'autre de soufre complètement rempli de lacunes. De plus, le choix des espèces occupant les sites des sous-réseaux comporte certaines difficultés.

La supposition de ces pseudo sous-réseaux remplis de lacunes est en mesure de reproduire les résultats des systèmes binaires, mais il n'a pas été démontré que les interpolations dans les systèmes d'ordre supérieur sont valables. D'ailleurs, il est difficile d'être vraiment confiant dans ces interpolations lorsque le modèle ne représente pas la réalité physique de la solution.

### 2.3.3 Modèle d'association

Tous les modèles précédents s'avèrent inadéquats pour l'utilisation que nous souhaitons en faire ici. En effet, la matte et le speiss ne peuvent tout simplement pas être modélisés avec l'un ou l'autre des modèles mentionnés jusqu'ici. Le seul modèle qui a été utilisé avec succès sur une matte, le système quaternaire Cu-Ni-Fe-S [83Chu], est le modèle d'association développé par Chang [79Sha].

Dans des systèmes A-B présentant des écarts à l'idéalité très négatifs, il a été démontré que la supposition de la présence d'une pseudo-particule  $A_pB_q$ , où p et q sont des petits nombres entiers, permet d'obtenir une représentation mathématique satisfaisante.

Techniquement, le système A-B est modélisé en le transformant en pseudo-ternaire  $A'-B'-A_pB'_q$ . Les exposants prime sont utilisés pour les discerner des espèces réelles A et B. La forme associée  $A_pB'_q$  est reliée aux composants A' et B' par une équation chimique



Évidemment, les propriétés du système réel doivent être données par celles du pseudo-ternaire. Ainsi, entre autres, l'énergie de Gibbs totale et l'activité des deux composants doivent être identiques pour les deux systèmes, i.e.

$$\begin{aligned} G(n_A, n_B) &= G(n_{A'}, n_{B'}, n_{A_pB'_q}) \\ a_A &= a_{A'} \\ a_B &= a_{B'} \end{aligned} \quad (2.32)$$

En effet comme les espèces hypothétiques A' et B' ont le même état standard que les composants réels A et B, ils doivent donc avoir les mêmes activités afin de ne pas créer d'incohérence lors de la création du pseudo-ternaire. De plus, l'équation de bilan de masse relie les différentes quantités:

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A'} + pn_{A_pB'_q} \\ n_B &= n_{B'} + qn_{A_pB'_q} \end{aligned} \quad (2.33)$$

ou encore, en fonction des fractions molaires

$$\begin{aligned} Y_1 &= X_A [1 + (p + q - 1)Y_3] - pY_3 \\ Y_2 &= X_B [1 + (p + q - 1)Y_3] - qY_3 \end{aligned} \quad (2.34)$$

où nous avons défini  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  comme les fractions molaires dans le pseudo-ternaire des composants  $A'$ ,  $B'$  et  $A_pB'_q$ . Pour une fraction molaire donnée  $X_B$ , ces équations linéaires représentent sur le triangle du pseudo-ternaire des lignes droites partant du binaire  $A' - B'$  et aboutissant à l'un des deux pseudo-binaires,  $A' - A_pB'_q$  ou  $B' - A_pB'_q$ . La position exacte de l'équilibre thermodynamique sera calculée en minimisant l'équation de l'énergie de Gibbs totale pour une fraction molaire  $X_B$  donnée en connaissant l'énergie d'échange reliée à l'équation 2.31. Cette minimisation peut être représentée par une pseudo-équation d'équilibre chimique, i.e.

$$K = \frac{a_3}{a_1^p a_2^q} \quad (2.35)$$

En introduisant les coefficients d'activités du pseudo-ternaire, l'équation se réduit à

$$K = \frac{f_3 Y_3}{(f_1 Y_1)^p (f_2 Y_2)^q} \quad (2.36)$$

Les coefficients d'activités  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  sont représentés par de simples polynômes qui sont fonction de la composition de la solution ternaire. Si l'on utilise la même nomenclature que Schmid et Chang [85Sch] qui ont choisi des équations sous-régulières, les propriétés en excès du système sont données par

$$\begin{aligned}\Delta G_{pseudo}^E &= RT(Y_1 \ln f_1 + Y_2 \ln f_2 + Y_3 \ln f_3) \\ &= 1/2RT \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 [\omega_{ij} + (\omega_{ij} - \omega_{ji})Y_j] Y_i Y_j\end{aligned}\quad (2.37)$$

et donc les propriétés partielles, par

$$\begin{aligned}\ln f_k &= \sum_{i=1}^3 \left[ \frac{1}{2}(\omega_{ik} + \omega_{ki}) + (\omega_{ik} - \omega_{ki})(Y_k - Y_i/2) \right] Y_i \\ &\quad - \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 [\omega_{ij}/2 + (\omega_{ij} - \omega_{ji})Y_j] Y_i Y_j\end{aligned}\quad (2.38)$$

Le modèle associé a comme paramètres la constante d'équilibre K et deux paramètres d'interaction  $\omega_{ij}$  par pseudo-ternaire. Tous ces termes sont subdivisés en un coefficient enthalpique et un coefficient entropique pour un total de 14 termes pour la représentation du binaire. En connaissant les fonctions des coefficients d'activité  $f_i$  et la constante d'équilibre, la composition du ternaire peut être calculée à partir de l'équation 2.36. Par la suite, toutes les propriétés du système peuvent être déterminées.

En observant plus attentivement l'équation 2.37, nous retrouvons une forme usuelle d'équation exprimant l'énergie de Gibbs en excès dans un ternaire à partir des propriétés des trois binaires constituants. L'optimisation utilisant le modèle associé vise à déterminer les coefficients qui correspondent aux propriétés des trois pseudo-binaires A'-A<sub>p</sub>B'<sub>q</sub>, A<sub>p</sub>B'<sub>q</sub>-B', A'-B'. La valeur de la constante d'équilibre K détermine *grosso modo* à quel endroit dans le pseudo-ternaire le système réel se situe. De là, les coefficients

coefficients d'activité des trois substances sont évalués à partir de leurs valeurs dans les pseudo-binaires.

Parmi les avantages importants de ce modèle, on peut observer en particulier la facilité avec laquelle il est possible de reproduire une lacune de miscibilité de chaque côté de la composition correspondant à l'espèce associée. Par exemple, dans le cas du système Pb-S, où l'espèce associée est PbS, on remarque une lacune de miscibilité entre S et PbS et une tendance à l'immiscibilité entre Pb et PbS. Pour reproduire ce comportement, les paramètres d'interaction dans les pseudo-binaires Pb'-PbS', et PbS'-S' n'ont qu'à être suffisamment positifs.

Par contre, nous rencontrons deux principaux désavantages à cette approche. Le premier est que le modèle ne peut représenter une solution proche de l'idéalité ayant des écarts positifs. Le deuxième est que le choix de l'espèce associée dans les systèmes ordonnés peut entraîner des propriétés thermodynamiques aux limites ( $X_A$  ou  $X_B \rightarrow 1$ ) erronées.

Lorsque l'énergie d'échange reliée à l'équation 2.31 tend vers  $-\infty$ , la constante d'équilibre tend vers  $\infty$ , signifiant que la solution est constituée presque exclusivement de l'espèce associée et d'un seul des deux composants. Nous retrouvons alors les formes familières en "V" et "M" pour l'enthalpie de mélange et l'entropie configurationnelle, ainsi que la marche caractéristique dans les valeurs d'activités. Lorsque l'énergie d'échange tend cette fois vers  $+\infty$ , la solution sera presque entièrement exempte de



l'espèce associée. Ainsi avec le modèle associé, pour représenter une solution idéale, il faudrait que tous les  $\omega_j$  soient nuls et que l'énergie d'échange soit infiniment positive. Chang *et al.* [83Chu, 85Sch] ont contourné cette difficulté en modélisant les systèmes proches de l'idéalité et ceux ayant des écarts positifs sans supposer d'espèce associée, i.e. en utilisant les représentations de Margules habituelles. Il est donc à noter que l'entropie configurationnelle de systèmes A-B sera correcte lorsque des écarts sont suffisamment négatifs et que la solution est idéale, mais non quand les écarts sont positifs.

### 2.3.3.1 Application aux systèmes multicomposants

Un système constitué de  $n$  composants est modélisé avec le formalisme du modèle associé en augmentant le nombre de dimensions à  $n+m$ , où  $m$  est le nombre d'espèces associées répertoriées dans les  $n!/(n-2)!2!$  systèmes binaires possibles. Il y a donc  $m$  équations d'équilibre à solutionner pour trouver les propriétés thermodynamiques. En effet, une équation chimique relie chaque espèce associée  $R'$  à deux des  $n$  composants.

$$p(i,R')I' + p(j,R')J' = I_{p(i,R')}J_{p(j,R')} = R' \quad (2.39)$$

où  $p(i,R')$  correspond au nombre entier de composants  $I$  et  $J$  nécessaires pour la formation de l'espèce  $R'$ . De ces  $m$  réactions peuvent être déduites  $m$  équations:

$$K_{R'} = \frac{f_{R'} Y_{R'}}{(f_i Y_i)^{p(i,R')} (f_j Y_j)^{p(j,R')}} \quad (2.40)$$

Selon cette description, parmi les  $n!/(n-2)!$  systèmes binaires possibles, tous ceux qui sont proches de l'idéalité ou qui sont des écarts positifs n'ajoutent pas de dimension à la modélisation thermodynamique.

Les équations de bilan de masse permettent de relier la composition des  $m$  espèces associées aux  $n$  composants initiaux. En effet, en généralisant l'équation 2.33, on obtient

$$Y_i = X_i \cdot \left[ 1 - \sum_{R'=n+1}^{n+m} Y_{R'} + \sum_{l=1}^n \left( \sum_{R'=n+1}^{n+m} p(l, R') Y_{R'} \right) \right] - \sum_{R'=n+1}^{n+m} p(i, R') Y_{R'} \quad (2.41)$$

Les propriétés en excès du système sont calculées à partir d'une extension des équations 2.37 et 2.38.

Ainsi, en calculant les coefficients d'activité pour chacune des  $n+m$  espèces à partir d'une extension de l'équation 2.38 où les sommations sont augmentées à  $n+m$  termes, il est possible de trouver la composition du pseudo-système à  $n+m$  dimensions en résolvant simultanément les  $m$  équations d'équilibre et les  $n$  équations de balance de masse. Toutes les propriétés thermodynamiques peuvent alors être calculées.

Le lecteur pourra cependant observer que les propriétés thermodynamiques des  $(n+m)!/(n+m-2)!$  systèmes pseudo-binaires ne sont pas toutes connues. Entre autres, les interactions entre les espèces associées ne peuvent être trouvées suite à l'optimisation

des systèmes binaires réels. Par exemple, pour le système ternaire Pb-Cu-S, nous trouvons d'abord qu'il existe deux espèces associées, PbS et Cu<sub>2</sub>S, ce qui augmente le nombre de dimensions de 3 à 5. Nous avons donc à ce moment un pseudo-système multicomposants constitué des espèces Pb, Cu, S, PbS et Cu<sub>2</sub>S. Suite à l'optimisation de trois systèmes binaires réels, c'est-à-dire Pb-Cu, Pb-S et Cu-S, nous avons déterminé les paramètres d'interactions  $\omega_{Pb-S}$ ,  $\omega_{PbS-S}$ ,  $\omega_{Pb-PbS}$ ,  $\omega_{Pb-Cu}$ ,  $\omega_{Cu-S}$ ,  $\omega_{Cu_2S-S}$ ,  $\omega_{Cu-Cu_2S}$ . En faisant le calcul, on peut constater qu'il manque trois paramètres d'interactions  $\omega_{PbS-Cu}$ ,  $\omega_{Cu_2S-Pb}$  et  $\omega_{PbS-Cu_2S}$ . Chang *et al.* [85Sch] ont noté que s'ils posaient ces paramètres supplémentaires égaux à zéro, les propriétés calculées ne correspondaient pas aux propriétés mesurées. Ils ont donc suggéré des équations empiriques linéaires qui sont fonction des paramètres connus. Cependant, les équations empiriques qu'ils choisissent ne sont pas identiques dans tous les cas. En effet, [83Chu] choisissent sans justification un type d'équation empirique pour les ternaires Cu-Fe-S et Cu-Ni-S, et un autre type pour les ternaires Fe-Ni-S et Co-Ni-S. Cela implique donc qu'il est difficile d'être confiant en les prédictions du modèle associé dans les ternaires s'il n'est pas possible de comparer les résultats théoriques avec des expérimentations: seule la comparaison nous permettra de sélectionner le bon type d'équations empiriques.

### 2.3.4 Modèle quasichimique

Contrairement aux modèles polynomiaux qui supposent au préalable une distribution aléatoire des espèces sur les sites disponibles, le modèle quasichimique tient compte dès ses premières hypothèses de la préférence possible des espèces les unes pour les autres. Considérons un mélange binaire constitué des composants «1» et «2». Trois types de liaisons peuvent apparaître dans la solution, il s'agit des liaisons 1-1, 2-2 et 1-2, et leur proportion relative est donnée par l'énergie d'échange associée à la réaction suivante décrivant la formation de deux liaisons 1-2 à partir des liaisons 1-1 et 2-2.



Lorsque cette énergie est nulle, la solution est idéale et la distribution des composants «1» et «2» est aléatoire. Lorsque cette énergie est négative, le système tend à former une plus grande portion de liaisons [1-2] et un certain ordre apparaît. Finalement, lorsque l'énergie est positive, la formation de liaisons [1-2] est défavorisée, le système désire conserver une structure 1-1 et 2-2 et la tendance à l'immiscibilité augmente.

Assignons maintenant à chaque liaison une énergie  $\epsilon$  et une entropie non configurationnelle  $\sigma$ . Le changement d'enthalpie molaire est donc défini comme

$$\omega = \frac{N_{av}z}{2} (2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}) \quad (2.43)$$

et le changement d'entropie non-configurationnelle molaire, comme

$$\eta = \frac{N_{av}z}{2} (2\sigma_{12} - \sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (2.44)$$

Dans ces deux équations,  $N_{av}$  correspond au nombre d'Avogadro et  $z$ , au nombre de coordination. Le facteur  $\frac{1}{2}N_{av}z$  représente donc le nombre total de liaisons dans une mole de solution.

En posant  $n_{11}$ ,  $n_{22}$  et  $n_{12}$  comme le nombre de liaisons de chaque type, la fraction molaire d'une liaison  $ij$  est donnée par:

$$X_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{11} + n_{22} + n_{12}} \quad (2.45)$$

Par bilan de masse, il pourrait être démontré que

$$\begin{aligned} zn_1 &= 2n_{11} + n_{12} \\ zn_2 &= 2n_{22} + n_{12} \end{aligned} \quad (2.46)$$

et donc que

$$\begin{aligned} 2X_1 &= 2X_{11} + X_{12} \\ 2X_2 &= 2X_{22} + X_{12} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Les propriétés macroscopiques d'un tel système sont reliées au nombre de liaisons 1-2. Comme pour les autres modèles, l'énergie de mélange de Gibbs correspond à une sommation de trois termes, l'entropie idéale, l'enthalpie de mélange et l'entropie en excès. Cependant, dans le modèle quasichimique, l'entropie en excès est subdivisée en deux nouveaux termes, l'entropie en excès configurationnelle qui est une mesure du

nombre d'arrangements possibles des particules compte tenu du nombre de liaisons de chaque type, et l'entropie en excès non-configurationnelle qui est reliée à l'équation 2.44.

L'enthalpie de mélange,  $\Delta H^m$ , et l'entropie en excès non-configurationnelle,  $\Delta S^{XNC}$ , sont tout simplement proportionnelles au nombre de paires 1-2.

$$\begin{aligned}\Delta H^m &= \frac{X_{12}}{2} \omega \\ \Delta S^{XNC} &= \frac{X_{12}}{2} \eta\end{aligned}\quad (2.48)$$

Quant à la formulation de l'entropie en excès configurationnelle, le problème, qui est équivalent au modèle de Ising, est beaucoup plus complexe et n'a même pas été résolu dans l'espace tridimensionnel.

Dans une solution approximative proposée par Guggenheim [39Gug], les différentes liaisons sont distribuées aléatoirement sur les  $\frac{1}{2}N_{v,z}$  positions disponibles, ce qui donne une entropie de mélange molaire de:

$$\Delta S^c = -\frac{1}{2}Rz (X_{11}\ln X_{11} + X_{22}\ln X_{22} + X_{12}\ln X_{12}) \quad (2.49)$$

Cette équation surestime cependant le nombre de configurations possibles. Si la solution est complètement désordonnée, alors  $X_{11} = X_1^2$ ,  $X_{22} = X_2^2$  et  $X_{12} = 2X_1X_2$  ce qui donne:

$$\Delta S^c = -1/2 Rz (2X_1 \ln X_1 + 2X_2 \ln X_2 + 2X_1 X_2 \ln 2X_1 X_2) \quad (2.50)$$

Cette dernière équation ne correspond pas à l'entropie idéale, ce qui devrait être le cas pour une distribution aléatoire.

Pelton et Blander [84Pel] ont défini l'entropie configurationnelle comme:

$$\begin{aligned} \Delta S^c = & -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \\ & - \frac{Rz}{2} \left( X_{11} \ln \frac{X_{11}}{X_1^2} + X_{22} \ln \frac{X_{22}}{X_2^2} + X_{12} \ln \frac{X_{12}}{2X_1 X_2} \right) \end{aligned} \quad (2.51)$$

Contrairement à la première formulation, cette dernière équation tend vers l'équation de l'entropie idéale à mesure que le système tend vers une distribution aléatoire.

Si le terme  $(\omega - \eta T)$  tend vers  $-\infty$ , une ordonnance apparaîtra à la composition  $X_1 = X_2 = 0.5$ . Les particules «1» auront alors comme premiers voisins les particules «2», et vice versa. Dans cette dernière situation, l'entropie configurationnelle devrait être nulle. Si nous résolvons alors l'équation 2.51, nous obtenons

$$\Delta S^c = R \left( \frac{z}{2} - 1 \right) \ln \frac{1}{2} \quad (2.52)$$

ce qui donnera zéro seulement si le nombre de coordination  $z$  a une valeur de 2.

Ce nombre de coordination égal à 2 correspond théoriquement à une situation unidimensionnelle. Il est intéressant de constater que la solution proposée pour l'entropie

est effectivement exacte en une dimension si  $z = 2$ . Considérons un espace unidimensionnel infini, concept qui peut être imagé par un cerceau, de  $N_1$  particules de type «1» et  $N_2$  particules de type «2», avec  $N_{11}$ ,  $N_{22}$  et  $N_{12}$  représentant le nombre de liaisons 1-1, 2-2 et 1-2 respectivement.

Évaluons maintenant avec des nombres  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_{11}$ ,  $N_{22}$  et  $N_{12}$  donnés, le nombre total de combinaisons possibles en distribuant les liaisons sur le cerceau. Les  $N_1$  particules sont disposées sur le cerceau en choisissant au hasard les  $(N_1 - N_{11})$  des  $N_1$  espaces disponibles entre elles. Le nombre de combinaison est alors donné par:

$$\Omega_1 = \frac{N_1!}{N_{11}!(N_1 - N_{11})!} \quad (2.53)$$

Un particule «2» est alors placée dans chacun des  $(N_1 - N_{11})$  espaces disponibles. Le nombre de liaisons  $N_{12}$  est ainsi atteint. Cela laisse alors  $N_2 - (N_1 - N_{11}) = N_{22}$  particules de type «2» qui n'ont pas été placées. Celles-ci sont alors positionnées dans les  $(N_1 - N_{11})$  espaces laissés initialement (à côté d'une particule «2»), sans restriction pour le nombre à chaque endroit. Le nombre de combinaisons possibles pour le positionnement des particules de type «2» est alors donné par:

$$\Omega_2 = \frac{N_2!}{N_{22}!N_{12}!} = \frac{N_2!}{N_{22}!(N_2 - N_{22})!} \quad (2.54)$$



Le nombre total de combinaisons, en considérant les deux types de particules, est alors:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 = \frac{N_1! N_2!}{N_{11}! N_{22}! (N_1 - N_{11})! (N_2 - N_{22})!} \quad (2.55)$$

En utilisant la définition de l'entropie de l'équation 2.1, l'approximation de Stirling de l'équation 2.4 et les bilans de masses suivants:

$$\begin{aligned} N_1 + N_2 &= N_{11} + N_{22} + N_{12} = N_T \\ 2X_1 &= 2X_{11} + X_{12} \\ 2X_2 &= 2X_{22} + X_{12} \end{aligned} \quad (2.56)$$

nous obtiendrions après quelques manipulations la même formulation pour l'entropie configurationnelle que celle donnée à l'équation 2.51. Cela confirme donc le fait qu'avec un  $z = 2$ , l'équation choisie pour l'entropie configurationnelle est exacte en une dimension.

Maintenant, pour obtenir la proportion relative des différentes paires à l'équilibre, il suffit de trouver le minimum de l'énergie de Gibbs de mélange, à composition constante.

On aboutit à une équation quasichimique donnée par:

$$\frac{X_{12}^2}{X_{11} X_{22}} = 4e^{-2(\omega - \eta T)/zRT} \quad (2.57)$$

Ainsi, pour une certaine valeur de  $(\omega - \eta T)$  à une composition  $X_1$ , il est possible de trouver la valeur de  $X_{12}$  pour par la suite déterminer les propriétés macroscopiques de la solution, i.e.  $\Delta H^m$ ,  $\Delta S^E$  et  $\Delta G^m$ .

Comme le modèle n'est exact qu'en une dimension, Pelton et Blander [84Pel] ont proposé l'utilisation d'un nombre de coordination égal à 2 dans le modèle. Wu [92Wu] a développé une banque de données élaborée pour les systèmes d'oxydes en utilisant un  $z = 2$ . Nous observerons cependant dans le cours de ce projet que cette recommandation ne peut être respectée pour le speiss.

Notons que le modèle ainsi développé ne permet d'avoir un minimum ou un maximum qu'à la composition médiane. Afin de généraliser le modèle pour une application sur les systèmes réels, les fractions équivalentes et la dépendance avec la composition de  $\omega$  et  $\eta$  ont été introduites.

Les fractions équivalentes sont définies comme:

$$\begin{aligned} Y_1 &= \frac{aX_1}{aX_1 + bX_2} \\ Y_2 &= \frac{bX_2}{aX_1 + bX_2} \end{aligned} \quad (2.58)$$

et les coefficients  $a$  et  $b$  sont choisis pour qu'à la composition du minimum ou du maximum la valeur de  $Y_1$  et  $Y_2$  soit 0,5. Ces coefficients sont nommés paramètres de charge puisqu'ils sont généralement obtenus en considérant le nombre d'oxydation principal des composants. Ainsi, pour chaque composant considéré dans la solution à

modéliser, il faut choisir un paramètre de charge qui lui sera propre et qui permettra au modèle de localiser le minimum lorsque deux composants seront mélangés. En général, le nombre d'électrons de valence devient le principal critère pour la détermination de ce paramètre de charge.

À partir de l'équation 2.58, il peut être démontré que:

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{aX_1}{bX_2} \quad (2.59)$$

À la composition d'ordonnance maximum,  $Y_1 = Y_2 = 0.5$  de sorte que le ration  $Y_1/Y_2$  est égal à 1. Ainsi pour localiser l'ordonnance à une composition donnée dans un système, seul le ratio  $a/b$  doit être fixé.

De plus, pour avoir cohérence à l'intérieur du modèle, il est souhaitable que si  $(\omega - \eta T) = -\infty$ , l'entropie configurationnelle soit nulle. Ainsi,

$$\begin{aligned} X_{11} &= X_{22} = 0 \\ X_{12} &= 1 \\ X_1 &= a/(a+b) \\ X_2 &= b/(a+b) \end{aligned} \quad (2.60)$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation 2.51 de l'entropie configurationnelle, on obtient une contrainte supplémentaire pour la sélection des paramètres  $a$  et  $b$ .

$$bz = - \frac{\ln r + (1-r) r^{-1} \ln(1-r)}{\ln 2}$$

$$a = \frac{br}{1-r} \quad (2.61)$$

$$r = \frac{a}{a+b}$$

Pour tout système binaire, il est alors possible de choisir les paramètres de charge pour satisfaire l'équation 2.61. Cependant cela n'est pas toujours possible dans des systèmes multicomposants. En effet, dans la version actuelle du modèle quasichimique, le nombre de coordination et les paramètres de charge  $a$  et  $b$  pour tous les composants purs doivent être constants à l'intérieur d'une modélisation. Par exemple, considérons le système constitué des trois oxydes CaO, FeO et SiO<sub>2</sub>. Dans le binaire CaO-SiO<sub>2</sub>, le maximum d'ordre dans la phase liquide se produit à une composition de 66,67 % molaire de CaO [92Wu]. Dans cette situation, l'application de l'équation 2.61 donnerait des valeurs de 0,6887 et 2.3774 pour CaO et SiO<sub>2</sub> respectivement. Par contre, dans le système CaO-FeO, le liquide s'ordonne autour de la composition 50 % CaO ce qui implique des paramètres de charge de 1 pour les deux composants. Ainsi, pour effectuer un calcul de minimisation de l'énergie de Gibbs sur ce système ternaire, un compromis est nécessaire. Cette restriction va constituer un désavantage tant dans la modélisation du speiss que dans celle de la matte. Cet aspect est d'ailleurs abordé plus en profondeur dans la section "Contribution au modèle quasichimique" plus loin dans ce chapitre.

Dans la banque de données pour les oxydes, Wu [92Wu] a d'abord déterminé les systèmes binaires qui étaient les plus ordonnés, i.e. ceux contenant  $\text{SiO}_2$ . Il a alors calculé la valeur des paramètres de charge à partir de l'équation 2.61 pour que dans ces systèmes, avec un  $\omega = -\infty$ , l'entropie configurationnelle soit nulle à la composition du minimum. Pour les systèmes qui ne contiennent pas de silice, l'équation 2.61 n'est pas toujours respectée, mais ces systèmes sont de toute façon plus proches de l'idéalité, de sorte que cela n'engendre aucune anomalie. Wu a ainsi obtenu un paramètre de 2.3774 pour  $\text{SiO}_2$ , de 1.0331 pour tous les oxydes avec un cation 3+, de 0.6887 pour tous ceux avec un cation 2+, et ainsi de suite. Cette façon de procéder sera utilisée dans ce travail.

Le changement d'enthalpie,  $\omega$ , et d'entropie non configurationnelle,  $\eta$ , donnés par les équations 2.43 et 2.44 sont modifiés pour être fonction de la composition. Une simple expansion polynomiale des fractions équivalentes est adoptée:

$$\begin{aligned}\omega &= \omega_0 + \omega_1 Y_2 + \omega_2 Y_2^2 + \dots \\ \eta &= \eta_0 + \eta_1 Y_2 + \eta_2 Y_2^2 + \dots\end{aligned}\tag{2.62}$$

Avec ces modifications, les équations 2.46 à 2.48 et 2.51 deviennent

$$\begin{aligned}
 zan_1 &= 2n_{11} + n_{12} \\
 zbn_2 &= 2n_{22} + n_{12} \\
 2Y_1 &= 2X_{11} + X_{12} \\
 2Y_2 &= 2X_{22} + X_{12} \\
 \Delta H^m &= (aX_1 + bX_2) \left[ \frac{X_{12}}{2} \right] \omega \\
 S^{XVC} &= (aX_1 + bX_2) \left[ \frac{X_{12}}{2} \right] \eta \\
 S^{XC} &= -\frac{Rz}{2} (aX_1 + bX_2) \left[ X_{11} \ln \frac{X_{11}}{Y_1^2} + X_{22} \ln \frac{X_{22}}{Y_2^2} + X_{12} \ln \frac{X_{12}}{2Y_1Y_2} \right]
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

Ainsi, les coefficients du modèle, les  $\omega_i$  et  $\eta_i$ , peuvent être optimisés afin de reproduire la totalité des propriétés thermodynamiques d'un système binaire donné.

#### 2.3.4.1 Utilisation du modèle quasichimique

Le modèle quasichimique a été utilisé pour trois des quatre phases à modéliser, soit le laitier, le speiss et la matte.

Dans le cas du laitier, l'objectif est de compléter la banque de données déjà existante qui provient du travail de Wu [92Wu]. À des fins de compatibilité, la même nomenclature a été utilisée, c'est-à-dire que le nombre de coordination a été fixé à 2 et les paramètres

de charge ont été assignés en fonction de la valence du cation.  $\text{SiO}_2$  a un paramètre de 2.3774; les oxydes avec un cation de valence 3, un paramètre de 2.0331; ceux avec un cation de valence 2, un paramètre de 0.6887, et finalement ceux avec un cation de valence 1, un paramètre de 0.3444. Au tableau 2.1 est donnée la valeur des paramètres de charge pour tous les composants inclus dans le modèle du laitier.

**Tableau 2.1** Paramètres de charge pour le laitier

Constituants	Paramètre de charge
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.0331
$\text{As}_2\text{O}_3$	1.0331
$\text{CaO}$	0.6887
$\text{Cu}_2\text{O}$	0.3444
$\text{FeO}$	0.6887
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.0331
$\text{MgO}$	0.6887
$\text{PbO}$	0.6887
$\text{SiO}_2$	1.3444
$\text{ZnO}$	0.6887

Dans le cas du speiss, certaines difficultés ont été encourues. En utilisant un nombre de coordination de 2 tel que recommandé par Blander et Pelton [84Pel], il était tout simplement impossible de représenter les propriétés des systèmes métalliques aux écarts à l'idéalité fortement positifs, tels Cu-Pb, Cu-Fe et Fe-Pb. En effet, en observant de plus près l'équation de l'enthalpie de mélange, on remarque qu'elle représente le produit de l'enthalpie d'échange  $\omega$  et du nombre de liaisons 1-2 dans la solution.

Comme ces systèmes ont des écarts à l'idéalité positifs, il tendent à favoriser les liaisons 1-1 et 2-2 au détriment des liaisons 1-2. Nous pouvons donc noter deux effets antagonistes ici. Plus l'enthalpie  $\omega$  de l'équation 2.42 est grande, moins il y a de liaisons 1-2 qui sont créées. À un certain point, le nombre de liaisons 1-2 est tellement faible que l'augmentation de l'enthalpie d'échange  $\omega$  n'a aucun effet sur les propriétés du système.

Donc, la solution unidimensionnelle au problème de l'entropie configurationnelle n'est plus applicable pour les écarts fortement positifs. Seul un nombre de coordination égal à 6 nous permet de reproduire les propriétés de systèmes aussi positifs. Cet aspect est expliqué plus à fond dans la section "Contribution au modèle quasichimique" dans ce chapitre.

Par contre, dans le cas de la matte, le nombre de coordination égal à six ne permettait pas de reproduire avec satisfaction la marche dans les mesures d'activités des systèmes Métal-S. Seule l'approximation unidimensionnelle donnait de bons résultats. C'est donc dire que le nombre de coordination a été posé à six pour le modèle du speiss et à deux pour le modèle de la matte.

Ceci a cependant une conséquence importante: nous avons dû séparer les systèmes Métal-S en deux sections, une région métallique (modèle du speiss) et une région ionique (modèle de la matte). En effet, pour prédire le comportement du soufre dans les alliages



métalliques, nous devons inclure cet élément dans le modèle du speiss ce qui implique la modélisation des systèmes binaires contenant du soufre. Avec la restriction d'un nombre de coordination constant, ces systèmes devaient être optimisés avec un  $z = 6$  ce qui ne permet pas de reproduire des propriétés autour de la composition d'ordonnance. Nous nous sommes donc limités à la région  $0 \leq Y_s \leq 0.25$ .

De plus, le modèle quasichimique tel qu'il est développé ne permet pas la reproduction simultanée des propriétés au maximum d'ordonnance et dans la solution métallique même avec un nombre de coordination égal à deux (modèle de la matte; nous proposons une modification au modèle quasichimique dans la section "Contribution au modèle quasichimique" qui semble régler ce problème). Nous avons donc dû nous limiter à la section  $0.25 \leq Y_s \leq 0.60$  pour le modèle de la matte.

Dans le cas du cuivre, cela n'a aucune implication, car il y a une lacune de miscibilité importante entre le cuivre métallique et la matte de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Par contre, dans les systèmes Pb-S et Fe-S où il y a une continuité entre la solution métallique et la solution ionique, c'est plus délicat puisque deux modèles représentent la même solution à des compositions différentes.

Néanmoins, aux fins du projet, cela ne devrait pas causer de difficultés car dans les procédés industriels il n'y a pratiquement jamais continuité entre la solution métallique et la matte. Ainsi, le modèle du speiss prédira correctement les propriétés de l'alliage

métallique ainsi que la solubilité du soufre dans celui-ci, tandis que le modèle de la matte pourra en faire autant avec la solution ionique et la solubilité des métaux.

Les paramètres de charge ont été choisis en fonction de la valence des espèces. La valence prédominante de l'arsenic et du soufre est respectivement 3<sup>-</sup> et 2<sup>-</sup>; quant aux métaux, ils ont tous une valence positive. Les paramètres de charge ont été sélectionnés afin que le minimum dans les solutions M - As et M - S soit positionné à la composition où il y a neutralité de charge.

Dans le cas de la matte, en cours d'optimisation, nous avons réalisé que le maximum d'ordonnance pouvait se produire à une composition légèrement différente de celle calculée théoriquement (e.g. dans le système Cu-S, le minimum est  $X_s = 0.336$  au lieu de 0.333). Nous avons modifié légèrement les paramètres de charge pour tenir compte de cette différence. Les paramètres de charge sont donnés au tableau 2.2 pour le speiss et la matte.

Tableau 2.2 Paramètres de charge pour le speiss et la matte

Espèce	Valence principale	Paramètre de charge	
		Speiss	Matte
As	3-	1.3774	1.3774
S	2-	0.9183	0.9183
Pb	2+	0.9183	0.9183
Fe	2+	0.9183	0.9303
Cu	1+	0.4591	0.4647
Zn	2+	0.9183	0.9183

#### 2.3.4.2 Application aux systèmes multicomposants

Le modèle quasichimique peut être étendu relativement aisément aux systèmes ayant un ordre supérieur à deux. Si pour la simplicité du développement, nous considérons une solution ternaire, les fractions équivalentes de la solution seront données par

$$Y_i = \frac{b_1 X_1}{b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3} \quad (2.64)$$

Nous avons maintenant dans cette solution six types de liaisons entre premiers voisins: 1-1, 2-2, 3-3, 1-2, 1-3 et 2-3. Encore une fois, comme dans le cas des binaires, des équations de bilan de masse relient les fractions molaires des liaisons aux fractions équivalentes. Elles sont:

$$\begin{aligned}
2Y_1 &= 2X_{11} + X_{12} + X_{13} \\
2Y_2 &= 2X_{22} + X_{12} + X_{23} \\
2Y_3 &= 2X_{33} + X_{13} + X_{23}
\end{aligned}
\tag{2.65}$$

Il existe trois équations d'échange:

$$[i - i] + [i - j] = 2[i - j] \tag{2.66}$$

où  $ij = 1, 2, 3, j \neq i$ , et pour lesquelles le changement molaire d'enthalpie et d'entropie non-configurationnelle est donné par  $\omega_{ij}$  et  $\eta_{ij}$ .

Ainsi, par extension, l'enthalpie de mélange et l'entropie en excès du ternaire sont données par

$$\Delta H^m = \frac{1}{2} (b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3) (X_{12} \omega_{12} + X_{23} \omega_{23} + X_{13} \omega_{13}) \tag{2.67}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S^E &= (b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3) \left[ -\frac{Rz}{2} \left( X_{11} \ln \frac{X_{11}}{Y_1^2} + X_{22} \ln \frac{X_{22}}{Y_2^2} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + X_{33} \ln \frac{X_{33}}{Y_3^2} + X_{12} \ln \frac{X_{12}}{2Y_1 Y_2} + X_{13} \ln \frac{X_{13}}{2Y_1 Y_3} + X_{23} \ln \frac{X_{23}}{2Y_2 Y_3} \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{X_{12} \eta_{12} + X_{23} \eta_{23} + X_{13} \eta_{13}}{2} \right] \tag{2.68}
\end{aligned}$$

En minimisant l'énergie de Gibbs à une composition constante, trois équations quasichimiques sont générées:

$$\frac{X_{ij}^2}{X_i X_j} = 4e^{-2(\omega_{ij} - \eta_{ij}T)/2RT} \quad (2.69)$$

Les fonctions  $\omega_{ij}$  et  $\mu_{ij}$  ont été obtenues à la section précédente, i.e. durant l'optimisation des binaires. Par contre, il est nécessaire de développer une technique qui nous permettra d'estimer les changements molaires d'enthalpie et d'entropie non-configurationnelle dans le ternaire. Deux méthodes sont proposées, l'une symétrique et l'autre asymétrique.

Dans la première technique, les valeurs de  $\omega_{12}$  et  $\eta_{12}$  sont jugées constantes le long de la ligne où le ratio molaire  $Y_1/Y_2$  est constant. Il en est de même pour les deux autres séries, i.e.  $\omega_{13}$ ,  $\eta_{13}$  et  $\omega_{23}$ ,  $\eta_{23}$ . Une représentation graphique en est donnée un peu plus loin.

Lorsqu'un des trois composants a une structure différente des deux autres, l'interpolation asymétrique est préférée. Dans cette technique, en choisissant le composé 1 comme asymétrique, les valeurs de  $\omega_{12}$ ,  $\eta_{12}$  et  $\omega_{13}$ ,  $\eta_{13}$  sont jugées constantes à une fraction  $Y_1$  constante tandis que celles de  $\omega_{23}$ ,  $\eta_{23}$  le sont à un ratio constant  $Y_2/Y_3$ .

Ainsi, en utilisant l'une ou l'autre de ces deux techniques, nous pouvons calculer la solution de l'équation 2.69, ce qui permet de trouver les fractions molaires de chaque type de liaisons et ainsi de trouver les propriétés thermodynamiques de la solution ternaire. Dans une solution contenant plus de trois composants, ceux-ci seront divisés en deux groupes (division basée sur leurs propriétés physico-chimiques). L'interpolation asymétrique sera utilisée pour les termes croisés et l'interpolation symétrique pour les termes du même groupe.

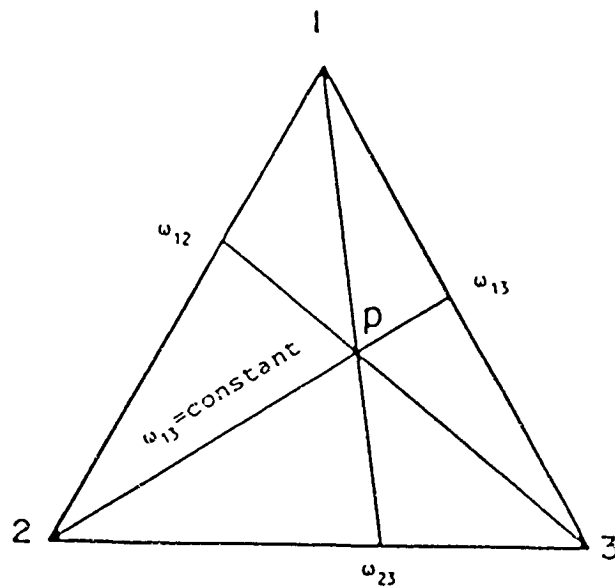


Figure 2.1 Interpolation symétrique

Dans ce type de système, nous allons définir

$$\xi_1 = \sum_{\text{groupe 1}} Y_i \quad \xi_2 = \sum_{\text{groupe 2}} Y_i \quad (2.70)$$

Ainsi, le terme d'énergie  $\omega_{ij}$  restera constant pour un ratio  $Y_i/(Y_i + Y_j)$  constant lorsque  $n$  et  $m$  font partie du même groupe. Dans le cas où  $n$  et  $m$  ne font pas partie du même groupe, le terme d'énergie  $\omega_{ij}$  restera constant par des  $\xi_1$  et  $\xi_2$  constants.

En général, l'interpolation à partir des propriétés des binaires sera à l'intérieur des marges d'incertitude. Cependant, lorsque des mesures expérimentales sont disponibles pour un ternaire et que ces mesures sont jugées fiables, il est possible d'ajouter des coefficients supplémentaires, des termes ternaires, pour ajuster les propriétés calculées à celles mesurées.

Un terme ternaire donne l'influence du troisième composant sur l'expression d'énergie  $\omega_{ij}$ . Un ou plusieurs termes ternaires peuvent être ajoutés dans l'évaluation d'un système à trois composants. En général, ils auront la forme

$$\omega_{ij(k)}^{mnq} = Y_i^m Y_j^n Y_k^q (A + BT) \quad (2.71)$$

si  $i$  et  $j$  font partie du même groupe, ou

$$\omega_{ij(k)}^{mnq} = Y_i^m Y_j^n \left( \frac{Y_k}{Y_i + Y_k} \right)^q (A + BT) \quad (2.72)$$

si  $i$  et  $j$  font partie de deux groupes différents et  $k$  fait partie du même groupe que  $i$ . Les termes ternaires varieront dans le système multicomposants comme les termes binaires, i.e. qu'ils resteront constant pour un ratio  $Y_i/(Y_i \text{ et } Y_j)$  constant lorsque  $i$  et  $j$  font partie du même groupe, ou ils resteront constants pour un  $\xi_1$  et  $\xi_2$  constants lorsqu'ils ne font pas partie du même groupe.

De plus, il est à noter que les exposants  $m$ ,  $n$  et  $q$  dans les termes ternaires peuvent être choisis librement, la seule restriction étant que  $q \neq 0$  puisque l'ajout de ce terme ne doit

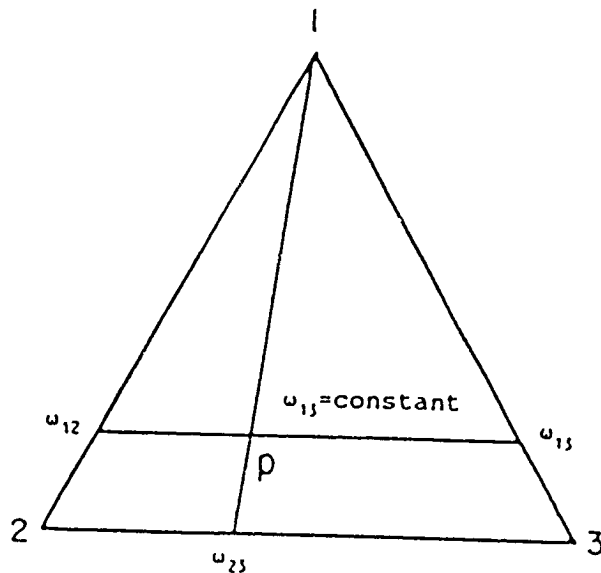


Figure 2.2 Interpolation asymétrique

pas influencer les propriétés dans les binaires constituants. La valeur des exposants est choisie afin de rapprocher le plus possible les propriétés calculées des mesures



expérimentales et limiter au minimum tant l'amplitude que le nombre de termes correctifs à ajouter.

Le modèle est suffisamment efficace pour que ce (ou ces) terme(s) ternaire(s), s'il(s) est (sont) nécessaire(s) soit(ent) petit(s), i.e. qu'il s'agisse d'un ajustement mineur et non d'une conversion majeure.

## 2.4 Contribution au modèle quasichimique.

### 2.4.1 Justification des nombres de coordination

Le modèle quasichimique est entièrement élaboré à partir du concept de distribution des liaisons dans le liquide. A la base du modèle se trouve l'équation suivante:

$$[1 - 1] + [2 - 2] - 2 [1 - 2] \quad (2.73)$$

i.e. que la combinaison des liaisons 1-1 et 2-2 permet la formation de deux liaisons 1-2. En associant un changement molaire d'enthalpie et d'entropie non-configurationnelle à l'équation ci-haut, nous avons été en mesure de trouver des expression analytiques pour toutes les propriétés thermodynamiques macroscopique. Revenons à l'expression de l'entropie configurationnelle où apparait le nombre de coordination  $z$ .

$$\Delta S^c = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) - \frac{Rz}{2} \left( X_{11} \ln \frac{X_{11}}{X_1^2} + X_{22} \ln \frac{X_{22}}{X_2^2} + X_{12} \ln \frac{X_{12}}{2X_1 X_2} \right) \quad (2.74)$$

Nous avons prouvé que cette équation était vraie pour une dimension unitaire et un nombre de coordination égal à deux. En trois dimensions, cette expression n'est pas exacte, mais Peiton et Blander [84Pel] ont néanmoins suggéré cette valeur de 2 pour  $z$  lors de l'optimisation de systèmes réels.

Nous avons déjà mentionné que dans le cas des alliages métalliques où des écarts positifs par rapport à l'idéalité apparaissent, il était impossible de reproduire les résultats expérimentaux avec un  $z = 2$ . Dans cette section, nous allons élaborer un peu plus sur l'importance de ce nombre de coordination.

L'entropie configurationnelle représente le désordre dans la solution et elle correspond quantitativement à une fonction de la multiplicité. Dans le cas du modèle quasichimique, la connaissance de cette entropie passe par la résolution du problème suivant: nous avons deux types d'élément 1 et 2 dont le nombre respectif est  $N_1$  et  $N_2$ . En considérant seulement les premiers voisins, i.e. les atomes en contact immédiat, nous avons trois types de liaison 1-1, 2-2, et 1-2. Spécifions un nombre de liaison  $N_{11}$  et  $N_{22}$  (le nombre

$N_{12}$  étant automatiquement donné par bilan de masse) et cherchons maintenant le nombre de possibilités d'arrangement avec ces quatre variables.

Comme il a été mentionné, ce problème n'a jamais été résolu dans l'espace tridimensionnel. Donc, pour avoir une expression analytique de l'entropie, nous devons utiliser une approximation. Cet aspect est excessivement important car il est justement à l'origine des difficultés avec le nombre de coordination. L'approximation choisie correspond à la solution en une dimension et elle s'est avérée adéquate pour les systèmes négatifs. Dans le cas des systèmes positifs, l'approche unidimensionnelle est inadéquate et une autre approximation doit être employée.

Le nombre de coordination  $z$  utilisé dans la formulation du modèle quasichimique correspond au nombre de premiers voisins. Lorsqu'on imagine la solution comme un empilement de sphères, il est normal de proposer un nombre  $z = 2$  pour une dimension. En effet, les sphères sont alignées le long d'une direction et il y a deux premiers voisins, un en avant et un en arrière. En trois dimensions, le nombre qui vient le plus rapidement à l'esprit est six, deux selon chaque axe. Par contre, l'emploi d'un nombre de coordination égal à six dans l'expression de l'entropie configurationnelle ne constitue qu'un autre type d'approximation. Voyons pour quelles raisons cette dernière approximation est supérieure pour les systèmes positifs.

Prenons un système 1-2 où le changement d'enthalpie molaire de l'équation 2.73 est  $+\infty$ . Alors les liaisons 1-1 et 2-2 sont infiniment plus favorisées que les liaisons 1-2 de sorte qu'à chaque fois qu'on ajoute un atome 2 dans un solvant 1, il ira s'agglomérer aux autres déjà présents afin de minimiser le nombre de liaisons 1-2. Lorsqu'on imagine la solution à une dimension, on s'aperçoit immédiatement que le nombre de liaisons est indépendant du nombre d'atomes 2. En effet, il n'y a que deux contacts 1-2, l'un au début du regroupement d'atomes 2 et l'autre à la fin.

Lorsqu'on passe à trois dimensions avec le nombre de premiers voisins égal à six, cette indépendance entre le nombre de liens et celui des atomes ne tient plus. En effet, imaginons un liquide pur 1 qui remplit un contenant tridimensionnel infini. Ajoutons maintenant le composant 2 dans ce contenant atome par atome. La première impureté 2 créera six liaisons 1-2. Le deuxième en créera quatre supplémentaires, et ainsi de suite. En effectuant le décompte, nous obtiendrions que le nombre total de liaisons 1-2 est donné par la relation.

$$N_{12} = 6N_2^{2/3} \quad (2.75)$$

On remarque donc immédiatement que l'approximation unidimensionnelle sous-estime grandement le nombre de liaison 1-2 pour un système aux écarts très positifs. Comme l'enthalpie de mélange, l'entropie en excès non configurationnelle et l'entropie configurationnelle dépendent toutes de la fraction de liaisons 1-2, cela aura comme conséquence que ces fonctions seront sous-estimées.

Nous avons abordé le problème de façon infinie. Pour une approche finie, la conséquence est identique à la seule différence que pour minimiser le nombre de liaisons 1-2, il y aura création d'une surface entre les deux liquides purs. Nous voyons donc que l'approche unidimensionnelle fait conceptuellement défaut dans le cas des systèmes aux écarts positifs.

Nous devons cependant expliquer pourquoi un nombre de coordination égal à six constitue une meilleure approximation pour ces systèmes. Pour ceci, nous devons analyser plus spécifiquement la mathématique du modèle. Réécrivons les équations principales:

$$\Delta S^c = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) - \frac{Rz}{2} \left( X_{11} \ln \frac{X_{11}}{X_1^2} + X_{22} \ln \frac{X_{22}}{X_2^2} + X_{12} \ln \frac{X_{12}}{2X_1 X_2} \right) \quad (2.76)$$

$$\Delta H^m = \frac{X_{12}}{2} \omega$$

$$\Delta S^{XNC} = \frac{X_{12}}{2} \eta$$

$$\frac{X_{12}^2}{X_{11} X_{22}} = 4e^{-2(\omega - \eta T)/zRT}$$

Nous allons analyser ici quelles sont les modifications engendrées lors de l'optimisation d'un système réel lorsque le nombre de coordination est changé.

Prenons deux cas types: un système avec des déviations négatives et un autre avec des déviations positives. Posons l'énergie de Gibbs de mélange à une fraction  $X_2 = 0.5$  égale à  $-20\,000$  J/mol dans le premier cas et égale à  $-1\,000$  J/mol dans le second. Le tableau ci-dessous donne la valeur des coefficients  $\omega_o$  et de la fraction de liaison  $X_{12}$  pour deux nombres de coordination.

Comme nous sommes à une composition  $X_2 = 0.5$ , la fraction idéale de liaisons 1-2 est 50%. Nous observons immédiatement que les modélisations avec un  $z = 6$  se rapprochent beaucoup plus de l'idéalité pour la distribution des liaisons que ne le sont celles avec un  $z = 2$ . De plus, nous observons que le paramètre du modèle  $\omega$  est plus

**Tableau 2.3** Influence du nombre de coordination sur les paramètres du modèle quasichimique

$\Delta G^m$ à $X_2 = 0.5$ (J/mol)	$z = 2$		$z = 6$	
	$\omega_o$ (J)	$X_{12}$	$\omega_o$ (J)	$X_{12}$
- 1 000	57 431	0.0811	32 477	0.3876
- 20 000	- 35 180	0.8156	- 41 285	0.6414

petit lorsque le nombre de coordination est plus grand. Si on poursuivait l'étude un peu plus, on noterait que l'enthalpie et l'entropie configurationnelle croissent lorsque le nombre de coordination augmente. Pour un système négatif, ceci a comme conséquence des courbes plus aplaties à proximité du maximum d'ordonnance. Ainsi la marche caractéristique de l'activité dans un système ordonné serait moins grande avec un  $z = 6$  qu'à celle obtenue avec un  $z = 2$ .

L'enthalpie de mélange est fonction du changement molaire d'enthalpie  $\omega$  de l'équation quasichimique 2.73 et de la fraction de liaisons 1-2. Dans un système positif, les liaisons 1-1 et 2-2 sont plus stables de sorte que la fraction de liaisons 1-2 est inférieure à celle que l'on rencontrerait dans un système idéal. Plus le système est positif, plus la fraction  $X_{12}$  est faible. A un certain point, la fraction  $X_{12}$  devient tellement négligeable qu'une augmentation du coefficient  $\omega$  n'a plus d'influence. Avec un nombre de coordination égal à 2, cette limite est atteinte très rapidement de sorte qu'il est impossible de reproduire les systèmes aux écarts positifs. Avec un  $z = 6$ , cette limite est repoussée beaucoup plus loin de sorte qu'à toutes fins pratiques elle n'existe plus. Ainsi, les systèmes positifs sont mieux représentés avec un nombre de coordination égal à six.

### 2.4.2 Signification des paramètres de charge et des fractions équivalentes

Nous avons déjà vu précédemment que les fractions équivalentes ont été incorporées dans le modèle quasichimique afin de représenter les propriétés de systèmes réels dont le minimum n'apparaît pas à  $X_2 = 0.50$ . Ces fractions équivalentes ont été définies comme

$$\begin{aligned} Y_1 &= \frac{aX_1}{aX_1 + bX_2} \\ Y_2 &= \frac{bX_2}{aX_1 + bX_2} \end{aligned} \quad (2.77)$$

Les équations de bilan de masse et celles donnant les propriétés macroscopiques ont alors été modifiées pour incorporer ces fractions équivalentes (voir équation 2.78).

Nous n'avons cependant pas insisté sur la signification physique de ces paramètres. Avant de proposer des modifications au modèle quasichimique, il est excessivement important de comprendre exactement cette signification.

Prenons par exemple le système Cu-S. Le maximum d'ordonnance se produit à la composition correspondant à la stoechiométrie  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Dans cette matte, on admet que l'état d'oxydation du cuivre est  $\text{Cu}^{1+}$  tandis qu'il est  $\text{S}^{2-}$  pour le soufre. C'est donc dire que le soufre a besoin de deux ions de cuivre pour neutraliser sa charge tandis que le



$$\begin{aligned}
zan_1 &= 2n_{;1} + n_{12} \\
zbn_2 &= 2n_{22} + n_{12} \\
2Y_1 &= 2X_{11} + X_{12} \\
2Y_2 &= 2X_{22} + X_{12} \\
\Delta H^m &= (aX_1 + bX_2) \left[ \frac{X_{12}}{2} \right] \omega \\
S^{XNC} &= (aX_1 + bX_2) \left[ \frac{X_{12}}{2} \right] \eta \\
S^{XC} &= -\frac{Rz}{2} (aX_1 + bX_2) \left[ X_{11} \ln \frac{X_{11}}{Y_1^2} + X_{22} \ln \frac{X_{22}}{Y_2^2} + X_{12} \ln \frac{X_{12}}{2Y_1Y_2} \right]
\end{aligned} \tag{2.78}$$

cuivre a besoin d'un demi ion de soufre. En déterminant les paramètres de charge du cuivre et du soufre, on arrive à l'identité suivante

$$\frac{b_s}{b_{Cu}} = \frac{zb_s}{zb_{Cu}} = 2 \tag{2.79}$$

ce qui correspond exactement au ratio des nombres d'oxydation. Au maximum d'ordonnance, i.e. à  $X_s = 0.333$  ce qui correspond à  $Y_s = 0.5$ , les nombres de liaisons centrées sur les atomes de cuivre et sur les atomes de soufre sont identiques. Suite à cette observation, nous pourrions déduire que le terme  $zb_{Cu}$  correspond physiquement au nombre de liaisons centrées sur un atome de cuivre tandis que  $zb_s$  correspond à la

quantité qui est centrée sur un atome de soufre. Ces deux valeurs ne sont pas nécessairement égales. Ainsi le nombre total de liaisons dans une solution vaut

$$zb_{Cu} n_{Cu} + zb_s n_s = 2n_{LT} \tag{2.80}$$

où  $n_{Cu}$  et  $n_S$  correspondent respectivement au nombre d'atomes du cuivre et de soufre. Si nous calculons maintenant le ratio de liaisons centrées sur le cuivre sur le nombre total de liaisons, nous obtenons

$$R = \frac{z b_{Cu} n_{Cu}}{z b_{Cu} n_{Cu} + z b_S n_S} = \frac{b_{Cu} X_{Cu}}{b_{Cu} X_{Cu} + b_S X_S} = Y_{Cu} \quad (2.81)$$

Nous venons donc de trouver la signification physique de la fraction équivalente: le ratio de liaisons centrées sur un élément sur le nombre total de liaisons.

### 2.4.3 Limitations actuelles

Dans la formulation actuelle du modèle quasichimique, nous rencontrons une limitation importante dans le choix des paramètres de charge et du nombre de coordination. En effet, lorsqu'on veut incorporer plusieurs éléments à l'intérieur d'une solution, il est primordial qu'il y ait cohérence entre les différentes évaluations. Nous entendons par cohérence que le paramètre de charge de chaque élément soit toujours le même qu'importe le sous-système considéré, également que le nombre de coordination soit constant pour cette solution.

Cette rigidité a causé plusieurs difficultés dans le cadre de ce travail. Nous pouvons donner ici plusieurs exemples:

- En étant incapable de reproduire les propriétés des systèmes métalliques avec un nombre de coordination égal à deux, il nous était impossible de reproduire à l'aide d'un seul modèle le speiss et la matte.
- Le minimum des courbes d'énergie de Gibbs dans les binaires est calculé selon le modèle au ratio des paramètres de charge. Nous avons choisi la valeur de ceux-ci en fonction du nombre d'oxydation principal des éléments considérés. Cette sélection peut engendrer deux types de problème, le premier relativement mineur, le deuxième beaucoup plus important. Dans le premier cas, le minimum pratique peut être légèrement décalé par rapport au minimum théorique. Par exemple, dans la modélisation de la matte, le paramètre de charge du soufre est 0.9183. En respectant notre règle, le paramètre du cuivre devrait être 0.4591 pour obtenir un maximum d'ordonnance à la composition  $X_s = 0.333$ . Pourtant, lors de notre modélisation, nous avons trouvé que la meilleure reproduction était obtenue avec un paramètre  $b_{Cu} = 0.4647$ , donnant un minimum à la composition  $X_s = 0.336$ . Dans cette modélisation, nous avons été capable d'adopter le deuxième paramètre plutôt que le premier étant donné que nous considérons seulement les systèmes Métal-S. Cependant, dans une modélisation plus générale, par exemple une qui reproduirait à la fois les propriétés du speiss et de la matte, nous devrions peut-être nous contenter d'une optimisation moins réussie avec un paramètre  $b_{Cu} = 0.4591$ .

Dans le deuxième type de problème, il se peut que le minimum calculé soit exact dans certains systèmes et complètement erroné dans d'autres. Le problème apparaîtra surtout avec des éléments qui peuvent avoir un nombre d'oxydation positif ou négatif. Par exemple, lors de l'optimisation de la matte, nous avons analysé le système binaire S-As par curiosité et nous avons découvert que le minimum apparaissait aux environs de  $X_{As} = 0.56$  plutôt qu'à  $X_{As} = 0.40$  comme l'aurait calculé le modèle avec les paramètres de charge déterminés lors de l'optimisation des binaires Métal-S et Métal-Arsenic.

- Nous avons dû sacrifier quelque peu la reproduction des données du système binaire Cu-As puisque nous devions inclure ce binaire dans le modèle du speiss. En effet, le speiss nécessite la reproduction des systèmes binaires d'alliage contenant Cu, Fe, Pb et Zn et ceux-ci présentent en général des écarts positifs importants par rapport à l'idéalité. Le nombre de coordination se devait donc d'être six et nous obtenions avec ce nombre une modélisation moins réussie pour le système Cu-As que si nous avions utilisé un nombre de coordination égal à deux.
- Nous aurions pu mieux reproduire les données du binaire Fe-S. En effet, lors de la justification du nombre de coordination nous avons mentionné l'influence, pour une propriété thermodynamique donnée, d'un changement de ce nombre. Dans un système très négatif, plus le  $z$  est grand, moins la courbe de l'énergie de Gibbs

est pointue au maximum d'ordonnance. Ainsi, l'activité, qui est reliée à la dérivée première de cette courbe, changera moins rapidement lorsqu'on approchera la composition du minimum (i.e. que la marche caractéristique des valeurs d'activités sera moins prononcée). Dans le système binaire Fe-S, nous remarquons que la marche pour l'activité du soufre aux environs de la composition correspondant à la stoechiométrie FeS est moins aiguë dans les expérimentations que dans la courbe calculée (figure 7.9). Il s'agit donc d'une indication que la courbe de l'énergie de Gibbs est trop pointue avec un nombre de coordination égal à deux. Un plus grand nombre permettrait un étalement de cette marche. Nous avons tenté une nouvelle modélisation avec un  $z$  plus grand. Les résultats pour ce binaire sont présentés à la figure 1.3 et ils sont calculés à partir des coefficients suivants:

$$b_{Fe} = b_S = 0.9183$$

$$z = 2.7$$

$$\omega = -84395 - 13324 L_1 (Y_S) + 38.568 L_2 (Y_S) \text{ J/mol} \quad (1.82)$$

$$\eta = 15 \text{ J/K. mol}$$

Nous remarquons immédiatement que la courbe calculée est alors beaucoup plus représentative des résultats expérimentaux au maximum d'ordonnance. Cela nous pousse donc à conclure qu'un  $z$  constant dans une modélisation ne nous permet pas d'obtenir la meilleure approximation de l'entropie configurationnelle pour tous les sous-systèmes.

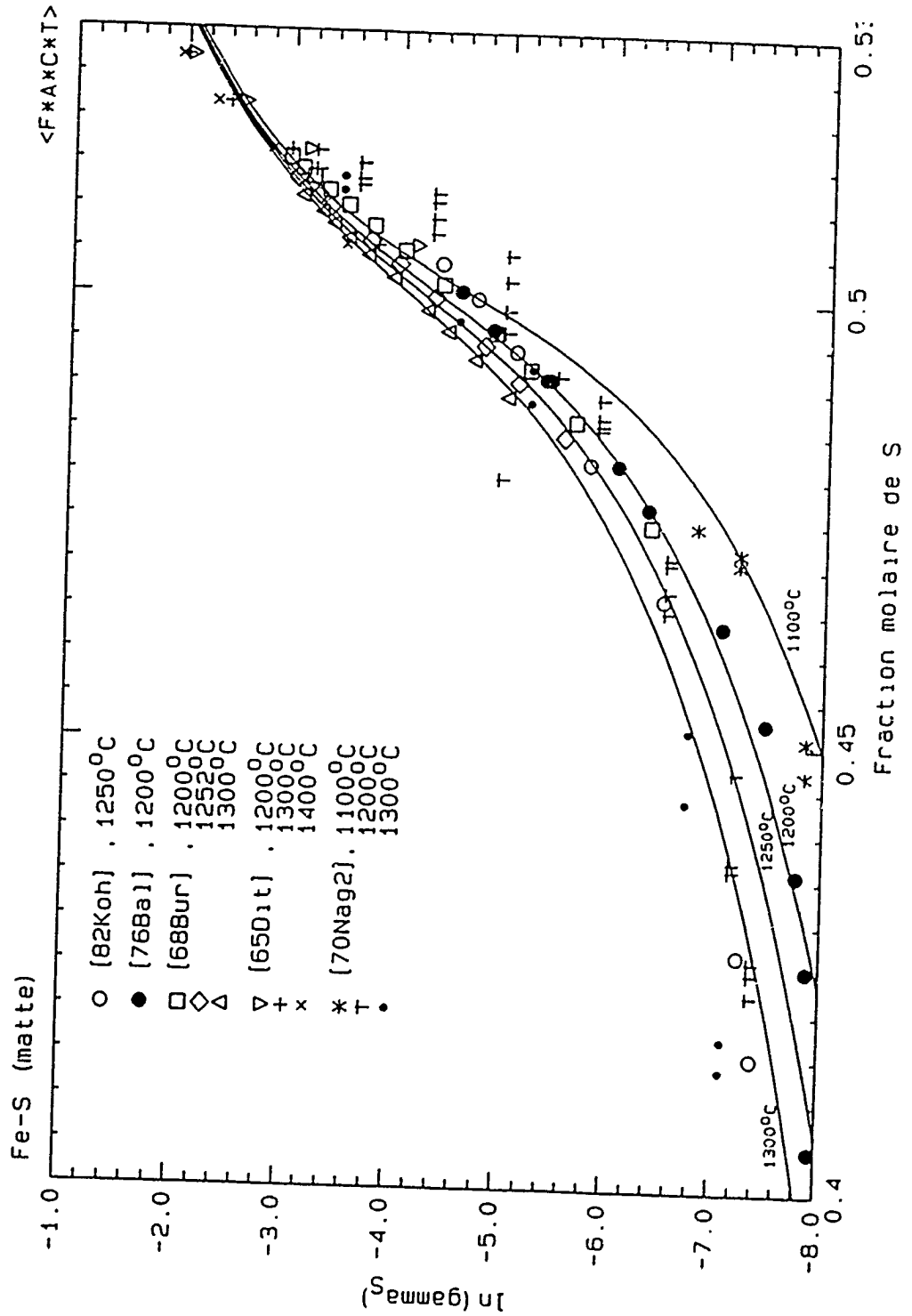


Figure 2.3 Coefficient d'activité du soufre liquide dans la matte du système Fe-S. (Les courbes sont évaluées avec un nombre de coordination  $z = 2.7$ )

Tous ces exemples que nous avons relatés ne créent pas des problèmes majeurs pour les prédictions du modèle. Les deux premiers points constituent des éléments importants si nous voulons généraliser le modèle, mais ils n'ont aucune incidence sur la présente modélisation. Aux deux points suivants, la reproduction des données n'est pas aussi bonne qu'on l'aurait souhaité, mais l'erreur engendrée dans la composition de l'alliage pour une activité donnée est minime, étant nettement inférieure à la variabilité retrouvée dans les procédés industriels. Comme l'objectif de ce travail est de simuler sur ordinateur des procédés industriels, l'applicabilité de cette modélisation ne s'en trouve pas diminuée.

Malheureusement, dans un cas particulier, la rigidité pour le nombre de coordination a vraiment engendré une erreur importante. À la figure 7.31 est présentée la lacune de miscibilité du système Fe-Pb-S à 1200°C. Maintenant, le lecteur peut observer la meilleure prédiction que nous ayons pu obtenir pour cette lacune de miscibilité à la figure 7.34. Nous remarquons immédiatement que la solubilité du plomb et du fer liquide dans la matte FeS-PbS est nettement plus élevée dans le diagramme calculé que dans le diagramme expérimental.

Afin d'expliquer cette différence, il est essentiel d'observer les trois diagrammes de phases binaires. Dans les figures 5.15, 5.16, 7.5, 7.6, 7.11 et 7.12 sont fournies les diagrammes de phases évalués dans ce travail. Nous observons qu'il n'y a pas de lacune de miscibilité entre le métal et la matte dans les binaires Pb-S et Fe-S. Dans le cas du

binaire Fe-Pb, l'immiscibilité est presque totale. Ainsi, la lacune ternaire du système Fe-Pb-S est principalement une extension de la lacune que nous retrouvons dans le binaire Fe-Pb. Physiquement, cela signifie que ce sont les écarts excessivement positifs du binaire Fe-Pb qui sont principalement à la source de cette importante lacune ternaire. Comme nous avons été capables de reproduire les propriétés des mattes des binaires Fe-S et Pb-S dans la gamme de compositions  $0.30 \leq X_s \leq 0.60$ , l'ajout du terme binaire positif Fe-Pb devrait permettre de prédire une lacune ternaire similaire à celle qui a été mesurée. C'est à ce point que le nombre de coordination constant cause des difficultés. Dans les systèmes Métal-S, il y a beaucoup d'ordonnance de sorte que la meilleure approximation de l'entropie configurationnelle est obtenue avec un  $z = 2$ . Cette approximation est déficiente pour le système Fe-Pb où apparaît des écarts positifs; il n'y a donc aucune valeur de  $\omega$  qui est en mesure de reproduire les propriétés de ce binaire. Ne pouvant quantifier correctement les écarts positifs, le modèle ne peut prédire la forte immiscibilité entre le plomb et le fer tant dans le binaire que dans le ternaire. La seule façon de corriger cette erreur serait de modifier le modèle pour que le nombre de coordination soit toujours celui qui assure la meilleure approximation de la chimie de la solution, i.e. d'avoir un  $z$  variable dans les systèmes multicomposants.

#### 2.4.4 Discussion sur la possibilité de faire varier le nombre de coordination

Jusqu'à maintenant, il a toujours été présumé que le nombre de coordination et les paramètres de charge devaient rester constants pour que le modèle puisse prédire les



propriétés d'un système ternaire sans générer de discontinuité(s) mathématique(s). Une discontinuité mathématique signifie que les propriétés thermodynamiques calculées par le modèle au point de la discontinuité dépend du chemin parcouru pour se rendre à ce point. Comme analogie, nous pourrions dire que la latitude de la ville de Montréal varierait selon qu'on arrive de New York, Los Angeles ou Paris.

Imaginons un système ternaire constitué des éléments 1-2-3, et prenons le cas le plus général où les paramètres de charge et les nombres de coordination varient d'un binaire à l'autre. Posons alors les variables  $z_{ij}$  et  $b_{i(j)}$  qui représentent respectivement le nombre de coordination dans le binaire i-j et le paramètre de charge de l'espèce i dans le binaire i-j.

Nous avons préalablement indiqué que le produit  $zb_i$  signifie physiquement le nombre de liaisons centré sur l'élément i. Ainsi, admettons que ce produit soit  $z_{12}b_{1(12)}$  pour l'élément 1 dans le binaire 1-2 et qu'il diffère de celui retrouvé dans le binaire 1-3, donné par  $z_{13}b_{1(13)}$ . Comme première approximation, admettons que le produit  $(zb)_1$  varie linéairement, à fraction molaire constante de 1, entre sa valeur dans le binaire 1-2 et celle dans le binaire 1-3. Nous aurions alors

$$(zb)_1 = \frac{z_{12}b_{1(12)}X_2 + z_{13}b_{1(13)}X_3}{X_2 + X_3} \quad (2.83)$$

En effectuant le même raisonnement pour les espèces 2 et 3, nous obtiendrions une relation similaire. L'équation de bilan de masse devient alors

$$(zb)_1 n_1 - 2n_{11} + n_{12} + n_{13} \quad (2.84)$$

En divisant par le nombre total de liaisons dans la solution ( $n_{11} + n_{22} + n_{33} + n_{12} + n_{13} + n_{23}$ ), nous obtenons

$$\frac{(zb)_1 n_1}{\sum n_{ij}} = 2X_{11} + X_{12} + X_{13} \quad (2.85)$$

Le nombre total de liaisons est par définition:

$$\sum n_{ij} = 1/2 [(zb)_1 n_1 + (zb)_2 n_2 + (zb)_3 n_3] \quad (2.86)$$

Dans cette dernière équation, le facteur 1/2 apparaît puisque chaque liaison est comptée deux fois. Ainsi en combinant les équations 2.85 et 2.86, nous arrivons à

$$\frac{2(zb)_1 n_1}{(zb)_1 n_1 + (zb)_2 n_2 + (zb)_3 n_3} = 2Y_1 = 2X_{11} + X_{12} + X_{13} \quad (2.87)$$

Nous observons ici un premier point important: même si le facteur  $(zb)$ , n'est pas constant, l'équation 2.65 donnant les bilans de masse est respectée.

Par définition, l'enthalpie de mélange est reliée à la formation de liaisons 1-2, 1-3 et 2-3.

Nous allons considérer ici exclusivement la formation des liaisons 1-2 et nous allons généraliser par la suite pour inclure les deux autres types. Dans le binaire 1-2, nous avons relié à la réaction quasichimique

$$[1 - 1] + [2 - 2] \rightarrow 2 [1 - 2] \quad (2.88)$$

un changement d'enthalpie molaire donné par

$$\omega_{12} = \frac{N_{av}z}{2} (2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}) \quad (2.89)$$

Ainsi, pour obtenir réellement l'enthalpie de mélange reliée à la formation de liaisons 1-2 dans le ternaire, nous devons ajouter un terme correctif à l'expression

$$\Delta H_{12}^m = \frac{X_{12}}{2} \omega_{12} \quad (2.90)$$

Ce terme correctif correspond au ratio du nombre de liaisons dans la solution ternaire sur le nombre de liaisons dans le binaire 1-2. Ainsi, en utilisant l'équation 2.86, nous arrivons à

$$\Delta H_{12}^m = \frac{\frac{1}{2} N_{av} [(zb)_1 n_1 + (zb)_2 n_2 + (zb)_3 n_3]}{\frac{1}{2} N_{av} z_{12}} \left[ \frac{X_{12}}{2} N_{12} \right] \quad (2.91)$$

En divisant par le nombre de moles dans la solution ternaire et en combinant les contributions reliées à la formation des liaisons 2-3 et 1-3, nous obtenons l'équation générale de l'enthalpie de mélange

$$\Delta H^m = [(zb)_1 X_1 + (zb)_2 X_2 + (zb)_3 X_3] \cdot \left( \frac{X_{12} \omega_{12}}{2z_{12}} + \frac{X_{13} \omega_{13}}{2z_{13}} + \frac{X_{23} \omega_{23}}{2z_{23}} \right) \quad (2.92)$$

Nous pouvons observer un deuxième point essentiel: la similitude frappante avec l'expression 2.67 qui présumait un nombre de coordination et des paramètres de charge constants.

L'entropie configurationnelle idéale par mol de solution reste évidemment la même qu'auparavant, i.e.

$$\Delta S^{id} = -R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + X_3 \ln X_3) \quad (2.93)$$

Pour l'entropie configurationnelle un excès, elle reste par mol de liaison

$$S^{xc} = -R \left( X_{11} \ln \frac{X_{11}}{Y_1^2} + X_{22} \ln \frac{X_{22}}{Y_2^2} + X_{33} \ln \frac{X_{33}}{Y_3^2} + X_{12} \ln \frac{X_{12}}{2Y_1 Y_2} + X_{13} \ln \frac{X_{13}}{2Y_1 Y_3} + X_{23} \ln \frac{X_{23}}{2Y_2 Y_3} \right) \quad (2.94)$$

En ramenant cette expression par mol de solution, nous obtenons une équation très similaire à celle obtenue précédemment (Eq. 2.68).

$$S^{xc} = -\frac{R}{2} ((zb)_1 X_1 + (zb)_2 X_2 + (zb)_3 X_3) \left( X_{11} \ln \frac{X_{11}}{Y_1^2} + X_{22} \ln \frac{X_{22}}{Y_2^2} + X_{33} \ln \frac{X_{33}}{Y_3^2} + X_{12} \ln \frac{X_{12}}{2Y_1 Y_2} + X_{13} \ln \frac{X_{13}}{2Y_1 Y_3} + X_{23} \ln \frac{X_{23}}{2Y_2 Y_3} \right) \quad (2.95)$$

En minimisant l'énergie de Gibbs à une composition constante, trois équations quasichimiques sont générées:

$$\frac{X_y^2}{X_i X_{jj}} = 4e^{-2(\omega_{ij} - \eta_{ij})/z_i RT} \quad (2.96)$$

Ainsi, la seule différence dans les équations quasichimiques, c'est le nombre de coordination  $z_{ij}$  du binaire i-j qui remplace le nombre constant  $z$  que nous avons auparavant.

Si nous dérivons par rapport à  $\eta$ , les équations d'énergie de Gibbs en excès afin d'obtenir les propriétés partielles, nous arrivons à:

$$\begin{aligned}
& RT \ln \gamma_1 - \frac{RT(zb)_1}{2} \ln \frac{X_{11}}{Y_1^2} \\
& + \frac{RTX_2X_3}{2} \left( \frac{Z_3}{(1-X_3)^2} \ln \frac{X_{33}}{Y_3^2} + \frac{Z_2}{(1-X_2)^2} \ln \frac{X_{22}}{Y_2^2} \right) \\
& + \left[ (zb)_1 (1-Y_1) - X_2X_3Y_1 \left( \frac{Z_2}{(1-X_2)^2} + \frac{Z_3}{(1-X_3)^2} \right) \right] \\
& \left[ \frac{X_{12}}{2z_{12}} \frac{\partial(\omega - nT)_{12}}{\partial Y_1} + \frac{X_{13}}{2z_{13}} \frac{\partial(\omega - nT)_{13}}{\partial Y_1} + \frac{X_{23}}{2z_{23}} \frac{\partial(\omega - nT)_{23}}{\partial Y_1} \right] \\
& + \left[ - (zb)_1 Y_2 + X_2X_3 \left( \frac{Z_2(1-Y_2)}{(1-X_2)^2} + \frac{Z_3}{(1-X_3)^2} \right) \right] \\
& \left[ \frac{X_{12}}{2z_{12}} \frac{\partial(\omega - nT)_{12}}{\partial Y_2} + \frac{X_{13}}{2z_{13}} \frac{\partial(\omega - nT)_{13}}{\partial Y_2} + \frac{X_{23}}{2z_{23}} \frac{\partial(\omega - nT)_{23}}{\partial Y_2} \right]
\end{aligned} \tag{2.97}$$

où

$$Z_2 = z_{12}b_{2(1)} - z_{23}b_{2(3)} \text{ et } Z_3 = z_{13}b_{3(1)} - z_{23}b_{3(2)}$$

Par rapport à l'équation qui serait calculée avec des fonctions (zb) constantes, nous notons l'ajout du deuxième terme ainsi que la deuxième expression dans la première parenthèse des troisième et quatrième termes, i.e. ceux contenant le produit  $X_2X_3$ . Tous ces nouveaux facteurs dépendent de la fonction choisie pour exprimer le produit (zb), dans le ternaire.

Évaluons maintenant si notre nouveau modèle comporte des discontinuités mathématiques. Le seul endroit où celles-ci pourraient se produire se situe aux limites  $X_i \rightarrow 1$ . Observons le comportement du modèle à la limite  $X_1 \rightarrow 1$ .

Dans une solution infiniment diluée, chaque atome 2 ou 3 additionnel créera exclusivement des liens 1-2 et 1-3. Il n'y aura pas dans la solution de liens 2-2, 3-3 ou 2-3. Ainsi, les équations de bilans de masse deviennent

$$\begin{aligned} 2Y_2 &= X_{12} \\ 2Y_3 &= X_{13} \\ 2Y_1 &= 2X_{11} + X_{12} + X_{13} - X_{11} - 1 \end{aligned} \quad (2.98)$$

En posant  $\xi_{ij} = e^{-2(\omega_{ij} - n_{ij})\eta z_{ij} RT}$

et en utilisant les équations quasichimiques, nous obtenons que

$$X_{22} = \frac{Y_2^2}{\zeta_{12}} \quad \text{et} \quad X_{33} = \frac{Y_3^2}{\zeta_{13}} \quad (2.99)$$

En insérant ces valeurs dans l'équation 2.97 et en notant que les trois derniers termes sont négligeables par rapport au premier, on obtient à la limite suivante pour les propriétés partielles du solvant 1.

$$\begin{aligned} \lim_{x_1 \rightarrow 1} (RT \ln \gamma_1) &= RT \frac{(zb)_1}{2} \ln \frac{X_{11}}{Y_1^2} = 0 \\ \lim_{x_1 \rightarrow 1} (\gamma_1) &= 1 \end{aligned} \quad (2.100)$$

Cette limite est normale. Ce sont surtout les deux autres qui nous intéressent. Pour ceux-ci, le calcul à la limite donne

$$\begin{aligned} \lim_{x_1 \rightarrow 1} (RT \ln \gamma_2) - RT \frac{(zb)_2}{2} \ln \frac{X_{22}}{Y_2^2} \\ - \frac{RT z_{12} b_{2(1)}}{2} \ln \frac{1}{\zeta_{12}} \end{aligned} \quad (2.101)$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} (RT \ln \gamma_3) - \frac{RT z_{13} b_{3(1)}}{2} \ln \frac{1}{\zeta_{13}}$$

où  $\zeta_{12}$  et  $\zeta_{13}$  correspondent à la valeur limite quand  $X_1 \rightarrow 1$  dans les binaires 1-2 et 1-3.

Cela signifie donc que le produit (zb) variable ne crée pas de discontinuité mathématique et qu'il pourrait être envisagé dans l'interpolation des propriétés d'un système multicomposant. Ce raisonnement pourrait être étendu à d'autres expressions mathématiques du produit (zb).

#### 2.4.4.1 Application au ternaire Fe-Pb-S

Nous avons modifié le programme OPTQUAS (voir chapitre 3) pour permettre l'interpolation de systèmes ternaires avec une fonction (zb) variable. Comme le lecteur a pu le noter dans la section précédente, les modifications engendrées sont relativement mineures et peuvent facilement être incorporées aux programmes existants.



Nous avons déjà mentionné que le nombre de coordination constant  $z$  avait causé des difficultés importantes dans la modélisation de la matte du système ternaire Fe-Pb-S. Nous ne pouvions générer la lacune ternaire sans tenir compte des interactions extrêmement positives du binaire métallique Fe-Pb. Avec un  $z = 2$ , nous n'avons pas pu reproduire ces écarts positifs de sorte que la solubilité du fer et du plomb obtenue dans la matte FeS-PbS est trop élevée. Ce ternaire constituait l'exemple idéal pour tester le modèle quasichimique avec  $z$  variable.

Nous avons donc calculé les propriétés thermodynamiques à partir des deux modèles, i.e. d'abord avec celui où la fonction  $(z_b)$  est constante et ensuite avec le modèle où elle varie. Les résultats sont présentés au tableau suivant. Dans le premier cas, les propriétés sont calculées avec un nombre de coordination égal à deux, les paramètres de charge utilisés pour la matte et les paramètres du modèle donnés au tableau 7.1. Dans le deuxième cas, elles sont obtenues avec les propriétés optimisées dans les binaires Fe-S et Pb-S du modèle de la matte et celle du binaire Fe-Pb du modèle du speiss. Ainsi, nous avons un  $z = 2$  pour les binaires contenant du soufre et un  $z = 6$  pour celui de l'alliage métallique.

Tableau 2.4 Comparaison des prédictions entre les deux variantes du modèle quasichimique

$X_{Fe}$	$X_{Pb}$	$X_S$	T (°C)	$a_{Pb(l)}$	$a_{Pb}$ (calculée)	
					(zb) constant	(zb) variable
0.276	0.243	0.481	850	~ 0.99	0.45	3.60
0.291	0.231	0.478	1167	~ 0.87	0.44	2.15
0.433	0.107	0.460	1167	~ 0.94	0.95	3.97
0.203	0.322	0.475	1167	~ 0.85	0.42	1.52
0.128	0.422	0.450	1167	~ 0.84	0.59	1.17
0.587	0.019	0.394	1200	~ 0.95	0.62	8.22
0.531	0.050	0.419	1200	~ 0.95	0.81	6.34
0.487	0.075	0.438	1200	~ 0.95	0.82	4.90

Les activités de  $Pb_{(l)}$  expérimentales dans ce tableau proviennent des données expérimentales sur la lacune de miscibilité où une matte est en équilibre avec un alliage riche en plomb. Lorsqu'on observe les prédictions du modèle, on observe que les activités avec un facteur (zb) constant sont trop faibles et que celles avec un facteur (zb) variable sont trop élevées.

Il est important cependant de préciser que le modèle avec (zb) constant ne pourrait prédire une activité de  $Pb_{(l)}$  plus grande car le paramètre  $\omega_{Fe-Pb}$  a déjà été porté à son maximum. L'ajout d'un paramètre ternaire ou l'augmentation du paramètre  $\omega_{Fe-Pb}$  ne permettront pas d'augmenter l'activité du plomb. Ainsi, ce modèle peut paraître meilleur qu'il ne l'est en réalité, car si les valeurs calculées ne s'éloignent pas trop des activités expérimentales, elles ne peuvent cependant pas être améliorées.

Dans le cas du modèle avec  $(z_b)$  variable, les activités ont évolué dans la bonne direction mais elles sont trop élevées et ceci provient du choix de la fonction  $(z_b)$ . En effet, notre équation est simple, mais elle ne respecte pas la chimie de la solution. Le nombre de liaisons centrées sur le plomb ou le fer le long du pseudo-bulbaire FeS-PbS varie de façon importante. Comme nous avons choisi une variation linéaire du produit  $(z_b)$  à fraction molaire constante, nous obtenons avec l'équation (2.83) un facteur  $(z_b)_{Pb} = 4 \times 0.9183$  à la composition correspondant à FeS et un autre  $(z_b)_{Pb} = 2 \times 0.9183$  à la composition correspondant à PbS (en effet,  $z_{12}$ ,  $z_{13}$ ,  $b_{1(12)}$ ,  $b_{1(13)}$  valent respectivement dans ce cas 6, 2, 0.9183 et 0.9183 tandis que  $X_2$  et  $X_3$  correspondent aux fractions molaires de fer et de soufre). Ainsi, notre nombre de coordination varie du simple au double en parcourant le pseudo-binaire PbS-FeS. D'ailleurs, nous pourrions remarquer que les plus hauts dépassements d'activité se produisent aux nombres de coordination les plus élevés, i.e. près du binaire Fe-S.

Revenons ici à l'approximation de l'entropie configurationnelle. Nous avons déterminé que plus un système était ordonné, plus l'approximation unidimensionnelle était valable. Également, plus un système a d'écarts positifs par rapport à l'idéalité, plus l'approximation avec un nombre de coordination  $z = 6$  est préférable. Ainsi, pour avoir la meilleure approximation en tout temps, il faudrait que le nombre de coordination représente l'état d'ordonnance du système: dans un alliage, un  $z = 6$  et dans un système fortement ordonné, comme le long du pseudo-binaire dans la matte, un  $z = 2$ . Entre les

deux, le système devrait avoir un nombre intermédiaire reflétant l'ordonnance du système.

Notre nouveau modèle n'est donc pas applicable dans le cas ci-haut mentionné où les variations du nombre de coordination sont importantes. Néanmoins, nous avons prouvé un point important, i.e. qu'il est possible de faire varier le produit (zb) sans créer de discontinuité mathématique. Afin d'appliquer le nouveau modèle, il faudrait trouver une fonction (zb) qui respecte les critères élaborés ci-haut. Il nous semble que la seule façon d'arriver à cette fin serait d'utiliser une fonction des fractions de liaisons, i.e.  $g(X_{12}, X_{13}, X_{23})$ .

Malgré tout, même si la formulation choisie pour la fonction (zb) ne permet pas d'arriver à un modèle généralisé qui reproduirait les propriétés thermodynamiques des alliages métalliques et des mattes à l'aide d'une seule équation, elle peut tout de même être utilisée pour y ajouter un peu de flexibilité. En effet, nous avons déjà mentionné que le maximum d'ordonnance ne se produit pas toujours au minimum théorique et qu'un  $z$  légèrement plus élevé (comme dans le cas de Fe-S) permet de mieux reproduire la marche d'activités dans un binaire. Dans ces circonstances où la différence dans les produits (zb) est faible, la nouvelle formulation pourrait être utilisée.

### 2.4.5 Discussion sur la représentation polynomiale des fonctions d'énergie

Revenons encore une fois à la réaction quasichimique

$$[1 - 1] + [2 - 2] - 2 [1 - 2] \quad (2.102)$$

Pour obtenir les propriétés thermodynamiques dans un système réel, nous avons exprimé le changement d'enthalpie de l'équation 2.102 comme une fonction des fractions équivalentes, i.e.

$$\omega = f(Y_2) \quad (2.103)$$

Nous pourrions nous questionner sur la logique de la chose ou encore, d'une façon plus théorique, si cette formulation respecte la chimie de la solution. En nous basant sur notre expérience sur l'évaluation de la matte, nous pourrions dire que ce n'est pas le cas pour les systèmes vraiment très ordonnés.

Observons le diagramme de phases du système Pb-S aux figures 7.11 et 7.12. Nous remarquons que le liquidus est très aplati dans l'intervalle  $0.2 \leq X_S \leq 0.4$ , signe d'une lacune de miscibilité sous-jacente. Dans ce système, il y a une forte ordonnance aux environs de la composition du composé PbS, mais comme l'indique le liquidus, il y a une tendance à l'immiscibilité entre cette solution ionique (la matte) et le plomb métallique. Dans l'intervalle entre  $PbS_{(l)}$  et  $S_{(l)}$ , l'immiscibilité est cette fois apparente entre la solution ionique et la solution polymérique (S). En effet, dans ce système comme pour tous les autres binaires M-S, la solution liquide peut adopter trois structures chimiques

différentes dépendant de la composition: métallique, ionique, polymérique. Il est donc normal qu'il y ait une tendance à l'immiscibilité entre Pb et PbS et entre PbS et S, comme nous en retrouvons une entre l'huile et l'eau.

Un autre aspect intéressant est le fait que lorsque l'enthalpie de mélange est mesurée à partir de  $Pb_{(l)}$  et  $PbS_{(l)}$  [85Ita], on obtient le comportement d'une solution régulière aux écarts positifs. Ainsi, ce système binaire correspond pratiquement à deux systèmes en un: Pb-PbS et PbS-S. Pour être capable de reproduire la thermodynamique de ce système binaire à l'aide d'une seule équation, il faut que le modèle soit capable de quantifier l'interaction très grande entre le plomb et le soufre ainsi que les tendances à l'immiscibilité entre les liquides de structure différentes.

De façon plus mathématique, cela signifie que le modèle, à partir de la fonction  $\omega = f(Y_2)$ , doit pouvoir générer une courbe de l'énergie de Gibbs en forme de V dont les branches ont pratiquement la forme d'arcs de cercles. Cette concavité reflète les écarts positifs de part et d'autre de la composition  $X_2 \approx 0.50$ .

Malgré le fait que nous ayons ajouté d'autres types de polynômes pour caractériser la dépendance avec la composition de  $\omega$  (polynôme en  $Y_1$ , polynôme de Legendre), nous avons été incapables de reproduire les propriétés de ce système sur toute la gamme de compositions. En effet, nous avons dû sectionner ce système en deux pour le modéliser correctement.

Au chapitre 3, nous présentons l'effet de l'ordre du coefficient sur le terme d'énergie  $\omega$ . Nous remarquons qu'il est impossible de sélectionner un terme qui fournira un apport positif symétrique entre  $Pb_{(l)}$  et  $PbS_{(1)}$ . Ce terme sera ou trop déplacé vers le composant pur  $Pb_{(l)}$ , ou encore affectera la courbe d'énergie de l'autre côté du maximum d'ordonnance.

A la base, la variabilité du changement d'enthalpie  $\omega$  exprime le fait que l'énergie des liaisons 1-1, 2-2 et 1-2 dépend de l'environnement dans lequel elles se situent. De façon plus explicite, cela signifie que le changement d'enthalpie relié à l'équation 2.103 n'est pas nécessairement le même dans le liquide 1 pur (seulement des liaisons 1-1 comme environnement) et dans le liquide 2 pur (seulement des liaisons 2-2). Jusqu'à maintenant, on caractérisait la solution à l'aide des fractions équivalentes.

Le concept de base semble très logique, mais il se peut que ce soit la caractérisation basée sur les fractions équivalentes qui fasse défaut. La meilleure information que nous ayons sur la structure du liquide se trouve dans les fractions molaires de liaison. Posons un changement d'enthalpie molaire pour l'équation quasichimique 2.102 donné par

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 X_{11} + \omega_2 X_{22} + \omega_3 X_{11} X_{22} + \omega_4 X_{22} X_{12} \quad (2.104)$$

l'équation d'équilibre, en négligeant le terme  $\eta$ ,

$$\frac{X_{12}^2}{X_{11}X_{22}} = 4e^{-2\omega/zRT} \quad (2.105)$$

peut être combinée aux équations de bilans de masse 2.63 pour trouver

$$X_{12}^2 - (2Y_1 - X_{12})(2Y_2 - X_{12}) e^{-2\omega/zRT} - 0 = f(X_{12}) \quad (2.106)$$

Cette équation est non linéaire et ne peut être résolue analytiquement. Par contre, en utilisant la méthode de Newton, il est possible de la résoudre numériquement. Cette technique converge par itération vers la solution de l'équation. Ainsi, la variable à la  $n^{\text{ième}}$  itération est calculée à partir de

$$X_n = X_{n-1} - \frac{f(X_{n-1})}{f'(X_{n-1})} \quad (2.107)$$

où  $f(x)$  et  $f'(x)$  correspondent respectivement à la fonction et à la dérivée de la fonction.

Nous avons écrit un programme afin de résoudre l'équation 2.106. Nous avons par la suite essayé de reproduire l'enthalpie de mélange [85Ita] du système Pb-S. Avec les paramètres de charge de la matrice, un nombre de coordination égal à deux et seulement deux coefficients, nous avons été en mesure de reproduire les données expérimentales

$$\omega = -76000 + 140000 X_{Pb-Pb} X_{Pb-S} \quad (2.108)$$



Le diagramme de l'enthalpie de mélange est fournie à la figure 2.4. Deux courbes calculées sont présentées: la première obtenue à partir des deux coefficients de l'équation 2.108 et l'autre, en n'utilisant que le coefficient  $\omega_0$  de cette dernière équation. Nous remarquons immédiatement que le deuxième coefficient permet de donner un apport positif entre Pb et PbS sans toutefois affecter l'enthalpie de mélange pour des compositions  $X_s \geq 0.5$ . En effet, au dessus de 50% at. S, il n'y a pratiquement plus de liaisons Pb-Pb de sorte que ce deuxième terme devient négligeable passé la composition du maximum d'ordonnance.

Il est nécessaire de mentionner ici que l'équation 2.108 ne reproduit pas la totalité du binaire Pb-S. En effet, nous n'avons pas considéré l'immiscibilité entre PbS et S mais elle aurait pu être reproduite avec l'ajout d'un terme  $\omega_4 X_{S-S} X_{Pb-S}$  positif. Notre objectif ici n'était pas de faire une modélisation complète, mais bien de montrer les capacités de la nouvelle formulation. En effet, le deuxième coefficient de l'équation peut pratiquement être déterminé indépendamment de la section au-dessus de  $X_s \geq 0.5$ . De même, l'ajout du coefficient fournissant l'apport positif entre la matte et le soufre liquide n'influence à peu près pas les propriétés entre le métal et la matte.

Lorsque l'on compare avec la meilleure reproduction que nous ayons pu obtenir avec une énergie fonction de la fraction équivalente (figure 7.14), nous voyons immédiatement la supériorité de notre nouvelle formulation, signe qu'elle est plus représentative de la chimie de la solution. Le seul désavantage provient du fait que la résolution n'est plus

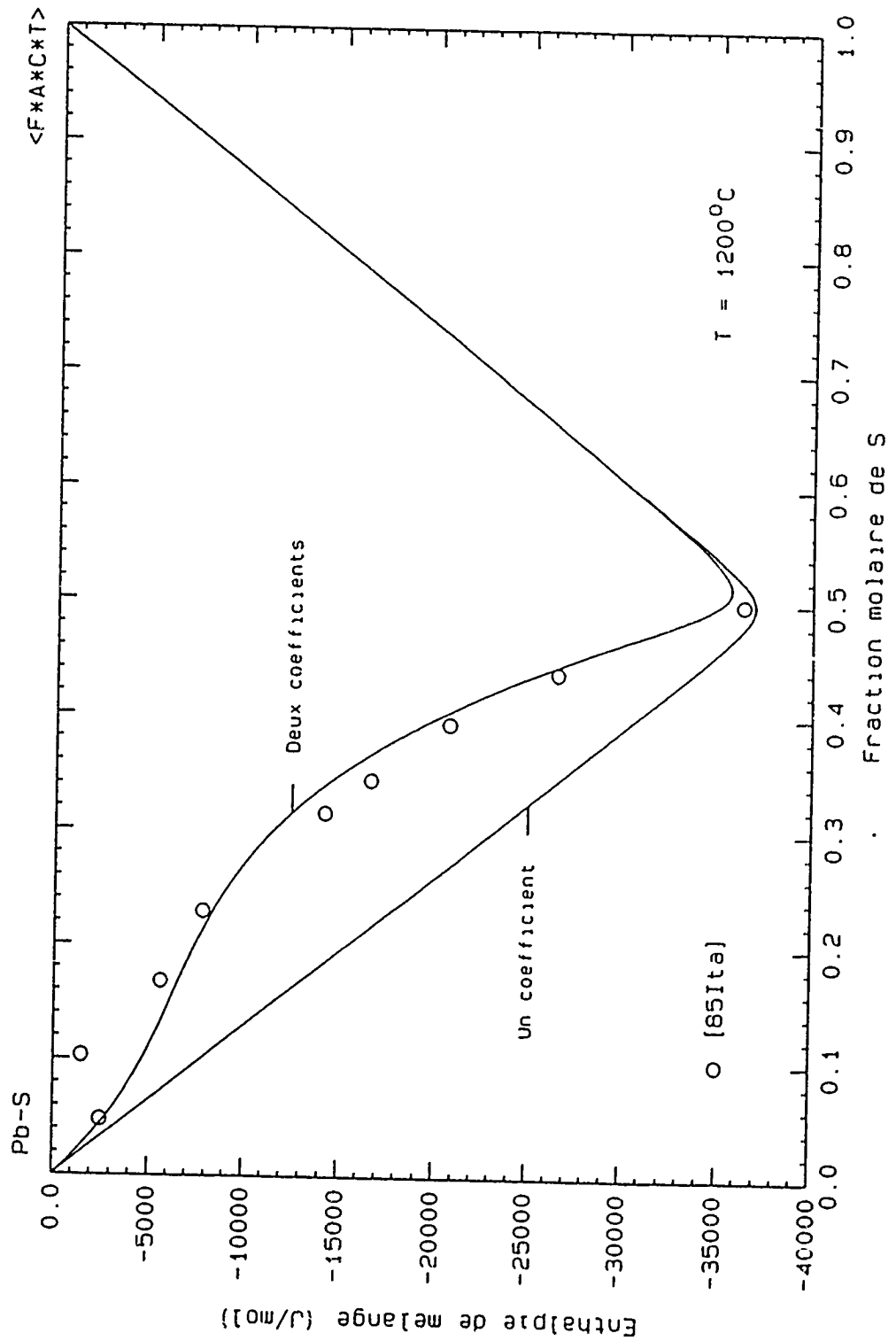


Figure 2.4 Enthalpie de mélange dans le liquide du système Pb-S  
(Les courbes sont calculées avec le nouveau formalisme)



analytique, mais bien numérique. Dans un calcul d'équilibre impliquant une solution à plusieurs composants, cela pourrait ralentir la résolution. A titre d'indication, le nombre maximum d'itérations dans le binaire Pb-S pour la convergence est de huit. Cependant, la simplicité de l'interpolation des propriétés dans un ternaire ou un système multicomposant constitue un autre avantage. En effet, avec la formulation précédente, nous devons choisir entre l'interpolation symétrique ou asymétrique: le changement d'enthalpie de l'équation quasichimique étant une fonction de la fraction équivalente, nous devons déterminer dans le ternaire la valeur de ce changement. C'est pour cette raison que nous avons élaboré une technique d'interpolation dans le ternaire. Dans la nouvelle formulation, cette distinction disparaît puisque le changement d'enthalpie est fonction de l'environnement immédiat, i.e. la fraction de liaisons 1-1, 1-2, 2-2. Qu'importe où l'on se situe dans le ternaire, les termes affectant les fractions molaires des liaisons ne changent pas. La minimisation de l'énergie de Gibbs à composition constante permet de trouver ces fractions et, en même temps, le changement d'enthalpie et d'entropie non-configurationnelle rattachée à chacune des trois équations d'équilibre. Si l'ajout d'un terme ternaire s'avère nécessaire, nous n'avons alors qu'à évaluer l'influence du troisième composant sur l'équation du changement d'énergie. Par exemple, pour l'équation 2.104, le terme ternaire pourrait être exprimé comme  $\omega_5 X_{33}$ .

Ainsi, cette nouvelle formulation permettrait de représenter à l'aide d'une seule équation les binaires Métal-Soufre. Nous ne réglons pas cependant l'incapacité du modèle à



reproduire à la fois les systèmes fortement positifs et très négatifs comme il a été expliqué dans la section précédente. L'objectif de développer un modèle généralisé permettant la reproduction à l'aide d'une seule équation de l'alliage métallique et de la matte n'est donc pas encore atteint. Le secteur qui semble le plus prometteur d'après nous est l'utilisation de la formulation décrite dans cette section ainsi que l'emploi d'un nombre de coordination variable à l'intérieur même des binaires, e.g. une fonction du type

$$z_{12} = 6 - 4X_{12} \quad (2.109)$$

Cette représentation aurait l'avantage de simplifier l'équation exprimant le nombre de coordination dans les systèmes multicomposants. En effet, le nombre de coordination pour les composants purs tendrait toujours vers 6 et celui aux environs de la composition d'ordonnance tendrait vers 2 si cette dernière est prononcée. L'expression en fonction des fractions molaires de liaisons permettrait vraiment de déterminer la meilleure valeur de  $z$  qui tiendrait compte de la structure du liquide.

Comme les expressions  $\omega$  et  $n$  sont déjà exprimées comme des fonctions de  $X_{12}$ , le nombre de coordination variable ne générerait pas plus de temps de calcul pour la convergence.

## CHAPITRE 3

### *MÉTHODES D'OPTIMISATION*

---

#### 3.1 Propriétés des composants purs

La modélisation thermodynamique d'une phase vise à reproduire les propriétés thermodynamiques obtenues expérimentalement. Cette modélisation nécessite initialement le choix d'un état standard pour chaque constituant pouvant apparaître dans la phase. Par exemple, pour la modélisation d'un alliage liquide, le choix spontané pour l'état standard de chaque constituant est l'état liquide. Par contre, pour des éléments comme l'oxygène, le carbone, le soufre ou l'arsenic, le choix d'un état standard liquide est moins évident. En effet, la forme liquide pour ces constituants n'est pas un état usuel et les propriétés thermodynamiques de cet état standard sont moins bien connues que pour les métaux, par exemple. À titre d'indication, l'arsenic et le carbone prendront la forme liquide à des pressions élevées seulement, respectivement 36 atm et 26 kbar. L'oxygène, par ailleurs, le fera seulement à de très basses températures (-218°C). Le soufre, quant à lui, adopte une structure polymérique dans le liquide de sorte que ses propriétés fluctuent beaucoup avec la température. Dans ce travail, seuls les composants As et S ont été nécessaires pour l'optimisation et nous avons tout de même utilisé un état standard liquide, dont les propriétés ont été tirées de références antérieures. Ce choix n'est pas restrictif étant

donné que les phases modélisées ne seront jamais très concentrées dans ces deux éléments et que les propriétés acceptées sont donc suffisamment précises pour les besoins de la cause.

En outre, la majorité des résultats expérimentaux donnant des informations sur la thermodynamique des systèmes étudiés dans ce travail ne fournit pas de résultats dans l'état standard sélectionné pour la modélisation. Par exemple, une courbe sur un diagramme de phases indique qu'il y a équilibre entre deux phases distinctes. Ici, comme ce sont les propriétés de la phase liquide que l'on cherche à connaître, ce sont les liquidus qui nous intéressent et dans ce cas, il s'agit d'un équilibre entre un solide et un liquide. Il existe une relation entre les propriétés thermodynamiques de la phase solide et celle de la phase liquide sur un liquidus, donnée par:

$$RT \ln K = RT \ln (a_{(l)}/a_{(s)}) = -\Delta G_{form}^o \quad (3.1)$$

Lorsque le solide est un composant pur A, le  $\Delta G_{form}$  et le  $a_{(l)}$  sont tout simplement  $\Delta G_{fus}(A)$  et  $a_{A(l)}$ , tandis que s'il s'agit d'un composé intermédiaire  $A_xB_{1-x}$ , les deux termes correspondent respectivement au  $\Delta G_{form}(A_xB_{1-x})$  à partir des liquides purs et à  $[a_{A(l)}]^x \cdot [a_{B(l)}]^{1-x}$ . Les propriétés thermodynamiques de la phase solide par rapport à son état standard solide sont souvent faciles à obtenir (activité unitaire ou raoultienne). Ainsi, si l'on connaît l'expression de  $\Delta G_{form}$ , il est possible de transformer la valeur expérimentale à température et composition données en une propriété de la phase liquide en solutionnant l'équation 3.1.

Dans le même ordre d'idée, l'activité du soufre ou de l'arsenic dans un alliage est généralement obtenue en ayant un équilibre avec une phase gazeuse. Encore une fois, les propriétés de la phase gazeuse par rapport à son état standard gaz sont faciles à déduire (solution idéale). Ainsi, pour déterminer l'activité dans la phase à modéliser, il est primordial de connaître la relation entre l'état gazeux et l'état standard choisi pour le liquide.

### 3.1.1 Pentas limites sur un diagramme de phases

Si le solide en équilibre avec le liquide n'est pas stoechiométrique, l'étude des pentes limites du liquidus et du solidus peut nous être utile dans l'évaluation des mesures expérimentales quant à l'ampleur de la solubilité à l'état solide.

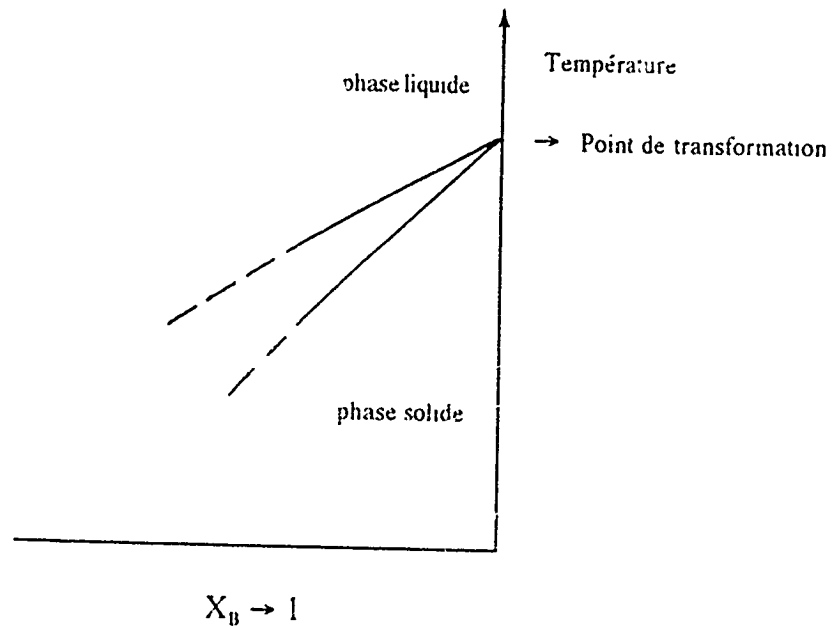


Figure 3.1 Pentas limites sur un diagramme de phases

En effet, lors d'un équilibre entre deux phases, l'équation 3.1 permet de relier leurs propriétés thermodynamiques. Lorsque la composition globale se rapproche de la stoechiométrie du solide (voir figure 3.1), les deux phases tendent vers un comportement raoultien (i.e.  $a_B \rightarrow X_B$ ) tandis que le  $\Delta G_{form}$  tend vers l'égalité suivante

$$\Delta_{form} G_B^o \rightarrow \Delta_{fus} H_B^o \left( 1 - \frac{T}{T_{fus}^o} \right) \quad (3.2)$$

L'équation 3.1 devient alors

$$RT \ln [X_{B(l)} / X_{B(s)}] = -\Delta_{fus} H_B^o \left( 1 - \frac{T}{T_{fus}^o} \right) \quad (3.3)$$

En dérivant par rapport à la température, nous obtenons finalement

$$\frac{dX_{B(l)}}{dT} = \frac{dX_{B(s)}}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_B^o}{R(T_{fus}^o)^2} \quad (3.4)$$

Cette dernière expression est toujours vraie à la seule condition que les fractions molaires soient exprimées correctement. Par exemple, dans le système  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS}$ , la chimie de la solution nous indique que ce sont les atomes qui se distribuent sur les sites et non pas les molécules. Ainsi, en ajoutant une particule de  $\text{Cu}_2\text{S}$  à une solution de  $\text{PbS}$ , deux cations  $\text{Cu}^{1+}$  sont introduit dans le sous-réseau cationique tandis qu'un anion  $\text{S}^{2-}$  le sera dans le sous-réseau anionique. L'anion n'aura aucune influence thermodynamique car le sous-réseau anionique est déjà constitué d'anions  $\text{S}^{2-}$ . Les cations  $\text{Cu}^{1+}$  se distribueront sur le réseau cationique et modifieront le point de fusion du composé  $\text{PbS}$ . Pour que



l'équation 3.4 soit correcte, il faudrait exprimer les fractions molaires en fonction des cations  $\text{Cu}^{1+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  qu'il y a dans le sous-réseau cationique, i.e. en considérant les composants comme  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{PbS}$ . Ou encore, nous pouvons modifier l'expression 3.4 pour tenir compte du nombre multiple de particules étrangères qui sont ajoutées, i.e.

$$\frac{dX_{B(l)}}{dT} - \frac{dX_{B(s)}}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H_B^{\circ}}{\beta R(T_{fus}^{\circ})^2} \quad (3.5)$$

où  $\beta$  correspond au nombre de particules étrangères ( $\text{Cu}^{1+}$ ) qu'on introduit dans la solution infiniment diluée par l'addition d'une molécule de soluté ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Si la solubilité à l'état solide est négligeable, l'équation 3.5 devient

$$\frac{dX_{B(l)}}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H_B^{\circ}}{R(T_{fus}^{\circ})^2} \quad (3.6)$$

tandis que si elle n'est pas négligeable, la pente limite du liquidus (i.e.  $dX_{B(l)}/dT$ ) aura une valeur plus élevée que le terme de droite de l'équation 3.6. Ainsi, l'examen des pentes limites du liquidus et du solidus peuvent nous permettre de connaître l'ampleur de la solubilité solide si l'enthalpie de fusion du composé solide est bien connue.

Par ailleurs, les pentes limites peuvent nous donner une indication de la chimie de la solution. En effet, si dans le liquide du système  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS}$ , le cuivre se comportait comme  $\text{Cu}_2^{2+}$ , le paramètre  $\beta$  vaudrait 1 et le diagramme de phases en témoignerait.

### 3.1.2 Phase métallique de plomb, speiss et matte

Afin de transformer les mesures expérimentales en données utilisables pour la modélisation de ces phases, la connaissance des relations entre les différents états standards est requise.

Comme la modélisation essaie de reproduire les propriétés des phases speiss, matte et métallique à l'état liquide, un état standard liquide a été choisi pour tous les composants, incluant le soufre et l'arsenic. Pour neuf éléments métalliques, seule la différence d'énergie de Gibbs entre le liquide et le solide s'est avérée nécessaire. Nous avons présumé que l'enthalpie et l'entropie de fusion demeurent constantes avec la température, ce qui nous permet de définir l'énergie d'un liquide métastable sous la température de fusion. Les données pour ces neuf éléments sont tirées des valeurs acceptées par le journal «Bulletin of Alloy Phase Diagrams» [83Cha1] et sont présentées au tableau 3.1.

Les propriétés du fer proviennent d'un travail de Ågren [79Ågr]. Les énergies de Gibbs de transformation sont données par les équations suivantes: pour la fusion de la structure cubique à faces centrées, on trouve

$${}^{\circ}G_{Fe}^L - {}^{\circ}G_{Fe}^{fcc} = -11274 + 163.878T - 22.03T \ln T + 4.1755 \times 10^{-3}T^2 \text{ (J/mol)} \quad (3.7)$$

Tableau 3.1 Enthalpies et entropies de fusion de neuf éléments métalliques

$$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = \Delta_{\text{fus}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{fus}}S^{\circ}$$

	$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}$ (J/mol)	$\Delta_{\text{fus}}S^{\circ}$ (J/mol · K)	$T_{\text{fus}}^{\circ}$ (K)
Ag	11 300	9.1492	1235.08
Au	13 000	9.7190	1337.58
Bi	11 300	20.7495	544.59
Cu	13 050	9.6096	1358.02
Na	2 600	7.0681	371.00
Pb	4 800	7.9913	600.65
Sb	19 900	22.0156	903.91
Sn	7 195	14.2442	505.12
Zn	7 320	10.5669	692.73

Quant à la transformation allotropique de la structure cubique centrée à la structure cubique à faces centrées, deux expressions sont utilisées, l'une au dessus et l'autre au dessous de la température de Curie de 1043K.

$$\begin{aligned}
 {}^\circ G_{Fe}^{cc} - {}^\circ G_{Fe}^{fc} &= 1462.4 - 8.282T + 1.15T \ln T - 6.4 \times 10^{-4} T^2 - 6507.4 \cdot \\
 &\left[ \frac{1}{10} \left( \frac{T}{1043} \right)^{-4} + \frac{1}{315} \left( \frac{T}{1043} \right)^{-14} + \frac{1}{1500} \left( \frac{T}{1043} \right)^{-24} \right] (J/mol) \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

au-dessus de 1043K, et

$$\begin{aligned}
 &= -7715 + 1.437T + 1.15T \ln T - 6.4 \times 10^{-4} T^2 - 9304.9 \cdot \\
 &\left[ \frac{1}{6} \left( \frac{T}{1043} \right)^4 + \frac{1}{315} \left( \frac{1}{1043} \right)^{10} + \frac{1}{600} \left( \frac{T}{1043} \right)^{16} \right] (J/mol)
 \end{aligned}$$

au-dessous de 1043K.

Dans le cas de l'arsenic, que ce soit pour le solide, le liquide ou les quatre formes gazeuses, les données proviennent d'une analyse de Gokcen [89Gok] effectuée en 1989. Les énergies de Gibbs de transformation ont été représentées sous la forme d'équations en fonction de la température et apparaissent au tableau 3.2.

Tableau 3.2 Propriétés thermodynamiques de l'arsenic

$$\Delta_{tr} G^\circ = A + BT + CT \ln T \quad (J/mol)$$

Transformation	A	B	C
As(s) → As(l)	23 848	- 21.878	-
4As(s) → As <sub>4</sub> (g)	161 314	-330 610	21.581
3As(s) → As <sub>3</sub> (g)	248 114	-304.627	15.053
2As(s) → As <sub>2</sub> (g)	196 126	-365.626	14 297
As(s) → As(g)	288 547	-169.568	4 596

Pour le soufre, la seule relation qui a été nécessaire est celle donnant l'énergie de Gibbs de l'équation:

$$\frac{1}{2}S_2(g) \rightarrow S(l) \quad (3.9)$$

$$\Delta G^\circ = -65357 + 165.396T - 13.513T \ln T \quad J/mol$$

Elle est tirée d'une optimisation de Sharma et Chang [79Sha].

### 3.1.3 Laitier

Pour le laitier, l'état standard sélectionné est également le liquide. Dans ce cas-ci, nous complétons la banque de données déjà existante émanant du travail de Wu [92Wu]. En effet, nous ajoutons les composés  $Cu_2O$  et  $As_2O_3$  à la banque, de sorte que nous devons obtenir les propriétés thermodynamiques de tous les binaires et ternaires contenant un de ces deux composants en plus de ceux qui sont nécessaires à la modélisation du laitier et qui n'ont pas été optimisées antérieurement. Ainsi, pour tous les oxydes présents dans ce travail à l'exception de  $Cu_2O$  et  $As_2O_3$ , les propriétés ont été tirées de cette référence [92Wu]. Le tableau 3.3 suivant présente les paramètres de l'équation de l'énergie de Gibbs totale pour toutes les phases liquides et solides de tous les oxydes purs étudiés dans ce travail. Dans le cas de  $Cu_2O$ , l'équation de l'énergie de Gibbs totale a été obtenue à partir des valeurs données par JANAF [85Cha]. Pour  $As_2O_3$ , cette équation provient de [89Bar].

### 3.2 Utilisation du programme FITBIN

Il n'existe pas de programme d'optimisation pour les paramètres d'interaction au Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (C.R.C.T.). Par contre, un programme performant, FITBIN, permet d'obtenir les coefficients enthalpiques et entropiques pour une modélisation polynomiale des propriétés thermodynamiques. Et comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, le formalisme des paramètres d'interaction est équivalent à une représentation polynomiale des propriétés de l'alliage de sorte qu'il est possible de transformer les coefficients du polynôme en paramètres d'interaction.

La seule contrainte que cela présente est qu'il faut choisir des états standards cohérents entre le plomb liquide et les onze solutés. En effet, nous avons déjà précisé qu'en utilisant les paramètres d'interaction, nous disposons d'un degré de liberté supplémentaire: le choix de l'état standard qui est inclus dans la valeur de  $\ln \gamma^\circ$ . En passant par un polynôme pour obtenir les paramètres d'interaction, nous éliminons ce degré de liberté supplémentaire. Pour les 10 solutés métalliques, cette contrainte n'était pas limitative puisque les propriétés de ces métaux liquides sont bien connues. Dans le cas de l'arsenic et du soufre, des auteurs [79Sha, 89Gok] avaient déjà bien situé les propriétés du liquide par rapport au gaz et au solide de sorte que la contrainte supplémentaire n'a pas empêché une excellente reproduction des résultats expérimentaux.

Ainsi, nous avons choisi d'utiliser le programme d'optimisation existant qui permet d'obtenir les coefficients d'une modélisation polynomiale pour pouvoir les transformer en paramètres d'interaction par la suite. Les équations pour l'enthalpie de mélange et l'entropie en excès de ce type de modélisation sont données par:

$$\begin{aligned}\Delta H^m &= \left( \sum_{j=0}^n h_j X_B^j \right) X_A X_B \\ \Delta S^E &= \left( \sum_{j=0}^n s_j X_B^j \right) X_A X_B\end{aligned}\quad (3.10)$$

où  $h_j$  et  $s_j$  sont les paramètres enthalpique et entropique, et  $X_A$ ,  $X_B$ , les fractions molaires des deux composants. Le but d'un programme d'optimisation, tel le programme FITBIN au C.R.C.T., est d'obtenir les divers coefficients  $h_j$  et  $s_j$  à partir des mesures expérimentales choisies. Voici une brève description de ce programme.

Toutes les propriétés thermodynamiques expérimentales peuvent être exprimées en fonction des coefficients du modèle [83Bal].

$$\begin{aligned}\Delta G^E &= \sum_{j=0} (h_j - Ts_j) X_B^{j+1} X_A \\ \Delta G_A^E &= \sum_{j=0} (h_j - Ts_j) (X_B - jX_A) X_B^{j+1} \\ \Delta G_B^E &= X_A^2 \sum_{j=0} (h_j - Ts_j) (j + 1) X_B^j\end{aligned}\quad (3.11)$$

L'énergie de Gibbs en excès pour un composé intermédiaire peut également être exprimée en fonction des coefficients  $h_j$ ,  $s_j$ :

$$\Delta G_{(A_1-x)B_x}^E = X_B \Delta G_B^E + (1 - X_B) \Delta G_A^E \quad (3.12)$$

De plus, sur un liquidus du diagramme de phases, l'équation suivante est respectée:

$$RT \ln a_{(l)} - RT \ln a_{(s)} = -\Delta_{fus} G^o \quad (3.13)$$

Ainsi, en connaissant l'activité du solide et l'énergie de Gibbs de fusion du composé, nous pouvons exprimer encore une fois les propriétés de l'alliage en fonction des coefficients  $h_j$  et  $s_j$ .

Dès lors, si l'on veut obtenir un nombre  $w$  de coefficients – somme des termes  $h_j$  et  $s_j$ , pour représenter le mieux possible une série  $N$  de données expérimentales (activités des différents composants, enthalpies de mélange, points sur un diagramme, etc.) – il s'agit d'optimiser simultanément toutes les équations donnant une propriété thermodynamique en fonction des coefficients.



Tableau 3.3 Propriétés thermodynamiques des oxydes relativement aux éléments à 298.15K

$$H(\text{J mol}^{-1}) = A + \int_{298.15}^T C_p dT \quad S(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) = B + \int_{298.15}^T (C_p/T) dT$$

$$C_p(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) = a + b(10^{-3})T + c(10^5)T^{-2} + dT^{-1} + e(10^6)T^{-3} + f(10^{-6})T^2 + g(10^{-9})T^3 + h(10^4)T^{-1}$$

	A	B	a	b	c	d	e	h
Al <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub> (298-2327K)	-1596353.2	43.56903	179.36549	-9.19225	9.75341	-828.3870	4.090836	
Al <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub> (> 2327K)	-1693605.9	-53.06982	192.46400					
Al <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub> (298-2327K)	-1675700.0	50.81999	155.01888		-38.61363	-828.3870	4.090836	
As <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub> (> 585K)	-643791.8	127.38352	152.716					
As <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub> (298-585K)	-654796.0	117.00100	93.70486	58.48814	-12.58966			
CaO <sub>(s)</sub> (298-2845K)	-555594.0	65.69076	58.79117		-11.47146	-133.9040	1.029788	
CaO <sub>(s)</sub> (> 2845K)	-578234.8	41.6108	62.76000					
CaO <sub>(s)</sub> (298-2845K)	-635090.0	37.75000	58.79117		-11.47146	-133.9040	1.029788	
Cu <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> (298-1000K)	-111993.7	129.95490	65.51099	16.48804	-7.01971			
Cu <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> (> 1000K)	-130280.7	96.29653	99.91400					
Cu <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> (298-900K)	-170707.0	92.36000	105.25185	8.02415	-16.73475	-1569.3518		1.92628
Cu <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> (900-1517K)	-135864.8	188.50295	1543.43089	-94.88649	-2332.21481	-94003.9946		183.85741

Tableau 3.3 Propriétés thermodynamiques des oxydes relativement aux éléments à 298.15K (suite).

	A	B	a	b	c	d	e	h
FeO <sub>in</sub> (298-1644K)	-234643.1	78.46553	-18.02447	30.60806	-25.33300	1500.9000		
FeO <sub>in</sub> (> 1644K)	-247761.1	58.48201	68.19920					
FeO <sub>in</sub> (298-1644K)	-265832.2	59.49579	-18.02447	30.60806	-25.33300	1500.9000		
MgO <sub>in</sub> (298-3098K)	-545345.0	27.00404	72.79556	-3.14218	5.22752	-296.1990	0.058446	
MgO <sub>in</sub> (> 3098K)	-565026.3	11.22636	66.94400					
MgO <sub>in</sub> (298-3098K)	-601500.0	26.95140	61.10965		-6.21154	-296.19900	0.058446	
PbO <sub>in</sub> (298-1159K)	-192539.6	90.72005	47.63902	12.25494		-65.7533	-0.455460	
PbO <sub>in</sub> (> 1159K)	-202242.8	73.38426	64.99844					
PbO <sub>in</sub> (298-1159K)	-218062.0	68.69900	47.63902	12.25494		-65.7533	-0.455460	
SiO <sub>2in</sub> (298-1996K)	-896795.9	50.82911	83.51360		-24.55360	-374.6930	2.800722	
SiO <sub>2in</sub> (> 1996K)	-926635.5	9.91714	85.77200					
SiO <sub>2aq</sub> (298-373K)	-910699.9	41.46000	80.01199		-35.46684	-240.2760	4.915684	
SiO <sub>2aq</sub> (373-848K)*	-910702.7	41.45142	80.01199	8.44002	-35.46684	-240.2760	4.915684	

\* Pour ce composé f = - 45.212700 et g = 60.550445

Tableau 3.3 Propriétés thermodynamiques des oxydes relativement aux éléments à 298.15K (suite).

	A	B	a	b	c	d	e	h
$\text{SiO}_{2(\text{Q})}$ (848-1140K)	-908626.8	44.20680	80.011999		-35.46684	-240.2760	4.915684	
$\text{SiO}_{2(\text{T})}$ (390-1738K)	-907045.1	45.52370	75.37267		-59.58095		9.582461	
$\text{SiO}_{2(\text{C})}$ (535-1996K)	-906377.2	46.02880	83.51360		-24.55360	-374.6930	2.800722	
$\text{ZnO}_{(\text{s})}$ (198-2248K)	-296068.0	67.83500	48.24152	6.79482		-91.5474	-1.037684	
$\text{ZnO}_{(\text{l})}$ (298-2248K)	-350460.0	43.63900	48.24152	6.79482		-91.5474	1.037684	

Le programme FITBIN crée alors une matrice de dimension  $N \times w$ : chaque élément  $i, j$  correspond alors au nombre multipliant le coefficient  $j$  dans la mesure expérimentale  $i$ . Par exemple, si comme  $i^{\text{ème}}$  mesure expérimentale, une enthalpie de mélange de -10 KJoules a été mesurée à une composition  $X_B = \zeta$  et que l'on veuille décrire les propriétés thermodynamiques de cette solution par deux termes enthalpiques et un seul terme entropique, la ligne matricielle  $i$  sera composée des éléments suivants:

$$i^{\text{ème}} \text{ ligne} \begin{bmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ (1 - \zeta)\zeta & (1 - \zeta)\zeta^2 & 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_0 \\ h_1 \\ s_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ -10 \text{ KJ} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

Le programme FITBIN trouve alors le minimum de la somme du carré des déviations en cherchant la solution du système d'équations  $dS/db_j = 0$  pour  $j = 1, 2, 3$  par la méthode numérique de Gauss-Jordan:

$$S = \sum_{i=1}^N \left( f_i - \sum_{j=1}^3 h_j z_{ij} \right)^2 \quad (3.15)$$

où  $f_i$  représente la valeur numérique de la mesure expérimentale et  $z_{ij}$ , l'élément de la matrice  $i, j$ .

On introduit donc toutes les données jugées représentatives d'un système binaire dans le programme FITBIN et on choisit le nombre de coefficients enthalpiques et entropiques souhaité. L'exécution terminée, le programme nous fournit la valeur des coefficients  $h_i$  et  $s_i$ , la somme des déviations  $S$  et les propriétés thermodynamiques calculées à chaque mesure expérimentale. On choisit alors les points déterminants pour la représentation thermodynamique du système binaire, e.g. les températures des invariants, et on répète le processus en changeant la pondération, le nombre de coefficients, etc., jusqu'à ce que l'on atteigne la précision désirée. C'est alors que nous avons une modélisation thermodynamique de type polynomiale du système binaire qui est capable de reproduire la totalité des informations thermodynamiques du système: l'enthalpie de mélange, les activités des deux composants et le diagramme de phases.

Ayant obtenu les meilleurs coefficients du modèle, une simple opération mathématique nous permettra de les transformer en paramètres d'interaction [86Pel1]. Évidemment, le lecteur notera que seuls les paramètres des systèmes binaires (un soluté dans le plomb) peuvent être optimisés de cette façon. L'optimisation des paramètres ternaires est étudiée dans la section suivante.

### 3.3 Utilisation de SAS

L'optimisation des paramètres d'interaction ternaires constitue un aspect important de la modélisation de la phase métallique de plomb. Malheureusement, il n'existe pas au C.R.C.T. de programme d'optimisation pour les termes ternaires. Il a donc été nécessaire de développer une technique nous permettant d'obtenir facilement ces coefficients.

Le formalisme des paramètres d'interaction est basé sur des équations linéaires. Ainsi, toutes les propriétés thermodynamiques (enthalpie de mélange, activités, points sur un diagramme de phases) peuvent être exprimées sous la forme d'une équation semblable à:

$$\sum_{i=1}^N C_i \left( A_i + \frac{B_i}{T} \right) - K \quad (3.16)$$

où  $A_i$  et  $B_i$  correspondent respectivement au terme entropique et enthalpique d'un paramètre d'interaction ternaire à optimiser;

$N$ , au nombre de paramètres d'interaction ternaires à optimiser;

$C_i$  et  $K$  à des valeurs numériques qui sont calculées à partir de la mesure expérimentale.

Dans ce projet, nous n'avons jamais dépassé l'ordre 1 pour les termes ternaires. En général, seul le terme enthalpique est nécessaire. Cependant, les mesures expérimentales

sont parfois suffisamment nombreuses et précises pour justifier un terme entropique.

Ainsi l'équation 3.16 se réduit à:

$$C_1 \left( A_1 + \frac{B_1}{T} \right) - K \quad (3.17)$$

Il devient évident que, à partir de M mesures expérimentales, si l'on calcule M séries de coefficients  $C_{1M}$  et  $K_M$ , il est possible d'effectuer une régression des moindres carrés afin d'obtenir les paramètres  $A_1$  et  $B_1$ . Nous avons utilisé un chiffrier pour calculer les valeurs numériques de  $C_{1M}$  et  $K_M$ . Ces valeurs ont ensuite été insérées dans le programme de régression de SAS, (procédures REG et GLM [89SAS]) afin d'optimiser les paramètres du modèle.

Cette technique demande beaucoup de manipulations mais a certainement été beaucoup plus rapide que la conception d'un nouveau programme.

### 3.4 Utilisation du programme FITQUAS

Contrairement aux coefficients du polynôme de Margules, les paramètres du modèle quasichimique ne peuvent être obtenus par régression linéaire.

Une technique d'optimisation a donc dû être développée au C.R.C.T.. Il s'agit de procéder par itération. En effet, comme pour la représentation de type polynomiale,

toutes les propriétés thermodynamiques du système peuvent être exprimées en fonction des paramètres  $\omega_i$  et  $\eta_i$  du modèle. Ces équations ne sont pas de type linéaire, mais il est possible de les transformer [89Pel] sous la forme désirée en effectuant un développement de Taylor autour d'une valeur estimée ( $\omega^* - \eta^*T$ ). À chaque itération, la valeur estimée est ajustée afin d'obtenir éventuellement convergence. Le programme FITQUAS pour l'optimisation des systèmes binaires a été conçu principalement par Wu [92Wu] dans le cadre de sa thèse de doctorat.

Ce programme, écrit en FORTRAN 66, permet l'utilisation de multiples types de données expérimentales, e.g. activité, énergie de Gibbs intégrale, enthalpie de mélange intégrale et partielle, points du diagramme de phases, etc. Comme dans le cas de l'optimisation des paramètres d'interaction, l'utilisateur choisit les mesures expérimentales qu'il croit déterminantes à la représentation du système. Il les incorpore ensuite dans FITQUAS dans le but d'obtenir les paramètres  $\omega_i$  et  $\eta_i$  du modèle

Nous avons déjà mentionné au chapitre 2 que les termes enthalpique et entropique,  $\omega$  et  $\eta$ , sont exprimés comme des fonctions de la composition. Cette dépendance est donnée par une expression polynomiale de la fraction équivalente  $Y_B$ , i.e.

$$\begin{aligned}\omega &= \sum_{i=0}^n \omega_i Y_B^i \\ \eta &= \sum_{i=0}^n \eta_i Y_B^i\end{aligned}\tag{3.18}$$



L'utilisateur du programme peut déterminer à loisir la puissance de chacune des expressions enthalpique et entropique. Par exemple, pour l'optimisation du binaire Zn-As (voir chapitre 4), les paramètres obtenus sont:

$$\begin{aligned}\omega &= 25929 - 9658Y_{As} - 55118Y_{As}^2 + 48654Y_{As}^6 \quad J/mol \\ \eta &= 0\end{aligned}\quad (3.19)$$

C'est donc dire que les puissances optimales pour ce système sont 0, 1, 2 et 6. Cependant, avant d'obtenir l'équation ci-haut, il faut jouer avec la pondération des mesures expérimentales, le nombre de coefficients, la puissance des coefficients jusqu'à ce que le modèle soit en mesure de reproduire la totalité des mesures expérimentales à l'intérieur des marges d'incertitude. Idéalement, on cherche à obtenir le plus petit nombre de coefficient possible.

Nous avons déjà mentionné que le programme FITQUAS fonctionne par itérations. Cependant, le processus de convergence n'est pas automatique. Ainsi, avant de commencer, FITQUAS a besoin d'un estimé de départ pour  $\omega$  et  $\eta$ . Par la suite, il se sert de cet estimé pour calculer une nouvelle valeur de  $\omega$  et  $\eta$ . Les dernières valeurs peuvent être réutilisées comme nouveaux estimés de départ si l'utilisateur décide de refaire exécuter le programme. La convergence est atteinte lorsque l'utilisateur a exécuté suffisamment de fois le programme pour que les résultats de deux calculs successifs soient identiques.

Cette technique de convergence par itérations permet d'obtenir des coefficients enthalpiques  $\omega$ , adéquats. Par contre, le lecteur comprendra qu'une petite variation des coefficients entropiques  $\eta$ , peut modifier grandement les propriétés thermodynamiques calculées puisqu'ils multiplient la température. Ainsi, la technique de convergence qui est préconisée ici par linéarisation successive devient rapidement instable lorsqu'on essaie d'optimiser des coefficients entropiques. En général, les paramètres  $\eta$ , sont obtenus par essais et erreurs en optimisant des termes enthalpiques par des changements successifs de la valeur des termes entropiques.

Lorsqu'un seul terme entropique est nécessaire, ce tâtonnement produit des résultats acceptables. Par contre, dans un système complexe où plusieurs coefficients entropiques sont essentiels, la recherche devient interminable puisque les paramètres du modèle ne sont pas orthogonaux, i.e. que l'ajout d'un coefficient entraîne des changements sur tous les autres. Cette dernière situation s'est produite à plusieurs reprises et il est devenu nécessaire d'effectuer une modification importante au programme d'optimisation FITQUAS. De plus, la recherche manuelle de la convergence entraînait souvent des erreurs et beaucoup de perte de temps.

Le développement polynomial en  $Y_b$  crée également d'autres difficultés en plus de celles de non-orthogonalité. Dans des systèmes à écarts fortement négatifs, il y a fréquemment apparition de lacunes de miscibilité. Elles proviennent d'une différence importante entre la structure du liquide ordonné et celle des composants purs. Par exemple, dans le

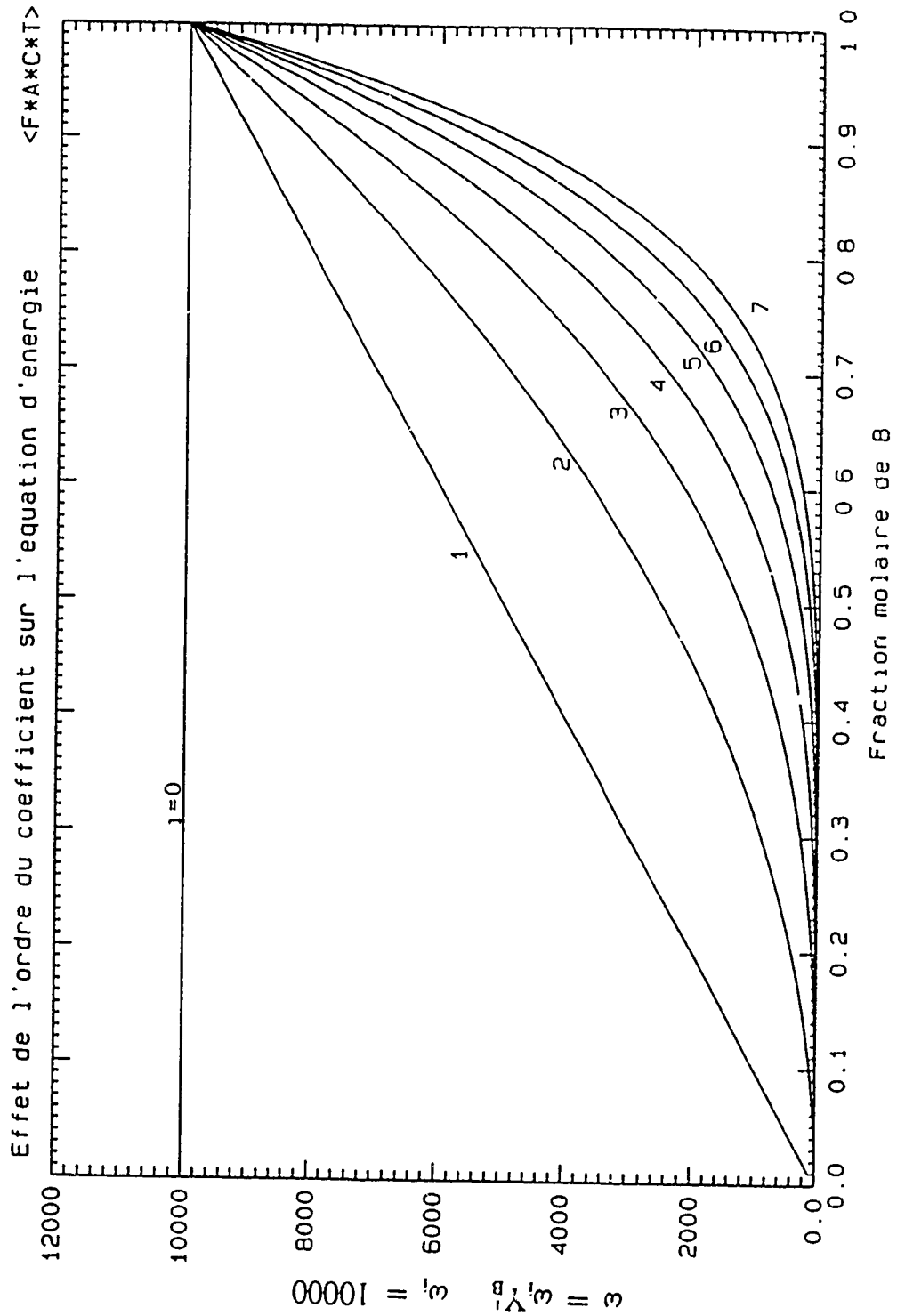


Figure 3.2 Effet de l'ordre du coefficient d'un polynôme en  $Y_B$  sur l'équation d'énergie  $\omega$

système plomb-soufre, le liquide a fortement tendance à s'ordonner à la composition correspondant à la stoechiométrie PbS. On observe dans ce système une immiscibilité entre PbS et S et une tendance à l'immiscibilité entre Pb et PbS. C'est donc dire que pour représenter ce système, en plus d'un paramètre  $\omega_0$  très négatif, il serait essentiel d'ajouter des termes qui fourniraient un apport positif de part et d'autre de la composition PbS pour reproduire cette immiscibilité apparente ou sous-jacente.

Avec un polynôme en  $Y_B$ , plus la puissance affectant la fraction équivalente  $Y_B$  est élevée, plus l'effet s'en fait sentir à proximité du composant B (voir figure 3.2). L'apport positif est donc facilement réalisable de ce côté du diagramme en utilisant un coefficient positif sur une puissance élevée de  $Y_B$ . Par contre, pour obtenir le même apport à proximité du composant A, le programme d'optimisation rencontre beaucoup plus de difficulté puisque l'effet désiré ne peut être obtenu que par soustraction de deux termes ou plus. Une optimisation de ce genre sera souvent instable.

Afin de remédier à ces problèmes, nous avons entrepris de réécrire plusieurs sections du programme FITQUAS. D'abord le compilateur a été changé pour le FORTRAN 77. Cette opération était souhaitable afin de normaliser le programme d'optimisation binaire par rapport à tous ceux disponibles sur le système F\*A\*I\*T. Ce changement permet entre autres l'utilisation de sous-routines provenant des bibliothèques du système F\*A\*I\*T (e.g. les sous routines de lecture de données, de déverminage, etc) et par le fait même, l'utilisation de FITQUAS sur ordinateur personnel, jusque-là possible uniquement sur

système central. Cette opération a nécessité la modification de la majorité des énoncés et sous-routines d'entrées/sorties.

De plus, la rapidité de l'exécution du programme a été grandement améliorée en regroupant plusieurs modules de calcul dans des sous-routines ou fonctions. Ce réaménagement permet de modifier facilement l'expression polynomiale de l'équation 3.18, si cela est désiré.

Deux types de polynômes ont été ajoutés aux fonctions de  $\omega$  et de  $\eta$ . Il s'agit de polynôme en  $Y_1$  et de polynôme de Legendre. Ainsi, l'équation 3.18 devient:

$$\begin{aligned}\omega &= \omega_0 + \sum_{i=1}^7 \omega_i Y_B^i + \sum_{j=1}^7 \omega_j Y_A^j + \sum_{k=1}^7 \omega_k L_{(k)}(Y_B) \\ \eta &= \eta_0 + \sum_{i=1}^7 \eta_i Y_B^i + \sum_{j=1}^7 \eta_j Y_A^j + \sum_{k=1}^7 \eta_k L_{(k)}(Y_B)\end{aligned}\quad (3.20)$$

où  $L_{(k)}(Y_B)$  correspond au polynôme de Legendre en  $Y_B$  de puissance  $(k)$ .

