

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

pour l'obtention du

DOCTORAT DE TROISIEME CYCLE

Spécialité : Chimie Minérale

par

Jean-Charles ROULAND

Sujet de la thèse :

ETUDE DES SYSTEMES TERNAIRES OR - ETAIN - SELF
OR - PLOMB - SELF

Soutenue le 15 Décembre 1976

devant la Commission d'Examen :

M. A. MICHEL, Président

M. J. FLAHAUT

M. C. SOULEAU

M. B. LEGENDRE

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

pour l'obtention du

DOCTORAT DE TROISIEME CYCLE

Spécialité : Chimie Minérale

par

Jean-Charles ROULAND

Sujet de la thèse :

ETUDE DES SYSTEMES TERNAIRES OR - ETAIN - SELENIUM
OR - PLOMB - SELENIUM

Soutenu le 15 Décembre 1976

devant la Commission d'Examen :

M. A. MICHEL, Président
M. J. FLAHAUT
M. C. SOULEAU
M. B. LEGENDRE

ST4/4017

Monsieur le Professeur A. MICHEL nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur J. FLAHAUT qui a bien voulu juger ce travail et participer à notre jury.

Monsieur le Professeur C. SOULEAU a su nous faire bénéficier de ses conseils et de son expérience et nous a permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici un gage de notre sincère reconnaissance.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à Monsieur B. LEGENDRE, Maître-Assistant, pour l'aide efficace qu'il nous a constamment apportée sans cesser de nous prodiguer les marques de son amitié.

Nous remercions Monsieur le Professeur KHODADAD pour le soutien et les encouragements qu'il nous a apportés.

Nous tenons, enfin, à exprimer notre sympathie à tous les membres du laboratoire :

Monsieur le Professeur N. RODIER,

Monsieur le Professeur CHHAY-HANCHENG,

Lamin' BALDE, Marielle BOUCHETIERE, René CEOLIN, René JULIEN,

Guy THEVENET et Patrick TOFFOLI.

PLAN

		<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE I</u>	- <u>Méthodes expérimentales</u>	1
	A. Préparation des alliages	3
	B. Analyse thermique différentielle	3
	C. Examen métallographique	5
	D. Analyse radiocristallographique	5
<u>CHAPITRE II</u>	- <u>Le système ternaire Au-Sn-Se</u>	7
	I - Les binaires constitutifs	9
	A. Le binaire Sn-Se	9
	B. Le binaire Au-Se	11
	C. Le binaire Au-Sn	13
	II - Triangulation du ternaire Au-Sn-Se	19
	III - Description des coupes, coordonnées des invariants et limites des zones de démixtion	21
	A. Les lignes d'invariance Au-SnSe ₂ et AuSn-SnSe	23
	B. Limites du plan monotectique ternaire Au-M ₄ -SnSe ₂	43
	C. Plans péritectique et eutectique ternaires du triangle Au-Se-SnSe ₂	45
	D. Quadrilatère d'invariance Au-M ₂ -SnSe-M ₁ et zone de démixtion	47
	E. Eutectiques et péritectiques ternaires dans les triangles Au-SnSe ₂ -SnSe et Au-SnSe-AuSn	49
	F. Triangle AuSn-SnSe-Sn	51
	IV - Description des réactions de solidification dans les triangles Au-SnSe ₂ -Se et AuSn-SnSe-Sn et dans le quadrilatère Au-SnSe ₂ -SnSe-AuSn	53
	V - Conclusion	53

	<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE III</u> - <u>Le système ternaire Au-Pb-Se</u>	61
I - Les binaires constitutifs	65
A. Le binaire Au-Se	65
B. Le binaire Au-Pb	65
C. Le binaire Pb-Se	65
II - Triangulation du ternaire Au-Pb-Se	67
III - Description des coupes	71
A. Ligne d'invariance Au-PbSe	71
B. Limites du plan monotectique ternaire Au-M ₁ -PbSe	83
C. Plans péritectique et eutectique ternaires du triangle Au-PbSe-Se	83
D. Quadrilatère d'invariance Au-M ₃ -PbSe-M ₄ et lacune de miscibilité	85
E. Triangle Au-Pb-PbSe	87
IV - Description des réactions de solidification dans les triangles Au-PbSe-Se et Au-PbSe-Pb	89
V - Conclusion	89
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u> -	 99

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

- A - Préparation des alliages**
- B - Analyse thermique différentielle**
- C - Examen métallographique**
- D - Analyse radiocristallographique.**

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

A - Préparation des alliages

Deux cents alliages or-étain-sélénium (fig. 6) et cent vingt huit alliages or-plomb-sélénium (fig. 28) ont été préparés. Les matières premières utilisées ont des degrés de pureté 5N . Les figures (7) et (26) donnent la composition des alliages préparés. Les éléments métalliques et le sélénium sont pesés au dixième de milligramme près, puis introduits dans des ampoules de silice de diamètre intérieur de 5 mm, de 0,5 mm d'épaisseur et 25 à 30 mm de longueur, que l'on scelle sous vide (10^{-3} mm Hg). La masse de chaque mélange est d'environ 300 mg. Les ampoules ainsi préparées sont chauffées verticalement dans un four à moufle régulé à $\pm 5^{\circ}\text{C}$, pouvant atteindre 1100°C , par séries de 10 à 15 ampoules qui subissent ainsi le même traitement thermique. Ce traitement, variable selon la région du ternaire étudiée, sera indiqué dans le cours du développement.

Certains alliages ont été chauffés dans un four permettant des trempes rapides tout en maintenant l'ampoule contenant l'alliage en position verticale (1).

B - Analyse thermique différentielle

Nous disposons d'un appareillage NETZCH équipé d'un dispositif permettant de dériver la courbe différentielle par rapport au temps. Les thermocouples utilisés sont en platine-platine rhodié à 10 %. Après leur élaboration, les alliages sont directement étudiés à l'analyse thermique différentielle sans que l'on ne les change d'ampoule. Une ampoule de silice contenant de l'alumine déshydratée est

utilisée comme témoin. Ces ampoules sont directement mises au contact des soudures des thermocouples. Nous avons choisi comme températures de référence les points de fusion de l'argent (961°C), de l'étain (232°C) et du cadmium (321°C). La vitesse de montée en température est de 5°min^{-1} et 2°min^{-1} pour certaines compositions.

C - Examen métallographique

Les échantillons sont inclus, après ATD (refroidissement lent) ou trempe, dans des blocs de résine, polis à l'aide de papiers abrasifs et de disques imprégnés de pâtes diamantées (15 à $0,2\mu$) montés sur polisseuse STRUERS.

Les échantillons contenant plusieurs phases peuvent alors être directement examinés au microscope métallographique REICHERT MF 2.

D - Analyse radiocristallographique

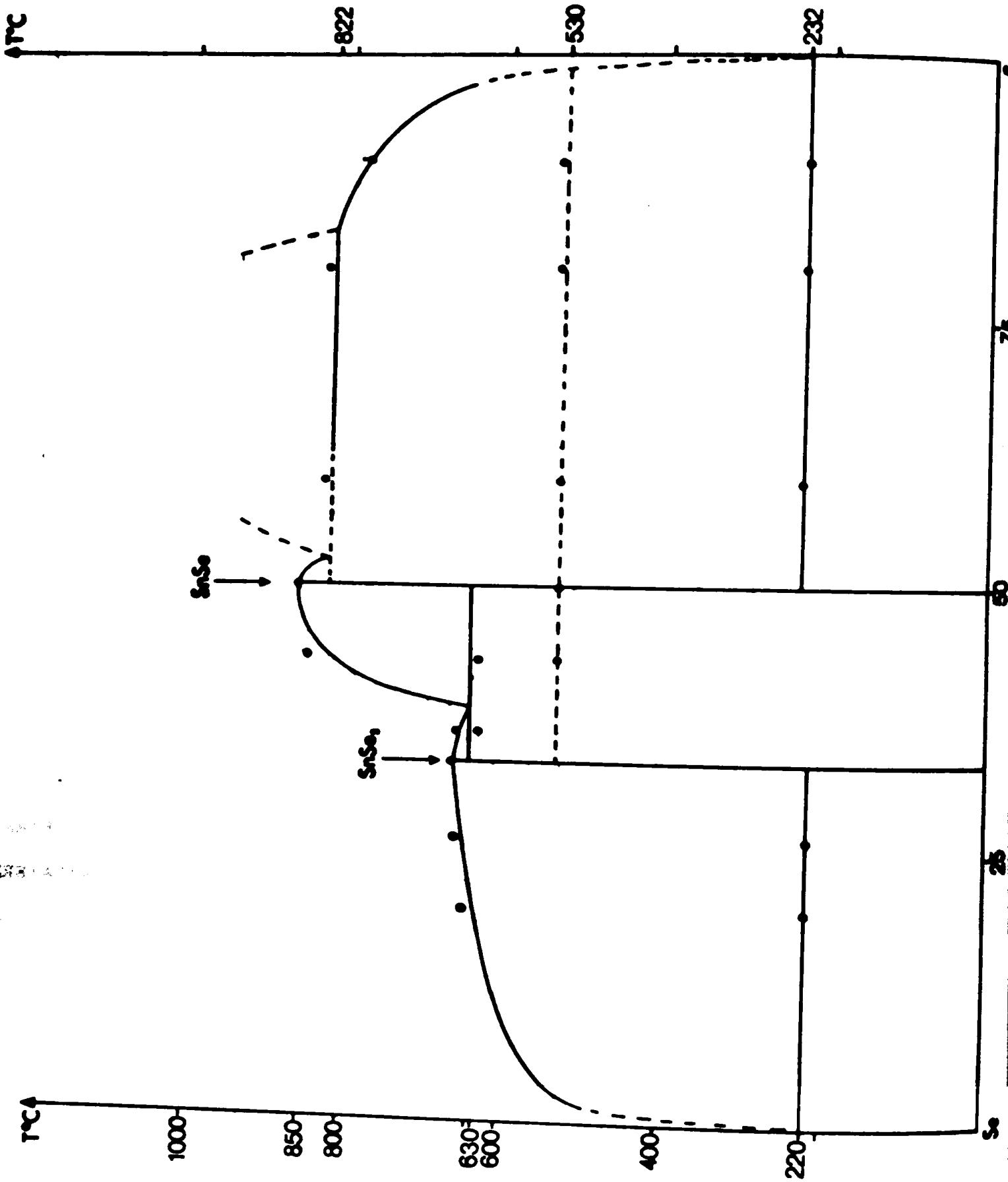
Nous identifions les phases constituant les alliages à l'aide d'une chambre de GUINIER IV.

CHAPITRE II

LE SYSTEME TERNAIRE Au - Sn - Se

- I - LES BINAIRES CONSTITUTIFS**
- A - Le binaire Sn - Se
 - B - Le binaire Au - Se
 - C - Le binaire Au - Sn
- II - TRIANGULATION DU TERNAIRE Au - Sn - Se**
- III - DESCRIPTION DES COUPES, COORDONNEES DES INVARIANTS ET LIMITES DES ZONES DE DEMIXTION**
- A - Les lignes d'invariance Au - SnSe₂ et AuSn - SnSe
 - B - Limites du plan monotectique ternaire Au - M₄ - SnSe₂
 - C - Plans péricitectique et eutectique ternaires du triangle Au - Se - SnSe₂
 - D - Quadrilatère d'invariance Au - M₂ - SnSe₂ - M₁ et zone de démixtion.
 - E - Eutectiques et péricitectiques ternaires dans les triangles Au - SnSe₂ - SnSe et Au - SnSe - AuSn
 - F - Triangle AuSn - SnSe - Sn
- IV - DESCRIPTION DES REACTIONS DE SOLIDIFICATION DANS LES TRIANGLES Au - SnSe₂ - Se ET AuSn - SnSe - Sn ET DANS LE QUADRILATERE Au - SnSe₂ - SnSe - AuSn**
- V - CONCLUSION.**

Fig. 1



CHAPITRE II

LE SYSTEME TERNAIRE Au - Sn - Se

I - LES BINAIRES CONSTITUTIFS

Trois séries d'échantillons ont été préparées afin de vérifier les diagrammes des trois binaires constitutifs Au - Se, Sn - Se et Au - Sn. Les résultats que nous avons obtenus ne nous ont pas conduit à modifier de manière importante les diagrammes donnés par HANSEN (2) (3) pour Au - Sn et Sn - Se et par RABENAU, RAU et ROSENSTEIN (6) pour Au - Se. Nous représentons ces trois diagrammes sur les figures 3, 4, et 5 et nous nous sommes bornés à y faire figurer les résultats que nous avons obtenus.

A - Le binaire Sn - Se (fig. 1)

Le diagramme Sn - Se établi par PELABON et rapporté par HANSEN (3) montre la présence de deux composés définis à fusion congruente SnSe (fusion à 860°C) et SnSe₂ (fusion à 657°C). La structure de SnSe a été résolue par KREBS et coll. (15), qui admettent le groupe d'espace Pnma (a = 11,49 Å, b = 4,162 Å, c = 4,436 Å). ZHDANOVA (4), DEBOVSKII et coll. (5) montrent l'existence pour SnSe d'une transition de phase du second ordre à 541°C.

La structure de SnSe₂ a été résolue par BUSCH (16) et SCHLUTER(22) qui admettent le groupe d'espace P $\bar{3}$ ml (a = 3,811 Å, c = 6,137 Å).

Ce diagramme ne semble pas devoir subir de modification importante.

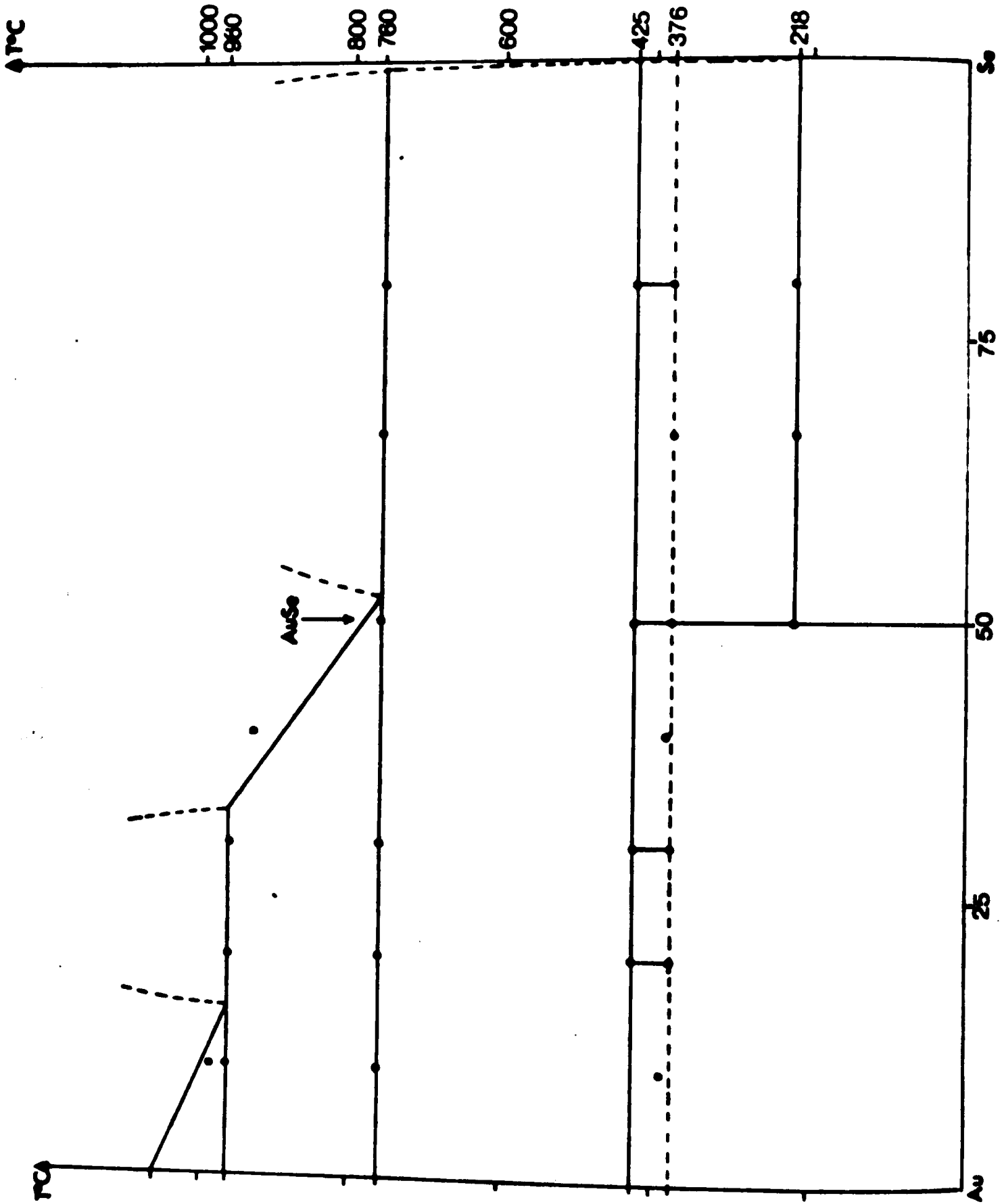
L'invariant correspondant à la réaction monotectique :



est situé d'après nos mesures à 830°C au lieu de 822°C. L'invariant correspondant à la réaction eutectique :



Fig.2



est situé à 630°C au lieu de 640°C. La présence d'une phase correspondant à Sn_2Se_3 , admise par BILTZ et MECKLENDURG (17) et par PALATNIK et LEVITIN (18), n'a pas été mise en évidence. Des préparations correspondant à la composition Sn_2Se_3 ont été faites à partir des éléments Sn et Se et également à partir des composés SnSe et SnSe_2 . Aucune n'a permis de montrer l'existence de Sn_2Se_3 .

Nous avons, en revanche, pu observer un très léger accident à 530°C correspondant probablement à la transition de phase du second ordre de SnSe. Cette température est en désaccord avec les mesures faites par (4) et (5).

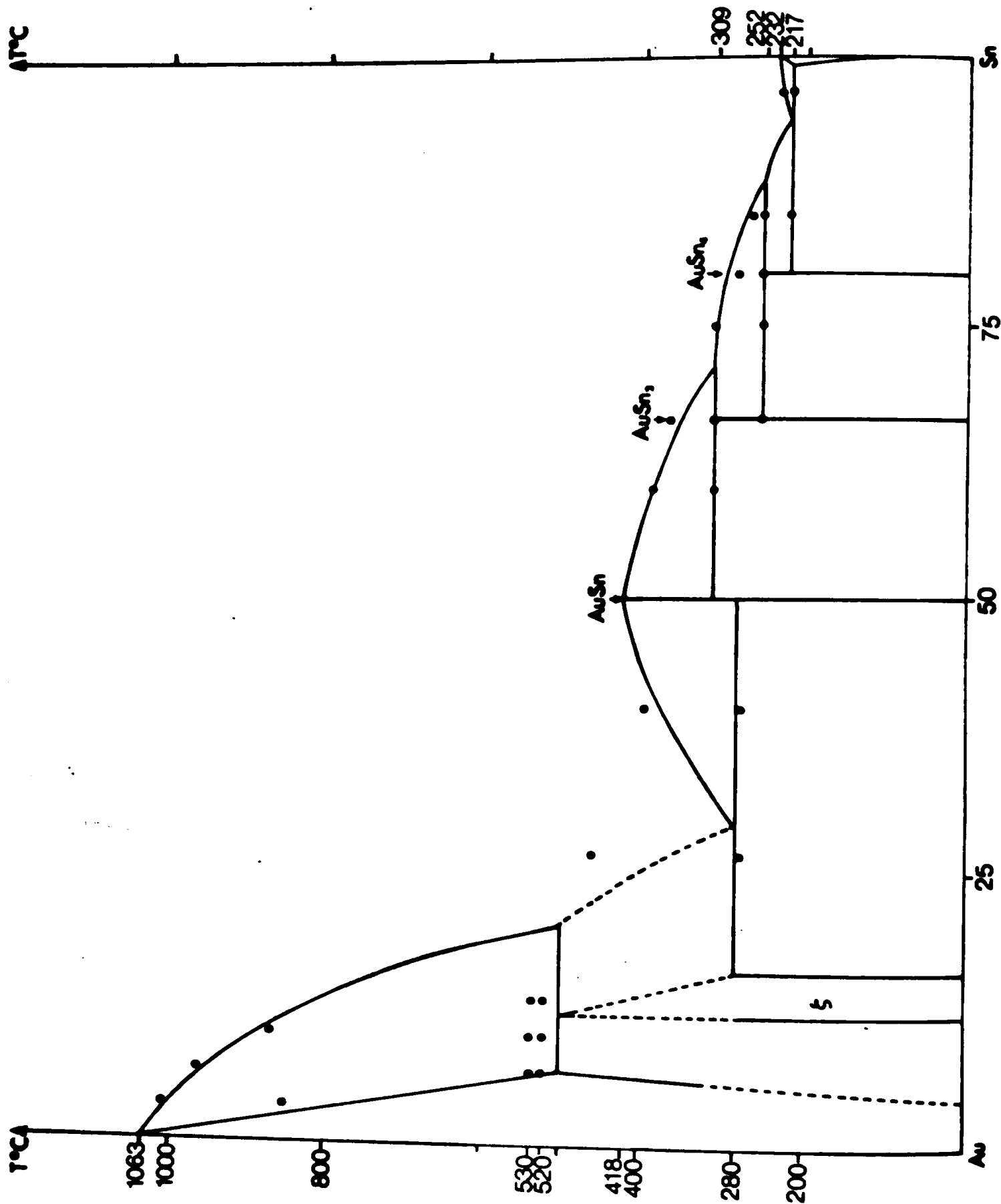
Cette transition est indiquée sur les coupes que nous avons établies par une ligne pointillée (— . — . —).

B - Le binaire Au - Se (fig. 2)

RABENAU, RAU et ROSENSTEIN (6) décrivent dans son ensemble le binaire Au - Se qui avait été décrit partiellement par CRANTON et HEYDING (19). Ils montrent l'existence de deux paliers monotectiques à 963°C et 760°C sur lesquels prennent naissance deux lacunes de miscibilité. Ils mettent de plus en évidence un composé AuSe, pouvant exister sous deux formes α et β , qui se décomposent respectivement à 425°C et 376°C. L'existence de l'une ou l'autre de ces phases est fonction des conditions de préparation.

La structure de AuSe - β a été résolue par CRETIER et WIEGERS (20), et plus récemment, RABENAU et SCHULTZ (9) donnent les deux structures de AuSe α et β . Ils appartiennent aux groupe d'espace C2/m avec respectivement $a = 12,202$ et $8,355 \text{ \AA}$, $b = 3,690$ et $3,663 \text{ \AA}$, $c = 8,433$ et $6,262 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ 15$ et $106^\circ 03$. Les deux formes de AuSe contiennent Au^+ et Au^{3+} . Au^+ est coordonné linéairement à deux atomes de Se. Au^{3+} est entouré de quatre atomes de Se selon un carré plan.

Fig.3



Les résultats que nous avons obtenus pour le binaire Au-Sn sont tous en accord avec les résultats donnés par RABENAU.

