

Titre: Modèles de tension de surface pour les sels fondus et les métaux liquides appliqués au procédé Hall-Héroult
Title: Surface tension models for molten salts and liquids applied to the Hall-Héroult process

Auteur: Mathieu Vermot des Roches
Author:

Date: 2018

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Vermot des Roches, M. (2018). Modèles de tension de surface pour les sels fondus et les métaux liquides appliqués au procédé Hall-Héroult [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/3246/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3246/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrice Chartrand, & Aïmen E. Gheribi
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODÈLES DE TENSION DE SURFACE POUR LES SELS FONDUS ET LES MÉTAUX
LIQUIDES APPLIQUÉS AU PROCÉDÉ HALL-HÉROULT

MATHIEU VERMOT DES ROCHES

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

AOÛT 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MODÈLES DE TENSION DE SURFACE POUR LES SELS FONDUS ET LES MÉTAUX
LIQUIDES APPLIQUÉS AU PROCÉDÉ HALL-HÉROULT

présenté par : VERMOT DES ROCHEs Mathieu

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

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

M. HARVEY Jean-Philippe, Ph. D., président

M. CHARTRAND Patrice, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. GHERIBI Aïmen, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. KISS Laszlo, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, Patrice Chartrand, qui m'a donné l'opportunité de faire une maîtrise recherche avec lui et d'avoir cru en moi pour faire partie d'un projet de grande envergure.

Je tiens aussi à exprimer ma grande reconnaissance à Aïmen Gheribi pour son immense aide tout le long de ma maîtrise. Il n'était pas obligé de m'aider mais il l'a fait, sans lui je n'aurais pas pu autant apprendre et faire tout ce que j'ai fait.

Je remercie par ailleurs la CRSNG et le groupe Rio Tinto Alcan qui a financé tout mon travail et m'a donné une opportunité de visiter leurs usines.

Je tiens aussi à remercier tout le CRCT pour leur accueil chaleureux dans leur quotidien.

Je suis aussi reconnaissant envers l'ENSIC pour m'avoir donné la chance de faire cet échange.

Je tiens maintenant à dire un grand merci aux « PizzaYolos » pour avoir partagé nos galères, nos anecdotes et tout ce qui s'est passé d'insolites durant mon séjour, ce qui m'a permis de décompresser et d'avancer avec le sourire. Un gros bec particulier à Jim avec qui on s'est soutenu et aidé mutuellement tout le long de nos maîtrises.

Un grand merci aussi à mon groupe de prépa et notamment à Solène et Maéva pour nos skypes à n'en plus finir, votre aide lors de mes phases de doute et aussi mais surtout pour votre amitié sans faille.

Merci aussi à Jérémy pour avoir partagé avec moi ta vie pendant un an de colocation. Nous étions dans le même bateau et ce fut un réel plaisir d'avoir passé du temps avec toi. Bon courage à toi pour la suite !

Je tiens évidemment à remercier ma famille (parents frères belles-sœurs marraine...) de m'avoir soutenu et avoir toujours été prêt à m'aider en cas de besoin.

Émeline, le plus grand merci sera pour toi. Tu m'as permis et encouragé dans mon choix malgré les nombreuses difficultés qui allaient en découler. Tu as toujours été là pour moi, tu m'as permis de tenir et de toujours aller de l'avant. Je sais que cela a été difficile pour toi. Je ne pourrai jamais te remercier assez pour tout ce tu as fait et fait encore aujourd'hui pour moi.

RÉSUMÉ

L'aluminium, de par ses propriétés mécaniques, thermiques ou physicochimiques, est un métal très prisé dans de nombreux domaines. La demande en aluminium est de plus en plus élevée et donc la production ne cesse d'augmenter. Il est donc aujourd'hui nécessaire pour les industries de minimiser le coût de production de l'aluminium. Une des raisons principales de la baisse de rendement du procédé Hall-Héroult est l'apparition de boues sur le bloc cathodique. En effet la boue formée par le procédé provoque une résistivité supplémentaire pour le passage du courant électrique. Cette boue est tout d'abord formée à l'IBM de par un régime diffusif prépondérant à l'interface et à la dissolution non-complète de l'alumine alimentée. Pour estimer le taux de particules solides chutant sur le bloc cathodique, il est nécessaire de connaître la tension d'interface de l'IBM. Pour ce faire, la connaissance de la tension de surface du bain et du métal liquide doit être connues. Ces deux phases n'étant pas pures, un modèle théorique est nécessaire pour estimer la tension de surface. Malheureusement les modèles existants dans la littérature ne sont pas assez satisfaisants

L'objectif de cette maîtrise est donc de créer un modèle estimant la tension de surface pour les systèmes liquides métalliques et de sels fondus et l'appliquer au procédé Hall-Héroult.

Le modèle est basé sur le modèle de Guggenheim idéal avec l'ajout d'un système de poids sur les mélanges binaires. Notre modèle est ensuite étendu aux systèmes à n composés. Dans la majorité des cas, notre modèle est ensuite comparé aux points expérimentaux disponibles dans la littérature et au modèle de Butler-Tanaka, le modèle le plus répandu en recherche et en industrie. Sur les alliages étudiés, notre modèle possède une meilleure précision que le modèle de Butler-Tanaka, que ce soit sur les alliages métalliques ou de sels fondus et notamment pour les alliages d'aluminium, de fluorures et cryolithiques. Par ailleurs de nombreuses corrélations ont été trouvées afin de pouvoir estimer la tension de surface de la majorité des systèmes sans avoir besoin de points expérimentaux. Malheureusement notre modèle a encore besoin de données expérimentales pour estimer correctement la tension de surface de certains systèmes. De plus le travail de cette maîtrise ne suppose pas l'existence des particules solides dans les systèmes étudiés.

Les objectifs de cette maîtrise sont donc atteints, même si le travail doit être poursuivi pour rendre notre modèle de plus en plus universel et prendre en compte toutes les spécificités des phases du procédé Hall-Héroult (notamment les particules solides).

ABSTRACT

Aluminium, with its mechanical, thermal and physiochemical properties, is a metal widely used in various fields. The aluminium market gets bigger and bigger, and to cope with the demand, the production increases too. It is now necessary for companies to minimize the production cost of aluminium. One of the main reasons of a decreasing yield of the Hall-Heroult process is the formation of sludge on the cathode, which cause an additional resistivity against the electricity path. Indeed, the alumina fed to the process does not dissolve completely and condenses firstly at the molten-salt bath/metal interface (BMI). Furthermore, close to the BMI, the system is driven by diffusive regime, and the molten-salt bath composition changes compared to the bulk composition, which causes a possible crystallization of the bath. In order to determine the rate of falling particles on the cathode, it is necessary to know the interfacial tension of the BMI. But in order to estimate this, it is important to measure the surface tension of the molten-salt bath and aluminium. Unfortunately, the molten-salt bath and the aluminium are not pure species. It is important to have predictive models of surface tension of molten-salts alloys and metallic alloys. But none of the literature models proposed fit precisely to estimate correctly the surface tensions of the bath and aluminium.

The objective of this Master is therefore to create a predicative model of the surface tension for molten-salt alloys and metallic alloys and apply it on the Hall-Héroult process.

The model developed is based on ideal Guggenheim's model with addition of a weighting system on binary alloys. Then, our model is extended to systems with more species. In a wide majority of cases, our model has been compared to experimental points available in literature, and to the Butler-Tanaka model. On studied systems, our model has a greater precision compared to the Butler-Tanaka model, particularly on aluminium, fluorides and cryolitic alloys. Moreover, various correlations have been discovered to predict surface tension of systems without experimental data. But unfortunately, correlations do not include all systems. Furthermore, our work assumes liquid phases without solid particles in studied systems, whereas solid particles exists in Hall-Héroult process.

The aims of this master are therefore achieved even if research must be continued to make our model more and more universal and included external events of Hall-Héroult process, particularly the existence of solid particles.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVI
LISTE DES ANNEXES.....	XVII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 L'aluminium.....	1
1.2 Procédé de production de l'aluminium	1
1.2.1 Procédé Bayer	1
1.2.2 Procédé Hall-Héroult.....	2
1.3 Démarche de l'ensemble du travail de recherche.....	6
1.3.1 Consommation anodique.....	6
1.3.2 Efficacité du courant	7
1.3.3 Différence de potentiel électrique aux bornes de la cellule et l'effet des boues	7
1.3.4 L'interface bain-métal	9
1.3.5 Problématique.....	10
1.4 Organisation du mémoire	11
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	12
2.1 Tension de surface.....	12
2.2 Angle de contact et mouillage.....	13

2.3	Tension d'interface.....	15
2.4	Modèles de tension de surface pour les espèces en fonction de la température.....	17
2.5	Modèles de tension de surface pour les espèces en fonction du taux d'oxygène.....	20
2.6	Modèles de tension de surface pour les alliages	23
2.6.1	Le modèle de Butler-Tanaka	23
2.6.2	Autres modèles de tension de surface des alliages.....	24
CHAPITRE 3 ARTICLE 1: ACCURATE DESCRIPTION OF THE SURFACE TENSION OF BINARY LIQUID METALS: BEYOND THE BUTLER MODEL		29
3.1	Abstract	29
3.2	Introduction	30
3.3	Surface tension model for binary systems.....	33
3.4	Results and discussion.....	35
3.4.1	Fe-TM.....	37
3.4.2	Co – TM	40
3.4.3	Ni-TM.....	41
3.4.4	Cu-TM.....	42
3.4.5	Al – TM	44
3.4.6	TM – Sn.....	46
3.4.7	TM - Si	49
3.4.8	Binary liquid alloys not involving transition metals	50
3.4.9	Estimation of the surface tension for alloys with no experimental data	56
3.5	Discussion	65
3.6	Acknowledgements:	67
3.7	Nomenclature	67

CHAPITRE 4 ARTICLE 2: PREDICTING THE SURFACE TENSION OF TERNARY AND HIGHER ORDER METALS AND SEMIMETALS ALLOYS USING A MODIFIED GUGGENHEIM MODEL.....	69
4.1 Abstract	69
4.2 Introduction	70
4.3 Model formulation.....	71
4.4 Results and discussion.....	72
4.5 Conclusion.....	74
4.6 Acknowledgements:	75
CHAPITRE 5 APPLICATION DU MODÈLE DE GUGGENHEIM MODIFIÉ POUR LES MÉLANGES DE SELS FONDUS	76
5.1 Mélanges binaires de sels fondus simples.....	77
5.2 Mélanges binaires de sels fondus complexes.....	80
5.2.1 Systèmes entre les chlorures alcalino-terreux et les chlorures alcalins.....	80
5.2.2 Systèmes de sels complexes fluorés.....	86
5.3 Cas des systèmes avec de la cryolithe (Na_3AlF_6).....	95
5.4 Extension aux mélanges de sels fondus ternaires.....	105
CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE	109
CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	114
BIBLIOGRAPHIE	116
ANNEXES	126

LISTE DES TABLEAUX

Table 3.1: Assessed values of the slope of the correlations of the figure 3.11 for Fe-TM, Co-TM, Ni-TM, Cu-TM binary alloys.....61 Tableau 5.1 Valeurs des tensions de surface des chlorures de baryum et alcalins σ_i et des poids binaires Ξ_i en relation avec les rayons ioniques des sels mis en jeu dans le système à la température du système étudié. Les tensions de surface de chaque espèce sont données par Janz [29]80 Tableau 5.2 Valeurs des tensions de surface des chlorures de calcium, magnésium et alcalins σ_i et des poids binaires Ξ_i en relation avec les rayons ioniques des sels mis en jeu dans le système à la température du système étudié. Les tensions de surface de chaque espèce sont données par Janz [29]83 Tableau 5.3 Prédiction du poids binaire Ξ_i pour les alliages $XCl-YCl_2$ avec $X=(Li, Na, K, Rb, Cs)$ et $Y=(Be, Sr)$. Le poids Ξ_i est ici le poids de l'espèce ayant la plus faible tension de surface pour chaque alliage binaire.86 Tableau 5.4 Prédiction du poids binaire Ξ_i pour les alliages XF_2 -Cryolithe avec $X=(Be, Sr et Ba)$. Le poids Ξ_i est ici sur le terme de la cryolithe.101
--

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Diagramme d'Ellingham des oxydes. La ligne verte définit la réaction entre l'aluminium et l'oxygène, la ligne jaune définit la réaction entre le carbone et l'oxygène et la ligne noire est l'isotherme à 1000°C	3
Figure 1.2: Schéma d'une cuve d'électrolyse dans le procédé Hall-Héroult	4
Figure 1.3 Schéma de l'interface bain/métal dans le procédé Hall-Héroult avec l'hypothèse que de l'alumine et/ou du bain en phase solide reste à l'IBM.	10
Figure 2.1 Schéma montrant la différence d'interaction entre une espèce dans le liquide et une espèce à l'interface	13
Figure 2.2 Mouillage partiel d'une goutte de liquide sur un substrat solide, le 1 ^{er} cas est lorsque $\sigma_S < \sigma_L + \sigma_{SL}$ avec un faible mouillage, le 2 nd cas est lorsque $\sigma_S > \sigma_L + \sigma_{SL}$ avec un fort mouillage	14
Figure 2.3 Mouillage d'un liquide L2 sur un substrat liquide L1	15
Figure 2.4 Tension de surface, calculée par le modèle de Butler et le modèle de Egry, de l'alliage Al-Ni à 1913 K comme une fonction de composition de bulk de l'aluminium. Les données expérimentales sont mesurées par Eremenko [47] et Ayushina [48].	26
Figure 3.1: Surface tension of liquid Al-Ni at 1913 K. Butler [41], Egry [46] and Chatain models [44] [45] predictions vs experimental data (Eremenko et al. (solid circle) [47] and Ayushina et al. (solid triangles) [48]). The models of Butler and Châtaign fail to predict the surface tension in the region of strong chemical ordering, $0.2 < X_{Al} < 0.5$	32
Figure 3.2: Surface tension of liquid a) Fe-Ti at 1823 K, b) Fe-Cr at 2023 K, c) Co-Fe at 1873 K, d) Fe-Ni at 1773 K, e) Fe-Cu at 1823 K, f) Fe-Mo at 1873 K, g) Fe-W at 1873 K. The present model (Eq.3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Kishimoto et al. (solid circle) [53] and Smirnov et al. (solid triangles) [54] for Fe-Ti); Nogi et al. (solid circle) [55] for Fe-Cr; Watanabe (solid circle) [56] and Monma et al. (solid triangles) [57] for Fe-Co; Brillo et al. (solid circle) [58] and Sharan et al. (solid triangles) [59] for Fe-Ni; Brillo et al. (solid circle) [58] and Nogi et al. (solid triangles) [55] for Fe-Cu; Monma et al. (solid circle) [57]) for Fe-Mo and Fe-W). The iso-composition	886

dash line is the composition X σ maxXS where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).....	39
Figure 3.3 Surface tension of liquid a) Co-Ni at 1873 K, b) Co-Cu at 1823 K, c) Co-Mo at 1873 K, d) Co-W at 1873 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) in comparison with experimental data (Monma et al. (solid circle) [57], Ogino et al. (solid triangles) [60] and Levin et al. (solid squares) [61] for Co-Ni; Egry et al. (solid circle) [62] for Co-Cu; Monma et al. (solid circle) [57] for Co-Mo and Co-W). The iso-composition dash line is the composition X σ maxXS where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).	40
Figure 3.4 : Surface tension of liquid a) Ni-Cu at 1545 K, b) Ni-Mo at 1873 K, c) Ni-W at 1873 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Brillo et al. (solid circle) [58] for Ni-Cu; Monma et al. (solid circle) [57] for Ni-Mo and Ni-W). The iso-composition dash line is the composition X σ maxXS where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).....	42
Figure 3.5 Surface tension of liquid a) Cu-Zr at 1473 K, b) Cu-Ag at 1423 K, c) Cu-Au at 1381 K and d) Ag-Au at 1381 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Krasovskyy et al. (solid circle) [63]) for Cu-Zr; Brillo et al. (solid circle and open square) [64] and Pajarre et al. (solid triangles) [65] for Ag-Cu; Pajarre et al. (solid circles) [65] for Au-Cu; Dogan et al. (solid circles) [66] for Ag-Au). The iso-composition dash line is the composition X σ maxXS where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).	43
Figure 3.6 : Surface tension of liquid a) Al-Ti at 1950 K, b) Al-Cr at 2073 K, c) Al-Fe at 1523 K, d) Al-Co at 1873 K, e) Al-Ni at 1913 K, f) Al-Cu at 1375 K, g) Al-Zn at 1073 K and h) Al-Au at 1400 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Wessing et al. (solid circle) [67] for Al-Ti; (Levin et al. (solid circle) [68] for Al-Cr; Egry et al. (solid circle) [69] for Al-Fe; Dzhemilev et al. (solid circle) [70] for Al-Co; Eremenko et al. (solid circle) [47] and Ayushina et al. (solid	

triangles) [48] for Al-Ni; Schmitz et al. (solid circle) [71] and Laty et al. (solid triangles) [72] for Al-Cu; Schneider et al. (solid circle) [73] for Al-Zn; Brillo et al. (solid circle) [74] for Al-Au). The iso-composition dash line is the composition X σ maxXS where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).....45

Figure 3.7 : Surface tension of liquid a) Sn-Mn at 1573 K, b) Sn-Fe at 1873 K, c) Sn-Ni at 1773 K, d) Sn-Cu at 1373 K, e) Sn-Zn at 973 K, f) Sn-Ag at 1250 K, g) Sn-Au at 1223 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Eremenko et al. (solid circles) [75] and Nizhenko et al. (solid triangles) [76] for Sn-Mn; Nogi et al. (solid circles) [55] for Sn-Fe; Shergin et al. (solid circles) [77] for Sn-Ni; Ricci et al. (solid circles) [78], Lee et al. (solid triangles) [79], Kawai et al. (solid reversed triangles) [80] and Drath et al. (solid diamonds) [81] for Sn-Cu; Seltz et al. (solid circles) [82] for Sn-Zn; Picha et al. (solid circles) [83] for Sn-Ag; Kaufman et al. (solid circles) [84] for Sn-Au). The iso-composition dash line is the composition X σ maxXS where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).48

Figure 3.8 : Surface tension of liquid a) Si-Fe at 1823 K, b) Si-Co at 1873 K, c) Si-Ni at 1823 K, d) Si-Cu at 1370 K, e) Si-Au at 1727 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) in comparison with experimental data (Dzhemilev et al. (solid circle) [85], Kawai et al. (solid triangles) [86], Shergin et al. (solid reversed triangles) [87] and Popel et al. (solid diamond) [88] for Si-Fe; Monma et al. (solid circle) [57] for Si-Co; Shergin et al. (solid circle) [77] for Si-Ni; Adachi et al. (solid circle) [89] for Si-Cu; Naidlich et al. (solid circle) [90] for Si-Au). The iso-composition dash line is the composition X σ maxXS where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).....50

Figure 3.9 : Surface tension of liquid a) Cs-Na at 375 K, b) Li-Zn at 1133 K, c) Al-Li and d) close-up Al-Li at 1133 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Alchagirov et al. (solid circles) [91] for Cs-Na; Alchagirov et al. (solid circles) [92] for Li-Zn and Al-Li). The iso-composition dash

line is the composition X ₀ maxXS where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).....	51
Figure 3.10 : Surface tension of liquid a) Bi-Ga at 873 K, b) Bi-In at 873 K, c) Bi-Sn at 873 K, d) Ga-In at 873 K, e) Ga-Sn at 873 K, f) In-Sn at 873 K, g) In-Pb at 723 K, h) Pb-Sn at 973 K, i) Sb-Sn at 873 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Tanaka et al. (solid circles) [93] for Bi-Ga and Bi-In; Moser et al. (solid circles) [94] and Tanaka et al. (solid triangles) [93] for Bi-Sn; Tanaka et al. (solid circles) [93] for Ga-In, Ga-Sn and In-Sn; Hoar et al. (solid circles) [51] for In-Pb; Gasior et al. (solid circles) [95] for Pb-Sn; Gasior et al. (solid circles) [96] for Sb-Sn). The iso-composition dash line is the composition X ₀ maxXS where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).....	55
Figure 3.11 : Correlation between the parameter κ and the DEP of the transition metal TM for a) Fe-TM, b) Co-TM, c) Ni-TM, d) Cu-TM, e) Al-TM, f) TM-Sn and g) TM-Si binary alloys. The value of n is the <i>principal quantum of energy of TM</i>	59
Figure 3.12 : Prediction of the surface tension of a sample of <i>Fe-TM, Co-TM, Ni-TM, Cu-TM, Al-TM, Si-TM and Sn-TM binary alloys</i> where no experimental data are available using our modified Guggenheim model.....	64
Figure 5.1 : Tension de surface calculée par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu, c'est-à-dire a) KCl-NaCl b) KCl-LiCl c) KBr-CsBr d) LiCl-NaCl e) LiF-LiCl f) NaCl-CsCl à 1073 K. Les données expérimentales sont mesurées par [100] pour KCl-NaCl et par [42] pour les autres systèmes.....	78
Figure 5.2 Tension de surface calculée par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu, c'est-à-dire a) LiF-NaF à 1273 K b) NaF-KF à 1273 K c) LiF-KF à 1073 K. Les données expérimentales sont mesurées par [100] [101] [102] pour LiF-NaF, par [100] pour NaF-KF et par [100] [103] pour LiF-KF.....	79

Figure 5.3 Tension de surface calculée par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu, c'est-à-dire a) LiCl-BaCl ₂ à 1060 K b) NaCl-BaCl ₂ à 1180 K c) KCl-BaCl ₂ à 1160 K d) RbCl-BaCl ₂ à 1123 K e) CsCl-BaCl ₂ à 1260 K. Les données expérimentales sont répertoriés par [29].....	82
Figure 5.4 Corrélation entre le quotient des rayons ioniques des sels en fonction du poids binaire non-nul. Les systèmes mis en jeu sont les alliages entre les chlorures alcalins et le chlorure de baryum (en rouge), de calcium (en magenta) ou de magnésium (en vert).....	84
Figure 5.5 Corrélation entre le rayon ionique de l'espèce alcalino-terreuse impliquée dans les alliages de chlorures alcalins et de chlorures alcalino-terreux, et le coefficient directeur k (en noir) et l'ordonnée à l'origine ε (en bleu) des équations 4.3), 4.4) et 4.5).....	85
Figure 5.6 Tension de surface calculée à 1373 K par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu, c'est-à-dire a) LiF-MgF ₂ b) LiF-CaF ₂ c) LiF-SrF ₂ . Les données expérimentales sont données par [104], [102] pour la tension de surface de LiF dans b), [105] pour la tension de surface de SrF ₂ et [106]	87
Figure 5.7 Corrélation entre le quotient des rayons ioniques des sels en fonction du poids binaire non-nul. Les systèmes mis en jeu sont les systèmes alliant le fluorure de lithium et les fluorures alcalino-terreux.....	89
Figure 5.8 Tension de surface calculée par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk de NaF du système NaF-CaF ₂ à 1273 K. Les points expérimentaux sont données par [107].....	89
Figure 5.9 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu, c'est-à-dire a) LiF-AlF ₃ b) KF-AlF ₃ c) RbF-AlF ₃ d) CsF-AlF ₃ e) NaF-AlF ₃ . Les données expérimentales sont données par [105] pour a), c), d) et e) ; par [108] pour b) et e) et par [109] pour e).	91
Figure 5.10 Corrélation entre le quotient des rayons ioniques des sels en fonction du poids binaire non-nul. Les systèmes mis en jeu sont les systèmes alliant le fluorure d'aluminium et les fluorures alcalins.	93

Figure 5.11 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu a) LiF-Na ₃ AlF ₆ b) NaF-Na ₃ AlF ₆ c) KF-Na ₃ AlF ₆ . Les données expérimentales sont données par [108].	96
Figure 5.12 Corrélation entre le quotient des rayons ioniques des sels en fonction du poids binaire non-nul. Les systèmes mis en jeu sont les systèmes alliant la cryolithe et les fluorures alcalins.	97
Figure 5.13 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu a) MgF ₂ -Na ₃ AlF ₆ b) CaF ₂ -Na ₃ AlF ₆ . Les données expérimentales sont données par[108] et [104] pour a) et [108] [110] et [106] pour b).....	99
Figure 5.14 Corrélation entre le quotient des rayons ioniques des sels en fonction du poids binaire non-nul. Les systèmes mis en jeu sont les systèmes alliant la cryolithe et les fluorures alcalino-terreux.....	100
Figure 5.15 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk de AlF ₃ et de la cryolithe. Les données expérimentales sont données par [108].	102
Figure 5.16 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk de l'alumine et de la cryolithe. Les données expérimentales sont données par [108], [110] et [111].	103
Figure 5.17 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des espèces impliquées, c'est-à-dire a) LiF-NaF-AlF ₃ b) NaF-KF-AlF ₃ c) NaF-RbF-AlF ₃ et d) NaF-CsF-AlF ₃ . Les données expérimentales sont données par [108] [109] [112] pour NaF-AlF ₃ ,[112] pour LiF-AlF ₃ , RbF-AlF ₃ et CsF-AlF ₃ et [108] pour LiF-Na ₃ AlF ₆ et KF-Na3AlF ₆ . La section isoplète RbF-Na3AlF ₆ et CsF-Na3AlF ₆ sont prédits par l'équation 5.11) et le modèle modifié de Guggenheim.	106
Figure 5.18 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié binaire (en noir) et ternaire (en bleu) en fonction de la composition en bulk des espèces impliquées, c'est-à-dire sur la section isoplète a) LiF-Na ₃ AlF ₆ , b) KF-Na ₃ AlF ₆ , c) RbF-Na ₃ AlF ₆ et d) CsF-Na ₃ AlF ₆ . Les données expérimentales sont données par [108].	107

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

CR	Ratio cryolithique
DAC	Distance anode-cathode
DEP	d-Electron Population
IBM	Interface bain-métal
MHD	Magnétohydrodynamique
SRO	Short-range ordering
TM	Métal de Transition

LISTE DES ANNEXES

Annexe A - Surface tension of additional alloys predicted by the Butler model, the modified Guggenheim model and the ideal solution model.....	126
Annexe B - Surface tension of some alloys predicted by the Egry model.....	129
Annexe C - Assessed values of Ξ_1 and Ξ_2 of the modified Guggenheim model for binary melts where experimental data are available	131
Annexe D – Optimized values of Ξ_1 and Ξ_2 of the modified Guggenheim model obtained from fits of the predicted composition dependence of surface tension using the approach discussed in section 3.4.9.....	133
Annexe E – References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system	137
Annexe F - List of Tables.....	150
Annexe G - List of Figures.....	154

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 L'aluminium

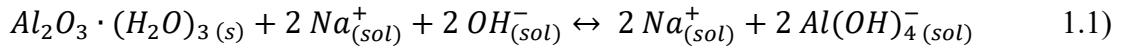
L'aluminium est un des métaux les plus utilisés sur Terre dans de nombreux domaines. En effet de par ces propriétés physico-chimiques très intéressantes (faible densité, bonne conductivité électrique, résistance à la corrosion...) et son abondance dans la croûte terrestre (métal le plus abondant à hauteur de 8% du poids de l'écorce terrestre [1]), l'aluminium est essentiel dans les secteurs tels que les transports, l'agroalimentaire, la pharmacie ou encore les constructions mécaniques et électriques. D'ailleurs la demande en aluminium est de plus en plus élevée, les pays émergents et notamment la Chine ont une très forte demande afin de répondre à leur croissance économique, technique et social. En réponse à cette demande, la production de l'aluminium ne cesse elle aussi d'augmenter. En effet depuis les années 2000, la production d'aluminium croît de façon quasi exponentielle. En 2000, la production mondiale était d'environ 20 millions de tonnes alors qu'en 2016 la production était près de 60 millions de tonnes, soit une augmentation de presque de 300% en 16 ans [2]. Les principaux pays acteurs de la production de l'aluminium sont la Chine, la Russie et le Canada [2]. La Chine pèse près de 55% de la production mondiale et loin derrière en termes de production, la Russie et le Canada produisent environ plus de 3 millions de tonnes d'aluminium par année [2]. Le Québec est le producteur majoritaire du Canada, en effet près de 90% de l'aluminium produit au Canada est en fait produit au Québec [3]. La production de l'aluminium ayant un fort coût énergétique, le Québec est une place idéale de par son énergie hydroélectrique peu coûteuse. C'est la raison pour laquelle le Québec produit la majeure partie de l'aluminium au Canada.