L'avantage des polynômes de Legendre est leur orthogonalité mathématique [86Pel2]. Ainsi, pour l'optimisation de l'entropie, il est possible de déterminer quelles puissances ont le plus d'effet et également de trouver la valeur des termes séparément les uns des autres. De plus, la forme de l'équation obtenue pour l'enthalpie et l'entropie en excès est souvent meilleure lorsque les polynômes de Legendre sont utilisés, particulièrement lorsqu'il y a des lacunes de miscibilité dans le système binaire. Quant au polynôme en

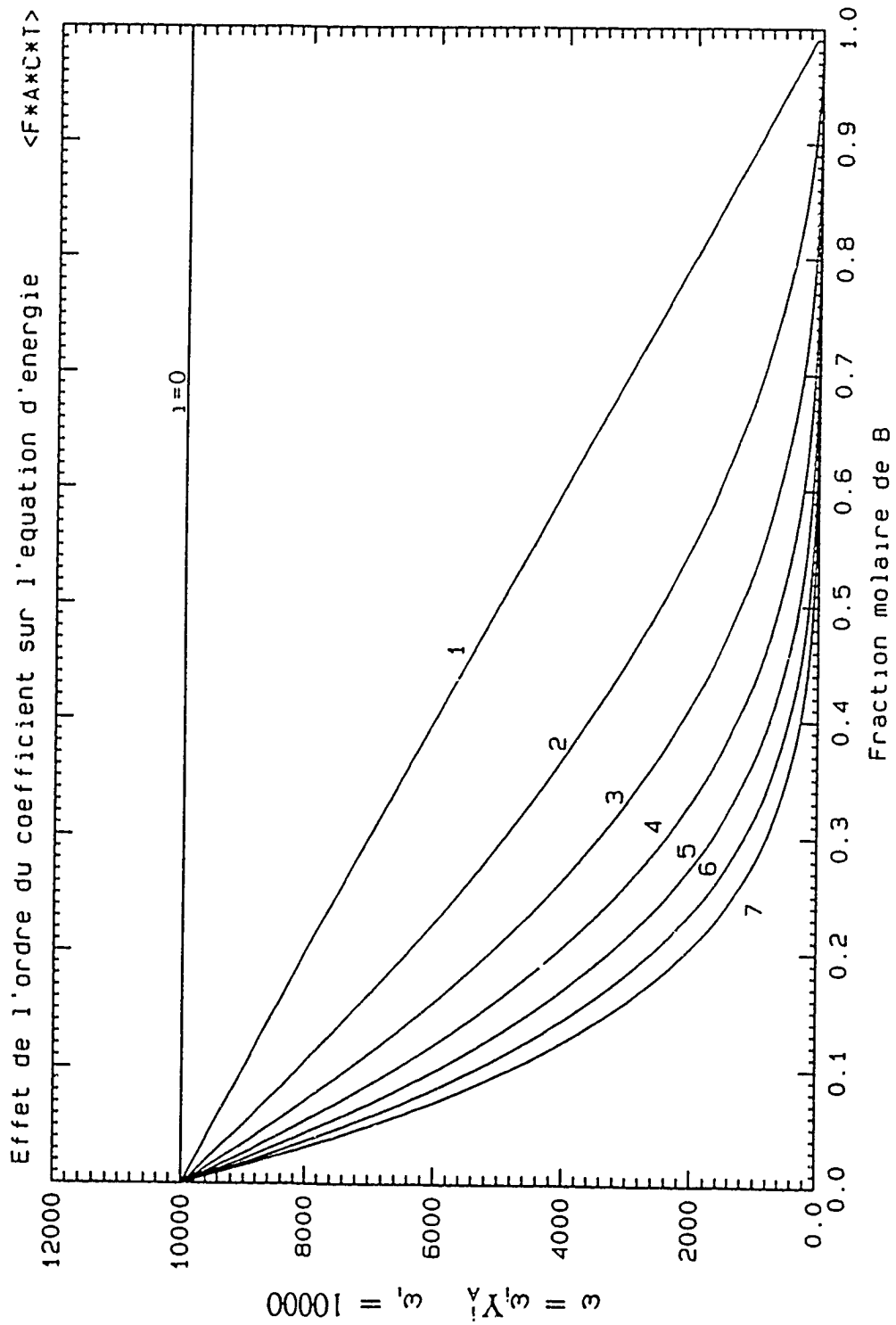


Figure 3.3 Effet de l'ordre du coefficient d'un polynôme en  $Y_A$  sur l'équation d'énergie  $\omega$

$Y_A$  il permet d'ajouter de la flexibilité. En effet, plus la puissance affectant la fraction équivalente  $Y_A$  est élevée, plus l'influence de ce terme sera à proximité du composant A (voir figure 3.3). Ainsi, l'apport positif du côté du composant A est aussi facilement obtenu que précédemment du côté du composant B avec les polynômes en  $Y_B$ .

En pratique, seulement quelques uns de ces termes sont utilisés, mais la modification permet à l'utilisateur de combiner dans une même optimisation plusieurs types de polynômes avec plusieurs puissances. Par exemple, dans l'exemple du système Pb-S, l'utilisateur pourrait choisir comme représentation polynomiale:

$$\begin{aligned}\omega &= \omega_0 + \omega_S Y_S^5 + \omega'_S Y_{Pb}^5 \\ \eta &= \eta_0 + \eta_1 L_1(Y_S)\end{aligned}\tag{3.21}$$

Cette flexibilité facilite et accélère la modélisation d'un système binaire.

Finalement, la convergence a été systématisée. Le programme reexécutera la section itérative jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit atteint. À ce moment, les coefficients choisis, le nombre d'itérations effectuées pour atteindre la convergence, la somme des déviations ainsi que les propriétés thermodynamiques calculées à chaque point expérimental apparaissent à l'écran.

La convergence est vérifiée après chaque calcul. Cette vérification est effectuée en observant la différence entre les sommes des déviations de deux itérations successives. Lorsque cette différence diminue, le programme considère que la solution est en train de

converger. Lorsqu'elle augmente, le programme considère que le calcul est en train de diverger. Il arrête alors l'exécution et en avertit l'utilisateur. Cet événement peut cependant être une anomalie passagère dans le processus de convergence: l'utilisateur peut alors redémarrer le programme qui utilisera les dernières valeurs comme nouveaux estimés de départ.

Toutes ces modifications et améliorations sont désormais disponibles à tous et le programme FITQUAS pourra être incorporé prochainement au système F\*A\*I\*T. La structure du programme est toujours sur la base du mode question-réponse.

### 3.5 Utilisation du programme OPTQUAS

Nous avons déjà mentionné que des termes ternaires devaient parfois être ajoutés afin d'améliorer la modélisation. Un programme est disponible pour l'optimisation de termes ternaires dans le modèle quasichimique. Ce programme, nommé OPTQUAS, est peu convivial mais fonctionne bien.

Le programme n'emploie pas la structure question-réponse: l'utilisateur doit remplir un fichier à l'aide d'un éditeur. Parmi les informations qui doivent être incluses, nous retrouvons les coefficients des binaires, les propriétés des composants purs, les paramètres de charge, les points expérimentaux, etc. De plus, la puissance des



coefficients ternaires qui veulent être optimisés sont précisés. Le programme procédera de la même façon que FITQUAS, i.e. par itérations. Il s'arrête après chaque itération et l'utilisateur doit indiquer au programme de continuer jusqu'à ce qu'il y ait convergence.

Un des avantages de ce programme est qu'il peut optimiser un terme binaire à partir des données d'un ternaire. En effet, dans certaines situations, aucune information sur un binaire n'existe. Il peut alors être utile d'optimiser cette interaction binaire à partir d'un ternaire.

Néanmoins, ce programme ne constitue pas toujours la solution idéale. Dans certaines situations, il s'est avéré très utile; dans d'autres, il était préférable de procéder par essais et erreurs en utilisant le programme EQUILIB (le logiciel de minimisation de l'énergie libre). L'avantage d'EQUILIB est la possibilité de voir très facilement les tendances thermodynamiques sous-jacentes. Ainsi, dans un équilibre entre deux solutions par exemple, il est plus rapide de procéder par essais et erreurs avec EQUILIB parce que l'on suit mieux l'influence de chaque terme additionnel.

## CHAPITRE 4

### *PHASE MÉTALLIQUE DE PLOMB*

---

#### 4.1 Description

Le plomb métallique peut contenir plusieurs impuretés en solution. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux éléments cuivre, soufre, arsenic et argent, auxquels nous avons ajouté sept autres solutés qui ont été choisis parce qu'ils constituent la grande majorité des éléments que l'on retrouve dans les minerais utilisés dans la pyrométallurgie du plomb. Il s'agit donc, en plus des quatre éléments mentionnés plus haut, de l'or, de l'étain, de l'antimoine, du zinc, du sodium, du fer et du bismuth.

Les coefficients proposés dans ce travail sont capables de reproduire les propriétés thermodynamiques des solutés et du solvant pour une gamme étendue de concentrations. Par exemple, pour les systèmes binaires, (un soluté dans le plomb liquide), le modèle est valable pour une fourchette de concentrations allant de 0 à 20 % molaire minimum. Pour les systèmes ternaires, des données ont pu être trouvées sur 40 des 55 systèmes possibles. Comme ce travail vise également à rassembler toute l'information disponible sur l'ensemble des systèmes ternaires concernés, nous avons tenté d'effectuer une revue bibliographique complète rassemblant toutes les publications sur les diagrammes de

phases et les propriétés thermodynamiques. Une liste exhaustive en est donnée au Tableau 4.4. Ainsi, même si une publication n'était pas utilisable aux fins de cette optimisation thermodynamique, nous l'avons néanmoins incluse au Tableau 4.4. Le tableau 4.1 présente les 55 systèmes ternaires et les 11 systèmes binaires en indiquant les paramètres qui ont été estimés ou optimisés.

Les paramètres d'interaction ont été obtenus à partir des données expérimentales sauf dans les situations où le système binaire a été modélisé lors de l'optimisation du speiss (chapitre 5). En effet, le modèle du speiss comprend six éléments: le plomb, le cuivre, le fer, le zinc, le soufre et l'arsenic. Lors de la modélisation de cette phase, le domaine de composition considéré était plus large que pour l'alliage de plomb de sorte que la quantité de travaux expérimentaux analysés était plus importante. Nous jugeons que les prédictions du modèle du speiss sont probablement très représentatives de la thermodynamique de ces systèmes et constituent un excellent point de référence pour la détermination des paramètres d'interaction dans cette modélisation. Par ailleurs, il est nécessaire d'avoir une cohérence entre les deux modèles, i.e. qu'on doit obtenir les mêmes propriétés pour une même solution qu'elle soit calculée avec le modèle du speiss ou le modèle de la phase métallique de plomb.

Dans deux systèmes ternaires, nous avons rencontré un comportement particulier. En effet, dans les systèmes Bi-Na-Pb et Cu-S-Pb, l'interaction entre les deux solutés est très importante et il apparaît impossible de reproduire les données expérimentales avec

l'introduction d'un paramètre d'interaction ternaire qui aurait un sens physique. Nous avons réalisé que cette interaction très forte entraîne l'apparition d'une association entre les solutés dans le plomb liquide. En effet, l'addition du sodium dans un alliage Bi-Pb ou du cuivre dans un alliage Pb-S, provoque une diminution très marquée de l'activité du bismuth ou du soufre dans l'alliage (l'inverse est également vrai). Aussi, plus la température est élevée, moins cet effet est prononcé, ce qui reflète l'importance grandissante de l'entropie configurationnelle par rapport à l'enthalpie. Dans ces deux systèmes ternaires, l'introduction du concept d'une particule associée, BiNa ou CuS dans l'élaboration de la modélisation, nous a permis de reproduire l'ensemble des données expérimentales à l'intérieur des marges d'incertitude.

Ainsi, la thermodynamique nous donne de l'information très utile quant à la structure chimique de l'alliage liquide dans ces systèmes: les solutés s'associent partiellement pour former des molécules dans le plomb.

Ce concept pourrait également être utilisé dans d'autres solvants, e.g. le fer liquide. En effet, il a été reconnu que l'aluminium et l'oxygène réagissent fortement dans le fer liquide et qu'il n'est pas possible de modéliser les propriétés thermodynamiques de ces solutés avec le formalisme des paramètres d'interaction. Nous venons de prouver dans le cadre de ce travail que l'introduction d'une particule associée  $Al_nO_m$  à l'état liquide permettrait à la fois de conserver la théorie des paramètres d'interaction et de modéliser le système thermodynamiquement.

Les paramètres optimisés sont présentés aux Tableaux 4.2 et 4.3 et sont accompagnés de l'incertitude estimée dans chaque cas. Ils n'ont jamais dépassé le deuxième ordre dans les binaires (sous-régulier) et le premier ordre dans les ternaires. Nous considérons que l'alliage multicomposant est adéquatement modélisé tant que la concentration molaire en plomb dépasse 80 %.

**Tableau 4.1** Présentation des paramètres d'interaction possible  
Légende: O (optimisés) E (estimés)

	Ag	As	Au	Bi	Cu	Fe	Na	S	Sb	Sn	Zn
Ag	O	O	O	O	O	E	E	O	O	O	E
As		O	E	E	O	O	O	E	O	O	E
Au			O	O	O	E	E	O	E	O	O
Bi				O	O	O	O	O	O	O	O
Cu					O	O	E	O	O	O	O
Fe						O	E	O	E	E	E
Na							O	E	E	O	E
S								O	O	O	E
Sb									O	O	O
Sn										O	O
Zn											O

Cependant, cette limite est conservatrice puisque dans plusieurs systèmes, tels ceux contenant du Bi, du Cu, du Sn, du Sb, du Au, du Ag, la gamme de compositions qui est couverte atteint facilement 70 % Pb et parfois 60 % Pb. Quant à la gamme de

température où le modèle est valide, nous pouvons affirmer sans hésitation qu'elle se situe entre 300°C et 1200°C. Cependant, compte tenu de la valeur des termes enthalpiques et entropiques qui ont été optimisés, nous estimons que la limite supérieure est probablement beaucoup plus élevée (jusqu'à 1500°C).

Tableau 4.2 Paramètres d'interaction binaires ( $\epsilon_{ii}$  et  $\epsilon_{iii}$ )

SYSTÈME	PARAMÈTRES	INCERTITUDE
Ag-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{Ag} = -0.7652 + 1738/T$ $\epsilon_{AgAg} = 1.5304 - 3476/T$	$\pm 5\%$ $\gamma^{\circ}$ et $\epsilon$
As-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{As} = 250/T$ $\epsilon_{AsAs} = -2188/T$ $\epsilon_{AsAsAs} = 2532/T$	+ 500/T, -250/T sur $\gamma^{\circ}$ $\pm 15\%$ sur les deux $\epsilon$
Au-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{Au} = -0.5370 - 1115/T$ $C_{AuAu} = 1.0740 + 2231/T$	$\pm 15\%$ sur $\gamma^{\circ}$ et $\epsilon$
Bi-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{Bi} = -0.1730 - 452/T$ $\epsilon_{BiBi} = 0.3459 + 905/T$	$\pm 10\%$ sur $\gamma^{\circ}$ et $\epsilon$
Cu-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{Cu} = -0.3879 + 3065/T$ $\epsilon_{CuCu} = 0.7758 - 6130/T$	$\pm 5\%$ sur $\gamma^{\circ}$ et $\epsilon$
Fe-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{Fe} = -1.1775 + 11048/T$ $\epsilon_{FeFe} = 2.3551 - 22095/T$	$\pm 10\%$ sur $\gamma^{\circ}$ et $\epsilon$
Na-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{Na} = 1.1137 - 4843/T$ $\epsilon_{NaNa} = 4.470 - 1130/T$ $\epsilon_{NaNaNa} = -10.046 + 16225/T$	$\pm 5\%$ sur $\gamma^{\circ}$ et les deux $\epsilon$
S-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{S} = -0.7074 - 4918/T$ $\epsilon_{SS} = 1.4147 - 5218/T$ $\epsilon_{SSS} = 22580/T$	$\pm 5\%$ sur $\gamma^{\circ}$ et les deux $\epsilon$
Sb-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{Sb} = -0.3627 + 42/T$ $\epsilon_{SbSb} = 0.7255 - 84/T$	$\pm 100/T$ sur $\gamma^{\circ}$ et $\epsilon$
Sn-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{Sn} = 0.2931 + 592/T$ $\epsilon_{SnSn} = -0.5862 - 1185/T$	$\pm 10\%$ sur $\gamma^{\circ}$ et $\epsilon$
Zn-Pb	$\ln \gamma^{\circ}_{Zn} = -1.1143 + 3001/T$ $\epsilon_{ZnZn} = 2.2290 - 4580/T$ $\epsilon_{ZnZnZn} = -2133/T$	$\pm 5\%$ sur $\gamma^{\circ}$ et $\epsilon$

Tableau 4.3 Paramètres d'interaction ternaires,  $\epsilon_{ij}$ 

	As	Au	Bi	Cu	Fe
Ag	- 5000/T ± 50 %	+ 3230/T ± 50 %	- 1925/T ± 50 %	- 4100/T ± 20 %	--
As		--	--	- 12049/T + 2.976 ± 20 %	- 43813/T + 2.9786 ± 30%
Au			736/T ± 1000/T	0 ± 2000/T	--
Bi				- 776/T ± 1000/T	+ 335/T ± 50 %
Cu					- 9952/T - 0.747 ± 30%
Fe					
Na					
S					
Sb					
Sn					

\* Voir texte pour explication, car dans ces systèmes une espèce associée est présumée



Tableau 4.3 Paramètres d'interaction ternaires,  $\epsilon_{ij}$  (suite)

	Na	S	Sb	Sn	Zn
Ag	--	+ 2692/T ± 50 %	- 4276/T ± 25 %	- 2000/T ± 100 %	1.4105 - 7217/T ± 20 %
As	- 10000/T ± 50 %	0 ± 1000K <del>1000</del>	0 ± 2000/T	- 3300/T ± 60 %	- 4559/T - 1.532 ± 40 %
Au	--	3611/T ± 50 %	--	- 5464/T ± 50 %	- 9405/T ± 50 %
Bi	0 ± 1000/T*	- 691/T ± 1000/T	0 ± <del>1000</del> /T	+ 284/T ± 1000/T	- 833/T ± 800/T
Cu	--	0 ± 1000/T*	- 4000/T ± 50 %	- 5300/T ± 20 %	0 ± 2000/T
Fe	--	- 5000/T ± 100 %	+ 3500/T ± 100 %	0 ± 2000/T	--
Na		--	--	0 ± 2000/T	--
S			+ 610/T ± 1000/T	- 2068/T ± 50 %	- 6813/T ± 40 %
Sb				0 ± 1500/T	10 7211 - 15202/T ± 20 %
Sn					4.5845 - 6345/T ± 20 %

\* Voir texte pour explication, car dans ces systèmes une espèce associée est présumée

Tableau 4.4 Revue bibliographique de tous les systèmes ternaires évalués

Système	Mesures d'activité ou d'enthalpie	Diagramme de phases	État solide	Évaluation, Modélisation
Ag-As-Pb		69Ekl		
Ag-Au-Pb	69Hag2	70Bha, 86Has, 87Has, 87Hum1	75Tu	72Eva, 72Spe, 73Kap, 80Bul1, 90Pri
Ag-Bi-Pb	81Gre, 84Gre		62Kup	76Zim, 80Bul2, 85Gre1
Ag-Cu-Pb	74Hay, 82Naz	07Fri2, 47Hub, 76For		40Jan, 77Cha, 86Hay
Ag-S-Pb	56Hag1, 66Twi, 73Moh, 82Kau2	24Gue2, 41Ura, 53Vog, 67Cra	85Sli	40Jan
Ag-Sb-Pb		23Gue1, 43Blu, 44Rlu		
Ag-Sn-Pb	73Jag	12Par, 13Par, 46Ear, 86Not, 86Tar	33Gar	76Cho
Ag-Zn-Pb	67Pehl, 72Ber, 76Mol	1890Wri, 11Kre1, 11Kre2, 15Bog, 25 Nai, 32Wil, 47Jol, 48Hen, 50Joh, 51Sei, 52Sei, 55Sei, 60Pet		41Hof, 54Dav, 65Bur
As-Cu-Pb	86Aza	36Dic, 48Kle, 59Har, 63Dav, 66Kry, 67Jac, 77Mat, 78Hin, 79Aza		86Nov

Tableau 4.4 Revue bibliographique de tous les systèmes ternaires évalués (suite)

Système	Mesures d'activité ou d'enthalpie	Diagramme de phases	État solide	Évaluation, Modélisation
As-Fe-Pb		32Bum, 63Nis, 78Hin, 79Aza		86Nov
As-Na-Pb		49Jol1		
As-S-Pb		68Rol, 76Bha		
As-Sb-Pb		27Abe		70Hof
As-Sn-Pb		73Hut2, 73Hut3		
As-Zn-Pb		49Jol2, 77Aza		
Au-Bi-Pb		87Cha, 90Reb1		90Reb2
Au-Cu-Pb	74Hay	55Ura		79Cha, 90Pri
Au-S-Pb	66Twi			
Au-Sn-Pb		66Pri, 67Pri, 68Kar, 84Hum, 85Hum, 87Hum2		90Pri
Au-Zn-Pb	67Peh1	24Tam, 49Jol2		90Pri
Bi-Cu-Pb	70Aza, 74Hay, 84Kam1	69Wee, 87Aki	59Pal	79Cha

Tableau 4.4 Revue bibliographique de tous les systèmes ternaires évalués (suite)

Système	Mesures d'activité ou d'enthalpie	Diagramme de phases	État solide	Évaluation, Modélisation
Bi-Fe-Pb		69Wee		
Bi-Na-Pb	62Koh, 62Wat2, 71Mor2, 78Mai, 82Vor, 84Der			
Bi-S-Pb	56Hag1, 66Twi	67Cra, 69Sal, 71God, 74God, 77Sad	86Ti12	69Sal
Bi-Sb-Pb	84Kam1	27Mor, 40Van		
Bi-Sn-Pb	68Yaz2, 70Roz, 76Jen, 77Abu, 84Kam2, 88Bad	1898Cha, 53Ho, 58Ger, 73Tho, 75Ovr, 87Zak		40Jan, 70Efr, 71Efr, 73Tho, 76Pel
Bi-Zn-Pb	56Val, 67Peh2, 69Pta, 70Mos	27Fin, 37Jan, 44Muz, 55Sei, 77Ase		57Fio, 69Glu, 75Gay, 87Mal
Cu-Fe-Pb	79Pom	24Gue1, 59Sch, 79Sta, 85Mos		74Sig, 79Cha, 77Wyp

Tableau 4.4 Revue bibliographique de tous les systèmes ternaires évalués (suite)

Système	Mesures d'activité ou d'enthalpie	Diagramme de phases	État solide	Évaluation, Modélisation
Cu-S-Pb	56Hag1, 56Hag2, 66Twi, 70Azu, 70Gra, 82Cho, 82Kau1, 82Slv	34Gue1, 34Gue2, 36Jan, 63Dav, 70Azu, 75Asa, 76Kop2, 82Cho, 82Got2, 83Cho, 83Got2, 83Snu, 85Cho, 86Cho, 86Ona		70Hof, 77Cho, 83Got1
Cu-Sb-Pb	72Dee, 72Gol, 73Kir, 74Kir2, 75Kun	23Sch, 27Mor, 41Hof, 41Sch, 59Har, 63Dav, 66Kry		70Hof, 79Cha
Cu-Sn-Pb	70Aza, 74Hay	10Gio, 29Gue, 31Bri, 32Blu, 32Ves1, 32Ves2, 40Jan, 59Har, 63Dav, 66Kry, 70Oya, 83Mar, 83Pik	86Szy	70Hof, 79Cha, 87Ryc
Cu-Zn-Pb	83Kun	14Par, 22Nic, 29Bau, 43Dan, 48Hen, 48Jol, 55Sei, 72Leo	06Gui, 12Car, 29Van	79Cha
Fe-S-Pb		07F13, 26Gue, 33Ura, 34Bre, 38Hew, 67Bre		89Rag
Fe-Sb-Pb	89Kim			

Tableau 4.4 Revue bibliographique de tous les systèmes ternaires évalués (suite)

Système	Mesures d'activité ou d'enthalpie	Diagramme de phases	État solide	Évaluation, Modélisation
Fe-Sn-Pb		59Sch		
Bi-Sn-Pb	82Ver	19Goe		70Hof
S-Sb-Pb	56Hag1, 66Twi	12Jae, 18Lit, 23Gue2, 60Kno, 70Gar, 73Gar, 75Zar, 77Rus	48Rob1, 48Rob2, 68Jam, 76Nek, 86Til1	
S-Sn-Pb	53Hag1, 66Twi	50Vog, 76Lat	35Hof, 69Ste, 76Nek	70Hof
Sb-Sn-Pb	67Mis, 80Seb, 88Bad	11Cam, 11Loe1, 11Loe2, 12Cam, 19Hey, 27Boc, 31Iwa, 34Bau, 35Wea, 37Sem, 63Kog	27Mor, 28Mor, 30Aok, 59Aok	84Sze, 85Osa, 89Bad
Sb-Zn-Pb	67Peh2	1893Wri, 25Jam, 59Pon, 77Aas, 77Lyu		70Hof
Sn-Zn-Pb	59Fio, 65Cle, 65Oka, 74Mos, 75Mos	1893Wri, 11Lev, 39Gue, 40Mon, 43Dan, 51Lin, 69Ans, 77Aas, 77Lyu		69Glu, 70Hof

## 4.2 Systèmes binaires

### 4.2.1 Système Ag-Pb

Karakaya et Thompson<sup>(1)</sup> ont effectué une évaluation complète et une optimisation de ce système. Les données qu'ils ont sélectionnées<sup>(1)</sup> ont été utilisées pour l'optimisation faite ici. La seule information fournissant l'activité du soluté dans le plomb provient du liquide en équilibre avec la solution solide d'argent ( $X_{Ag} \geq 0.045$ ). En supposant une solution raoultienne pour le solide riche en argent [52Fuk] combinée aux points du liquidus [30Yol, 79Esd], nous avons calculé les propriétés de l'alliage. Ont également été inclus dans cette optimisation les mesures de l'enthalpie de mélange [56Kle, 68Ita, 68Koz, 69Hul] obtenues par calorimétrie et celles d'activité du plomb [68Hag, 71Jac, 78Iwa] obtenues par pile électrochimique. Dans le domaine d'intérêt, ( $X_{Pb} \geq 0.8$ ) l'expression de l'énergie de Gibbs en excès calculée ici donne des propriétés presque identiques à celles obtenues par Karakaya et Thompson [87Kar].

### 4.2.2 Système As-Pb

Les termes obtenus pour ce système sont basés sur l'évaluation effectuée dans ce travail pour le speiss. Les coefficients ont été optimisés à partir du même choix de résultats expérimentaux et permettent d'obtenir des propriétés et un diagramme de phase pratiquement identiques. Ce système est proche de l'idéalité, mais il est nécessaire

d'utiliser un paramètre de second ordre pour représenter la pente négative du logarithme du coefficient d'activité d'arsenic en fonction de la composition.

#### 4.2.3 Système Au-Pb

Okamoto et Massalski [84Oka] ont publié une revue de la littérature et une évaluation complète de ce système. Ils ont trouvé que le liquidus du côté du plomb est très bien défini, que la solubilité solide de l'or dans le plomb est négligeable, et que les mesures des propriétés thermodynamiques, enthalpie de mélange et activités, sont incertaines.

Aucun travail expérimental n'a déterminé l'activité de ce soluté explicitement. Même sur le diagramme de phases, il n'est pas possible d'obtenir cette information puisque le liquidus en équilibre avec l'or solide n'apparaît qu'à des concentrations supérieures à  $X_{Au} > 0.57$ . Entre le liquidus pour le plomb et l'or solide, le liquide est en équilibre avec des composés intermétalliques dont les propriétés thermodynamiques sont mal connues de sorte qu'il est difficile d'évaluer l'activité de l'or. Pour évaluer les propriétés de ce soluté, nous avons préféré considérer les mesures calorimétriques de Kleppa [56Kle] et de Jena *et al.* [67Jen], ainsi que l'activité de l'or calculée à partir de l'équation optimisée par [84Oka] à l'eutectique et au péritectique ( $L + Au_2Pb \rightarrow AuPb_2$ ).



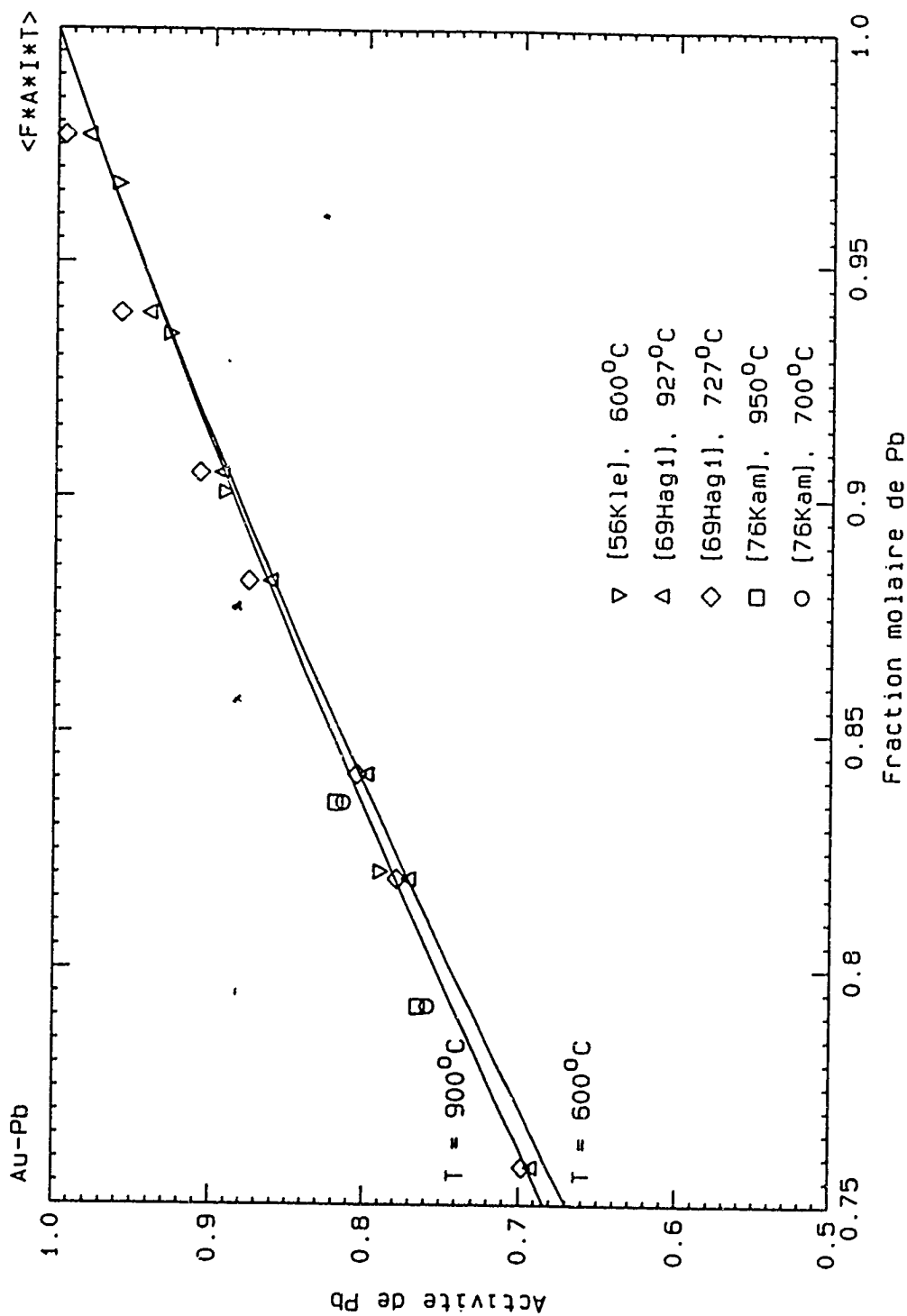


Figure 4.1 Activité du plomb dans le liquide du système Au-Pb ( $X_{Au} \leq 0.25$ )  
(L'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

Les résultats d'enthalpie [56Kle, 67Jen] sont basés sur la chaleur de formation à partir du plomb liquide et de l'or solide. Leurs résultats ont été transformés en utilisant l'enthalpie de fusion de l'or donné au chapitre 2 afin de connaître l'enthalpie de formation à partir des liquides purs. Les résultats de Kleppa [56Kle] à 623K sont plus exothermiques que ceux à 723K, mais sont en excellent accord avec ceux de Jena *et al.* [67Jen] qui ont également été obtenus à 623K.

L'enthalpie de mélange calculée est à peu près identique aux résultats de Jena *et al.* [67Jen] et à ceux de Kleppa à 623K [56Kle], mais sont légèrement plus exothermiques que les résultats de Kleppa à 723K (500 J/mol à  $X_{Au} = 0.2173$ ). Pour reproduire l'enthalpie aux deux températures, il aurait fallu ajouter une dépendance avec la température du terme enthalpique. Compte tenu de la marge d'incertitude dans les mesures calorimétriques, nous jugeons que cet ajout n'est pas justifié. Quant aux valeurs prédites de l'activité de l'or au péritectique et à l'eutectique, elles sont pratiquement identiques à celles calculées par [84Oka].

#### 4.2.4 Système Bi - Pb

Le diagramme de phases de ce système [73Hul] présente une grande solubilité à l'état solide (particulièrement dans le cas du bismuth dans le plomb), un composé non-stoechiométrique et incongruent se décomposant à 457°C pour former une solution riche

en plomb et un liquide, un eutectique à 398°C et un eutectoïde à 227°C.

Quelques groupes d'auteurs ont obtenu l'activité du bismuth dans l'alliage riche en plomb: [54Gon, 66Sen, 71Fru] ont mesuré la pression de vapeur du bismuth au-dessus de l'alliage tandis que [72Cod, 76Meh] ont préféré une pile électrochimique avec un électrolyte  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ . Les résultats de [71Fru, 72Cod] s'accordent bien tandis que ceux de [54Gon] sont plus élevés et ceux de [66Sen, 76Meh] sont bas.

L'enthalpie de mélange obtenue par calorimétrie [27Kaw, 36Von, 50Geg, 55Kle1, 56Wit, 58Wit, 68Cas, 68Yaz1, 74Bus, 83Rts2, 85Gur] et l'activité du plomb mesurée par pile électrochimique [36Str1, 51Ell, 59Ter, 60Niw, 62Koh, 62Wat1, 73Mos, 77Pra, 77Mol, 81Sug, 86Mik] ont quant à elles été étudiées à de nombreuses reprises. La majorité s'accorde bien à l'exception des résultats d'enthalpie de [27Kaw, 36Von, 50Geg] qui sont trop bas et les mesures d'activités du plomb de [62Koh, 62Wat1] qui sont trop élevées.

En mettant l'accent sur les résultats d'activité de bismuth de [71Fru, 72Cod], une optimisation a été effectuée sur l'ensemble des résultats expérimentaux qui s'accordent bien. Les courbes calculées sont présentées dans les figures 4.2 à 4.4.

#### 4.2.5 Systèmes Cu - Pb et Fe - Pb

Les termes obtenus pour ces systèmes sont basés sur l'évaluation effectuée dans ce travail pour le speiss. Les coefficients ont été optimisés à partir du même choix de résultats expérimentaux et permettent d'obtenir des propriétés et un diagramme de phase pratiquement identiques

#### 4.2.6 Système Na - Pb

Plusieurs publications donnent l'activité du sodium dans l'alliage sont disponibles. Une pile électrochimique a permis à plusieurs auteurs d'obtenir des mesures d'activités sur tout le diagramme. Ces mesures [56Por, 57Ala, 58Mor, 59Lan, 62Koh, 62Wat3, 66Chu, 70Bar, 71Mor2, 75Fra, 83Mat, 84Iwa] s'entendent généralement bien aux concentrations plus faibles en sodium ( $X_{Na} \leq 0.2$ ). Les données de Fisher et Johnson [70Fis] obtenues par une technique isopiétique s'accordent avec les autres. En particulier, certains auteurs [76Mao, 81Mor, 84Der, 85Sab] ont étudié les potentiels

chimiques du sodium dans les solutions diluées avec une pile électrochimique: les résultats de Maiorova [76Mao] sont un peu hauts (200-400 J/mol), ceux de Dergacheva *et al.* [84Der] sont élevés au-dessus de 5 % de sodium, les deux autres [81Mor, 85Sab] s'entendent bien.

Étant donné la multitude d'expérimentations donnant l'activité du sodium dans le plomb à travers une grande fourchette de températures, il est possible de comparer la dépendance mesurée du coefficient d'activité en fonction de la température et d'observer un bon accord entre les différents auteurs [58Mor, 59Lan, 70Bar, 71Mor2, 75Fra, 85Sab]. Grâce à cette concordance, nous avons pu optimiser les termes entropiques d'abord, pour ensuite utiliser le reste des données d'activité afin d'obtenir les termes enthalpiques. La courbe du logarithme du coefficient d'activité du Na est donné à la figure 4.5.

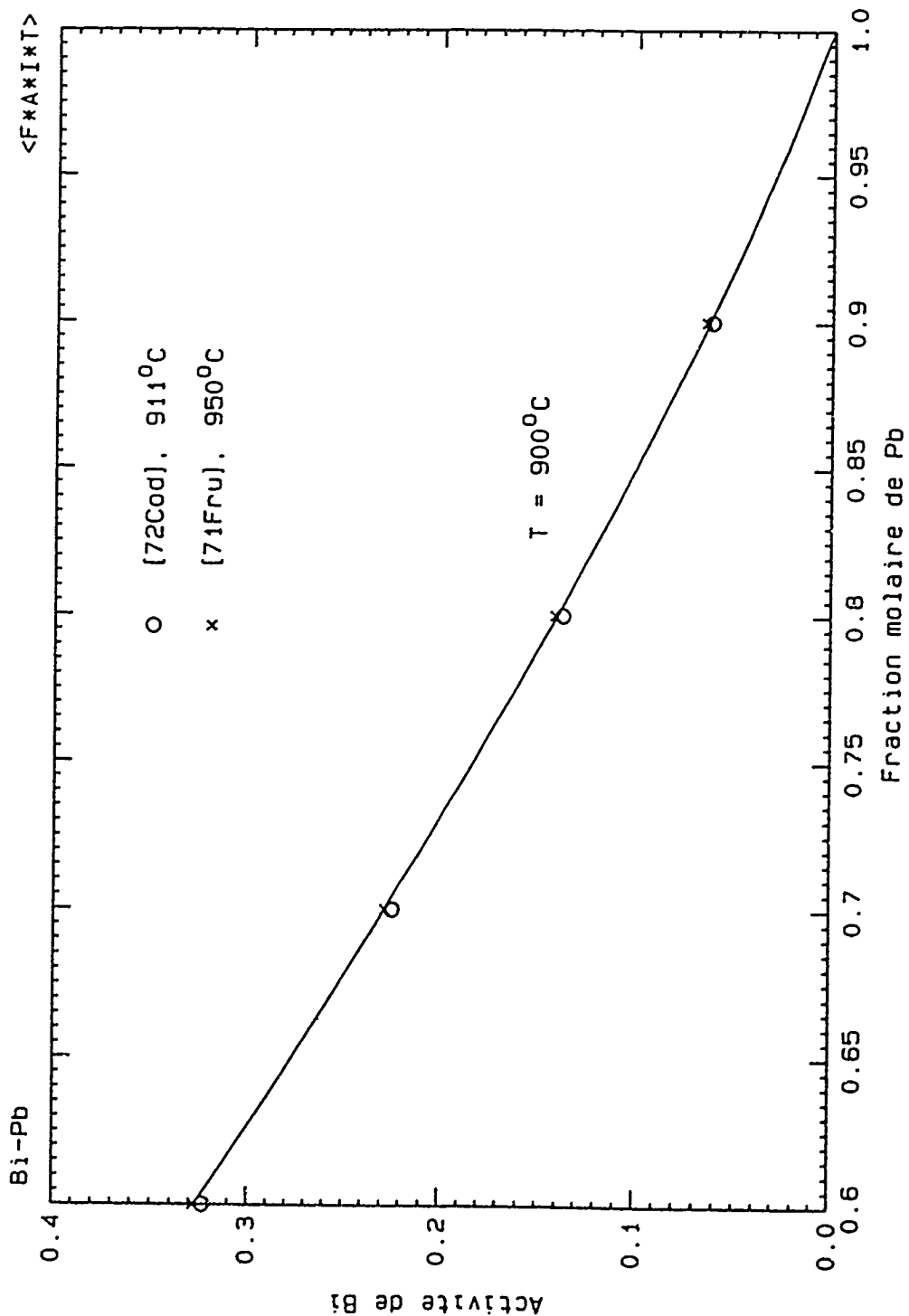


Figure 4.2 Activité du Bi dans le liquide du système Bi-Pb ( $X_{\text{Bi}} \leq 0.40$ )  
(l'activité est relative à l'état standard liquide  
et la courbe est calculée)

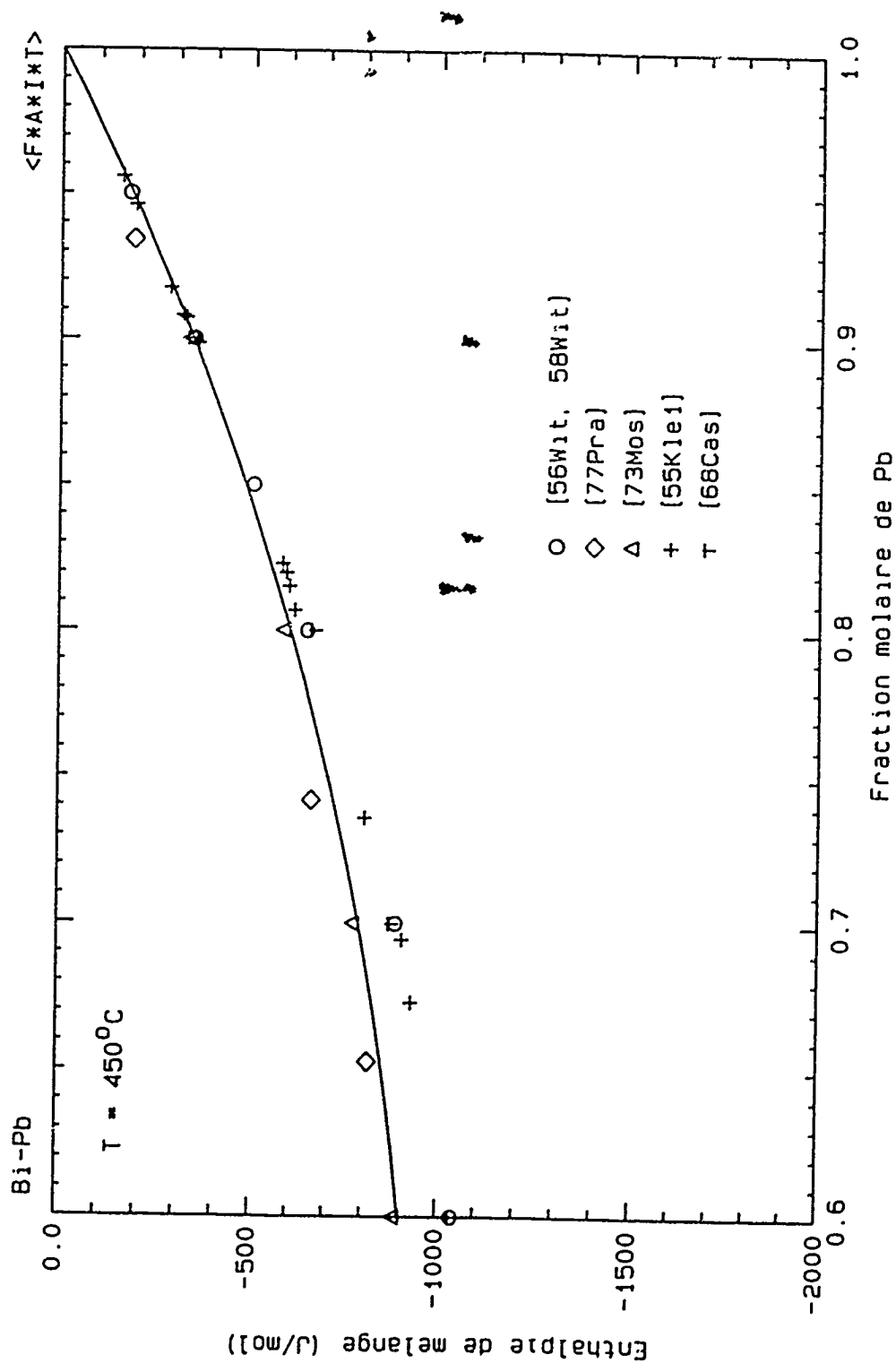


Figure 4.3 Enthalpie de mélange du liquide dans le système Bi-Pb  
 $(X_{\text{Bi}} \leq 0.40)$   
 (la courbe est calculée)

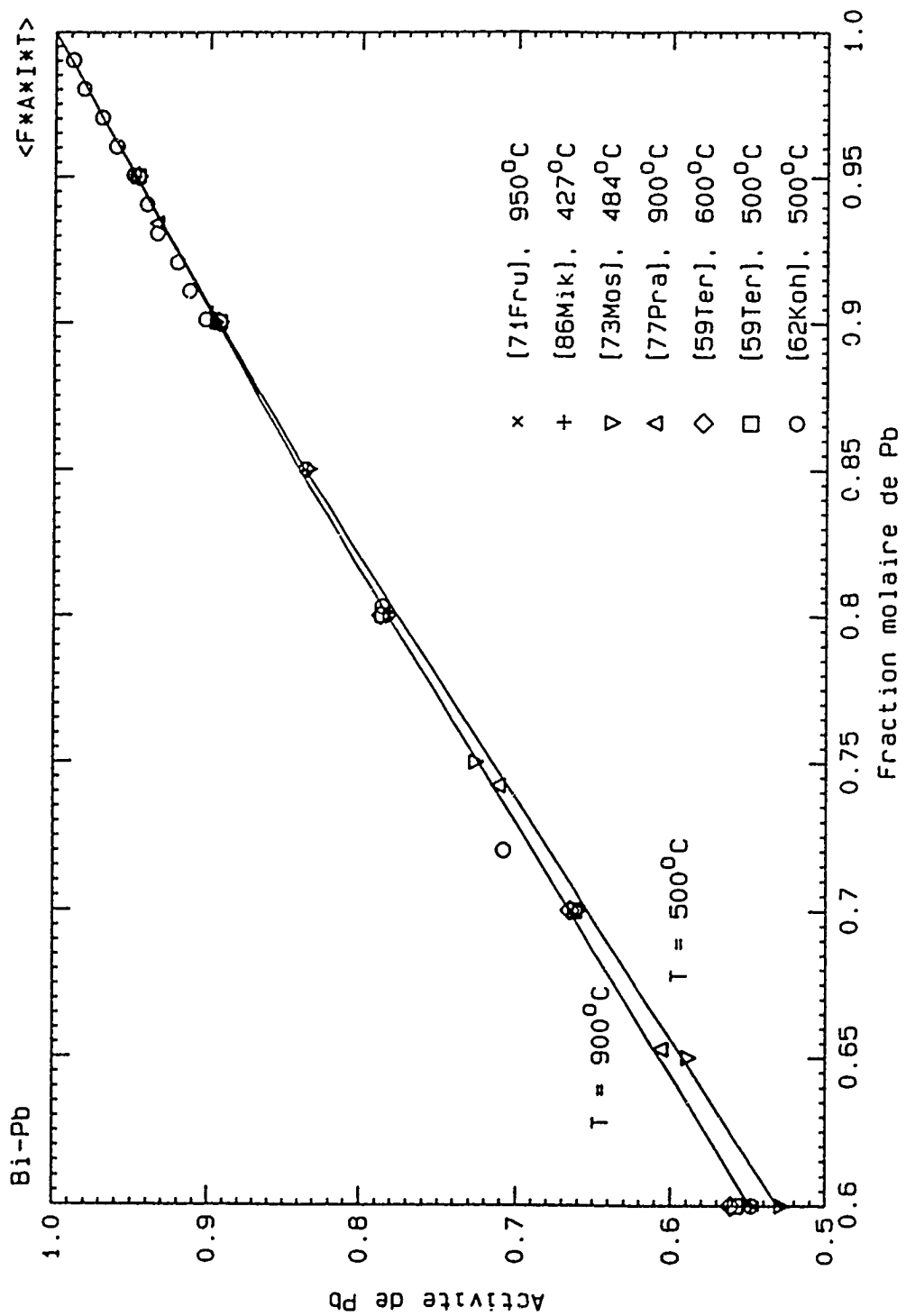


Figure 4.4 Activité du Pb dans le liquide du système Bi-Pb ( $X_{Bi} \leq 0.40$ )  
(l'activité est relative à l'état standard liquide  
et les courbes sont calculées)



#### 4.2.7 Système Pb - S

Les termes obtenus pour ce système sont basés sur l'évaluation effectuée dans ce travail pour le speiss. Les coefficients ont été optimisés à partir du même choix de résultats expérimentaux et permettent d'obtenir des propriétés et un diagramme de phase pratiquement identiques. Dans le calcul du diagramme de phases, le composé PbS a été présumé stoechiométrique et ses propriétés thermodynamiques sont données au tableau 7.2.

#### 4.2.8 Système Pb - Sb

Ce système binaire a fait l'objet d'une évaluation et d'une optimisation en 1981 [81Ash]. La recherche bibliographique est incomplète et l'optimisation est basée exclusivement sur les données thermodynamiques de Hultgren *et al.* [73Hul] et sur les points d'équilibre du diagramme de phases [23Dea, 44Blu, 76Moz].

Ce système est du type simple eutectique avec solubilité non négligeable à l'état solide. Les données expérimentales pour le liquidus et le solidus qui ont été approuvées dans l'évaluation citée plus haut ont été acceptées ici. Ainsi, la limite de solubilité de l'antimoine dans le plomb est tirée des travaux de Pellini et Rhines [43Pel] et les points du liquidus de ceux de Dean [23Dea], Blumenthal [44Blu] et Moser *et al.* [76Mos1].

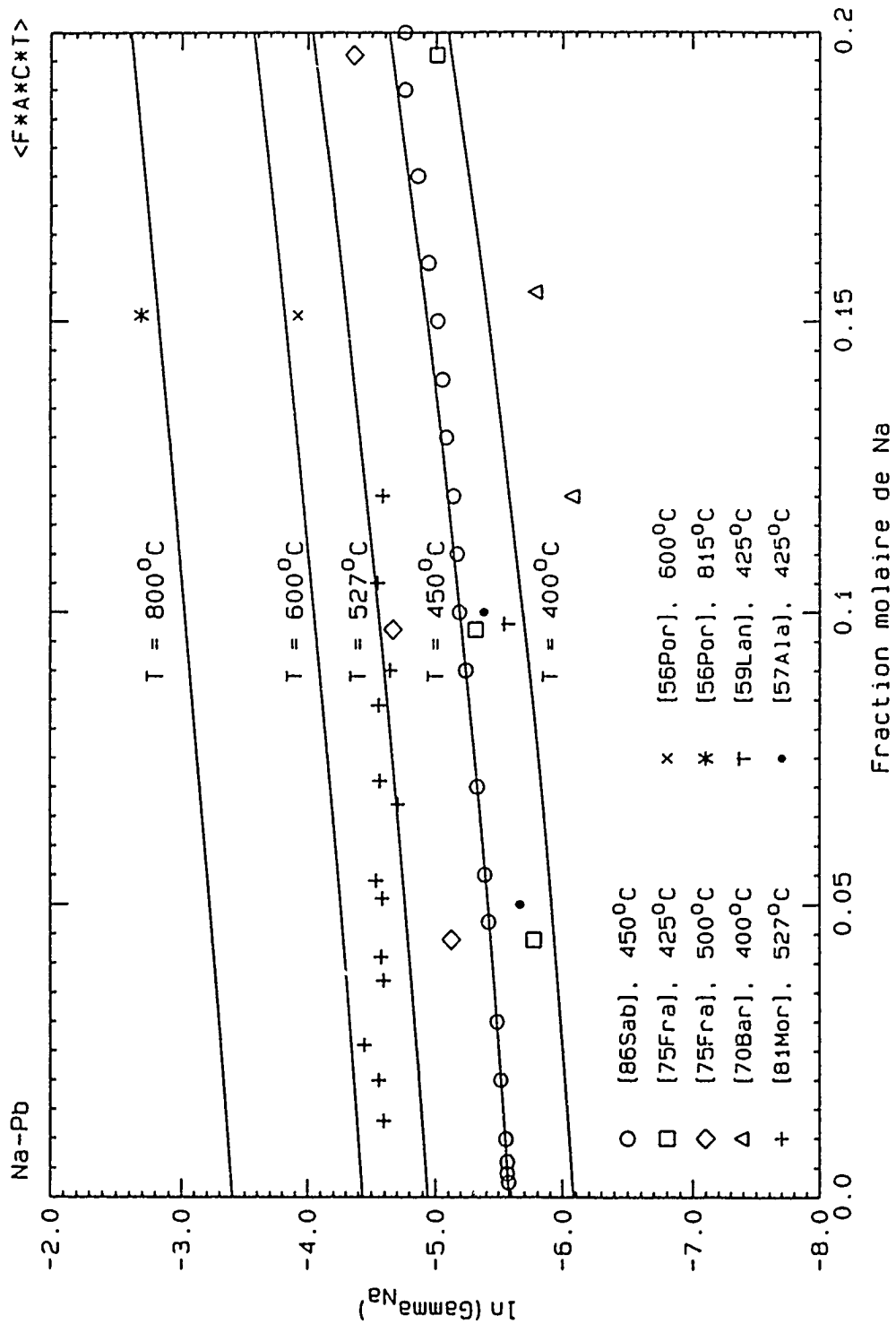


Figure 4.5 Coefficient d'activité du Na dans le liquide du système Na-Pb ( $X_{Na} \leq 0.2$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

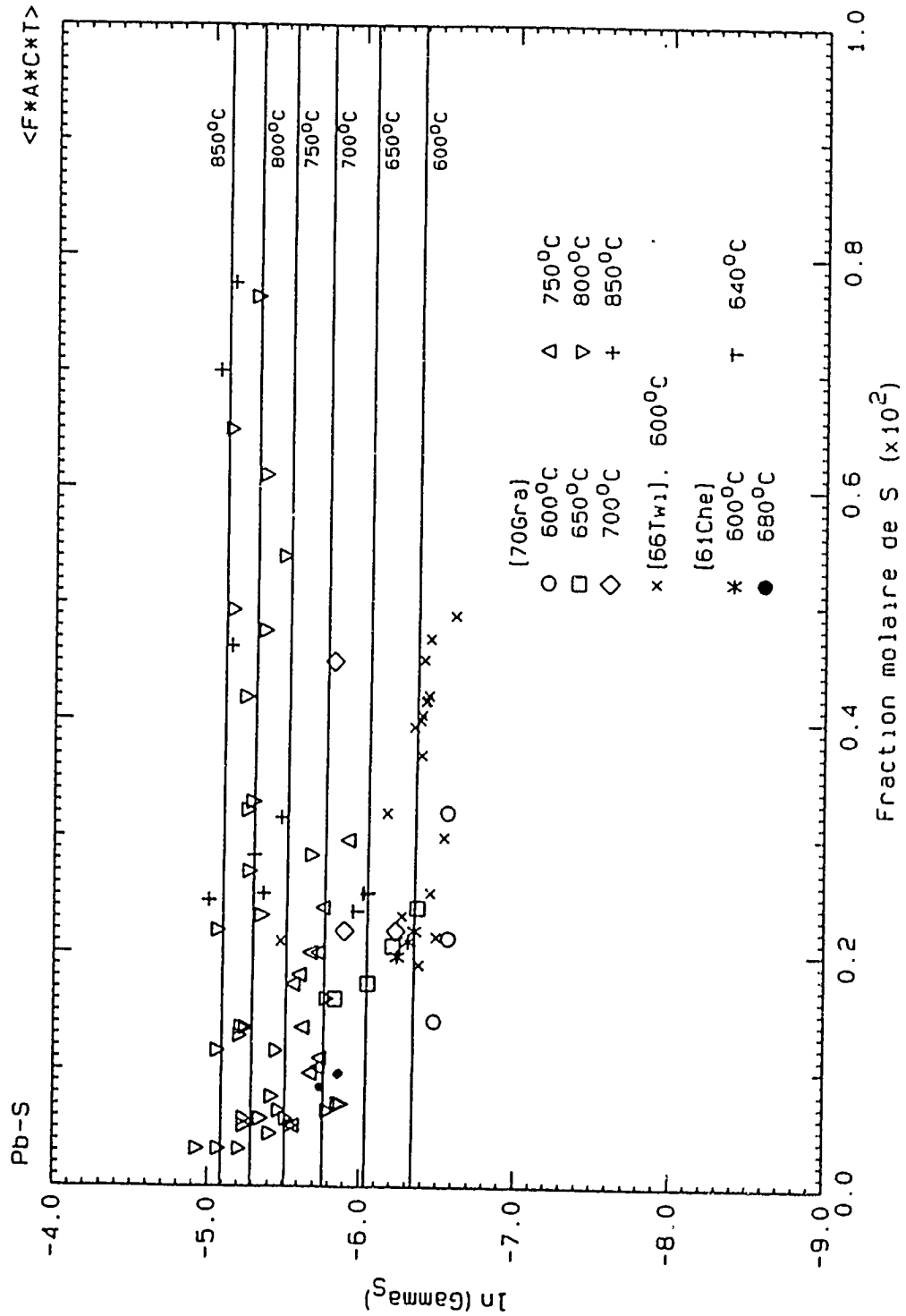


Figure 4.6 Coefficient d'activité du S dans le liquide du système Pb-S ( $X_S \leq 0.01$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

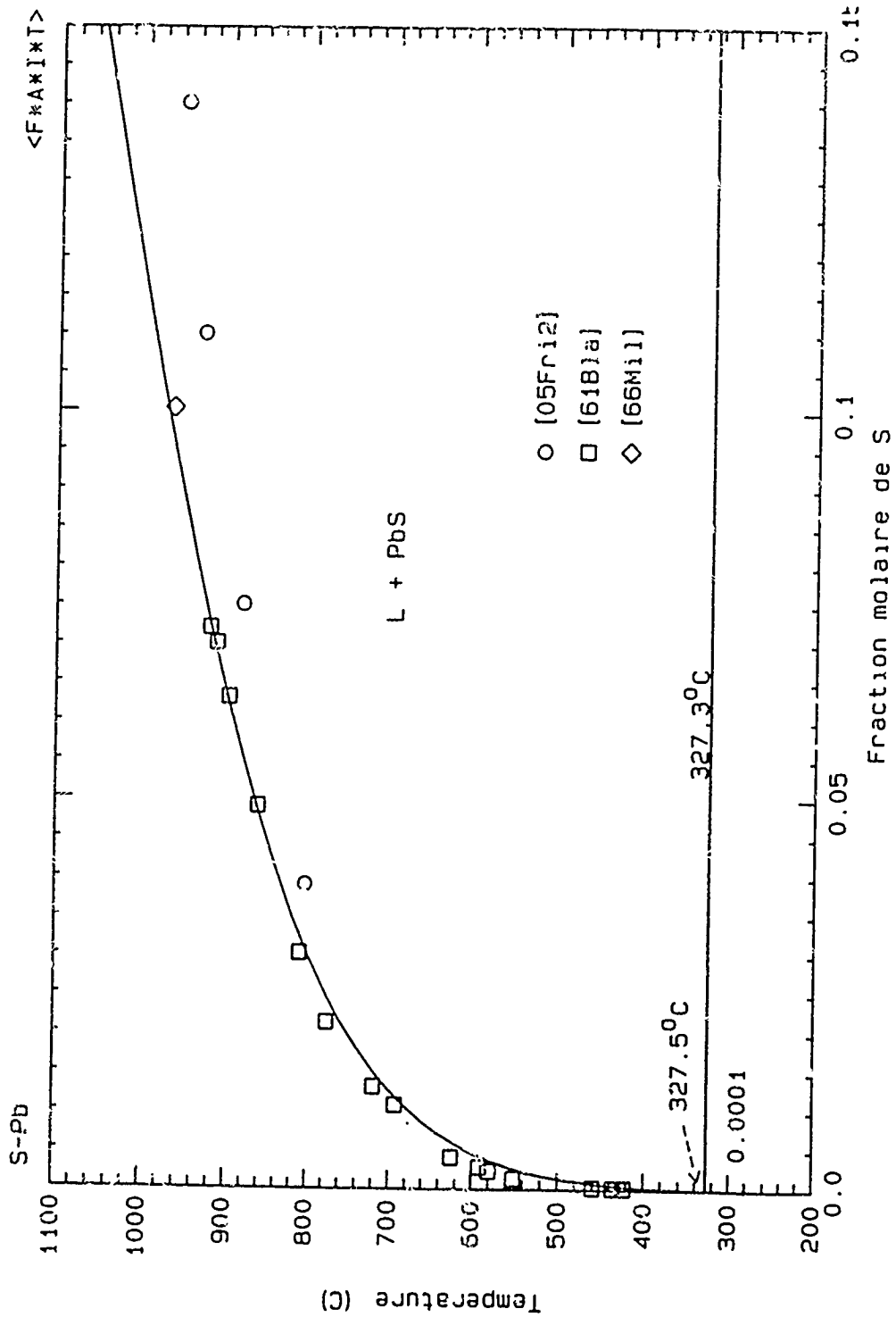


Figure 4.7 Diagramme de phases du système Pb-S ( $X_S \leq 0.15$ )  
(les courbes sont calculées)

Pour les données thermodynamiques de la phase liquide, une revue bibliographique complète jusqu'à 1973 est fournie par Hultgren *et al.* [73Hul]. Plusieurs études ultérieures ont pu être retrouvées dans la littérature. Moser *et al.* [76Mos1], Kirov *et al.* [74Kir1], Sebkova et Beranek [79Seb], Itoh *et al.* [80Ito], Sugimoto *et al.* [82Sug], Gul'din et Rozlovskii [72Gul], Kunchev et Dobrev [71Kun] et finalement Sivaramakrishnan *et al.* [73Siv] ont tous mesuré l'activité du plomb à l'aide d'une pile électrochimique. Les résultats de tous ces auteurs, à l'exception de ceux de [73Siv] qui sont beaucoup plus positifs, s'entendent très bien avec la compilation de Hultgren *et al.* [73Hul]. Des mesures d'enthalpie de mélange par calorimétrie et des valeurs d'activité de Sb obtenus par une technique isopiétique ont été publiés respectivement par Bratanov [73Bra] et Lyubman *et al.* [71Lyu]. Ces deux séries de mesures ne s'accordent pas avec la compilation de [73Hul].

Les mesures les plus précises de l'activité de l'antimoine dans le plomb sont obtenues à partir du liquidus en équilibre avec une solution solide très riche en antimoine ( $X_{Sb} \geq 0.98$ ). Ainsi, une optimisation a été effectuée en utilisant principalement les points de liquidus en équilibre avec Sb solide (en supposant une phase henrienne pour la solution solide d'antimoine) et en incluant également les différentes valeurs d'activités du plomb [72Gul, 76Mos1, 79Seb].

Le diagramme de phases est présenté à la figure 4.9. Les solutions solides ont été modélisées comme des phases henriennes avec les équations suivantes:

$$RT\ln\gamma_{\text{Sb}} = 5500 - 4.176T \text{ J/mol} \quad (4.2)$$

$$RT\ln\gamma_{\text{Pb}} = 17025$$

relativement à Sb liquide et Pb solide respectivement.

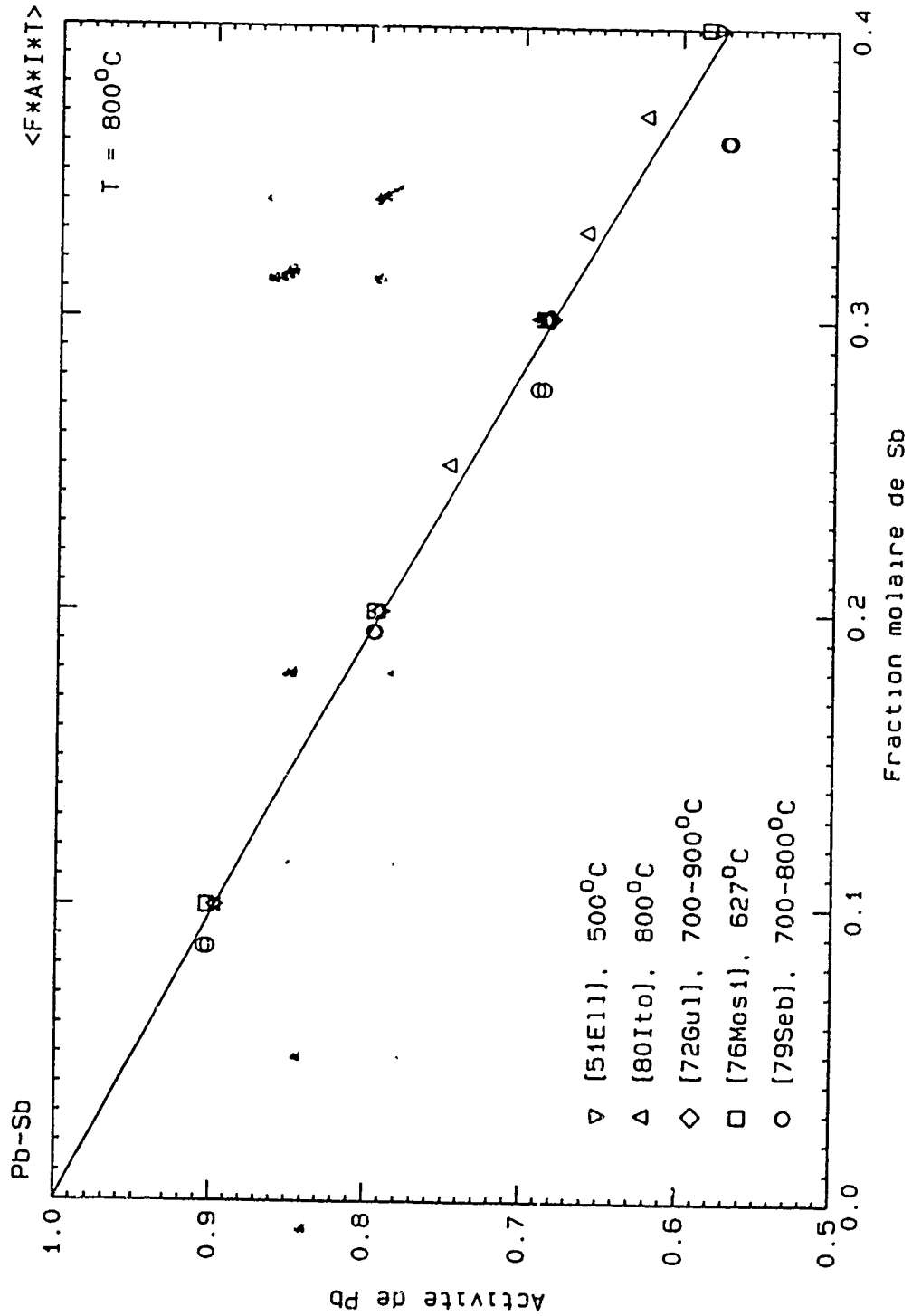


Figure 4.8 Activité du Pb dans le liquide du système Pb-Sb ( $X_{Sb} \leq 0.4$ ) (l'activité est relative à l'état standard liquide et la courbe est calculée).

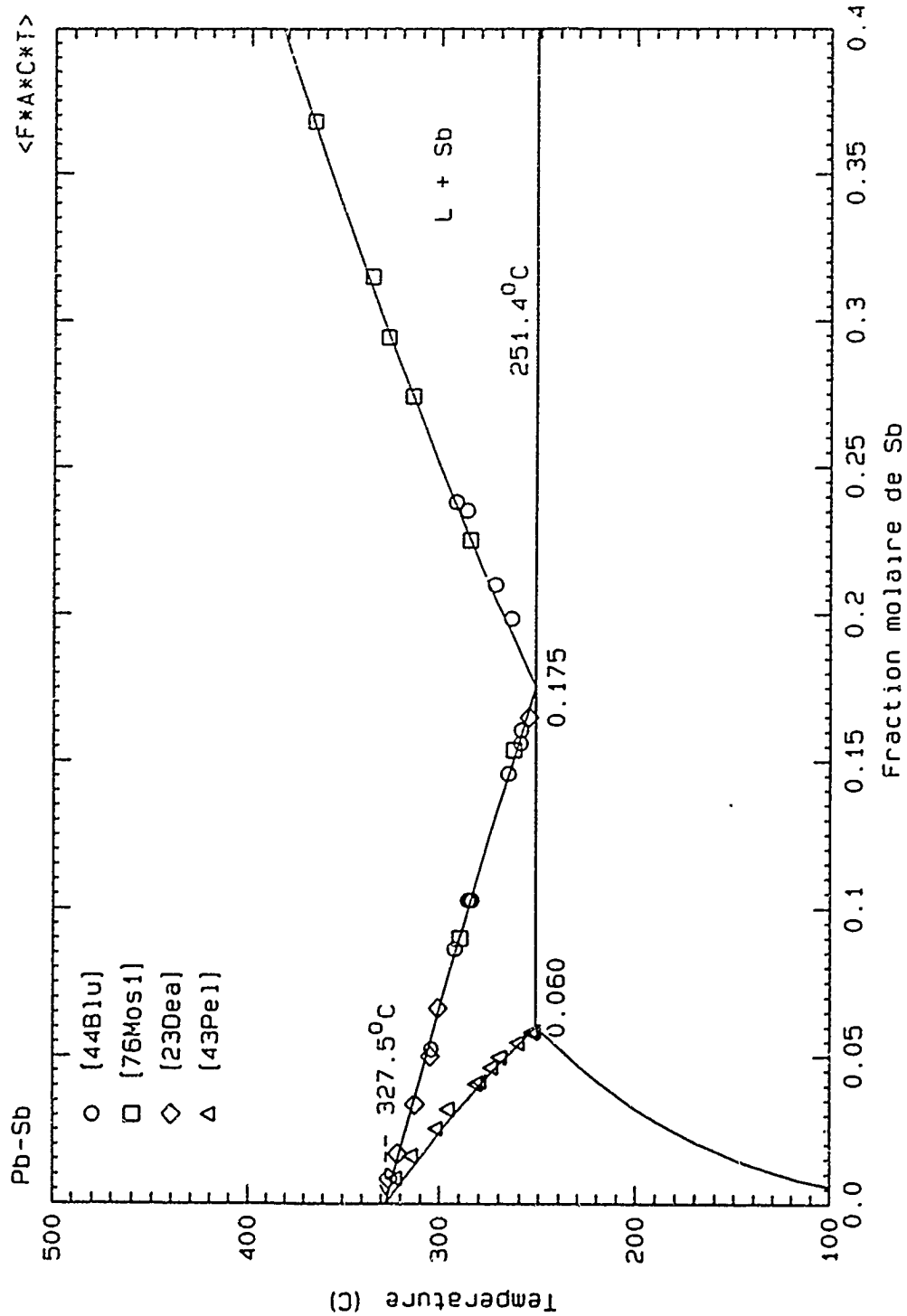


Figure 4.9 Diagramme de phases du système Pb-Sb ( $X_{Sb} \leq 0.4$ )  
(les courbes sont calculées)



#### 4.2.9 Système Pb - Sn

Une optimisation complète de ce système a été présentée par Karakaya et Thompson [88Kar] et leur travail semble être d'excellente qualité. Le liquidus, le solidus, l'enthalpie de mélange et l'activité des deux composants ont tous été étudiés à diverses reprises. Les données sélectionnées par [88Kar] comme étant représentatives de ce système binaire ont été utilisées pour la présente optimisation.

L'activité de l'étain a été mesuré directement, mais l'incertitude reliée aux différents travaux expérimentaux est grande. Afin de trouver le coefficient d'activité henrienne de l'étain, nous avons décidé de calculer l'activité de Sn donné par les équations optimisées de [88Kar] et d'utiliser ces valeurs comme base à notre modélisation. En plus de ces activités, nous avons employé les mesures calorimétriques d'enthalpie de mélange [55Kle2, 68Yaz1] et les points du liquidus [1892Hey, 49Hul]. Les propriétés de la phase solide riche en plomb ont été tirées du travail de [88Kar] et elles sont données par:

$$\Delta G^E = (6700 + 0.365 T) X_{Pb} X_{Sn} \text{ J/mol} \quad (4.3)$$

où l'état standard pour le Sn est la forme cubique à faces centrées hypothétique dont l'énergie de Gibbs par rapport à la structure standard tétragonale centrée est  $5510 - 9.49T \text{ J/mol}$ .

Les propriétés du soluté calculées à l'aide des coefficients optimisés ici sont pratiquement identiques sur la gamme de composition  $X_{Pb} \geq 0.6$  à celles obtenues avec les équations de [88Kar].

#### 4.2.10 Système Pb - Zn

Les termes obtenus pour ce système sont basés sur l'évaluation effectuée dans ce travail pour le speiss. Les coefficients ont été optimisés à partir du même choix de résultats expérimentaux et permettent d'obtenir des propriétés et un diagramme de phase pratiquement identiques.

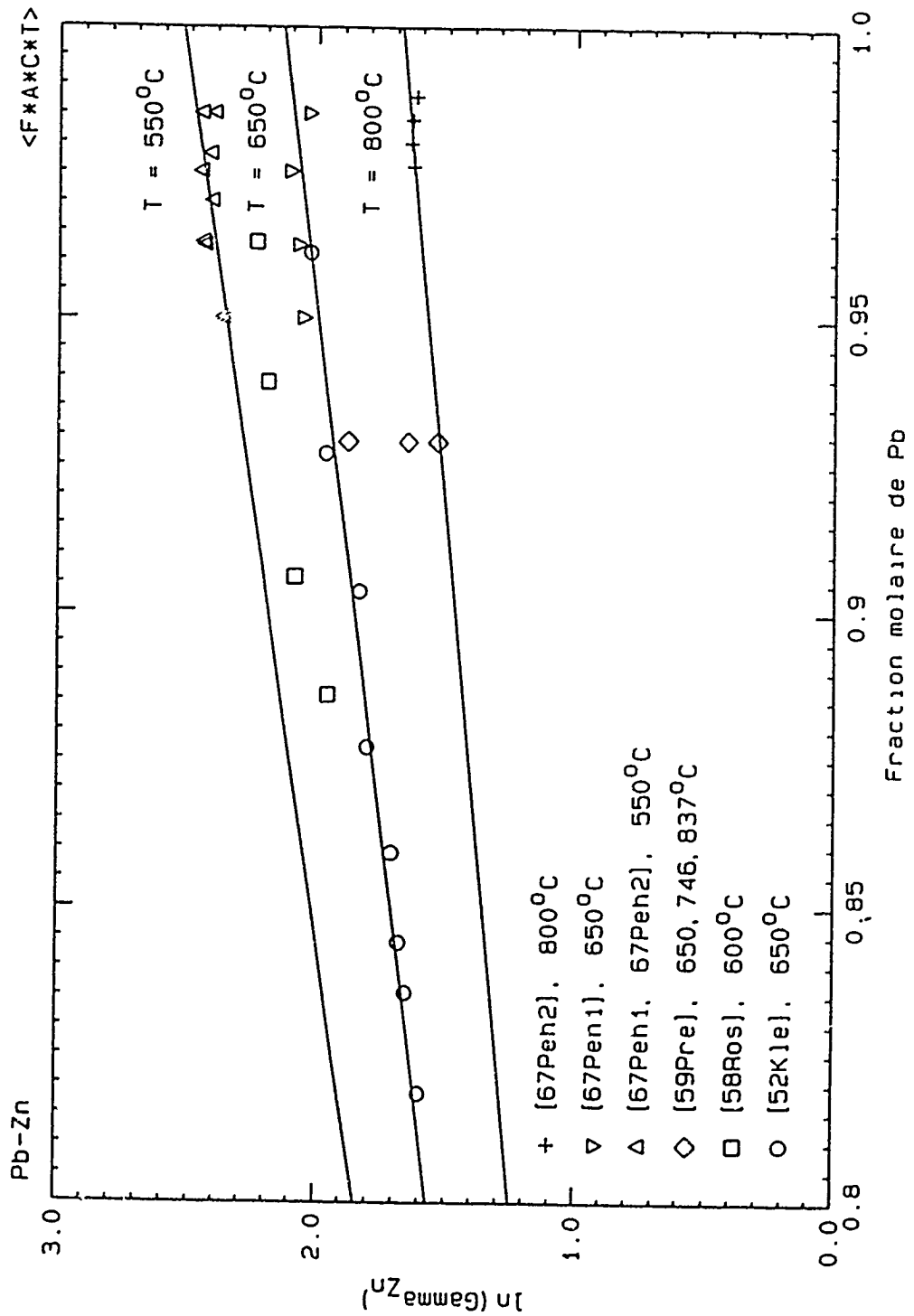


Figure 4.10 Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Pb-Zn ( $X_{Zn} \leq 0.2$ ) (L'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

### 4.3 Systèmes ternaires

#### 4.3.1 Système Ag - As - Pb

Une seule étude a pu être trouvée sur ce système ternaire. Eklund [69Ekl] a mesuré par analyse thermique, rayons X et observation microscopique le diagramme de phases dans la région riche en plomb ( $X_{Pb} \geq 85$ ). Il a localisé les univariants partant des binaires Pb-As et Pb-Ag et trouvé un eutectique ternaire à 265°C.

Ses points expérimentaux dans le champ de cristallisation de l'argent n'ont été considéré qu'à l'eutectique ternaire où nous avons supposé que la solubilité de l'arsenic dans l'argent atteignait sa valeur maximale ( $\sim 4$  % atomique à 265°C) et que cette phase pouvait être approximée comme étant une solution raoultienne. Les températures du liquidus qui sont présentées pour l'arsenic dans les binaires Pb-As et Pb-Ag sont respectivement jusqu'à 15°C et 10°C plus basses que celles que nous avons acceptées précédemment. Nous avons déterminé le coefficient d'interaction ternaire de trois façons, d'abord avec les points expérimentaux dans le champ de cristallisation du plomb, ensuite avec l'eutectique ternaire en équilibre avec l'argent, et finalement le même eutectique en équilibre avec l'arsenic solide.

Nous avons obtenu respectivement un paramètre  $\epsilon_{Ag}^{As} = -3500/T$ ,  $-3000/T$  et  $-8000/T$ .

Nous croyons qu'une valeur de  $-5000/T \pm 50$  % constitue une approximation valable.

### 4.3.2 Système Ag - Au - Pb

Prince *et al.* [90Pri] ont évalué ce système en 1990 et ont présenté le diagramme de phases ternaires ainsi que les isothermes à partir des résultats de quelques auteurs [70Bha, 87Has, 87Hum1]. Cependant, ils n'ont pas cité les travaux de Hassam *et al.* [86Has] qui ont étudié le diagramme par analyse thermique différentielle pour des compositions le long de la ligne pseudobinaire  $X_{Pb} = 0.4$ . Cette publication est néanmoins en bon accord avec le diagramme de phases publié [90Pri].

Hager et Zambrano [69Hag2] ont mesuré l'activité du Pb dans l'alliage ternaire à l'aide d'une pile électrochimique entre 775 et 1030°C, ce qui leur a permis de localiser le liquidus à sept compositions différentes. Comme l'ont montré [90Pri], ces points sont généralement en accord avec ceux de [70Bha].

Sur le diagramme, les points du liquidus ne peuvent être utilisés avec confiance pour déterminer le paramètre d'interaction ternaire puisque le champ de cristallisation de l'alliage solide Ag-Au occupe presque tout le diagramme et que les lignes de conjugaison ne sont pas connues. Le coefficient d'interaction ternaire a donc dû être obtenu exclusivement à partir des mesures d'activité de Hager et Zambrano [69Hag2]. Les courbes calculées et leurs points expérimentaux sont présentés à la figure 4.11.

### 4.3.3 Système Ag - Bi - Pb

Gregorczyk et Goral ont déterminé l'activité du plomb dans le mélange ternaire à deux reprises [81Gre, 84Gre] et leurs résultats sont en accord. Ce sont les deux seules références trouvées pour le liquide dans le coin riche en plomb.

Les valeurs d'activité de Gregorczyk et Goral [81Gre, 84Gre] sont cohérentes avec celles obtenues pour les binaires Pb-Ag et Pb-Bi et elles constituent les seules informations thermodynamiques disponibles pour l'optimisation du paramètre ternaire. Les courbes calculées et les points expérimentaux sont présentés à la figure 4.12.

### 4.3.4 Système Ag - Cu - Pb

Dans le cadre d'un projet d'évaluation de tous les systèmes contenant de l'argent, Hayes *et al.* [86Hay] ont effectué l'optimisation de ce système ternaire. La différence d'énergie de Gibbs en excès entre l'évaluation des binaires qui a été faite pour ce travail et celle qu'ils ont effectuée est inférieure à 80 J/mol d'alliage.

Cette optimisation leur a permis de reproduire le diagramme de phases ternaire expérimental de Friedrich et Leroux [07Fri2] ainsi que les données d'activité du plomb de Hayashi *et al.* [74Hay] et de Nazarbekov *et al.* [82Naz]. Les expérimentations de

[74Hay] sont concentrées dans le coin riche en cuivre, tandis que celles de [82Naz] sont mesurées à proximité du binaire Ag-Pb. La présente optimisation a donc visé principalement à reproduire l'activité des solutés que donnait les équations optimisées dans leur travail. Nos valeurs calculées sont presque identiques aux leurs, puisqu'on retrouve une différence de moins de 300 J dans l'énergie de Gibbs en excès du cuivre et de l'argent pour une concentration en plomb supérieure à 0.8.

#### 4.3.5 Système Ag - S - Pb

Quatre analyses [56Hag1, 66Twi, 73Moh, 82Kau2] des propriétés thermodynamiques des alliages Ag-S-Pb sont disponibles. Toutes fournissent des données dans la partie riche en plomb et montrent que l'addition d'argent dans une solution diluée de soufre dans le plomb augmente le coefficient d'activité du soufre. D'autres études font mention de ce système ternaire mais elles sont centrées sur le pseudo-binaire  $\text{Ag}_2\text{S-PbS}$ . Urazov et Sokolova [41Ura] ont déterminé la position du liquidus dans le pseudo-binaire; Slinkina *et al.* [85Sli] se sont intéressés à la solubilité de l'argent dans PbS; Craig [67Cra], Guertler et Luder [24Gue2] et Vogel [53Vog] ont publié des résultats sur la distribution des éléments entre l'alliage et la matte ainsi que sur la forme générale du diagramme de phases. La majorité de ces derniers résultats ne nous permet pas de déterminer avec confiance l'interaction de l'argent et du soufre dans le plomb et nous avons préféré nous

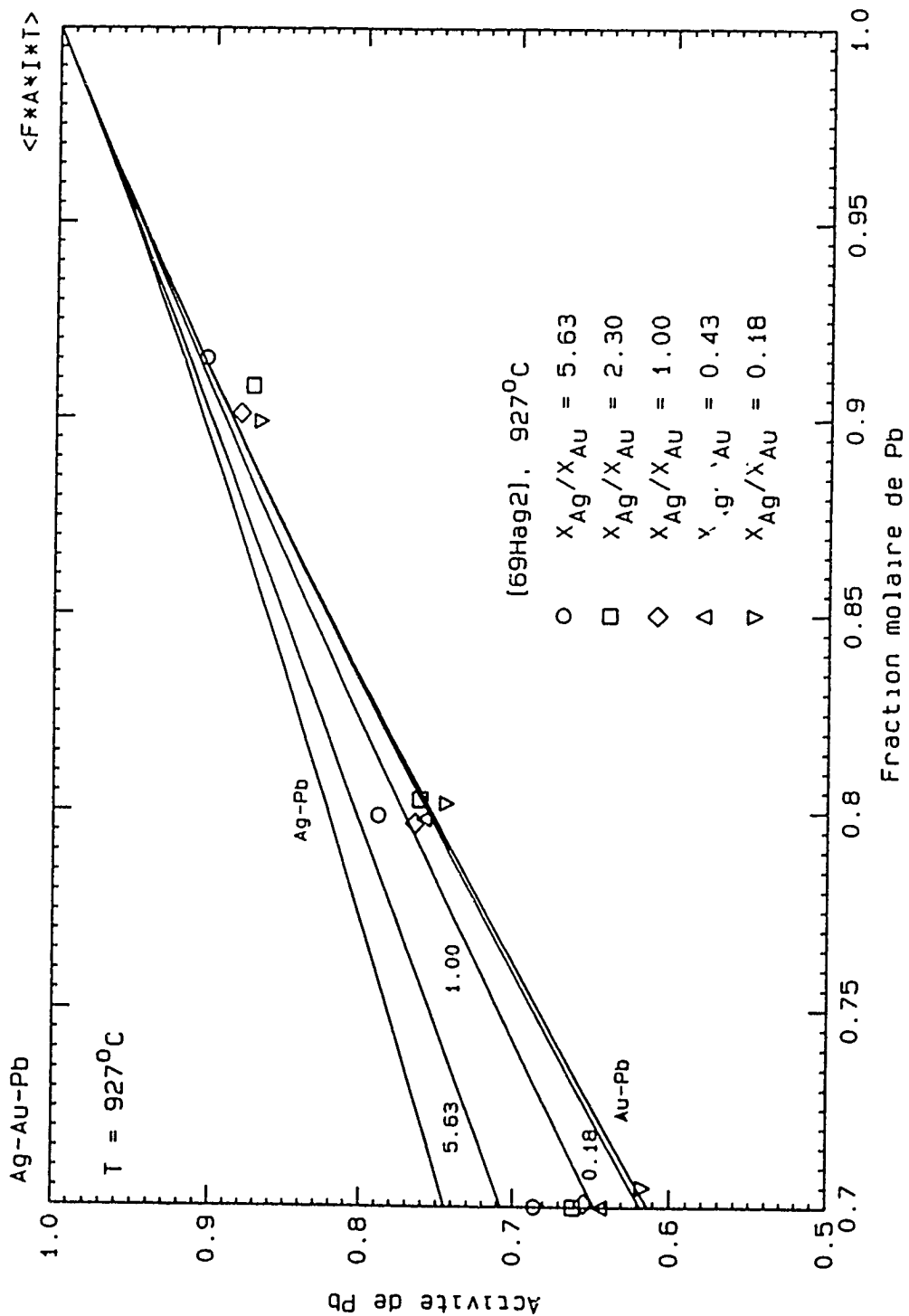


Figure 4.11 Activité du Pb dans le liquide du système Ag-Au-Pb à 927°C ( $X_{Pb} \geq 0.7$ ) (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).



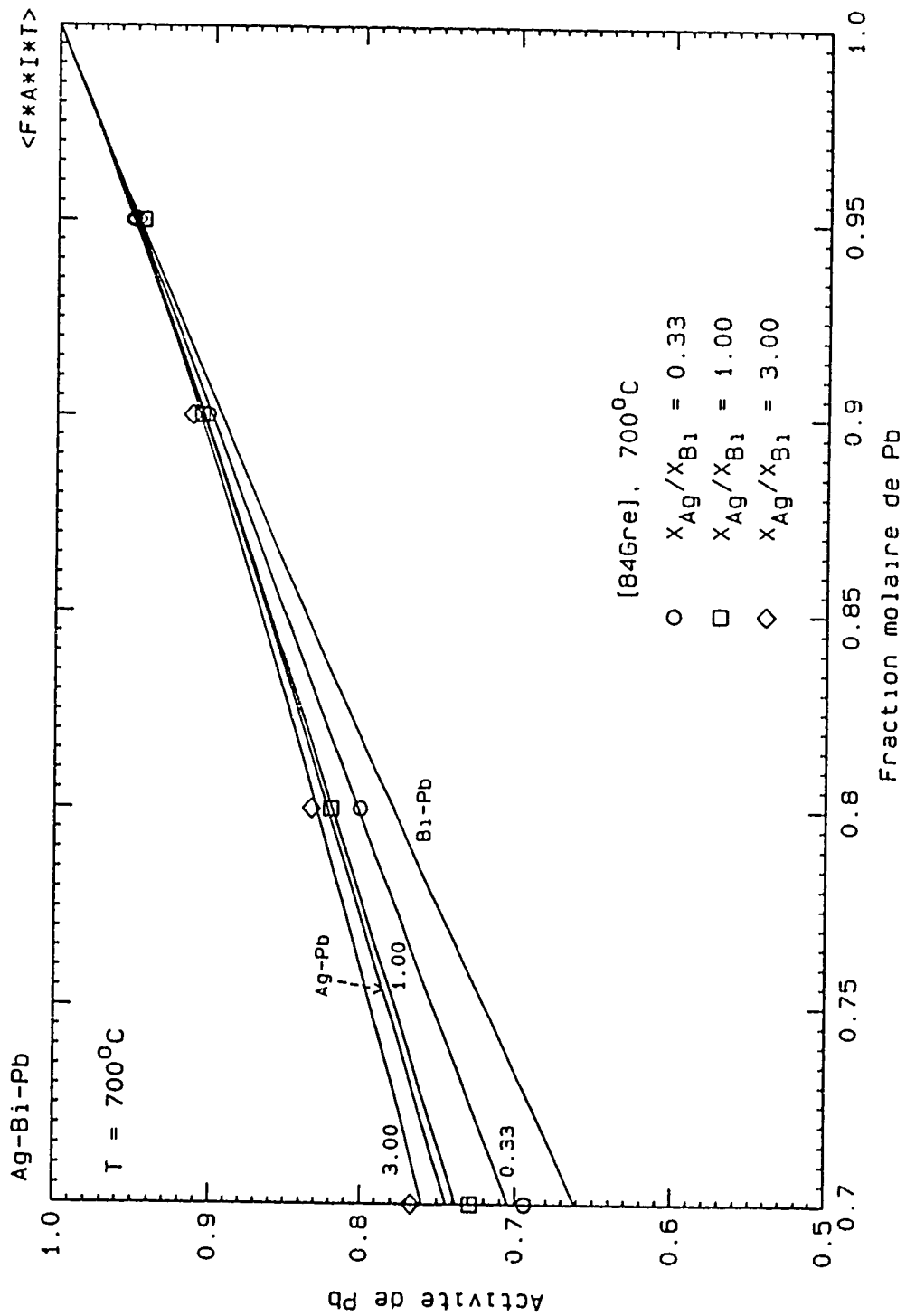


Figure 4.12 Activité du Pb dans le liquide du système Ag-Bi-Pb à 700°C ( $X_{Pb} \geq 0.7$ ) (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

concentrer sur les mesures d'activités dans les solutions diluées. D'ailleurs, en utilisant les données de Vogel [53Vog] lors d'une première estimation, nous obtenions un coefficient négatif, contrairement à la tendance pour les mesures d'activités.

Des quatre analyses mentionnées plus haut, seuls [73Moh] n'ont pas mesuré l'activité du soufre dans le binaire Pb-S. En vérifiant les résultats des trois autres références dans le binaire, nous notons que ceux de [82Kau2, 56Hag1] sont beaucoup trop bas et que [66Twi] ont d'excellentes mesures. En effectuant l'optimisation, le paramètre ternaire obtenu nous permet de bien représenter les valeurs de [66Twi], de tendre vers les mesures de [82Kau2] à mesure que la température s'élève, tout en étant cependant élevé vis-à-vis les données de [56Hag1], et bas comparativement à l'unique mesure de [73Moh] dans le coin riche en plomb.

#### 4.3.6 Système Ag - Sb - Pb

Le travail le plus complet sur ce système ternaire provient de Blumenthal [43Blu, 44Blu] qui a étudié le diagramme de phases dans la partie riche en plomb par analyse thermique. Il a noté que le liquidus en équilibre avec le plomb solide est facile à mesurer, tandis que celui dans le champ de cristallisation de l'antimoine a une forte tendance à surfusionner. Ces données pour les binaires Pb-Sb et Pb-Ag concordent bien avec l'évaluation faite dans ce travail. D'autre part, Guertler [23Gue1] a présumé une section quasi-binaire

entre le plomb et le composé  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  et il a construit par la suite un diagramme empirique qui ne nous fournit pas d'information supplémentaire.

Nous avons utilisé les données du liquidus de Blumenthal [43Blu] en équilibre avec le plomb et avec l'antimoine. Pour ces deux solutions solides, nous avons supposé une phase binaire dont les coefficients ont été obtenus dans l'évaluation du système Pb-Sb. Les propriétés obtenues à partir des deux champs de cristallisation étaient fort différentes, celles calculées à partir du champ de cristallisation de l'antimoine étant beaucoup plus négatives. La surfusion notée par Blumenthal ne nous permet pas d'avoir une grande confiance aux mesures expérimentales dans cette région, et nous avons préféré considérer seulement le champ de cristallisation du plomb.

Dans le champ de cristallisation du plomb, à l'exception d'un point où l'écart est de  $5^\circ\text{C}$ , la différence entre la température du liquidus mesurée et celle calculée est toujours en deça de  $3^\circ\text{C}$ .

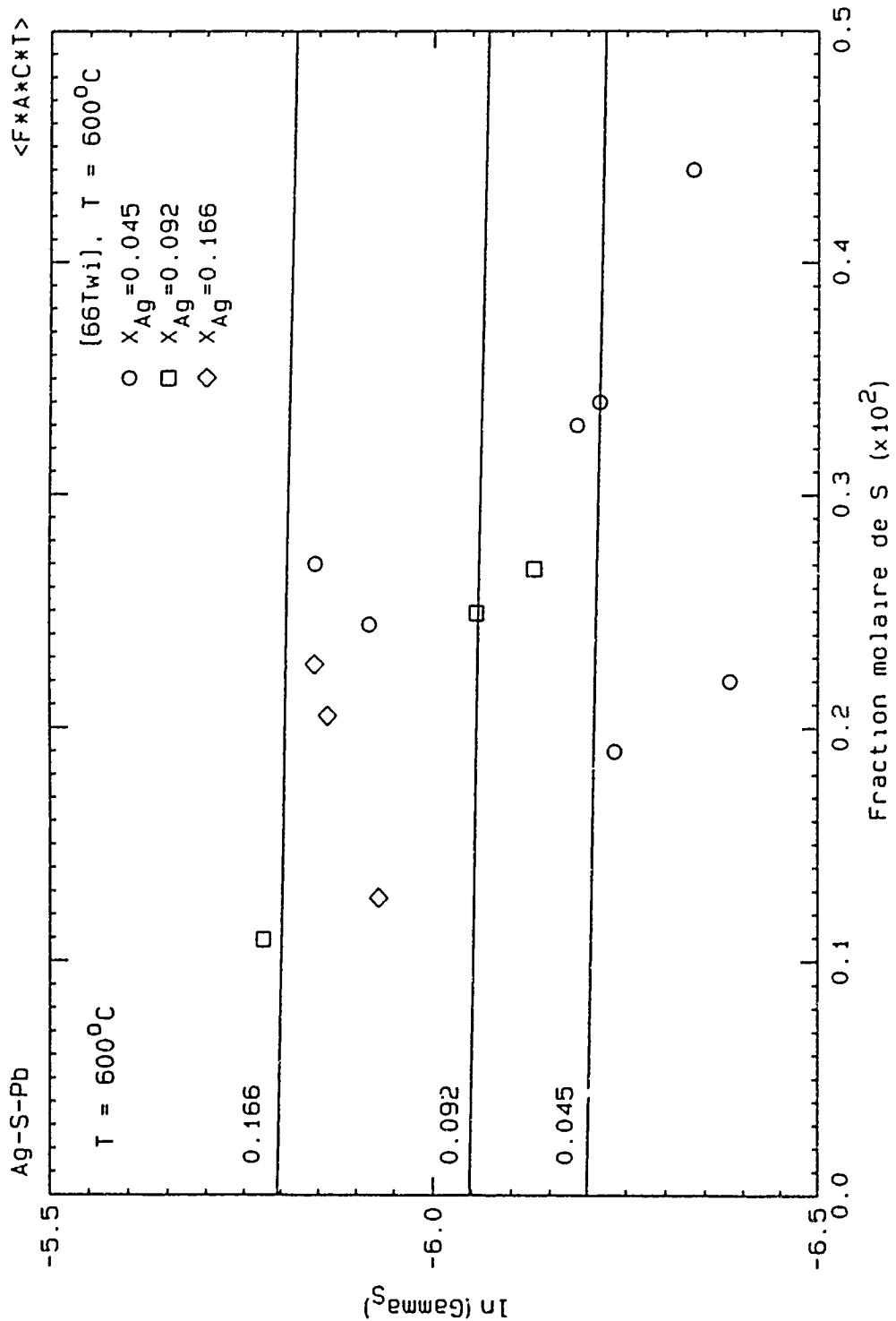


Figure 4.13 Coefficient d'activité du S dans le liquide du système Ag-S-Pb à  $600^{\circ}\text{C}$  ( $X_S \leq 0.005$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

#### 4.3.7 Système Ag - Sn - Pb

Jogannathan et Ghosh [73Jog] ont mesuré l'activité de Sn dans le ternaire à l'aide d'une pile électrochimique. Leurs résultats proviennent de trois lignes pseudo-binaires gravitant autour de Sn pur, de sorte que l'expérimentation la plus riche en plomb ne contient que 63 % molaire de plomb. Comme ils n'ont pas mesuré d'activité dans les binaires Ag-Sn et Pb-Sn, il est difficile de déterminer l'incertitude liée à leurs résultats. Néanmoins, lors de deux expérimentations précédentes, Ghosh [71Roy, 72Das] a obtenu l'activité de Sn dans les binaires Ag-Sn et Pb-Sn; ses résultats correspondent à ceux donnés par Hultgren *et al.* [73Hul] pour Ag-Sn, mais sont beaucoup plus négatifs que ceux acceptés dans cette évaluation dans le cas de Pb-Sn. Pour reproduire leurs résultats d'activité de Sn [73Gho] dans le ternaire, nous devons utiliser un paramètre d'interaction  $\epsilon_{Sn}^{Ag} = -3470/T$ .

Dans les autres publications que nous avons pu trouver concernant ce système ternaire, nous trouvons Parravano [12Par, 13Par] qui, au début du siècle, a proposé un diagramme ternaire empirique, Garre et Vollmert [33Gar] qui ont étudié les équilibres à l'état solide, Earle [46 Ear] qui a déterminé les points de fusion des alliages ternaires contenant jusqu'à 63 % poids d'étain et 3 % poids d'argent, et finalement Tarby *et al.* [86Not, 86Tar] qui ont mesuré une diminution de 2,6 à 3,3°C de la température de l'eutectique du binaire Pb-Sn avec l'ajout de 1 % poids d'argent en accord avec Earle [46Ear]. Les

résultats de ce dernier dans les binaires Ag-Pb et Sn-Pb sont en bon accord avec les liquidus acceptés dans ce travail.

Afin d'évaluer le paramètre d'interaction ternaire à partir des résultats de Earle [46Ear], nous avons noté que les données les plus susceptibles de nous fournir des valeurs thermodynamiques fiables provenaient des points du liquidus en équilibre avec  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . En effet, la valeur du paramètre est beaucoup trop sensible au choix des lignes de conjugaison dans le champ de cristallisation du plomb. Ainsi en supposant un composé stoechiométrique pour  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et en utilisant l'énergie de Gibbs de formation fournie dans Hultgren *et al.* [73Hul], nous obtenons un paramètre  $\varepsilon_{\text{Sn}}^{\text{Ag}} = 470/T$ .

En observant les propriétés thermodynamiques du binaire Ag-Sn, on s'attendrait à un paramètre d'interaction négatif. C'est pourquoi nous croyons qu'un terme  $\varepsilon_{\text{Sn}}^{\text{Ag}} = -2000/T$ , à mi-chemin entre les deux évaluations, constitue une bonne approximation.

#### 4.3.8 Système Ag - Zn - Pb

Ce système a été l'objet d'une grande attention puisque le zinc est utilisé pour éliminer l'argent du plomb liquide, procédé plus couramment connu sous le nom de Parkes. Davey [54Dav] a comparé tous les travaux expérimentaux disponibles jusqu'en 1954 et il a proposé un diagramme de phases basé sur le travail commun de [11Kre1, 32Wil,

47Jol, 50Joh, 51Sei]. Quelques autres auteurs ont également étudié ce système ternaire. Naish [25Nai] et Peterson et ontrinas [60Pet] ont déterminé le coefficient de distribution de l'argent entre le zinc et le plomb; Seith *et al.* [55Sei] ont établi le pourtour de la lacune de miscibilité; Pehlke et Okajima [67Peh1], Moldovan [76Mol] et Beranek et Flemr [72Ber] ont mesuré l'activité du zinc dans le ternaire à l'aide d'une pile électrochimique. La publication de [72Ber] n'a pas été disponible pour ce travail.

Les résultats d'activités de [67Peh1] et ceux de [76Mol] sont concentrés dans le coin riche en plomb et sont en très bon accord. Leurs résultats conjoints ont servi à l'optimisation du paramètre ternaire. Lorsque, sur la frontière de la lacune déterminée par Seith *et al.* [51Sei, 55Sei], l'activité du zinc calculée à partir des paramètres d'interactions optimisés est comparée à l'activité estimée en posant la solution riche en zinc comme étant raoultienne, nous obtenons des résultats très similaires, i.e. une différence de moins de 5 % dans les valeurs du logarithme d'activité du zinc.

#### 4.3.9 Systèmes As - Cu - Pb, As - Fe - Pb et As - Zn - Pb

Ces systèmes ont été évalués et optimisés lors de la modélisation du speiss avec le modèle quasichimique. Nous avons donc cherché à obtenir des paramètres d'interaction qui permettent de reproduire les propriétés calculées à partir du modèle du speiss. Ces termes apparaissent au Tableau 4.3.

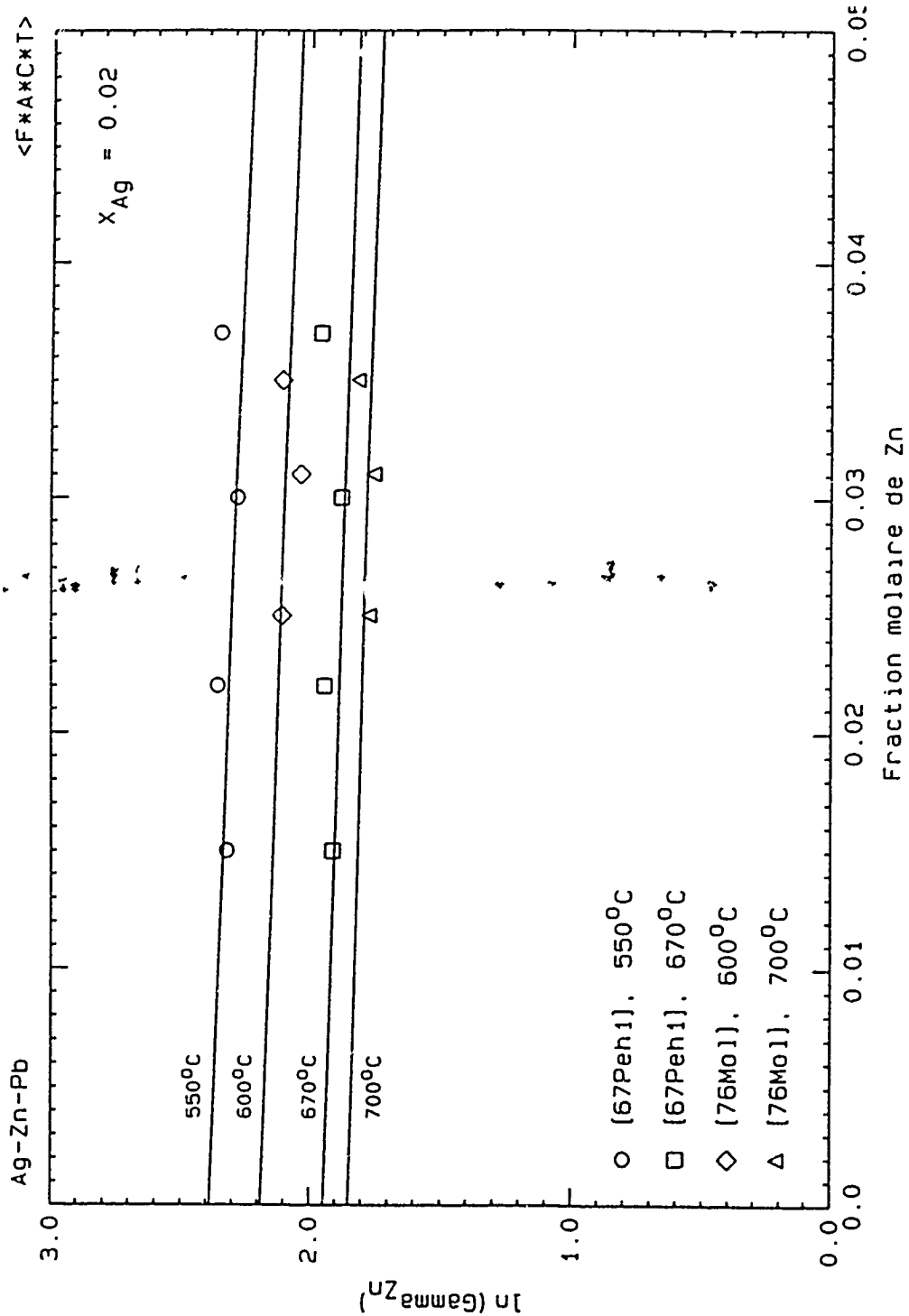


Figure 4.14 Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Ag-Zn-Pb à  $X_{Ag} = 0.02$  ( $X_{Zn} \leq 0.05$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).



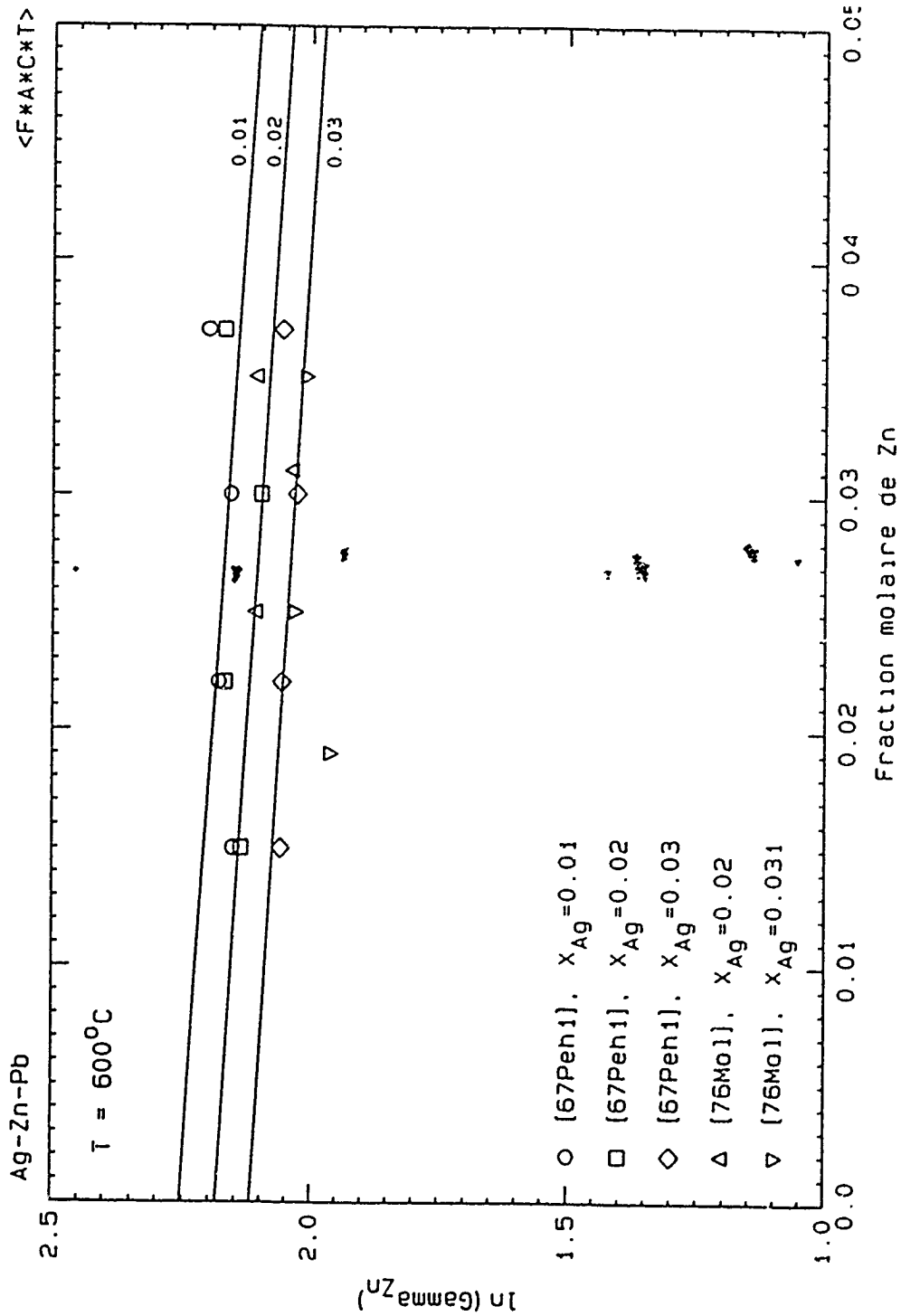


Figure 4.15 Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Ag-Zn-Pb à 600°C ( $X_{\text{Zn}} \leq 0.05$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

#### 4.3.10 Système As-Na-Pb

La seule référence disponible provient de Jollivet [49Jol1] qui a localisé l'univariant eutectique dans la région riche en plomb. Cet univariant correspond à un équilibre avec le composé  $AsNa_{(s)}$ . Jollivet [49Jol1] ne donne pas ses résultats mais il fournit une équation localisant entre 0,02 et 0,1 % poids d'arsenic l'univariant qui reste voisin de  $325^{\circ}C$  dans cette gamme. Cette relation est:

$$\text{Log}X_{As} + \text{Log}X_{Na} = -5.17 \quad (4.4)$$

En utilisant l'énergie de Gibbs de formation du composé  $AsNa$  mesurée par Bludova *et al.* [72Blu], nous reproduisons avec un paramètre



$$\Delta_{form} G_{AsNa}^{\circ} = -99600 + 30.125T \text{ J/mol}$$

d'interaction  $\varepsilon_{Na}^{As} = -10000/T$  la température à l'intérieur d'une marge de  $\pm 1^{\circ}C$ . De plus, ce terme négatif est cohérent avec les résultats obtenus pour le ternaire Bi-Na-Pb.

#### 4.3.11 Système As - Sb - Pb

Abel et Redlich [27Abe] ont mesuré les points de fusion d'alliages ternaires riches en plomb. Leurs résultats dans le binaire Pb-As sont en accord avec l'évaluation de ce travail, ceux du binaire Pb-Sb, trop élevés d'au moins 15°C. La majeure partie du diagramme de phases est occupée par le champ de cristallisation de la solution solide As-Sb. Les lignes de conjugaison et les propriétés de cet alliage ne sont pas connues. La méthode la plus sûre pour l'estimation du paramètre ternaire provient de l'analyse de la solidification dans le champ de cristallisation de la solution solide riche en plomb. Nous avons présumé que cette dernière phase est une solution binaire dont les propriétés ont été obtenues durant l'optimisation du binaire Pb-Sb.

Ainsi, en calculant les isothermes du système ternaire en équilibre avec la solution solide de plomb, il a été possible de reproduire les résultats expérimentaux à l'intérieur des marges d'incertitude ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ) sans l'ajout d'un paramètre d'interaction ternaire. D'ailleurs, l'observation du binaire Sb-As semble confirmer une interaction faible.

#### 4.3.12 Système As - Sn - Pb

Hutchison et Peretti [73Hut2, 73Hut3] se sont intéressés au diagramme ternaire Sn-Pb-SnAs. Ils ont mesuré par analyse thermique, métallographie et rayons X le diagramme

de phases.

Les champs de cristallisation des deux intermétalliques du système Sn-As, c'est-à-dire SnAs et Sn<sub>4</sub>As<sub>3</sub>, occupent la presque totalité de la région étudiée. Les données thermodynamiques pour les composés ont été tirées d'un travail de Zaleska [77Zal]. Afin que les propriétés de l'alliage liquide soient cohérentes pour les deux champs de cristallisation, l'enthalpie de formation de SnAs a dû être augmentée de 1200 J. Avec un paramètre d'interaction  $\varepsilon_{\text{Sn}}^{\text{As}} = 3000/T$ , la totalité des données expérimentales dans la portion riche en plomb peuvent être reproduites à l'intérieur d'une marge d'incertitude de 1 % poids.

#### 4.3.13 Système Au - Bi - Pb

Rebouillon *et al.* [90Reb1] ont effectué des mesures de forces électromotrices sur les alliages liquides ternaires entre 700 et 1200K.

Leurs résultats dans les binaires Pb-Bi et Pb-Au correspondent bien à ceux qui ont été acceptés pour ce travail. Chao [87Cha] a déterminé quelques températures d'équilibre dans le ternaire, mais sa communication n'a pas été disponible.

Les valeurs d'activité du plomb de Rebouillon *et al.* [90Reb1] constituent la seule information qui nous permet de trouver un paramètre d'interaction ternaire. Les courbes calculées et les points expérimentaux sont comparés à la figure 4.16.

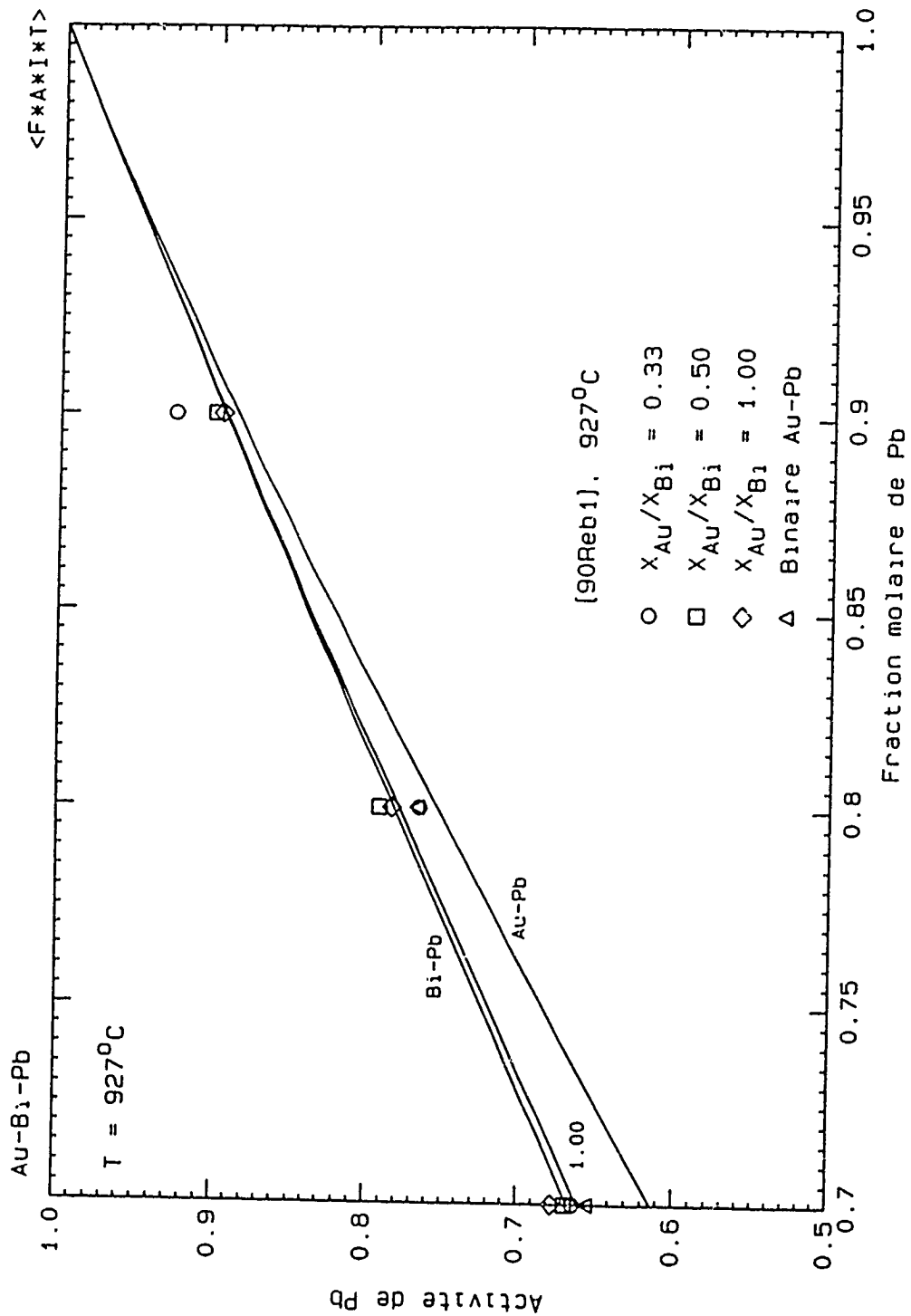
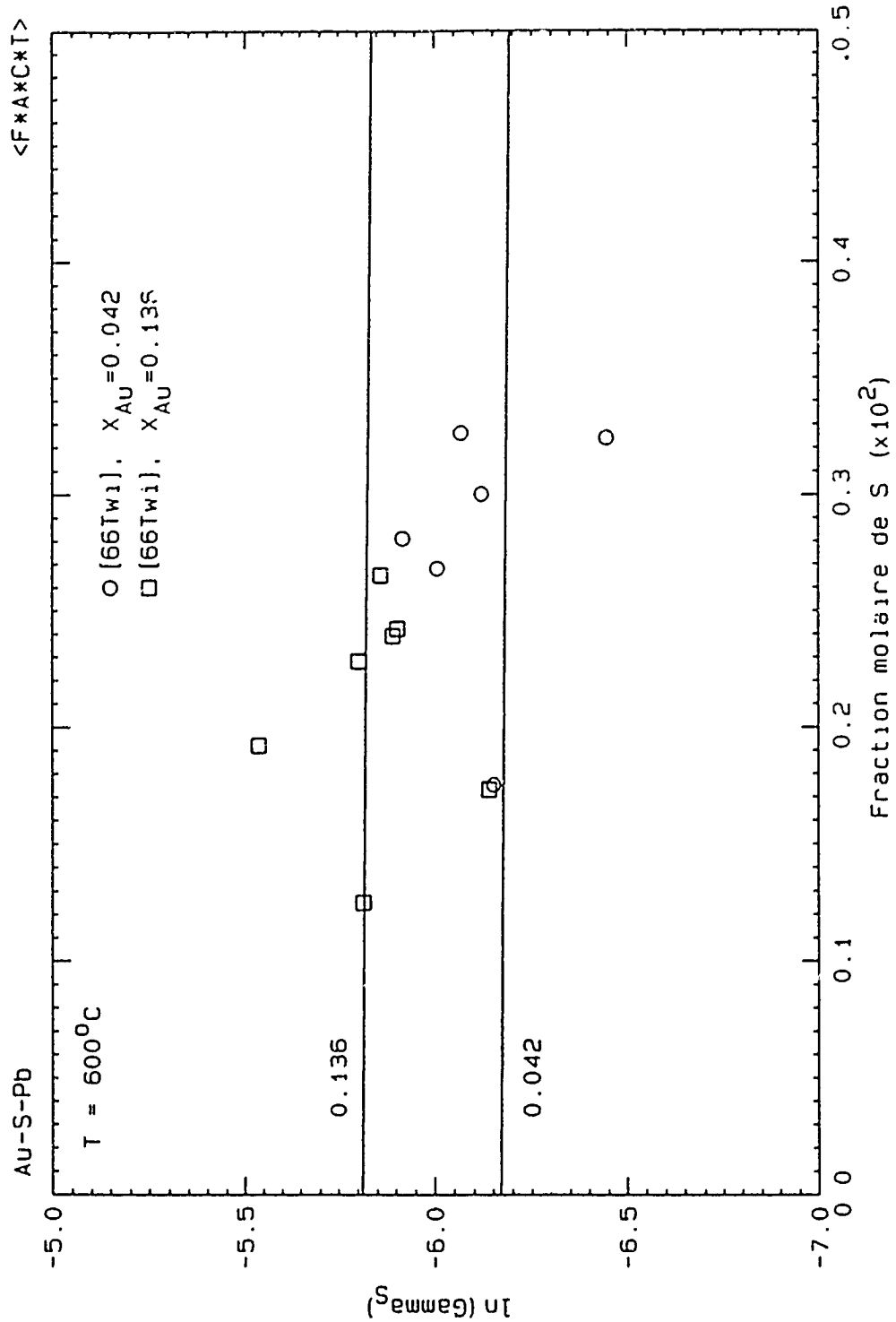


Figure 4.16 Activité du Pb dans le liquide du système Au-Bi-Pb à 927°C ( $X_{Pb} \geq 0.7$ ) (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

#### 4.3.14 Système Au - Cu - Pb

Deux publications fournissant des résultats expérimentaux sur ce système ternaire ont pu être trouvées. Urazov et Vanyukov [56Ura] ont étudié le processus de solidification le long de trois lignes pseudo-binaires joignant trois compositions du binaire Au-Pb (20 et 25 % poids Au ainsi que la composition correspondant au composé  $Au_2Pb$ ) au coin du cuivre pur. Ils ont montré que le champ de cristallisation de la solution solide (Au,Cu) occupe la presque totalité du diagramme et que la lacune de miscibilité du binaire Cu-Pb s'étend dans le ternaire jusqu'à une concentration de 9.4 % at. Au. D'autre part, Hayashi *et al.* [74Hay] ont mesuré l'activité du plomb dans les solutions riches en cuivre à 1403K.

Ne connaissant pas la composition de la solution solide (Au,Cu) qui précipite à partir du liquide riche en plomb, il est difficile d'évaluer précisément le paramètre  $\epsilon_{Cu}^{Au}$ . Cependant, comme dans le diagramme binaire Cu-Au il y a présence d'une solubilité totale à l'état solide, l'interaction entre ces deux métaux est probablement faible et nous pouvons présumer avec confiance que la valeur de  $\epsilon_{Au}^{Cu}$  est très proche de zéro.



**Figure 4.17** Coefficient d'activité du S dans le liquide du système Au-S-Pb à 600°C ( $X_S \leq 0.005$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).



#### 4.3.15 Système Au - S - Pb

Twidwell et Larson [66Twi] ont équilibré un mélange gazeux  $H_2/H_2S$  avec un alliage liquide de Au-Pb. Ils ont obtenu l'activité du soufre dans l'alliage à une température de  $600^\circ C$  à deux compositions d'or,  $X_{Au} = 0.042$  et  $X_{Au} = 0.136$ . Leurs résultats fluctuent beaucoup, mais globalement ils ont obtenu des mesures de bonne qualité dans le binaire Pb-S. La totalité de leurs résultats a été utilisée afin de trouver un paramètre moyen. Les points expérimentaux et les courbes calculées sont présentés à la figure 4.17.

#### 4.3.16 Système Au - Sn - Pb

Plusieurs études ont porté sur ce système étant donné son importance dans l'industrie électronique et des communications. Prince *et al.* [90Pri] ont publié une évaluation complète de ce système ternaire et le diagramme de phases ternaire qu'ils proposent et qui est utilisé ici est basé sur les recherches de Humpston *et al.* [84Hum, 85Hum, 87Hum2].

Les données du liquidus en équilibre avec le solide AuSn ont été jugées les plus critiques à la représentation thermodynamique de l'alliage liquide de plomb. Les données thermodynamiques pour le composé AuSn ont été tirées de Hultgren *et al.* [73Hul]. La température calculée du liquidus en équilibre avec  $AuSn_{1,0}$ , se situe à l'intérieur d'une

marge de 5°C des mesures expérimentales pour toute la gamme de composition  $X_{Pb} \geq 0.7$ .

#### 4.3.17 Système Au - Zn - Pb

Trois études expérimentales ont pu être rassemblées sur ce système ternaire. Tammann et Schafmeister [24Tam] ont déterminé le coefficient de distribution de l'or entre le zinc et le plomb à 500°C; Jollivet [49Jol2] a localisé un univariant pratiquement isotherme à 325°C dans le coin riche en plomb; Pehlke et Okajima [67Peh1] ont mesuré l'activité du zinc dans le coin riche en plomb entre 680 et 800°C à l'aide d'une pile électrochimique. Les résultats de ces derniers dans le binaire Pb-Zn sont en bon accord avec l'évaluation faite dans ce travail et ils ont été jugés plus déterminants pour la représentation thermodynamique que les deux autres études, qui comportent plus d'incertitude. Pehlke et Okajima [67Peh1] ont calculé un paramètre d'interaction  $\varepsilon_{Zn}^{Au}$  avec un terme entropique dont la valeur est difficilement acceptable à 179 J/mol.K. Ce coefficient est d'autant plus douteux qu'il est basé sur des mesures obtenues dans une fourchette de 120°C. Nous avons préféré n'utiliser qu'un terme enthalpique pour ce paramètre d'interaction.

Le coefficient d'activité du zinc est présenté pour deux températures dans les figures jointes. On remarque que la pente des données expérimentales semble ne pas concorder

avec les courbes calculées. Cependant la pente des courbes est fixée par les paramètres d'interaction dans le binaire Pb-Zn puisque l'ajout d'un paramètre ternaire  $\varepsilon_{Zn}^{\wedge u}$  ne fait que descendre ou monter la courbe et qu'il ne modifie pas la pente de celle-ci. La seule façon qui nous permettrait de changer la pente serait d'ajouter un terme ternaire de deuxième ordre, ce qui ne nous semble pas justifié étant donné le faible nombre de publications.

#### 4.4.18 Système Bi - Cu - Pb

Certaines portions du diagramme de phases ternaire ont été étudiées [59Pal, 69Wee, 87Aki]. Weeks et Romano [69Wee] ont déterminé la solubilité maximale du cuivre dans les alliages de Bi-Pb à 500°C; Palatnik et Fedorov [59Pal] ont mesuré l'équilibre à l'état solide à la température de la pièce; Akio *et al.* [87Aki] ont observé l'influence de Bi sur la lacune de miscibilité du binaire Cu-Pb et ils ont noté que la lacune se referme lorsque plus de 8 à 10 % poids de bismuth est ajouté. Même si les résultats de Weeks et Romano [69Wee] contiennent près de 50 % at.Bi, nous croyons qu'ils peuvent être utilisés puisque le système binaire Bi-Pb est pratiquement idéal et que les propriétés thermodynamiques sont bien représentées dans ce binaire jusqu'à 40 % Bi avec les paramètres optimisés jusqu'à maintenant.

Deux publications fournissent également de l'information sur les propriétés thermodynamiques. Azakami [70Aza] a mesuré l'activité du plomb et du bismuth à 1100°C par une technique de transpiration; Kameda *et al.* [84Kam1] ont trouvé l'activité du plomb dans les solutions riches en bismuth. Cinq points de Azakami [70Aza] se trouvent dans le domaine d'intérêt de ce travail.

L'optimisation a donc été effectuée simultanément sur les résultats de Weeks et Romano [69Wee] et sur ceux de Azakami [70Aza] en appliquant un poids plus faible sur les résultats riches en cuivre. Le liquidus en équilibre avec le cuivre solide mesuré par Weeks et Romano [69Wee] se situe à moins de 0.1 % at. de celui qui est calculé.

**Tableau 4.5** Comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées (1373K) dans le système Bi-Cu-Pb (Les activités sont relatives à l'état standard liquide).

$X_{Bi}$	$X_{Cu}$	$a_{Bi}$		$a_{Pb}$	
		Mesuré [70Aza]	Calculé	Mesuré [70Aza]	Calculé
0.1	0.1	0.06	0.064	--	0.815
0.1	0.3	0.07	0.067	--	0.717
0.2	0.2	0.12	0.143	0.63	0.648
0.08	0.32	--	0.053	0.74	0.733

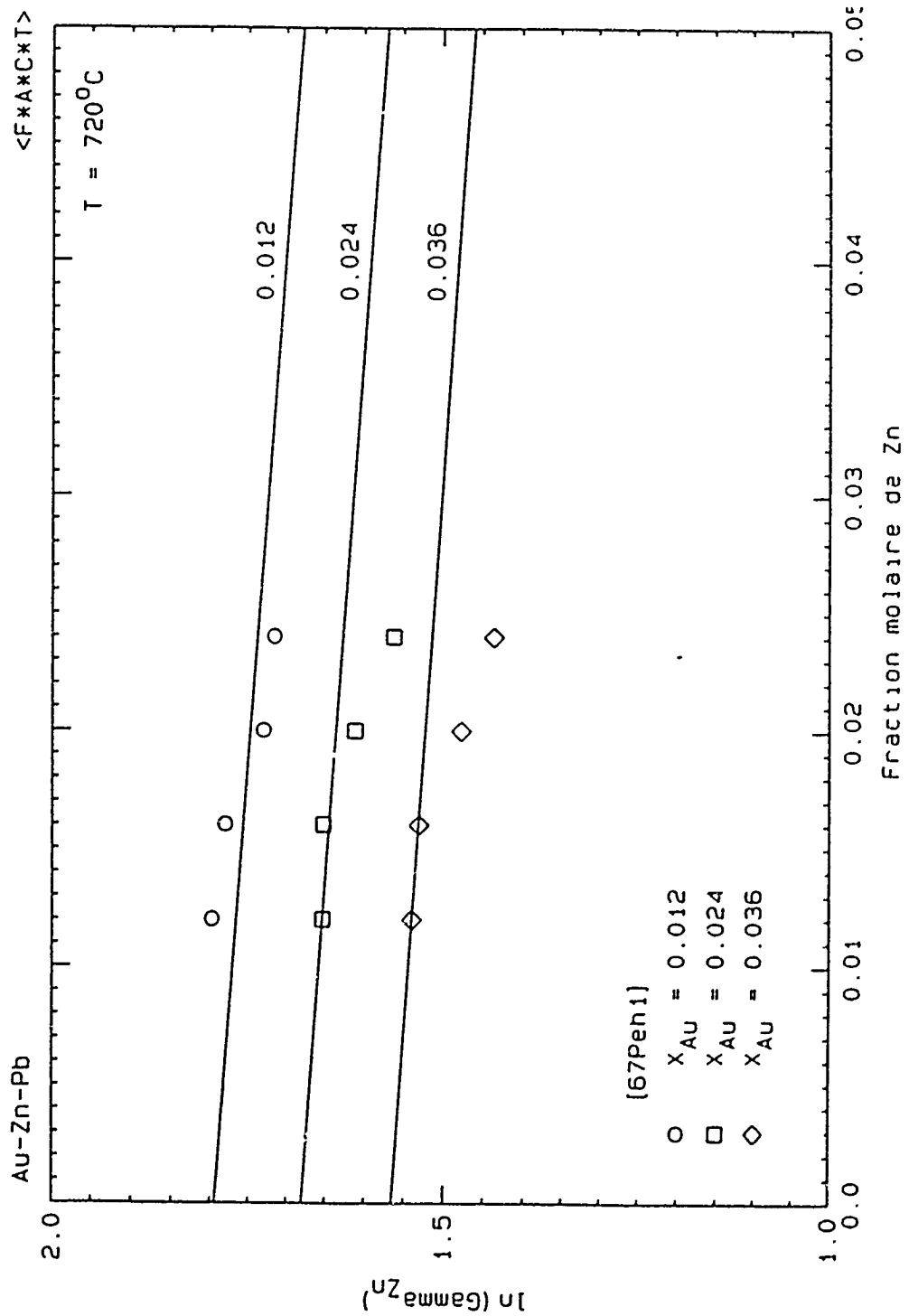


Figure 4.18 Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Au-Zn-Pb à  $720^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{Zn}} \leq 0.05$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

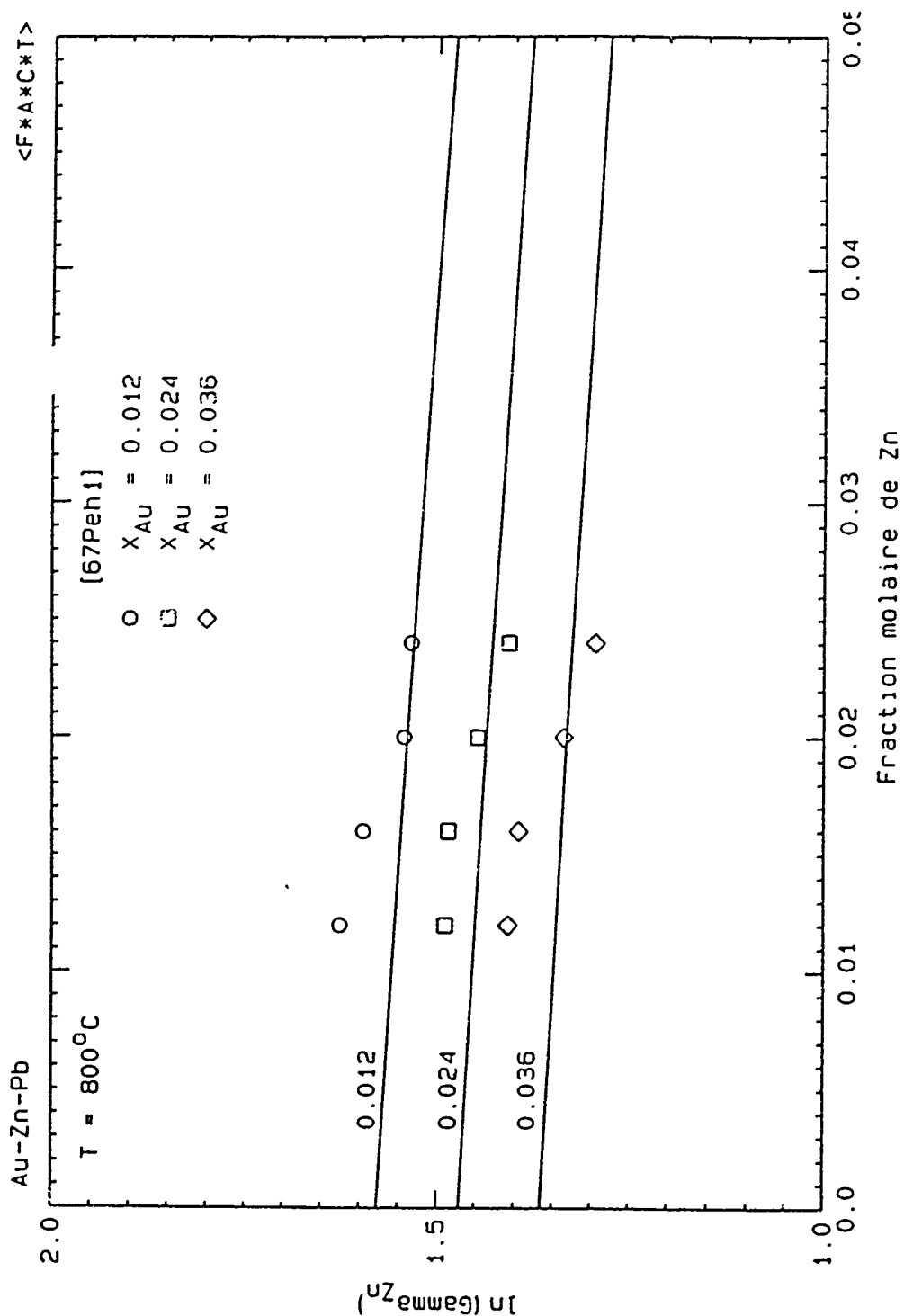


Figure 4.20 Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Au-Zn-Pb à 800°C ( $X_{Zn} \leq 0.05$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

#### 4.3.19 Système Bi - Fe - Pb

Afin de connaître la dissolution d'un contenant de fer en contact avec un alliage liquide de Pb-Bi, Weeks et Romano [69Wee] ont localisé le liquidus d'alliages Pb-Bi en équilibre avec du fer solide entre 500 et 700°C. Leurs valeurs de limite de solubilité dans le binaire Fe-Pb sont suffisamment bonnes pour nous permettre d'optimiser avec confiance un paramètre ternaire à partir de leurs résultats. Le liquidus en équilibre avec le fer solide mesuré par Weeks et Romano [69Wee] est à une température qui ne s'écarte jamais plus de 2°C de la température calculée.

#### 4.3.20 Système Bi - Na - Pb

Le sodium peut être ajouté au plomb liquide pendant le raffinage cathodique pour en extraire le bismuth [81Del]. Ce phénomène reflète la forte interaction du bismuth et du sodium dans le plomb liquide. Six références ont présenté des mesures d'activités du sodium dans les alliages ternaires à l'aide d'une pile électrochimique. Morachevskii [71Mor2], Maiorova *et al.* [78Mai], oh [62Koh], Watanabe *et al.* [62Wat2], Vorob'eva *et al.* [82Vor] et Dergacheva *et al.* [84Der] ont tous mesuré l'activité du sodium dans le ternaire. La publication de Morachevskii [71Mor2] n'a pas été disponible et celle de oh [62Koh] est inutilisable puisque les résultats sont présentés sur un graphique dont l'échelle est trop petite.

Le travail le plus complet dans le coin riche en plomb provient de Dergacheva *et al.* [84Der]. Ils ont clairement démontré que l'ajout de Bi dans une solution de Na-Pb diminue considérablement le coefficient d'activité du sodium. Cela semble indiquer la formation d'un complexe entre le sodium et le bismuth dans l'alliage liquide, ce qui tend à réduire la quantité de sodium libre et ainsi la valeur d'activité lors de l'expérimentation. Dergacheva *et al.* [84Der] ont proposé l'existence de la molécule  $\text{Na}_3\text{Bi}$ , stoechiométrie correspondant à l'intermétallique trouvé dans le binaire Na-Bi. [62Wat2, 78Mai] ne se sont pas concentrés sur le coin riche en plomb, mais leurs résultats s'accordent relativement bien avec ceux de Dergacheva *et al.* [84Der]. [82Vor] n'ont quant à eux mesuré les propriétés du sodium qu'à une composition,  $X_{\text{Bi}} = 0.44$ .

Afin de reproduire les résultats expérimentaux, il est nécessaire de considérer le complexe formé dans l'alliage liquide comme une nouvelle espèce dont les propriétés thermodynamiques sont reliées aux éléments purs Na et Bi par une énergie d'échange, c'est-à-dire:



où les états standards pour le sodium et le bismuth sont le liquide pur, et pour  $\text{Na}_k\text{Bi}$ , la solution infiniment diluée dans le plomb liquide. Le coefficient  $k$  est un entier positif entre 1 et 3; seule l'optimisation nous permettra de connaître ce coefficient.



Ainsi à l'équilibre, l'énergie d'échange est égale à :

$$\Delta_{forz} G_{Na, Bi}^{\circ} = -RT \left[ \ln (\gamma_{Na, Bi}, X_{Na, Bi}) - k \ln (\gamma_{Na} X_{Na}^R) - \ln (\gamma_{Bi} X_{Bi}^R) \right] \quad (4.7)$$

où  $X_{Na}^R$  et  $X_{Bi}^R$  sont les concentrations molaires de ces éléments à l'équilibre.

Par bilan de masse, il est possible de relier ces concentrations aux concentrations initiales et à l'activité expérimentale de Na :

$$X_{Na, Bi} = \frac{\left( \frac{-a_{Na}}{\gamma_{Na}} + X_{Na}^i \right)}{k} \quad (4.8)$$

$$X_{Na}^R = X_{Na}^i - k X_{Na, Bi}$$

$$X_{Bi}^R = X_{Bi}^i - X_{Na, Bi}$$

où  $X_{Na}^i$  et  $X_{Bi}^i$  correspondent à la concentration initiale de ces éléments dans l'alliage ternaire.

Pour les solutions suffisamment diluées, les coefficients d'activité du sodium et du bismuth ne dépendent plus de la composition et sont égaux aux coefficients d'activité henriens  $\gamma_{Na}^{\circ}$  et  $\gamma_{Bi}^{\circ}$ . Il est alors possible de calculer l'énergie d'échange de l'équation 4.6. Donc, afin d'obtenir l'expression de l'énergie d'échange pour les trois valeurs de  $k$ , nous avons utilisé les données expérimentales les plus riches en plomb de Dergacheva *et al.* [84Der] et de Maiorova *et al.* [78Mai], où l'approximation du coefficient d'activité égal au coefficient d'activité henrien ne s'éloigne pas trop de la réalité. En calculant par

la suite l'activité du sodium dans les solutions non diluées, il est clair que le complexe formé correspond à la stoechiométrie NaBi.

Avec une énergie d'échange:

$$\Delta_{form} G_{NaBi}^{\circ} = -65793 + 20.120T \text{ J/mol} \quad (4.9)$$

et des paramètres d'interaction  $\epsilon_{Bi}^{Na}$ ,  $\epsilon_{Na}^{NaBi}$ ,  $\epsilon_{Bi}^{NaBi}$  tous nuls, les propriétés thermodynamiques peuvent être reproduites à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale. En effet, les valeurs calculées sont peut-être plus élevées que les mesures de Dergacheva *et al.* [84Der] à plus haute concentration de Na, mais les résultats de ces auteurs sont trop bas dans le binaire Pb-Na d'à peu près la même amplitude. Nous considérons donc qu'il n'est pas justifié d'ajouter des paramètres d'interaction non nuls entre les différentes espèces.