C - Le binaire Au - Sn (fig. 3)

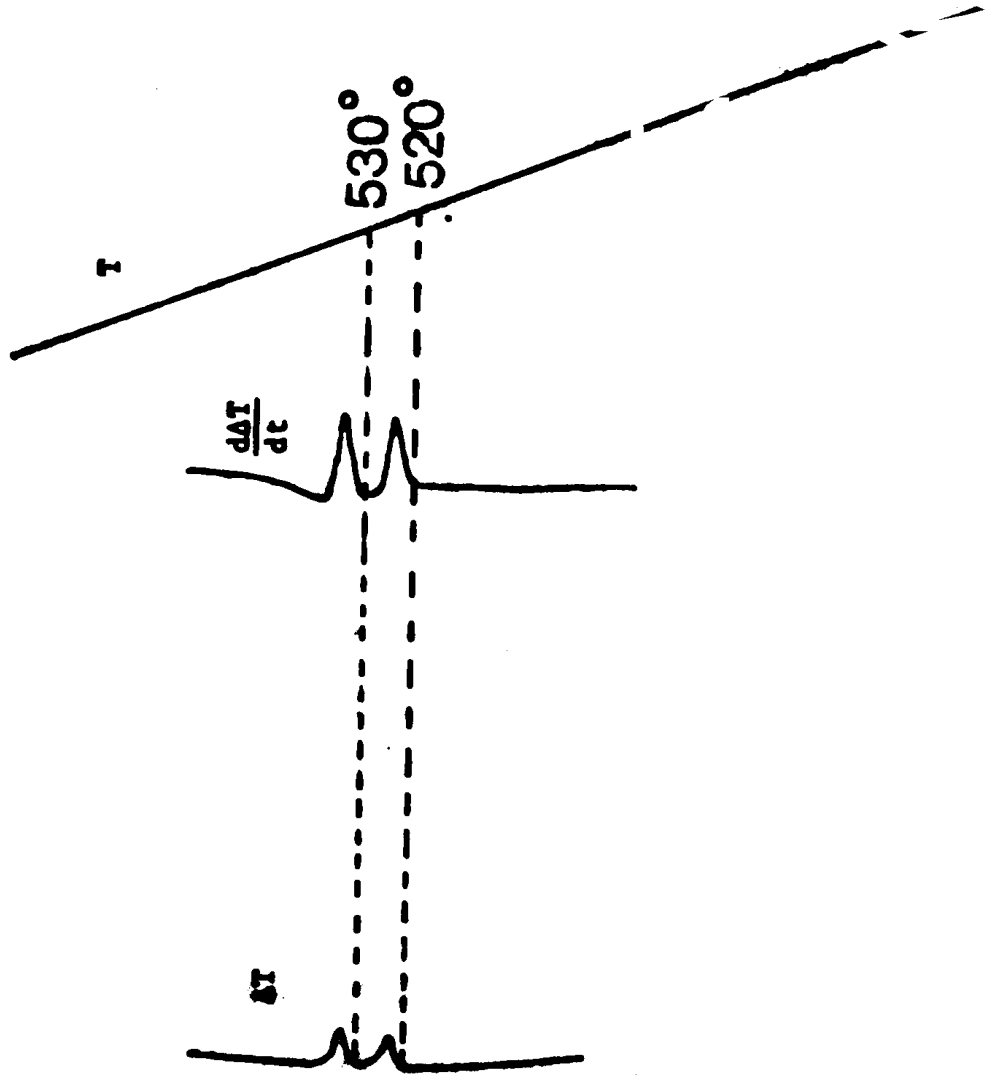
HANSEN (2) rapporte le diagramme établi par VOGEL (21) OWEN et ROBERTS (7) , et STENBECK et WESTGREN (23), faisant apparaître

- un composé AuSn à fusion congruente (fusion à 418°C) appartenant au groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec $a = 4,3136 \text{ \AA}$, $c = 5,5172 \text{ \AA}$ (23) (26)
- deux composés à fusion non congruente AuSn₂ de type FeS₂ (groupe d'espace : PbcA avec $a = 6,909 \text{ \AA}$, $b = 7,037 \text{ \AA}$, $c = 11,789 \text{ \AA}$ (8) et AuSn₄ de type PtSn₄ (groupe d'espace Aba2 avec $a = 6,446 \text{ \AA}$, $b = 6,487 \text{ \AA}$, $c = 11,599 \text{ \AA}$ (25).

- Une phase ζ à décomposition péritectique à $T = 498^\circ\text{C}$ (8) (23)(27).

De plus, deux composés Au₁₀Sn (existant au-dessus de 250°C) et Au₈₃Sn₁₇ existant aux températures inférieures à 160°C ont été mis en évidence par SCHUBERT et coll. (8).

Les résultats obtenus sont en accord avec le diagramme donné par HANSEN (2) pour la portion comprise entre la phase ζ et Sn. Par contre, nous observons deux accidents non signalés jusqu'à présent pour les alliages de composition Au = 93,33 moles pour cent, Sn = 6,66 moles pour cent, Au = 90 moles pour cent, Sn = 10 moles pour cent et Au = 86,66 moles pour cent, Sn = 13,33 moles pour cent. Ces accidents d'importances équivalentes et très nettement discernables sur la courbe dérivée (fig. 4) sont situés à 530° et 520°C. Nous attribuons le premier de ces accidents (530°C) à la décomposition péritectique de la phase ζ donnée par HANSEN à 498°C. Il est à noter que cette température ne correspond pas à la température de solubilité maximum de Sn dans Au donnée par OWEN (7) à 498°C. Le second, situé à 520°C, pour-



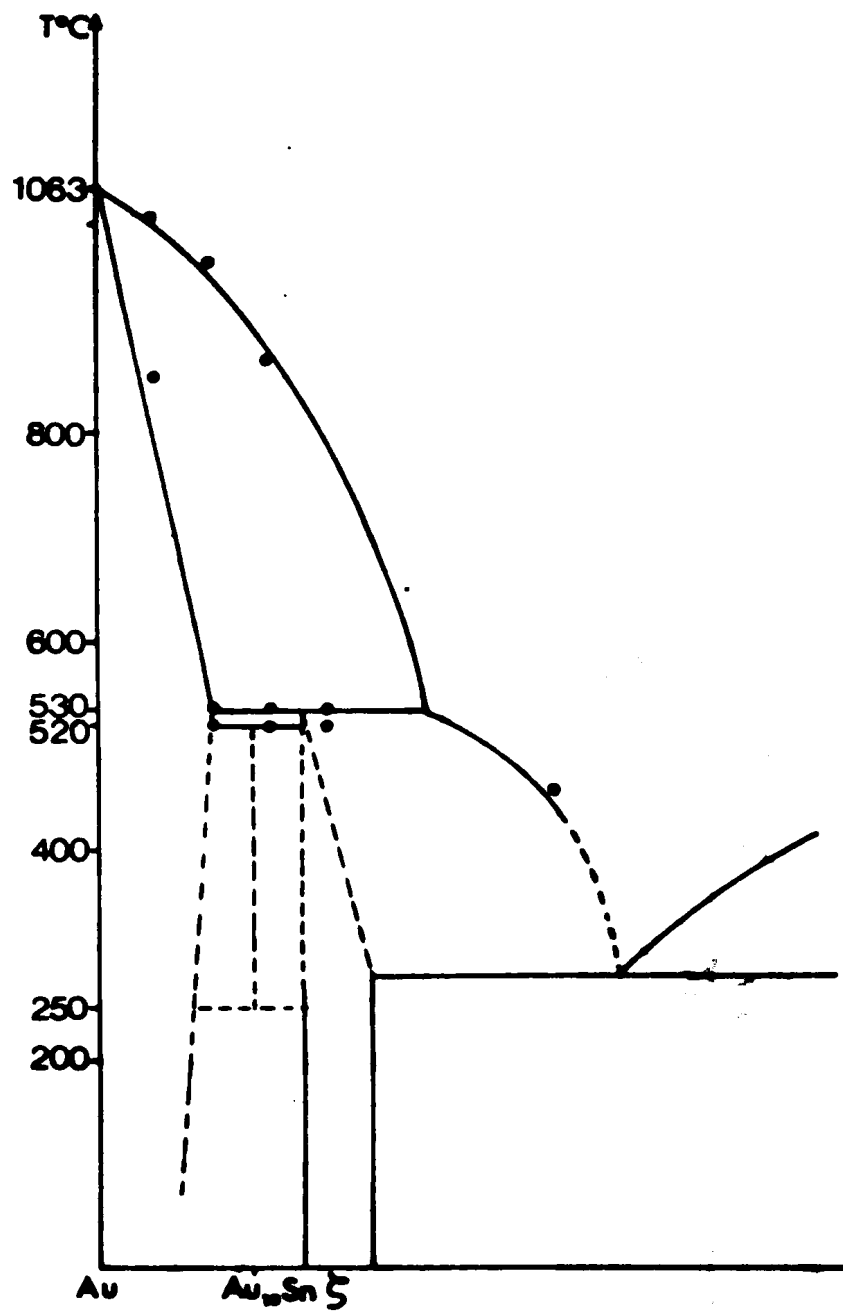


Fig.5

Fig. 6

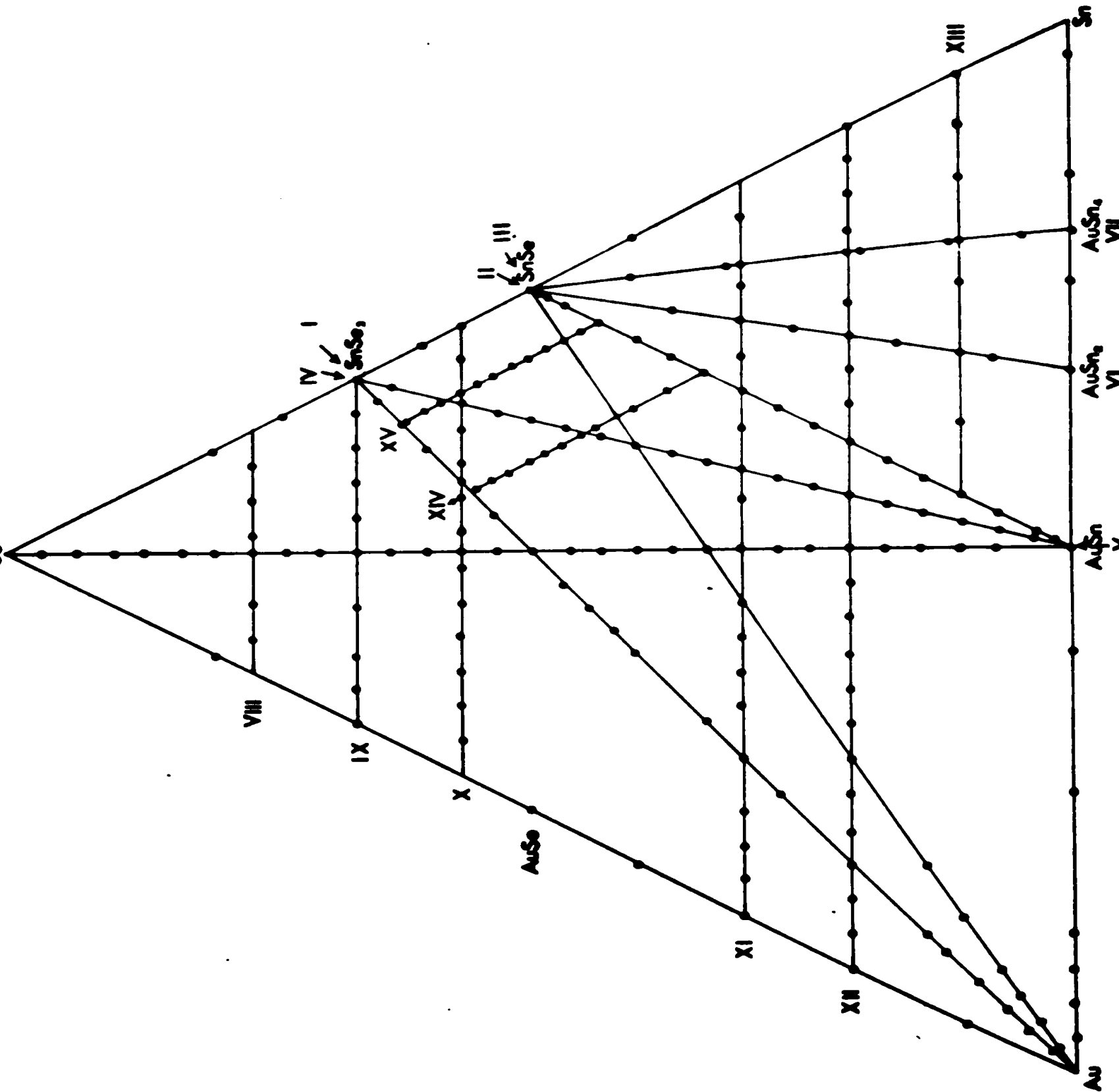
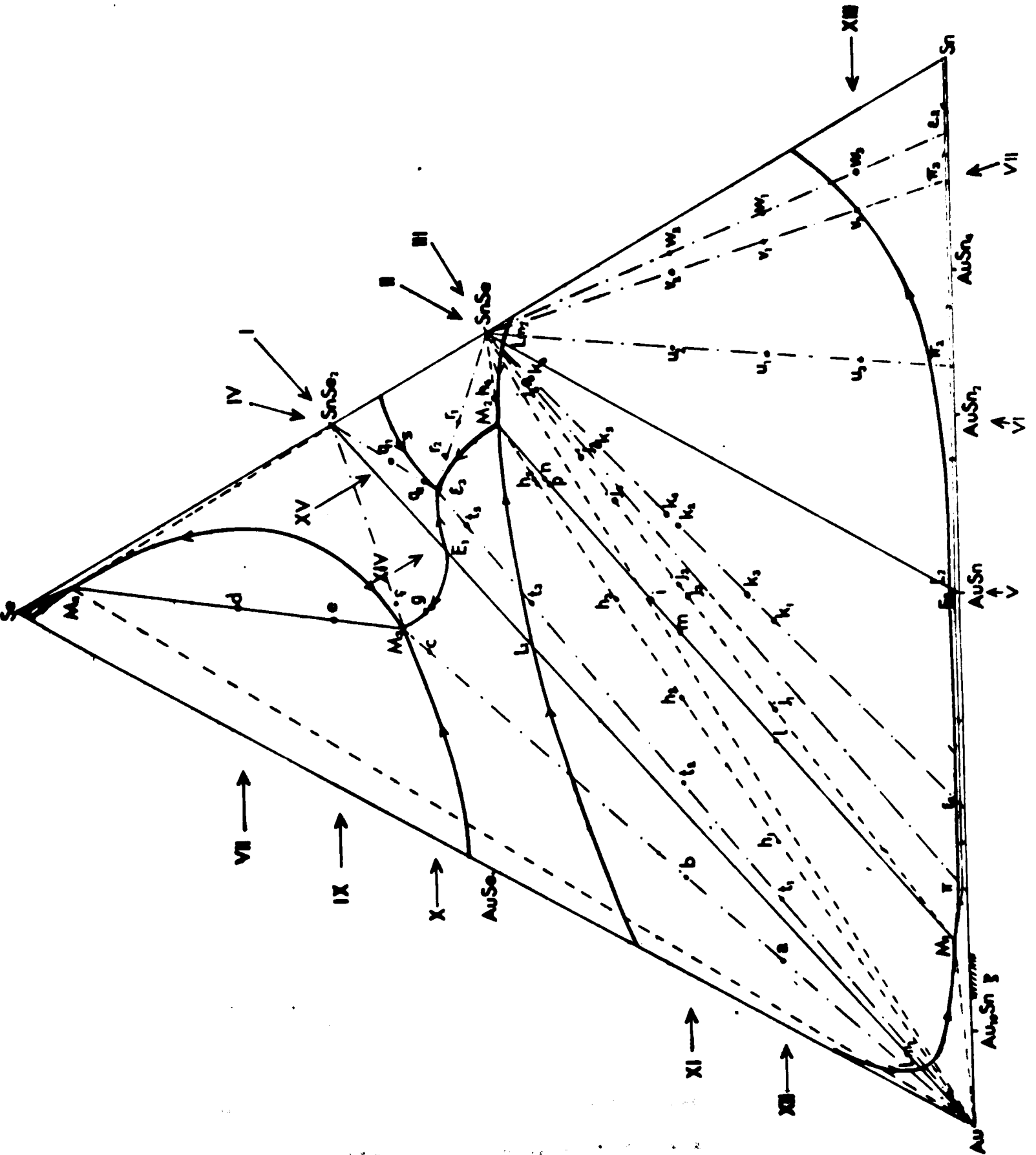


Fig. 7



rait correspondre à la décomposition de la phase Au_{10}Sn décrite par SCHUBERT, BREJMPR et GOHLE (8). Une telle hypothèse conduirait à modifier cette partie du binaire suivant le diagramme indiqué (fig. 5). Il ne nous a pas été possible cependant de prouver la présence de cette phase par analyse radiocristallographique. Néanmoins, nous observons la persistance des deux accidents à l'intérieur du ternaire, sensiblement aux mêmes températures, et nous avons dû en tenir compte pour l'établissement du diagramme à l'intérieur du triangle Au-SnSe-AuSn. Aucune trace de $\text{Au}_{83}\text{Sn}_{17}$ n'a pu être observée.

II TRIANGULATION DU TERNAIRE Au-Sn-Se.

L'utilisation systématique de la "méthode des croix" de GUERTLER avec identification des phases en équilibre, par analyse radiocristallographique sur poudre et examen métallographique, nous a conduit aux conclusions générales suivantes :

- absence de composé défini ternaire dans le système Au-Sn-Se.
- Existence de deux lignes d'invariance AuSn-SnSe et Au-SnSe₂ (fig. 9 et 8).

Ces deux lignes d'invariance quasibinaires nous permettent de décomposer le ternaire Au-Sn-Se en trois régions (fig. 7).

a) Le triangle Au-SnSe₂ - Se, caractérisé par l'existence de deux lacunes de miscibilité. L'une traversant le diagramme dans la région riche en or et s'appuyant sur les lacunes de miscibilité des deux binaires Au-Se et Au-SnSe₂, l'autre s'appuyant sur la seconde lacune de miscibilité du binaire Au-Se dans la région riche en sélénium, se refermant sur elle-même à l'intérieur du triangle et s'appuyant sur une conodale minimale située dans le triangle d'invariance Au-M₄-SnSe₂, siège de la réaction $L_1 (M_3) \rightleftharpoons L_2 (M_4) + \text{Au} + \text{SnSe}_2 (558^\circ)$. Ce triangle comporte également un plan eutectique (214°C) et un plan

b) Le quadrilatère Au-SnSe₂-SnSe-AuSn composé de deux triangles comportant chacun un eutectique ternaire (ϵ_1 à 276°C et ϵ_3 à 564°C). En outre, le triangle Au-SnSe-AuSn contient un plan péritectique ternaire Au- ζ -L π_1 -SnSe (530°C) et un plan situé à 520°C qui pourrait correspondre à la réaction $Au_{10}Sn \rightleftharpoons Au + \zeta$. Aucun accident à 250°C n'indique la limite inférieure d'existence de Au₁₀Sn qui engendrerait un troisième plan d'invariance.

c) Le triangle AuSn-SnSe-Sn contient deux plans péritectiques ternaires AuSn-SnSe-L π_2 -AuSn₂ (309°C) et AuSn₂-SnSe-L π_3 -AuSn₄ (252°C) et un plan eutectique ternaire AuSn₄-SnSe-Sn à 217°C. Ces températures, qui sont celles des péritectiques et de l'eutectique du binaire AuSn-Sn, montrent que les deux péritectiques et l'eutectique ternaires sont dégénérés.

III - DESCRIPTION DES COUPES, COORDONNEES DES INVARIANTS ET LIMITES DES ZONES

DE DEMIXTION

Nous donnons les diagrammes d'équilibre de phases selon quinze coupes. La coupe I est représentée en fonction de la teneur en moles de SnSe₂ pour cent. Les coupes II et III, en fonction de la teneur en moles de SnSe pour cent. Les coupes IV à VII en fonction des teneurs en moles de Se pour cent. Les coupes VIII à XIII à teneurs constantes en Se de 76,66 %, 66,66 %, 56,66 %, 30,00 %, 20,00 % et 10,00 % sont représentées en fonction des teneurs en moles de Sn pour cent. Enfin, les deux coupes XIV et XV, à teneurs constantes en Au de 6,66 % et 16,66 % sont représentées en fonction des teneurs en moles de Sn pour cent.

Ces diagrammes sont construits à partir des courbes d'ATD réalisées aux vitesses de variation de température de 5°min^{-1} et 2°min^{-1} . Les températures des lignes d'invariance sont données avec une précision de $\pm 3^{\circ}\text{C}$, celles des courbes de séparation des domaines où interviennent des phases liquides ne sont pas connues avec une bonne précision car les accidents thermiques sont souvent de faible amplitude. Les lignes figurant en pointillé sur les coupes n'ont pas été repérées expérimentalement, elles résultent de l'interprétation théorique des diagrammes dans le respect de la règle des phases. La présence des zones de démixtion entraîne parfois une mauvaise homogénéité des produits. Il en résulte que certains accidents sont observés là où ils ne devraient plus l'être. C'est le cas de la coupe III où sont présents des accidents correspondant aux plans d'invariance des deux triangles qu'elle sépare. C'est également le cas des coupes IV, V, XI et XII où les accidents à 564°C correspondant à l'eutectique ternaire du triangle $\text{Au-SnSe}_2\text{-SnSe}$ persistent au-delà de la ligne Au-SnSe . Le tableau I permet de désigner la nature des phases dans chaque domaine numéroté sur les coupes étudiées.

A - Les lignes d'invariance Au-SnSe_2 et AuSn-SnSe (Fig. 8 et 9).

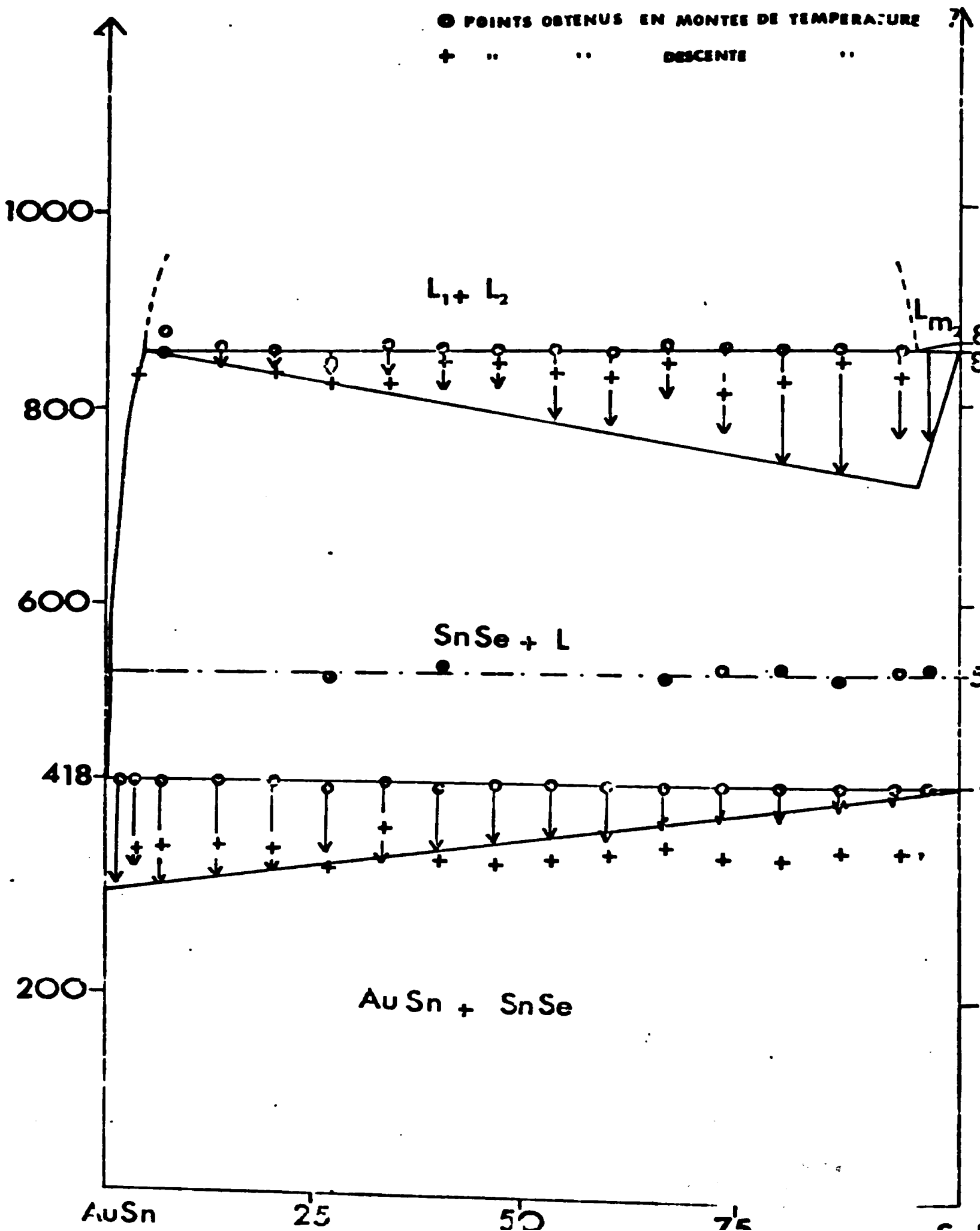
La ligne Au-SnSe_2 (fig. 8) présente deux invariants binaires aux températures de 580°C et 898°C . La position de l'eutectique est précisée par la courbe de Tammann et la courbe de liquidus L_1E_1 définie par les accidents thermiques obtenus par ATD en montée et en descente de température à la vitesse de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Cet eutectique a la composition suivante (moles pour cent) :

$$\text{Au} = 18 \%, \text{SnSe}_2 = 82 \% \quad (580^{\circ}\text{C})$$

soit

$$\text{Au} = 18 \%, \text{Sn} = 27,3 \%, \text{Se} = 54,6 \%$$

Coupe II



L'invariant à 898°C correspond à la réaction monotectique :



La composition de ce monotectique est (moles pour cent) :

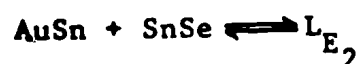
$$\text{Au} = 91,7 \text{ \%} , \text{SnSe}_2 = 8,3 \text{ \%}$$

soit

$$\text{Au} = 91,7 \text{ \%} , \text{Sn} = 2,76 \text{ \%} , \text{Se} = 5,53 \text{ \%}$$

Le phénomène de démixtion est mis en évidence par trempe de l'alliage de composition : Au = 60 moles % , SnSe₂ = 40 moles % à la température de 920°C à l'aide d'un dispositif de trempe rapide (1). L'examen métallographique de cet alliage (fig. 10) met en évidence deux domaines diphasés : un domaine riche en or (clair) et pauvre en SnSe₂ (sombre) et un domaine pauvre en or et riche en SnSe₂. On note que les deux domaines sont séparés par un film d'or. Le même alliage, refroidi lentement à la vitesse de 2°C min⁻¹, examiné par métallographie et analyse radiocristallographique sur poudres, montre seulement deux phases : Au et SnSe₂.