1.2 Procédé de production de l'aluminium

1.2.1 Procédé Bayer

L'aluminium ne peut être extrait économiquement que de la bauxite, un mineraïl principalement composé d'oxyde de fer et d'oxyde d'aluminium hydratés. En effet, avant l'arrivée des procédés Bayer et du procédé Hall-Héroult, du chlorure d'aluminium était réduit par du sodium ou du potassium pour isoler l'aluminium [4] [5]. Ce procédé était très coûteux et rendait l'aluminium très rare et cher. Afin de produire de l'aluminium de manière peu coûteuse donc, il est nécessaire

d'isoler l'alumine (Al_2O_3) de la bauxite. Pour ce faire, en 1888, Karl-Josef Bayer a mis au point un procédé, portant le même nom [6]. La bauxite est concassée, broyée puis mélangée avec une liqueur aqueuse riche en soude (et un peu de chaux). Au cours de cette étape les hydrates d'alumine se solubilisent dans une solution aqueuse (liqueur) à l'aide de la soude, sans que les autres constituants de la bauxite ne le fasse, selon la réaction :

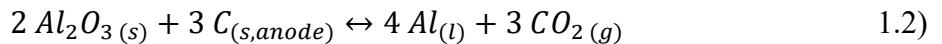


Cette réaction est réversible, si la température est élevée, elle est dans le sens direct et les hydrates d'alumine deviennent solubles et si la température est basse, l'hydrate d'alumine précipite. La liqueur est ensuite décantée pour extraire les constituants solides indésirables de la bauxite, qui y sont en suspension. Cette liqueur est ensuite refroidie à l'aide d'une succession de bacs agités pour précipiter l'hydrate d'alumine sous une forme très pure et l'isoler du reste de la liqueur, selon la réaction inverse de la réaction 1.1). Cet hydrate est ensuite calciné pour former l'alumine.

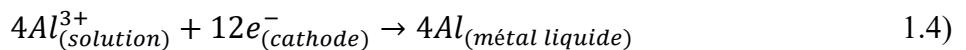
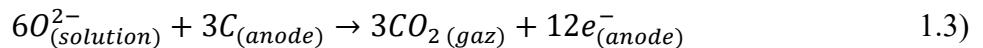
1.2.2 Procédé Hall-Héroult

Paul-Louis-Toussaint Héroult et Charles Martin Hall ont mis au point en 1886 simultanément, l'un en France, l'autre aux États-Unis, un procédé permettant de transformer l'alumine en aluminium de façon industrielle et à moindre coût par rapport aux procédés existants à cette époque [5]. Le procédé Hall-Héroult est un procédé électrolytique qui utilise la cryolithe (Na_3AlF_6) fondue (vers 1000°C), qui possède une solubilité élevée en alumine (~12 % poids) à sa température de fusion.

L'électrolyte fondu, souvent appelé « bain électrolytique », est typiquement aujourd'hui composé de Na_3AlF_6 avec un excès de 10-12% de AlF_3 et environ 5% de CaF_2 et est chargé à environ 2-5% poids d'alumine (Al_2O_3). La réaction voulue dans le procédé est la réduction de l'alumine par le carbone de l'anode.



Elle provient de la somme des réactions anodique et cathodique :



Malheureusement la réaction n'est pas favorisée thermodynamiquement. En effet, nous pouvons voir d'après le diagramme d'Ellingham ci-dessous qu'à 1000°C, l'alumine ne peut pas être réduite par le carbone, la différence d'énergie de Gibbs de la réaction est très positive.

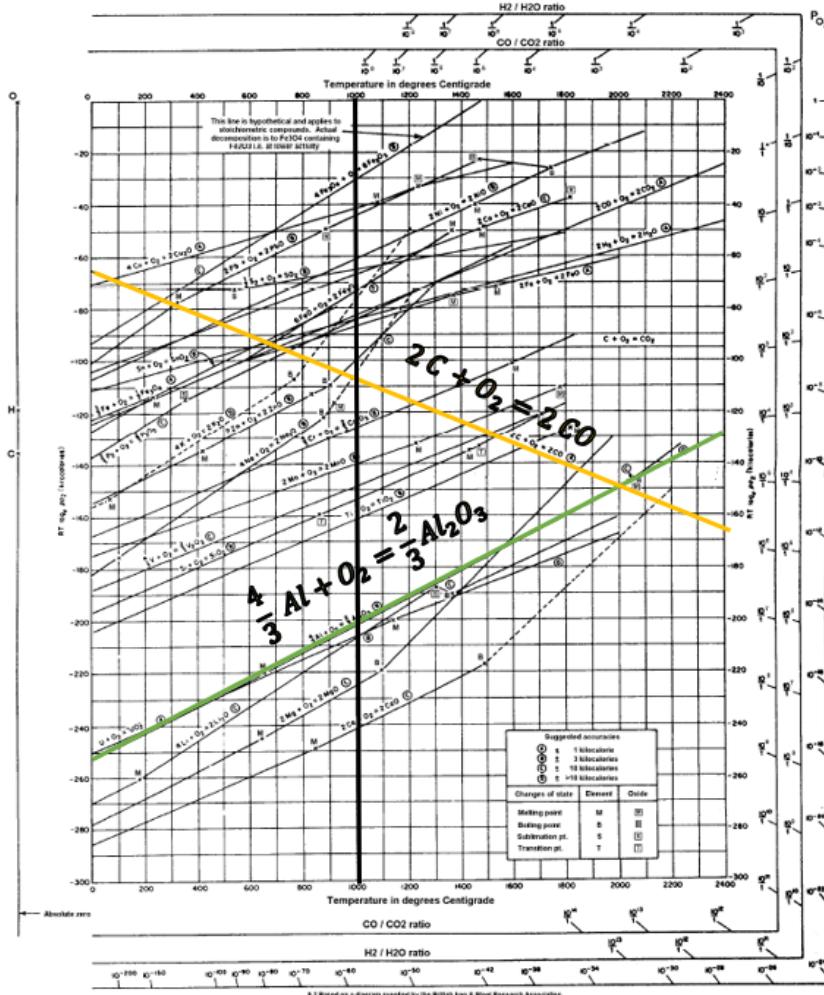


Figure 1.1 Diagramme d'Ellingham des oxydes. La ligne verte définit la réaction entre l'aluminium et l'oxygène, la ligne jaune définit la réaction entre le carbone et l'oxygène et la ligne noire est l'isotherme à 1000°C

D'après le diagramme d'Ellingham de la figure 1.1, il faudrait monter à une température supérieure à 2000°C pour avoir la différence d'énergie de Gibbs de la réaction négative et donc avoir la réaction voulue, ce qui est très difficile et non viable économiquement. Il est donc nécessaire de fournir un travail électrique pour que l'alumine soit réduite par le carbone.

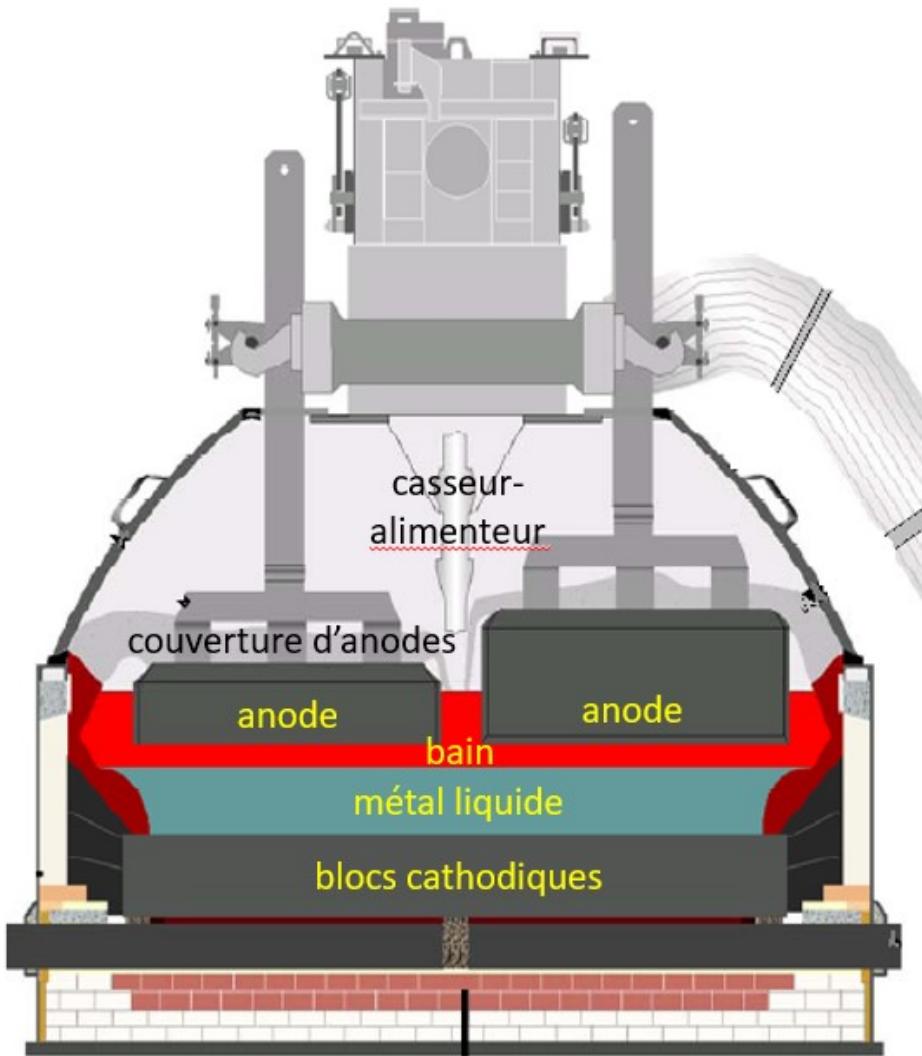


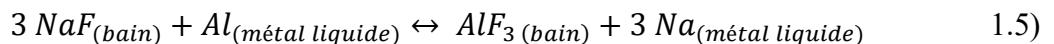
Figure 1.2: Schéma d'une cuve d'électrolyse dans le procédé Hall-Héroult

Les cuves d'électrolyse modernes sont aujourd'hui constituées tous plus ou moins de la même manière. Un caisson en acier entoure la cellule d'électrolyse et des matériaux réfractaires sont disposées sous la cathode [7]. Le bloc cathodique est composé de carbone graphitique. La cathode étant supposée inerte dans le procédé, il est important de prendre une forme du carbone très stable pour pouvoir garder la cathode en état de fonctionnement le plus longtemps possible. L'anode est constituée de pâte Söderberg. Cette pâte est un mélange d'agrégats de coke de pétrole calciné et de brai de goudron, servant principalement de liant [8]. La pâte est ensuite mise en forme par extrusion, pressage et vibration puis cuite pour former l'anode. L'anode étant consommée dans le procédé, il n'y a pas besoin que le carbone soit aussi stable que celui de la cathode. De grandes tiges sont ensuite scellées avec les anodes et font partie d'une superstructure anodique permettant

d'ajuster l'immersion de l'anode dans le bain et donc la distance anode-cathode du procédé [9]. La distance anode-cathode (DAC) est la distance entre l'aluminium liquide et l'anode de carbone. Afin d'isoler le procédé de l'air et donc aussi de limiter les pertes thermiques, un mélange d'alumine et de bain est déposé sur les anodes [9]. Des alimenteur-casseurs sont aussi ajoutés pour casser la couverture d'anode et alimenter le bain en alumine et AlF_3 .

De la poudre d'alumine provenant du procédé Bayer est donc ajoutée par l'alimenteur-casseur, dissoute dans le bain et réagit avec le carbone anodique. Elle produit de l'aluminium liquide à l'interface entre le bain électrolytique et l'aluminium, qui reste sur la cathode (densité plus élevée) et des bulles de CO_2 qui remontent et sortent du procédé à travers la couverture d'anodes. La cryolithe fondu étant un solvant quasi-universel, la cellule électrolytique moderne (figure 1.2) est opérée en mode auto-creuset, c'est-à-dire qu'en contrôlant les flux de chaleur il est possible de solidifier une partie de l'électrolyte sur les parois de la cellule afin d'y contenir le bain liquide. L'ajout d'additifs (LiF , CaF_2 , AlF_3 ...) permet de moduler les propriétés du bain (température du liquidus, solubilité d'alumine, masse volumique (densité), conductivité électrique, etc...) [10] donnant une température d'opération d'environ 960-970°C. Le contrôle de la température est primordial dans ce procédé afin de garder l'auto-creuset intact tout en s'assurant d'une surchauffe positive de 5°C à 15°C pour le bain situé sous les anodes (appelé « *bulk* »). La surchauffe est définie comme étant $T_{\text{Bain}(bulk)} - T_{\text{liquidus}}$. L'effet Joule de l'énergie électrique traversant le bain cryolithique suffit à maintenir la haute température de par le contrôle de l'épaisseur du bain entre la surface inférieure immergée des anodes et la nappe de métal. En effet la résistance électrique du bain électrolytique est assez importante pour générer la chaleur nécessaire pour maintenir la température de travail. Grâce aux conditions électriques (densité de courant), à la géométrie de la cuve (distance anode-cathode) et aux matériaux (conductivité thermique, porosité) formant les parois de la cellule, celle-ci peut rester à une température quasi-constante. En général, la densité de courant moyenne de la cellule peut varier de l'ordre de 0.8-1.2 A/cm² et la distance anode-cathode peut varier de 2-5 cm.

L'aluminium produit n'est par ailleurs pas pur. Une des impuretés les plus importantes dans l'aluminium primaire est le sodium. Cette impureté provient de l'équilibre bain-métal, elle génère du sodium dans l'aluminium liquide.



Thermodynamiquement la réaction dans le sens direct est défavorisée, le sodium est donc à faible teneur dans le métal, en général inférieur à 100 ppm [11]. Cette réaction altère l'efficacité de courant mais altère surtout la pureté de l'aluminium. La présence de sodium, même de quelques ppm, est très dommageable pour les propriétés de l'aluminium, il est donc nécessaire de l'enlever aux opérations de traitement du métal.

1.3 Démarche de l'ensemble du travail de recherche

Le but du procédé Hall-Héroult est de produire électrochimiquement de l'aluminium avec le plus bas coût possible, c'est-à-dire en utilisant le moins d'énergie possible (sur une base de kWh/kg_{Al}) et le moins de carbone anodique possible. Les paramètres les plus importants sont donc le taux de consommation anodique, l'efficacité de courant et la différence de potentiel électrique aux bornes de la cellule (dépend substantiellement de la DAC) .

1.3.1 Consommation anodique

La consommation anodique est la quantité de carbone anodique par kilogramme d'aluminium produit. La valeur théorique est de 0.334 kg_C / kg_{Al} alors qu'en moyenne la valeur réelle de consommation anodique dans les cuves industrielles est de 0.37-0.44 kg_C / kg_{Al}. Ici, il est nécessaire de réduire au plus cette consommation afin de conserver l'anode le plus longtemps mais surtout limiter les réactions parasites consommant l'anode. Dans le procédé, il existe deux principales réactions consommant l'anode. Il y a tout d'abord la réaction d'oxydation de l'anode par l'air. Cette réaction est indépendante de l'électrolyse. La couverture d'anode limite cette réaction en isolant l'anode mais la contribution de cette réaction est non-négligeable dans la consommation anodique. La seconde réaction parasitant la consommation anodique est la réaction de Boudouard :



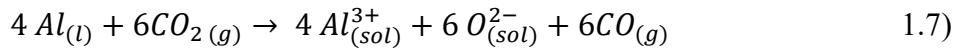
L'anode est en fait oxydée par les bulles de CO₂ formées par la réaction principale de production de l'aluminium, la réaction ne peut se faire que si le carbone est polarisé, c'est-à-dire que cette réaction ne peut se faire que sur le carbone qui touche l'électrolyte. Cette réaction affecte aussi l'efficacité de courant.

1.3.2 Efficacité du courant

L'efficacité de courant traduit le rapport entre le courant électrique servant à produire l'aluminium sur le courant électrique total de la cellule. Il est nécessaire que celui-ci soit le plus proche de 100%. Aujourd'hui l'efficacité de courant peut monter au-dessus de 95% [12].

Ce paramètre peut être diminué par de nombreux aspects. Tout d'abord de nombreuses réactions parasites réduisent l'efficacité.

La réaction qui a le plus d'impact sur l'efficacité de courant est la réoxydation du métal :



Cette réaction génère de l'alumine en solution mais consomme le métal produit. Il est donc nécessaire de réélectrolyser cette alumine en solution ce qui consomme du courant. La réoxydation du métal ne peut qu'avoir lieu si l'aluminium rentre en contact avec les bulles de CO₂. La distance anode-cathode étant de plus en plus faible et la densité de courant toujours très élevée, il y a de plus en plus de chances que les vagues à l'interface bain-métal causées par la magnétohydrodynamique dû au courant très élevé, atteignent les bulles de CO₂ formées par la réaction principale sous l'anode. Par ailleurs la MHD n'est pas la seule cause des vagues à l'IBM, les forces de gravité et capillaires provoquent aussi des turbulences à l'IBM [13]. De plus la solubilité de l'aluminium dans le bain est aussi une cause possible de cette réaction. Lors d'essais dans les cuves de laboratoires et industrielles, il a été vu un « brouillard métallique » dans le bain [14], ce phénomène est principalement dû à la solubilisation de l'aluminium dans le bain, et cela constitue une perte supplémentaire d'aluminium produit et donc d'efficacité de courant. En effet le brouillard se dissipe au bout d'un certain temps et c'est très certainement dû à la réaction de l'aluminium avec les bulles de CO₂ [15].

1.3.3 Différence de potentiel électrique aux bornes de la cellule et l'effet des boues

Afin d'appliquer un travail électrique sur la cellule, il est nécessaire d'imposer une différence de potentielle entre l'anode et la cathode à l'aide d'un redresseur de courant de telle sorte que le courant électrique qui passe dans la cellule soit plus ou moins constant. Ce courant impose ensuite une vitesse d'avancement de la réaction globale. Il ne faut néanmoins pas seulement prendre en

compte le potentiel de la réaction thermodynamique pour pouvoir estimer la différence de potentiel de la cellule. Il faut en effet aussi prendre en compte la résistance des matériaux comme l'anode et la cathode, mais aussi la résistance du bain électrolytique et de l'aluminium. En plus de cela, les surtensions anodiques (η_A) et cathodiques (η_C) ne sont pas non plus négligeables. Les surtensions anodique et cathodique sont la différence entre le potentiel réel et le potentiel thermodynamique aux bornes de l'anode et de la cathode. La surtension anodique a une contribution venant des bulles de CO₂ sous l'anode et la surtension cathodique a une contribution du gradient de concentration de NaF et AlF₃ entre le cœur du bain et l'interface bain-métal mais aussi des boues qui pourraient se déposer sur la cathode. En effet la boue restreint le passage du courant et ajoute une nouvelle résistance au courant, la résistivité de la boue est d'ailleurs très élevée. La surtension cathodique augmentera donc selon la quantité de boues produites par le procédé. Ce phénomène a été montré expérimentalement. Grâce à l'étude du voltage de la cellule, un effet d'hystérèse de la tension a été remarquée [16]. Lors de la suralimentation, la tension de la cellule augmente d'environ 100 mV par rapport à la sous-alimentation. L'explication la plus cohérente est qu'une nouvelle résistance dans la cellule est apparue lors de la suralimentation, c'est le dépôt de boues sur la cathode [16]. D'ailleurs étant donné que lors de la sous-alimentation la tension de la cellule revient à la normale, ce nouveau terme résistif disparaît. La sous-alimentation conduit donc à une disparition de la boue sur la cathode, ou plutôt à un recyclage des boues dans le bain [16].

Un autre paramètre majeur du rendement du procédé, qui affecte la différence de potentiel électrique aux bornes de la cellule, est donc la quantité de boues sur le bloc cathodique et par extension la quantité et la nature de particules solides en suspension dans les phases liquide du procédé. En effet la boue peut augmenter de plus d'une centaine de millivolt la tension de la cellule et la perte énergétique peut aller jusqu'à plusieurs pourcents [17]. La boue est essentiellement un bain saturé en alumine dont en majorité de l'alumine- α non-dissoute [18]. Lors de l'alimentation en alumine, la poudre peut prendre plusieurs formes, elle est essentiellement en alumines de transition (γ , δ , β , etc..) plus faciles à dissoudre mais une partie est aussi sous la forme d'alumine- α , la plus stable mais difficile à dissoudre. Lorsque les particules d'alumine entrent dans le bain, elles se dissolvent pour la plupart mais une partie arrive souvent, sous forme non-dissoute, jusqu'à l'interface bain-métal (IBM). On suppose qu'une partie de cette alumine forme la boue, avec l'apport supplémentaire de gros morceaux de matériaux de couverture d'anodes (approx. 40%

Al_2O_3 + bain solidifié) qui tombent jusqu'au fond des cellules lors des opérations de changement d'anodes (marteau piqueur brisant la croûte des anodes).

1.3.4 L'interface bain-métal

Lorsqu'une différence de potentiel électrique est imposée entre l'anode et la cathode, le bain électrolytique va conduire le courant. Dans les matériaux conducteurs métalliques, le courant électronique se fait par transport électronique. Mais dans le bain électrolytique, le courant électrique se fait par migration des ions, les anions vers l'anode et les cations vers la cathode. Dans une cuve industrielle, environ 90-95% du courant est transporté par les ions sodium (Na^+) et environ 5-10% par les ions fluor (F^-). Cette électromigration entraîne un excès de NaF et un déficit de AlF_3 à la cathode et un excès de AlF_3 et un déficit de NaF à l'anode. L'électrolyte réagit alors par une diffusion chimique de NaF vers l'anode et de AlF_3 vers la cathode [19] [16]. La tempéraure du liquidus du bain peut donc changer et basculer au-dessus de la température de l'interface, ce qui provoque une cristallisation du bain [16]. De plus l'augmentation croissante de la densité de courant, afin d'optimiser le procédé, provoque un flux de diffusion plus important, ce qui accroît la possibilité de cristallisation. Ces particules solides à l'IBM prennent la forme de « plaques » et peuvent être des agglomérats conséquents avec une densité qui peut atteindre près de 3000 kg/m^3 [13]. Toutes les particules solides accumulées à l'interface bain-métal [13] ont trois comportements possibles. Les particules solides peuvent se dissoudre doucement dans le bain à l'interface, ou glisser sur l'interface afin d'atteindre un film de bain descendant vers les boues le long de l'auto-creuset, ou percer l'interface et chuter jusqu'au bloc cathodique [20].

La possibilité que les particules solides glissent sur l'interface vient d'une part de l'effet Marangoni qui ajoute une vitesse horizontale au bain et au métal [21]. L'effet Marangoni est un flux provoqué par un gradient de tension de surface et qui va vers la direction de la tension de surface la plus élevée [13]. Ce gradient est exacerbé par régime diffusif qui est prépondérant à l'interface bain/métal qui conduit à un gradient de composition des espèces [22]. Ce flux horizontal conduirait les espèces solides de l'interface vers le film de bain jusqu'au fond de la cellule [22]. D'autre part la courbure de l'interface peut aussi provoquer le glissement des particules solides. En effet, la tension interfaciale cause une augmentation de pression (qui peut être quantifiée par l'équation de Young-Laplace), ce qui entraîne la courbure de l'IBM [13]. Solheim a par ailleurs calculé théoriquement la composante verticale et horizontale de cette courbure et en déduit que la

différence entre le niveau de l'IBM aux extrémités et au centre de la cuve peut atteindre jusqu'à 20 mm [13].

En prenant maintenant l'hypothèse que des particules solides restent sur l'interface bain/métal, on pourrait schématiser la situation de cette façon :

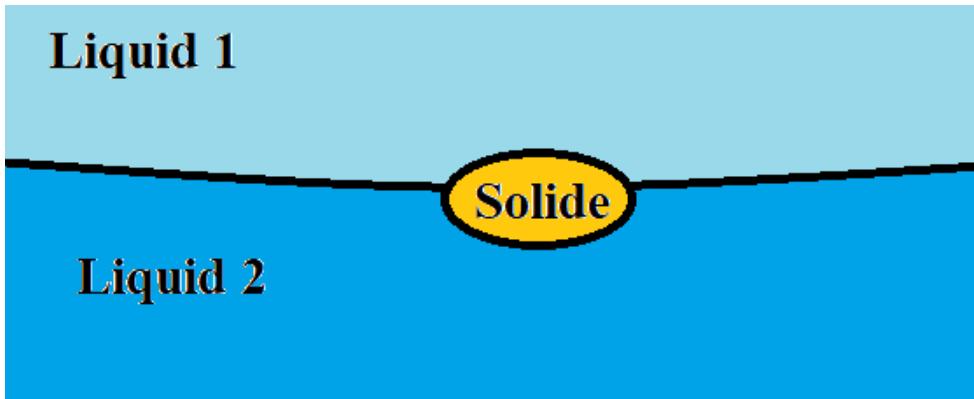


Figure 1.3 Schéma de l'interface bain/métal dans le procédé Hall-Héroult avec l'hypothèse que de l'alumine et/ou du bain en phase solide reste à l'IBM.

Ici le liquide 1 représente le bain électrolytique, le liquide 2 l'aluminium liquide et le solide un potentiel mélange d'alumine non-dissoute et de bain cristallisé. Il n'y a donc pas seulement une interface entre deux liquides mais aussi deux interfaces liquide/solide et deux points où les trois phases liquide 1, liquide 2 et solide sont impliquées. Cette situation complexe dépasse le cadre de la maîtrise, il sera donc supposé dans toute la suite de la maîtrise une situation d'interface liquide/liquide.

1.3.5 Problématique

La tension d'interface entre le bain et le métal liquide joue un rôle essentiel dans la rétention des particules d'alumine non-dissoute et de cryolithe solide à l'interface bain-métal. Afin d'éventuellement quantifier les taux de particules solides perçant l'interface bain-métal, il faut connaître et modéliser les tension de surface de deux solutions liquides qui permettra le calcul de la tension d'interface.. Avoir une mesure continue de la tension de surface est malheureusement très ardu et pratiquement impossible, il est donc nécessaire de pouvoir la prédire selon les compositions des espèces à l'interface. De plus, un film de bain ascendant qui va des boues vers le bain est créé naturellement lors de la mise en place du procédé [16]. Il existe donc un cycle de recyclage naturel de l'alumine non-dissoute. La connaissance de ce cycle est pour l'instant trop

peu connu pour pouvoir l'utiliser à bon escient. Mais ce cycle permettrait une optimisation non-négligeable de l'alumine alimentée et donc une optimisation certaine du procédé si les flux descendant et ascendant des boues sont connus. La connaissance de la tension de l'interface bain-métal et donc de la tension de surface du bain et du métal serait donc un premier pas vers la compréhension de ce cycle de recyclage. Le but du présent mémoire est d'obtenir des modèles donnant les tensions de surface du bain électrolytique NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃ et du métal liquide (Al-O-Na) en fonction de la composition et de la température. La réussite de ce projet permettra de poursuivre la modélisation des tensions d'interface dans une partie hors de la maîtrise.

1.4 Organisation du mémoire

Afin de répondre aux objectifs, nous allons dans un premier temps, au moyen d'un premier article scientifique soumis, construire un nouveau modèle de tension de surface pour les alliages métalliques binaires. Il sera basé sur le modèle idéal de Guggenheim. Ce nouveau modèle sera comparé au modèle de Butler et aux données expérimentales disponibles pour s'assurer de la bonne précision du modèle. Dans un second temps et avec un second article soumis, notre modèle de Guggenheim modifié sera étendu aux alliages métalliques ternaires. Il sera comparé aux données expérimentales disponibles dans la littérature. Ensuite, nous appliquerons notre nouveau modèle aux mélange binaires de sels fondus. La majorité des cas étudiés seront ici les systèmes qui peuvent se retrouver dans le bain électrolytique du procédé Hall-Héroult, c'est-à-dire les fluorures dans le cas général. De la même manière que précédemment cela sera comparé aux données expérimentales disponibles et au modèle de Butler-Tanaka. Après confirmation de la bonne précision de notre modèle sur les mélanges binaires de sels fondus, quelques essais sur les systèmes ternaires de sels fondus seront étudiés et comparés aux données expérimentales existantes. Une discussion générale sera ensuite établie pour montrer les avancées que pourraient avoir nos travaux sur le procédé de l'aluminium mais aussi sur la recherche sur les tensions de surface. Nous montrerons ensuite les limitations que peuvent avoir notre modèle sur le procédé Hall-Héroult. Il s'ensuivra alors une conclusion et des recommandations sur ce qu'il pourrait être fait dans l'avenir.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Tension de surface

Le plan qui sépare deux phases est appelée une interface. Un cas particulier existe lorsqu'une interface est entre une phase condensée et sa vapeur ou un gaz inerte, on appelle cela une surface [23]. Une espèce, comme une molécule ou un atome, lorsqu'elle est à l'intérieur d'un liquide peut interagir avec toutes les molécules voisines. De nombreuses liaisons peuvent être mises en place entre elles, pouvant être de types ioniques, métalliques, hydrogènes ou encore les forces de Van der Waals. Par contre lorsqu'une espèce est située à l'interface d'un liquide et d'un gaz (deux fluides de densité relative très différente), c'est-à-dire à la surface du liquide, l'espèce ne peut pas interagir avec le maximum de voisines comme au cœur du liquide. Les espèces en surface ont moins de liaisons donc elles contribuent moins à diminuer l'énergie interne (U) de la phase liquide, relativement aux espèces dans le bulk, elles sont alors de plus haute énergie [23]. L'énergie de surface permettant d'avoir les espèces à l'interface stable entre une phase condensée et un gaz est la tension de surface de la phase condensée. Thermodynamiquement, c'est la variation de l'énergie libre du système (F) en fonction de la surface (A), à température (T), volume (V) et quantité de matière constants (n_i , avec $i = \text{espèces A, B, C, ...}$).

