



**HAL**  
open science

## Sur les diagrammes d'alliages du gallium I ou II avec l'étain, le zinc ou l'indium

S. Delcroix, André Defrain, Israël Epelboin

► **To cite this version:**

S. Delcroix, André Defrain, Israël Epelboin. Sur les diagrammes d'alliages du gallium I ou II avec l'étain, le zinc ou l'indium. *Journal de Physique et le Radium*, 1963, 24 (1), pp.17-20. 10.1051/jphys-rad:0196300240101700 . jpa-00236745

**HAL Id: jpa-00236745**

**<https://hal.science/jpa-00236745>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## SUR LES DIAGRAMMES D'ALLIAGES DU GALLIUM I OU II AVEC L'ÉTAIN, LE ZINC OU L'INDIUM

Par M<sup>lle</sup> S. DELCROIX, A. DEFRAIN et I. EPELBOIN,

C. N. R. S. Laboratoire de Physique (Sorbonne) et Laboratoire de Chimie Physique (E. S. P. C.)

**Résumé.** — Comparaison à la pression atmosphérique des diagrammes d'alliages binaires du gallium I ou du gallium II avec l'étain, le zinc ou l'indium. La forme stable GaI donne des eutectiques avec les trois métaux. Les diagrammes de l'étain avec le gallium I ou le gallium II présentent la même allure ; par contre le zinc ou l'indium donnent des composés intermétalliques avec le gallium II.

**Abstract.** — The authors compare, at atmospheric pressure, the diagrams of the binary alloys of the gallium I or II with tin, zinc or indium. The stable form GaI gives eutectics with the three metals and the diagrams of tin with GaI or II are similar ; on the other hand, zinc and indium give intermetallic compounds with gallium II.

Nous avons montré [1], [2] que l'on peut obtenir, à partir du gallium liquide maintenu en surfusion, une phase solide métastable dont le point de fusion est — 16,3 °C. Par ses propriétés thermodynamiques, cette phase s'identifie à la forme Ga II existant aux pressions supérieures à 12 050 kg/cm<sup>2</sup> [3]. Le gallium I, stable à la pression atmosphérique, fond à 29,78 °C en diminuant de volume (comportement anormal à la fusion). Par contre la forme Ga II est plus dense que le liquide. Le gallium II se transforme en gallium I par une réaction brutale exothermique et il ne semble pas exister de liens apparents entre les deux structures. La structure de Ga II est caractérisée par un groupement des atomes en chaînes en zig-zag, la distance entre deux atomes voisins dans une chaîne vaut 2,68 Å et l'angle Ga-Ga-Ga est de 72°30' [4]. Dans le gallium I les atomes sont groupés par paires, la plus courte distance Ga-Ga valant 2,44 Å [5].

Dans ce qui suit nous comparons les diagrammes d'alliages binaires du gallium sous ses deux formes avec respectivement l'étain, le zinc et l'indium. Ces trois métaux ne gênent pas la surfusion du gallium et forment avec Ga I des eutectiques qui sont à l'origine de certains phénomènes de « préfusion » des monocristaux de gallium [6].

Les données de la littérature concernant les diagrammes d'alliages Ga I-Sn et Ga I-Zn ne sont pas concordantes. D'après [7] l'eutectique gallium I-étain se forme à 20 °C et contient 8 % en poids d'étain ; l'eutectique gallium I-zinc apparaît à 25 °C pour une teneur de 5 % en poids de zinc. (Il faut remarquer que le point de fusion du gallium utilisé était de 29,9 °C). Kroll [8] trouve que l'eutectique avec l'étain se produit à 15 °C et contient 12 % en poids d'étain tandis que l'eutectique avec le zinc est à 24 °C pour 9 % en poids de zinc. Toutefois cette dernière étude est très sommaire.