La ligne AuSn-SnSe (fig. 9) présente également deux invariants aux températures de 417°C et 858°C. L'invariant à 417°C correspond à la réaction eutectique suivante :



La température de fusion de AuSn étant de 418°C, on peut considérer, compte tenu de la précision de nos mesures, que cet eutectique est pratiquement dégénéré. C'est ce que confirme la courbe de TAMMANN présentée fig.9 .

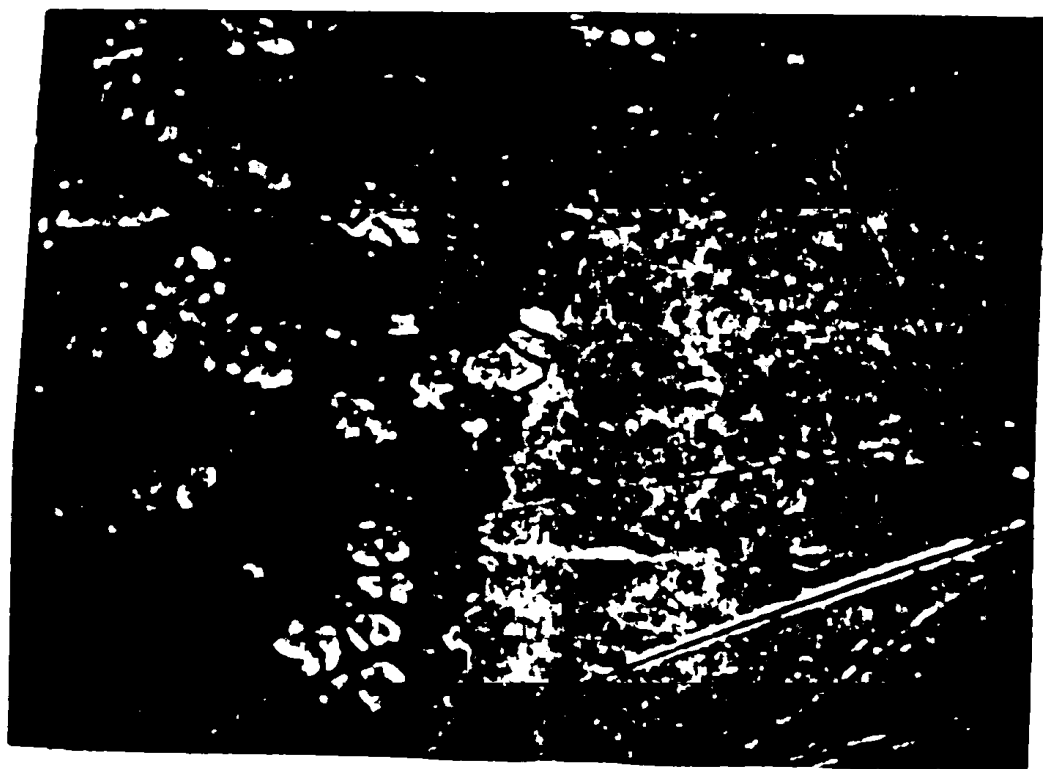


Fig. 10 — Alliage de composition Au = 60 moles % , SnSe₂ = 40 moles %
trempé à 920°C (G x760) .



Fig. 11 — Alliage de composition AuSn = 66,6 moles % , SnSe = 33,3 moles %
trempé à 900°C (G x480) .

L'invariant à 858°C correspond à la réaction monotectique :



La position du point monotectique est donnée par la courbe de Tamann correspondant à cette réaction, soit en moles pour cent :

$$\text{AuSn} = 5 \text{ \%} \quad \text{SnSe} = 95 \text{ \%}$$

$$\text{ou :} \quad \text{Au} = 2,5 \text{ \%} \quad \text{Sn} = 50 \text{ \%} \quad \text{Se} = 47,5 \text{ \%}$$

La figure 11 montre un cliché métallographique d'un alliage à 66,6 moles pour cent en AuSn et 33,3 moles pour cent en SnSe trempé à 900°C, où l'on peut voir le phénomène de démixtion : il existe deux domaines, l'un riche en SnSe (sombre), l'autre riche en AuSn (clair). Les examens métallographiques et radiocristallographiques pratiqués sur le même alliage lentement refroidi à la vitesse de 2°C min⁻¹ montrent qu'il n'existe que deux phases (AuSn et SnSe) à la température ambiante.

Les deux lignes que nous venons de décrire jouent dans le ternaire le rôle de quasi-binaire .

La transition de phase de SnSe indiquée en pointillés est mise en évidence par de faibles accidents à 530°C. On la retrouve dans le ternaire où elle se confond par endroits avec le plan péritectique ternaire Au-SnSe-L₁-ζ situé à la même température.

Fig. 12

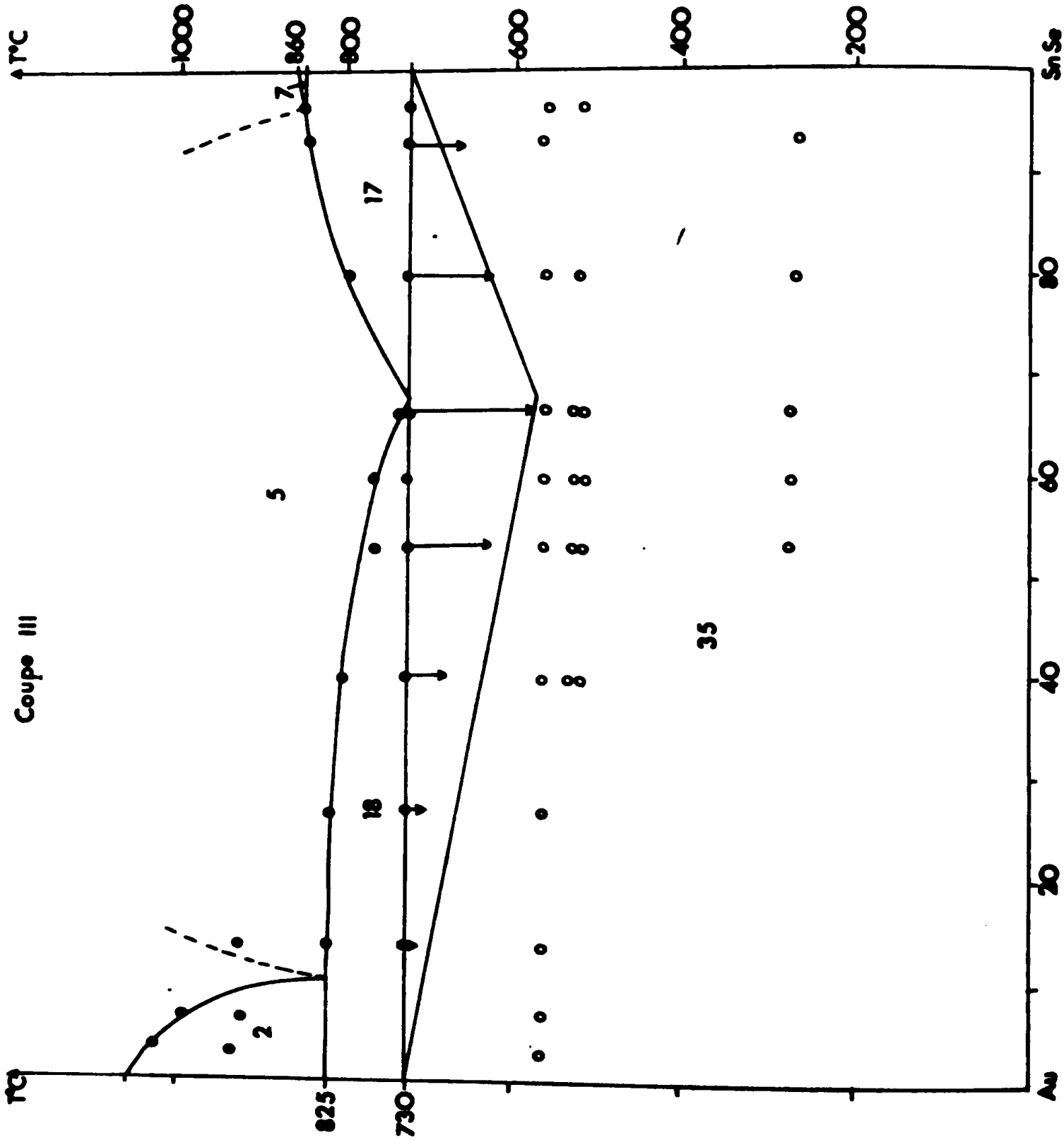
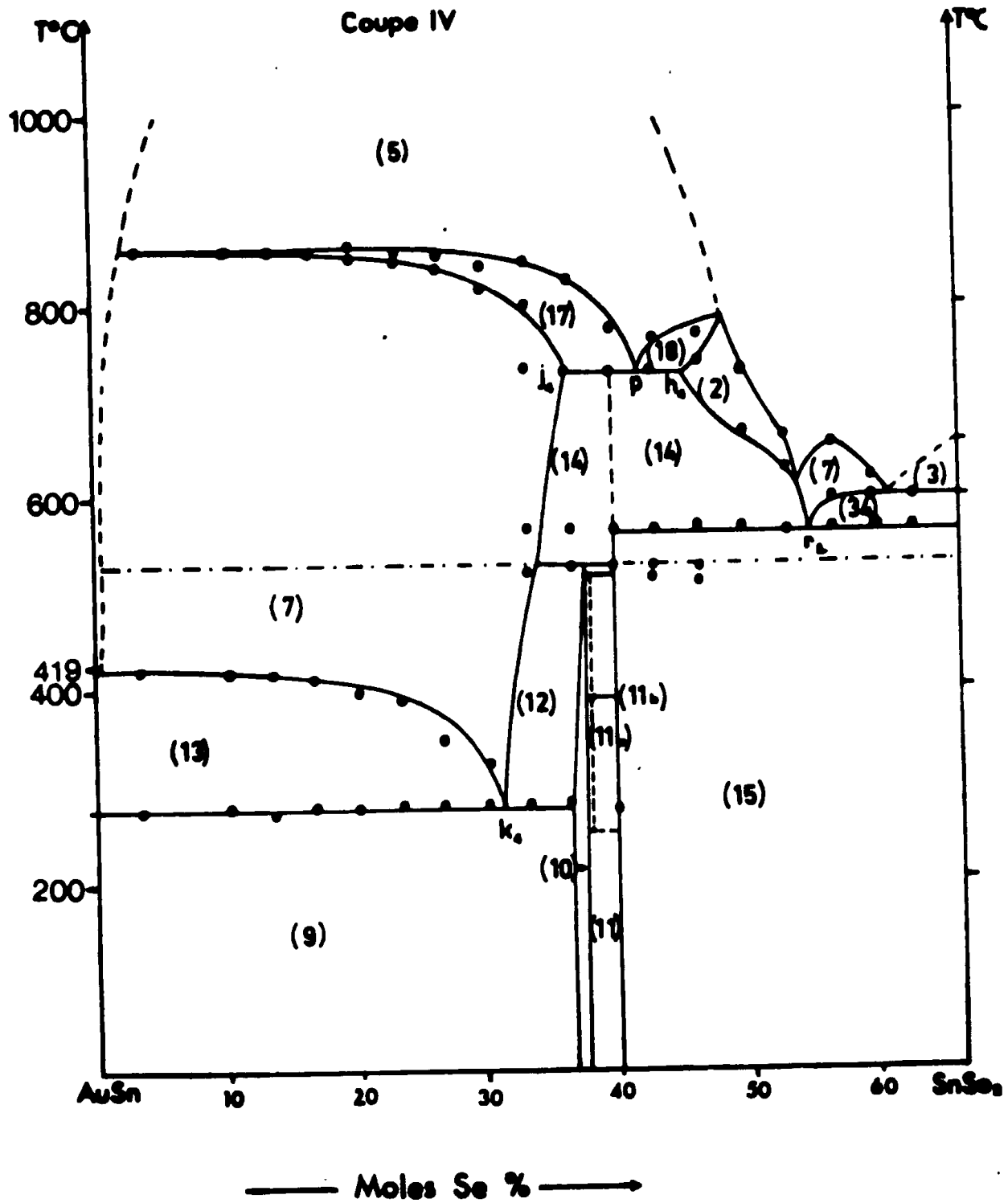


Fig. 13



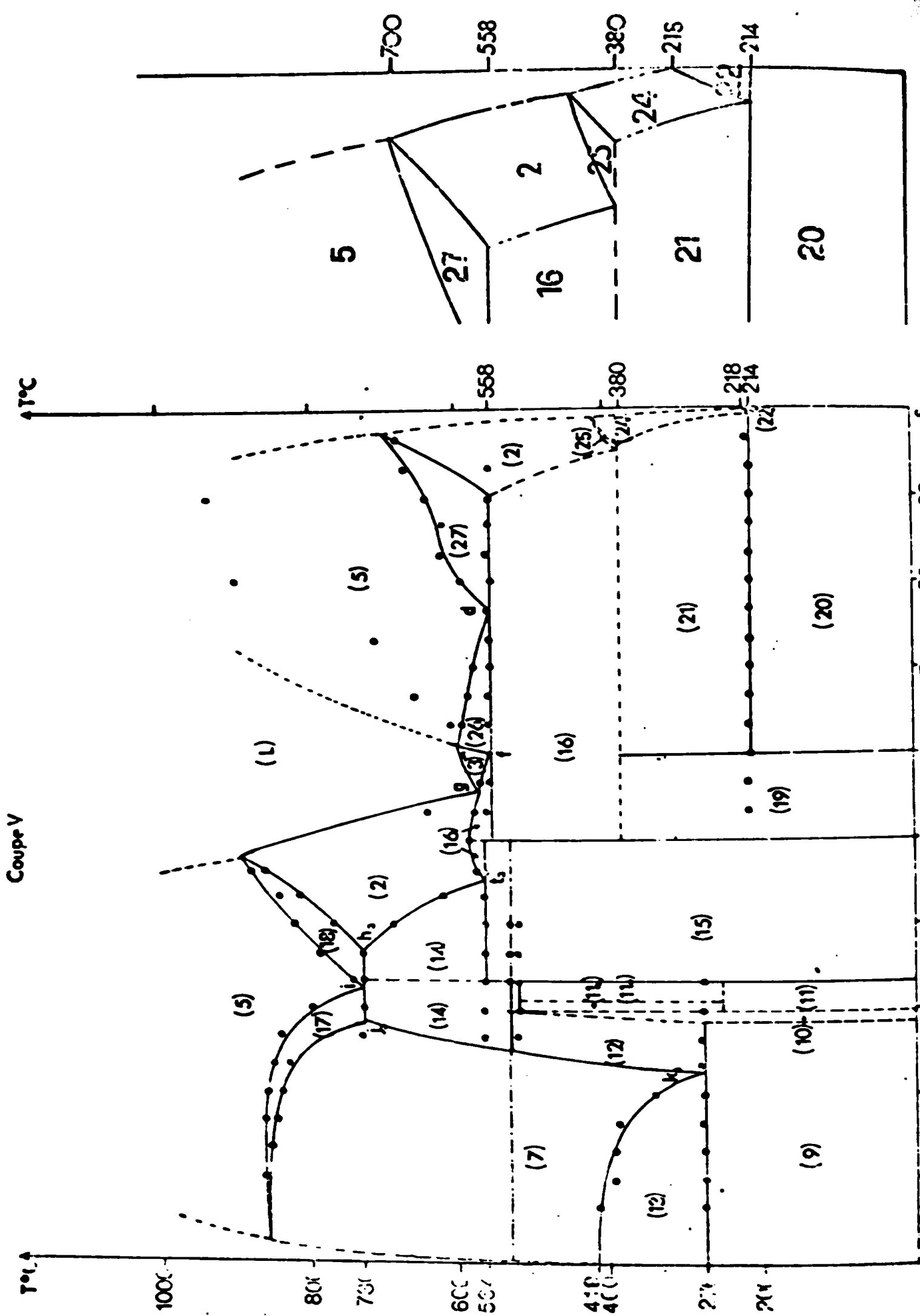


Fig. 14

Fig.15

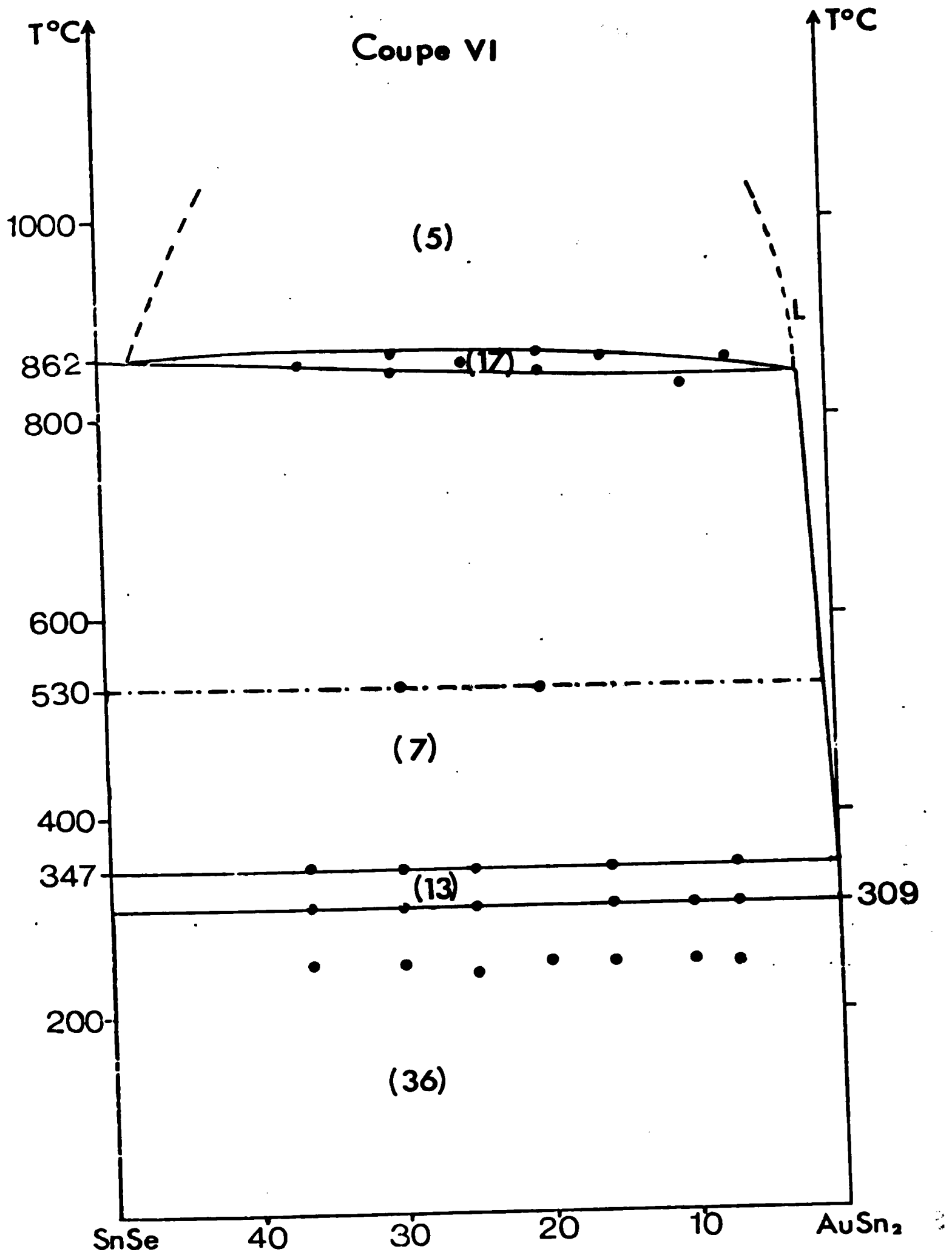
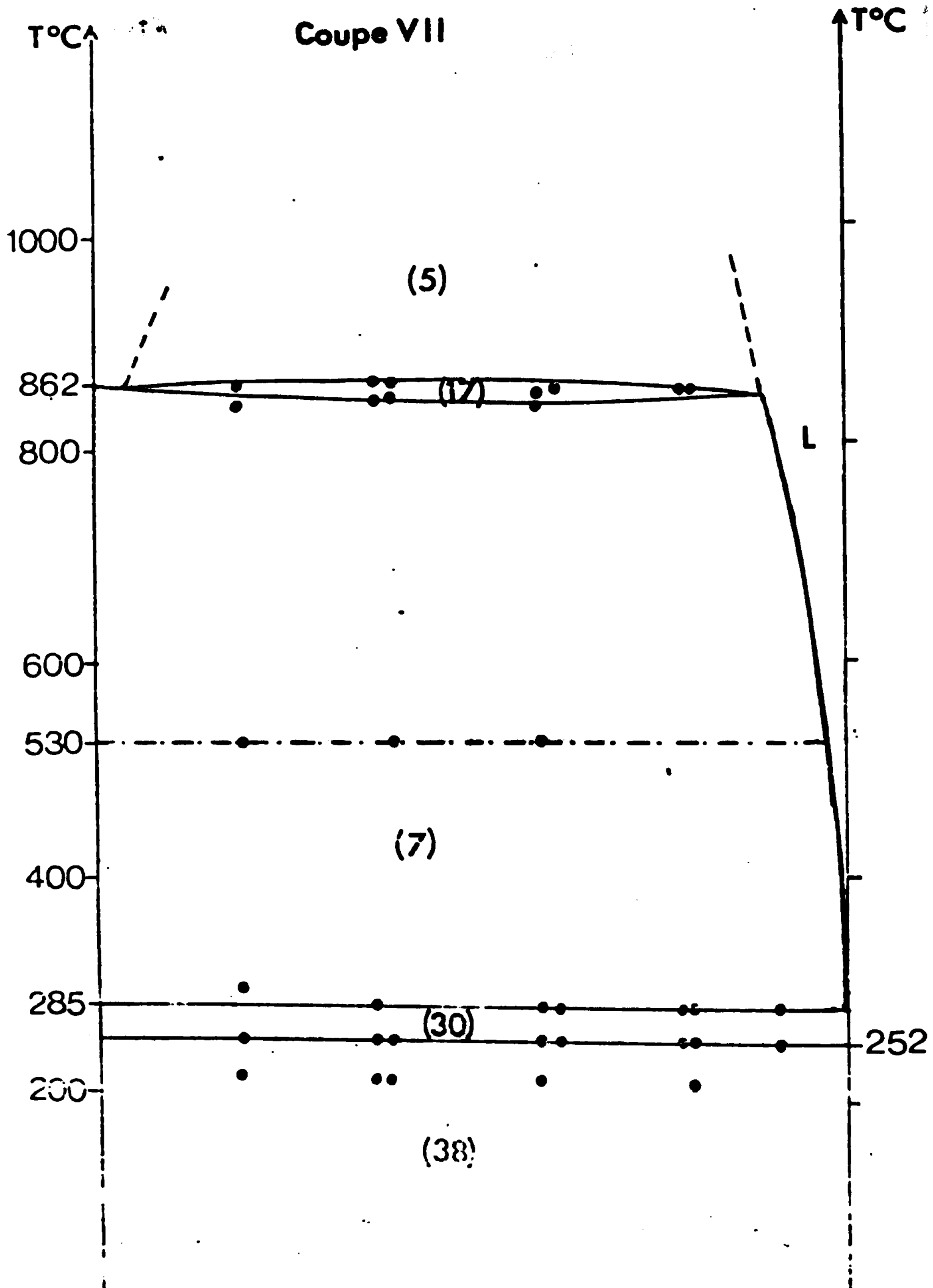