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} \quad 2.1)$$

En utilisant l'énergie de Gibbs (G), la même quantité se calcule à pression (P) constante plutôt qu'à volume constant :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i} \quad 2.2)$$

Les unités de la tension de surface sont des $J.m^{-2}$, ce qui est équivalent à $N.m^{-1}$. Il existe deux notations équivalentes pour la tension de surface qu'on peut trouver dans la littérature, γ ou σ . Durant toute la maîtrise, il sera choisi d'utiliser σ pour spécifier la tension de surface.

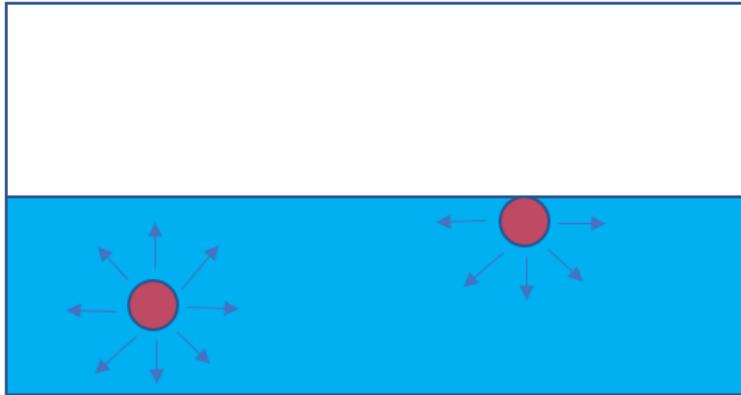


Figure 2.1 Schéma montrant la différence d'interaction entre une espèce dans le liquide et une espèce à l'interface

Un système cherche toujours à être dans la situation la plus stable possible. Or la situation la plus stable pour un système est lorsque son énergie est minimisée. Ici dans la situation exposée, l'interface conduit à une augmentation de l'énergie. Le système cherchera donc à minimiser l'interface afin d'être le plus stable possible. Cela explique aussi pourquoi les gouttes de liquide sont en général sphériques. Et par extension la minimisation de la surface du liquide conduit de la même manière à une courbure de l'interface, plus ou moins élevée selon les interactions mises en jeu et les conditions extérieures.

2.2 Angle de contact et mouillage

Le mouillage décrit l'étalement d'un liquide sur un substrat. En supposant que le substrat est tout d'abord solide, mettre un liquide sur le substrat remplace une interface solide/gaz par deux interfaces, solide/liquide et liquide/gaz. Lorsqu'un liquide ou un solide est en interface avec un gaz, les interactions entre les éléments sont très rares, la tension de surface entre le liquide ou le solide et le gaz est donc la tension de surface propre au liquide ou au solide. On suppose σ_L la tension de l'interface liquide/gaz, σ_S la tension de l'interface solide/gaz et σ_{SL} la tension de l'interface solide/liquide. Si la tension de surface du solide est supérieure à la somme de la tension de surface du liquide et de l'interface liquide/solide, c'est-à-dire $\sigma_S > \sigma_L + \sigma_{SL}$, le liquide

mouillera plus facilement le solide afin de réduire au plus l'énergie totale du système. Au contraire si $\sigma_S < \sigma_L + \sigma_{SL}$, le liquide essaiera de minimiser au plus sa surface de contact avec le solide.

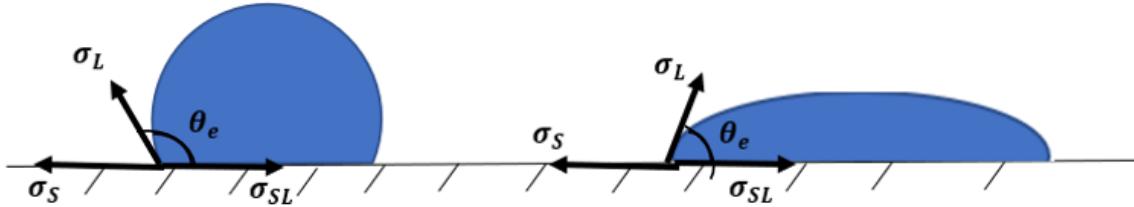


Figure 2.2 Mouillage partiel d'une goutte de liquide sur un substrat solide, le 1^{er} cas est lorsque $\sigma_S < \sigma_L + \sigma_{SL}$ avec un faible mouillage, le 2nd cas est lorsque $\sigma_S > \sigma_L + \sigma_{SL}$ avec un fort mouillage

Le mouillage diffère selon le liquide et le solide mis en jeu. Lorsque le mouillage n'est pas total comme sur la figure 1.5, le liquide forme une calotte sphérique sur le substrat solide et crée un angle de contact θ_e à l'endroit où les trois phases sont en jeu (ici solide/liquide/gaz).

En 1805, Young a établi, grâce à l'équilibre horizontal des tensions de surface, l'équation d'Young [24] :

$$\sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L \cdot \cos(\theta_e) \quad 2.3)$$

Il est tout de même à noter que l'équilibre vertical des forces sur la figure 1.10 n'est pas vraiment respecté. Il y a une négligence de la déformation du substrat qui est pour un solide très faible.

Avec l'équation d'Young, si $\sigma_S > \sigma_{SL}$, l'angle de contact devra donc être supérieur à 90° (comme à gauche de la figure 1.3), le liquide mouillera donc peu le solide et si $\sigma_S < \sigma_{SL}$, l'angle de contact sera inférieur à 90° (comme à droite de la figure 2.2) et le liquide mouillera le solide.

Dans le cas maintenant d'un substrat liquide (L1), la méthode de travail reste sensiblement la même que pour un substrat solide. On suppose σ_{L1} la tension de surface à l'interface liquide 1/gaz, σ_{L2} la tension de surface à l'interface liquide 2/gaz et $\sigma_{L1/L2}$ la tension de surface à l'interface liquide 1/liquide 2.

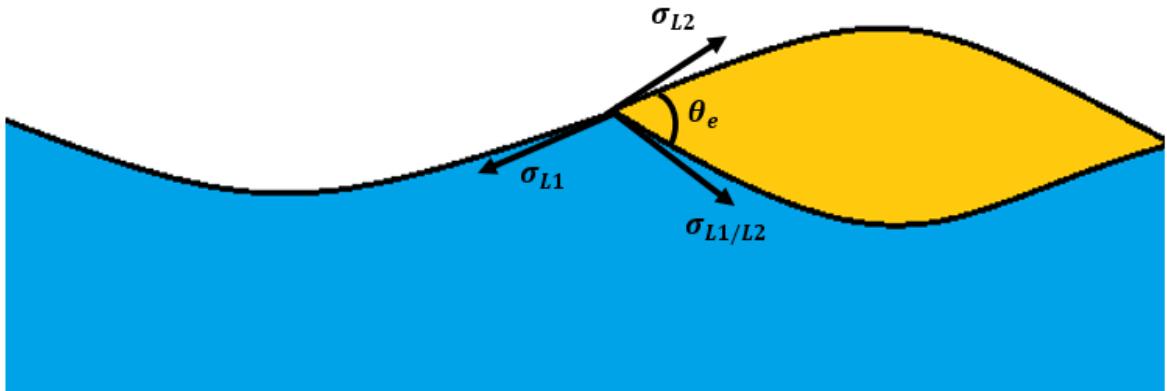


Figure 2.3 Mouillage d'un liquide L2 sur un substrat liquide L1

L'équilibre de force qu'il y a sur ce cas s'appelle la construction Neumann, elle a été testée jusqu'à l'échelle nanométrique [25].

$$\overrightarrow{\sigma_{L1}} + \overrightarrow{\sigma_{L2}} + \overrightarrow{\sigma_{L1/L2}} = \vec{0} \quad 2.4)$$

De la même manière que pour le substrat solide, le mouillage du liquide 2 sur le substrat liquide 1 diffère selon les deux liquides mis en jeu.

Afin de connaître toutes les forces impliquées dans de pareils cas, il est donc nécessaire de connaître les tensions de surface des liquides 1 et 2 et la tension de l'interface entre les deux liquides. De plus il est à noter que les liquides 1 et 2 peuvent ne pas être des liquides comportant une seule espèce. Il est en effet très probable que ce soit des alliages métalliques ou encore de sels fondus par exemple à l'interface bain-métal où le bain est un mélange de sels fondus et le métal de l'aluminium avec des impuretés de sodium, de fer ou encore de silicium. Il est donc nécessaire de connaître et pouvoir estimer la tension de surface des alliages liquides et de sels fondus en général pour avoir une meilleure connaissance de la tension de surface du bain et du métal liquide.

2.3 Tension d'interface

Le but de notre travail est au final de connaître les tensions de surface du bain et du métal liquide, afin de nourrir des modèles (hors de ce projet) qui estimeront la tension de l'interface bain/métal. Cette interface est supposée être une interface entre deux liquides, le bain et l'aluminium. Ces deux liquides ne sont par contre pas purs, il est donc d'autant plus difficile de calculer ou de mesurer la tension d'interface [23]. Utigard a tout de même essayé de mesurer la tension d'interface selon plusieurs compositions de bain [20]. Il a notamment remarqué qu'un grand ajout de NaF par rapport

à AlF₃ diminue fortement la tension interfaciale. Dewing avait aussi remarqué ça auparavant [26]. En d'autres termes cela veut dire que le ratio cryolithique (CR) influe grandement la tension d'interface. Le ratio cryolithique est le ratio molaire entre NaF et AlF₃.

$$CR = \frac{c_{NaF}^{\text{molaire}}}{c_{AlF_3}^{\text{molaire}}} \quad 2.5)$$

Par définition le ratio cryolithique de la cryolithe est donc de 3. Mais le CR du procédé n'est pas égal en général à 3, il est normalement entre 1.5 et 3 pour avoir une meilleure chimie du bain. Le CR est par ailleurs un paramètre très utilisé par les industries.

Utidard et Dewing ont tous les deux supposés que cette chute de tension interfaciale provenait d'une plus grande adsorption du sodium à l'interface. En effet, de par la réaction de l'équilibre bain/métal (équation 1.5), un ajout de NaF entraîne une plus grande formation de sodium à l'interface [26] [20]. Solheim a par ailleurs essayé de quantifier la tension d'interface bain/métal (IBM) à 1000°C en fonction du CR par cette équation [13] :

$$\sigma_{1000^\circ C}^{IBM} = 1.1 - \frac{0.78 \cdot CR}{1 + CR} \quad 2.6)$$

Utidard a aussi expérimenté la variation de la tension interfaciale en fonction de l'ajout d'additifs. Les additifs Al₂O₃, LiF, NaCl et CaF₂ augmentent la tension d'interface due à une diminution de l'adsorption du sodium à l'interface et les additifs KF et NaF diminuent la tension interfaciale [20].

Afin de pouvoir estimer théoriquement la tension interfaciale à une interface liquide/liquide, il est important de connaître la tension de surface de chaque espèce et leur énergie de liaison [27].

$$\sigma_{L1/L2} = \sigma_{L1} + \sigma_{L2} - 2 \cdot \varphi \cdot \sqrt{\sigma_{L1} \cdot \sigma_{L2}} \quad 2.7)$$

Ici φ est un paramètre défini tel que :

$$\varphi = \frac{\Delta G_{L1/L2}^a}{\sqrt{\Delta G_{L1}^c \cdot \Delta G_{L2}^c}} \quad 2.8)$$

Avec $\Delta G_{L1/L2}^a$ l'énergie d'adhésion d'interface entre le liquide 1 et 2 et ΔG_i^c l'énergie de cohésion du liquide i .

Pour le procédé Hall-Héroult, et plus particulièrement à l'interface bain/métal, ces équations donnent :

$$\sigma_{Bain/Métal}(x, T) = \sigma_{Bain}(x, T) + \sigma_{Métal}(x, x_{impuretés}, T) - 2 \cdot \frac{\Delta G_{Bain/Métal}^a}{\sqrt{\Delta G_{Bain}^c \cdot \Delta G_{Métal}^c}} \cdot \sqrt{\sigma_{Bain} \cdot \sigma_{Métal}} \quad 2.9)$$

Le bain ici serait composé de cryolithe et de nombreux additifs (LiF, CaF₂, AlF₃, KF...) et le métal sera essentiellement de l'aluminium mais composé d'impuretés telles que l'oxygène, le sodium, le silicium, le fer...

Afin de connaître la tension interfaciale de l'interface bain-métal, il est donc nécessaire de pouvoir estimer correctement la tension de surface du bain, la tension de surface du métal mais aussi l'énergie de cohésion des deux liquides et surtout l'énergie d'adhésion du bain et du métal.

2.4 Modèles de tension de surface pour les espèces en fonction de la température

La tension de surface des espèces seules en fonction de la température a été longuement étudiée [28] [29] [20] [23] [27]. Il a été remarqué que la variation de la tension de surface est linéaire en fonction de la température [28] pour des températures suffisamment inférieures à la température critique (T_c) de la substance. À la température critique, la masse volumique du liquide et du gaz sont égales, la densité de liaisons sont égales entre les 2 fluides, donc la tension de surface est nulle. La tension de surface d'une substance pure diminue donc avec la température. La tension de surface en fonction de la température est donc bien représentée sous la forme approximée:

$$\sigma = A - B \cdot T \quad 2.10)$$

Mais elle est souvent considérée telle que :

$$\sigma = \sigma_m + \frac{d\sigma}{dT} \cdot (T - T_m) \quad 2.11)$$

Avec σ_m la tension de surface de l'espèce à sa température de fusion T_m .

Lorsque l'espèce est pure et avec les conditions de travail identiques, sa tension de surface diminue lorsque la température augmente, c'est-à-dire que $\frac{d\sigma}{dT}$ est toujours négatif. Il est d'ailleurs impossible thermodynamiquement que la tension de surface augmente avec la température lorsque l'étude est sur une espèce pure, et si c'est le cas cela est sûrement due à une impureté perturbant l'espèce et donc la tension de surface [28]. De nombreuses tensions de surface d'espèces pures ont été mesurées et les valeurs de σ_m sont assez bien connus. Par contre l'évaluation de $\frac{d\sigma}{dT}$ n'est pas

assez précise [30]. Une première méthode pour connaître $\frac{d\sigma}{dT}$ est de la calculer à partir de la température critique de l'espèce [23] [23, 31, 32] [33] [34]. La tension de surface serait de la forme :

$$\sigma = \sigma_m \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^a \quad 2.12)$$

Avec T_c la température critique et a un paramètre ajustable qui diffèrent selon les auteurs.

Iida, en utilisant la loi d'Eötvös, utilise une forme très semblable à celle-ci [23]:

$$\sigma = \frac{k_y}{V_m^{2/3}} \cdot (T_c - T) \quad 2.13)$$

Avec k_y une constante égale à $6.4 \cdot 10^{-8} J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-2/3}$ pour les métaux liquides et V_m le volume molaire. Et en dérivant cette équation (1.18) par rapport à la température, il est possible d'avoir une équation pour $\frac{d\sigma}{dT}$ [23] :

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{k_y}{V_m^{2/3}} \cdot \left[\frac{2 \cdot (T_c - T)}{3 \cdot \rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} - 1 \right] = \frac{\sigma}{(T_c - T)} \cdot \left[\frac{2 \cdot (T_c - T)}{3 \cdot \rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} - 1 \right] \quad 2.14)$$

Avec V_m le volume molaire, $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}$ le coefficient d'expansion thermique du métal

Cette méthode pose tout de même quelques problèmes, il faut connaître la température critique de toutes les espèces. Ici les espèces sont toutes considérées comme pures. Et cette caractéristique ne peut être totalement connue que par méthode indirecte. En effet certaines espèces ont une température critique qui peuvent dépasser les 10 000 K et il est très difficile de mesurer des paramètres thermodynamiques ou physico-chimiques dans de pareilles conditions. La température critique du mercure étant connue, la méthode pour estimer la température critique des autres métaux est d'utiliser la théorie des états correspondants à la valeur mesurée de la température critique du mercure à partir des entropies de vaporisation des espèces [34]. La connaissance de la température critique peut donc être une grande incertitude de la valeur de $\frac{d\sigma}{dT}$.

Une autre méthode de calcul de $\frac{d\sigma}{dT}$ a été mis place par Miedema et Boom [35], la forme de cette équation est aussi quelque peu semblable à l'équation 1.19 :

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{b}{V_m^{2/3}} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\sigma}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} \quad 2.15)$$

Avec b une constante à évaluer selon les données expérimentales.

Les équations 2.14 et 2.15 montrent alors que le coefficient directeur de la tension de surface en fonction de la température dépend de la valeur de la tension de surface de l'espèce. En effet ici plus la tension de surface de l'espèce est élevée, plus $\frac{d\sigma}{dT}$ est élevé aussi. Il est donc à noter l'importance ici d'avoir une bonne connaissance de la tension de surface pour estimer sa variation en fonction de la température.

Skapski a lui aussi établi une nouvelle méthode pour estimer la variation de la tension de surface en fonction de la température [36] [31] [30]. Elle est basée sur la cassure des liaisons simples des espèces. Tout comme la méthode précédente, elle a besoin du coefficient d'expansion thermique et du volume molaire mais aussi de l'enthalpie (ou chaleur latente) de vaporisation.

$$\sigma = \frac{1}{A} \cdot (U_S^{\text{Excès}} - T \cdot S_S^{\text{Excès}}) \quad 2.16)$$

Ici $U_S^{\text{Excès}}$ et $S_S^{\text{Excès}}$ sont respectivement l'énergie et l'entropie surfacique molaire d'excès et A la surface molaire. En supposant que l'espèce liquide est structurée comme une maille quasi-crystalline, l'énergie surfacique molaire d'excès est proportionnelle à l'enthalpie de vaporisation telle que

$$U_S^{\text{Excès}} = m \cdot L_e \quad 2.17)$$

Avec m la fraction de liaisons brisées pour un atome dans le bulk et L_e l'enthalpie de vaporisation.

La partie la plus importante de l'entropie surfacique molaire d'excès d'après le modèle de Skapski est l'entropie vibrationnelle de telle sorte que [36] :

$$S_S^{\text{Excès}} = -3 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{\theta'}{\theta}\right) \quad 2.18)$$

Avec θ' et θ respectivement les températures caractéristiques des oscillations d'Einstein pour la surface et le bulk.

De plus en exprimant la surface molaire en fonction du volume molaire V_m , du facteur de compacité f (qui est en général égale à 1.09 [37]) et du nombre d'Avogadro N_A , cela donne une équation de la tension de surface de la forme :

$$\sigma = \frac{1}{f \cdot N_A^{1/3} \cdot V_m^{2/3}} \cdot \left(m \cdot L_e + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\theta'}{\theta}\right) \right) \quad 2.19)$$

Par ailleurs pour les métaux liquides, l'entropie S_S et l'enthalpie de vaporisation L_e varient très peu selon la température [30] donc en supposant ces deux valeurs indépendantes de la température, la variation de la tension de surface en fonction de la température donne ici [30] :

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{S_S}{f \cdot N_A^{1/3} \cdot V_m^{2/3}} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\sigma}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} \quad 2.20)$$

Il est à noter que la méthode Miedema et de Skapski ont la même forme. Seulement dans le modèle de Miedema b est une constante à évaluer alors que dans l'autre méthode $b = -\frac{S_S}{f \cdot N_A^{1/3}}$.

Les méthodes ici considèrent toujours que les espèces mises en jeu sont pures. Or en réalité de nombreuses impuretés comme l'oxygène ou le soufre peuvent interagir avec les espèces et modifier leur tension de surface, c'est pourquoi de nombreuses données expérimentales peuvent se contredire ou encore ne pas être en accord les unes aux autres à cause du taux d'impuretés qui diffère pour chaque mesure [28]. Il est donc difficile de comparer des modèles cherchant la tension de l'espèces pures et sa variation en fonction de la température et des expériences qui peuvent être fausses ou peu précises à cause des impuretés. Il est donc nécessaire d'avoir des modèles permettant de prédire la tension de surface des éléments en fonction du niveau d'impuretés et notamment en fonction de l'oxydation de l'espèce, l'oxygène étant l'impureté la plus importante.

2.5 Modèles de tension de surface pour les espèces en fonction du taux d'oxygène

En 1908, von Szyszkowski a établi un modèle permettant d'estimer la tension de surface des métaux en fonction du taux d'oxygène [38]. Elle est basée sur l'isotherme d'adsorption de Gibbs.

$$\Gamma_0 = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{d(\ln(a_O))} \quad 2.21)$$

Grâce à cette équation, von Szyszkowski a pu développer son modèle.

$$\sigma = \sigma_{pure} - R \cdot T \cdot \Gamma_0^{sat} \cdot \ln(1 + K_{ad} \cdot a_O) \quad 2.22)$$

Avec σ_{pure} la tension de surface de l'espèce sans impuretés, Γ_0^{sat} est l'adsorption de l'oxygène à saturation à la surface du liquide, K_{ad} le coefficient d'adsorption de l'oxygène et a_O l'activité de l'oxygène.

Selon l'isotherme de Langmuir, K_{ad} est la fraction de recouvrement de l'oxygène θ_0 telle que

$$\frac{\theta_0}{1-\theta_0} = K_{ad} \cdot a_O \quad 2.23)$$

En ce qui concerne Γ_O^{Sat} , plusieurs théories peuvent estimer le taux d'adsorption. Par exemple Tanaka a calculé le taux d'adsorption à saturation de la manière suivante [39] :

$$\Gamma_O^{Sat} = \frac{1}{1,091 \cdot N_A^{1/3} \cdot V_{m-MO}^{2/3}} \quad 2.24)$$

Avec V_{m-MO} le volume molaire du métal oxydé.

Aussi Γ_O^{Sat} peut être calculé à partir des paramètres de maille du métal oxydé en utilisant l'approximation de Kozakevitch donnée par [40] :

$$\Gamma_O^{Sat} = \frac{n_O}{A \cdot N_A} \quad 2.25)$$

Où A est la surface de maille et n_O le nombre d'atomes d'oxygène dans la surface de maille.

Malheureusement, quelle que soit la méthode choisie pour calculer le taux d'adsorption à saturation, le modèle de von Szyszkowski présente des limitations. En effet lors de l'oxydation du métal, le taux d'adsorption atteint une limite à la surface du métal. À partir d'une certaine quantité d'oxygène la tension de surface atteint un plateau et devient indépendante de la composition d'oxygène, c'est la composition de saturation. La tension de surface atteint donc une valeur seuil saturée en oxygène, comme ce qui peut être vu expérimentalement. Mais selon le modèle de von Szyszkowski, il n'y a aucune valeur limite lorsque le métal est saturé en oxygène et tend vers une limite infinie, ce qui est physiquement impossible (soumis en 2018).

Nous (soumis en 2018) avons ensuite développé un modèle permettant de mieux prédire la tension de surface des métaux en fonction de la composition en oxygène. Il est basé sur une hypothèse telle que la variation de la tension de surface est proportionnelle à $(R \cdot T \cdot \frac{\Gamma_0}{a_0})$. En prenant en compte l'isotherme d'adsorption de Gibbs, une équation différentielle peut être formulée (soumis en 2018).

$$\left(\frac{\partial \Delta \sigma}{\partial a_O} \right)_T + \psi_O \cdot \Delta \sigma = \alpha_O \quad 2.26)$$

Avec ψ_O et α_O des constantes à déterminer pour chaque système. Il est à noter que α_O permettrait d'atteindre une valeur limite lors de la saturation en oxygène.

Étant donné qu'à saturation en oxygène $\Delta\sigma = \Delta\sigma_{Sat} = \sigma_{pure} - \sigma_{Sat}$, avec σ_{pure} la tension de surface de l'espèce sans impuretés et σ_{Sat} la tension de surface de l'espèce saturée en oxygène, et en changeant la variable principale par la composition d'oxygène dans le bulk par $x_O^B = \frac{a_O}{\gamma_O}$ pour une meilleure compréhension, avec γ_O le coefficient d'activité de l'oxygène, l'équation différentielle peut se résoudre telle que :

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{Sat} \cdot \left(1 - e^{-\Psi_O \cdot x_O^B}\right) \quad 2.27)$$

Où $\Psi_O = \psi_O \cdot \gamma_O$

Nous avons ensuite déterminé les deux paramètres clés $\Delta\sigma_{Sat}$ et Ψ_O . En effet nous avons montré que $\Delta\sigma_{Sat}$ est proportionnel au produit $\Gamma_O^{Sat} \cdot \sigma_{pure}$ tel que

$$\Delta\sigma_{Sat} = \lambda_O^{Sat} \cdot \Gamma_O^{Sat} \cdot \sigma_{pure} \quad 2.28)$$

Ici λ_O^{Sat} est une constante universelle, elle est identique quelle que soit la famille de l'espèce, un métal de transition, un alcalin, semi-métal... λ_O^{Sat} décrit le comportement linéaire entre la chute de la tension de surface dû à la présence d'oxygène à la surface de l'espèce et la capacité maximal de l'espèce à absorber l'oxygène (soumis en 2018).

Γ_O^{Sat} est calculé ici par l'approximation de Kozakevitch expliquée ci-dessus par l'équation 2.25). Il est supposé ici que lors de l'adsorption de l'oxygène par le métal, la maille à la surface est celle du monoxyde, donc n_O est égale à 2.

Ψ_O décrit la diminution de la tension surface jusqu'à saturation de l'oxygène. La tension de surface saturée σ_{Sat} est atteinte lorsque $x_O^B = x_O^{B,Sat}$. Nous avons donc montré, de par le formalisme de l'équation décrivant la tension de surface, que Ψ_O est inversement proportionnel à $x_O^{B,Sat}$ de telle sorte que (soumis en 2018) :

$$\Psi_O = \frac{\xi_O}{x_O^{B,Sat}} \quad 2.29)$$

Le paramètre ξ_O est de la même manière que λ_O^{Sat} une constante universelle. Tous les paramètres du modèle sont donc déterminés et justifiés et le modèle peut donc être formulé par (soumis en 2018):

$$\sigma(T, x_O) = \sigma_{pure}(T) \cdot \left(1 - \lambda_O^{Sat} \cdot \Gamma_O^{Sat} \cdot \left(1 - e^{-\xi_O \frac{x_O}{x_O^{Sat}(T)}} \right) \right) \quad 2.30)$$

La connaissance de la tension de surface des espèces seules en fonction de la température et de taux d'oxygène permet donc maintenant d'étudier les tensions de surface des alliages.

2.6 Modèles de tension de surface pour les alliages

2.6.1 Le modèle de Butler-Tanaka

En se basant sur le traitement classique de Gibbs, Butler a, en 1932, établi un modèle permettant de prévoir les tensions de surface des alliages [41].

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_1 + \frac{RT}{S_1} \cdot \ln \left(\frac{X_1^S}{X_1^B} \right) + \frac{G_1^S(T, X_1^S) - G_1^B(T, X_1^B)}{S_1} \\ \sigma &= \sigma_2 + \frac{RT}{S_2} \cdot \ln \left(\frac{X_2^S}{X_2^B} \right) + \frac{G_2^S(T, X_2^S) - G_2^B(T, X_2^B)}{S_2} \\ \sigma &= \dots \end{aligned} \quad 2.31)$$

S_i et σ_i sont respectivement la surface molaire et la tension de surface de l'espèce i , X_i^S , X_i^B et G_i^S , G_i^B sont respectivement la composition et l'énergie molaire de Gibbs d'excès partiel de surface et du bulk de l'espèce i .

Le modèle de Butler est un système à n équations et n inconnues (X_i^S) avec n le nombre d'espèces dans le mélange étudié. Il est donc nécessaire d'égaliser toutes les équations pour estimer la tension de surface du mélange. Une des hypothèses les plus importantes dans ce modèle est la proportionnalité entre l'énergie de Gibbs partielle du bulk et de la surface lorsque celles-ci sont à même composition et température.

$$G_i^S(T, X_i^S) = \beta \cdot G_i^B(T, X_i^S)$$

Le coefficient de proportionnalité β correspond au ratio entre le nombre de coordination de surface et celle du bulk à une même composition donnée. Au fil des années de nombreuses valeurs ont été suggérées mais la valeur de $\beta = 0.83$ pour les alliages métalliques est maintenant celle qui satisfait le plus [42]. Il est donc nécessaire dans ce modèle de connaître l'énergie de Gibbs d'excès partielle

de chaque composé en fonction de la température et de la composition. Aussi ce modèle suppose que la surface de l'alliage est composée seulement d'une couche simple et non d'une couche multiple qui pourrait aussi jouer sur la tension de surface des alliages [23].