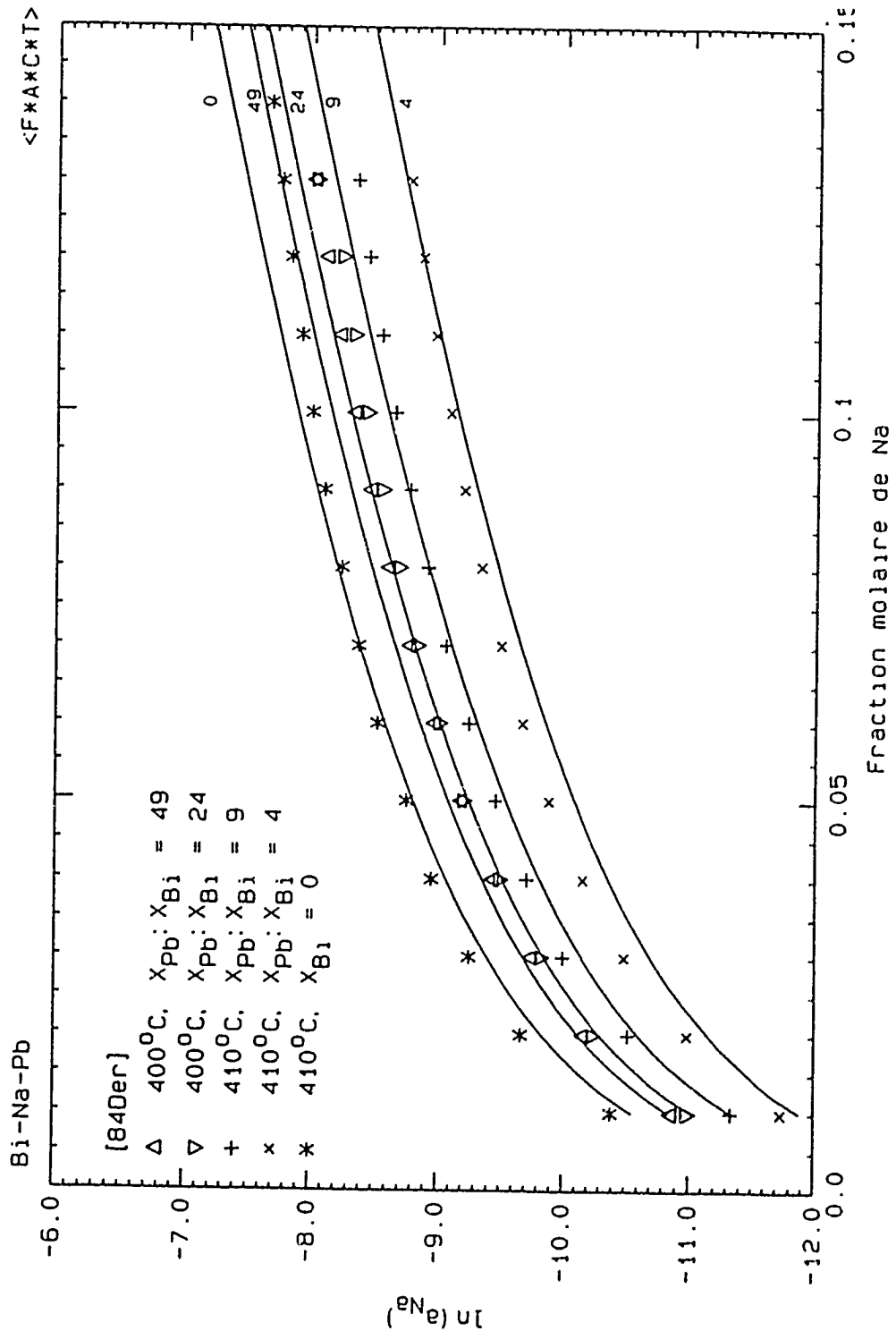


Figure 4.20 Activité du Na dans le liquide du système Bi-Na-Pb à 400-410°C ( $X_{Na} \leq 0.15$ ) (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

#### 4.3.21 Système Bi - S - Pb

La majeure partie des publications traitant de ce système ternaire s'est intéressée au pseudo-binaire PbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, système qui revêt une importance particulière en géologie. Salanci et Moh [69Sal] ont publié une recherche bibliographique exhaustive couplée à une évaluation complète de ce système ternaire, particulièrement à l'état solide.

Par contre, seules deux études se sont attardées à l'alliage liquide riche en plomb. Hagiwara [56Hag1] et Twidwell et Larson [66Twi] ont mesuré l'activité du soufre dans ces alliages en les équilibrant avec un mélange gazeux H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Dans le binaire Pb-S, les résultats de Hagiwara [56Hag1] sont beaucoup plus négatifs que les valeurs obtenues dans l'évaluation faite pour ce travail., tandis que ceux de Twidwell et Larson [66Twi] sont en bon accord. Comme dans le cas de Ag-S-Pb, les résultats de [66Twi] fluctuent beaucoup et le paramètre d'interaction ternaire a été calculé globalement comme une moyenne sur toutes leurs mesures expérimentales. Les figures 4.21 et 4.22 présentent les courbes calculées avec les points expérimentaux.

#### 4.3.22 Système Bi - Sb - Pb

Le diagramme de phases ternaire a d'abord été étudié par Morgen *et al.* [27Mor]. Ils ont mesuré les discontinuités dans la courbe de refroidissement de plusieurs alliages, à

partir desquelles ils ont bâti le diagramme de phases ternaire et indiqué l'étendue de la solution solide de (Bi,Sb). Van Hofe et Hanneman [40Van] ont étudié à nouveau ce système en 1940 et ont compilé un nouveau diagramme dont les binaires étaient basés sur des données plus récentes. La différence principale entre les deux diagrammes provient du binaire Bi-Pb où [27Mor] n'ont pas noté la présence d'un péritectique. Les points du liquidus dans le champ de cristallisation de la solution solide (Bi,Sb) ne peuvent être utilisés à cause d'un manque d'information sur les lignes de conjugaison et sur les propriétés thermodynamiques de la phase solide. Quant aux propriétés thermodynamiques, Kameda *et al.* [84Kam1] ont mesuré les interactions du plomb et l'antimoine dans les solutions riches en bismuth.

Ainsi, le liquidus dans le champ de cristallisation du plomb constitue la source de données thermodynamique la plus fiable. Malheureusement, seul Morgen *et al.* [27Mor] ont mesuré ce liquidus. Dans ce domaine, l'alliage liquide est en équilibre avec une solution solide de plomb. Cette phase a été approximée comme une solution ternaire où les paramètres du binaire Pb-Sb ont été tirés de l'optimisation antérieure et ceux du binaire Pb-Bi ont été trouvés à partir du diagramme de phases binaire et sont donnés par:

$$\Delta G^E = -1612 X_{\text{Bi}} X_{\text{Pb}} \quad \text{J/mol.} \quad (4.10)$$

$$\Delta_{\text{fus}} G_{\text{Bi}(cfc)}^{\circ} = 1585 - 4.558T \quad \text{J/mol.}$$

La deuxième équation correspond à la fusion de la structure hypothétique cubique à faces

centrées du bismuth. Ainsi en utilisant les propriétés de la solution ternaire, nous reproduisons les températures expérimentales à l'intérieur des erreurs expérimentales ( $\pm 6^\circ\text{C}$ ), et ce sans terme ternaire.

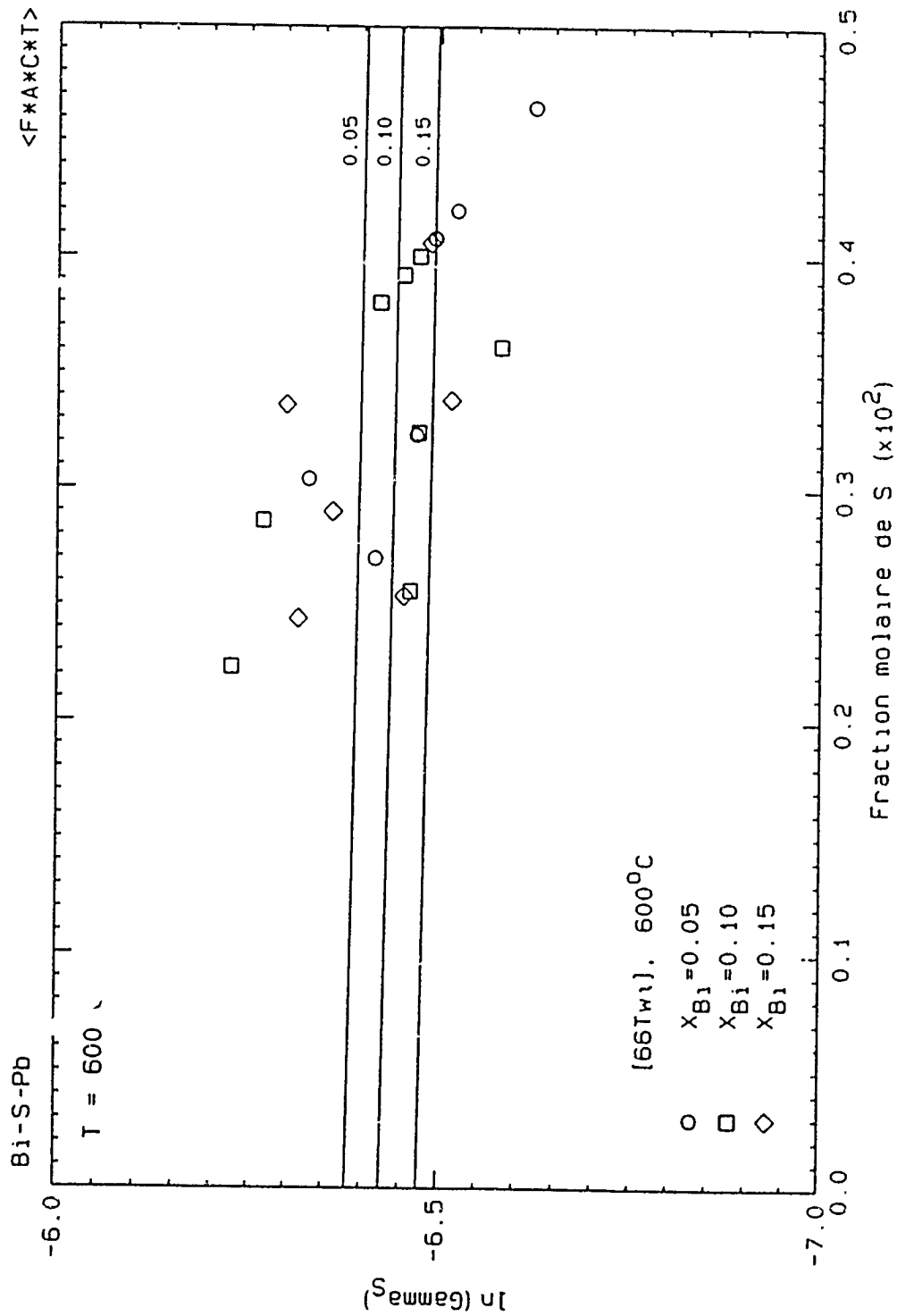


Figure 4.21 Coefficient d'activité du S dans le liquide du système Bi-S-Pb à 600°C ( $X_S \leq 0.005$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

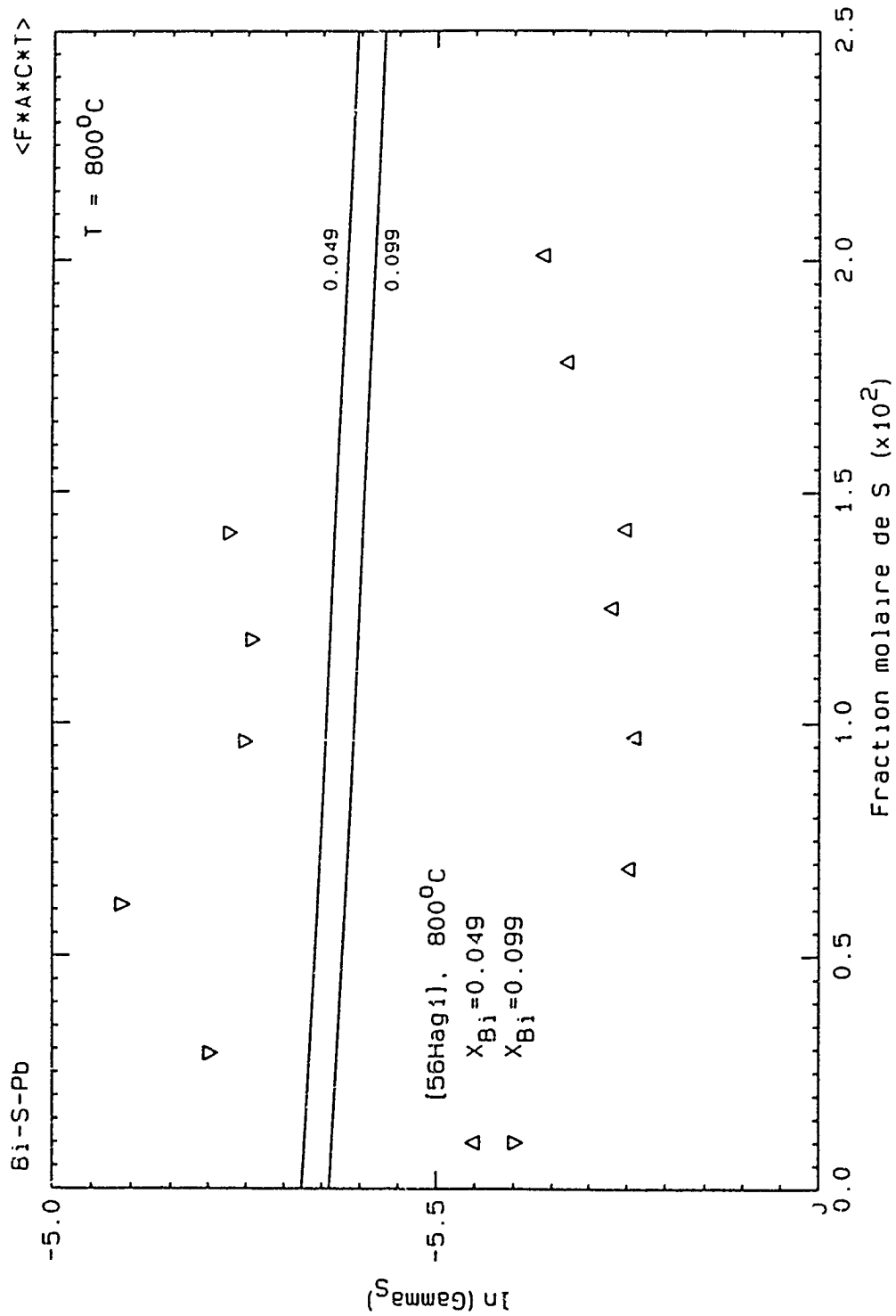


Figure 4.22 Coefficient d'activité du S dans le liquide du système Bi-S-Pb à  $800^{\circ}\text{C}$  ( $X_S \leq 0.025$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)



### 4.3.23 Système Bi - Sn - Pb

La première étude sur ce système [1898Cha] date de 1898. Depuis, de nombreux articles ont été publiés, dont plusieurs optimisations où malheureusement, l'incertitude la plus élevée est dans le coin riche en plomb. En général le diagramme de Gershman [58Ger] a été choisi comme le plus fiable.

Abu Ali *et al.* [77Abu] et Badawi [88Bad] ont mesuré l'enthalpie de mélange des alliages liquides à l'aide respectivement d'une méthode ATD et d'un calorimètre. Les résultats de Badawi [88Bad] sont trop bas de 500 J dans le binaire Bi-Pb, tandis que ceux de Abu Ali *et al.* [77Abu] sont corrects pour les deux binaires Bi-Pb et Sn-Pb. Yazawa *et al.* [68Yaz2] ont quant à eux mesuré l'activité du plomb et du bismuth par une technique de transport. Les seuls résultats qui sont dans le domaine d'intérêt de ce projet sont à une composition  $X_{\text{Bi}} = 0.1$  et  $X_{\text{Sn}} = 0.1$ . Ils obtiennent des activités de 0.71 et 0.06 pour le plomb et le bismuth respectivement. La valeur de 0.71 semble particulièrement incertaine. Les trois autres références qui présentent des résultats sur la thermodynamique du système ternaire ne fournissent pas d'information sur le coin riche en plomb. [70Roz] ont étudié le coin riche en Sn, [84Kam2], le coin riche en bismuth, et finalement [76Jen], les propriétés du plomb dans un alliage binaire Bi-Sn.

En combinant la valeur d'activité de [69Yaz2] et les résultats de [77Abu], nous obtenons un paramètre d'interaction très proche de zéro. On obtenait un petit terme négatif pour

reproduire l'expérimentation de [69Yaz2] comparativement à un petit positif pour les mesures de [77Abu]. On considère qu'un terme nul ne devrait pas être éloigné du comportement réel du système.

En calculant le diagramme de phases en équilibre avec la solution solide de plomb, nous reproduisons les résultats expérimentaux de Gershman [58Ger] à l'intérieur des erreurs expérimentales ( $\pm 6^\circ\text{C}$ ). De plus, les propriétés thermodynamiques calculées s'accordent très bien à celles extrapolées par Thompson et Harbot [73Tho] dans leur optimisation.

#### 4.3.24 Système Bi - Zn - Pb

Le nombre d'études sur ce système ternaire est moins impressionnant que pour le précédent, mais dans ce cas-ci les données thermodynamiques dans le coin riche en plomb sont plus élaborées.

Cinq études se sont penchées sur le diagramme de phases [27Fin, 37Jan, 44Muz, 55Sei, 77Asa], et leurs résultats sont généralement en bon accord. Fincke [27Fin] a localisé le monotectique; Janecke [37Jan] l'eutectique ternaire; Muzzafar et Chand [44Muz] et Seith *et al.* [55Sei] ont déterminé par analyse thermique l'ensemble du diagramme ainsi que la lacune de miscibilité; Asano [77Asa] a obtenu les lignes de conjugaison de la lacune

de miscibilité à 450°C et 550°C.

Pour les propriétés thermodynamiques, Moser [70Mos], Pehlke *et al.* [67Pel2], Valenti *et al.* [56Val] et Ptak *et al.* [69Pta] ont mesuré l'activité du zinc dans les solutions ternaires à l'aide d'une pile électrochimique. Leurs résultats sont en bon accord dans le coin riche en plomb et ont été utilisés pour l'optimisation. Les courbes calculées et les points expérimentaux sont comparés dans les figures 4.23 et 4.24.

#### 4.3.25 Systèmes Cu - Fe - Pb

Comme pour les systèmes As-Cu-Pb, As-Fe-Pb et As-Zn-Pb, ce système a été optimisé lors de la modélisation du speiss. Nous avons donc effectué ici le même traitement que pour les deux ternaires ci-haut mentionnés, i.e. nous avons cherché à obtenir un paramètre d'interaction qui permet de reproduire les propriétés calculées à partir du modèle du speiss.

#### 4.3.26 Système Cu - S - Pb

Ce système est évalué dans le chapitre 5 mais il constitue un cas particulier de sorte que nous allons le décrire plus à fond. L'activité du soufre dans l'alliage riche en plomb a

été obtenue entre 700 et 1400K à partir d'équilibres avec un mélange gazeux  $H_2/H_2S$  et les résultats des différents auteurs [56Hag1, 56Hag2, 66Twi, 70Gra, 82Kau1] ne semblent pas s'accorder.

Avant de poursuivre la démarche de l'optimisation, revenons quelque peu sur la théorie des paramètres d'interaction. Un paramètre d'interaction type  $\epsilon$  est séparé en deux termes, un enthalpique et l'autre entropique. Normalement, le terme entropique est toujours faible puisqu'il correspond à l'entropie en excès du mélange, et que cet apport est théoriquement toujours beaucoup plus petit que l'entropie configurationnelle. Pour pouvoir mieux juger les données expérimentales, nous avons calculé un pseudo-paramètre d'interaction  $\epsilon_s^{Cu}$  pour chaque auteur et à chaque température. Ces résultats sont présentés au graphique suivant. Les valeurs de  $\epsilon_s^{Cu}$  qui y apparaissent, peuvent correspondre à la moyenne d'une dizaine de termes ou être tout simplement tirées d'une seule mesure.

Le lecteur doit prendre note des axes choisis. L'expression mathématique du paramètre d'interaction est:

$$\epsilon_s^{Cu} = A + \frac{B}{T} \quad (4.11)$$

où A et B sont respectivement les termes enthalpique et entropique. En multipliant les deux côtés par T, la température, on obtient:

$$T \epsilon_S^{Cu} = AT + B \quad (4.12)$$

Ainsi, sur le graphique de  $T\epsilon_S^{Cu}$  en fonction de la température, la pente de la courbe et l'ordonnée à l'origine correspondent respectivement aux termes entropique et enthalpique. Normalement, la pente d'une courbe sur un tel graphique doit être faible puisqu'elle correspond à l'entropie en excès. Dans le cas qui nous concerne, l'entropie en excès semble anormalement élevée.

D'ailleurs, en 1970, Grant et Russell [70Gra] ont analysé leurs résultats et ont proposé une entropie de 526 J/mol.K. L'ampleur de ce terme entropique lui enlève toute signification physique. Cela ne correspond alors qu'à un lissage des données expérimentales et le paramètre d'interaction choisi ne peut être utilisé avec confiance pour des extrapolations en dehors des gammes de composition et de température expérimentales. On aurait été porté à choisir un paramètre d'interaction  $\epsilon_S^{Cu}$  moyen sans terme entropique afin de lui conférer un semblant de réalisme. Nous aurions alors été contraints d'accepter le fait que, comparativement aux mesures expérimentales, notre modélisation donnerait pour l'activité du soufre des valeurs trop élevées à basse température et trop basses à haute température.

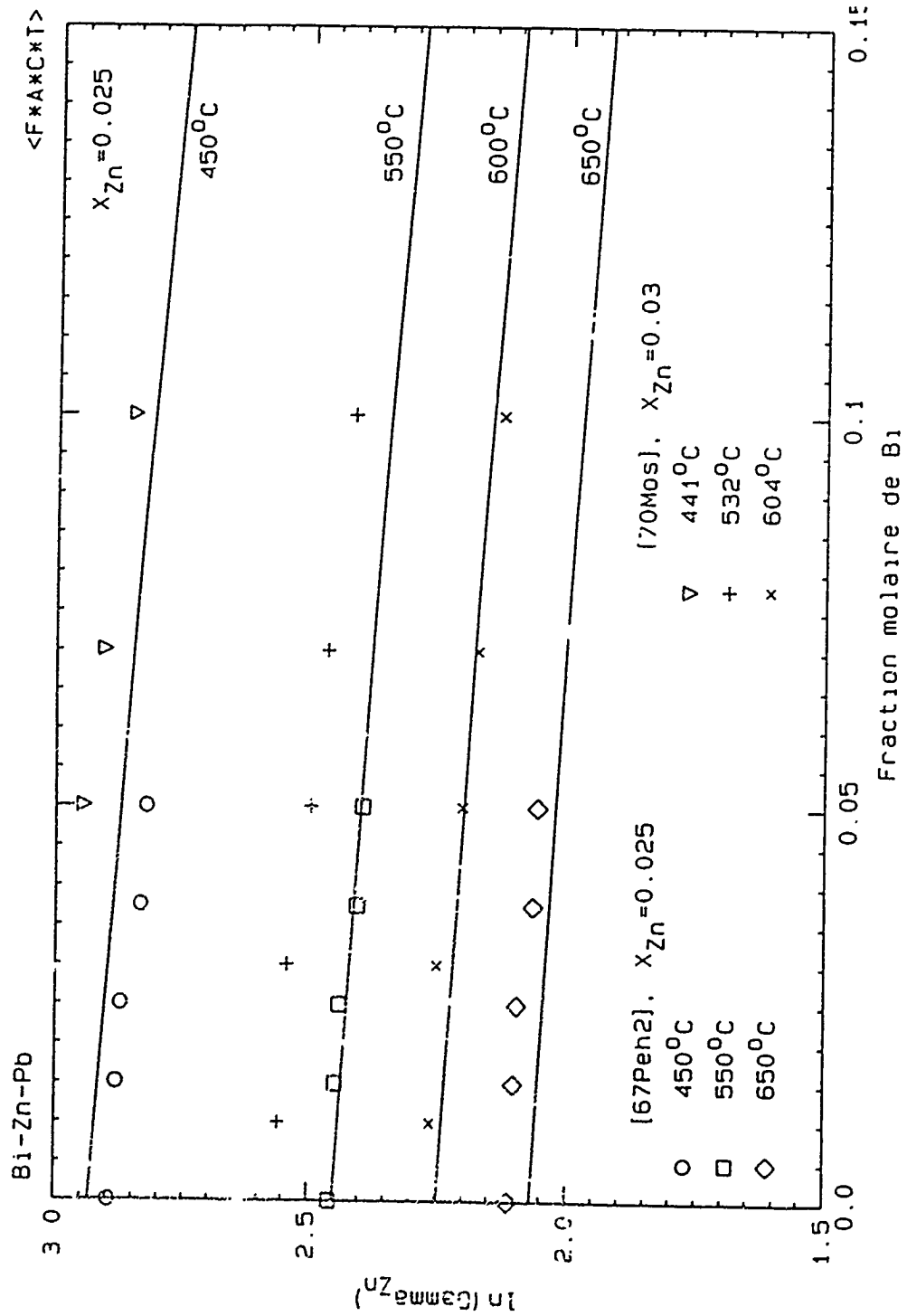


Figure 4.23 Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Bi-Zn-Pb a  $X_{Zn} = 0.025$  ( $X_{Bi} \leq 0.15$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

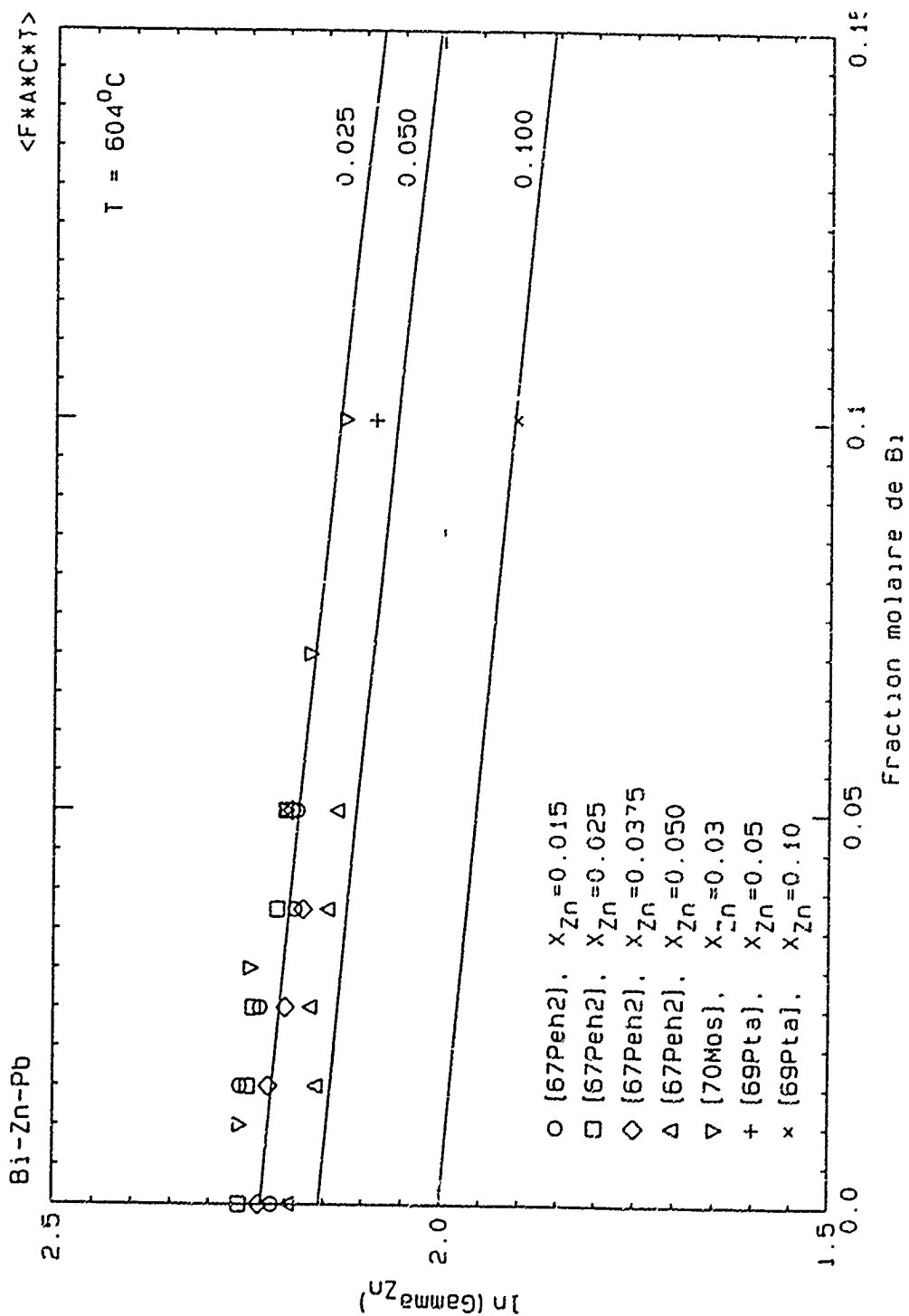


Figure 4.24 Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Bi-Zn-Pb à  $604^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{Bi}} \leq 0.15$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

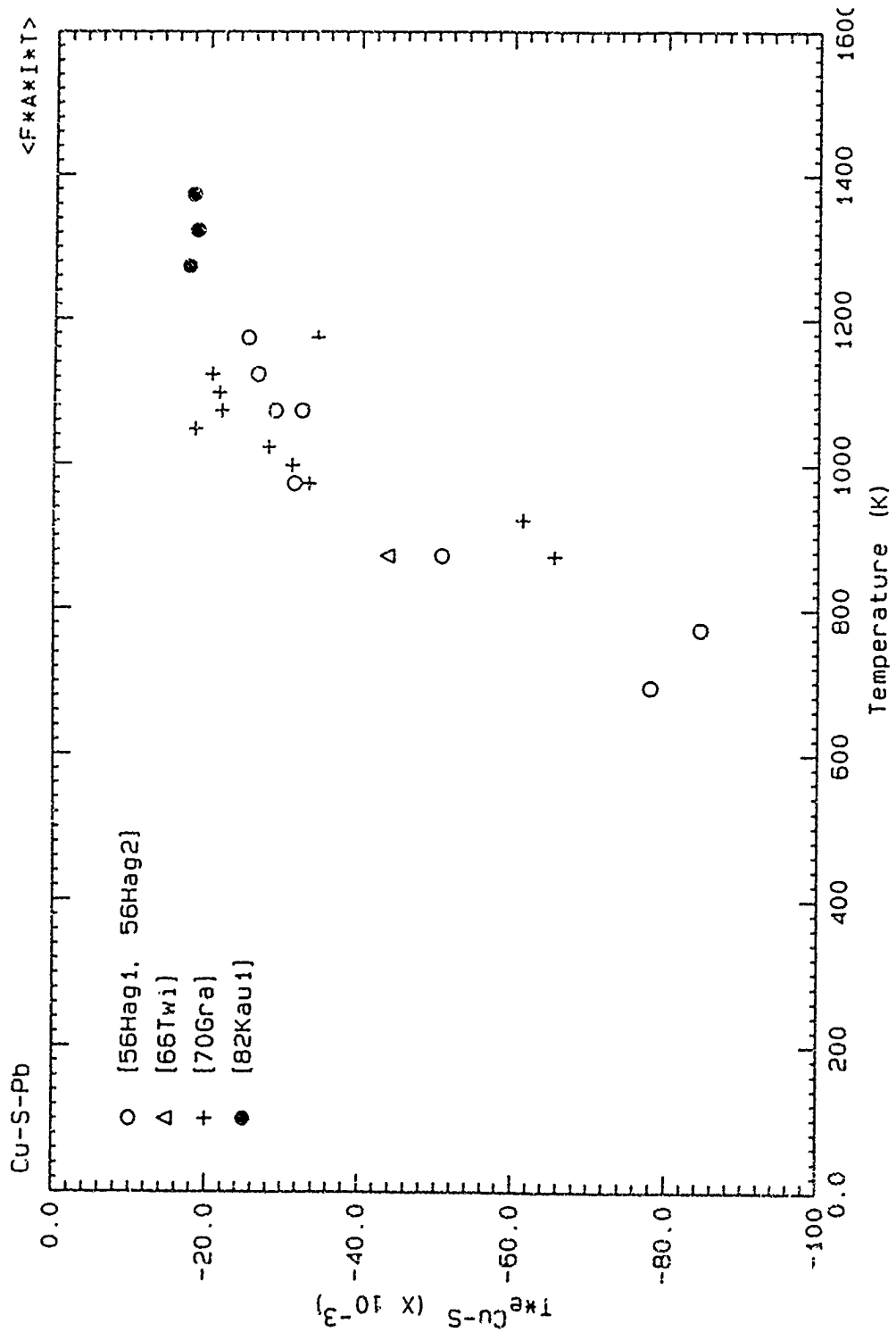


Figure 4.25 Diagramme de  $\ln a_S$  en fonction de T pour plusieurs mesures expérimentales de l'activité du soufre dans le système Cu-S-Pb



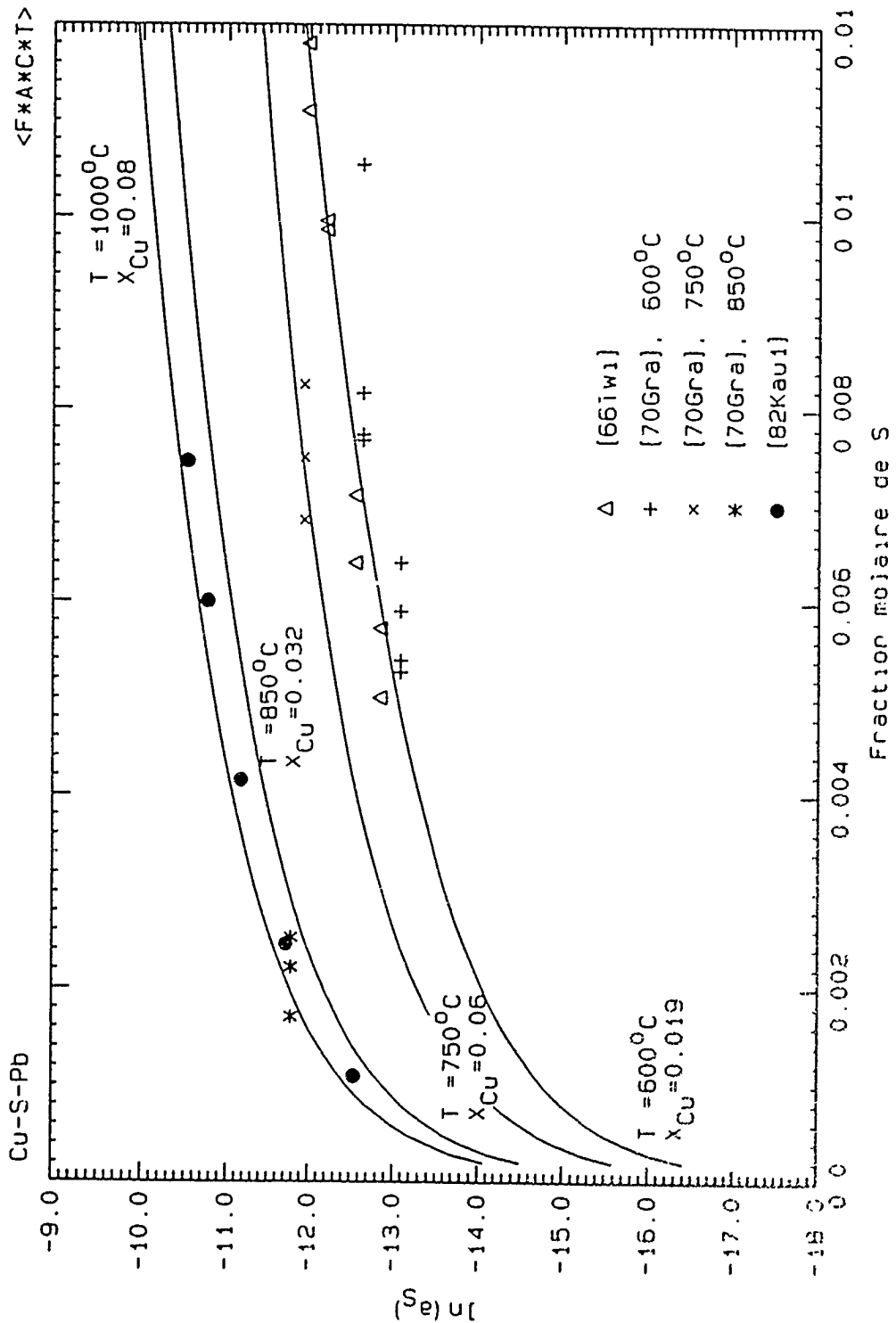
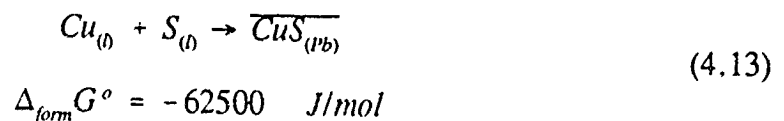


Figure 4.26 Activité du S dans le liquide du système Cu-S-Pb à diverses températures et compositions ( $X_S \leq 0.012$ ) (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

Cependant, si cette grande dépendance avec la température ne peut être reliée à une entropie en excès non-configurationnelle, peut être est-elle due à un comportement configurationnel, tel que la formation d'un complexe dans l'alliage liquide? En effet, on connaît le principe qualitatif qui veut que plus la température est élevée, plus les molécules complexes ont tendance à se dissocier en des espèces plus simples. Le phénomène ne fait que refléter l'importance de plus en plus grande de l'entropie (ou si l'on veut, du désordre) par rapport à l'enthalpie à mesure que la température est augmentée. Ainsi, le paramètre d'interaction excessivement négatif à basse température pourrait indiquer la formation d'un complexe dans le liquide ce qui aurait comme conséquence de diminuer la quantité de soufre libre et par le fait même son activité. À température plus élevée, la tendance à l'association est plus faible, indiquant qu'une plus grande portion du soufre est libre, que son activité est plus grande et ainsi que le paramètre d'interaction est moins négatif.

En supposant la création d'une espèce CuS dans le plomb, nous avons pu utiliser la méthode décrite dans le texte du système Bi-Na-Pb pour trouver l'énergie d'échange de la réaction suivante:



Ici, les états standards sont les liquides purs, pour le cuivre et le soufre, tandis que pour la particule CuS, il s'agit de la solution infiniment diluée dans le plomb liquide.

Avec ce terme d'énergie d'échange et des paramètres d'interaction  $\epsilon_S^{\text{Cu}}$ ,  $\epsilon_{\text{CuS}}^{\text{Cu}}$ ,  $\epsilon_S^{\text{CuS}}$  nuls, il est possible de reproduire les propriétés thermodynamiques expérimentales en deçà des marges d'incertitude, ce qui est présenté dans la figure 4.26. Ces résultats confirment la présence d'un complexe CuS dans l'alliage.

Nous pouvons donc tirer ici une importante conclusion: lorsqu'un paramètre d'interaction dans une solution a une forte dépendance avec la température, cela indique la formation d'un complexe dans le solvant.

#### 4.3.27 Système Cu - Sb - Pb

Encore une fois, ce système a été étudié à plusieurs reprises. Morgen *et al.* [27Mor], Schrader et Hanemann [41Sch] et Schack [23Sch] ont tous publié un diagramme de phases complet basé sur leurs expérimentations. Quant à eux, Hartmann *et al.* [59Har], Davey [63Dav] et Krysko [66Kry] se sont intéressés particulièrement au liquidus dans la portion riche en plomb. Hofmann [41Hof] a déterminé le processus de solidification dans le champ de cristallisation de  $\beta$ , un des intermétalliques du système Cu-Sb. Dans la région qui nous concerne, le travail de Davey [63Dav] semble le plus soigné.

Cinq publications provenant de l'ancienne Europe de l'Est se sont tournées vers les propriétés thermodynamiques. Deev *et al.* [72Dee], Goldobin *et al.* [72Gol], Kirov *et al.* [74Kir2] et Kunchev et Dobrev [75Kun] ont mesuré les propriétés thermodynamiques du liquide, à l'aide d'une pile électrochimique, tandis que Kirov *et al.* [74Kir2], ont fourni de l'information sur les intermétalliques du ternaire. Les articles de Deev *et al.* [72Dee] et Goldobin *et al.* [72Gol] sont pratiquement identiques et fournissent les mêmes mesures expérimentales de l'activité du cuivre. Celles-ci sont d'ailleurs de 3000 J trop élevées dans le binaire Cu-Pb. Les valeurs d'énergie de Gibbs en excès globales de Kirov *et al.* [74Kir2] sont imprécises puisqu'elles sont présentées sur un diagramme très petit. De plus, elles sont de 300 à 500 J trop élevées dans le binaire Cu-Pb. Les mesures de Kunchev et Dobrev [75Kun] sont très basses et ne correspondent pas aux trois autres publications.

Si les expérimentations de Deev *et al.* [72Dee] sont utilisées directement, nous obtenons un paramètre  $\epsilon_{Sb}^{Cu}$  positif, en désaccord avec les valeurs auxquelles on pourrait s'attendre en observant les propriétés thermodynamiques du binaire Cu-Sb. Par contre, avec un paramètre d'interaction  $\epsilon_{Sb}^{Cu} = -4000/T$ , il est possible de reproduire la différence entre les propriétés du binaire et du ternaire que ces auteurs ont mesuré.

De plus, en calculant la température du liquidus en équilibre avec  $Cu_2Sb$ , le seul solide suffisamment stoechiométrique pour que les résultats soient le moins fiables, les isothermes à 337°C et 500°C de Davey [63Dav] ont pu être reproduits respectivement

à  $\pm 8^\circ\text{C}$  et  $\pm 25^\circ\text{C}$ . L'imprécision plus grande à  $500^\circ\text{C}$  provient probablement du fait que ce n'est plus  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  qui précipite aux compositions étudiées, mais plutôt la phase  $\beta$ . D'ailleurs, c'est ce que Davey semble indiquer sur son diagramme de phases. Les données thermodynamiques du solide  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  ont été tirées de Hultgren *et al.* [73Hul].

#### 4.3.28 Système Cu - Sn - Pb

Les alliages de ce ternaire ont suscité un intérêt particulier depuis le début du siècle. En effet, ces trois éléments se retrouvent en plusieurs circonstances: en pyrométallurgie, l'étain peut être utilisé pour diminuer la teneur en cuivre dans le plomb; dans l'industrie électronique, les soudures de Pb-Sn sont régulièrement utilisées pour fixer des pièces de cuivre et finalement, plusieurs bronzes ont comme composants ces trois métaux.

Chang *et al.* [79Cha] ont fourni une évaluation de ce ternaire, mais plusieurs références doivent être ajoutées pour compléter la recherche bibliographique. Ainsi, Janecke [40Jan] a déterminé le processus de solidification de plusieurs alliages et il a localisé un eutectique ternaire à proximité de l'eutectique binaire Pb-Sn. Oya et al. [70Oya] se sont intéressés aux équilibres liquide-solide d'alliages aux environs du binaire Cu-Sn. Pikunov *et al.* [83Pik] ont étudié la cristallisation d'alliages Pb-Sn contenant jusqu'à 2 % poids de Cu. Finalement, Marcotte et Schroder [83Mar] ont contribué à la connaissance du diagramme dans le coin riche en plomb. Tous les auteurs qui ont publié

des résultats dans la région riche en plomb s'entendent sur le fait que les champs de cristallisation des intermétalliques du système Cu-Sn en occupent la presque totalité. Malheureusement, seuls les  $\Delta_{\text{form}}H^\circ$  sont disponibles [73Hul] pour ces composés de sorte qu'on ne peut évaluer le paramètre d'interaction ternaire à l'aide du diagramme de phases.

Quant aux propriétés thermodynamiques, Azakami [70Aza] a mesuré l'activité du plomb à 1100°C à l'aide d'une technique de transpiration sur toute la gamme de composition du ternaire. Hayashi *et al.* [74Hay], ont obtenu la même information dans le coin riche en cuivre en mesurant la pression de vapeur du plomb au-dessus des alliages.

Seules les données d'activité du plomb de Azakami [70Aza] nous permettent d'évaluer un paramètre d'interaction avec le moindrement de fiabilité. Ainsi, un paramètre  $\epsilon_{\text{Sn}}^{\text{Cu}} = -5300/T$  a été calculé. A titre d'indication, lorsque nous utilisons les données du liquidus en équilibre avec  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  dans la région riche en plomb, nous calculons un  $\Delta_{\text{form}}S^\circ$  à partir des solides purs pour ce composé dont la valeur oscillait entre 6 et 12 J/mol.K. Cette valeur est raisonnable lorsqu'on la compare à des entropies de formation pour des intermétalliques similaires. Les données du liquidus de [63Dav, 59Har] qui ont été choisies comme représentatives par [79Cha] ainsi que celle de [83Mar] qui étaient en bon accord avec les précédentes ont été utilisées pour l'estimation du  $\Delta_{\text{form}}S^\circ$ .

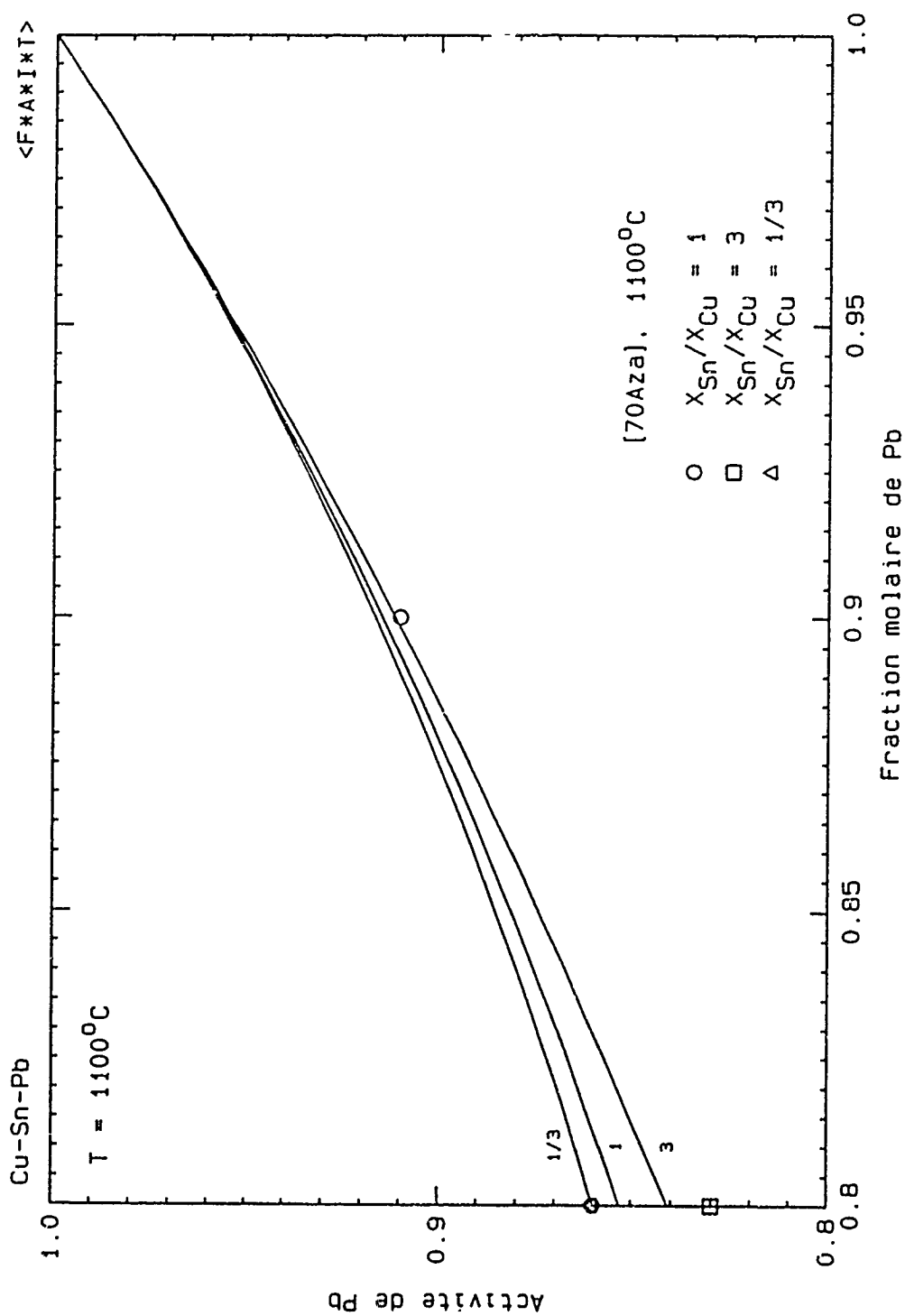


Figure 4.27 Activité du Pb dans le liquide du système Cu-Sn-Pb à 1100°C ( $X_{Pb} \leq 0.8$ ) (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

#### 4.3.29 Système Cu - Zn - Pb

Chang *et al.* [79Cha] ont effectué une évaluation complète de ce ternaire en 1979 et leurs résultats ont été choisis comme base pour cette optimisation. Aucune donnée thermodynamique n'est disponible à l'exception du travail de [83Kun] dans le coin riche en zinc. Le diagramme de phases a été étudié à maintes reprises et quelques points généraux peuvent être relatés. La lacune de miscibilité ternaire joint les lacunes des deux binaires Cu-Pb et Pb-Zn, et, les champs de cristallisation des intermétalliques du binaire Cu-Zn occupent la presque totalité du diagramme. Deux approches peuvent être utilisées afin d'obtenir le paramètre d'interaction  $\epsilon_{Zn}^{Cu}$ : premièrement, à l'aide de la lacune de miscibilité [55Sei], en présumant une solution raoultienne pour le liquide riche en zinc; deuxièmement, en se servant des équilibres solide-liquide [48Hen, 48Jol].

La première approche est évidemment très sensible à la composition en zinc de la phase riche en plomb. Le paramètre d'interaction obtenu par cette approche est vraiment trop positif pour être plausible. La deuxième approche comporte également beaucoup d'incertitude étant donné que les intermétalliques du binaire Cu-Zn occupent une grande gamme de compositions. En prenant la composition des univariants, et en supposant que les phases solides qui précipitent correspondent aux intermétalliques du binaire à leur limite de solubilité, il est possible de calculer un terme  $\epsilon_{Zn}^{Cu}$  de l'ordre de  $+2300/T$  (Les données thermodynamiques des solides sont tirées de Hultgren *et al.* [73Hul]). On s'attendrait à un terme négatif en observant les propriétés des alliages liquides Cu-Zn.



Ainsi, compte tenu des incertitudes, un paramètre d'interaction  $\epsilon_{Zn}^{Cu}$  nul semble plus conservateur.

#### 4.3.30 Système Fe - S - Pb

Ce système a été optimisé lors de la modélisation du speiss. Nous avons donc cherché à obtenir un paramètre d'interaction qui permet de reproduire les propriétés calculées à partir du modèle du speiss.

#### 4.3.31 Système Fe - Sb - Pb

Une seule étude expérimentale est disponible sur ce système ternaire [89Kim]. De plus, seule la région riche en antimoine a été étudiée. En comparant les paramètres d'interaction  $\epsilon_{As}^{Fe}$ ,  $\epsilon_{As}^{Cu}$  et  $\epsilon_{Sb}^{Cu}$ , nous croyons que l'interaction entre le fer et l'antimoine peut être modélisée avec un terme de  $-3500/T \pm 100 \%$ .

#### 4.3.32 Système Fe - Sn - Pb

Schenk et Spieker [59Sch] ont déterminé le coefficient de distribution de l'étain entre le fer et le plomb liquide. Leurs mesures ne peuvent être utilisées directement puisqu'ils n'ont pas analysé le contenu en fer de l'alliage riche en plomb. Par contre, en augmentant le contenu en étain, il est possible de noter que l'étain a de plus en plus tendance à se retrouver dans le plomb. Ainsi,  $\ln \gamma_{sn}$  dans le plomb diminue plus rapidement ou bien augmente moins rapidement que dans le fer. En observant les propriétés thermodynamiques des binaires Fe-Sn et Pb-Sn, c'est bien la tendance que l'on note. Ainsi, un paramètre d'interaction nul semble constituer une première approximation valable.

#### 4.3.33 Système Na - Sn - Pb

Goebel [19Goe] a mesuré le liquidus d'alliages ternaires contenant jusqu'à 4 % poids Na et 6 % poids Sn. Ses résultats dans le binaire Pb-Na correspondent bien à l'évaluation effectuée dans ce travail. Vorobe'va *et al.* [82Vor] ont déterminé l'activité du sodium avec une pile électrochimique à plusieurs températures pour des alliages contenant 26 % at. de plomb. Ce dernier travail ne peut donc pas être utilisé puisque le contenu en plomb n'est pas assez élevé.

Goebel s'est intéressé particulièrement au liquidus dans le champ de cristallisation de la solution solide de plomb. Ses expérimentations lui ont permis de découvrir un univariant aux environs de 3 % poids Na, mais il n'a pas analysé la phase solide qui précipite à cet univariant. Il s'agit probablement de  $\text{NaPb}_3$ , mais compte tenu de la pléthore d'intermétalliques dans le binaire Na-Sn nous ne pouvons en être certains. De toute façon, nous ne connaissons pas les propriétés de la phase solide non stœchiométrique  $\text{NaPb}_4$ .

Nous avons donc dû essayer d'estimer le paramètre ternaire à partir du liquidus en équilibre avec la solution solide de plomb. Nous avons supposé que cette phase est une solution ternaire où les propriétés des solutions binaires ont été obtenues dans les optimisations antérieures. Les propriétés dans le binaire Pb-Na sont données par:

$$\Delta G^E = (-135506 + 54576 X_{\text{Na}}) X_{\text{Pb}} X_{\text{Na}} \quad \text{J/mol} \quad (4.14)$$

$$\Delta_{\text{fus}} G_{\text{Na(c.f.c.)}}^{\circ} = 103304 - 251.72T \quad \text{J/mol}$$

où la deuxième équation correspond à la fusion de la structure cubique à faces centrées hypothétique du sodium.

Ainsi, en calculant la vallée du liquidus dans le champ de cristallisation du plomb, nous reproduisons les données expérimentales de Goebel [19Goe] à l'intérieur d'une marge de  $\pm 4^{\circ}\text{C}$  sans même ajouter un terme ternaire. Ce résultat n'est pas surprenant lorsque les

propriétés thermodynamique du sodium dans les alliages Pb-Na et Sn-Na [73Hal, 76Mai] sont comparées: elles sont du même ordre de grandeur.

#### 4.3.34 Système S - Sb - Pb

Plusieurs travaux [12Jae, 18Iit, 23Gue2, 48Rob1, 48Rob2, 60Kno, 70Gar, 73Gar, 75Zar, 76Nek, 77Rus, 86Til1] ont porté sur ce système ternaire important en géologie. Par contre, seulement deux études, celles de Twidwell et Larson [66Twi] et de Hagiwara [56Hag1], ont été faites sur l'alliage de plomb. Ils ont mesuré l'activité du soufre en équilibrant l'alliage avec un mélange gazeux  $H_2/H_2S$  et ils ont trouvé que la présence d'antimoine augmente le coefficient d'activité du soufre. Comme dans les autres systèmes ternaires contenant du soufre, nous avons préféré obtenir le paramètre d'interaction ternaire à partir des mesures d'activité, car elles comportent moins d'incertitude que l'optimisation à partir des données du diagramme de phases. Par exemple, Garvin [73Gar] a déterminé les isothermes du diagramme ternaire entre 300 et 700°C, mais ses résultats présentent une solubilité du soufre dans le plomb liquide beaucoup plus élevée que ce qui est admis.

Les résultats de Twidwell et Larson [66Twi] ont eu préséance sur ceux de [56Hag1] puisqu'ils ont été jugés très fiables dans le binaire. Il faut rappeler que les mesures de Hagiwara [56Hag1] sont trop faibles dans le binaire mais, dans le ternaire, plus le

contenu en antimoine augmente, plus leurs résultats se rapprochent de ceux de Twidwell et Larson [66Twi]. Les résultats de ces derniers fluctuent beaucoup, mais ils ont été pris globalement afin de trouver un paramètre d'interaction moyen.

#### 4.3.35 Système S - Sn - Pb

Comme pour le système précédent, la majorité des travaux se sont penchés sur l'aspect géologique [35Hof, 50Vog, 69Ste, 76Lat, 77Nek] de ce système. Encore une fois, Hagiwara [53Hag1] et Twidwell et Larson [66Twi] ont mesuré l'activité du soufre dans le plomb liquide en équilibrant l'alliage avec un mélange gazeux  $H_2/H_2S$ . Comme dans le cas précédent, on considère que les mesures d'activité du soufre sont plus critiques pour l'obtention du terme d'interaction ternaire.

Twidwell et Larson [66Twi] ont noté une diminution du coefficient d'activité de S avec l'ajout d'étain, tandis que Hagiwara [53Hag1] a mesuré l'effet contraire. Comme précédemment, étant donné que les résultats de [66Twi] ont été fiables dans le binaire, c'est sur ceux-ci que l'optimisation a été effectuée. Encore une fois, leurs résultats fluctuent beaucoup, mais ils ont été pris globalement afin de trouver un paramètre d'interaction moyen.

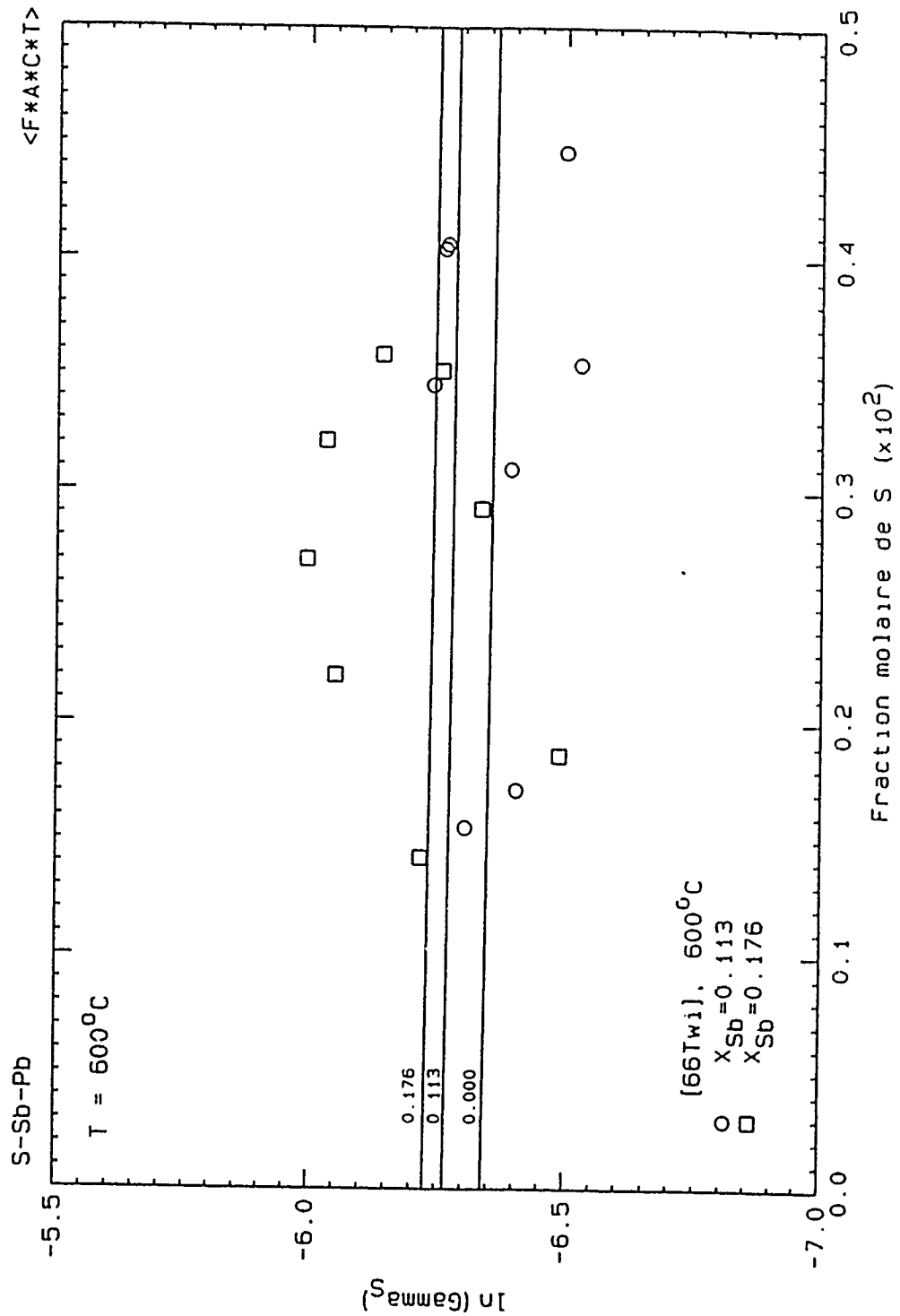


Figure 4.28 Coefficient d'activité du S dans le liquide du système S-Sb-Pb à 600°C ( $X_S \leq 0.005$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

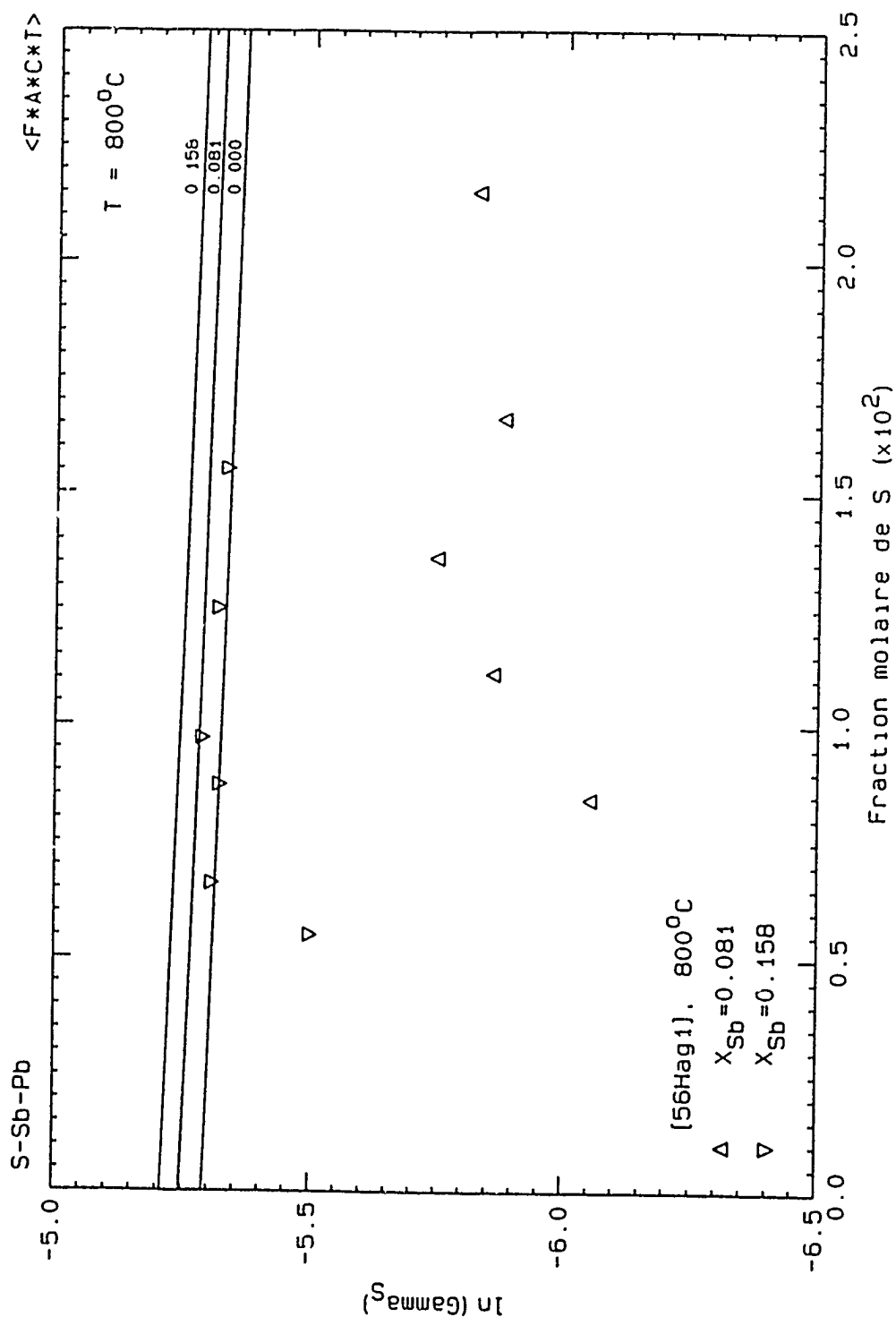


Figure 4.29 Coefficient d'activité du S dans le liquide du système S-Sb-Pb à 800°C ( $X_S \leq 0.025$ )  
 (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

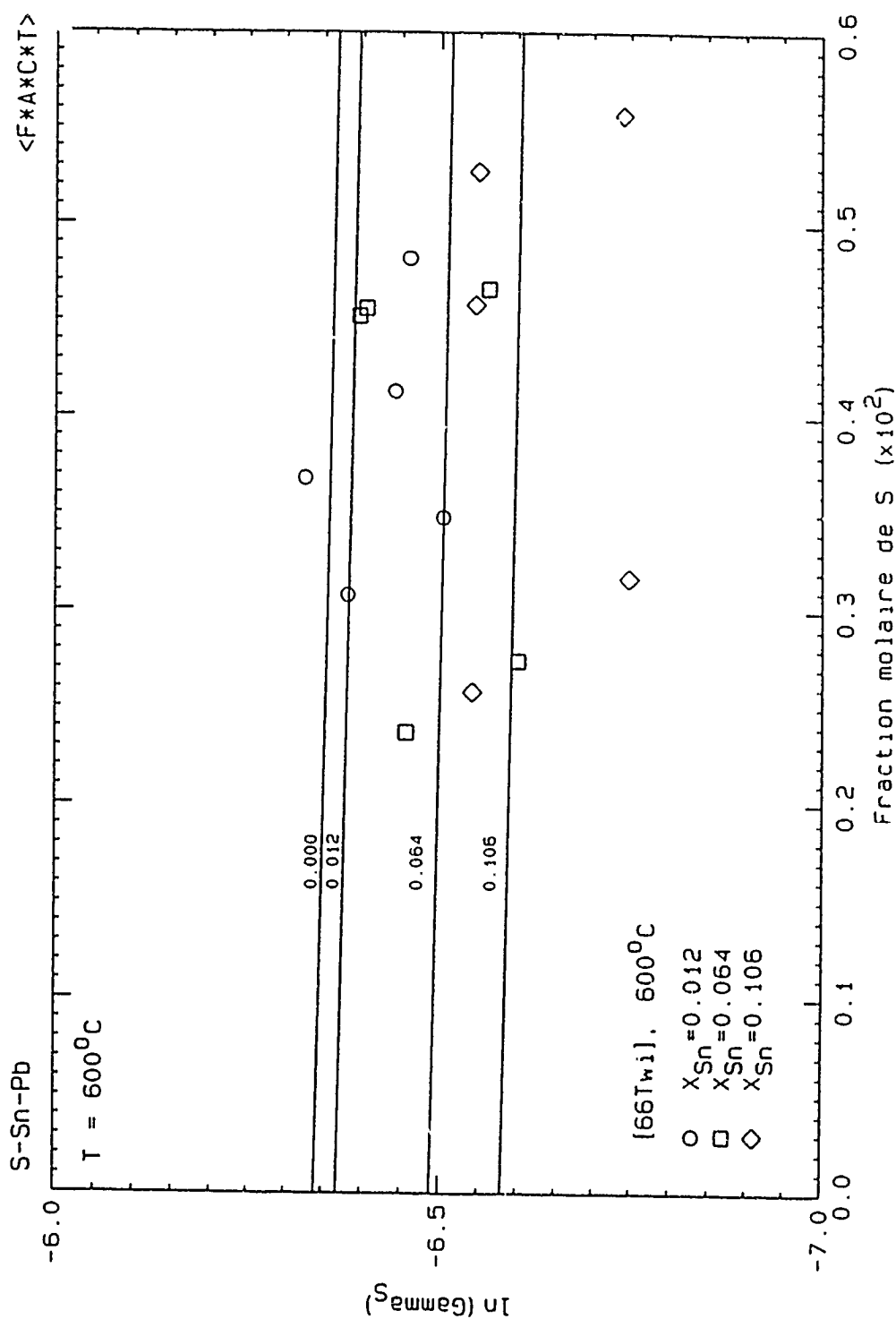


Figure 4.30 Coefficient d'activité du S dans le liquide du système S-Sn-Pb à 600°C ( $X_S \leq 0.006$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).



#### 4.3.36 Système Sb - Sn - Pb

Lors d'une analyse complète effectuée en 1985, Osamura [85OSa] a choisi le diagramme de phases de Kogan [63Kog] comme référence pour ce système ternaire. La projection polythermique, des isopleths et un isotherme ont été présentés dans cette publication [85OSa].

En plus des données sur le diagramme de phases, Badawi [88Bad], Mishra et Kumar [67Mis] et Sebkova et Beranek [80Seb] ont mesuré les propriétés thermodynamiques d'alliages ternaires. Seul Mishra et Kumar [67Mis] ne fournissent pas d'information dans le coin riche en plomb. Badawi [88Bad] a déterminé l'enthalpie de mélange par calorimétrie sur tout le système ternaire, mais ses résultats sont un peu trop endothermiques (+ 200 J) dans le binaire Pb-Sn. Sebkova et Beranek [80Seb] ont obtenu l'activité de l'étain à l'aide d'une pile électrochimique pour des alliages contenant moins de 52 % at. de plomb, mais aucune expérimentation sur les binaires n'a été effectuée de sorte qu'on ne peut vérifier si leurs mesures concordent avec l'évaluation faite dans ce travail.

Le liquidus de [63Kog] dans les binaires Pb-Sb et Pb-Sn est en excellent accord avec la présente évaluation dans les régions très riches en plomb. Par contre, les températures mesurées s'écartent légèrement des valeurs acceptées lorsque la concentration en soluté

augmente. Le liquidus mesuré est trop bas de  $10^{\circ}\text{C}$  à une concentration en Sb de 35 % molaire et, trop haut de  $10^{\circ}\text{C}$  à une concentration en Sn de 26 % molaire.

En effectuant une première optimisation sur chaque série de points indépendamment, on obtient un terme négatif pour les résultats de [88Bad] et ceux de [63Kog] dans le champ de cristallisation de l'antimoine, et un terme positif pour les résultats de [80Seb] et ceux de [63Kog] dans le champ de cristallisation du plomb. Globalement, le terme passe d'une valeur minimale de  $-5000/T$  pour le liquidus de [63Kog] riche en Sb à une valeur maximale de  $+4500/T$  pour les résultats d'activités de [80Seb].

Chaque série de données expérimentales comporte son lot d'incertitude: le potentiel électrochimique de l'étain et du plomb est similaire de sorte que les mesures d'activité par pile électrochimique peuvent entraîner des erreurs importantes [88Kar]; les expérimentations d'enthalpie de mélange constituent souvent les données thermodynamiques ayant la plus grande marge d'incertitude; la solution solide de plomb est mal connue et peut faire varier de façon importante la température du liquidus; le liquide dans le champ de cristallisation de l'antimoine a tendance à surfusionner [43Blu, 44Blu].

La solution solide à base d'antimoine a été approximée comme variant linéairement entre les valeurs trouvées dans les binaires Pb-Sb et Sb-Sn [73Hul]. Le liquidus en équilibre

avec la solution solide de plomb est bien reproduit avec un paramètre de  $+1000/T$ . Ainsi, nous croyons qu'une valeur  $\epsilon_{Sb}^{Sb} = 0 \pm 1000/T$  est une approximation valable.

#### 4.3.38 Système Sb - Zn - Pb

Le diagramme de phases a été étudié par quatre groupes [1892Wri, 25Tam, 59Pon, 77Asa, 77Lyu]. Tamman et Dahl [25Tam] et Ponomarev et Kurmangaliyev [59Pon] ont déterminé l'allure du diagramme de phases suite à leurs expérimentations, tandis que Asano [77Asa] et Wright [1892Wri] ont étudié l'étendue de la lacune de miscibilité. Lyubman *et al.* [77Lyn] se sont penchés sur les équilibres liquide-vapeur. Pehlke et Okajima [67Peh2] ont quant à eux mesuré l'activité du zinc à l'aide d'une pile électrochimique entre 450 et 650°C dans les solutions diluées de zinc et d'antimoine dans le plomb. L'optimisation a d'abord été effectuée sur les données de Pehlke et Okajima [67Peh2], et les résultats sont présentés aux figures 4.31 et 4.32. Puis, ayant obtenu les coefficients du tableau 4.3, les propriétés thermodynamiques calculées ont été comparées aux valeurs qui pouvaient être tirées des travaux de Asano [77Asa] et Tamman et Dahl [25Tam].

En supposant une solution raoultienne pour le liquide riche en zinc, les valeurs d'activité de zinc ont pu être estimées sur la lacune de miscibilité [77Asa]. Les activités calculées en utilisant le paramètre d'interaction ternaire optimisé correspondent relativement bien

aux points expérimentaux et se situent à mi-chemin entre les deux séries de points expérimentaux [77Asa] qui ont été obtenus à l'aide de deux techniques différentes, une séparation à chaud et une séparation suite à une trempe à l'eau.

Tamman et Dahl [25Tam] ont prétendu l'existence d'un pseudo-binaire Pb-Sb<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> sur lequel ils ont trouvé un eutectique à 312°C contenant 2 % poids de Sb<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>. Cependant, ce composé n'existe pas à la température de la pièce [81Zab], seuls Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub> et SbZn sont présents. En utilisant les équations de  $\Delta G_{form}$  de Zabdyr [81Zab] pour les intermétalliques du binaire Sb-Zn, nous avons calculé l'équilibre à la composition eutectique de Tamman et Dahl [25Tam]. Il semble que le composé qui précipite soit plutôt SbZn puisqu'en changeant de 400 J l'équation de Zabdyr [81Zab], la température expérimentale [25Tam] est reproduite. Avec Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub>, la différence est beaucoup plus grande.

Le terme entropique du paramètre  $\epsilon_{Zn}^{Sb}$  est élevé, mais les résultats de Pehlke et Okajima [67Peh2] sont bons dans le binaire Pb-Zn et, sans terme entropique, nous croyons que nous sommes à l'extérieur des marges d'erreurs expérimentales. De plus, nous nous écartons encore plus des mesures expérimentales à l'eutectique de Tamman et Dahl [25Tam].

\*

\*

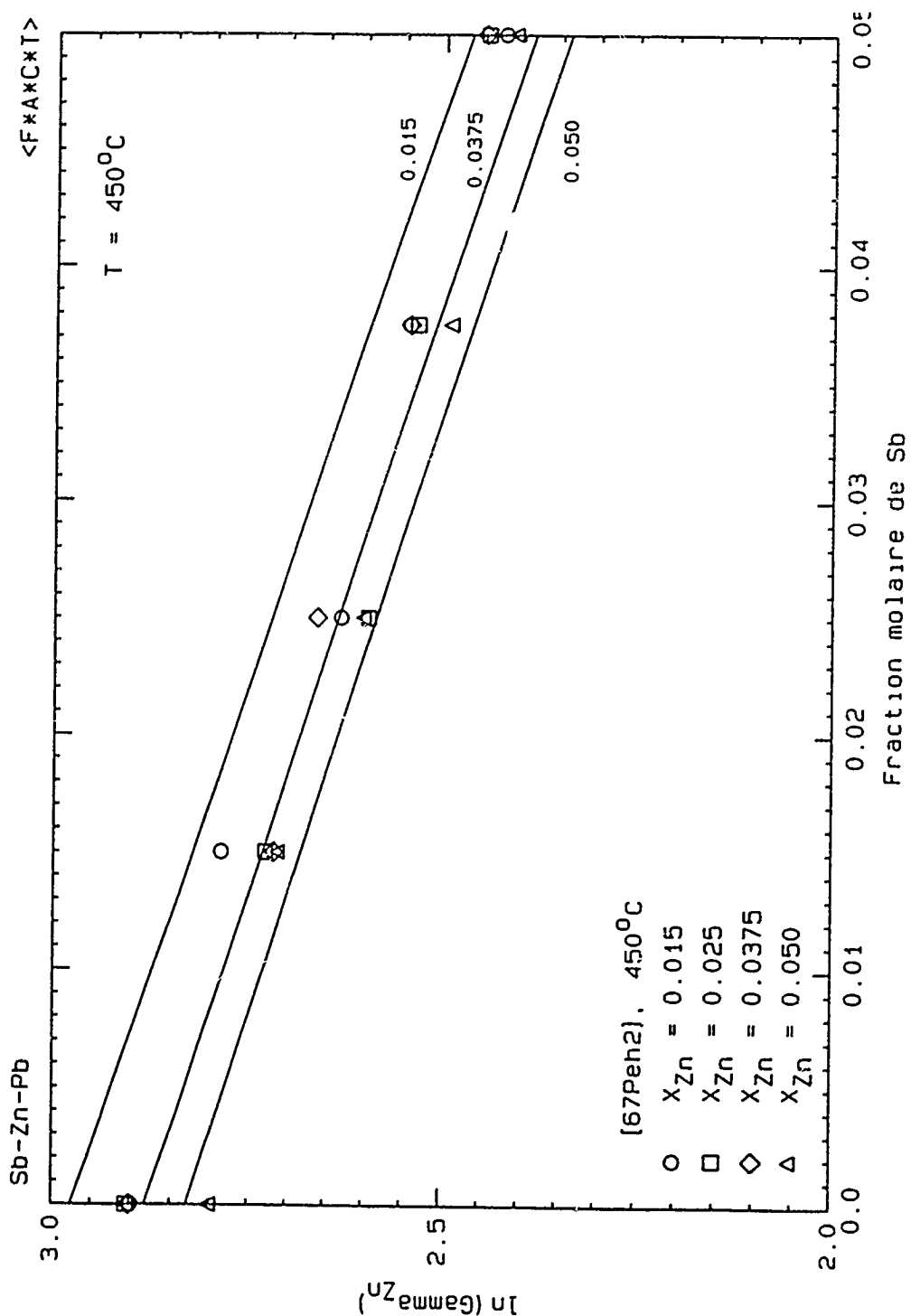


Figure 4.31 Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Sb-Zn-Pb à 450 °C ( $X_{\text{Sb}} \leq 0.05$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

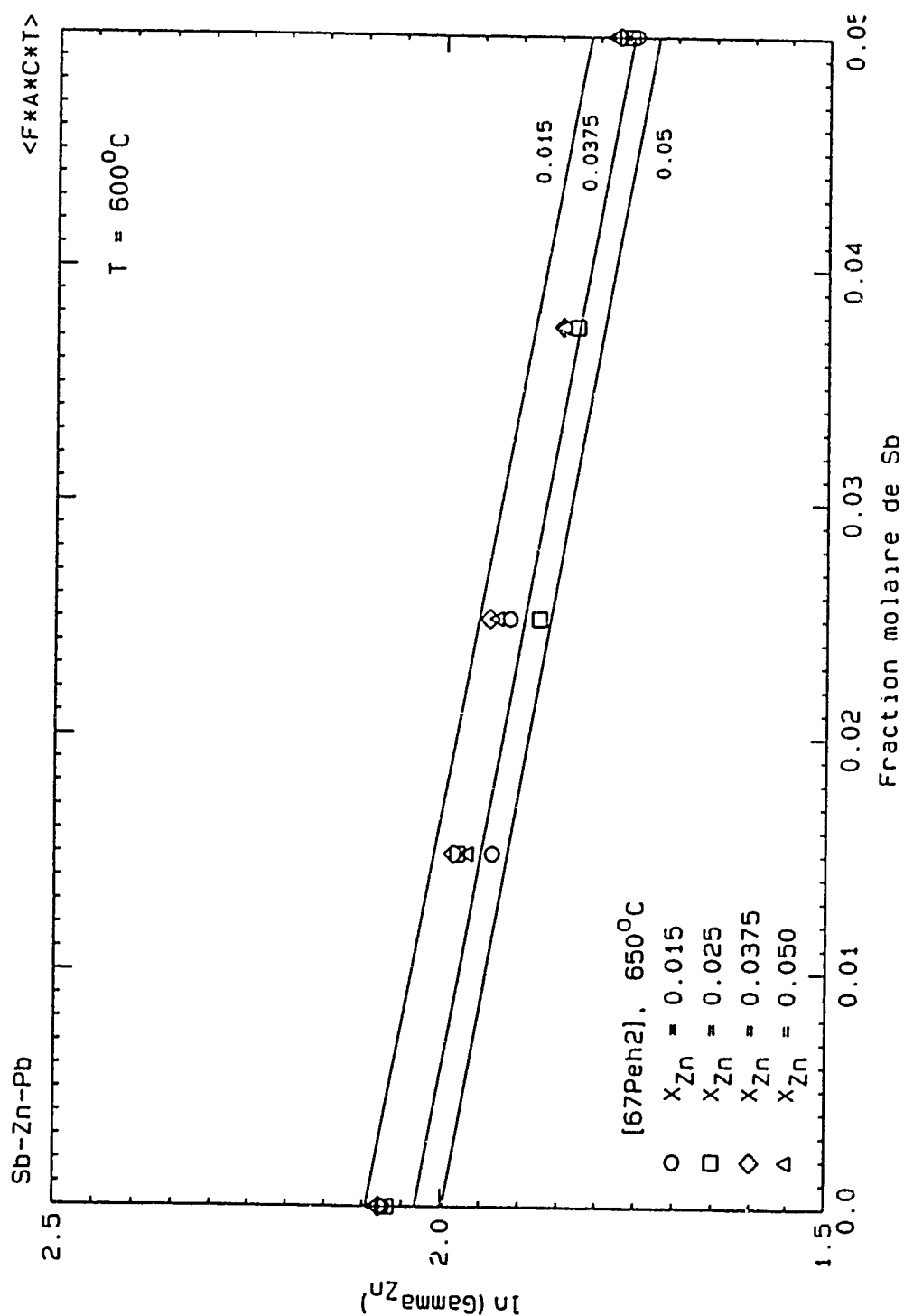


Figure 4.32 Coefficient d'activité du Zn dans le liquide du système Sb-Zn-Pb à  $600^{\circ}\text{C}$  ( $X_{\text{Sb}} \leq 0.05$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

#### 4.3.38 Système Sn - Zn - Pb

Les études portant sur ce système ternaire ont surtout porté sur la lacune de miscibilité émanant du binaire Pb-Zn [1892Wri, 39Gue, 40Mon, 43Dan, 51Lin, 69Ans, 77Asa] ou encore sur les propriétés thermodynamiques du zinc [59Fio, 65Cle, 65Oka, 74Mos, 75Mos] dans les alliages ternaires. À notre connaissance, seuls Levi-Malvano et Ceccarelli [11Lev] ont étudié la totalité du diagramme de phases.

Les mesures d'activité du zinc ont été obtenues à l'aide d'une pile électrochimique sur toute la gamme de concentration de la région riche en plomb jusqu'à celle riche en étain. Dans le domaine qui nous intéresse ( $X_{Pb} \geq 0.8$ ) nous retrouvons les mesures de [65Oka, 74Mos]. Les résultats de ces deux recherches [65Oka, 74Mos] sont en bon accord et leurs données dans le binaire s'accordent bien avec l'évaluation faite ici. Ces derniers résultats ont donc été choisis comme les plus critiques à la représentation du système. En effet, les mesures de ces auteurs dans le binaire Pb-Zn sont bons et l'évaluation d'un paramètre ternaire à partir d'une lacune de miscibilité comporte beaucoup plus d'incertitudes.

#### 4.4 Systèmes multicomposants

Nous avons trouvé deux publications fournissant des mesures thermodynamiques sur des systèmes multicomposants riches en plomb. Ces deux références [56Hag3, 66Twi] ont mesuré l'activité du soufre dans un alliage riche en plomb contenant des impuretés diverses en l'équilibrant avec un mélange gazeux  $H_2/H_2S$ .

Les résultats de Twidwell et Larson [66Twi] ont été utilisés pour l'optimisation des paramètres d'interactions binaires (Pb-S) et ternaires (Ag-S-Pb, Au-S-Pb, Bi-S-Pb, Cu-S-Pb, Sb-S-Pb, Sn-S-Pb) et leur travail a toujours été jugé fiable. Quant à Hagiwara [56Hag3], ses données se sont avérées beaucoup trop basses dans le binaire Pb-S et ne s'accordent généralement pas avec les résultats de [66Twi].

Nous avons calculé l'activité du soufre dans ces systèmes multicomposants exclusivement à partir des paramètres optimisés dans les binaires et dans les ternaires. Aucun terme supplémentaire n'a été ajouté. Nous présentons au Tableau 4.6 les valeurs mesurées par [66Twi] et celles calculées à l'aide de notre modélisation. Comme pour tous les systèmes contenant du soufre dans ce travail, nous remarquons que les mesures expérimentales d'activité fluctuent beaucoup, ceci étant dû à la technique expérimentale qui comporte plusieurs difficultés quant à la détermination de la concentration en soufre dans l'alliage. Par contre, lorsqu'on compare les mesures expérimentales avec les valeurs calculées, nous observons un excellent accord, i.e. que la valeur calculée se situe



toujours à l'intérieur de la fourchette d'incertitude. Seules les activités dans l'alliage S-Ag-Bi-Cu-Sb-Sn-Pb se trouvent systématiquement au dessus des mesures expérimentales, mais nous croyons que nous nous situons néanmoins à l'intérieur des marges d'incertitude.

Quant aux résultats de Hagiwara [56Hag3] à 800°C, à l'exception du système S-Ag-Cu-Pb où nous nous trouvons substantiellement au dessus des mesures expérimentales (0.5 à 0.8 dans la valeur de  $\ln a_s$ ), l'accord entre les activités calculées et mesurées est étonnamment bon ( $\pm 0.40$  dans la valeur de  $\ln a_s$  pour tous les systèmes multicomposants contenant S-Ag-Bi-Cu-Sb-Pb.

"

"

"

"

"

"

"

**Tableau 4.6** Systèmes multicomposants  
 Comparaison entre les valeurs calculées et mesurées [66Twi] pour l'activité du soufre  
 à 600°C  
 (l'activité est relative à l'état standard liquide et les compositions sont en pourcentage  
 atomique)

$\%_S$	$\%_{Bi}$	$\%_{Sn}$	$\%_{Sb}$	$\%_{Au}$	$\%_{Ag}$	$\%_{Cu}$	$\ln a_s$ (mes)	$\ln a_s$ (calc)
0.39	5.28	4.72	0	0	0	0	-11.851	-12.058
0.292	5.28	4.72	0	0	0	0	-12.131	-12.343
0.430	8.45	1.55	0	0	0	0	-11.851	-11.916
0.234	8.45	1.55	0	0	0	0	-12.339	-12.516
0.592	2.15	7.85	0	0	0	0	-11.851	-11.692
0.445	2.15	7.85	0	0	0	0	-12.172	-11.971
0.233	2.15	7.85	0	0	0	0	-12.438	-12.592
0.366	2.25	0	7.65	0	0	0	-12.008	-11.934
0.250	2.35	0	7.65	0	0	0	-12.339	-12.310
0.357	5.40	0	4.60	0	0	0	-12.008	-12.004
0.254	5.40	0	4.60	0	0	0	-12.351	-12.340
0.371	8.45	0	1.55	0	0	0	-11.875	-12.014
0.345	8.45	0	1.55	0	0	0	-12.172	-12.086
0.373	0	0	0	2.56	2.56	0	-11.755	-11.744
0.320	0	0	0	2.56	2.56	0	-12.133	-11.925
0.235	0	0	0	0.76	4.26	0	-12.133	-12.244
0.342	0	0	0	4.36	0.61	0	-11.755	-11.842
0.223	0	0	0	4.36	0.61	0	-12.002	-12.264
0.375	0	0	0	4.18	4.93	0	-12.002	-11.710

**Tableau 4.6** Systèmes multicomposants

Comparaison entre les valeurs calculées et mesurées [66Twi] pour l'activité du soufre à 600°C (suite)

(l'activité est relative à l'état standard liquide et les compositions sont en pourcentage atomique)

$\%_S$	$\%_{Bi}$	$\%_{Sn}$	$\%_{Sb}$	$\%_{Au}$	$\%_{Ag}$	$\%_{Cu}$	$\ln a_S$ (mes)	$\ln a_S$ (calc)
0.306	0	0	0	3.18	3.93	0	-12.212	-11.910
0.298	0	0	0	2.96	13.0	0	-11.917	-11.688
0.322	0	0	0	2.96	13.0	0	-11.917	-11.612
0.510	0.175	0.43	4.38	0	0.89	0.064	-11.827	-11.650
0.490	0.175	0.43	4.38	0	0.89	0.064	-11.827	-11.691
0.460	0.175	0.43	4.38	0	0.89	0.064	-12.011	-11.754
0.440	0.175	0.43	4.38	0	0.89	0.064	-12.011	-11.800
0.340	0.175	0.43	4.38	0	0.89	0.064	-12.438	-12.059
0.380	0.175	0.43	4.38	0	0.89	0.064	-12.133	-11.947
0.350	0.175	0.43	4.38	0	0.89	0.064	-12.008	-12.030

## CHAPITRE 5

### *LE SPEISS*

---

#### 5.1 Description

L'arsenic joue un rôle néfaste dans la pyroméallurgie du cuivre et du plomb. Encore maintenant, l'industrie écarte en grande majorité les minerais qui contiennent cet élément, mais elle pourra de moins en moins le faire à mesure que les minerais exempts d'arsenic s'épuiseront. D'ailleurs, en analysant la provenance des données expérimentales, nous pouvons constater que l'intérêt porté sur le comportement de l'arsenic dans les alliages s'est accru grandement depuis la décennie 1970.

L'arsenic est très volatil et il se retrouvera particulièrement dans les poussières. Il a cependant aussi une forte tendance à s'associer aux éléments métalliques tels que le fer, le cuivre, le nickel, etc., pour former une phase liquide distincte dans le four: la speiss. Ce comportement peut être exploité pour emprisonner l'arsenic. Par contre, dans certains procédés où la récupération du cuivre sous forme de matte est désirée, l'arsenic peut constituer un sérieux handicap puisqu'il diminuera le rendement du procédé. En effet, une portion du métal migrera vers la phase d'arsenures et sera ainsi perdue. De

plus, la speiss dissoudra les métaux précieux tels l'or et l'argent. Il est donc primordial de déterminer le plus précisément possible la thermodynamique des alliages à base d'arsenic afin de connaître les conditions propices permettant d'éviter la formation de speiss dans la pyrométallurgie du plomb.

La phase d'arsenic que nous considérons ici est constituée des six éléments suivants: le fer, le cuivre, le plomb, le zinc, l'arsenic et le soufre. Le modèle quasichimique a été adéquat pour représenter les propriétés du speiss pour toute la gamme de compositions des éléments métalliques (Cu, Fe, Pb et Zn), pour des teneurs jusqu'à 50% at. pour l'arsenic et jusqu'à 25% at. pour le soufre. L'évaluation des systèmes binaires, ternaires et d'ordre supérieur contenant du soufre est incluse dans le chapitre traitant de la matte. Il est important de noter ici que puisque la totalité de l'étendue des compositions pour les métaux est couverte, ce modèle peut prédire les propriétés thermodynamiques aussi bien d'un speiss que d'une phase métallique à base de Cu, Fe, Pb ou Zn, à la condition que les éléments principaux fassent partie du groupe traité ici.

Cette modélisation constitue un test important pour le modèle quasichimique étant donné le caractère hétéroclite de ce dernier. En effet, parmi les systèmes binaires constituants, on retrouve des systèmes aux écarts à l'idéalité fortement positifs (Cu-Pb, Cu-Fe, Fe-Pb, Pb-Zn) ainsi que des systèmes aux écarts à l'idéalité très négatifs (Cu-As, Fe-As, Zn-As). Le fait que le modèle quasichimique ait réussi cette épreuve démontre bien qu'il caractérise adéquatement la chimie de solutions complexes. Jusqu'à ce jour, peu de

modèles ont été en mesure de reproduire les propriétés de systèmes multicomposants où apparaissent à la fois des systèmes très ordonnés et d'autres où il y a une forte tendance à l'immiscibilité.

Nous avons déjà vu au Chapitre 2 qu'il y a deux types d'interpolation pour les propriétés des systèmes ternaires et multicomposants: l'interpolation symétrique et l'interpolation asymétrique. Cela implique que nous pouvons séparer en deux groupes les éléments qui apparaissent dans le système multicomposant. En général, cette séparation se fait sur la base de propriétés physico-chimiques fort différentes pour chacun des deux groupes. Dans le speiss, nous pouvons faire une telle séparation: les éléments métalliques d'un côté, l'arsenic et le soufre de l'autre.

## 5.2 Systèmes binaires

En oubliant les systèmes contenant du soufre, huit des dix diagrammes de phases binaires applicables au speiss modélisé dans ce projet ont déjà fait l'objet d'une revue de la littérature. Pour ces systèmes, la recherche bibliographique est exhaustive et un diagramme de phases critique est proposé. De plus, pour les systèmes Cu-Pb, Cu-Zn, Fe-Zn et Cu-Fe, certains auteurs ont effectué une optimisation et obtenu des équations qui reproduisent une partie des propriétés thermodynamiques. Ils ont tous utilisé une représentation de type polynomiale.

Tableau 5.1 Paramètres des phases liquides des systèmes binaires dans le modèle du speiss

Système	Paramètres de la phase liquide (en Joules/Eq)
Pb-As	$\omega = 1919 - 4292 Y_{As} - 9027 Y_{As}^4$
Fe-As	$\omega = -23449 - 51456 Y_{As} + 37532 Y_{As}^2$
	$\eta = 6$
Cu-As	$\omega = -21002 - 22957 Y_{As} + 34376 Y_{As}^3$
	$\eta = 13.145$
Zn-As	$\omega = -25929 - 9658 Y_{As} - 55118 Y_{As}^2 + 46854 Y_{As}^6$
Cu-Fe	$\omega = 86406 + 36845 Y_{Fe} - 14126 Y_{Fe}^2$
	$\eta = 20$
Cu-Pb	$\omega = 47664 + 16493 Y_{Pb} - 5180 Y_{Pb}^2$
	$\eta = 18 - 11 Y_{Pb}$
Cu-Zn	$\omega = -46031 - 29208 L_1(Y_{Zn}) + 4264 L_2(Y_{Zn})$
	$\eta = -9 - 18 L_1(Y_{Zn}) + 6 L_2(Y_{Zn})$
Cu-S	$\omega = -72548 - 118052 Y_S$
Fe-Pb	$\omega = 128320$
	$\eta = 9.79$
Fe-Zn	$\omega = 9388 - 10^5 58 L_1(Y_{Zn})$
	$\eta = -10 - 7 L_3(Y_{Zn})$
Fe-S	$\omega = -102544 - 80042 Y_S - 72690 Y_S^2$
	$\eta = -8.358$
Pb-Zn	$\omega = 40841 + 11319 L_1(Y_{Pb}) + 583.2 L_3(Y_{Pb})$
	$\eta = 17.250 + 5.250 L_1(Y_{Pb})$
Pb-S	$\omega = -77962 - 37308 L_1(Y_S) + 4278.1 L_3(Y_S)$
	$\eta = 6$
Zn-S	$\omega = -11420$
	$\eta = 52.5$

Ces travaux antérieurs ont été analysés et, dans chaque cas, nous avons vérifié si les données sélectionnées étaient thermodynamiquement valables. Nous avons constaté que ces évaluations étaient généralement de bonne qualité. Elles ont donc été utilisées comme outils de référence pour l'optimisation visée par ce travail. Parfois, quelques références oubliées ou ultérieures aux évaluations existantes ont été ajoutées pour compléter la revue de la littérature.

### 5.2.1 Système Cu-As

Subramanian et Laughlin [88Sub] ont publié une évaluation du diagramme de phases et effectué une revue bibliographique complète en 1988. Le diagramme de phases qu'ils ont choisi l'a été ici aussi.

Dans ce diagramme, il existe trois composés non stoechiométriques:

- 1) une phase de composition incertaine riche en Cu, stable à basse température et se décomposant peritectoïdement à 325°C;
- 2) une phase de composition  $\text{Cu}_3\text{As}$  fondant de façon congruente à 827°C et subissant une transformation allotropique entre 450 et 475°C;



- 3) un composé  $\text{Cu}_5\text{As}_2$  se formant péritectoïdement aux environs de  $300^\circ\text{C}$ , subissant une transformation allotropique à  $380^\circ\text{C}$  et se décomposant péritectoïdement à  $709^\circ\text{C}$ .

Le cuivre solide admet de l'arsenic en solution jusqu'à un maximum de 6.83 % at. à la température eutectique de  $685^\circ\text{C}$ . Ludecke *et al.* [83Lud] ont mesuré l'activité de l'As dans cette solution solide pour une technique pseudo-isopiétique.

Plusieurs études sont également disponibles en ce qui concerne l'activité du cuivre [69Aza, 85Hin1] et de l'arsenic [69Aza, 71Bod, 79Jon, 85Hin1, 85Hin2, 86Hin] dans la phase liquide. L'activité du cuivre a été obtenue par pile électrochimique [69Aza] et par une méthode isopiétique [85Hin1] tandis que celle de l'arsenic l'a été par une technique de transport [69Aza, 71Bod, 79Jon], par une méthode isopiétique [85Hin1] et par spectrométrie de masse [85Hin2, 86Hin]. Plusieurs ordres de grandeur séparent les résultats sur l'arsenic. Comme Lynch [80Lyn, 83Dab1] et Kruger *et al.* [81Kru] le précisent, le polymorphisme de l'arsenic gazeux et l'incertitude concernant les propriétés thermodynamiques des différents états purs de cet élément complique l'analyse des mesures expérimentales obtenues par la phase gazeuse. En réévaluant les données plus anciennes à l'aide de propriétés thermodynamiques récentes [80Lyn, 81Kru, 83Dab1], ces auteurs ont démontré que la différence entre les résultats expérimentaux est beaucoup moins grande qu'il le semblait auparavant. Les données d'activité du Cu [69Aza, 85Hin1] s'accordent cependant beaucoup mieux.

Lors des premiers essais d'optimisation, il s'est avéré que les résultats les plus récents de Hino [85Hin1, 85Hin2, 86Hin] pour l'activité d'arsenic sont les plus cohérents avec les autres données thermodynamiques, i.e. l'activité du cuivre et le diagramme de phases. Les résultats combinés du diagramme de phases [05Fri1, 08Fri1, 10Ben, 57Hum], des activités de Cu [69Aza, 85Hin1] et d'As [85Hin1, 85Hin2, 86Hin] ont été utilisés pour l'optimisation.

L'ensemble des résultats pour la phase liquide est bien représenté par l'équation du Tableau 5.1, à la seule exception des activités du cuivre et d'arsenic dans la région de 15 % As. En effet, l'activité du cuivre que mesure Azakami [69Aza, 85Hin1] à 1273K est pratiquement idéale jusqu'à 15 % As, puis elle diminue rapidement en approchant 20 % As. Il s'agit d'un phénomène normal lorsqu'il y a ordonnance dans la solution, mais l'ampleur du changement ne concorde pas avec le reste des propriétés. En calculant l'activité d'As par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem sur les mesures d'activité du cuivre entre  $X_{Cu} = 0.65$  et  $X_{Cu} = 1.00$ , nous obtenons un comportement inusité: la courbe du logarithme du coefficient d'activité d'As longe les mesures expérimentales des mêmes auteurs [85Hin1] jusqu'à 15 % As, puis elle croise les autres points mesurés [85Hin2, 86Hin] à 1423K à proximité du cuivre pur. Le fait que ces deux séries de

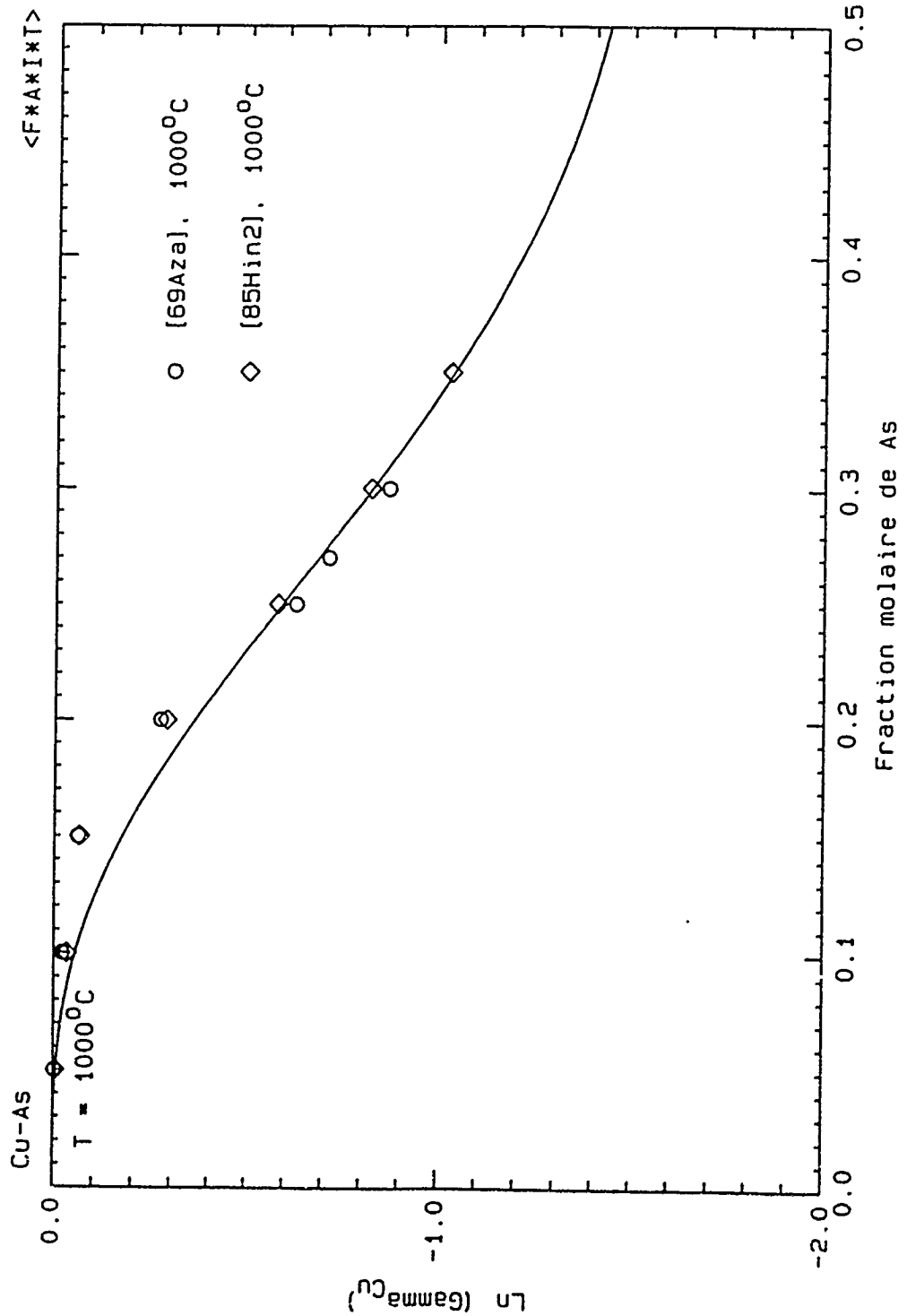


Figure 5.1 Coefficient d'activité du cuivre à 1000°C dans le liquide du système Cu-As (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et la courbe est calculée).

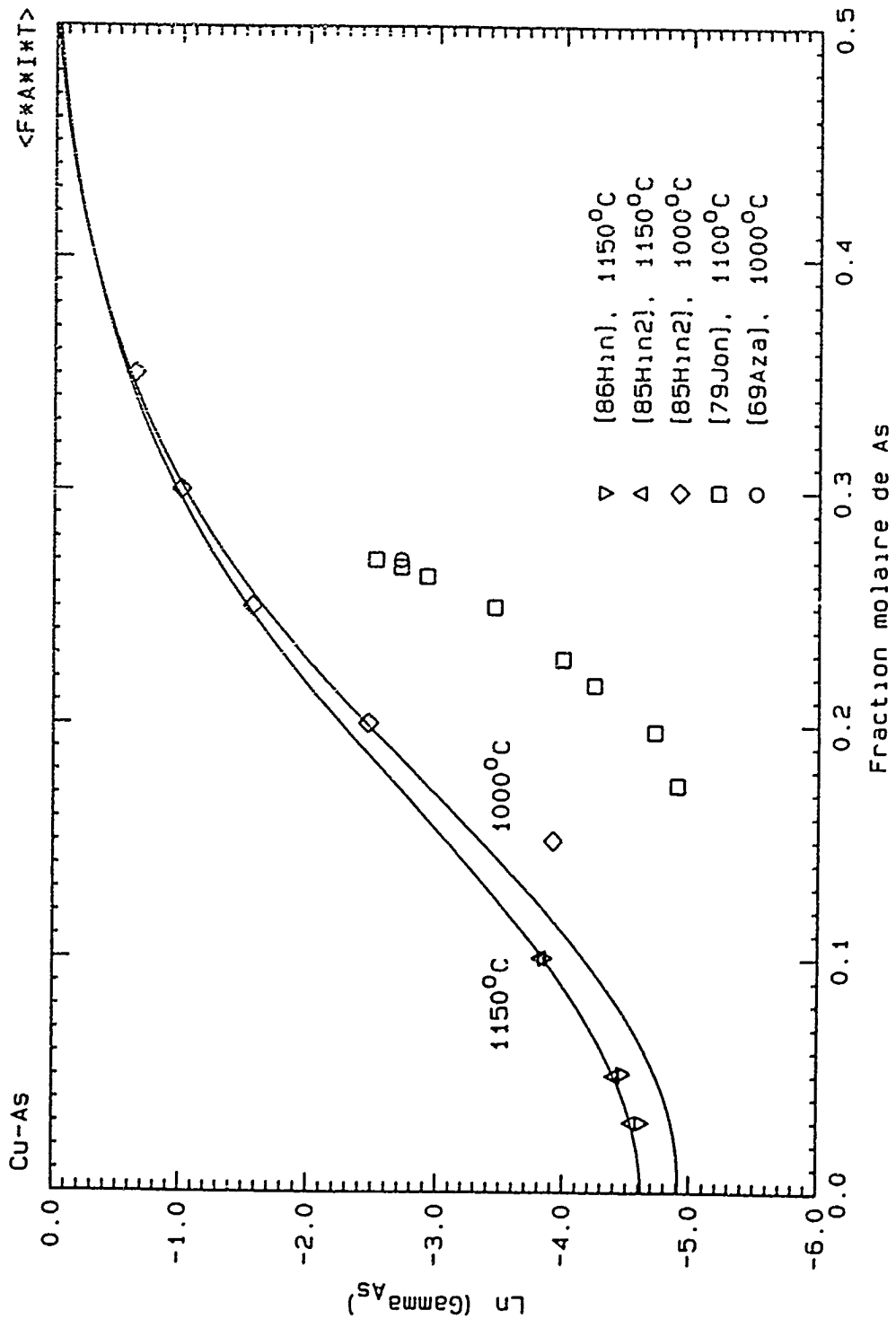


Figure 5.2 Coefficient d'activité de l'arsenic dans le liquide du système Cu-As ( $X_{As} \leq 0.5$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

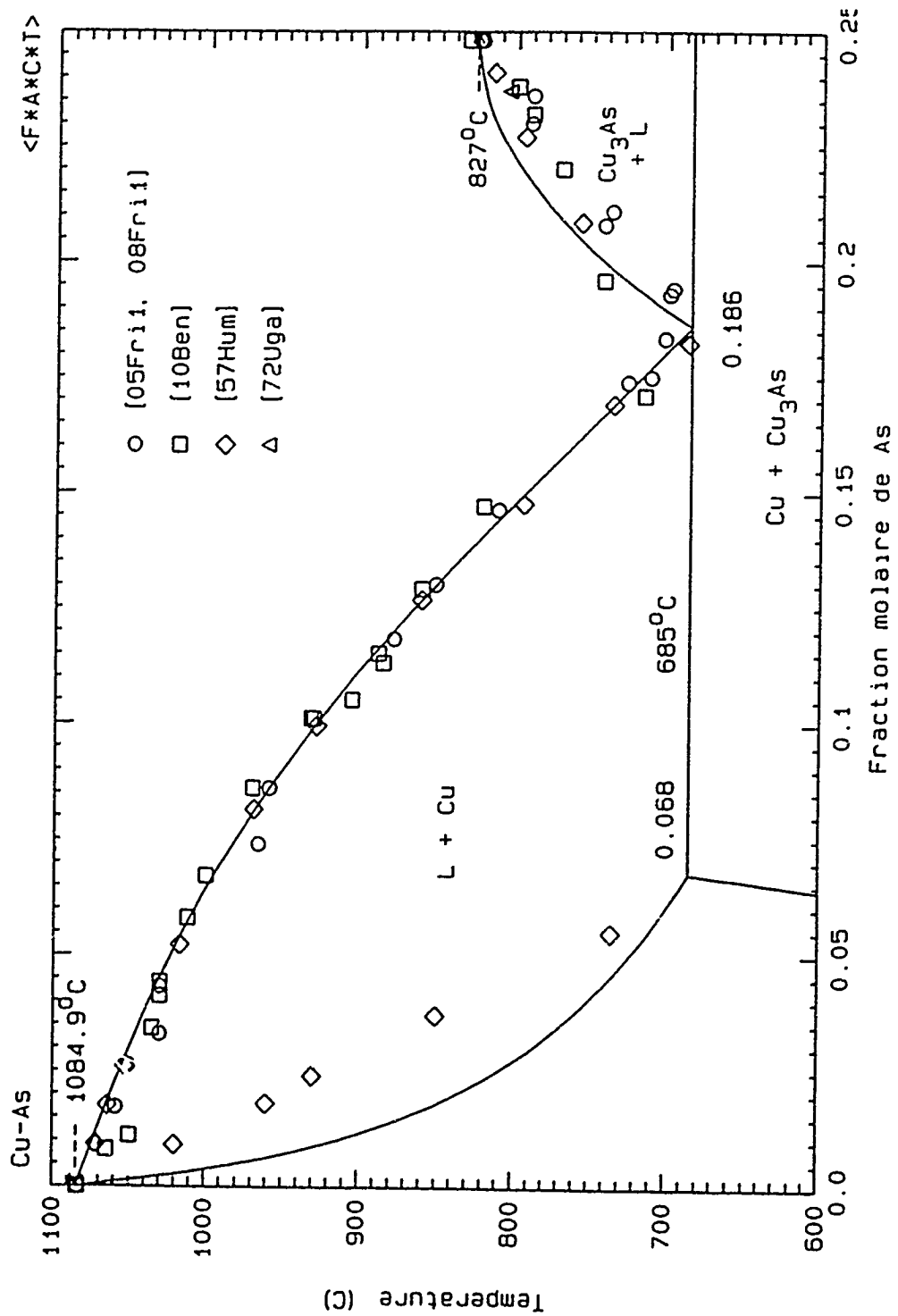
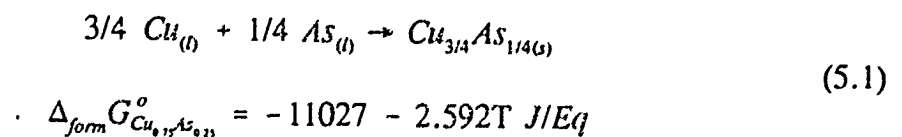


Figure 5.3 Diagramme de phases du système Cu-As pour  $X_{As} \leq 0.25$  (les courbes sont calculées).

points expérimentaux se croisent à des températures rapprochées semble confirmer le fait qu'à 15 % As et à 1273K l'activité du cuivre est trop élevée et celle d'arsenic trop basse.

Le lecteur peut remarquer que le solidus calculé ne semble pas correspondre aux points mesurés par Hume-Rothery *et al.* [57Hum]. Cependant, il faut noter que la règle des pentes limites pour le solidus et le liquidus n'est pas respectée sur le diagramme expérimental. La différence des pentes limites est seulement fonction des propriétés thermodynamiques de fusion du composant pur Cu, de sorte que pour avoir un solidus reproduisant les points expérimentaux, le liquidus devrait nécessairement être plus élevé dans cette région du diagramme. Nous considérons que le liquidus est mieux défini que le solidus et donc que les données de solubilité à l'état solide sont erronées dans la région riche en cuivre.

Le composé  $\text{Cu}_{3/4}\text{As}_{1/4}$  a été estimé comme étant stoechiométrique. Aucune expérimentation n'a pu être trouvée sur les propriétés thermodynamiques de ce solide. Les propriétés qui ont été utilisées lors du calcul du diagramme de phase sont données par:



Cette équation a été choisie afin de reproduire la température eutectique et la température de fusion du composé  $\text{Cu}_3\text{As}$ . Ces propriétés diffèrent sensiblement de valeurs estimées par Barin [91Bar]. Ce dernier [91Bar] ne précise pas de quelle façon il a estimé les propriétés du composé intermédiaire, mais il propose une énergie de formation de  $-5950$  J à  $1000\text{K}$  comparativement à  $-13600$  J ici. L'énergie de Gibbs de formation du composé dépend des valeurs d'activité des deux composants dans le liquide et de la position du liquidus. En effet, le long du liquidus en équilibre avec  $\text{Cu}_3\text{As}_{(s)}$ , l'équation suivante est respectée:

$$a_{\text{Cu}(l)}^{3/4} \cdot a_{\text{As}(l)}^{1/4} = K \quad (5.2)$$

où  $a_{\text{Cu}}$ , et  $a_{\text{As}}$  sont les activités des deux composants dans le liquidus et  $K$  la constante d'équilibre qui varie avec la température. Le  $\Delta_{\text{form}}G^\circ$  du composé ne dépend donc pas du modèle choisi, mais bien des activités mesurées dans le liquide. Nous reproduisons avec le modèle quasichimique les activités de Cu et d'As dans le liquide de sorte que nous sommes convaincus que l'équation 5.1 représente plus précisément les propriétés du solide que l'estimation de Barin [91Bar].

### 5.2.2 Système Cu-Fe

Deux travaux [80Lin, 84Chu] fournissant l'évaluation et l'optimisation thermodynamique du système Cu-Fe sont disponibles dans la littérature. Ces deux études sont similaires:

- le liquidus est très aplati dans la région centrale, mais aucune lacune de miscibilité n'est présente;
- les points sur le liquidus et le solidus, les activités de Cu et les températures des invariants sont bien représentés par leur équation optimisée;
- l'enthalpie de mélange calculée est plus endothermique de 2000 joules par rapport à la majorité des travaux expérimentaux;
- la représentation mathématique des propriétés thermodynamiques du liquide est de type polynomiale et ce système a nécessité trois termes enthalpiques et trois termes entropiques.

Nous considérons que les deux évaluations ci-dessus mentionnées sont complètes et de bonne qualité de sorte que nous pouvons les utiliser pour déterminer les paramètres du modèle quasichimique. Nous avons donc utilisé les données expérimentales sélectionnées par [80Lin, 84Cha] ainsi que les valeurs d'activités calculées par leurs équations optimisées dans la région aplatie du liquidus. Les points du liquidus [36Mad, 57Hel, 58Nak, 67Boc, 80Has, 80Lin] et les valeurs d'activité de Morris *et al.* [56Mor] obtenues par une technique de transport ont été utilisés afin de déterminer l'expression mathématique de la phase liquide. Les équations thermodynamiques pour les solutions



solides de fer cubique à faces centrées et de fer cubique centré sont représentées comme des solutions régulières:

$$\Delta G^E(c.f.c.) = 32500 X_{Cu}X_{Fe} \text{ J/mol} \quad (5.3)$$

$$\Delta G^E(c.c.) = 33000 X_{Cu}X_{Fe} \text{ J/mol} \quad (5.4)$$

où les états standards pour le cuivre pur sont respectivement la structure c.f.c. stable et c.c. hypothétique. L'énergie de Gibbs de transformation de la structure c.f.c. à c.c. est tirée de [70Kau] et est donnée par

$$\Delta_{trs}G^{\circ} = 6276 - 3.347T \text{ J/mol} \quad (5.5)$$

La solution solide de cuivre c.c. a également été représentée comme une solution régulière où les propriétés en excès sont données par:

$$\Delta G^E = 38700 X_{Cu}X_{Fe} \text{ J/mol} \quad (5.6)$$

où l'état standard pour le fer est la structure c.c.

Comparativement aux optimisations précédentes, ce travail se démarque de deux façons:

- un seul coefficient entropique est nécessaire pour représenter l'ensemble des propriétés, tandis que trois avaient été calculés pour la représentation polynomiale;

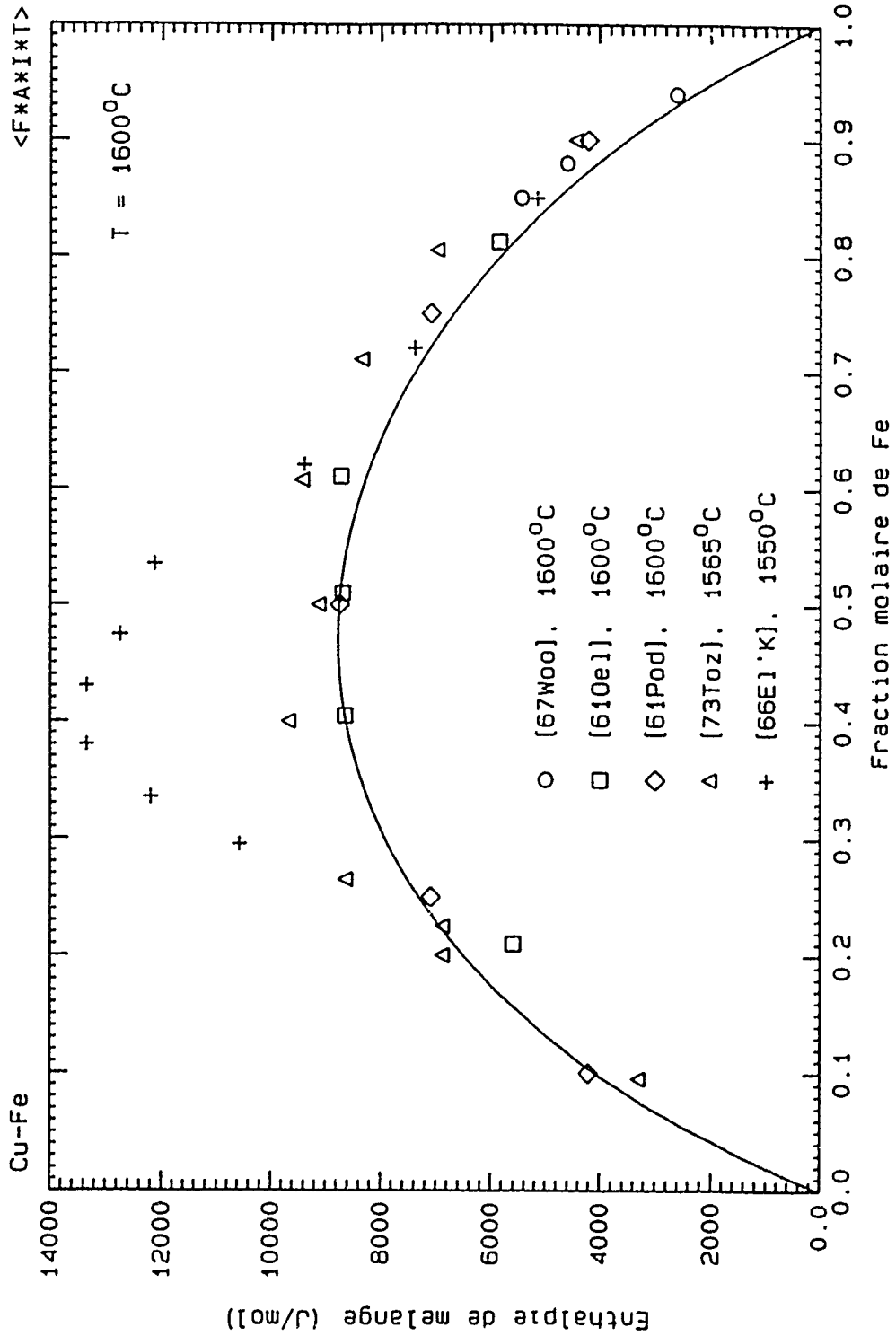


Figure 5.4 Enthalpie de mélange du liquide du système Cu-Fe (la courbe est calculée).

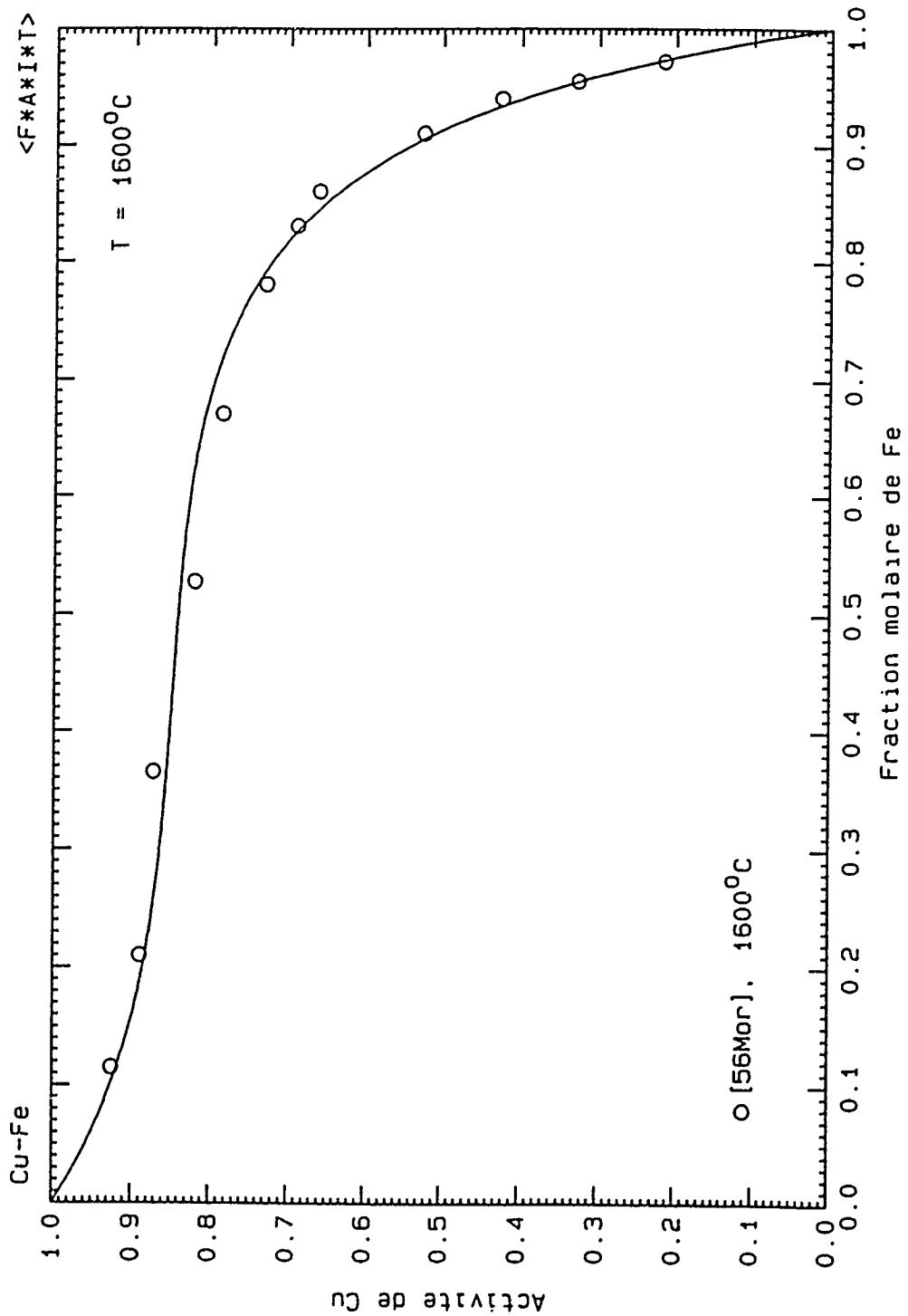


Figure 5.5 Activité du cuivre dans le liquide du système Cu-Fe (l'activité est relative à l'état standard liquide et la courbe est calculée).

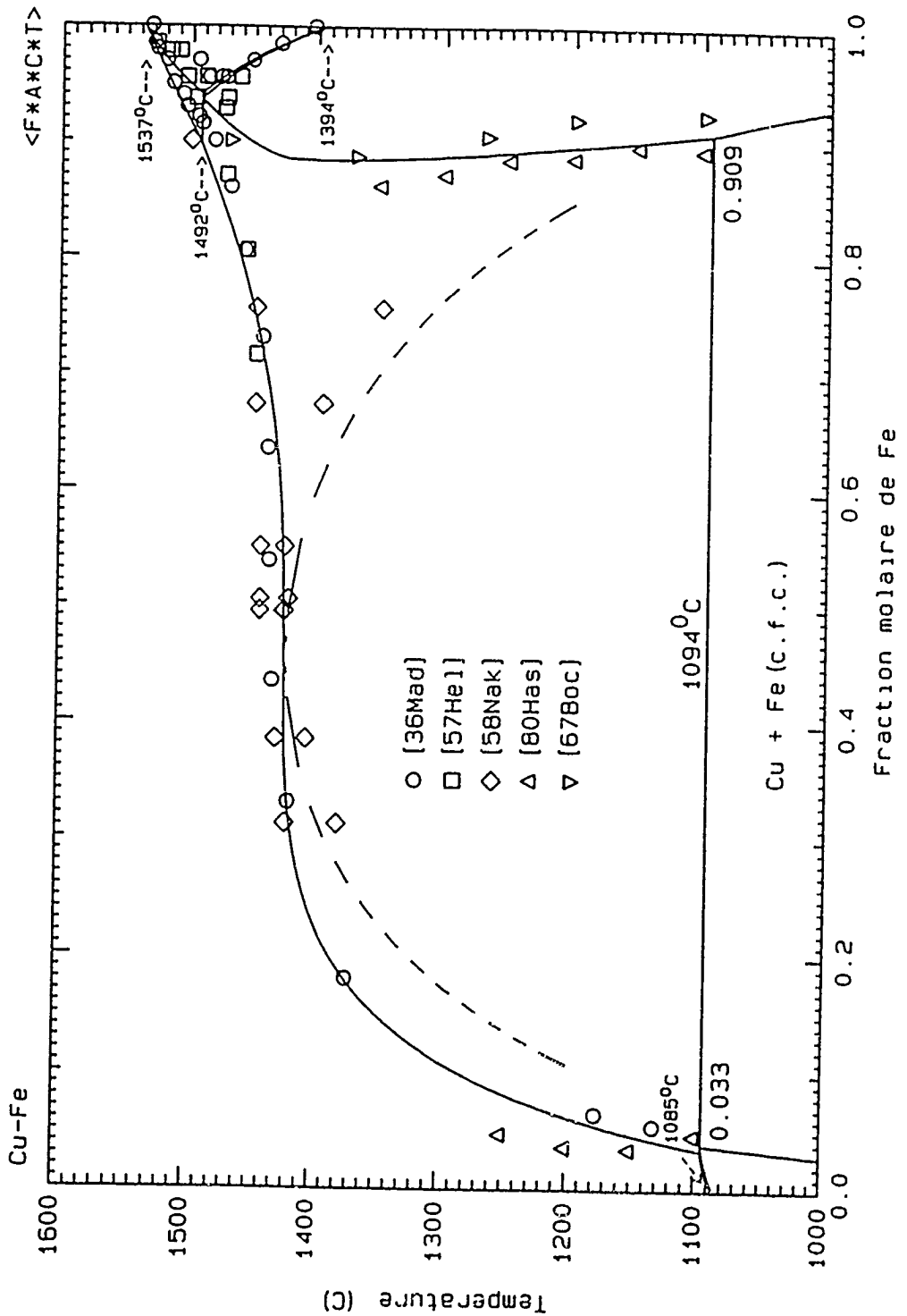


Figure 5.6 Diagramme de phases du système Cu-Fe (les courbes sont calculées; la courbe en pointillée représente la lacune de miscibilité métastable).

- les données d'enthalpie de mélange sont reproduites à l'intérieur des erreurs expérimentales, ce qui n'est pas le cas dans les autres études. Dans la figure 5.4 les données expérimentales ont été obtenues par calorimétrie.

De plus, comme dans les autres optimisations, les données d'activités du Cu et le diagramme de phase sont bien représentées par l'expression mathématique du tableau 5.1.

### 5.2.3 Système Cu-Pb

Une recherche bibliographique complète et une évaluation du diagramme de phases ont été effectuées par Chakrabarti et Laughlin [84Cha] en 1984. Deux ans plus tard, Niemelä *et al.* [86Nie] publiait une optimisation thermodynamique de ce système. La présente étude est basée sur la sélection de travaux expérimentaux qu'ils ont faite.

Le liquidus en équilibre avec Cu solide est très bien défini [1897Hey1, 13Fri, 31Bri, 51Kle, 55Pel, 55Sei, 56Pei, 57Tay, 58Gor, 62Szk, 63Pin, 65Sch]. Une région beaucoup plus imprécise existe tout de même au niveau de la lacune de miscibilité. En effet, quelques auteurs ont mesuré par différentes techniques les lignes de conjugaison et la température critique de la lacune de miscibilité, mais la forme extrêmement aplatie de cette dernière est singulière. Nous n'avons donc pas accordé d'importance majeure aux données disponibles sur la lacune de miscibilité.

Les données d'activité du plomb [66Yaz, 71Bod, 71Dee, 79Pom, 80Tim] dans le mélange s'accordent généralement très bien, à l'exception des résultats de Timucin [80Tim] aux concentrations faibles ( $X_{Pb} \leq 0.1$ ) et ceux de Pomianek et Golonka [79Pom]. Les mesures d'activités ont été obtenues par une technique de transport [66Yaz, 71Bod], par pile électrochimique [71Dee], par une technique de point de rosée [80Tim], ou en équilibrant l'alliage par l'entremise de la phase gazeuse avec une solution Cu-Pb dont les propriétés sont connues [79Pom]. Schurmann et Kaune [65Sch] ont déduit l'enthalpie de mélange à partir de leurs résultats calorimétriques dans la gamme de température de 150 à 1200°C. Ces dernières mesures semblent particulièrement fiables. Kawakami [30Kaw] a également obtenu l'enthalpie de mélange par calorimétrie mais ses mesures sont près de 2000J plus endothermiques que les précédentes [65Sch]. La présente optimisation a été effectuée à partir des points du liquidus de Klepřa et Weil [51Kle], Pelzel [55Pel, 56Pel], Gorman et Preckshot [58Gor] et de données d'activité du plomb choisies [66Yaz, 71Bod, 80Tim].

Le liquidus, la température monotectique, les données d'activités et l'enthalpie de mélange sont très bien reproduits par l'équation du tableau 5.1 pour la phase liquide. La lacune de miscibilité calculée présente une frontière riche en cuivre très semblable aux résultats expérimentaux. Par contre, la température critique, la composition de la phase liquide riche en cuivre à la température monotectique et la frontière riche en plomb de la lacune s'écartent un peu plus des expérimentations. Si l'on tient compte de la courbe du liquidus aux abords de la température monotectique, de la difficulté expérimentale

inhérente aux mesures de lacune de miscibilité et de certains auteurs qui situent la température critique à des températures plus élevées que  $1000^{\circ}\text{C}$ , nous croyons que nous sommes à l'intérieur des marges d'erreurs expérimentales.

Comparativement à l'optimisation de Niemelä *et al.* [86Nie] qui utilisait une représentation à base de polynômes, ce travail se démarque sur trois points:

- il n'y a que cinq coefficients nécessaires comparativement à huit pour l'autre étude [86Nie];
- la forme de la courbe d'enthalpie de mélange est plus conforme aux résultats expérimentaux [65Sch];
- la température critique est de  $22^{\circ}\text{C}$  plus élevée; le liquidus aux températures supérieures au monotectique ainsi que la portion de la lacune riche en cuivre sont mieux représentés.

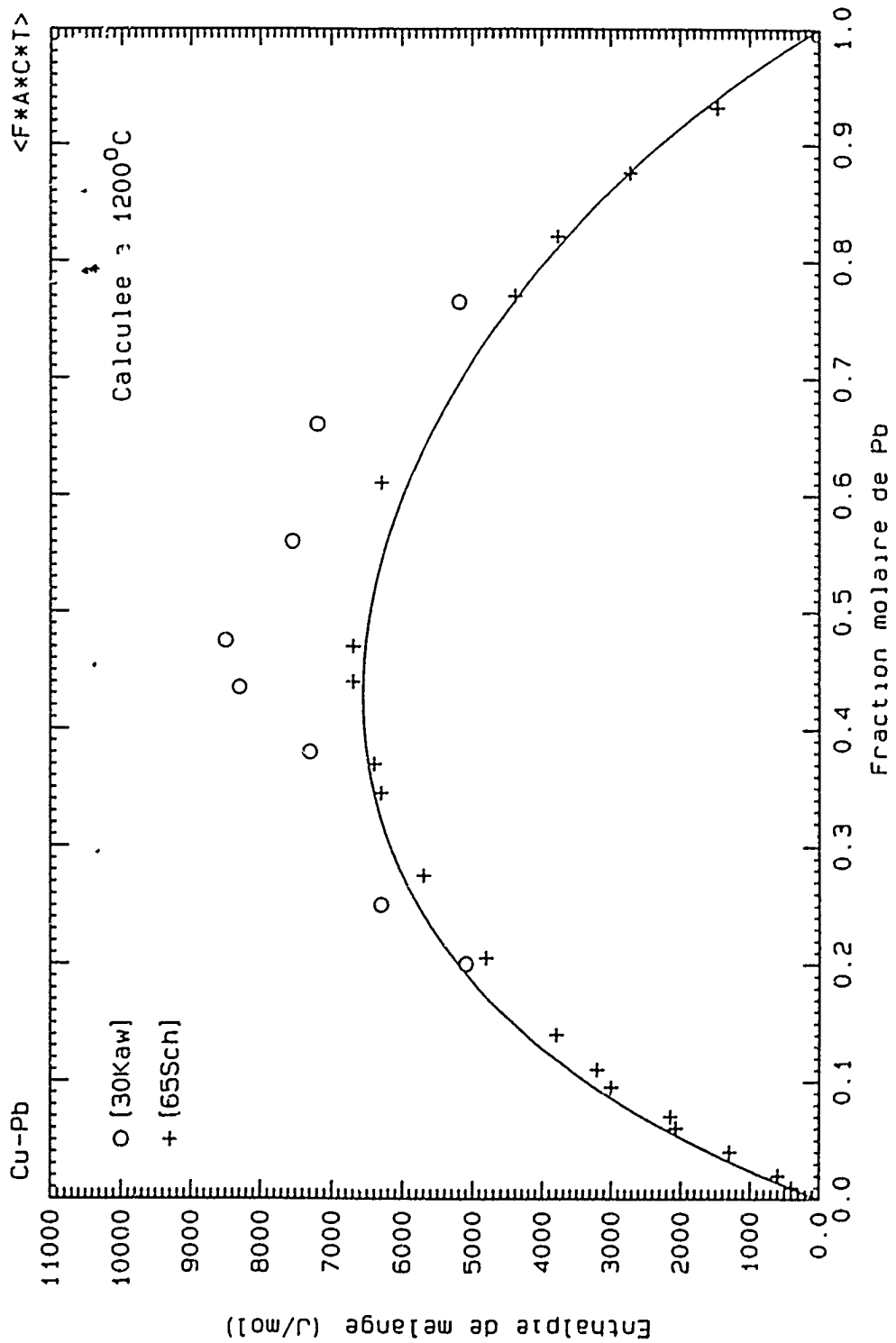


Figure 5.7 Enthalpie de mélange du liquide du système Cu-Pb (la courbe est calculée).



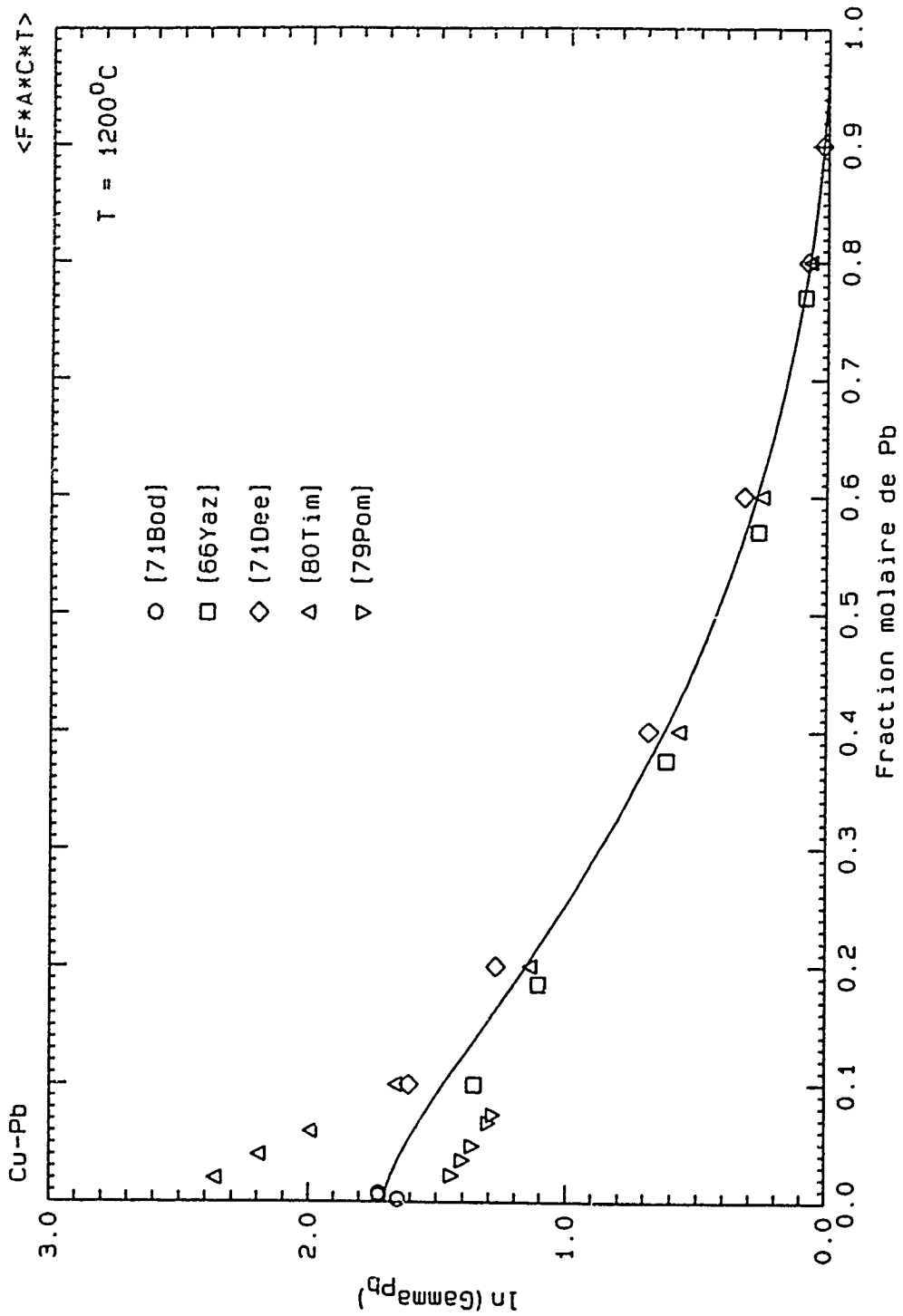


Figure 5.8 Coefficient d'activité du Pb dans le liquide du système Cu-Pb (1200°C) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et la courbe est calculée).