D'après un mémoire plus récent [9] l'eutectique gallium I-zinc se forme à 25,4 °C pour 3,5 % en poids de zinc. Le diagramme gallium I-indium est mieux connu. D'après [10] l'eutectique se forme à 16 °C pour 24 ± 0,5 % en poids d'indium. Ces résultats sont en accord avec ceux de Deny [11] et Swirbeley [12]. A notre connaissance on n'a pas encore étudié les alliages du gallium II.

Dans nos études nous avons utilisé du gallium de très haute pureté que nous devons à l'obligeance de M. P. de la Breteque, de la Société Française pour l'Industrie de l'Aluminium. Les analyses spectrographiques ont été effectuées au C. E. A. grâce à M. Hure.

Pour faciliter la surfusion nous chauffons préalablement chaque échantillon, d'une dizaine de grammes d'alliage, dans de l'eau bouillante contenant des traces d'acide chlorhydrique afin d'éliminer la couche d'oxyde. Le liquide est ensuite refroidi jusqu'à ce que la surfusion cesse de façon à faire apparaître la phase solide ; les points correspondant aux solidus et liquidus sont déterminés sur les courbes d'échauffement par analyse thermique ou par mesure de la résistance électrique. Les résultats obtenus sont vérifiés par l'analyse thermique différentielle de gouttes d'alliage débarrassées des particules d'oxyde (le diamètre de ces gouttes variant de 300 à 800 μm).

**Diagrammes d'équilibre gallium-étain.** — Nous avons établi que l'eutectique gallium I-étain se forme à 20,4 ± 0,1 °C pour une concentration en étain de 12,8 % en poids (\*). Les résultats obtenus permettent la construction du diagramme représenté sur la figure 1 : la branche AB correspond à l'équilibre gallium I-liquide et la branche BC à l'équilibre étain-liquide ; la partie BD est l'extrapolation de BC dans le domaine de la surfusion. Les points expérimentaux sur la branche BD ont

(\*) On sait que la solubilité de l'étain dans le gallium est de 0,028 % en poids d'étain à la température eutectique [13].

été déterminés par des mesures de résistance électrique : pour ce faire nous avons étudié la variation de la résistance de divers alliages en fonction de la température. A cet effet la masse liquide contenue dans un tube en U est refroidie jusqu'à cessation de la surfusion. Par chauffage on observe

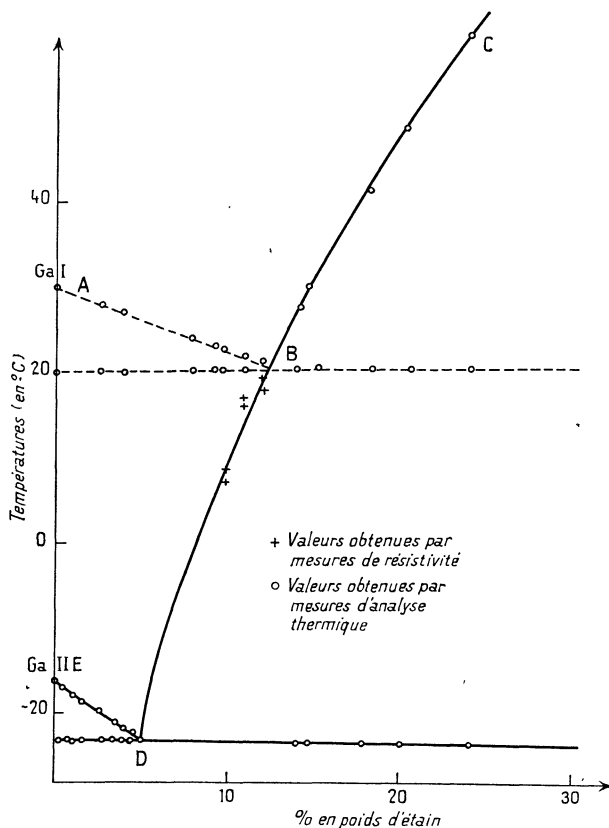


FIG. 1. — Diagrammes d'équilibre Ga I- et Ga II-Sn pour les faibles concentrations en étain.