Fig. 16



Coupe VII

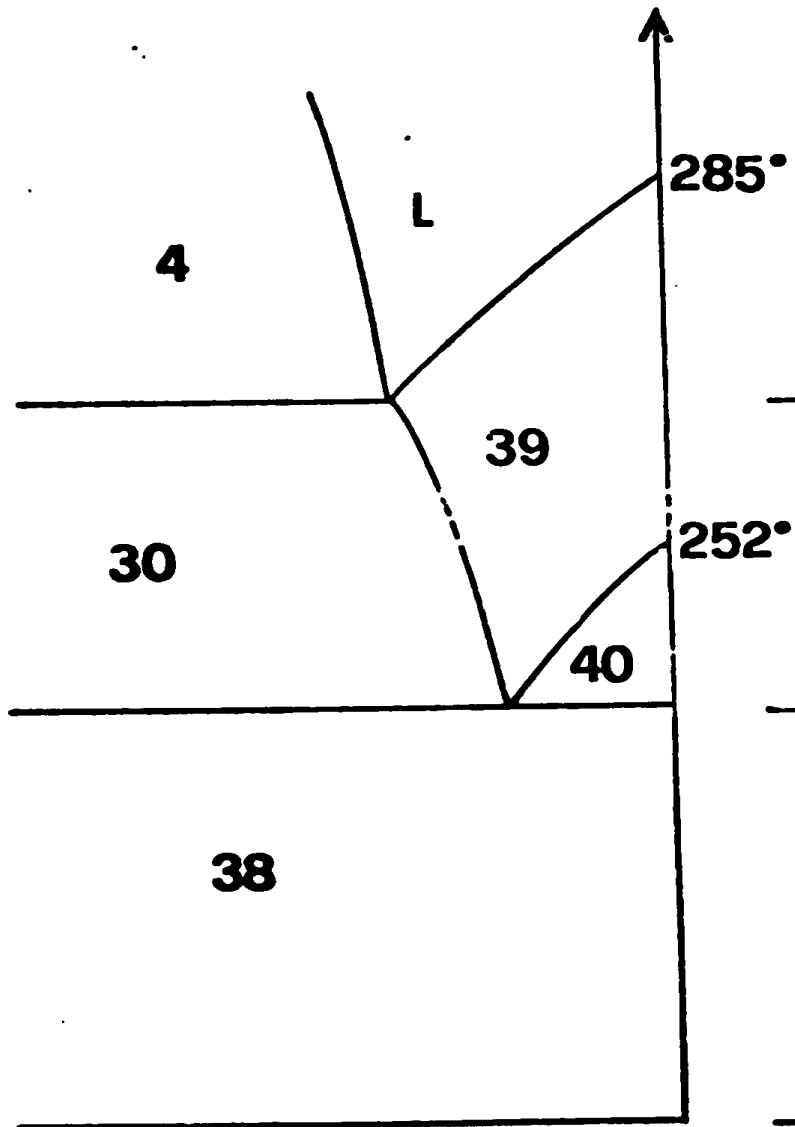


Fig. 16a

Coupe VI

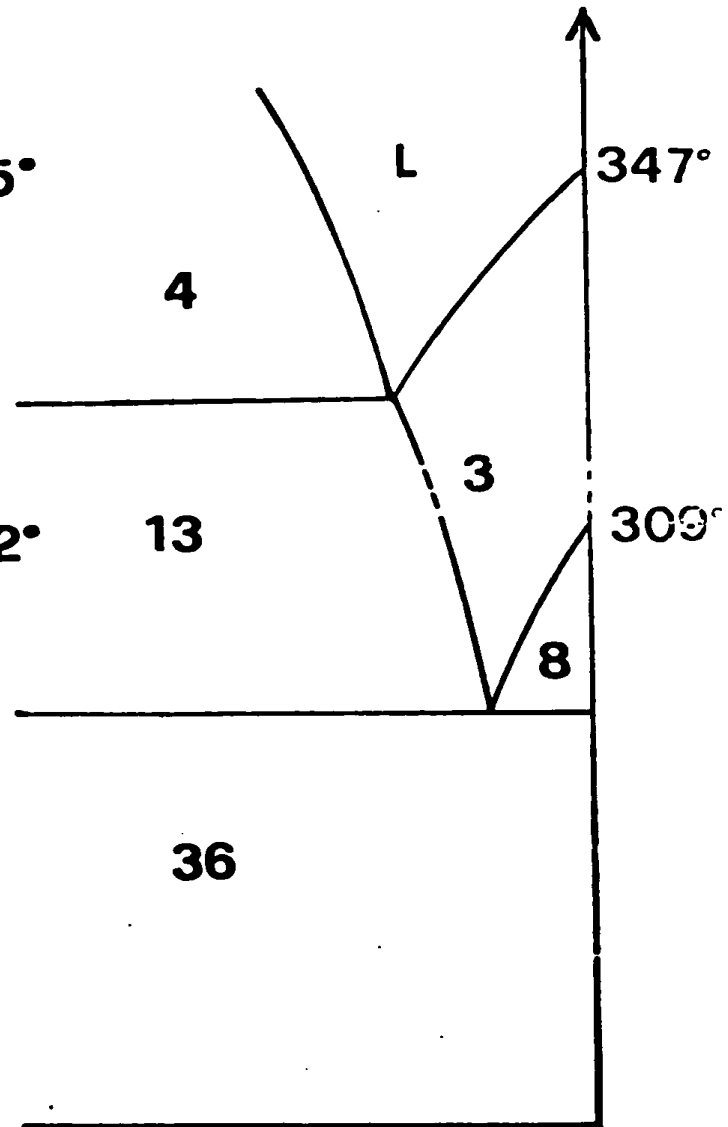
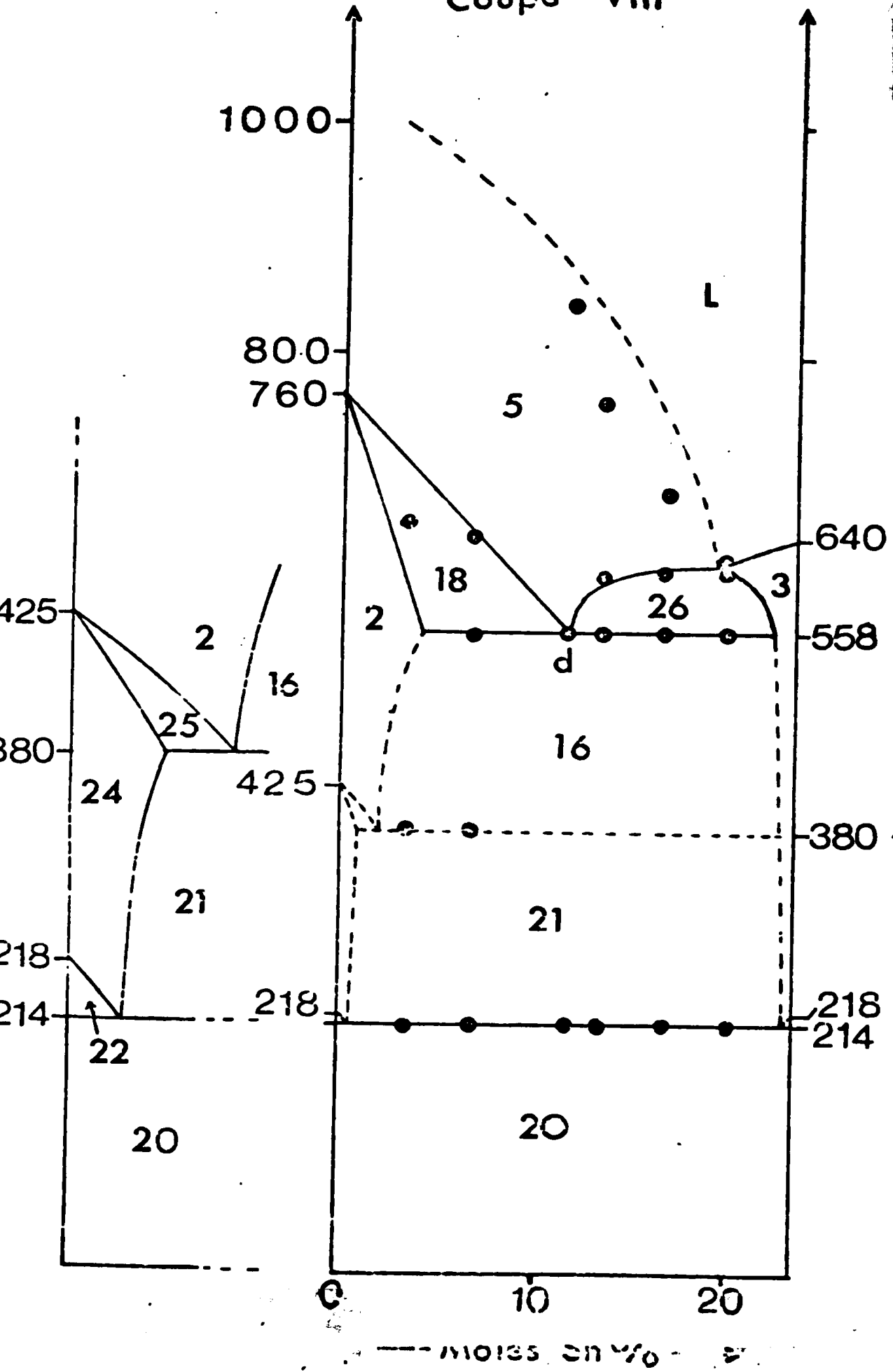


Fig. 15a

Coupe VIII



Coupe IX

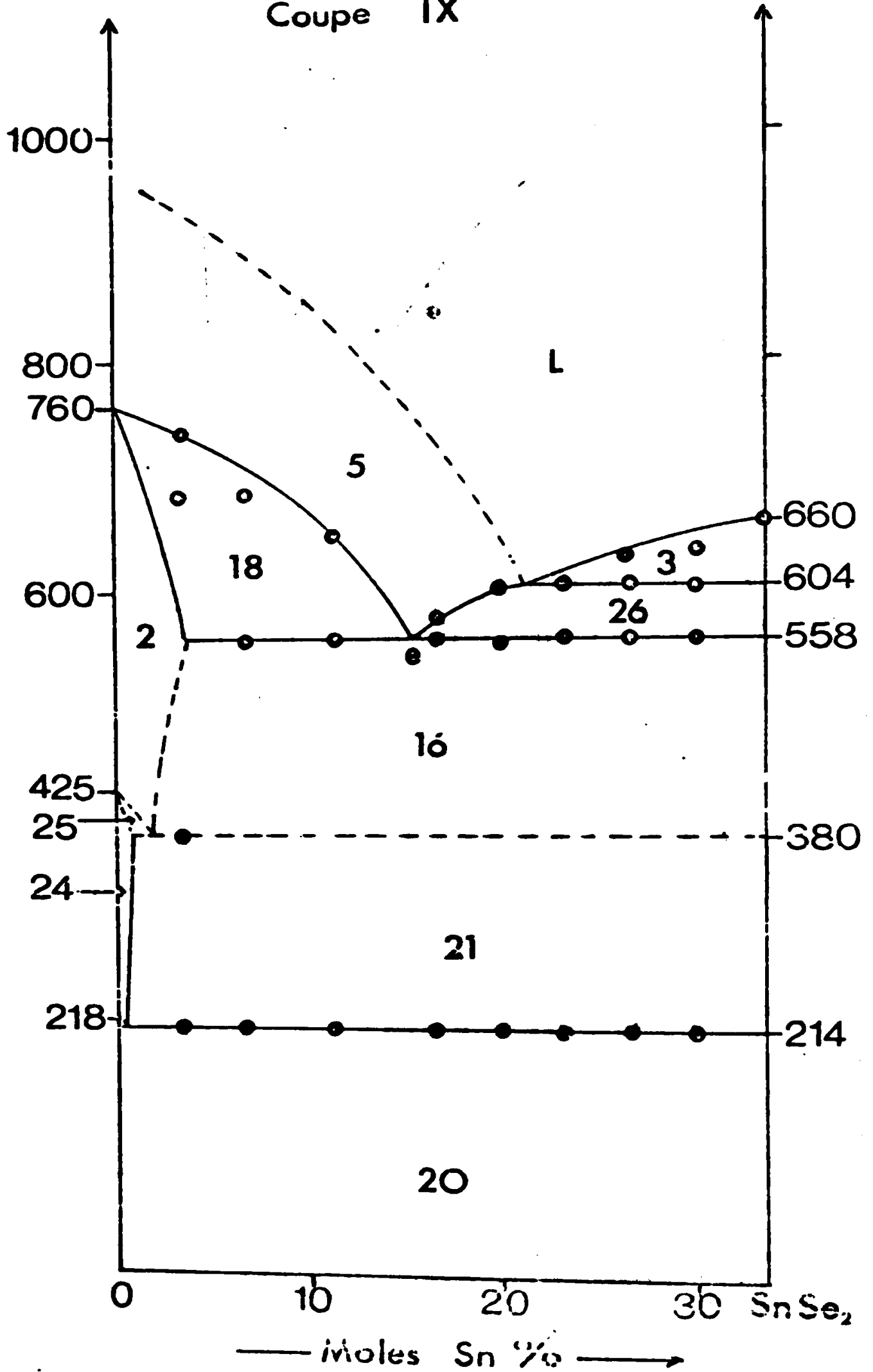


Fig. 19

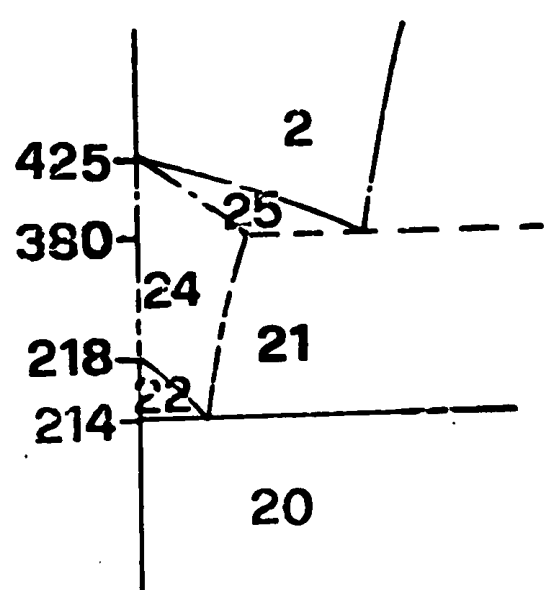
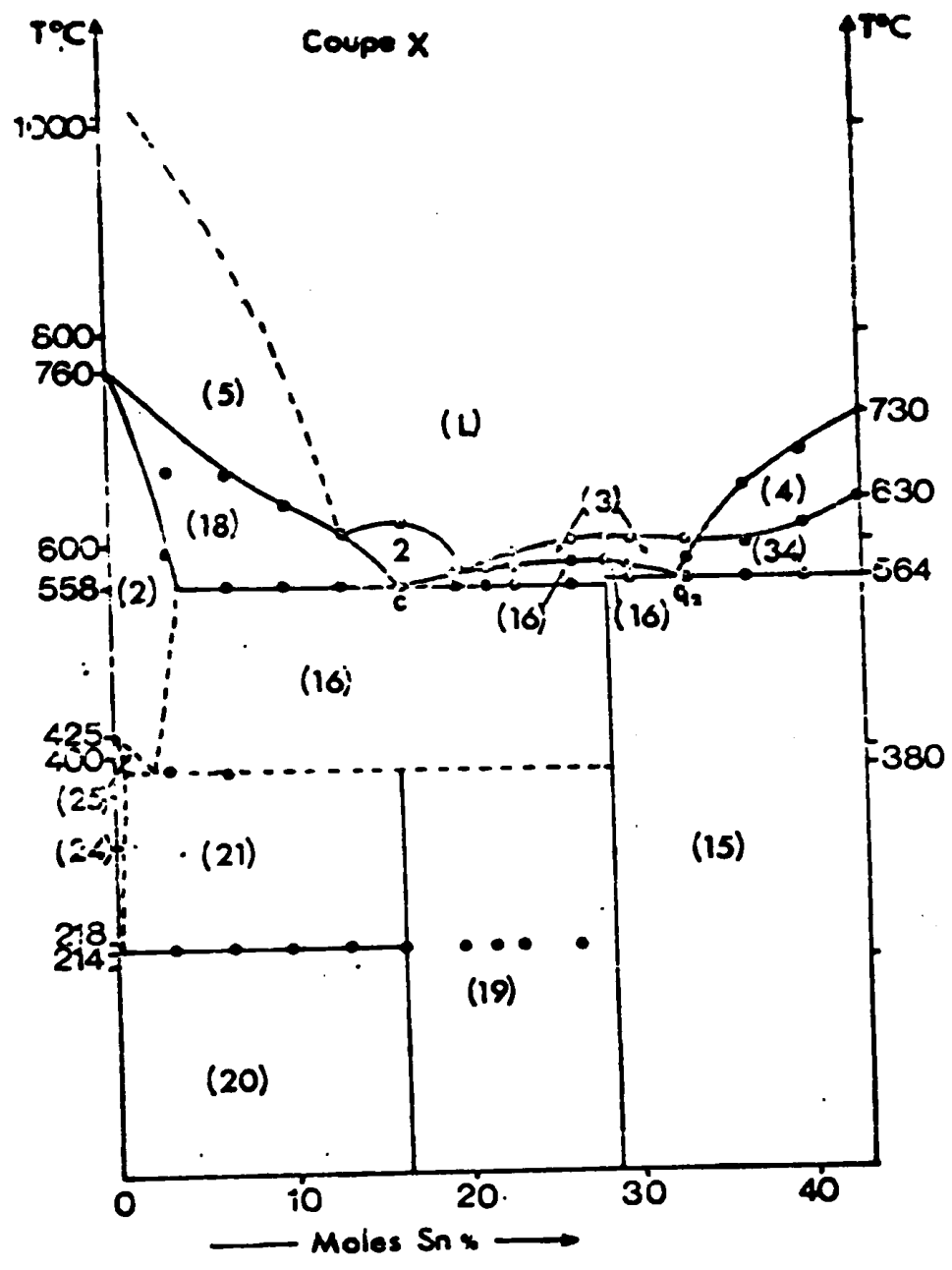