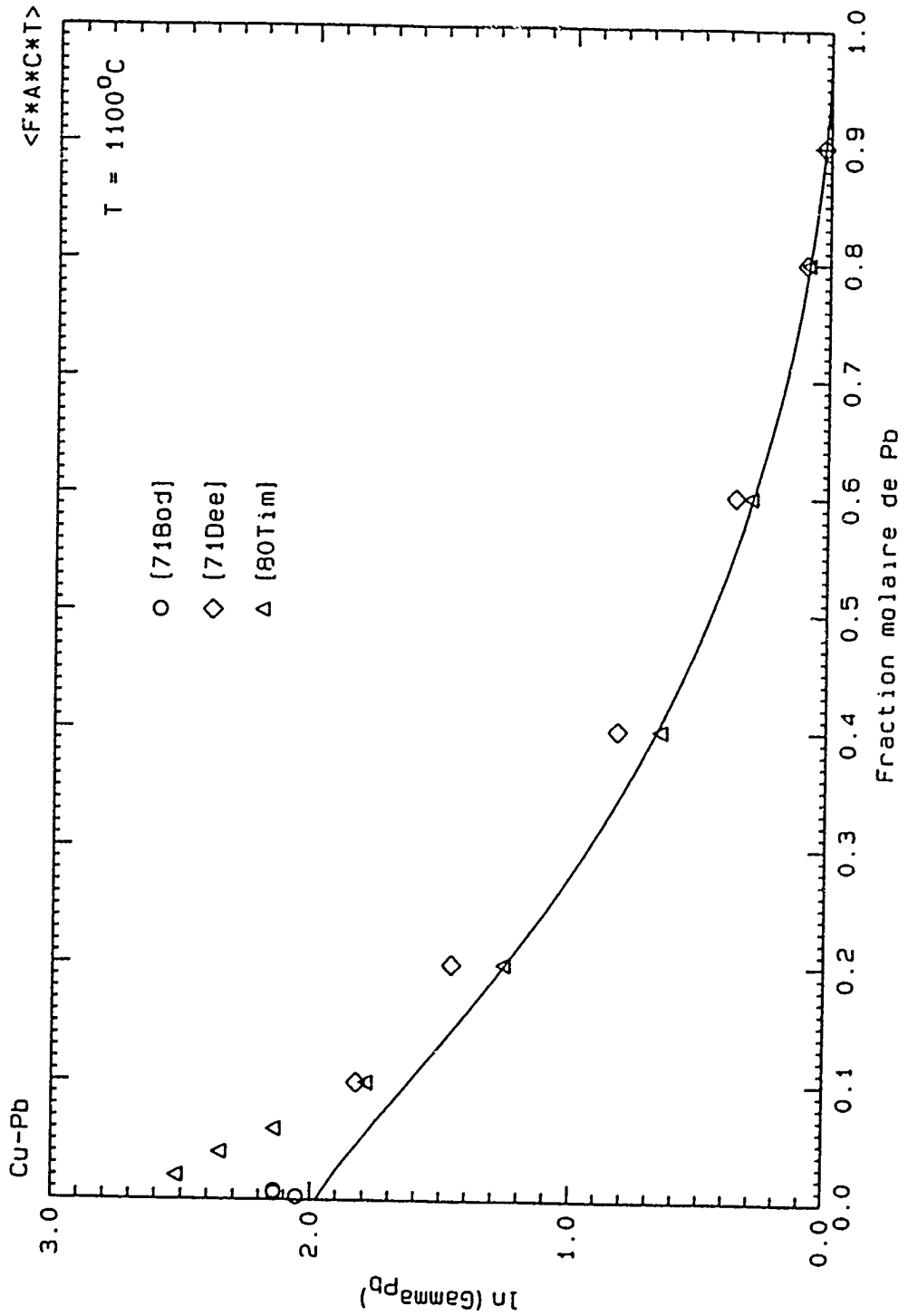


Figure 5.9 Coefficient d'activité du Pb dans le liquide du système Cu-Pb (1100°C) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et la courbe est calculée).

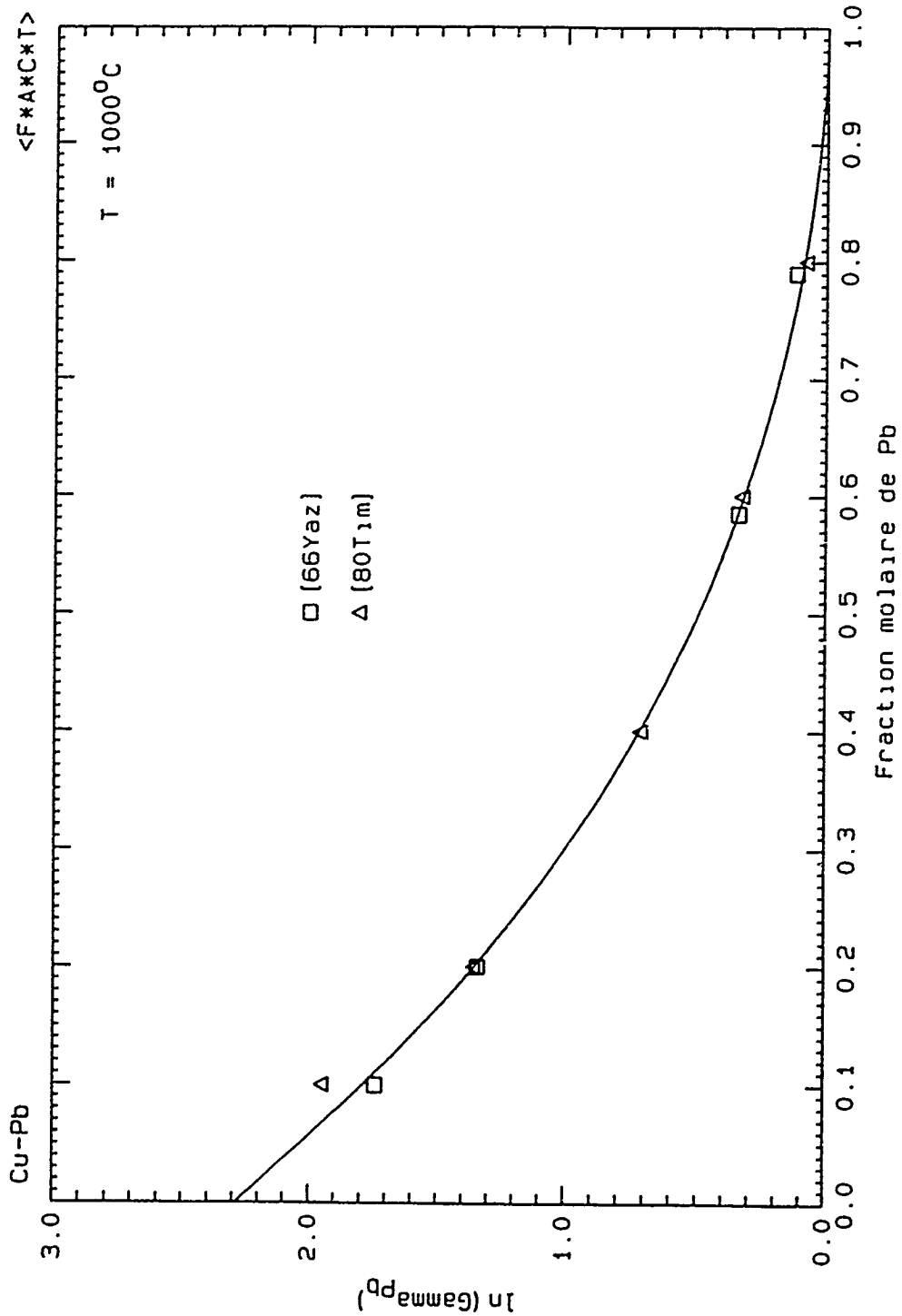


Figure 5.10 Coefficient d'activité du Pb dans le liquide du système Cu-Pb ( $1000^\circ\text{C}$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et la courbe est calculée).

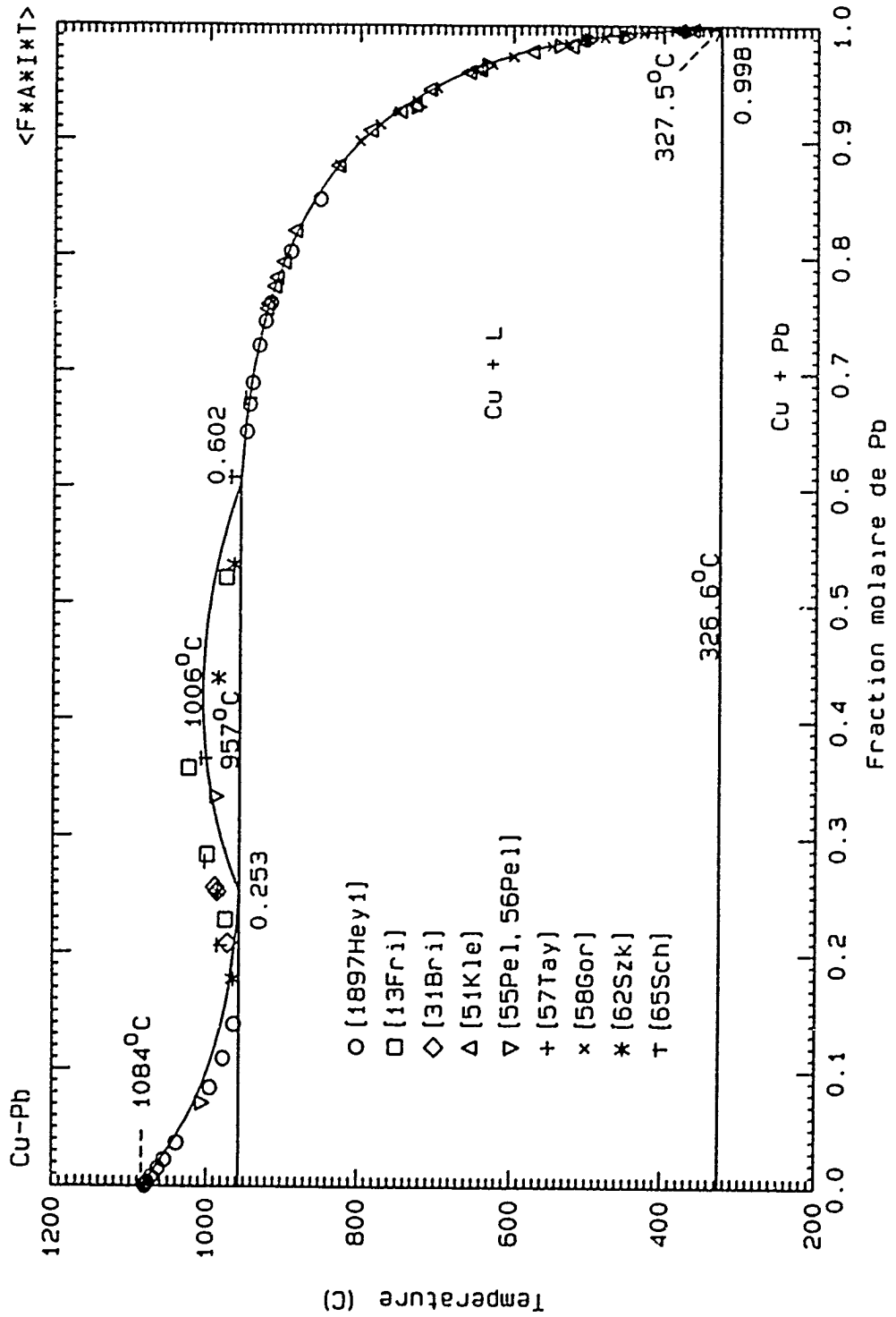


Figure 5.11 Diagramme de phases du système Cu-Pb (les courbes sont calculées)

#### 5.2.4 Système Fe-As

L'évaluation du diagramme de phases faite par Okamoto [91Oka] a été utilisée pour ce travail. Ainsi, les points expérimentaux qu'il a choisi pour construire le diagramme de phases ont été utilisés comme référence. Ce système comprend trois composés stoechiométriques,  $\text{Fe}_2\text{As}$ ,  $\text{FeAs}$  et  $\text{FeAs}_2$ , et un composé non-stoechiométrique  $\text{Fe}_2\text{As}_3$ . Dans le fer solide, l'arsenic présente un comportement alphasène, c'est-à-dire qu'à une certaine concentration d'As la forme cubique faces centrées du fer disparaît et la structure cubique centrée devient stable entre la température de fusion et la température de la pièce. Dans ce système, cette concentration limite se situe à 2% at d'As. Quant au fer cubique centré, il peut admettre jusqu'à 9.4% at. As dans sa structure cristalline.

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques du liquide, Vaisburg et Remen [68Vai] ont mesuré l'activité du fer par pile électrochimique. Leurs résultats ont été publiés à nouveau dans un article ultérieur [70Shi]. Kharlashin *et al.* [83Kha] et Hino et Azakami [80Hin] ont mesuré l'activité d'As par équilibration avec la phase gazeuse tandis que Chumarev *et al.* [76Chu] ont trouvé l'activité de cet élément dans l'alliage à 1600°C par des essais de diffusion. Ces derniers [76Chu] obtiennent cependant des valeurs incohérentes avec les autres résultats.

Kharlashin *et al.* [83Kha] suggèrent qu'à la température de leurs essais la phase gazeuse doit être constituée d'arsenic diatomique, mais ils trouvent une relation linéaire entre la

pression partielle du gaz et la concentration d'arsenic dans l'alliage, ce qui indiquerait plutôt que c'est l'espèce monoatomique qui est présente. En effet, considérons la réaction suivante



où  $n$  est un entier de 1 à 4. La réaction d'équilibre est alors donnée par

$$K = \frac{P_{\text{As}_n}}{a_{\text{As}}^n} \quad (5.8)$$

ce qui est équivalent, dans les solutions très diluées, à

$$X_{\text{As}} = \frac{1}{\gamma_{\text{As}}^{\circ}} \left( \frac{P_{\text{As}_n}}{K} \right)^{1/n} \quad (5.9)$$

Donc, si l'espèce gazeuse est la forme diatomique  $\text{As}_2$  dans les solutions diluées, nous trouverons une relation entre la concentration molaire en arsenic,  $X_{\text{As}}$ , et la racine de la pression d'arsenic  $(P(\text{As}_2))^{1/2}$ . Cependant, même si [83Kha] défendent la possibilité de cette forme, ils trouvent une relation linéaire entre  $X_{\text{As}}$  et  $P(\text{As}_2)$ , ce qui entre en contradiction avec leur hypothèse. Il faudrait que ce soit l'espèce monoatomique qui vaporise pour trouver cette relation linéaire. En calculant la composition de la phase gazeuse à partir des données thermodynamiques pour l'arsenic pur, il a été observé que les deux espèces, monoatomique et diatomique, apparaissent en proportion variable. Une

relation linéaire entre la fraction molaire et la pression d'arsenic est grandement improbable et leurs résultats n'ont pas été considérés ici.

D'autres auteurs [80Che, 86Don] ont tenté de représenter la thermodynamique du système Fe-As en utilisant le liquidus en équilibre avec le fer solide et les données d'activité de Vaisburg et Remen [68Vai]. Leurs travaux ne permettent pas de déterminer mathématiquement le comportement du système, et ne nous éclairent pas sur les propriétés de cet alliage.

L'optimisation a été effectuée avec les points du liquidus et du solidus acceptés par Okamoto [91Oka], les données d'activité de Hino *et al.* [80Hin] et ceux de Vaisburg et Remen [68Vai].

Les solutions solides de fer ont été modélisées comme des phases henriennes,

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{As}(c.f.c.) &= -19000 \text{ J/mol} \\ RT \ln \gamma_{As}(c.c) &= -32565 + 5T \text{ J/mol} \end{aligned} \quad (5.10)$$

où l'état standard de l'arsenic pour ces deux phases est l'état liquide. L'énergie de Gibbs de formation à partir des solides purs du composé  $Fe_{2/3}As_{1/3}$  est donnée par

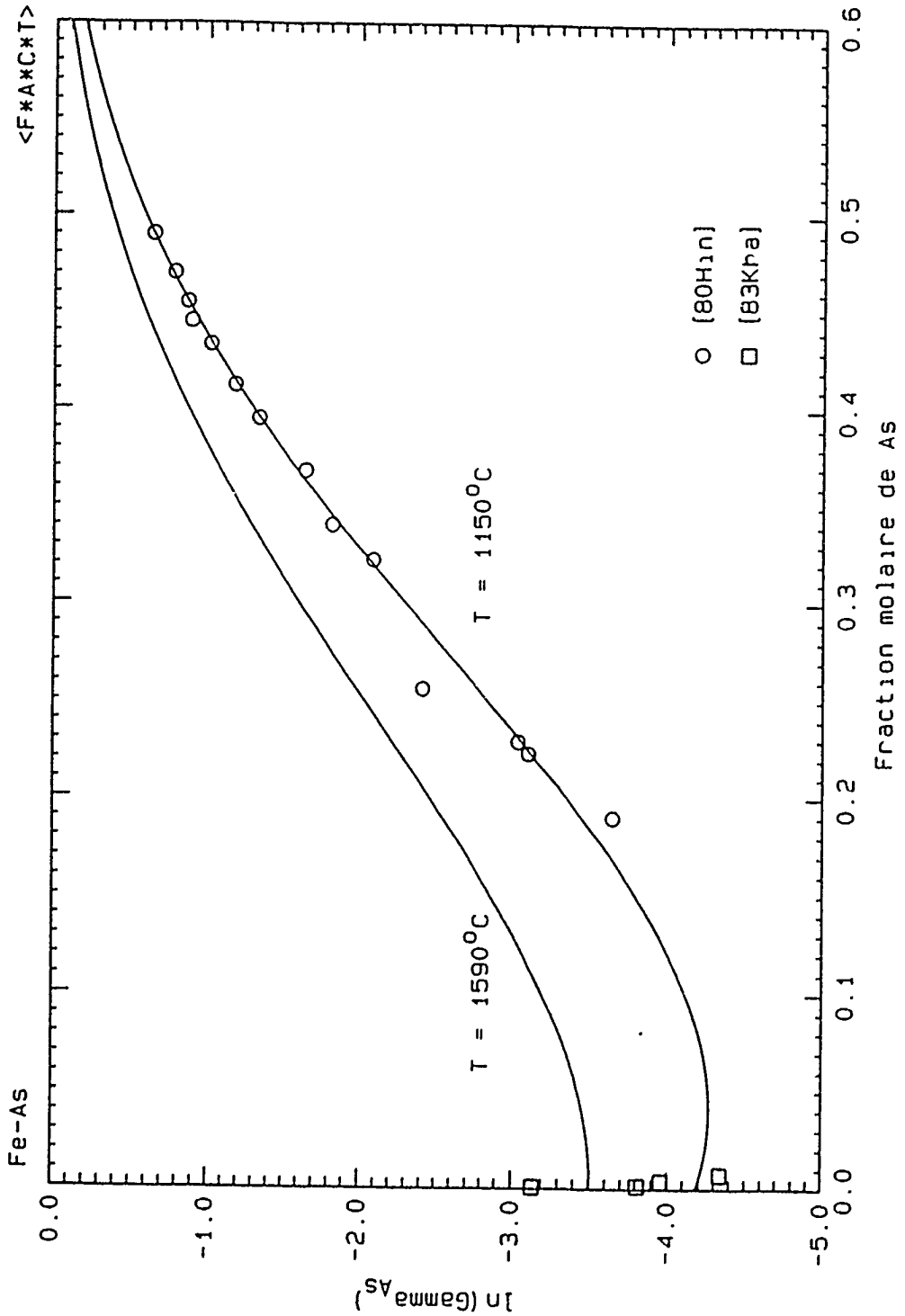


Figure 5.12 Coefficient d'activité de l'arsenic dans le liquide du système Fe-As (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).



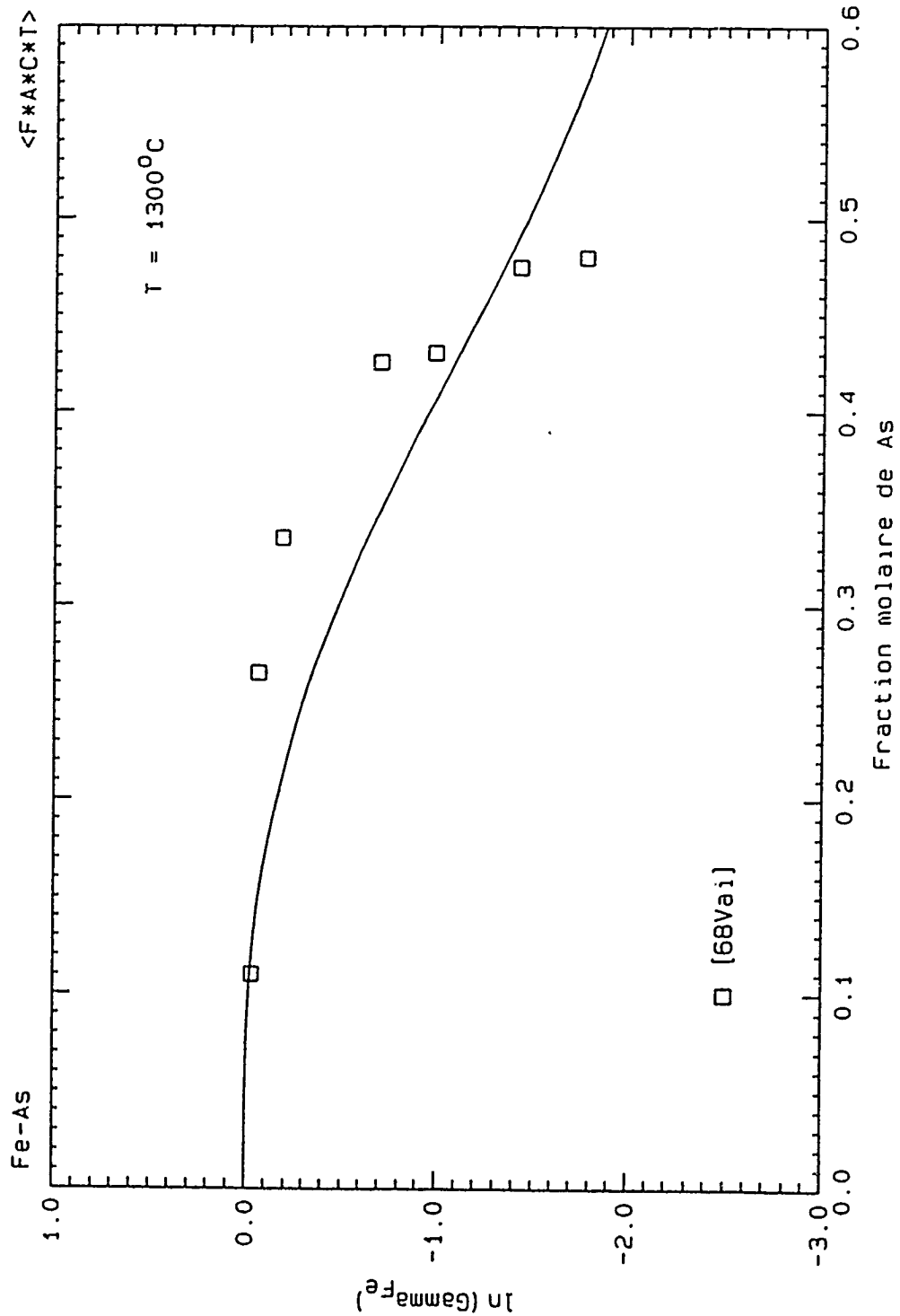


Figure 5.13 Coefficient d'activité du fer dans le liquide du système Fe-As (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et la courbe est calculée).

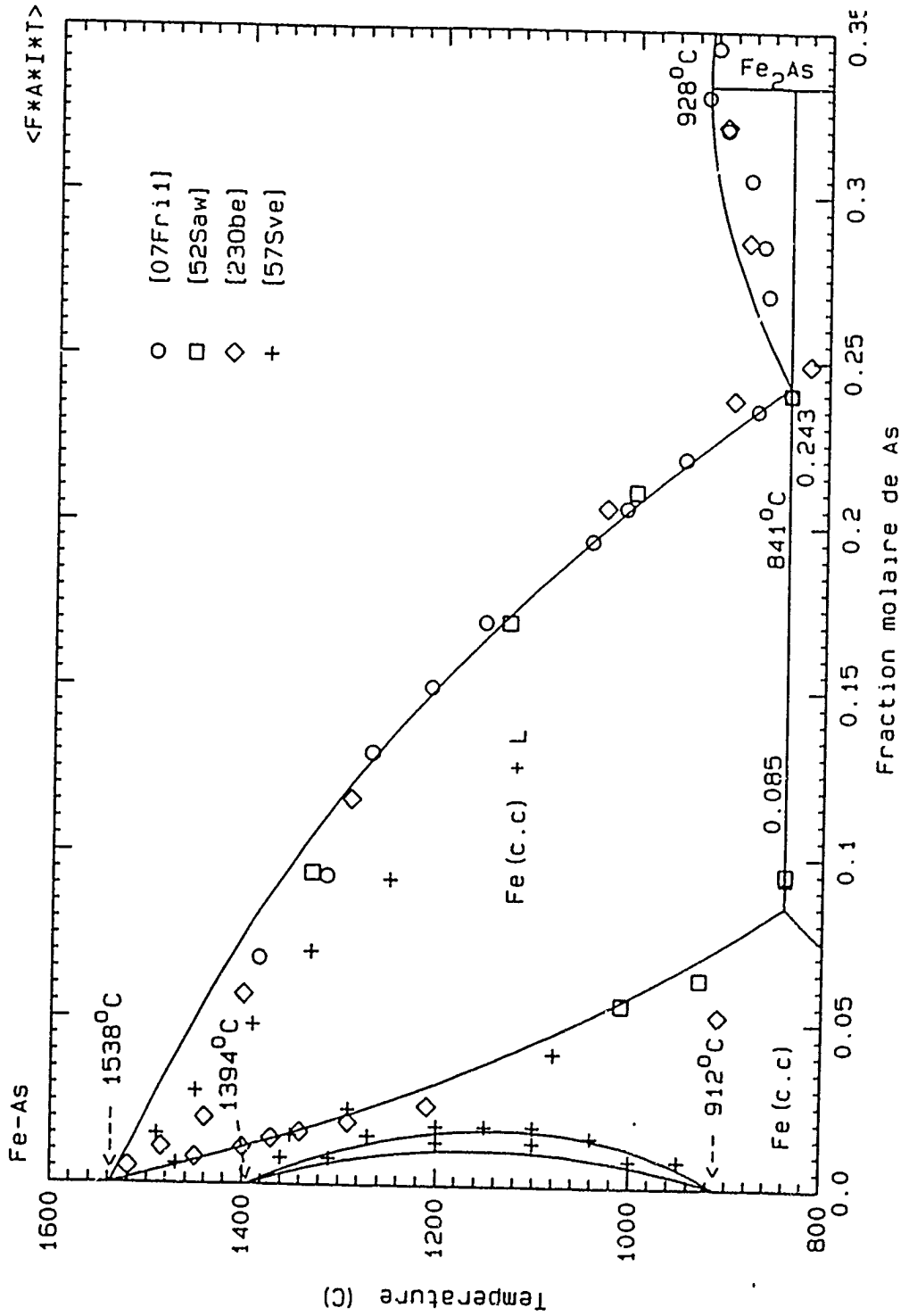


Figure 5.14 Diagramme de phases du système Fe-As pour  $X_{As} \leq 0.35$  (les courbes sont calculées)

$$\Delta_{form} G_{Fe_{23}As_{13}}^{\circ} = -12111 - 4.4169T \text{ J/mol} \quad (5.11)$$

L'enthalpie de formation à 298K à partir des éléments a été mesuré par Stolyarova [78Sto] à l'aide d'un calorimètre à haute température. Il a obtenu une valeur de -14530 J. Le texte complet de la référence [78Sto] n'a pas été disponible car seul le sommaire était fourni, de sorte qu'il est impossible de déterminer la marge d'incertitude pour cette mesure. Compte tenu de cette situation, nous considérons qu'une différence de 2400 J est fort acceptable.

Stolyarova [77Sto] a également mesuré les enthalpies de formation des deux autres composés stoechiométriques, i.e. FeAs et FeAs<sub>2</sub>.

### 5.2.5 Système Fe-Pb

Peu de résultats expérimentaux sont disponibles sur ce système. En effet, ces deux métaux sont pratiquement immiscibles et n'ont donc jamais constitué un problème pendant l'affinage de l'un ou l'autre. Ainsi, seules des mesures de solubilité sont disponibles. Burton [91Bur] a effectué une évaluation des quelques résultats disponibles en 1991. Les données du liquide en équilibre avec le fer solide de Stevenson et Wulff [61Ste] et de Weeks et Romano [69Wee] et les points délimitant la lacune de miscibilité de Miller et Elliott [60Mil] ont été utilisés afin d'obtenir les coefficients du Tableau 5.1.

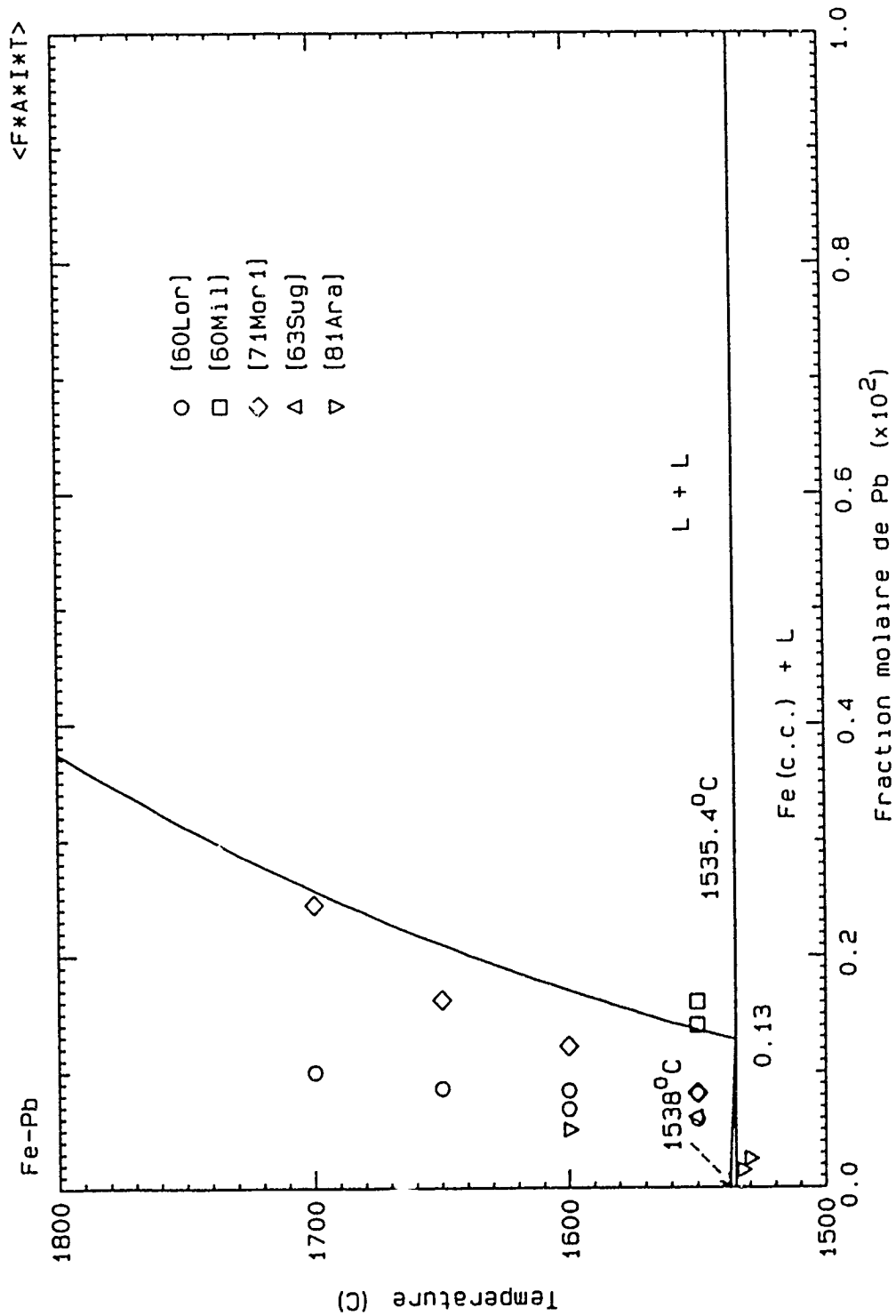


Figure 5.15 Portion riche en fer du diagramme de phases du système Fe-Pb (les courbes sont calculées).

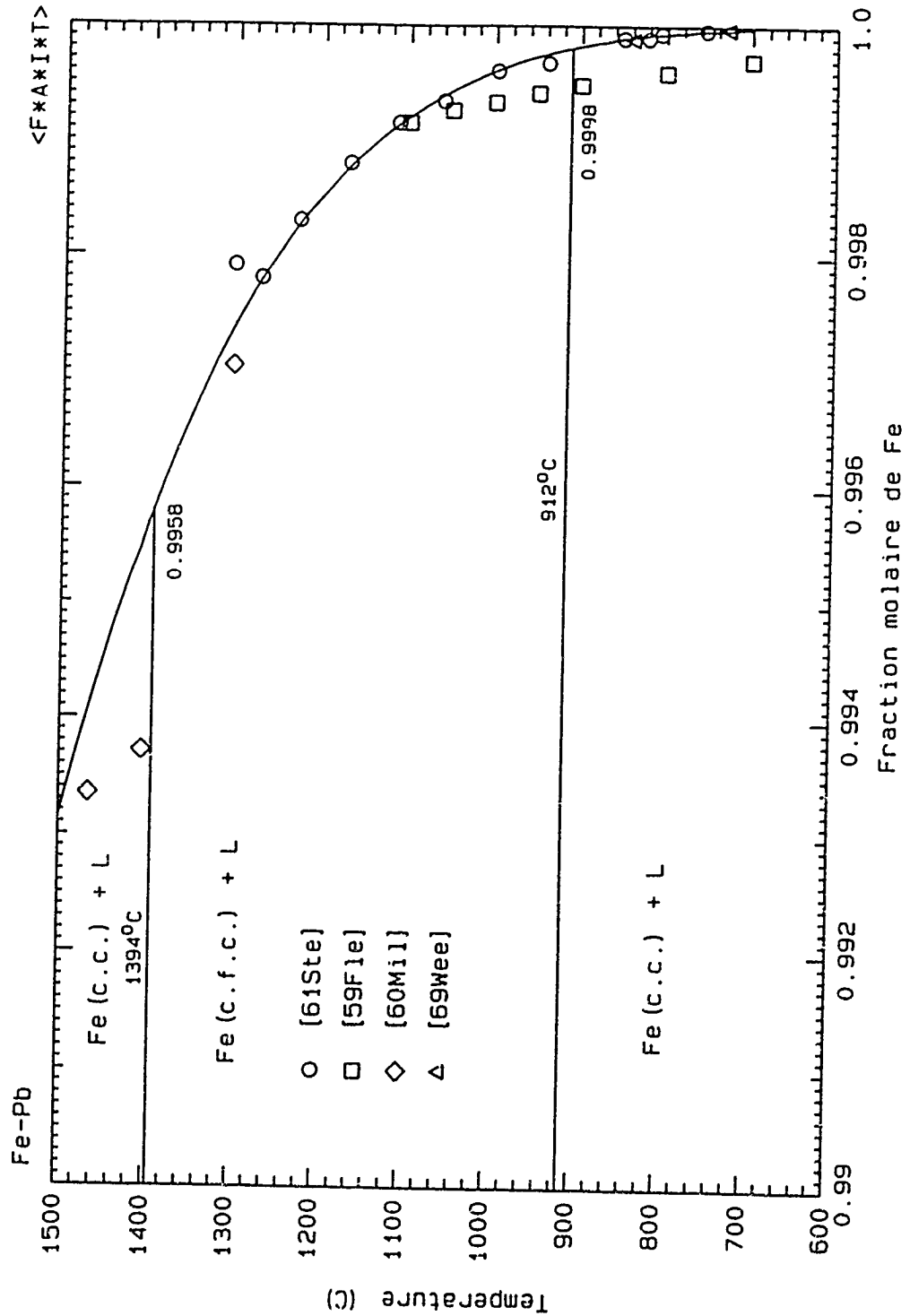


Figure 5.16 Portion riche en plomb du diagramme de phases du système Fe-Pb (les courbes sont calculées)

Les deux diagrammes présentés ont été calculés à partir de la même équation pour le liquide.

### 5.2.6 Système Pb-As

La phase liquide de ce système est pratiquement idéale et le diagramme de phases est du type simple eutectique sans solution solide. Plusieurs auteurs [1892Hey, 06Fri1, 14Hei, 31Far, 35Bau, 48Haj, 73Hut1, 74Sul, 90Ond] ont localisé le liquidus et la majorité [1892Hey, 06Fri1, 35Bau, 73Hut1] s'accorde pour la portion en équilibre avec le plomb solide. Par contre, passé l'eutectique, des problèmes de surfusion semblent apparaître. Les résultats de Hutchison et Peretti [73Hut1] et Suleimanov *et al.* [74Sul] sont plus élevés que ceux des autres dans cette région (ce sont d'ailleurs les seules mesures qui sont cohérentes avec le reste des propriétés thermodynamiques). Dans la région contenant plus de 50 % d'arsenic, la variation entre les résultats expérimentaux diminue. Les résultats de Hutchison *et al.* [73Hut1], Suleimanov *et al.* [74Sul] et Onderka *et al.* [90Ond] ont été choisis comme étant les plus représentatifs.

L'activité du plomb a été mesurée à l'aide d'une pile électrochimique par Suleimanov *et al.* [74Sul], Onderka *et al.* [90Ond], Moriyama *et al.* [64Mor] et Zaleska [74Zal]. Leurs résultats sont en bon accord. Cette unanimité ne se retrouve pas pour les mesures

d'activité d'arsenic [69McC, 73Pre, 78Ita]. Celles-ci ont été obtenues par une technique de transport [69McC], une technique isopiétique [78Ita] ou en équilibrant l'alliage par l'entremise de la phase gazeuse avec une solution As-Bi dont les propriétés sont connues [73Pre]. Une tendance générale se dessine cependant le coefficient d'activité d'As est positif dans les solutions diluées et devient négatif à plus haute concentration. La multitude de formes gazeuses pour l'arsenic et la mauvaise connaissance de ses propriétés thermodynamiques à l'état pur rendent difficile la transformation des résultats expérimentaux qui ont été obtenus par la phase gazeuse. Schlesinger et al. [86Sch] ont noté cette difficulté et ils ont réévalué les résultats de McClincy et Larson [69McC] avec des données plus récentes pour l'arsenic et ses phases gazeuses. Ils ont ainsi démontré que les mesures expérimentales s'accordent mieux qu'il n'apparaît. Les résultats des chercheurs japonais [78Ita] sont fiables dans les binaires Cu-As et Fe-As et ils ont été utilisés comme référence pour ce système.

Les résultats de Itagaki *et al* [78Ita], Onderka *et al.* [90Ond] et Suleimanov [74Sul] ont été utilisés pour l'optimisation. Dans le calcul du diagramme de phases, les phases solides sont calculées comme stoechiométriques.

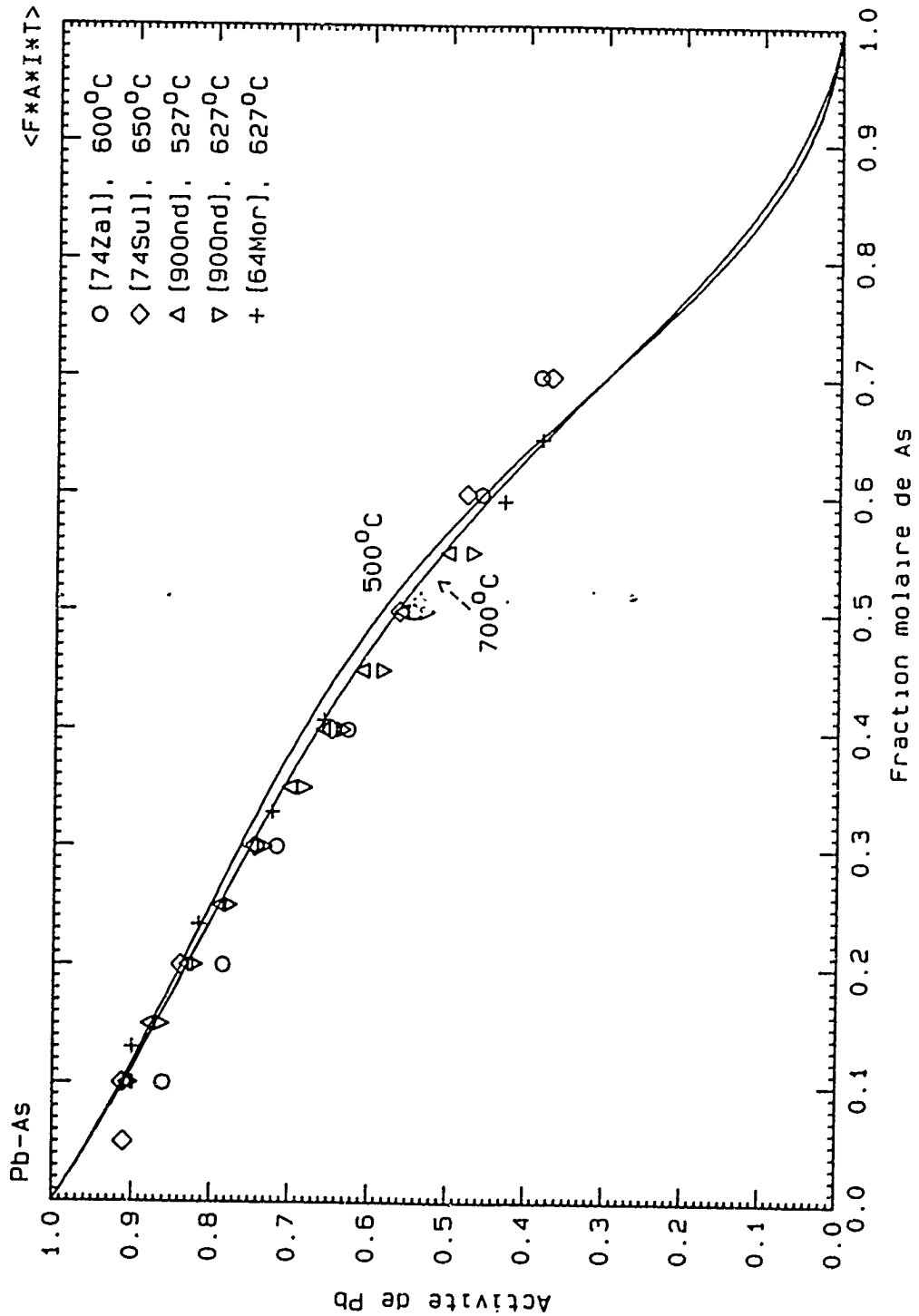


Figure 5.17 Activité du Pb dans le liquide du système As-Pb (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).



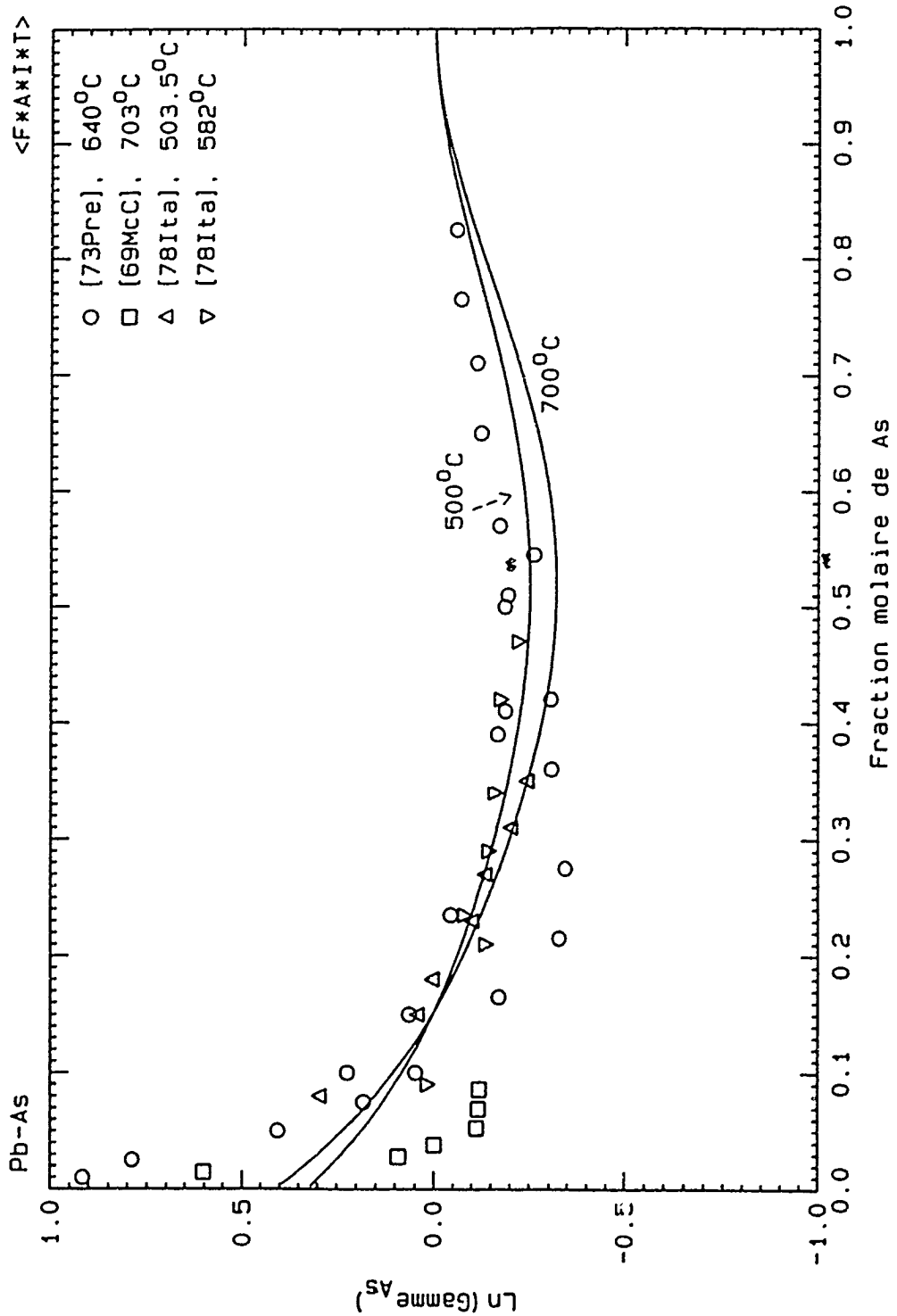


Figure 5.18 Coefficient d'activité As dans le liquide du système As-Pb (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

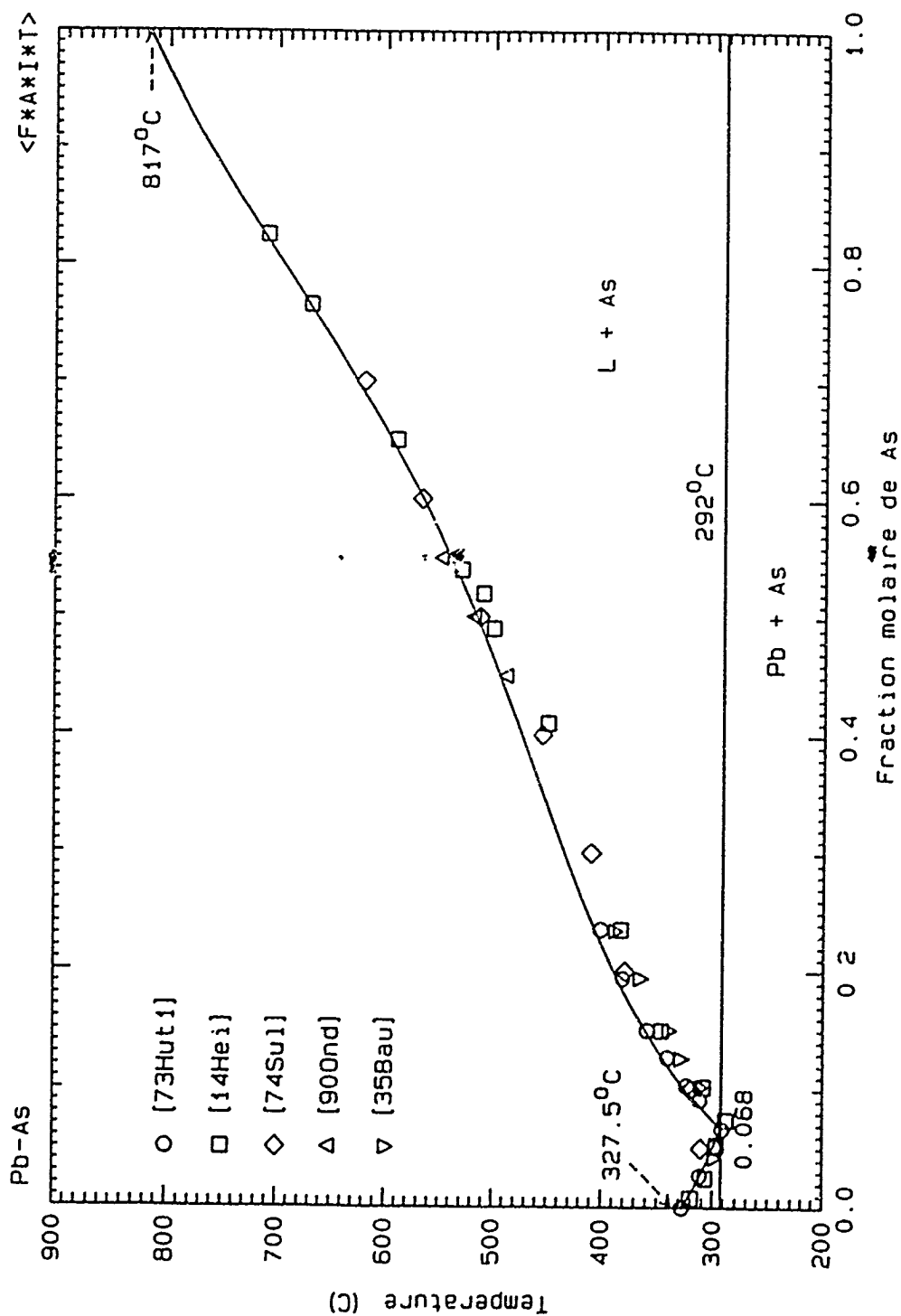


Figure 5.19 Diagramme de phases du système As-Pb  
(les courbes sont calculées)

### 5.2.7 Système Zn-As

La majorité des expérimentations traitant de ce système ont porté sur les composés intermédiaires, particulièrement  $Zn_3As_2$  à cause de son importance en semi-conduction. Il existe deux composés intermédiaires:  $ZnAs_2$  et  $Zn_3As_2$  qui subit une transformation allotropique.

Tableau 5.2 Points d'intérêts sur le diagramme de phases du système Zn-As

Point d'intérêt	Température (°C)	Référence
$L \rightarrow Zn_{(s)} + Zn_3As_2(\alpha)$	419	[06Fri2]
	419	[21Hei]
$Zn_3As_2(\alpha) \rightarrow Zn_3As_2(\beta)$	672	[21Hei]
	672	[81Laz]
	656	[66Jay]
	659	[58Sil]
$Zn_3As_2(\beta) \rightarrow L$	1015	[21Hei]
	1015	[66Jay]
	1015	[81Laz]
$L \rightarrow ZnAs_2 + Zn_3As_2(\beta)$	725 à 750	[21Hei]
$ZnAs_2 \rightarrow L$	771	[21Hei]
	768	[59Lyo]
	~772	[79Laz, 81Mar]
$L \rightarrow ZnAs_2 + As$	723	[21Hei]
	720	[81Laz]

Les informations sur le liquidus proviennent de deux publications âgées [06Fri2, 21Hei] et d'une plus récente [81Laz] qui étudie particulièrement la région  $Zn_3As_2$ -As. Ce

liquidus est plus ou moins bien défini, mais quelques éléments principaux peuvent être retenus et ils sont présentés au tableau 5.2.

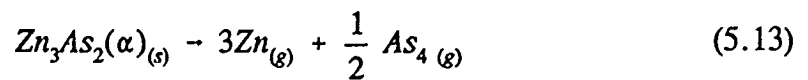
Jayarama *et al.* [66Jay] ont noté une troisième forme de  $Zn_3As_2$  à pression élevée, mais celle-ci n'a pas été considérée dans cette analyse. La relative stoechiométrie du composé  $Zn_3As_2(\alpha)$  a été démontrée par [81Laz, 82Gre], ainsi que le domaine d'existence de  $ZnAs_2$  entre 65 et 67 % at. As à 550°C. Dans cette étude, les deux structures de  $Zn_3As_2$  et  $ZnAs_2$  ont été supposées stoechiométriques.

Plusieurs auteurs ont mesuré le processus de sublimation de ces composés et en ont déduit les propriétés thermodynamiques. Nesmeyanov *et al.* [56Nes], Schoemaker *et al.* [72Sch], Munir *et al.* [74Mun] et Lazarev *et al.* [81Laz] ont étudié la vaporisation de  $Zn_3As_2(\alpha)$ , Greenberg *et al.* [85Gre2, 85Gus] celle de  $Zn_3As_2(\beta)$ , tandis que Lyons [59Lyo] et Munir *et al.* [74Mun] l'ont fait pour  $ZnAs_2$ . Les pressions des espèces volatiles ont été mesurées à l'aide d'une cellule de Knudsen [56Nes], par une technique de point de rosée [59Lyo], par une technique de torsion-effusion [72Sch, 74Mun] et à l'aide d'une jauge de Bourbon au quartz [81Laz, 85Gre2, 85Gus]. Sirota et Smolyarenko [68Sir] ont quant à eux mesuré l'énergie de formation des composés  $Zn_3As_2(\alpha)$  et  $ZnAs_2$  à l'aide d'une pile électrochimique. La différence entre les diverses expérimentations est appréciable et doit être élaborée davantage.

Nesmeyanov *et al.* [56Nes] ont été les premiers à étudier la pression de vapeur du composé  $Zn_3As_2(\alpha)$  entre 601 et 751K. Ces auteurs croyaient alors que le processus de vaporisation se faisait principalement selon le mode



Cette hypothèse a par la suite été rejetée [71Jor, 72Sch, 74Mun, 81Laz] et la sublimation a été acceptée comme étant



Jordan [71Jor] a réévalué les résultats de [56Nes] en considérant le bon processus de sublimation et cela lui a permis d'obtenir le changement d'énergie libre de la réaction 5.12. La grande différence entre les expérimentations est probablement due à une sublimation non stoechiométrique comme l'expliquent [85Gre2]. Dans cette analyse, Greenberg *et al.* [85Gre2] démontrent que les résultats de [74Mun] sont probablement plus représentatifs de la vaporisation congruente de  $Zn_3As_2(\alpha)$  que ceux de [72Sch]. Dans le cas de l'étude par pile électrochimique [68Sir], leurs résultats se situent beaucoup plus bas que les autres.

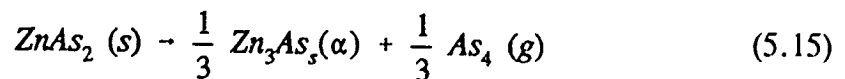
Sur la figure 5.20 sont présentées les diverses courbes expérimentales pour l'énergie de formation de  $Zn_3As_2$  à partir des liquides purs. Les équations expérimentales exprimant le changement d'énergie libre liée à la sublimation de l'équation 5.12 ont été modifiées afin de respecter le changement d'état standard, i.e. les liquides purs. Les propriétés

thermodynamiques reliant  $As_{4(g)}$  à  $As_{(l)}$  sont données au chapitre 3 tandis que celles reliant  $Zn_{(g)}$  à  $Zn_{(l)}$  ont été tirées de [85Cha] et ont été linéarisées avec l'équation suivante:



$$\Delta G^\circ = 127811 - 183.1515T + 10.5937T \ln T \text{ J/mol}$$

Dans le cas de  $ZnAs_2$ , le processus de vaporisation proposé par [59Lyo]



a été confirmé par [74Mun].

D'autres informations thermodynamiques sont également disponibles pour le composé  $Zn_3As_2(\alpha)$ . Des mesures par calorimétrie directe par [57Ari] et [28Nat] ont donné les valeurs -127.6 KJ/mol et -126.8 KJ/mol respectivement pour l'enthalpie de formation à 298.15K. De plus, l'entropie standard de ce composé a été obtenue par Gorbunov *et al.* [87Gor] à l'aide de mesures de la capacité calorifique à basse température: 199.4 J/K.mol à 298.15K.

Afin de modéliser ce système nous avons évalué les mesures expérimentales les plus susceptibles de le caractériser réellement. Nous avons d'abord accordé plus de crédibilité aux mesures de tension de vapeur de [85Gre2, 85Gus] pour  $Zn_3As_2(\beta)$  et de [74Mun]

pour  $Zn_3As_2(\alpha)$  et  $ZnAs_2$ . L'enthalpie de formation et l'entropie standard de  $Zn_3As_2$  ont quant à elles été jugées fiables.

Le diagramme calculé est présenté à la figure 5.21 et il a été obtenu à partir des propriétés en excès du liquide données au tableau 5.1 Les énergies de Gibbs de formation des composés à partir des éléments purs sont donnés par:

$$\begin{aligned}\Delta_{form} G^\circ (Zn_3As_2 (\alpha)) &= - 24150 - 0.675 T \text{ J/gr.atom} \\ \Delta_{form} G^\circ (Zn_3As_2 (\beta)) &= - 19204.5 - 5.9178 T \text{ J/gr.atom} \\ \Delta_{form} G^\circ (ZnAs_2) &= 24930.2 + 3.8154 T \text{ J/gr.atom}\end{aligned} \quad (5.16)$$

Il est à noter qu'à partir des éléments, le  $\Delta C_p$  est nul pour tous ces composés, i.e. qu'ils obéissent à la règle de Neumann-Kopp. Ainsi, l'enthalpie de formation calculée pour  $Zn_3As_2(\alpha)$  à 298.15K est -25.15 KJ/gr.atom comparativement à -25.52 et -25.36 KJ/gr.atom respectivement pour [57Ari] et [28Nat]. L'entropie standard expérimentale, 39.88 J/gr.atom [87Gor] est exactement reproduite. Une comparaison entre les énergies de Gibbs de formation expérimentales et calculée du composé  $Zn_3As_2(\alpha)$  est donnée à la figure 5.20.

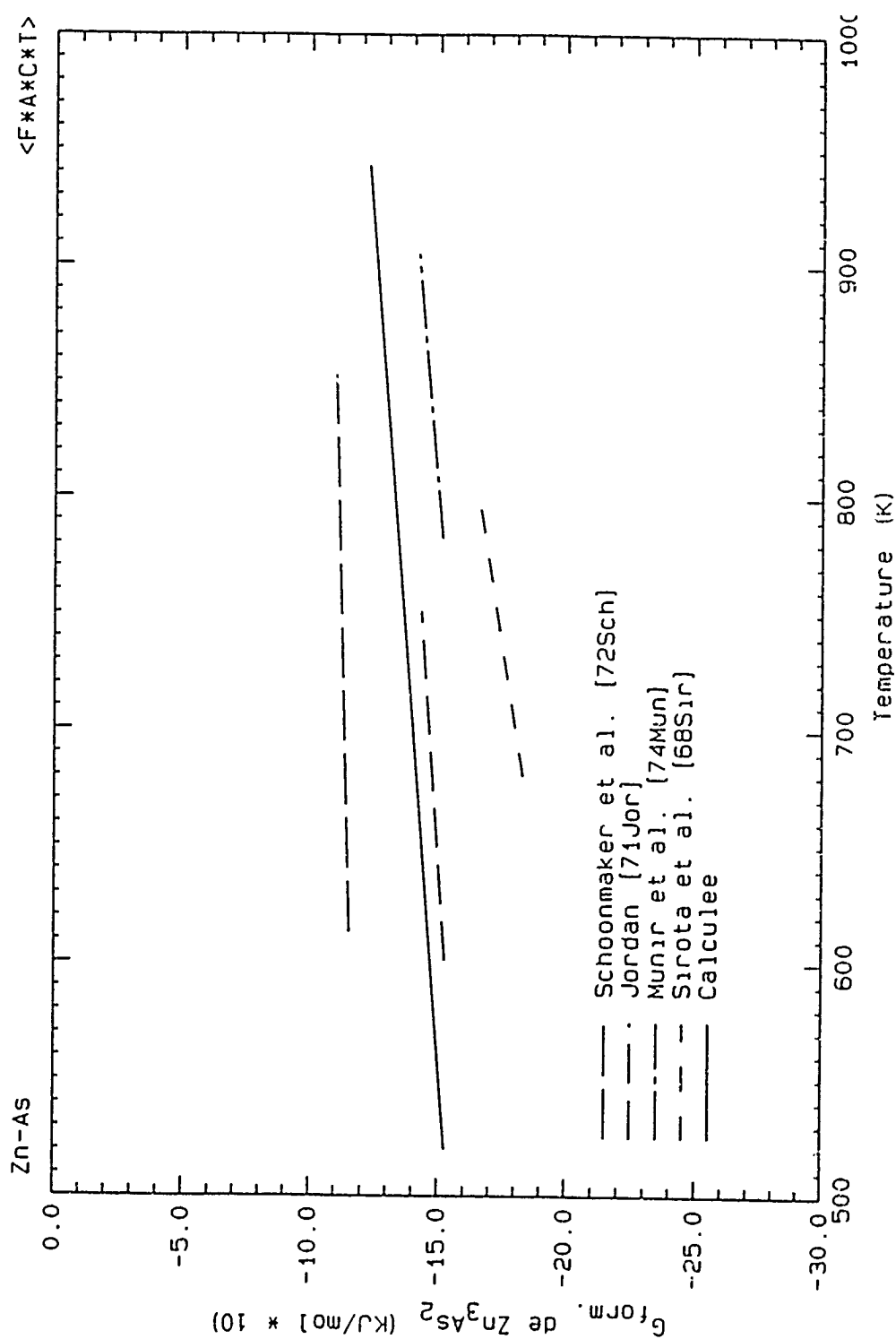


Figure 5.20 Énergie de Gibbs de formation du composé Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>(α) à partir des liquides purs.  
(la ligne pleine est calculée).



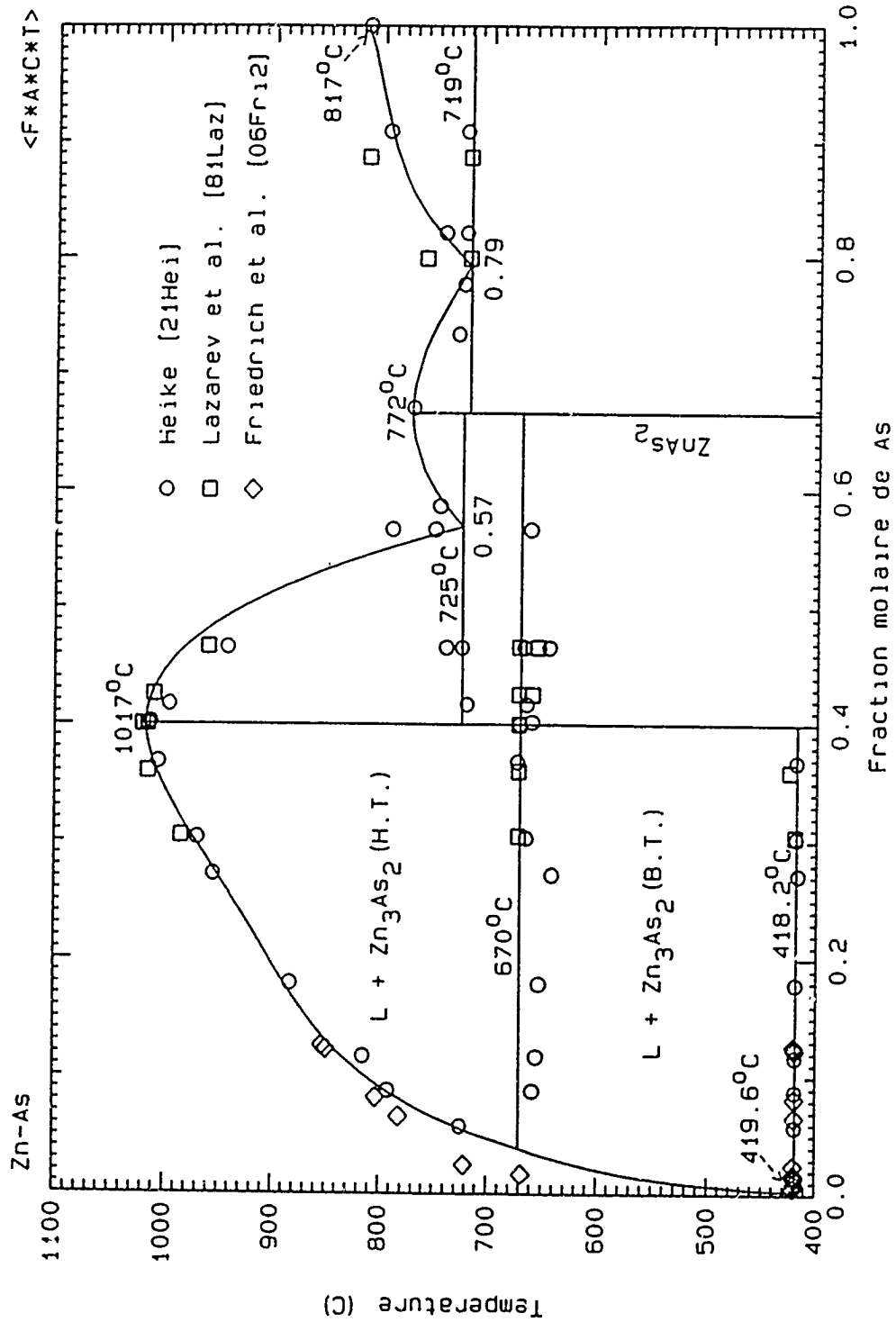


Figure 5.21 Diagramme de phases du système Zn-As (les courbes sont calculées).

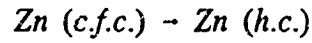
### 5.2.8 Système Cu-Zn

Une évaluation thermodynamique a déjà été effectuée en 1986 par Spencer [86Spe]. La revue bibliographique n'est pas complète, mais la modélisation semble être représentative tant pour la phase liquide que pour les solutions solides. Nous avons préféré utiliser

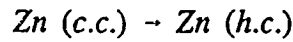
pour le cas présent les équations thermodynamiques de la phase liquide données par Spencer [86Spe] afin de calculer les propriétés de cette phase à diverses températures et compositions.

En effet, le modèle qu'a utilisé Spencer [86Spe] est la représentation polynomiale usuelle en Redlich-Kister. Pour considérer l'interaction Cu-Zn dans notre modélisation, il faut trouver les paramètres du modèle quasichimique qui reproduisent les propriétés thermodynamiques de la phase liquide. Ainsi, nous avons calculé les propriétés de la phase à partir des équations de Spencer [86Spe], qui à leur tour, nous ont servi pour générer les coefficients du modèle quasichimique. Cette démarche est valable puisque ce système ne s'écarte pas grandement de l'idéalité et que l'optimisation de Spencer [86Spe] est de bonne qualité. Évidemment, il existe de faibles différences entre les deux modélisations. C'est pourquoi, nous avons dû modifier quelque peu les propriétés des phases solides afin de respecter le diagramme de phases. Pour ces phases, nous avons utilisé le même modèle que Spencer [86Spe], i.e. le modèle polynomial.

Les paramètres du liquide sont donnés au tableau 5.1 tandis qu'une comparaison entre les coefficients des phases solides de Spencer [86Spe] et ceux de cette évaluation sont donnés au tableau 5.3. Les transitions hypothétiques pour le cuivre et le zinc ont été tirées directement de [86Spe] et sont données par les équations suivantes:



$$\Delta_{\text{trs}} G^{\circ} = -2281 + 1.6934T \text{ J/mol}$$

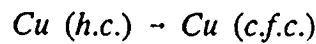


$$\Delta_{\text{trs}} G^{\circ} = -2887 + 2.510T \text{ J/mol}$$

(5.17)



$$\Delta_{\text{trs}} G^{\circ} = -4017 + 1.255T \text{ J/mol}$$



$$\Delta_{\text{trs}} G^{\circ} = -628 - 1.255T \text{ J/mol}$$

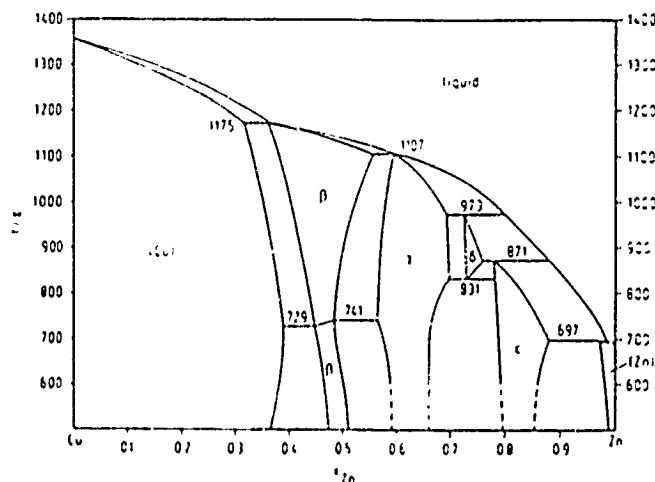


Figure 5.22 Diagramme de phases du système Cu-Zn [58Han] basé sur une évaluation des données expérimentales.

Le diagramme de référence [86Han] ainsi que celui calculé sont présentés aux figures 5.22 et 5.23. Le diagramme calculé est très similaire à celui présenté par [86Spe] et le lecteur est référé à cet article pour la discussion sur les différences existant entre les deux diagrammes.

**Tableau 5.3** Propriétés en excès des phases solides du système Cu-Zn

$$\Delta G^E = X_{Cu} X_{Zn} \left( \sum_{i=0}^2 (h_i - Ts_i) (X_{Cu} - X_{Zn})^i \right) \text{ J/mol}$$

Phase	Puissance	Spencer [86Spe]		Cette évaluation	
		$h_i$	$s_i$	$h_i$	$s_i$
Cu (c.f.c.)	0	-41661	12.835	-41661	12.835
	1	-6161	-2.972	-6161	- 2.927
	2	14034	-7.307	14034	- 7.307
$\beta$ (c.c.)	0	-48995	11.050	-49095	11.050
	1	4295	-3.489	4295	-3.489
	2	19531	-20.444	19531	-20.444
$\beta'$ (c.c. ordonné)	0	-54218	18.139	-54318	18.139
	1	4475	- 3.489	4475	- 3.489
	2	19531	-20.444	19531	-20.444
$\gamma$ (D8 <sub>2</sub> , c.c.)	0	-47464	11.745	-48147	12.361
	1	54530	-27.152	54530	-27.152
	2	91011	-37.876	91011	-37.876
$\epsilon$ (h.c.)	0	-20226	12.908	-20425	12.908
	1	59260	40.641	59260	40.641
	2	64915	25.565	64915	25.565
Zn (h.c.)	0	-18926	-3.479	-20926	- 3.479

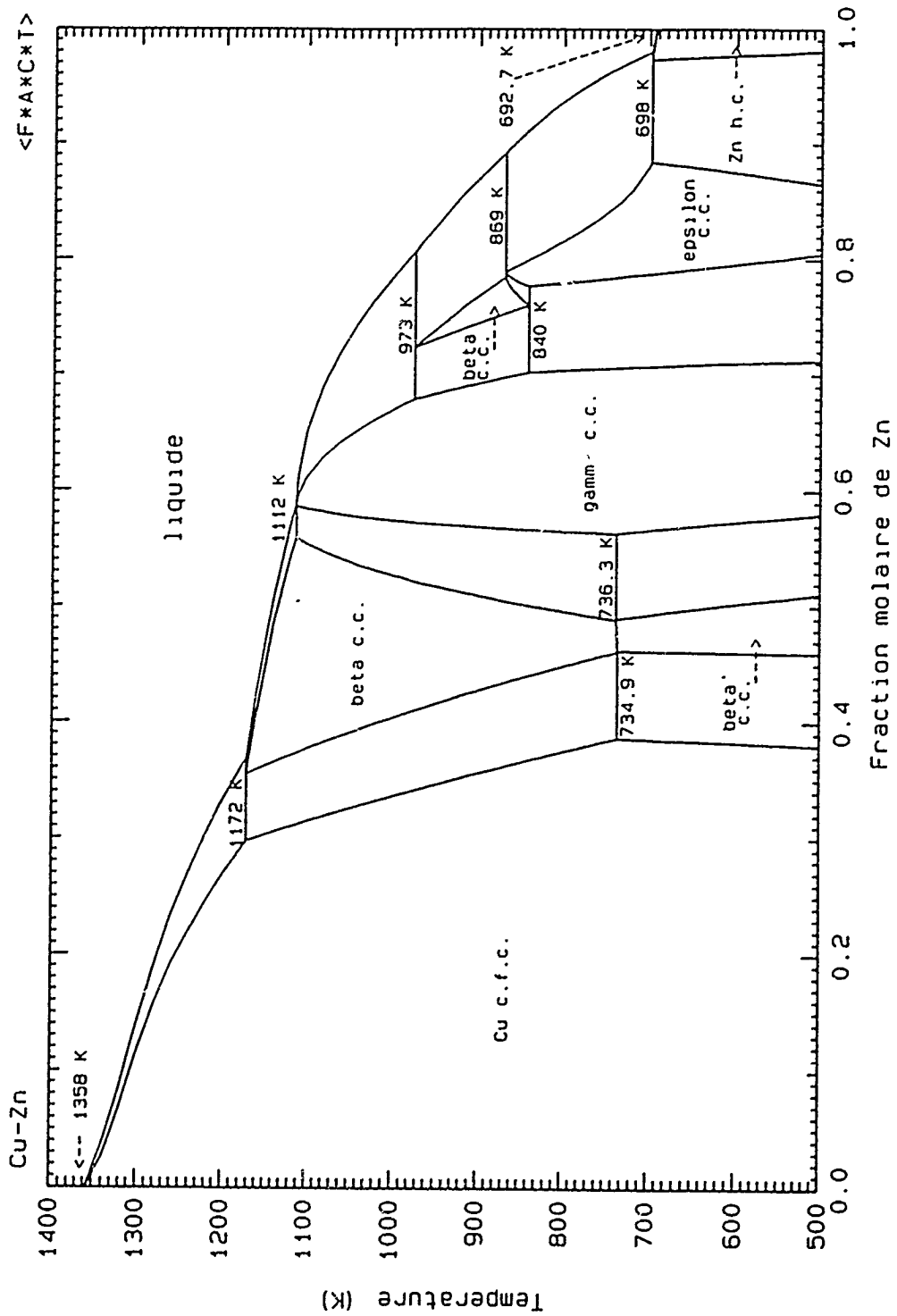


Figure 5.23 Diagramme de phases calculé du système Cu-Zn

### 5.2.9 Système Fe-Zn

Ce système très important pour la galvanisation de l'acier a déjà fait l'objet de deux évaluations, l'une en 1987 [87Dau] et l'autre en 1988 [88Pet]. Les deux articles ont accepté comme référence le diagramme de phases de Kubaschewski [82Kub] présenté à la figure 5.24 et ont utilisé le modèle polynomial pour représenter les propriétés des phases liquide et solides. Dans les deux cas cependant, les termes entropiques sont élevés de sorte que certaines anomalies apparaissent dans le liquide riche en zinc. Par exemple, dans l'évaluation de [88Pet], l'activité du fer liquide dans l'alliage liquide contenant 95% molaire de zinc passe de 0.47 à 700°C (déviations positive p/r à l'idéalité) à 0.03 à 1000°C (déviations négatives p/r à l'idéalité). Ce comportement nous porte à croire que les équations thermodynamiques données dans ces deux évaluations ne donnent pas une représentation réelle des interactions entre le fer et le zinc, à l'exception peut-être du liquidus. Compte tenu de notre objectif de modéliser des procédés industriels, nous croyons qu'il était nécessaire de réétudier complètement ce système afin de quantifier correctement l'interaction fer-zinc.

De nombreux composés intermédiaires existent dans ce système. Ce qui nous intéresse dans ce projet sont les interactions dans le liquide. Ainsi, nous avons négligé le diagramme de phases sous 782°C, i.e. la température à partir de laquelle apparaissent les composés intermédiaires. Cette omission ne réduit en rien la qualité de cette évaluation étant donné que le liquide atteint déjà à cette température une composition de

92% at. Zn et que la seule portion du liquidus négligée se trouve entre 92 et 100% at. Zn. Nous avons donc principalement considéré l'activité du Zn dans le fer c.c. et dans le liquide ainsi que le liquidus en équilibre avec le fer c.c.

Dauphin *et al.* [87Dau], Tomita *et al.* [81Tom] ont mesuré l'activité du zinc dans la solution solide de fer c.c. avec une technique de transport chimique pour des températures de 700 à 980°C. Wriedt [67Wri] a obtenu la même information avec une technique isopiétique entre 700 et 900°C, tandis que Abu-Ali *et al.* [79Abu] l'ont obtenue avec une pile électrochimique entre 619 et 690°C.

L'activité du zinc dans l'alliage liquide riche en fer a été obtenue par quatre groupes d'auteurs. Dimov *et al.* [77Dim1, 77Dim2] et Stell [49Ste] ont mesuré l'activité à partir d'un équilibre avec la phase gazeuse, Kraev [78Kra] l'a déduit à partir d'un équilibre avec un laitier CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-ZnO tandis que la technique expérimentale de Pluschkell [86Plu] est inconnue. Toutes ces expériences ont été faites aux environs de 1550-1600°C. La différence entre les diverses publications est appréciable, étant donné l'incertitude reliée à chaque technique.

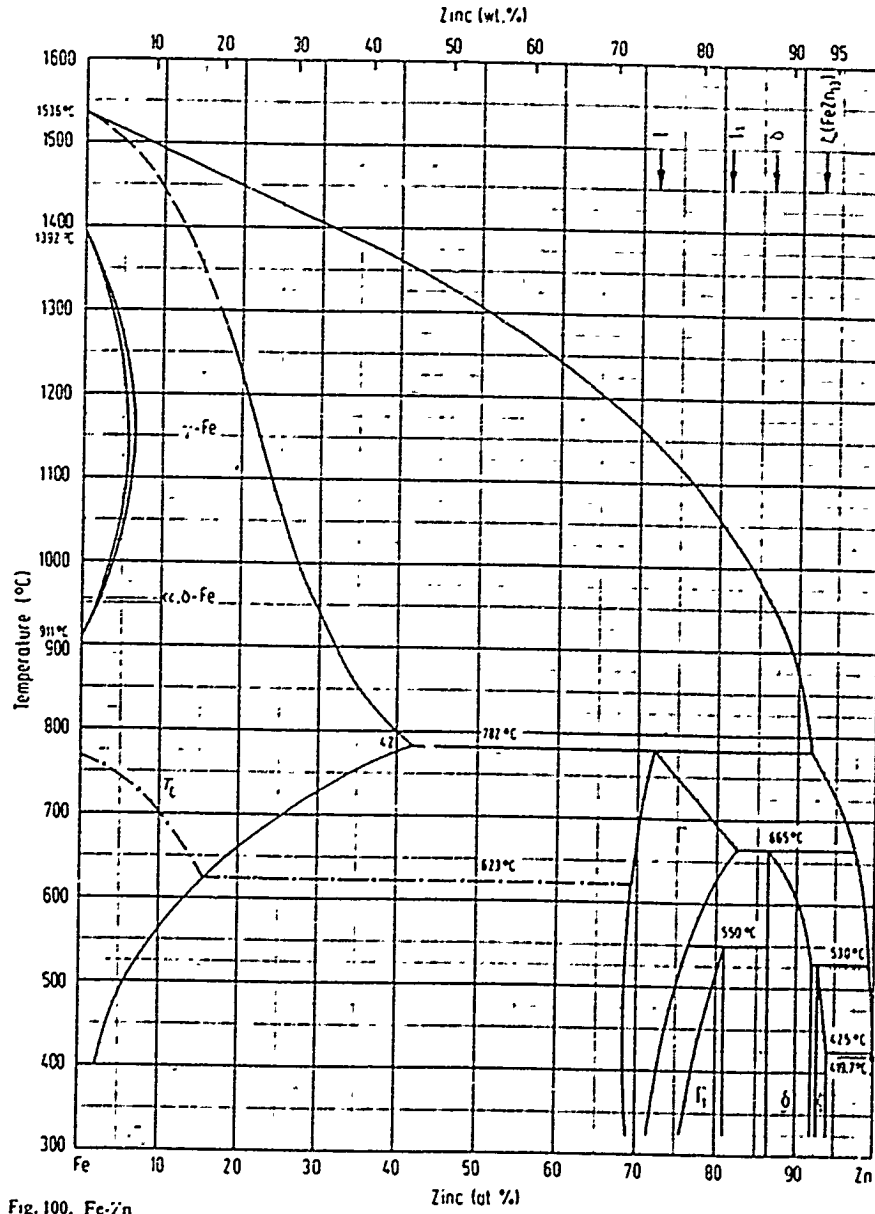


Figure 5.24 Diagramme de phases du système Fe-Zn [82Kub] basé sur une évaluation des données expérimentales.



En effet, l'activité du zinc est donnée par

$$a_{Zn(l)} = \frac{P_{Zn}}{P_{Zn}^0} \quad (5.18)$$

où  $P_{Zn}^0$  correspond à la pression de vapeur du zinc liquide pur à cette température. Aux températures concernées, le  $P_{Zn}^0$  comporte beaucoup d'incertitude et est basé sur des extrapolations d'équations obtenues à plus basses températures. Dans le cas de l'équilibre avec le laitier, la composition du laitier, l'activité de ZnO et la pression partielle d'oxygène sont toutes des sources d'imprécision.

Quant à l'équilibre solide-liquide sur le diagramme de phases, Budurov *et al.* [72Bud, 80Bud] ont mesuré le liquidus et le solidus du fer c.c.. De plus, tous ceux qui ont mesuré l'activité du zinc dans le fer c.c. ont déterminé approximativement la limite de solubilité du zinc dans le fer. Ces données sont généralement en bon accord et nous leur avons accordé une grande importance.

À l'exception des activités du Zn dans l'alliage liquide riche en fer où nous sommes un peu haut, la totalité des résultats expérimentaux est bien reproduite, avec les propriétés du tableau 5.1 pour la phase liquide et les propriétés en excès suivantes pour la solution solide de fer c.c.:

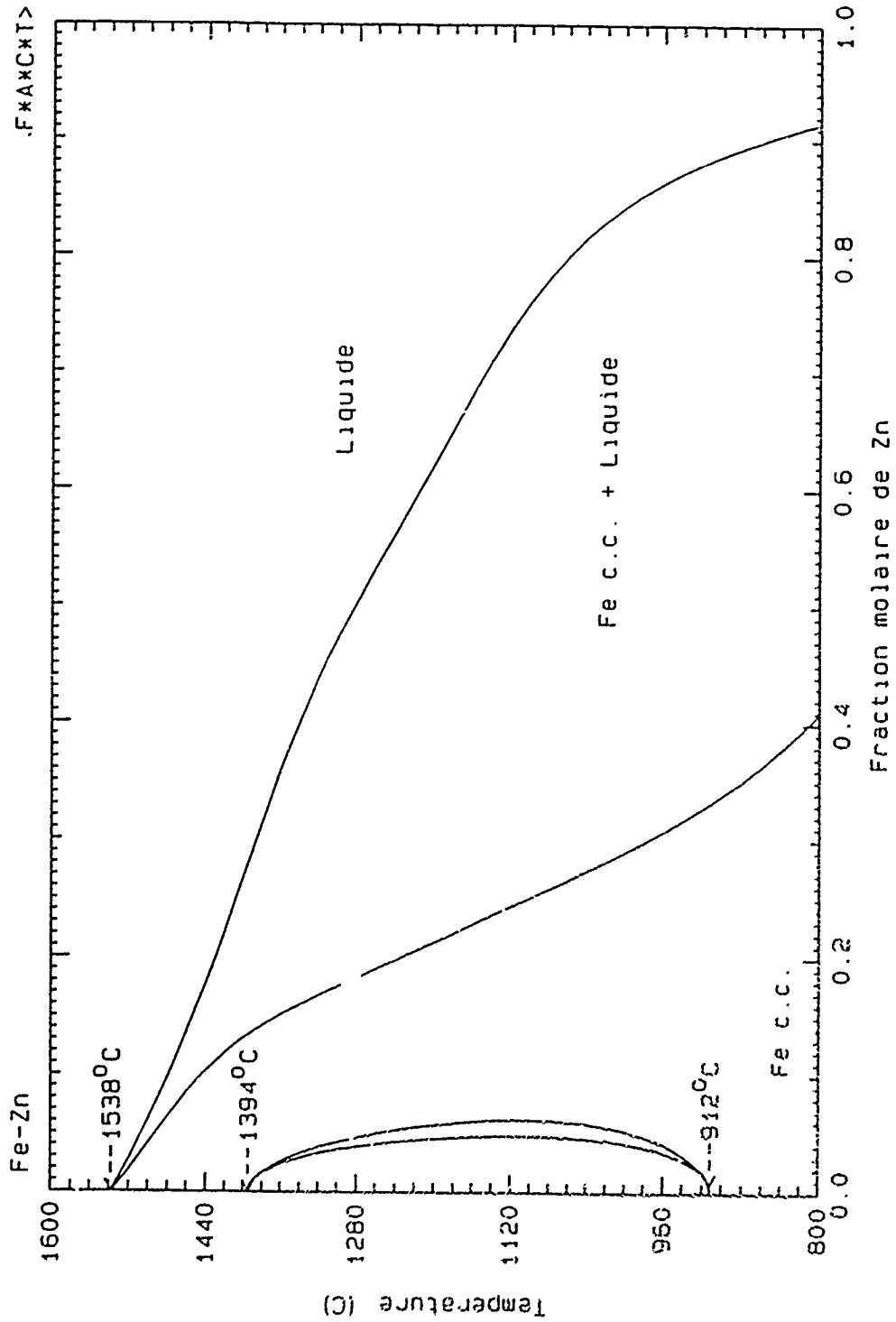


Figure 5.25 Diagramme de phases calculé du système Fe-Zn au-dessus de 800°C

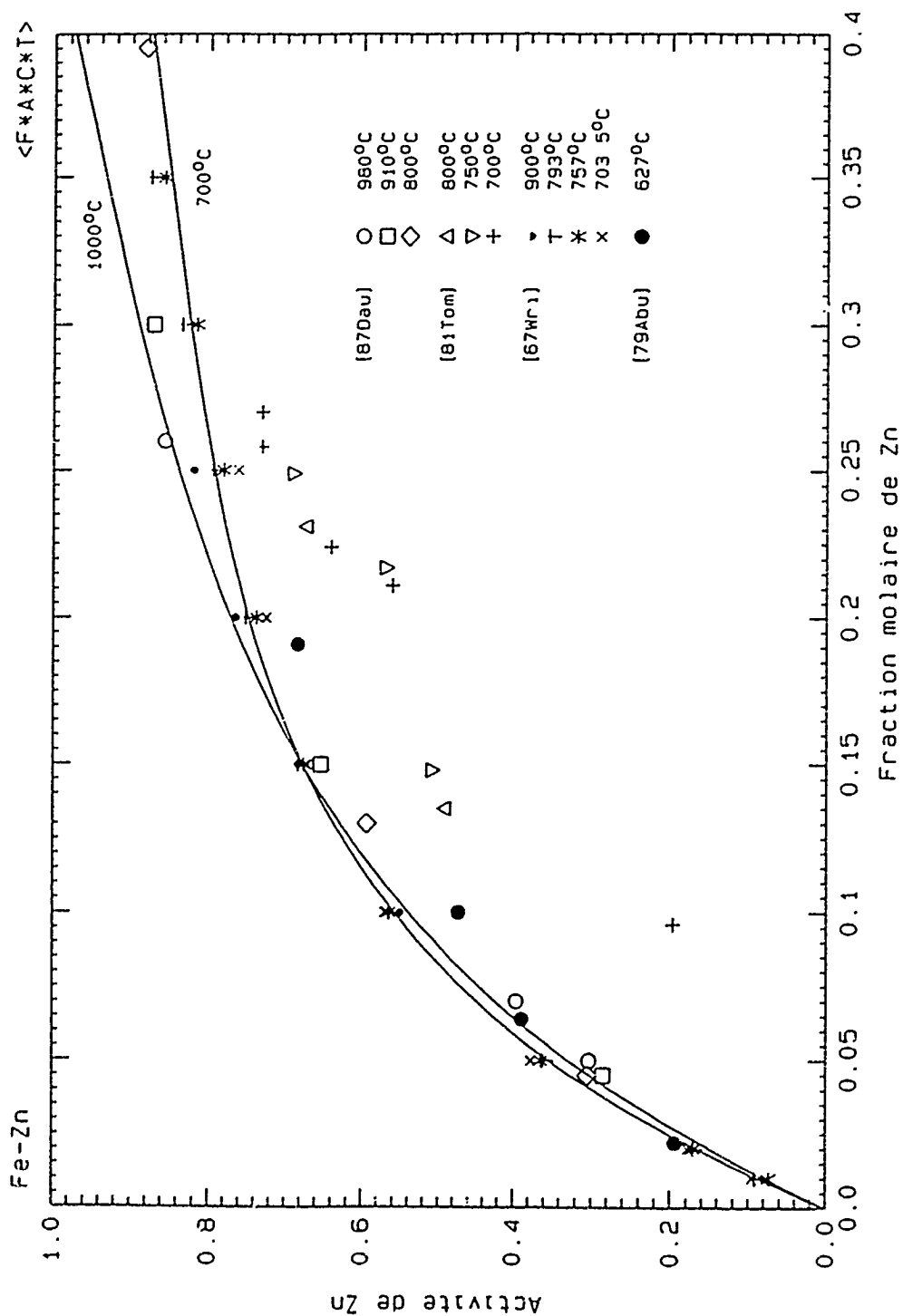


Figure 5.26 Activité de zinc dans la solution solide fer c.c. du système Fe-Zn. (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

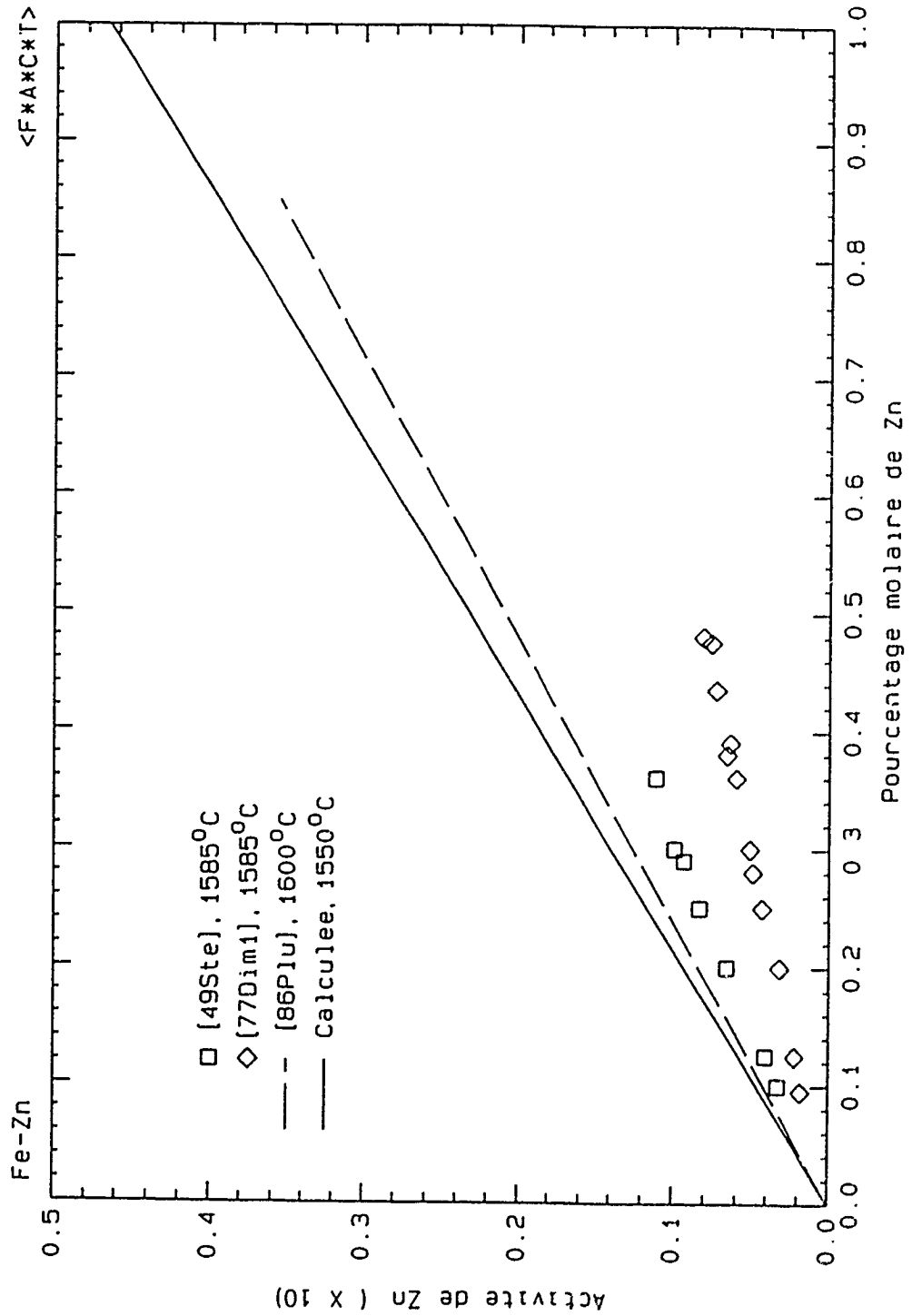


Figure 5.27 Activité de zinc dans le liquide du système Fe-Zn.  
 (l'activité est relative à l'état standard liquide  
 et la ligne pleine est calculée).

$$\Delta H^m = (8520 - 8099 X_{Zn}) X_{Fe} X_{Zn} \text{ J/mol} \quad (5.19)$$

$$\Delta S^E = -6.231 X_{Fe} X_{Zn} \text{ J/K.mol}$$

La transition hypothétique du Zn (c.c.) au Zn (h.c.) a été tiré de [70Kau] et est donnée par

$$\text{Zn (c.c.)} \rightarrow \text{Zn (h.c.)} \quad (5.20)$$

$$\Delta_{trs} G^\circ = 4433 - 8.0569T \text{ J/mol}$$

Le diagramme de phases et l'activité du Zn dans le fer c.c. et le liquide sont présentées aux figures suivantes. Il s'est avéré impossible de reproduire à la fois les activités du Zn dans l'alliage liquide riche en fer et les autres données thermodynamiques sans ajouter d'importants termes entropiques. Nous croyons que la modélisation plus simple proposée ici est davantage représentative des propriétés de l'alliage liquide et que compte tenu des incertitudes à haute température, nous nous situons tout de même à l'intérieur des erreurs expérimentales.

### 5.2.10 Système Pb-Zn

Le système binaire revêt une importance industrielle indéniable, entre autre dans le projet qui nous concerne, lors de l'élimination du zinc dans le plomb désargenté par distillation sous vide.

Une lacune de miscibilité apparaît sur la majeure partie du diagramme de phases de ce système, résultat des écarts très positifs qu'on y retrouve. Les données disponibles délimitant la frontière de la lacune de miscibilité [1861Mat, 1892Hey, 1892Wri, 1896Spr, 1897Hey2, 10Mül, 31Hod, 33Has, 34War, 37Bra, 51Sei, 52Kle, 52Sei, 58Ros, 59Pre, 61Dav, 64Caf, 64Tod2, 65Bud, 66Pel, 78Tra, 83Esd] sont nombreuses. A l'exception des résultats plus anciens [1861Mat, 1892Wri, 1896Spr], toutes ces publications s'accordent bien en-dessous de 600°C. Au dessus de cette température, la dispersion est un peu plus grande ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) entre les différentes études qui ont effectué des expérimentations jusqu'à la température critique [34War, 52Sei, 58Ros, 59Pre, 64Caf, 78Tra]. Trahan et Lacy [78Tra] ont obtenu des mesures d'immiscibilité par DTA à partir d'échantillons de très haute pureté qui définissent une lacune plus élevée que les compilations antérieures [58Han, 65Eil, 69Shu] qui se sont basés principalement sur les travaux de [34War, 52Sei]. La température critique semble néanmoins se situer aux environs de 790 à 800°C.

Deux invariants apparaissent également dans ce système binaire: un eutectique ( $L \rightarrow \text{Pb}_{(s)} + \text{Zn}_{(s)}$ ) qui est relativement bien défini [58Han] aux environs de 318,2°C et à une composition proche de  $X_{\text{Pb}} = 0.98$  et un monotectique [58Han, 65Eil, 83Esd] proche de 418°C à une composition  $X_{\text{Pb}} = 0.95$ .

Les données thermodynamiques sont nombreuses. L'enthalpie de mélange obtenue par calorimétrie [27Kaw, 58Mül, 64Tod1, 65Tod] et les valeurs d'activité du zinc, obtenues

soit par une pile électrochimique [52Kle, 58Ros, 64Koz, 67Peh1, 67Peh2, 69Mos], soit par mesure de la tension de vapeur [35Jel, 58Ros, 59Pre, 72Dob], ont été déterminées expérimentalement. Les mesures d'activités couvrent une gamme de températures s'étalant de 550°C à 900°C et l'accord entre les diverses publications est relativement bon lorsqu'on écarte certains travaux [35Jel, 58Koz, 64Koz] qui semblent moins précis. Lorsque les données d'enthalpie de mélange sont comparées entre elles, les résultats plus anciens de Kawakami [27Kaw] peuvent être immédiatement négligés étant donné qu'ils sont beaucoup plus bas que les autres études. De plus, il est nécessaire de noter que les résultats d'enthalpie par calorimétrie de Müller [58Mül] n'ont été obtenus que sous la forme d'une équation, dans une publication de Wittig [59Wit]. Ils définissent cependant une courbe plus élevée de près de 1500 J que [64Tod1, 65Tod].

En cours d'optimisation, il s'est avéré impossible de reproduire les valeurs d'enthalpie de mélange de [64Tod1, 65Tod] en même temps que les autres données thermodynamiques (activités et diagramme de phases). D'ailleurs, tous les auteurs [52Kle, 58Ros, 59Pre] qui ont calculé l'enthalpie de mélange à partir de leurs mesures d'activités à diverses températures obtiennent une enthalpie de mélange plus endothermique que les mesures par calorimétrie directe [64Tod1, 65Tod]. Il semble donc que l'équation de [58Mül] soit plus cohérente avec l'autre série de mesures expérimentales. Compte tenu du nombre de publications différentes donnant l'activité du Zn dans l'alliage liquide, nous avons préféré accorder plus de poids à ces mesures.

Avec les coefficients de la phase liquide donnés au tableau 5.1, le diagramme de phases, les activités du zinc et l'enthalpie de mélange ont été calculés et comparés aux résultats expérimentaux dans les figures 5.28 à 5.30. Le diagramme calculé semble confirmer les mesures de [78Tra] qui indiquaient une lacune plus élevée comparativement aux travaux plus anciens de [34War, 52Wei, 64Caf].

### 5.3 Systèmes ternaires et quaternaires

Pour cette modélisation à six composants, il existe un total de vingt systèmes ternaires. Aucune référence n'a pu être trouvée pour trois de ces systèmes: As-Cu-Zn, As-Fe-Zn et Fe-Pb-Zn. De plus, aux fins de ce projet, comme le contenu en zinc est faible tant dans le speiss que dans la matte, trois autres systèmes ternaires pour lesquels nous avons trouvé des données n'ont pas été évalués. Il s'agit de As-S-Zn, Cu-Fe-Zn et Cu-Pb-Zn.

Les systèmes contenant du soufre ne sont pas décrits dans ce chapitre, mais le lecteur trouvera leur évaluation dans le chapitre 7 traitant de la matte. En effet, lors de l'optimisation de ces systèmes ternaires, nous avons souvent été appelés à calculer des équilibres matte-alliage de sorte qu'il semblait plus logique, même s'il s'agit de deux modélisations différentes de présenter les résultats dans un même ensemble. L'ensemble des coefficients ternaires ajoutés au modèle du speiss est présenté au tableau 5.4. Le



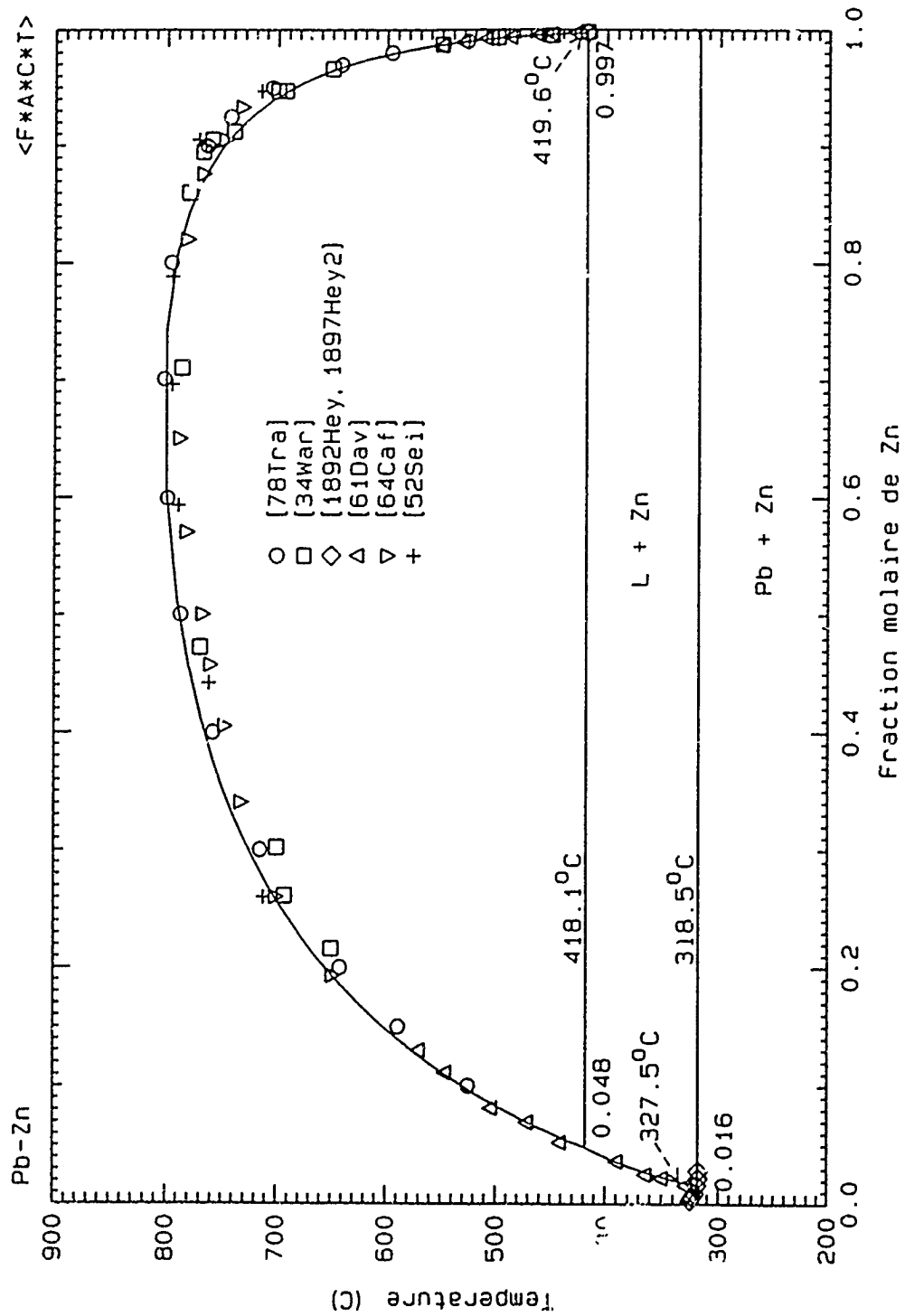


Figure 5.28 Diagramme de phases du système Pb-Zn.  
(les courbes sont calculées).

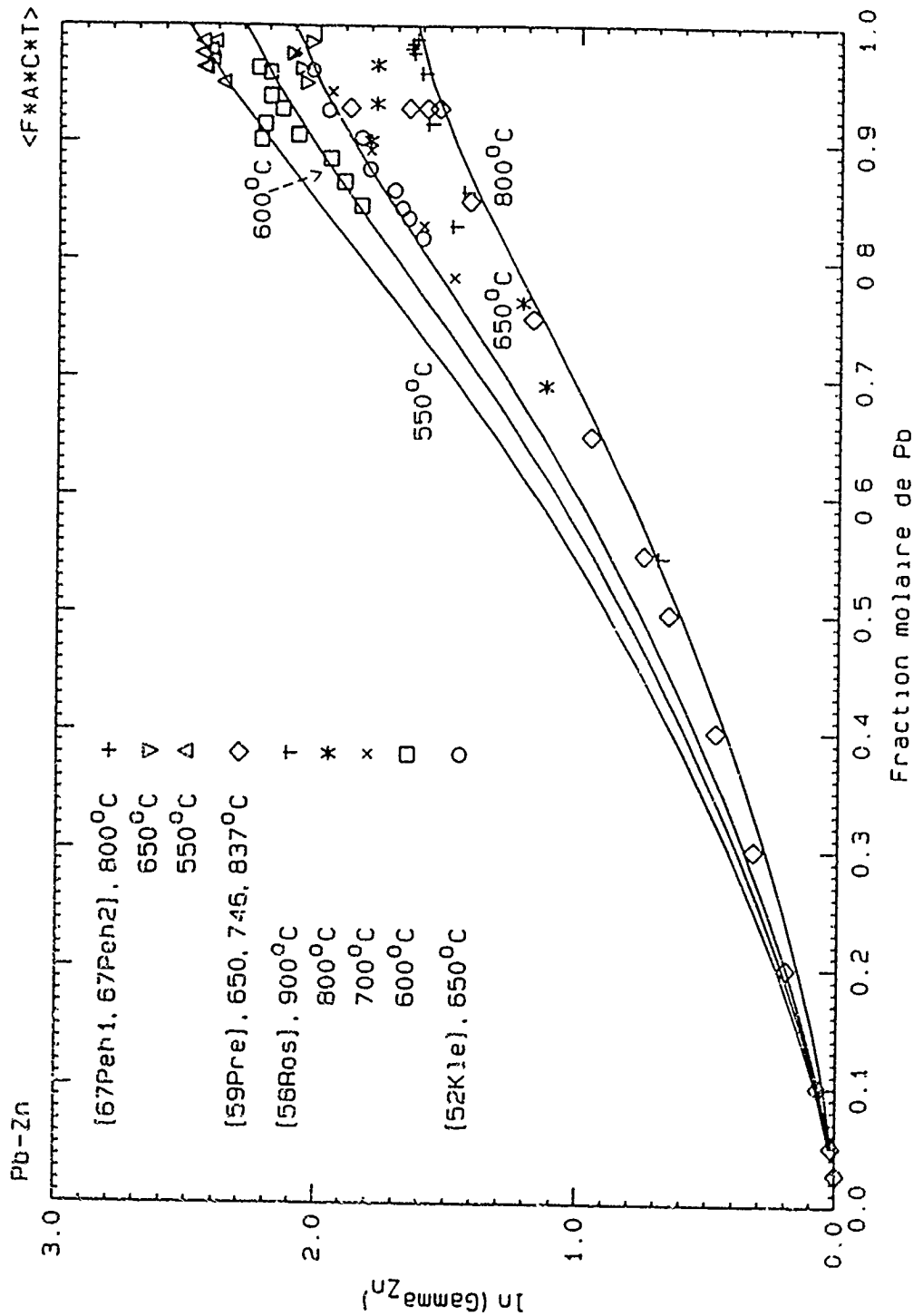


Figure 3.29 Le coefficient d'activité du zinc dans le liquide du système Pb-Zn.  
(le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

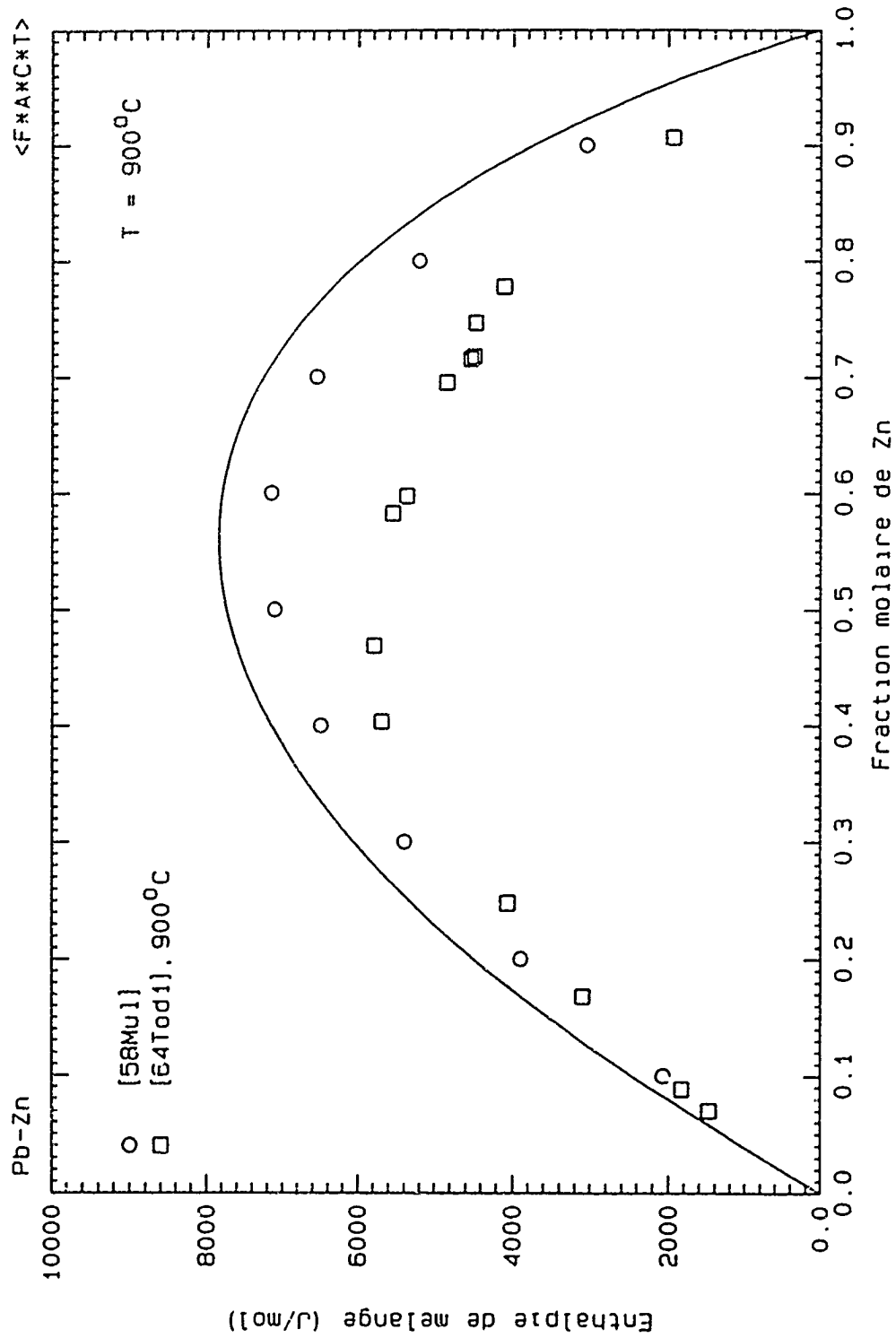


Figure 5.30 Enthalpie de mélange dans le liquide du système Pb-Zn.  
(la courbe est calculée).

Tableau 5.4 Termes ternaires (en Joules/Eq)

Terme d'énergie	Terme ternaire	Système ternaire concerné
$\omega_{Fe-Pb}^{011}$	-27000	Fe-Cu-Pb
$\omega_{Pb-As}^{021}$	39000	Fe-As-Pb
$\omega_{Cu-As}^{031}$	-26271	Fe-Cu-As
$\omega_{Cu-As}^{021}$	32986	Cu-Pb-As
$\omega_{Cu-Pb}^{001}$	68471	Cu-Pb-As
$\omega_{Cu-S}^{001}$	-21325	Cu-Pb-S
$\omega_{Cu-S}^{007}$	-103734	Cu-Pb-S
$\omega_{Fe-S}^{011}$	117989	Fe-As-S
$\omega_{Cu-S}^{011}$	31380	Cu-As-S
$\omega_{Cu-S}^{015}$	-25100	Cu-As-S

lecteur pourra remarquer qu'ils sont effectivement de faible grandeur comparativement aux termes binaires, et que, comme désiré, ils constituent un ajustement du modèle plutôt qu'une correction majeure.

### 5.3.1 Système Cu-Fe-Pb

La majeure partie du diagramme de phases de ce système est formée d'une lacune de miscibilité constituant principalement l'extension de celle que l'on trouve dans le binaire Fe-Pb. Une seule étude [24Gue1] présente le diagramme complet, mais ce dernier est

estimé à partir d'une seule mesure d'une ligne de conjugaison à 1200°C. En plus de cette publication, six autres références ont pu être trouvées.

Morozov *et al.* [71Mor1] et Sugiyama *et al.* [63Sug] ont déterminé la solubilité du plomb dans le fer et ses alliages. Schench et Spieker [59Sch] ont trouvé le coefficient de distribution du cuivre entre les phases liquides de plomb et de fer entre 1540°C et 1600°C. Pomaniek et Golonka [79Pom] et Onderka *et al.* [93Ond] ont mesuré l'activité du plomb dans la zone riche en cuivre en se servant de la phase gazeuse, le premier en équilibrant l'alliage ternaire avec une solution binaire Cu-Pb et le second par une technique de transpiration. Finalement, Moser *et al.* [85Mos] ont localisé la vallée du liquidus en équilibre avec le fer solide dans la zone riche en cuivre.

Peu d'expérimentations parmi celles citées ci-haut nous permettraient vraiment de vérifier la prédiction du modèle. En effet, le coefficient de distribution de [59Sch] ou les mesures de solubilité du plomb dans le fer liquide [63Sug, 71Mor1] ne dépendent pratiquement que des paramètres binaires étant donné leur composition pratiquement pure. Ensuite, les activités du Pb sont très dispersées dans un cas [93Ond] puis, dans l'autre cas [79Pom] (binaire Cu-Pb), dans l'erreur de 2500 J à 1200°C par rapport aux propriétés acceptées. Les mesures les plus précises, quoique dispersées elle aussi, semblent être les points du liquidus de [85Mos].

Ainsi, pour l'optimisation de ce système ternaire, nous nous sommes basés principalement sur le diagramme d'équilibre de Moser *et al.* [85Mos], tout en considérant les données d'activités de Pomaniek *et al.* [79Pom] après les avoir corrigés par un facteur correspondant à 2500 J, i.e. l'erreur répertoriée dans leurs mesures du binaire.

Un terme ternaire a été nécessaire pour reproduire les courbes du liquidus [85Mos] et la variation dans les mesures d'activité du plomb [79Pom]. Le diagramme de phases et les activités du Pb calculés sont comparés aux mesures expérimentales dans les figures suivantes.

Le coefficient de distribution du cuivre calculé entre le Pb et le Fe liquides varie peu autour de 0.64 dans l'intervalle de température de 1540°C @ 1600°C. Ce coefficient, défini comme

$$L_{Cu} = \frac{\%Cu \text{ ds Pb}}{\%Cu \text{ ds Fe}} \quad (5.21)$$

se compare bien avec les résultats de [59Sch] qui varient de 1.00 à 0.60 dans la même gamme de températures. Quant à la ligne de conjugaison obtenue par [24Gue1], toute comparaison quantitative est difficile étant donné que les valeurs obtenues sont seulement présentées sur un petit diagramme. Néanmoins, nous pouvons mentionner que la ligne de conjugaison calculée est orientée de la même façon et que les compositions sont très similaires.

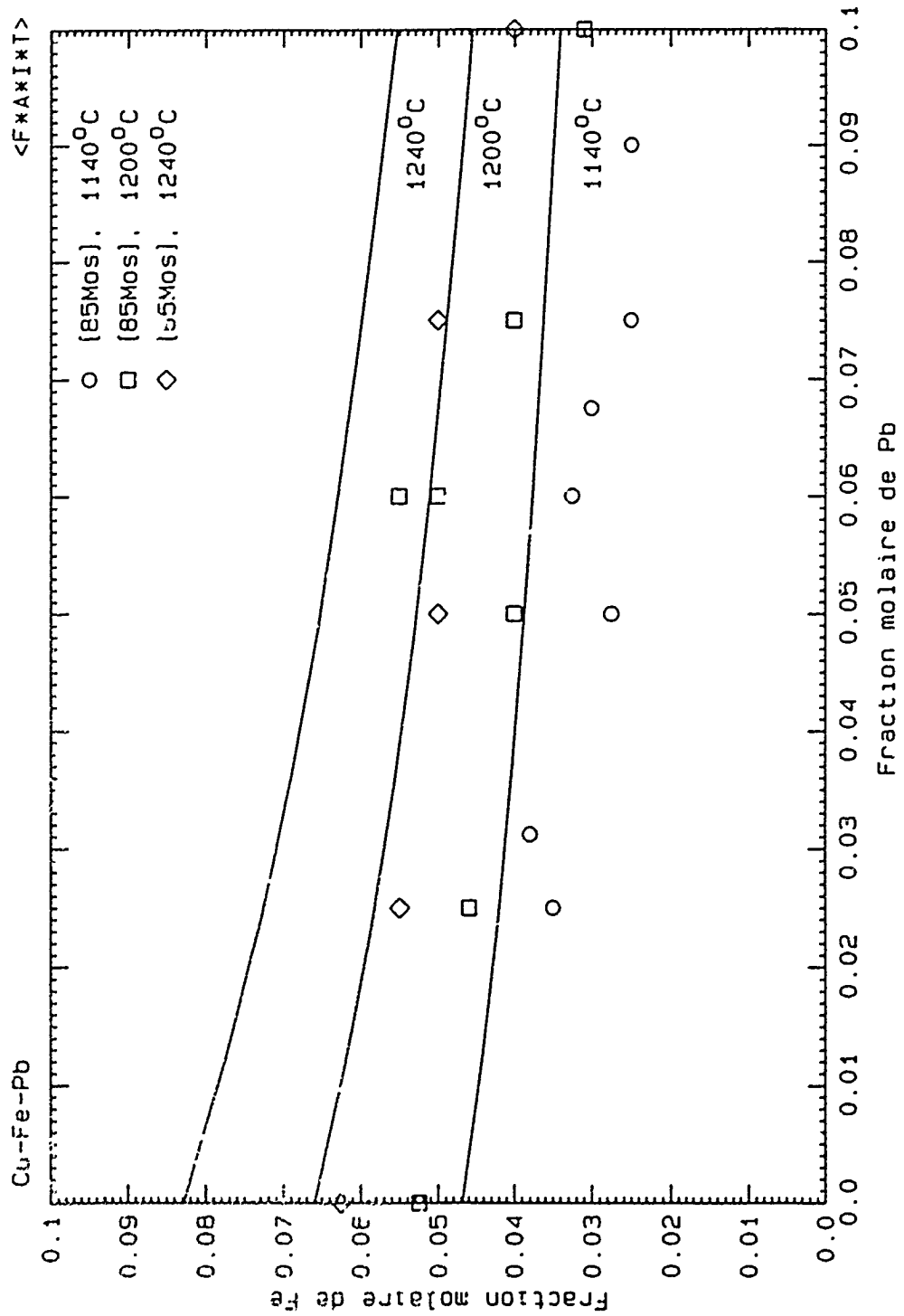


Figure 5.31 Liquidus du fer du système Cu-Fe-Pb dans le coin riche en Cu (les courbes sont calculées)

### 5.3.2 Système Fe-As-Pb

Quatre publications [32Bum, 63Nis, 78Hin, 79Aza] sont disponibles pour ce système ternaire et toutes se sont penchées sur la lacune de miscibilité entre la phase de plomb et l'alliage Fe-As. L'immiscibilité s'étend sur presque tout le diagramme.

Azakami *et al.* [78Hin, 79Aza] et Bumm [32Bum] se sont intéressés à la majeure partie du diagramme, tandis que Nishihara et Izaki [63Nis] se sont concentrés sur le pseudo-binaire Fe<sub>2</sub>As-Pb. Les résultats de Azakami *et al.* [78Hin, 79Aza] et ceux de Nishihara et Izaki [63Nis] s'accordent relativement bien et ils ont été préférés à ceux de Bumm [32Bum] qui présentent une lacune se refermant à une concentration en arsenic beaucoup plus faible.

Lorsque le diagramme a été calculé sans terme ternaire, la lacune de miscibilité se refermait trop rapidement. Par contre, pour reproduire la portion de la lacune riche en As [78Hin, 79Aza], la solubilité en plomb dans l'alliage Fe-As devenait négligeable à des teneurs plus faibles en arsenic, entrant en contradiction avec les mesures de 2 à 3 % poids. De plus, la limite de solubilité du plomb dans Fe<sub>2</sub>As mesuré par Nishihara et Izaki [63Nis] à 905°C est plus élevée que celle donnée par Azakami *et al.* [78Hin, 79Aza] à 1200°C, ce qui tend à confirmer que la frontière de la lacune de Azakami *et al.* [78Hin, 79Aza] est trop pauvre en plomb dans la section riche en arsenic. Finalement, dans le quaternaire As-Fe-Cu-Pb, les mêmes auteurs [79Aza] ont mesuré



l'évolution de la lacune de miscibilité en changeant le ratio  $\% \text{ Cu}/(\% \text{ Cu} + \% \text{ Fe})$  dans le mélange. Dans leurs expérimentations, il y a un changement graduel de la dimension de la lacune à mesure que le pourcentage de fer augmente. En respectant leur frontière pour la lacune du ternaire Fe-Pb-As, la croissance de l'immiscibilité dans le quaternaire évolue beaucoup trop rapidement. Nous avons donc choisi un faible terme ternaire ayant une influence limitée à faible teneur en arsenic et qui constitue un compromis acceptable entre les données expérimentales du ternaire [63Nis, 78Hin, 79Aza] et du quaternaire [79Aza] à haute teneur en arsenic.

La lacune de miscibilité expérimentale est fournie à la figure 5.32. Celle qui est calculée à  $1200^{\circ}\text{C}$  est présentée à la figure 5.38 sur le diagramme quaternaire.

### 5.3.3 Système Fe-Cu-As

Trois publications ont été produites sur ce système ternaire. La plus ancienne référence [65Hen] s'intéresse particulièrement aux équilibres à l'état solide. Hennig et Pawlek [65Hen] ont déterminé les domaines de phases dans le pseudo-ternaire  $\text{Fe}_2\text{As}-\text{Cu}_3\text{As}-\text{FeAs}_2$  à des températures inférieures à  $300^{\circ}\text{C}$ . Ils ont également révélé l'existence d'un eutectique ternaire à  $750^{\circ}\text{C}$  à la composition  $X_{\text{Cu}} = 0.676$ ,  $X_{\text{As}} = 0.262$  et  $X_{\text{Fe}} = 0.062$ . Kopylov *et al.* [84Kop] ont étudié les étapes de cristallisation sur le pseudo binaire  $\text{Fe}_2\text{As}-\text{Cu}_3\text{As}$ . Ils ont trouvé le liquidus, le monovariant entre  $\text{Cu}_3\text{As}$  et une solution

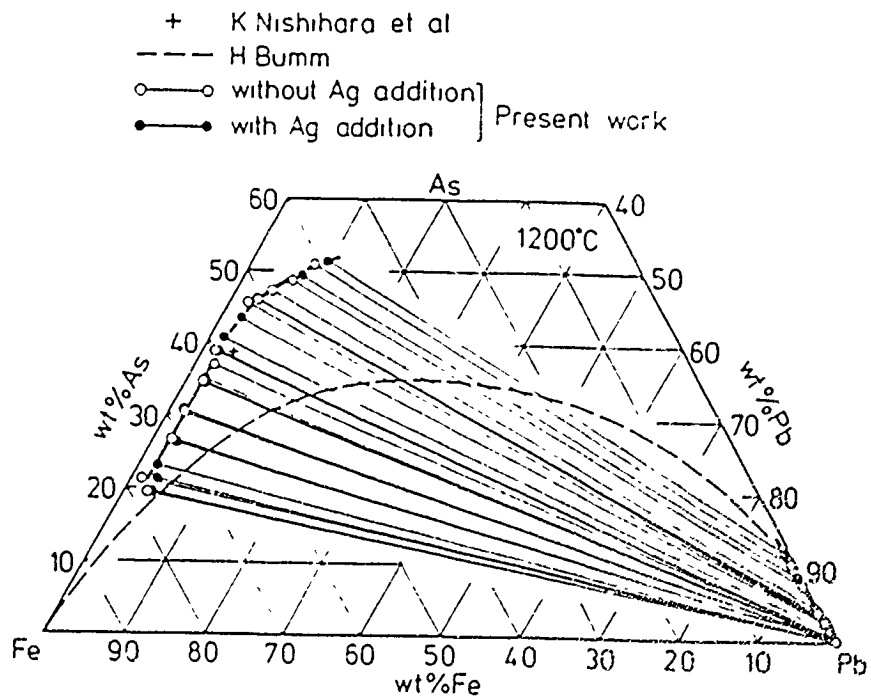


Figure 5.32 Lacune de miscibilité expérimentale [79Aza] dans le système Fe-As-Pb

solide  $(\text{Fe}, \text{Cu})_n\text{As}$  à  $735^\circ\text{C}$  et finalement l'eutectique ternaire entre  $\text{Cu}_3\text{As}$ ,  $\text{Cu}$  et la solution solide  $(\text{Fe}, \text{Cu})_n\text{As}$  à  $670^\circ\text{C}$ . Hino et Azakami [81Hin] ont, quant à eux, mesuré par une technique isopiétique l'activité de l'arsenic dans le mélange ternaire à  $1150^\circ\text{C}$ .

Compte tenu du fait que les résultats de Hino et Azakami [81Hin] obtenus par technique isopiétique dans les binaires  $\text{Cu-As}$  et  $\text{Fe-As}$  ont été fiables, nous n'avons considéré pour l'optimisation du ternaire que les mesures d'activités. Un seul faible terme ternaire reproduit les résultats à l'intérieur des erreurs expérimentales. Par la suite, nous avons tenté d'estimer la solubilité à l'état solide dans les composés d'arsenic afin de reproduire le pseudobinaire de Kopylov *et al.* [84Kop].

La solubilité du composé hypothétique  $\text{Cu}_2\text{As}$  dans  $\text{Fe}_2\text{As}$  atteint 80% et celle de  $\text{Fe}_3\text{As}$  dans  $\text{Cu}_3\text{As}$  près de 5 % ce qui est un peu plus que celles proposées par Kopylov *et al.* [84Kop]. La composition du liquide se déplace dans le ternaire lors de la cristallisation des solutions solides ce qui signifie que le système  $\text{Fe}_2\text{As-Cu}_3\text{As}$  ne constitue pas un vrai pseudobinaire. Seul un des deux invariants a pu être reproduit.

**Tableau 5.5** Comparaison entre les valeurs d'activité d'As mesurées [81Hin] et calculées dans le liquide du système ternaire As-Fe-Cu à 1150°C (l'activité d'As est en référence à l'état standard liquide)

$X_{As}$	$X_{Fe}$	$X_{Cu}$	$a_{As}(mes)$	$a_{As}(calc)$
0.25	0.615	0.135	0.01	0.010
0.255	0.600	0.145	0.01	0.010
0.35	0.520	0.13	0.05	0.054
0.40	0.480	0.12	0.10	0.107
0.44	0.450	0.11	0.15	0.166
0.46	0.435	0.105	0.20	0.200
0.495	0.405	0.100	0.25	0.265
0.28	0.435	0.285	0.01	0.016
0.34	0.40	0.26	0.05	0.048
0.388	0.372	0.24	0.10	0.099
0.425	0.350	0.225	0.15	0.153
0.455	0.33	0.215	0.20	0.206
0.48	0.315	0.205	0.25	0.254
0.25	0.30	0.45	0.01	0.010
0.255	0.305	0.44	0.01	0.011
0.325	0.273	0.402	0.05	0.047
0.365	0.260	0.375	0.10	0.089
0.405	0.240	0.355	0.15	0.149
0.435	0.230	0.335	0.20	0.202
0.465	0.220	0.315	0.25	0.259
0.295	0.145	0.56	0.05	0.046
0.335	0.14	0.525	0.10	0.088
0.375	0.13	0.495	0.15	0.149
0.405	0.125	0.47	0.20	0.202
0.435	0.125	0.44	0.25	0.256

### 5.3.4 Système Cu-Pb-As

Plusieurs travaux ont été effectués sur ce système ternaire. Ils peuvent être divisés en trois catégories: la délimitation de la lacune de miscibilité, la solubilité maximale du cuivre et de l'arsenic dans l'alliage liquide de plomb, et finalement la détermination de l'activité d'As dans l'alliage ternaire. Nous avons accordé une importance moindre aux données de la deuxième catégorie étant donné que ces résultats proviennent d'expérimentations à basse températures ( $T < 800^{\circ}\text{C}$ ) et qu'une petite variation de la composition du liquide modifie les propriétés de façon drastique.

Dans la première catégorie, nous retrouvons en ordre chronologique les données de Dice *et al.* [36Dic], de Kleinheisterkamp [48Kle] de Jacobs *et al.* [67Jac], de Matyas [77Mat] et finalement de Azakami *et al.* [78Hin, 79Aza]. La forme de la lacune est identique dans tous ces travaux, mais la composition des deux phases liquides en équilibre peut varier sensiblement.

Les données de Matyas [77Mat], contrairement aux autres, ont été obtenues en présence d'une matte mais la solubilité du soufre dans le speiss est négligeable. Les compositions en pourcentage poids de Matyas [77Mat] et de Dice *et al.* [36Dic] ne totalisent pas toujours cent (100) et une correction a été apportée lors de la présentation de leurs résultats. Aux températures inférieures à  $950^{\circ}\text{C}$ , l'accord est généralement bon [36Dic, 48Kle, 67Jac]. Cependant, cela n'est plus vrai à plus haute température. Jacobs *et al.*

[67Jac] notent une température critique de 1065°C tandis que Kleinheisterkamp [48Kle], Matyas [77Mat] et Azakami *et al.* [78Hin, 79Aza] observent encore une immiscibilité à des températures de 1200°C, 1150°C et 1200°C respectivement.

En dessinant tous les points expérimentaux sur un graphique, il apparaît surprenant que la dimension de la lacune de Azakami *et al.* [78Hin, 79Aza] et celle de Kleinheisterkamp [48Kle] à 1200°C soit sensiblement la même que celle trouvée par d'autres [36Dic, 48Kle, 67Jac] à 800-950°C. La dimension de la lacune à 1200°C nous apparaît donc trop grande. D'ailleurs, Kleinheisterkamp [48Kle] a également noté que le cuivre et le plomb sont encore immiscibles à cette température, entrant en contradiction avec de nombreux auteurs qui ont étudié ce système binaire. La source de l'erreur provient probablement de la méthode expérimentale. Kleinheisterkamp [48Kle] ne mentionne pas la technique utilisée, mais Azakami *et al.* [78Hin, 79Aza] précisent qu'ils ont trempé leurs échantillons avant de les analyser. Comme ces alliages ne sont pas des verres, la trempe occasionne assurément un retour partiel vers l'équilibre qui existe à plus basse température, surtout si, en se basant sur les résultats de Jacobs *et al.* [67Jac] et de Matyas [77Mat], l'on considère que la dimension de la lacune change rapidement à ces températures, par le fait même les conditions énergétiques aussi.

Une seule publication est disponible dans la troisième catégorie. Il s'agit du travail de Azakami et Hino [86Aza] qui ont obtenu les valeurs d'activité d'As à 1273 K hors de la région d'immiscibilité à l'aide d'une technique isopiétique. Ces résultats ont reçu une

attention particulière étant donné que les activités de l'arsenic mesurées dans les binaires Cu-As, Fe-As et Pb-As par ces mêmes auteurs ont été jugées fiables.

Dans la deuxième catégorie, nous retrouvons les recherches de Davey [63Dav], de Hartmann *et al.* [59Har] et finalement de Krysko [66Kry]. Ils ont tous déterminé la solubilité maximale du cuivre et de l'arsenic dans le plomb. Compte tenu de l'imprécision des propriétés thermodynamiques de  $\text{Cu}_3\text{As}$  et de l'incertitude quant à la composition de la phase solide en équilibre avec le liquide riche en plomb, nous n'avons pas considéré ces données.

L'optimisation ternaire a été effectuée sur les données d'activités d'As [86Aza] et sur les points de la lacune de miscibilité à diverses températures [36Dic, 67Jac, 78Hin, 79Aza]. Comme la lacune dans le binaire Cu-Pb n'existe pas à ces températures, il s'agit réellement d'un système réciproque où les paires stables et instables sont respectivement Pb- $\text{Cu}_3\text{As}$  et Cu- $\text{Pb}_2\text{As}_3$ . La lacune dans le ternaire se trouve le long de la paire stable. À 1200°C, le modèle ne crée pas de lacune de miscibilité à moins d'ajouter un léger terme ternaire positif à l'énergie de la liaison Cu-As. C'est donc dire que le modèle quasichimique perçoit correctement la préférence de l'arsenic pour le cuivre et qu'il fallait seulement déséquilibrer un peu plus la paire instable pour faire apparaître une lacune dont la forme globale est correcte. Deux coefficients sont suffisants pour représenter ce système ternaire. Les isothermes ont alors été calculés et ont été comparés

ai . mesures de solubilité [59Har, 63Dav], la différence étant toujours acceptable, i.e. moins de 15/1000 en pourcentage poids.

**Tableau 5.6** Comparaison entre les valeurs d'activité d'As mesurées [86Aza] et calculées dans le liquide du système ternaire As-Cu-Pb à 1000°C (l'activité de l'As est en référence à l'état standard liquide)

$X_{As}$	$X_{Cu}$	$X_{Pb}$	$a_{As}(mes)$	$a_{As}(calc)$
0.245	0.705	0.050	0.04	0.043
0.31	0.595	0.095	0.09	0.112
0.34	0.58	0.08	0.16	0.159
0.36	0.61	0.03	0.20	0.203
0.345	0.51	0.145	0.16	0.163
0.37	0.445	0.185	0.21	0.203
0.365	0.32	0.315	0.21	0.206
0.335	0.185	0.48	0.21	0.203



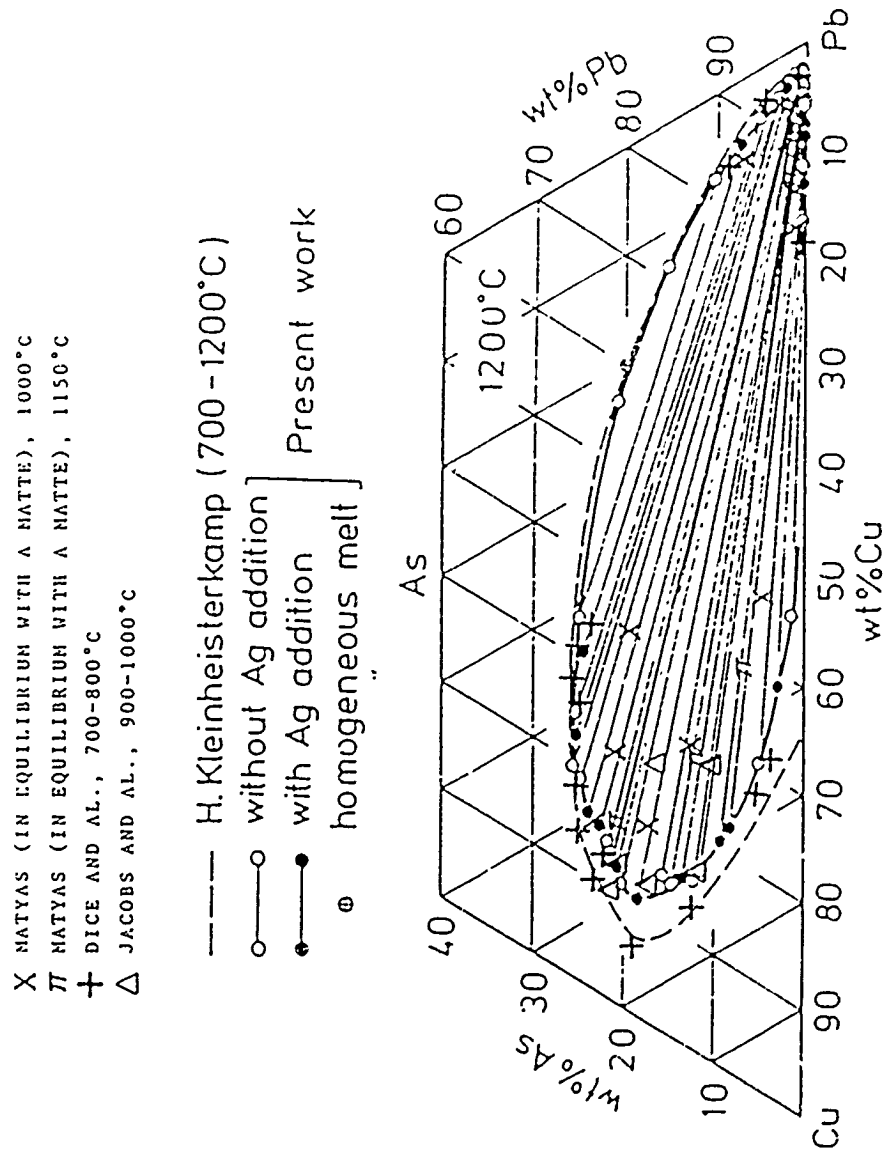


Figure 5.33 Lacune de miscibilité expérimentale [79Aza] dans le système ternaire Cu-As-Pb

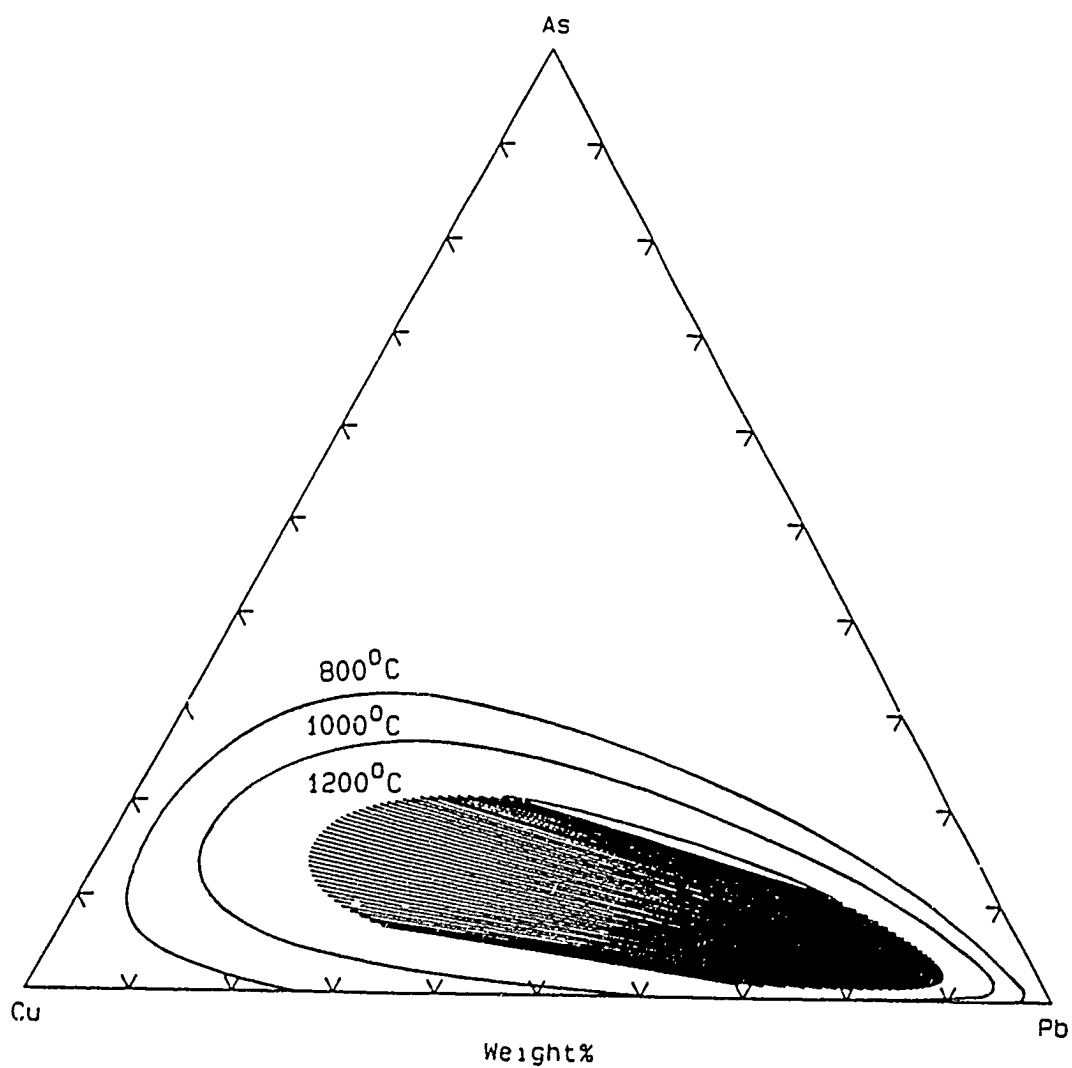


Figure 5.34 Lacune de miscibilité calculée dans le système ternaire Cu-As-Pb

### 5.3.5 Système As-Zn-Pb

Asano [77Asa] a étudié l'influence de l'arsenic sur la lacune de miscibilité du binaire Pb-Zn. En utilisant deux techniques d'échantillonnage, (une séparation à chaud et une séparation après avoir trempé les échantillons à l'eau), il a obtenu deux lacunes ternaires fort éloignées, quant à la solubilité du plomb et du zinc l'un dans l'autre. Par contre, le coefficient de distribution de l'arsenic entre les deux phases métalliques est relativement uniforme.