Ce modèle ne peut être résolu que numériquement, les systèmes d'optimisation permettent d'égaler toutes les équations en faisant varier les compositions de surface de chaque espèce.

Le modèle de Butler est aujourd'hui le plus utilisé dans la recherche et les industries, et a un bon taux de réussite sur les alliages métalliques. Par contre il a beaucoup moins de succès sur les mélanges de sels fondus, c'est pourquoi Tanaka l'a modifié pour pallier à ce problème [43]. Tanaka a rajouté un nouveau terme prenant en compte les rayons ioniques des sels, avec d_i la distance ionique de l'espèce i .

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_1 + \frac{RT}{S_1} \cdot \ln\left(\frac{X_1^S}{X_1^B}\right) + \frac{G_1^S(T, X_1^S) - G_1^B(T, X_1^B)}{S_1} + \frac{RT}{S_1} \cdot \ln\left(\frac{\sum_{i=1}^n X_i^B \cdot d_i}{\sum_{i=1}^n X_i^S \cdot d_i}\right) \\ \sigma &= \sigma_2 + \frac{RT}{S_2} \cdot \ln\left(\frac{X_2^S}{X_2^B}\right) + \frac{G_2^S(T, X_2^S) - G_2^B(T, X_2^B)}{S_2} + \frac{RT}{S_2} \cdot \ln\left(\frac{\sum_{i=1}^n X_i^B \cdot d_i}{\sum_{i=1}^n X_i^S \cdot d_i}\right) \\ \sigma &= \dots\end{aligned}\quad 2.32)$$

Pour les mélanges de sels fondus, le coefficient de proportionnalité β est réoptimisé, ici $\beta = 1.1$ [43]. Cette modification améliore de façon considérable l'estimation des tensions de surface des sels fondus pour les sels simples.

2.6.2 Autres modèles de tension de surface des alliages

Le modèle de Butler-Tanaka a certes un bon taux de réussite mais a tout de même quelques hypothèses contestées, notamment la monocouche en surface et la proportionnalité entre le nombre de coordination du bulk et de la surface. Pour pallier à cela, Châtain a développé une modèle de tension de surface supposant des couches multiples à la surface des alliages et différentes compositions de surface pour chaque couche et donne une équation de l'énergie libre de surface [44] [45].

$$\begin{aligned}
S \cdot \sigma = & S \cdot \sigma_1 \cdot x_1^{(1)} + S \cdot \sigma_2 \cdot x_2^{(1)} - z_v \cdot \omega \cdot \left(x_2^{(1)} + 2 \cdot x_2^B \cdot x_2^{(1)} - \left(x_2^{(1)} \right)^2 \right) \\
& - \sum_{i=1}^n z_v \cdot \omega \cdot \left(x_2^{(i)} \cdot x_2^B \right) \cdot \left(x_1^{(i)} \cdot x_1^B \right) - \sum_{i=1}^n z_l \cdot \omega \cdot \left(x_2^{(i)} \cdot x_2^B \right)^2 + R \cdot T \\
& \cdot \sum_{i=1}^n \left[x_2^{(i)} \cdot \ln \left(\frac{x_2^{(i)}}{x_2^B} \right) + x_1^{(i)} \cdot \ln \left(\frac{x_1^{(i)}}{x_1^B} \right) \right]
\end{aligned}$$

Ici z_v et z_l sont respectivement le nombre de coordination adjacent égale à 6 et le nombre de coordination latéral égale à 3 tels que le nombre de coordination total du bulk soit $z = 12$. $x_i^{(i)}$ et x_i^B sont respectivement les compositions de la $i^{\text{ème}}$ sous-couche de surface et celle de bulk de l'espèce i . Le paramètre ω est relatif à l'énergie libre d'excès tel que $\omega = -\frac{T^2}{z \cdot x_1^B \cdot x_2^B} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G^E}{T} \right)$.

Ce modèle complexe a aussi besoin de la connaissance de l'enthalpie libre d'excès de l'alliage et de la même manière que le modèle de Butler, la résolution ne peut qu'être fait numériquement.

Egry a lui aussi développé son modèle tout en pointant les limitations du modèle de Butler [46]. Son modèle est basé sur le modèle de solution idéale.

$$\sigma = x_1^S \cdot \sigma_1 + x_2^S \cdot \sigma_2 \quad 2.33)$$

Contrairement au modèle de Châtain et de Butler la composition de surface est calculée et non estimée numériquement.

$$x_i^S = \frac{x_i^B}{x_i^B + x_j^B \cdot e^{\frac{S \cdot (\sigma_i - \sigma_j)}{RT}}} \quad 2.34)$$

Le point clé de ce modèle est de modifier la composition de surface des espèces en ajoutant un terme qui prendra en compte une énergie de formation du cluster que pourrait avoir les atomes sur la surface active [46].

$$x_i^S = \frac{x_i^B}{x_i^B + x_j^B \cdot e^{\frac{S \cdot (\sigma_i - \sigma_j) - f \cdot (n+m) \cdot (x_i^B)^n \cdot (x_i^B)^m}{RT}}} \quad 2.35)$$

Le paramètre f est l'énergie de liaison du cluster, n et m sont les coefficients stœchiométriques de l'alliage $i_n j_m$.

Par contre afin d'avoir une bonne estimation de la tension de surface, le modèle de Egry a besoin de lisser deux de ces paramètres f et S grâce aux données expérimentales. Ces paramètres n'ont donc plus de cohérence physique. L'exemple le plus utilisé par Egry est l'alliage Al-Ni. En effet d'après Egry [46], Al-Ni est un des alliages ayant la plus grande énergie de formation de cluster, d'où le plateau qui existe dans la tension de surface de cet alliage. D'ailleurs le modèle de Butler échoue à prédire sa tension de surface.

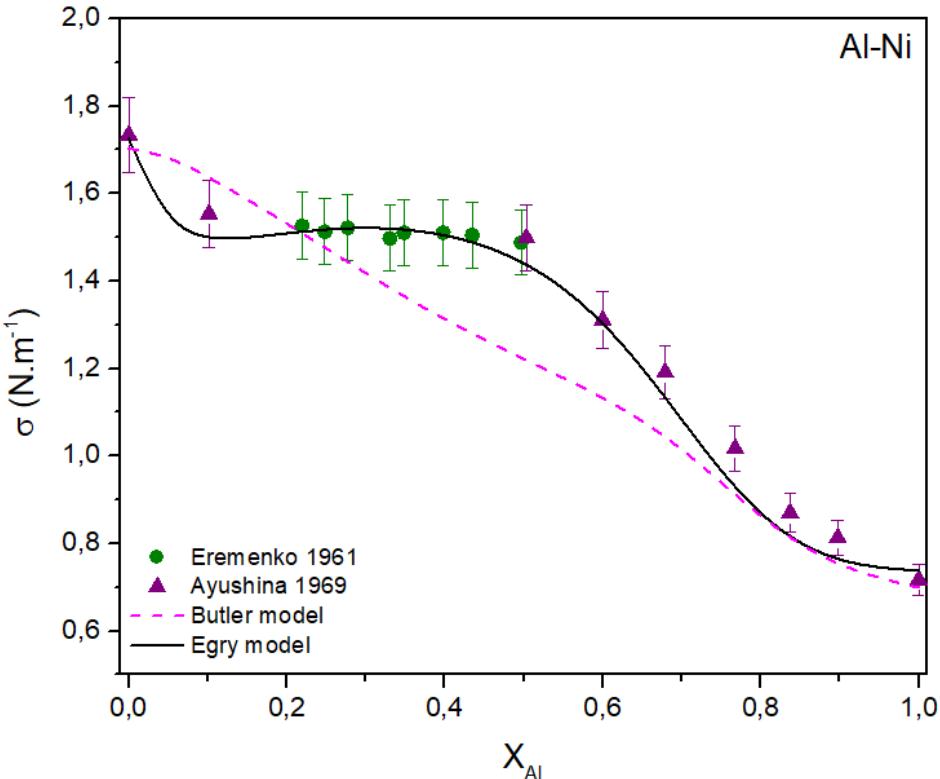


Figure 2.4 Tension de surface, calculée par le modèle de Butler et le modèle de Egry, de l'alliage Al-Ni à 1913 K comme une fonction de composition de bulk de l'aluminium. Les données expérimentales sont mesurées par Eremenko [47] et Ayushina [48].

Mis à part le système Al-Ni, d'autres systèmes alliant aluminium et métaux de transition ont une variation de tension de surface similaire, ou même une variation plus simpliste que le système Al-Ni, que le modèle de Butler ne parvient pas à prédire.

Guggenheim, en 1945, a lui aussi tenté de créer un modèle permettant de prédire la tension de surface des alliages [49]. Pour cela, il a utilisé une approche mécanique statistique ou autrement dit une méthode de fonction de grande partition. Dans ce modèle, il assume, de la même manière que le modèle de Butler, que la composition de surface est limitée à une simple monocouche. En supposant une solution parfaite, la forme du modèle de Guggenheim est telle que :

$$e^{-\frac{\sigma \cdot S}{R \cdot T}} = x_1^B \cdot e^{-\frac{\sigma_1 \cdot S_1}{R \cdot T}} + x_2^B \cdot e^{-\frac{\sigma_2 \cdot S_2}{R \cdot T}} + \dots \quad 2.36)$$

Dans l'approche de Guggenheim, les surfaces molaires S_i sont supposées égales, donc que $S = S_1 = S_2 = \dots$

Lorsque la solution n'est pas idéale mais seulement régulière, la forme du modèle de Guggenheim pour un alliage binaire est quelque peu différente :

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{R \cdot T}{S} \cdot \ln\left(\frac{x_1^S}{x_1^B}\right) + \frac{H^E}{x_1^B \cdot x_2^B \cdot S} \cdot l \cdot ((x_2^S)^2 - (x_2^B)^2) - \frac{H^E}{x_1^B \cdot x_2^B \cdot S} \cdot m \cdot (x_2^B)^2 \quad 2.37)$$

$$\sigma = \sigma_2 + \frac{R \cdot T}{S} \cdot \ln\left(\frac{x_2^S}{x_2^B}\right) + \frac{H^E}{x_1^B \cdot x_2^B \cdot S} \cdot l \cdot ((x_1^S)^2 - (x_1^B)^2) - \frac{H^E}{x_1^B \cdot x_2^B \cdot S} \cdot m \cdot (x_1^B)^2 \quad 2.38)$$

Avec H^E l'enthalpie de mélange, et l et m les fractions des premiers voisins respectivement sur sa propre couche et sur la couche suivante de telle sorte que $l + 2 \cdot m = 1$.

Ici la méthode de Guggenheim ressemble un tant soit peu au modèle de Butler. En effet la surface est supposée composée d'une monocouche et il est nécessaire d'égaliser les deux équations en faisant varier la composition de surface des éléments. Cette méthode est donc elle aussi une méthode à résolution numérique. Comme dit plus tôt, la méthode de Guggenheim estime correctement la tension de surface des alliages parfaits ou réguliers, d'ailleurs Bernard et Lupis ont montré la très bonne corrélation entre cette méthode et l'expérience pour l'alliage Argent-Or [50]. Malheureusement lorsque les alliages, ici binaires, ont une grande déviation par rapport à l'idéalité, la méthode de Guggenheim n'arrive pas à estimer correctement la tension de surface [23]. C'est pourquoi Hoar et Melford ont essayé de modifier le modèle de Guggenheim pour pallier à ce problème [51].

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{R \cdot T}{S_1} \cdot \ln\left(\frac{x_1^S}{x_1^B}\right) + \frac{H^E}{x_1^B \cdot x_2^B \cdot S_1} \cdot (l' \cdot (x_2^S)^2 - (x_2^B)^2) \quad 2.39)$$

$$\sigma = \sigma_2 + \frac{R \cdot T}{S_2} \cdot \ln\left(\frac{x_2^S}{x_2^B}\right) + \frac{H^E}{x_1^B \cdot x_2^B \cdot S_2} \cdot (l' \cdot (x_1^S)^2 - (x_1^B)^2) \quad 2.40)$$

Ici les surfaces molaires ne sont plus égales et sont calculées à l'aide du volume molaire des espèces et du nombre d'Avogadro de telle sorte $S = 1.09 \cdot N_A^{1/3} \cdot V_m^{2/3}$. Les deux autres modifications sont d'avoir enlevé le dernier terme du modèle de Guggenheim et d'avoir modifié le second terme. En effet ils ont modifié le paramètre l par l' et n'est facteur que de la composition de surface. Le paramètre l' ne correspond plus aux premiers voisins mais est un paramètre ajustable entre 0.5 et

0.75 pour les liquides binaires. Malheureusement le taux d'efficacité du modèle modifié par Hoar et Melford n'est toujours pas satisfaisant lorsque le liquide binaire présente une grande déviation à l'idéalité [23].

Malgré les nombreux modèles mis en place par le passé pour estimer la tension de surface, sa prédition reste toutefois insatisfaisante pour une réelle amélioration de la connaissance de l'interface. Le but de cette maîtrise sera donc de construire un modèle satisfaisant pour l'estimation de la tension de surface du bain et du métal dans le procédé Hall-Héroult. À cet effet, le modèle sera donc évalué dans de nombreux cas, indépendant du procédé de l'aluminium, pour justifier le modèle.

CHAPITRE 3 ARTICLE 1: ACCURATE DESCRIPTION OF THE SURFACE TENSION OF BINARY LIQUID METALS: BEYOND THE BUTLER MODEL

Mathieu Vermot des Roches, Aïmen E. Gheribi¹, and Patrice Chartrand

CALPHAD

Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT) - Polytechnique Montreal, Department of Chemical Engineering, Box 6079, Station Downtown, Montreal, Qc, Canada, H3C 3A7

3.1 Abstract

Experimental surface tension data for many binary, ternary and higher order metallic systems is unfortunately currently unavailable in the literature. Consequently, having a theoretical model with a good predictive capability is highly desirable. In general, the surface tension of metallic alloys is predicted via the well-established Butler model. This model assumes a linear relationship between the excess Gibbs energy in the Bulk and on the surface. For many systems, this assumption is not valid, especially for systems based on elements with different bulk electronic structures, for which the Butler model fails to predict the composition dependence of the surface tension. As demonstrated in this work, the Butler model is accurate only for about 65 % of metallic system for which experimental data is available. The aim of this paper is to propose an alternative to the Butler model to represent accurately the surface tension of all types of binary systems. The proposed model is an extension of the Guggenheim model of ideal solutions to take into account the difference of electronic structures between two elements of a solution. The model is compared with the 61 binary metallic alloys for which experimental data is available. It is shown that the accuracy of the model is higher than 95 %. On that basis, the composition dependence of the surface tension of 137 other binary alloys for which experimental data is not available is predicted.

¹ corresponding author email: aimen.gheribi@polymtl.ca

Keywords: Surface tension, transition metal alloys, electronic structure of surface, thermodynamics modelling, Butler model of surface tension

3.2 Introduction

The surface tension, σ , defines the surface (S) dependence of the Gibbs free energy (G) at constant temperature (T), pressure (P) and composition (x): $\sigma = (\partial G / \partial S)_{T,P,x}$ thereby it is a key property for the description of surface and interfacial phenomena. Even though surface tension has always been crucial in the design and understanding of several industrial processes where wetting and solidification are involved, nowadays, we observe a rising interest for an accurate description of the surface tension of metallic alloys. This is mainly due to the take-off of nano-sciences, as the surface tension describes also the size dependence of the Gibbs free energy and thus the equilibrium state. Several models and theories have been proposed in the last decades to describe the surface tension of a liquid multicomponent metallic alloy ([41], [46], [44], [45]), however, as of today there is no theoretical framework robust enough to provide accurate predictions. In general, for liquid metal alloys, when experimental data are not available, the Butler model [41] is employed to predict the composition dependence of the surface tension [41]. This model is a thermodynamic based model in which the condition of equilibrium is given by:

$$\sigma = \frac{\mu_1^s - \mu_1^b}{S_1} = \frac{\mu_2^s - \mu_2^b}{S_2} = \dots = \frac{\mu_n^s - \mu_n^b}{S_n} \quad 3.1)$$

Where μ_n^s and μ_n^b denote the chemical potentials of component n in the surface and the bulk respectively. S_n is the molar surface of the n^{th} element. Strictly speaking, when the chemical potential of each element in the solution is perfectly known in both the bulk and surface, Eq. 3.1 should lead to an “exact” prediction of the surface tension of the liquid alloy. Nevertheless, contrary to the bulk thermodynamic properties, thermodynamics of surfaces is not well known. Most of the time, the difference between the bulk and surface energy is interpreted in terms of the differences in their coordination numbers. The difference in the electronic structure of elements and the interactions between atoms according to whether they are in bulk or surface is not included in the current theoretical modeling of the composition dependence of surface tension. Considering that only the difference between the bulk and surface coordination numbers could play an important role in $\mu_1^s - \mu_1^b$, Butler [41] can reformulate Eq. 3.1 as follows:

$$\sigma(x_i^B, T) = \sigma_1(T) + \frac{RT}{S_1(T)} \cdot \ln\left(\frac{X_1^S}{X_1^B}\right) + \frac{G_i^S(T, X_1^S) - G_i^B(T, X_1^B)}{S_1(T)} \quad 3.2)$$

$$\sigma(x_i^B, T) = \sigma_2(T) + \frac{RT}{S_2(T)} \cdot \ln\left(\frac{X_2^S}{X_2^B}\right) + \frac{G_i^S(T, X_2^S) - G_i^B(T, X_2^B)}{S_2(T)}$$

Where X_i^S and X_i^B are respectively the composition of i in the surface and bulk and G_i^B , and G_i^S are the partial excess Gibbs energy of component i in the bulk and surface respectively, $G_i^S(T, X_i^S)$ being proportional to $G_i^B(T, X_i^S)$: $G_i^S(T, X_i^S) = \beta \cdot G_i^B(T, X_i^S)$. In principle β depends only on the short-range ordering within the liquid and, strictly speaking, lies in the range 0.5 to 1 [37]. In general, the value of 0.83 is considered as an average generic value [37]. The independent variables of the Butler model are S_i , X_i^B , G_i^B , σ_i and T (β is a parameter). Only G_i^B is composition dependent and thus according to Butler the composition dependence of the surface tension is entirely predicted from the thermodynamics properties of the mixture. The surface composition (X_i^S) is found by equalizing the two equations above knowing $X_1^S + X_2^S = 1$. Nevertheless, the Butler model fails to describe accurately the composition dependence of the surface tension of several systems [46] [44] [45]. As an example, in the Al-Ni system, represented in Figure 3.1, the model predicts a quasi linear dependence of the surface tension versus composition.

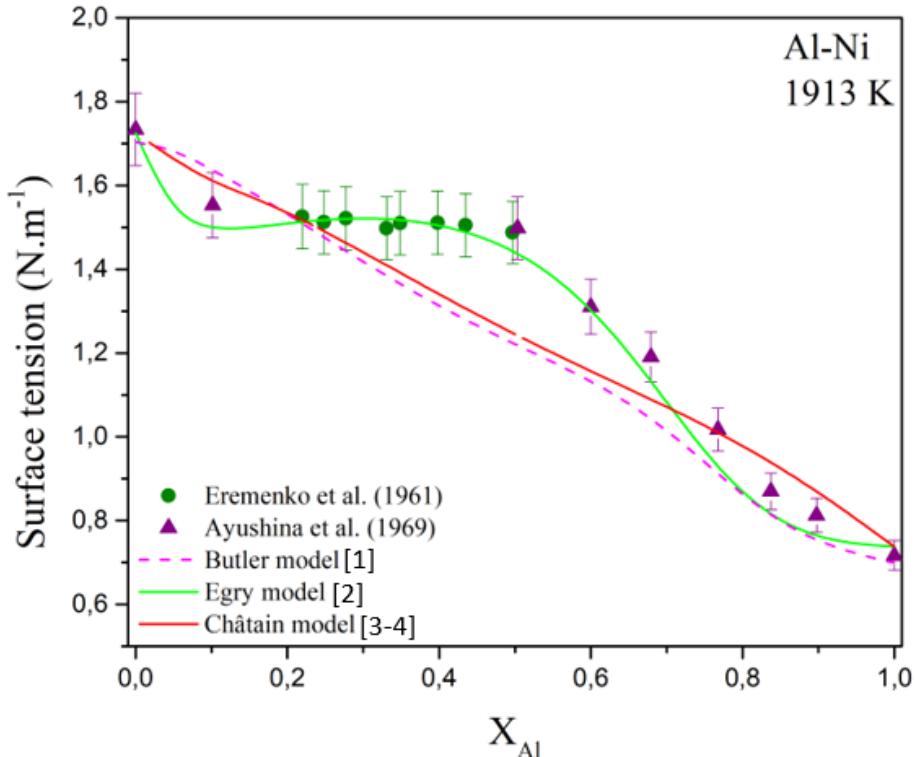


Figure 3.1: Surface tension of liquid Al-Ni at 1913 K. Butler [41], Egry [46] and Chatain models [44] [45] predictions vs experimental data (Eremenko et al. (solid circle) [47] and Ayushina et al. (solid triangles) [48]). The models of Butler and Châtais fail to predict the surface tension in the region of strong chemical ordering, $0.2 < X_{\text{Al}} < 0.5$.

However, according to experimental data on the Al-Ni system, a plateau is observed in the range $0.1 < X_{\text{Al}} < 0.5$. According to Egry [46], this plateau is due to a large cluster energy within the liquid alloy in this composition range. Thus, for Al-Ni, the difference between the thermodynamic properties in the surface and the bulk are not only due to the difference in coordination, the electronic structure is also affected leading to different local structures (short range ordering and clusters formation) between the surface and bulk. Such limitations are not applicable only for the Al-Ni system, it is also observed for many binary metallic alloys (see Section 3.4).

To alleviate such limitations, several authors have proposed theoretical and semi-empirical models as alternatives to the Butler expression. For example, Chatain [44] has developed a model which, similarly to Butler is based on equality of the chemical potential between the bulk and the surface (Eq. 3.1), but considering multilayers instead of a monolayer for Butler [23]. However, such consideration cannot really improve the accuracy of Butler model as it is shown in Figure 3.1. For Al-Ni, both the Butler and Chatain models show the same limitations. Other models such the Egry model [46] have been proposed to alleviate Butler model limitations, unfortunately they are not satisfying enough. Indeed, they fail to predict some alloys like Al-Fe or Si-Au (see Annexe B). Moreover, the Egry model has a lot of adjustable constant [46]. For this reason, even at this point, the Butler model remains the most used model to predict the composition dependence of the surface tension of liquid metals.

The aim of this paper is to develop a more general representation of the composition dependence of the surface tension of binary metals. We want it to be applicable for all kind of systems, with similar or very different electronic structures and binding. To achieve this, we have first considered the Guggenheim model for ideal mixtures and we extend it to include the effect of surface short range ordering. It is shown that the proposed model can represent accurately the composition dependence of the surface tension for practically every system for which experimental data is

available in literature. Meanwhile, for these systems, the Butler model fails to predict accurately the surface tension of about 40 % of them, even when the parameter β is adjusted to fit the experimental data. Then, based on evident correlations between the model parameters and electronic configuration of elements, the surface tension of binary systems for which experimental data is not available is predicted as a function of composition and temperature.

3.3 Surface tension model for binary systems

Guggenheim [49] derived a theoretical model for the composition dependence of surface tension of ideal mixtures, *i.e.* with weak interactions between the elements or molecules forming the mixture. This model is basically derived from the partition function of binary random monolayer surface. The Guggenheim model of an ideal solution may be written as:

$$\sigma(x_i^B, T) = -\frac{RT}{S(x_i^B, T)} \cdot \ln \left[x_1^B \cdot e^{-\frac{\sigma_1(T) \cdot S_1(T)}{RT}} + x_2^B \cdot e^{-\frac{\sigma_2(T) \cdot S_2(T)}{RT}} \right] \quad 3.3)$$

Where x_i^B , σ_i are respectively the bulk composition, the surface tension. S and S_i are the total and partial molar surface of species i , defined as: $S_{(i)} = 1,091 \cdot N_A^{1/3} \cdot V_{m,(i)}^{2/3}$, N_A being the Avogadro Number and $V_{m(i)}$ the molar volume of the system or the species i . In this work, we propose a generalisation of the Guggenheim model for all kinds of binary mixture, from weak to high interacting systems. Strictly speaking, the surface tension of a given mixture depends only on the surface composition of each element of the mixture and the ideal solution model (ISM) described this phenomenon [46]:

$$\sigma^{ISM}(x_i^B, T) = x_1^{s,id}(x_i^B, T) \cdot \sigma_1(T) + x_2^{s,id}(x_i^B, T) \cdot \sigma_2(T) \quad 3.4)$$

Where $x_i^{s,id}$ is the surface composition of species i . It is important to note that the ideal solution model described by equation 3.4 replaces the bulk composition with a surface composition. In other

words, if the surface composition is perfectly known, the surface tension of the system is known too. Eq. 3.4 could in principle predict the surface tension of binary systems with similar interactions in the bulk and in the surface at the same time (see Section 3.4). The ideal surface compositions are defined only from the difference between the surface of each species in the mixture and is expressed as [46]:

$$x_i^{s,id}(x_i^B, T) = \frac{x_i^B}{x_i^B + x_j^B \cdot e^{\frac{S(x_i^B, T) \cdot (\sigma_i(T) - \sigma_j(T))}{RT}}} \quad 3.5)$$

That is, the element with the lowest surface tension segregates more easily at the surface. It is important to note that the ideal surface composition is not related to the ideality, in a thermodynamic sense (nearly null bulk enthalpy of mixing). Here the ideality is a surface specific concept corresponding to the case where the total energy between the bulk and the surface only differ by the configuration. Egry [46] assumed that the difference between the ideal and the “real” surface composition is due to Short-Range Ordering (SRO) within the liquid which is assumed to be associated to the enthalpy of formation of A_nB_m clusters. Without any distinction between the surface and the bulk SRO, Egry [46] modified the ideal surface composition by including the energy of formation of the A_nB_m cluster, f , and proposed the following expression:

$$x_i^{s,Egry}(x_i^B, T) = \frac{x_i^B}{x_i^B + (1-x_i^B) \cdot e^{\frac{S(\sigma_i(T) - \sigma_j(T)) - f \cdot (n+m) \cdot (x_1^B)^n \cdot (x_2^B)^m}{RT}}} \quad 3.6)$$

In other words, according to the Egry model, the capability of each element of the mixture to segregate at the surface is modulated by the cluster energy formation. In the Egry model, the energy of formation of clusters cannot be obtained from thermodynamic information, it is an adjustable parameter. Unfortunately, this model fails to represent accurately the composition dependence for some metallic alloys (see supplementary material of this paper).

The model developed in the present work has semi-empirical basis and is a modification of the Guggenheim model, in which we propose to account of the surface SRO (and not the bulk one). Therefore, we named it the modified Guggenheim model. Without loss of generality, the damping induced by the surface SRO upon surface segregation of each element depends only on the surface

composition. The simplest way to modify the Guggenheim model is to consider damping factors varying linearly with the ideal surface composition. Therefore, the ideal Guggenheim model can be modified to include the surface segregation damping factor as:

$$\sigma(x_i^B, T) = -\frac{RT}{S(x_i^B, T)} \cdot \ln \left[x_1^B \cdot e^{(-(1+x_2^S(x_i^B, T)) \cdot \varepsilon_1) \cdot \frac{\sigma_1(T) \cdot S_1(T)}{RT}} + x_2^B \cdot e^{(-(1+x_1^S(x_i^B, T)) \cdot \varepsilon_2) \cdot \frac{\sigma_2(T) \cdot S_2(T)}{RT}} \right] \quad 3.7)$$

Where ε_1 and ε_2 are surface segregation damping factors of the species 1 and 2 respectively. For ideal systems, ε_1 and ε_2 are null. For systems with moderate SRO, the damping factor is applied only to the species with the lowest surface tension, which has the bigger impact on the composition dependence of the surface tension. For binary systems with strong SRO, two damping factors must be considered. The aim of this study is to demonstrate the validity and the reliability of the proposed formalism (Eq. 3.7) and thus to present a serious alternative to the Butler model to predict the composition dependence of the surface tension of metallic liquid alloys.

3.4 Results and discussion

This section presents our results and the subsequent discussion. We will first show that the proposed model can well reproduce the isothermal surface tension curves of several types of binary liquid alloys. Several binary liquid alloys have been chosen as case studies: transition metal alloys, particularly with iron, cobalt, nickel or copper; aluminium, silicon and tin alloys with transition metals and other alloys with no transition metal. Our model has then been compared with experimental data and the Butler model to quantify its accuracy. Secondly, we developed a technique to estimate the surface tension of binary liquid alloys for which there are no experimental data. This is done in this work by comparing a new function defined on the concept of an excess surface tension, function for which interpolations and extrapolations can be performed in transition metals systems.