la dissolution progressive de l'étain et lorsque celle-ci se termine on remarque un brusque changement de pente sur la courbe de variation de la résistance en fonction de la température. La température correspondant à ce changement de pente, pour une composition donnée, permet de construire la partie BD du liquidus. Sur les courbes d'analyse thermique, on constate l'apparition d'un palier à  $-23,3 \pm 0,3$  °C qui correspond à la formation d'un eutectique entre Ga II et l'étain contenant 5,3 % en poids d'étain (point figuré par D sur la figure 1). Les branches ED et DB constituent le liquidus du diagramme d'équilibre gallium II-étain.

D'après la loi de Raoult et connaissant les propriétés thermodynamiques [2] de la phase instable nous pouvons calculer l'abaissement du point de fusion de Ga II correspondant à la composition eutectique de 5,3 % en poids d'étain : on trouve

$\Delta T_f = 6,8$  °C ; ce qui est en accord avec la valeur déterminée expérimentalement

$$T = -16,3 - (-23,3 \pm 0,3) = 7 \pm 0,3 \text{ °C.}$$

**Diagramme d'équilibre gallium-zinc.** — Pour l'alliage gallium I-zinc nos résultats sont assez voisins de ceux de Heumann : l'eutectique se forme à  $25,2 \mp 0,1$  °C et sa composition est 3,6 % en poids de zinc (point B, figure 2).

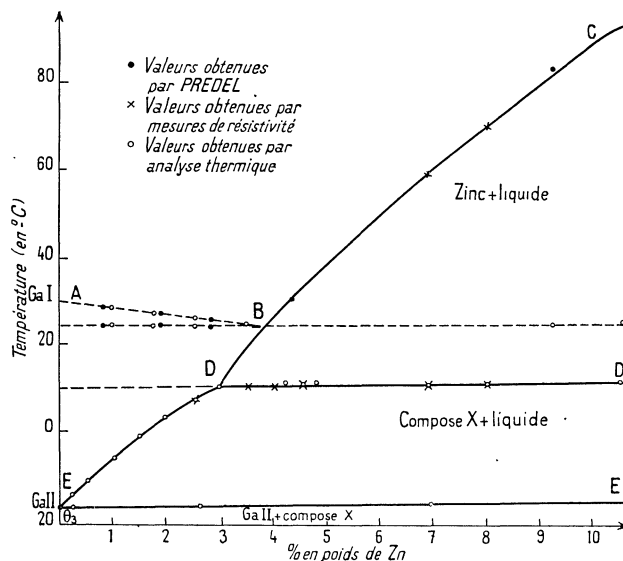


FIG. 2. — Diagrammes Ga I- et Ga II-Zn pour les faibles concentrations en zinc. L'horizontale DD' correspond à la température  $\theta_2$ .

A la précision de nos mesures, nous n'avons pas constaté la formation d'un eutectique entre le gallium II et le zinc. L'analyse thermique des alliages contenant plus de 3 % en poids de zinc révèle un palier à la température  $\theta_2 = 10 \pm 0,2$  °C, L'existence de ce palier est confirmée par des mesures de résistance électrique. Comme exemple, nous donnons une courbe (fig. 3) qui représente la variation de la résistance électrique en fonction de la température d'un alliage à 7 % en poids de zinc. Nous remarquons un palier B'C' à la température  $\theta_2$  et un changement de pente en D' qui correspond à la température à laquelle la dissolution du zinc dans le liquide se termine. La présence du palier à la température  $\theta_2$  pourrait s'interpréter par la formation d'un composé X à point de fusion incongruent ; cependant l'impossibilité de maintenir en surfusion au-dessous de la température  $\theta_2$  des alliages de teneur en poids de zinc supérieure à 10 % ne nous permet pas de préciser ce point de vue avec nos méthodes d'investigation.