Jollivet [49Jol2] a situé des isothermes dans la zone riche en plomb entre 325°C et 450°C. Il a déterminé que le composé en équilibre avec le liquide le long de ces isothermes était  $As_5Zn_8$ . Cependant, seuls  $ZnAs_2$  et  $Zn_3As_2$  ont été observés dans ce binaire (voir évaluation ci-jointe).

En calculant le diagramme de phases ternaire exclusivement à partir des paramètres optimisés dans les trois binaires constituants, nous avons relativement bien reproduit les isothermes de Jollivet [49Jol2] (voir figure 5.35). Les composés  $Zn_3As_2$  et  $ZnAs_2$  sont tous deux calculés en équilibre avec le plomb liquide. Quant aux mesures de Asano [77Asa], nous avons noté une anomalie importante: aux températures d'expérimentation, i.e. 450 et 550°C, la solubilité de l'As dans le zinc liquide est faible. Pourtant, Asano montre la frontière de la lacune riche en zinc avec un contenu en As pouvant atteindre 3% poids, et il ne mentionne pas la présence possible de  $Zn_3As_{2(n)}$  dans les échantillons.

Nous avons calculé la lacune de miscibilité à 550°C et l'avons comparée avec celle mesurée par Asano à la figure 5.26. Nous présentons également dans ce diagramme les régions où nous prédisons la précipitation de  $Zn_3As_2$ . Il semble que toutes les mesures de [77Asa] dont la teneur en As de l'alliage de zinc dépasse 1,5% poids soient dans une région triphasée,  $Pb_{(l)} + Zn_{(l)} + Zn_3As_2_{(s)}$ .

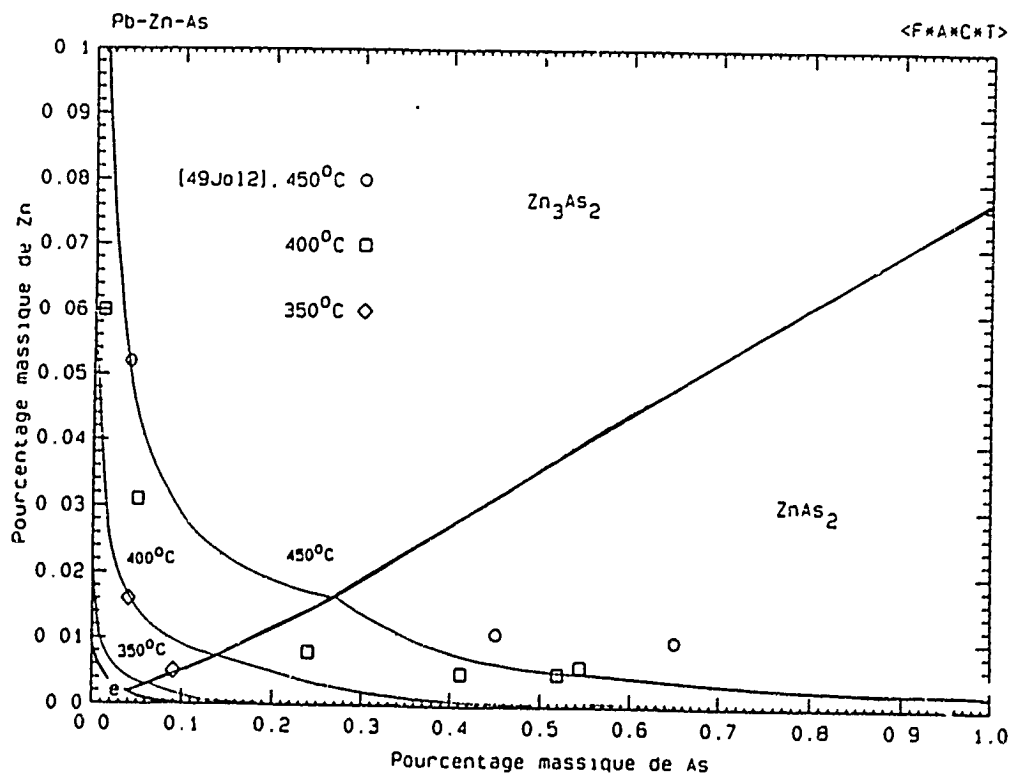
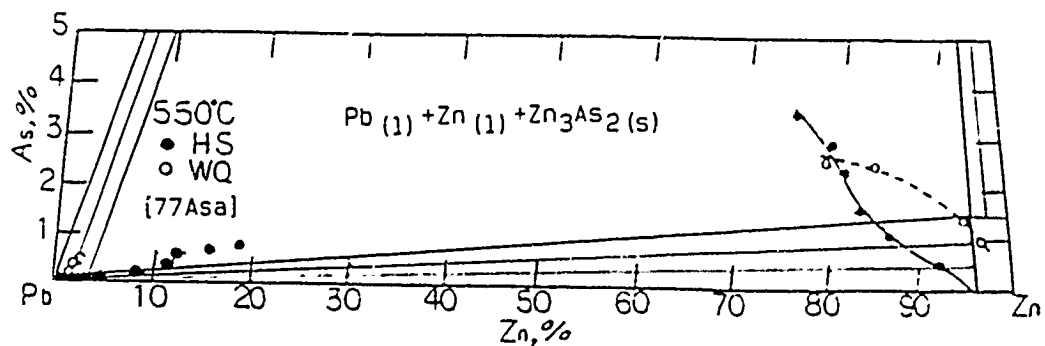


Figure 5.35 Isothermes et univariant du système Pb-Zn-As dans le coin riche en plomb (les courbes sont calculées)

Compte tenu de l'imprécision des données expérimentales, nous croyons être à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale sans l'ajout de terme ternaire. D'ailleurs, le coefficient de distribution de l'As calculé dans la zone où seuls deux liquides apparaissent est en bon accord avec les résultats de [77Asa].



**Figure 5.36** Coupe isotherme à 550°C dans le système Pb-Zn-As (les traits pleins sont calculés)

### 5.3.6 Système Pb-Cu-Fe-As

Deux publications ont pu être trouvées pour ce système quaternaire. Jacobs *et al.* [67Jac] ont analysé la solidification d'un alliage quaternaire et ils ont découvert que trois couches

étaient produites: une riche en plomb, une riche en  $Fe_2As$  et la dernière riche en  $Cu_3As$ . Ils concluent qu'avec l'addition de plomb, l'alliage ternaire Fe-Cu-As se sépare en deux phases immiscibles. Cependant, leur expérimentation s'est limitée à fondre un alliage dans un four et à laisser refroidir lentement. Aucune température ni processus de solidification ne sont spécifiés, ce qui empêche l'utilisation de ces résultats. Azakami et Hino [79Aza] ont étudié l'évolution de la lacune de miscibilité dans le quaternaire en changeant le ratio Cu/Fe. Nous avons calculé la lacune de miscibilité dans le quaternaire en utilisant exclusivement les termes déterminés dans les binaires et les ternaires. Les résultats expérimentaux de Azakami et Hino [79Aza] sont également présentés à la figure 5.37. L'accord entre les points expérimentaux et les points calculés est relativement bon à l'exception de la section dont la teneur est plus faible en arsenic. Cependant, dans cette région, les résultats expérimentaux proposent une lacune qui diminue en grandeur en ajoutant du fer à la solution ternaire Cu-Pb-As. Ce comportement est peu plausible puisque la solution ternaire Fe-Pb-As présente encore plus de tendance à l'immiscibilité que la solution ternaire Cu-Pb-As.

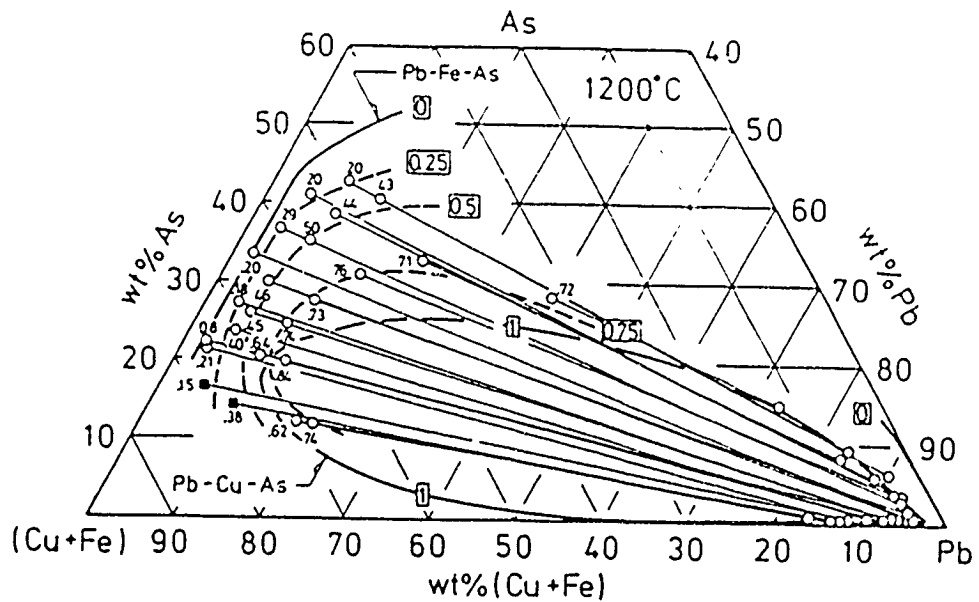
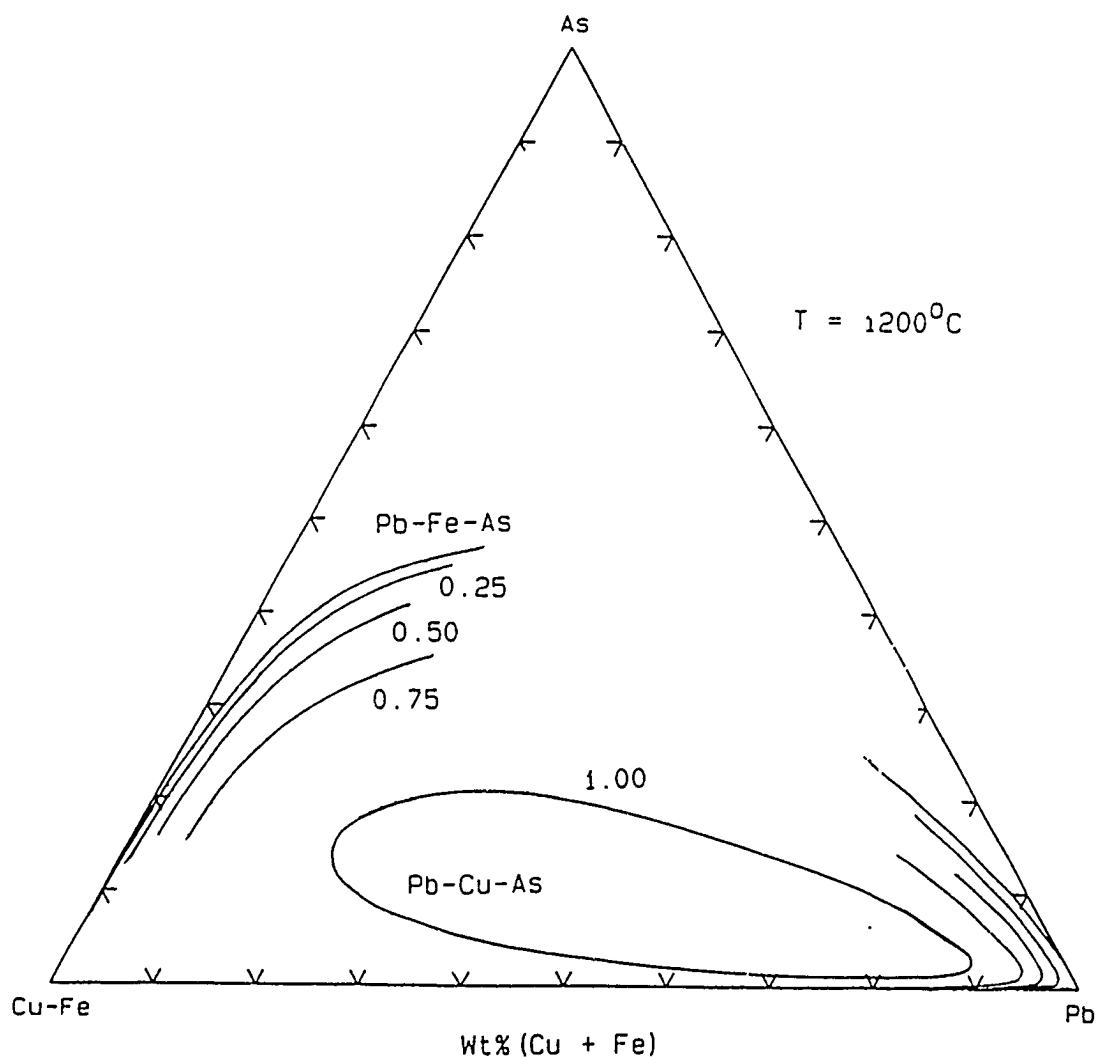


Figure 5.37 Lacune de miscibilité expérimentale [79Aza] à 1200°C dans le système quaternaire Cu-Fe-As-Pb (les chiffres de 0 à 1 apparaissant sur le diagramme correspondent au % Cu (% Cu + % Fe))



**Figure 5.38** Lacune de miscibilité calculée à 1200°C dans le système quaternaire Cu-Fe-As-Pb (les chiffres de 0 à 1 apparaissant sur le diagramme correspondent à  $\%Cu/(\%Cu + \%Fe)$ )



## CHAPITRE 6

### LE LAITIER

---

#### 6.1 Systèmes binaires

La majorité du travail de modélisation du laitier a été effectuée par Dr. Wu, d'abord pour sa thèse de doctorat [92Wu] et ensuite au cours d'un projet de recherche pour l'université de Queensland en Australie [93Wu].

Le Centre de Technologie Noranda a spécifié dix oxydes à étudier au cours du présent projet. La liste de ces oxydes apparaît au tableau 6.1, ainsi que les gammes de composition pertinentes à l'étude.

En plus de ces dix espèces, il faut ajouter l'oxyde  $Fe_2O_3$ , car aux conditions d'opération industrielles, les deux états d'oxydation du fer sont présents dans des proportions non négligeables. L'oxyde de cuivre a également plus d'un état d'oxydation, mais il a été prouvé à plusieurs reprises que seul l'état  $Cu^{1+}$  est présent dans des conditions normales. Nous avons supposé l'état d'oxydation 3+ pour l'arsenic, ce qui correspond à l'oxyde  $As_2O_3$ . Ce choix peut sembler discutable et le raisonnement y conduisant a été présenté dans la section 3.2.

Tableau 6.1 Espèces spécifiées dans le laitier par le Centre de Technologie de Noranda

Oxyde	Gamme de compositions (% poids)	Gamme de température (°C)
1) principaux		
CaO	0 - 20%	1150 à 1350
Cu <sub>2</sub> O	0 - 20%	
FeO	25 - 50%	
SiO <sub>2</sub>	15 - 30%	
PbO	0 - 20%	
ZnO	0 - 20%	
S	0 - 2%	
2) autres		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
As		
MgO		

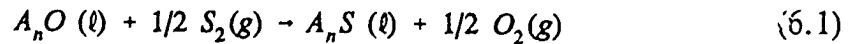
Comme il est expliqué au chapitre 2, pour modéliser thermodynamiquement une solution de dix oxydes, il faut caractériser les 45 systèmes binaires, i.e.  $10!/[(10-2)!2!]$ . La liste complète de ces systèmes est donnée au tableau 6.2. Le lecteur pourra remarquer que dans le cas de l'arsenic, il y a une absence presque totale de résultats dans les binaires. La technique utilisée pour cet élément a été différente et est basée sur une optimisation simultanée de plusieurs systèmes multicomposants.

Tableau 6.2 Liste des 45 systèmes binaires pour la modélisation du laitier.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cu <sub>2</sub> O	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	PbO	SiO <sub>2</sub>	ZnO
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		P	W	O	W	--	W	O	W	O
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			P	P	P	P	P	O	P	P
CaO				O	W	W	W	W	W	W
Cu <sub>2</sub> O					O	O	O	O	O	P
FeO						W	W	W	W	W
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							P	P	W	P
MgO								P	W	O
PbO									W	W
SiO <sub>2</sub>										W

Légende: P: pas de données  
 W: optimisé par Wu [92Wu, 93Wu]  
 O: optimisé dans ce travail

Nous n'avons pas à analyser systématiquement les binaires pour prédire la teneur en soufre du laitier. La solubilité du soufre dans le laitier est calculée à partir d'un modèle de Pelton *et al.* [93Pel]. Le modèle considère que le soufre se distribue sur le réseau anionique et la seule information thermodynamique nécessaire en plus est l'énergie d'échange reliée à l'équation



où A est un cation quelconque.

Le lecteur peut donc comprendre que notre rôle dans ce projet est de compléter la banque de données existante. Les carences peuvent facilement être détectées dans le tableau 6.2: le cuivre et l'arsenic sont absents et les systèmes contenant MgO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de PbO ou ZnO n'ont jamais été optimisés. Les seules restrictions quant à la composition du laitier sont les teneurs en Cu<sub>2</sub>O (< 20% poids), en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (< 20% poids), en MgO (< 20% poids), en As (<2% poids) et en soufre (< 5% poids).

Nous ne présenterons dans ce chapitre que les évaluations effectuées pour cette thèse. Ainsi, le lecteur qui voudrait en savoir plus sur les prédictions du modèle quant à la capacité en soufre, la solubilité du plomb dans le laitier, etc., se référera aux autres articles générés par notre groupe de recherche sur la modélisation des laitiers. Nous ne pouvons mentionner aujourd'hui que la thèse de Wu [92Wu], car la majorité des travaux sur ce sujet n'a pas encore été publiée dans les journaux scientifiques. L'effort de publication est par contre en cours au moment de la rédaction de cette thèse.

### 6.1.1 Système PbO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La majorité des études sur ce système binaire porte sur les composés intermédiaires [63Gla, 65Cha, 66Tor, 67Com, 67Har, 78Pow]. Le travail le plus complet provient d'une thèse de doctorat de B.R. Powell en 1978 [78Pow]. Ce dernier a non seulement synthétisé les trois composés intermédiaires, 2PbO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et PbO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais il a également mesuré l'activité de PbO dans toutes les régions biphasées du diagramme, ce qui lui a permis de déduire une énergie de Gibbs de formation pour ces trois composés. Le liquide a été localisé par deux groupes d'auteurs [43Gel, 74Kux]. Les données de l'étude la plus ancienne [43Gel] semblent imprécises si ce n'est de la température de l'eutectique aux environs de 865°C et d'un plateau qui pourrait être un péritectique à proximité de 950°C. Kuxmann et Fisher [74Kux] ont mesuré la température du liquidus riche en PbO, un entectique qu'ils croient être entre PbO et le composé 2PbO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 858°C, un péritectique dû à la décomposition de 2PbO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 955°C ainsi qu'un plateau non identifié aux environs de 1000°C. Leurs résultats semblent cohérents.

Le tableau 5.3 présente les différentes températures de décomposition des trois composés intermédiaires. La décomposition de 2PbO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 955°C semble être clairement démontrée par les données de Kuxmann *et al.* [74Kux]. De plus, cette température se situe dans la gamme d'incertitude donnée par Powell [78Pow]. Quant à PbO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la température de décomposition d'environ 1100°C donnée par Powell [78Pow] et

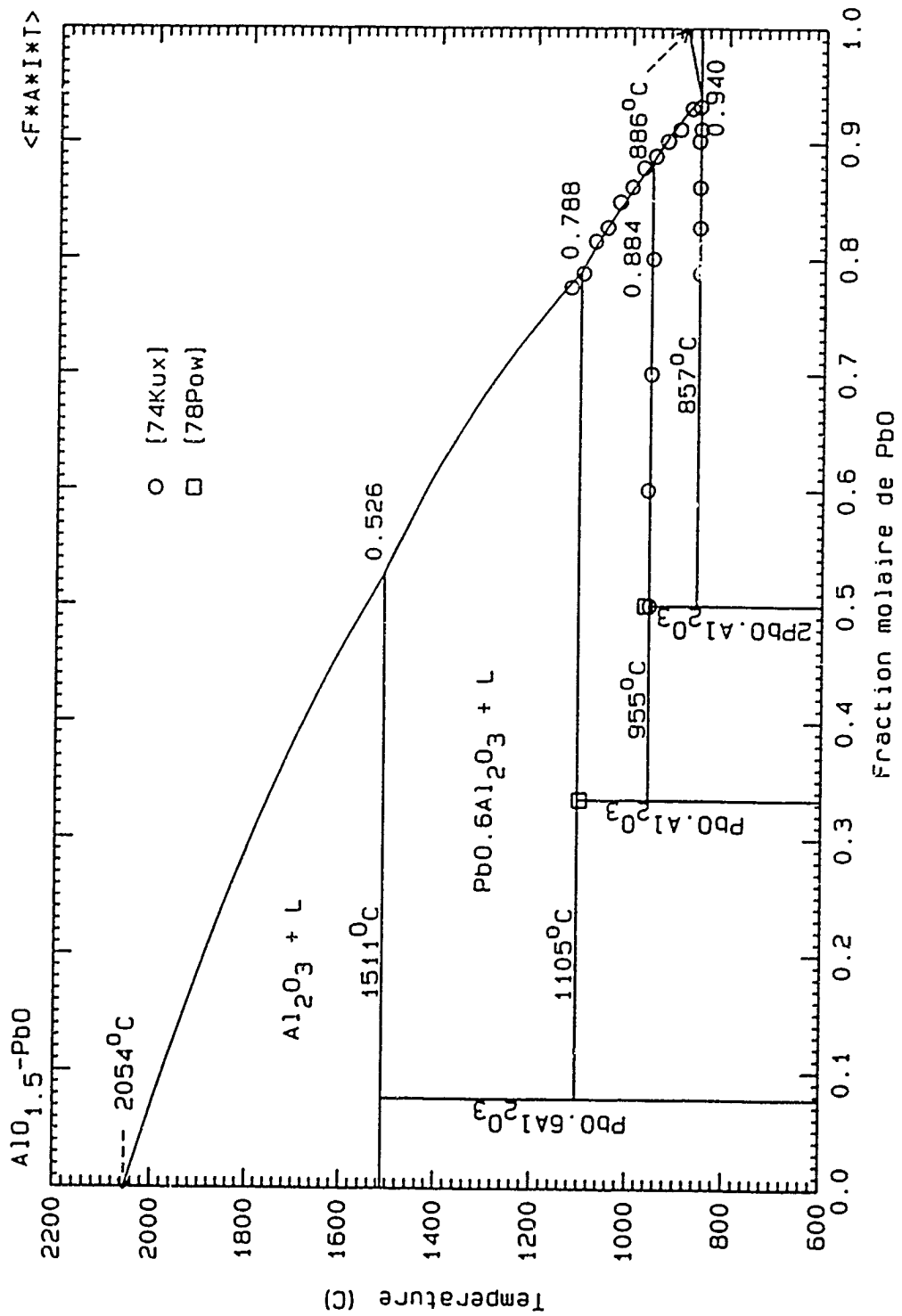


Figure 6.1 Diagramme de phases du système  $PbO-Al_2O_3$

confirmée par Glasser *et al.* [63Gla] est considérée représentative.

**Tableau 6.3** Température de décomposition des composés intermédiaires du système PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Auteurs	Composé		
	2PbO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO.6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Geller et Bunting [43Gel]	--	~ 1000°C	--
Glasser <i>et al.</i> [63Gla]	--	jusqu'à 1100°C	--
Chase et Wolten [65Cha]	--	--	obtenu à 1000°C
Torkar <i>et al.</i> [66Tor]	--	800°C	--
Comer <i>et al.</i> [67Com]	--	700°C	jusqu'à 1000°C
Harari et Théry [67Har]	1000°C	--	1150°C
Kuxmann et Fisher [74Kux]	955°C	1000 à 1020°C	--
Powel [78Pow]	965°C ± 10°	~ 1100°C	--

Les propriétés de la phase liquide ont été optimisées en utilisant les points du liquidus de Kuxmann *et al.* [74Kux] et les  $\Delta_{\text{form}}G^\circ$  pour les composés de Powell [78Pow]. Afin de maintenir simultanément le liquidus calculé et la température de décomposition des composés à l'intérieur des gammes d'incertitude expérimentale, l'enthalpie et l'entropie de formation données par Powell ont été modifiées légèrement. 2PbO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été déstabilisé de 700 J/Eq; PbO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été stabilisé suffisamment pour situer la température de décomposition de PbO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à proximité de 1000°C. Les propriétés en excès de la phase liquide sont données par les équations suivantes:

$$\omega = -23507 \text{ J/Eq} \quad (6.2)$$

$$\eta = -6 \text{ J/K.Eq}$$

Dans le Tableau 6.4 ci-dessous sont données l'enthalpie et l'entropie de formation obtenues à partir des liquides purs pour les trois composés. Ces deux valeurs sont présumées indépendantes de la température et on suppose un changement de capacité calorifique nul entre les composés et les oxydes purs. Ces valeurs sont comparées aux propriétés obtenues par Powell [78Pow].

**Tableau 6.4** Enthalpie et entropie de formation des composés du système PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir des oxydes solides purs.

Composé	$\Delta_{\text{form}}H^{\circ}$ (J/g.atom)		$\Delta_{\text{form}}S^{\circ}$ (J/K.g.atom)	
	calculé	Powell	calculé	Powell
2PbO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-27873	-28573	18.489	18.489
PbO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-26135	-26155	15.949	15.949
PbO.6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-13642	-13242	6.862	6.862

### 6.1.2 Système PbO-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Seuls le liquidus [59Pel, 67Zun] et le solidus [67Zun] riches en PbO ont été mesurés dans ce système binaire. Les données des deux références [59Pel, 67Zun] pour le liquidus s'accordent bien. Le solidus a été localisé seulement par Zunkel et Larson [67Zun] et leurs mesures indiquent que PbO admet une grande quantité d'As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en solution solide. Cependant, cette solubilité à l'état solide n'est pas cohérente avec



l'observation de la pente limite de la courbe du liquidus. L'hypothèse plus simple de solubilité nulle a été acceptée ici. Les propriétés de la phase liquide sont données par:

$$\omega = -50210 \text{ J/Eq} \quad (6.3)$$

### 6.1.3 Système ZnO - MgO

Dans ce système, aucune information portant sur la phase liquide n'a pu être trouvée, sauf de Segnit et Holland [65Seg] qui établissent que la température eutectique est probablement au-dessus de 1750°C. Par contre, pour les phases solides, nous avons été en mesure de dénicher plusieurs références.

Il a été démontré qu'il y a solubilité à l'état solide pour la zincite (ZnO) [59Sar, 60Yam, 64Kon, 65Seg, 76Cha1] et pour la périclase (MgO) [48Rig, 59Sar, 64Kon, 65Seg, 76Cha1]. Dans ce dernier cas, la solubilité de ZnO est très importante et atteindrait 40% at. et plus. A part les résultats de [48Rig, 76Cha1] pour la solubilité de ZnO dans la périclase et ceux de [64Kon] pour celle de MgO dans la zincite, les mesures expérimentales s'entendent bien.

ZnO a une structure  $P6_3mc$  tandis que MgO a la structure  $Fm3m$ . En supposant des phases henriennes pour les solutions solides et une phase idéale pour la solution liquide,

nous avons été en mesure de respecter les travaux expérimentaux qui s'accordaient, i.e. un eutectique à 1885°C et la solubilité à l'état solide.

Un diagramme de phases hypothétique a été calculée et il est présenté à la figure 6.3 Les propriétés des deux phases solides sont données par:

$$RT \ln \gamma_{ZnO} = 14400 \text{ J/mol} \quad (6.4)$$

$$RT \ln \gamma_{MgO} = 43500 \text{ J/mol} \quad (6.5)$$

Les états standards sont respectivement  $ZnO_{(s)}$  et  $MgO_{(s)}$ .

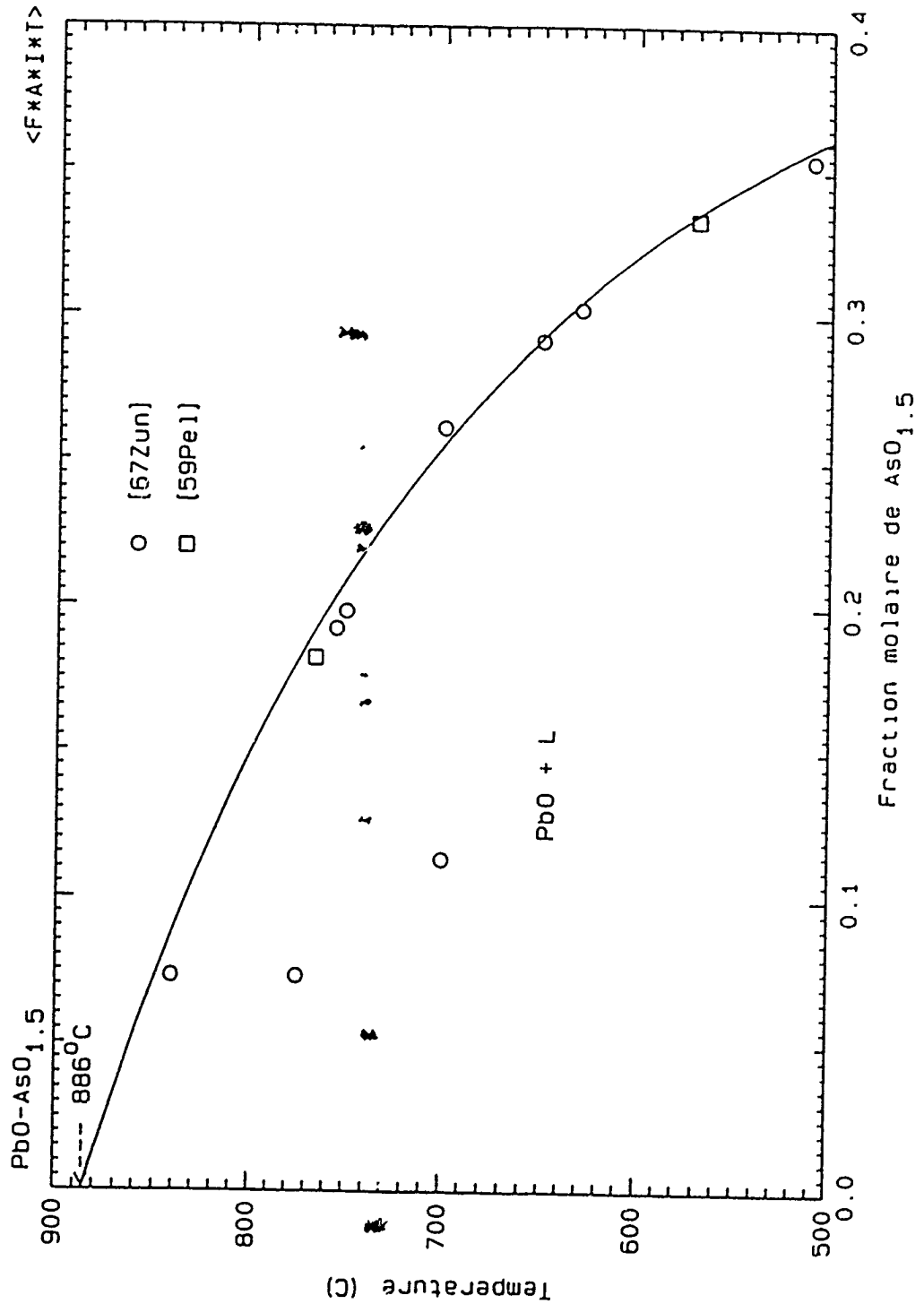


Figure 6.2 Diagramme de phases du système PbO-AsO<sub>1.5</sub>  
pour  $X_{AsO_{1.5}} \leq 0.4$   
(la courbe est calculée)

#### 6.1.4 Système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Ce système est caractérisé par la présence d'une spinelle  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  stable à haute température. Quatre auteurs se sont intéressés aux propriétés thermodynamiques de ce composé intermédiaire. Jacob [76Jac] a déterminé le  $\Delta_{\text{form}}G^\circ$  à partir des solides purs entre 700 et 900°C; Gilbert et Kitchener [56Gil] ont fait de même entre 710 et 1044°C, mais leurs résultats sont inutilisables puisque l'équation est basée sur un état non standard de l'alumine; Navrotsky et Muan [71Nav] ont trouvé une seule valeur de  $\Delta_{\text{form}}G^\circ$  à 1050°C; et finalement Navrotsky et Kleppa [68Nav] ont mesuré l'enthalpie de formation à 700°C, donnée qui concorde très bien avec les résultats de Jacob [76Jac]. Les différentes valeurs d'énergie de Gibbs de formation sont données dans le tableau suivant:

**Tableau 6.5** Énergie de Gibbs de formation à partir des solides purs du composé  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Auteur	$\text{ZnO}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnAl}_2\text{O}_4_{(s)}$
Jacob [76Jac]	$\Delta_{\text{form}}G^\circ = -44978 + 6.569T \text{ J/mol}$
Gilbert <i>et al.</i> [56Gil]	$\Delta_{\text{form}}G^\circ = -59078 + 4.895T \text{ J/mol}$
Navrotsky <i>et al.</i> [71Nav]	$\Delta_{\text{form}}G^\circ = -33723 \text{ J/mol}$ à 1050°C
Navrotsky <i>et al.</i> [68Nav]	$\Delta_{\text{form}}H^\circ = -44183$

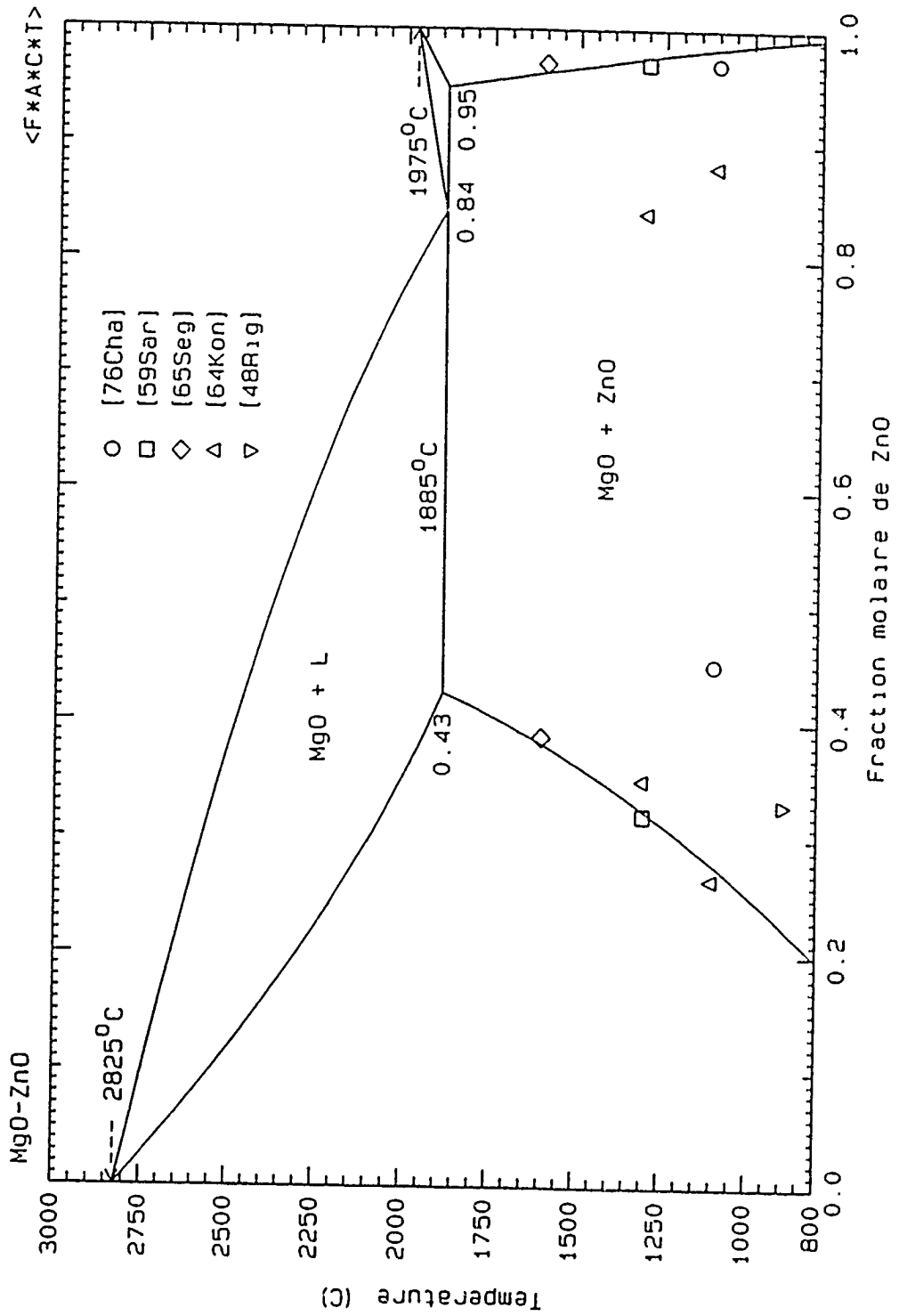


Figure 6.3 Diagramme de phases du système MgO-ZnO  
(les courbes sont calculées)

Outre ces données sur le composé intermédiaire, le liquidus a été mesuré par Bunting en 1932 [32Bun]. En posant une phase liquide idéale et en utilisant le  $\Delta_{\text{form}}G^\circ$  trouvé par Jacob [76Jac], nous obtenons un diagramme de phases à l'intérieur des marges d'incertitude.

### 6.1.5 Systèmes binaires $\text{Cu}_2\text{O}$ - autre oxyde

Aux pressions d'oxygène qui concernent ce projet, l'oxyde de cuivre est presque exclusivement sous la forme  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Nous cherchons donc à déterminer les propriétés en excès de tous les systèmes binaires impliquant  $\text{Cu}_2\text{O}$  et un autre oxyde. Un problème apparaît immédiatement lorsque l'on examine le diagramme de phases du système Cu-O. En effet, contrairement aux systèmes métal-oxygène habituellement rencontrés, la composition du liquide change substantiellement lorsque la pression partielle de  $\text{O}_2$  est modifiée. En conséquence, d'une part, le cuivre métallique peut admettre beaucoup d'oxygène en solution liquide et d'autre part, la composition du liquide centrée sur  $\text{Cu}_2\text{O}$  varie entre deux valeurs relativement éloignées, l'une riche en cuivre, l'autre riche en oxygène. Pour pouvoir inclure l'oxyde de cuivre dans la banque de données déjà existante, une méthode semblable à celle employée pour l'oxyde de fer et de titane doit être utilisée, i.e. que les trois valences du cuivre ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{1+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) devraient être perçues comme trois espèces séparées. Ainsi, pour décrire un laitier

constitué des éléments silicium, cuivre et oxygène, il faut inclure trois binaires:  $\text{Cu}^0\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$  et  $\text{CuO-SiO}_2$ .

Par contre, comme le cuivre sera toujours en faible teneur dans le laitier à l'intérieur du cadre de ce projet, nous n'avons considéré que l'espèce prédominante  $\text{Cu}_2\text{O}$ , i.e. la valence  $\text{Cu}^{1+}$ . Évidemment, les mesures expérimentales dans les systèmes binaires d'oxydes contenant du cuivre ont rarement été obtenues à des pressions en oxygène qui correspondent exactement à la composition  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sauf lorsque la composition en cuivre est faible. En effet, deux types de mesures se retrouvent dans la littérature. Il peut s'agir d'un équilibre en présence d'une phase de cuivre métallique liquide (dans ce cas, la teneur en  $\text{Cu}^0$  est élevée), ou encore d'un équilibre à une pression constante d'oxygène, en général de l'air (teneur en  $\text{Cu}^{2+}$  élevée). Dans tous les systèmes binaires s'y intéressant, la concentration maximale de  $\text{Cu}^0$  dans l'oxyde de  $\text{Cu}^{1+}$  atteint 15 % à  $1250^\circ\text{C}$  et 10 % à la température de fusion de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $1229^\circ\text{C}$ ) [84Neu]. Dans l'air, la concentration maximale de  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\text{Cu}^{1+}$  est de 12 % à ces deux températures [84Neu].

Dans tous les diagrammes de phases où le cuivre est présent, nous avons dû faire une approximation des propriétés thermodynamiques à partir des données expérimentales. Lorsque les deux types de données sont disponibles, nous avons cherché à situer les propriétés à mi-chemin; lorsqu'un seul des deux types est disponible, nous avons évalué de combien varient les propriétés si on déplace le système le long du pseudobinaire

Cu<sub>2</sub>O-autre oxyde. Les optimisations qui suivent constituent davantage une approximation quantitative des interactions entre l'oxyde de cuivre et les autres oxydes qu'une représentation thermodynamique exacte.



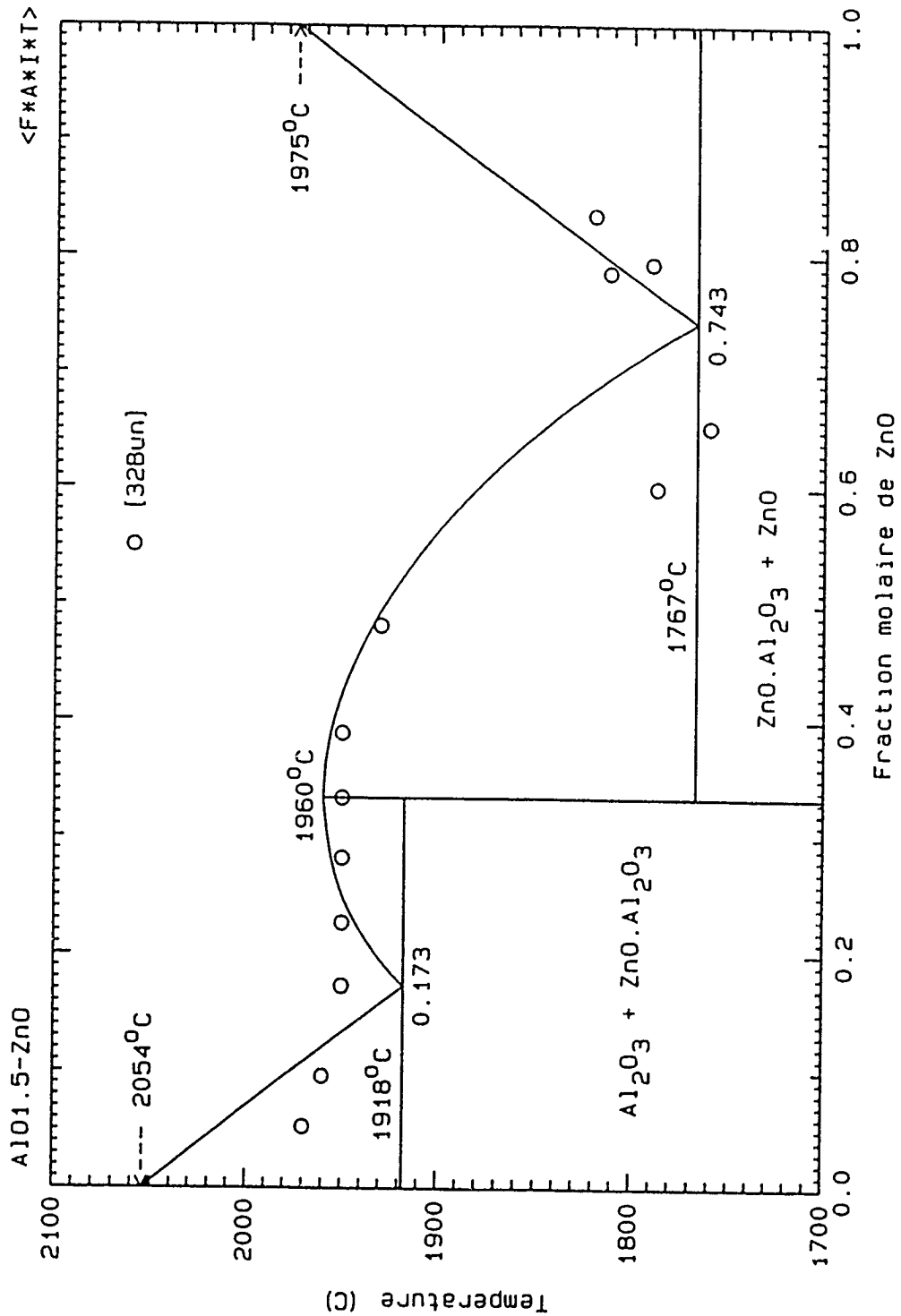


Figure 6.4 Diagramme de phases du système  $\text{AlO}_{1.5}\text{-ZnO}$   
(Les courbes sont calculées)

### 6.1.5.1 Système $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{PbO}$

Ce système binaire est l'un des seuls où des résultats expérimentaux sont disponibles sur toute la gamme de composition. Dans la région riche en  $\text{PbO}$ , les points du liquidus correspondent bien au liquidus de pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{PbO}$ . Par contre, plus le contenu en cuivre augmente, plus le liquide s'éloigne du pseudo-binaire. Ainsi, pour optimiser les propriétés thermodynamiques de ce système, l'attention sera principalement portée sur la zone riche en  $\text{PbO}$ .

Deux groupes d'auteurs allemands [54Geb, 54Hof] ont mesuré le liquidus de ce système en équilibre avec un alliage de  $\text{Cu}$ - $\text{Pb}$ . Ils ont varié la composition de l'alliage métallique et ont mesuré la température de fusion et la composition du laitier en équilibre avec cet alliage. Gebhart et Obrowski [54Geb] indiquent que le laitier n'est jamais exactement sur le pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{PbO}$  contrairement à Hofman et Kohlmeyer [54Hof] qui le montrent clairement dans la région riche en  $\text{PbO}$ . Leurs résultats s'accordent relativement bien dans la zone riche en  $\text{PbO}$  à l'exception de quelques points. Gadalla [67Gad] a observé les changements de phases de ce système dans l'air mais ceci n'ajoute pas à notre connaissance du système binaire  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{PbO}$ .

Nous avons optimisé les propriétés en tentant de reproduire le liquidus riche en PbO ainsi que la température entectique. Les propriétés du liquide sont données par:

$$\omega = -15000 \text{ J/Eq} \quad (6.6)$$

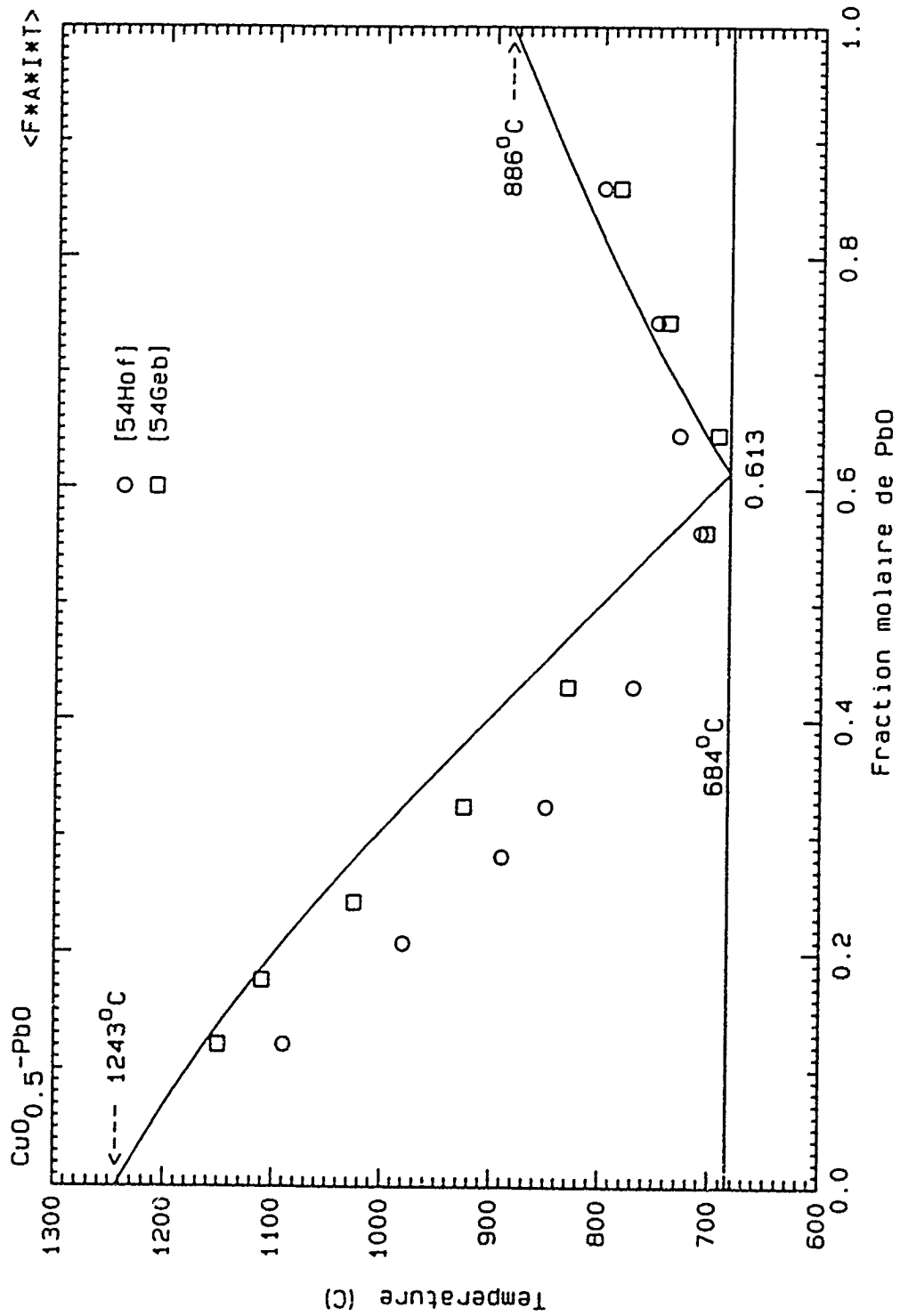


Figure 6.5 Diagramme de phases du système  $\text{CuO}_{0.5}\text{-PbO}$   
(les courbes sont calculées)

### 6.1.5.2 Système $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$

L'état solide a été étudié à quelques reprises [64Sch, 74Nav, 87Rag], mais seul Wartenberg *et al.* [32War1] ont vraiment étudié le liquidus. Cependant, leurs expériences ont été effectuées à l'air libre et ont été centrées sur la zone riche en  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ainsi, les températures répertoriées sont plus basses que celles qui existeraient réellement sur le pseudo-binaire, puisque le liquide est dans la région où il y a une grande solubilité de  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\text{Cu}^{1+}$ .

Dans leurs observations à l'air libre, El-Shahat *et al.* [67El-S] ont noté que la solubilité du cuivre dans la périclase était importante. En extrapolant leurs résultats au pseudo-binaire,  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$ , nous avons obtenu une solubilité de  $\text{CuO}_{1/2}$  dans  $\text{MgO}$  solide de 12 à 14% at. à  $1300^\circ\text{C}$ .

En premier lieu, nous avons effectué une optimisation en utilisant les points les plus riches en  $\text{MgO}$  de Wartenberg *et al.* [32War1]. Nous avons présumé qu'à ces compositions le liquidus se situe effectivement sur le pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$ . Le paramètre optimisé oscillait aux environs de  $-40\text{KJ/Eq}$ . Ce terme nous a semblé très négatif en comparaison des systèmes similaires étudiés dans ce travail.

De plus, dans un laitier de type fayalite ( $\text{FeO}$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ ), la solubilité du cuivre est peu influencée par la présence de  $\text{MgO}$  [78Ell]. Si l'interaction  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$  était aussi

négative que  $-40\text{KJ/Eq.}$ , la magnésie devrait engendrer une augmentation de la solubilité du cuivre dans le laitier, ce qui n'est pas observé. Compte tenu des incertitudes, nous avons préféré présumer de l'idéalité dans ce système. Dans le calcul du diagramme de phases, la solution solide périclase a été présumée henrienne et ses propriétés sont données par

$$RT \ln \gamma_{\text{CuO}_{0.5}} - 24600 \text{ J/mol} \quad (6.7)$$

relativement à l'état standard  $\text{CuO}_{0.5}$  solide.

### 6.1.5.3 Système $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Dans ce système binaire, deux types de données expérimentales sont disponibles: en équilibre dans l'air ainsi qu'en présence d'un alliage métallique.

En présence d'un alliage de cuivre, nous retrouvons Oishi *et al.* [83Ois.], Takeda *et al.* [86Tak] et Kuxmann et Kurre [68Kux] qui ont mesuré la solubilité de l'alumine dans l'oxyde de cuivre, ainsi que Nikitin *et al.* [62Nik] qui ont déterminé l'activité de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans la région pauvre en alumine. Misra et Chaklader [63Mis], Wartenburg et Reusch [32War2] et Gadalla et White [64Gad] ont étudié les transformations de phases dans l'air.

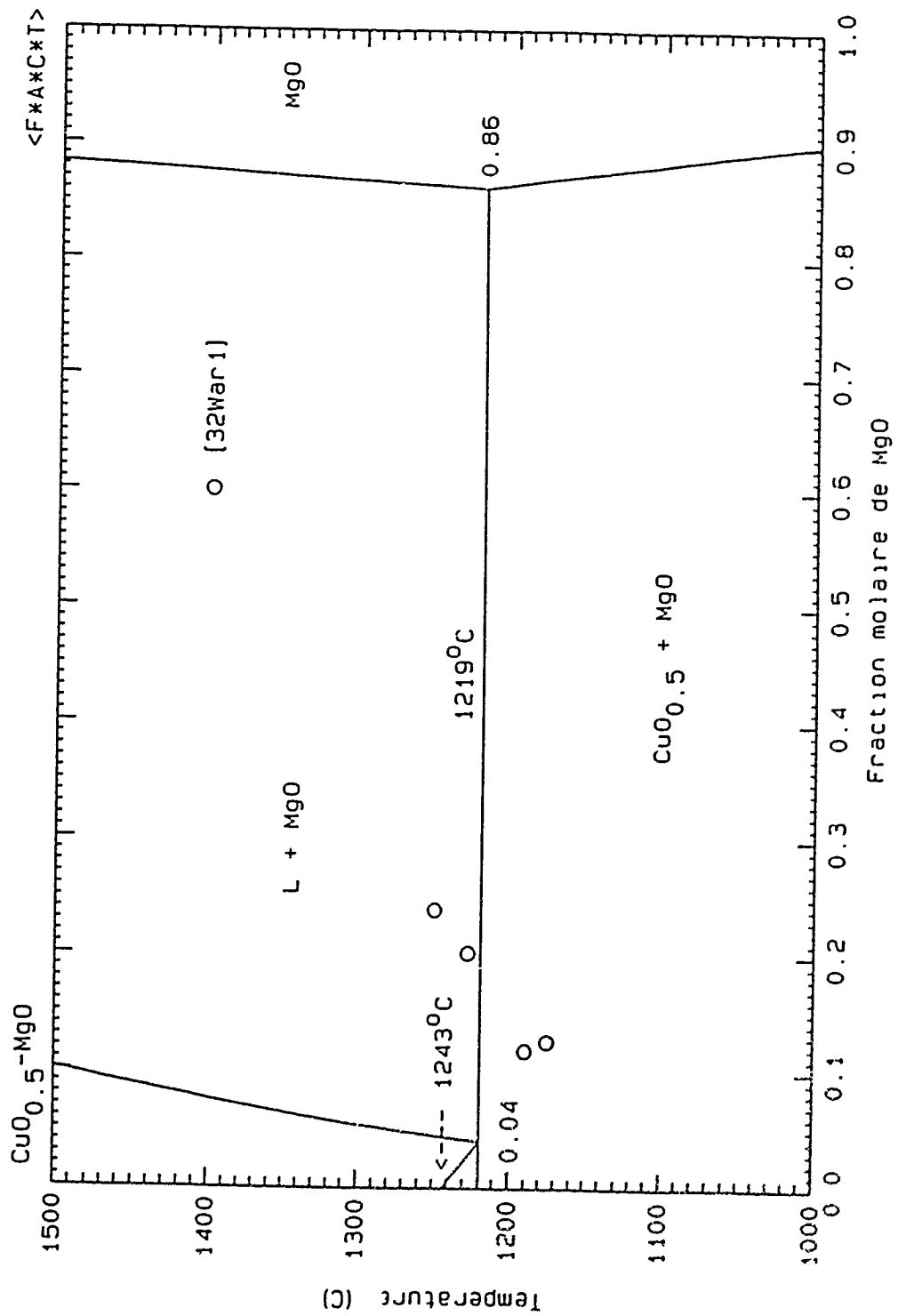


Figure 6.6 Diagramme de phases du système  $\text{CuO}_{0.5}\text{-MgO}$   
(les courbes sont calculées)

Nous retrouvons en plus dans le ternaire Al-Cu-O, deux composés ternaires,  $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces deux composés ont été étudiés à plusieurs reprises [32Hol, 55Hah, 56Del, 60Sch, 68Nav, 69Zal, 75Jac]. Les travaux les plus récents proviennent de Jacob et Alcock [75Jac] en 1975. Ils ont étudié la thermodynamique des deux composés et ont comparé leurs résultats avec toutes les recherches antérieures. Leur travail semble fiable et les données du seul composé qui se retrouve dans le pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , ont été tirées directement de leur publication. L'énergie de Gibbs de formation à partir des solides purs pour ce composé est:

$$\Delta_{\text{form}}G^\circ = -5931 + 2.6045T \quad \text{J/gr.atom.} \quad (6.8)$$

Lorsque l'on place tous les points du diagramme de phases [32War2, 63Mis, 64Gad, 68Kux, 83Ois, 86Tak] ensemble, nous remarquons, tel que prévu, une grande différence entre les résultats dans l'air et ceux en équilibre avec l'alliage métallique.



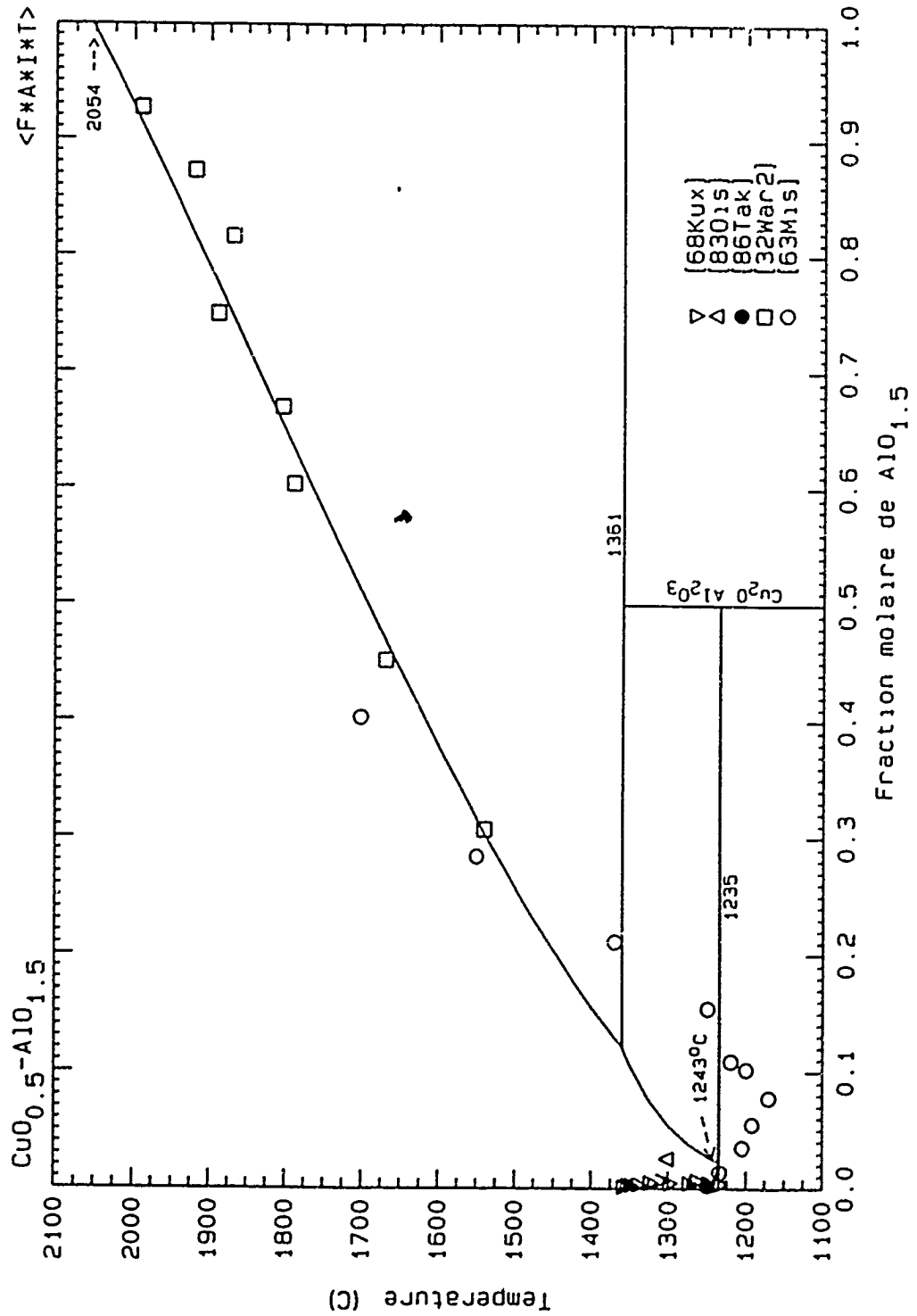


Figure 6.7 Diagramme de phases du système  $\text{CuO}_{0.5}\text{-AlO}_{1.5}$   
(Les courbes sont calculées)

Pour optimiser les propriétés thermodynamiques de ce système binaire, nous avons choisi un seul terme qui permet de reproduire les données du liquidus riche en alumine. Le diagramme de phases qui est présenté ici est calculé en utilisant l'équation de l'énergie de Gibbs du composé  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  [75Jac] ainsi que le terme optimisé précédemment pour le liquide, i.e.

$$\omega = 33500 \text{ J/Eq} \quad (6.9)$$

#### 6.1.5.4 Système $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Plusieurs travaux ont été effectués sur ce système, tant en équilibre avec l'alliage métallique que dans l'air. Une caractéristique intéressante du système est le peu de différence existant entre le liquidus des deux séries de mesure. En effet, lorsqu'on note l'écart impressionnant qui existe entre les deux séries dans le système  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , il est surprenant d'observer ici un liquidus au-dessus de  $1180^\circ\text{C}$  pratiquement identique lorsqu'on tient compte des marges d'incertitude expérimentales. La seule différence notable est la température eutectique, plus basse pour les mesures dans l'air.

Berezhnoi *et al.* [52Ber] ont été les premiers à mesurer ce système en analysant les trempes d'échantillons brûlés dans l'air. A partir de leurs expérimentations, ils ont construit un diagramme approximatif qui situe un eutectique à 8% poids  $\text{SiO}_2$  et  $1060^\circ\text{C}$  ainsi qu'une lacune de miscibilité importante du côté de  $\text{SiO}_2$ . Par la suite, Gadalla *et*

*al.* [63Gad] et Sikora *et al.* [84Sik] ont de nouveau étudié ce système dans l'air. Gadalla et al [63Gad] n'ont pas déterminé une grande quantité de points mais ils ont noté l'existence d'un eutectique à 1060°C, en accord avec [52Ber]. Ils démontrent clairement que dans l'air la présence de  $\text{Cu}^{2+}$  est importante et donc que les mesures correspondent au ternaire  $\text{CuO-Cu}_2\text{O-SiO}_2$ . [84Sik] ont déterminé les points du liquidus jusqu'à un contenu en  $\text{SiO}_2$  de 15% poids et ils soutiennent que la température eutectique est 1035°C.

La détermination du liquidus de ce système en équilibre avec un alliage métallique a été principalement accomplie par Kuxmann et Kurre [68Kux] qui ont obtenu des laitiers pouvant contenir jusqu'à 19% at.  $\text{SiO}_2$ . Quelques points de solubilité ont été ajoutés par [86Tak]. Comme il a été mentionné plus haut, la seule différence importante entre les travaux expérimentaux est la température eutectique qui est plus basse pour les expérimentations dans l'air.

L'existence de composés intermédiaires a été avancée au début du siècle [12Oti, 36Shv, 40Smi], mais ceci n'a pas été observé par [52Ber, 63Gad] et cette hypothèse a simplement été rejetée par Ust'yantsev *et al.* [66Ust].

En plus des mesures sur le diagramme de phases, [62Nik] et [93Ped] ont mesuré l'activité de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans le laitier, le premier en équilibre avec l'alliage métallique, le deuxième dans l'air. Les mesures de [93Ped] sont plus négatives que celles de [62Nik],

confirmant du fait même la température eutectique plus basse lorsque mesurée dans l'air. [93Ped] démontrent également que la composition du laitier s'éloigne du pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{-O-SiO}_2$  à mesure que le contenu en  $\text{SiO}_2$  augmente. Nous avons donc préféré les résultats de [62Nik] dont la composition se rapproche davantage du pseudo-binaire que l'on veut caractériser.

Björkman [86Bjö1] s'est servi des résultats de [52Ber, 62Nik, 84Sik] pour modéliser ce système en présumant de la présence d'un silicate  $\text{Cu}_4\text{SiO}_4$  dans le liquide. Son optimisation reproduit relativement bien les résultats d'activité du  $\text{Cu}_2\text{O}$  de [62Nik] et les points du liquidus de [68Kux, 84Sik]. Cependant, il ne fait pas la distinction entre les propriétés du laitier obtenues dans l'air et celles obtenues en équilibre avec l'alliage métallique. De plus, son optimisation n'est pas basée sur un état standard de  $\text{SiO}_2$  liquide, mais bien sur les propriétés hypothétiques d'un silicate de cuivre à l'intérieur du laitier. Ces généralisations nous semblent peu valables si l'on veut représenter les propriétés thermodynamiques de systèmes multicomposants.

Normalement, l'obtention des paramètres du modèle constituerait une tâche facile puisque le liquidus en équilibre avec  $\text{SiO}_2$  est relativement bien défini. Cependant, un problème majeur apparaît. En effet, pour reproduire le liquidus expérimental, des propriétés en excès fortement positives sont nécessaires. Nous rencontrons ici le même problème que dans les systèmes binaires métalliques où la tendance à l'immiscibilité est grande. Il est tout simplement impossible de reproduire le liquidus en équilibre avec la silice et la

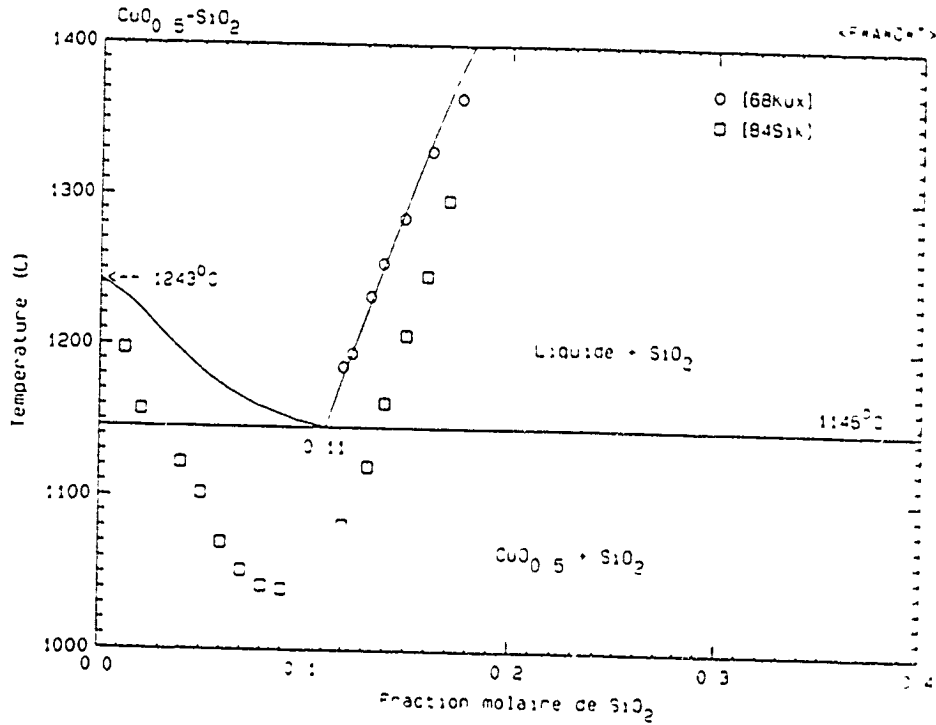


Figure 6.8 Diagramme de phases du système CuO<sub>0.5</sub> - SiO<sub>2</sub> (X<sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.4) (les courbes sont calculées)

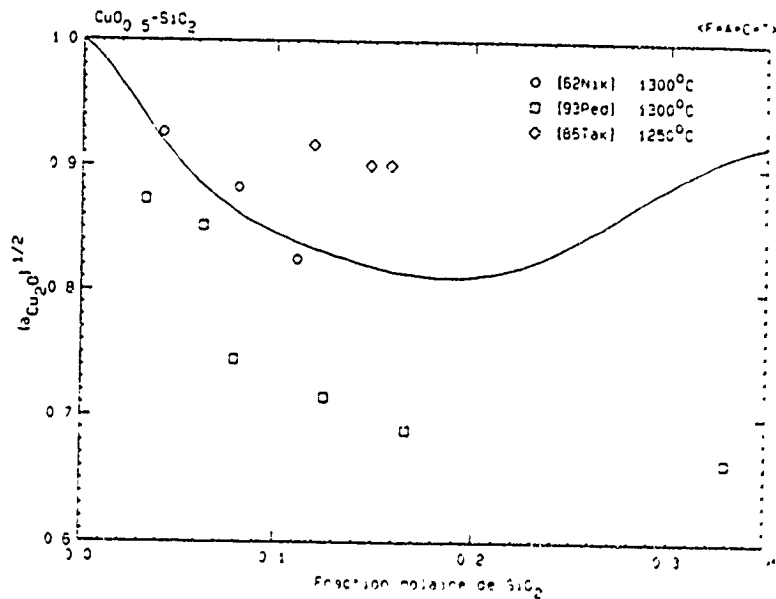


Figure 6.9 Activité de Cu<sub>2</sub>O à 1300°C dans le liquide du système CuO<sub>0.5</sub> - SiO<sub>2</sub> (X<sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 0.35) (l'activité est relative à l'état standard liquide et la courbe est calculée)

forme générale de la lacune de miscibilité avec un nombre de coordination égal à deux. Il est cependant possible qu'une puissance supérieure à 7 dans le polynôme de  $\omega$  facilite l'optimisation.

En conséquence, nous avons choisi de ne pas considérer la lacune de miscibilité et d'accorder de l'importance au liquidus en équilibre avec  $\text{SiO}_2$  [68Kux, 84Sik] et aux mesures d'activité de [62Nik]. La température eutectique n'a pas été jugée essentielle puisqu'elle varie beaucoup entre les deux types de mesures et que notre seul objectif était de situer l'eutectique entre les mesures dans l'air et celles en équilibre avec un alliage métallique. Les paramètres du liquide sont donnés par:

$$\omega = -8000 + 97900 Y_{\text{SiO}_2} + 679000 Y_{\text{SiO}_2}^6 \quad \text{J/mol} \quad (6.10)$$

Cette équation donne la bonne activité de  $\text{SiO}_2$  à la composition du liquidus, mais crée un monotectique à une température inférieure à la température eutectique. Néanmoins, nous croyons qu'il s'agit d'une bonne approximation des interactions dans le liquide.

#### 6.1.5.5 Système $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$

Ici aussi, les deux types de mesures expérimentales sont disponibles. Wartenburg *et al.* [37War] et Gadalla et White [66Gad2] ont localisé les équilibres dans l'air. [37War] ont mesuré la température du liquidus jusqu'à une concentration en  $\text{CaO}$  de 49 % at. tandis

que [66Gad2] se sont surtout intéressés aux équilibres à l'état solide, même s'ils ont noté certaines températures de fusion. En équilibre avec un alliage de cuivre métallique, Oishi *et al.* [86Ois] ont trouvé l'activité de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et Kuxmann *et al.* [68Kux], la position du liquidus. Les résultats sont très différents d'une étude à l'autre. En effet, les températures du liquidus mesurées dans l'air ne convergent pas vers celles obtenues en équilibre avec un alliage de cuivre lorsque le contenu en CaO est élevé. Dans les expérimentations en équilibre avec l'alliage, la température du liquidus de [68Kux] à 18 % molaire CaO est à proximité de celle obtenue par [37War] à 49 % molaire CaO. De plus, dans l'air, Gadalla et White [66Gad2] trouvent un liquide en équilibre avec CaO à une température de  $1030^\circ\text{C}$ , tandis que dans le même environnement, Wartenburg *et al.* [37War1] notent un eutectique vers  $1150^\circ\text{C}$ .

Oishi *et al.* [86Ois] ont analysé attentivement la composition du laitier pour chaque mesure expérimentale. Leurs résultats indiquent qu'au dessus de 11 % molaire en CaO, le laitier en équilibre avec l'alliage est à peu près sur le pseudo-binaire  $\text{CuO}_{1/2}\text{-CaO}$ . Ce comportement n'est peut-être pas identique dans l'air où l'espèce  $\text{Cu}^{2+}$  entre en solution dans le liquide au lieu de l'espèce  $\text{Cu}^0$ .

Ainsi, pour reproduire les propriétés du système, le paramètre a été optimisé à partir des données les plus riches en chaux de Kuxmann et Kurre [68Kux] et de Oishi *et al.* [86Ois]. Le liquide est modélisé à partir de l'équation:

$$\omega = -23540 + 11455 Y_{\text{CaO}} \quad \text{J/Eq} \quad (6.11)$$

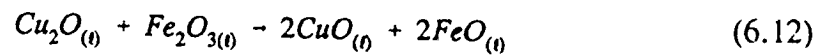
### 6.1.5.6 Systèmes $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{FeO}$ et $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Le système ternaire Cu-Fe-O est constitué de deux éléments métalliques ayant chacun deux valences. Si nous ajoutons le fait que le  $\text{Cu}^0$  est très soluble dans le liquide  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la technique habituelle des pseudo-binaires en vue de l'optimisation de ce système soulève des difficultés appréciables. En effet, même s'ils ne sont pas indépendants, six pseudo-binaires devraient être considérés. Pour les besoins de la cause, nous ne cherchons ici qu'à estimer les propriétés de deux de ces systèmes,  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{FeO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Le système Cu-Fe-O constitue un élément important dans la compréhension de la pyrométallurgie du cuivre. Malgré tout, très peu d'expérimentations sur le liquide sont disponibles. Cependant, la quantité de publications traitant de l'équilibre à l'état solide est importante et la majorité a été évaluée par Lurashi et Elliott [76Lur].

Parmi les travaux les plus importants pour la modélisation du laitier, on trouve les équilibres métal-laitier de Sanchez *et al.* [84San] ainsi que les mesures d'activité de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de Yazawa et Eguchi [76Yaz]. En analysant attentivement les résultats de Sanchez *et al.* [84San], les compositions du laitier exprimées sous la forme Cu-Fe-O ont pu être transformées sous la forme  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{FeO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'interprétation que nous faisons ici est délicate parce que ce que nous considérons être un simple ternaire est en réalité un système ternaire réciproque  $\text{CuO}$ - $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{FeO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  où une réaction d'échange existe et à laquelle est rattachée un changement d'énergie:





$$\Delta_{\text{éch}} G^{\circ} = 2G_{\text{CuO}}^{\circ} + 2G_{\text{FeO}}^{\circ} - G_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ} - G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ}$$

Notre traitement simplifié ne devrait pas créer d'incohérence pour deux raisons: d'abord, même si le système réciproque était idéal, le contenu en CuO serait faible; ensuite, de nombreuses études ont montré que le cuivre se dissolvait dans des laitiers à base de fayalite ( $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) sous la forme de  $\text{CuO}_{0.5}$  prouvant par le fait même que l'influence de CuO sur les propriétés de ce système est faible.

Malgré tout, avec ces deux seules publications, la latitude est trop grande pour optimiser de manière définitive les propriétés des deux binaires. Nous avons donc procédé de façon plus critique. Plusieurs auteurs ont mesuré la solubilité du cuivre dans un laitier  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [66Rud, 72Alt, 72Tog, 75Tay, 78Ell] et notre modélisation doit être en mesure de reproduire ces données expérimentales. Nous avons donc quantifié l'interaction  $\text{Cu}_2\text{O-FeO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  en optimisant le binaire  $\text{Cu}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  [76Yaz], le ternaire  $\text{Cu}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3$  [84San] et le quaternaire  $\text{Cu}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [66Rud, 72Alt, 75Tog, 75Tay, 78Ell]. Les paramètres obtenus sont:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{CuO}_{0.5}\text{-FeO}} &= 39750 \quad \text{Jmol}^{-1} \\ \omega_{\text{CuO}_{0.5}\text{-FeO}_{1.5}} &= 39750 \quad \text{Jmol}^{-1} \end{aligned} \quad (6.13)$$

**Tableau 6.6** Comparaison des activités de  $\text{Cu}_2\text{O}$  expérimentales et calculées dans le système binaire  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$   
(l'activité est relative à l'état standard liquide)

% poids $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ [76Yaz]	$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ (calculée)
8.0	0.9	0.94
17.5	0.8	0.88
26.0	0.7	0.81
35.0	0.6	0.71
45.0	0.5	0.61

**Tableau 6.7** Comparaison des activités de  $\text{Cu}_2\text{O}$  expérimentales et calculées dans le système ternaire  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (l'activité est relative à l'état standard liquide)

$X_{\text{CuO}0.5}$	$X_{\text{FeO}}$	T (°C)	$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$	
			[84San]	Calculée
0.980	0.003	1100	0.958	0.978
0.853	0.027	1100	0.780	0.884
~0.784	0	1100	0.717	0.841
0.713	0.051	1100	0.686	0.757
0.579	0.238	1100	0.674	0.585
0.971	0.011	1200	0.939	0.970
0.930	0.009	1200	0.874	0.944
0.868	0.069	1200	0.783	0.887
0.725	0.074	1200	0.632	0.776
0.580	0.209	1200	0.569	0.607
0.482	0.283	1200	0.554	0.487
~0.893	~0.107	1300	0.748	0.883
~0.817	~0.183	1300	0.650	0.810
0.669	0.289	1300	0.545	0.672
0.559	0.169	1300	0.490	0.606

## 6.2 Systèmes ternaires

Dans la description du modèle quasichimique au chapitre 2, nous avons mentionné que deux types d'interpolation sont envisageables pour les systèmes multicomposants: l'interpolation symétrique et l'interpolation asymétrique. L'utilisation de l'une ou l'autre dépend du caractère physico-chimique des substances que l'on désire mélanger. Cette flexibilité dans la modélisation nous permet de classer les composants purs dans deux sous-groupes en fonction de leur similarité physico-chimique. Dans le laitier, cette

classification a été faite [92Wu] en fonction du caractère basique ou acide des oxydes. Le qualificatif acide est employé lorsqu'un oxyde a tendance à se polymériser, à former des ponts, comme dans le cas de la silice. En effet, la structure de la silice est constituée d'un tétraèdre de quatre oxygènes au centre duquel se trouve l'atome de silicium. La polymérisation provient de la jonction de tétraèdres par leur sommet. Les oxydes basiques ne se polymérisent pas et dans un milieu acide agissent comme des coupeurs de ponts en venant se greffer au sommet d'un tétraèdre.

C'est ainsi que dans la banque de données existante, le  $\text{SiO}_2$  est placé dans le groupe acide tandis que les autres oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) sont dans l'autre. L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a été incluse dans ce dernier sous-groupe même si elle a un comportement amphotérique, i.e. qu'elle se comporte comme une substance acide en milieu basique et comme une substance basique en milieu acide. En effet, son comportement acide n'est jamais très fort et dans la majeure partie des applications industrielles, elle agit comme une base, de sorte que sa classification en tant qu'oxyde basique nous semble justifiée.

Nous avons classifié respectivement basique et acide les oxydes que nous avons ajouté dans la banque de données, i.e. l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ , et l'oxyde d'arsenic,  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Dans le cas de l'arsenic, nous nous sommes basés sur la structure polymérique de l'oxyde pur. Cependant, nous ne pouvons certifier qu'il adopte effectivement un

comportement acide dans le laitier à cause du manque d'information expérimentale. Cette présomption est cependant raisonnable et constitue une bonne approximation.

### 6.2.1 Systèmes $\text{Cu}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ et $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{SiO}_2$

Sugimoto et Kozuka [79Sug] ont mesuré la pression partielle d'oxygène à l'aide d'une pile électrochimique pour des équilibres entre une phase métallique de plomb et un laitier à base de  $\text{SiO}_2$ . L'alliage de Pb a été dopée tantôt avec du cuivre, tantôt avec de l'arsenic de sorte que les laitiers étudiés correspondent aux ternaires  $\text{PbO-SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$  et  $\text{PbO-SiO}_2\text{-As}_2\text{O}_3$ .

Ainsi, en considérant du plomb, du cuivre ou de l'arsenic dans l'alliage à partir des optimisations du chapitre 5, et en connaissant la pression partielle d'oxygène, on peut déterminer l'activité expérimentale des oxydes  $\text{PbO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , et  $\text{As}_2\text{O}_3$  à l'aide des expressions d'énergie libre fournies au chapitre 3.

Dans le système  $\text{Cu}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ , les paramètres des binaires ont tous été obtenus lors de l'optimisation des trois binaires constituants. Il ne s'agissait alors que de reproduire le résultat du ternaire à l'intérieur des erreurs expérimentales. La teneur en  $\text{Cu}_2\text{O}$  du laitier n'est jamais très élevée de sorte qu'on se situe à proximité du binaire  $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ . L'activité de  $\text{PbO}$  dans le liquide est surtout influencée par les paramètres de ce binaire.

C'est d'ailleurs ce que nous avons réalisé en cours d'optimisation, i.e. que les termes ternaires avaient peu d'influence sur l'activité de PbO. Nous avons donc surtout accordé de l'importance aux mesures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et un terme ternaire a dû être ajouté pour reproduire les résultats expérimentaux.

$$\omega_{\text{PbO-SiO}_2(\text{Cu}_2\text{O})}^{021} = 28330 \text{ J/mol}^{-1} \quad (6.14)$$

En calculant par la suite les activités de PbO dans le ternaire, nous nous sommes aperçu que l'erreur dans le ternaire n'était pas plus grande que les mesures dans le binaire [93Wu].

Dans le cas de l'arsenic, seules les interactions  $\text{PbO-AsO}_{1.5}$  et  $\text{PbO-SiO}_2$  ont été optimisées dans les binaires. L'obtention du paramètre  $\text{SiO}_2\text{-AsO}_{1.5}$ , s'il existe, est délicat si basé seulement à partir de ce ternaire. Des mesures existent sur la distribution de l'arsenic entre le cuivre et un laitier de  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Nous avons donc optimisé le paramètre  $\text{SiO}_2\text{-AsO}_{1.5}$  en considérant le ternaire  $\text{PbO-SiO}_2\text{-As}_2\text{O}_3$  [79Sug] et le quaternaire  $\text{As}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Nous avons obtenu le terme binaire et le terme ternaire suivants:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{AsO}_{1.5}\text{-SiO}_2} &= -8370 \text{ J/mol} \\ \omega_{\text{PbO-SiO}_2(\text{AsO}_{1.5})}^{031} &= 83700 \text{ J/mol} \end{aligned} \quad (6.15)$$

Les activités mesurées et calculées sont présentées aux tableaux 6.8 et 6.9.

**Tableau 6.8** Comparaison entre les valeurs d'activités mesurées [79Sug] et calculées dans le système ternaire  $\text{CuO}_{0.5}$ - $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$  à  $900^\circ\text{C}$  (les activités sont relatives à l'état standard liquide)

$X_{\text{CuO}_{0.5}}$	$X_{\text{PbO}}$	$X_{\text{SiO}_2}$	$a_{\text{PbO}}(\text{mes})$	$a_{\text{PbO}}(\text{calc})$	$a_{\text{CuO}_{0.5}}(\text{mes})$	$a_{\text{CuO}_{0.5}}(\text{calc})$
0.018	0.503	0.480	0.12	0.13	0.035	0.038
0.009	0.505	0.486	0.14	0.13	0.020	0.020
0.024	0.504	0.472	0.12	0.13	0.046	0.049
0.030	0.480	0.490	0.11	0.11	0.051	0.067
0.033	0.497	0.470	0.12	0.12	0.059	0.067
0.011	0.544	0.445	0.15	0.17	0.020	0.020
0.021	0.545	0.434	0.15	0.17	0.035	0.035
0.030	0.544	0.426	0.15	0.17	0.048	0.049
0.036	0.514	0.451	0.15	0.14	0.058	0.067
0.029	0.580	0.391	0.21	0.22	0.040	0.041
0.040	0.570	0.390	0.22	0.20	0.054	0.056
0.050	0.570	0.380	0.20	0.21	0.065	0.068
0.056	0.550	0.395	0.18	0.18	0.069	0.081
0.025	0.737	0.239	0.40	0.60	0.025	0.021
0.043	0.710	0.247	0.41	0.54	0.049	0.037
0.065	0.698	0.237	0.37	0.53	0.065	0.055
0.079	0.692	0.230	0.34	0.52	0.074	0.066

**Tableau 6.9** Comparaison entre les valeurs d'activités mesurées [79Sug] et calculées dans le système ternaire  $\text{AsO}_{1,5}\text{-PbO-SiO}_2$  à  $900^\circ\text{C}$   
(Les activités sont relatives à l'état standard liquide)

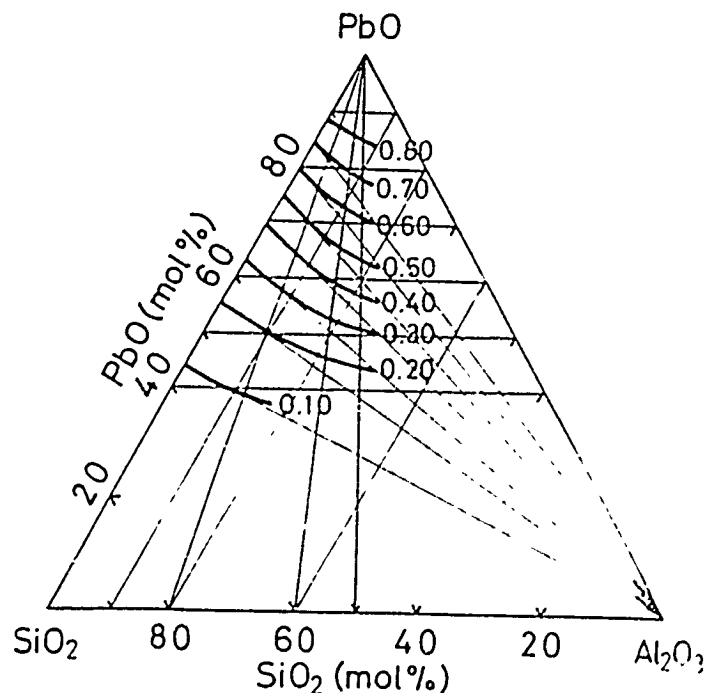
$X_{\text{AsO}_{1,5}}$	$X_{\text{PbO}}$	$X_{\text{SiO}_2}$	$a_{\text{PbO}}(\text{mes})$	$a_{\text{PbO}}(\text{calc})$	$a_{\text{AsO}_{1,5}}(\text{mes})$	$a_{\text{AsO}_{1,5}}(\text{calc})$
0.093	0.549	0.358	0.20	0.18	0.02	0.02
0.091	0.527	0.383	0.17	0.16	0.01	0.02
0.103	0.489	0.408	0.10	0.12	0.04	0.04
0.145	0.466	0.388	0.10	0.10	0.06	0.05
0.134	0.482	0.384	0.11	0.11	0.05	0.05
0.149	0.452	0.400	0.08	0.09	0.08	0.06
0.128	0.605	0.267	0.28	0.25	0.01	0.02
0.129	0.557	0.315	0.22	0.18	0.02	0.02
0.157	0.541	0.302	0.20	0.16	0.03	0.03
0.165	0.514	0.321	0.17	0.13	0.05	0.04
0.180	0.526	0.294	0.16	0.14	0.04	0.04
0.252	0.514	0.234	0.11	0.12	0.05	0.05
0.195	0.464	0.341	0.10	0.09	0.05	0.06
0.190	0.481	0.329	0.10	0.11	0.05	0.06
0.313	0.550	0.137	0.09	0.13	0.08	0.05
0.260	0.525	0.214	0.14	0.12	0.04	0.05
0.070	0.494	0.436	0.11	0.13	0.03	0.03



### 6.2.2 Système PbO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>

Sugimoto et Kozuka [78Sug] ont mesuré l'activité de PbO dans l'alliage ternaire. Même si la majorité des expérimentations ne sont pas dans le domaine d'intérêt de ce projet, nous avons considéré l'ensemble des résultats.

Leurs mesures ont été obtenues à l'aide d'une pile électrochimique dans la gamme de températures 900 - 1050°C. Leur diagramme de courbes d'isoactivité est présenté ci-dessous.



**Figure 6.12** Courbes d'isoactivité de PbO dans le liquide du système PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mesurés par [78Sug] (les activités sont relatives à l'état liquide standard)

Comme ils n'ont pas découvert le diagramme de phases ternaires de Geller et Bunting [43Gel], ils ont d'abord effectué des essais préliminaires pour déterminer la région d'homogénéité du liquide ternaire et elle correspond à la région où les mesures d'activités ont été effectuées.

Dans le diagramme expérimental, Geller et Bunting [43Gel] ont identifié trois composés ternaires:  $8\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ,  $4\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  et  $6\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . Ils n'ont cependant pas décelé la présence de deux composés sur trois dans le binaire  $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Leurs résultats sont basés sur l'analyse d'échantillons trempés et ils mentionnent que la vitesse de cristallisation des solides est extrêmement lente. Ils ont atteint une température supérieure au liquidus pour quelques compositions seulement (un seul verre est obtenu dans l'échantillon trempé) et il devient très difficile de juger si le domaine d'homogénéité de [78Sug] est en accord avec les mesures de [43Gel]. Nous pouvons cependant rappeler que les résultats de [43Gel] n'ont pas été jugés fiables dans le binaire  $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Roy et Navrotsky [84Roy] ont mesuré l'enthalpie de dissolution de verres provenant du pseudo-binaire  $\text{Pb}_{0.5}\text{AlO}_2-\text{SiO}_2$  dans du  $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  fondu à 973K. Nous ne pouvons déduire l'enthalpie de mélange à partir de ces résultats étant donné que [84Roy] n'ont pas obtenu l'enthalpie du verre pur  $\text{Pb}_{0.5}\text{AlO}_2$ . Ces résultats expérimentaux ne peuvent donc pas être utilisés.

Nous avons d'abord essayé de reproduire les mesures d'activité de [78Sug]. En lisant sur un de leurs diagrammes, nous avons retrouvé les mesures de tension électrochimique pour différentes compositions et avons donc retrouvé l'activité de  $\text{PbO}_{(l)}$  à partir des équations d'énergie libre du chapitre 3. Ces activités expérimentales à 1000°C sont données au tableau 6.10.

Lors de premières tentatives de modélisation, nous avons rencontré de nombreuses difficultés pour reproduire la forme des courbes d'isoactivité expérimentales. En effet, les mesures de [78Sug] ne semblent pas tendre vers les valeurs calculées pour le binaire  $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ . À contenu élevé en  $\text{PbO}$ , les courbes d'isoactivité calculées tendaient à monter—résultat du comportement proche de l'idéalité du binaire  $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ —plutôt qu'à descendre comme le montre [78Sug]. Même en ajoutant des termes ternaires importants, cette tendance ne pouvait être éliminée.

Cependant, il s'est avéré qu'en calculant sans terme ternaire la région d'homogénéité du liquide ternaire, le modèle prédisait un équilibre biphasé pour la majorité des points expérimentaux [78Sug], mais qu'il reproduisait aussi les mesures d'activité à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentales. [78Sug] disent qu'ils ont vérifié l'homogénéité du liquide sans décrire leur technique. Nous croyons qu'il est fort possible que [78Sug] aient surestimé la région d'homogénéité du liquide et que plusieurs de leurs mesures soient en réalité dans un domaine biphasé. Ces calculs d'équilibre ne tiennent pas compte des composés ternaires défendus par [43Gel]. L'existence ou non de ces

composés peut difficilement être discutée, mais nous pouvons préciser que leur présence est logique si l'on compare avec d'autres systèmes tel que  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  où on trouve des alumino-silicates. Par contre, nous n'avons trouvé aucune autre publication traitant de l'équilibre à l'état solide pour ce diagramme ternaire. Néanmoins, le fait que nous soyons à l'intérieur des marges d'incertitude pour les mesures d'activité sans terme ternaire et sans composés ternaires nous laisse croire qu'une nouvelle détermination expérimentale serait nécessaire pour ce système. Pour le moment, aucun terme ternaire n'est justifié à notre avis.

Au tableau 6.10 sont présentés l'activité de  $\text{PbO}_{(l)}$  prédite par le modèle ainsi que les solides hypothétiques dont la présence est déterminée par calcul aux points d'expérimentation. La section isotherme hypothétique à  $1000^\circ\text{C}$ , sans l'ajout de terme ternaire ou de composés ternaires, apparaît à la figure 6.13.

**Tableau 6.10** Comparaison entre les valeurs d'activités mesurées [78Sug] et calculées dans le système ternaire  $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  à  $1000^\circ\text{C}$  (Les activités sont relatives à l'état standard liquide)

Légende: PA:  $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$   
P6A:  $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$

$X_{\text{PbO}}$	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$X_{\text{SiO}_2}$	$a_{\text{PbO}}(\text{mes})$	$a_{\text{PbO}}(\text{calc})$	Solide(s)
0.882	0.039	0.078	0.85	0.85	--
0.769	0.077	0.154	0.67	0.65	--
0.660	0.113	0.226	0.50	0.48	PA
0.556	0.148	0.296	0.33	0.36	P6A
0.455	0.182	0.364	0.20	0.22	P6A
0.357	0.214	0.429	0.10	0.10	P6A
0.865	0.077	0.058	0.85	0.83	--
0.741	0.148	0.111	0.70	0.68	PA
0.625	0.214	0.161	0.56	0.53	PA
0.517	0.276	0.207	0.42	0.43	PA + P6A
0.417	0.333	0.250	0.26	0.31	P6A
0.323	0.387	0.290	0.15	0.16	P6A
0.857	0.095	0.048	0.85	0.82	--
0.727	0.182	0.091	0.72	0.70	PA
0.609	0.261	0.130	0.59	0.57	PA
0.500	0.333	0.167	0.45	0.43	PA + P6A
0.400	0.400	0.200	0.28	0.36	P6A
0.308	0.462	0.231	0.17	0.21	P6A

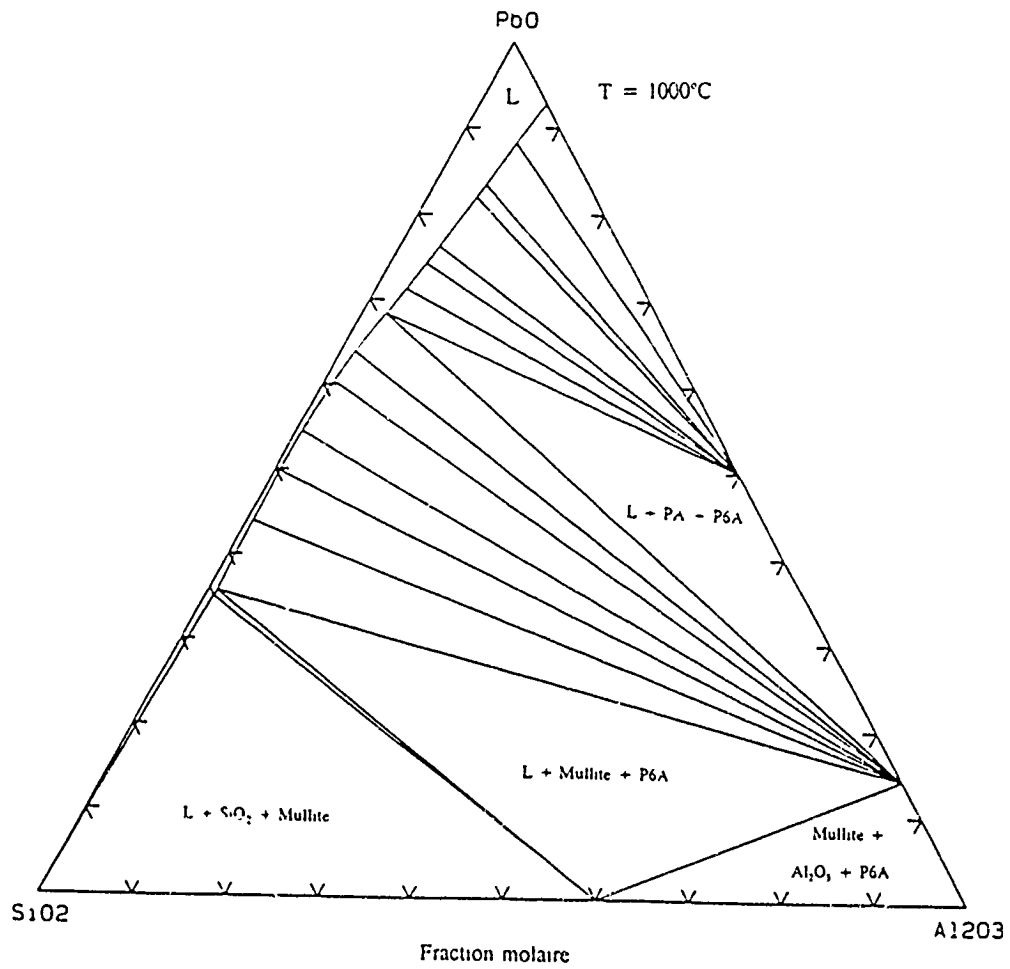


Figure 6.13 Coupe isotherme calculée à  $1000^\circ\text{C}$  dans le système ternaire  $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

### 6.2.3 Système PbO - MgO - SiO<sub>2</sub>

Argyle et Hummel [65Arg] ont étudié le diagramme de phases de ce système ternaire en observant des échantillons trempés qui avaient été auparavant ramenés à l'équilibre à haute température. Ils montrent la présence d'un composé ternaire,  $2\text{PbO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , dont la fusion est congruente à 832°C. Ce composé n'est pas stoechiométrique et il peut dissoudre une quantité appréciable de SiO<sub>2</sub>, de PbO ou de MgO [65Arg].

L'effet de MgO sur l'activité de PbO dans le ternaire PbO-MgO-SiO<sub>2</sub> a été obtenu à l'aide d'une pile électrochimique [77Sug, 78Sug, 82Tas], par spectrométrie de masse sur une cellule de Knudsen [77Ouc] et par équilibre avec un alliage de plomb [57Ric]. Les résultats d'activité de ces auteurs sont en bon accord.

Nous n'avons pas tenté de calculer le diagramme de phases ternaires, principalement à cause du composé ternaire non stoechiométrique. Nous avons donc concentré nos efforts sur les mesures d'activité expérimentales.

Aucune donnée expérimentale n'a été retrouvée concernant le liquide binaire PbO-MgO. En le posant idéal, nous avons eu besoin d'un terme ternaire pour reproduire les expérimentations à l'intérieur des marges d'incertitude. Nous savons que les interactions dans le binaire PbO-MgO sont faibles et l'inclusion d'un écart à l'idéalité raisonnable

n'aide en rien à l'optimisation de ce ternaire. C'est pourquoi nous avons considéré qu'un liquide idéal constituait la meilleure approximation dans les circonstances.

$$\omega_{MgO - SiO_2(PbO)}^{007} = 26720 \quad J/mol \quad (6.16)$$

Aux figures 6.14 et 6.15 sont présentées respectivement les diagrammes d'isoactivité expérimental et calculé.



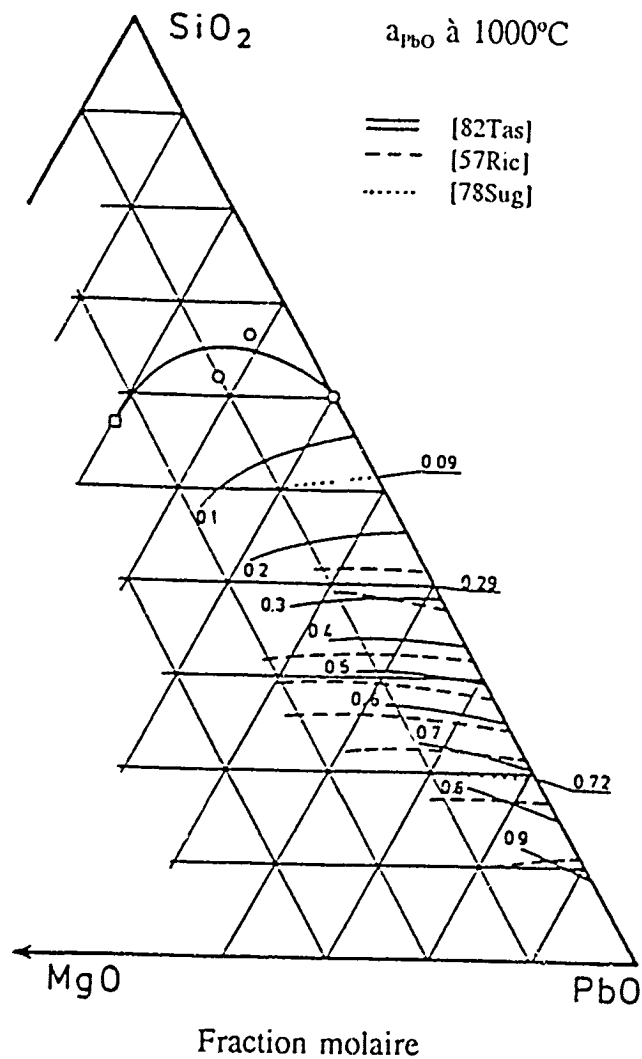
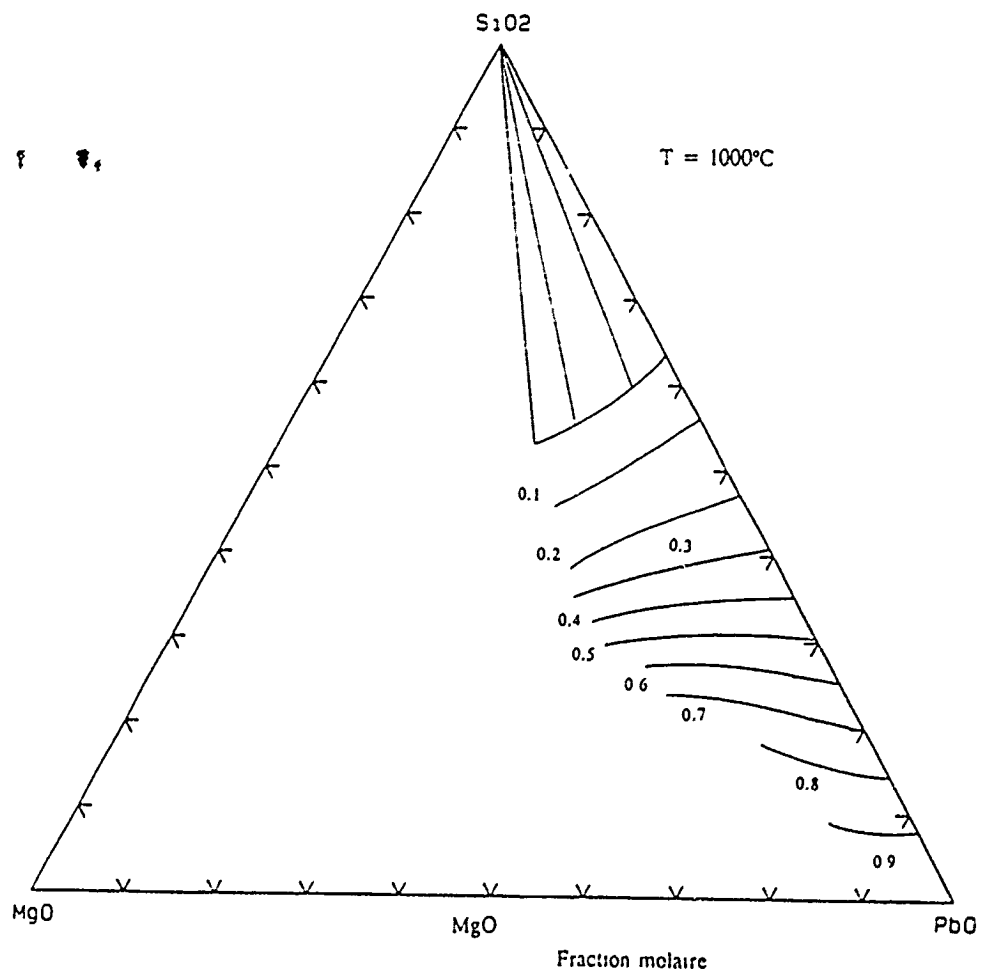


Figure 6.14 Courbes d'isoactivité de PbO expérimentales à 1000°C dans le liquide du système PbO-MgO-SiO<sub>2</sub>  
(Les activités sont relatives à l'état standard liquide)



**Figure 6.15** Courbes d'isoactivité de  $\text{PbO}$  calculée à  $1000^\circ\text{C}$  dans le liquide du système  $\text{PbO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$   
(Les activités sont relatives à l'état standard liquide)

6.2.4 Système MgO - ZnO - SiO<sub>2</sub>

Le diagramme de phases de ce système a été déterminé par Segnit et Holland [65Seg] en observant des échantillons trempés qui avaient été ramenés à l'équilibre à haute température. Ils ont trouvé trois invariants ternaires présentés au tableau 6.11 ainsi qu'un eutectique sur le pseudo-binaire Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Leur diagramme expérimental apparaît ci-dessous.

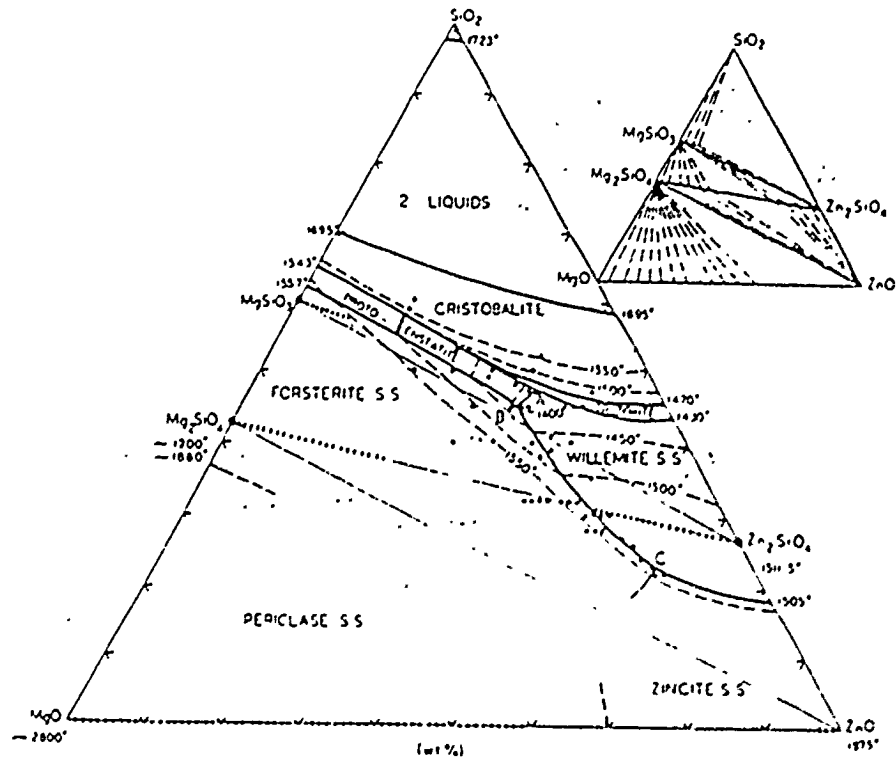


Figure 6.7 Diagramme ternaire du système MgO-ZnO-SiO<sub>2</sub> mesuré par [65Seg]

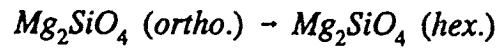
Sept ans plus tard, West et Glasser ont étudié les équilibres à l'état solide à 1200°C dans la région délimitée par  $Mg_2SiO_4$ ,  $Zn_2SiO_4$  et  $SiO_2$ . Malgré le fait que les solubilités à l'état solide dans la forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ), la willemite ( $Zn_2SiO_4$ ) et la protoenstatite ( $MgSiO_3$ ) soient similaires à celles trouvées par [65Seg], l'équilibre des phases proposé est complètement différent de celui présenté par [65Seg]. En effet, [65Seg] proposent que la majorité de la solution solide de protoenstatite soit en équilibre avec la solution solide de willemite, et que la région biphasée willemite -  $SiO_2$  est pratiquement inexistante. [72Wes] trouvent plutôt que la presque totalité de la protoenstatite est en équilibre avec la forsterite, que la willemite est presque exclusivement en équilibre avec la silice, et que la région willemite-protoenstatite est très étroite.

En plus de ces deux publications, deux groupes d'auteurs ont étudié le pseudo-binaire  $Mg_2SiO_4$ - $Zn_2SiO_4$  [62Sar, 77Web]. Sarver et Hummel [62Sar] ont analysé des échantillons trempés et ils ont déduit la solubilité à l'état solide pour la willemite et la forsterite, à 850°C et 1460°C. Weber *et al.* [77Web] ont mesuré l'invariant binaire à 1515°C par DTA et ont soutenu qu'il s'agissait d'un péritectique (et non un eutectique comme l'avaient prétendu [65Seg]) en analysant soigneusement les phases solides obtenues. Leurs solubilités pour les deux solutions solides à la température péritectique sont en bon accord avec celles de [62Sar] à 1460°C.

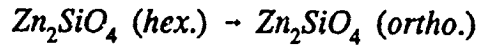
En effectuant une optimisation préliminaire, nous avons réalisé que l'équilibre des phases proposé par [72Wes] est probablement le bon puisque le système tend spontanément vers

celui-ci. Cependant, il s'est avéré que la stabilité de la solution solide protoenstatite était critique à l'obtention d'une région triphasée protoenstatite-willemite-forsterite tel qu'il a été mesuré [72Wes].

Nous savons que les propriétés en excès des solutions solides de ce ternaire sont faibles et nous avons préféré l'idéalité compte tenu du manque d'information. Nous avons donc trouvé les paramètres des phases solides afin de respecter le plus possible les solubilités mesurées [62Sar, 65Seg, 72Wes, 77Web] et l'équilibre des phases [72Wes]. La solubilité de  $Mg_2SiO_4$  aux environs de  $1500^\circ C$  [62Sar, 77Web] semble entrer en contradiction avec la mesure de [72Wes] à  $1200^\circ C$ . De plus, pour respecter cette forte solubilité aux environs de  $1500^\circ C$  il faut stabiliser à un tel point la solution solide  $MgSiO_3$  pour obtenir l'équilibre triphasé  $MgSiO_3$ - $Mg_2SiO_4$ - $Zn_2SiO_4$ , qu'on dépasse largement la solubilité mesurée de  $ZnSiO_3$  dans ce composé (8% mol.  $1400^\circ C$  [65Seg], 10% mol à  $1200^\circ C$  [72Wes]). Nous avons donc préféré accepter la solubilité de la willemite mesurée par [72Wes], ce qui nous permettait de reproduire les solutions solides de  $MgSiO_3$ ,  $Mg_2SiO_4$  et  $Zn_2SiO_4$ . Les transitions hypothétiques qui suivent ont été utilisées:

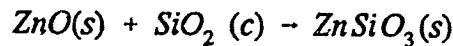


$$\Delta_{rs}G^\circ = 37110 \quad J/mol \quad (6.17)$$



$$\Delta_{rs}G^\circ = 29350 \quad J/mol$$

Pour la solution solide de protoenstatite, un composé hypothétique a été supposé pour  $ZnSiO_3$  et son énergie libre de formation à partir de  $ZnO(s)$  et  $SiO_2$  (cristobalite) est:



$$\Delta_{form}G^\circ = -16900 + 17.4461T \quad J/mol \quad (6.18)$$

Pour le liquide, nous avons eu besoin du terme ternaire suivant

$$\omega_{ZnO-SiO_2(MgO)}^{001} = 20920 \quad J/mol \quad (6.19)$$

pour positionner l'eutectique ternaire à proximité de celui mesuré par [65Seg]. Comme le domaine biphasé  $MgSiO_3(s.s.) + Zn_2SiO_4(s.s.)$  est excessivement étroit, il n'est pas possible de séparer l'invariant ternaire  $L + Mg_2SiO_4(s.s.) \rightarrow MgSiO_3(s.s.) + Zn_2SiO_4(s.s.)$  de l'eutectique ternaire autant que le démontrent les expérimentations de [65Seg]. Nos deux invariants se situent (voir tableau 6.11) à mi-chemin entre les deux points mesurés tant au niveau de la composition que de la température et nous croyons que nous sommes à l'intérieur des erreurs expérimentales. Quant à l'eutectique  $L + ZnO(s.s.) + MgO(s.s.) + Zn_2SiO_4(s.s.)$ , l'erreur dans la température est similaire à celle

répertoriée entre l'optimisation de Wu [93Wu] et les mesures antérieures de [30Bun1, 30 Bun2].

Dans le pseudobinaire  $Mg_2SiO_4$ - $Zn_2SiO_4$ , nous obtenons un eutectique à  $1497^\circ C$  à 26.5% poids  $Mg_2SiO_4$  en accord avec la mesure de  $\sim 1500^\circ C$  et 29% poids  $Mg_2SiO_4$  de [65Seg]. L'hypothèse d'un péritectique de [77Web] n'est pas rejetée, mais il est beaucoup plus aisé de reproduire une plus faible solubilité pour la solution solide de  $Zn_2SiO_4$  avec un eutectique. Compte tenu du manque d'information, nous avons préféré l'hypothèse la plus simple. Le pseudo-binaire  $Mg_2SiO_4$ - $Zn_2SiO_4$ , et l'isotherme à  $1200^\circ C$  sont présentés dans les figures 6.17 et 6.18.

**Tableau 6.11** Invariants mesurés et calculés dans le système ternaire MgO - ZnO - SiO<sub>2</sub>

invariant	% MgO	% ZnO	% SiO <sub>2</sub>	T(C)	Ref
L → W + T + P	15.5	37.0	47.5	1370 ± 5	[65Seg]
	17.5	33.0	49.5	1380.0	calculé
L + F → W + P	19.5	35.5	45.0	1385 ± 5	[65Seg]
	17.6	33.0	49.4	1380.4	calculé
L → Pe + W + Z	12.5	64.5	23.0	1500 ± 5	[65Seg]
	11.9	66.9	21.2	1437	calculé

Légende

- L: Liquide
- W: solution solide Willemite
- F: solution solide Forsterite
- P: solution solide Protoenstatite
- Pe: solution solide Périclase
- Z: solution solide Zincite
- T: Tridymite (SiO<sub>2</sub>)

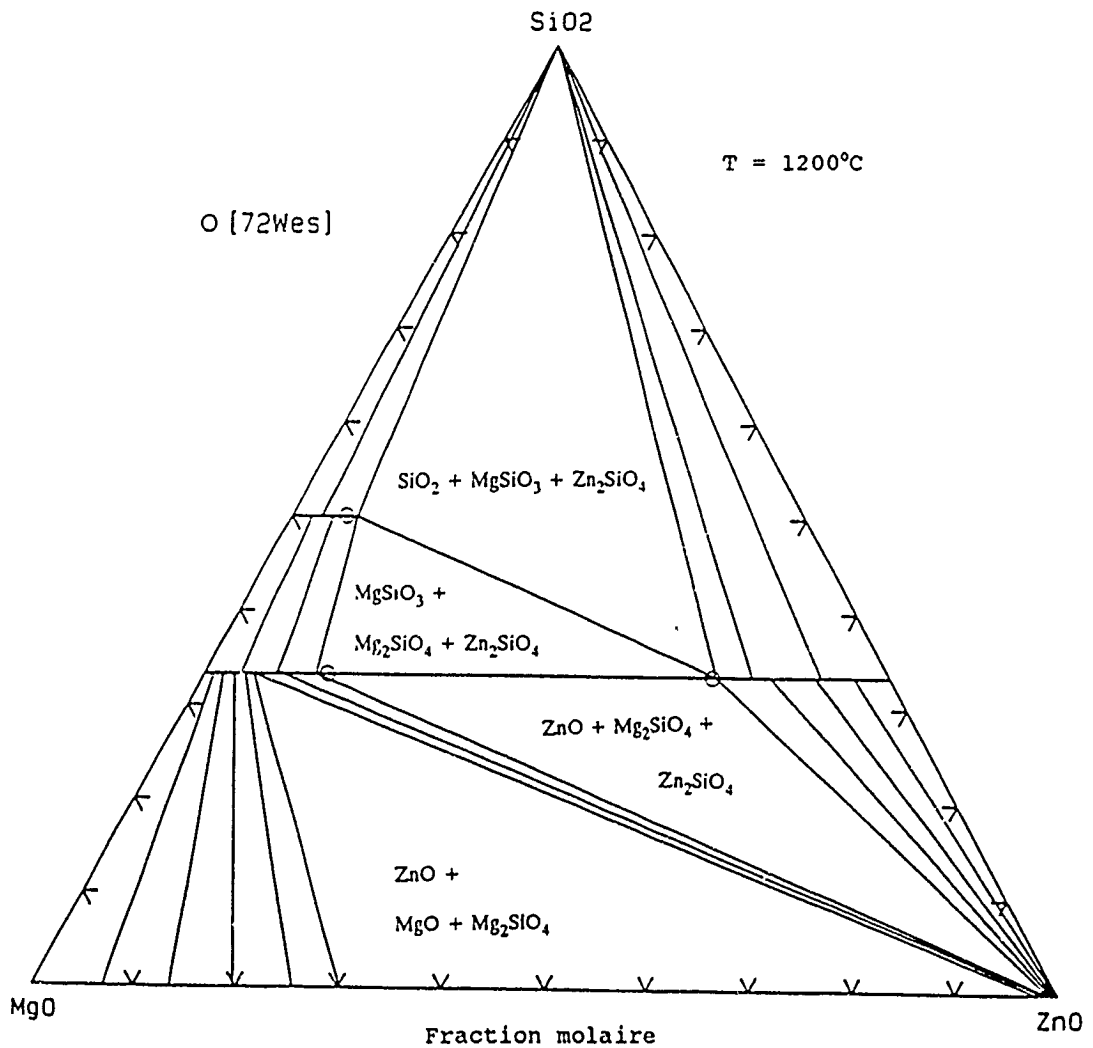


Figure 6.17 Coupe isotherme calculée à 1200°C dans le système MgO-ZnO-SiO<sub>2</sub>



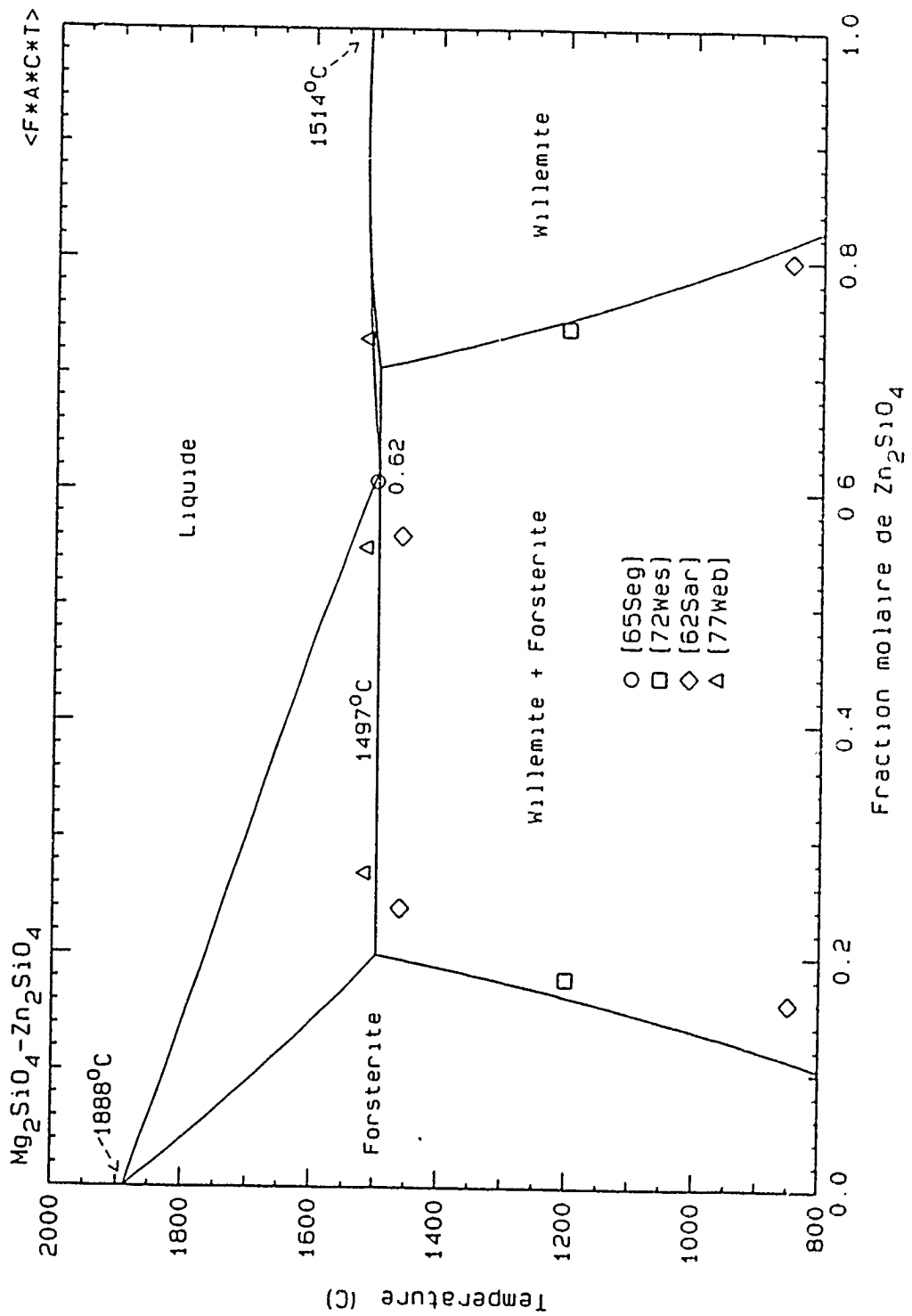


Figure 6.18 Diagramme de phases pseudobinaire du système  
 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$   
 (les courbes sont calculées)

### 6.2.5 Système ZnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>

La seule référence que nous avons trouvée pour ce système ternaire provient de Bunting [32Bun]. Des échantillons de composition connue ont été équilibrés à haute température, puis ont été trempés à l'eau. Une analyse au microscope des phases présentes a permis à [32Bun] de construire le diagramme ternaire.

Aucun composé ternaire n'a été observé et le diagramme expérimental est présenté ci-dessous. Quatre points invariants ont été détectés et ils sont présentés au tableau 6.12.

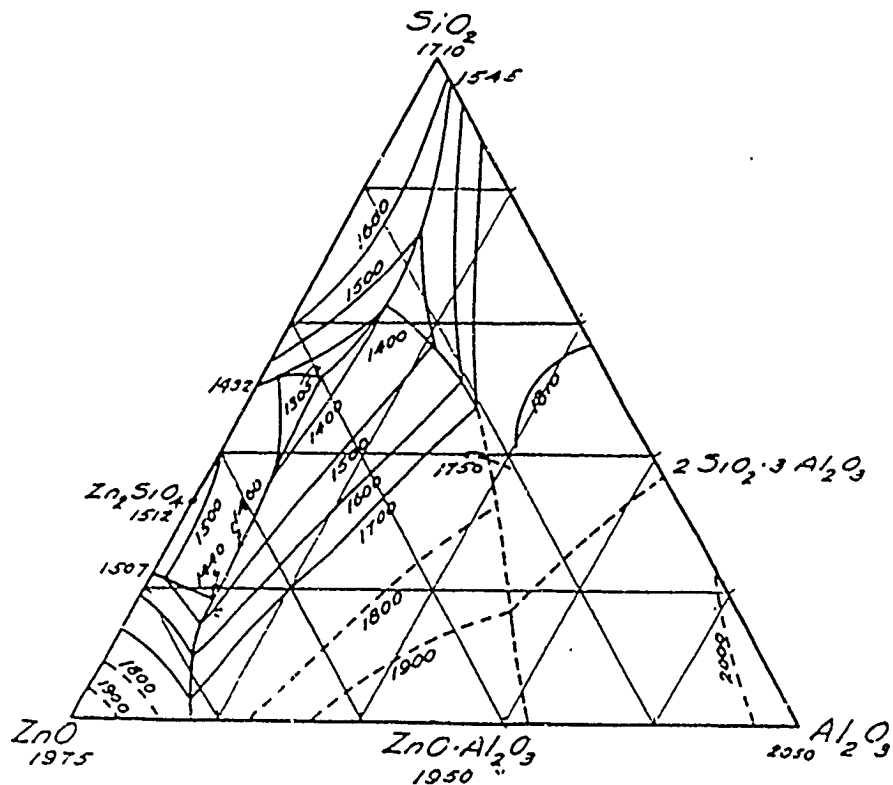


Figure 6.19 Diagramme de phases expérimental dans le système ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [32Bun]

Tableau 6.12 Invariants mesurés et calculés dans le système ternaire  
ZnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>

Invariant	X <sub>ZnO</sub>	X <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	X <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	T (°C)	Réf.
L → W + ZA + T	0.40	0.08	0.52	1305 ± 5	[32Bun]
	0.414	0.075	0.511	1312	calculé
L → Z + W + ZA	0.713	0.103	0.185	1440 ± 5	[32Bun]
	0.714	0.057	0.229	1376	calculé
L + M → T + ZA	0.26	0.11	0.63	1400 ± 5	[32Bun]
	0.222	0.127	0.650	1426	calculé
L + A → M + ZA	≈ 0.23	≈ 0.37	≈ 0.40	≈ 1750	[32Bun]

Légende:

- L: Liquide
- M: Mullite
- W: Willemite
- A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- ZA: ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Z: Zincite
- T: Tridymite

Lorsqu'on observe attentivement les résultats expérimentaux de [32Bun], on remarque que la majorité des expérimentations se retrouvent dans la région de l'eutectique ternaire à 1305 ± 5°C. C'est donc cette portion du diagramme ternaire que nous avons jugée la plus fiable. Un faible paramètre ternaire a été nécessaire pour reproduire cet eutectique à l'intérieur des erreurs expérimentales:

$$\omega_{\text{ZnO-SiO}_2}^{\text{001}}(\text{AlO}_{1.5}) = -13900 \text{ J/mol} \quad (6.20)$$

Le diagramme calculé est montré à la figure 6.20 et les invariants ternaires calculés sont fournis au tableau 6.12. Certaines différences apparaissent et doivent être expliquées.

Dans la région de  $Zn_2SiO_4$ , la courbe du liquidus se situe à des températures plus basses que ne l'a mesuré Bunting [32Bun]. La différence est appréciable et elle atteint même près de  $65^\circ C$  à l'eutectique ternaire. Cependant, dans le binaire  $ZnO-SiO_2$ , Wu [93Wu] a trouvé que l'eutectique entre  $ZnO-Zn_2SiO_4$  du même auteur n'était pas thermodynamiquement cohérent avec la pente limite de la willemite du côté de  $SiO_2$ . Il a évalué que le liquidus entre  $Zn_2SiO_4-SiO_2$  était plus précis et son eutectique binaire calculé entre  $ZnO-Zn_2SiO_4$  se situe  $42^\circ C$  plus bas que celui mesuré par Bunting [30Bun2]. Cette différence dans le binaire se répercute évidemment dans le ternaire et il se peut qu'elle soit due à la même difficulté expérimentale. Une autre explication possible serait la présence de solubilité à l'état solide, mais Bunting [32Bun] n'en a pas détecté et, dans d'autres ternaires contenant  $ZnO$  et  $SiO_2$ , Wu [93Wu] n'a pas trouvé d'autres indices de cette solubilité.

Une autre différence notable provient de la courbure de l'univariant entre la mullite et le composé  $ZnO.Al_2O_3$ . Le diagramme calculé montre une courbure concave vers le champ de cristallisation de  $ZnO.Al_2O_3$  tandis que l'inverse est présenté dans le diagramme mesuré [32Bun]. Également, à l'invariant ternaire ( $L + M \rightarrow T + ZA$ ), la composition en zincite calculée est près de 4% at. plus faible que celle donnée par Bunting. Dans ces deux cas, nous croyons être à l'intérieur des erreurs expérimentales.

Dans le premier cas, il y a peu de points expérimentaux dans la région de l'univariant pour soutenir une courbure quelconque. Dans le deuxième cas, les points expérimentaux sont nombreux pour déterminer le contenu en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais ils ne permettent pas une bonne précision pour le contenu en  $\text{ZnO}$ . La température calculée de ce dernier univariant est plus élevée, mais nous ne pouvons l'abaisser sans affecter la composition de l'eutectique ternaire et de la région riche en  $\text{ZnO}$ .

Le diagramme calculé n'est pas présenté dans la région riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour la simple raison que l'alumine est soluble dans la mullite et que cette solubilité n'a pas été considérée dans le calcul. Cette omission n'a aucune conséquence négative dans la section présentée étant donné que la mullite est stoechiométrique du côté de la silice.

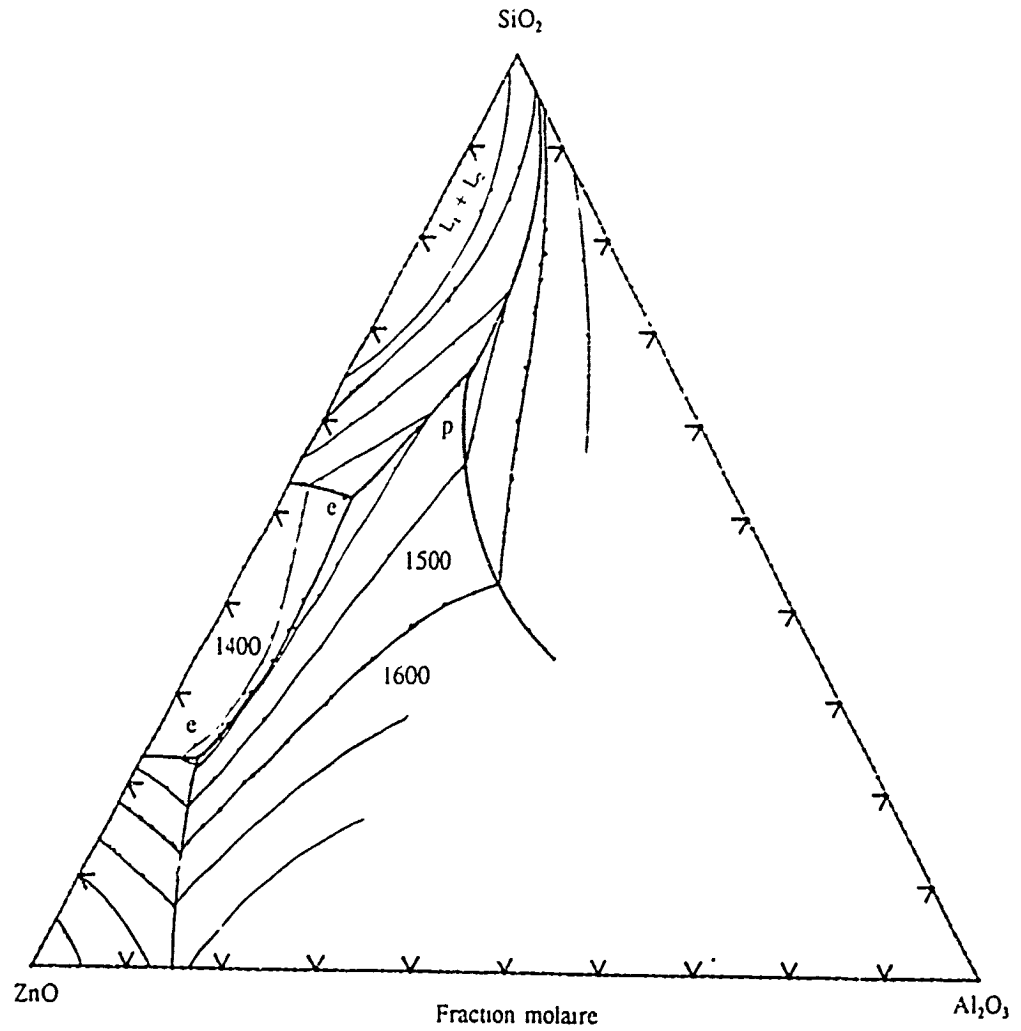


Figure 6.20 Diagramme de phases calculé dans le système  
ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

### 6.3 Systèmes multicomposants

#### 6.3.1 Solubilité du cuivre dans les laitiers

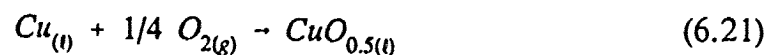
La solubilité du cuivre dans les laitiers a attiré l'attention de nombreux chercheurs vu son importance dans l'économie des procédés industriels de convertissage du cuivre. Le contenu en cuivre des laitiers industriels provient de deux sources: la solubilité thermodynamique, que l'on cherche à modéliser dans ce travail, et l'entraînement mécanique de particules de matte. Ce dernier aspect n'est pas inclus dans la modélisation. La solubilité thermodynamique semble être influencée substantiellement par la présence de soufre dans le laitier [81Jal] et il sera intéressant de voir le comportement du modèle lorsqu'on simulera des équilibres matte-laitier.

##### 6.3.1.1 Laitier à base de $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Le laitier qui est utilisé dans l'industrie extractive du cuivre, au Canada et généralement dans le reste du monde, est basé sur le ternaire  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . C'est une des raisons qui nous a motivé à accorder beaucoup de soins à reproduire les résultats expérimentaux. Plusieurs auteurs ont mesuré la solubilité du cuivre dans des laitiers contenant  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [66Rud, 69Mih, 72Alt, 72Tog, 74Bai, 75Tay, 78Ell]. Ils ont tous procédé plus ou moins de la même façon, i.e. qu'ils ont équilibré un alliage de cuivre avec le

laitier et ils ont par la suite mesuré le contenu en cuivre du laitier en fonction de la pression partielle d'oxygène imposée. Quatre de ces publications [72Alt, 72Tog, 75Tay, 78Eil] ont utilisé un alliage Cu-Au plutôt que du cuivre pur [66Rud, 69Mih, 74Bai], ce qui leur a permis de faire varier l'activité du cuivre, mais surtout leur a donné un moyen de détecter la quantité de métal entraîné dans le laitier. En effet, l'or ne s'oxyde pratiquement pas aux pressions partielles d'oxygène utilisées et sa présence dans le laitier provient nécessairement d'un entraînement mécanique. Les résultats expérimentaux peuvent alors être corrigés afin de découvrir la réelle solubilité du cuivre dans le laitier. Seuls Taylor et Jeffes [75Tay] ont obtenu des résultats qui n'étaient pas saturés en silice. Ils ont réussi ceci en utilisant une technique de lévitation leur permettant de ne pas avoir de contact laitier-creuset. Les autres auteurs ont utilisé un creuset en SiO<sub>2</sub> et ont donc obtenu des résultats saturés en silice.

Le cuivre se dissout dans le laitier sous la forme CuO<sub>0,5</sub>, i.e. avec l'état d'oxydation correspondant à Cu<sup>1+</sup>. Ainsi, la solubilité du cuivre sera reliée à l'activité et au coefficient d'activité de l'oxyde de cuivre dans le laitier. Cette activité ne dépend pas du modèle, mais seulement des conditions expérimentales selon l'équation





Ainsi, en connaissant l'énergie libre de formation de  $\text{CuO}_{0.5(l)}$ , l'activité du cuivre dans l'alliage métallique et la pression partielle d'oxygène, l'activité de  $\text{CuO}_{0.5}$  expérimentale peut être obtenue avec

$$a_{\text{CuO}_{0.5}} = K a_{\text{Cu}} P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (6.22)$$

où  $K$  est la constante d'équilibre de l'équation 6.21. Quant au coefficient d'activité de  $\text{CuO}_{0.5}$  dans le laitier, il est fonction de la modélisation. Il est donc primordial ici de prédire correctement le coefficient d'activité en fonction de la température et de la composition du laitier.

Les expérimentations de [75Tay] montrent que le coefficient d'activité varie peu lorsque le ratio Fe/Si est changé. En effet, leurs mesures ont été obtenues pour des ratios variant de 4.62 à 1.66, et leur solubilité n'est pas très différente des résultats saturés en  $\text{SiO}_2$  qui correspondent *grosso modo* à un ratio de 1.6. De plus, les expérimentations ne semblent pas indiquer une variation de solubilité en changeant le ratio  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Pour une même activité de  $\text{CuO}_{0.5}$ , si nous baissons l'activité du cuivre métallique, il faut nécessairement augmenter la pression partielle en oxygène. Cela aura comme conséquence d'augmenter le contenu d'ions ferriques et d'augmenter le ratio  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Ce changement d'état d'oxydation ne semble avoir d'influence. Ainsi, même si aux pressions partielles étudiées le contenu en  $\text{FeO}_{1.5}$  n'est jamais très élevé (un ratio  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  jamais supérieur à 0.5), cela semble indiquer que les interactions  $\text{FeO}-\text{CuO}_{0.5}$  et  $\text{FeO}_{1.5}-\text{CuO}_{0.5}$  sont du même ordre de grandeur. Comme l'état d'oxydation du fer n'est pas significatif, tous

les résultats sont présentés sur la forme de solubilité du cuivre dans le laitier en pourcentage poids versus l'activité de  $(\text{Cu}_2\text{O})^{1/2}$ , sans faire mention du ratio  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

Lorsque l'on compare les résultats des expérimentations saturées en  $\text{SiO}_2$ , on note un bon accord pour les solubilités plus faibles que 3% poids, et une dispersion plus grande pour les résultats au-dessus de cette teneur. En particulier, [66Rud, 69Mih, 72Tcg, 74Bai] obtiennent des solubilités plus faibles que les autres [72Alt, 75Tay, 78EII].

Il est important de noter ici que, comme décrit précédemment dans une autre section, les interactions  $\text{FeO-CuO}_{0.5}$  et  $\text{FeO}_{1.5}\text{-CuO}_{0.5}$  n'ont pu être quantifiées précisément dans l'évaluation des binaires. Pour l'optimisation ici, nous avons donc optimisé simultanément les binaires  $\text{FeO-CuO}_{0.5}$ ,  $\text{FeO}_{1.5}\text{-CuO}_{0.5}$ , le ternaire  $\text{FeO-FeO}_{1.5}\text{-CuO}_{0.5}$  ainsi que le quaternaire étudié ici. Les paramètres des binaires sont présentés à la section 6.1.5.6 et nous avons eu besoin d'un terme ternaire pour prédire correctement les résultats expérimentaux.

$$\omega_{\text{FeO-SiO}_2(\text{CuO}_{0.5})}^{301} = -96230 + 146.4T \quad \text{J/mol} \quad (6.23)$$

Les solubilités prédites sont comparées aux résultats expérimentaux dans les figures 6.21 et 6.22.