For every binary liquid alloy, the density or the molar volume of each pure species have been taken from the literature, the references are given in Annexe E. The molar volume, needed to compute

the molar surface area of the solution in the pre-logarithmic term of Eq. 3.7, is supposed to be linear such as:

$$V_m(x_i^B, T) = x_1^B \cdot V_{m,1} + x_2^B \cdot V_{m,2} \quad 3.8)$$

If surface tension data of a given pure species can be found in the literature, that is the data that was used. References for each surface tension are given in Annexe E. In case of severe discrepancy between surface tension datasets for the same alloy, we analysed each particular case to choose which dataset seems the most reliable. In general, we use the highest value of surface tension of the pure species as it should be the species at the lowest critical impurity content (impurities like oxygen, sulfur, phosphorus, nitrogen, hydrogen...). These specific impurities decrease critically the surface tension of a liquid metal. Some metals are very reactive to impurities and their surface tension can be reduced a lot while other metals are more resistant and their surface tension varies only a little at the same temperature (soumis en 2018). Oxidation plays a preponderant role on the surface tension of metals, this is why a large variation of the surface tension value can be observed for the same elements at a given temperature. After determining the molar volume and the surface tension of pure components, we adjust the damping factors Ξ_1 and Ξ_2 as explained in Section 3.3.

In our comparison of the Butler model and our proposed model, the modified Guggenheim model, we used the same values for the surface tension and molar volume of each pure species. The partial excess Gibbs energy of species, needed in the Butler model, has been calculated with the FactSage thermodynamic software, utilising the FTlite Database [52]. Parameter β of the Butler model is assumed to be equal to 0.83 [37]. Equations (1) and (2) are equalised with the help of a solver, by varying the surface composition as described previously.

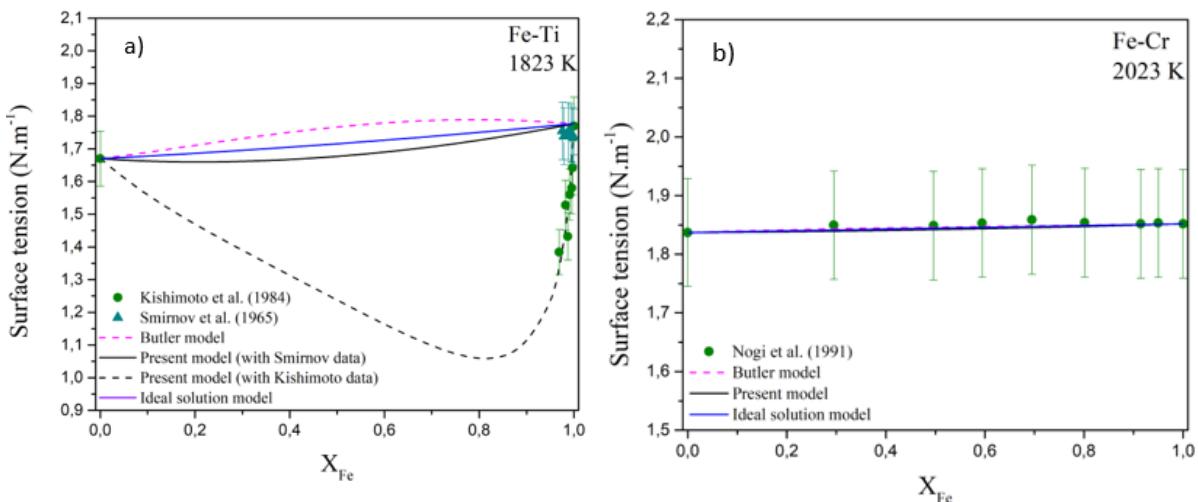
In order to calculate the surface tension from our modified Guggenheim model, we take the surface tension and molar volume of species in the literature for each system (see Annexe E). The molar surface S is calculated (like the molar surface of the equation 3.3) thanks to the molar volume calculated by the equation 3.8. The surface composition of species is then calculated using equation 3.5. After, the surface tension of systems is predicted using equation 3.7 by supposing the binary damping factors Ξ_i to be null. Then, the predicted surface tension is compared with the available

experimental data. An error bar of 5% is used to alleviate original measure error of references. If the prediction of the surface tension is not accurate, we optimize the damping factor of the species with the lowest surface tension to improve the prediction. If the prediction of surface tension is still not accurate, we reset the damping factor of the species with the lowest surface tension back to zero and we optimize the damping parameter of the species with the highest surface tension. This case is named a “reversed case”. And if the prediction of surface tension is still not accurate, we then optimize the values of the two damping parameters to improve the prediction. This case is named a “coupled case”.

All the binary damping factors ε_i Are listed in Annexe C-D. Only 51 of the 61 alloys will be shown in the results and discussion sections. The 10 other binary liquid alloys (Al-Mg, Ag-In, Ag-Pb, Au-Ge, B-Fe, B-Ni, Bi-Cu, Cd-Sb, Cu-Pb and Fe-Ge) will be given in Annexe A.

3.4.1 Fe-TM

Both the Butler model and the modified Guggenheim model manage to predict correctly the surface tension of liquid iron alloys and the other transition metals for the first line of transition metals, the. However, our model has a better precision than the Butler model, which stays within an error of around 5-10%.



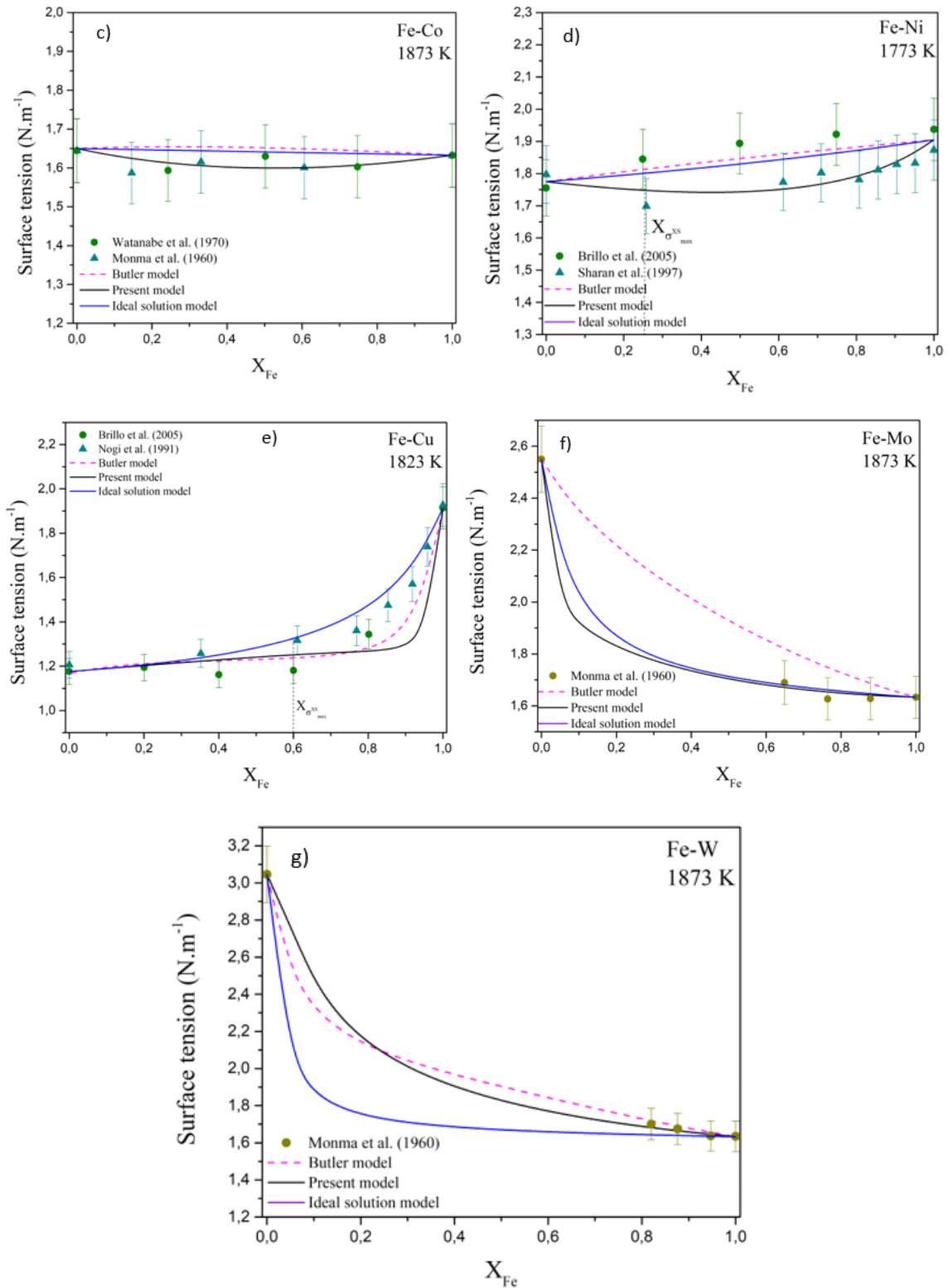


Figure 3.2: Surface tension of liquid a) Fe-Ti at 1823 K, b) Fe-Cr at 2023 K, c) Co-Fe at 1873 K, d) Fe-Ni at 1773 K, e) Fe-Cu at 1823 K, f) Fe-Mo at 1873 K, g) Fe-W at 1873 K. The present model (Eq.3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Kishimoto et al. (solid circle) [53] and Smirnov et al. (solid triangles) [54] for Fe-Ti); Nogi et al. (solid circle) [55] for Fe-Cr; Watanabe (solid circle) [56] and Monma et al. (solid triangles) [57] for Fe-Co; Brillo et al. (solid circle) [58] and Sharan et al. (solid triangles) [59] for Fe-Ni; Brillo et al. (solid circle) [58] and Nogi et al. (solid triangles) [55] for Fe-Cu; Monma et al. (solid circle) [57]) for Fe-Mo and Fe-W). The iso-composition dash line is the composition $X_{\sigma_{\max}^{xs}}$ where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).

The Butler and modified Guggenheim models predict correctly the isothermal surface tension curve for Cu-Fe and Cr-Fe liquid alloys. Both models seem to have accurate predictions for the Fe-W alloys, however as few experimental data are available, we can only conclude that the tendency seems correct. On the other hand, the calculation of the surface tension of Fe-Mo liquid alloys have a lower accuracy using the Butler model, as one can see the slope with composition is too at high iron contents, in disagreement with experimental data.

For liquid Fe-Ti alloys, the measurements of Smirnov et al. [54] and Kishimoto et al. [53] show a very high level of discrepancy for values of x_{Fe} above 0.94. Indeed, the experimental data of Kishimoto et al. show a massive decline of the surface tension as soon as titanium is introduced in liquid Fe whereas the model of Butler predicts a stable surface tension at that point. The dataset from Smirnov et al. behaves more regularly, showing a stable surface tension as expected. The discrepancy between the two datasets is due to the adsorption of hydrogen on the surface and particularly on titanium [53]. With an absence of chemisorption of hydrogen in the data by Smirnov et al., the surface tension is stable whereas the hydrogen adsorption topples the surface tension in the data by Kishimoto et al. [53]. We decided to fit both datasets with our model but will validate in later in this paper that the data from Smirnov et al. are in much better agreement with the trend observed in the first line of the transition metals with Fe.

3.4.2 Co – TM

Experimental data of the surface tension of binary alloys of cobalt with other transition metals show a rather small excess of surface tension compared to the ideal solution model, for the first line of transition metals. The Butler and modified Guggenheim models both manage to predict correctly the surface tension, however our model has a better precision than the Butler model, showing an error smaller than 5% for every point.

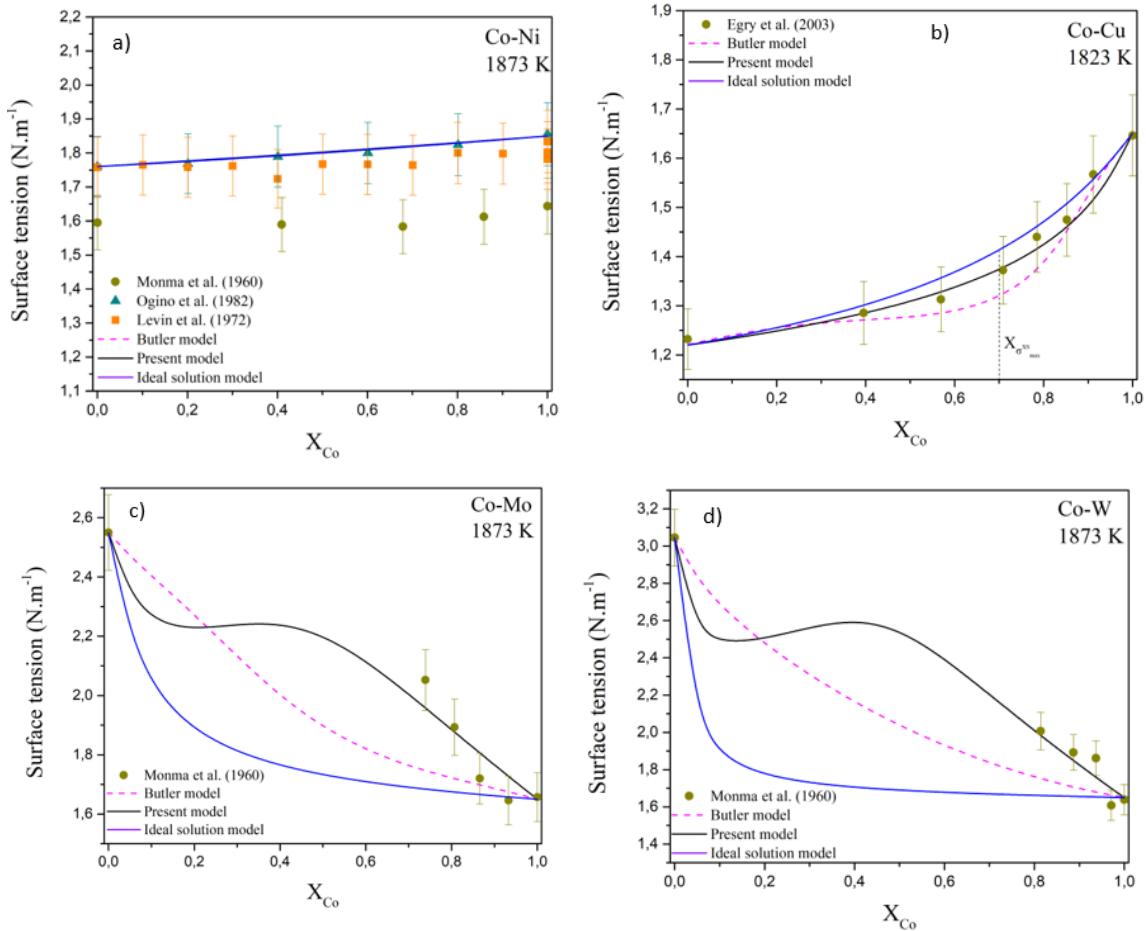


Figure 3.3 Surface tension of liquid a) Co-Ni at 1873 K, b) Co-Cu at 1823 K, c) Co-Mo at 1873 K, d) Co-W at 1873 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) in comparison with experimental data (Monma et al. (solid circle) [57], Ogino et al. (solid triangles) [60] and Levin et al. (solid squares) [61] for Co-Ni; Egry et al. (solid circle) [62] for Co-Cu; Monma et al. (solid circle) [57] for Co-Mo and Co-W). The iso-composition dash

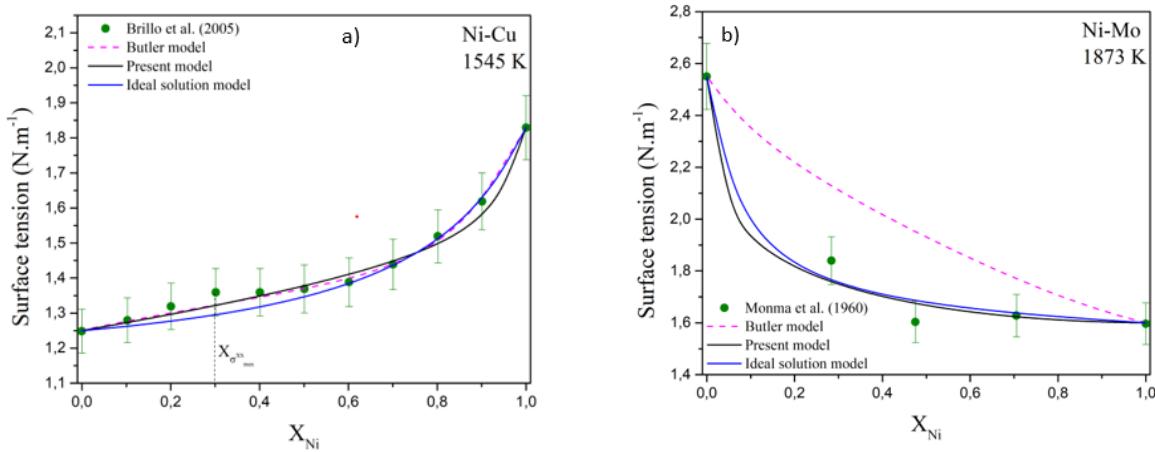
line is the composition $X_{\sigma_{\max}^{xs}}$ where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).

One set of the experimental data [57] for Co-Ni alloys is slightly lower than the others [60] [61]. This is most probably due to partial alloy oxidation causing a lowering of the surface tension. Indeed, at 1873 K, the surface tension of pure cobalt and nickel is respectively around 1.85-1.9 N.m⁻¹ and 1.8 N.m⁻¹ [28]. Experimental data of Monma [57] show a much lower value of surface tension for pure cobalt and nickel, at around 1.6 N.m⁻¹. The same author presents data with similar issues for iron, giving a surface tension at around 1.7 N.m⁻¹ instead of the more accepted value of 1.9 N.m⁻¹. Therefore, considering that every dataset of Monma [57] present values for partially oxidised alloys, we rather choose other datasets, closer to the surface tension of pure species.

Liquid alloys with transition metals of the second and third lines (Co-Mo and Co-W) do not exhibit the same behaviour than those on the first line. The Butler model fails to predict correctly the surface tension curves of these alloys, as the surface tension predictions of the Butler model are a shape too regular whereas experimental data show a bigger slope at higher Co content.

3.4.3 Ni-TM

The surface tension behaviour of nickel binary liquid alloys with other transition metals exhibit a very similar behaviour as for alloys of cobalt described in section 3.4.2. The Butler model and our modified Guggenheim model managed to predict correctly the surface tension curves with the first row of transition metals. However, the Butler model is less accurate with Mo-Ni and Ni-W liquid alloys.



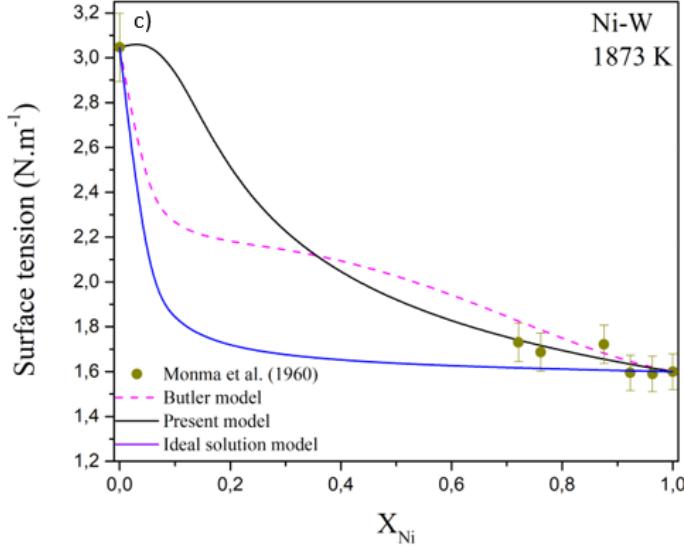


Figure 3.4 : Surface tension of liquid a) Ni-Cu at 1545 K, b) Ni-Mo at 1873 K, c) Ni-W at 1873 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Brillo et al. (solid circle) [58] for Ni-Cu; Monma et al. (solid circle) [57] for Ni-Mo and Ni-W). The iso-composition dash line is the composition $X_{\sigma_{\max}^{xs}}$ where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).

The Butler model totally fails to predict the surface tension of Mo-Ni liquid alloys as shown in Figure 3.4. The calculated slope at $x_{Ni} \rightarrow 1$ is too big whereas experimental data show a quasi-null slope. For Ni-W alloys, the Butler model predicts correctly the experimental data with an error of 5% for $x_{Ni} > 0.7$.

3.4.4 Cu-TM

Binary liquid alloys of copper with a transition metal (TM) have more or less the same behaviour as alloys with iron, cobalt or nickel with the same TM. Alloys with the first row transition metals have already been shown and commented.

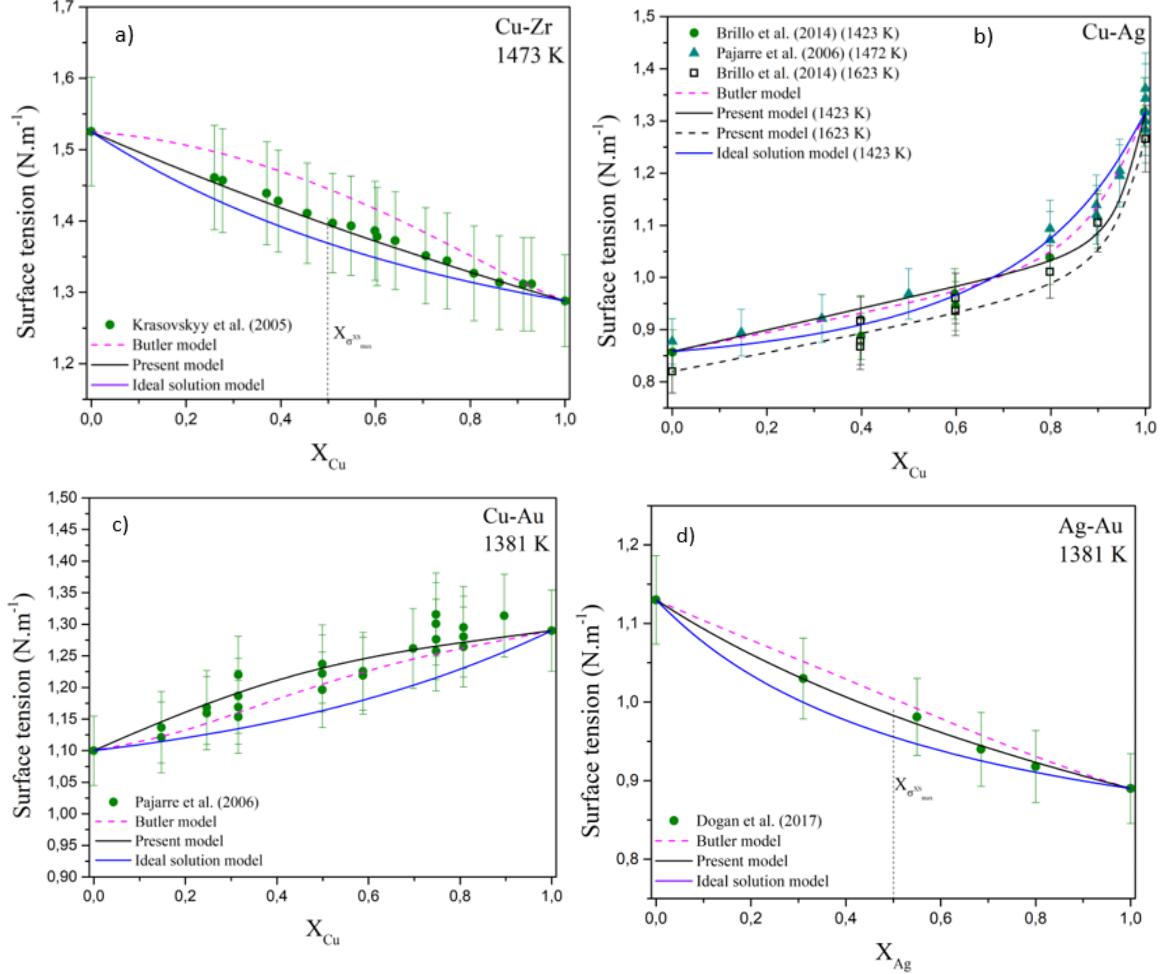
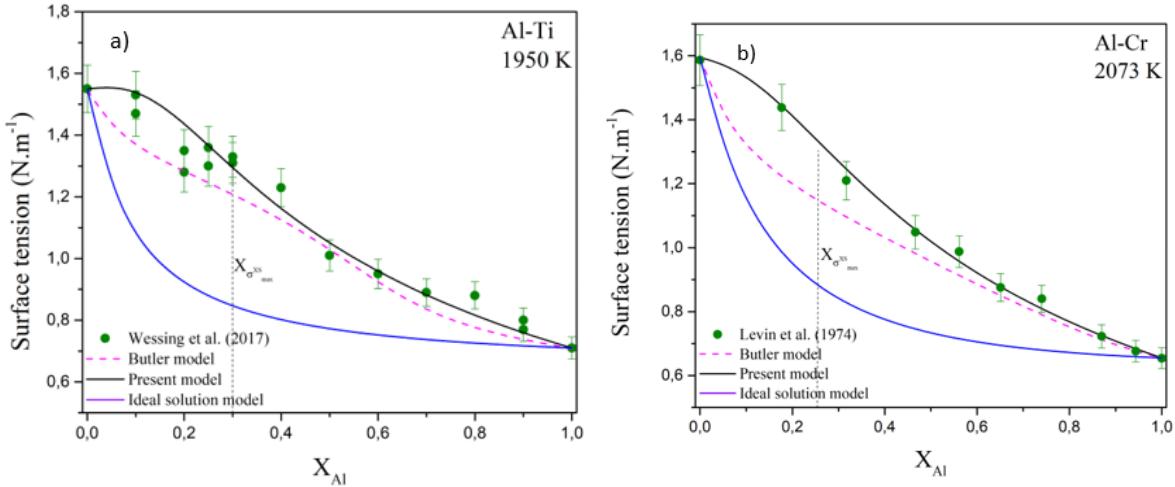


Figure 3.5 Surface tension of liquid a) Cu-Zr at 1473 K, b) Cu-Ag at 1423 K, c) Cu-Au at 1381 K and d) Ag-Au at 1381 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Krasovskyy et al. (solid circle) [63]) for Cu-Zr; Brillo et al. (solid circle and open square) [64] and Pajarre et al. (solid triangles) [65] for Ag-Cu; Pajarre et al. (solid circles) [65] for Au-Cu; Dogan et al. (solid circles) [66] for Ag-Au). The iso-composition dash line is the composition $X_{\sigma_{\max}^{xs}}$ where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).

For Ag-Cu, Au-Cu and Ag-Au liquid alloys, a regular or quasi-ideal shape is observed experimentally. Both models can predict correctly the surface tension curves of these alloys within a 5% error limit, and it would be not surprising if all the alloys with two transition metals in the same group were all quasi-ideal and thus predicted correctly by the models.

3.4.5 Al – TM

The study of transition metals and aluminium binary liquid alloys with our proposed model shows that often two parameters, Ξ_1 and Ξ_2 need to be non-null, giving a “coupled case” as described previously. It is the case for Al-Fe, Al-Ni and Al-Co liquid alloys. Moreover, these three alloys exhibit an atypical behaviour as they all show a plateau over a significant composition range, where the surface tension stays stable. This fact was previously noted by Egry for liquid Al-Ni alloys [2], where he made the assumption that this plateau is due to an important energy of formation of clusters. Similarly to the case of Al-Ni, the Butler model is not able to predict the surface tension of Al-Co and Al-Fe liquid alloys correctly. Furthermore, inaccurate predictions by the Butler model are also observed for Al-Cr and Al-Ti liquid alloys, at a lesser degree. These five alloys have most likely the same behaviour at different degrees, except Al-Cr. There is a little plateau Al-Ti alloys when the transition metal is very dominant.