**Diagrammes d'équilibre gallium-indium.** — Sur la figure 4 nous avons reproduit le diagramme d'équilibre entre le gallium I et l'indium, établi avec précision par SWIRBELEY [12].

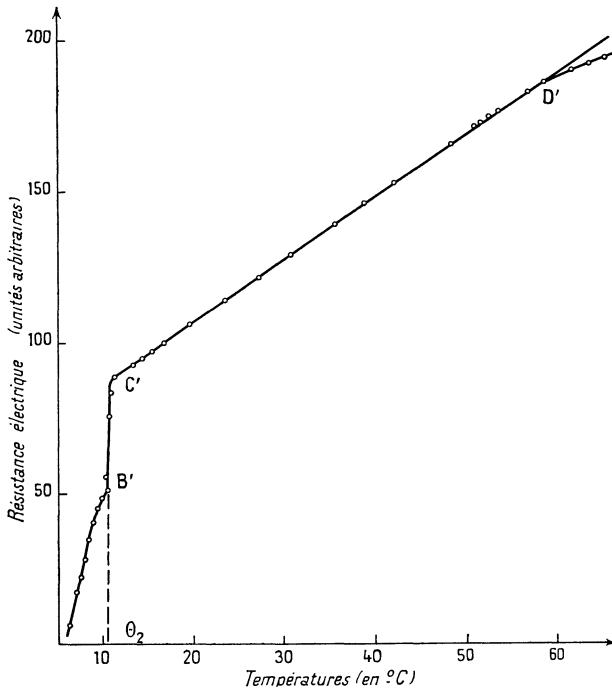


FIG. 3. — Variations de la résistance électrique avec la température d'un alliage de gallium II et de zinc (7 % en poids de zinc).

Pour étudier les alliages Ga II-Indium nous avons fait des mesures d'analyse thermique en opérant de la même façon que pour les alliages d'étain et de zinc. Les résultats obtenus sont groupés sur le diagramme présenté sur la figure 4. Nous constatons en premier lieu que le gallium II et l'indium forment un eutectique qui fond à  $-28,3 \pm 0,2$  °C pour une composition en poids d'indium voisine de 10 %. (point figuratif F). La branche BF est le liquidus prolongé dans le domaine de la surfusion et correspond à l'équilibre indium-liquide. D'ailleurs dans leur article Deny, Hamilton et Lewis [11] avaient mentionné que le liquidus présentait une ligne d'équilibre métastable BB'.

Il se forme aussi un autre eutectique entre le gallium II et un composé Y à point de fusion incongruent : cet eutectique contenant 5,6 % en poids d'indium fond à  $-23,2 \pm 0,2$  °C (point représentatif D). Le liquidus DC correspond à l'équilibre entre le liquide et le composé Y. En refroidissant les alliages dont la teneur en poids d'indium est supérieure à 14 % on observe sur les courbes de refroidissement un premier palier à  $-10,1 \pm 0,2$  °C qui indique l'apparition du composé Y (droite CC'), et un second palier, à  $-23,2 \pm 0,2$  °C, qui montre la formation de