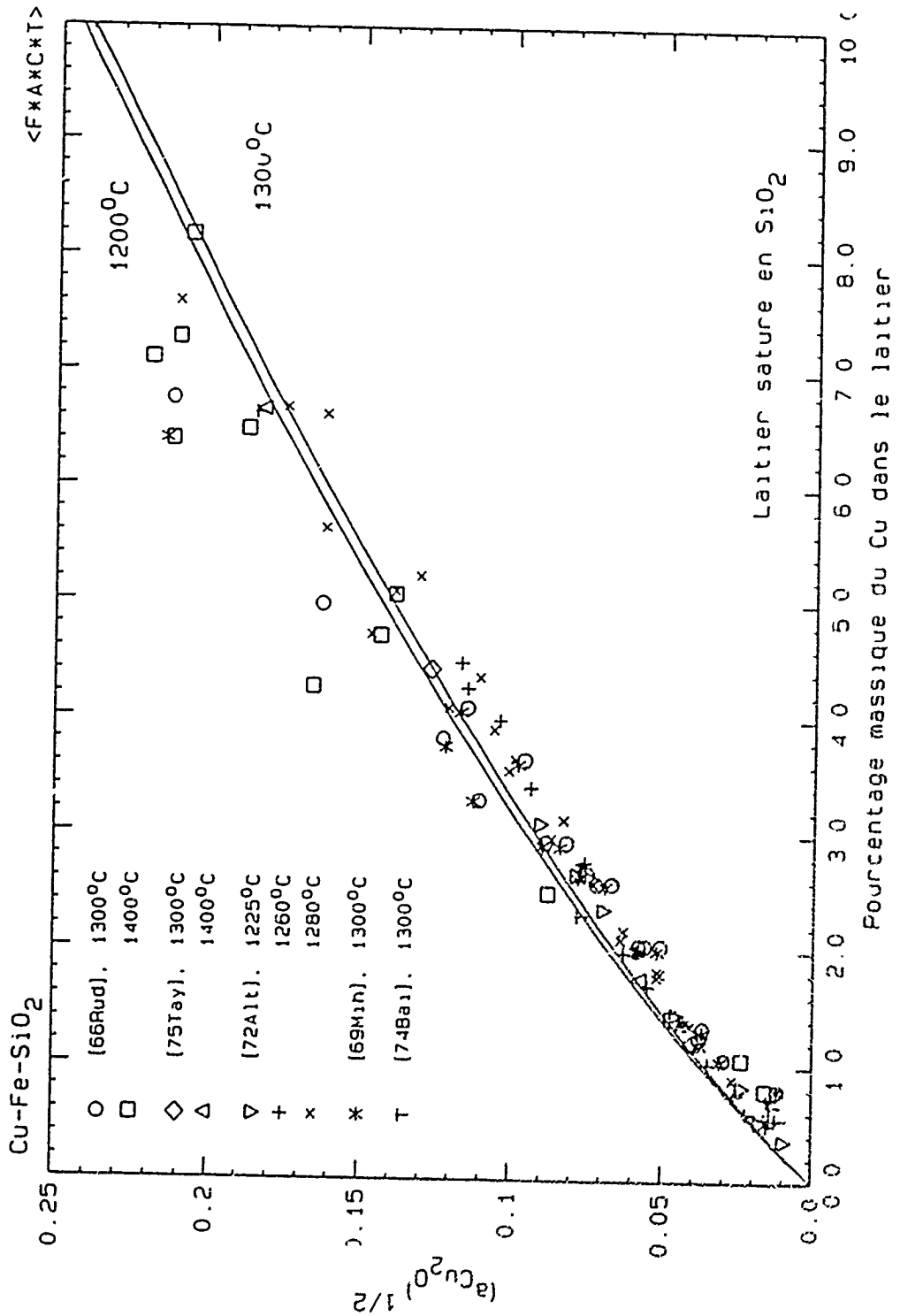


Figure 6.21 Solubilité du cuivre dans un laitier  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  saturé en  $\text{SiO}_2$  (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

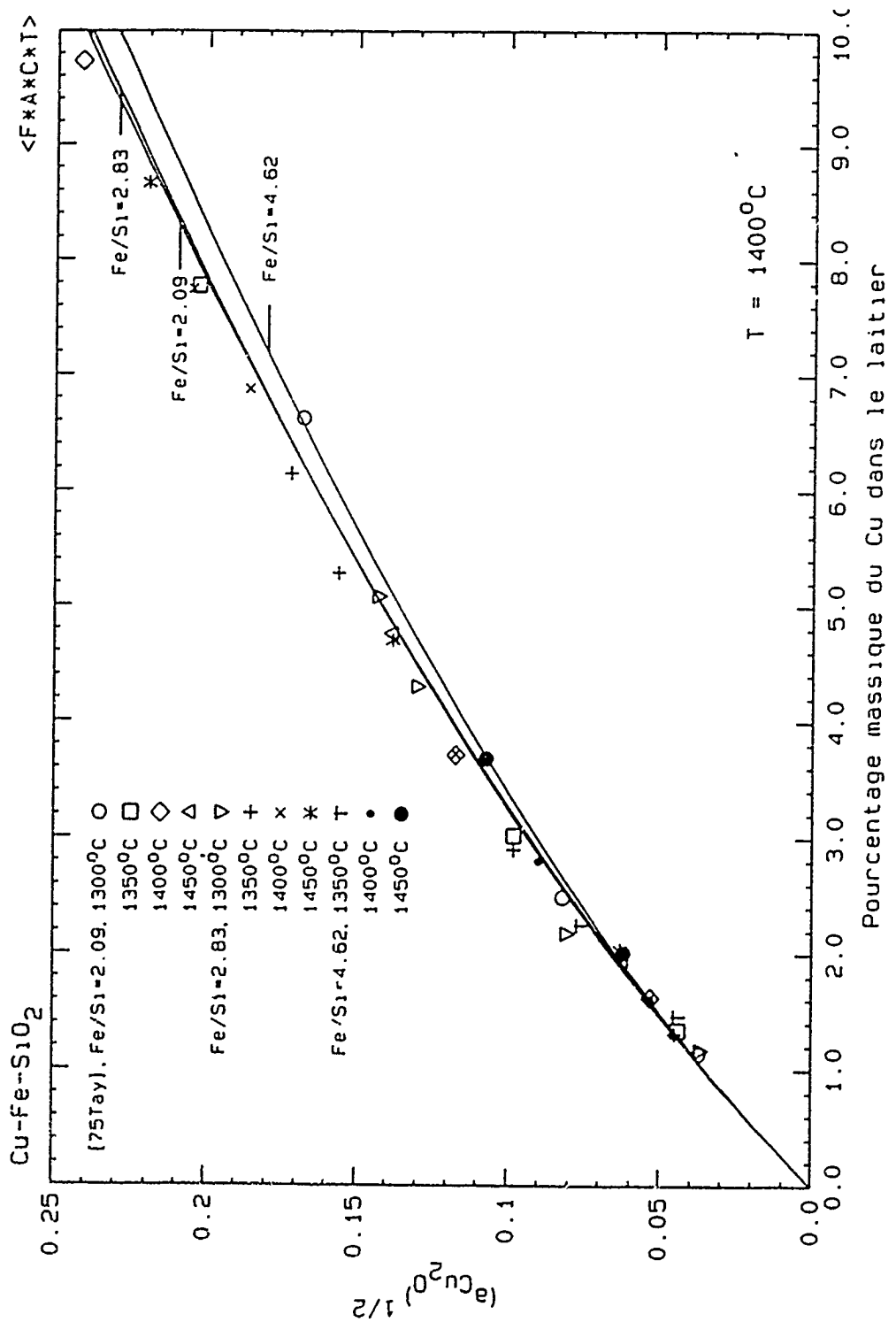


Figure 6.22 Solubilité du cuivre dans un laitier FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> non saturé en silice  
 (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

### 6.3.1.2 Influence de l'alumine

L'alumine est une impureté fréquente dans les fondants industriels. Par exemple, sa teneur dans le laitier produit à la division Horne de Noranda Inc. oscille aux environs de 8% poids. Plusieurs études sont venues compléter les travaux expérimentaux de la section précédente et ont étudié l'influence de l'alumine sur la solubilité du cuivre dans un laitier constitué principalement de  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [69Tog, 74Bai, 75Nag1, 78Alt, 78EII, 83See, 84Red].

[74Bai, 78Alt, 78EII] ont obtenu leurs résultats dans un creuset de  $\text{SiO}_2$  tandis que les autres [69Tog, 75Nag1, 83See, 84Red] ont utilisé un creuset d'alumine. La dispersion des résultats est beaucoup plus grande que dans le cas précédent et il semble que les mesures obtenues dans un creuset d'alumine donnent une moins grande solubilité que les mesures dans le creuset de silice, à l'exception peut-être des résultats de [74Bai]. Pourtant, dans tous les cas, le ratio Fe/Si varie peu.

Il est cependant important de mentionner ici quelques facteurs qui pourraient aider à comprendre cette grande dispersion. Nagamori *et al.* [75Nag1] mentionnent que l'attaque du creuset d'alumine était si sévère qu'ils ont dû réduire le temps d'équilibre de moitié, de 20 à 10 heures. Il est probable que plusieurs de leurs expérimentations ne sont pas à l'équilibre. De plus, lorsqu'on observe attentivement les résultats de Reddy *et al.* [84Red], certains de leurs laitiers saturés en alumine en contiennent si peu ( $< 0.5\%$

poids) que leurs analyses chimiques devraient normalement ressembler au diagramme accepté pour le ternaire FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. En effet, pour une même composition de départ et une pression partielle en oxygène donnée, le ratio Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> devrait être pratiquement identique dans les analyses de [84Red] que dans le diagramme ternaire accepté [93Wu]. À titre d'exemple, à une pression partielle en oxygène de 10<sup>-8</sup> atm, voici les résultats obtenus et ceux acceptés [93Wu]:

**Tableau 6.13** Comparaison entre la composition d'un laitier expérimental [84Red] et celle acceptée dans ce travail

Espèce	[84Red]	Accepté
FeO	36.6	54.8
FeO <sub>1,5</sub>	35.0	15.1
SiO <sub>2</sub>	24.8	30.0

Les pourcentages présentés sont en poids. Ainsi, la prise de mesures dans un creuset d'alumine semble comporter de sérieuses difficultés. Néanmoins, nous pouvons noter que presque tous les auteurs [78Alt, 78Ell, 83See, 84Red] remarquent une diminution de la solubilité du cuivre avec l'ajout d'alumine.

Nous avons optimisé un terme ternaire pour reproduire ces résultats et ceux de la section sur la solubilité du cuivre dans les laitiers CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$\omega_{AlO_{1.5}-SiO_2(CuO_{0.5})}^{101} - 104600 \quad J/mol \quad (6.24)$$

Les valeurs prédites sont comparées aux mesures expérimentales à la figure suivante. Il faut mentionner ici que le terme ternaire est approximatif étant donné que les ternaires FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'ont pas été optimisés au moment de la rédaction de cette thèse. Cependant, nous croyons nous situer relativement à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale.

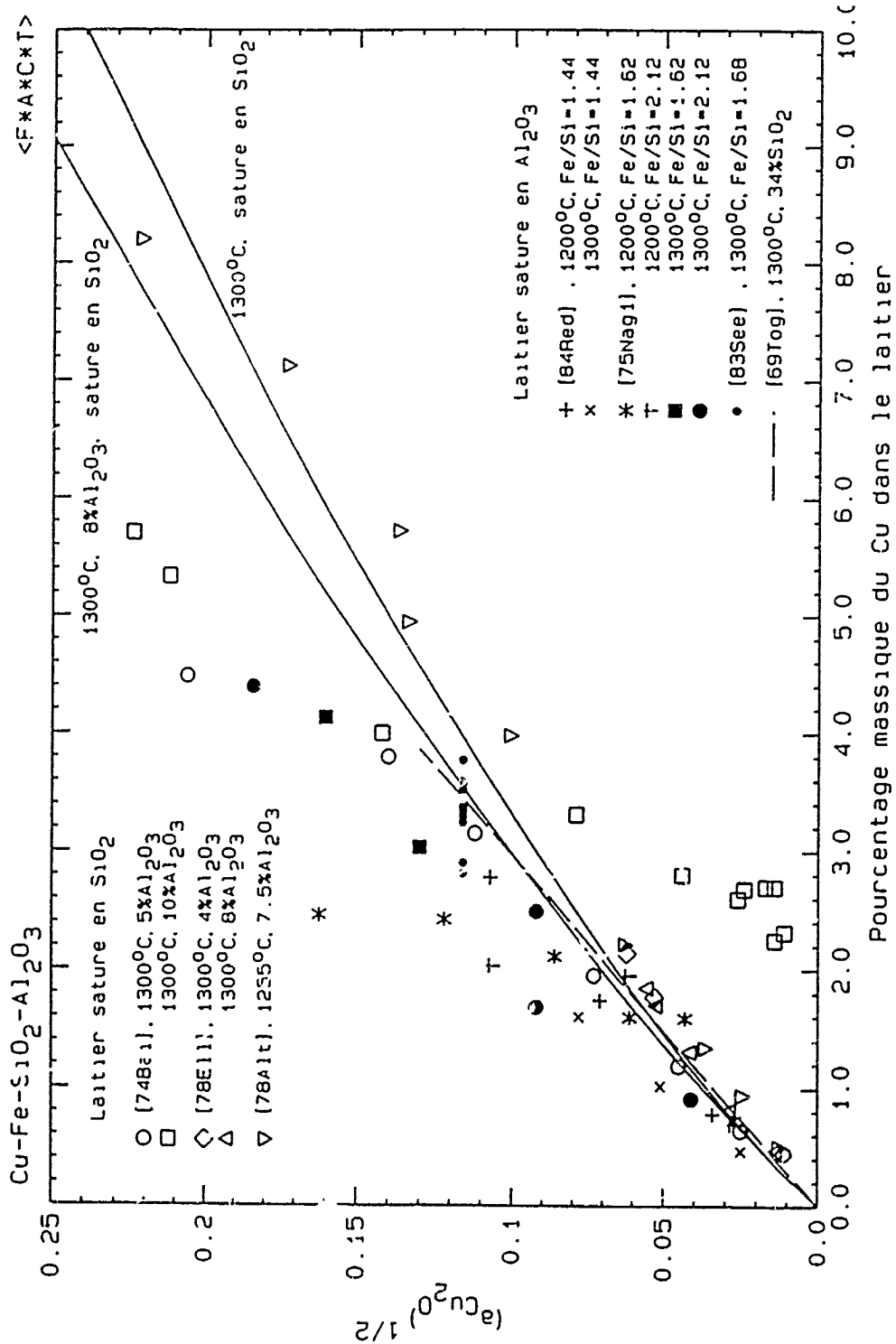


Figure 6.23 Influence de l'alumine sur la solubilité du cuivre dans un laitier de type fayalite.  
 (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)



### 6.3.1.3 Influence de la magnésie

En général, la magnésie (MgO) n'est pas présente en grande quantité dans les laitiers industriels utilisés pour le smeltage du cuivre. Par exemple, dans le procédé Noranda, le contenu ne dépasse pas 2% poids.

Nous avons trouvé une seule publication donnant l'influence de MgO sur la solubilité du cuivre dans un laitier. Elliott *et al.* [78EII] ont obtenu des mesures expérimentales sur un laitier de FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> saturé en silice. Avec près de 4% poids MgO, ils soutiennent que la solubilité du cuivre est diminuée. En comparant leurs résultats avec ceux qu'ils ont obtenus sans magnésie [78EII], on peut dire que l'influence est statistiquement nulle et que la magnésie n'a pas d'influence significative. Sans terme ternaire, nous obtenons une légère augmentation de la solubilité du cuivre qui est à l'intérieur des marges d'erreur expérimentales.

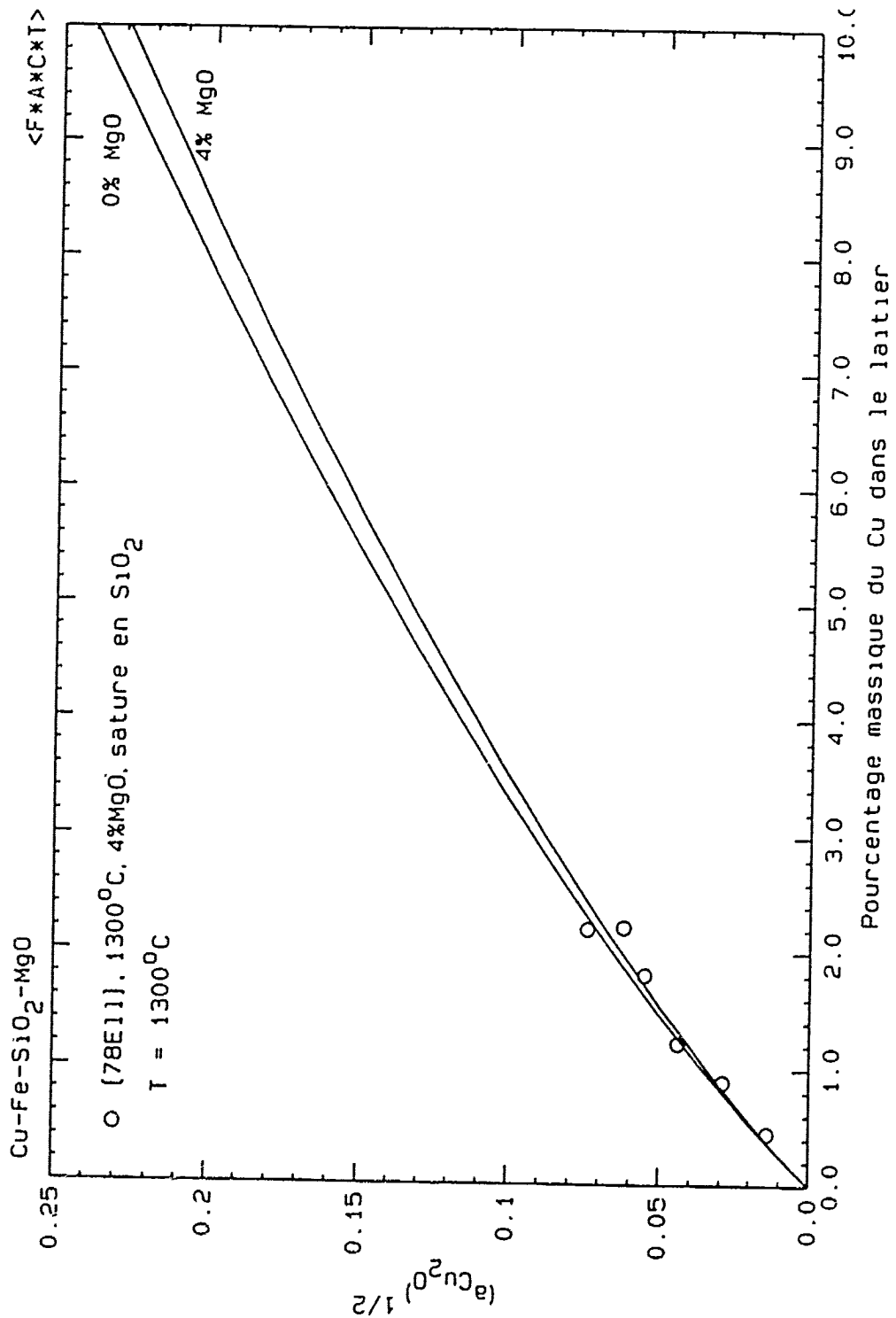


Figure 6.24 Influence de la magnésie sur la solubilité du cuivre dans un laitier de type fayalite saturé en  $\text{SiO}_2$  (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées)

#### 6.3.1.4 Influence de la chaux

La chaux diminue de façon substantielle la solubilité du cuivre dans le laitier de type fayalite. Elliott *et al.* [78EII] et Altman [78Alt] ont obtenu l'influence de la chaux dans un laitier saturé en silice à 1300 et 1250°C respectivement. Elliot *et al.* [78EII] a fait varier le contenu de CaO dans son laitier entre 4 et 10.5% poids tandis que Altman [78Alt] l'a maintenu relativement constant aux environs de 9%. Leurs résultats sont présentés à la figure 6.25 en comparaison des solubilités prédites par le modèle. De plus, [78Alt] a étudié l'effet combiné de la chaux et de l'alumine sur la solubilité du cuivre dans un laitier de type fayalite saturé en SiO<sub>2</sub>. La comparaison de la modélisation avec les mesures expérimentales est donnée à la figure 6.26.

Dans un creuset d'alumine, See et Rankin [83See] ont mesuré l'influence de la chaux sur la solubilité du cuivre dans un laitier avec un ratio atomique initial Fe/Si = 1.68. Ils ont répété à plusieurs reprises leur expérimentation à une pression partielle en oxygène de  $5 \times 10^{-8}$  atm et à une température de 1300°C. Leur analyse chimique leur donne un contenu en alumine et en chaux respectivement d'environ 13 et 9% poids, et une solubilité du cuivre entre 2.35 et 2.82% poids. Dans les mêmes conditions, le modèle prédit une solubilité thermodynamique de 2.85%.

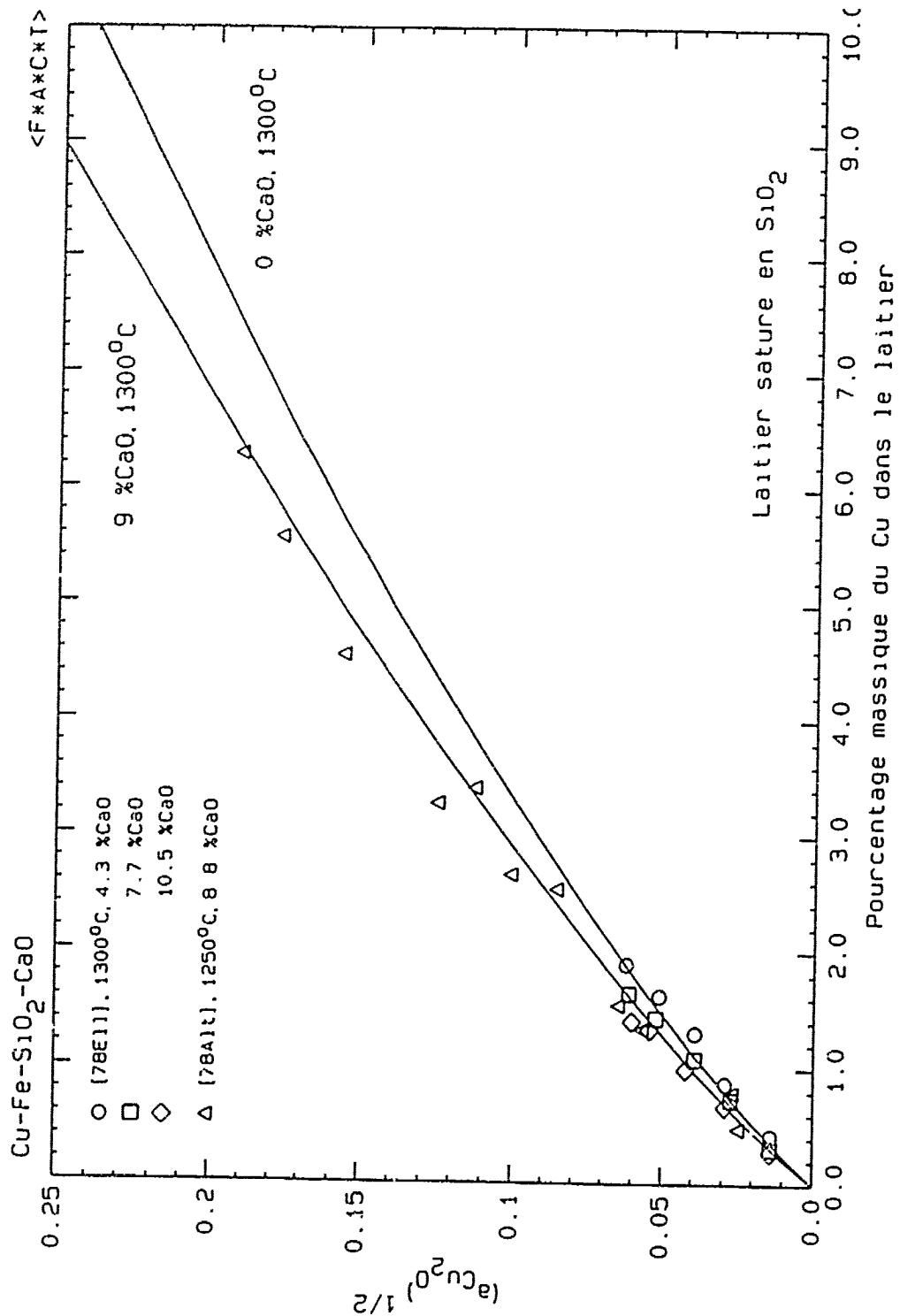


Figure 6.25 Influence de la chaux sur la solubilité du cuivre dans un laitier de type fayalite saturé en  $\text{SiO}_2$  (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

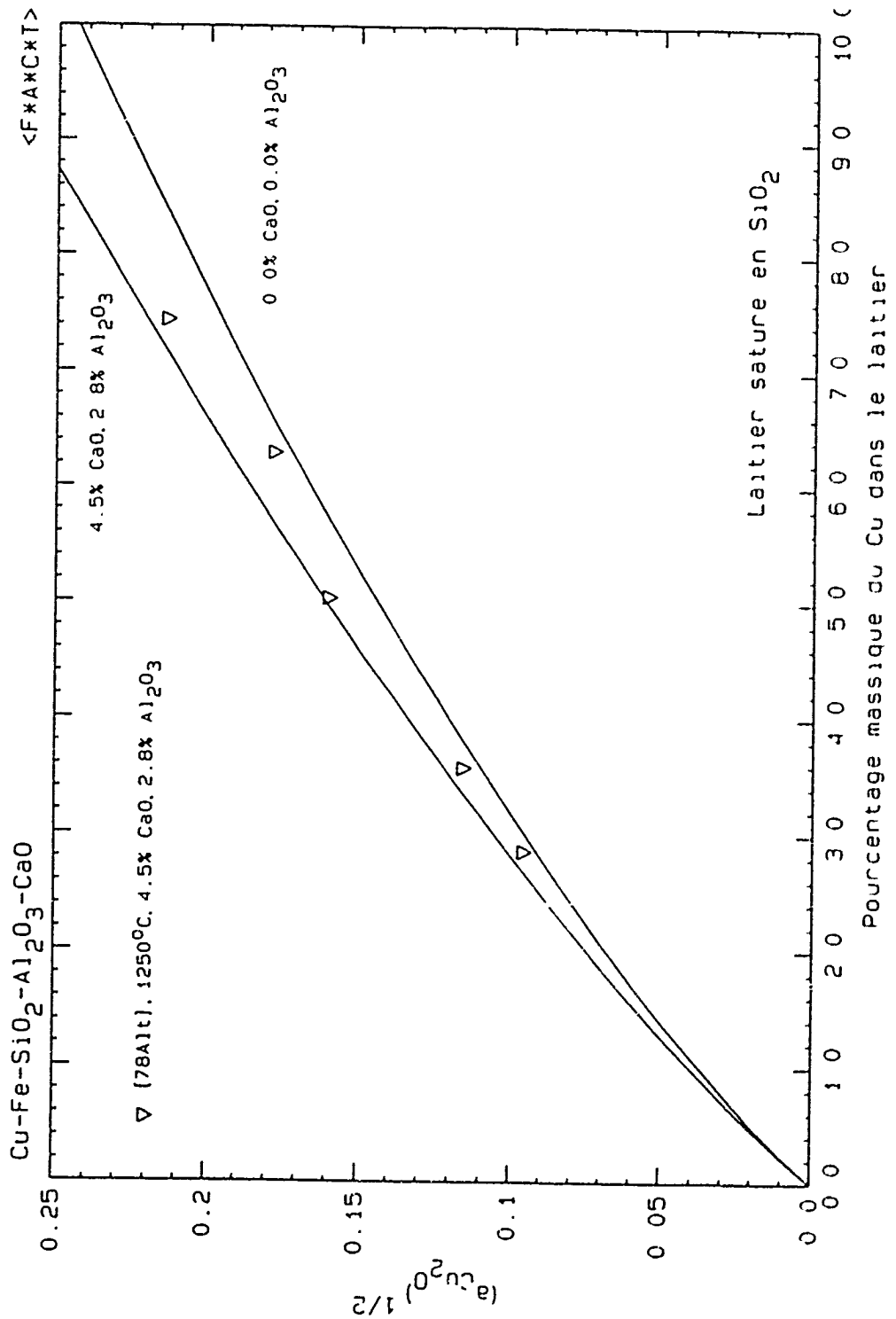


Figure 6.26 Influence de la chaux et de l'alumine sur la solubilité du cuivre dans un laitier de type fayalite saturé en  $\text{SiO}_2$  (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées).

### 6.3.2 Solubilité de l'arsenic dans le laitier

#### 6.3.2.1 Laitier à base de FeO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>

Contrairement au cuivre, dont la présence dans le laitier sous la forme Cu<sup>1+</sup> a été confirmée par de nombreuses études, le phénomène de dissolution de l'arsenic suscite encore plusieurs débats. Dabbs et Lynch [83Dab2] ont rassemblé sur un diagramme leurs expérimentations ainsi que celles qu'ils ont repérées dans la littérature [75Nag2, 78Kas, 81Lyn, 82Joh] et, même si la dispersion des données est importante, la relation suivante semble être respectée.



où les crochets signifient "dans le laitier". Ainsi cela confirme que l'arsenic apparaît sous la forme monoatomique, tel qu'on pouvait s'y attendre.

Le débat concerne surtout l'état d'oxydation de l'arsenic dans le laitier. [75Nag2, 81Lyn, 83Dab2] soutiennent qu'il est présent sous forme élémentaire, i.e. As<sup>0</sup>: ils n'ont pas trouvé de relation entre la pression d'oxygène et le contenu en arsenic dans le laitier. En effet, si l'arsenic était sous la forme d'un oxyde, i.e. avec un nombre d'oxydation positif et différent de zéro, une augmentation de la pression d'oxygène entraînerait une activité de l'oxyde plus élevée et donc une teneur en As dans le laitier plus importante. La dissolution atomique semble inusitée compte tenu de la structure ionique-covalente du

laitier et ce comportement est contredit par [78Kas, 80Yoz, 84Jim] qui trouvent une dissolution ionique. De plus, un argument de [83Dab2] en faveur de la dissolution atomique est erroné: ils soutiennent prouver leur point par le fait qu'ils n'ont détecté par spectrométrie de masse que la forme atomique de l'As dans leurs analyses de la phase gazeuse au-dessus d'un laitier. Cette conclusion est équivalente à dire que le composé  $ZnS_{(s)}$  n'existe pas puisque la phase gazeuse résultante ne contient pratiquement que  $Zn_{(g)}$  et  $S_{2(g)}$ . L'hypothèse de dissolution sous forme  $As^0$  est donc rejetée.

[78Kas, 80Yaz, 84Jim] ont mesuré la solubilité de l'arsenic dans un laitier  $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$  saturé en  $SiO_2$ , en l'équilibrant avec un alliage de cuivre. Ils ont donc obtenu un coefficient de distribution  $L^{S/Cu}$  en fonction de la pression d'oxygène, défini comme

$$L^{S/Cu} = \frac{\% \text{ As dans le laitier}}{\% \text{ As dans le cuivre}} \quad \text{en poids} \quad (6.26)$$

Comme la teneur en arsenic du laitier et du cuivre est faible, le pourcentage massique d'arsenic est à peu près égal à

$$\begin{aligned} \% \text{ As}_S &\sim K_S (X_{As})_S \\ \% \text{ As}_{Cu} &\sim K_{Cu} (X_{As})_{Cu} \end{aligned} \quad (6.27)$$

où  $K_S$  et  $K_{Cu}$  sont les constantes de proportionnalité dans le laitier et le cuivre respectivement, dépendantes de la composition des phases. De plus, dans cette région diluée, la loi de Henry devrait être respectée, i.e. que le coefficient d'activité de l'arsenic est une constante. On peut donc conclure que

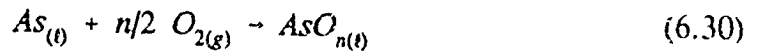
$$\begin{aligned} \% As_S &\sim K_S \left( \frac{a_{AsO_n}}{\gamma_{AsO_n}^o} \right)_S \\ \% As_{Cu} &\sim K_{Cu} \left( \frac{a_{As}}{\gamma_{As}^o} \right)_{Cu} \\ L^{S/Cu} &\sim \frac{K_S}{K_{Cu}} \frac{(\gamma_{As}^o)_{Cu}}{(\gamma_{AsO_n}^o)_S} \frac{(a_{AsO_n})_S}{(a_{As})_{Cu}} \end{aligned} \quad (6.28)$$

Il est à noter que l'indice  $n$  dans l'expression  $AsO_n$  aura comme valeur 1.5 si l'état d'oxydation de l'arsenic est  $3+$  comme nous l'avons supposé dans ce travail en utilisant l'espèce  $As_2O_3$  pour la modélisation. En poursuivant ce développement, l'activité de l'oxyde d'arsenic est donnée par

$$a_{AsO_n} = K_e a_{As} P_{O_2}^{n/2} \quad (6.29)$$

où  $K_e$  est la constante d'équilibre pour l'équation chimique





Ainsi en simplifiant l'équation 6.28, nous obtenons

$$L^{S/Cu} \approx \frac{K_S}{K_{Cu}} \frac{(\gamma_{As}^o)_{Cu}}{(\gamma_{AsO_n}^o)_S} K_c P_{O_2}^{n/2} \quad (6.31)$$

ce qui est équivalent à dire

$$L^{S/Cu} \propto P_{O_2}^{n/2} \quad (6.32)$$

Donc, sur un diagramme de  $L^{S/Cu}$  versus le logarithme de la pression partielle d'oxygène, la pente de la courbe nous indique l'état d'oxydation de l'arsenic dans le laitier. Avec l'arsenic sous la forme  $As^{3+}$ , la pente devrait être de  $3/4$ , ce qu'aucun des auteurs n'a vraiment trouvé pour leurs résultats expérimentaux. Le traité le plus complet provient de [84Jim] qui montre de façon relativement convaincante que la pente de  $3/4$  ne semble pas bien reproduire leurs résultats à une pression en oxygène très faible. Ils proposent que pour des conditions très réductrices la forme de l'arsenic soit plutôt  $2^+$ , i.e. que l'espèce chimique soit  $AsO$ . Cette hypothèse, quoique plausible, n'a pas été retenue dans ce travail pour deux raisons: premièrement, dans la région où l'espèce hypothétique  $AsO$  existerait, le contenu en arsenic du laitier est si faible que même très peu d'entraînement de la phase métallique augmenterait le contenu en arsenic du laitier, et par le fait même le coefficient de distribution. Il est donc possible que le contenu plus élevé en As, qui semble témoigner de la présence de  $AsO$ , soit plutôt une conséquence d'un faible

entraînement. En pratique, deuxièmement, le contenu en arsenic du laitier dans cette région est négligeable peu importe l'état d'oxydation choisi.

Comme autres informations sur la solubilité de l'arsenic dans le laitier  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , [80Yaz] a mesuré le coefficient de distribution entre le laitier et la matte dans un équilibre triphasé laitier-matte-cuivre, [82Joh, 83Yaz] ont obtenu le coefficient de distribution entre le laitier et la matte à une pression partielle en  $\text{SO}_2$  constante de 0,1 atm, et finalement [83Jal] a mesuré également le coefficient de distribution laitier/matte à diverses pressions partielle de  $\text{SO}_2$ .

Aucune donnée n'a pu être trouvée pour les binaires  $\text{As}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  et  $\text{As}_2\text{O}_3\text{-Cu}_2\text{O}$ . Cependant les propriétés du ternaire  $\text{PbO-SiO}_2\text{-As}_2\text{O}_3$  décrites à la section 6.2.1 nous donnent indirectement les propriétés du binaire  $\text{As}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Nous avons donc optimisé simultanément le ternaire  $\text{PbO-SiO}_2\text{-As}_2\text{O}_3$  et les coefficients de distribution laitier/cuivre et laitier/matte afin de reproduire la totalité de ces résultats.

Lorsque sont comparés les différents résultats sur le coefficient de distribution laitier/cuivre, on remarque qu'il y a une différence de presque un ordre de grandeur entre les résultats les plus élevés [84Jim] et les plus bas [78Kas]. Afin de respecter tous les coefficients de distribution, il s'est avéré qu'une solubilité médiane était obtenue à haute pression d'oxygène ( $P(\text{O}_2) > 10^{-8}$ ). Nous remarquons par contre que la température a une influence très importante sur le coefficient de distribution. Il est fort possible que

la trempe des échantillons soit responsable de la solubilité plus élevée. En effet, même avec une trempe très rapide, il se peut qu'il y ait migration de l'arsenic vers le laitier au moment du refroidissement et que le coefficient de distribution mesuré ne corresponde pas réellement à la température d'expérimentation.

Nous croyons être à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale avec les coefficients présentés aux sections 6.1 et 6.2. Les courbes calculées et les résultats expérimentaux sont présentés aux figures suivantes. Le lecteur peut remarquer que les coefficients de distribution calculés sont plus bas que les expérimentations aux potentiels en oxygène les plus faibles. Ce phénomène est une conséquence de notre sélection de  $As_2O_3$  comme espèce dans le laitier, mais pourrait être expliqué, comme il est décrit plus haut, par un faible entraînement de particules de métal ou de matte. Aucune interaction  $FeO-As_2O_3$ ,  $Fe_2O_3-As_2O_3$ ,  $Cu_2O-As_2O_3$  et aucun terme ternaire n'ont été nécessaires pour cette modélisation.

Dans le coefficient de distribution de l'arsenic entre le laitier et la matte, la courbe calculée change rapidement lorsque le pourcentage massique de cuivre dans la matte approche 80%. Ce phénomène est prévisible car les pressions partielles d'oxygène et de soufre changent rapidement à l'approche de cette teneur en cuivre dans la matte.

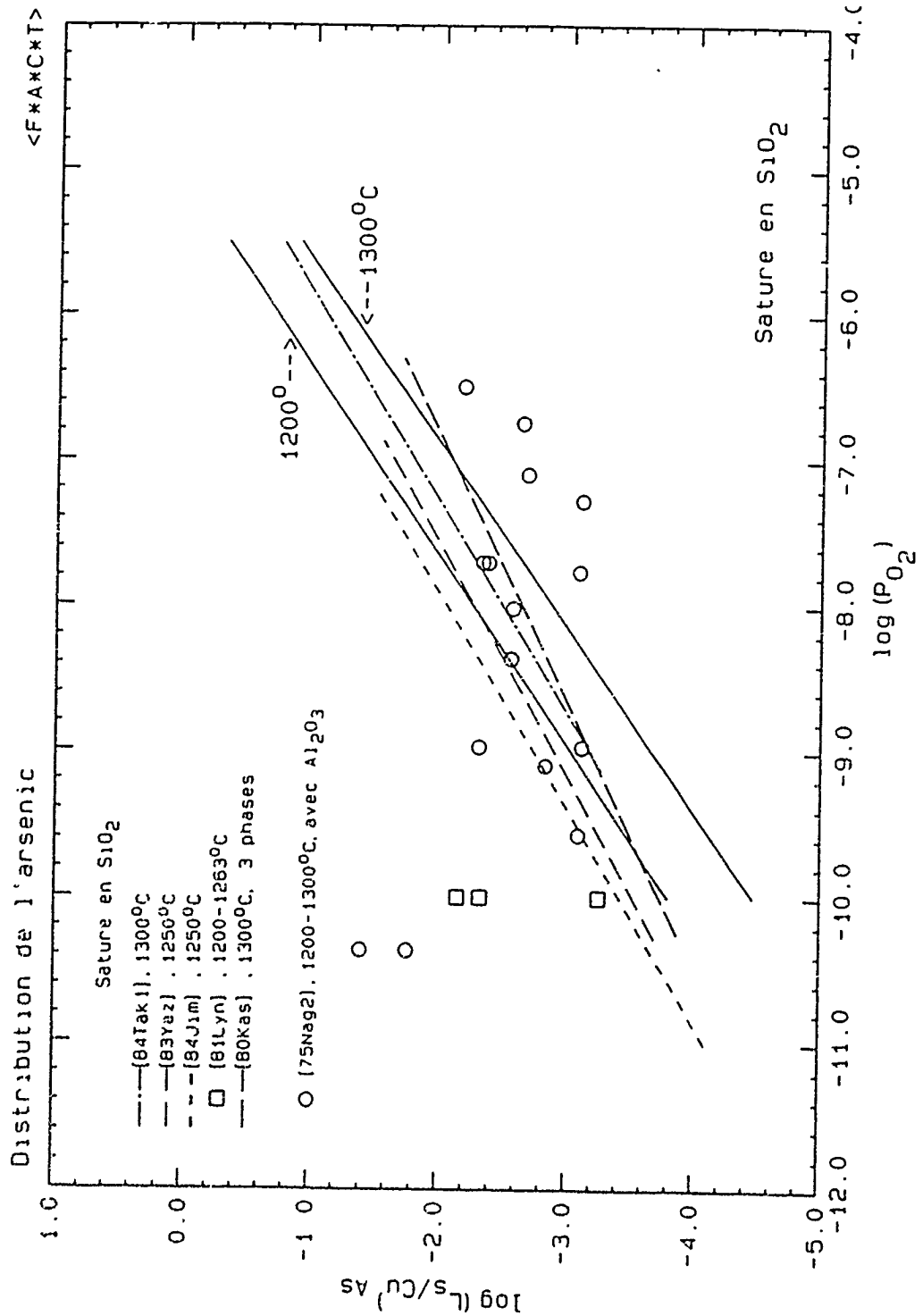


Figure 6.27 Coefficient de distribution de l'arsenic entre un laitier de type fayalite saturé en SiO<sub>2</sub> et un alliage de cuivre. (la ligne pleine est calculée).

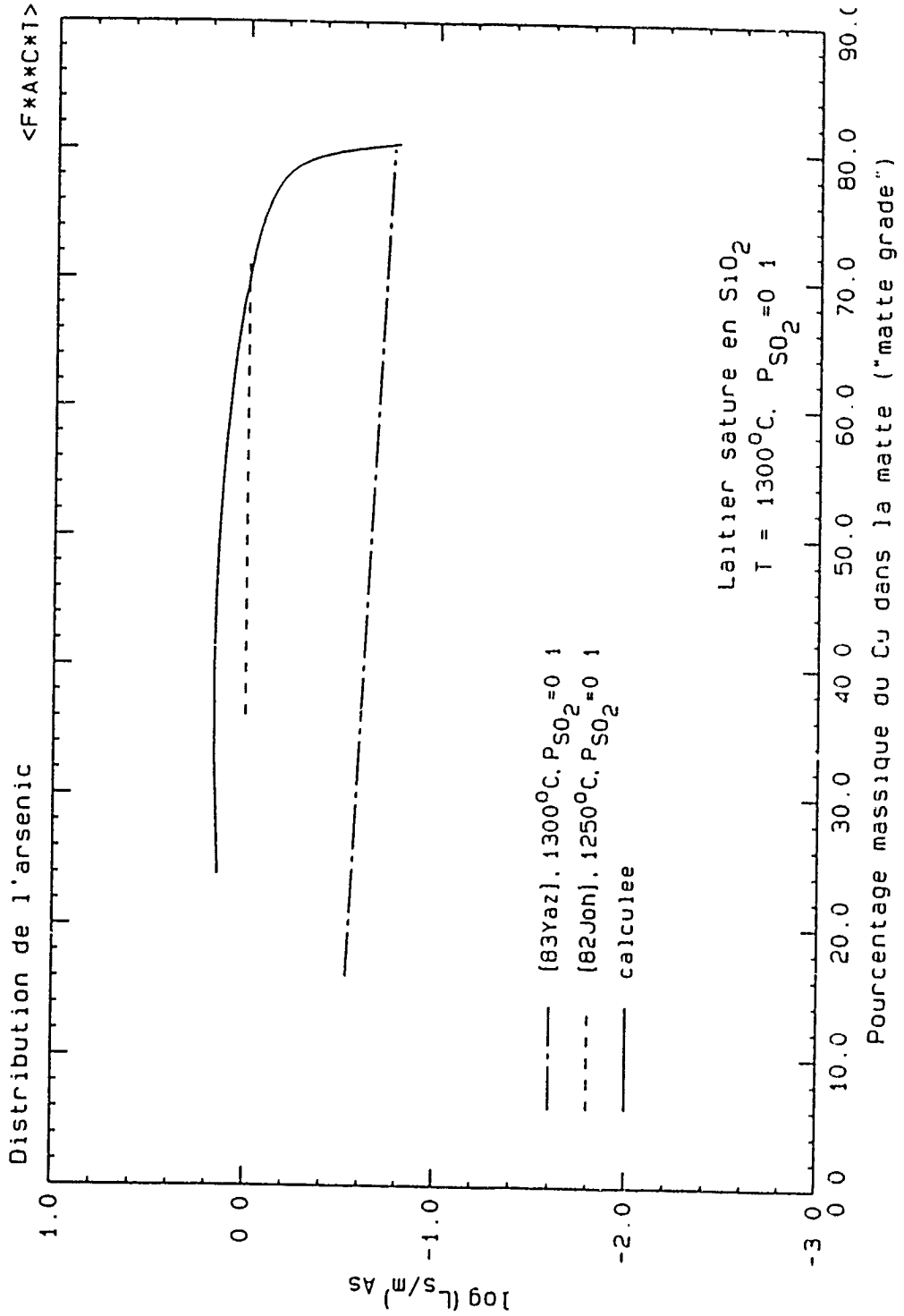


Figure 6.28 Coefficient de distribution de l'arsenic entre un laitier de type fayalite saturé en SiO<sub>2</sub> et une matte de Cu-Fe-S. (la ligne pleine est calculée).

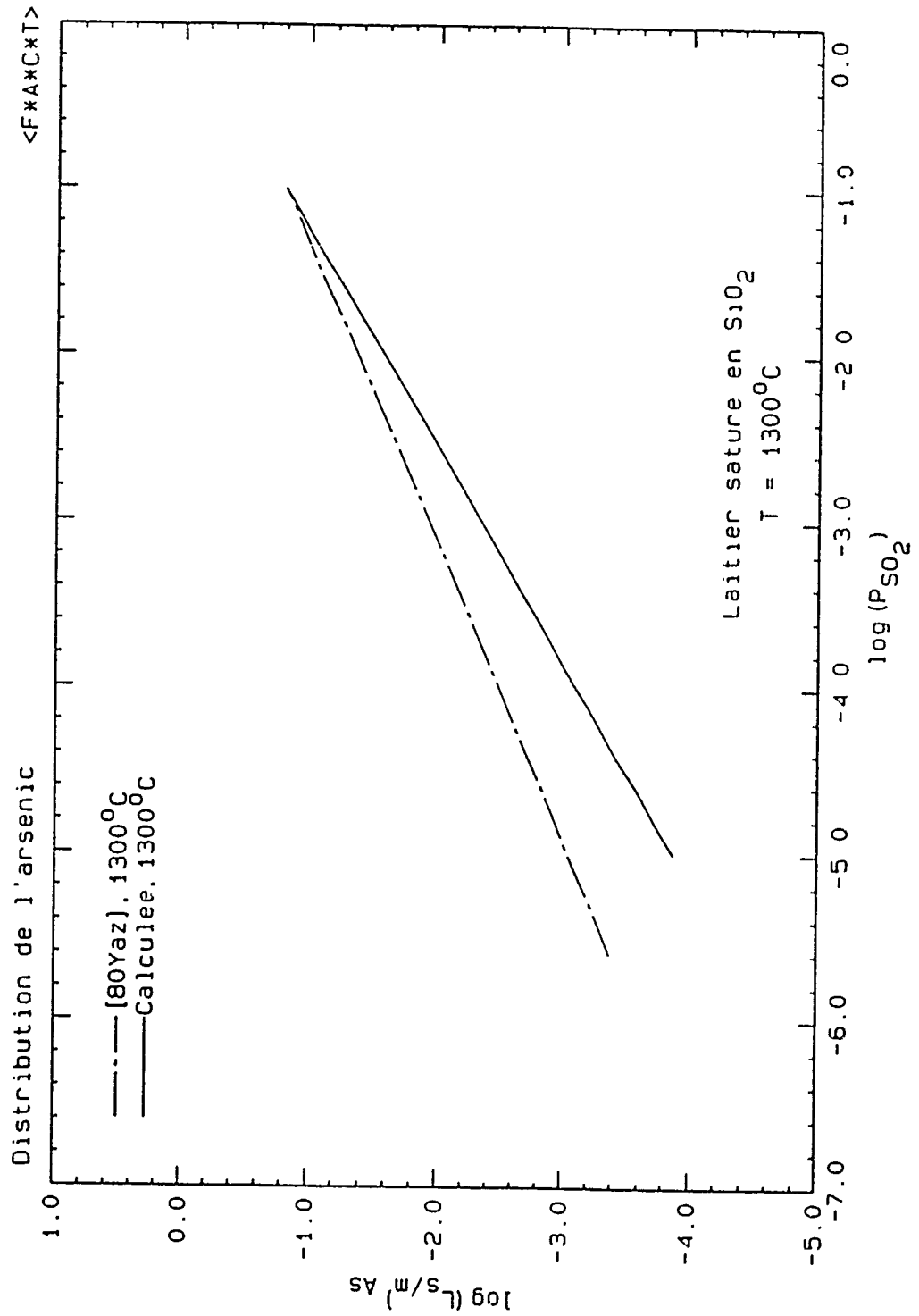


Figure 6.29 Coefficient de distribution de l'arsenic entre un laitier de type fayalite saturé en SiO<sub>2</sub> et une matte dans un équilibre triphasé Cu-matte-laitier. (la ligne pleine est calculée).

#### 6.4 Solubilité du soufre et du cuivre dans le laitier lors d'équilibres matte-laitier

L'équilibre d'une matte Cu-Fe-S et d'un laitier Fe-O-SiO<sub>2</sub> correspond à l'opération de base lors du convertissage ou du smeltage du cuivre. Jalkanen [81Jal] a étudié ces équilibres à 1250°C dans un creuset en silice afin d'obtenir dans le laitier une saturation en SiO<sub>2</sub>. Il a analysé les phases et obtenu le contenu en cuivre et en soufre dans le laitier. Il a alors présenté ses résultats sur deux diagrammes en fonction du grade de la matte, en compagnie d'une multitude de mesures expérimentales provenant de la littérature. Ces deux diagrammes sont inclus ci-dessous.

Dans le premier, la solubilité du cuivre dans le laitier est donnée en fonction de la fraction massique de cuivre dans la matte ("matte grade"). La région hachurée correspond à ses mesures expérimentales, tandis que tous les autres points proviennent d'essais en laboratoire ou de tests en usine pilote. Le lecteur est référé à l'article de Jalkanen [81Jal] pour les références présentées dans ce diagramme. Pour les résultats biphasés avec une matte homogène, les conditions expérimentales sont: Tavera et Davenport -  $P(\text{SO}_2) = 1 \text{ atm}$ ; Sehnalek et Imris, et Imris -  $P(\text{S}_2) = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ atm}$ ; Salervo -  $P(\text{S}_2) = 10^{-5} - 10^{-4} \text{ atm}$ ; Jalkanen [81Jal] -  $P(\text{S}_2) = 10^{-3} - 10^{-5} \text{ atm}$ .

Dans le deuxième diagramme, il s'agit maintenant de la solubilité du soufre dans le laitier. Les mesures de l'auteur [81Jal] sont données sous forme lissée et correspondent au trait plein et au trait pointillé dans le bas du diagramme. Le premier correspond aux

mesures d'équilibres biphasés avec une matte homogène; le deuxième trait, aux mesures d'équilibre triphasés avec présence d'un alliage de cuivre métallique. L'autre trait pointillé, apparaissant au-dessus des deux premiers, correspond à des mesures d'un autre auteur (voir la figure 6.31).

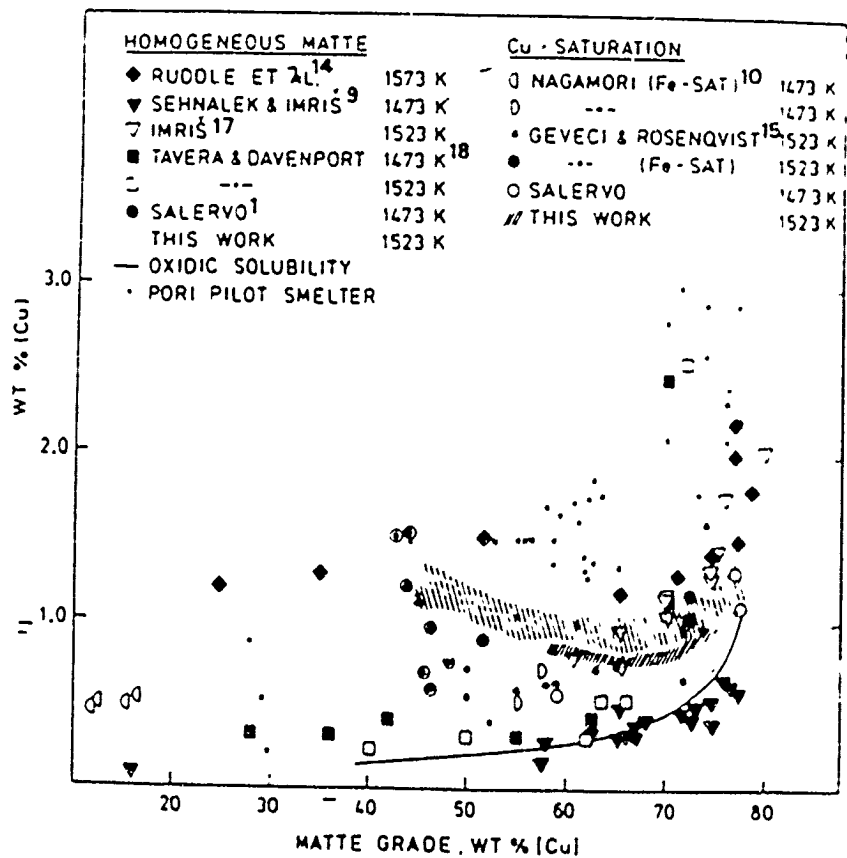


Figure 6.30 Solubilité du cuivre dans le laitier pour des équilibres matte-laitier ou Cu-matte-laitier [81Ja] ("matte grade" correspond au contenu massique de cuivre dans la matte)



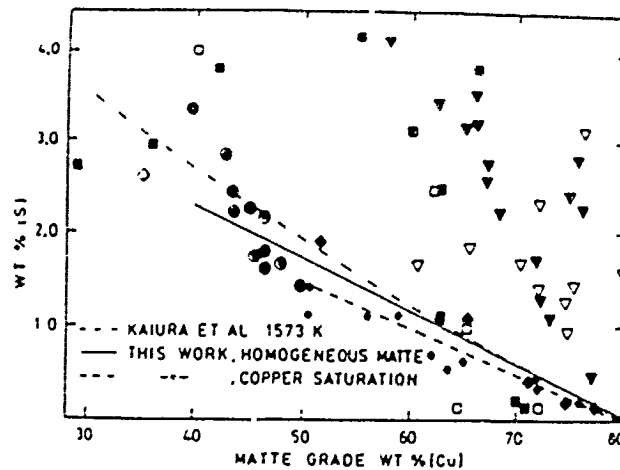


Figure 6.31 Solubilité du soufre dans le laitier pour des équilibres matte-laitier ou Cu-matte-laitier [81Jal] ("matte grade" correspond au contenu massique de cuivre dans la matte)

Comme l'explique [81Jal], la différence dans les résultats de solubilité peuvent provenir de conditions hors d'équilibre, d'impuretés dans les réactifs, d'entraînement de la matte dans le laitier ou d'une différence dans la température expérimentale. Comme le lecteur peut le noter, de nombreuses recherches ont été effectuées sur ce sujet.

Il semble clair maintenant qu'il y ait deux types de solubilité du cuivre dans le laitier: une solubilité de type oxyde et une solubilité due à présence de soufre dans le laitier [81Jal, 82Mac]. En effet, le soufre augmente la solubilité du cuivre comparativement à la solubilité qui serait observé à la même activité de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sans la présence du soufre.

Avec les modélisation de la matte et du laitier, nous avons prédit les équilibres se produisaient dans les équilibres de ce système à 5 composants ( $\text{Cu-Fe-O-S-SiO}_2$ ), nous

avons obtenu des résultats presque identiques à ceux mesurés par [81Jal] pour la solubilité du soufre. En effet, la différence entre les prédictions du modèle et les mesures de [81Jal] présentés par le trait plein et le trait pointillé est de moins de 5%. Dans le cas du cuivre, le modèle prédit presque exactement la solubilité de type oxyde (moins de 5% de différence par rapport au trait sur la figure 6.30), mais ne calcule pas une solubilité de type sulfure assez grande.

Cependant, il existe des relations qui permettent d'estimer cette dernière solubilité en fonction du contenu en soufre du laitier [81Ja1, 82Mac]. Comme le modèle prédit très bien la solubilité du soufre, il s'agit alors d'évaluer la solubilité de type soufre du cuivre à l'aide du contenu en soufre prédit dans le calcul d'équilibre et des équations empiriques fournies dans la littérature [81Ja1, 82Mac].

## CHAPITRE 7

### LA MATTE

---

#### 7.1 Systèmes binaires

Jusqu'à ce jour, aucune modélisation ne permettait de reproduire avec confiance les propriétés des mattes. Quelques tentatives ont été effectuées, avec plus ou moins de succès. La plus importante provient d'une thèse de doctorat d'une étudiante du professeur Chang à l'université de Wisconsin-Madison [83Chu] où a été utilisé le modèle d'association. Nous sommes cependant sceptiques quant à la fiabilité des prédictions étant donné que la technique d'interpolation diffère d'un système à l'autre (voir chap. 2).

La modélisation d'une matte est particulièrement difficile car nous devons utiliser comme composants de départ les éléments du tableau périodique plutôt que les composés de sulfures. En effet, la composition d'une matte peut changer sensiblement lorsque l'activité du soufre est modifiée, passant d'un excès de métal à un excès de soufre par rapport à la stoechiométrie d'un mélange de sulfures. Cela aura comme conséquence qu'une matte industrielle peut dissoudre une quantité appréciable d'éléments métalliques, ce que le modèle doit être capable de prédire pour être d'une quelconque utilité dans la simulation de procédés. Ainsi la modélisation doit être en mesure de reproduire

l'évolution des activités des éléments constituant au passage de la ligne correspondant à la stoechiométrie d'un mélange de sulfures.

Notre modélisation de la matte couvre une grande gamme de composition, mais est limitée au domaine de la solution ionique, i.e. que le contenu en soufre doit se situer entre 30 et 60% at. La seule autre restriction est le contenu en arsenic qui ne doit pas dépasser 10% molaire. Pour l'utilisation dans la simulation de procédés industriels, il est souhaitable que la matte contienne au moins 5 à 10% at. de cuivre étant donné que le modèle semble surestimer la solubilité métallique dans les systèmes qui n'en contiennent pas (voir chapitre 2 et discussion du système ternaire Fe-Pb-S). Cette restriction revêt une importance mineure étant donné que les minerais utilisés dans les procédés métallurgiques qui nous intéressent contiennent toujours une portion de cuivre et que celui-ci se retrouvera presque totalement dans la matte.

Dans ce chapitre, nous avons inclus toutes les évaluations et optimisations des systèmes contenant du soufre, y compris celles faisant partie de la modélisation du speiss. En effet, lorsque nous voulions calculer des équilibres matte-métal, nous avons besoin des deux modélisations de sorte que leur évaluation s'est fait simultanément.

La totalité des paramètres binaires optimisés pour le modèle de la matte apparaît au tableau 7.1. Les paramètres provenant des quatre derniers binaires proviennent de l'évaluation des ternaires et sont expliqués plus attentivement dans la section 7.2

Tableau 7.1 Paramètres des phases liquides des binaires pour la modélisation de la matte

Système	Paramètres de la phase liquide (en Joules /Éq)
Cu-S	$\omega = - 87540 - 44373.2 L_1(Y_S) - 61903.4 L_4(Y_S) + 57701.7 L_6(Y_S)$
Fe-S	$\omega = - 66862 - 143638 Y_S + 98030 Y_S^2$
	$\eta = - 2.5$
Pb-S	$\omega = - 77410 - 15597 L_1(Y_S) + 5899 L_3(Y_S)$
	$\eta = - 3 + 3 L_1(Y_S)$
Zn-S	$\omega = - 140582$
Fe-Pb	$\omega = 209000$
Cu-As	$\omega = - 31656$
Fe-As	$\omega = - 18514$
Cu-Pb	$\omega = 75626$
	$\eta = 62.76$

Dans le cadre des évaluations, nous avons fréquemment utilisé des données sur les liquides en équilibre avec les sulfures solides. En général, les propriétés de ces composés ont été mesurées à de nombreuses reprises et sont relativement bien connues. Dans tous les cas, nous nous sommes référés à des ouvrages de références [74Mil, 83Cha2, 85Cha] pour obtenir les propriétés de ces sulfures. Afin de reproduire les caractéristiques des diagrammes de phases binaires Métal-S, ces propriétés ont parfois été modifiées à l'intérieur des marges d'incertitude. En particulier, l'entropie standard et l'enthalpie de formation à 298.15K du composé  $Cu_2S(\alpha)$  ont été modifiées de -1

J/molK et - 885 J/mol respectivement par rapport aux valeurs proposées par [83Cha2]. L'enthalpie de formation du composé FeS (tr) a été réduite de 243 J/mol par rapport à la valeur dans la compilation de JANAF [85Cha]. Les propriétés qui ont été utilisées pour les sulfures solides sont données au tableau 7.2.

**Tableau 7.2:** Propriétés thermodynamiques des sulfures aux éléments à 298.15K

$$H(Jmol^{-1}) = A + \int_{298.15}^T C_p dT \quad S(Jmol^{-1}K^{-1}) = B + \int_{298.15}^T (C_p/T) dT$$

$$C_p(Jmol^{-1}K^{-1}) = a + b(10^{-3})T + c(10^5)T^{-2}$$

	A	B	a	b	c
Cu <sub>2</sub> S (α Ch) (298-376K)	- 78615.48	119.902523	81.58800		
Cu <sub>2</sub> S (β Ch) (376-623K)	- 76330.74	125.466904	112.05000	-30.75000	
Cu <sub>2</sub> S (Dg) (623-1403K)	- 71313.63	136.741523	85.01888		
FeS (Tr) (598-1433K)	- 94048.13	74.769070	51.04480	9.95792	
PbS (Ga) (298-1391K)	- 98324.00	91.343000	47.03543	9.17759	-32137.86
ZnS (Sp) (298-1293K)	- 205183.00	57.656000	49.24568	5.27184	-485344.00
ZnS (Wu) (298-2103K)	- 191836.00	67.990000	49.45488	4.43504	-435136.00

De plus, dans les systèmes binaires Cu-S, Fe-S et Pb-S, le nombre de publications est important et ces dernières ont toutes fait l'objet d'une évaluation critique. Notre objectif ici n'est pas de répéter le travail effectué précédemment. Ainsi, pour ces trois binaires, nous nous sommes limités à effectuer une recherche bibliographique complète pour les propriétés thermodynamiques de la phase liquide. Nous avons considéré que les trois

diagrammes de phases binaires étaient suffisamment bien établis pour utiliser directement les résultats expérimentaux sélectionnés dans les évaluations critiques.

### 7.1.1 Système Cu-S

Vu l'importance de ce système pour la production industrielle du cuivre à partir de minerais sulfurés, ce système a non seulement été étudié à de nombreuses reprises, mais il a également fait l'objet d'une évaluation très étendue en 1983 [83Cha2] et de plusieurs tentatives de modélisation [76Kel, 79Lr, 80Sha] à l'aide du modèle d'association. Notre

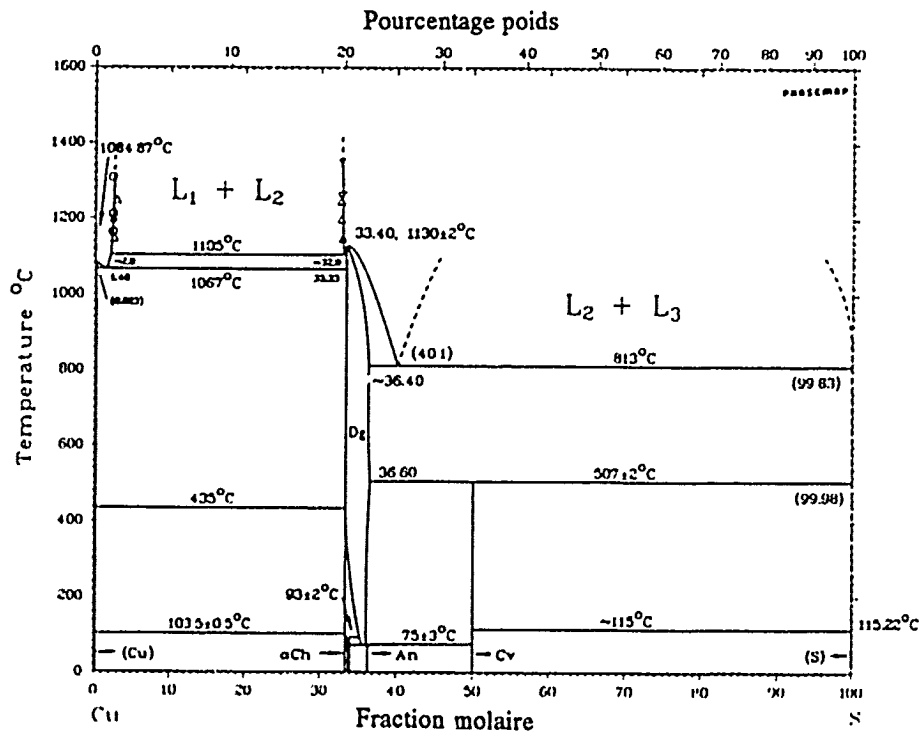


Figure 7.1 Diagramme de phases du système Cu-S [83Cha2] basé sur une évaluation de résultats expérimentaux

objectif ici n'est pas de répéter le travail effectué précédemment. Ainsi, nous avons trouvé que les propriétés thermodynamiques et le diagramme de phases étaient bien définis et nous avons décidé de choisir comme représentatives les données et publications sélectionnées dans ces évaluations.

Ce système binaire est le plus ordonné que l'on a eu à traiter pour la modélisation de la matte. En effet, aux environs de la composition correspondant à  $\text{Cu}_2\text{S}$ , on retrouve la marche caractéristique d'un système ordonné dans les mesures d'activité du soufre (voir figure 6.3), mais plus encore, cette activité augmente de plusieurs ordres de grandeur en l'espace de quelques pourcents atomiques. Ce système constitue un test important pour le modèle quasi-chimique. Dans la modélisation la plus complète [80Sha], le modèle d'association a eu du succès mais la reproduction des activités expérimentales dans la région de  $\text{Cu}_2\text{S}$  est plus ou moins bien réussie.

Le diagramme de phases comporte comme éléments principaux [83Cha2]: deux composés intermédiaires, le premier,  $\text{Cu}_2\text{S}$  qui subit deux transformations allotropiques et qui n'a que très peu d'écart à sa stoechiométrie du côté du cuivre, mais près de 3% at. du côté du soufre, et le deuxième,  $\text{CuS}$  qui est stoechiométrique et qui se décompose péritectoïdement à  $\approx 507^\circ\text{C}$ ; une lacune de miscibilité très étendue entre le cuivre métallique et la solution ionique de  $\text{Cu}_2\text{S}$  et dont les frontières changent très peu avec la température; et finalement une autre lacune entre le soufre liquide et la matte de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Le diagramme accepté par [83Cha2] est présenté à la figure 7.1.

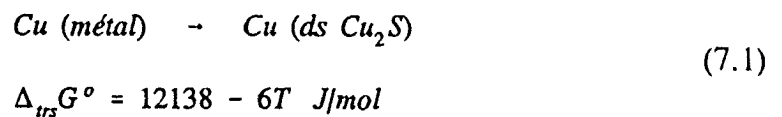


De nombreuses expérimentations existent quant à l'activité du soufre dans le cuivre métallique [50Sud, 52Hir, 53Yag, 58Alc1, 71Bal, 76Bal] ou dans la matte de cuivre [51Sch, 54Sud, 57Bou, 70Nag1, 71Bal, 76Bal, 82Koh]. Dans les deux cas, la majorité des résultats s'entendent bien et notre objectif consistait à les reproduire. Les activités ont été obtenues par une technique thermogravimétrique [71Bal, 76Bal], en équilibrant l'alliage avec un mélange gazeux  $H_2/H_2S$  [50Sud, 51Sch, 52Hir, 53Yag, 54Sud, 57Bou, 58Alc1, 82Koh] ou  $N_2/S_2$  [70Nag1].

La modélisation de la phase métallique de cuivre nécessite les deux coefficients du tableau 5.1 pour reproduire les activités du soufre qui sont présentées à la figure 7.2. Quant à la matte, la comparaison entre les expérimentations et les courbes calculées à partir des paramètres du tableau 7.1 est présentée à la figure 7.3. Dans ce dernier cas, quelques précisions doivent être apportées au sujet du paramètre de charge du cuivre. Théoriquement, le maximum d'ordonnance devrait se retrouver à la composition correspondant à la stoechiométrie  $Cu_2S$ , i.e. à une composition en soufre de 33.3% at. Cependant, c'est en déplaçant la composition du maximum d'ordonnance à 33.6% at. S que la reproduction des données expérimentales est la meilleure. Pratiquement, il n'y a rien qui nous empêche de déplacer cette composition d'ordonnance légèrement d'un côté ou de l'autre de la composition théorique, et c'est ce que nous avons fait pour la matte en posant le paramètre de charge du cuivre égal à 0.4647 plutôt qu'à 0.4591. Ce choix n'a pas d'effets négatifs sur le reste de la modélisation puisque la différence entre les paramètres théorique et pratique est très faible et qu'il n'y a pas d'autres systèmes

binaires dans cette modélisation où la position du minimum est critique à la reproduction des données expérimentales.

De plus, pour reproduire les activités du cuivre le long de la lacune de miscibilité, une transition hypothétique a été présumée pour passer du cuivre métallique au cuivre dans le sous-réseau ionique de la matte.



Le diagramme de phases est calculé à partir de ces équations et il est présenté à la figure 7.4. Il faut noter que les deux modèles (speiss et matte) sont utilisés dans le calcul de ce diagramme et ils permettent entre autre de déterminer les frontières de la lacune de miscibilité. Le composé  $\text{Cu}_2\text{S}$  a été supposé stoechiométrique et ses propriétés, qui sont fournies au tableau 7.2, sont tirées principalement de la compilation de [83Cha2]. Cependant, afin de reproduire les températures monotectique et du point de fusion, l'entropie standard a été modifiée de  $-1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  et l'enthalpie de formation à  $298.15\text{K}$  de  $-885 \text{ J/mol}$ . La capacité calorifique donnée dans la compilation de [74Mil] pour  $\beta\text{Ch}$  a été préférée étant donné qu'elle ne causait pas de difficulté lors d'extrapolation à plus haute température. En effet, la capacité calorifique donné par [83Cha2] provoquait une transition calculée erronée à proximité de la température de transition réelle.

Le diagramme calculé de la figure 7.4 est pratiquement identique à l'évaluation de [83Cha2]. Deux différences mineures, à l'intérieur des marges d'incertitude, apparaissent: la frontière de la lacune de miscibilité du côté du cuivre est légèrement plus courbée, et, la température de l'eutectique  $L \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$  est à  $1069^\circ\text{C}$  au lieu de  $1067^\circ\text{C}$ .

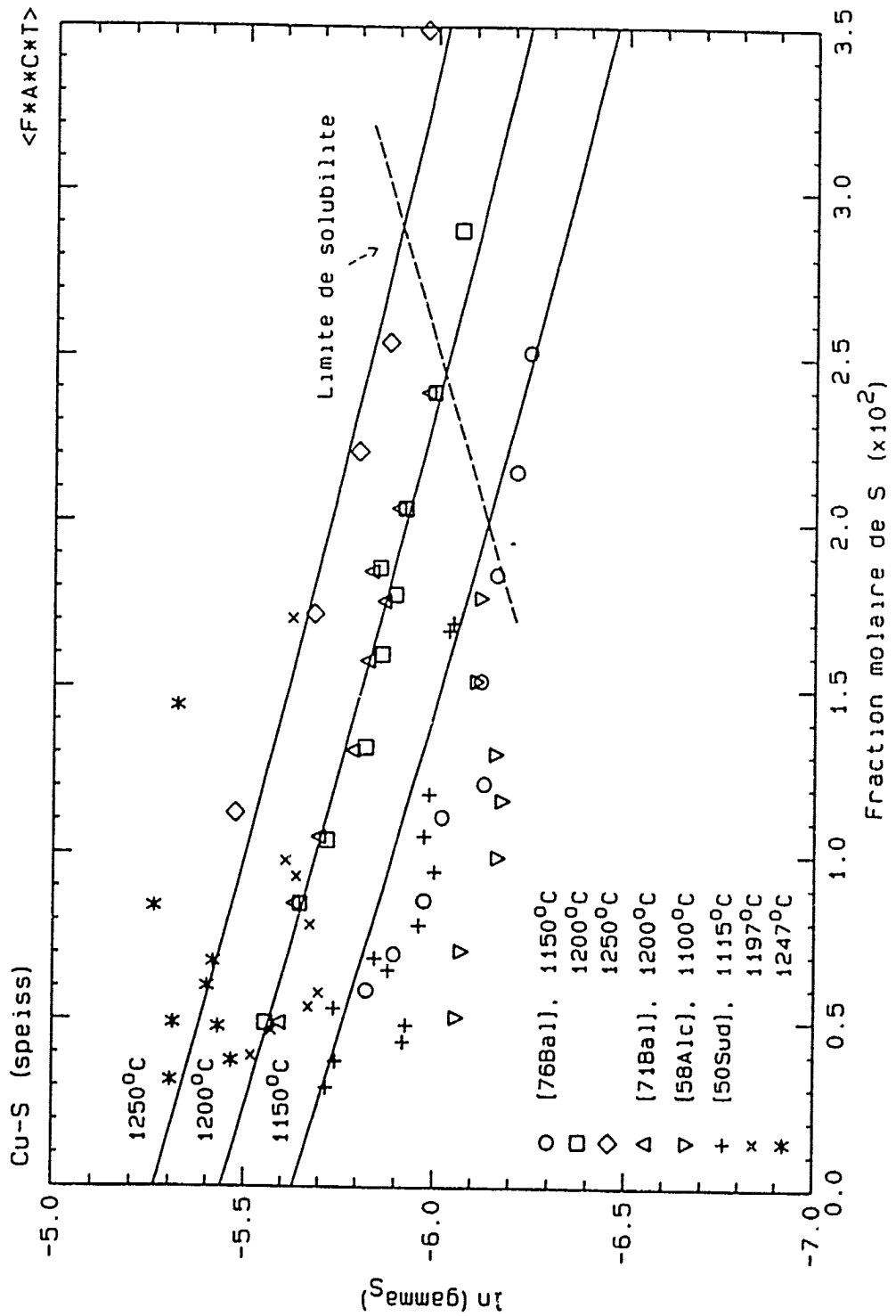


Figure 7.2 Coefficient d'activité du soufre dans le liquide du système Cu-S ( $X_S \leq 0.035$ )  
 (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées à l'aide du modèle du speiss)

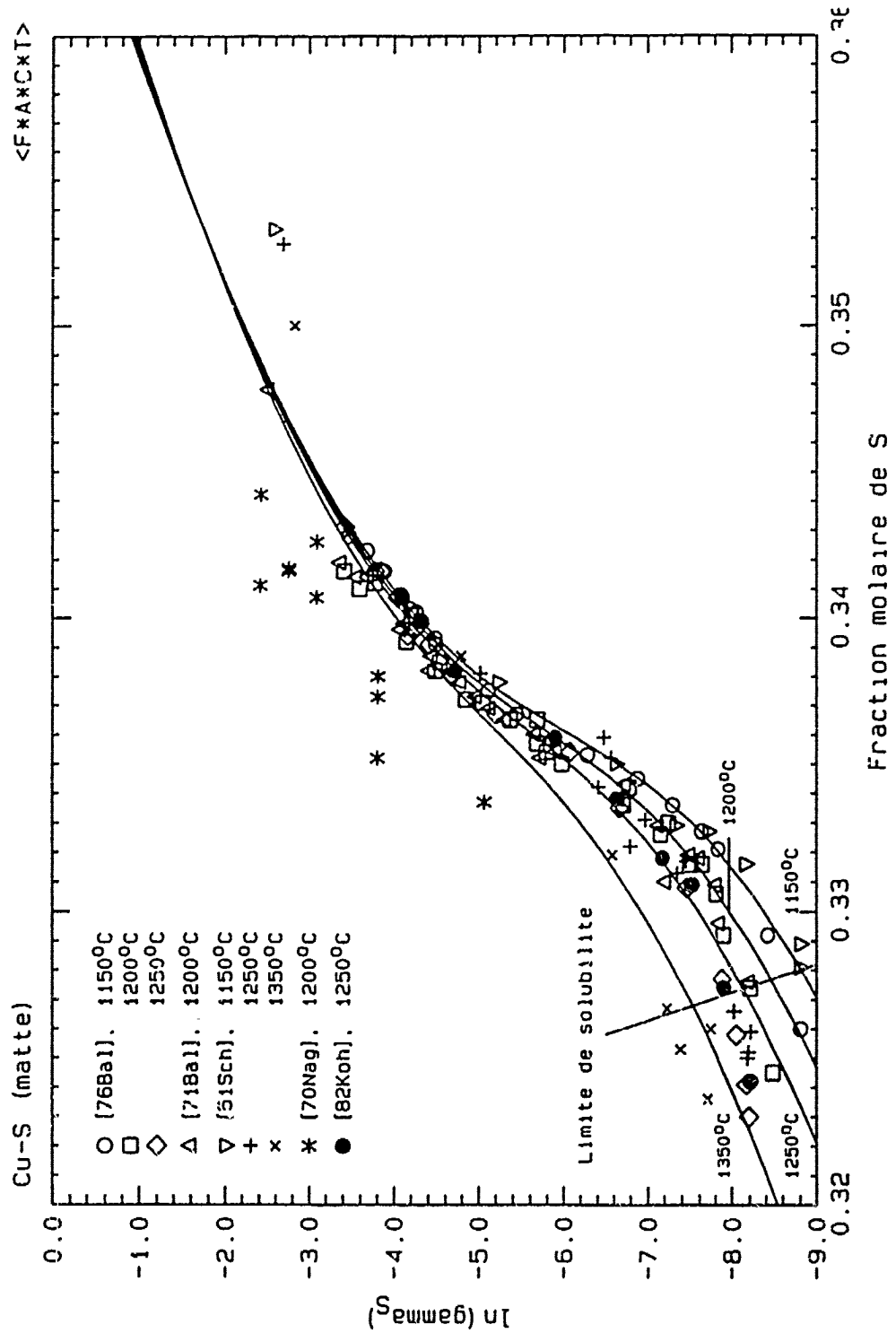


Figure 7.3 Coefficient d'activité du soufre dans le liquide du système Cu-S ( $0.32 \leq X_s \leq 0.36$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte)

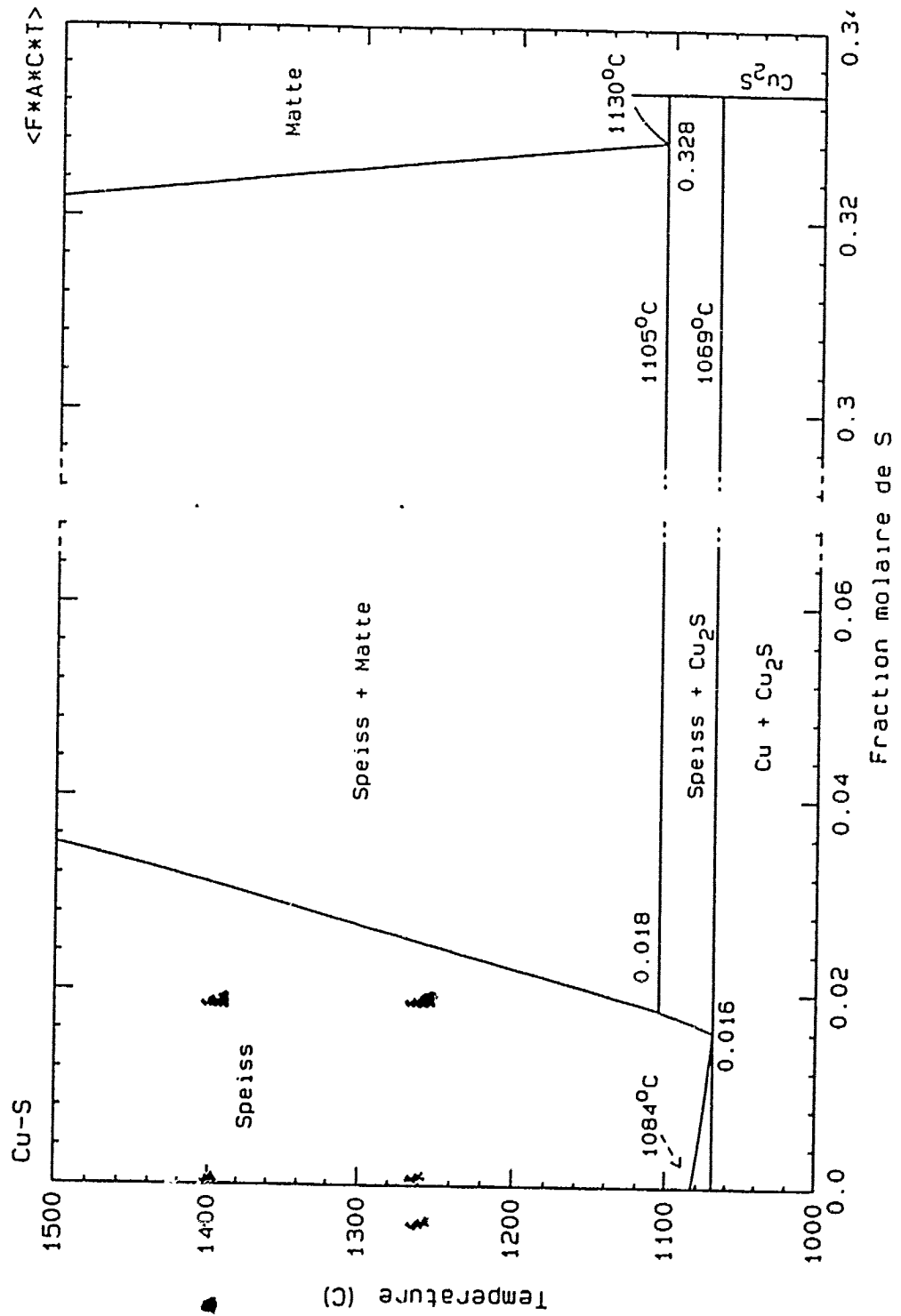


Figure 7.4 Diagramme de phase calculé du système Cu-S ( $X_S \leq 0.34$ ) à l'aide des modèles du speiss et de la matte

### 7.1.2 Système Fe-S

Ce système a également une grande importance pour la pyrométallurgie des minerais sulfurés. La quantité de publication traitant de ce système est très impressionnante et notre recherche bibliographique a rapidement atteint plus de 150 références. Comme dans le cas du système Cu-S, notre objectif n'est pas d'effectuer une évaluation complète, mais bien de caractériser les interactions dans le liquide. Nous nous sommes donc basés sur deux optimisations précédentes [81Gui, 85Chu] pour la sélection des données représentatives.

L'activité du soufre a été mesurée tant dans le métal liquide [37Chi, 42Mat, 49Mor, 50She, 52Mor, 55Cor, 58Ada, 60Alc, 66Pys, 67Yos, 68Ban, 70Yos, 72Mat, 81Hay, 81Ish, 82Hay, 83Bar] que dans la matte [54Ros, 58Bog, 65Dit, 68Bur, 70Nag2, 76Bal, 82Koh]. A part les résultats les plus anciens [37Chi, 42Mat], la majorité des auteurs s'entendent bien tant dans le fer liquide que dans la matte. L'activité a été obtenue principalement en équilibrant l'alliage avec un mélange  $H_2/H_2S$ . La seule exception provient de Bale et Toguri [76Bal] qui ont plutôt utilisé une technique thermogravimétrique.

L'activité du fer c.f.c. a été obtenue par pile électrochimique [61Rem1, 76Tal1]. Les résultats de Remen *et al.* [61Rem1] ne sont présentés que sur un petit diagramme où la

lecture des données est imprécise. Malgré tout, leurs résultats s'accordent relativement bien avec ceux de Taloi [76Tal1].

Comme pour le diagramme de phases du système Pb-S, il n'y a pas de lacune de miscibilité entre le liquide métallique et la matte ionique. Le liquidus en équilibre avec le fer c.f.c. est très aplati entre 15 et 30% at. S, puis tombe rapidement jusqu'à l'eutectique entre le fer c.f.c. et FeS. Ce composé FeS, nommé couramment la pyrrhotite, n'est pas stoechiométrique: il ne dissout pas de fer, mais peut dissoudre jusqu'à 5% at. de soufre. Il existe également un autre composé intermédiaire dans ce système, la pyrite, dont la composition est FeS<sub>2</sub>. Ce dernier composé est stoechiométrique.

Un autre point doit être mentionné; il s'agit de la solubilité du soufre dans le fer c.c. et le fer c.f.c. En effet, même si la solubilité du soufre dans le fer est très faible, il y a une baisse marquée de la température de transition c.f.c. → c.c. En effet, à peine 0.2% at. de soufre diminue cette température de près de 30°C. Dans le calcul du diagramme de phases le fer solide a donc dû être traité comme une solution solide et non pas comme un composé stoechiométrique. Les propriétés de ces phases sont reproduites en supposant des phases henriennes:



$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_s \text{ (ds fer c.f.c.)} &= -19746 - 0.339T \quad \text{J/mol} \\
 RT \ln \gamma_s \text{ (ds fer c.c.)} &= -15392 - 10.349T \quad \text{J/mol}
 \end{aligned}
 \tag{7.2}$$

relativement à l'état standard soufre liquide.

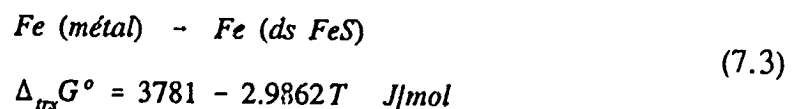
Dans les figures qui suivent, les propriétés calculées et les mesures expérimentales sont présentées. Les courbes calculées dans la portion métallique ( $X_s < 0.25$ ) ont été obtenues à partir du modèle du speiss dont les paramètres sont au tableau 5.1, tandis que celles calculées dans la portion ionique ( $X_s > 0.25$ ) l'ont été à partir du modèle de la matte dont les coefficients apparaissent au tableau 7.1.

Dans la matte, l'activité du soufre est relativement bien reproduite. Cependant, il semble vraiment que la marche dans les mesures d'activité est moins prononcée que dans la courbe calculée. Cet aspect est discuté dans la section "Contribution au modèle quasichimique" du chapitre 2, mais dans le cas présent, il était impossible de raffiner le modèle. Notre mauvaise courbure semble également avoir des conséquences sur le calcul de l'activité du fer (c.f.c.) où le modèle prédit des valeurs plus élevées que les expérimentations.

Pourtant, sur le diagramme de phases, le liquidus du composé FeS (troilite) est à l'intérieur des marges d'incertitude. Pour qu'un tel phénomène se produise, il faut que le produit  $a_{s(l)} \cdot a_{Fe(l)}$  soit à l'intérieur des erreurs expérimentales. Lorsqu'on observe les

deux diagrammes d'activité, on note que le modèle évalue des propriétés plus élevées tant pour le fer que le soufre dans la gamme  $X_s = 0.43$  à  $0.48$ , ce qui implique que notre produit (l'activité de FeS) devrait être trop élevé dans cette gamme de composition. Si l'activité de FeS était effectivement trop élevée, le liquidus serait plus riche en fer que les expérimentations, ce qui n'est pas le cas. Il se peut que l'activité du fer, celle du soufre et le diagramme de phases ne soient pas cohérents les uns avec les autres. Nous avons donc accordé plus de poids au diagramme de phases dans cette modélisation. Malgré tout, il semble que notre modèle ne prédise pas correctement la variation de l'activité du soufre surtout quand on considère le nombre d'auteurs différents en accord. Les conséquences sur la modélisation sont minimales comme le lecteur le notera dans la discussion des systèmes ternaires. On peut expliquer ceci par le fait que le changement de composition du liquide occasionné par une erreur dans l'évaluation des activités est faible. En effet, la variation des activités est si rapide dans cette région qu'une erreur de 50% se reflèterait par un changement de 1 à 2% molaire dans la composition, ce qui est inférieur à la variabilité des procédés industriels.

Comme dans le cas du cuivre, une transition hypothétique du fer métallique au fer dans le sous-réseau ionique de la matte a dû être présumée.



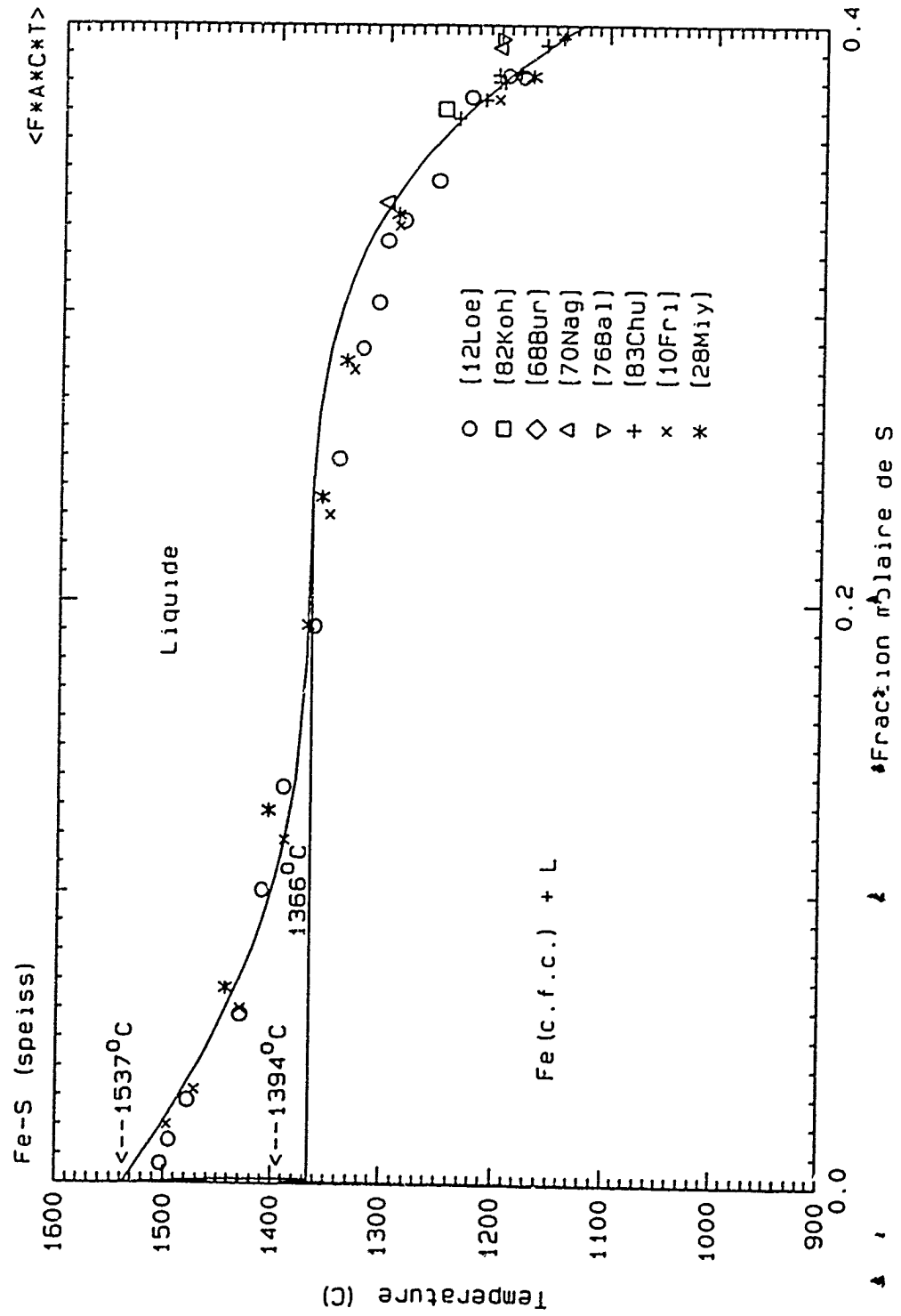


Figure 7.5 Diagramme de phases du système Fe-S ( $X_S \leq 0.4$ )  
 (les courbes sont calculées à l'aide du modèle du speiss)

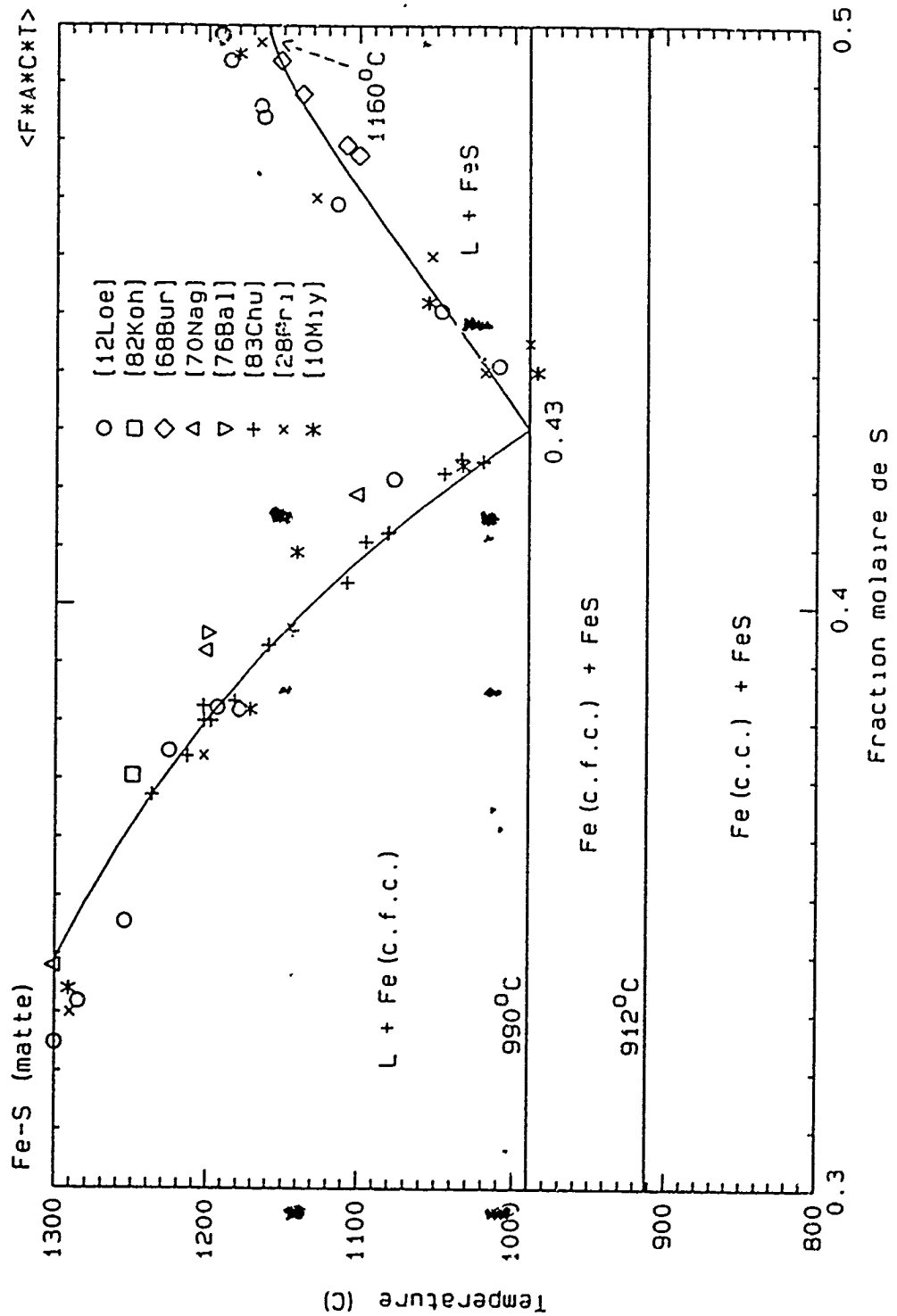


Figure 7.6 Diagramme de phases du système Fe-S ( $0.3 \leq X_s \leq 0.5$ )  
 (les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte)

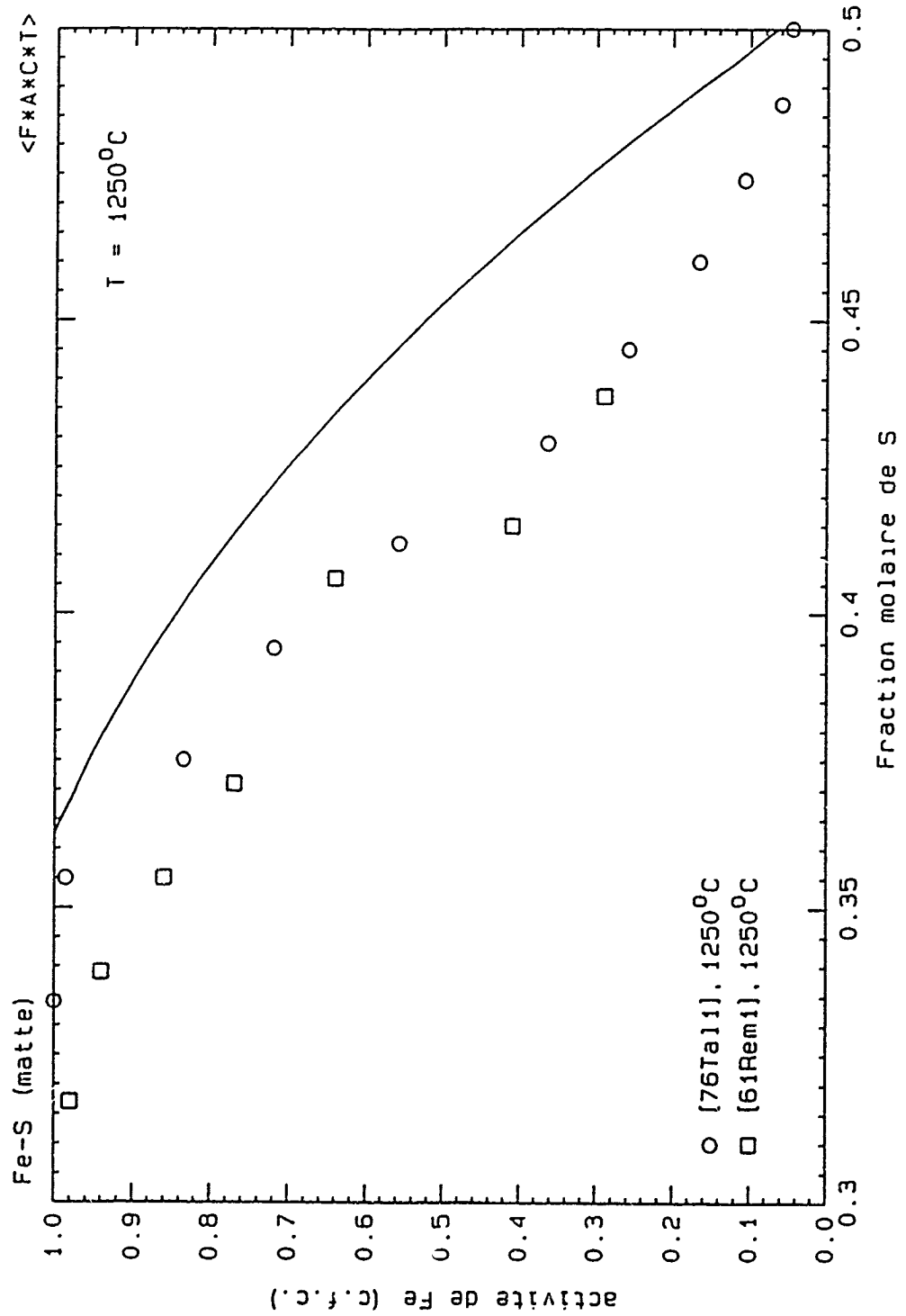


Figure 7.7 Activité du fer c.f.c. dans la matte du système Fe-S ( $0.3 \leq X_s \leq 0.5$ )  
(la courbe est calculée à l'aide du modèle de la matte)

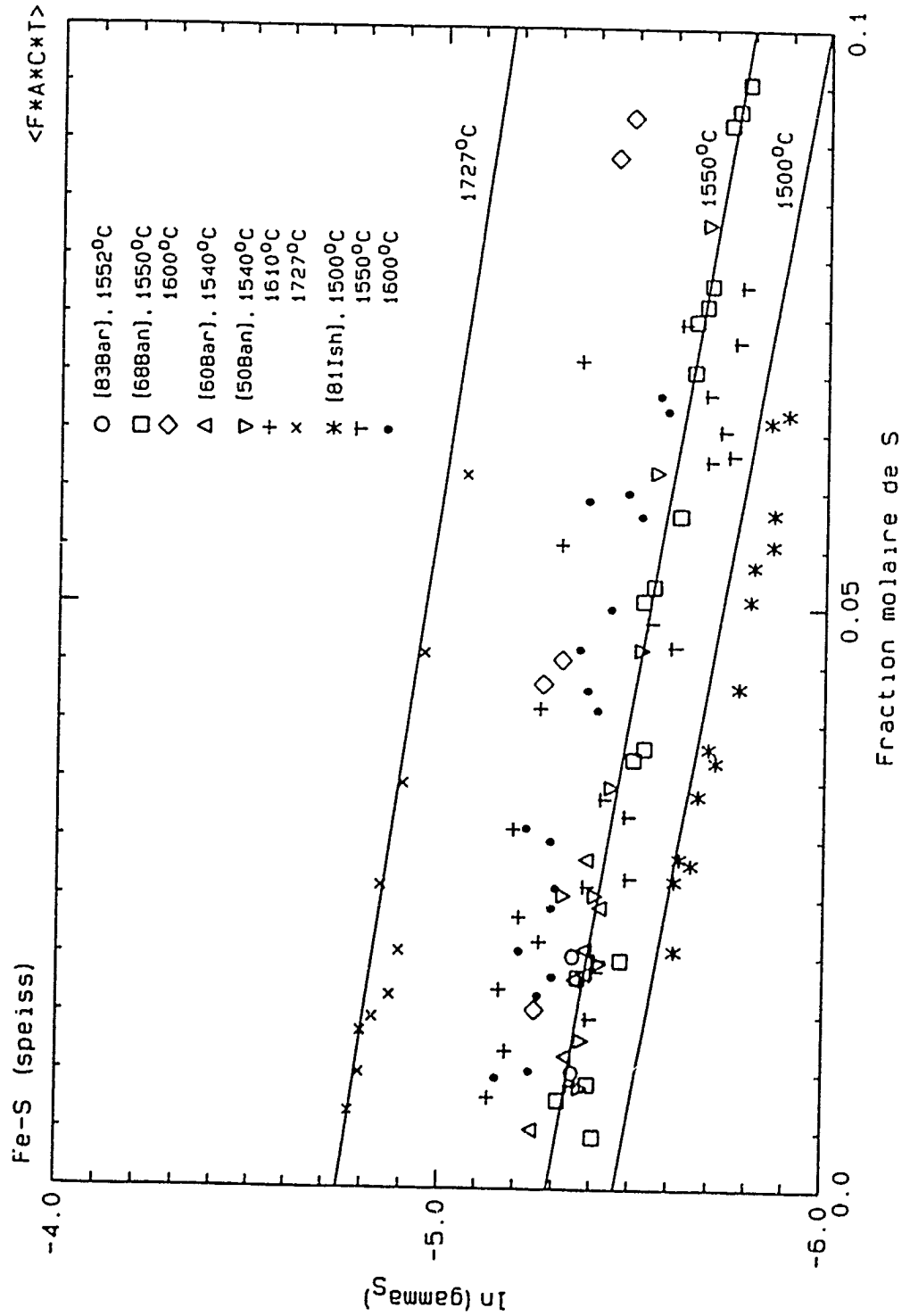


Figure 7.8 Coefficient d'activité du soufre dans le fer liquide du système Fe-S ( $X_S \leq 0.1$ ) (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées à l'aide du modèle du speiss)

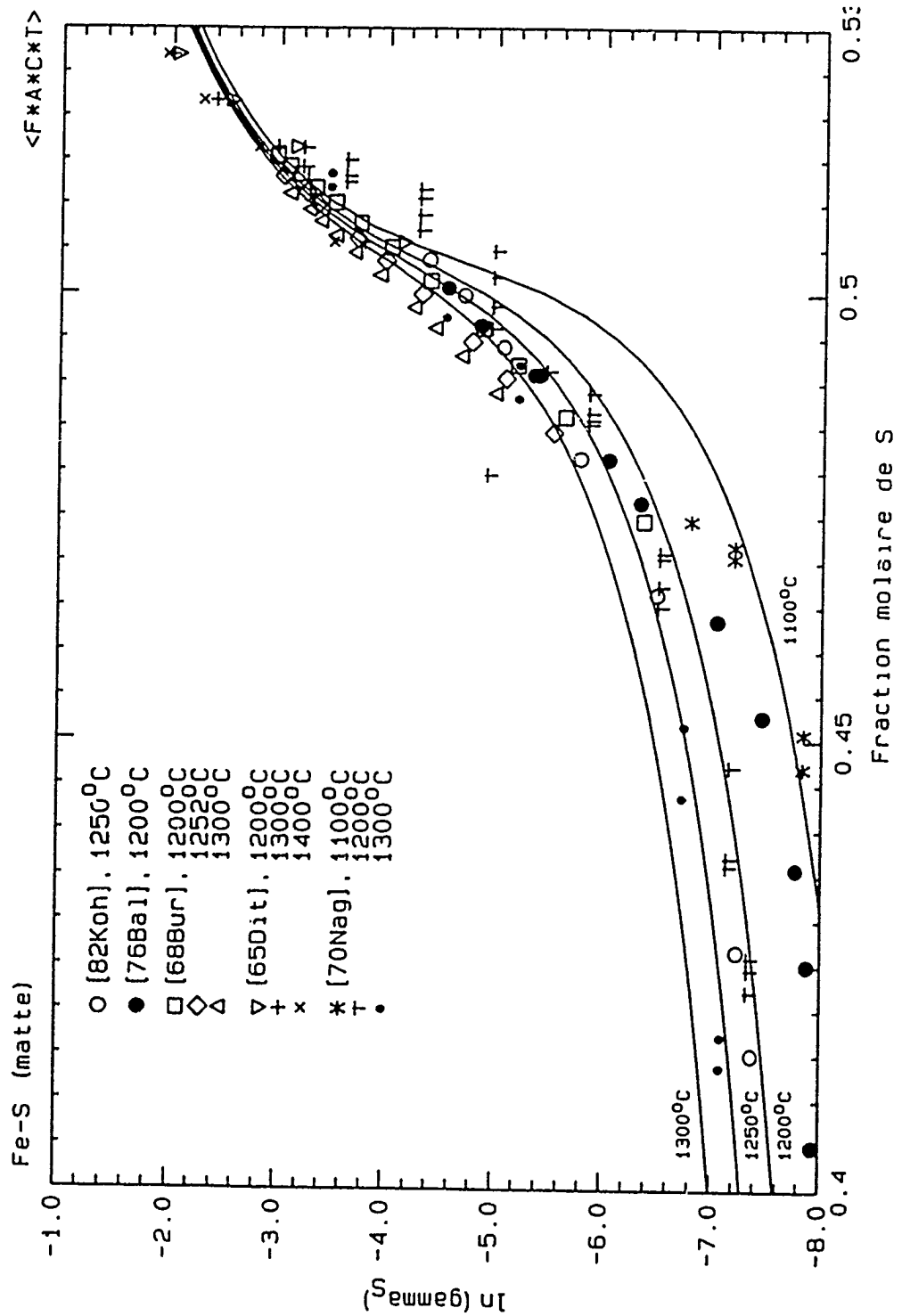


Figure 7.9 Coefficient d'activité du soufre dans la matte du système Fe-S ( $0.4 \leq X_S \leq 0.53$ )  
 (Le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte).

Également, la meilleure reproduction est obtenue lorsque la composition du maximum d'ordonnance est déplacée du 50% at. S théorique à 49.7% at. S. en posant le paramètre de charge du fer égal à 0.9303 plutôt qu'à 0.9183.

Dans le calcul du diagramme de phases, le composé FeS a été supposé stoechiométrique et ses propriétés thermodynamiques ont été tirées d'une compilation [85Cha]. Afin d'ajuster sa température de fusion et la température eutectique entre Fe (c.f.c.) et FeS, l'enthalpie standard à 298.15K de FeS a été diminuée de 243 J/mole.

### 7.1.3 Système Pb-S

Lin *et al.*[86Lin] ont publié une évaluation et une optimisation de ce système en 1986. Leur recherche bibliographique s'est avérée incomplète et il a été nécessaire de compléter leur travail.

Sur le diagramme de phases, il est possible de noter un seul composé intermédiaire, PbS, pratiquement stoechiométrique et qui ne présente aucune transformation allotropique, sauf à des pressions élevées [86Lin]. Ce composé a un point de fusion rapporté entre 1100 et 1130°C et la majorité des résultats expérimentaux est présentée au tableau 7.3. Comme autres points particuliers, il est possible de noter un liquidus continu entre Pb et PbS avec une section très aplatie entre 20 et 30% at. S, ainsi qu'une lacune de



miscibilité entre le soufre et PbS [86Lin]. Les points sur le diagramme de phases sont beaucoup plus nombreux entre Pb et PbS qu'entre PbS et S. En plus des publications citées [05Fri2, 61Bla, 66Mil, 69Kul] par Lin *et al.* [86Lin], on peut ajouter [34Gue2] dont les points sont très dispersés, [08Fri3] qui a trouvé un point à 51.5% at. S, [63Ger] qui ont mesuré la solubilité du soufre dans le plomb liquide entre 700 et 950°C, [76Kov]

qui ont trouvé deux points du liquidus à une composition en soufre supérieure à 50% at., [83Vol] qui ont confirmé le fait qu'il n'y a pas de lacune de miscibilité entre Pb et PbS en faisant la métallographie d'échantillons trempés, et finalement [86Ryt] qui ont mesuré la solubilité du soufre dans le plomb entre 950°C et 1000°C.

Il existe plusieurs publications fournissant des informations thermodynamiques sur ce système. Elles peuvent se diviser en trois sous-groupes: les mesures effectuées directement sur le liquide, la relation P-T-X pour le composé PbS, et finalement les propriétés thermodynamiques du composé PbS. Nous n'avons pas effectué d'évaluation pour les travaux portant sur le troisième sous-groupe étant donné que cela avait déjà été fait par [85Cha]. Ainsi, les propriétés thermodynamiques de PbS qui sont fournies au tableau 7.2 proviennent de [85Cha].

L'activité du soufre a été mesurée dans le plomb liquide [51Sud, 53Hag2, 61Che, 63Ger, 66Twi, 70Gra, 79Kau, 86Ryt]. Elle a été obtenue en équilibrant l'alliage avec un mélange gazeux  $H_2/H_2S$  [51Sud, 53Hag2, 61Che, 63Ger, 66Twi, 70Gra, 79Kau], ou en

utilisant une pile électrochimique avec un électrolyte solide [86Ryt]. Parmi toutes ces analyses, les résultats de [61Che, 66Twi, 70Gra] sont en excellent accord tandis que par rapport à ces derniers, ceux de [51Sud, 53Hag2, 79Kau] sont plus bas et ceux de [86Ryt] sont plus hauts. Parmi les travaux qui se situent plus bas [51Sud, 53Hag2, 79Kau], la dispersion reste élevée.

Tableau 7.3 Point de fusion congruent de PbS

Référence	Température (°C)
Friedrich et Leroux [05Fri2]	1103
Friedrich [07Fri3]	1114
Biltz [08Bil]	1112 ± 2
Truthe [12Tru]	1106
Heike [12Hei]	1106
Kohlmeyer [32Koh]	1135
Bloem et Kröger [56Blo]	1127
Simpson [64Sim]	1109 ± 2
Kazenov [64Kaz]	1111 ± 4
Gromakov <i>et al.</i> [64Gro]	1114
Miller et Komarek [66Mil]	1113.3
Kullerud [69Kul]	1115
Pelton et Flengas [70Pel]	1113.4
Shamsuddin <i>et al.</i> [81Sha]	1119

En plus de ces mesures d'activité, Itagaki et d'autres co-auteurs [83Koh, 85Ita] ont effectué des mesures calorimétriques entre Pb et PbS dans le liquide, ce qui leur a permis de déduire l'enthalpie de mélange et l'énergie de Gibbs de mélange. Deux publications ont également mesuré la pression partielle de PbS(g) au dessus de l'alliage liquide [68Yaz3, 81Nak] à l'aide d'une technique de transport. Ils ont ainsi déterminé l'activité de PbS jusqu'à une composition de 50% at. S. Nakazawa [81Nak] présente ses résultats sous une forme lissée sur un petit diagramme avec les mesures de [68Yaz3]. On peut préciser que leur courbe lissée s'accorde relativement bien avec les points de [68Yaz3].

Six publications ont essayé d'approfondir la connaissance du diagramme P-T-X du composé PbS<sub>(s)</sub>. Parmi celles-ci, on trouve [76Har] qui ont mesuré la pression de soufre dans la région homogène du composé. Dans cette analyse, nous considérons le composé PbS comme stoechiométrique et nous n'avons donc pas tenté de reproduire ces dernières données expérimentales. Bloem et Kröger [56Blo] et Novoselova *et al.* [72Nov] ont obtenu la pression de soufre dans la région biphasée L + PbS<sub>(s)</sub> de part et d'autre de la composition X<sub>S</sub> = 0.5, tandis que [84Fuk, 86Ryt] l'ont obtenue du côté riche en plomb et [76Kov], du côté riche en soufre. L'ensemble de ces résultats est présenté à la figure 7.15.

Comme pour tous les systèmes à base de sulfures, l'optimisation s'est fait en deux sections: la région plus métallique (X<sub>S</sub> ≤ 0.25) et la région plus ionique (X<sub>S</sub> ≥ 0.25).

Les coefficients du modèle sont inscrits respectivement au tableau 5.1 et 7.1. Dans les pages suivantes est présentée la comparaison entre les courbes calculées et les mesures expérimentales. L'accord est généralement très bon, sauf qu'il est possible de noter trois faits qui ont la même explication thermodynamique:

- 1°) l'enthalpie de mélange calculée est plus basse pour la section médiane entre Pb et PbS;
- 2°) l'activité de PbS calculée est plus faible dans la même région;
- 3°) le liquidus calculé est légèrement plus bas dans cette région.

Tous ces éléments pointent dans la même direction, i.e. que les propriétés ne sont pas tout à fait assez positives pour cette gamme de compositions. Itagaki [83Koh, 85Ita] ont remarqué que le comportement thermodynamique est très similaire à une solution régulière dont les composants initiaux sont Pb et PbS. Il s'est avéré impossible de reproduire cet apport plus positif sans détruire les autres propriétés dans la région du Pb métallique ou de PbS. Il se pourrait que cela soit un problème dû à la représentation polynomiale pour les propriétés en excès. Cet aspect est développé plus en profondeur dans la section théorique.

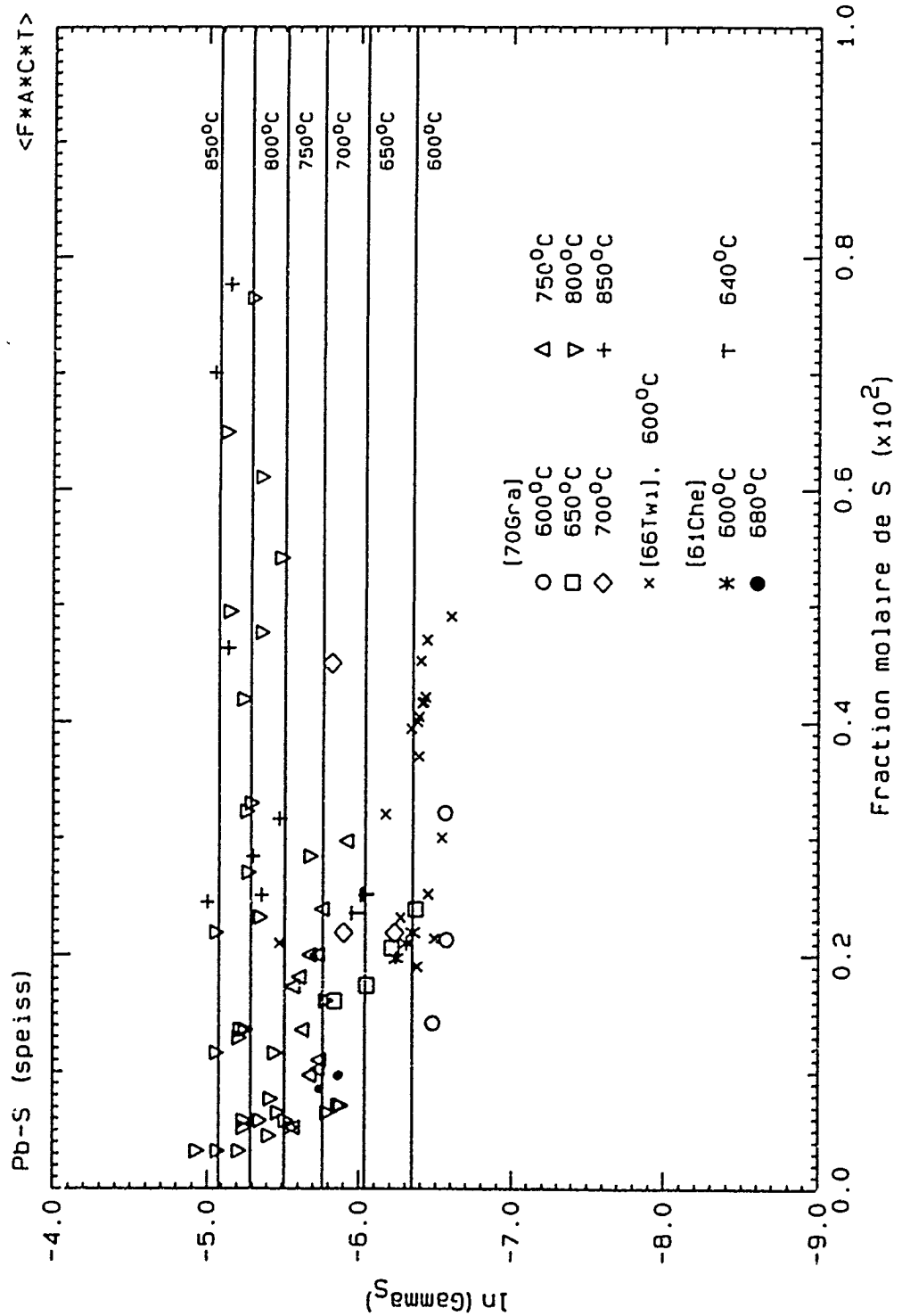


Figure 7.10 Coefficient d'activité du soufre dans le liquide du système Pb-S ( $X_s \leq 0.01$ )  
 (le coefficient d'activité est relatif à l'état standard liquide et les courbes sont calculées à l'aide du modèle du speiss)

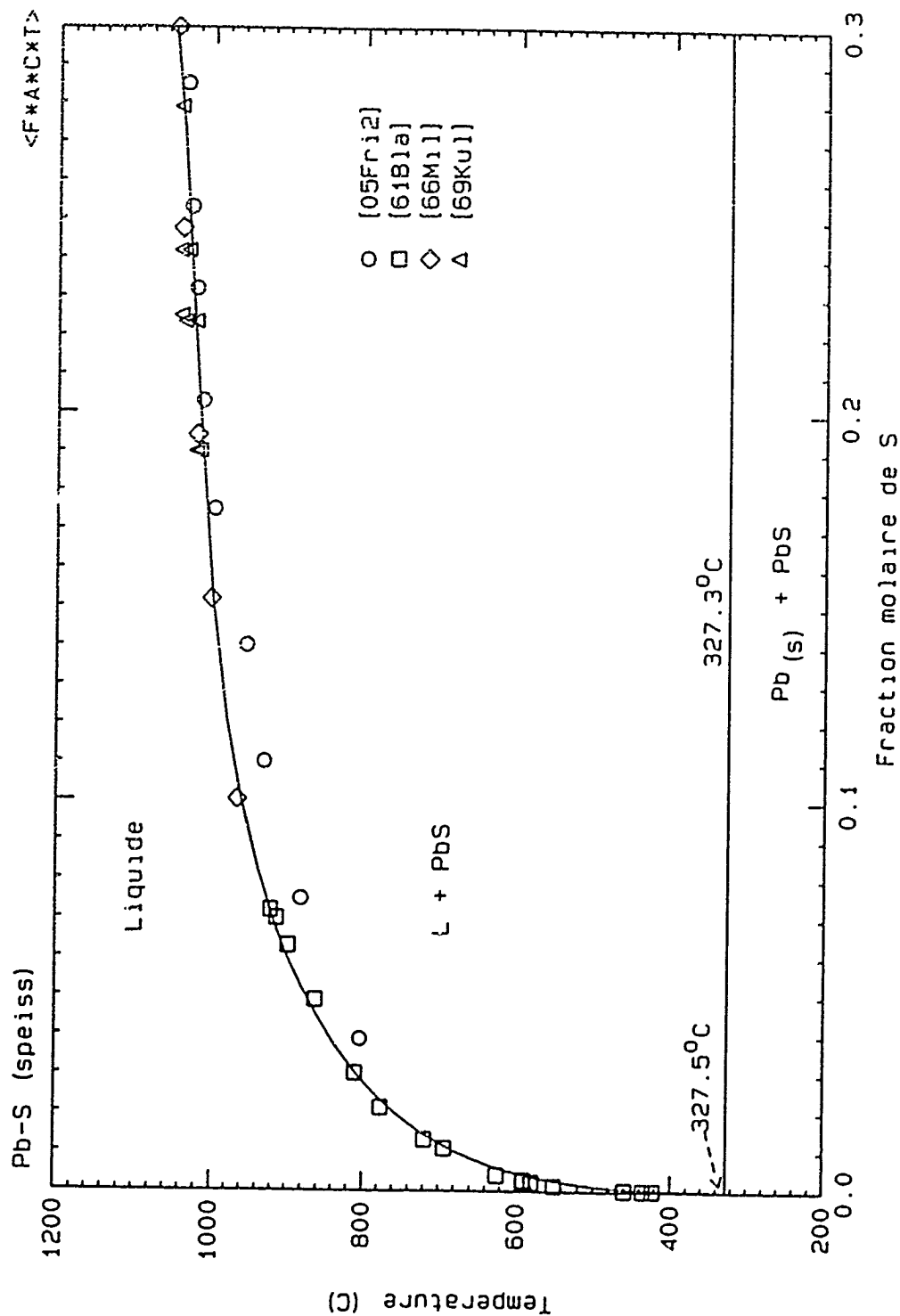


Figure 7.11 Diagramme de phases du système Pb-S ( $X_s \leq 0.3$ )  
 (les courbes sont calculées à l'aide du modèle du speiss)

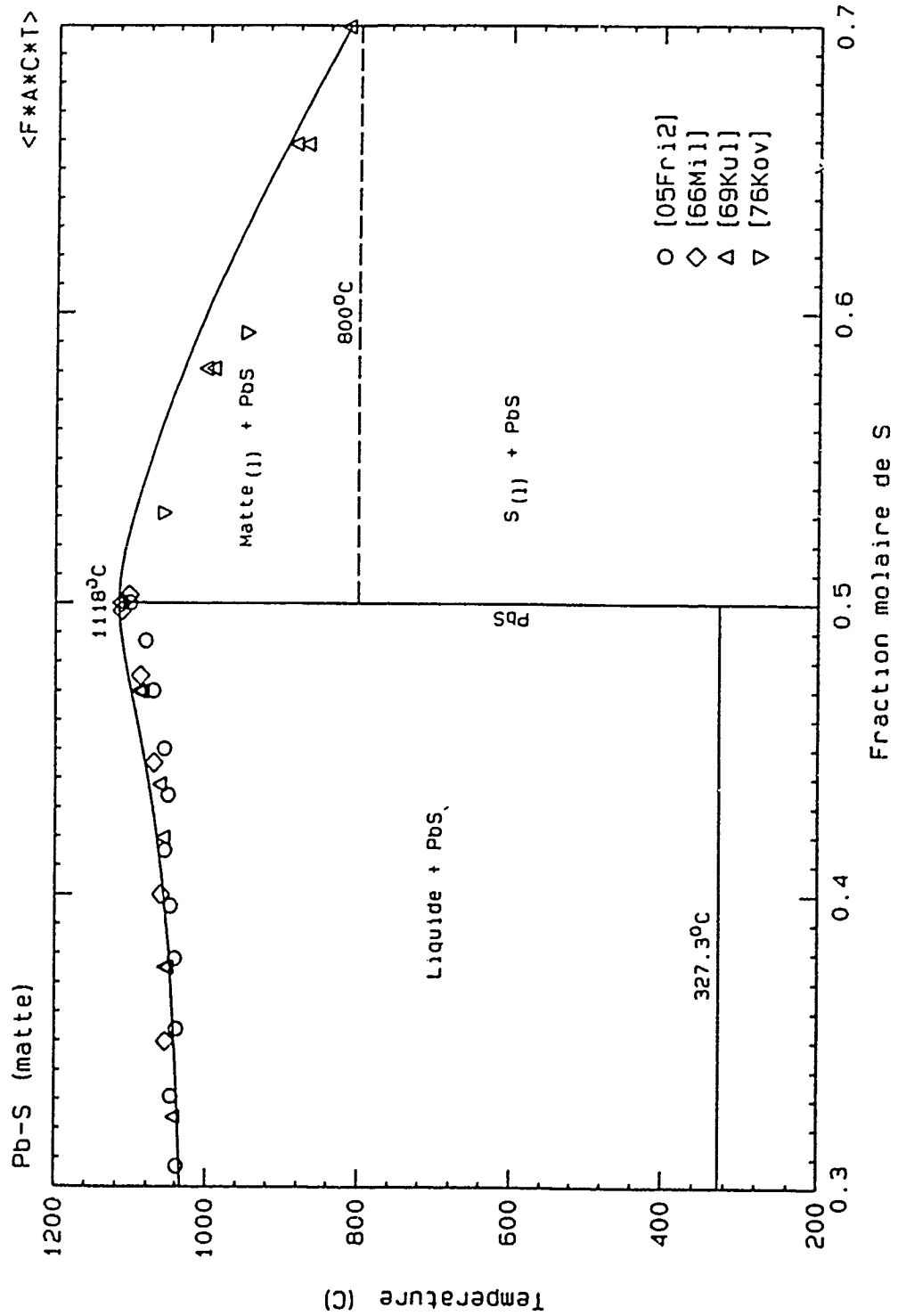


Figure 7.12 Diagramme de phases du système Pb-S ( $0.3 \leq X_S \leq 0.7$ )  
 (les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte)

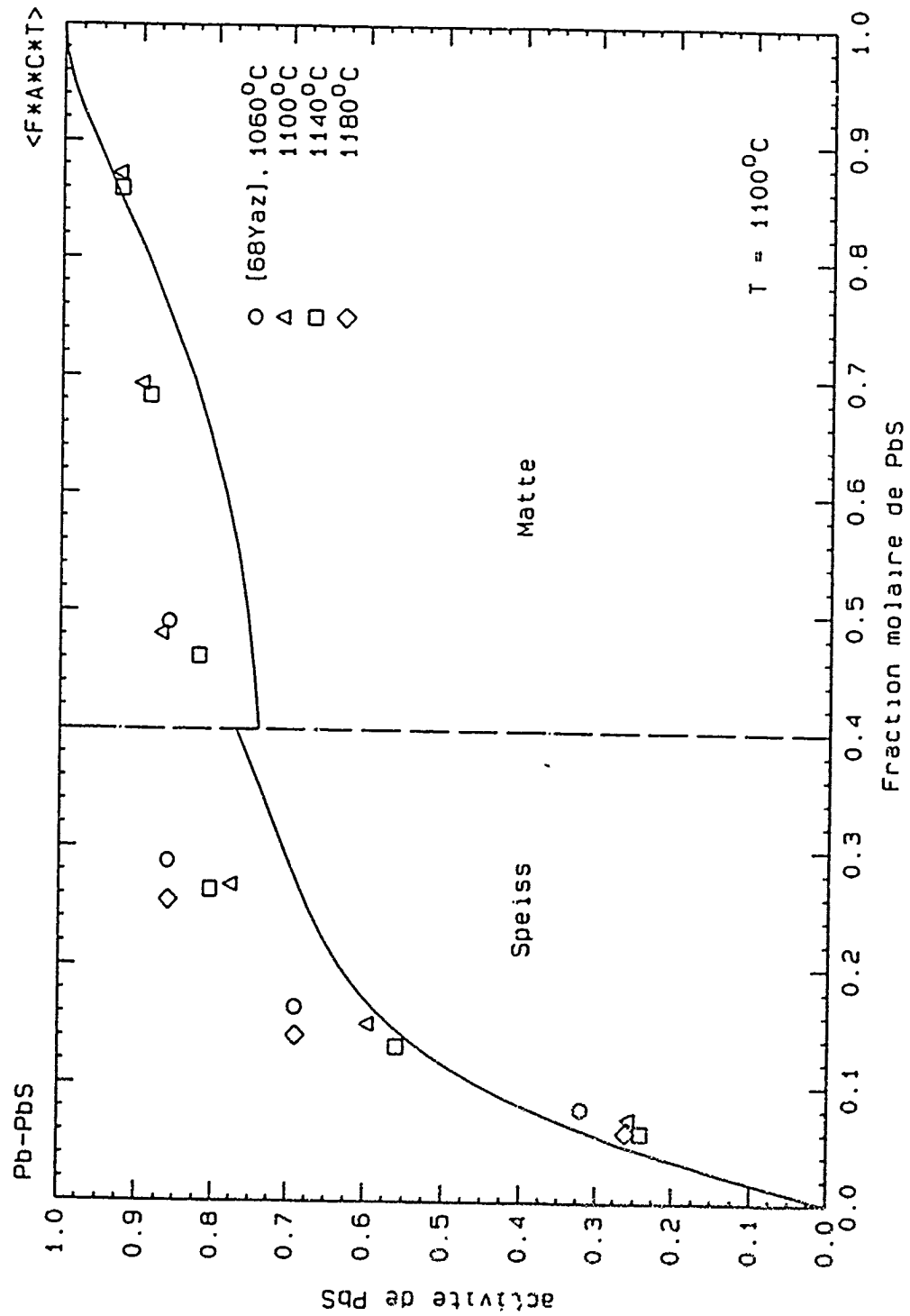


Figure 7.13 Activité de PbS dans le liquide du système Pb-S (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont calculées à l'aide du modèle du speiss ou de la matte)



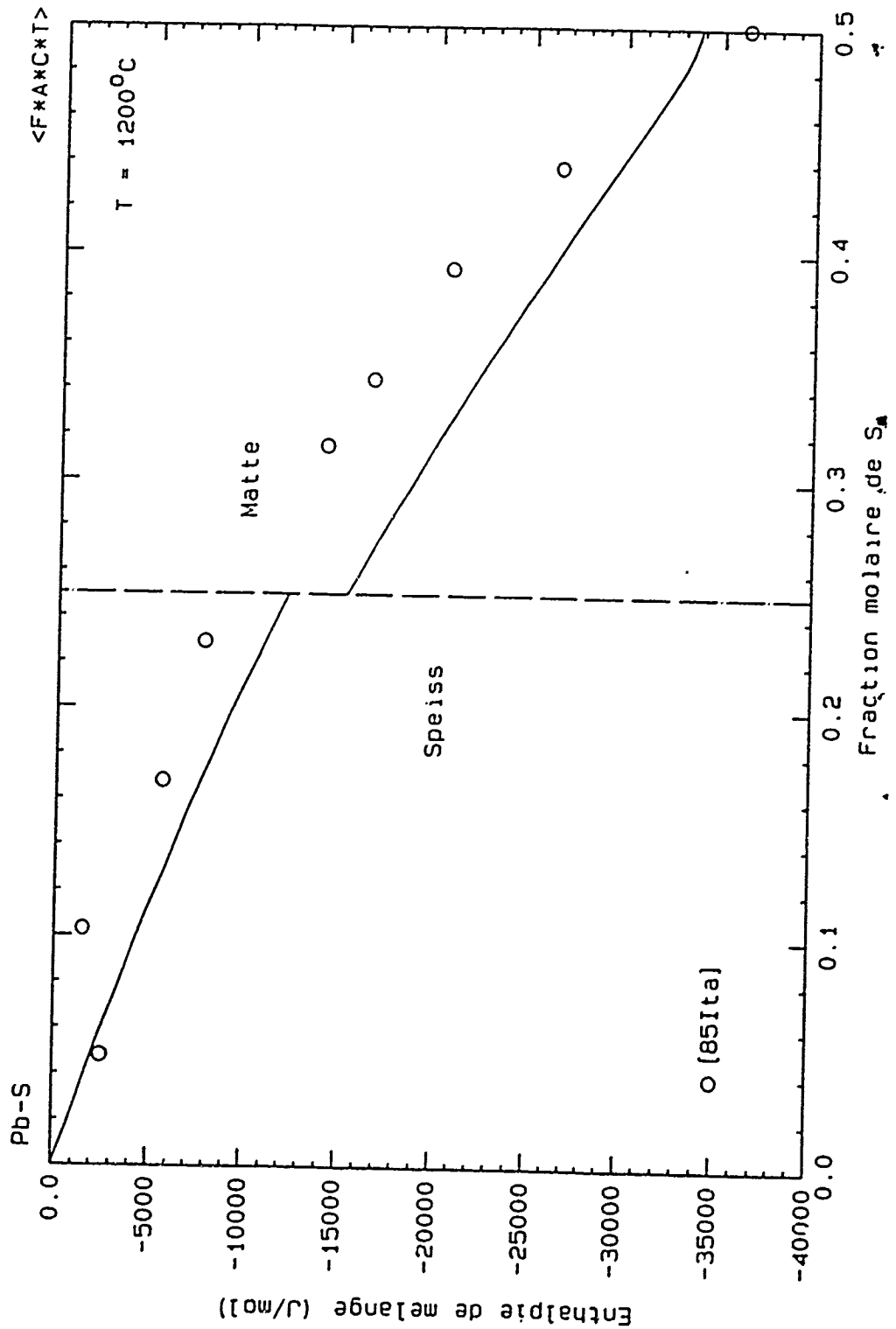


Figure 7.14 Enthalpie de mélange dans le liquide du système Pb-S ( $X_S \leq 0.5$ )  
(les courbes sont calculées à l'aide du modèle du speiss ou de la matte)

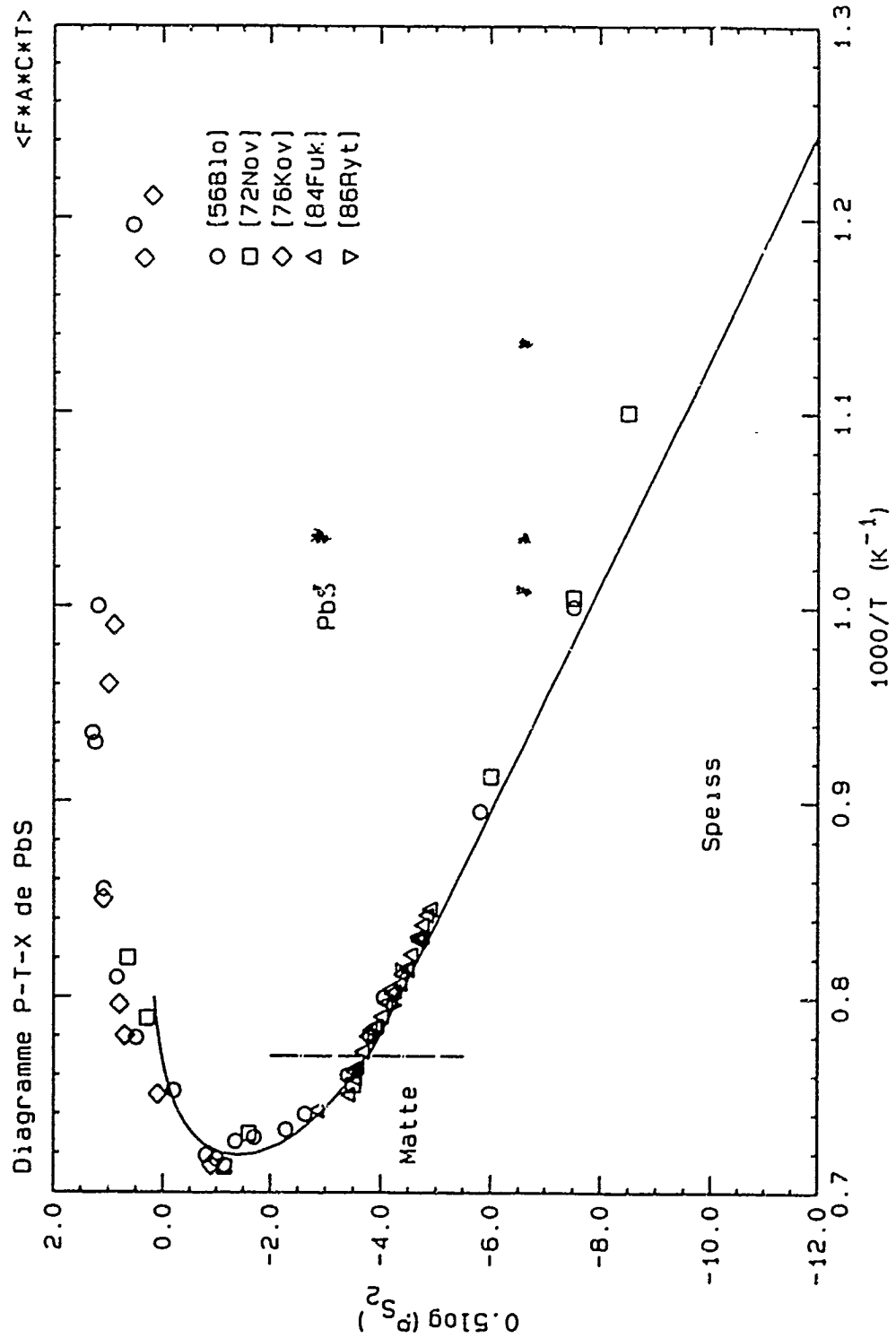


Figure 7.15 Diagramme P-T-X du composé PbS<sub>(s)</sub> dans le système Pb-S (les courbes sont calculées à l'aide du modèle du speiss ou de la matte)

#### 7.1.4 Système Zn - S

Très peu d'information existe sur le liquide dans ce système. Rubenstein [77Rub] a mesuré la solubilité du soufre dans le zinc liquide entre 1 000 et 1 300°C en équilibre avec le composé  $ZnS_{(s)}$ , tandis que d'autres auteurs [1899Cus, 20Tie, 57Add, 67Sys] travaillant sur le composé ZnS ont mesuré sa température de fusion. Même en oubliant les résultats de Cussak [1899Cus] qui sont beaucoup plus bas, la dispersion des données est relativement grande: elles s'étendent de 1718 à 1900°C. L'expérimentation la plus soignée semble provenir de [57Add] qui ont déterminé le point de fusion sous une atmosphère d'argon dans une bonbonne pouvant supporter près de 20 atm. Leur mesure de 1830°C, en relativement bon accord avec celle de [20Tie], a été utilisé pour ce travail. Il est à noter que la compilation de Mills [74Mil] propose une température de fusion de 1722°C qui a d'ailleurs été reprise par [91Bar], mais il n'y a aucune justification ni référence pour expliquer ce choix. Nous préférons ici conserver la mesure de [57Add].