Fig.20

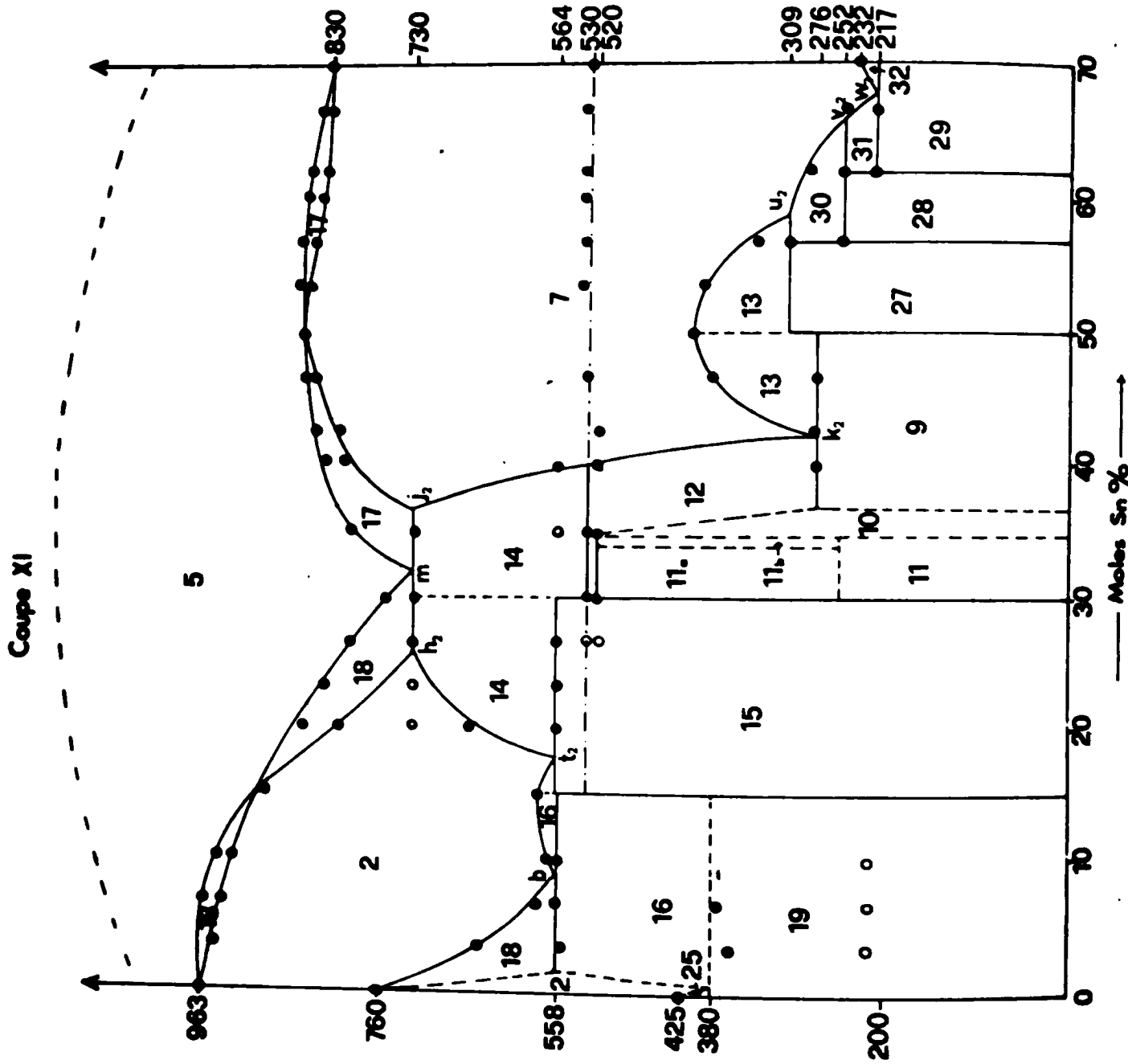


Fig.22

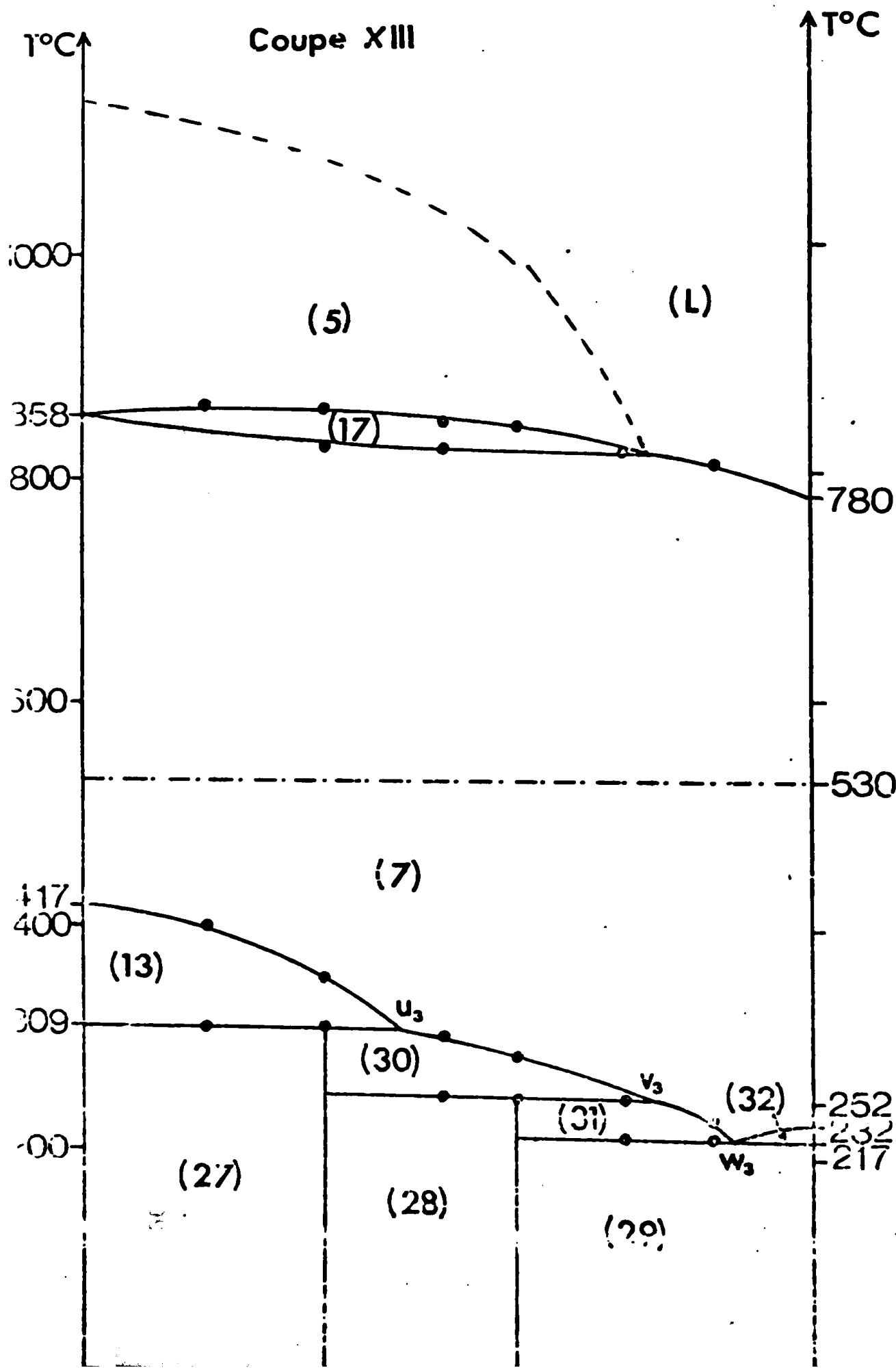


Fig.23

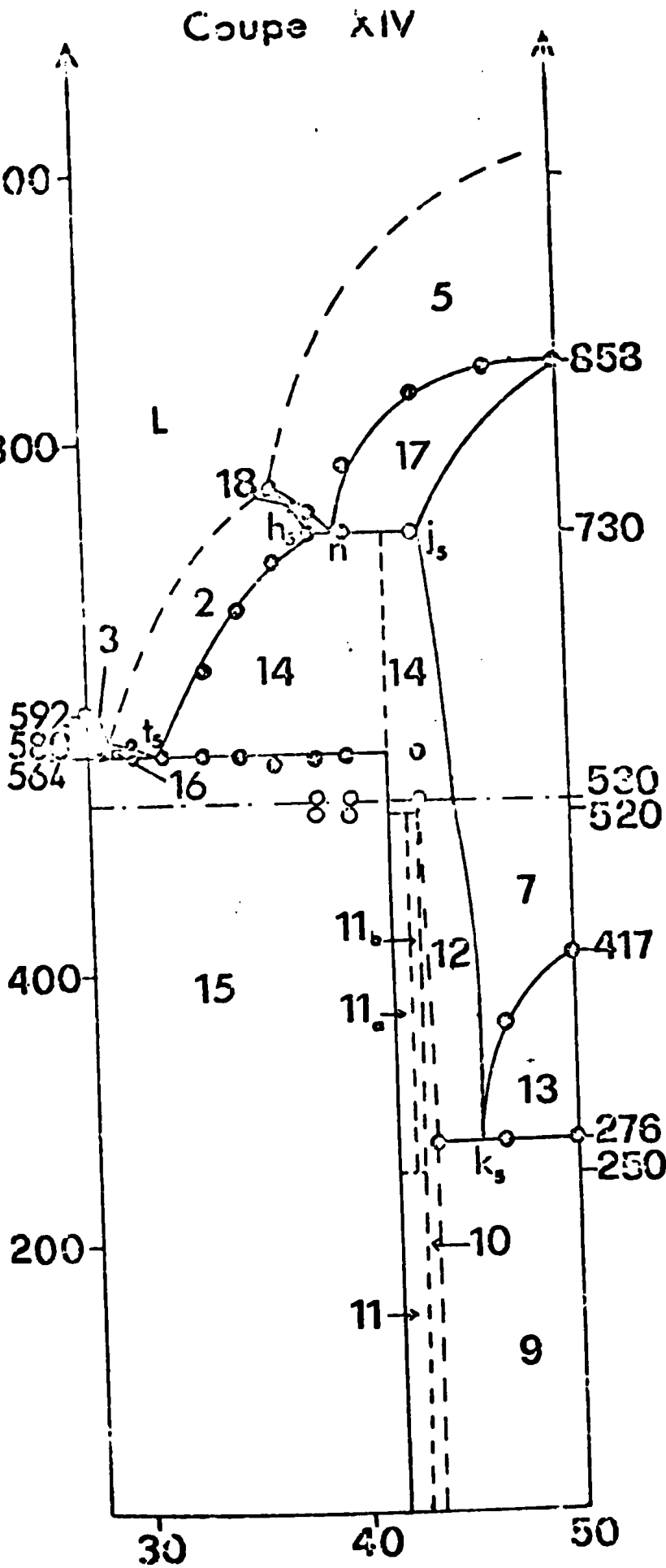
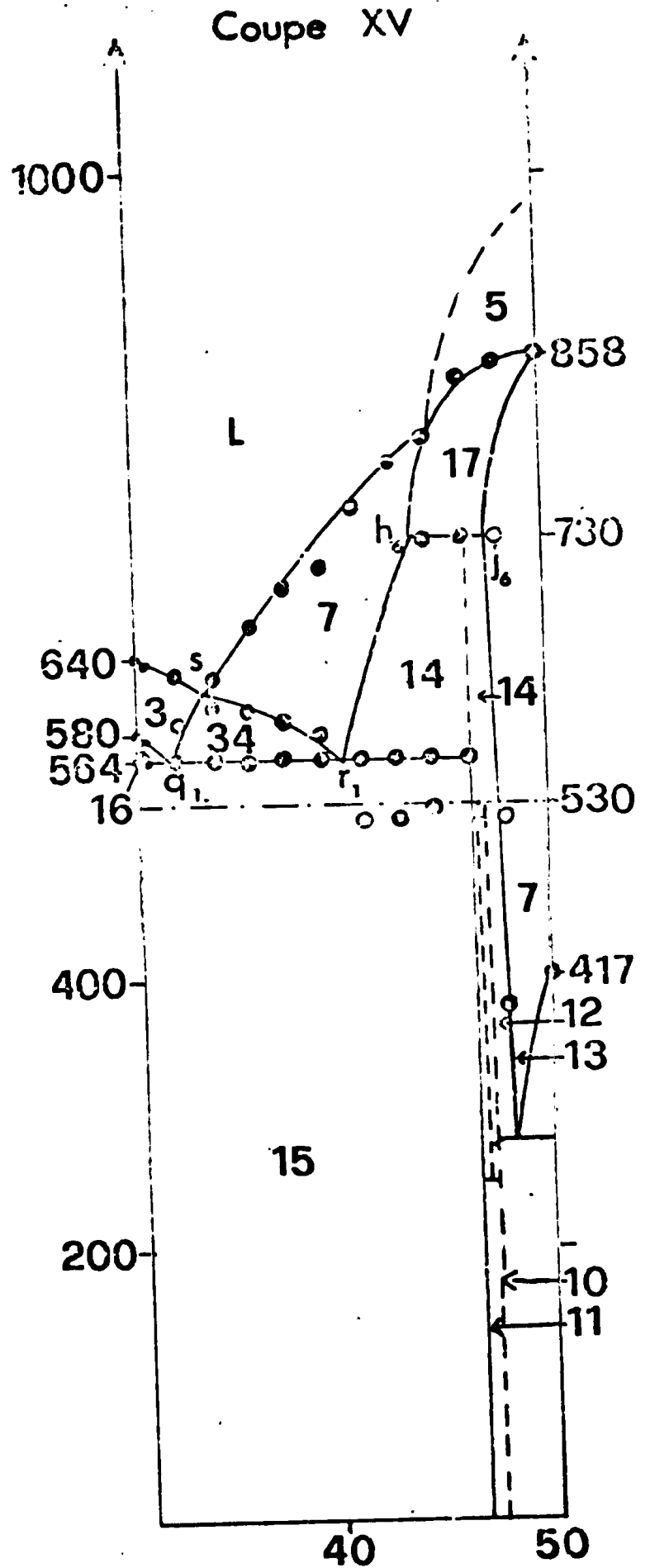


Fig.24



----- Moles Sn % ----->

B - Limites du plan monotectique ternaire Au-M₄-SnSe₂ du triangle Au-Se-SnSe₂

Ce triangle d'invariance situé à 558°C s'appuie sur la ligne Au-SnSe₂. Les coupes VIII à XII permettent de fixer la position d'un deuxième côté du triangle. Le troisième côté de ce triangle est impossible à délimiter à l'aide des coupes VIII, IX mais le point M₄ (extrémité riche en Se de la conodale minimale située dans le plan d'invariance) constituant le sommet de ce triangle, nous permet d'en compléter le tracé. Ce point M₄ nous est donné par l'intersection de la conodale minimale avec le côté connu du triangle.

La direction de la conodale minimale nous est donnée par l'étude des coupes V, VIII et IX. Les deux coupes VIII et V montrent que la conodale minimale passe par leur intersection (point d). La coupe IX nous donne un second point (e). Les deux points d et e nous permettent de déterminer la direction de la conodale minimale et d'en déduire la position du point M₄, fermant ainsi le triangle. La position du point M₃, seconde extrémité de la conodale minimale nous est donnée par l'intersection de la droite e-d avec, d'une part, la droite (a-b-c), les points a, b et c étant lus sur les coupes XII, XI et X et alignés avec le sommet Au du ternaire, et avec, d'autre part, la droite obtenue en reliant le point f, donné par la coupe V, à SnSe₂.

L'intersection de ces trois droites nous permet de déterminer avec une assez bonne précision la position du point M₃, seconde extrémité de la conodale minimale. Les coordonnées de la droite M₃M₄ ainsi obtenue sont données dans le tableau II.

C - Plans péritectiques et eutectique ternaires du triangle

Au-Se-SnSe₂

Le plan péritectique ternaire est le siège de la réaction $Au + L\pi \rightleftharpoons AuSe + SnSe_2$. Il est très malaisé à définir car le composé AuSe se forme très difficilement. De plus, deux variétés α et β de ce composé sont susceptibles de se former dans les conditions indiquées par RABENAU (4), l'une se décomposant à 376°C, l'autre à 425°C. Dans la majorité des cas, nous n'avons rien observé qui corresponde à ce plan péritectique et tout se passe comme si le composé AuSe n'existait pas. C'est la raison pour laquelle nous obtenons sur les coupes XI et XII des accidents à 214°C correspondant au plan eutectique ternaire qui ne devrait pas être visible dans cette région.

Néanmoins, quelques accidents très faibles observés sur les coupes VIII, IX et X dans la région pauvre en Sn, nous permettent de supposer que ce plan péritectique se situe vers 380°C.

Le point péritectique ternaire π_4 est impossible à situer, mais la température de l'eutectique ternaire ϵ_4 a été déterminée avec précision grâce à l'utilisation d'un microcalorimètre.

Cette température est de 214°C alors que le point de fusion du Sélénium est de 218°C. Il est possible de calculer sa position approximative en supposant qu'une solution ayant la composition de l'eutectique se comporte de manière idéale et en appliquant la relation de VAN'T HOFF :

$$\Delta H^{\circ}_{f_{Se}} \frac{T_{Se} - T_{\epsilon}}{R \cdot T_{Se} \cdot T_{\epsilon}} = - \text{Log } a_{Se}$$

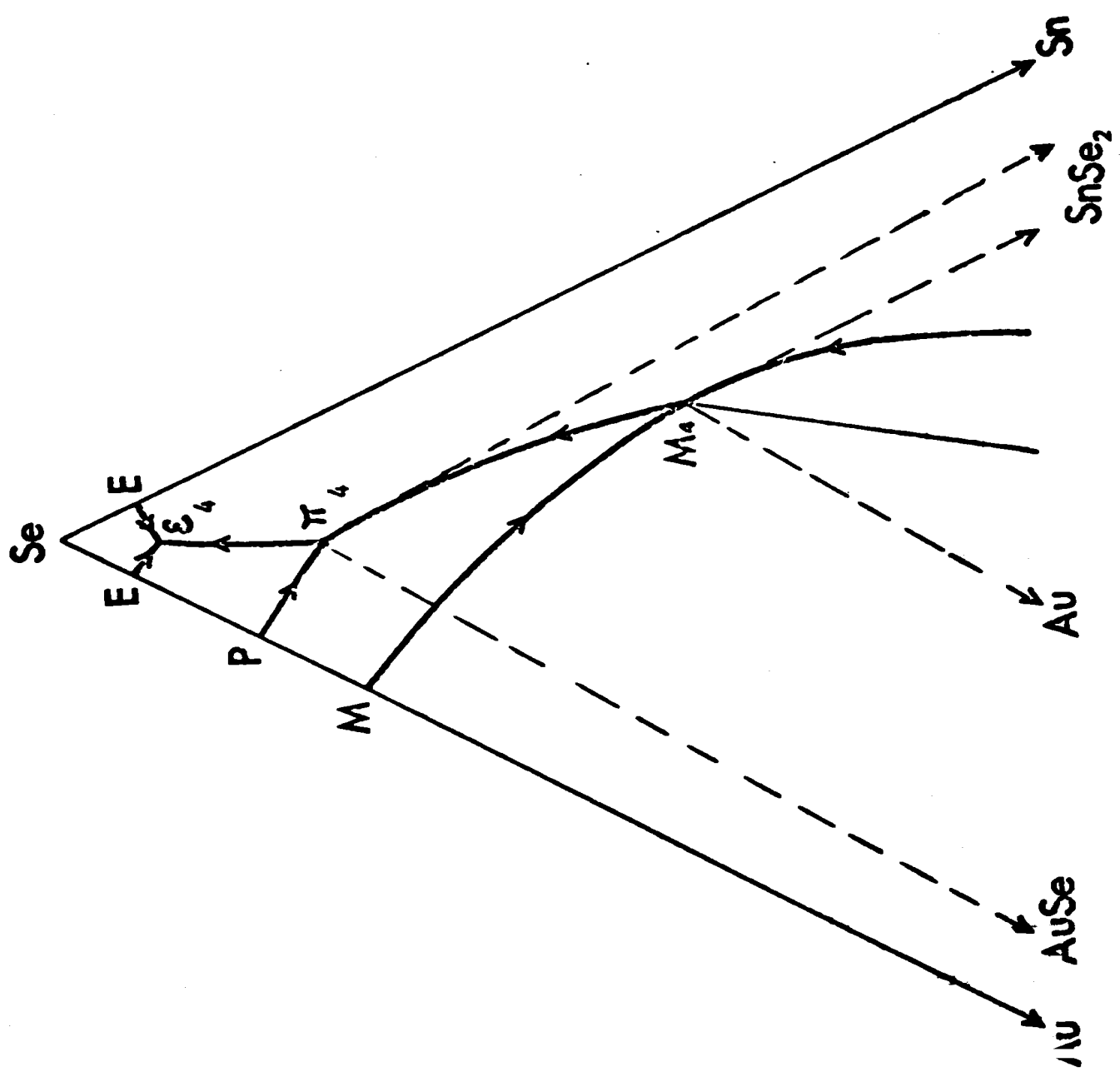


Fig.25

Nous utilisons la valeur de ΔH_f° pour Se donnée par (10), soit $\Delta H_f = 1\,220$ cal. et les valeurs que nous avons obtenues pour T_{Se} et T_ϵ , qui sont respectivement de 218°C et 214°C .

On calcule ainsi, en confondant activité et concentration, que la teneur en sélénium d'une solution ayant la composition de l'eutectique ϵ_4 est égale à $99,0 \pm 0,2$ moles pour cent. Nous présentons sur la figure (25) un agrandissement de la région riche en sélénium du ternaire dans lequel les positions des points M, P, E, ϵ_4 et π_4 ont été prises arbitrairement.

D- Quadrilatère d'invariance Au-M₂-SnSe-M₁ et zone de démixtion

Les limites du quadrilatère d'invariance correspondant à la réaction à quatre phases $L(M_1) + L(M_2) \rightleftharpoons \text{Au} + \text{SnSe}$ à la température de 730°C sont définies par les points h_1 et j_1 (coupe XII), h_2 et j_2 (coupe XI), h_3 et j_3 (coupe V), h_4 et j_4 (coupe IV), h_5 et j_5 (coupe XIV). Les coordonnées de ces points sont données dans le tableau III. La position du point M_2 peut être déterminée par l'intersection de la droite (h) avec la droite passant par SnSe et h_6 (coupe XV). Les deux points M_1 et M_2 sont obtenus par l'intersection des deux côtés (h) et (j) du quadrilatère avec la conodale minimale M_1M_2 . La direction de la conodale minimale est connue grâce aux points l, m, i, p et n obtenus sur les coupes XII, XI, V, IV et XIV. Ces résultats sont résumés dans le tableau (IV). Les limites de la zone de démixtion sont données par les coupes I à VII. Les coupes XI et XII montrent la continuité de cette zone de démixtion qui traverse la totalité du ternaire, s'appuyant sur les deux binaires constitutifs Au-Se et Sn-Se.

E- Eutectiques et péritectiques ternaires dans les triangles

Au-SnSe₂-SnSe et Au-SnSe-AuSn

La ligne Au-SnSe joue un rôle particulier puisqu'elle constitue une ligne d'invariance qui divise le quadrilatère en deux ternaires Au-SnSe₂-SnSe (eutectique ϵ_3 à 564°C) et Au-SnSe-AuSn (eutectique ϵ_1 à 276°C) indépendants au-dessous de la température du quadrilatère d'invariance (730°C) décrit plus haut. La détermination de l'eutectique ϵ_3 est faite grâce aux coupes IV, V, X, XI, XII, XIV et XV. Ces coupes permettent de définir la position des trois droites horizontales qui joignent les trois sommets du triangle Au, SnSe₂ et SnSe à l'eutectique ternaire ϵ_3 et sur lesquelles s'articulent les surfaces réglées limitées par les vallées eutectiques et les axes (T°C) des composés Au, SnSe et SnSe₂.

Les points q_1 et q_2 obtenus sur les coupes XV et X permettent de connaître la direction de la droite joignant SnSe₂ à l'eutectique, les points t_1 , t_2 , t_3 et t_5 obtenus sur les coupes XII, XI, V et XIV permettent de déterminer la direction de la droite joignant Au à l'eutectique. Les points r_1 et r_2 obtenus sur les coupes XV et IV permettent de tracer la droite joignant SnSe à l'eutectique. Les trois droites ainsi obtenues se coupent avec une assez bonne précision au point eutectique ternaire ϵ_3 de composition :

Au = 12 moles pour cent

Sn = 32,6 moles pour cent

Se = 55,3 moles pour cent

Un thermogramme réalisé pour un alliage ayant exactement cette composition montre un seul accident thermique à 564°C , présentant un très léger épaulement qui prouve que la composition calculée est presque exactement celle de l'eutectique théorique du ternaire $\text{Au-SnSe}_2\text{-SnSe}$. Les coupes que nous venons de citer permettent également de déterminer la position des vallées eutectiques convergeant vers ϵ_3 .

Les coupes IV, V, XI, XII présentent un palier à 276°C correspondant à l'eutectique du deuxième sous-ternaire Au-SnSe-AuSn . Cette température est celle de l'eutectique du binaire Au-AuSn . L'eutectique ternaire est donc dégénéré, ce qui est confirmé par l'alignement des points k_1, k_2, k_3, k_4 (coupes XII, XI, V et IV) sur la droite joignant SnSe_2 à l'eutectique du binaire Au-AuSn .

De même, les points correspondant aux limites riches en Sn des paliers péritectiques figurant sur ces mêmes coupes à 530°C permettent de situer le péritectique ternaire π_1 également dégénéré (fig. 7).

F - Triangle AuSn-SnSe-Sn

Les péritectiques ternaires transitoires π_2 et π_3 et l'eutectique ternaire ϵ_2 ayant des températures identiques à celles des péritectiques et eutectique de la partie binaire AuSn-Sn , sont considérés comme dégénérés. Les coupes XI, XII et XIII nous permettent de tracer les droites horizontales joignant SnSe à π_2 , π_3 et ϵ_2 , et de confirmer la position de ces points.

Les coupes VI et VII permettent, de plus, de préciser les limites de la zone de démixtion dans cette région.

IV - DESCRIPTION DES REACTIONS DE SOLIDIFICATION DANS LES TRIANGLES

Au-SnSe₂-Se ET AuSn-SnSe-Sn ET DANS LE QUADRILATERE Au-SnSe₂-
SnSe-AuSn

Ces réactions sont décrites dans les tableaux V, VI et VII.

V - CONCLUSION

Le système Au-Sn-Se a donc été étudié dans toute son étendue à l'aide des techniques classiques : ATD, rayons X, métallographie. Aucun composé défini ternaire n'apparaît dans ce système qui se caractérise par l'existence de deux lacunes de miscibilité de types différents. L'une, se refermant sur elle-même dans la région riche en sélénium, est le siège d'une réaction monotectique ternaire qui a été étudiée. L'autre, traversant le ternaire de part en part, s'étend sur 2 systèmes ternaires élémentaires et un quadrilatère qui peut lui-même être décomposé en deux systèmes ternaires contigus séparés par la ligne Au-SnSe aux températures inférieures à 730°C.

DESIGNATION DES DOMAINES

(1)	$\text{Au} + \text{SnSe}_2$	(25)	$\text{Au} + \text{AuSe} + \text{L}$
(2)	$\text{Au} + \text{L}$	(26)	$\text{L}_1 + \text{L}_2 + \text{SnSe}_2$
(3)	$\text{SnSe}_2 + \text{L}$	(27)	$\text{AuSn} + \text{SnSe} + \text{AuSn}_2$
(4)	$\text{SnSe} + \text{L}$	(28)	$\text{SnSe} + \text{AuSn}_2 + \text{AuSn}_4$
(5)	$\text{L}_1 + \text{L}_2$	(29)	$\text{SnSe} + \text{AuSn}_4 + \text{Sn}$
(6)	$\text{AuSn} + \text{SnSe}$	(30)	$\text{SnSe} + \text{AuSn}_2 + \text{L}$
(7)	$\text{SnSe} + \text{L}$	(31)	$\text{SnSe} + \text{AuSn}_4 + \text{L}$
(8)	$\text{AuSn} + \text{L}$	(32)	$\text{SnSe} + \text{Sn} + \text{L}$
(9)	$\text{AuSn} + \zeta + \text{SnSe}$	(33)	$\text{L} + \text{Se} + \text{SnSe}_2$
(10)	$\zeta + \text{SnSe}$	(34)	$\text{SnSe}_2 + \text{L} + \text{SnSe}$
(11)	$\text{Au} + \text{SnSe} + \zeta$	(35)	$\text{Au} + \text{SnSe}$
(11a)	$\text{Au} + \text{SnSe} + \text{Au}_{10}\text{Sn}$	(36)	$\text{SnSe} + \text{AuSn}_2$
(11b)	$\text{Au}_{10}\text{Sn} + \zeta + \text{SnSe}$	(37)	$\text{AuSn}_2 + \text{L} + \text{AuSn}$
(12)	$\text{L} + \text{SnSe} + \zeta$	(38)	$\text{SnSe} + \text{AuSn}_4$
(13)	$\text{AuSn} + \text{L} + \text{SnSe}$	(39)	$\text{AuSn}_2 + \text{L}$
(14)	$\text{L} + \text{Au} + \text{SnSe}$	(40)	$\text{AuSn}_2 + \text{L} + \text{AuSn}_4$
(15)	$\text{Au} + \text{SnSe}_2 + \text{SnSe}$		
(16)	$\text{L} + \text{Au} + \text{SnSe}_2$		
(17)	$\text{L}_1 + \text{L}_2 + \text{SnSe}$		
(18)	$\text{L}_1 + \text{L}_2 + \text{Au}$		
(19)	$\text{Au} + \text{AuSe} + \text{SnSe}_2$		
(20)	$\text{AuSe} + \text{Se} + \text{SnSe}_2$		
(21)	$\text{AuSe} + \text{L} + \text{SnSe}_2$		
(22)	$\text{Se} + \text{L} + \text{AuSe}$		
(23)	$\text{Se} + \text{L}$		
(24)	$\text{L} + \text{AuSe}$		

COORDONNEES DE LA CONODALE MINIMALE M₄ M₃

Coupes	Points	Au (moles %)	Sn (moles %)	Se (moles %)
VIII	M ₄	0,6	5,3	94
	d	11,6	11,6	76,6
IX	e	18	15,3	66,6
	M ₃	23	18	59

Tableau II

LIMITES DU QUADRILATERE D'INVARIANCE Au-M₂-SnSe-M₁

Coupes	Points	Au (moles %)	Sn (moles %)	Se (moles %)
XII	h ₁	62,6	17,3	20
XI	h ₂	44	26	30
V	h ₃	18,4	18,4	63,1
IV	h ₄	16,1	38,7	45,2
XIV	h ₅	16,6	38,6	44,6
XV	h ₆	6,6	44,2	49,1
XII	j ₁	50,6	29,3	20
XI	j ₂	33,3	36,6	30
V	j ₃	35,7	35,7	28,5
IV	j ₄	22,5	40,8	36,7
XIV	j ₅	16,6	43,3	40
XV	j ₆	6,6	47,3	46,1

Tableau III

COORDONNEES DE LA CONODALE MINIMALE $M_2 M_1$

Coupes	Points	Au (moles %)	Sn (moles %)	Se (moles %)
	M_1	82,0	16,6	1,3
XII	l	53,3	26,6	20,0
XI	m	38,0	32,0	30,0
V	i	33,6	33,6	32,6
IV	p	17,3	39,3	43,3
XIV	n	16,6	39,6	43,6
	M_2	9,0	42,3	48,6

Tableau IV

Au - Se	Au - SnSe ₂	Au - Se - SnSe ₂	Se - SnSe ₂
<p>960° L₃ ⇌ Au + L₂</p> <p>760° L₂ ⇌ Au + L₁</p> <p>425° L_P + Au ⇌ AuSe</p> <p>218° L_e ⇌ AuSe + Se</p>	<p>898° L₂ ⇌ L₁ + Au</p> <p>580° L_e ⇌ Au + SnSe₂</p>	<p>558° L_{M3} ⇌ Au + SnSe₂ + L_{M4}</p> <p>380° L + Au ⇌ AuSe + SnSe₂</p> <hr/> <p>Au + AuSe + SnSe₂</p> <hr/> <p>214° L_e ⇌ AuSe + SnSe₂ + Se</p> <hr/> <p>AuSe + Se + SnSe₂</p>	<p>220° L ⇌ Se + SnSe₂</p>

REACTIONS DANS LE TRIANGLE AuSn - SnSe - Sn

AuSn - SnSe	AuSn - Sn	AuSn - SnSe - Sn	SnSe - Sn
858° $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \text{SnSe}$	309° $L_{P2} + \text{AuSn} \rightleftharpoons \text{AuSn}_2$	309° $L_{\pi 2} + \text{AuSn} \rightleftharpoons \text{AuSn}_2 + \text{SnSe}$	830° $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \text{SnSe}$
417° $L \rightleftharpoons \text{AuSn} + \text{SnSe}$	252° $L_{P1} + \text{AuSn}_2 \rightleftharpoons \text{AuSn}_4$	252° $\frac{\text{AuSn} + \text{AuSn}_2}{\text{AuSn}_2 + \text{AuSn}_4} + \text{SnSe}$	232° $L_e \rightleftharpoons \text{SnSe} + \text{Se}$
217° $L_e \rightleftharpoons \text{AuSn}_4 + \text{Sn}$	217° $L_{\epsilon 2} \rightleftharpoons \text{AuSn}_4 + \text{Sn} + \text{SnSe}$	$\frac{\text{AuSn}_4 + \text{Sn} + \text{SnSe}}{\text{AuSn}_4}$	

Tableau VI

SnSe ₂ - SnSe	Au - SnSe ₂	Au - SnSe ₂ - SnSe - AuSn	SnSe - AuSn	Au - AuSn
$630^\circ \rightleftharpoons \text{SnSe} + \text{SnSe}_2$	$898^\circ \rightleftharpoons L_2 + L_1 + \text{Au}$ $580^\circ \rightleftharpoons L_e + \text{Au} + \text{SnSe}_2$	$730^\circ \rightleftharpoons L_1 + L_2 + \text{Au} + \text{SnSe}$ $564^\circ \rightleftharpoons L_{\epsilon_3} + \text{Au} + \text{SnSe}_2 + \text{SnSe}$ <hr/> $\text{Au} + \text{SnSe}_2 + \text{SnSe}$ <hr/> $530^\circ \rightleftharpoons \text{Au} + L_{\pi_1} + \zeta + \text{SnSe}$ <hr/> $\text{Au} + \zeta + \text{SnSe}$ <hr/>	$858^\circ \rightleftharpoons L_2 + L_1 + \text{AuSn}$ $417^\circ \rightleftharpoons L_e + \text{AuSn} + \text{SnSe}$	$L_p + (\text{Au}) \rightleftharpoons \zeta$ 530° $520^\circ \rightleftharpoons (\text{Au}) + \zeta \rightleftharpoons \text{Au}_{10}\text{Sn}$ $280^\circ \rightleftharpoons L_e + \zeta + \text{AuSn}$ $250^\circ \rightleftharpoons \text{Au}_{10}\text{Sn} \rightleftharpoons (\text{Au}) + \zeta$

Tableau VII

CHAPITRE III

LE SYSTEME TERNAIRE Au-Pb-Se

I - LES BINAIREs CONSTITUTIFS

A - Le binaire Au-Se

B - Le binaire Au-Pb

C - Le binaire Pb-Se

II - TRIANGULATION DU TERNAIRE Au-Pb-Se

III - DESCRIPTION DES COUPES

A - Ligne d'invariance Au-PbSe

B - Limites du plan monotectique ternaire Au-M₁-PbSe

C - Plans péritectique et eutectique ternaires du triangle Au-PbSe-Se

D - Quadrilatère d'invariance Au-M₃-PbSe-M₄ et lacune de miscibilité

E - Triangle Au-Pb-PbSe

IV - DESCRIPTION DES REACTIONS DE SOLIDIFICATION DANS LES TRIANGLES Au-PbSe-Se ET Au-PbSe-Pb

V - CONCLUSION

CHAPITRE III

LE SYSTEME TERNAIRE Au - Pb - Se

I - LES BINAIRES CONSTITUTIFS

A - Le binaire Au - Se (fig. 1)

Le binaire Au-Se a été étudié au chapitre II.