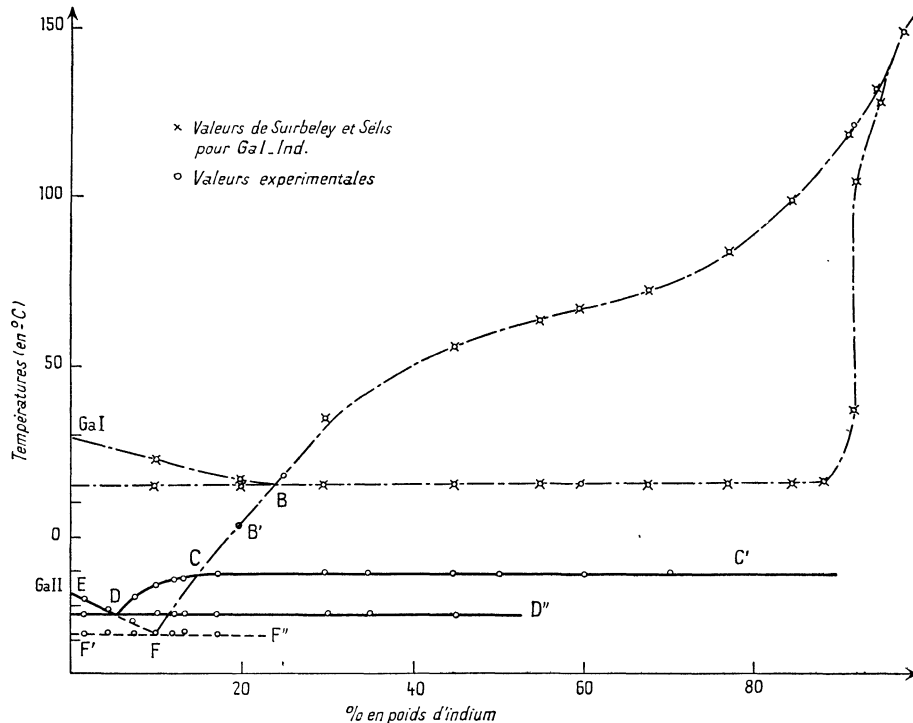


FIG. 4. — Diagrammes d'équilibre Ga I- et Ga II-In.

l'eutectique Ga II-composé Y (droite DD''). Par refroidissement des alliages de teneur en poids d'indium inférieure à 20 % nous pouvons obtenir

l'un ou l'autre de ces deux eutectiques. Il existe aussi des cas où la solidification s'effectue à  $-28,3$  °C puis brusquement la température re-

monte et se fixe à celle de l'autre palier eutectique, c'est-à-dire à  $-23,2$  °C. Dans ce dernier cas l'équilibre : Ga II-Indium-liquide se transforme spontanément en un nouvel état d'équilibre : Ga II-Composé Y-liquide. Comme exemple nous donnons deux analyses thermiques différentes d'un alliage à 1,82 % en poids d'indium. Une première analyse (fig. 5) décele l'apparition de cristaux de Ga II

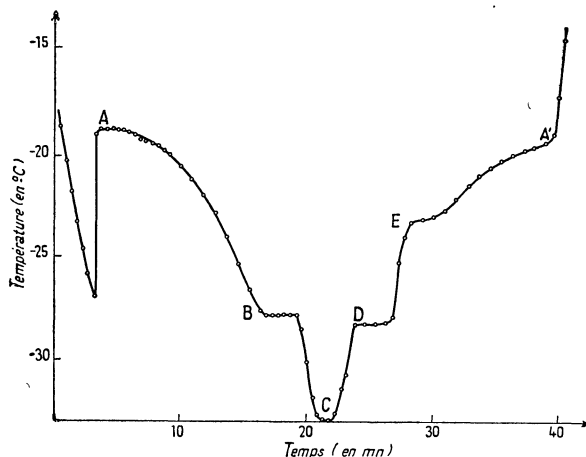


FIG. 5. — Analyse thermique d'un alliage de gallium II et d'indium (1,82 % en poids d'indium).

(point A) puis de cristaux d'eutectique Ga II-indium (palier B). L'alliage est ensuite réchauffé ; le palier D correspond à la fusion de l'eutectique Ga II-In puis soudain la température remonte et se fixe à  $-23,2$  °C (point E) : il apparaît spontanément l'eutectique Ga II-composé Y. En A', nous franchissons le liquidus Ga II-liquide. La courbe de la figure 6 concerne l'analyse thermique du même alliage sans l'apparition de l'eutectique qui se forme à  $-23,2$  °C. D'autres cas se présentent où l'on obtient directement l'eutectique à  $-23,2$  °C.