Le composé ZnS [74Mil] existe sous deux formes cristallographiques: la sphalerite ( $ZnS-\alpha$ ) à basse température et la wurtzite ( $ZnS-\beta$ ) à plus haute température. La température de transition entre ces deux états n'est pas parfaitement établi, mais il semble que la valeur 1020°C ait le plus d'appui [12All, 41Kap]. Une détermination subséquente de Gobrecht *et al.* [64Gob] montre un effet endothermique à 1125°C qu'ils relient à la transformation allotropique. Addamiano et Aven [60Add] ont cru que la transition se

produisait à une température supérieure à 1150°C. La valeur de 1020°C a été acceptée ici.

Plusieurs propriétés thermodynamiques ont été étudiées pour les deux formes cristallographiques de ZnS et une revue complète en a été faite par Mills [74Mil]. Certains travaux ultérieurs [79Spi, 82Sch, 82Gra] sont également en accord avec cette compilation. Ainsi, les expressions pour la capacité calorifique, l'enthalpie de formation et l'entropie standard ont été tirées de cette compilation. Les propriétés de ce composé sont présentées au tableau 7.2.

Une optimisation a été effectuée pour l'alliage métallique et pour la matte. Dans le cas de l'alliage métallique, les points du liquidus ont été reproduits avec l'équation du tableau 5.1. Le terme entropique est anormalement élevé, mais il était nécessaire pour reproduire les données expérimentales. Une réévaluation complète des propriétés du solide devrait être envisagée afin d'expliquer cette anomalie. Quant à la matte, le paramètre du liquide a été choisi afin de reproduire le point de fusion du composé ZnS.

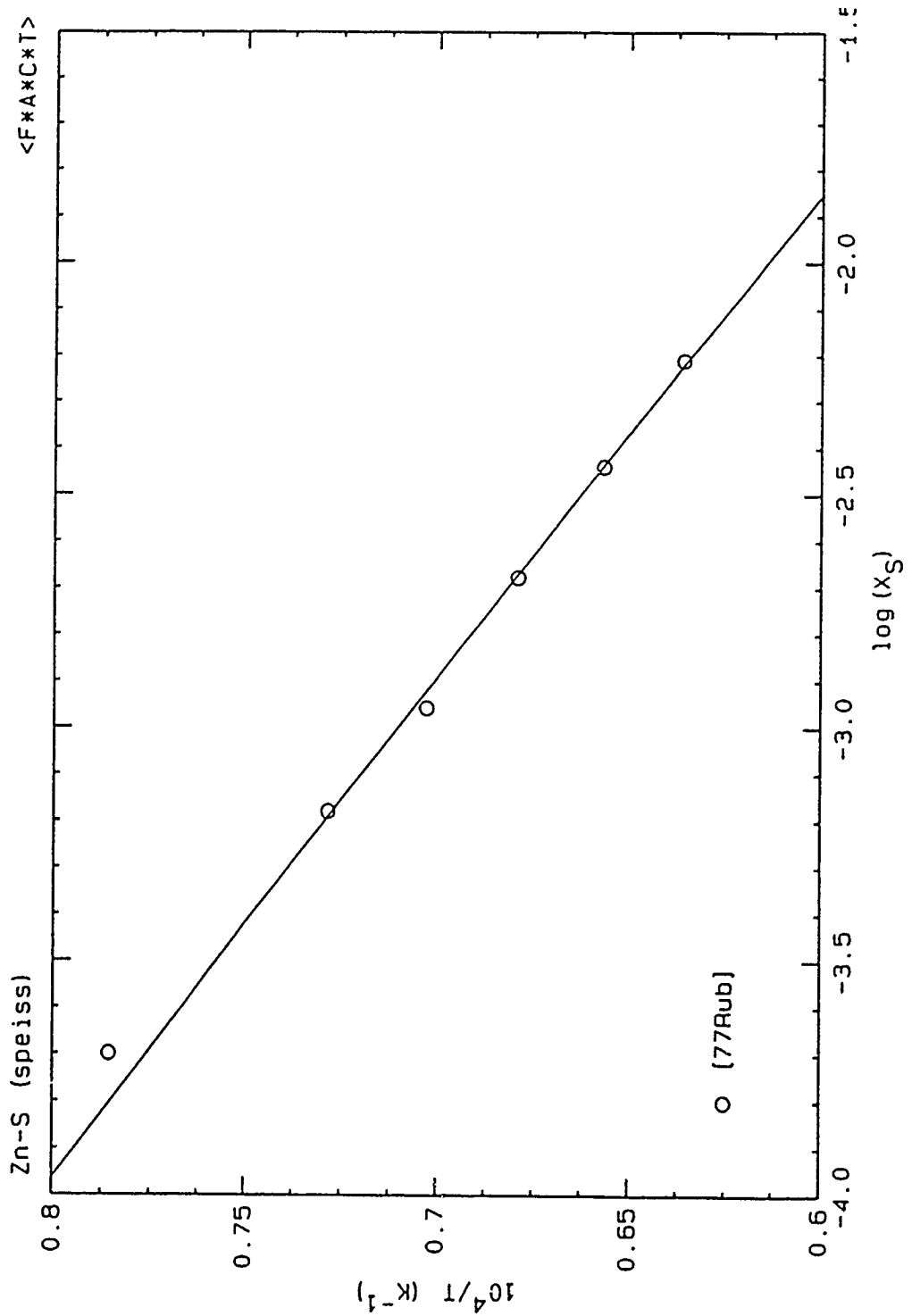


Figure 7.16 Solubilité du soufre dans le liquide du système Zn-S  
(la courbe est calculée à l'aide du modèle du speiss)

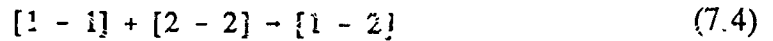
## 7.2 Systèmes ternaires et quaternaires

Nous avons obtenu de l'information sur la majorité des systèmes ternaires. Il s'agissait souvent d'un diagramme de phases sur un pseudobinaire de sulfures, mais dans le cas des systèmes les plus importants comme Cu-Fe-S, Cu-Pb-S ou Fe-Pb-S, des équilibres entre la matte et l'alliage métallique ont été mesurés.

La prédiction des propriétés de la matte dans le ternaire a d'abord été effectuée exclusivement à partir des coefficients des binaires contenant du soufre. Par exemple, dans le ternaire Cu-Fe-S, les propriétés sont prédites à partir des équations optimisées dans les binaires Cu-S et Fe-S. Aucun paramètre Cu-Fe n'est inclus initialement.

Deux raisons expliquent ce choix. D'abord, comme le nombre de coordination de la matte est 2, il n'est pas possible de reproduire les propriétés du binaire métal-métal (pour explications, voir chapitre 2). Ensuite, le modèle quasichimique prédit correctement la chimie de la solution. En effet, à proximité de la ligne pseudobinaire qui correspond à la stoechiométrie d'un mélange de sulfures, la solution est ionique, avec des anions  $S^{2-}$  et des cations  $M^{n+}$ . Ainsi les premiers voisins sont presque exclusivement des liaisons M-S.

Dans la théorie du modèle quasichimique, nous avons expliqué que le fondement de ce modèle était la réaction quasichimique suivante:



Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de la solution, nous avons associé à cette équation un changement d'énergie et nous avons distribué les liaisons sur les sites disponibles. Ainsi, si le nombre de liaisons [1-2] est négligeable entre premiers voisins, la valeur du changement d'énergie de l'équation 7.4 aura un effet négligeable sur les propriétés de la solution.

Dans la solution ternaire à proximité du pseudobinaire, le nombre de liaisons métal-métal entre premiers voisins est négligeable et l'ajout de coefficients appartenant à ce binaire métal-métal n'influence pas les propriétés de la solution. Ces derniers coefficients commenceront à avoir un effet lorsque l'excès d'espèces métalliques par rapport à la ligne pseudobinaire sera suffisant pour générer des liaisons métalliques entre premiers voisins.

Ainsi, les termes binaires ne provenant pas des systèmes binaires Métal-S ont été considérés comme des termes ajustables, i.e. comme des paramètres ternaires optimisables.

### 7.2.1 Système Pb - Zn - S

Le diagramme de phases de pseudobinaire PbS - ZnS constitue la seule information que nous ayons récolté dans la littérature. Friedrich [08Fri2], Muracha [53Mur], Avetisyan *et al* [56Ave] et finalement Kerby [73Ker] ont mesuré le liquidus et l'eutectique dans la zone riche en PbS.

Aux températures d'expérimentation, la pression de vapeur des espèces volatiles PbS et Zn est élevée de sorte que, sans protection, une évaporation importante se produira et une modification de la composition pourrait en résulter. Friedrich [08Fri2] a obtenu ses mesures dans un creuset ouvert, mais il a effectué trois types d'expérimentation: sans protection, avec du soufre ajouté en surface et finalement avec du borax en surface. Ces trois séries d'expérimentation donnent sensiblement les mêmes mesures de sorte qu'il croit qu'elles sont correctes.

Tableau 7.4 Eutectiques mesurés dans le système PbS-ZnS

Auteur	Composition ( $X_{ZnS}$ )	Température (°C)
Friedrich [08Fri2]	0.16	1045
Muracha [53Mur]	0.156	1040
Avetisyan <i>et al</i> [56Ave]	0.18	1040
Kerby [73Ker]	0.22	988
calculé	0.172	1040



Nous n'avons pas obtenu les publications de [53Mur] et [56Ave]. Le diagramme de phases de [53Mur] a été tiré d'un article de [76Kop2]. Nous n'en connaissons pas la technique expérimentale, mais nous pensons qu'il s'agit d'une expérience dans un creuset ouvert étant donné que les résultats de [76Kop2] sur le pseudoternaire PbS-Cu<sub>2</sub>S-ZnS, obtenus dans un creuset ouvert, s'accordent bien avec ceux du pseudobinaire PbS-ZnS [53Mur]. Quant à Kerby [73Ker], il a étudié le pseudobinaire au moyen de ATD sur des ampoules de SiO<sub>2</sub> scellées. Ses résultats sont beaucoup plus bas que ceux des autres [08Fri2, 53Mur], qui s'entendent bien dans la région riche en PbS. Après avoir communiqué avec l'auteur, nous avons récolté les précisions suivantes: l'appareillage ne pouvait monter à plus de 1200°C et il n'a mesuré le liquidus qu'en chauffant. Un point encore plus important: le laboratoire a découvert après la publication de ce rapport que le PbS commercial qui avait été utilisé pour les expériences pouvait contenir jusqu'à 30% poids de sulfate de plomb. Nous croyons que les discontinuités dans les courbes de chauffage que Kerby a obtenues sont probablement dues à la présence de sulfate.

La solubilité à l'état solide de ZnS dans PbS a été mesurée comme étant 0.6% at. à 800°C et 1.5% at à 1000°C [69Bun]. Dans le cas de celle de PbS dans ZnS, aucune information n'a été retrouvée, mais la solubilité est probablement faible. Pour ce travail, l'hypothèse plus simple de composés stoechiométriques a été adoptée, ce qui est en accord avec la pente limite des liquides.

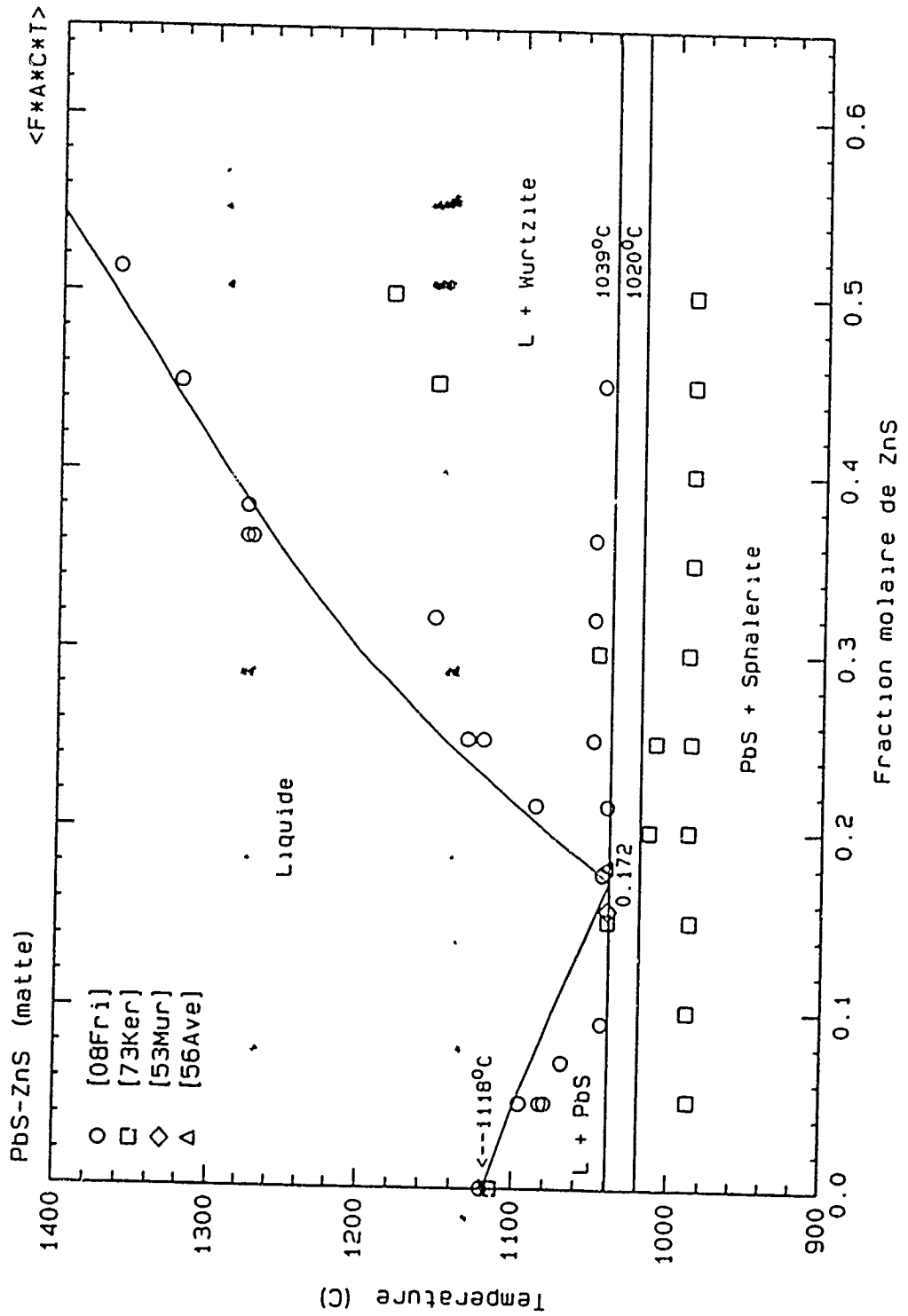


Figure 7.17 Diagramme de phases du pseudobinaire PbS-ZnS (les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte)

Nous avons accordé plus de poids aux mesures du liquidus de [08Fri2] compte tenu de l'accord entre les différentes techniques. Le diagramme de phases calculé est présenté à la figure suivante. Deux termes ternaires ont été nécessaires:

$$\begin{aligned}\omega_{Zn-S(Pb)}^{001} &= -20500 \quad J/mol \\ \omega_{Pb-S(Zn)}^{004} &= -50200 \quad J/mol\end{aligned}\tag{7.5}$$

### 7.2.2 Système Fe - Zn - S

Très peu d'information existe sur le liquide dans ce système ternaire à part quelques points de Kerby [73Ker] et de Friedrich [08Fri2]. Kerby [73Ker] a mesuré par DTA le liquidus du pseudobinaire FeS-ZnS dans la région concentrée en FeS et il a obtenu un eutectique à 6% mol. ZnS et 1135°C. Il est à noter que les courbes de refroidissement n'ont été enregistrées qu'au chauffage et que la température maximale de l'équipement était 1200°C. Quant à Friedrich [08Fri2], il a observé le liquidus et l'eutectique pour des alliages pouvant contenir jusqu'à 80% poids ZnS. Ses expérimentations ont été effectuées dans des creusets ouverts et il a obtenu des mesures de part et d'autre du pseudobinaire FeS-ZnS, tantôt riches en fer, tantôt riches en soufre. La température eutectique varie de plus de 15°C (1155 à 1170°C) entre les deux types de mesures, mais la composition reste aux environs de 6% molaire ZnS. Avetisyan *et al.* [56Ave] ont également effectué des expérimentations sur ce pseudobinaire, mais leur publication n'a

pas été disponible au moment de la rédaction de cette thèse. Nous pouvons cependant mentionner que leur eutectique mesuré se situe à 6% at. ZnS et à 1180°C, et aussi qu'ils ont utilisé de la pyrrhotite comme matière de départ.

Les solutions solides (Zn,Fe)S ont reçues beaucoup plus d'attention, notamment en raison de leur application potentielle comme thermomètre géologique. En 1986, Raghavan [86Rag] a publié une revue de la littérature du ternaire Fe-Zn-S et la solubilité de FeS dans la wurtzite et la sphalerite qu'il a sélectionné dans son évaluation provient d'un travail de Barton et Toulmin [66Bar]. Nous avons utilisé les mêmes données comme référence.

De plus, Fleet [75Fle] a déterminé les propriétés thermodynamiques de la solution solide (Zn,Fe)S à 850°C en utilisant les lignes de conjugaison d'études antérieures. Cette analyse lui a permis de trouver l'activité de FeS relativement à un état standard hypothétique correspondant à la structure sphalerite ainsi que l'énergie libre de transition entre cet état hypothétique et la structure troilite à 850°C. Son analyse est thermodynamiquement cohérente, ses suppositions sont raisonnables et il s'est basé sur les données expérimentales de Barton et Toulmin [66Bar]. Compte tenu de ces trois derniers arguments, nous avons utilisé les résultats de [75Fle] comme point de départ de notre modélisation thermodynamique des solutions solides. Ainsi, en utilisant une entropie configurationnelle raoultienne, nous avons calculé les propriétés en excès de la

solution solide (Zn,Fe)S - sphalerite et elles sont données par

$$\Delta H^m = (4272 + 2097 X_{ZnS}) X_{FeS} X_{ZnS} \quad J/mol \quad (7.6)$$

L'énergie libre de transition de FeS pour passer de la structure troilite à la structure hypothétique sphalerite est:

$$\begin{aligned} FeS \text{ (Troilite)} &\rightarrow FeS \text{ (sphalerite)} \\ \Delta_{irs} G^o &= 763 + 3.440T \quad J/mol \end{aligned} \quad (7.7)$$

La dépendance avec la température de cette énergie de transition a été obtenue en reproduisant la limite de solubilité de FeS dans ZnS (sphalerite) mesurée par [66Bar].

Pour la phase (Zn,Fe)S - wurtzite, les propriétés ont été calculées afin de respecter la solubilité de [66Bar] ainsi que l'eutectoïde [66Bar] mesurée entre 850° et 875°C.



La transition hypothétique de FeS est

$$\begin{aligned} FeS \text{ (troilite)} &\rightarrow FeS \text{ (wurtzite)} \\ \Delta_{irs} G^o &= -2184 + 6.195 \quad J/mol \end{aligned} \quad (7.9)$$

tandis que les propriétés en excès sont

$$\Delta H^m = 2092 X_{FeS} X_{ZnS} \quad J/mol \quad (7.10)$$

Quant à la phase liquide, aucun terme ternaire n'a été ajouté.

Quant à la phase liquide, aucun terme ternaire n'a été ajouté.

### 7.2.3 Système Cu-Zn-S

Le pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS}$  est du type péritectique. Le composé  $\text{Cu}_2\text{S}$  peut dissoudre une grande quantité de  $\text{ZnS}$  et il fond péritectiquement aux environs de  $1200^\circ\text{C}$ . Ce diagramme de phase a d'abord été étudié par Friedrich [08Fri2], mais il n'a pas détecté la solution solide basée sur  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Par la suite, Novoselov [55Nov], Kopylov *et al.* [76Kop2] ainsi que Mizetskaya *et al.* [82Miz] ont tous réexaminé ce pseudo-binaire et ont obtenu un diagramme péritectique. D'autres auteurs [58Gna] ont plutôt proposé l'existence du composé  $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{ZnS}$  mais cette hypothèse n'a pas été retenue ici. Même s'il y a une bonne dispersion des données sur le liquidus en équilibre avec  $\text{ZnS}(s)$  et sur le solvus de  $\text{Cu}_2\text{S}$  en équilibre avec  $\text{ZnS}$ , l'allure générale du diagramme est identique pour les trois groupes d'auteurs qui soutiennent l'existence d'un péritectique [55Nov, 76Kop2, 82Miz]. Les invariants péritectiques expérimentaux sont donnés au tableau 7.5.

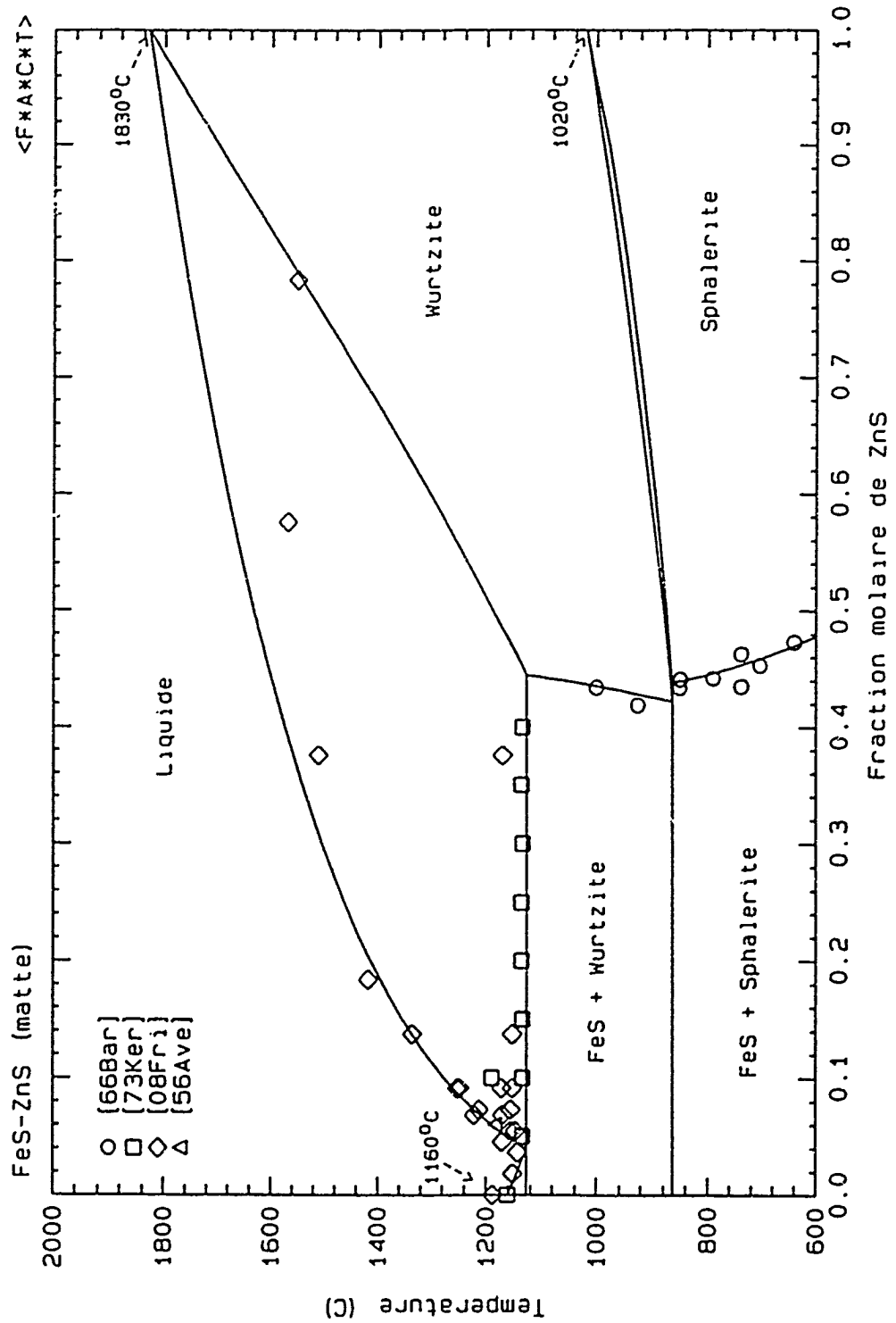


Figure 7.18 Diagramme de phases du pseudobinaire FeS-ZnS (les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte)

Tableau 7.5 Invariants expérimentaux dans le pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S-ZnS}$ 

Auteurs	$x_{\text{ZnS}}$	T°C
Novoselov [55Nov]	0.41	1200
Kopylov <i>et al.</i> [76Kop2]	0.32	1210
Mizetskaya <i>et al.</i> [82Miz]	0.36	1185
Calculé	0.35	1187

D'autres études ont déterminé les solubilités à l'état solide de  $\text{Cu}_2\text{S}$  dans  $\text{ZnS}$  [70Bun, 70Mik, 81Lot]. Ils arrivent tous à la conclusion que cette solubilité est faible ( $< 1\%$  poids). Dans ce travail, nous avons approximé les composés  $\text{ZnS-}\alpha$  et  $\text{ZnS-}\beta$  comme étant stoechiométriques.

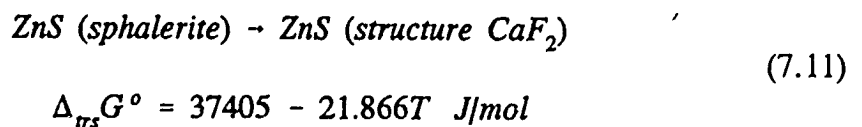
Nesterov et Ponomarev [59Nes] ont tenté de déterminer expérimentalement l'activité de  $\text{ZnS}$  par une technique de transport. Ils ont cependant analysé leurs résultats en supposant que l'espèce gazeuse principale était  $\text{ZnS (g)}$  ce qui est erroné (voir la discussion sur le système binaire  $\text{Zn-S}$ ). Leurs valeurs d'activité ne sont donc pas significatives et ont été oubliées.

Finalement, Strohfeltdt [36Str2] a obtenu des lignes de conjugaison entre la matte et l'alliage métallique à 1550-1600°C. Il montre que la solubilité du soufre dans l'alliage  $\text{Cu-Zn}$  est faible et que la matte en équilibre avec cet alliage se trouve pratiquement sur le pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S-ZnS}$ . Il a rencontré beaucoup de difficultés dans ses expérimentations. En effet, aux températures mentionnées, la pression de vapeur du zinc



est excessivement élevée. Avec un creuset ouvert, le zinc se volatilisait et s'oxydait au contact de l'air. L'utilisation d'un creuset fermé était inapplicable à cause des dangers d'explosion résultant de l'augmentation de la pression. Il a finalement choisi un couvercle perméable aux gaz maintenu à une plus basse température pour qu'il y ait condensation et retour des espèces volatiles dans le creuset. Il n'a pu néanmoins empêcher une certaine évaporation.

Nous avons d'abord tenté de reproduire le diagramme de phases du pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS}$ . Parmi les publications qui soutiennent un péritectique [55Nov, 76Kop2, 82Miz], celle de [82Miz] a reçu le plus d'attention, car c'est le seul diagramme de phases qui a été obtenu en utilisant le composé  $\text{Cu}_2\text{S}$  stoechiométrique. Les deux autres études ont pris comme matériel de départ le composé  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ . Le diagramme de phases est présenté à la figure 7.19. La solution solide  $\text{Cu}_2(\text{Zn})\text{S}$  a été reproduite en présumant une transition hypothétique pour le sulfure de zinc,



et en utilisant les propriétés en excès suivantes

$$\Delta H^m = (18828 - 4184 X_{\text{ZnS}}) X_{\text{CuS}_{0,5}} X_{\text{ZnS}} \text{ J/mol} \quad (7.12)$$

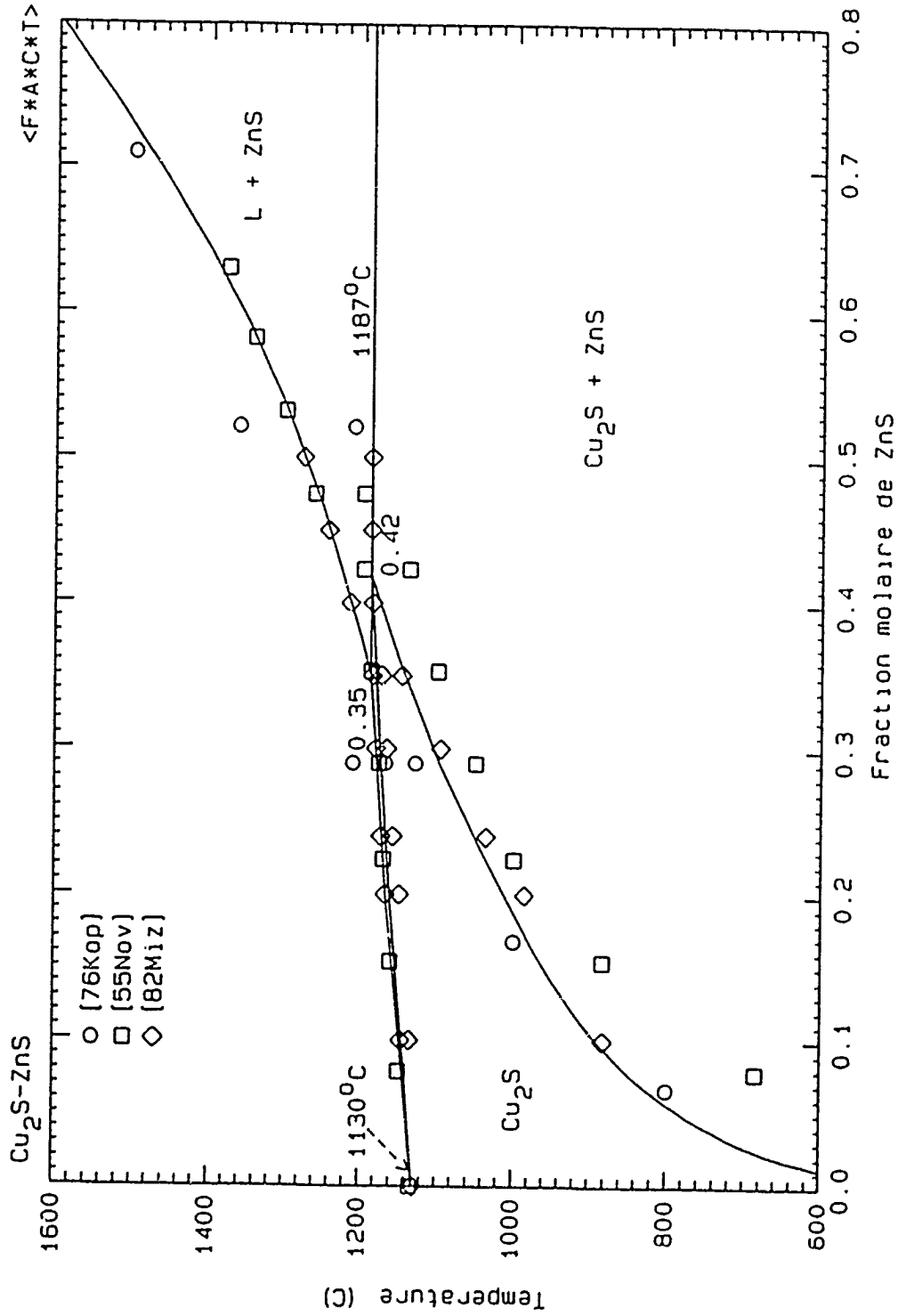


Figure 7.19 Diagramme de phases du pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}$   
 (les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte)

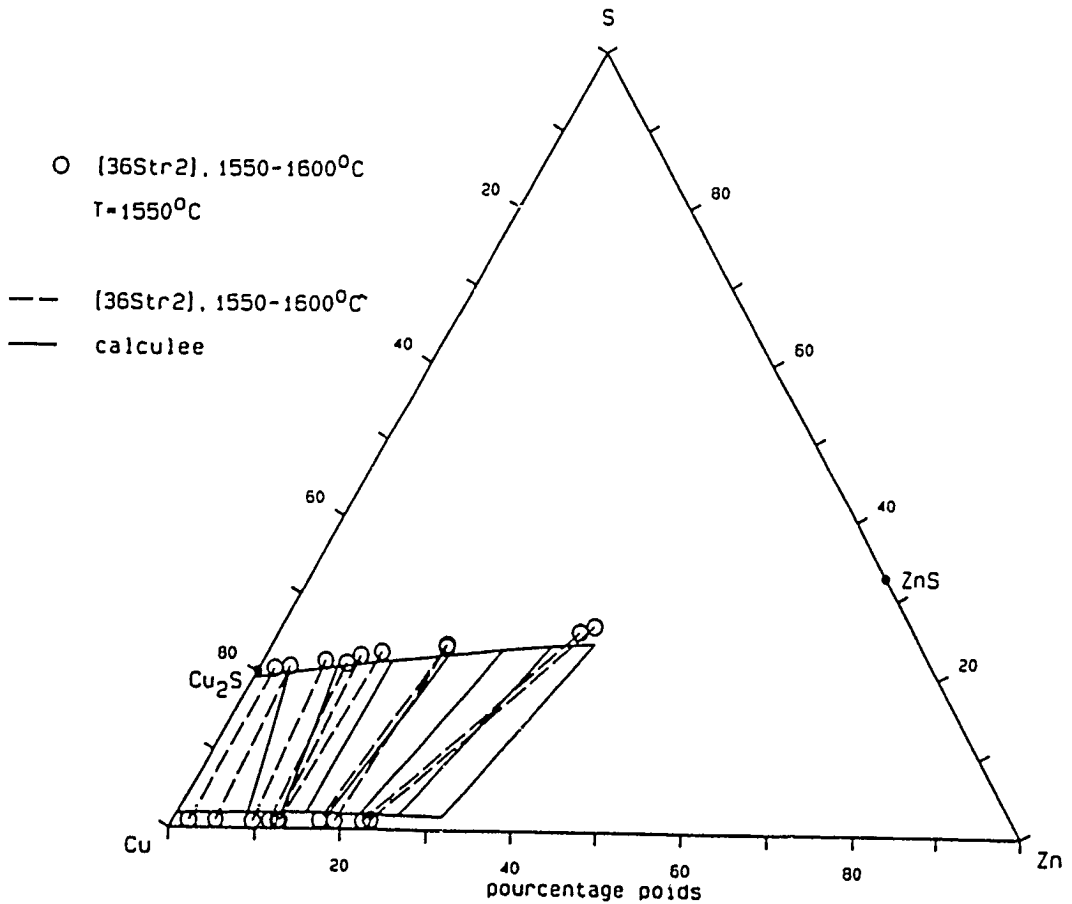


Figure 7.20 Coupe isotherme à 1550°C du système Cu-Zn-S.  
(les traits pleins sont calculés à l'aide des modèles du speiss et de la matte)

Quant au liquide, un terme ternaire a été nécessaire

$$\omega_{Cu-S(Zn)}^{003} = -49790 \text{ J/mol} \quad (7.12a)$$

Nous avons alors calculé la lacune de miscibilité à 1600°C. L'accord avec les données expérimentales [36Str2] est relativement bon comme on peut le voir dans la figure 7.20. En effet, la même tendance est obtenue, i.e. que le zinc se trouve en plus grande quantité dans le métal lorsque le contenu en cuivre est grand et cette tendance se renverse à mesure que le contenu en zinc augmente. Il existe tout de même des différences dans la composition de liquides en équilibre, mais compte tenu de l'imprécision résultante de l'évaporation du zinc, nous croyons être à l'intérieur des marges d'incertitude. D'ailleurs, l'ajout de terme ternaire dans la matte ou le speiss ne changeait pas la position des lignes de conjugaison.

#### 7.2.4 Système Cu-Pb-S

Nous avons déjà traité de ce système au chapitre 4 où nous avons modélisé les propriétés thermodynamiques dans les alliages riches en Pb. Nous avons cité cinq publications qui donnent l'activité du soufre dans ces alliages métalliques [56Hag1, 56Hag2, 66Twi, 70Gra, 82Kau1] en équilibrant l'alliage avec un mélange gazeux  $H_2/H_2S$ . Parmi ces études, seuls [82Kau1] ont mesuré l'activité du soufre dans toute la gamme de compositions des alliages Cu-Pb. Nous avons déjà mentionné que le cuivre et le soufre

interagissent fortement dans le plomb liquide. Le modèle quasichimique prédit bien cette association dans le métal liquide, mais il a néanmoins été nécessaire d'ajouter deux termes ternaires au modèle du speiss, pour reproduire à la fois les données dans le plomb liquide et celles de [82Kau1] dans l'alliage Cu-Pb. Ces paramètres sont inclus dans le tableau 4.1. Les activités du soufre calculées sont pratiquement identiques à celles obtenues avec le modèle de l'alliage de plomb dans la région riche en plomb tandis que celles dans l'alliage Cu-Pb sont comparées aux résultats expérimentaux [82Kau1] au tableau 7.6

**Tableau 7.6** Coefficient d'activité du soufre dans l'alliage Cu-Pb  
à une composition  $X_s = 0.005$   
(les activités sont relatives à l'état standard liquide)

$X_{Cu}$	$X_{Pb}$	T (°C)	$\ln\gamma_s$ [82Kau1]	$\ln\gamma_s$ (calculée)
0.902	0.093	1000	- 6.786	- 6.729
0.902	0.093	1050	- 6.512	- 6.471
0.902	0.093	1100	- 6.274	- 6.230
0.825	0.17	1000	- 6.780	- 6.835
0.825	0.17	1050	- 6.557	- 6.573
0.825	0.17	1100	- 6.345	- 6.330
0.715	0.28	1000	- 6.820	- 6.865
0.715	0.28	1050	- 6.605	- 6.603
0.715	0.28	1100	- 6.411	- 6.360
0.578	0.417	1000	- 6.886	- 6.793
0.578	0.417	1050	- 6.656	- 6.529
0.578	0.417	1100	- 6.440	- 6.286
0.261	0.734	1000	- 6.408	- 6.378
0.261	0.734	1050	- 6.316	- 6.098
0.261	0.734	1100	- 6.216	- 5.842
0.075	0.92	1000	- 5.678	- 5.567
0.075	0.92	1050	- 5.501	- 5.313
0.075	0.92	1100	- 5.323	- 5.085

Des coupes isothermes ont été étudiées et publiées par des groupes japonais et coréens [70Azu, 82Cho, 82Got2, 83Got2, 83Cho, 85Cho, 86Cho]. Les travaux viennent compléter ceux plus anciens de [34Gue1] ainsi que le diagramme complet publié par Janěcke [36Jan]. Les publications asiatiques sont en bon accord entre elles et s'entendent relativement bien avec la lacune de miscibilité ternaire mesurée par Guertler et Landau [34Gue1]. La projection polythermique de Janěcke [36Jan] s'écarte sensiblement des travaux précédents, ce qui est principalement dû à la grandeur excessive de la lacune de miscibilité qu'il a trouvée dans le binaire Cu-Pb.

A partir de leurs coupes isothermes, Goto *et al.* [83Got2] ont présenté un diagramme pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S}$  -PbS du type simple eutectique. Ils soutiennent qu'il y a une certaine solubilité d'à peu près 10% molaire du sulfure de plomb dans le composé  $\text{Cu}_2\text{S}$  à la température eutectique, ce qui est acceptable lorsqu'on observe la pente limite du liquidus. Dans le cas de PbS, aucune solubilité n'a été mesurée. Ce diagramme pseudobinaire se compare à celui obtenu par Kopylov *et al.* [76Kop2] quant à l'allure générale, mais la température du liquidus et de l'eutectique y est plus élevée de près de 50°C. Il se peut que l'utilisation de  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  chez [76Kop2] soit la cause de cette différence. Nous avons préféré le diagramme de [83Got2] étant donné qu'il se rapprochait plus de la tendance naturelle du modèle et qu'il se situait effectivement sur le pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S}$  -PbS.

D'autres données thermodynamiques sont également disponibles. Nesterov *et al.* [69Nes], Azuma *et al.* [70Azu] et Eriç et Timuçin [81Eri] ont tous obtenu l'activité de PbS dans le pseudobinaire PbS-Cu<sub>2</sub>S en mesurant la pression de vapeur de PbS. [70Azu, 81Eri] ont utilisé une technique de point de rosée, tandis que [69Nes] a préféré une technique de transport. Les résultats de [70Azu, 81Eri] sont présentés sur un diagramme Cu<sub>2</sub>S-PbS et dans les deux cas, phénomène surprenant, ils montrent une activité du PbS qui tend vers un comportement raoultien à mesure que le contenu en PbS de la matte augmente. Cet aspect est surprenant puisqu'il sous-entend que le cuivre se dissout dans la matte sous la forme associée Cu<sub>2</sub><sup>2+</sup>. En effet, si le cuivre apparaissait dans la matte sous la forme monoatomique, la solution présenterait un comportement raoultien à la limite à la condition que la composition en PbS soit calculée comme

$$X_{PbS} = \frac{n_{PbS}}{n_{PbS} + 2n_{Cu_2S}} = \frac{n_{PbS}}{n_{PbS} + n_{CuS_{0.5}}} \quad (7.13)$$

La présence de Cu<sub>2</sub><sup>2+</sup> dans la matte n'est pas confirmée par la pente limite du diagramme pseudobinaire PbS-Cu<sub>2</sub>S, ni par aucune autre référence traitant de cette matte. Il se peut que les expérimentations aient été erronées dans cette région à cause de la trop grande pression de vapeur du soufre. En effet, Eriç et Timuçin [81Eri] précisent que la technique du point de rosée n'est applicable que si la pression de l'espèce gazeuse mesurée est au moins supérieure de trois ordres de grandeur à celles des autres espèces volatiles. Dans la région riche en PbS, ce n'est pas le cas puisque la pression de S<sub>2</sub> est presque du même ordre de grandeur que celle de PbS.

En comparant toutes les mesures expérimentales [69Nes, 70Azu, 81Eri], nous remarquons que les propriétés thermodynamiques de [70Azu] ne s'accordent pas du tout avec les autres [69Nes, 81Eri]. Les derniers sont relativement en bon accord pour des concentrations  $X_{\text{Cu}_2\text{S}} < 0.5$ .

Deux autres références permettent d'ajouter à notre connaissance de ce système ternaire. Sinha *et al.* [83Sin] ont mesuré le coefficient de distribution du plomb entre le cuivre métallique et la matte de  $\text{Cu}_2\text{S}$  à 1405 et 1505 K, tandis que Roine et Jalkanen [85Roi] ont obtenu le coefficient d'activité du plomb dans cette matte en fonction du contenu en soufre.

Pour le modèle du speiss, nous avons suffisamment de résultats d'activité pour trouver les paramètres ternaires nécessaires. Dans le cas de la matte, la complexité augmentait grandement et nous devons reproduire à l'intérieur des erreurs expérimentales la lacune de miscibilité matte/alliage métallique, le diagramme de phases et l'activité de PbS dans le pseudobinaire PbS- $\text{Cu}_2\text{S}$ , le coefficient de distribution du plomb et le coefficient d'activité de Pb dans la matte de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Nous avons réalisé que des termes ternaires étaient essentiels et nous nous sommes basés sur les termes ternaires que nous avons obtenus pour le speiss.



Avec les deux paramètres ternaires suivants,

$$\begin{aligned}\omega_{Cu-S(Pb)}^{001} &= -4184 \text{ J/mol} \\ \omega_{Cu-S(Pb)}^{012} &= -41840 \text{ J/mol}\end{aligned}\tag{7.14}$$

ainsi que le coefficient binaire

$$\begin{aligned}\omega_{Cu-Pb} &= 75626 \text{ J/mol} \\ \eta_{Cu-Pb} &= 62.76 \text{ J/mol}\end{aligned}\tag{7.15}$$

nous avons été en mesure de reproduire la totalité des données expérimentales. Les propriétés thermodynamiques calculées sont comparées aux mesures expérimentales dans les figures suivantes. Le terme entropique du coefficient binaire Cu-Pb était nécessaire pour reproduire la variation avec la température du coefficient de distribution de [83Sin]. Ces derniers présentent un coefficient entre 4 et 3 à 1405K et entre 3.6 et 2.8 à 1505K. Ils ont comparé leurs résultats avec d'autres mesures sur la lacune de miscibilité et il semble bien qu'il y ait une pente négative en fonction de la température. Sans ce terme entropique nous obtenions une pente légèrement positive. Il se peut que le terme entropique soit redondant puisqu'il est fort possible que sans ce dernier nous soyons à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentales, entre autre provenant des variations de composition durant la trempe. Néanmoins, nous avons préféré le laisser étant donné que le paramètre binaire Cu-Pb n'influence pratiquement pas le reste des propriétés thermodynamiques dans la matte. Nous obtenons ainsi des coefficients de 3.5 et 3.2 à 1405 et 1505K respectivement.

Sur la lacune de miscibilité ternaire, nous remarquons que la solubilité maximale calculée du soufre et du cuivre dans l'alliage de plomb est supérieure à celle qui est mesurée. Nous avons déjà rencontré cette difficulté dans le ternaire Cu-Pb-As et nous croyons que cette différence est encore une fois due au déplacement de l'équilibre se produisant durant la trempe. En effet, la lacune expérimentale [83Got2, 83Cho, 85Cho, 86Cho] ne change pratiquement pas de ce côté du diagramme lorsqu'on diminue la température. Pourtant, la lacune calculée nous indique une forte tendance à une diminution rapide de la solubilité des éléments à mesure que la température est réduite.

Choudary *et al.* [77Cho] ont reproduit une lacune aussi étendue avec une modélisation basée sur le modèle d'association, mais ils ne reproduisent pas l'activité du soufre dans le plomb liquide et leur modélisation est basée exclusivement sur la lacune ternaire. Nous croyons que notre modèle caractérise mieux la thermodynamique de ce système et que ses prédictions sont plus proches de la réalité que celles de [77Cho].

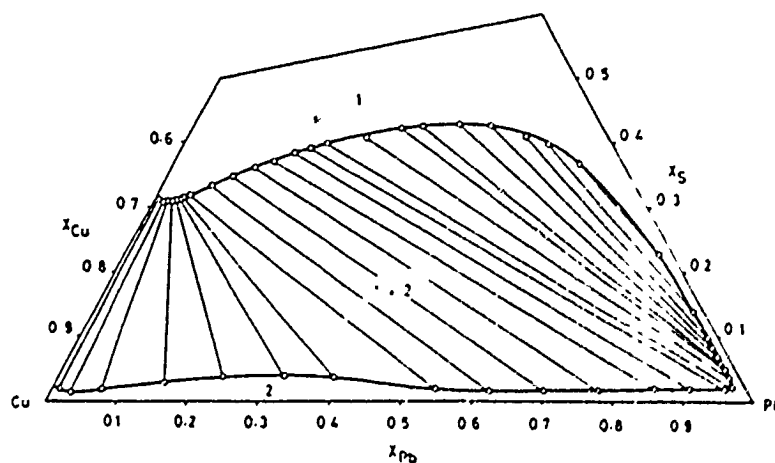


Figure 7.21 Coupe isotherme à 1200°C dans le système Cu-Pb-S [83Got2]

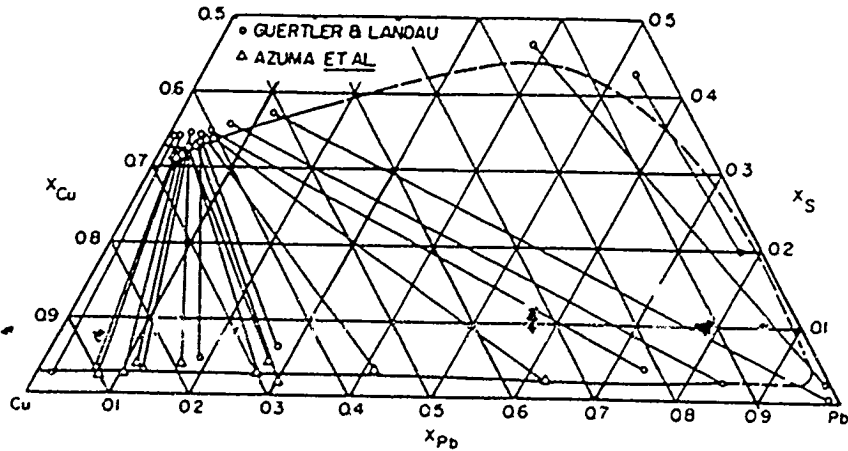


Figure 7.22 Coupe isotherme à 1200°C dans le système Cu-Pb-S [34Gue1, 70Azu]

### 7.2.5 Système Cu - Fe - S

Ce système ternaire constitue la base de la pyrométallurgie du cuivre. En effet, la production du cuivre passe par l'oxydation d'une matte constituée principalement des éléments Cu-Fe-S. Les propriétés thermodynamiques de ce système ont donc été étudiées à maintes reprises.

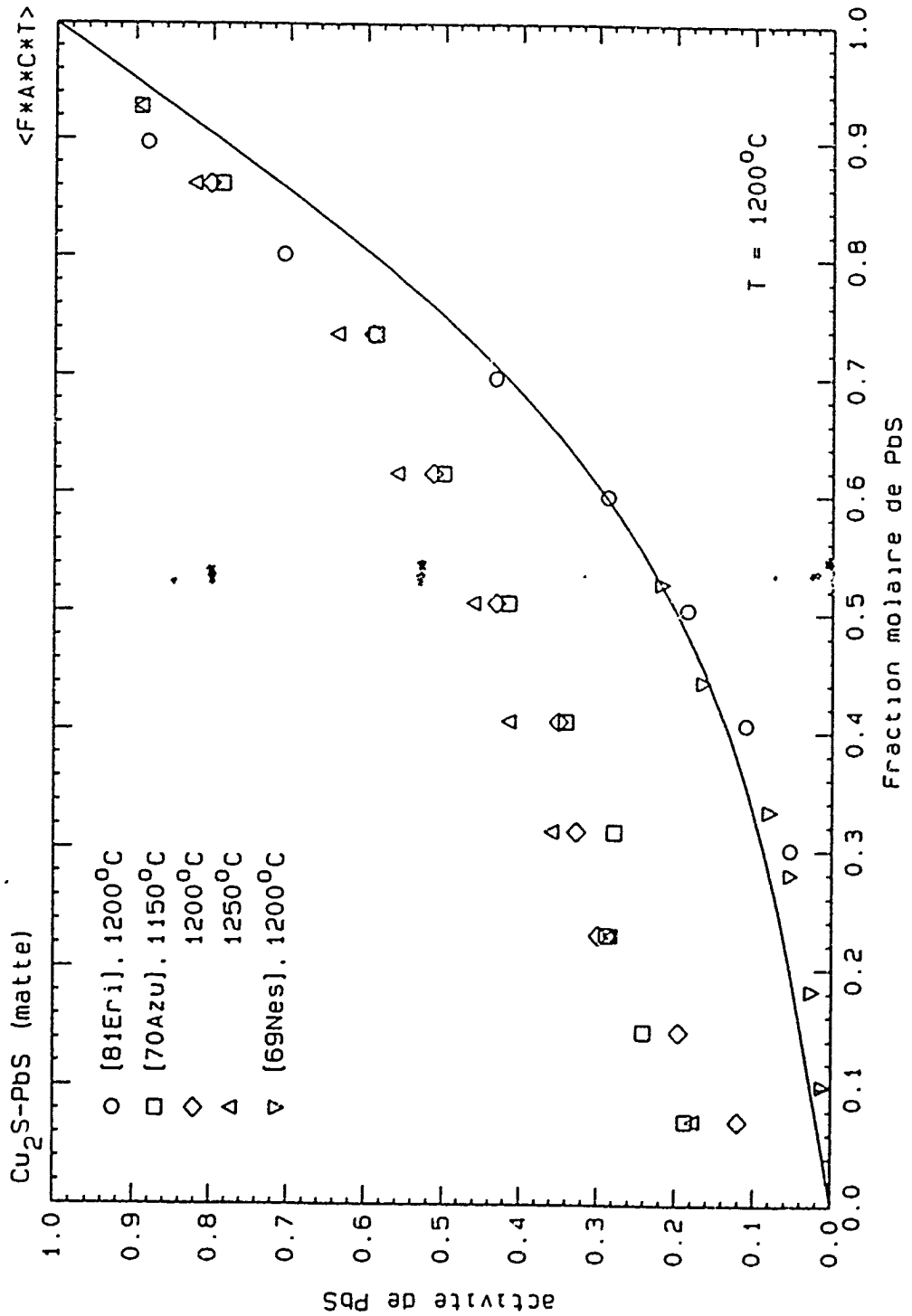


Figure 7.23 Activité de PbS dans la matte du pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$  (l'activité est relative à l'état standard liquide et la courbe est calculée à l'aide du modèle de la matte)

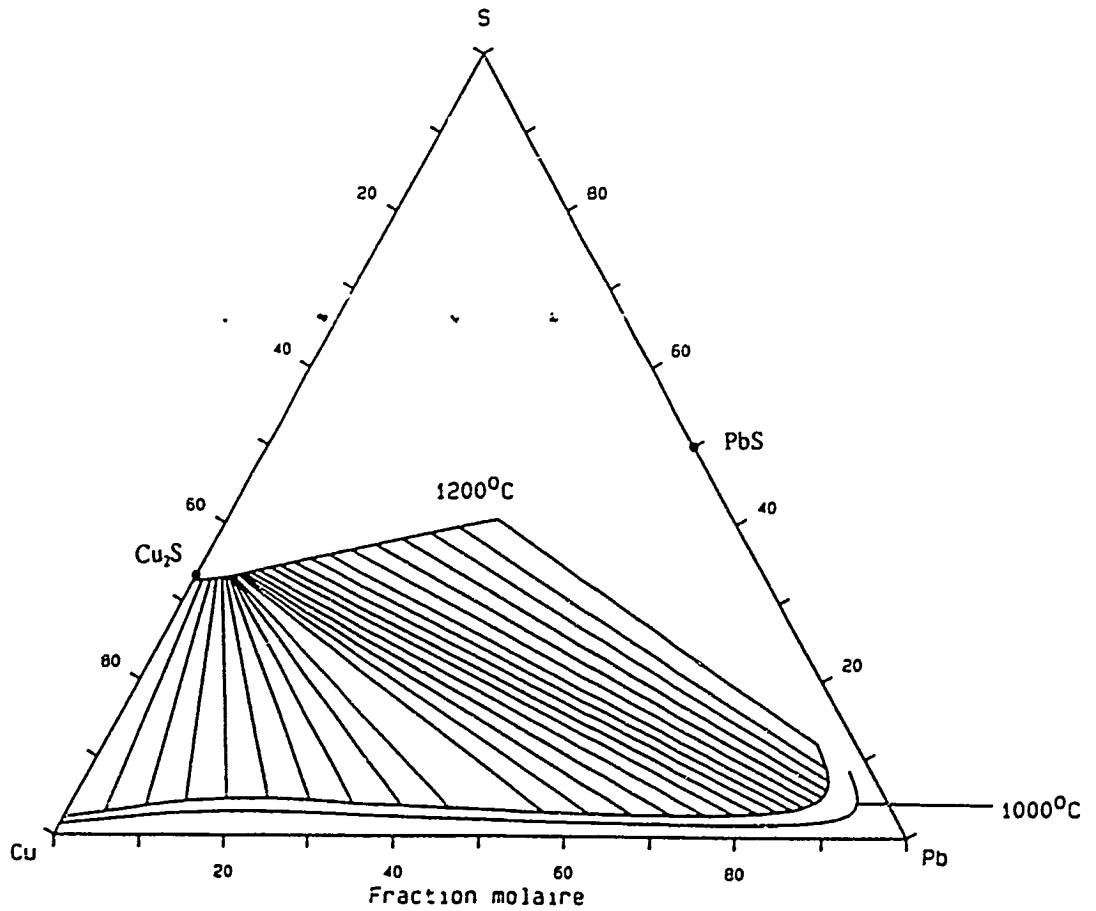


Figure 7.24 Coupes isothermes calculées à 1000°C et 1200°C dans le système Cu-Pb-S (les courbes ont été calculées à l'aide des modèles du speiss et de la matte)

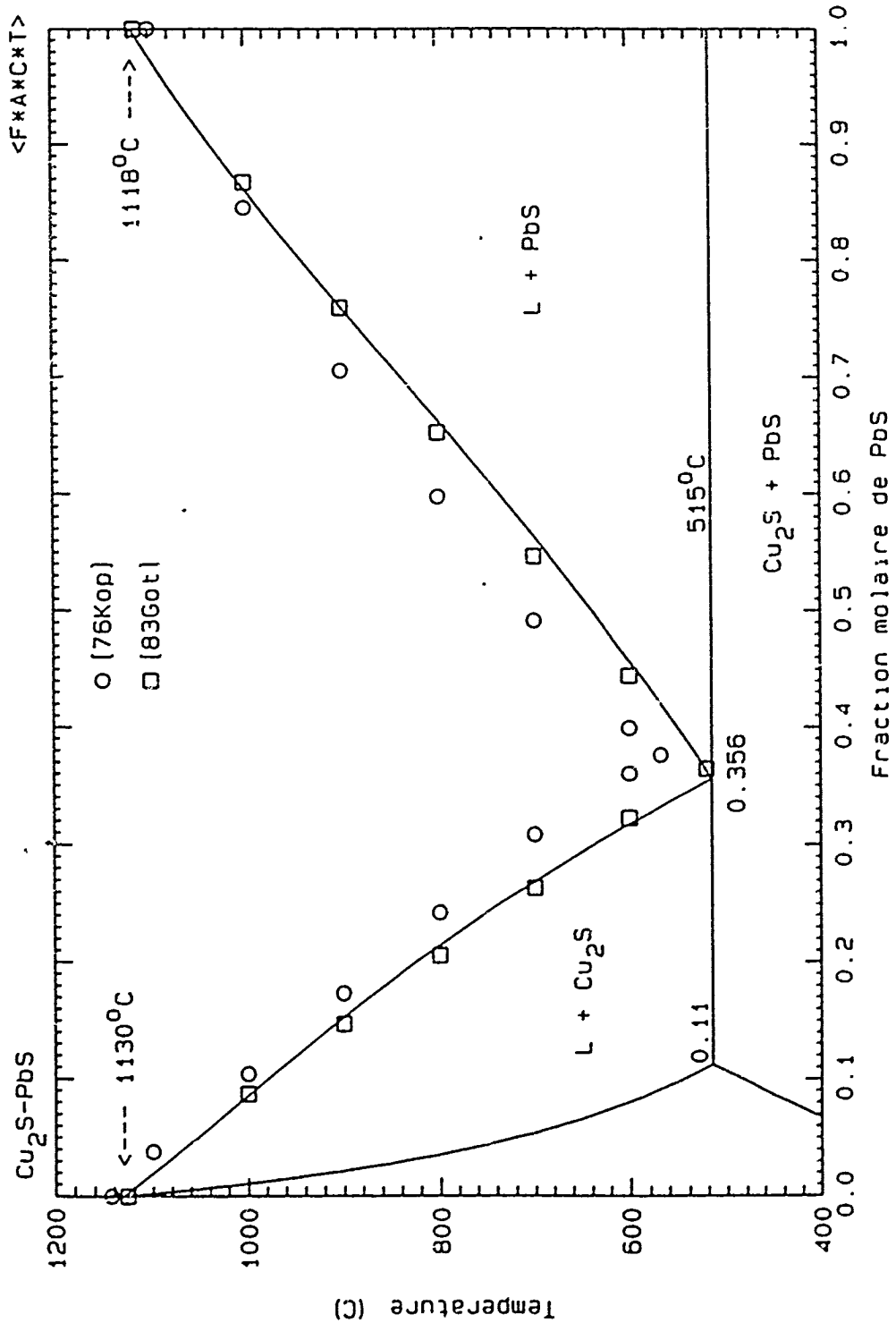


Figure 7.25 Diagramme de phases du système pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$  (les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte).

Dans trois publications, l'activité du soufre a été obtenue dans la matte de part et d'autre du pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ , i.e. du côté riche en métal au côté riche en soufre [57Kri, 76Bal, 82Koh]. Krivsky et Schuimann [57Kri] ont équilibré la matte de Cu-Fe-S avec un mélange gazeux  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  pour des températures de 1150 à 1350 °C; Bale et Toguri [76Bal] ont utilisé une technique thermogravimétrique à 1200°C; finalement Koh et Yazawa [82Koh] ont utilisé la même technique que [57Kri] à une température de 1250°C. Ces trois groupes d'auteurs présentent une activité en soufre qui croit rapidement lorsqu'on croise la ligne correspondant au pseudobinaire, comportement identique à celui qu'on trouve dans les binaires Cu-S et Fe-S. Leurs résultats sont en bon accord, à l'exception peut-être des mesures de [82Koh] à la frontière de la lacune de miscibilité matte/métal qui semblent un peu élevées même si l'on considère la différence de température.

Deux autres références russes [85Ale, 85Kha] ont publié l'activité du soufre pour le même type de matte, mais leurs résultats sont donnés sur un petit diagramme, ce qui nous empêche de déterminer leurs mesures avec précision. Nous pouvons cependant mentionner que leurs points semblent s'accorder relativement bien avec ceux de [57Kri, 76Bal].

D'autres auteurs ont mesuré l'activité du fer dans la matte en utilisant une pile électrochimique [61Rem2, 73Maz, 75Lak, 76Tal2, 78Ben]. Les mesures expérimentales ont été effectuées pour le pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$  [61Rem2, 73Maz, 76Tal2, 78Ben],

dans la lacune de miscibilité [75Lak] ou à d'autres localisations [73Maz, 76Tal2]. Les résultats sur le pseudobinaire sont en bon accord sauf dans la zone la plus riche en FeS où [61Rem2, 73Maz] sont plus bas que les autres [76Tal2, 78Ben]. Les autres séries de mesures ne peuvent pas être comparées entre elles, ne couvrant pas la même gamme de compositions. Nous pouvons cependant mentionner que Mazanek *et al.* [73Maz] ont obtenu l'activité du fer pour des mattes contenant 38.5% S. Nous sommes cependant très sceptiques pour les résultats proches du binaire Cu-S puisqu'à cette teneur en soufre la pression de  $S_2(g)$  devrait être supérieure à 1 atm. Finalement, Taloi [76Tal2] a mesuré l'activité du fer pour des mattes ayant un excès d'éléments métalliques en gardant le ratio  $Cu_2S/FeS$  constant. Ses résultats démontrent un comportement à l'inverse de celui du soufre, i.e. que l'activité diminue rapidement à l'approche du pseudo-binaire  $CuS_2-FeS$ . Ce phénomène est conforme à la loi de Gibbs-Duhem.

Alcock et Richardson [58Alc2] ont mesuré le coefficient de distribution du soufre entre un alliage Cu-Fe et du cuivre pur en soumettant chacun des deux échantillons au même gaz  $H_2/H_2S$ . Cela leur a donc permis de déduire le coefficient d'activité henrien dans les alliages Cu-Fe.

Le diagramme de phases a également été étudié. Entre autre [76Bal, 82Koh] ont noté les transitions de phases lors de leur étude de la matte et cela leur a permis de définir des coupes isothermes à 1200 et 1250°C. La majorité des travaux expérimentaux antérieurs à 1976 a été évaluée par Chang *et al* [76Cha2]. On peut noter dans la section qui nous



intéresse, i.e. celle délimitée par Fe-Cu-FeS-Cu<sub>2</sub>S, une lacune de miscibilité étendue qui part du binaire Cu-S et qui s'étend presque jusqu'au binaire Fe-S. Comme phases solides, on retrouve dans la gamme de 1000 à 1350°C la solution solide Fe c.f.c., le cuivre métallique, et deux sulfures Cu<sub>2</sub>S et FeS qui ont une solubilité importante l'un dans l'autre, particulièrement le sulfure de fer dans Cu<sub>2</sub>S.

Nous n'avons pas tenté de reproduire la totalité du diagramme de phases dans cette zone, principalement à cause des solutions solides dans le pseudobinaire Cu<sub>2</sub>S - FeS où apparaît une transition ordre-désordre. Notre seul souci était de s'assurer que la modélisation soit en mesure de prédire les équilibres Fe (c.f.c.) - matte, Fe (c.f.c.) - alliage métallique et matte-alliage métallique, i.e. que nous voulions reproduire les coupes isothermes aux environs des températures d'application industrielle.

Lorsque nous avons tenté de modéliser ce ternaire, nous avons rapidement réalisé que la meilleure prédiction était obtenue lorsqu'aucun terme ternaire n'était ajouté ni pour la matte, ni pour l'alliage métallique, ni pour la solution solide de fer c.f.c..

Dans les figures qui suivent sont présentées l'activité du soufre dans la matte, la section isotherme à 1250°C, l'activité du fer c.f.c. sur le pseudobinaire FeS-Cu<sub>2</sub>S ainsi que le coefficient de distribution correspondant aux expérimentations de [58Alc2]. Nous pouvons noter que le diagramme est certainement reproduit à l'intérieur des marges d'incertitude, ce qui est également le cas pour l'activité du fer dans le pseudobinaire

$\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ . La seule différence apparente dans ce dernier cas est l'activité à la composition correspondant à FeS calculée supérieure à celles des expérimentations [61Rem2, 73Maz, 76Tal2, 78Ben]. Cette différence a également été notée dans le binaire Fe-S.

Pour l'activité du soufre dans la matte, nous avons présenté deux courbes calculées, une provenant de cette modélisation avec le modèle quasichimique, l'autre correspondant à la meilleure courbe obtenue avec le modèle d'association de Chang [83Chu]. Le modèle d'association calcule une courbe nettement plus élevée que les mesures expérimentales, et ce avec deux termes ternaires. La prédiction du modèle quasichimique (nous insistons ici sur la prédiction car aucun terme ternaire n'a été ajouté, les activités étant prédites exclusivement à partir des coefficients de binaires Cu-S et FeS) est beaucoup plus proche des mesures mais on peut remarquer qu'elle aussi est systématiquement au dessus des expérimentations pour la matte riche en soufre. Dans le cas de [76Bal], le modèle converge vers les résultats à mesure que le contenu en éléments métalliques augmente, tandis que pour [82Koh] la courbe calculée croise la courbe expérimentale et se situe plus bas pour la matte en équilibre avec l'alliage métallique. Nous croyons que le modèle se situe à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale pour les mattes riches en éléments métalliques et qu'il constitue une bonne prédiction pour celles qui sont riches en soufre. En effet, l'erreur dans la composition d'une matte qui serait due à la surestimation de l'activité du soufre ne dépasse jamais 1% at. ce qui n'est pas significatif pour la modélisation d'un procédé industriel.

Dans la dernière figure est présentée le coefficient de distribution du soufre dans un alliage Cu-Fe à 1550°C. Ce coefficient de distribution correspond à

$$D = \frac{\% S \text{ dans Cu}(l)}{\% S \text{ dans Cu-Fe}(l)} \quad (7.16)$$

lorsque l'alliage est soumis au même potentiel en soufre que le cuivre liquide. La différence dans le ternaire n'est pas plus grande que dans le binaire Fe-S de sorte que nous croyons être à l'intérieur des marges d'incertitude.

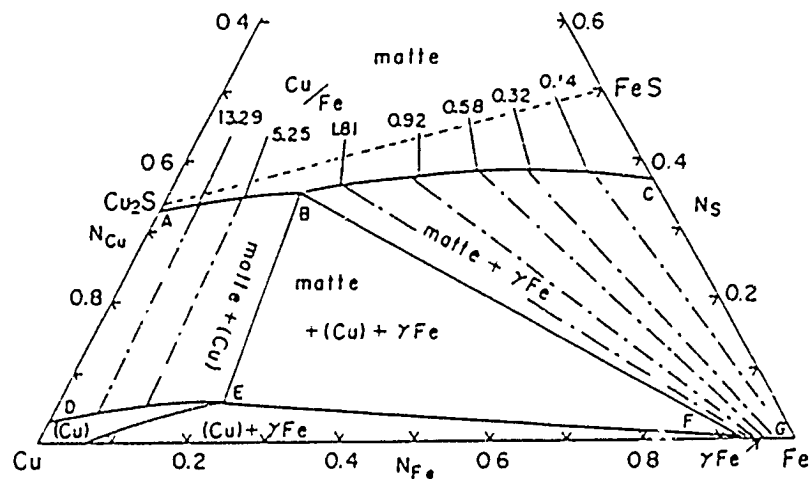


Figure 7.26 Coupe isotherme expérimentale à 1250°C dans le système Cu-Fe-S ([82Koh] en accord avec [76Cha2])

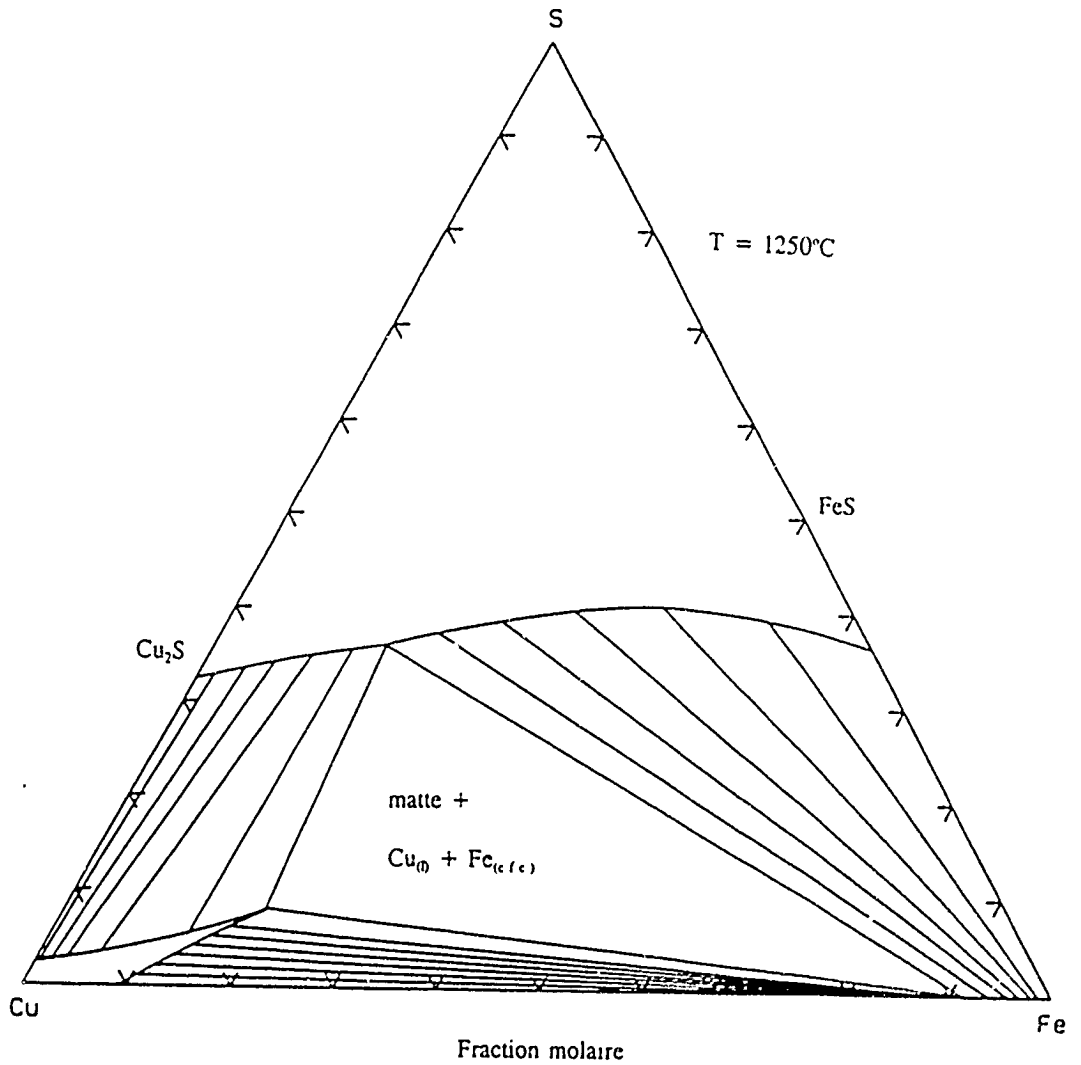


Figure 7.27 Coupe isotherme calculée à  $1250^{\circ}\text{C}$  dans le système Cu-Fe-S (les courbes sont calculées à l'aide des modèles du speiss et de la matte)

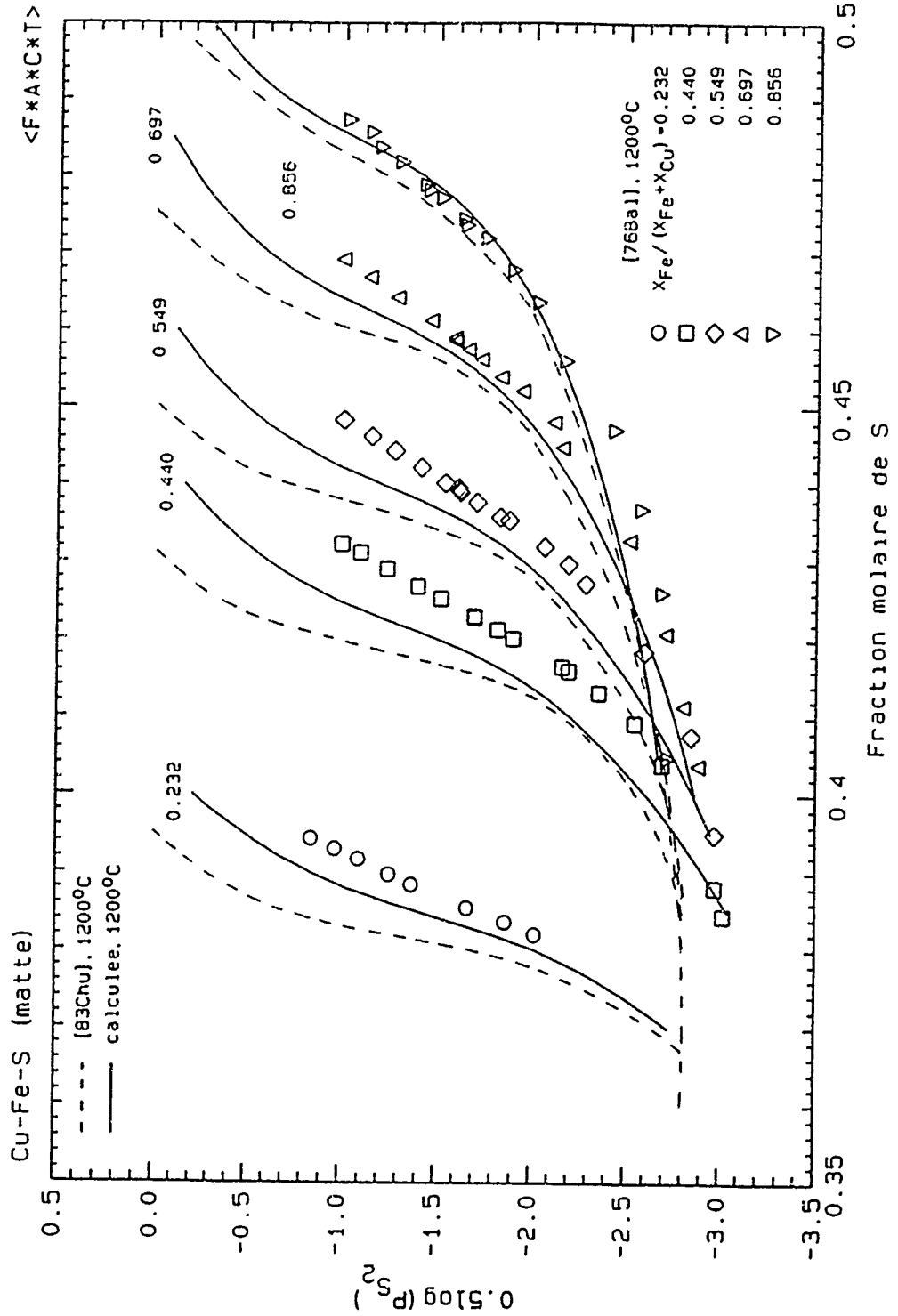


Figure 7.28 Activité du soufre dans la matte du système Cu-Fe-S (les traits pleins sont calculés à l'aide du modèle de la matte)

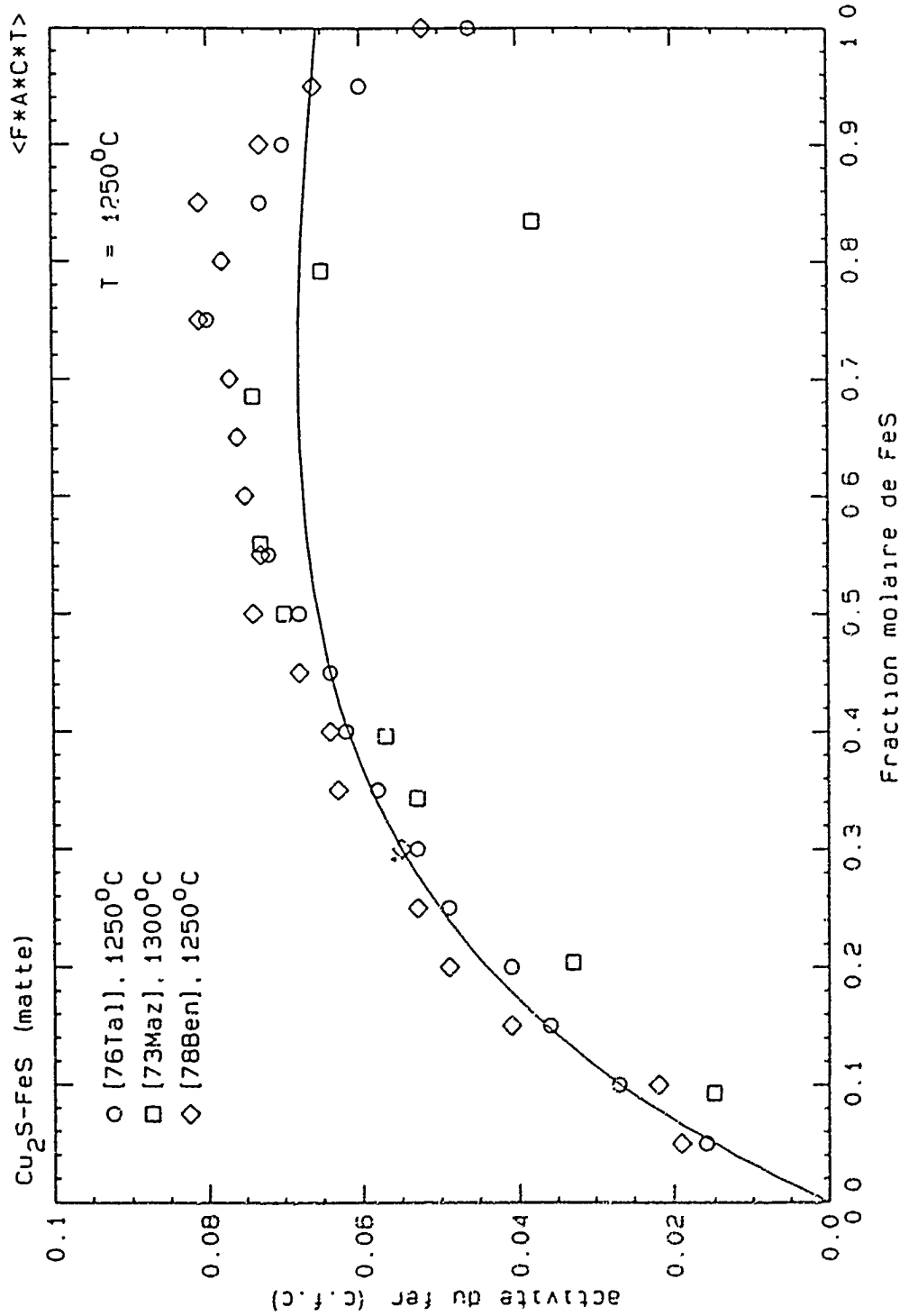


Figure 7.29 Activité du fer c.f.c. dans la matte du pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$  (la courbe est calculée à l'aide du modèle de la matte)

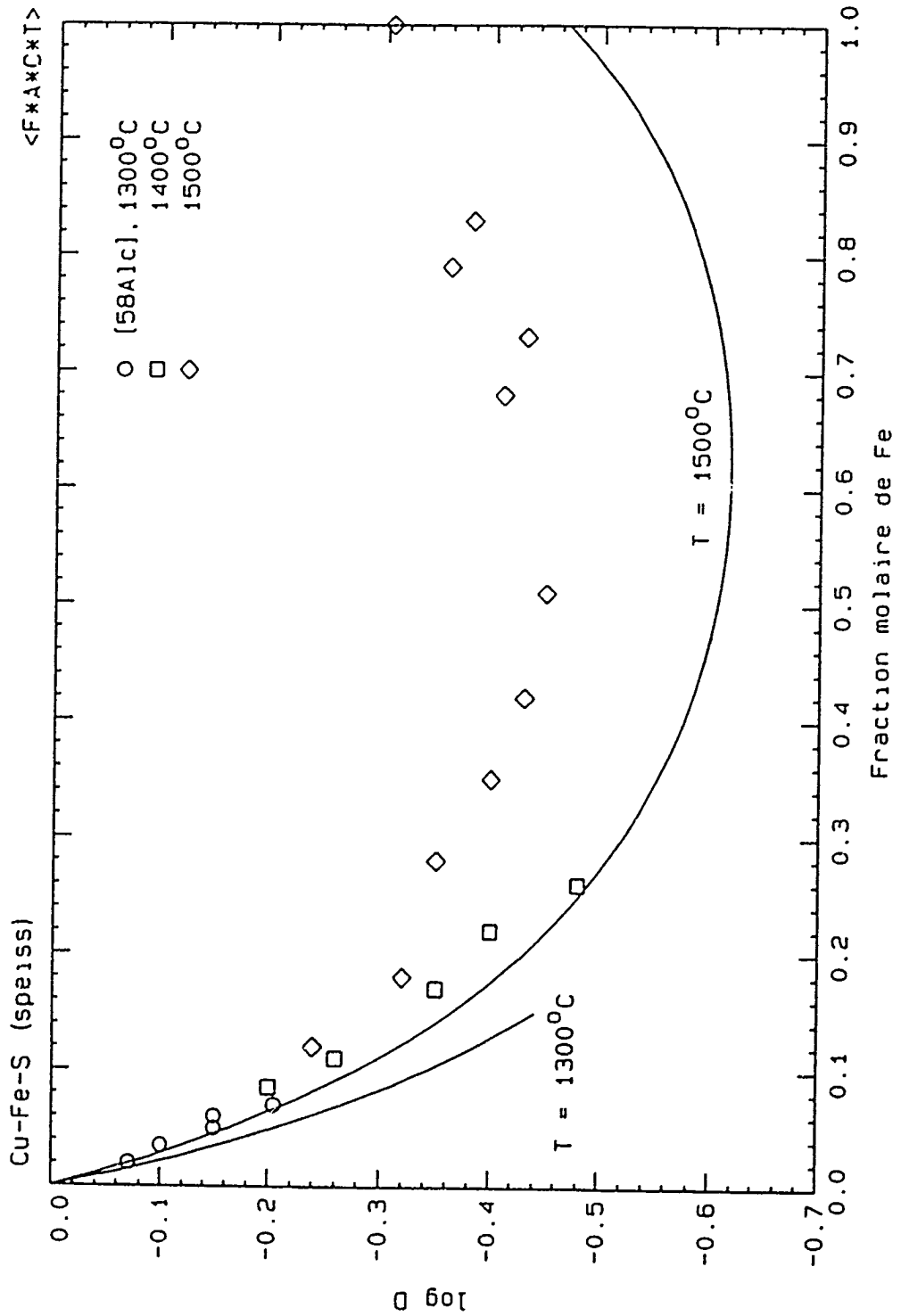


Figure 7.30 Coefficient de distribution  $D$  dans l'alliage du système Cu-Fe-S (la courbe est calculée à l'aide du modèle du speiss)

### 7.2.6 Système Fe - Pb - S

Dans plusieurs formations géologiques où de grandes quantités de sulfure de fer apparaissent, on trouve le sulfure de plomb en impureté. Il est donc normal que la majorité des expérimentations sur ce ternaire ait été effectuée par des géologues.

Brett et Kullerud [34Bre, 67Bre] et Hewitt [38Hew] ont étudié les relations de phases sur toute la gamme du ternaire. Dans la région qui nous intéresse, i.e. celle qui est délimitée par Fe-Pb-FeS-PbS, ils ont obtenu la température de l'eutectique sur le pseudobinaire FeS-PbS [34Bre, 38Hew, 67Bre] et un équilibre entre une matte et un alliage de plomb [67Bre] à 850°C. Leurs résultats sont basés soit sur l'analyse microscopique d'échantillons trempés qui avaient préalablement été équilibrés à haute température [34Bre, 38Hew, 67Bre] soit sur des analyses thermiques [67Bre].

Leurs résultats sur le pseudobinaire FeS-PbS s'ajoutent aux travaux de Friedrich [07Fri3] et de Kerby [73Ker] qui ont obtenu la température du liquidus et de l'eutectique. Ces derniers ont utilisé respectivement comme technique expérimentale l'analyse thermique et l'analyse thermique différentielle. Kopylov [76Kop1] mentionne qu'il a déterminé à nouveau par ATD le pseudobinaire FeS-PbS et qu'il confirme les résultats de [07Fri3].

Deux autres références [06Wed, 56Ave] ont publié des résultats sur le pseudobinaire, mais elles n'avaient toujours pas été reçues au moment de la rédaction de cette thèse.



La seule information que nous connaissons à propos de ces travaux est le point eutectique qui est présenté avec toutes les autres déterminations expérimentales au tableau 7.7

**Tableau 7.7** Points eutectiques expérimentaux sur le pseudobinaire FeS-PbS

Auteur	Composition ( $X_{PbS}$ )	Température (°C)
Wedmann-Aachen [06Wed]	0.55	782
Friedrich [07Fri3]	0.48	863
Brett et Kullerud [34Bre, 67Bre]	~ 0.47	848
Hewitt [38Hew]	0.47	765 à 775
Avetisyan <i>et al.</i> [56Ave]	0.48	863
Kopylov [67Kop]	0.48	860
Kerby [73Ker]	0.48	835

La composition de l'eutectique semble bien définie aux environs de  $X_{Pb} = 0.48$  tandis que pour la température, l'intervalle principal se situe entre 835 et 863°C. La plus grande imprécision au niveau de la température est probablement causée par le type de matière première que les expérimentateurs ont utilisé. En effet, dans les références que nous avons en main, la majorité des travaux ont utilisé de la pyrrhotite ( $Fe_{1-x}S$ ) [07Fri3, 34Bre, 38Hew, 67Bre, 67Kop] plutôt que la troilite (FeS) [73Ker]. Dans le cas de Hewitt [38Hew], celui-ci croit que sa température eutectique plus basse provient d'impuretés de zinc ou de nickel dans la galène employée (PbS).

Toulmin et Barton [64Tou] ont démontré que la galène n'est jamais en équilibre avec la troilite (FeS) pour toute la gamme de température de 450 à 1000°C. Ainsi, le pseudobinaire FeS-PbS n'existe pas vraiment et, dans des expérimentations d'analyse

thermique différentielle au chauffage comme l'a fait [73Ker], la température eutectique mesurée correspond plutôt à un invariant ternaire  $\text{matte} + \text{Pb}_{(l)} + \text{PbS}_{(s)} + \text{Fe}_{1-x}\text{S}_{(s)}$ . La température eutectique réelle du pseudobinaire FeS-PbS se situe donc nécessairement entre 835°C et 863°C. Nous pouvons également ajouter que Brett et Kullerud [34Bre] ont noté que la matte liquide qui apparaît dans la section FeS-PbS-S croise le pseudobinaire FeS-PbS à 848°C  $\pm$  3°C. À cette température, la matte devient en équilibre avec du plomb liquide pratiquement pur. Nous croyons que la température eutectique doit être à proximité de cette dernière valeur.

Lorsque nous comparons les diagrammes de phases de [07Fri3, 73Ker], nous notons une différence dans la température de fusion du composant FeS et un liquidus en équilibre avec la galène [73Ker] beaucoup plus élevé que chez [07Fri3]. La température de fusion différente pour FeS est normale compte tenu que dans un cas la pyrrhotite a été utilisée [07Fri3], et la troilite dans l'autre [73Ker]. La pente limite du liquidus de [73Ker] en équilibre avec PbS indiquerait la présence de solubilité importante de la troilite dans la galène. Pourtant, Brett et Kullerud [67Bre] ont observé la dimension unitaire de la maille cristalline de la galène et de la pyrrhotite et ils n'ont aperçu aucun changement dans leurs équilibres polyphasés par rapport à la dimension des composés purs. Ils concluent donc que la solubilité à l'état solide est probablement négligeable. L'hypothèse de solubilité nulle de la troilite dans la galène est en accord avec le liquidus de [07Fri3] et c'est ce dernier que nous avons préféré.

Nesterov *et al.* [69Nes] et Eriç et Timuçin [81Eri] ont obtenu l'activité de PbS dans le pseudobinaire PbS-FeS en mesurant sa pression de vapeur au-dessus de la matte. Ils ont respectivement mesuré la valeur de la pression de PbS par une technique de point de rosée et une technique de transport. Dans les deux cas, le comportement du système est pratiquement idéal.

Finalement, des expérimentations sur l'équilibre matte-métal ont été rapportées dans trois publications [26Gue, 76Cha, 76Gon]. Guertler et Leitgebel [26Gue] ne mentionnent pas la température expérimentale, mais ils montrent un alliage de plomb presque pur en équilibre, d'abord avec une matte se situant quasiment sur le pseudobinaire FeS-PbS, puis avec un alliage Fe-S contenant une certaine portion de plomb. Quant aux résultats des deux autres références, ils n'ont été obtenus que par l'entremise d'un article de Millis [80Mil] et ils sont présentés dans la figure ci-dessous. Brett et Kullerud [67Bre] ont également rapporté un équilibre matte-métal à 848°C dont les phases sont du Pb<sub>(l)</sub> et une matte dont la composition est à proximité de l'eutectique du pseudobinaire PbS-FeS.

Afin de reproduire la totalité des résultats expérimentaux sur le pseudobinaire, nous avons besoin d'ajouter deux petits termes ternaires

$$\begin{aligned}\omega_{Fe-S(Pb)}^{004} &= -4325 \quad J/mol \\ \omega_{Pb-S(Fe)}^{003} &= 19021 - 8.368T \quad J/mol\end{aligned}\tag{7.17}$$

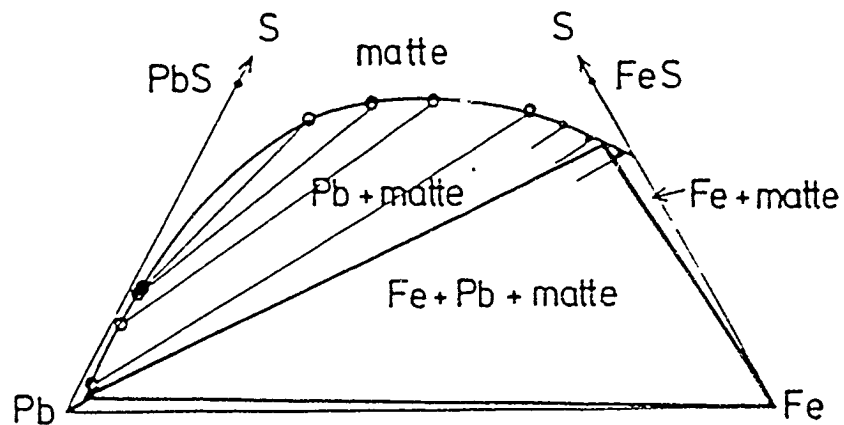


Figure 7.31 Coupe isotherme expérimentale du système Fe-Pb-S.  
(les cercles proviennent de [76Gon] à 1167°C, les points noirs, de [76Cha3] à 1200°C)

Nous présentons les courbes calculés pour le diagramme de phases pseudobinaire FeS-PbS et pour l'activité de PbS dans ce pseudobinaire. Dans ces deux cas, nous considérons que nous sommes à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale. Dans le calcul du diagramme de phases, la galène et la troilite ont été supposées stoechiométriques.

Les problèmes apparaissent lorsque nous essayons de reproduire l'équilibre matte-plomb. Contrairement aux systèmes ternaires Cu-Pb-S et Cu-Fe-S, la lacune de miscibilité dans ce ternaire constitue une extension de la lacune dans l'alliage binaire Fe-Pb. C'est donc les écarts à l'idéalité très positifs dans le binaire Fe-Pb qui sont à l'origine de la lacune

dans le ternaire. Ainsi lorsque nous prédisons les propriétés de la matte dans le ternaire exclusivement à partir des coefficients des binaires Fe-S et Pb-S, il est impossible d'obtenir une activité du plomb suffisamment élevée pour reproduire l'équilibre biphasé matte-plomb liquide. Normalement, ce problème devrait être résolu par l'addition d'un terme binaire Fe-Pb positifs dans le modèle de la matte. Cependant, nous avons un nombre de coordination égal à deux pour la matte, de sorte que nous rencontrons le problème typique déjà rencontré: le modèle est incapable de générer des écarts suffisamment positifs avec un tel nombre de coordination. Il est discuté plus à fond de ce problème dans la section "Contribution au modèle quasichimique" du chapitre 2.

Néanmoins, nous avons ajouté un terme binaire Fe-Pb pour générer une lacune de miscibilité, mais la solubilité des métaux dans la matte est trop élevée d'à peu près 5% molaire. (Voir figure 7.34) Dans le diagramme calculé, la portion de la lacune de miscibilité à proximité du binaire Pb-S n'a pas été calculée car le contenu en soufre de la matte commençait à s'écarter du domaine où la modélisation est valide. C'est pour cette raison que la lacune se termine de façon abrupte par une ligne de conjugaison.

$$\omega_{Fe - Pb} = 209000 \text{ J/mol} \quad (7.18)$$

Dans des modélisations de procédés industriels, il ne faudra pas que la modélisation soit utilisée pour des mattes ne contenant que du fer et du plomb, mais bien aussi du cuivre (5 à 10% suffisent), ce qui élimine cette surestimation de la solubilité des métaux.

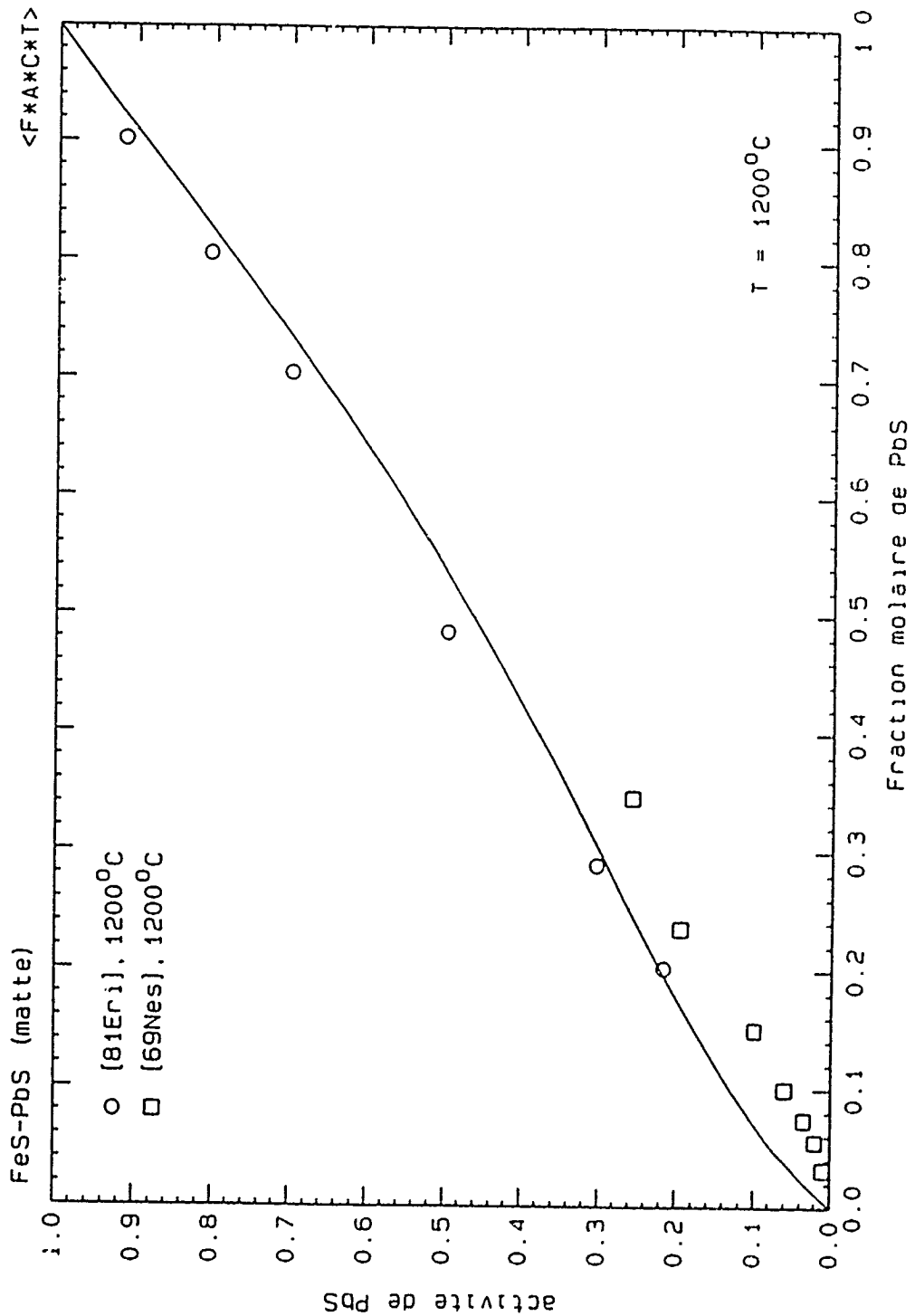


Figure 7.32 Activité de PbS dans la matte du système Fe-Pb-S (l'activité est relative à l'état standard liquide et la courbe est calculée à l'aide du modèle de la matte)

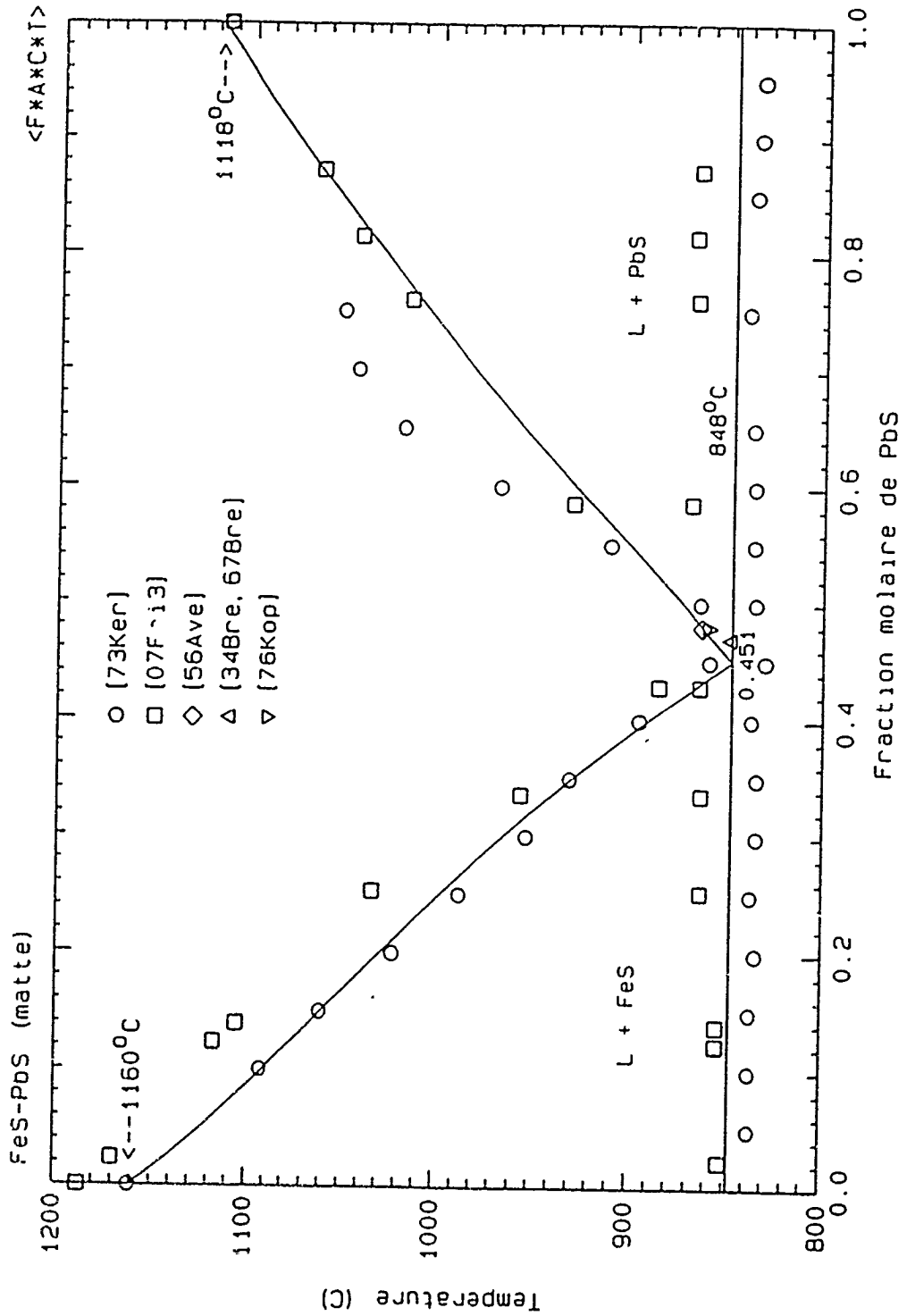


Figure 7.33 Diagramme de phases du pseudobinaire FeS-PbS  
(les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte)

Le problème semble mineur car dans les procédés que nous essayons de simuler, il y a toujours une certaine proportion de cuivre dans les matières premières. Ce cuivre se retrouvera majoritairement dans la matte de sorte que nous allons toujours atteindre le seuil minimum requis pour que la modélisation soit valide.

### 7.2.7 Système Fe - S - As

Ce système a surtout été étudié par les géologues qui s'intéressaient aux relations à l'état solide impliquant l'arsenopyrite, un minéral régulièrement rencontré dans les dépôts miniers. Ainsi, Clark [60Cla], Barton [69Bar] et, Pashinkin *et al.* [79Pas] ont successivement mesuré les équilibres de phases dans le ternaire. Dans ces expérimentations, un liquide apparaît mais il est à proximité du binaire S As et donc représente peu d'intérêt pour la modélisation dans ce travail. Okunev *et al* [81Oku] ont également étudié les équilibres à l'état solide, mais seulement le long du pseudobinaire FeS-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Le seul travail qui constituait un intérêt pour la modélisation provient de Hino en 1985 [85Hin3]. Il a mesuré l'activité de l'arsenic dans les alliages liquides Fe-As-S à 1150°C avec une technique isopiétique.



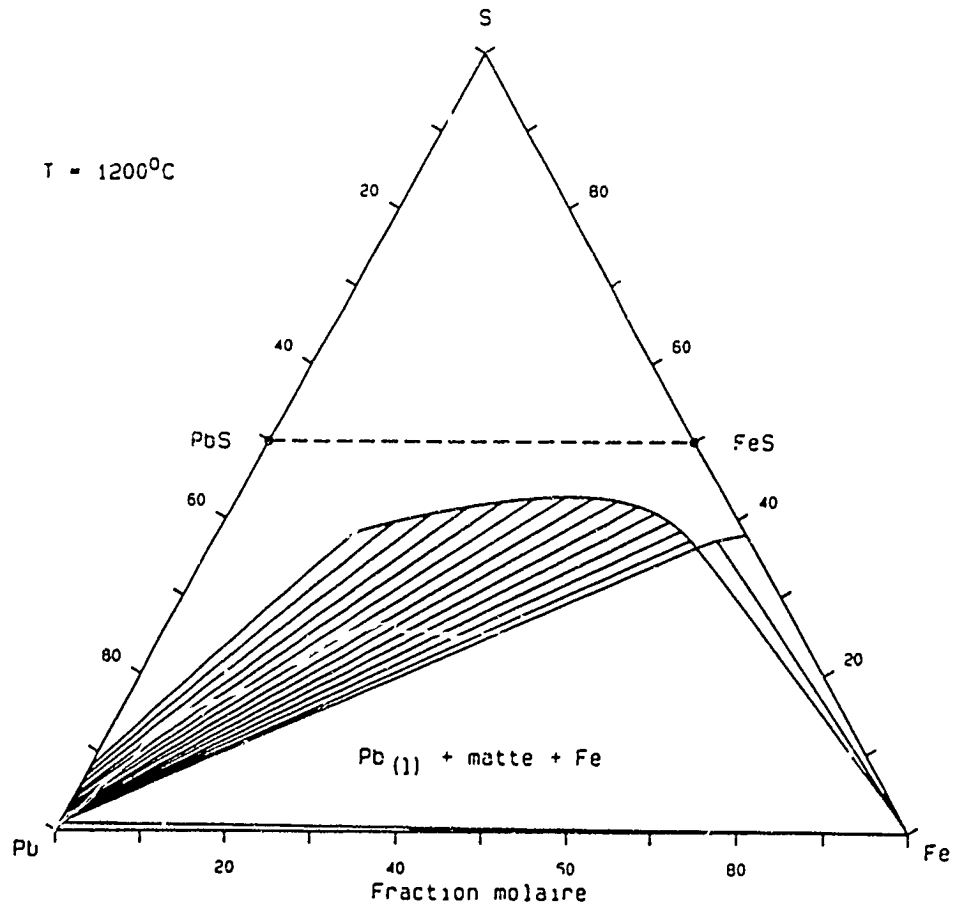


Figure 7.34 Coupe isotherme calculée à 1200°C dans le système Fe-Pb-S.  
(les courbes sont calculées à l'aide des modèles du speiss et de la matte).

Il n'existe pas de lacune de miscibilité dans ce système entre la matte ionique et l'alliage métallique. La majorité des mesures de Hino [85Hin3] contient moins de 20% atomique de soufre et peut donc être utilisée pour la modélisation du speiss. Dans ce dernier cas, un terme ternaire a été nécessaire et il est inclus dans le tableau 5.2. Les résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs prédites au tableau 7.8.

**Tableau 7.8** Comparaison entre les activités d'As expérimentales et calculées dans le système ternaire Fe-As-S (modèle du speiss)  
Les activités sont relatives à l'état standard liquide

$X_{Fe}$	$X_{As}$	$X_S$	$a_{As}$ [85Hin3]	$a_{As}$ (calculée)
0.719	0.194	0.087	0.02	0.016
0.638	0.272	0.090	~0.05	0.049
0.658	0.297	0.045	~0.05	0.046
0.589	0.321	0.090	0.10	0.098
0.600	0.350	0.050	0.10	0.095
0.601	0.353	0.046	0.10	0.095
0.530	0.416	0.054	0.20	0.202
0.507	0.445	0.048	0.25	0.248
0.703	0.152	0.145	0.02	0.018
0.613	0.198	0.189	~0.05	0.073
0.511	0.217	0.172	~0.05	0.074
0.635	0.240	0.125	~0.05	0.053
0.568	0.267	0.165	0.10	0.131
0.518	0.335	0.147	0.20	0.222
0.500	0.370	0.130	0.25	0.258

Dans le cas de la matte, nous avons deux possibilités: la première consistait à modéliser de nouveau le binaire Fe-As avec un nombre de coordination égal à deux. Nous aurions pu alors inclure ces coefficients dans le modèle, et se servir des mesures de Hino [85Hin3] les plus riches en soufre dans le ternaire Fe-S-As ainsi que les résultats dans

le quaternaire Fe-Cu-As-S pour déterminer un paramètre ternaire si nécessaire. L'autre possibilité consistait à procéder comme avec les interactions métalliques et ainsi oublier les paramètres obtenus dans les alliages métalliques pour déterminer plutôt de nouveaux coefficients qui représenteraient les interactions dans la solution ionique. En essayant les deux approches, il s'est avéré que la deuxième permettait une meilleure reproduction des mesures expérimentales, particulièrement dans le quaternaire Cu-Fe-As-S. Il est cependant à noter que les propriétés ainsi obtenues pour le binaire Fe-As sont similaires à celles dans l'alliage métallique, en étant légèrement moins négatives.

Pour reproduire à la fois le ternaire et le quaternaire, deux termes ont été nécessaires, un binaire et un ternaire. Ils sont

$$\begin{aligned}\omega_{Fe-As} &= -18516 \text{ J/mol} \\ \omega_{Fe-As(S)}^{003} &= 20920 \text{ J/mol}\end{aligned}\quad (7.19)$$

L'interaction As S avait très peu d'influence sur les propriétés thermodynamiques et l'hypothèse la plus simple d'idéalité a été présumée. Les activités de l'arsenic [85Hin3] pour les teneurs en soufre supérieures à 20% at. sont fournies au tableau suivant.

**Tableau 7.9** Activités calculées et mesurées [85Hin3] dans le système Fe-S-As (modèle de la matte)  
Les activités sont relatives à l'état standard liquid

$X_{Fe}$	$X_s$	$X_{As}$	$a_{As}$ (mes.)	$a_{As}$ (calc.)
0.515	0.235	0.250	0.20	0.19
0.550	0.260	0.190	0.10	0.10
0.580	0.270	0.150	0.05	0.05

### 7.2.8 Système Cu-As-S

L'influence de l'arsenic sur la lacune de miscibilité entre la matte de  $\text{Cu}_2\text{S}$  et le cuivre métallique a été notée par trois groupes d'auteurs [48Kle, 66Ger, 68Asa, 86Hin]. Les résultats sont en bon accord et ils montrent que le cuivre attire la plus grosse portion de l'arsenic et qu'au-dessus de  $\sim 22\%$  poids d'As, il n'existe qu'un seul liquide. A partir des compositions des deux liquides immiscibles, [68Asa] ont calculé le coefficient de distribution de l'arsenic entre la matte et le cuivre. A  $1200^\circ\text{C}$  et pour les solutions plus diluées, ils notent un coefficient de distribution

$$L_{\text{As}} = \frac{\% \text{ As poids ds Cu}}{\% \text{ As poids ds la matte}} \quad (7.20)$$

variant entre 7 et 10. Nagamori *et al.* [75Nag2], Kashima *et al.* [80Kas], et, Goto *et al.* [82Got1] ont également mesuré ce coefficient de distribution et ils ont obtenu les valeurs inscrites au tableau 7.10.

Hino a obtenu l'activité de l'arsenic par une technique isopiétique dans la région monophasée [85Hin3] et dans la lacune de miscibilité [86Hin]. Pour les travaux dans la région monophasée, les mesures ont été effectuées principalement sur des échantillons dont la teneur en soufre était plus basse que 10% at. S. Ces mesures ont été utilisées dans la modélisation de l'alliage métallique et elles sont présentées avec les prédictions du modèle au tableau 7.11.

Tableau 7.10 Coefficient de distribution de l'arsenic entre le cuivre métallique et la matte de  $\text{Cu}_2\text{S}$

Auteurs	T°C	$L_{\text{As}}$
Asano et Wada [68Asa]	1200	7 @ 10
Nagamori <i>et al</i> [75Nag2]	1150	12
	1250	22
Kashima <i>et al</i> [80Kas]	1300	7.3
Goto <i>et al</i> [82 Got1]	1150	12.3
	1200	11.5
	1250	11.3
	1150	7.6
Hino et Toguri [86Hin]	1100	11.8
	1200	9.9
	1300	8.5
Calculé		

Tableau 7.11 Comparaison entre les activités d'As expérimentales et calculées dans le système ternaire Cu-As-S (modèle du speiss)  
Les activités sont relatives à l'état standard liquide

$X_{\text{Cu}}$	$X_{\text{As}}$	$X_{\text{S}}$	$a_{\text{As}}$ [85Hin3]	$a_{\text{As}}$ (calculé)
0.790	0.188	0.022	0.02	0.020
0.714	0.191	0.095	0.05	0.048
0.730	0.212	0.058	0.05	0.047
0.630	0.275	0.095	0.20	0.180
0.687	0.223	0.090	0.10	0.083
0.705	0.276	0.019	0.10	0.095
0.595	0.315	0.090	0.25	0.257
0.630	0.315	0.055	0.20	0.202
0.596	0.359	0.045	0.25	0.280

Dans le cas des activités dans la lacune, nous avons été réticents à les utiliser intégralement étant donné l'incertitude sur la composition des phases liquides, et compte tenu du changement très rapide des propriétés dans la matte de cuivre. Nous avons préféré accorder plus de poids aux mesures obtenues par une technique de transport [85Roi] même si des impuretés de (Bi, Sb et Pb) était également présentes et que la technique n'est pas particulièrement précise. Dans ce dernier cas, nous supposons qu'il n'y a pas d'interactions importantes entre les impuretés.

Dans le cas de l'alliage métallique, pour respecter les mesures d'activité d'As, le coefficient de distribution et la lacune de miscibilité, nous avons eu besoin de deux termes ternaires qui sont présentés au tableau 5.2. Dans le cas de la matte, nous avons procédé exactement de la même façon que pour le ternaire Fe-S-As et un seul terme binaire a été nécessaire:

$$\omega_{Cu-As} = -31660 \text{ J/mol} \quad (7.21)$$

L'activité de l'arsenic calculée dans la matte est présentée avec les mesures expérimentales. Dans ce dernier cas, les résultats sont présentés en fonction du ratio  $\%S/(\%Cu + \%S)$ . En effet, comme les propriétés thermodynamiques changent très rapidement dans la matte de cuivre, la présence d'impuretés fait varier le contenu réel de cuivre dans l'échantillon et ce même pour un contenu en soufre constant. De plus, la composition change pendant l'expérimentation et le ratio  $\%S/(\%Cu + \%S)$  n'est pas toujours identique au début et à la fin de l'essai. [85Roi] donnent le coefficient d'activité

expérimental pour chaque impureté ainsi que les résultats d'analyse chimique avant et après l'essai. Nous avons inclus ces deux points dans la figure étant que le coefficient mesuré correspond à une moyenne entre ces deux compositions.

La lacune de miscibilité est présentée dans la figure 7.37. Comme la matte et l'alliage métallique sont traités comme deux solutions différentes, il est évident que la modélisation ne pourra reproduire la zone où la lacune de miscibilité se referme. C'est pourquoi nous avons calculé les frontières de la lacune jusqu'à ce que le contenu en arsenic de l'alliage atteigne 22% poids. La modélisation n'est pas en mesure de calculer le haut de la lacune mais elle prédit correctement les lignes de conjugaison jusqu'à cette zone. Pour les fins du projet, la région au sommet de la lacune est en dehors du domaine d'intérêt et d'application.

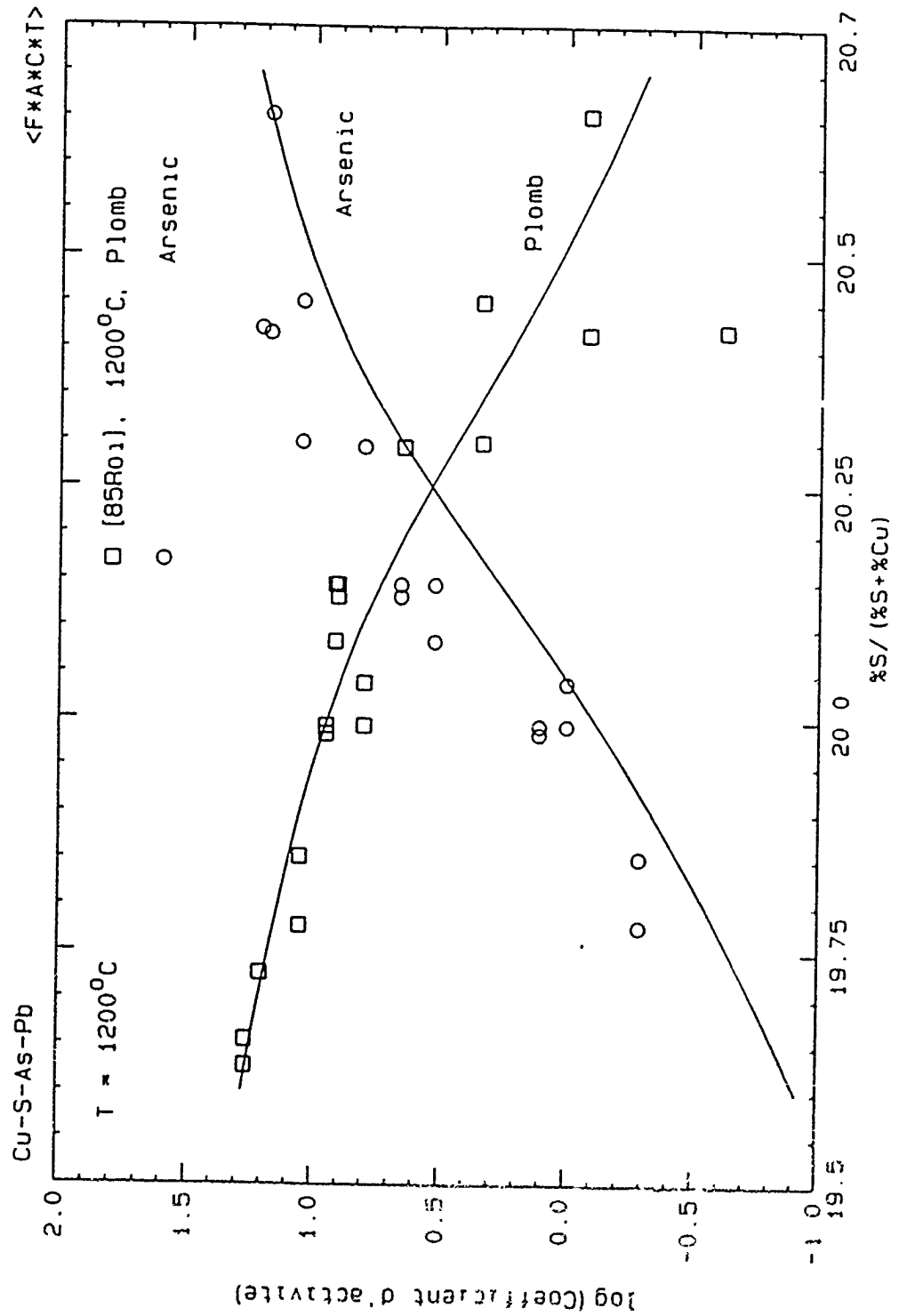


Figure 7.35 Coefficient d'activite henric de l'As et du Pb dans une matre de  $\text{Cu}_2\text{S}$  (les coefficients d'activite sont relatifs a l'etat standard liquide et les courbes sont calculees a l'aide du modele de la matre).



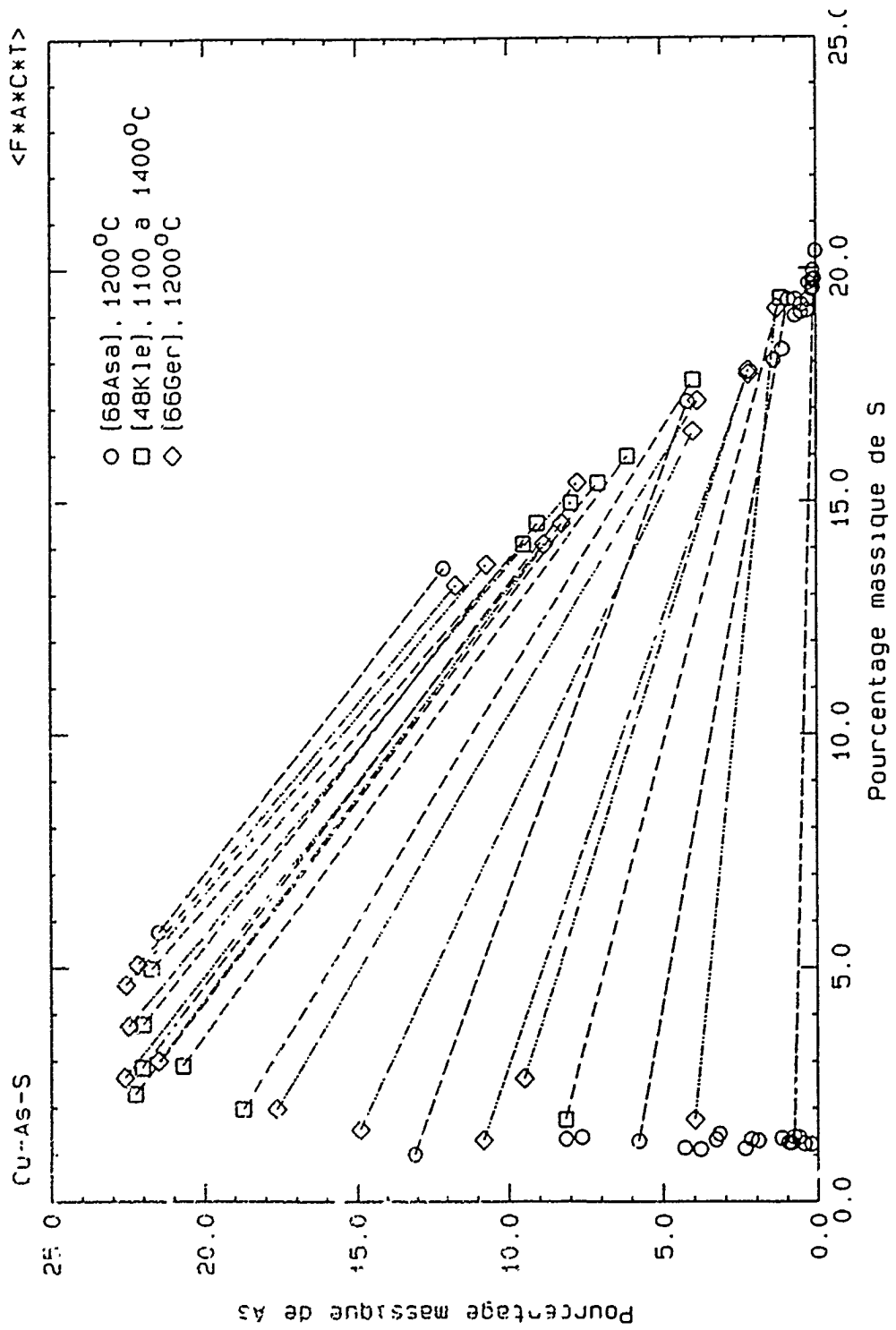


Figure 7.36 Lacune de miscibilité expérimentale dans le système Cu-As-S.

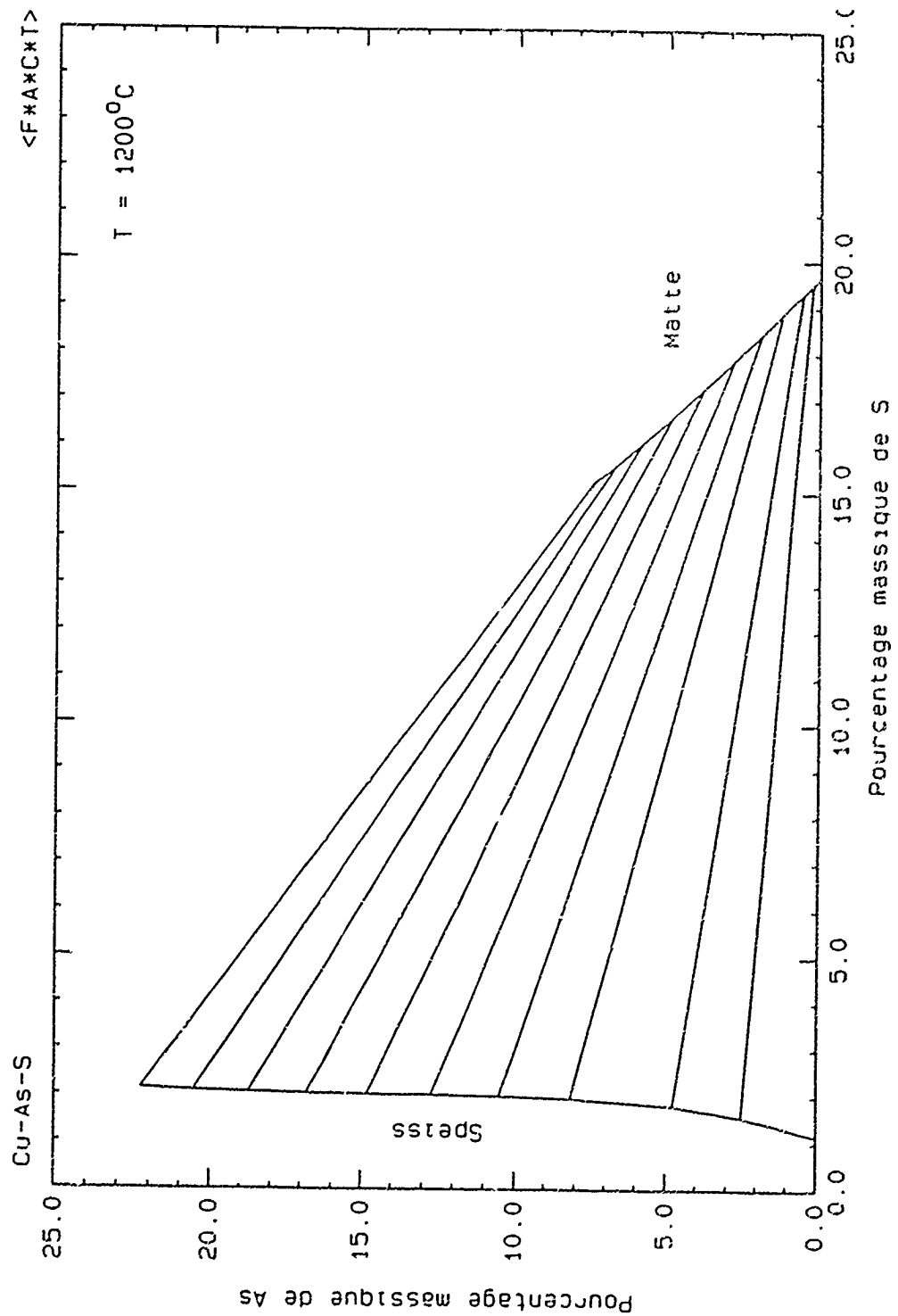


Figure 7.37 Lacune de miscibilité calculée à  $1200^{\circ}\text{C}$  dans le système Cu-As-S (les courbes sont calculées à l'aide des modèles du speiss et de la matte).

### 7.2.9 Système Cu - Fe - Pb - S

L'activité de PbS a été déterminée dans le pseudoternaire PbS-FeS-Cu<sub>2</sub>S par des mesures de transport [69Nes] et par une méthode de point de rosée [81Eri]. Ces deux groupes d'auteurs ont obtenu l'activité de PbS dans le pseudobinaire PbS-Cu<sub>2</sub>S et ils s'accordent relativement bien pour des concentrations faibles en PbS. Cependant comme nous l'avons mentionné dans la discussion du ternaire Cu-Pb-S, Nesterov *et al* [69Nes] ont utilisé une équation pour la pression de vapeur de PbS pur qui donne des valeurs supérieures à celles acceptées ici, de sorte que leurs activités de PbS seraient plus basses qu'ils ne l'indiquent.

Quant à Eriç et Timuçin, ils précisent clairement que leur technique de point de rosée n'est applicable que si la pression de vapeur qu'on veut mesurer soit au moins de trois ordres de grandeur supérieure à celles des autres substances volatiles. Cette situation ne se produit jamais dans le pseudoternaire étant donné la présence non négligeable de S<sub>2(g)</sub>. La seule région où la pression de PbS est d'un ordre de grandeur supérieure à celle de S<sub>2(g)</sub> est dans les solutions diluées de sorte que c'est là où nous avons accordé le plus de confiance aux mesures expérimentales. D'ailleurs, c'est dans cette région que les résultats des deux groupes d'auteurs [69Nes, 81Eri] sont le plus en accord.

En plus, Roine et Jalkanen [85Roi] ont mesuré par technique de transport le coefficient d'activité henrien du plomb dans une matre dont la composition est à proximité du

pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S}$  -FeS. Leurs résultats montrent une diminution rapide de l'activité du Pb lorsque l'on croise la ligne du pseudobinaire.

L'activité du Pb dans le pseudoternaire PbS-FeS- $\text{Cu}_2\text{S}$  est prédite à partir du modèle et est comparée aux résultats expérimentaux. Il est à noter que la solution modélisée ne semble pas respecter la loi de Raoult à mesure qu'elle s'enrichit en PbS. Ce phénomène est normal étant donné que nous avons choisi la même représentation que les publications expérimentales pour le sulfure de cuivre, i.e.  $\text{Cu}_2\text{S}$  et non  $\text{CuS}_{0,5}$  telle que la chimie de la solution l'indique (pour de plus amples explications, voir le traitement du ternaire Cu-Pb-S). L'accord avec les mesures expérimentales est effectivement supérieur dans les régions diluées. A mesure que le contenu en  $\text{Cu}_2\text{S}$  diminue, la solution pseudoternaire modélisée se rapproche de l'idéalité (en considérant les espèces  $\text{CuS}_{0,5}$ , FeS et PbS).

Le coefficient d'activité du Pb dans la matte de  $\text{Cu}_2\text{S}$ -FeS est présentée aux figures 7.40 à 7.42 et l'accord dans ce cas est excellent.

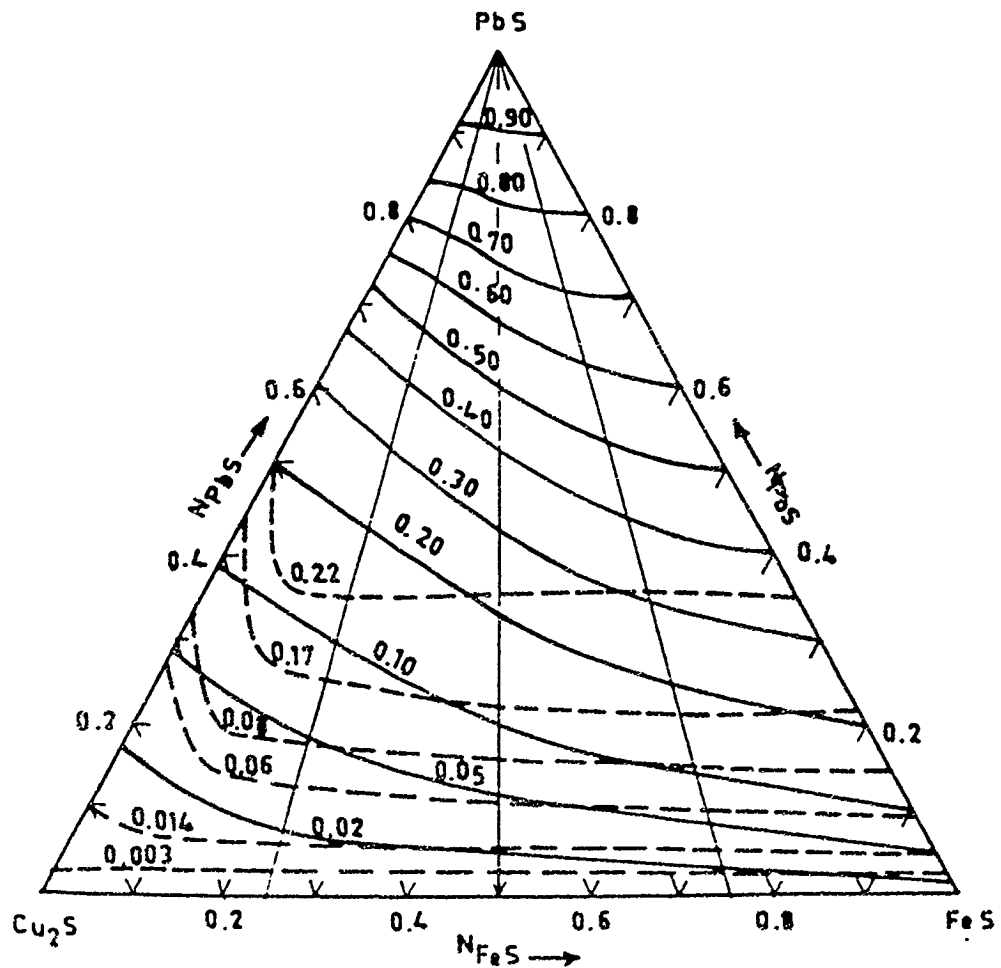


Figure 7.38 Activité de PbS expérimentale dans le pseudoternaire  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{PbS}$  à  $1200^\circ\text{C}$   
(les lignes pointillées proviennent de [69Nes], les lignes pleines de [81Eri],  
l'activité est relative à l'état standard liquide)

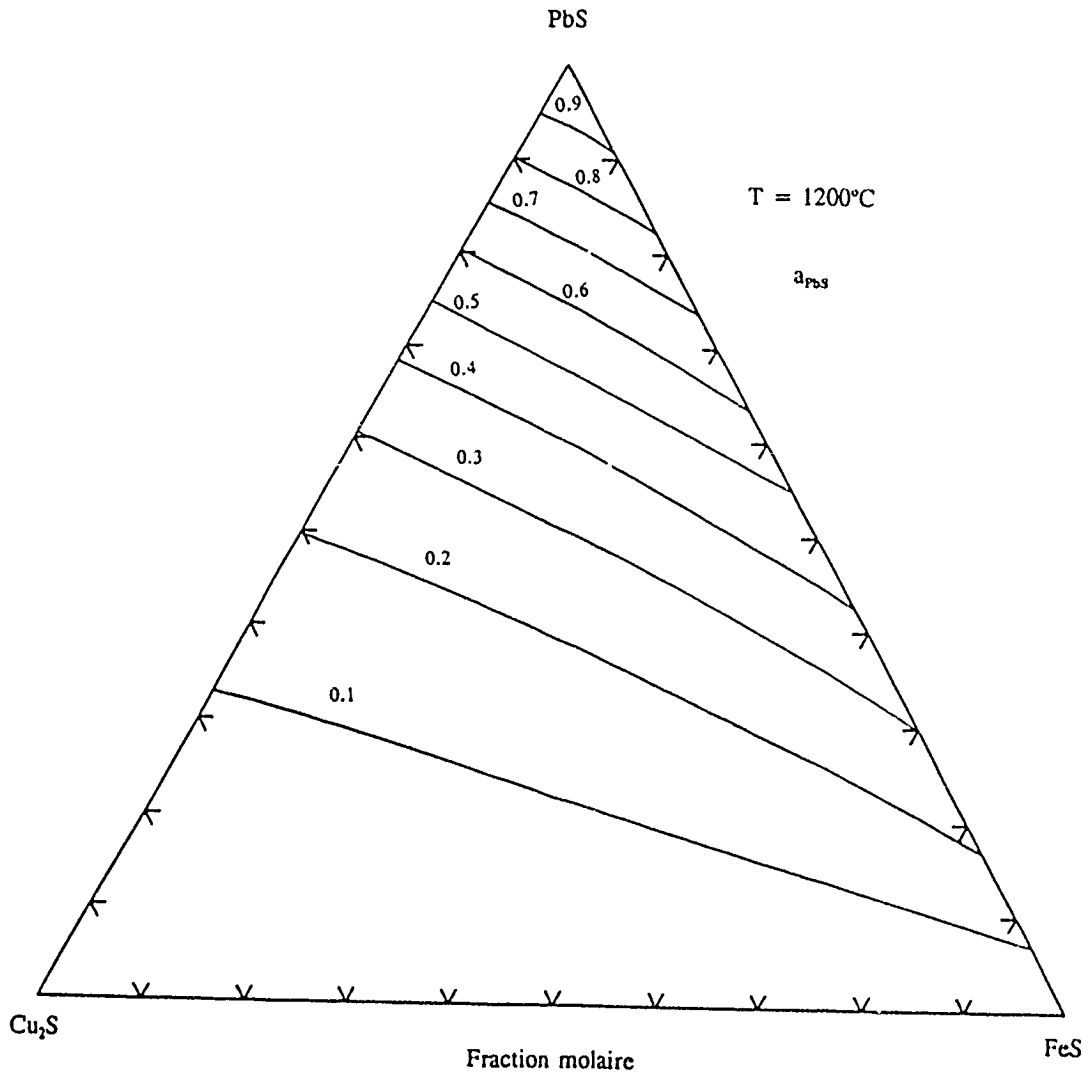


Figure 7.39 Activité de  $\text{PbS}$  dans le pseudoternaire  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{FeS}$ - $\text{PbS}$  à  $1200^\circ\text{C}$   
 (l'activité est relative à l'état standard liquide et les courbes sont  
 calculées à l'aide du modèle de la matte)

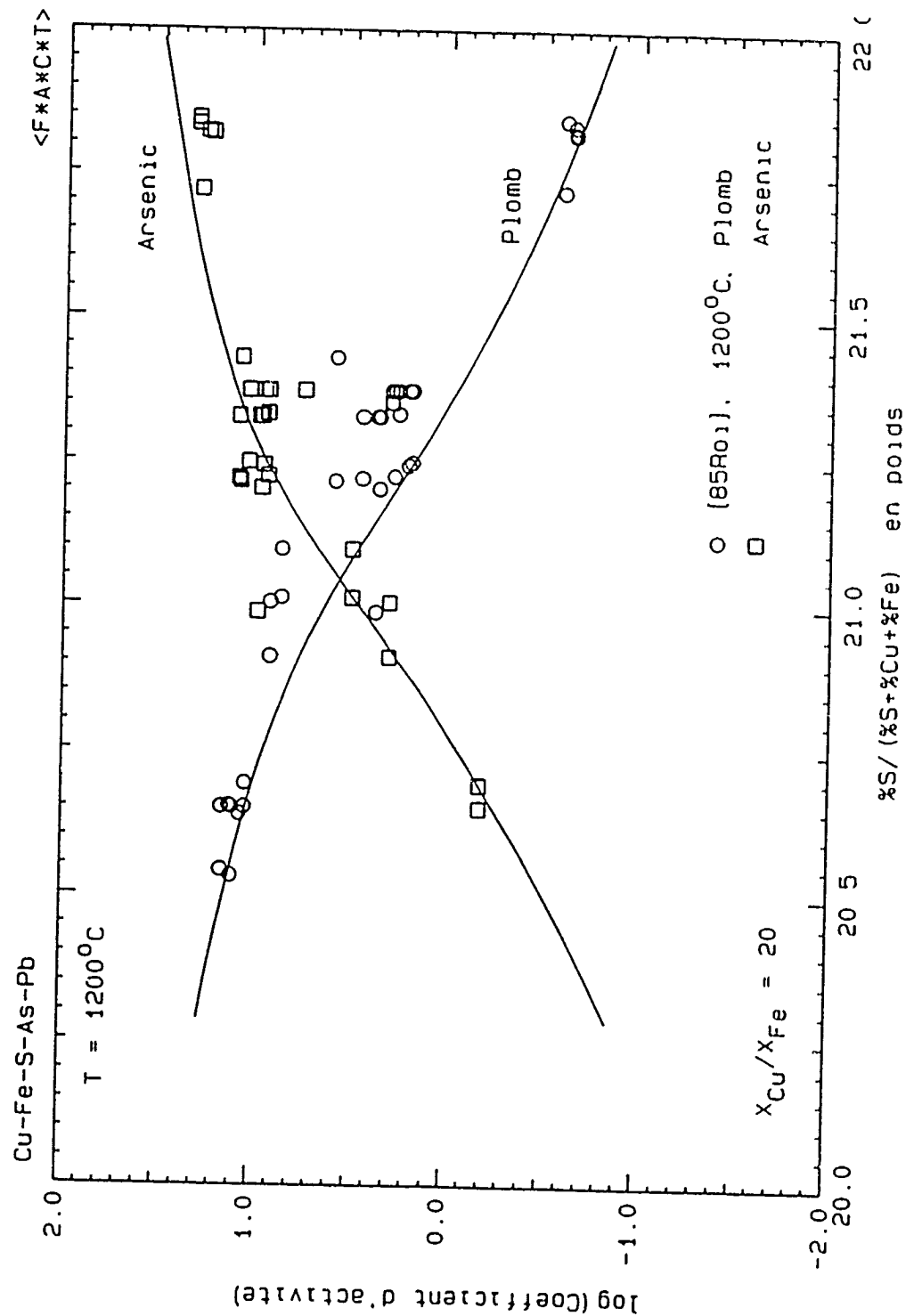


Figure 7.40 Coefficient d'activité henrien de l'As et du Pb dans une matte Cu-Fe-S ( $X_{Cu}/X_{Fe} = 20$ ) (les coefficients d'activité sont relatifs à l'état standard liquide et les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte).