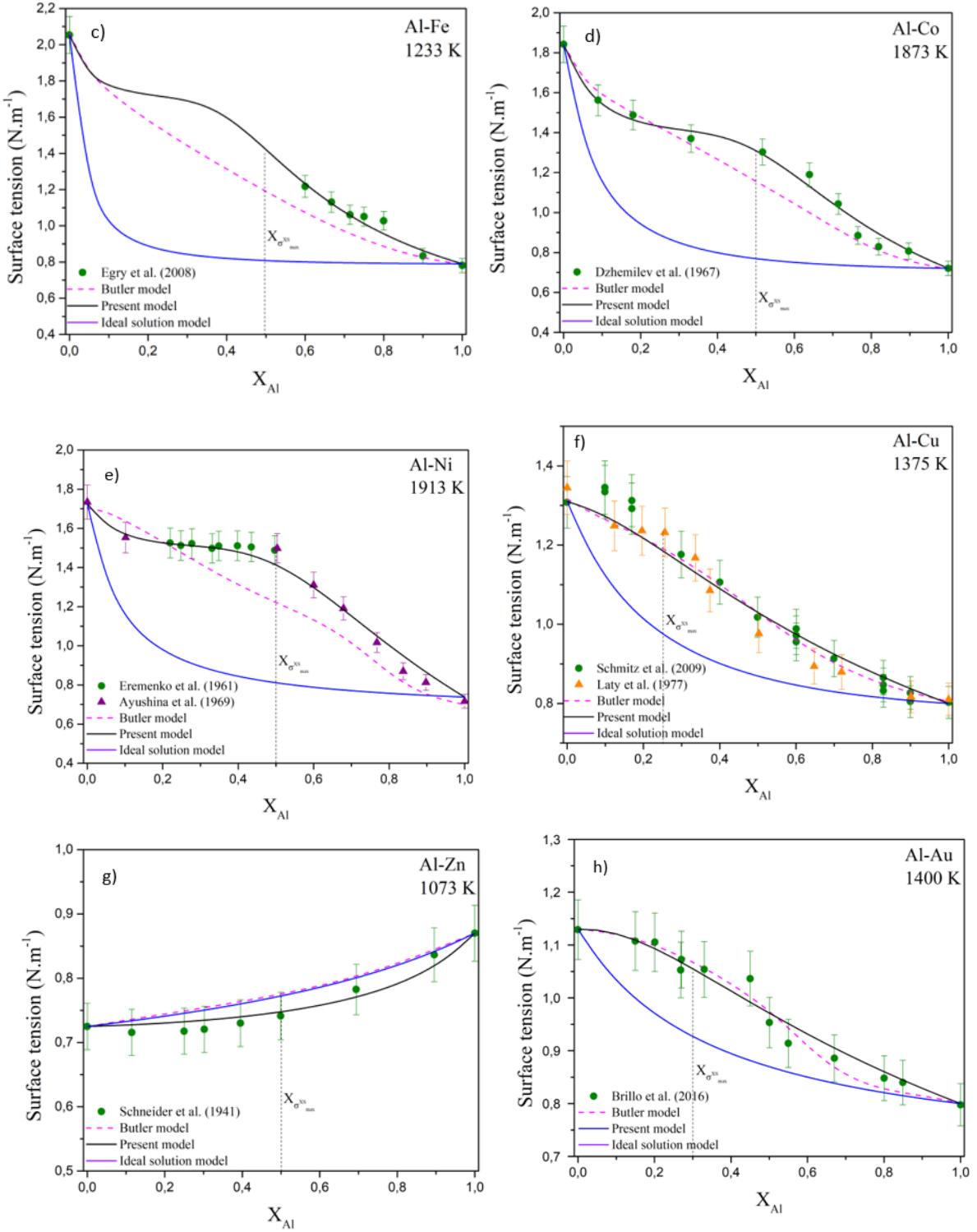


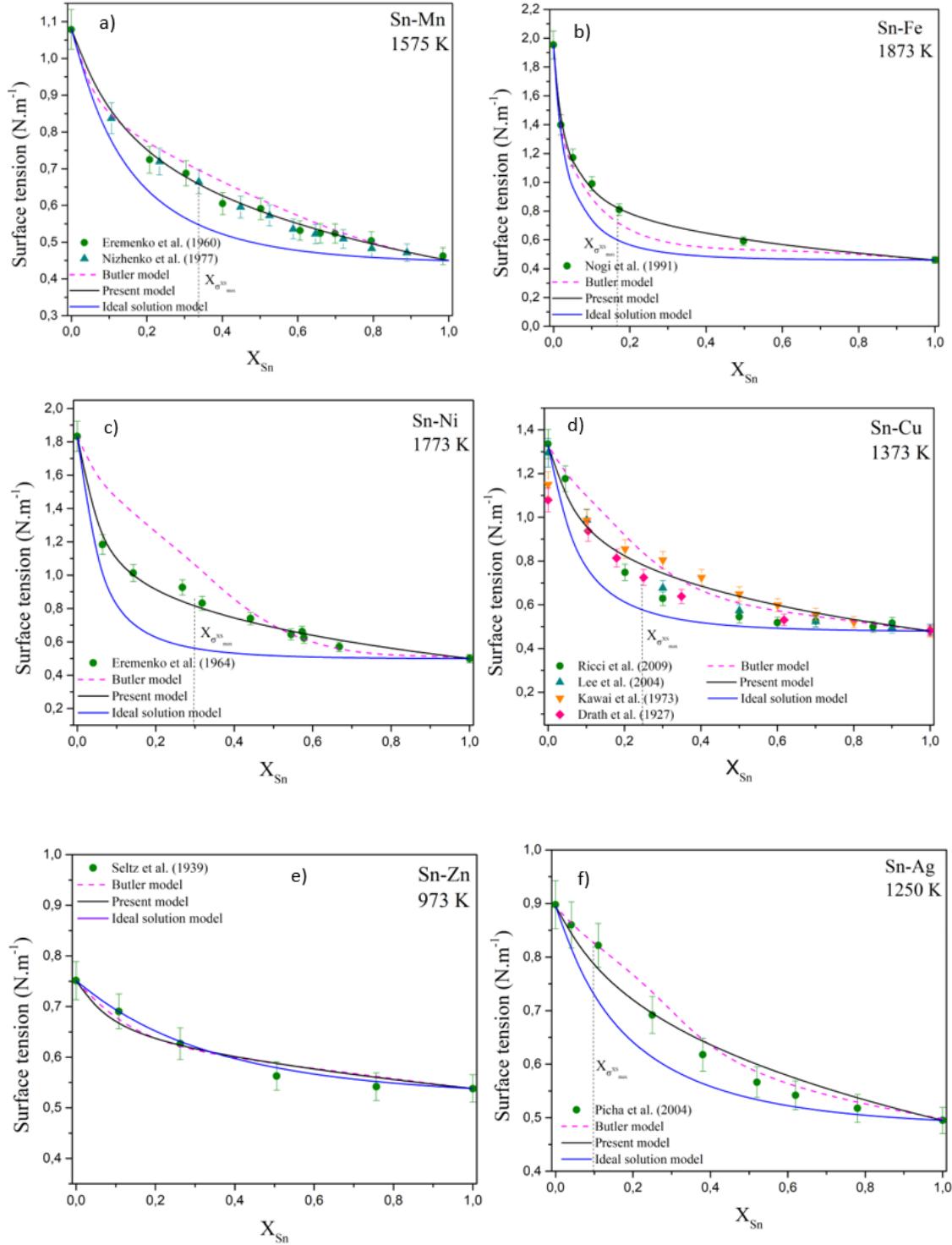
Figure 3.6 : Surface tension of liquid a) Al-Ti at 1950 K, b) Al-Cr at 2073 K, c) Al-Fe at 1523 K, d) Al-Co at 1873 K, e) Al-Ni at 1913 K, f) Al-Cu at 1375 K, g) Al-Zn at 1073 K and h) Al-Au at 1400 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2)

are compared with experimental data (Wessing et al. (solid circle) [67] for Al-Ti; (Levin et al. (solid circle) [68] for Al-Cr; Egry et al. (solid circle) [69] for Al-Fe; Dzhemilev et al. (solid circle) [70] for Al-Co; Eremenko et al. (solid circle) [47] and Ayushina et al. (solid triangles) [48] for Al-Ni; Schmitz et al. (solid circle) [71] and Laty et al. (solid triangles) [72] for Al-Cu; Schneider et al. (solid circle) [73] for Al-Zn; Brillo et al. (solid circle) [74] for Al-Au). The iso-composition dash line is the composition $X_{\sigma_{\max}^{xs}}$ where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).

For systems where the experimental points clearly show the presence of a plateau in the surface tension, the Butler model predicts in general quite correctly the surface tension up to the point where the plateau can be observed, but then it cannot reproduce the plateau itself or correctly the surface tension beyond it. The larger the plateau is, the larger is the error given by the Butler model. It is very probable that some transition metals and aluminium liquid alloys exhibit the same behaviour, therefore the Butler model may give non-satisfactory prediction of their surface tensions.

3.4.6 TM – Sn

The analysis of the surface tension curves of Sn-TM liquid alloys with the modified Guggenheim model reveals that the “reverse case” scenario is needed, that is the damping factor of the pure element with the highest surface tension has the most effect. Here, all of the alloys of tin and a transition metal are in the reverse case, with the exception of Sn-Zn liquid alloys. This seems to indicate that tin has a much smaller effect on the surface of the liquid alloys in comparison to the effect of the transition metal, even though tin has a lower surface tension. Besides, the Butler model has trouble predicting the surface tension for these alloys, most probably because of this coincidence.



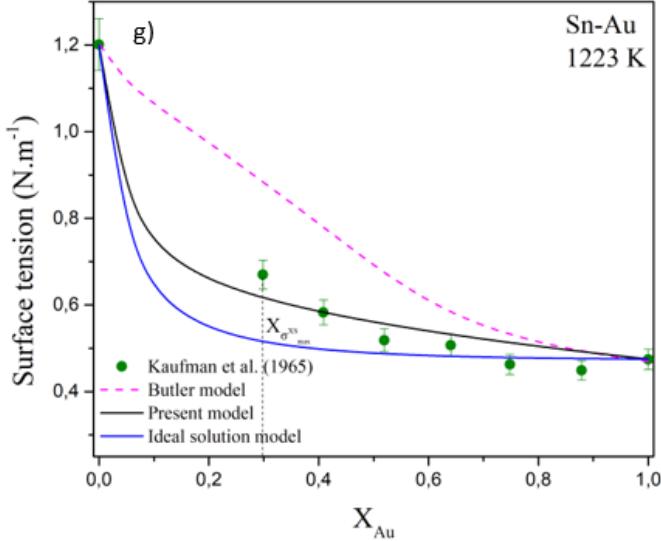
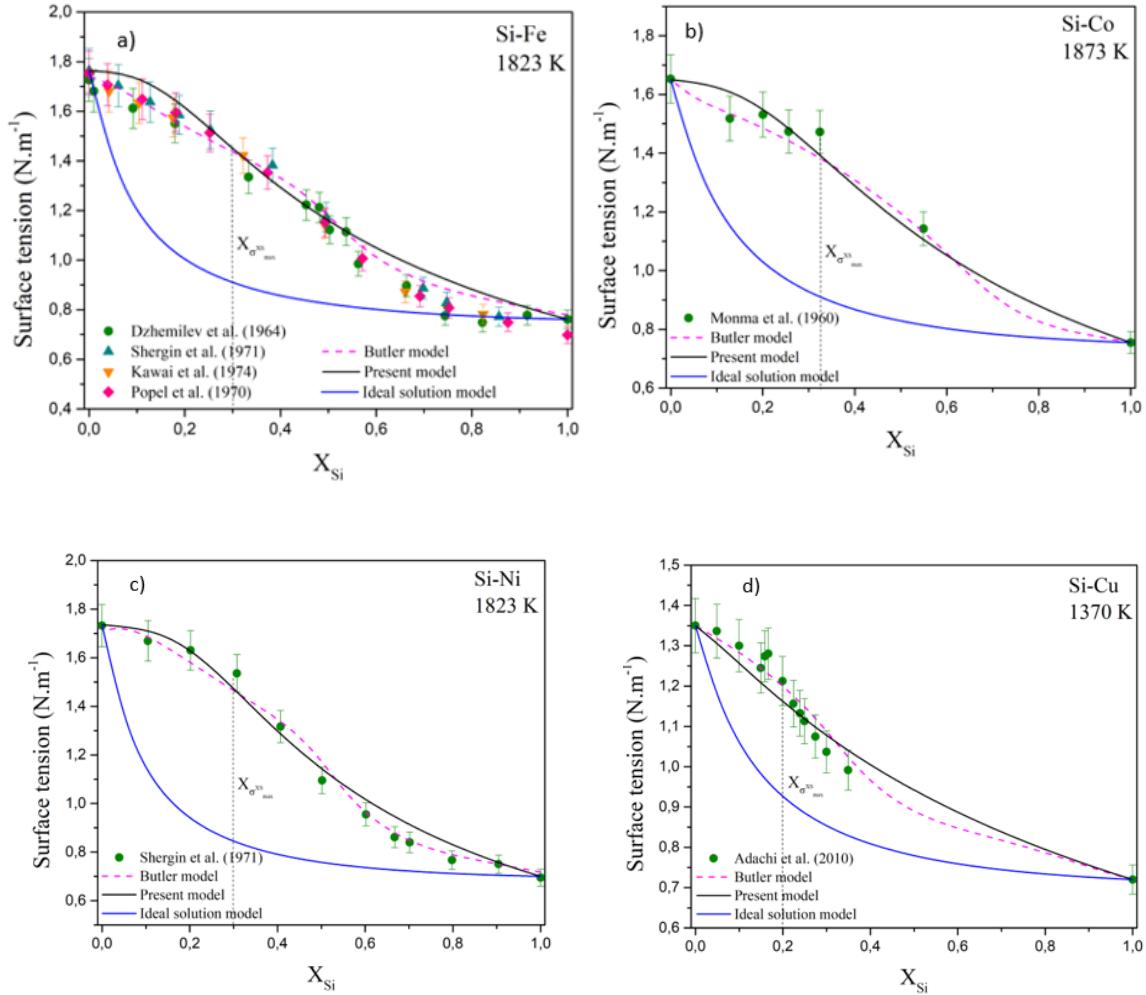


Figure 3.7 : Surface tension of liquid a) Sn-Mn at 1573 K, b) Sn-Fe at 1873 K, c) Sn-Ni at 1773 K, d) Sn-Cu at 1373 K, e) Sn-Zn at 973 K, f) Sn-Ag at 1250 K, g) Sn-Au at 1223 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Eremenko et al. (solid circles) [75] and Nizhenko et al. (solid triangles) [76] for Sn-Mn; Nogi et al. (solid circles) [55] for Sn-Fe; Shergin et al. (solid circles) [77] for Sn-Ni; Ricci et al. (solid circles) [78], Lee et al. (solid triangles) [79], Kawai et al. (solid reversed triangles) [80] and Drath et al. (solid diamonds) [81] for Sn-Cu; Seltz et al. (solid circles) [82] for Sn-Zn; Picha et al. (solid circles) [83] for Sn-Ag; Kaufman et al. (solid circles) [84] for Sn-Au). The iso-composition dash line is the composition $X_{\sigma_{max}^{xs}}$ where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).

Figure 3.7 demonstrates that the Butler model fails to predict the surface tension of Sn-Ni, Sn-Cu and Sn-Au liquid alloys. This behaviour reinforces the hypothesis that the Butler model does not take into account the preponderant aspect of the effect transition metals has on the surface.

3.4.7 TM - Si

The Butler model predicts correctly the behaviour of the surface tension for Si-TM liquid alloys. For each alloy, there is an inflection point at the equimolar composition for Fe-Si, Co-Si, Ni-Si and Cu-Si. For Au-Si liquid alloys, the inflection seems rather positioned at $x_{Si} \sim 0.25-0.33$. Except for Au-Si alloys, the Butler model provides better predictions of the surface tension curve of the Si-TM alloys, even though the fit of the modified Guggenheim model is reasonable accurate.



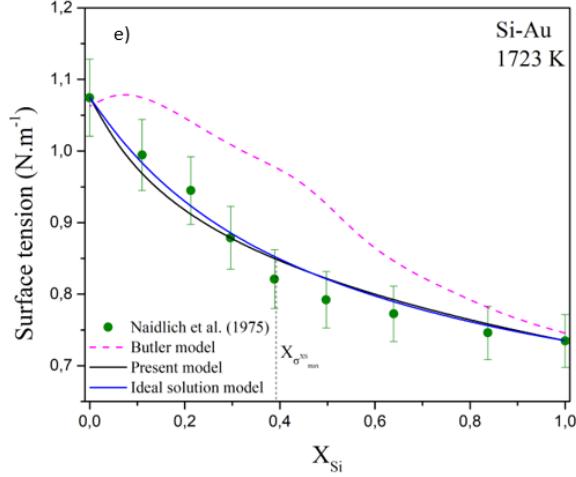


Figure 3.8 : Surface tension of liquid a) Si-Fe at 1823 K, b) Si-Co at 1873 K, c) Si-Ni at 1823 K, d) Si-Cu at 1370 K, e) Si-Au at 1727 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) in comparison with experimental data (Dzhemilev et al. (solid circle) [85], Kawai et al. (solid triangles) [86], Shergin et al. (solid reversed triangles) [87] and Popel et al. (solid diamond) [88] for Si-Fe; Monma et al. (solid circle) [57] for Si-Co; Shergin et al. (solid circle) [77] for Si-Ni; Adachi et al. (solid circle) [89] for Si-Cu; Naidlich et al. (solid circle) [90] for Si-Au). The iso-composition dash line is the composition $X_{\sigma_{\text{max}}^{\text{xs}}}$ where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).

3.4.8 Binary liquid alloys not involving transition metals

In the 61 binary liquid alloys for which experimental data can be found, only three contained alkali metals: alloys with two alkali metals (Cs-Na), alloys with an alkali metal and a transition metal (Li-Zn) and alloys with a post-transition metal (Al-Li). For these three cases, the Butler model does not give accurate prediction of the surface tension curves.

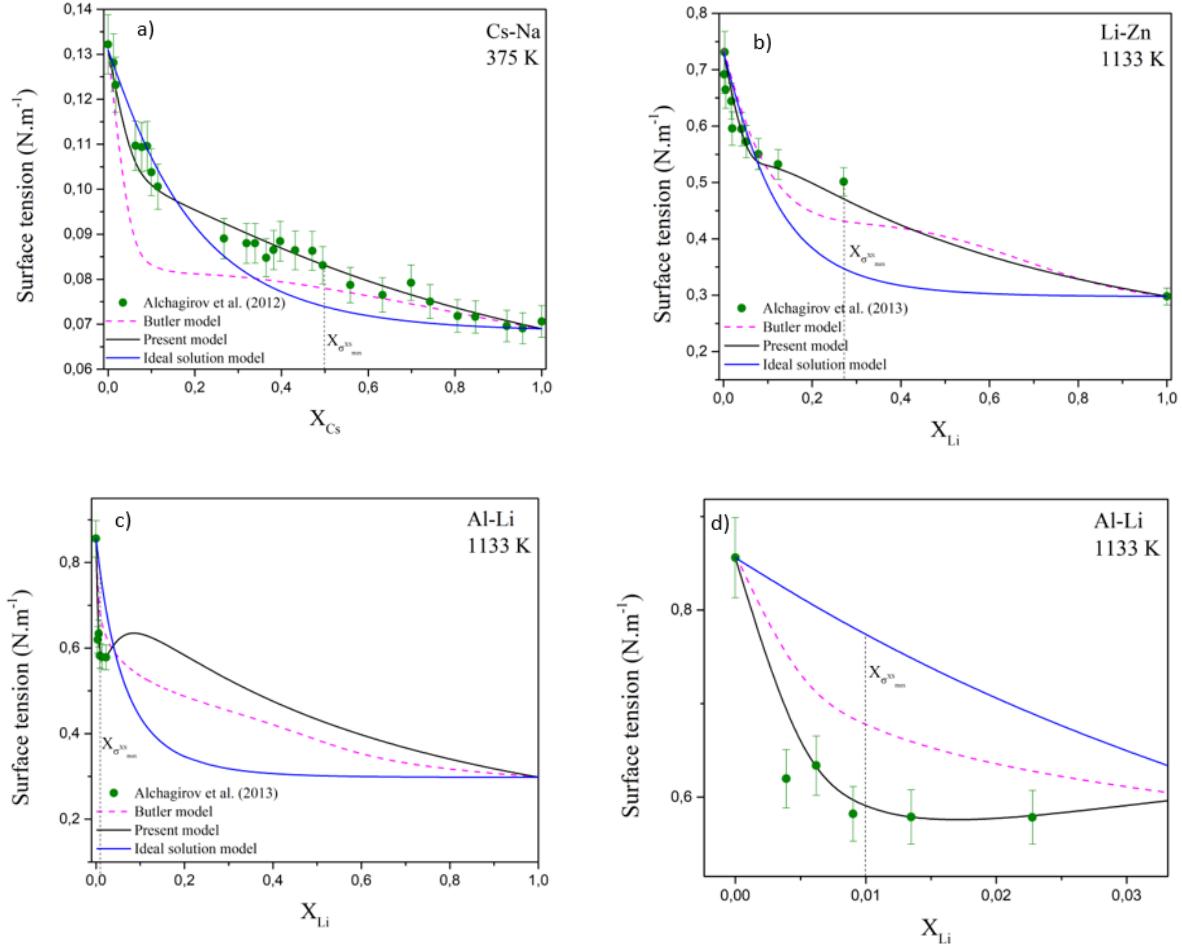


Figure 3.9 : Surface tension of liquid a) Cs-Na at 375 K, b) Li-Zn at 1133 K, c) Al-Li and d) close-up Al-Li at 1133 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Alchagirov et al. (solid circles) [91] for Cs-Na; Alchagirov et al. (solid circles) [92] for Li-Zn and Al-Li). The iso-composition dash line is the composition $X_{\sigma_{\max}^{xs}}$ where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).

For Li-Zn liquid alloy, the predictions given by the Butler model are slightly inconsistent compared to experimental data: the beginning of the slope at $x_{Li} \rightarrow 0$ is too soft and the inflection point is at too high Li content. Our modified Guggenheim model predicts the slope more accurately and the inflection point given by our model is reasonable, giving an error margin within 5% of the

experimental data. Both models are in agreement on the behaviour of the surface tension curve for $x_{Li} > 0.50$.

It is observed experimentally [91] that lithium drastically reduces the surface tension of aluminum. Indeed, the surface tension of “pure” aluminium is reported [91] as 0.856 N.m^{-1} and when adding 1% atomic of lithium, the surface tension then goes down to around 0.6 N.m^{-1} , a 30% decrease. At first glance, the predicted surface tension by the Butler model seems close to the experimental data, but a closer analysis of the Al-rich composition region shows that the model does not represent accurately the very rapid decrease of the surface tension. Moreover, after a sudden decrease, in the range of composition $x_{Li} \sim 0.01\text{-}0.025$, there seems to be a small plateau in the surface tension curve. Both these features can be reproduced by our modified Guggenheim model as seen in Fig. 3.9. Unfortunately, the lack of experimental data for alloys with more than 5% lithium can not confirm or infirm any of the two models for alloys richer in lithium, but the surface tension appears to be more regular, according to both models.

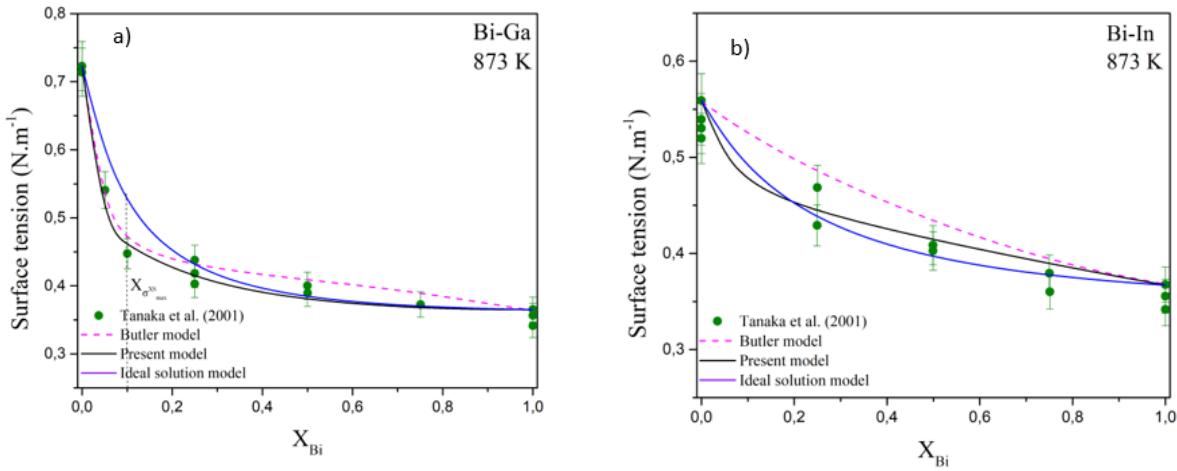
Data for Cs-Na liquid alloys can be found for the entire spectrum of composition. One can see a strong slope when cesium is in small content, then we can observe a break in the surface tension leading to a softer and more regular slope up to pure cesium. The Butler model does not predict correctly the first slope. Contrary to the two other examples, the slope of Butler is here too abrupt and to rectify this error, the break slope is very marked to correct the precision until cesium is in majority. However, our modified Guggenheim model follows perfectly the experimental data of surface tension for this alloy, from low to high sodium concentration.

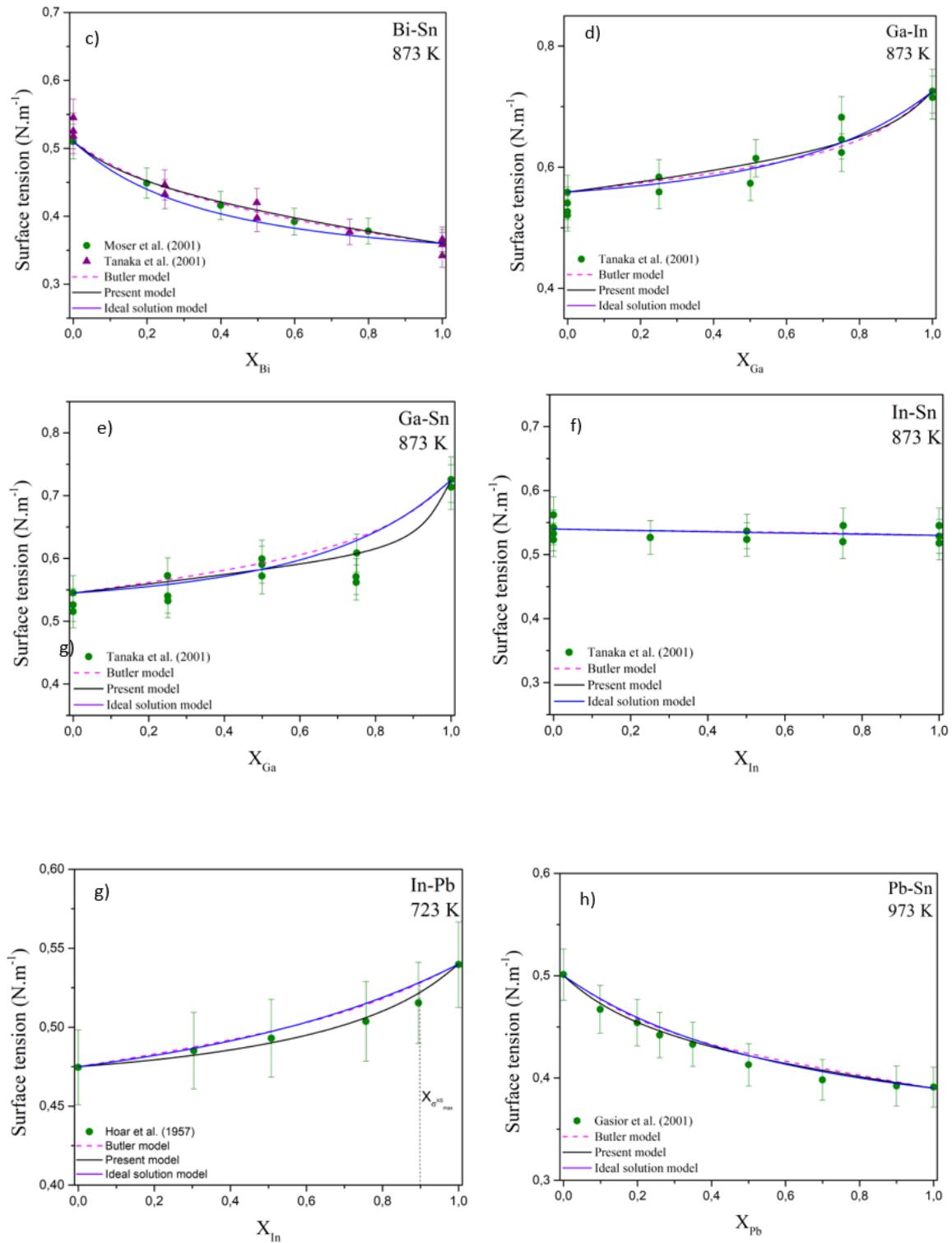
These three liquid alloys exhibit a similar behaviour: for dilute composition in the alkali metal with the lowest surface tension there is a big decrease of surface tension of the alloy, more or less abrupt. Then, the surface tension curve exhibits a narrow break in its slope that then takes a softer and more regular shape form up to the pure alkali. Only the intensity of the slope changes depending on the alloy. We can see that the stronger the slope is, the earlier is the break. Indeed, the intensity of the slope in Cs-Na and Li-Zn liquid alloys is almost the same, and their break can be observed at almost the same composition. However, the slope of Al-Li is much more abrupt than in the two other systems and the break in the slope arrives at lower Li content.