Nous n'avons pu maintenir en surfusion au-dessus de  $-10$  °C des alliages de teneur en poids d'indium supérieure à 70 %. Cependant, pour déterminer la constitution du composé Y à point

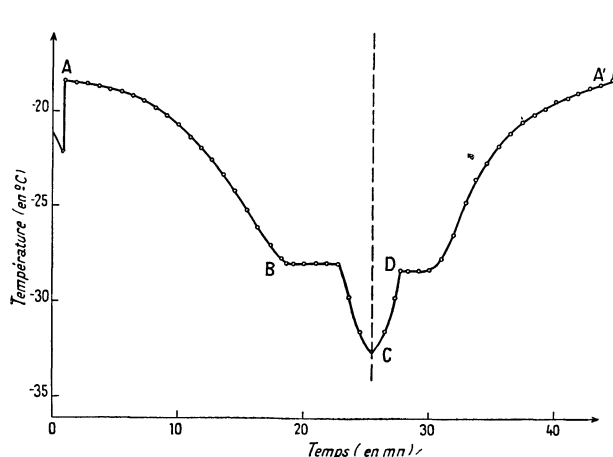


FIG. 6. — Autre allure d'une analyse thermique du même alliage de gallium II et d'indium (1,82 % en poids d'indium).

de fusion incongruent nous avons étudié une série d'échantillons jusqu'à l'obtention d'un alliage dont l'analyse thermique ne révèle plus l'existence du palier à  $-23,2$  °C, ce que l'on observe pour un alliage dont la teneur en poids d'indium est voisine de 52 % (composition très proche de celle de  $\text{Ga}_3\text{In}_2$ ).

En conclusion ces résultats montrent que les deux formes allotropiques du gallium se comportent différemment dans la formation des alliages binaires. Si les diagrammes Ga I-Sn, Ga II-Sn, Ga I-Zn et Ga I-In sont essentiellement du type eutectique, par contre il apparaît des composés à point de fusion incongruent entre Ga II et l'indium et probablement entre Ga II et le zinc. La grande instabilité des alliages formés avec Ga II ne nous permettait pas d'en faire l'étude aux rayons X. Cependant la méthode récente [14] de préparation de gouttes exemptes d'oxyde permet d'élaborer des alliages beaucoup plus stables et laisse espérer une étude cristallographique plus aisée.

Manuscrit reçu le 27 juillet 1962.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] DEFRAIN (A.) et EPELBOIN (I.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 76.
- [2] DEFRAIN (A.), *Thèse*, Paris, Éditions Métaux et Corrosion, 1960.
- [3] BRIDGMAN (P. W.), *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 893.
- [4] CURIEN (H.), RIMSKY (A.) et DEFRAIN (A.), *Bull. Soc. Franc. Min. Crist.*, 1961, **84**, 260.
- [5] LAVES (F.), *Z. Krist.*, 1933, **84**, 256.
- [6] EPELBOIN (I.) et ERNY (M.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 82.
- [7] PUSCHIN (M. A.), STEPANOVIC (S.) et STAJIC (V.), *Z. Anorg. Chemie*, 1932, **209**, 329-334.
- [8] KROLL (W.), *Metallw.*, 1932, **11**, 435-437.
- [9] HEUMANN (T.) et PREDEL (B.), *Z. Metall.*, 1958, **49**, 90-95.
- [10] FRENCH (S. J.), SAUNDERS (D. J.) et INGLE (G. W.), *J. Phys. Chem.*, 1938, **42**, 265-274.
- [11] DENY (J. P.), HAMILTON (J. H.), LEWIS (J. R.), *T. A. I. M. E.*, 1952, **194**, 39-42.
- [12] SWIRBELEY (W. J.) et SELIS (S. M.), *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 33-35.
- [13] AUDIT (P.), EPELBOIN (I.) et ERNY (M.), *Rev. Metal.*, 1962, **59**, n° 3, 233.
- [14] BOSIO (L.), DEFRAIN (A.) et EPELBOIN (I.), *J. Physique Rad.*, 1962, **23**, n° 10, p. 876.