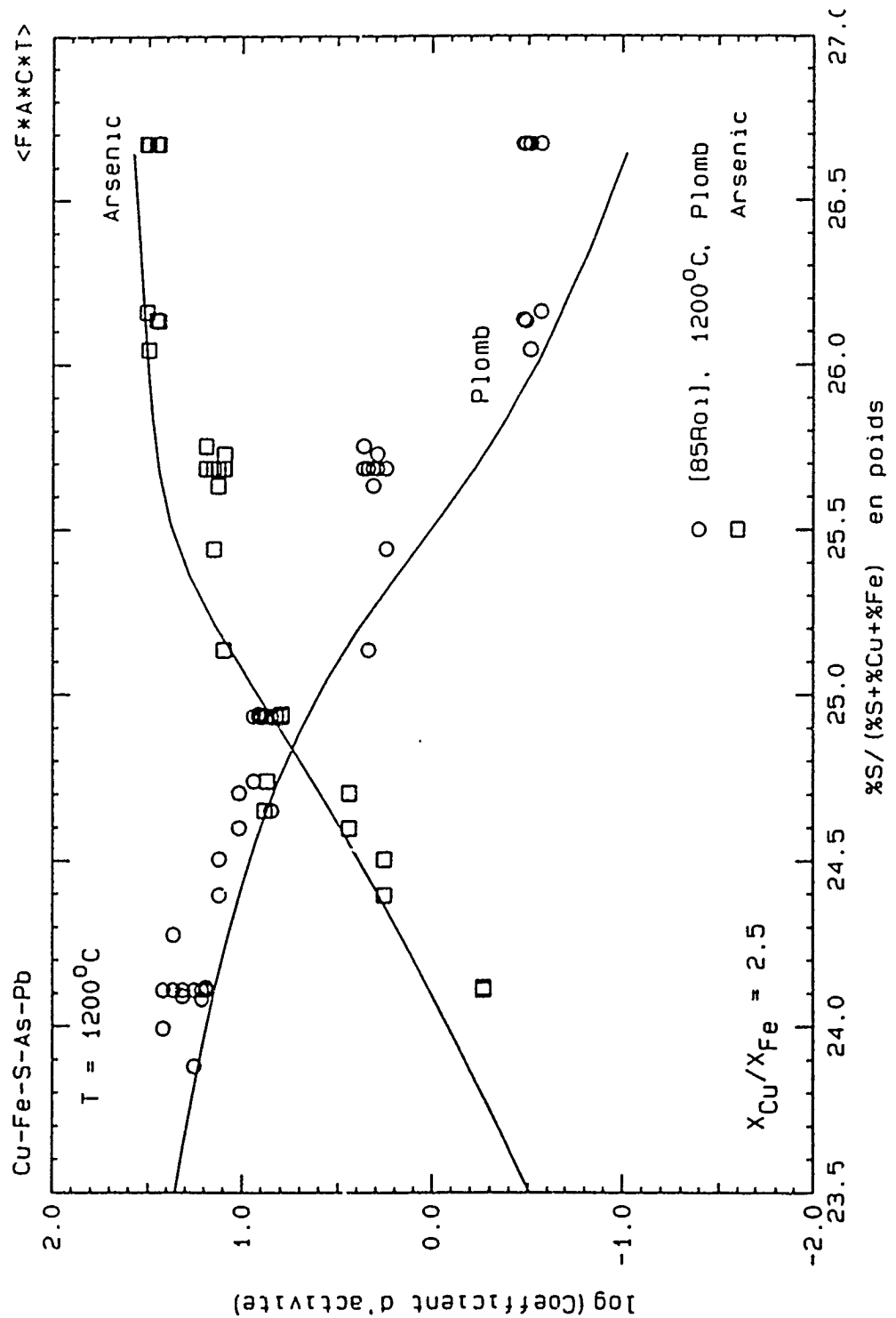


Figure 7.41 Coefficient d'activité henrien de l'As et du Pb dans une matte Cu-Fe-S ( $X_{Cu}/X_{Fe} = 2.5$ ) (les coefficients d'activité sont relatifs à l'état standard liquide et les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte).



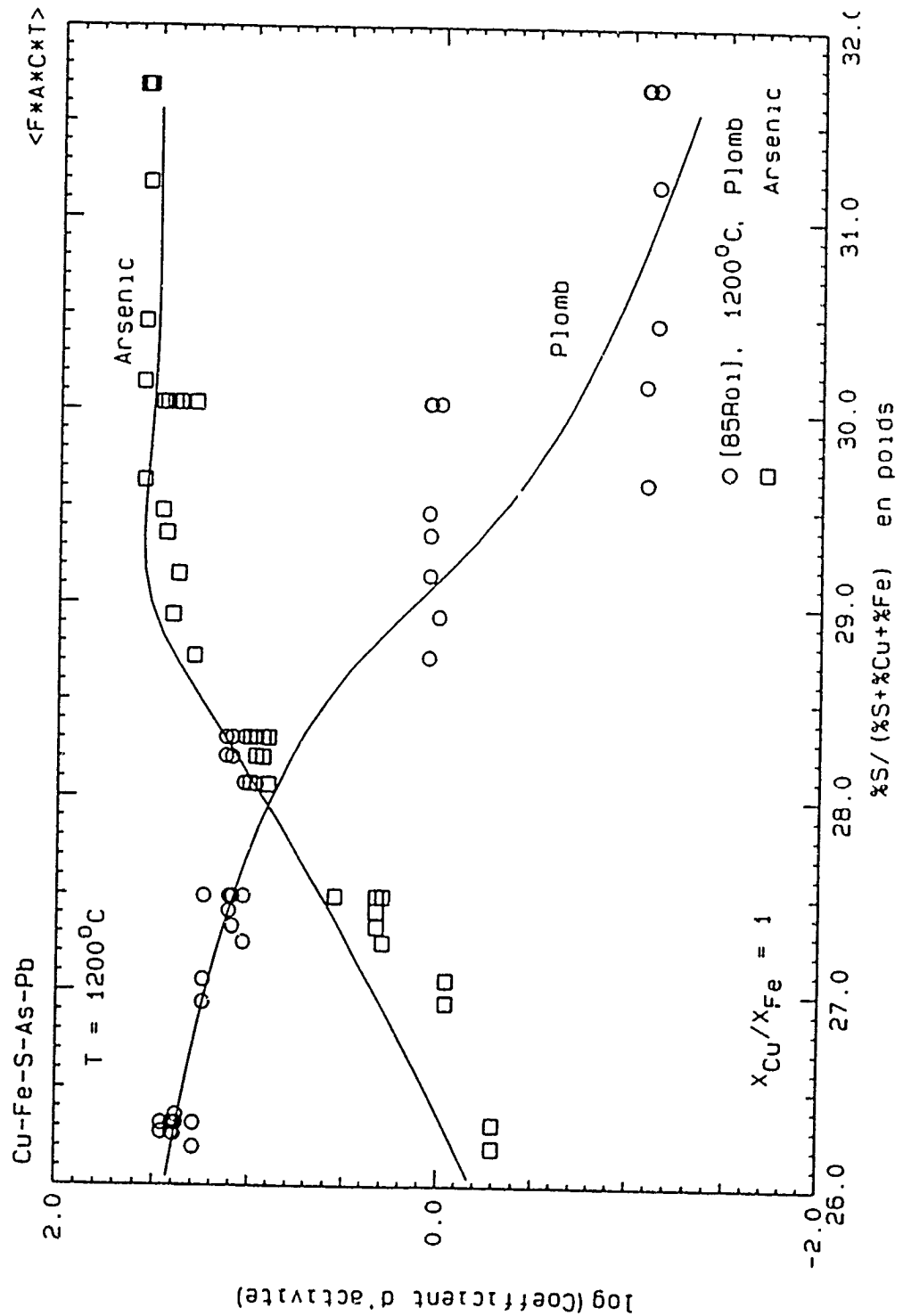


Figure 7.42 Coefficient d'activité henrien de l'As et du Pb dans une matte Cu-Fe-S ( $X_{Cu}/X_{Fe} = 1$ ) (les coefficients d'activité sont relatifs à l'état standard liquide et les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte).

### 7.2.10 Système Cu - Fe - As - S

La recherche du comportement de l'arsenic dans la pyroméallurgie du cuivre a encouragé plusieurs chercheurs à déterminer ses propriétés thermodynamiques dans la matte de Cu-Fe-S. Lau *et al.* [83Bri, 83Lau] ont trouvé par une technique de torsion effusion l'activité de l'arsenic dans une matte contenant 35% poids Cu, 35.8% poids Fe et 29.9% poids S à une température de 1063°C. Itagaki *et al* [79Ita, 83Ita] ont obtenu la même information par une technique isopiétique sur une matte située soit sur le pseudobinaire Cu<sub>2</sub>S-FeS, soit en équilibre avec le fer c.f.c. Leurs résultats doivent cependant être traités avec précaution étant donné l'absence de l'espèce AsS<sub>(g)</sub> dans leurs calculs d'activité et la situation hors équilibre de l'expérimentation due à la migration du soufre à l'état gazeux [86Hin]. Finalement, Roine et Jalkanen [85Roi] ont mesuré l'activité de cette impureté à 1200°C par une technique de transport de part et d'autre du pseudobinaire Cu<sub>2</sub>S-FeS.

Lorsqu'on compare les résultats des trois groupes d'auteurs sur le pseudo binaire Cu<sub>2</sub>S-FeS, on peut remarquer que l'accord entre deux groupes est acceptable [83Ita, 85Roi] et que ceux de [83Lau] sont beaucoup plus bas. Il se peut qu'il y ait eu une évaporation du soufre dans l'expérimentation de [83Lau] et donc qu'en réalité le contenu en S soit plus faible. En effet, comme il peut l'être constaté dans les figures 7.40 à 7.42, le coefficient d'activité de l'As change rapidement aux environs de la ligne correspondant au pseudo-binaire. Ceci pourrait expliquer les propriétés plus basses de [83Lau].

En plus de ces mesures d'activité, Kashima *et al.* [78Kas] ont obtenu le coefficient de distribution de l'arsenic entre le cuivre métallique et la matte de Cu-Fe-S dans un équilibre triphasé Cu métallique-matte-laitier à 1300°C et Itagaki *et al.* [83Ita] et Kleinheisterkamp [48Kle] ont étudié la lacune de miscibilité entre la matte et le speiss à 1150°C. Les résultats de ces auteurs sont généralement en bon accord et ils sont présentés aux figures 7.43 et 7.44 avec les frontières et les lignes de conjugaison prédites par le modèle.

L'activité de l'arsenic dans la matte et le coefficient de distribution défini comme

$$L_{As} = \frac{\% \text{ As poids dans la matte}}{\% \text{ As poids dans le cuivre}} \quad (7.22)$$

sont également présentés dans les figures suivantes. Nous nous sommes rendus compte qu'un terme ternaire devait être ajouté dans le modèle de la matte afin de bien reproduire la lacune de miscibilité [48Kle, 83Ita].

$$\omega_{Fe-As(Cu)}^{001} = 62760 \quad J/mol \quad (7.23)$$

Nous observons également que les activités de l'arsenic dans la matte sont présentées en fonction du ratio Cu/S, et ce, pour la même raison que dans le ternaire Cu-S-As. Les valeurs prédites s'accordent très bien avec les résultats de [85Roi], mais moins bien avec ceux de [83Ita]. Il se peut que l'évaporation et la migration du soufre [86Hin] puisse expliquer les coefficients d'activité plus faible de [83Ita] comme dans le cas de [83Lau].

En effet, seul le contenu en arsenic a été analysé dans cette expérience: la composition de l'échantillon final a été supposée identique à celle au début de l'expérimentation.

Quant au diagramme de phases, les frontières et les lignes de conjugaison sont pratiquement identiques aux expérimentations sauf pour la solubilité du soufre dans le speiss contenant beaucoup d'arsenic. Il se peut que cela soit dû à la trempe, mais normalement, la lacune devrait s'évaser plutôt que se refermer en diminuant la température (c'est d'ailleurs le comportement qu'on observe lorsqu'on utilise la modélisation). Nous avons tenté d'évaluer les incertitudes qui existent dans la valeur des coefficients binaires et ternaires et de les faire varier à l'intérieur de ces incertitudes pour observer l'influence sur le contenu en soufre de la lacune. Les essais ont tous été inconcluants et nous croyons qu'il s'agit peut-être d'un entraînement de matte dans le speiss.

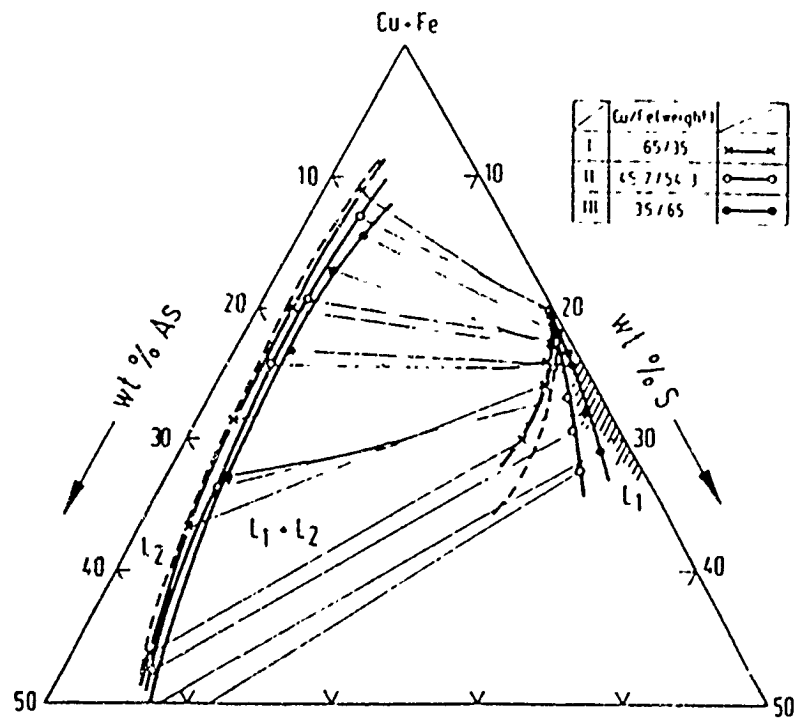


Figure 7.43 Lacune de miscibilité expérimentale [83Ita] dans le système Cu-Fe-As-S à 1150°C

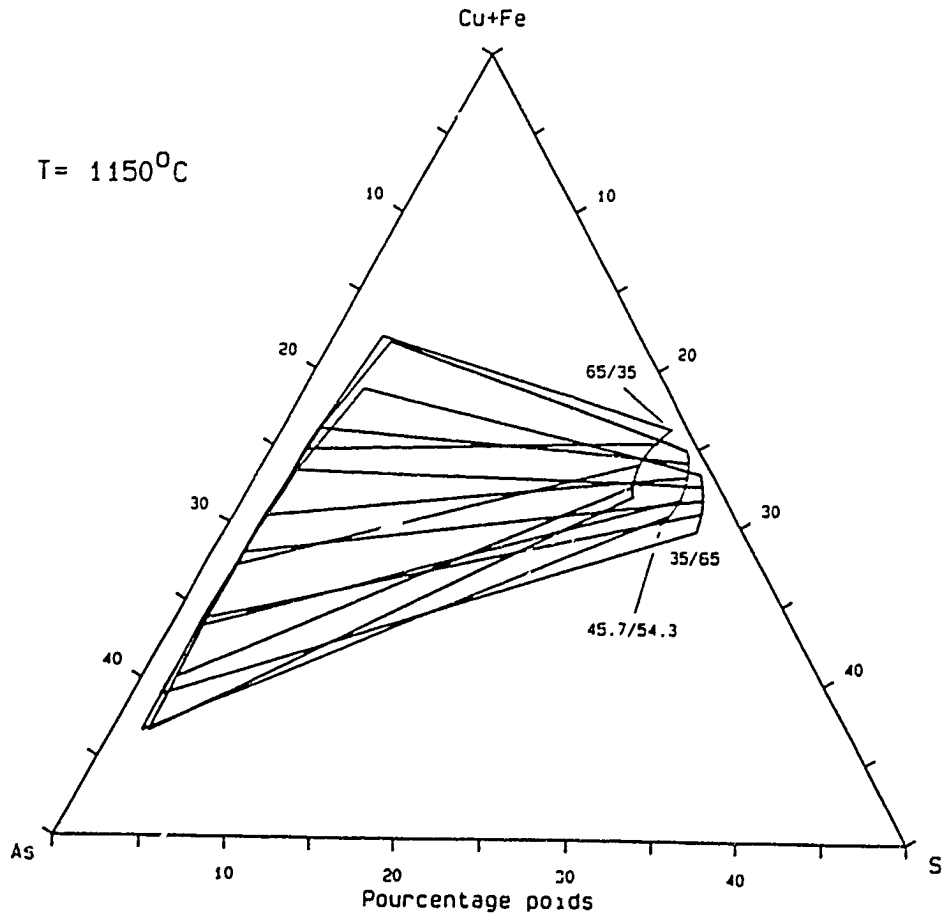
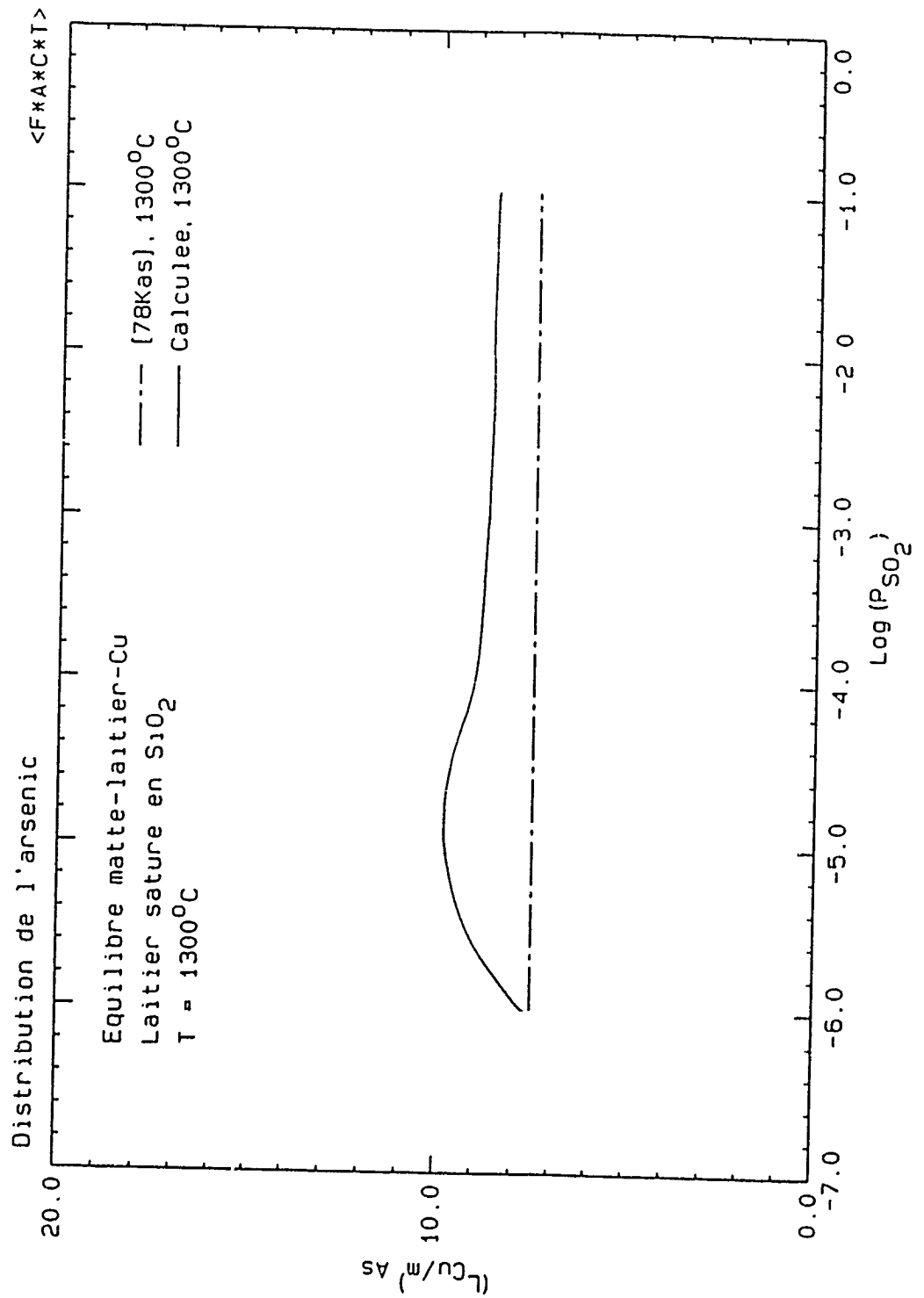


Figure 7.44 Lacune de miscibilité calculée dans le système Cu-Fe-As-S à  $1150^{\circ}\text{C}$   
(les courbes sont calculées à l'aide des modèles du speiss et de la matte)



**Figure 7.45** Distribution de l'arsenic entre le cuivre métallique et la matte à 1300°C dans un équilibre triphasé  $Cu_m + \text{matte} + \text{laitier saturé en } SiO_2$  (la ligne pleine est calculée à l'aide du modèles du speiss et de la matte).

### 7.2.11 Système Cu - Pb - Zn - S

Strohfelddt [36Str2] a été le premier à étudier le pseudoternaire  $\text{Cu}_2\text{S-PbS-ZnS}$ . Il ne donne pas les températures de cristallisation, mais il précise que ZnS précipite le premier pour la majorité des échantillons qu'il a étudiés. Ses mesures couvrent la presque totalité du pseudoternaire et indiquent donc que le champ de cristallisation de ZnS s'étend sur la presque totalité du diagramme pseudoternaire.

Cette conclusion est supportée par Kopylov *et al.* [76Kop2] qui ont mesuré les arrêts de température le long de trois lignes pseudobinaires correspondant à un ratio  $\text{PbS/Cu}_2\text{S}$  constant. Leurs expérimentations ont été effectuées dans un creuset en  $\text{SiO}_2$  ouvert sous une atmosphère d'argon. Le diagramme de phases qu'ils présentent ne contient pas d'eutectique ternaire, mais bien un péritectique à proximité de l'eutectique binaire  $\text{PbS-Cu}_2\text{S}$ . Le sulfure de cuivre qu'ils ont utilisé n'était pas stoechiométrique et contenait un excès de soufre.

Le diagramme de phases ternaire expérimental est présenté ci-dessous et il peut être comparé au diagramme prédit par la modélisation aux figures 7.46 et 7.47. L'allure générale est identique. Les différences proviennent principalement des diagrammes pseudobinaires. En effet, l'eutectique accepté dans le pseudobinaire  $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$  est plus bas que celui donné par [76Kop2] et le liquidus du binaire  $\text{PbS-ZnS}$  a été évalué à près de  $100^\circ\text{C}$  plus haut que celui utilisé par [76Kop2]. Ainsi, nous considérons que la



différence dans le ternaire n'est pas supérieure à celle répertoriée dans les pseudobinaires et donc que nous sommes probablement à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale. Les températures du liquidus les plus différentes sont à proximité du système PbS-ZnS et sont probablement dues à l'évaporation alors importante du ZnS dans ce secteur. En effet, lorsqu'on calcule l'activité du ZnS dans cette région, on note une activité plus élevée de cette espèce, signifiant une pression de vapeur plus grande et donc plus d'évaporation.

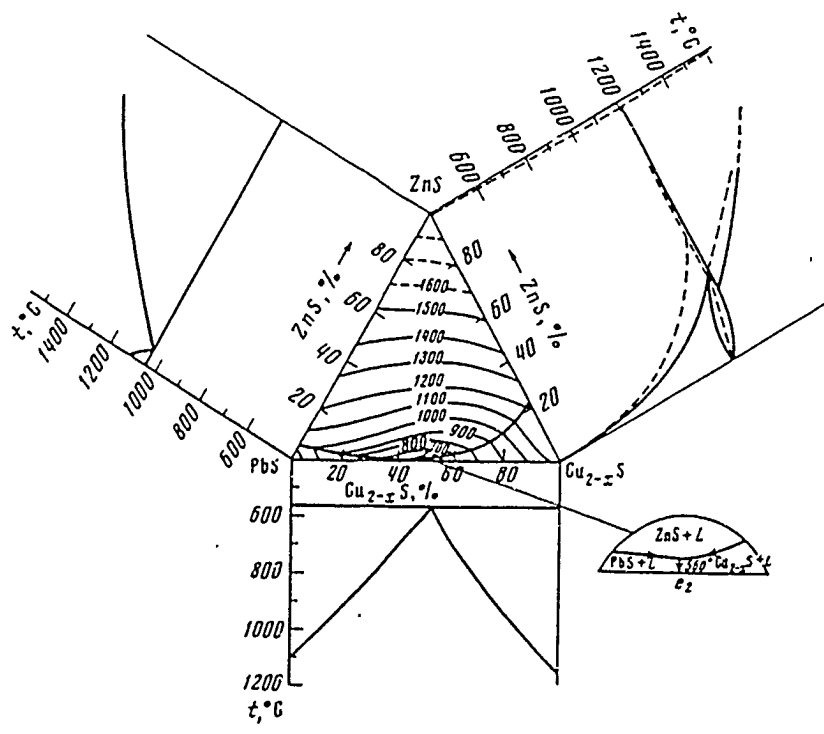


Figure 7.46 Diagramme de phases expérimental du pseudoternaire  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{ZnS}$  [76Kop2]

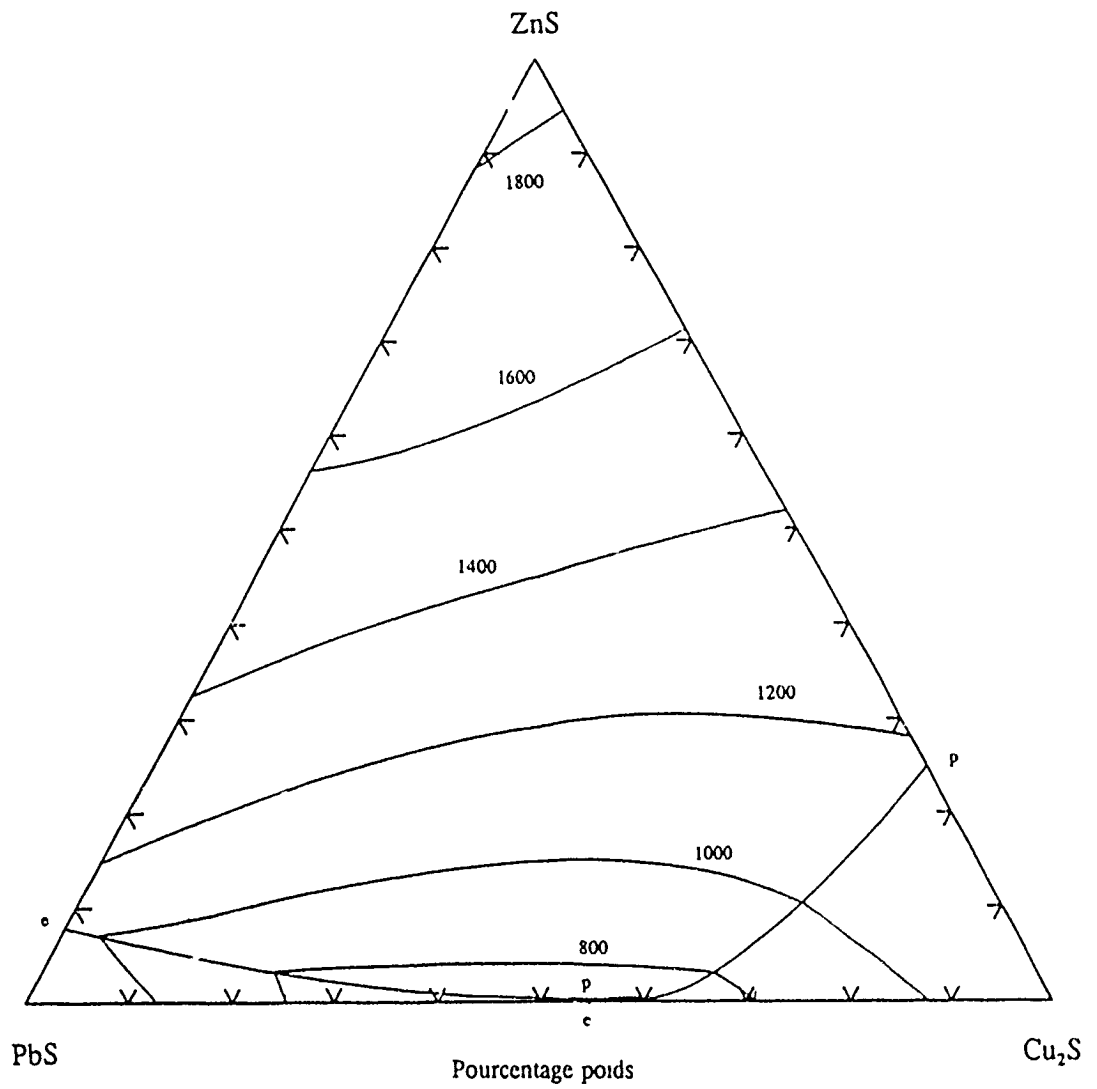


Figure 7.47 Diagramme de phases calculé du système pseudoternaire  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{PbS}$ - $\text{ZnS}$  (les courbes sont calculées à l'aide du modèle de la matte).

## CONCLUSION

Dans cette thèse, nous avons modélisé thermodynamiquement quatre phases liquides: l'alliage de plomb (11 solutés dans le plomb), la matte (6 composants), le speiss (6 composants) et le laitier (11 composants). Plus de 800 références nous informant sur les propriétés thermodynamiques ou les diagrammes de phases de ces quatre solutions ont été répertoriées dans la littérature et ont été analysées de façon critique. Les données ont été optimisées à l'aide de logiciels qui permettent de reproduire la totalité de leurs propriétés thermodynamiques et de calculer leurs diagrammes de phases à l'intérieur des marges d'incertitude expérimentale. Les propriétés et diagrammes résultants sont cohérents thermodynamiquement et constituent les meilleures estimations qui peuvent être faites, compte tenu des données expérimentales disponibles.

Onze solutés ont été considérés dans la phase de plomb. Cette phase a été modélisée à l'aide du formalisme des paramètres d'interaction unifié et les propriétés des alliages multicomposants sont correctement prédites lorsque le contenu en plomb dépasse 80% molaire. Les trois autres phases ont été modélisées à l'aide du modèle quasichimique. La modélisation du speiss et de la matte considère six éléments: As, Cu, Fe, Pb, S et Zn; le laitier, les composants  $Al_2O_3$ ,  $As_2O_3$ , CaO,  $Cu_2O$ , FeO,  $Fe_2O_3$ , MgO, PbO, S,  $SiO_2$  et ZnO.

Dans tous ces cas, quelques dizaines de coefficients permettent de reproduire les propriétés thermodynamiques et de permettre le calcul des diagrammes de phases à l'intérieur des marges d'incertitude pour la majorité des systèmes binaires, ternaires et multicomposants. Nous obtenons donc une représentation thermodynamique qui est consistante avec les principes théoriques de la thermodynamique et avec les mesures expérimentales. Elle permet également de pouvoir extrapoler les propriétés des phases en question en dehors des gammes de compositions et de températures expérimentales.

En cours de modélisation, plusieurs aspects théoriques importants ont été découverts. Comme éléments principaux, nous pouvons citer:

- L'introduction du concept de particules associées dans le formalisme des paramètres d'interaction. Ce concept n'est pas exclusif à la modélisation sur le plomb liquide, mais devrait être utilisé dans tout solvant métallique ou non-métallique où les interactions entre les solutés est importante.
- Certains aspects du modèle quasichimique peuvent être améliorés afin de créer un modèle général et universel capable de reproduire les propriétés thermodynamiques de tout type de solution. En effet, idéalement, nous aurions aimé pouvoir reproduire les propriétés du speiss et de la matte à l'aide d'une seule modélisation (i.e. d'une seule série de coefficients), mais la formulation actuelle du modèle ne nous le permettait pas. Des modifications prometteuses ont

été proposées et elles ont été démontrées sur des exemples particuliers.

De plus, nous avons amélioré le programme d'optimisation des coefficients du modèle quasichimique existant, le logiciel FITQUAS.

Des expérimentations ont été effectuées pour vérifier la véracité de nos modélisations. Des équilibres triphasés (plomb liquide, matte et laitier) ont été obtenus à 1250°C. Après trempe, les échantillons ont été analysés pour obtenir leur composition chimique. Lorsque cet équilibre a été simulé avec le programme de minimisation de l'énergie EQUILIB et en utilisant les banques de données développées pour ces phases, la correspondance avec les résultats expérimentaux est très bonne. Seul le contenu en zinc de la matte semble moins précis. Une redétermination expérimentale du point de fusion du composé ZnS pourrait aider à diminuer l'incertitude concernant les propriétés du zinc dans la modélisation de la matte: dans ce cas particulier il s'agit de l'information la plus critique de laquelle découle les autres optimisations.

Finalement, afin de démontrer une application de ces modélisations, nous avons effectué une simulation d'un procédé de smeltage direct de concentrés de Cu-Pb-Zn. Cette simulation a été effectuée à l'aide du programme de minimisation de l'énergie libre, le logiciel EQUILIB du système F\*A\*I\*T. Elle démontre entre autre l'utilité d'une simulation thermodynamique pour des applications industrielles.

Les banques de données qui ont été développées pour les quatre phases liquides pourraient être utilisées dans d'autres circonstances, par exemple la pyroméallurgie du cuivre et du zinc, la corrosion sulfureuse de l'acier, etc. L'addition du nickel dans les modélisations du laitier, de la matte et du speiss permettrait d'étendre le champ d'application à la pyroméallurgie du nickel.

Finalement, l'incorporation du simulateur de schémas de procédé ASPEN avec le système F\*A\*I\*T accroîtront encore plus les possibilités d'utilisation de nos modélisations en facilitant grandement leur utilisation dans le développement de schémas de procédé industriels.



## BIBLIOGRAPHIE

- 07Fri3 Friedrich, K., Metallurgie, "Die Schmelzdiagramme der binaren systeme Bleiglanz-Magnetkies und Bleiglanz-Schwefelsilber", 4 (14), 479-485 (1907).
- 08Fri2 Friedrich, K., Metallurgie, "Die Zinkblende als Steinbildner", 5(4), 114-128 (1908).
- 62Wag Wagner, C., "Thermodynamics of Alloys", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, p. 51, (1962).
- 63Dav Davey, T.R.A., "Phase Systems Concerned with the Copper Drossing of Lead", Bull. Inst. Min. Met. London, 72, 553-614, (1963).
- 64Før Førland, T., "Fused Salts", McGraw-Hill, Sundheim, B.R., 63-164, (1964).
- 66Twi Twidwell, L.G. et Larson, A.H., "The Influence of Additive Elements on the Activity Coefficients of Sulfur in Liquid Lead at 600°C", Trans. Metall. Soc. AIME, 236, 1414-1420 (1966).
- 70Gra Grant, R.M. et Russell, B., "A Thermodynamic Study of Dilute Sulfur and Cu-S Solutions in Lead", Metall. Trans., 1, 75-83 (1970).
- 73Hul Hultgren, R., Desai, P.D., Hawkins, D.T., Gleiser, M. et Kelley, K.K., "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", American Society for Metals, 1435pp., (1973).
- 74Mil Mills, K.C. "Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides", Butterworth & Co., England (1974).
- 75Tay Taylor, J.R. et Jeffes, J.H.E., "Activity of Cuprous Oxide in Iron Silicate Slags of Various Compositions", Trans. Inst. Mining Metall. 84, C136-C148 (1975).
- 76Bal Bale, C.W. et Toguri, J.M., "Thermodynamics of the Cu-S, Fe-S, Cu-Fe-S Systems", Can. Met. Quart., 15(4), 305-318 (1976).



- 78Alt Altman, R., "Influence of  $Al_2O_3$  and CaO on Solubility of Copper in Silica-Saturated Iron Silicate Slag", Trans Inst. Min. Metall., 87C, C23 - C28 (1978).
- 78Eli Elliott, B.J., See, J.B. et Rankin, W.J., "Effect of Slag Composition on Copper Losses to Silica-Saturated Iron Silicate Slags", Trans. Inst. Mining Metall., 87, C204 - C211, (1978).
- 78Kas Kashima, M., Eguchi, M. et Yazawa, A., "Distribution of Impurities between Crude Copper, White Metal and Silica-Saturated Slag", Trans. Jap. Inst. Metals., 19, 152-158 (1978).
- 79Agr Ågren, J., "A Thermodynamic Analysis of the Fe-C and Fe-N Diagrams", Met. Trans., 10A(12), 1847-1852, (1979).
- 79Aza Azakami, T., Hino, M. et Yazawa, A., "The Liquid Miscibility Gap and the Distribution of Silver Between Speiss and Metallic Lead in the Pb-Fe-As, Pb-Cu-As and Pb-Fe-Cu-As Systems at 1200°C", Can. Met. Quart., 18(4), 389-394, (1979).
- 79Sha Sharma, R.C. et Chang, Y.A., "Thermodynamics and Phase Relationships of Transition Metal-Sulfur Systems: Part III. Thermodynamic Properties of the Fe-S Liquid Phase and the Calculation of the Fe-S Phase Diagram", Met. Trans., 10B, 103-108, (1979).
- 80Hin Hino, M. et Azakami, T., "Activities of Molten Iron-Arsenic and Nickel-Arsenic Binary Alloys", Nippon Kogyo Kaishi, 96(1110), 553-558, (1980).
- 80Yaz Yazawa, A., "Thermodynamic Properties and Structure of Ferrite Slags and Their Process Implications", Erzmetall, 33 (7/8), 377-382 (1980)
- 81Jal Jalkanen, H., "Copper and Sulphur Solubilities in Silica Saturated Iron Silicate Slags from Copper Mattes", Scand. J. Metallurgy, 10, 177-184 (1981)
- 82Koh Koh, J. et Yazawa, A., "Thermodynamic Properties of the Cu-S, Fe-S and Cu-Fe-S Systems", Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho, 38(2), 107-118 (1982).

- 83Chu Chuang, Ying-Yu, "The Thermodynamic and Phase Relationships of the Cu-Ni-Fe-S Quaternary System and its Subsystems", thèse de doctorat, Université de Wisconsin-Madison (1983) disponible par University Microfilms International n°84-02013.
- 83Esd Esdaile, J.D. et Swett, F., "The Thermodynamic Properties and Phase Diagram of the Zinc-Lead System", *Met. Trans.*, 14A (11), 2211-2218 (1983).
- 83Got2 Goto, S., Ogawa, O. et Kuriyama, K., "Isothermal Sections of the Ternary Cu-Pb-S System in the Temperature Range 600-1200°C", *Nippon Kogyo Kaishi*, 99(1148), 921-924, (1983).
- 83Ita Itagaki, K., Hino, M. et Yazawa, A., "Phase Relations and Activity of Arsenic in Liquid Cu-Fe-S-As Systems", *Erzmetall*, 36(2), 59-64, (1983).
- 83Jal Jalkanen, H.K., Holappa, L.E.K. et Mäkinen, J.K., "Some Novel Aspects of Matte-Slag Equilibria in Copper Smelting", *Advances in Sulfide Smelting*, Vol. 1, H.Y. John, D.G. George and A.D. Zunkel Ed., AIME Proceedings, 277 (1983).
- 82Mac Mackey, P.J., "The Physical Chemistry of Copper Smelting Slags-A Review", *Can Met. quart.*, 21(3), 221-260, (1982).
- 83See See, J.B. et Rankin, W.J., "Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO on Solubility of Copper in Silica-Unsaturated Iron Silicate Slags at 1300°C", *Trans. Inst. Min. Metall.*, 92C, C9 - C13 (1983).
- 84Chu Chuang, Y.Y., Schmid, R. et Chang, Y.A., "Thermodynamic Analysis of the Iron-Copper System I: The Stable and Metastable Phase Equilibria", *Met. Trans*, 15A(10), 1921-1930, (1984).
- 84Der Dergacheva, M.B., Zhaimina, R.Zh. et Kozin, L.F., "Potentiometric Study of Na-Bi Interaction in Lead Melts", *J. Applied Chem. USSR*, 57 (9), 1797-1802 (1984).
- 84Pel Pelton, A.D. et Blander, M., *Proc. Second Int. Symp. Metall. Slags and Fluxes*, "Computer Assisted Analysis of the Thermodynamic Properties and Phase Diagram of Slags", Ed H.A. Fine and D.R. Gaskell, *Trans. Metall. Soc. AIME*, Lake Tahoe, Nevada, 281-294, (1984).

- 85Cha Chase, M.W., Davies, C.A., Downey, J.R., Frurip, D.J., McDonald, R.A. et Syverid, A.N., "JANAF Thermochemical Tables", 3<sup>rd</sup> Edition, Part 1 & 2, National Bureau of Standards, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1, (1985).
- 85Chu Chuang, Y.Y., Hsieh, K.C. et Chang, Y.A., "Thermodynamics and Phase Relationships of Transition Metal-Sulfur Systems: Part V. A reevaluation of the Fe-S System Using an Associated Solution Model for the Liquid Phase", Met. Trans., 16B, 277-285 (1985).
- 85Gre2 Greenberg, J.H., Guskov, V.N. et Lazarev, V.B., "Vapour-Pressure Investigation of Thermodynamics of Non-Stoichiometric Crystals. Sublimation of  $Zn_3As_2$ ", J. Chem. Thermodynamics, 17, 739-746 (1985).
- 85Hin3 Hino, M., "Activities in Molten Cu-As, Cu-As-S and Fe-S-As Alloys", J. Min. Metall. Inst. Japan, 101 (1171) 543-548 (1985)
- 85Ita Itagaki, K. et Yazawa, A., "Thermodynamic Investigation of the Liquid Pb-S System by Using a Drop Calorimeter", Thermochimica Acta, 88 (1), 261-266 (1985).
- 85Roi Roine, A. et Jalkanen, H., "Activities of As, Sb, Bi and Pb in Copper Mattes and their Effects on Impurity Elimination", Met. Trans., 16B, 129-141, (1985)
- 85Sch Schmid, R. et Chang, Y.A., "A Thermodynamic Study of an Associated Solution Model for Liquid Alloys", Calphad, 9(4), 363-382, (1985).
- 86Lin Lin, J.C., Sharma, R.C. et Chang, Y.A., "The Pb-S System", Bull. Alloy. Ph. Diag., 7 (4), 374-381 (1986).
- 86Pel1 Pelton, A.D. et Bale, C.W., "Legendre Polynomial Expansion of Thermodynamic Properties of Binary Solutions", Met. Trans., 17A(7), 1211-1215, (1986).
- 86Pel2 Pelton, A.D. et Bale, C.W., "A Modified Interaction Parameter Formalism for Non-Dilute Solutions", Met. Trans., 17A(7), 1211-1215, (1986).
- 86Spe Spencer, P.J., "A Thermodynamic Evaluation of the Cu-Zn System", Calphad, 10(2), 175-185 (1986).

- 87Acu      Acuña, C. et Yazawa, A., "Behaviours of Arsenic, Antimony and Lead in Phase Equilibria among Copper, Matte and Calcium or Barium ferrite Slag", *Trans. Jap. Inst. Metals*, 28(6), 498-506 (1987).
- 87Dau      Dauphin, J.Y., Perrot, P. et Tchissambot, V.G., "Description thermodynamique du système fer-zinc", *Mém. Études Sci., Revue de Métallurgie*, 84(6), 329-336, (1987).
- 88ASP      "ASPEN PLUS, User Guide", Aspen Technology Inc, Cambridge, Ma (1988).
- 88Sub      Subramanian, P.R. et Laughlin, D.E., "The As-Cu System", *Bull. Alloy Ph. Diag.*, 2(5), 605-617, (1988).
- 89Bar      Barin, I., "Thermodynamic Data of Pure Substances", Part 1 & 2, VCH publishers, Weinheim, Allemagne, (1989).
- 89Gok      Gokcen, N.A., "The As System", *Bull. Alloy Ph. Diagrams*, 10(1), 11-22, (1989).
- 89SAS      SAS/Stat User's Guide, Version 6, 4<sup>th</sup> Ed., Vol. 2, SAS Inst. Inc., Cary, NC, 846 pp. (1989)
- 90Bal      Bale, C.W. et Pelton, A.D., "The Unified Interaction Parameter Formalism: Thermodynamic Consistency and Applications", *Met. Trans.*, 21A(7), 1997-2002, (1990).
- 90Gok      Gokcen, N.A., "The As-Pb System", *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11(2), 120-124, (1990).
- 91Oka      Okamoto, H., "The As-Fe System", *J. Phase Equilibria*, 12(4), 457-461, (1991).
- 91Pal      Palacios, J. et Gaskell, DR., "The Solubility of Copper in Lime-Saturated and Calcium Ferrite-Saturated Liquid Iron Oxide", *Proc. Copper-Cobre 91. Int. Symp.*, Pergamon, N.Y., 4, 389-397. (1991)
- 92Wu      Wu, Ping, "Optimization and Calculation of Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of Multi Component Oxide Systems", Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada, (1992).
- 93Wu      Wu, P., recherche non publiée (1993).

- 93Pel Pelton, A.D., Eriksson, G., Romero-Serrano, A., "Calculation of Sulfide Capacities of Multi Component Slags", article à être publié dans Met. Trans. (1993).

## LISTE DES ARTICLES DE RÉFÉRENCE

- 1861Mat Matthiessen, A. et Bose, M.V., Proc. Roy. Soc. (London), 11, 430 (1861).
- 1890Wri Wright, C.R.A. et Thompson, C., Proc. Royal Soc., 48, 32, (1890).
- 1892Hey Heycock, C.T. et Neville, F.H., J. Chem. Soc., 61, 888-916 (1892).
- 1892Wri Wright, C.R.A., Proc. Roy. Soc., 50, 372, (1892).
- 1893Wri Wright, C.R.A., Proc. Roy. Soc., London, 52, 530 (1892-93).
- 1894Wri Wright, C.R.A., J. Soc. Chem. Ind., 11, 492-494 (1892); 13, 1014-1017 (1894).
- 1895Mar Margules, H.V., Sitzungsber Akad. Wiss. Wien. Mathem. Naturwiss. KL, 11a, 104. 1243, (1895).
- 1896Spr Spring, W., et Romanoff, L., Z. Anorg. Chem., 13, 29-35 (1896).
- 1897Hey1 Heycock, C.T. et Neville, F.H., Phil. Trans. R. Soc. (London), 189A, 25-69, (1897).
- 1897Hey2 Heycock, C.T. et Neville, F.H., J. Chem. Soc., 71, 394-402 (1897).
- 1898Cha Charpy, G., Compt. Rend., 126, 1569 (1898).
- 1899Cus Cussak, R., Neues Jahr. Mineral. (1), 196 (1899)
- 05Fri1 Friedrich, K., Metallurgie, 2, 477-495, (1905).
- 05Fri2 Friedrich, K. et Leroux, A., Metallurgie, 2, 536-539 (1905).
- 05Vog Vogel, R., Z. Anorg. Chem., 45, 11-23 (1905).
- 06Fri1 Friedrich, K., Metallurgie, 3, 41-52, (1906).
- 06Fri2 Friedrich, K., et Leroux A., Métallurgie, 3(14), 477-479, (1906).

- 06Gui Guillet, L., Rev. Mét., 2, 97 (1905); 3, 243 (1906).
- 06Wed Wedmann-Aachen, H., Metallurgie, 3, 660-664 (1906).
- 07Fri1 Friedrich, K., Metallurgie, 4(5), 129-137, (1907).
- 07Fri2 Friedrich, K. et Leroux, A., Metallurgie, 4, 297-299 (1907).
- 08Bil Biltz, W., Z. Anorg. Chem., 59, 273 (1908).
- 08Fri1 Friedrich, K. Metallurgie, 5, 529-535, (1908).
- 08Fri3 Friedrich, K., Metallurgie, 5 23-27, 51-52 (1908).
- 10Ben Bengough, G.D. et Hill, B.P., J. Inst. Met., 3, 34-71, (1910).
- 10Fri Friedrich, K., Metallurgie, 7, 257-261 (1910)
- 10Gio Giolitti, F. et Marantonio, M., Gazz. Chim. Ital., 40, 51 (1910).
- 10Mül Müller, P., Metallurgie, 7, 739-740 et 759-762 (1910).
- 11Cam Campbell, W. et Elder, F.C., School Mines Quaterly, Columbia Univ., 32, 244 (1911).
- 11Kre1 Kremann, R. et Hofmeier, F., Monatshefte fur Chemie, 32, 563-597 (1911).
- 11Kre2 Kremann, R., Sitzungber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Klasse, 297, 70, (1911).
- 11Lev Levi-Malvano, M. et Ceccarelli, O., Gazz. Chim. Ital., 41, 269, (1911).
- 11Loe1 Loebe, R., Metallurgie, 8, 33-49 (1911).
- 11Loe2 Loebe, R., Metallurgie, 8, 7-15 (1911).
- 12All Allen, E.T. et Crenshaw, J.L., Z. Anorg. Chem., 79, 127-146 et 174-179 (1912)
- 12Cam Campbell, W., Metallurgie, 9, 422-425 (1912).
- 12Car Carpenter, H.C.H., J. Inst. Metals., 8, 59 (1912).

- 12Hei Heike, W., Metallurgie, 9, 317 (1912)
- 12Jae Jaeger, F.M. et Van Kloosten, H.S., Z. Anorg. Chemie, 78, 245-269 (1912).
- 12Loe Loebe, R. et Becker, E., Z. Anorg. Chem., 77, 301-319 (1912)
- 12Oti Otin, Ts.N., Metallurgiya, 9, 92, (1912).
- 12Par Parravano, N., Gazz. Chim. Ital., 41 (i), 813 (1911); 42 (ii), 28 (1912).
- 12Tru Truthe, W., Z. Anorg. Chem., 76, 163 (1912)
- 13Fri Friedrich, K. et Waechlert, M., Metall., 10, 575-586, (1913).
- 13Par Parravano, N., Internat. Z. Metallographie, 1, 89 (1911); 3, 15 (1913).
- 14Hei Heike, W., Intern. Z. Metallog., 6, 49-57, (1914).
- 14Par Parravano, N., Mazzetti, C. et Moretti, R., Gazz. Chim. Ital., 44, 478 (1914).
- 15Bog Bogitch, B., Compt. Rend, 159, 178, (1914).
- 18Iit Iitsuka, D., Kyoto Imp. Univ. Coll. Sci. Mem., 4, 61 (1918).
- 19Goe Goebel, J., Z. Anorg. Allg. Chem., 106 (3), 209-228 (1919).
- 19Hey Heyn, E., Bauer, O., Met. Ind. (London), 15, 1 (1919).
- 20Tie Tiede, E. et Schleede, A., Ber. Deut. Chem. Ges., 53, 1719-1720 (1920)
- 21Hei Heike, W., Z. Anorg. Chem., 118, 264-268, (1921).
- 22Nic Niclassen, H., Forschungsarb. Metallk., 7, 2 (1922).
- 23Dea Dean, R.S., J. Am. Chem. Soc., 45, 1683-1688 (1923).
- 23Gue1 Guertler, W., Forschungsarb. Metallk., 1, 8 (1923).
- 23Gue2 Guertler, W. et Shack, H., Metall und Erz, 20, 426-430 (1923).
- 23Obe Oberhoffer, P. et Gallaschik, A., Stahl Eisen, 43(12), 398-400, (1923).



- 23Sch Schack, H., Z. Anorg. Chem., 132, 265 (1923).
- 24Gue1 Guertler, W. et Menzel, F., Z. Anorg. Allg. Chem., 132, 201-208, (1924).
- 24Gue2 Guertler, W. et Luder, E., Metall. U. Erz., 21, 173-176 (1924).
- 24Tam Tamman, G. et Schafmeister, P., Z. Anorg. Allg. Chem., 138, 220-232 (1924).
- 25Nai Naish, W.A., Trans. Faraday Soc., 21, 102 (1925).
- 25Tam Tamman, G. et Dahl, O., Z. Anorg. Allg. Chem., 144, 1 (1925).
- 26Gue Guertler, W. et Leitgeb, W., Metall und Erz., 23 (16), 439-442 (1926).
- 27Abe Abel, E. et Redlich, O., Z. Anorg. Allg. Chem., 161, 221 (1927).
- 27Boc Bochvar, A.M., Reports of the Second All-Union Conference on Non-Ferrous Metals, en russe, Promizdat, Moscow-Leningrad, p. 182 (1927), cité par [63Kog].
- 27Fin Fincke, H., Metallbörse, 17, 2581-2583 (1927).
- 27Kaw Kawakami, M., Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., 16, 915-935 (1927).
- 27Mor Morgen, R.A., Swenson, L.G., Nix, F.C. et Roberts, E.H., Am. Inst. Mining Met. Eng. Tech. Pub. No. 43 (1927).
- 28Miy Miyazaki, K., Sci. Repts. Tohoku Univ., 17, Série 1, 877-881 (1928)
- 28Mor Morgen, R.A., Swenson, L.G., Nix, F.C. et Roberts, E.H., Proc. Inst. Met., Div. AIME, p. 345, (1928).
- 28Nat Natta, G. et Passerini, L., Gazz. Chim., 58, 541, (1928).
- 29Bau Bauer, O. et Hansen, M., Z. Metallk., 21, 147-190 (1929).
- 29Gue Guertler, W.M. et Leitgeb, W., Vom Erz zum Metallischen Werkstoff, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, p. 391, (1929).
- 29Van Van Wert, L.R., Met. Alloys, 1, 200 (1929).

- 30Aok Aokia, N. et Waki, M., Res. Bull. Government Printing Bur. Japan, n°21, (1930).
- 30Bun1 Bunting, E.N., J. Am. Ceram. Soc, 13(1), 5-10 (1930).
- 30Bun2 Bunting, E.N., J. Res. Natl. Bur. Std., 4(1), 131-136, (1930).
- 30Kaw Kawakami, M., Sci Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 19, 521-549, (1930).
- 30Yol Yoldi, F., An. Soc. Espan. Fis. Quim., 28, 1055-1065 (1930).
- 31Bri Briesemeister, S.V., Z. Metallk. 23, 225-230, (1931).
- 31Far Faruq, M.O., Proc. 15<sup>th</sup> Indian Sci. Congr., p. 176, 1928; sommaire dans J. Inst. Metals, 47, 520, (1931).
- 31Hod Hodge, J.M. et Heyer, R.H., Metals & Alloys, 5, 297-301 et 313 (1931).
- 31Iwa Iwase, K. et Aoki, N., Kinzoku-no-Kenkyu, 8, 253, (1931).
- 32Blu Blumenthal, B., Metals and Alloys, 3, 181 (1932).
- 32Bum Bumm, H., Thesis Tech. Hochschule, Berlin, Allemagne, (1932); cité par Kleinheisterkamp, H., Erzmetal., 1, 65, (1948).
- 32Bun Bunting, E.N., Bur. Standards J. Research, 8 (2), 279-287 (1932).
- 32Hol Holgersson, S., Z. Anorg. Allg. Chem., 204 (4), 378-381 (1932).
- 32Koh Kohlmeyer, E.J., Metall u. Erz, 29, 108-109 (1932)
- 32Ves1 Veszeka, J., Banyasz. Kohasz. Lapok, 65, 212-237 (1932).
- 32Ves2 Veszeka, J., Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. ungar. Hochschule Berg. Forstw. Sopron, 4, 186 (1932).
- 32War1 Wartenberg, H.V. et Prophet, E., Z. Anorg. Allgem. Chem., 208, 369-379 (1932).
- 32War2 Wartenberg, H.V. et Reuch, H.J., Z. Anorg. Allg. Chem., 207 (1), 1-20 (1932).

- 32Wil Williams, G.K., Proc. Australasian Inst. Mining and Met., 58, 47 (1925); 87, 75 (1932).
- 33Gar Garre, B. et Vollmert, F., Z. Anorg. Allg. Chem., 210, 77 (1933).
- 33Has Hass, K. et Jellinek, K., Z. Anorg. Chem., 212, 356-361 (1933).
- 34Bau Bauer, O. et Hansen, M., Z. Metallk., 26, 39, (1934).
- 34Bor Borelius, G., Ann. Physik, Series 5, 20, 57, (1934).
- 34Bre Brett, P.R. et Kullerud, G., Carnegie Inst. Washington Yearb., 63, 202-204 (1933/34).
- 34Gue1 Guertler, W. et Landau, G., Z. Anorg. Allchem. Chem., 218, 321-345, (1934).
- 34Gue2 Guertler, W. et Landau, G., Metall. U. Erz., 31, 169-179, (1934).
- 34War Waring, R.K., Anderson, E.A., Springer, R.D. et Wilcox, R.L., Trans. Metall. Soc. AIME, 111, 254-263 (1934).
- 35Bau Bauer, O. et Tonn, W., Z. Metallk., 27, 183-187, (1935).
- 35Hof Hofmann, W., Z. Kristallographie, 92, 161 (1935).
- 35Jel Jellinek, K. et Wannow, H.H., Z. Elektrochem., 41, 346-362 (1935).
- 35Wea Weaver, F.D., J. Inst. Met., 56, 209-239 (1935).
- 36Dic Dice, C.M., Oldright, G.L. et Brighton, T.B., Trans. Met. Soc. AIME, 121, 127-155, (1936).
- 36Jan Janěcke, E., Z. Elektrochem., 42, 375, (1936).
- 36Mad Maddocks, W.R. et Claussen, G.E., Iron Steel Inst. Spec. Rept., 14, 97-124, (1936).
- 36Shv Shvetsov, B.S., «Introduction to the Chemistry of Silicon», en russe, Moscou, p. 132, (1936).
- 36Str1 Strickler, H.S. et Seltz, H., J. Am. Chem. Soc., 58, 2084-2093 (1936).

- 36Str2 Strohfeldd, E., Metall und Erz, 33(21), 561-572 (1936).
- 36Von Von Samson-Himmelstjerna, H.O., Z. Metallk., 28, 197-201 (1936).
- 37Bra Bray, J.L., Trans. Metall. Soc. AIME, 124, 199-207 (1937).
- 37Chi Chipman, J. et Ta, Li, Trans. Am. Soc. Metals, 25, 435 (1937)
- 37Jan Janëcke, E., Z. Metallk, 29, 367, (1937).
- 37Sem Semionov, A.A., Poligraficheskoe Proizvodstvo, n°3, (1937).
- 37War Wartenberg, H.V., Reush, H.J. et Saran, E., Z. Anorg. Allg. Chem., 230, 257 (1937).
- 38Hew Hewitt, R.L., Econ. Geol., 33, 305-338 (1938).
- 39Gue Guertler, W., «W. Metalltechnisches Taschenbuch», J.A. Barth, Leipzig, (1939).
- 39Gug Guggenheim, E.A., Proc. Roy. Soc., A148, 1035, 304, (1939); Fowler, R.H. et Guggenheim, E.A., Statistical Thermodynamics, Cambridge, 350-366, (1939).
- 40Jan Janëcke, E., Kurzgefaßtes Handbuch aller Legierungen, Leipzig: Spamer (1937); Nachtrag, Berlin, Kiepert (1940).
- 40Mon Mondain-Montval, P. et Gabriel, G., Bull. Soc. Chim. de France, 7, 113, (1940).
- 40Smi Smirnov, V.I. et Serikov, E.P. Trudy Ural. Ped. Inst., 14, 69, (1940).
- 40Van Van Hofe, H. et Hanemann, H., Z. Metallk., 32, 112 (1940).
- 41Hof Hofmann, W., Z. Metallk., 33, 61 (1941).
- 41Kap Kapustinskii, A. F. et Chentzova, L.G., Compt. Rend. Dokl. Acad. Sci. U.R.S.S., 30, 489 (1941).
- 41Sch Schrader, A. et Hanemann, H., Z. Metallk., 30, 2 (1941).
- 41Sem Semionov, A.A., Poligraficheskoe Proizvodsto, No 7 (1935), "Tipografskie Splavy", Gizlegprom, Moscou-Leningrad (1941).

- 41Ura Urazov, G.G. et Sokolova, M.A., *Izv. Sektora Fiz-Khim. Analiza, Inst. Obshch. Neorg. Khim., Akad Nauk SSSR*, 14, 320 (1941).
- 42Mat Mataba, S. et Unotoro, T., *J. Iron Steel Inst. Japan*, 28, 651 (1942).
- 43Blu Blumenthal, B., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Tech. Pub. #1634* (1943).
- 43Dan Dannenmuller, M., *Rev. Mét.*, 40, 85 (1943).
- 43Gel Geller, R.F. et Bunting, E.N., *J. Research Nat. Bur. Standards*, 31, 255-270 (1943).
- 43Pel Pellini, W.S. et Rhines, F.N., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 152, 65-71 (1943).
- 44Blu Blumenthal, B., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 156, 240-250 (1944).
- 44Muz Muzaffar, S.D., Chand, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1374-1380 (1944).
- 46Ear Earle, L.G., *J. Inst. Metals*, 72, 403-413 (1946).
- 47Hub Hubicki, W. et Lechowski, *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodoska, Lublin, Pologne, Sect. AA2*, 33-43, (1947).
- 47Jol Jollivet, L., *Comptes Rendus*, 224, 1822, (1947).
- 48Háj Hájicek, O., *Hutnické Listy*, 3, 265-270, (1948).
- 48Hen Henglein, E. et Köster, W., *Z. Metallk.*, 39, 391-400, (1948).
- 48Jol Jollivet, L., *Compt. Rend.*, 226, 2076-2077 (1948).
- 48Kle Kleinheisterkamp, H., *Z. Erzbergbau und Metallh.*, 1(3), 65-72, (1948).
- 48Red Redlich, O. et Kister, A.T., *Ind. Engng. Chem.*, 40, 345, (1948).
- 48Rig Rigamonti, R., *Gazz. Chim. Ital.*, 76, 474-484 (1948).
- 48Rob1 Robinson, S.C., *Econ. Geol.*, 43, 293-312 (1948).
- 48Rob2 Robinson, S.C., *Univ. of Toronto Studies, Geol. Ser.*, 48, 54-70, (1948).

- 49Hul Hultgren, R. et Lever, S.A., Trans. Metall. Soc. AIME, 185, 67-71 (1949).
- 49Jol1 Jollivet, L., Compt. Rend., 228, 1495-1497 (1949).
- 49Jol2 Jollivet, L., Compt. Rend., 228, 1128-1130 (1949).
- 49Kle Kleppa, O.J., J. Am. Chem. Soc., 71(10), 3275-3280 (1949).
- 49Mor Morris, J.P. et Williams, A.J., Trans. Am. Soc. Metals, 47, 1425 (1949).
- 49Ste Stell, A., Tablizi dawlenia parov individualnich westestv., Gossudarstwenoe izdatelstwo innostrannoi literatury, Moscou (1949), donnée dans [77Dim2].
- 50Geg Geguzin, Y.E. et Pines, B.Y., Dokl. Akad. Nauk USSR, 75, 535 (1950).
- 50Joh Johannsen, F. et Lange-Eicholz, K.H., Erzmetall, 3, 397-402 (1950).
- 50She Sherman, C.W., Elvander, H.I. et Chipman, J., Trans. Metall. Soc. AIME, 188, 334-340 (1950).
- 50Sud Sudo, K., Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. A., 2, 519-530 (1950)
- 50Vog Vogel, R. et Zastera, A., Z. Metallk., 41, 14 (1950).
- 51Ell Elliott, J.F. et Chipman, J., J. Am. Chem. Soc., 73, 2682-2693 (1951).
- 51Kle Kleppa, O.J. et Weil, J.A., J. Am. Chem. Soc., 73, 4848-4850, (1951).
- 51Sch Schuhmann, R. Jr. et Moles, O.W., J. of Metals, Trans. AIME, 191, 235-241 (1951)
- 51Sei Seith, W., et Helmold, G., Z. Metallk., 42, 137-141 (1951).
- 51Sud Sudo, K., Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A, 2, 325-330 (1950).
- 52Ber Berezhnoi, A.S. et Karyakin, L.I., Dudavskii, I.F., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 83 (3), 401 (1952).
- 52Fuk Fuke, Y. et Kondo, A., J. Jpn. Inst. Met., 16, 611-614 (1952).

- ‡
- 52Hir Hirakoso, K., Tanaka, T. et Watanabe, K., Mem. Fac. Eng. Hokkaido Univ. (Japan), 2, 125-132 (1952)
- 52Kle Kleppa, O.J., J. Am. Chem. Soc., 74, 6052-6056 (1952).
- 52Löh Löhberg, K., Schultz, E., Z. Metallk., 43, 50 (1952).
- 52Mor Morris, J.P., Trans. AIME, 194, 939 (1952).
- 52Saw Sawamura, H. et Mori, T., Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 14, 129-144, (1952).
- 52Sei Seith, W. et Johnen, H., Z. Elektrochem., 56, 140-143 (1952).
- 53Hag1 Hagiwara, H., Nippon Kinzoku Gakkaishi, 17, 176-179 (1953).
- 53Hag2 Hagiwara, H., J. Japan, Inst. Metals, 16 (9), 500-503 (1953).
- 53Ho Ho Teh-Hsuan, Hofmann, W. et Hanneman, H., Z. Metallk., 44, 127-129 (1953).
- 53Mur Muracha, N.N., Spravochnik Metallurga po Tsvetnim. Metallam., Metallurg - Izdat., 1, 303 (1953) cité par [76Kop2]
- 53Vog Vogel, R., Z. Metallk., 44, 133-135 (1953).
- 53Yag Yagihashi, T., Nippon Kinzoku Gakkaishi, 17, 483-487 (1953)
- 54Dav Davey, T.R.A., Trans. Metall. Soc. AIME, 200, 838-848 (1954).
- 54Geb Gebhardt, E. et Obrowski, W., Z. Metallk., 45, 332 (1954).
- 54Gon Gonser, U., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 1, 1-20 (1954).
- 54Hof Hofmann, W. et Kohlmeyer, J., Z. Metallk., 45, 339 (1954).
- 54Ros Rosenqvist, T., J. Iron Steel Inst., 176 (1), 37-57 (1954).
- 54Sud Sudo, K., Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho, 10(1), 45-56 (1954).
- 55Ber Berezhnoi, A.S. et Karyakin, L.I., Tsvetn. Metal., 2, 26 (1955).

- 55Cor Cordier, J.A. et Chipman, J., *J. Metals* 8, 905 (1955).
- 55Hah Hahn, H. et De Lorent, C., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 279 (5/6), 281-288 (1955).
- 55Kle1 Kleppa, O.J., *J. Phys. Chem.*, 59, 354-361 (1955).
- 55Kle2 Kleppa, O.J., *J. Phys. Chem.*, 59, 175-181 (1955).
- 55Nov Novoselov, S.S., *Tsvetn. Met.*, No. 3, 15 (1955).
- 55Pel Pelzel, E., *Metall.*, 9, 692-694, (1955).
- 55Sei Seith, W., Johnen, H. et Wagner, J., *Z. Metallk.*, 46 (11), 773-779 (1955).
- 55Ura Urazov, G.G. et Vanyukov, A.V., *Sbornik Nauk. Trudov. Moskov. Inst. Tsvetn. Metal. I Zolota.*, 25, 112-124 (1955).
- 56Ave Avetisyan, Kh. K. et Gnatyshenko, G.I., *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Gorn. Dela, Met. Stroit et Stroim.*, 6, 11-25 (1956).
- 56Blo Bloem, J. et Kröger, F.A., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, 7, 1-14 (1956)
- 56Del Delorme, C., *Acta Crystallogr.*, 9 (6), 200 (1956).
- 56Gil Gilbert, I.G.F. et Kitchener, J.A., *J. Chem. Soc.*, 3922 (1956).
- 56Hag1 Hagiwara, H., *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 20, 582-584 (1956).
- 56Hag2 Hagiwara, H., *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 20, 579-581 (1956).
- 56Hag3 Hagiwara, H., *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 20(11), 635-637, (1956).
- 56Hau Haughton, T.L., *J. Inst. Metals*, 85, 261 (1956).
- 56Kle Kleppa, O.J., *J. Phys. Chem.*, 60, 446-452 (1956).
- 56Mor Morris, J.P. et Zellars, G.R., *Trans. AIME*, 206, 1086-90, (1956).
- 56Nes Nesmeyanov, A.N., Iofa, B.Z., Strelnikov, A.A. et Fursov, V.G., *Zh. Fiz. Khim.*, 30, 1250, (1956).



- 56Pel Pelzel, E., Metall., 10, 1023-1028, (1956).
- 56Por Porter, B. et Feinlieb, M., J. Electrochem. Soc., 103, 300-303 (1956).
- 56Val Valenti, V., Oleari, L. et Fiorani, M., Gazz. Chim. Ital., 86, 930-941 (1956).
- 56Wit Wittig, F. et Huber, F., Z. Electrochem., 60, 1181-1192 (1956).
- 57Add Addamiano, A. et Dell, P.A., J. Phys. Chem., 61, 1020-1021 (1957).
- 57Ala Alabyshev, A.F. et Morachevskii, A.G., Russ. J. Inorg. Chem., 2, 669-675 (1957).
- 57Ari Ariya, S.M., Morozova, M.P., Huan, T. et Volf., E., Zh. Obschei Khimii, 27, 293 (1957).
- 57Bou Bourgon, M., Derge, G. et Pound, G.M., J. of Metals, Trans. AIME, 209, 1454-1458 (1957)
- 57Fio Fiorani, M. et Oleari, L., Metallurgia Italiana, 9, 680-683, (1957).
- 57Hel Hellowell, A. et Hume-Rothery, W., Phil. Trans. Roy. Soc. London, A249, 417-459, (1957).
- 57Hum Hume-Rothery, W. et Burns, J., Philos. Mag., 2, 1177-1196, (1957).
- 57Kri Krivsky, W.A. et Schuhmann, R., Journal of Metals, 9, 981-988 (1957).
- 57Lin Linder, E., Z. Metalik., 42, 377, (1951).
- 57Ric Richardson, F.D. et Pillay, T.C.M., Trans. Inst. Min. Met., 66(7), 309-330, (1956-57).
- 57Sve Svechnikov, V.N. et Shurin, A.K., Dokl. Akad. Nauk. Ukr. RSR, 1, 27-29, (1957).
- 57Tay Taylor, J.W., Rev. métall., 54, 960-970, (1957).
- 58Ada Adachi, A. et Morita, Z., Tetsu To Hagane, 44, 637 (1958).
- 58Alc1 Alcock, C.B., Int. J. Appl. Radiation Isotopes, 3, 135-142 (1958)

- 58Alc2 Alcock, C.B. et Richardson, F.D., *Acta Metallurgica*, 6, 385-395 (1958).
- 58Bog Bog, S. et Rosenqvist, T., "Thermodynamics of Metal Sulphides: A Thermodynamic Study of the Iron Sulphide-Iron Oxide Melts", Meddelse nr 12 Fra. Metallurgisk Komite, Trondheim (1958).
- 58Ger Gershman, R.B., *Zh. Fiz. Khim.*, 32 (12), 258 (1958).
- 58Gna Gnatyshenko, G.I., Ph.D. Thesis, Acad. of Science of Kazakhstan (1958) cité par [59Nes]
- 58Gor Gorman, J.W. et Preckshot, G.W., *Trans. Met. Soc. AIME*, 212, 367-373, (1958).
- 58Mor Morachevskii, A.G., *Zh. Prikl. Khim.*, 31, 1266-1269 (1958).
- 58Mül Müller, E., Publication privée, Université de Munich (1958) cité par Wittig, F.E., *Z. Elektrochem.*, 63, 327-341 (1959).
- 58Nak Nakagawa, Y., *Acta Metall.*, 6, 704-711, (1958).
- 58Ros Rosenthal, F.D., Mills, G.J. et Dunkerley, F.J., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 212, 153-161 (1958).
- 58Sil Silvey, G.A., *J. Appl. Physics*, 29, 226-227, (1958).
- 58Wit Wittig, F. et Huber, F., *Z. Chem. (Frankfurt)*, 18, 330-347 (1958).
- 59Aok Aoki, N., *Asian Printer*, n° 1, 2, (1959).
- 59Fio Fiorani, M. et Oleari, L., *La Ricerca Scient.*, 29(11), 2349-2358, (1959).
- 59Fle Fleisher, B. et Elliott, J.F., *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, Natl. Phys. Lab., Proc. Symp., Teddington, England, June 1958, H.M.S.O., No 9, vol. I, Paper 2F, 12 pp., (1959).
- 59Har Hartmann, H., Ensslin, F. et Wunderlich, E., *Z. Erzbergb. Metallh.*, 12(9), 437-443, (1959).
- 59Lan Lantratov, M.F., *Russ J. Inorg. Chem.*, 4 (9), 927-931 (1959).

- 59Lyo Lyons, V.J., J. Phys. Chem., 63, 1142-1144, (1959).
- 59Nes Nesterov, V.N. et Ponomarev, V.D., Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Met., Obogashcheniya i Ogneuporov, 3(6), 64-72 (1959)
- 59Pal Palatnik, L.S. et Fedorov, G.V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 120, 79 (1959).
- 59Pel Pelzel, E., Erzmetall, 12 (11), 558-561 (1959).
- 59Pon Ponomarev, V.D. et Kurmangaliyev, M.K., USSR Abstr. of Metallurgy 1, part A, 9/10, 51 (1959).
- 59Pre Predel, B., Z. Physik. Chem., 20, 150-165 (1959).
- 59Sar Sarver, J.F., Katnack, F.L. et Hummel, F.A., J. Electrochem. Soc., 106 (11), 960-963 (1959).
- 59Sch Schenck, V.H. et Spieker, W., Archiv. Fur das Eisenhutt. 30(11), 641-648, (1959).
- 59Ter Terpilowski, J. et Kundys, E., Arch. Hutn., 4 (3), 233 (1959).
- 59Wit Wittig, F.E., Z. Elektrochem., 63, 327-341 (1959).
- 60Add Addamiano, A. et Aven, M., J. Appl. Phys., 31, 36-39 (1960)
- 60Alc Alcock, C.B. et Cheng, L.L., J. Iron Steel Inst. London, 195, 169 (1968).
- 60Ata Atarashiya, K. Uta, M., Shimoji, M. et Niwa, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 33, 706-710 (1960).
- 60Cla Clark, L.A., Bull. Soc. Econ. Geologists, 55(7), 1345-1382 (1960).
- 60Kno Knolle, K. et Löhberg, K., Z. Metallk., 51 (6), 350-353 (1960).
- 60Lor Lord, A.E. et Parlee, N.A., Trans. Met. Soc. AIME, 218, 644-646, (1960).
- 60Mil Miller, K.O. et Elliot, J.F., Trans. Met. Soc. AIME, 218(10), 900-910,(1960).

- 60Niw Niwa, K., Shimoji, M. et Mikuni, O., Nippon Kinzoku Gakkaishi, 24, 668-672 (1960).
- 60Pet Peterson, D.T. et Kontrimas, R., J. Phys. Chem., 64 (3), 362-364 (1960).
- 60Sch Schmalzried, H., Z. Phys. Chem. (Frankfurt Am. Main), 25 (3/4), 178-192 (1960).
- 60Yam Yamaguchi, G. et Miyabe, H., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 63, 562, 29A (1960).
- 61Bla Blanks, R.F. et Willis, G.M., Physical Chemistry of Process Metallurgy, Pt. 2, Interscience Publishers, New York, 991-1028 (1961).
- 61Che Cheng, L.L. et Alcock, C.B., Trans. Metall. Soc. AIME, 221, 295-300 (1961).
- 61Dav Davey, T.R.A., Physical Chemistry of Process Metallurgy, AIME Metallurgical Society Conference, vol. 7, G.R. St-Pierre Ed., Interscience Publishers, New York, NY, 581-600 (1961).
- 61Oel Oelsen, W., Schürmann, E. et Florin, C., Arch. Eisenhüttenw., 32, 719-728, (1961).
- 61Pod Podgornik, A., Cité par Oelsen et al., (1961).
- 61Rem1 Remen, T.F., Kheifets, V.L. et Vaisburd, S.E., Izv. Vyss. Ucheb. Zaved., Tsvetn. Met., 6 (4), 58-64 (1961).
- 61Rem2 Remen, T.F., Kheifets, V.L. et Vaisburd, S.E., Izv. Vyssh. Tvetn. Met., 58, 5 (1961).
- 61Ste Stevenson, D.A. et Wulff, J., Trans. Met. Soc. AIME, 221(4), 271-275, (1961).
- 62Dob Dobovisek, B. et Swajic, N., Rud.-Metal. Zb., 4, 350-360 (1962).
- 62Koh Koh, C.S., Ta Han Hua Hsueh Hui-Chih, 6(2), 133-142 (1962).
- 62Kup Kupka, F., Sb. Geol. Ved., Technol. Geochem. 2, 155-199 (1962).
- 62Lin Linares, R.C., J. Appl. Phys., 33 (5), 1747-1749 (1962).

- 62Nik Nikitin, Yu. P., Taranukhina, L.V., Seredina, L.R., Pushkareva, S.A., Popova, I.A. et Vershinina, N.V., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavadenii, Tsvetn. Met.*, 5 (1), 74-76 (1962).
- 62Sar Sarver, J.F. et Hummel, F.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 45(6), 304 (1962)
- 62Szk Szkoda, F., *Zeszyty Nauk Politech. Czestochow. Met.*, 7, 13-18, (1962).
- 62Wat1 Watanabe, M., Fukushima, S. et Koh, C., *Tohoku Daikaku Senko Seiren Kenkyusho Iho*, 18(2), 93 (1962).
- 62Wat2 Watanabe, M., Fukushima, S. et Koh C., *Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho*, 18 (2), 107-112 (1962).
- 62Wat3 Watanabe, M., Fukushima, S. et Koh C., *Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho*, 18 (2), 101-106 (1962).
- 63Gad Gadalla, A.M.M., Ford, W.F. et White, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 62 (1), 62 (1963).
- 63Ger Gerlach, J. et Grigel, J., *Metall*, 17(8), 802-804, (1963).
- 63Gla Glasser, F.P. et Dent Glasser, L.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (8), 377-380 (1963).
- 63Kog Kogan, V.A. et Semionov, A.A., *Zh. Fiz. Khim.*, 37 (4), 802 (1963).
- 63Mis Misra, S.K. et Chaklader, A.C.D., *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (10), 509 (1963).
- 63Nis Nishihara, K. et Izaki, T., *J. Min. Met. Inst. Japan*, 79, 283, (1963).
- 63Pin Pin, C. et Wagner, J.B., *Trans. Met. Soc. AIME*, 227, 1275-1281, (1963).
- 63Sug Sugiyama, T. et Inigaki, S., *Denki Senko*, 34(6), 469, (1963).
- 64Caf Cafasso, F.A., Feder, H.M. et Johnson, I., *J. Phys. Chem.*, 68, 1944-1948 (1964).
- 64Gad Gadalla, A.M.M. et White, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 63 (1), 45 (1964).

- 64Gob Gobrecht, H., Nelkowski, H. et Kampf, A., Phys. Verhand., 15, 57 (1964).
- 64Gro Gromakov, S.D. Zoroatskaya, I.V., Latypov, Z.M., Chvala, M.A., Eidelman, E.A., Badygina, L.I. et Zaripova, L.G., Russ. J. Inorg. Chem., 9, 1340-1341 (1964).
- 64Kaz Kazennov, B.A., Rost. KIRSTALLOV, Akad. Nauk SSSR, Inst. Kristallogr., 4, 101-112 (1964)
- 64Kon Kondrashev, Yu. D. et Omel'chenko, Yu. A., Russ. J. Inorg. Chem., 9(4), 512-516, (1964)
- 64Koz Kozuka, Z., Nakai, Y. et Moriyama, J., J. Jpn. Inst. Met., 28 (7), 407-412 (1964).
- 64Mor Moriyama, J., Kozuka, Z., Miura, H., Suiyokaishi, 15(4), 191-194, (1964).
- 64Sch Schmahl, N.G. et Muller, F., Arch. Eisenhüttenw., 35 (6), 527-532 (1964).
- 64Sim Simpson, D.R., Econ. Geol., 59, 150-153 (1964).
- 64Tod1 Todd, D.D. et Oates, W.A., Trans. Metall. Soc. AIME, 230, 244-246 (1964).
- 64Tod2 Todd, D.D., M.Sc. Thesis, Univ. New South Wales, Australia (1964) cité dans Todd, D.D. et al., J. Inst. Metals, 93, 302-308 (1964-65).
- 64Tou Toulmin, P. et Barton, P.B., Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 641-671, (1964).
- 65Arg Argyle, J.F. et Hummel, F.A., Glass Industry, 46(12), 710-718 (1965).
- 65Bud Budde, J. et Sauerwald, F., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 42 (1/2), 230 (1965).
- 65Bur Buresch, F.E., Z. Metallk., 56(11), 804-812, (1965).
- 65Cha Chase, A.B. et Wolten, G.M., J. Am. Ceram. Soc., 48 (5), 276-277 (1965).

- 65Cle Cleveland, S.T., Okajima, K. et Pehlke, R.D., J. Phys. Chem., 69(12), 4085-4090, (1965).
- 65Dit Ditman, A.V. et Vechko, I.N., J. Inorganic Materials (U.S.S.R.), 1 (9), 1394-1399 (1965).
- 65Hen Hennig, V. et Pawlek, F., Z. Erzbergbau Metallh., 18(6), 293-297, (1965).
- 65Oka Okajima, K. et Pehlke, R.D., J. Japan Inst. Metals (Sendai), 29, 961, (1965).
- 65Sch Schürmann, E. et Kaune, A., Z. Metallkd., 56, 453-461, (1965).
- 65Seg Segnit, E.R. et Holland, A.E., J. Am. Ceram. Soc., 48 (8), 411 (1965).
- 65Sen Senyuta, S. Yu, Esyutin, V.S. et Taziev, Zh. Sh., Tr. Inst. Met. i Obogashch Akad. Nauk Kaz. SSR, 13, 22-24 (1965).
- 65Tod Todd, D.D., Oates, W.A. et Hall, E.O., J. Inst. Metals, 93, 302-308 (1964-65).
- 65Tor Torkar, K., Krischner, H. et Moser, H., Monatsh. Chem., 96, 423 (1965).
- 66Bar Barton, P.B. et Toulmin, P., Econ. Geol., 61(5) 815-849 (1966).
- 66Bui Buist, D.S., Gadalla, A.M.M. et White, J., Mineral. Mag., 35 (273), 731-741 (1966).
- 66Chu Chudakov, I.P. et Morachevskii, A.G., J. Appl. Chem. USSR, 39, 1534-1536 (1966).
- 66El'k El'Khasan, A., Abdel-Aziz, K., Vertman, A.A. et Samarin, A.M., Izvest. An SSSR, Metally, 3, 19-30, (1966).
- 66Gad1 Gadalla, A.M.M. et White, J., Trans. Brit. Ceram. Soc., 65 (1), 1-17 (1966).
- 66Gad2 Gadalla, A.M.M. et White, J., Trans. Brit. Ceram. Soc., 65 (4), 181-190 (1966).
- 66Ger Gerlach, J., Hennig, U. et Trettin, K., Erzmetall, 19, 458-463 (1966).

- 66Jay Jayaraman, A., Anantharaman, T.R. et Klement, W., J. Phys. Chem. Solids, 27, 1605-1609, (1966).
- 66Kry Krysko, W.W , Erzmetall, 19(12), 121-127, (1966).
- 66Mil Miller, E. et Komarek, K.J., Trans. Met. Soc. AIME, 236, 832-840, (1966).
- 66Ofi Ofiserov, A.A., Zhukhovitskii, A.A. et Pugoshchevich, P.P., Izv. Vys. Ucheb. Zaved., Chernye Metally, 9, 5 (1966).
- 66Pel Pelzel, E., Z. Metallk., 57, 118-121 (1966).
- 66Pri Prince, A., J. Less-Common Metals, 10, 365-368, (1966).
- 66Pys Pyshkin, Y.D., Chern. Met., 7, 21-24 (1966)
- 66Rud Ruddle, R.W., Taylor, B. et Bates, A.P., Trans. Inst. Mining Metall., 75, C1 - C12 (1966)
- 66For Forkar, K., Krishchner, H. et Moser, H., Ber. Deutsche Keram. Ges., 43 (4), 259-263 (1966).
- 66Ust Ust'yantsev, V.M., Sudakova, L.P. et Bessonov, A.F., Russian J. Inorg. Chem., 11(5), 631 (1966).
- 66Yaz Yazawa, A., Azakami, T. et Kawashima, T., J. Min. Met. Inst. Jpn., 82, 519-524, (1966).
- 67Boc Bochvar, A.A., Ekatoval, A.S., Panchenko, E.V. et Sidokhin, Y.F., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 174, 863-64, (1967).
- 67Bre Brett, R. et Kullerud, G., Econ. Geol., 62(3), 354-369 (1967).
- 67Com Comei, J.T., Croft, J., Kestigian, M. et Carter, J.R., Mater. Res. Bull., 2, 293-302 (1967).
- 67Cra Craig, J.R., Miner. Deposita. 1 (4), 278-306 (1967).
- 67Dar Darken, L.S., Trans. Metall. Soc. AIME, 232, 90-96, (1967).



- 67El-S El-Shahat, R.M., Gadalla, A.M.M. et White, J., "In Science of Ceramics", Vol. 3, Ed. G.H. Stewart, Academic Press Inc. (London) Ltd, p. 129 (1967).
- 67Gad Gadalla, A.M.M., "In Science of Ceramics", Vol. 3, Ed. G.H. Stewart, Academic Press Inc. (London) Ltd., p. 180 (1967).
- 67Har Harari, A. et Théry, J., Comptes rendus, Série C, 264 (1), 84-86 (1967).
- 67Jac Jacobs, J.J., Maes, R.H. et De Strycker, R.E., Trans. Met. Soc. AIME, 239, 1166-1171, (1967).
- 67Jen Jena, A.K. et Bever, M.B., Trans. Metall. Soc. AIME, 239(11), 1861-1862 (1967).
- 67Kop Kopylov, N.I., Rus. J. Inorg. Chem., 12 (10), 1494-1498 (1967).
- 67Mis Mishra, G. et Kumar, R., N.M.L. Tech. J., 9 (4), 22 (1967).
- 67Peh1 Pehlke, R.D. et Okajima, K., Trans. Metall. Soc. AIME, 239(9), 1351-1357 (1967).
- 67Peh2 Pehlke, R.D., Okajima, K. et Moore, T.L, J. Electrochem. Soc., 114 (8), 800-804 (1967).
- 67Pri Prince, A., J. Less-Common Metals, 12, 107-116, (1967).
- 67Sys Sysoev, L.A., Raiskin, E.K. et Gur'ev, V.R., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater., 3(2), 390 (1967)
- 67Woo Woolley, F. et Elliott, J.F., Trans. TMS-AIME, 239, 1872-1883, (1967).
- 67Wri Wriedt, H.A., Trans. Met. Soc. AIME, 239(8), 1120-1128 (1967).
- 67Yos Yoshida, K., Ban-ya, S. et Fuwa, T., Hetsu to Hagane, 53, 783 (1967)
- 67Zun Zunkel, A.D. et Larson, A.H., Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1), 1771-1775 (1967).
- 68Asa Asano, N. et Wada, M., Suiyokai-shi, 16(7), 385-388 (1968).
- 68Ban Ban-ya, S. et Chipman, J. Trans. Metall. Soc. AIME, 242, 940 (1968).

- 68Bur Burgmann, W., Urbain, G. et Froberg, M.G., Mémoires Sci. Rev. Metall, 65 (7/8), 567-578 (1968).
- 68Cas Castanet, R., Bros, J.P. et Laffitte, M., J. Chim. Phys., 65(9), 1536 (1968).
- 68Hag Hager, J.P. et Wilkomirsky, I.A., Trans. Metall. Soc. AIME, 242, 183-189 (1968).
- 68Ita Itagaki, K. et Yazawa, A., J. Jpn. Inst. Met., 32, 1294-1300 (1968).
- 68Jam Jambor, J.L., Canad. Miner., 9, 7-24 (1967); 9, 507-521 (1968).
- 68Kar Karnowski, M.M. et Rosenzweig, A., Trans. Met. Soc. AIME, 242, 2257-2261, (1968).
- 68Koz Kozuka, Z., Oishi, T. et Moriyama, J., J. Jpn. Inst. Met., 32(2), 136-142 (1968).
- 68Kux Kuxmann, J. et Kurre, K., Erzmetall, 21, 199-209 (1968).
- 68Lup Lupis, C.H.P. et Elliott, J.F., Acta Metallurgica, 14(4), 529-538, (1968).
- 68Nav Navrotsky, A. et Kleppa, O.J., J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (2), 479-498 (1968).
- 68Rol Roland, G.W., Miner. Deposita, 3(3), 249-260, (1968).
- 68Sir Sirota, N.N. et Smolyarenko, E.M., Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, 6, 234-236 (1968).
- 68Vai Vaisburd, S.E. et Remen, T.F., Russ. J. Phys. Chem., 42(3), 389-391, (1968).
- 68Yaz1 Yazawa, A., Kawashima, T. et Itagaki, K., J. Jpn. Inst. Met., 32, 1281-1287 (1968).
- 68Yaz2 Yazawa, A. et Koike, K., J. Min. Metall. Inst. Jpn., 84 (967), 1593-1596 (1968).
- 68Yaz3 Yazawa, A., Gubcova, A. et Ujiie, H., Bull. Res. Inst. Min. Dress. and Met., Tôhoku Univ., 24 (1-2), 105-109 (1968).

- 69Ans Ansara, I., Desre, P. et Bonnier, E., J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 66(2), 297-301, (1969).
- 69Aza Azakami, T. et Yazawa, A., J. Min. Metall. Inst. Jpn., 85(970), 97-102, (1969).
- 69Bar Barton, P.B., Geochimica et Cosmochimica Acta, 33, 841-857 (1969)
- 69Bun Bündel, A.A. et Vishnyakov, A.V., Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. 62, 87-89 (1969).
- 69Ekl Eklund, G., J. Inst. Metals, 97 (12), 383-384 (1969).
- 69Glu Gluck, J.V. et Pehlke, R.D., Trans. Metall. Soc. AIME, 245(4), 711-714, (1969).
- 69Hag1 Hager, J.P. et Walker, R.A., Trans. Metall. Soc. AIME, 245(10), 2307-2312 (1969).
- 69Hag2 Hager, J.P. et Zambrano, A.R., Trans. Metall. Soc. AIME, 245, 2313-2318 (1969).
- 69Hul Hultgren, R. et Sommelet, P., Proc. 1<sup>st</sup> Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics, Varsovie (1969).
- 69Kul Kullerud, G., Amer. J. Sci., 267(A), 233-256, (1969).
- 69McC McClincy, R.J. et Larson, A.H., Trans. Met. Soc. AIME, 245(1), 173, (1969).
- 69Mih Miha'op, P.B., Ph. D. Thesis, University of Birmingham, (1969) cité par [74Bai]
- 69Mos Moser, Z., Arch. Hutnictwa, 14, 371-420 (1969).
- 69Pta Ptak, W., Moser, Z. et Zabdyr, L., Rev. Roumaine Chimie, 14 (7), 851-868 (1969).
- 69Sal Salanci, B. et Moh, G.H., Neues Jahrb. Mineral., Abh., 112 (1), 63-95 (1969).
- 69Ste Stempok, M. et Moh, G.H., Vestn. Ustred. Ustavu. Geol., 44 (6), 379-381 (1969).

- 69Tog Toguri, J.M. et Santander, N.H., *Can. Met. Quarterly*, 8(2), 167-171 (1969)
- 69Wee Weeks, J.R. et Romano, A.J., *Corrosion*, 25(3), 131-136, (1969).
- 69Zal Zalazinskii, A.G., Balakirev, V.F., Chebotaev, N.M. et Chufarov, G.I., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14 (3), 326-327 (1969).
- 70Aza Azakami, T., *Nippon Kogyo Kaishi*, 86(992), 865-869 (1970).
- 70Azu Azuma, K., Goto, S. et Takebe, N., *Nippon Kogyo Kaishi*, 86(981), 35-40, (1970).
- 70Bar Bartlett, H.E., Neethling, A.J. et Crowther, P., *J. Chem. Thermodyn.*, 2, 583-590 (1970).
- 70Bha Bhattacharya, J.P. et Reynolds, K.A., Travail non publié, Université de Aston, Birmingham (1970).
- 70Bun Bundel, A.A., Vishnyakov, A.V. et Zubkovskaya, V.N., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 6(7), 1248 (1970).
- 70Efr Efremkin, V.V., Bakhireva, L.D. et Ivanova, S.V., *Tru. Inst. Met., Sverdlovsk*, 19, 121-124 (1970).
- 70Fis Fischer, A.K. et Johnson, S.A., *J. Chem. Eng. Data*, 15, 492-495 (1970).
- 70Gar Garvin, P.L., *Diss. Abstr. Int. B.*, 30 (11), 5100 (1970).
- 70Hof Hofmann, W., «Lead and Lead Alloys, Properties and Technology», Springer-Verlag, New-York, (1970).
- 70Kau Kaufman, L., Bernstein, H., "Computer Calculation of Phase Diagrams", Academic Press, New York and London (1970).
- 70Mik Mikhalev, A.A., Kalashnikova, L.D., Levantsova, N.S., Glagoeva, A.A. et Boev, E.I., *Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. Lyuminoforov Osobo Chist. Veshchestv*, 3, 85 (1970).
- 70Mos Moser, Z., *Arch. Hutn.*, 15 (4), 385-402 (1970).
- 70Nag1 Nagamori, M. et Rosenqvist, T., *Met. Trans.* 1, 329-330 (1970).

- 70Nag2 Nagamori, M. Hatakeyama, T. et Kameda, M., *Trans. Japan Inst. Metals*, 11, 190-194 (1970)
- 70Oka Okayima, K. et Sakao, H., *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 11, 180-184 (1970).
- 70Oya Oya, S. et Kamio, A., *Shindo Gijutsu Kenkyukai-shi*, 2 (1), 236-243 (1970).
- 70Pel Pelton, A.D. et Flengas, S.N., *Can. J. Chemistry*, 48(13), 2016-2020 (1970)
- 70Roz Rozlovskii, A.A., Assanovich, K.S., Gamalii, L.I. et Arzamastsev, Yu.S., *Opyt. Sozdaniya Vnedreniya Krupn. Electroterm. Oborud.*, 112-117, (1970); sommaire dans *Ref. Zh. Met.*, n°3A94, (1971).
- 70Shi Shishkin, N.N., Vaisburd, S.E. et Remen, T.F., *Zap. Vses. Mineral. Obshchest.*, 99(3), 320-327, (1970).
- 70Yos Yoshii, C. et Takahashi, *Gakushin* 19, No. 9038, janvier 1970.
- 71Bal Bale, C.W. et Toguri, J.M., *J. Thermal Analysis*, 3, 153-167 (1971).
- 71Bha Bhattacharyya, J.P. et Reynolds, K.A., *J. Inst. Met.*, 99, 350-352 (1971).
- 71Bod Bode, J., Gerlach, J. et Pawlek, F., *Erzmetall*, 24, 480-485, (1971).
- 71Dee Deev, V.I., Rybnikov, V.I., Goldobin, V.P. et Smirnov, V.I., *Russian J. Phys. Chem.*, 45(12), 1730-1732, (1971).
- 71Efr Efremkin, V.V., Ivanova, S.V., Arzamastsev, Yu.S. et Bakhireva, *Vak. Protsessy Tsvet. Met.*, 67-71, (1971).
- 71Fru Fruehan, R.J., *Metall. Trans.*, 2 (4), 1213-1218 (1971).
- 71God Godovikov, A.A., «Processes for the Synthesis and Growth of Crystals and Films of Semiconductor Materials», en russe, *Izd. Nauka, Novosibirsk*, p. 160, (1971).
- 71Jac Jakob, K.T. et Jeffes, J.H.E, *J. Chem. Thermodyn.*, 3, 433-443 (1971).
- 71Jor Jordan, A.S., *J. Electrochemical Soc.*, 118 (8), 1362-1365, (1971).

- 71Kun Kunchev, N., Dobrev, N., *Metallurgiya*, 7, 15 (1971).
- 71Lyu Lyubman, L. Ya., Senyuta, S. Yu., Esyutin, V.S. et Nurgaliev, L. Ya., *Vak. Protsessy Tsvet. Met.*, 109-114 (1971).
- 71Mor1 Morozov, A.N. et Ageyev, Yu. A., *Russ. Metall.*, 4, 78-81, (1971).
- 71Mor2 Morachevskii. A.G., *Elektrokhim. Rafinirov. Tyazhel. Legkoplav. Met. Rasplav. Solei.*, "Naukova Dumka", Kiev, 37-41 (1971).
- 71Nav Navrotsky, A. et Muan, A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 35 (1971).
- 71Roy Roychowdhury, P.J. et Ghosh, A., *Met. Trans.*, 2, 2171-2174 (1971).
- 71Vai Vaisburd, S.E. et Zedina, I.N., *Russ. J. Phys. Chem.*, 45 (8), 1156-1157, (1971)
- 72Alt Altman, R. et Kellogg, H.H., *Trans. Inst. Mining Metall.*, 81, C163-C175 (1972)
- 72Ber Beranek, M. et Flemr, V., *Sb. Prednasek-Semin. Difuse Termodyn. Kovu Slitin*, 190-193 (1972).
- 72Bud Budurov, S., Kovatchev, P., Stojčev, N. et Kamenova, Z., *Z. Metallkunde*, 63(6), 348-350, (1972).
- 72Blu Bludova, L.N., Voronin, G.F. et Gersimov, Ya.I., *Russian J. Phys. Chem.*, 46 (9), 1279-1282 (1972).
- 72Cod Codron, B., Perrot, P. et Tridot, G., *C.R. Acad. Sci. Sér. C.*, 274, 398-400 (1972).
- 72Coo Cooley, R.F. et Reid, J.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 395 (1972).
- 72Das Das, S.K. et Ghosh, A., *Met Trans.*, 3, 803-806 (1972).
- 72Dec Deev, V.I., Goldobin, V.P., Rybnikov, V.I. et Smirnov, V.I., *Zh. Fiz. Khim.*, 46 (6), 1407-1410 (1972).
- 72Dob Dobrev, N. et Kunchev, N., *Metallurgiya (Sofia)*, 11-12, 30-33, (1972).

- 72Eva Evans, D.S., McLeod, J.I. et Prince, A., Metall. Chem., Proc. Symp., 1971, 459-468, (1972).
- 72Gol Goldobin, V.P., Deev, V.I. et Rybnikov, V.I., Tr. Ural Politekh. Inst., 204, 60-65 (1972).
- 72Gul Gul'din, I.T. et Rozlovskii, A.A., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Tsvetn. Met., 15 (1), 80-83 (1972).
- 72Leo Leoni, M. et Fortina, G., Rapport final, Projet INCRA, No. 194 (1972).
- 72Mat Matsushita, Y. et Sakao, H., Tetsu To Hagane, 58, 1535 (1972).
- 72Nov Novoselova, A.V., Zlomanov, V.P., Karbanov, S.G. et al., Progress in Solid State Chemistry, H. Reiss, J.O. McCaldin, Oxford, Pergamon Press, 85-91 (1972)
- 72Ono Ono, K., Iwamura, Y., Yamaguchi, A. et Moriyama, J., Nippon Kinzoku Gakkaishi, 36 (7), 701-704 (1972).
- 72Rem Remi, T., Conference Proceedings "Properties of Liquid Metals ", Tokyo (1972).
- 72Sch Schoonmaker, R.C. et Lemmerman, K.J., J. Chem. Eng. Data, 17(2), 139-143, (1972).
- 72Shc Shchepetkin, A.A. et Chufarov, G.I., Russ. J. Inorg. Chem., 17 (6), 792-794 (1972).
- 72Spe Spencer, P.J., Hayes, F.H. et Kubaschewski, Q., Rev. Chim. Miner, 9, 13, (1972).
- 72Ste Stel'makh, S.I., Tsimmergaki, V.A. et Sheka, T.A., Ukrain. Khim. Zhur., 38, 631 (1972).
- 72Tog Toguri, J.M. et Santander, N.H., Met. Trans., 3, 586-588 (1972)
- 72Uga Ugai, Y.A., Pshestanchik, V.R., Gukov, O.Y. et Anokhin, V.Z., Inorg. Mater. (USSR), 8(10), 1526-1528, (1972).
- 72Wes West, A.R. et Glasser F.P., J. Mater. Sci., 7, 895-908 (1972).

- 73Bra Bratanov, V., God. Nauchnoizsled. Proektno-Konstr. Inst. Tsvetna Metal. (Plovdiv.), 11, 63-72 (1973); 11, 73-88 (1973).
- 73Cla Clark, I.S.R., Baker, L.A. et Jenkins, A.E., Inst. Min. Metall. Trans., 82, C1 (1973).
- 73Gar Garvin, P.L., Neues Jahrb. Mineralog., Abhandl, 118, 235-267 (1973).
- 73Hut1 Hutchison, S.E. et Peretti, E.A., J. Less-Common Metals, 30(2), 306-308, (1973).
- 73Hut2 Hutchison, S.E. et Peretti, E.A., J. Less-Common Metals., 31 (3), 321-327 (1973).
- 73Hut3 Hutchison, S.E. et Peretti, E.A., J. Less-Common Metals, 31 (1), 101-109 (1973).
- 73Jag Jagannathan, K.P. et Ghosh, A., Met. Trans., 4 (6), 1577-1583 (1973).
- 73Kap Kapoor, M.L., Mathew, P.M. et Frohberg, M.G., Z. Metallk., 64, 569, (1973).
- 73Ker Kerby, R.C., Can. Mines Bur. Inv. Report IR 73-49, Dpt. Energy, Mines and Resources (1973).
- 73Kir Kirov, A.S., Boichev, A.P., Neikova, E.A. et Denev, D.G., Dokl Bolg. Akad. Nauk, 26 (11), 1505-1508 (1973).
- 73Maz Mazanek, C. et Baranowska-Buzek, A., Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskiej, Hutnictwo, 3, 143-149, (1973).
- 73Moh Mohapatra, O.P. et Frohberg, M.G., Z. Metallk., 64 (9), 643-647 (1973).
- 73Mos Moser, Z., Z. Metallk., 64 (1), 40-46 (1973).
- 73Pre Predel, B. et Emam, A., Z. Metallk., 64(9), 647-652, (1973).
- 73Ser Sergin, B.I., Vatolin, N.A. et Men, A.N., Izv. Akad. Nauk USSR, Metal., 3, 85 (1973).
- 73Siv Sivaramakrishnan, C.S., Mishra, G. et Kumar, R., Trans. Indian Inst. Metals, 26 (4), 9-13 (1973).



- 73Tho Thompson, W.T. et Hurkot, D.G., *Can. Met. Quart.*, 12 (1), 61-69 (1973).
- 73Toz Tozaki, Y., Iguchi, Y., Ban-ya, S. et Fuwa, T., *Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Proc. of the Intn. Symp. on Met. Chem., Applications in Ferrous Met., Univ. Sheffield, juillet 1971, Iron and Steel Inst., London*, 130-132, (1973).
- 74Bai Bailey, J.B.W. et Garner, F.A. *Minerals Sci., Engng.*, 6(2), 106-117 (1974).
- 74Bal Bale, C.W. et Pelton, A.D., *Met. Trans.*, 5, 2323, (1974).
- 74Bus Bushmanov, V.D., *Tr. Inst. Khim., Ural. Nauchn. Tsentr., Akad. Nauk USSR*, 29, 93, 1974.
- 74Gos Gosdopinov, G.G., Odin, I.N. et Novaselava, A.V., *Dokl. Bolg. Akad. Nauk*, 27, 933, (1974).
- 74Hay Hayashi, M., Azakami, T., et Kameda, M., *J. Min. Metall. Inst. Japan*, 90, 51-56 (1974).
- 74Kir1 Kirov, A., Boichev, A., Denev, D., Bratanov, V., Dobrev, N. et Neikova, F., *Metalurgiya (Sofia)*, 29 (5), 15-19 (1974).
- 74Kir2 Kirov, A.S., Boichev, A.P., Neikova, E.A. et Denev, D.G., *Dokl. Bolg. Akad. Nauk*, 27 (2), 231-233 (1974).
- 74Kux Kuxmann, J. et Fisher, P., *Erzmetall*, 27 (11), 533 (1974).
- 74Mos Moser, Z. et Zakulski, W., *Arch. Hutn.*, 19(1), 87-97, (1974).
- 74Mun Munir, Z.A., Benavides, M.E. et Meschi, D.J., *High Temp. Science*, 6(1), 73-79 (1974).
- 74Nav Navrotsky, A., *J. Solid State Chem.*, 11, 10-15 (1974).
- 74Shu Shurov, C.S., Ilyushchenko, N.G., Arfinogenov, A.I. et Mitrofanova, T.L., *Inst. Elektrokhim. Sverdlovsk, USSR, Deposited Document* (1974).
- 74Sig Sigworth, G.K. et Elliott, J.F., *Metal Sci.*, 8, 298, (1974).

- 74Sul Suleimanov, D.M. Mamedov, A.N. Kuliev, A.A., *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Khim. Khim. Tekhnol*, 17(3), 365-367, (1974).
- 74Zal Zaleska, E., *Rocz. Chem.*, 48(2), 195-200, (1974).
- 75Asa Asano, N. et Wase, K., *Mem. Ehime Univ. Sec. 3*, 8, 93-102, (1975).
- 75Fle Fleet, M.E., *American Mineralogist*, 60, 466-470 (1975)
- 75Fra Fray, D.J. et Savory, B., *J. Chem. Thermodynamics*, 7 (5), 485-491 (1975).
- 75Gay Gaye, H. et Lupis, C.H.P., *Met. Trans.*, 6A, 1057 (1975).
- 75Jac Jacob, K.T. et Alcock, C.B., *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 (5/6), 192-195 (1975).
- 75Kun Kunchev, N. et Dobrev, N., *Metalurgiya (Sofia)*, 30 (7), 15-17 (1975).
- 75Lak Lakernik, M.M., Shabalina, R.I., Rusakova, T.V., Mel'nikova, T.P. et Sagitaev, K.S., *Sov. J. Non-Ferrous Metals*, (1), 14-16 (1975).
- 75Mos Moser, Z. et Zakulski, W., *J. Electrochem. Soc.*, 122(5), 691-698, (1975).
- 75Nag1 Nagamori, M., Mackey, P.J. et Tarassoff, P., *Met. Trans.*, 6B, 295-301, (1975).
- 75Nag2 Nagamori, M., Mackey, P.J. et Tarassoff, P., *Met. Trans.*, 6B, 197-198 (1975).
- 75Ovr Ovrutskii, A.M. et Chuprina, L.M., *Strukt. Zhidk. Fazovye Perekhody*, 3, 109-113 (1975).
- 75Tu Tu, K.N. et Chance, D.A., *J. Appl. Phys.*, 46, 3229-3234, (1975).
- 75Zar Zargarova, M.I., Kakhramanov, K. Sh. et Roshal, R.M., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 11 (6), 1138-1139 (1975).
- 76Bha Bhat, P.K. et Bhatia, K.L., *Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp.*, 19C, 260-262, (1976).

- 76Cha1 Chang, L.L.Y. et Kaldon, R.C., J. Am. Ceram. Soc., 59 (5-6), 275-277 (1976).
- 76Cha2 Chang, Y.A., Lee, Y.E. et Neumann, J.P., Extractive Metallurgy of Copper, vol. I., AIME, p. 21 (1976).
- 76Cha3 Chaskar, V.D., M. Sc. Thesis, University of Missouri-Rolla, (1976) cité dans [80Mil].
- 76Cho Chou, Kuo-Chih, Chin Shu Hsueh Pao, 12(2), 232-244, (1976).
- 76Chu Chumarev, V.M., Sholokhov, V.M. et Okunev, A.I., Nauch. Soobshch. II Vses. Konf. Stroeniyu Svoistvam Metal. Shlak. Rasplavov., ch. 2, 32-33, (1976).
- 76For Ford, C.G., Thèse de doctorat, Université du Texas à Arlington (1976), 426pp., disponible par Univ. Microfilms, #77-14.424.
- 76Gon Gontarev, V., M. Sc. Thesis, University of Ljubljana (1976) cité dans [80Mil].
- 76Har Harman, T.C. et Struss, A.J., J. Electron. Mater., 5, 621-644 (1976)
- 76Jac Jacob, K.T., Thermochemica Acta, 15 (1), 79-87 (1976).
- 76Jen Jena, A.K. et Gupta, B.K., Met. Trans., 7B (3), 146 (1976).
- 76Kam Kameda, K., Sakairi, S. et Yoshida, Y., J. Jpn. Inst. Met., 40(4), 387-392 (1976).
- 76Kel Kellogg, H.H., "Physical Chemistry in Metallurgy", R.M. Fisher, R.A. Oriani et E.T. Turkdogan Ed., U.S. Steel Res. Lab., Monroeville, Pa, 49 (1976).
- 76Kop1 Kopylov, N.I., Toguzov, M.Z., Minkevich, S.M., Yarygin, V.I. et Kalganov, I.M., Izv. Akad. Nauk SSSR, Met., 3, 226-228, (1976).
- 76Kop2 Kopylov, N.I., Toguzov, M.S. et Yarygin, V.I., Metally, No. 6, 80-83 (1976).
- 76Kov Kovalenko, L.S., Snurnikova, V.A. et Vanyukov, A.V., Tsvetn. Met., (10), 21-22 (1976)

- 76Lat Latypov, Z.M., Faizullina, N.R., Savelev, V.P. et Davletshin, R.Yu., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 12 (2), 206-209 (1976).
- 76Lur Lurashi, A. et Elliott, J.F., *Extractive Metallurgy of Copper, Vol. I*, J. Yannopoulos et J. Agarwal Eds, AIME, New-York, 90-114 (1976).
- 76Mai Maiorova, E.A, *Elektrokhim. Rasplav. Sol. I. Met.*, Leningrad Politekhn. Inst., 348, 24-30 (1976).
- 76Meh Mehrotra, G.M., Frohberg, M.G. et Kapoor, M.L., *Z. Metallk.*, 67 (3), 186-188 (1976).
- 76Mol Moldovan, P., *Bul. Inst Politeh. "Gheorghiu-Dej" Bucuresti*, 38 (2), 107-112 (1976).
- 76Mos1 Moser, Z., Komarek, K.L. et Mikula, A., *Z. Metallk.*, 67, 303-306 (1976).
- 76Mos2 Moser, Z., Zabdyr, L., Bale, C.W. et Pelton, A.D., *Can. Met. Quart.*, 15 (4), 283 (1976).
- 76Nek Nekrasov, I. Ya., *Geokhim. Mineral. Petrol.*, 297-306 (1976).
- 76Pel Pelton, A.D., Bale, C.W., Moser, Z. et Zabdyr, L., *Can. Met. Quart.*, 15 (4), 289-298 (1976).
- 76Tal1 Taloi, D., *Revista de Chimie*, 27 (11), 951-954 (1976)
- 76Tal2 Taloi, D., *Revista de Chimie (Bucharest)*, 27, (12), 1045-1049 (1976)
- 76Yaz Yazawa, A., et Eguchi, M., *Extractive Metallurgy of Copper, Vol. I*, J. Yannopoulos et J.C. Agarwal Eds, AIME, New York, 3 (1976).
- 76Zim Zimmermann, B., *Thèse de doctorat, Université de Stuttgart, RFA*, (1976).
- 77Abu Abu Ali, S., Skoropanov, A.S., Mechkovskii, L.A. et Veher, A.A., *Zh. Fiz. Khim.*, 51(6), 1365-1368 (1977).
- 77Asa Asano, N., *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, 93 (1075), 633-638 (1977).
- 77Cha Chang, Y.A., Goldberg, D. et Newmann, J.P., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6(3), 621-673, (1977).

- 77Cho Choudary, U.V., Lee, Y.E. et Chang, Y.A., *Met. Trans.*, 8B(4), 541-546, (1977).
- 77Dim1 Dimov, I., Nenov, D., Gidikova, N., Ignatov, V et Nikolov, T., *Metallurgiya (Sofia)*, 32(2), 29-30 (1977).
- 77Dim2 Dimov, I., Nenov, D., Gidikova, N. et Mozeva, A., *Arch. Eisenh.* 48(4), 209-210 (1977).
- 77Jac Jacob, K.T., Fitzner, K. et Alcock, C.B., *Met. Trans.*, 8B (3), 451-460 (1977).
- 77Lyu Lyubman, L.Ya, Meierovich, E.V. et Elyakov, S.I., *VINITI* 96-77, 11pp. (1977).
- 77Mat Matyas, A.G., *Trans. Inst. Min. Met.* 86C, C190-C194, (1977).
- 77Mol Moldovan, P., *Bul. Inst. Politeh. "Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucuresti, Ser. Chim.-Metal.*, 39 (1), 107-112 (1977).
- 77Ouc Ouchi, Y. et Kato, E., *Nippon Kinzoku Gokkaishi*, 41(9), 855-865, (1977).
- 77Pra Prasad, R., Venugopal, V. et Sood, D.D., *J. Chem. Thermodynamics*, 9 (8), 765-772 (1977).
- 77Rub Rubenstein, M., *J. Crystal Growth*, 41, 311-316 (1977)
- 77Rus Rustamov, P.G., Azhdarova, D.S. et Safarov, M.G., *Zh. Neorg. Khim.*, 22 (10), 2867-2870 (1977).
- 77Sad Sadykhova, S.A., Safarov, M.G. et Rustanov, P.G., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 22(10), 1537-1539, (1977).
- 77Sto Stolyarova, T.A., *Geokhimiya*, 7, 1095-1098, (1977).
- 77Sug Sugimoto, E. et Kozuka, Z., *J. Min. Metall. Inst. Japan*, 93 (1067), 27-32 (1977)
- 77Web Weber, L. et Grauer-Carstensen, E., *J. Mater. Sci.*, 12, 1988-1993, (1977).
- 77Zal Zaleska, E., *Rocz. Chem.*, 51 (5), 849-853 (1977).

- 78Ben Benavides, V.M., Metalurgia (Bucharest), 20(2), 162-164, (1978)
- 78Hin Hino, M. et Azakami, T., Nippon Kogyo Kaishi, 94(1090), 871-876, (1978).
- 78Ita Itakagi, K., Shimizu, T. et Hino, M., Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho, 34(1), 45-52, (1978).
- 78Iwa Iwase, M., Fujimura, K. et Mori, T., Trans. Jpn. Inst. Met., 19, 377-384 (1978).
- 78Kra Kraev, N., Mater. Teknologiya, 6, 68-73 (1978)
- 78Mai Maiorova, E.A., Morachevskii, A.G. et Gershkovich, I.L., Zh. Prikl. Khim., 51 (7), 1519-1522 (1978).
- 78Mol Molonov, G.D. et Kharlashin, P.S., Zh. Fiz. Khim., 52(2), 474, (1978); VINITI #2467-77.
- 78Pow Powell, B.R., Report 1978, LBL-8219, 54 pages, disponible Ntis. de Energy Res. Abstr., 4 (9), Abstr. 24006, (1979).
- 78Siv Sivaramakrishnan, C.S. et Kapoor, M.L., NML Tech. J., 20, 20-23 (1978).
- 78Sto Stolyarova, T.A., Zh. Fiz. Khim., 52(6), 1549, (1978), VINITI #3885-77.
- 78Sug Sugimoto, E. et Kozuka, Z., Trans. Jpn Inst. Met. 19(5), 275-280 (1978).
- 78Tra Trahan, J.F. et Lacy, L.L., Mat. Sci. Engineering, 33, 249-252 (1978).
- 79Cha Chang, Y.A., Neumann, J.P., Mekula, A. et Goldberg, D., «The Metallurgy of Copper. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Ternary Cu-Metal Systems», INCRA Monograph VI, (1979).
- 79Esd Esdaile, J.D. et Siviour, N.G., Metall. Trans., 10A, 382-384 (1979).
- 79Fis Fisher, K., Cryst. Res. Technol. (1979- ), 14 (7), 835-839 (1979).

- 79Ita Itagaki, K., Seino, T. et Yazawa, A., Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho, 35, 1 (1979).
- 79Jon Jones, D.G. et Philipp, D.H., Trans. Inst. Min. Metall., C, 88, 7-10, (1979).
- 79Kau Kaushal, G.C. et Kapoor, M.L., Trans. Indian Inst. Met., 32(6), 526-528 (1979).
- 79Lar Larrain, J.M., Sang, L.L. et Kellogg, H.H., Can. Met. Quart., 18, 395-400 (1979).
- 79Laz Lazarev, V.B., Marenkin, S.F., Maksimova, S.I., Khuseinov, B. et Shevchenko, V. Ya, Inorganic Materials (U.S.S.R.), 15 (5), 586-587 (1979).
- 79Pas Pashinkin, A.S. *et al.*, Zh. Prikl. Khim., 52(5), 1085-1091 (1979)
- 79Pom Pomianek, T. et Golonka, J., Metals Technology, 6(11), 433-438, (1979).
- 79Rts Rtskhiladze, V.G., Shengelia, O.V. Chapidze, A.G. et Gozalishvili, E.I., Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR, 96(1), 133-136, (1979).
- 79Seb Sebkova, J. et Beranek, M., Kovove Mater., 17 (4), 393-403 (1979).
- 79Spi Spitsyn, V.A., Isakova, R.A. et Kozhakhmetov, S.M., Zh. Prikl. Khim., 49(5), 1051-1056 (1976)
- 79Sta Stachniuk, M., Czernecki, J. et Bratek, S., Pr. Inst. Met. Niezlez., 8(4), 173-178, (1979).
- 79Sug Sugimoto, E. et Kuwata, S., Nihama Kogyo Koto Semmon Gakka Kiyo, Rikogaku Hen, 14, 100-113 (1979).
- 79Wyp Wypartowicz, J., Zabdyr, L. et Fitzner, K., Arch. Hutn., 24(4), 473-478, (1979).
- 80Bud Budurov, S., Toncheva, S., Kovatchev, P. et Rusev, K., Mater. Tekhnol., 9, 101-109, (1980).
- 80Bul1 Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1(1), 54-56, (1980).
- 80Bul2 Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1(2), 64-67, (1980).

- 80Che Chen Yuanding, Chung-Nan K'uang Yeh Hsueh Yuan Hsueh Pao, 3, 125-132, (1980).
- 80Has Hasebe, M. et Nishizawa, T., Calphad, 4, 83-100, (1980).
- 80Ito Itoh, K., Koike, K., Narita, Y., Nippon Kogyo Kaishi, 96 (1104), 97-101 (1980).
- 80Lin Lindquist, P.A. et Uhrenius, B., Calphad, 4(3), 193-200, (1980).
- 80Luk Lukas, H.L., Bull. Alloy Ph. Diag., 1(2), 67-69 (1980).
- 80Lyn Lynch, D.C., Met. Trans., 11B(12), 623-629, (1980).
- 80Mil Millis, G.M., Lead Zinc Tin '80, TMS-AIME Symposium proceedings, Ed. J.M. Cigan, T.S., Mackey, T.J. O'Keefe, Las Vegas, Nevada (1980).
- 80Seb Sebkova, J. et Beranek, M., Kovove Mater., 18 (6), 660-668 (1980).
- 80Sha Sharma, R.C. et Chang, Y.A., Met. Trans., 11B, 575-583 (1980).
- 80Tim Timucin, M., Met. Trans., 11B(9), 503-510, (1980).
- 81Ara Araki, T., Trans. Nat. Res. Inst. Met. (Tokyo), 5, 91 cité par Kubaschewski, O., High Temp. - High Pressures, 13, 435, (1981).
- 81Ash Ashtakala, S., Pelton, A.D. et Bale, C.W., Bull. Alloy Ph. Diag., 2 (1), 86-89 (1981).
- 81Del Delimarskii, Yu.K. et Zarubitskii, O.G., Ukr. Khim. Zh., 47, 1138-1142 (1981).
- 81Gre Gregorczyk, Z. et Goral, J., 4<sup>th</sup> Conference of the Socialist Countries on Molten Salt Chemistry and Electrochemistry, Balatonfüred, Hongrie, p. 35, (1981).
- 81Gui Guillermet, A.F., Hillert, M., Jansson et Sundaman, B., Met. Trans. 12B, 745-754 (1981).
- 81Has Hasebe, M. et Nishizawa, T., Calphad, 5, 105-108, (1981).
- 81Hay Hayashi, S. et Uno, T., Nagoya Kogyo Daigaku Gakuho, 33, 261-268 (1981)



- 81Hin Hino, M. et Azakami, T., J. Min. Met. Inst. Japan, 97 (1126), 1269-1273, (1981).
- 81Igu Iguchi, Y., Tozaki, Y., Kakizaki, M., Fuwa, T. et Ban-ya, S., Tetsu To Hagane, 67 (7), 925-932 (1981)
- 81Ish Ishii, F. et Fuwa, T., Tetsuto Hagane, 67, 736 (1981)
- 81Kru Kruger, J. et Lombeck, K., Metall. und Technik, 35(2), 119-122, (1981).
- 81Laz Lazarev, V.B., Guskov, V.N. et Greenberg, J.H., Mat. Res. Bull., 16, 1113-1120, (1981)
- 81Lot Lott, K.P., Vishnyakov, A.V. et Raukas, M.M., Russ. J. Inorg. Chem., 26(7), 1020-1024 (1981)
- 81Lyn Lynch, D.C. et Schwartze, K.W., Can. Met. Quarterly, 20(3), 269-278 (1981).
- 81Mar Marenkin, S.F., Khuseinov, B., Kariyeva, R.A., Mavlonov, Sh., Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR, 24(1), 33-35, (1981).
- 81Mor Morachevskii, A.G., Maiorova, E.A. et Vorobeva, O.I., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvetn. Metall., 6, 23-26 (1981).
- 81Nak Nakazawa, S., Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho, 37(2), 161-172 (1981).
- 81Oku Okunev, A.I., Tanutrov, I.N. et Shakirzyanova, R.I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 17(3), 542-543 (1981)
- 81Sha Shamsuddin, M. et Misra, S., Chemical Metallurgy - A Tribute to Carl Wagner, N.A. Gokcen Ed., Met. Soc. AIME, 241-256 (1981)
- 81Sug Sugimoto, E., Kuwata, S., et Kozuka, Z., Nippon Kogejo Kaishi, 97 (1125), 1199-1203 (1981).
- 81Tom Tomita, M., Azakami, T., Timberg, L.M. et Toguri, J.M., Trans. Jap. Inst. Metals, 22(10), 717-722, (1981).
- 81Yaz Yazawa, A., Takeda, Y et Waseda, Y., Can. Metal. Quart., 20(2), 192-134 (1981).

- 81Zab Zabdyr, L.A., *Can. Met. Quart.*, 19 (4), 359-362 (1981).
- 81Ziv Zivkovic, Z.D., *Thermochem. Acta*, 44, 385-390 (1981).
- 82Cho Cho, T.R., Lee, H.R. et Park, S.K., *Nonmunjip Chungnam Taehakkyo Kongop Koyuk Yonguso*, 5(1), 46-52, (1982).
- 82Got1 Goto, S., Ogawa, O. et Cho, T.N., *J. Min. Metall. Inst. Japan*, 98(1131), 436-440 (1982).
- 82Got2 Goto, S., Ogawa, O., Asakura, I. et Nae C.T., *Nippon Kogyo Kaishi*, 98(1132), 513-516, (1982).
- 82Gra Grade, M. et Hirschwald, W., *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, 86, 899-907 (1982)
- 82Gre Greenberg, J.H., Guskov, V.J., Lazarev, V.B. et Kotliar, A.A., *Mat. Res. Bull.*, 17, 1329, (1982).
- 82Hay Hayashi, S. et Uno, T., *Tetsu To Hagane*, 68, 1728 (1982).
- 82Joh Johnson, E.A., Sanker, P.E., Oden, L.L. et See, J.B., *U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation # 8655* (1982)
- 82Kau1 Kaushal, G.C. et Kapoor, M.L., *Metals Forum*, 5 (2), 130-136 (1982).
- 82Kau2 Kaushal, G.C. et Kapoor, M.L., *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 23 (1), 24-30 (1982).
- 82Kub Kubaschewski, O., "Iron-Binary Phase Diagrams", Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- 82Kux Kuxmann, U. et Meyer-Grünow, H., *Erzmetall*, 35, 363-373, (1982).
- 82Miz Mizetskaya, I.B., Oleinik, G.S. et Trishchuk, L.N., *Inorganic Materials (USSR)*, 18(11), 1538-1540 (1982)
- 82Naz Nazarbekov, K.T., Isakova, R.A. et Khobdabergenov, R.Zh., *Doc. déposé en 1982, VINITI 907-83, 11 pages, cité par [86Hay]*.
- 82Sch Schaefer, S.C. et Gokcen, N.A., *High Temperature Science*, 15, 225-237 (1982).

- 82Sly Slyamov, E.B., Spitchenko, V.S. et Onaev, I.A., Vestn. Akad. Nauk Kaz. SSR, No. 10, 52-55, (1982).
- 82Sug Sugimoto, E., Kuwata, S. et Kozuka, Z., Nippon Kogyo Kaishi, 98 (1131), 429-435 (1982).
- 82Tas Taskinen, P., Taskinen, A. et Holappa, L.E., Scand. J. Metallurgy, 11(1), 17-22 (1982).
- 82Vor Vorob'eva, O.I., Morachevskii, A.G. et Maiorova, E.A., Soviet Electrochemistry, 18 (10), 1269-1271 (1982).
- 83Bal Bale, C.W. et Pelton, A.D., Met. Trans., 14B(3), 77, (1983).
- 83Bar Baren, M.R. et Gokcen, N.A., Advances in Sulfide Smelting, H.Y. John, D.B. George and A.D. Zunkel Ed., Proc. 1983 AIME Meeting, San Francisco, 41-56 (1983).
- 83Bri Brittain, R.D., Lau, K.H., Lamoreaux, R.H. et Hildenbrand, D.L., Advances in Sulfide Smelting, Symposium Proceedings, San Francisco, AIME, 197-215 (1983).
- 83Chal Chase, M.W., Bull Alloy Ph. Diagrams, 4(1), 124, (1983).
- 83Cha2 Chakrabarti, D.J. et Laughlin, D.E., Bull Alloy Phase Diagrams, 4, 254-271 (1983).
- 83Cho Cho, T.R. et Jung, M.G., Nonmunjip Chungnam Tachakkyo Kongop Koyuk Yonguso, 6(2B), 52-55, (1983).
- 83Dab1 Dabbs, D.M. et Lynch, D.C., Met. Trans., 14B(3), 502-504, (1983).
- 83Dab2 Dabbs, D.M. et Lynch, D.C., Advances in Sulfide Smelting, Vol. 1, H.Y. John, D.G. George and A.D. Zunkel Ed., AIME Proceedings, 143-149 (1983).
- 83Eva Evans, D.S. et Prince, A., Alloy Phase Diagrams, Proc. MRS Meeting, Boston, 1982, L.H. Bennett, T.B. Massalski et B.C. Geissen Ed., Elsevier North-Holland Inc., New York (1983).
- 83Got1 Goto, S. et Ogawa, O., J. Min. Metall. Inst. Japan, 99(1150), 1061-1065, (1983).

- 83Kha Kharlashin, P.S., Molonov, G.D. et Kiryushkin, Yu. I., Zh. Fiz. Khim, 57(8), 1901-1904, (1983).
- 83Koh Koh, J. et Itagaki, K., Res. Inst. Min. Dress. Met., Tôhoku Univ., 39(1), 38-50 (1983).
- 83Kun Kunchev, N. et Dobrev, N., Metalurgiya, 6, 14-17 (1983).
- 83Lau Lau, K.H., Lamoreaux, R.H. et Hildenbrand D.L., Met. Trans., 14B, 253-258 (1983).
- 83Lud Ludecke, D., Ludecke, C. et Hehenkamp, T. Acta Metallogr., 31, 95-100, (1983).
- 83Mar Marcotte, V.C. et Shroder, K., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Elsevier Science Publishing Co., Inc., Bcston, Mass., 19, 403-410 (1983).
- 83Mat Matsunaga, S. Ishiguro, T. et Tamaki, S., J. Phys. F, 13 (3), 587-595 (1983).
- 83Ois Oishi, T., Ohba, T. et Ono, K., Proc. 1<sup>st</sup> Int. Symp. on Molten Salt Chem. and Tech., Kyoto, 213-216, April (1983).
- 83Pik Pikunov, M.V., Volkov, V.A. et Verbov, N.E., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Tsvetn. Metall., 5, 128-129 (1983).
- 83Rts1 Rtskhiladze, V.G., Chkhikvadze, L.A. et Tkhilava, E.T., Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR, 109(1), 105-108, (1983).
- 83Rts2 Rtskhiladze, V.G. Chkhikvadze, L.A. et Tkhilava, E.T., Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR, 109(2), 357-359 (1983).
- 83Sin Sinha, S.N., Sohn, H.Y. et Nagamori, M., Advances in Sulfide Smelting, Symposium Proceedings, AIME, 171-195, (1983).
- 83Snu Snurnikova, V.A. et Bystrov, V.P., Nauch. Tr. Mosk. in-T. Stali Splavov, No. 146, 61-63, (1983).
- 83Tak Takeda, Y. et Yazawa, A., J. Min. Metall Inst. Japan, 99 (1139), 43-48 (1983).
- 84Cha Chakrabarti, D.J. et Laughlin, D.E., Bull. Alloy Ph. Diag., 5(5), 503-510, (1984).

- 84Fuk Fukatsu, N. et Kozuka, Z., Metall. Review of MMIJ, 1(1), 27-46 (1984)
- 84Gre Gregorczyk, Z. et Goral, J., J. Chem. Thermodynamics, 16 (9), 833-841 (1984).
- 84Hum Humpston, G. et Davies, B.L., Metal Science, 18, 329-331 (1984).
- 84Iwa Iwase, M., Sugino, S., Ichise, E. et Waseda, Y., High Temp. Mater. Processes, 6 (3/4), 143-153 (1984).
- 84Jim Jimbo, I., Goto, S. et Ogawa, O., Met. Trans., 15B, 535-541, (1984).
- 84Kam1 Kameda, K., Yoshida, Y. et Sakairi, S., Iwate Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku, 37, 175-186 (1984).
- 84Kam2 Kameda, K., Yoshida, Y. et Sakairi, S., Iwate Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku, 37, 187-193 (1984).
- 84Kop Kopylov, N.I. Degtyarev, S.V., Tolkachev, N.P., Toguzov, M.Z. et Chirik, Ya. I., Russian J. Inorg. Chem., 29(4), 625-626, (1984).
- 84Neu Neumann, J.P., Zhong, T. et Chang, Y.A., Bull. Alloy Ph. Diag., 5(2), 136-140, (1984).
- 84Oka Okamoto, H. et Massalski, T.B., Bull. Alloy Ph. Diag., 5(3), 276-284 (1984).
- 84Red Reddy, R.G. et Acholonu, C.C., Met. Trans., 15B, 345-349 (1984)
- 84Roy Roy, B.N. et Navrotsky, A., J. Am. Ceram. Soc., 67(9), 606-610 (1984).
- 84San Sanchez, M., Acuna, J. et Luraschi, A.A., Metall. Slags Fluxes, Int. Symp., Proc., 2<sup>nd</sup>, Metall. Soc., AIME, Warrendale, PA, 757-775 (1984).
- 84Sik Sikora, B., Blacha, L. et Kowal, B., Rudy Met. Niezlez., 29 (11), 490-492 (1984).
- 84Sze Szemla, G., Dziewidek, L. et Norwicz, J., Metal. Odlew., 10 (2), 209-225 (1984).
- 84Tak1 Takeda, Y., Ishiwata, S. et Yazawa, A., J. Min. Metall. Inst. Japan, 100 (1152), 103-108 (1984).

- 84Tak2 Takeda, Y., Ishiwata, S. et Yazawa, A., J. Min. Metall, Inst. Japan, 100 (1153), 259-264 (1984).
- 85Ale Aleksandrov, M.E., Bystrov, V.P. et Kam'yanov, M.K., Sov. J. Non-Ferrous Metals, (9), 29-31 (1985).
- 85Cho Cho, T.R. et Won, C.W., Nonmunjip Chungnam Taehakkyo Kongop Koyuk Yonguso, 8(1), 39-43, (1985).
- 85Gre1 Gregorczyk, Z. et Goral, J., Mater. Sci., 11 (1), 61-68 (1985).
- 85Gur Gurov, K.P. et Naboishchikov, A.E., Metallofizika, Akad. Nauk Ukr. SSR, Otd. Fiz., 7(4), 41-45 (1985).
- 85Gus Guskov, V.N., Greenberg, J.H. et Lazarev, V.B., 92 603-605 (1985).
- 85Hin1 Hino, M. et Azakami, T., Complex Sulfides, Proc. Symp., A.E. Zunkel Ed., TMS-AIME, Warrendale, PA, 723-734, (1985).
- 85Hin2 Hino, M. et Azakami, T., J. Min. Metall. Inst. Jpn., 101(171), 543-548, (1985).
- 85Hum Humpston, G. et Davies, B.L., Materials Science and Technology, 1, 433-441, (1985).
- 85Kha Khamin, A.G., Aleksandrov, M.E., Kolosova, V.S. et Bystrov V.P., Nauch. Tr. MISIS, Moscou, Metallurgiya, (146) 54-58 (1985) cité dans [85Ale]
- 85Mos Moser, Z., Kucharski, M., Ipser, H., Zakulski, W., Gasior, W. et Rzyman, K., Z. Metallk., 76(1), 28-33, (1985).
- 85Osa Osamura K., Bull. Alloy Ph. Diagrams, 6 (4), 372-379 (1985).
- 85Sab Saboungi, M.L., Herron, S.J. et Kumar, R., Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 89 (4), 375-380 (1985).
- 85Sli Slinkina, M.V., Zhukovskii, V.M. et Zhukovskaya, A.S., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 21 (6), 1045-1046 (1985).
- 86Aza Azakami, T. et Hino M., Metallurgical review of MMIJ, Symposium proceedings, vol. 3, No 3, 72-86, (1986).

- 86Cho Cho, T.R., Nonmunjip Chungnam Taehakkyo Kongop Koyuk Yonguso, 2(1), 9-13, (1986).
- 86Bjö1 Björkman, B., Scand. J. Metallurgy, 15, 185-190 (1986).
- 86Bjö2 Björkman, B., Scand. J. Metallurgy, 15, 191-198 (1986).
- 86Don Dong, Y., Peng, Y., Wei, S. et Zhu, Y., Iron Steel (China), 21(10), 11-13, (1986).
- 86Has Hassam, S., Gambino, M., Gaune-Escard, M. et Bros, J.P., Journées calorim., Anal. Therm. Thermodyn. Chim., 17, 342-348 (1986).
- 86Hay Hayes, F.H., Lukas, H.L., Effenberg, G. et Petzow, G., Z. Metallk., 77 (11), 749-754 (1986).
- 86Hin Hino, M. et Toguri, J.M., Met. Trans., 17B(4), 755-761, (1986).
- 86Kan Kanda, M., Hasegawa, N., Itagaki, K. et Yazawa, A., Thermochemica Acta, 109, 275-284 (1986)
- 86Mik Mikula, A., Monatshefte Chem., 117 (12), 1379-1385 (1986).
- 86Nie Niemelä, J. Effenberg, G., Hack, K. et Spencer, P.J., Calphad, 10(1), 77-89, (1986).
- 86Not Notis, M.R., Tarby, S.K. et Cawley, T., Electronic Packaging Materials Science, Materials Research Society, Pittsburg, PA (1986).
- 86Nov Novik, F.S. et Kozhevnikov, I.Yu., Zavod. Lab., 52(12), 46-48, (1986).
- 86Ois Oishi, T., Kondo, Y. et Ono, K., Trans. Jpn. Inst. Metals, 27 (12), 976-980 (1986).
- 86Ona Onaev, I.A., Spitchenko, V.S., Domukhamedov, N.K. et Shchenev, S.N., Vestn. Akad. Nauk Kaz. SSR, 15, 38-42, (1986).
- 86Plu Pluschkell, W., communication privée (1986) donnée dans [88Pet].
- 86Rag Raghavan, V., J. Alloy Phase Diagrams, 2(3), 149-158 (1986).

- 86Ryt Rytkönen, T., Pelto, M. et Taskinen, A., *Scand J. Metallurgy*, 15 (2), 73-76 (1986).
- 86Sch Schlesinger, M.E. et Lynch, D.C., *Met. Trans.*, 17B(1), 235-238, (1986).
- 86Szy Szymanski, J., *Schweissen Schneiden*, 38 (7), E105-E106, 320-323 (1986).
- 86Tak Takeda, Y. et Yazawa, A., *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, 102 (1179), 311-316 (1986).
- 86Tar Tarby, S.K. et Notis, M.R., *Met. Trans.*, 17B (4), 829-832 (1986).
- 86Til1 Tilley, R.J.D. et Wright, A.C., *J. Solid State Chem.*, 64 (1), 1-21 (1986).
- 86Til2 Tilley, R.J.D. et Wright, A.C., *J. Solid State Chem.*, 65(1), 45-62, (1986).
- 87Aki Akio, K., Tezuka, H., Nakashio, S. et Murakami, T., *Shindo Gijutsu Kenkyu Kaishi*, 26, 43-50 (1987).
- 87Cha Chao, W.T., communication privée, Thèse de Doctorat, Université Victoria de Manchester (1987), cité dans [90Reb1].
- 87Gor Gorbunov, V.E., Gavrichev, K.S., Totrova, G.A., Guskov, V.N., Greenberg, J.H. et Lazarev, V.B., *Zh. Fiz. Khim.*, 61(2), 325-329, (1987).
- 87Has Hassam, S., Gambino, M. et Bros, J.P., 13<sup>ème</sup> journées d'étude des équilibres entre phases, Lyon, 317-324, (1987).
- 87Hum1 Humpston, G. et Prince, A., Travail non publié (1987), cité par [90Pri].
- 87Hum2 Humpston, G. et Evans, D.S., *Materials Science and Technology*, 3, 621-627 (1987).
- 87Kar Karakaya, I. et Thompson, W.T, *Bull. Alloy Ph. Diag.*, 8(4), 326-334 (1987).
- 87Mal Mallik, A.K., *J. Alloy Ph. Diag.*, 3 (1), 4-11 (1987).
- 87Rag Raghavan, S., *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 (4), 427-428 (1987).



- 87Ryc Rychlewski, M. et Koperski, S., Arch. Hutn., 32 (1), 9-25 (1987).
- 87Zak Zakharov, A.M., Kargin, G.A. et Zharov, R.B., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 23 (3), 420-423 (1987).
- 87Xin Xing, Z., Acta Metall. Sin. (China), 23 (1), B13-B17 (1987).
- 88Bad Badawi, W.A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61 (4), 1351-1355 (1988).
- 88Kar Karakaya, I. et Thompson, W.T., Bull. Alloy Ph. Diag., 9 (2), 144-152 (1988).
- 88Pel Pelton, A.D. et Blander, M., Calphad, 12(1), 97-108, (1988).
- 88Pet Petersen, S., Spencer, P.J. et Hack, K., Thermochemica Acta, 129, 77-87, (1988).
- 89Bad Badawi, W. A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62 (12), 4002-4005 (1989).
- 89Kim Kim, D.S. et Lee, Y.H., Taehan Kunsok Hakhoechi, 27 (8), 683-690 (1989).
- 89Rag Raghavan, V. et Antia, D.P., J. Alloy Ph. Diag., 4 (1), 37-52 (1989).
- 90Hil Hillert, M., Jansson, B. et Sundman, B., Met. Trans., 21A, 2759-2576, (1990).
- 90Ond Onderka, B. et Wypartowicz, J., Z. Metallk., 81(5), 345-348, (1990).
- 90Pri Prince, A., Raymor, G.V. et Evans, D.S., "Phase Diagram of Ternary Gold Alloys", The Institute of Metals, (1990).
- 90Reb1 Rebouillon, P., Spas, S., Miane, J.M., Riou, J., Baret, R. et Bros, J.P., J. Less-Common Metals, 160 (1), 61-78 (1990).
- 90Reb2 Rebouillon, P., Bros, J.P. et Hoch, M., J. Less-Common Metals, 160(2), 367-379, (1990).
- 91Bur Burton, B., J. Phase Equilibria, 12(2), 200-202, (1991).
- 93Ond Onderka, B., Wypartowicz, J. et Hämmäläinen, M., Calphad, 17(1), 1-16 (1993).

93Ped

Peddada, S.R. et Gaskell, D.R., Met. Trans., 24B, 59-62 (1993).