Moreover, the three alloys show a typical behaviour according to our modified Guggenheim model. Indeed, the non-null binary damping on each system is the binary damping of the species with the lowest surface tension. This shows that alkalis, which have a low surface tension in general, tend to stay more on the surface of the alloys. Alkalis therefore demonstrate the normal behaviour of pure elements with the lowest surface tension, but with a bigger effect than the average.

Furthermore, the behaviour of these three kinds of alloys should a priori be similar if the alkali metal is changed. For alloys with two alkali metals, the surface tension curve should stay regular for all of them, and when aluminium is alloyed with an alkali metal, the slope should be very abrupt with a strong decrease as the alkali is added to Al in the liquid alloy.

Within the 61 alloys with experimental collected for this article, 9 systems involve two metalloids or post-transitions metals. Practically all these alloys are regular and quasi-ideal. The Butler model and our modified Guggenheim model predict accurately the surface tension of all of these alloys within a 5% error.





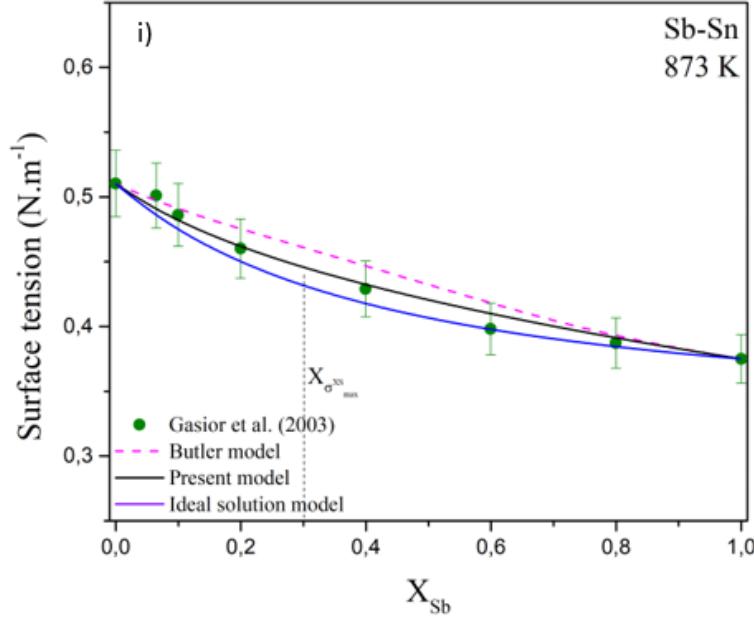


Figure 3.10 : Surface tension of liquid a) Bi-Ga at 873 K, b) Bi-In at 873 K, c) Bi-Sn at 873 K, d) Ga-In at 873 K, e) Ga-Sn at 873 K, f) In-Sn at 873 K, g) In-Pb at 723 K, h) Pb-Sn at 973 K, i) Sb-Sn at 873 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Tanaka et al. (solid circles) [93] for Bi-Ga and Bi-In; Moser et al. (solid circles) [94] and Tanaka et al. (solid triangles) [93] for Bi-Sn; Tanaka et al. (solid circles) [93] for Ga-In, Ga-Sn and In-Sn; Hoar et al. (solid circles) [51] for In-Pb; Gasior et al. (solid circles) [95] for Pb-Sn; Gasior et al. (solid circles) [96] for Sb-Sn). The iso-composition dash line is the composition $X_{\sigma_{xs}^{\max}}$ where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9).

All of these alloys exhibit a typical behaviour, only the Bi-Ga alloy shows a steeper slope within the first ten percent of bismuth before a break, then the surface tension value stays slightly above the surface tension of pure bismuth. It is also the sole alloy in Figure 3.10 which is a “coupled case”: the non-null binary damping is the binary damping of the species with the highest surface tension. Our modified Guggenheim model, as well as the Butler model, succeeds in predicting correctly the surface tension for this alloy, despite its irregular behaviour.

3.4.9 Estimation of the surface tension for alloys with no experimental data

The full analysis of the surface tension curves for the present 61 binary liquid alloys where experimental data are available, it is now possible, for different kinds of alloys (TM-TM, Al-TM, Sn-TM, etc.), to estimate the surface tension of binary liquid alloys for which there is no experimental data available, but that share a transition metal family with systems that are evaluated in the present study. To realize these estimations, we define a new parameter:

$$\kappa = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} \cdot \sigma_{max}^{XS} \quad 3.9)$$

Where σ_{max} and σ_{min} are respectively the highest and the lowest surface tension of the two metals of the studied binary alloy, and σ_{max}^{XS} is the maximum difference of surface tension between experimental data (σ_{Exp}) and the ideal solution model (σ_{ISM} (Eq. 3.4)) such as:

$$\sigma_{max}^{XS} = \left(\frac{\sigma_{Exp} - \sigma_{ISM}}{\sigma_{Exp}} \right)_{X_{\sigma_{max}^{XS}}} \quad 3.10)$$

The binary alloy composition $X_{\sigma_{max}^{XS}}$ at which κ is evaluated will be discussed later in this Section.

Using the ideal solution model (Eq. 3.4), the parameter κ of each binary alloy and the electronic configuration of transition metals (TM) in the systems we already studied, we are capable to generate correlations of the parameter κ with the electronic structure of the TM, depending on the family (line) of this TM, as shown in Fig. 3.11. This can permit us to estimate the surface tension of several kinds of binary liquid alloys: Fe-TM, Co-TM, Ni-TM, Al-TM, Si-TM and Sn-TM. Indeed, for binary liquid alloys between two transition metals (TM-TM), the parameter κ is linear along each number of d electron population (DEP) for each transition metal. For binary liquid alloys between transition metals and post-transition metals, or metalloids (Al-TM, TM-Sn for instance), the parameter κ is linear along each DEP of transition metals until the completed filling of the last electronic layer “d”. Moreover, we assume that the slope of κ with DEP is the same for TM on each row.

On each figure which compares the ideal solution model (Eq. 3.4) and the experimental data, we try to estimate the composition $X_{\sigma_{max}^{XS}}$ that maximizes the value of κ in a given binary system. However, for some binary systems, it was impossible to estimate this composition because either the experimental data were too scattered or because there were not enough experimental data to perform the estimation.

After analysis of $X_{\sigma_{max}^{XS}}$ with Figure 3.2-3.6, we remark that the composition changes according the last electronic layer “s” of the transition metals for Al-TM and TM-TM binary liquid alloys. If only one transition metal has only one electron on its last electronic layer “s” (TM_{s1}), σ_{max}^{XS} is best given at the composition near $X_{TM_{s1}} = 0.7$. If the transition metal with aluminium has its last electronic layer “s” fully filled, or the two transition metals have the same number of electrons on their last electronic layer “s”, σ_{max}^{XS} is best given at a composition near $X = 0.5$.

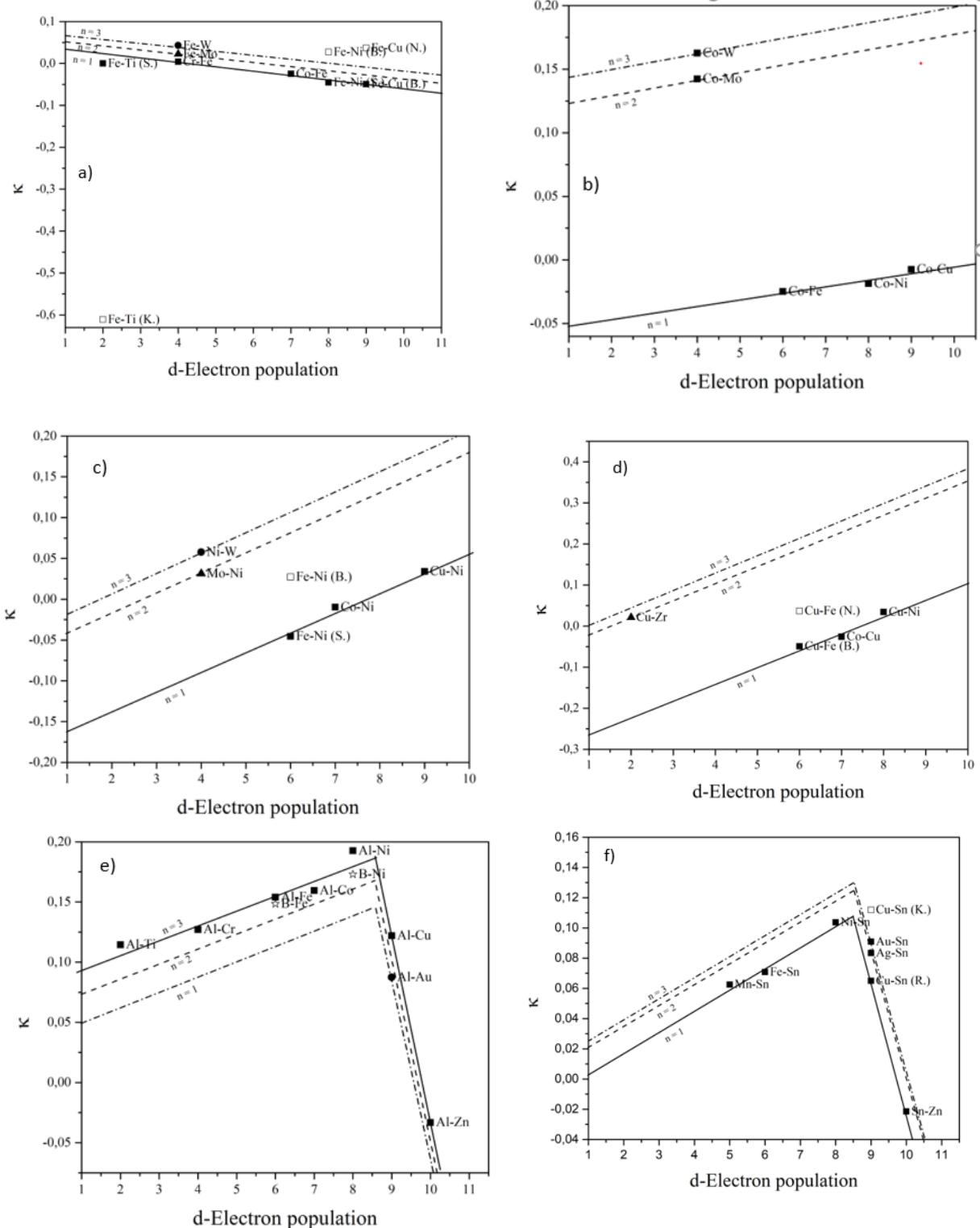
However, Figure 3.7-3.8 show that $X_{\sigma_{max}^{XS}}$ varies between $X_{Si/Sn} = 0.1$ and $X_{Si/Sn} = 0.4$, with nearly half of the studied systems having a value close to $X_{Si/Sn} = 0.3$. Therefore, for TM-Si and TM-Sn binary systems, the composition is assumed to be independent from its electronic configuration and we fixed $X_{\sigma_{max}^{XS}}$ at $X_{Si/Sn} = 0.3$ for all TM-Si and TM-Sn binary liquid alloys. Having fixed the composition and the value of σ_{max}^{XS} , we then suppose a regular bell curve for the excess surface tension σ^{XS} as a function of bulk composition to predict the surface tension of binary TM-TM or TM-X alloys. This is done using the following functions:

$$\text{if } X_{\sigma_{max}^{XS}} = 0.5 \text{ then } \sigma^{XS} = a \cdot X_1^B X_2^B \quad 3.11)$$

$$\text{if } X_{\sigma_{max}^{XS}} \neq 0.5 \text{ then } \sigma^{XS} = b \cdot X_1^B + c \cdot (X_1^B)^2 + d \cdot (X_1^B)^3 \quad 3.12)$$

Where a , b , c and d are adjustable constant for each system (with the constrain that b , c and d are selected to give $\sigma^{XS} = 0$ at $X_1^B = 1$).

From the predicted values of the surface tension curves for binary liquid alloys given above, we calibrate the binary damping factors Ξ_1 and Ξ_2 of the modified Guggenheim model with the same method as before, hence constructing a database of damping factors for many more systems.



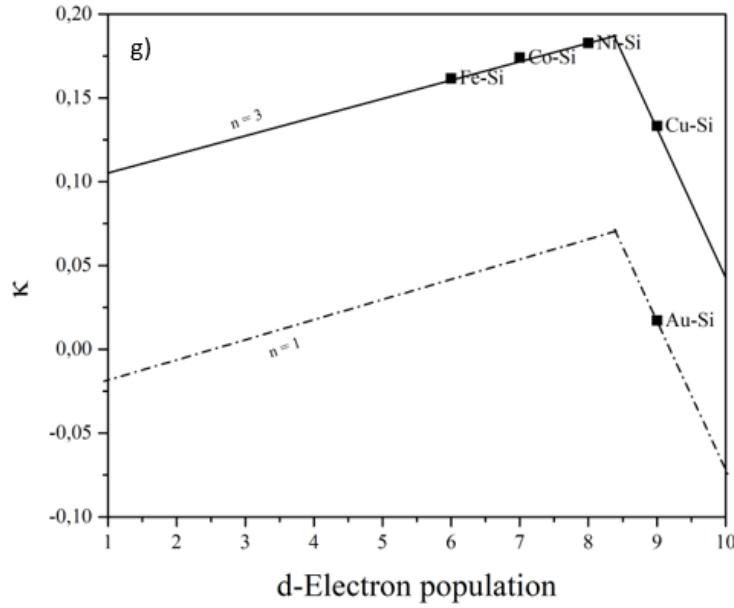


Figure 3.11 : Correlation between the parameter κ and the DEP of the transition metal TM for a) Fe-TM, b) Co-TM, c) Ni-TM, d) Cu-TM, e) Al-TM, f) TM-Sn and g) TM-Si binary alloys. The value of n is the *principal quantum of energy of TM*

For Fe-TM liquid alloys, surface tension data from experimental points of Smirnov et al. [54] (Fe-Ti (S.)) are in line with the correlation shown given in Figure 3.11. The experimental points of Kishimoto et al. [53] are very much out of line $n = 1$, giving more weight to the experimental points of Smirnov et al. in Figure 3.2. One can see that experimental data of Fe-Ni is largely disparate, the error bars for those points should be more than 5%. However, data from Sharan et al. [59] seem to be more accurate than those from Brillo et al. [58] as the correlation between κ and the DEP of the transition metals is correct if only the data from Sharan et al. [59] is considered. Indeed, Figure 3.11 shows that the experimental points of Sharan et al. [59] are in line with the correlations, while the experimental points of Brillo et al. [58] for Fe-Ni are out of line $n = 1$. The experimental points of Sharan et al. [59] seem therefore better than the experimental points of Brillo et al. [58] for Fe-Ni binary system. Our choice to take the experimental data of Sharan et al. [59] for Figure 3.2 is therefore justified. In the same way, Figure 3.11 shows that the experimental points of Nogi et al. [55] for Cu-Fe are out of the line $n = 1$, while the experimental points of Brillo et al. [58] are in line with the correlations. For Cu-Fe binary alloys, the experimental points of Brillo et al. [58]

seems better than the experimental points of Nogi et al. [55]. Similar to Cu-Fe, Fe-Ti and Fe-Ni binary system, Figure 3.11 shows also that the experimental points of Kawai et al. [80] are out of the line $n = 1$ for the Cu-Sn binary system, while the three other set of experimental points are in line with the correlations. The experimental points of Kawai et al. [80] seem worse than the three other set of data for Cu-Sn.

Figure 3.11 shows that, for the first line of the transition metals, the alloys Cr-Fe, Co-Fe, Fe-Ni and Cu-Fe are linear with κ along their DEP in the periodic table. The predictions of Fe-TM binary alloys give a behaviour of the surface tension which is coherent with the other iron binary alloys of Figure 3.2. However, it puzzling to see so many iron alloys with two coupled parameters E_1 and E_2 , or with the “wrong” null parameter (“reversed case”). For iron liquid alloys with available experimental data, none of them show this behaviour, whereas it is the case for 60% of predicted alloys (see Annexe D).

For Co-TM binary liquid alloys, Figure 3.11 shows a linear correlation between the parameter κ and the d-electron population of transition metals. The slope of this correlation is different from the case of iron alloy: being positive while the slope of iron alloys is negative.

The behaviour of the predicted surface tension of Co-TM binary liquid alloys seem also coherent with cobalt binary alloys of Figure 3.4. However, 4 alloys behave differently (Co-Ag, Co-Cd, Co-La and Co-Au). These four alloys are at the extremity of the row of transition metals ($d \rightarrow 1$ and $d \rightarrow 10$). One can suppose that the imprecision of the extrapolation of the correlation at both extremities becomes non-negligible. There are very few experimental data available for the Co-Mo and Co-W and are limited to $X_{Co} > 0.8$. And by supposing σ^{xs} calculated by the equations 3.11 and 3.12, we assume the excess surface tension along the composition. This is perhaps the main reason why the correlation shows some imprecisions when predicting the surface tension of alloys with transition metals too away from molybdenum and tungsten on this respective DEP.

The linear correlation of nickel alloys is of the same type as for cobalt alloys. The parameter κ increases linearly along the line of transition metals. Here the slope is different than for cobalt alloys. It is 3-4 times bigger.

For Cu-Fe, Co-Cu and Cu-Ni liquid alloys, along the period of transition metals the parameter κ increases again linearly. Having experimental points for the Cu-Zr alloy makes it possible to predict the maximum excess surface tension of alloys on the second row of transition metals ($n = 2$). Indeed, the slope is assumed parallel.

In Figure 3.11, between the alloys of the second and the third row for Co-TM, Ni-TM and Fe-TM binary alloys, we note that the interval is the same. Indeed, the parameter κ increases by nearly 0.025 when the principal quantum energy of transition metal increases from 2 ($n = 2$) to 3 ($n = 3$) for Co-TM, Ni-TM and Fe-TM binary alloys when the d-electron population of the transition metal is 1. By supposing that Cu-TM binary alloys behaves in the same way that Co-TM, Ni-TM and Fe-TM binary alloys, we can predict the linear correlation $n = 3$ of that Cu-TM binary alloys.

Furthermore, the slopes of these linear correlation increase along the period of transition metals.

Table 3.1: Assessed values of the slope of the correlations of the figure 3.11 for Fe-TM, Co-TM, Ni-TM, Cu-TM binary alloys.

Alloys	Slope of the correlation ($\times 10^{-2}$), for all three rows ($n = 1, 2, 3$)
Fe-TM alloys	-1.011
Co-TM alloys	0.535
Ni-TM alloys	2.325
Cu-TM alloys	4.29

According to Table 3.1, metals before iron have a more negative slope and metals after copper have a more positive slope.

For Al-TM binary liquid alloys, by comparing κ and the d-electron population of the transition metal in the periodic table, we can see in Figure 11 the linear increase until the complete filling of the last electronic layer “d” where κ has a drastic fall.

Moreover, B-Fe and B-Ni alloys behave the same way as aluminium alloys. The slope is the same and the straight line is slightly below the aluminium line (Figure 3.11). The fact that aluminium is a post-transition metal while boron is a metalloid is very interesting. Indeed, given that our analysis shows that boron and aluminium behave similarly as function of DEP while being of different nature means that this behaviour is independent from the nature of the species and exclusively dependant on the electronic configuration.

For TM-tin binary liquid alloys, comparing experimental data with the ideal solution model highlights a correlation between the excess surface tension and the electronic configuration of the transition metals. Like aluminium, κ increases linearly along the period and when the last electronic layer “d” of transition metals is complete, the excess surface tension falls abruptly.

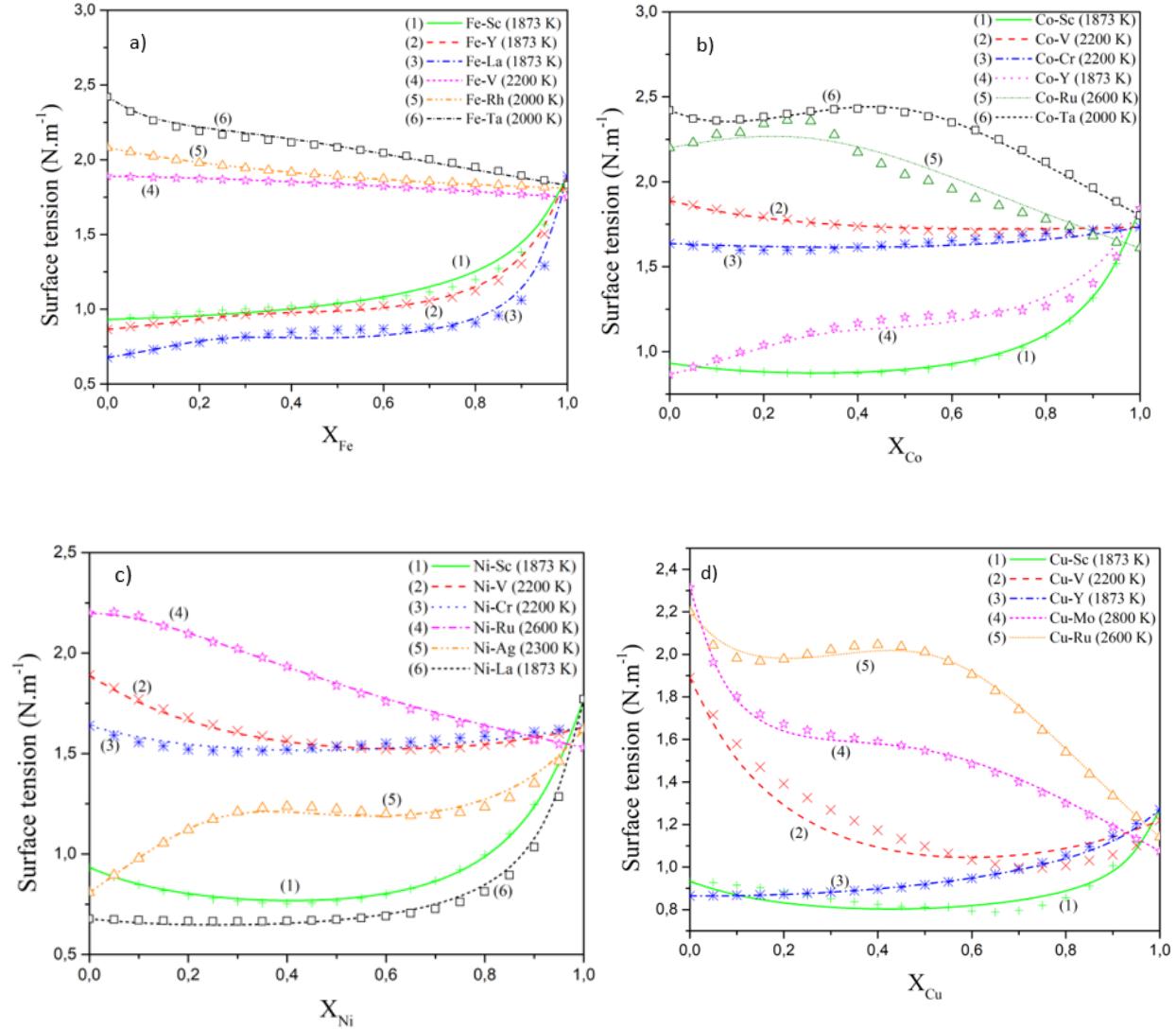
Silicon alloys also exhibit the same behaviour as Al-TM and Sn-TM binary alloys. The parameter κ is linear as a function of DEP for transition metals on the same row until the last electronic layer “d” of transition metals is completed. In order to estimate the decrease slope of Cu-TM in Figure 3.11, we assume that the decrease slope of Sn-TM and Si-TM are the same. This hypothesis is based on the fact that silicon and tin are nearly the same local coordination. By formulating the same hypothesis as before, we can predict the excess surface tension of all these alloys. However, because of the lack of experimental data for alloys between silicon and the second row of the transition metals, it is impossible here to predict correctly these alloys.

With Figure 3.11 and the equations 3.11 and 3.12, it is now possible to estimate the excess surface tension of Fe-TM, Co-TM, Ni-TM, Cu-TM, Al-TM, Si-TM and Sn-TM binary alloys. σ^{xs} is by definition the difference of surface tension between the real surface tension (σ_{Real}) and the ideal solution model (σ_{ISM} (Eq. 3.4)). The real surface tension can therefore be estimated by:

$$\sigma_{Real} = \sigma_{ISM} + \sigma^{xs} \quad 3.13)$$

And after having estimated the real surface tension of these binary alloys, we try to reproduce σ_{Real} with the modified Guggenheim model in the same way that if these binary alloys have experimental points.

All binary damping Ξ_i are listed in Annexe D.



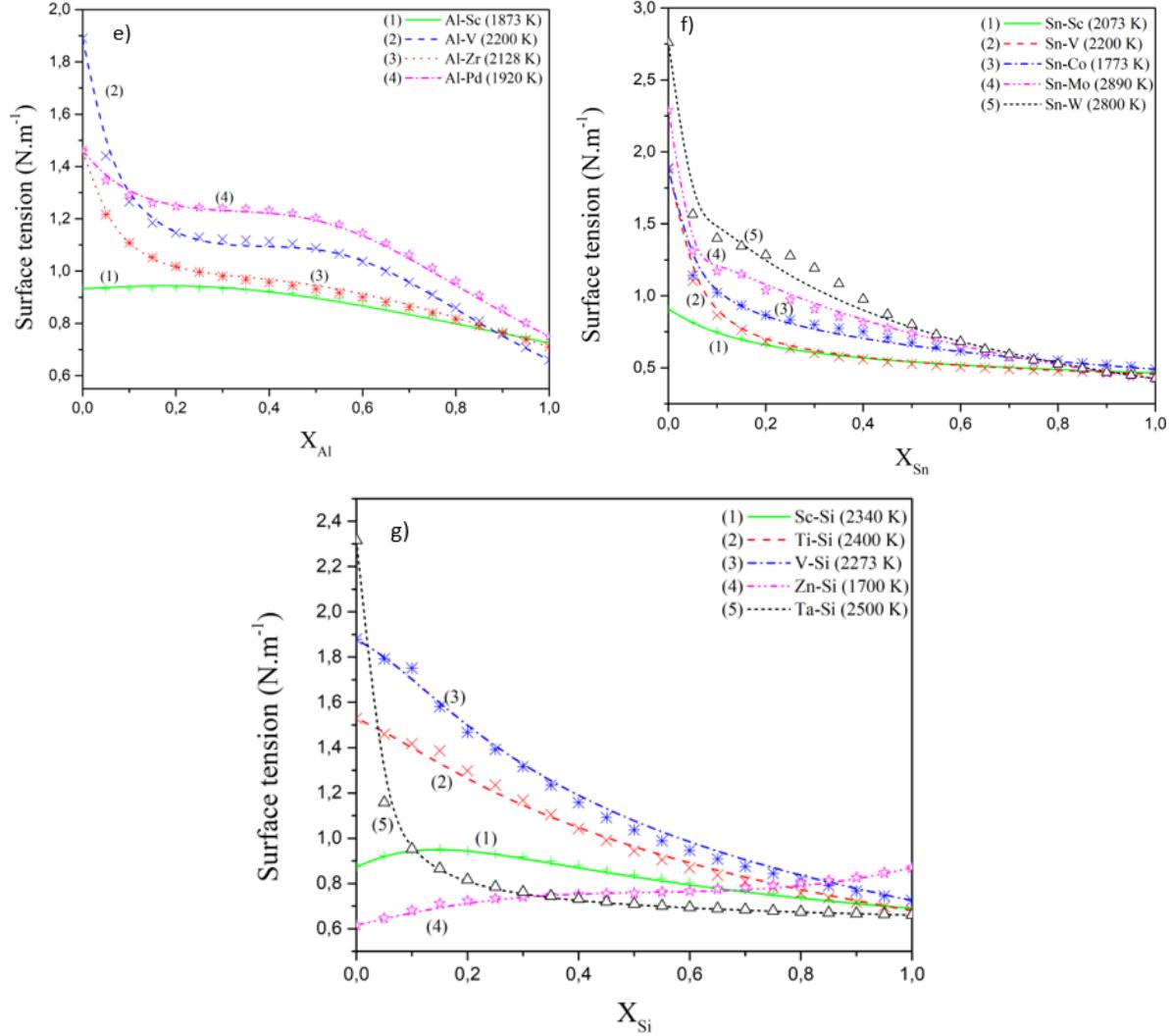


Figure 3.12 : Prediction of the surface tension of a sample of *Fe-TM*, *Co-TM*, *Ni-TM*, *Cu-TM*, *Al-TM*, *Si-TM* and *Sn-TM* binary alloys where no experimental data are available using our modified Guggenheim model.