B - Le binaire Au - Pb (fig. 26)

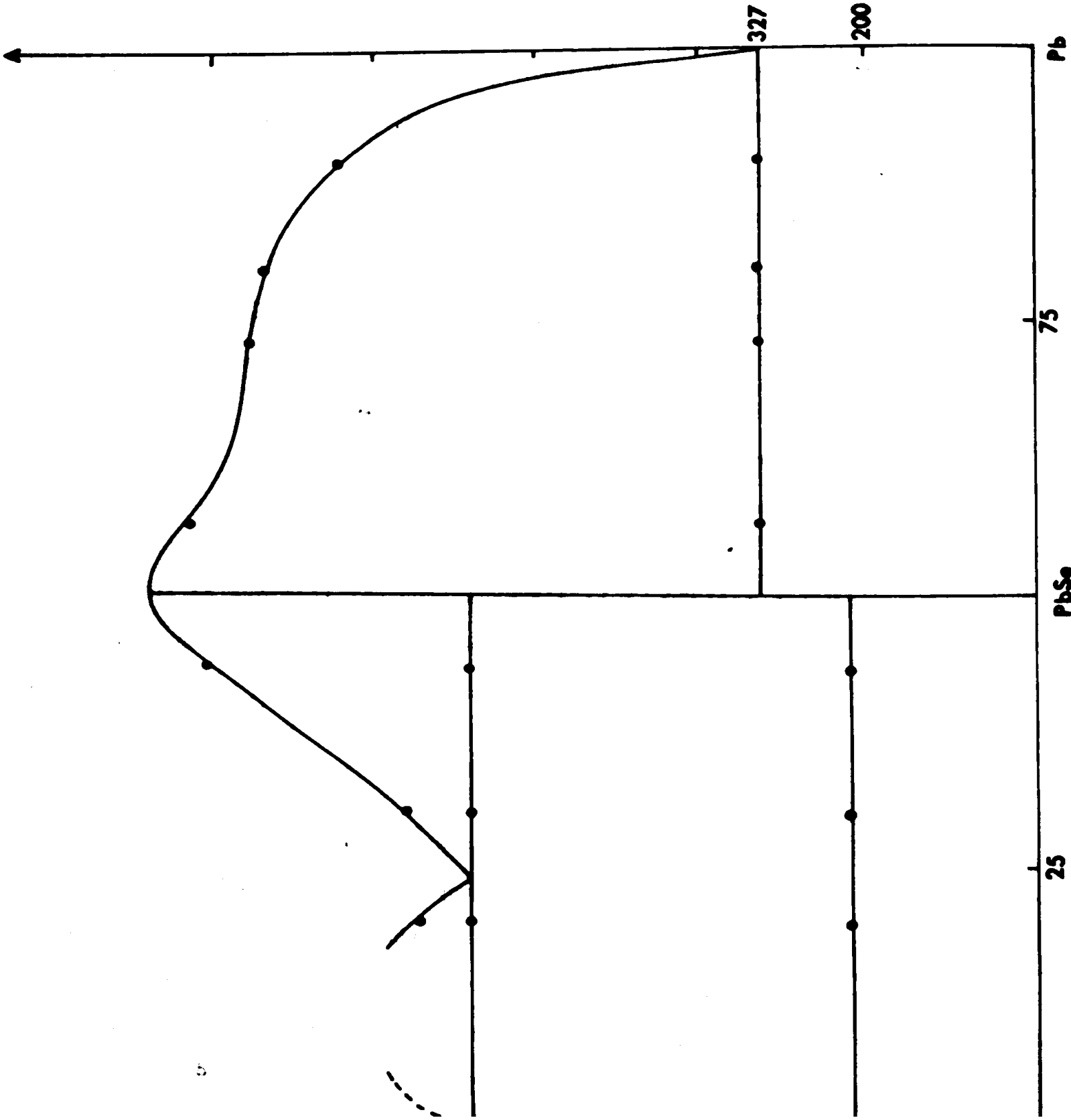
L'analyse de préparations effectuées sur le binaire Au-Pb a confirmé les résultats obtenus par LEGENDRE et SOULEAU (11). Nous observons bien pour des alliages de composition Au = 50 %, Pb = 50 % et Au = 33,33 %, Pb = 66,66 %, deux accidents aux températures de 247°C et 251°C correspondant l'un à la décomposition à basse température du composé Au_2Pb , l'autre à la décomposition péritectique : $AuPb_2 \rightleftharpoons Au_2Pb + L$.

Nous observons également les deux paliers correspondant, d'une part, à 217°C, à la décomposition péritectique de $AuPb_2$ (28), d'autre part, à 210°C, à la décomposition du composé $AuPb_3$ décrit par FUJIKI (14) et dont la structure a été résolue par WANG et coll. (29).

C - Le binaire Pb - Se (fig. 27)

L'étude du binaire Pb-Se nous a conduit à adopter un diagramme très voisin du diagramme proposé par FRIEDRICH et LEROUX (12). L'analyse métallographique, après trempe à 900°C d'un alliage de composition Se = 10 %, Pb = 90 %, ne nous a pas, en effet, confirmé la présence de la zone de démixtion décrite par NOZATO et IGAKI (13). Ceci est confirmé par l'allure de la courbe de liquidus établie grâce aux résultats obtenus en ATD.

Fig. 27



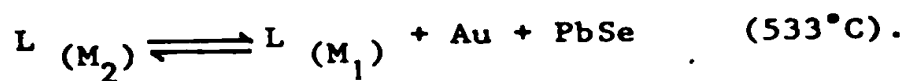
II - TRIANGULATION DU TERNAIRE Au - Pb - Se

Le seul composé binaire à fusion congruente de ce diagramme est PbSe (13) dont le point de fusion se situe à 1076°C. L'étude de la coupe Au - PbSe nous a permis de mettre en évidence un palier d'invariance à 955°C. Au-dessous de cette température, l'analyse radiocristallographique (tableau IX) nous montre la présence de deux phases seulement : Au et PbSe.

Cette ligne Au - PbSe nous permet donc de diviser le ternaire en deux régions indépendantes au-dessous de 955°C : Au - PbSe - Se et Au - Pb - PbSe (fig. 28).

a) Le triangle Au - PbSe - Se

Il se caractérise par l'existence de deux lacunes de miscibilité. La première est issue des deux lacunes de miscibilité des binaires Au - Se (région riche en Sélénium) et Pb-Se. Elle traverse le diagramme et s'appuie sur la conodale minimale située dans le triangle d'invariance Au - PbSe - M_1 , siège de la réaction :



Ce triangle Au - PbSe - Se comporte également un plan eutectique à 218°C et un plan péritectique à 395°C.

b) Le triangle Au - PbSe - Pb

Il est indépendant du précédent au-dessous de 955°C. A l'intérieur de ce triangle, se referme sur elle-même la zone de démixtion prenant naissance dans la partie Au - AuSe du binaire Au - Se.

Ce triangle comporte de plus, cinq plans d'invariance correspondant

- au plan péritectique ternaire Au - Au₂Pb - Π_1 - PbSe (429°

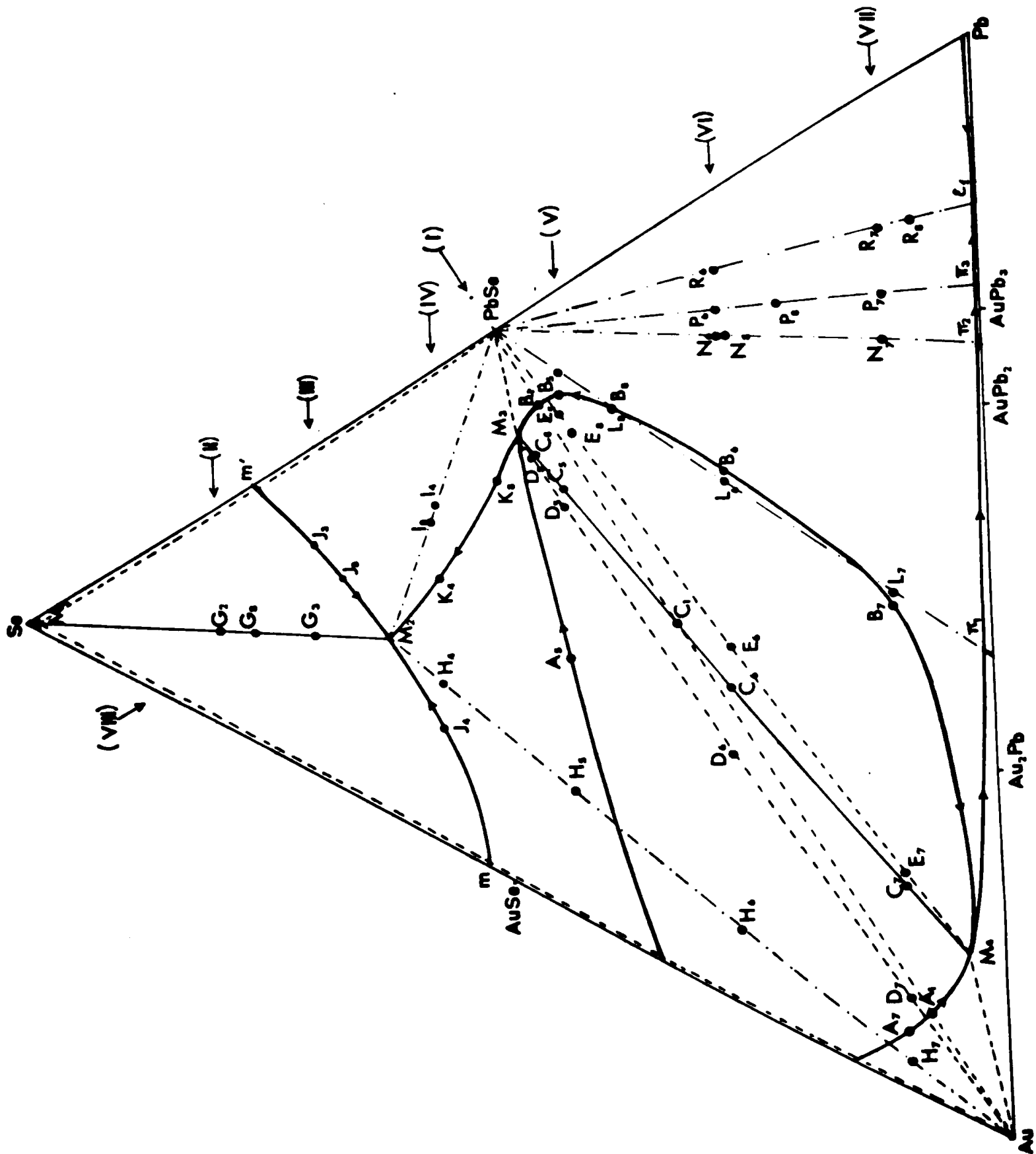


Fig. 28

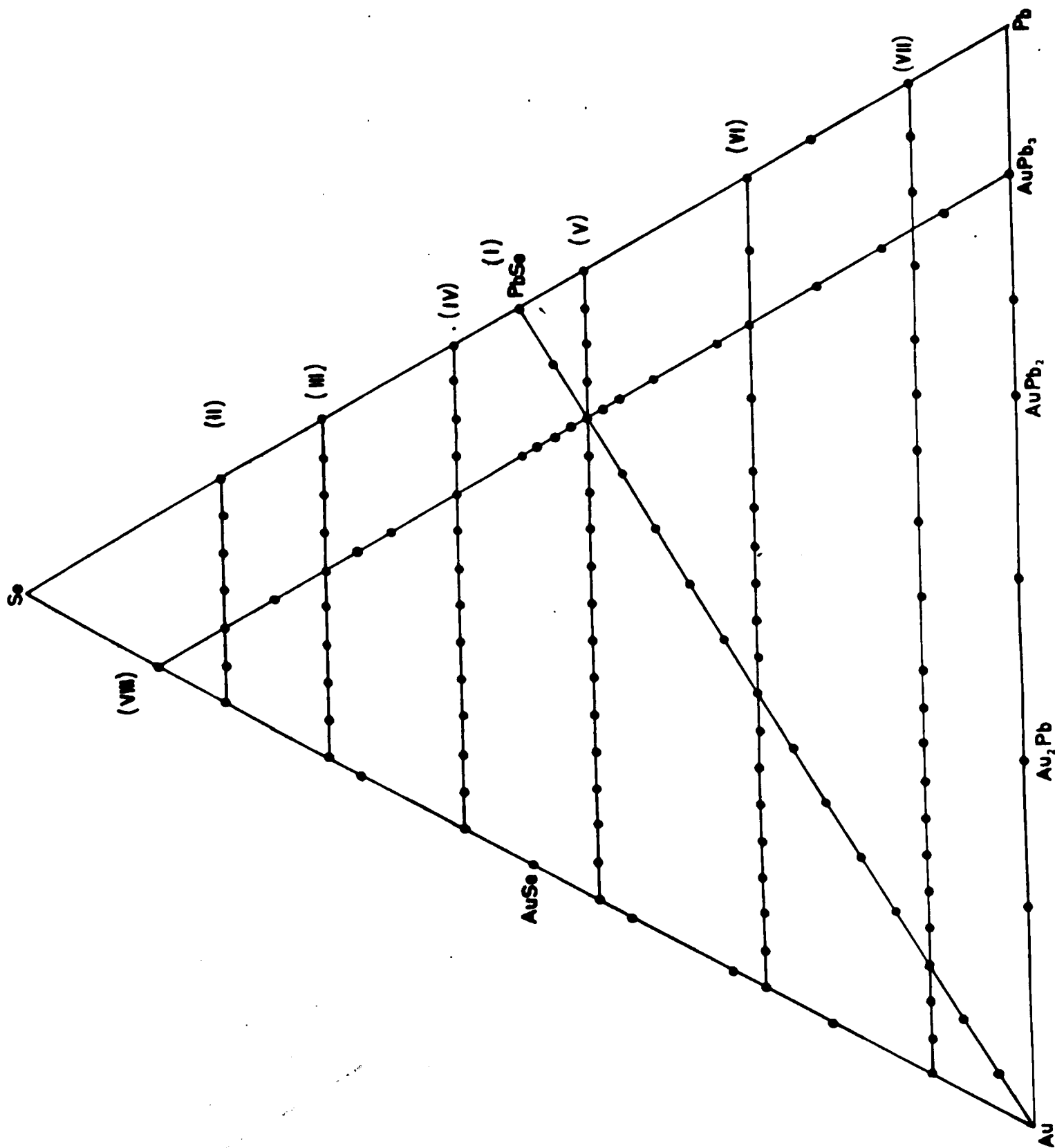


Fig. 29

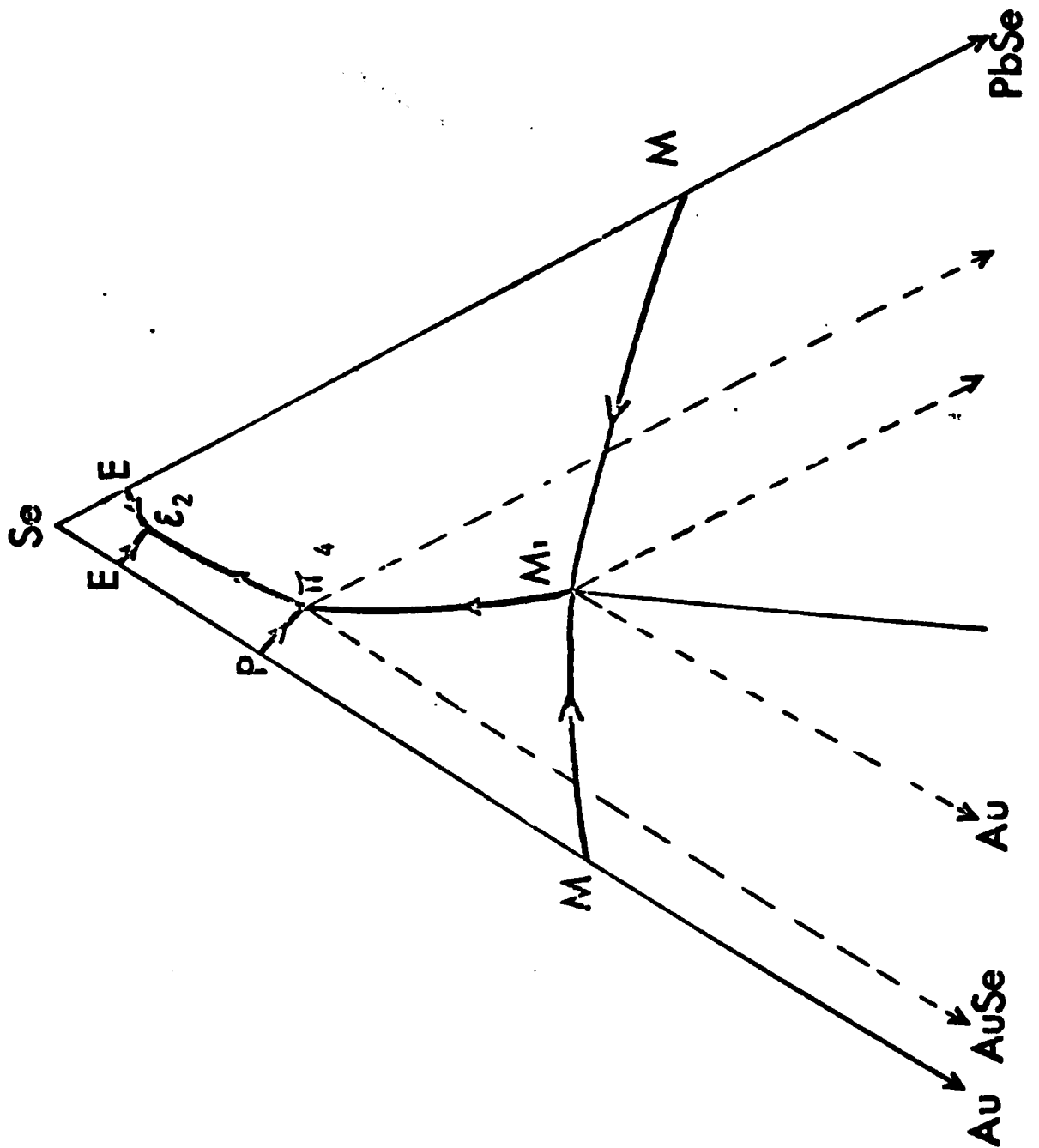


Fig.30

- au plan péritectique ternaire $Au_2Pb - AuPb_2 - \Pi_2 - PbSe$ ($251^\circ C$)
- à la décomposition à basse température de la phase Au_2Pb qui engendre le plan $Au - AuPb_2 - PbSe$ ($247^\circ C$)
- au plan péritectique ternaire $AuPb_2 - AuPb_3 - \Pi_3 - PbSe$ ($217^\circ C$)
- au plan eutectique ternaire $AuPb_3 - Pb - PbSe$ ($210^\circ C$).

III - DESCRIPTION DES COUPES

Cent vingt huit alliages répartis sur huit coupes et sur les trois binaires constitutifs ont été préparés (fig. 29).

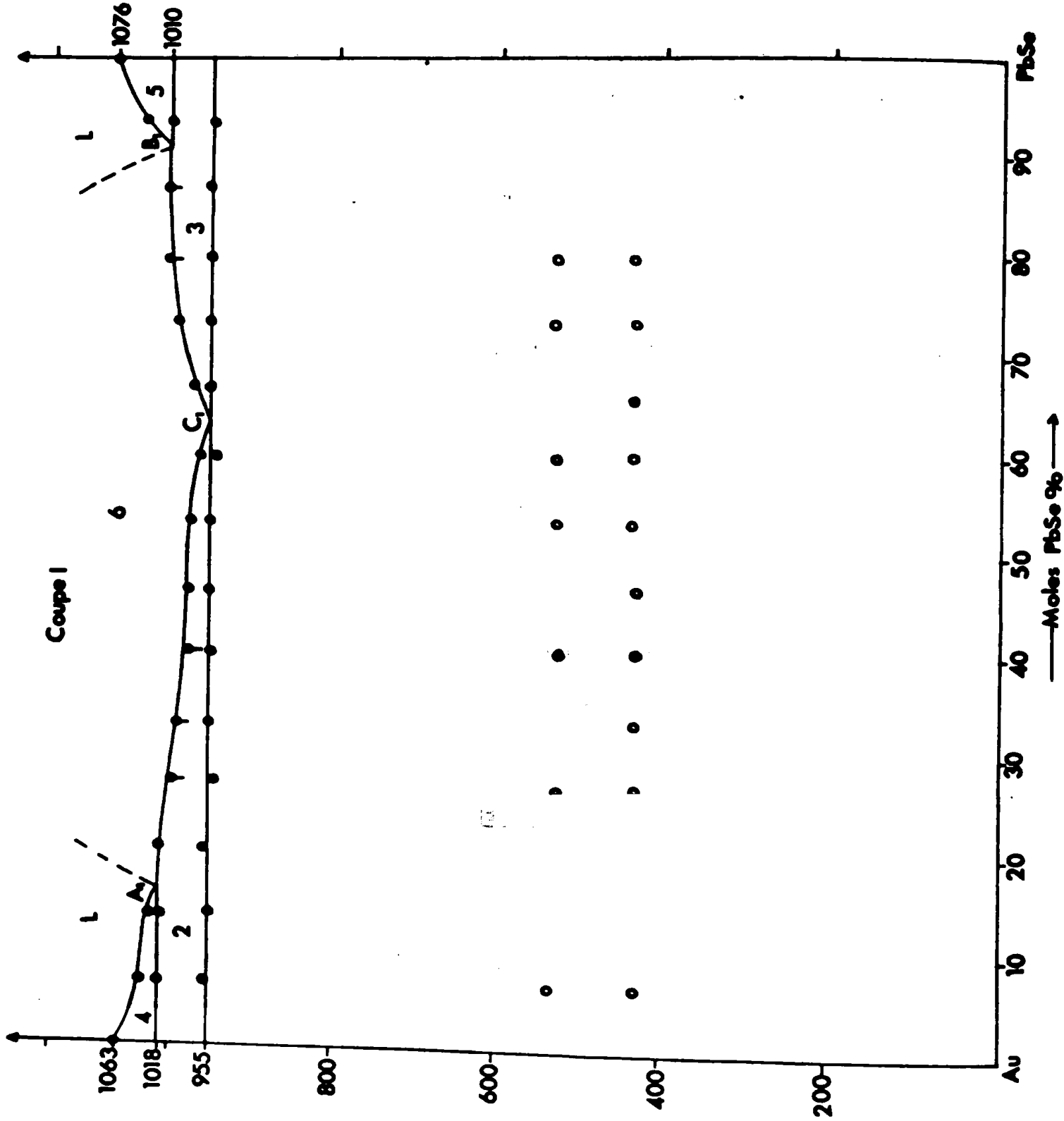
La coupe I (fig. 31) est représentée en fonction des teneurs en moles de PbSe. Les coupes II à VI (fig. 32 à 37) à teneurs constantes en sélénium de 20 %, 30 %, 43,3 %, 56,6 %, 73,3 %, 90 % et la coupe VIII (fig. 39) à teneur constante en or de 13,3 % sont représentées en fonction des teneurs en moles de plomb % .

Ces diagrammes sont construits à partir des courbes d'ATD réalisées aux vitesses de variation de température de 5°min^{-1} . Les températures des lignes d'invariance sont données avec une précision de $\pm 3^\circ C$ et, comme précédemment, les lignes qui n'ont pu être repérées expérimentalement et qui résultent de l'interprétation théorique des diagrammes, figurent en pointillé. Le tableau VIII permet de désigner la nature des phases dans chaque domaine numéroté sur les coupes étudiées.

A - Ligne d'invariance Au - PbSe (fig. 31)

Cette ligne se caractérise par un invariant à $955^\circ C$. Au-dessous de cette température, l'analyse radiocristallographique d'un produit recuit pendant une semaine à $400^\circ C$ ne montre que la présence de Au et de PbSe. Elle partage le ternaire en deux sous-ternaires indépendants au-dessous de $955^\circ C$.

Fig.31



Les courbes A_1C_1 et C_1B_1 figurent la trace sur cette coupe des conodales d'une zone de démixtion ternaire. Le point C_1 indique la trace de la conodale minimale située dans le quadrilatère d'invariance $Au - M_4 - PbSe - M_3$, siège de la réaction :

$L_{(M_3)} + L_{(M_4)} \rightleftharpoons Au + PbSe$. La zone de démixtion est mise en évidence par analyse métallographique d'alliages ayant les compositions :

Au = 66,66 %, Pb = 16,66 %, Se = 16,66 %

et Au = 40 %, Pb = 30 %, Se = 30 %

trempés à 1100°C (fig. 39). On observe dans les deux cas deux domaines triphasés.

L'étude radiocristallographique de ces deux domaines (tableaux X et XI) montre d'une part, un domaine composé de Au et de PbSe, la troisième phase (le sélénium) étant en quantité trop faible pour que les raies en soient visibles, d'autre part, un domaine composé de Au, PbSe, et Au_2Pb .

Les alliages n'ayant pas subi de recuit montrent à l'ATD des accidents à 429°C et à 533°C. Ces accidents correspondent au plan péritectique ternaire $Au - Au_2Pb - \Pi_2 - PbSe$ (429°C) du triangle $Au - PbSe - Pb$ et au plan monotectique $Au - PbSe - M_1$ (533°C) du triangle $Au - PbSe - Se$. Ces accidents qui disparaissent après un recuit suffisamment long des alliages proviennent d'une mauvaise homogénéité, liée probablement à l'existence de la zone de démixtion.

Fig.32

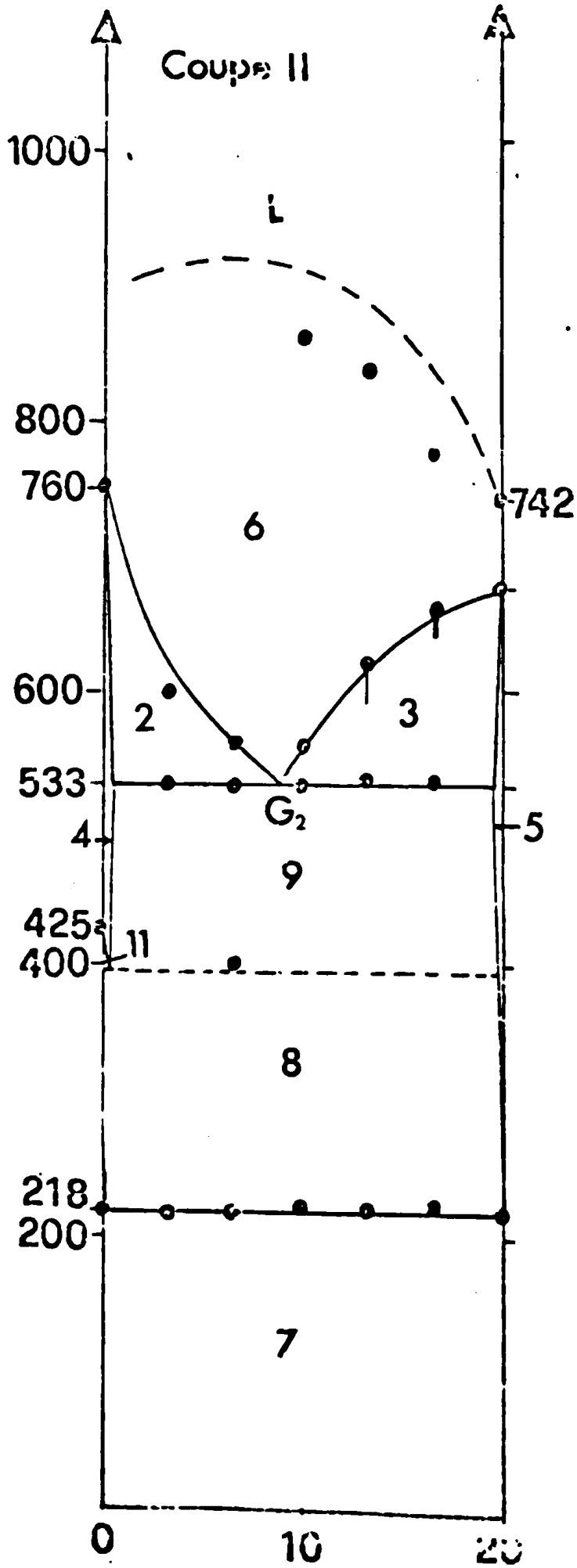
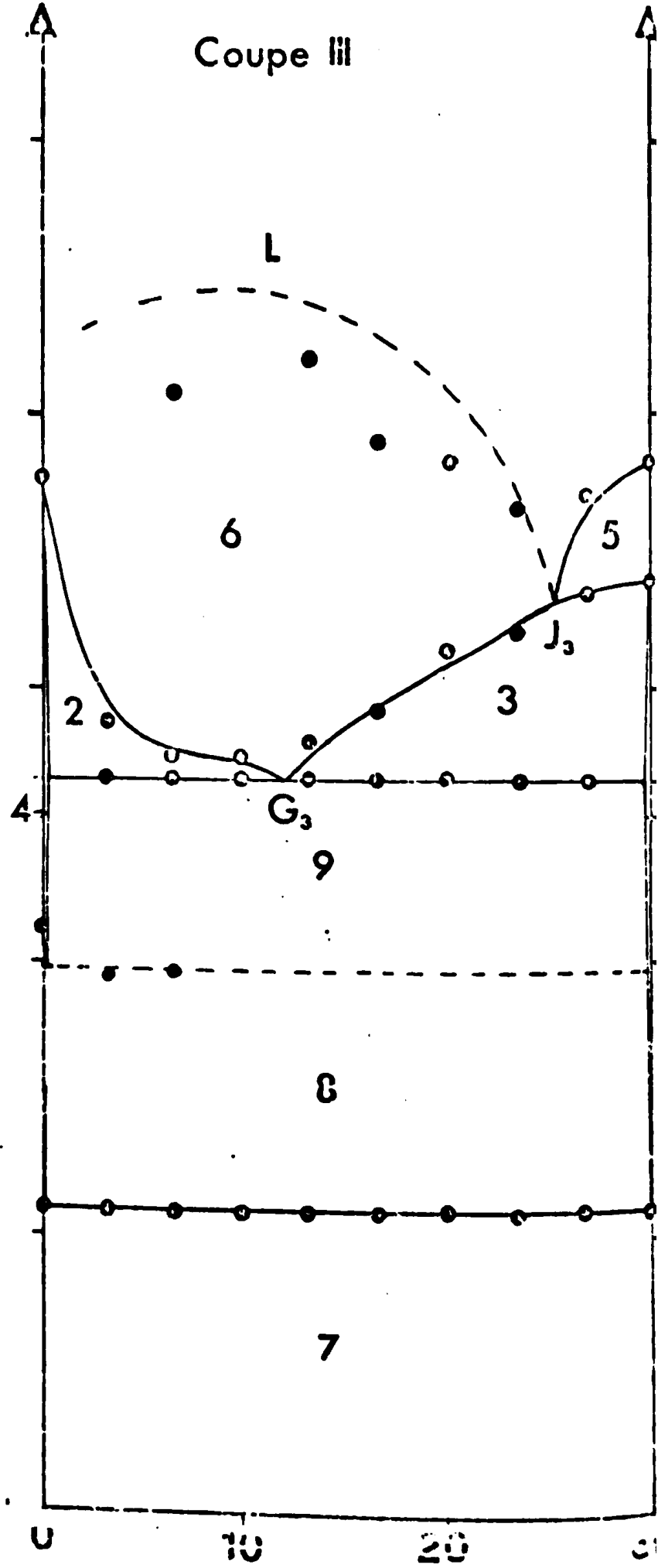


Fig.33



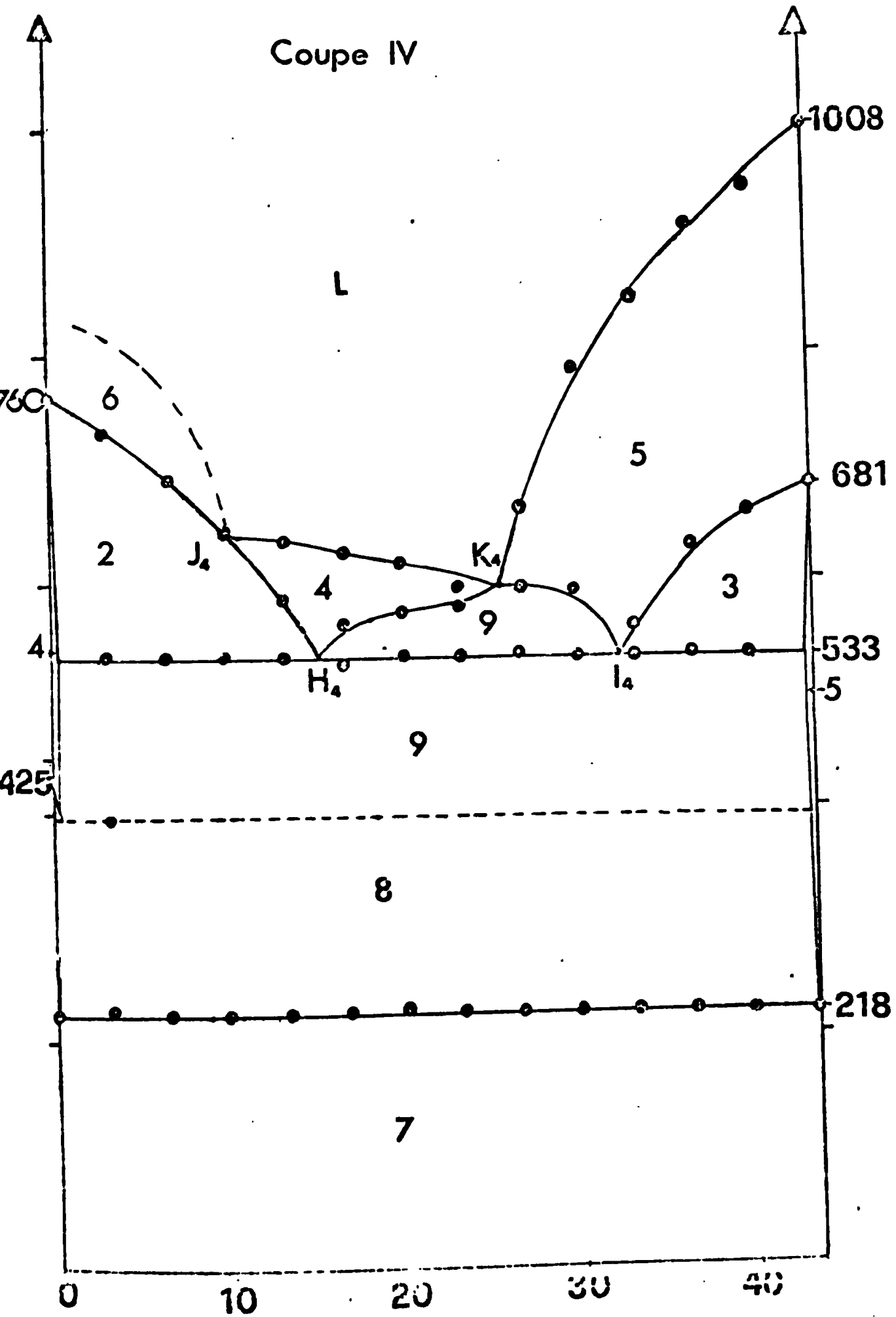


Fig.35

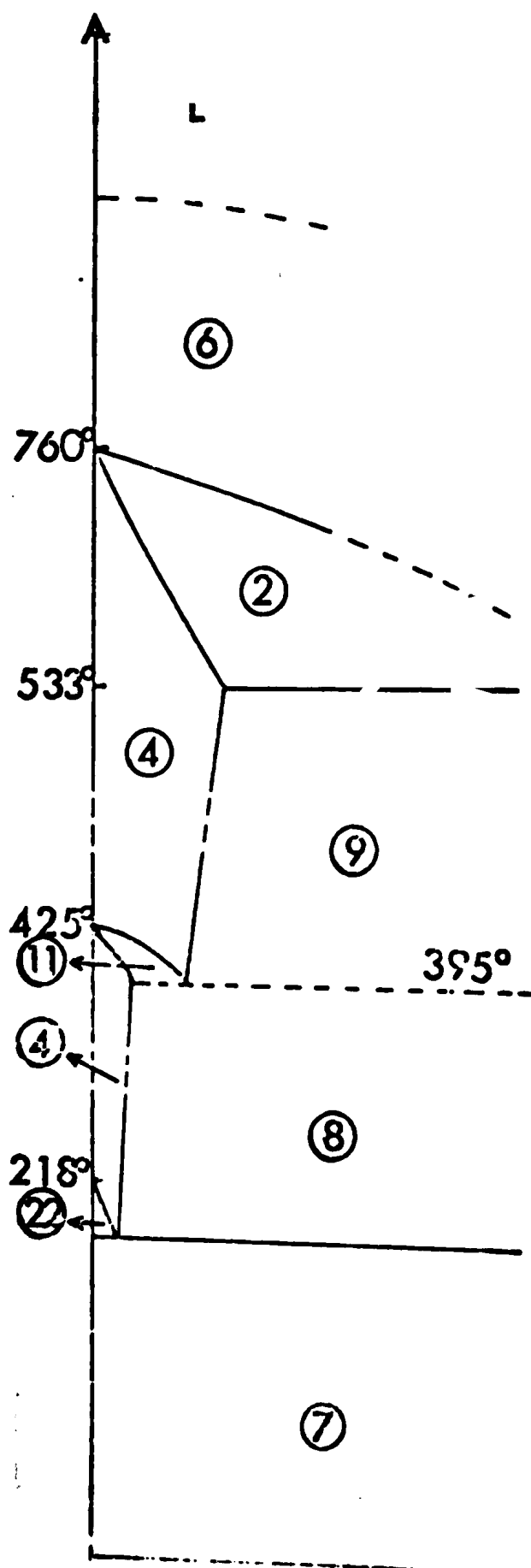


Fig.37

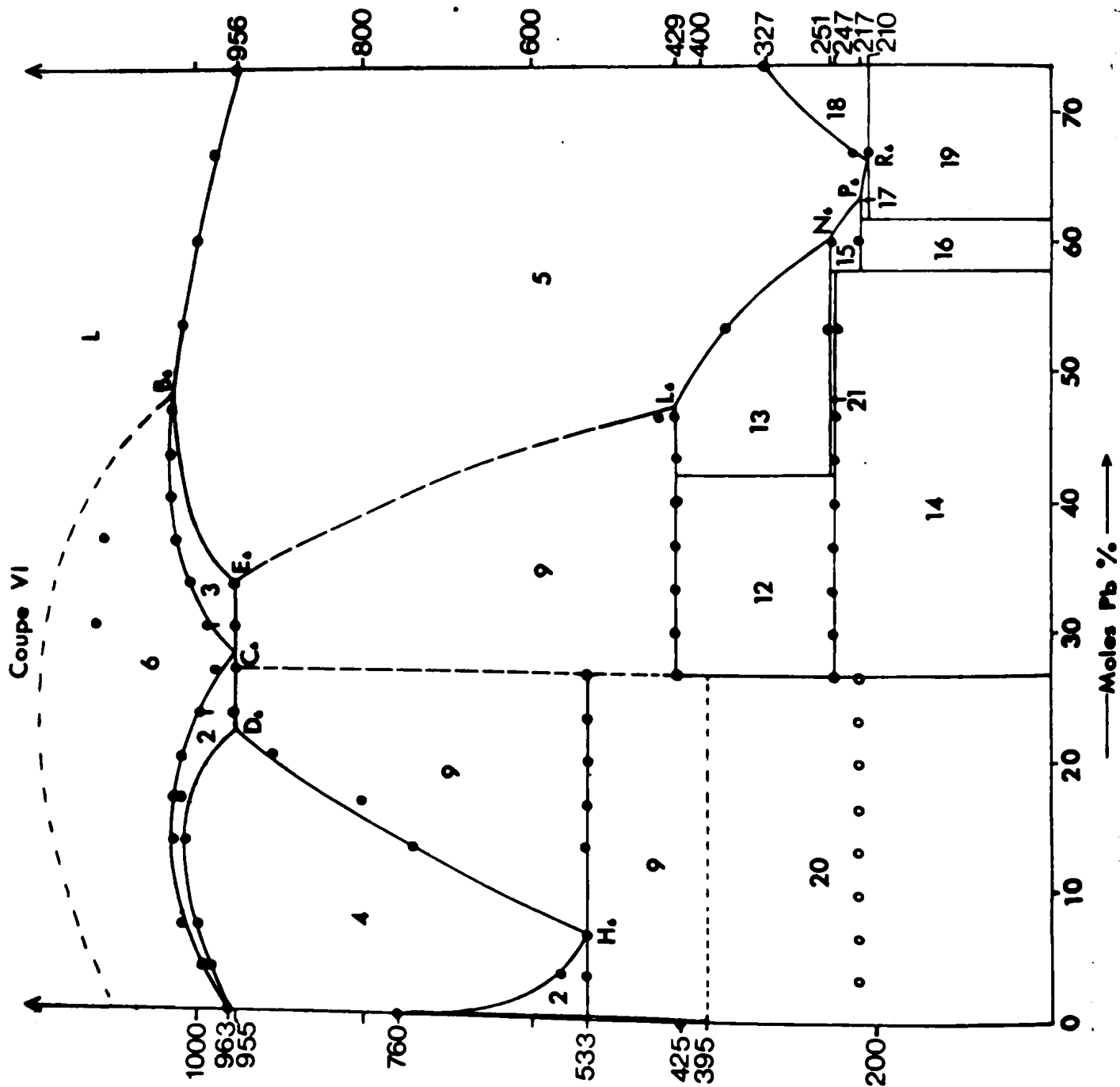


Fig.38

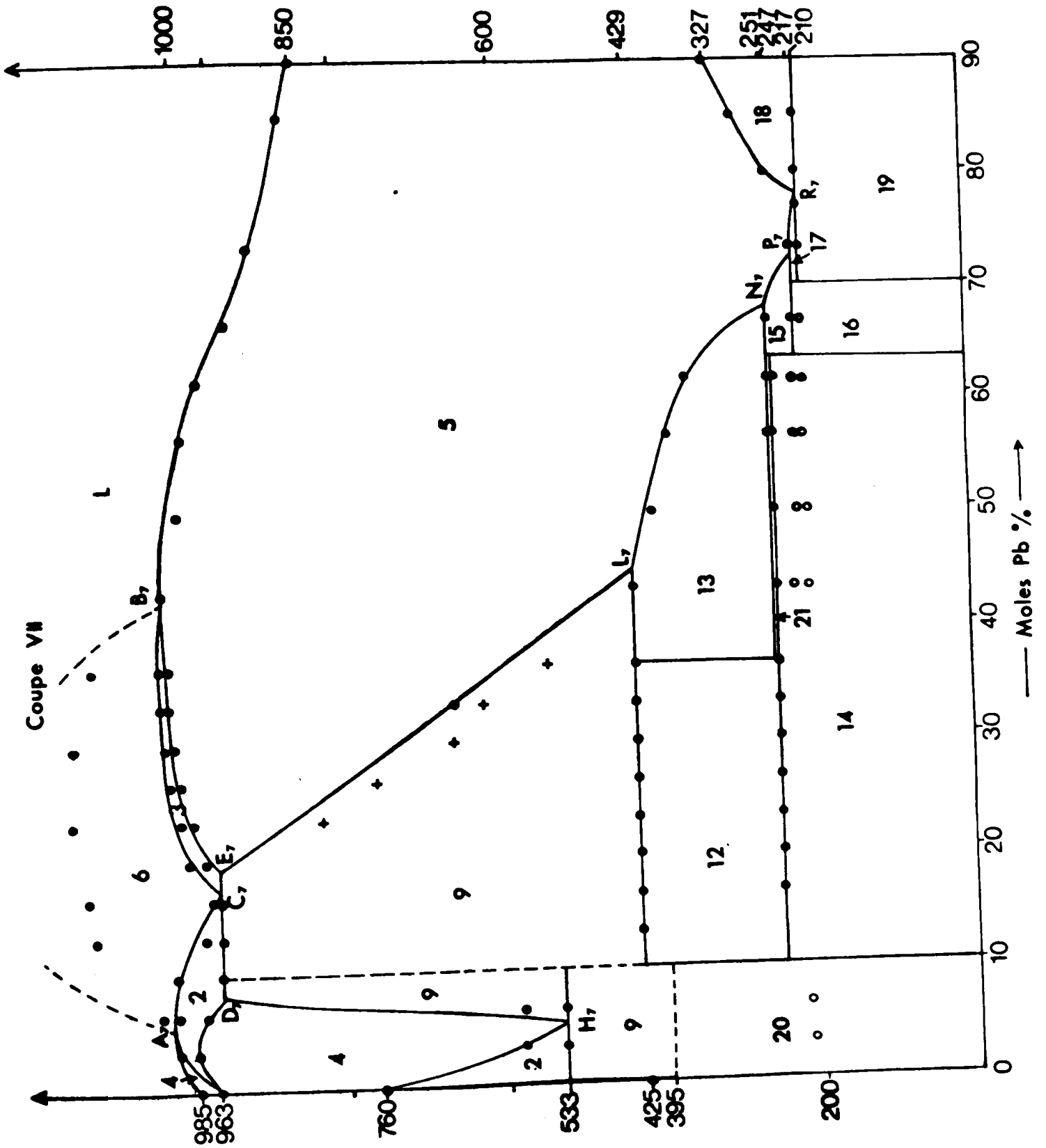
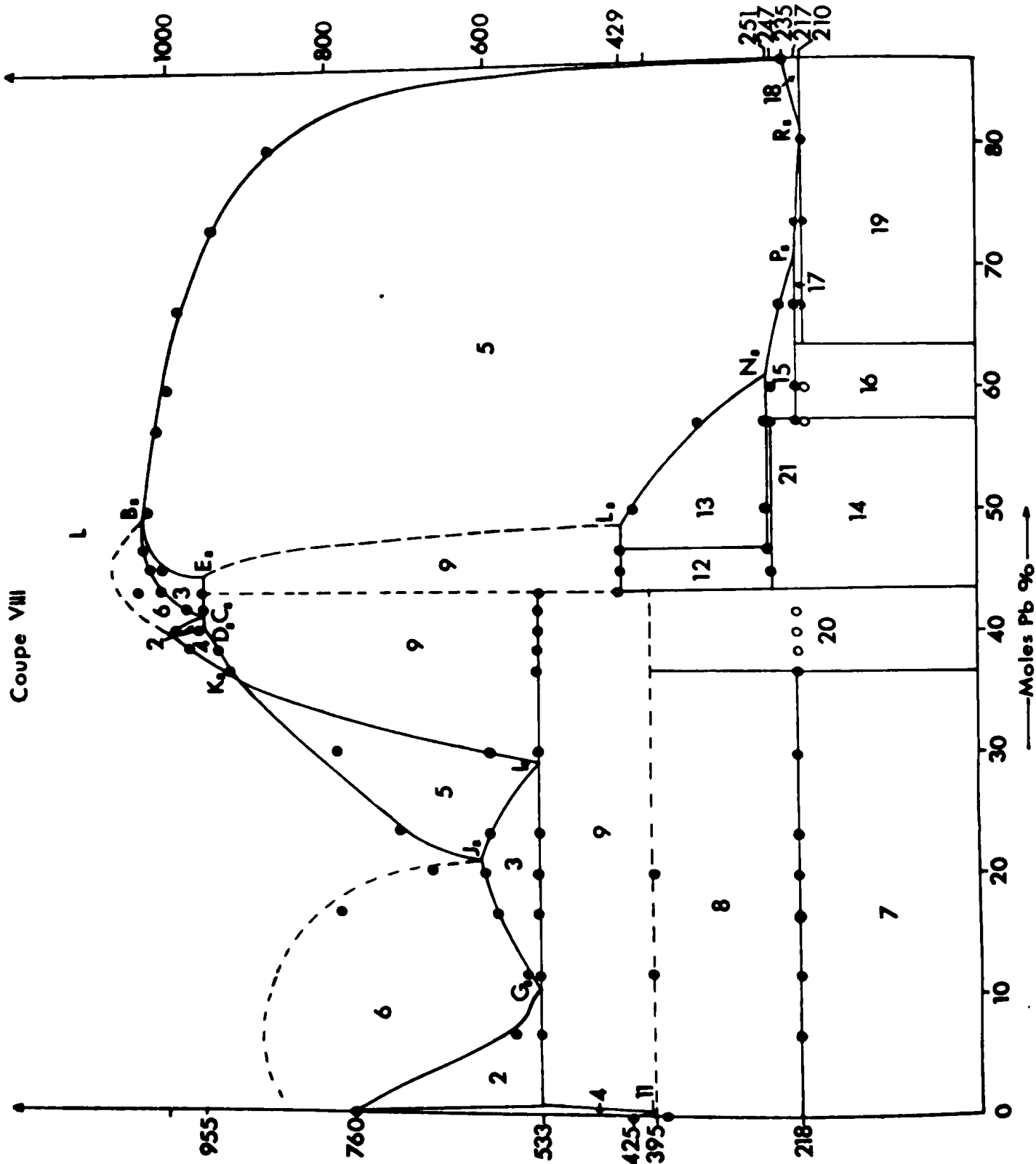


Fig.39



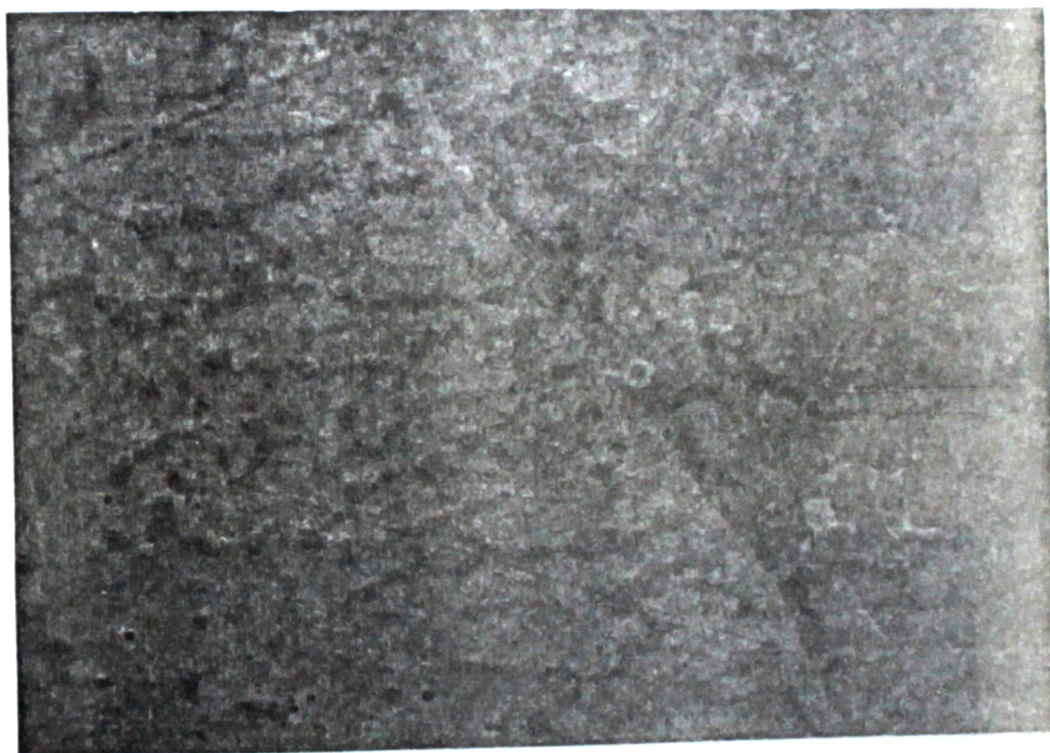


Fig. 40 — Alliage de composition Au = 66,6 moles % , Pb = 16,6 moles % ,
Se = 16,6 moles % , trempé à 1100°C (G x760) .

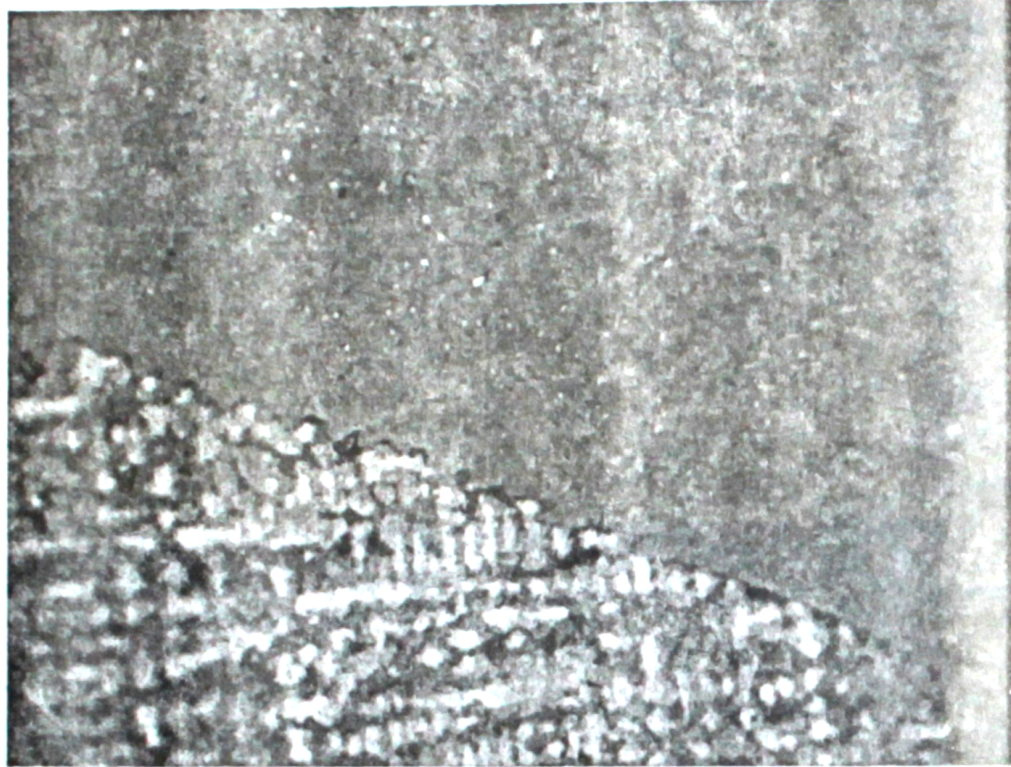


Fig. 41 — Alliage de composition Au = 53,3 moles % , Pb = 36,6 moles % ,
Se = 10 moles % , trempé à 1050°C (G x 380) .

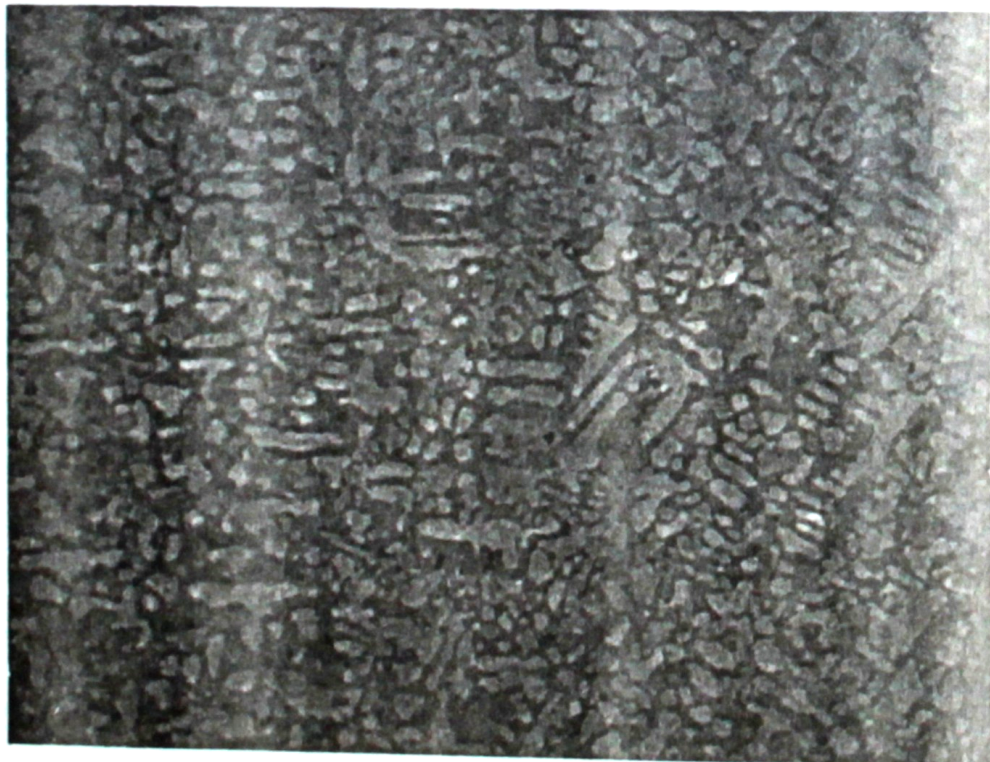


Fig. 42 — Alliage de composition Au = 40 moles % , Pb = 50 moles % ,

B - Limites du plan monotectique ternaire Au - M₁ - PbSe

Le triangle d'invariance situé à 533°C s'appuie sur la ligne Au - PbSe. Aucune des coupes étudiées ne permet de déterminer la position exacte des côtés Au - M₁ et PbSe - M₁ du triangle, car la zone de démixtion ternaire se prolonge pratiquement jusqu'au sélénium, comme les deux démixtions binaires qu'elle relie. Il en résulte que le point M₁ se situe très près du sommet Se du diagramme, et que le triangle d'invariance recouvre la presque totalité du triangle Au - PbSe - Se.

La direction de la conodale minimale nous est par contre précisée par l'étude des coupes II, III et VIII (fig. 32, 33 et 39) qui nous donnent les points G₂, G₃ et G₈.

L'extrémité M₂ de la conodale minimale nous est donnée par son intersection avec les droites passant par les points H₄ à H₇ et les points I₄ à I₈ (fig. 34, 36, 37, 38). Ces deux séries de points sont alignées respectivement avec les sommets Au et PbSe du triangle.

La droite Au-M₂ figure l'intersection sur le plan monotectique ternaire des conoïdes s'articulant sur la verticale située à l'aplomb de Au et s'appuyant sur les courbes spatiales m-M₂ et M₃M₂. La droite PbSe - M₂ figure l'intersection sur ce même plan des conoïdes s'articulant sur la verticale située à l'aplomb de PbSe et s'appuyant sur les courbes spatiales M₃ - M₂ et m' - M₂ (fig. 28).

Les coordonnées de la droite M₁M₂ ainsi obtenue sont données dans le tableau XII.

C - Plans péritectiques et eutectique ternaires du triangle Au - PbSe - Se

Le plan péritectique ternaire est le siège de la réaction



la direction nous est donnée par les points C_5 , C_6 , C_7 et C_8 (coupes V à VIII). Les coordonnées de ces points sont données au tableau XIV.

E - Triangle Au - Pb - PbSe

Les péritectiques ternaires Π_1 , Π_2 , Π_3 , et l'eutectique ternaire ϵ_1 se situent, compte tenu de la précision de nos mesures, à des températures identiques à celles des péritectiques et eutectique du binaire constitutif Au - Pb. Ils sont donc considérés comme dégénérés, et nous avons dû déplacer légèrement ces points de leur position réelle pour pouvoir faire figurer toutes les courbes spatiales sur la figure 28. Les coupes V à VIII (fig. 36 à 39) nous permettent de tracer les droites horizontales joignant PbSe à Π_1 , Π_2 , Π_3 et ϵ et de donner la position de ces points avec une bonne précision (fig. 28). Ceci confirme que les péritectiques et l'eutectique sont dégénérés. Ces coupes permettent également de préciser les limites de la démixtion s'appuyant sur le quadrilatère Au - M_3 - PbSe - M_4 , et montrent que celle-ci se referme sur elle-même à l'intérieur du triangle Au - PbSe - Pb. L'analyse métallographique de deux alliages de composition :

Au = 40 % Pb = 50 % Se = 10 %

et Au = 53,33 % Pb = 36,66 % Se = 10 %

situés sur la coupe VII trempés à 1050°C confirme la limite de cette démixtion.

Le premier de ces alliages présente en effet deux domaines triphasés alors que le second ne présente plus qu'un seul domaine triphasé (fig. 41 et 42).

D'autre part, on n'observe la trace d'aucune autre lacune de miscibilité dans cette région du diagramme, ce qui constitue une preuve supplémen-

IV - DESCRIPTION DES REACTIONS DE SOLIDIFICATION DANS LES TRIANGLES

Au - PbSe - Se ET Au - PbSe - Pb

Ces réactions sont décrites dans le tableau XV

V - CONCLUSION

Le système Au - PbSe - Se a été étudié dans toute son étendue. Aucun composé défini ternaire n'apparaît. Ce système se caractérise par l'existence de deux lacunes de miscibilité. L'une traversant le ternaire de part en part dans la région riche en sélénium, l'autre se refermant sur elle-même dans la région pauvre en sélénium et s'étendant sur les deux parties du ternaire séparées par la ligne Au - PbSe.

TABLEAU VIII

DESIGNATION DES DOMAINES

- (1) Au + PbSe
- (2) Au + L₁ + L₂
- (3) PbSe + L₁ + L₂
- (4) Au + L
- (5) PbSe + L
- (6) L₁ + L₂
- (7) AuSe + PbSe + Se
- (8) L + AuSe + PbSe
- (9) L + Au + PbSe
- (10) L + AuSe
- (11) Au + L + AuSe
- (12) Au + Au₂Pb + PbSe
- (13) L + PbSe + Au₂Pb
- (14) Au + PbSe + AuPb₂
- (15) L + PbSe + AuPb₂
- (16) PbSe + AuPb₃ + AuPb₂
- (17) L + PbSe + AuPb₃
- (18) PbSe + Pb + L
- (19) AuPb₃ + PbSe + Pb
- (20) Au + AuSe + PbSe
- (21) Au₂Pb + AuPb₂ + PbSe
- (22) AuSe + L + Se

Diagramme de poudres sur chambre de GUINIER (raie K_{α} du cuivre) de l'alliage de composition Au = 46,6 moles %, Pb = 26,6 moles %, Se = 26,6 moles % à la température ambiante .

d (Å)	Au	PbSe
	h k l	h k l
3,54		1 1 1
3,06		1 0 0
2,35	1 0 0	
2,16		2 2 0
2,03	2 0 0	
1,84		3 1 1
1,765		2 2 2
1,530		4 0 0
1,442	2 2 0	
1,405		3 3 1
1,370		4 2 0
1,250		4 2 2
1,230	3 1 1	
1,177		5 1 1

Tableau IX

Diagramme de poudres sur chambre de GUINIER (raie K_{α} du cuivre) de l'alliage de composition Au = 66,6 moles %, Pb = 16,6 moles %, Se = 16,6 moles %, trempé à 1100°C (domaine clair : riche en or) .

d (Å)	PbSe	Au	Au ₂ Pb
	h k l	h k l	h k l
3,54	1 1 1		
3,06	2 0 0		
2,82			2 2 0
2,39			3 1 1
2,35		1 0 0	
2,29			2 2 2
2,17	2 2 0		
2,03		2 0 0	
1,845	3 1 1		
1,765	2 2 2		
1,620			4 2 2
1,532	4 0 0		
1,442		2 2 0	
1,405	3 3 1		
1,370	4 2 0		
1,250	4 2 2		
1,230		3 1 1	
1,177	5 1 1		

Tableau X

Diagramme de poudres sur chambre de GUINIER (rair K_{α} du cuivre)
 de l'alliage de composition Au = 66,6 moles % , Pb = 16,6 moles % ,
 Se = 16,6 moles % , trempé à 1100°C (domaine sombre : pauvre en or) .

d (Å)	Au	PbSe
	h k l	h k l
3,54		1 1 1
3,06		1 0 0
2,35	1 0 0	
2,16		2 2 0
2,03	2 0 0	
1,845		3 1 1
1,765		2 2 2
1,532		4 0 0
1,442	2 2 0	
1,405		3 3 1
1,370		4 2 0
1,250		4 2 2
1,230	3 1 1	
1,177		5 1 1

Tableau XI

COORDONNEES DE LA CONODALE MINIMALE M_1M_2

COUPES	POINTS	Au (moles %)	Pb (moles %)	Se (moles %)
II	G_2	11,33	8,66	80,00
VIII	G_8	13,33	10,00	76,66
III	G_3	17,33	12,66	70,00
	M_2	21,33	16,33	62,33

Tableau XII

LIMITES DU QUADRILATERE D'INVARIANCE Au-M₃-PbSe-M₄

COUPES	POINTS	Au (Moles %)	Pb (moles %)	Se (moles %)
VIII	D ₈	13,33	40,00	46,66
V	D ₅	19,66	37,00	43,33
VI	D ₆	50,66	22,66	26,66
VII	D ₇	81,66	8,33	10,00
V	E ₅	11,33	45,33	43,33
VIII	E ₈	13,33	44,33	42,33
VI	E ₆	41,33	32,00	26,66
VII	E ₇	70,66	19,33	10,00

Tableau XIII

COORDONNEES DE LA CONODALE MINIMALE M_3M_4

COUPES	POINTS	Au (moles %)	Pb (moles %)	Se (moles %)
	M_3	11,0	41,0	48,0
VIII	C_8	13,3	40,3	46,3
V	C_5	18,0	38,6	43,3
I	C_1	36,0	32,0	32,0
VI	C_6	45,0	28,3	26,6
VII	C_7	71,6	18,3	10,0
	M_4	81,0	15,3	3,6

Tableau XIV

REACTIONS DANS LE TERNAIRE

Au-Pb	Au-Pb-Se	Au-Se	Pb-Se
$L_1 + L_{P_1} \xrightleftharpoons{429^\circ} Au_2Pb$	$L_{M_3} + L_{M_4} \xrightleftharpoons{955^\circ} Au + PbSe$	$L_3 \xrightleftharpoons{963^\circ} Au + L_2$	$L_1 \xrightleftharpoons{681^\circ} PbSe + L_2$
$L_2 + L_{P_1} \xrightleftharpoons{429^\circ} Au_2Pb$	$L_{M_2} \xrightleftharpoons{533^\circ} Au + PbSe + L_{M_1}$	$L_2 \xrightleftharpoons{760^\circ} Au + L_2$	$L_{e_2} \xrightleftharpoons{327^\circ} Pb + PbSe$
$L_{P_2} + Au_2Pb \xrightleftharpoons{251^\circ} AuPb_2$	$L_{\pi_1} + Au \xrightleftharpoons{395^\circ} AuSe + PbSe$	$Au + L_P \xrightleftharpoons{425^\circ} AuSe-\alpha$	$L_{e_1} \xrightleftharpoons{218^\circ} Se + PbSe$
$L_{P_3} + AuPb_2 \xrightleftharpoons{217^\circ} AuPb_3$	$L_{\pi_1} + Au \xrightleftharpoons{395^\circ} AuSe + PbSe$	$Au + L_P \xrightleftharpoons{376^\circ} AuSe-\beta$	$L_{e_1} \xrightleftharpoons{218^\circ} Au + Se$
$L_{P_2} + Au_2Pb \xrightleftharpoons{251^\circ} AuPb_2 + PbSe$	$L_{\pi_1} + Au \xrightleftharpoons{395^\circ} AuSe + PbSe$	$Au + L_P \xrightleftharpoons{376^\circ} AuSe-\beta$	$L_{e_1} \xrightleftharpoons{218^\circ} Au + Se$
$L_{P_3} + AuPb_2 \xrightleftharpoons{217^\circ} AuPb_3$	$L_{\epsilon} \xrightleftharpoons{218^\circ} Au + PbSe + Pb$	$Au + L_P \xrightleftharpoons{376^\circ} AuSe-\beta$	$L_{e_1} \xrightleftharpoons{218^\circ} Au + Se$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. LEGENDRE et C. SOULEAU Bull. soc. Chim. 1972 No. 2 p. 463
- (2) M. HANSEN et K. ANDERKO Constitution of binary alloys
Mc Graw-Hill N.Y. 1958 p. 233
- (3) M. HANSEN et K. ANDERKO Constitution of binary alloys
Mc Graw-Hill N.Y. 1958 p. 1186
- (4) V.V. ZHDANOVA Soviet phys. solid state 1961, 3, p. 1174
(article original : Fizika Tverdogo Tela, vol. 3 No. 5 p. 1619
Mai 1961)
- (5) DEMBOVSKII, EGOROV, PASHINKIN, POLYAKOV, Russian journal of
inorganic chemistry (vol. 8, No. 4, Avril 1963 p. 530).
- (6) A. RABENAU, H. RAU et G. ROSENSTEIN, J. of the less common
metals vol. 24 No. 3, Juillet 1971 p. 291.
- (7) OWEN et ROBERTS J. Inst. Metals, 71, 1945, 213
- (8) SCHUBERT, BREIMER et GOHLE Z. Metallkde, 50, 1959, 146-153
- (9) RABENAU et SCHULTZ J. of the less common metals 48 (1976) 89 - 101
- (10) Handbook of chemistry and physics, 53rd edition, 1972 - 1973
Editor Robert C. WEAST, p. B-243
- (11) B. LEGENDRE, S. JAULMES et C. SOULEAU C.R. Acad. Sci. Paris 1971
273 Série C, 357
- (12) FRIEDRICH et LEROUX Métallurgie, 5, 1908, 355 - 358
- (13) R. NOZATO et K. IGAKI Bull. Naniwa Univ. (Japan) A3, 1955, 125 - 141
- (14) Y. FUJIKI, R. SAGANUMA et T. YOSHIDA J. phys. Soc. Japan, 1958, 13, 969
- (15) KREBS, GRUN, KALLEN, D.Z. Allgem. Chem. 312 (1961) 307
- (16) BUSCH, FROHLICH, HULLIGER, STEIGMEIER Helv. Phys. Acta 34 (1961) 359
- (17) BILTZ, MECKLENBURG Z. Anorg. Chem. 64, 1909, 226 - 235
- (18) L.S. PALATNIK et V.V. LEVITIN Doklady, Akad. Nauk. SSSR 96, 1954, 975-8

- (19) CRANTON, HEYDING *Can. J. Chem.* 46, 2637 (1968)
- (20) J.E. CRETIER, G.A. WIEGERS *Mat. Res. Bull.* (8) P. 1427 - 1430 (1973)
- (21) VOGEL, Z. ANORG. *Chem.* 46, 1905, 60-75
- (22) SCHLUTER *Phys. Solid State* (b) 57, 145 (1973)
- (23) S. STENBECK et A. WESTGREN *Z. Physik. Chem. B* 14, 1931, 91-96
- (24) PEARSON, KJELSHUS, WOODS *Can. J. Physics* 41 (1963) 2252
- (25) K. SCHUBERT, V. ROSLER *Z. Metallk.* 41, 298 (1950)
- (26) PRESTON, OWEN, 1927, *Phil. Mag.* 4, 1933
- (27) MASSALSKI et KING *Acta Met.* Vol. 8, 1960, p. 677
- (28) G. METS, H. TORGREN *Met. Abstr.* 8, 1941, 58
- (29) R. WANG, B.C. GIESSEN, *Met. Trans.* 1971, 2, 2195
- (30) SHUNK *Constitution of Binary Alloys, second supplement*
Mc Graw - Hill N.Y. 1969, P. 603