As one can see, our predictions of surface tension do not exhibit important irregularity. Furthermore, a plateau can be observed for the estimated surface tension of Co-Y, Co-Ru and Co-Ta alloys in Figure 3.12, as described for the surface tension of alloys of molybdenum and tungsten in Figure 4. In the same way, a plateau is observed in Figure 3.12 for the estimated surface tension of Al-V, Al-Zr and Al-Pd, as describe for the estimated surface tension of Al-Fe, Al-Co and Al-Ni in Figure 3.7.

3.5 Discussion

The isothermal surface tension curves of 61 binary alloys where experimental points are available, have been calculated with both the Butler model and our new modified Guggenheim model and comparisons have been made. If an error bar of 5% is applied, the Butler model successfully represents 37 of the 61 systems (60.6%). With an error bar of 10%, the Butler model successfully represents 39 of the 61 systems (63.9%), while this number climbs at 48 (78.7%) if the error bar is set at 15%. In this work, we modified the Guggenheim model with empirical damping factors Ξ_1 and Ξ_2 for each binary system. Successful fits are obtained for 54 out of 61 binary systems (88.5%) if the error bar is set to 5%, while only 1 system (Fe-Ge) is not well reproduced if the error bar is set to 10%. All are reproduced with 15% of error. Typically, the Butler model tends to fail for alloys involving Al, Sn, Au and alkali metals.

The Butler model estimates the surface excess Gibbs energy using the bulk excess Gibbs energy and the β parameter (constant), which is link to the ratio of coordination numbers of elements at the surface vs the bulk. A thermodynamic model is needed to provide the excess Gibbs energy of the bulk. In our modified Guggenheim model, there is no explicit need to have a thermodynamic description of the binary liquid solution, but the values of the Ξ_1 and Ξ_2 damping factors need to be optimized from critically assessed experimental data or, as shown in our paper, fitted on predicted surface tension points obtained from σ_1 , σ_2 , and κ obtained at a meaningful x_i composition. This composition can only be obtained when a family of binary systems involving a transition metal is analysed.

A weakness of the modified Guggenheim model is the estimation of the damping factors (Ξ_i). When the surface tension curves of a binary alloy have a regular behaviour, only the damping of the element with the lowest surface tension is used (i.e. the other one has a value of 0). But in some case the damping is reversed (lowest has a damping factor of 0, while the highest does not) or coupled (both different than 0). These changes of damping show in general a different behaviour of the element on the surface for instance for aluminium alloys or tin alloys. The modified Guggenheim model is very flexible but needs experimental data to predict correctly the surface

tension curve. No such flexibility is given by varying the “ β ” parameter of the model of Butler (variation that can be outside the physical range of the ratios of coordination numbers, β must be between 0.5 and 1 [37]): the rate of success of the Butler model is still poorer.

Indeed, even by optimizing β for each system, the Butler model remains less accurate than our model. And whatever value of β you choose, the Butler model cannot predict the surface tension of some alloys such as Al-Ni, Co-Mo or Fe-Sn. In addition, except when equal to 0.83, all of the β parameters fall outside the physical range. Therefore, by optimizing β , the accuracy of the model of Butler is better but remains lower than the accuracy of our model, β loses its physical meaning and there is no relationship predicting optimized β . It is therefore preferable to keep β equals to 0.83.

In order to estimate the surface tension of a given binary system involving transition metals, the ideal solution model proposed in this work may be a promising technique, thanks to the use of the κ parameters obtained in X-TM alloys ($X = \text{TM, Al, Si or Sn}$) and observed trends in the position of the transition metals on the periodic table. This correlation shows that the last electronic layers “d” and “s” have a huge effect on respectively the value of the maximal excess surface tension and the composition where this excess surface tension is typically positioned in a given alloy family. It allows to predict the surface tension curves of a lot of alloys where no data are available and assess the values of damping factors (Ξ_i) of the modified Guggenheim model even if experimental data are not available. Using the same “quality assessment” as before, the modified Guggenheim model was able to reproduce with 85% of success (with a 5% error bar) the predicted surface tension curves estimated with the ideal solution model and the κ parameters. However, the behaviour of some predicted surface tension curved for the alloys seems dubious. It is particularly the case for the transition metals at the extremity of lines of the periodic table ($d = 1, 9$ and 10). It is surely due to the imprecision of the correlation slope which can becomes non-negligible at extremities. Nevertheless, the prediction of the first line is in general very good because more data are available for the alloys in this line.

The accuracy of the modified Guggenheim model is satisfying for the majority of alloys with data. We saw irregularities that the model of Butler cannot predict but our model can, for instance in tin-

alloys where the case is almost always reversed (see above) or in aluminium alloys where the case is in general coupled (both Ξ_1 and Ξ_2 are different than 0). The large dependence of the electronic configuration on the prediction of the surface tension curves of binary alloys is also a significant step in the knowledge of the surface tension.

We will show in upcoming papers that the modified Guggenheim model can be applied to molten salt binary mixtures. The model will also be modified for higher order systems using the assessed damping factors.

3.6 Acknowledgements:

This work was supported by the funding of Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada Graduate Scholarship- Master's and the Rio Tinto Alcan Research Fellowship.

3.7 Nomenclature

σ : Surface tension of the liquid phase

σ_{Exp} : Experimental surface tension

σ_{ISM} : Surface tension predicted by the ideal solution model

σ_{min} : Surface tension of the species with the lowest surface tension in a binary system

σ_{max} : Surface tension of the species with the highest surface tension in a binary system

σ^{XS} : Difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model

σ_{max}^{XS} : Maximum difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model

$X_{\sigma_{max}^{XS}}$: Composition to which $\sigma^{XS} = \sigma_{max}^{XS}$

σ_i : Surface tension of species i

Ξ_i : Damping factor of the species i

μ_i^S : Surface chemical potential of species i

μ_i^B : Bulk chemical potential of species i

S_i : Molar surface of species i

x_i^S : Surface composition of species i

x_i^B : Bulk composition of species i

G_i^S : Surface partial excess Gibbs energy of species i

G_i^B : Bulk partial excess Gibbs energy of species i

V_m : Molar volume of the system

β : Constant of the Butler model

κ : New parameter describing $\frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} \cdot \sigma_{max}^{XS}$

R : Ideal gas constant

T : Temperature (K)

S : Molar surface of the system

N_A : Avogadro number

TM : Transition metal

CHAPITRE 4 ARTICLE 2: PREDICTING THE SURFACE TENSION OF TERNARY AND HIGHER ORDER METALS AND SEMIMETALS ALLOYS USING A MODIFIED GUGGENHEIM MODEL

Mathieu Vermot des Roches, Aïmen E. Gheribi², and Patrice Chartrand

CALPHAD

Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT) - Polytechnique Montréal, Department of Chemical Engineering, P.O. Box 6079, Station Downtown, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada

4.1 Abstract

Even though there exists several models for predicting the composition dependence of the surface tension, they show several limitations and none of them can predict accurately the surface tension for all types of systems. In order to alleviate these limitations, we have proposed in the previous paper [Ref inserted by the editor] a modification of the Guggenheim model of ideal mixtures to incorporate the difference of short range ordering between the surface and bulk. The model can represent accurately the surface tension of all types of metals, semimetals and semiconductors. The aim of this work is to extend the model to ternary and higher order systems. Without introducing any new parameters, i.e. by considering only the binary parameters of the previous model, we show that the extended model provides an accurate prediction of the surface tension of ternary metal and semimetal alloys for which experimental data are available.

Keywords: Surface tension, Liquid metals, Liquid Semimetals, Ternary alloys, Guggenheim surface tension, Surface short range ordering

² corresponding author: Aïmen E. Gheribi aimen.gheribi@polymtl.ca

4.2 Introduction

The surface tension is one of the most important physical properties for several fundamental and practical applications. It is well known that the knowledge of the surface tension of liquid metals multicomponent alloys is critical in the design of several industrial processes. In the field of nanoscience, the surface tension also plays an important role as it is the key property describing the size effect upon the Gibbs energy of liquid phases. Thus, it strongly influences the phase equilibria at small scale. For this reason, efforts are made nowadays to maintain a reliable surface tension database for transition and light metals alloys systems. Similarly to the computation of phase equilibria, made possible by the use of extensive multicomponent Gibbs energy models (with a Gibbs energy minimization technique), it is in principle possible to build a database of model parameters for the surface tension as a function of composition and temperature utilising the CALPHAD [97] (Calculation of Phase Diagram) method. However, due to a lack of experimental data, and because there is no general formalism valid for all types of systems (metals, semi-metals, non-metals) yet, this method cannot be employed. In a recent publication, we proposed a new formalism [reference will be inserted by the Editor] based on the Guggenheim model [49] for ideal binary mixtures, which includes parameters taking into account the surface short range ordering. The model was tested on 61 binary systems (transition metals, alkali metals, semi-metals) and its reliability has been proven as it is able to represent accurately the surface tension of more than 90 % of cases, with an error less than 10 %. For ternary alloys, a severe lack of experimental data is observed. Having a reliable multicomponent model able to predict the surface tension is thus highly desirable. The aim of this work is to partially fill up this gap and to propose an extension of our model for ternary and higher order systems. As for thermodynamic properties, it is possible to attempt a prediction of ternary and higher order system properties from those of binary systems, using an extrapolation method. Geometric methods such as Kohler, Muggianu or Toop [98] are extensively employed to predict the Gibbs energy of ternary and higher order phases from binary excess Gibbs energy parameters. Unfortunately, applying such model to the surface tension is not possible: the predictions are not accurate. This is mainly due the non-regular shape of the surface tension vs. composition (in many important binary liquid alloys), as opposed to the Gibbs energy which usually exhibits a quasi regular shape for the vast majority of liquid metals alloys.

In this work, our model of surface tension, the modified Guggenheim model, is extended from binary systems to ternary systems. This is done without introducing any more adjustable parameters, *i.e* no experimental information on the surface tension of ternary alloys is required. The surface tension is extrapolated from binary to higher order systems directly. There is a good agreement between the predicted surface tension via the proposed model and that of systems for which experimental data are available.

4.3 Model formulation

In our previous paper [Reference will insert by the editor] it has been shown that the surface tension of binary metallic and non-metallic mixtures can be expressed as follows:

$$\sigma(T, x_i^B) = -\frac{RT}{S(T, x_i^B)} \cdot \ln \left[x_i^B \cdot e^{-(1+x_2^{S,id}(T, x_i^B) \cdot \varepsilon_1) \cdot \frac{\sigma_1(T) \cdot S_1(T)}{RT}} + x_2^B \cdot e^{-(1+x_1^{S,id}(T, x_i^B) \cdot \varepsilon_2) \cdot \frac{\sigma_2(T) \cdot S_2(T)}{RT}} \right] \quad 4.1)$$

Where x_i^B , x_i^S , σ_i and S_i are respectively the bulk and surface compositions, the surface tension, the molar surface of species i . ε_i is the damping factor of species i . The molar surface is defined as [46]: $S_i = 1,091 \cdot N_A^{1/3} \cdot V_{m,i}(T, x_i^B)^{2/3}$ where $V_{m,i}$ is the molar volume of species i . The total molar surface is calculated the same way, assuming a linear relationship with composition: $S = 1,091 \cdot N_A^{1/3} [\sum_i x_i V_{m,i}(T, x_i^B)]^{2/3}$. In the original Guggenheim model for the ideal mixtures, $\varepsilon_i = 0$. These parameters were introduced to incorporate the difference between the short-range ordering between the bulk and surface. $x_i^{S,id}$ are the ideal surface compositions defined through the difference of surface tension between bulk and surface as: [46]

$$x_i^{S,id}(T, x_i^B) = \frac{x_i^B}{x_i^B + x_j^B \cdot e^{\frac{S(T, x_i^B)}{RT} [\sigma_i(T) - \sigma_j(T)]}} \quad 4.2)$$

From Eq. 4.2, one can see that for an ideal system, the more the surface tension of the element is small compared to other elements, the more the surface segregation of a given element is important. Assuming that, at the surface, the interaction between each species can be approximated by those of each binary sub-system in the mixture, the above definition of the ideal surface composition for binary system (Eq. 4.2) can be generalised for multicomponent systems as:

$$x_i^{s,id}(T, x_i^B, x_j^B, \dots) = \frac{x_i^B}{x_i^B + \sum_{j \neq i} x_j^B \cdot e^{\frac{s_{ij}(T, x_i^B)}{RT} \cdot [\sigma_i(T) - \sigma_j(T)]}} \quad 4.3)$$

It is of course possible to build a model by considering, as for binary systems, adjustable ternary parameters to account the specificity of the surface short range ordering at the surface. In the present situation, a severe lack of data for most ternary systems makes such approach impossible. In this context, to generalise our model for multicomponent systems, greater emphasis is placed on considering binary parameters only. Our goal is to build a predictive formulation of the composition dependence of the surface tension of ternary and higher order systems to fill up the gap left by missing experimental data. Generalizing our model (Eq. 4.1) by considering only binary parameters, and not higher order ones, leads to:

$$\sigma(T, x_i^B, \dots) = -\frac{RT}{S(T, x_i^B)} \cdot \ln \left[\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} x_i^B \cdot e^{-\left(1+x_j^S(T, x_i^B, ij) \cdot \varepsilon_i^{ij}\right) \cdot \frac{\sigma_i(T) \cdot S_i(T)}{RT}} \right] \quad 4.4)$$

The question now becomes whether Eq. 4.4 is valid or not for ternary and higher order alloys.

4.4 Results and discussion

The proposed model, given by Eq. 4.4, has been tested for all metal and semimetal ternary mixtures for which experimental data are available. The systems studied in this work are listed in Table F.1 (Annexe F), along with unary physical properties (surface tension and molar volume) at the temperature where the experiments were performed, and the binary model parameters (taken from our previous paper [reference will be inserted by the Journal]) allowing to predict the surface tension of the ternary systems. We have compared the surface tension predicted by the proposed

model (Eq. 4.4) to the available experimental data. *Figures G.1 to G.13 (Annexe G) represent, for every ternary system, both the predicted iso-surface tension and the relative error between the experimental data and the model's predictions.* In order to have a clear picture of the model's predictive capability, we also present in Table F.2 (Annexe F) the population of experimental data versus the model's accuracy. We report three types of populations: $E < 5\%$, $E < 10\%$ and $E > 15\%$. Both $E < 5\%$ and $E < 10\%$ represent the percentage of experimental data matching with our model's predictions, with less than 5 % and 10 % discrepancy respectively. Lastly, $E > 15\%$ represents the percentage of experimental data population showing a discrepancy with the model prediction higher than 15 %.

Generally, the model shows a very good predictive capability for all systems. More than 82 % of experimental data belongs to the $E < 10\%$ ensemble, thus within the error bars. Predictions for the Cs-K-Na system are the less accurate than other systems, with quite a large of number of them in the $E > 15\%$ ensemble, about 15 %, and a relatively small number in the $E < 10\%$ ensemble of experimental data population, about 70 %. However, note that the surface tension of alkalis is very low compared to other metals, therefore the relative experimental error is susceptible to be higher. The number of predictions in $E < 10\%$ for the Cr-Fe-Ni, Cu-Fe-Mo and Ag-Al-Cu systems is also about 70 %, even if predictions in $E > 15\%$ are negligible. Experimental error generally lies between 10 % and 20 %, we have observed errors in our model's predictions higher than these values for only the 3 systems previously mentioned. Nevertheless, for those particular systems, the presence of impurities like oxygen, sulphur or phosphorous could drastically affect the surface tension, especially for Al, Fe, Cr and Ni as they have a high affinity with oxygen. For example, aluminium has a big affinity with oxygen, a few ppm of oxygen can drastically decrease the surface tension of aluminum, going from 1.15 N.m⁻¹ (pure) to 0.85 N.m⁻¹ (oxygen saturated), close to the melting point [99]. In general, to predict accurately the surface tension of ternary systems, one must have at least an accurate value of the surface tension of each endmembers in the mixture. In this sense, the knowledge of the oxygen level is highly desirable to ensure the good predictive capability of the model. The 30 % of experimental population out of the $E < 10\%$ ensemble observed for Cr-Fe-Ni, Cu-Fe-Mo and Ag-Al-Cu systems could be partially explained by the presence of impurities.

Overall, the accuracy of the proposed model, given by Eq. 4.4 is good for all studied ternary systems. This confirms the validity of not only the physical assumptions behind the formulation of the present model, but also of the formulation of the surface tension of binary mixtures presented in the first paper [citation will be added by the journal], as no experimental information relative to the surface tension of the ternary systems is required.

4.5 Conclusion

After having proposed a new reliable model describing accurately the surface tension of metal, semimetal and semiconductor binary mixtures, in this work, we have extended the model's capability to ternary and higher order systems, without considering ternary and/or higher order parameters. This make the proposed model, given by Eq. 4.4, predictive with regards to ternary and higher order systems. Comparisons between the model's predictions for metallic and semi metallic ternary alloys and experimental data show its good predictive capability. Predictions for about 82 % of experimental data point are within a 10 % error, which is lower than the usual experimental error bars, i.e. between 10 % and 20 %. The remaining 18 % of experimental data agree with the present model with an error of 15 % or less. This gives a high confidence level on the predictive capability of Eq. 4.4, not only for ternary systems, but for higher order metallic systems as well.

In summary, along with our first publication [reference will be inserted by the Journal], we have proposed a database for the surface tension of multicomponent metallic and semimetallic alloys. Indeed, from the surface tension of pure elements as a function of temperature and impurity level (in particular oxygen) and the binary model parameters given in our first paper [reference will be inserted by the Journal], we have shown that the surface tension can be predicted with a good accuracy, close to the typical experimental error bars.

We hope that this work will find a positive outcome for several practical applications, in particular for industrial process design.

4.6 Acknowledgements:

This work was supported by the funding of Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada Graduate Scholarship- Master's and the Rio Tinto Alcan Research Fellowship. The authors would like to thank Eve Bélisle for constructive criticism of the manuscript.

CHAPITRE 5 APPLICATION DU MODÈLE DE GUGGENHEIM MODIFIÉ POUR LES MÉLANGES DE SELS FONDUS

Le modèle de Guggenheim modifié a donc été justifié au chapitre précédent pour les alliages métalliques. L'interface bain-métal du procédé Hall-Héroult qui est étudié est composée d'une phase métallique et d'une phase de sels fondus. Afin de connaître la tension de surface de ces deux phases, il est maintenant nécessaire d'avoir un modèle satisfaisant concernant les systèmes de sels fondus. La même approche sera utilisée pour la prédiction de la tension de surface des sels fondus, c'est-à-dire que le modèle de Guggenheim modifié sera proposé pour ces systèmes et sera comparé aux données expérimentales disponibles et au modèle de Butler-Tanaka. Il est à noter que de la même manière que précédemment, de nombreux systèmes de sels fondus seront étudiés afin de valider le modèle. En effet même si les sels présents dans le bain électrolytique seront étudiés plus particulièrement, de nombreux autres sels fondus seront étudiés aussi pour une analyse globale du modèle de Guggenheim modifié sur les systèmes de sels fondus. De plus les sels étant beaucoup plus résistants aux impuretés et notamment à l'oxygène, la problématique du taux d'impuretés dans l'espèce étudiée est ici négligeable, la tension de surface de l'espèce peut être celle considéré de l'espèce pure.

Tout d'abord les mélanges binaires de sels simples seront étudiés. Après la vérification de la bonne précision de ces systèmes, le modèle sera analysé sur les mélanges de sels complexes. Puis le modèle sera appliqué au procédé Hall-Héroult et notamment sur le cas de la cryolithe. C'est une application nécessaire pour la bonne compréhension et connaissance du procédé. En effet la cryolithe est l'espèce essentielle pour le bon fonctionnement du procédé. Et pour finir quelques cas de sels fondus ternaires cryolithiques seront étudiés.

Pour rappel, le modèle de Guggenheim modifié est de la forme :

$$\sigma = -\frac{R.T}{S} \cdot \ln \left(x_1^b \cdot e^{-(1+x_2^s \cdot \Xi_1) \cdot \frac{\sigma_1 \cdot S_1}{R.T}} + x_2^b \cdot e^{-(1+x_1^s \cdot \Xi_2) \cdot \frac{\sigma_2 \cdot S_2}{R.T}} \right) \quad 5.1)$$

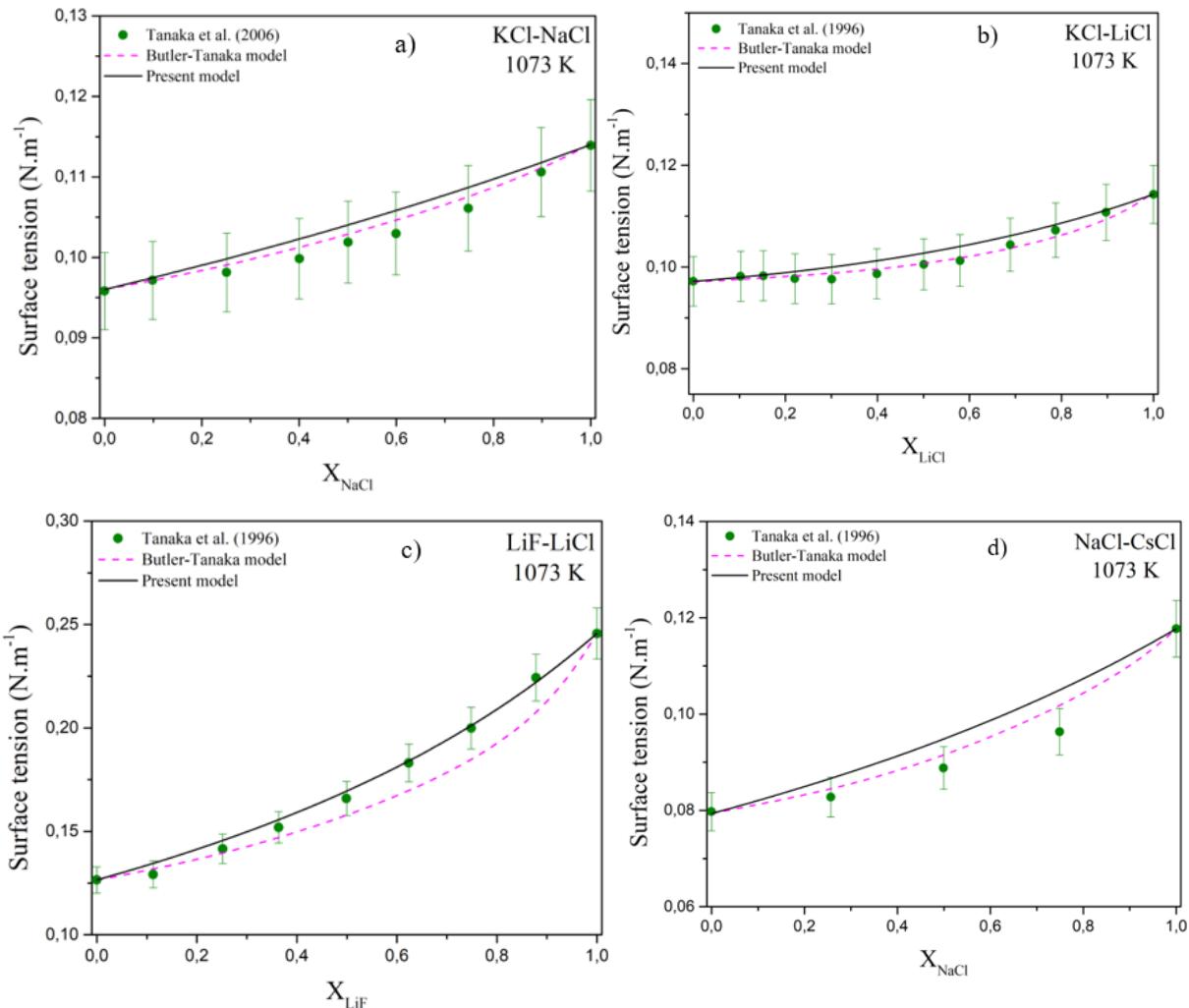
Avec x_i^b , x_i^s , σ_i , S_i et Ξ_i respectivement la composition de bulk et de surface, la tension de surface, la surface molaire et le poids de l'espèce i .

Les procédures de calcul du modèle sont expliquées chapitre 3.

5.1 Mélanges binaires de sels fondus simples

Pour le modèle de Guggenheim modifié, il n'y a aucune modification du modèle lorsque les systèmes deviennent des sels fondus, contrairement au modèle de Butler qui a dû être modifié par Tanaka. Au contraire, pour les systèmes de sels fondus simples, le modèle est en plus simplifié par rapport aux alliages métalliques. En effet, pour chaque système, les poids des sels mis en jeu sont tous nuls. La solution est donc idéale et le modèle peut s'écrire de la forme:

$$\sigma = -\frac{R.T}{S} \cdot \ln \left(x_1^b \cdot e^{-\frac{\sigma_1.S_1}{R.T}} + x_2^b \cdot e^{-\frac{\sigma_2.S_2}{R.T}} \right) \quad 5.2)$$



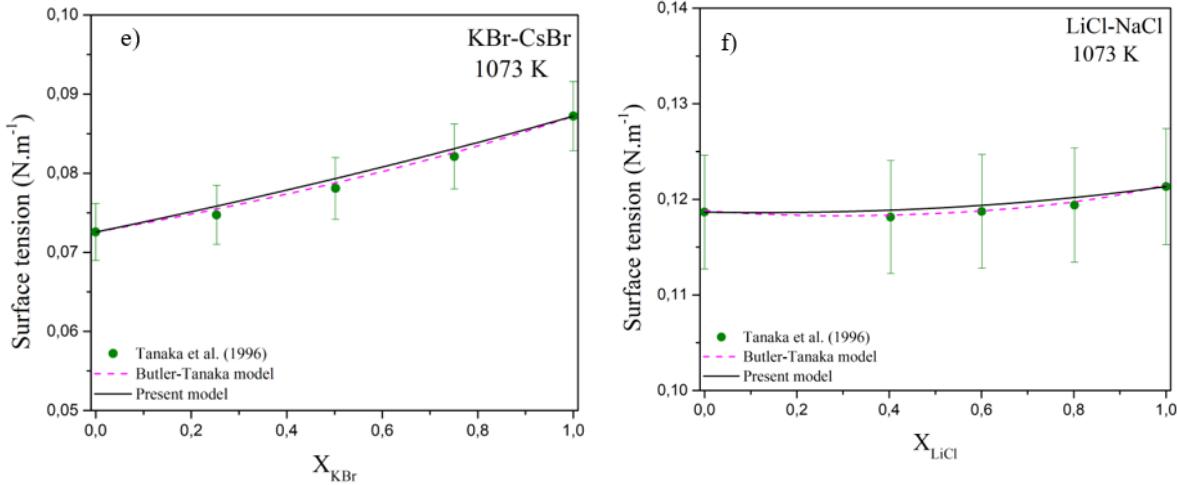


Figure 5.1 : Tension de surface calculée par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu, c'est-à-dire a) KCl-NaCl b) KCl-LiCl c) KBr-CsBr d) LiCl-NaCl e) LiF-LiCl f) NaCl-CsCl à 1073 K. Les données expérimentales sont mesurées par [100] pour KCl-NaCl et par [42] pour les autres systèmes.

Les exemples de la figure 5.1 ci-dessus montrent la très bonne précision des modèles de Butler-Tanaka et de notre modèle de Guggenheim modifié. En effet la majorité des exemples suivent très précisément les points expérimentaux. On remarque de plus que dans tous les systèmes montrés à la figure 5.1, le modèle de Guggenheim modifié est toujours légèrement supérieur à la prédiction du modèle de Butler-Tanaka. Cela veut donc dire que lorsque le modèle de Butler-Tanaka sous-évalue légèrement la tension de surface, notre modèle est juste (comme pour LiF-LiCl) mais lorsqu'il surévalue l'expérience, notre modèle surévalue légèrement plus la tension de surface (comme pour NaCl-CsCl). Sur les systèmes de sels fondus simples, les deux modèles sont équivalents mais l'avantage de notre modèle est sa simplicité par rapport au modèle de Butler-Tanaka. En effet le modèle de Butler est déjà un système assez complexe et ne peut être résolu que numériquement. Et pour le bon fonctionnement du modèle sur les sels fondus, Tanaka a ajouté un terme prenant en compte les rayons ioniques des espèces. Au contraire notre modèle est simplifié pour les systèmes de sels simples. En effet, tous les poids de notre modèle sont nuls, ce qui donne un système idéal pour ces systèmes. Notre modèle peut se résoudre analytiquement et est plus simple à mettre en œuvre pour un résultat similaire.

Les sels simples mis en jeu dans le bain électrolytique fonctionnent de la même manière que les systèmes de la figure 5.1. Notre modèle surévalue légèrement la prédition de Butler-Tanaka et les poids sont tous toujours nuls.

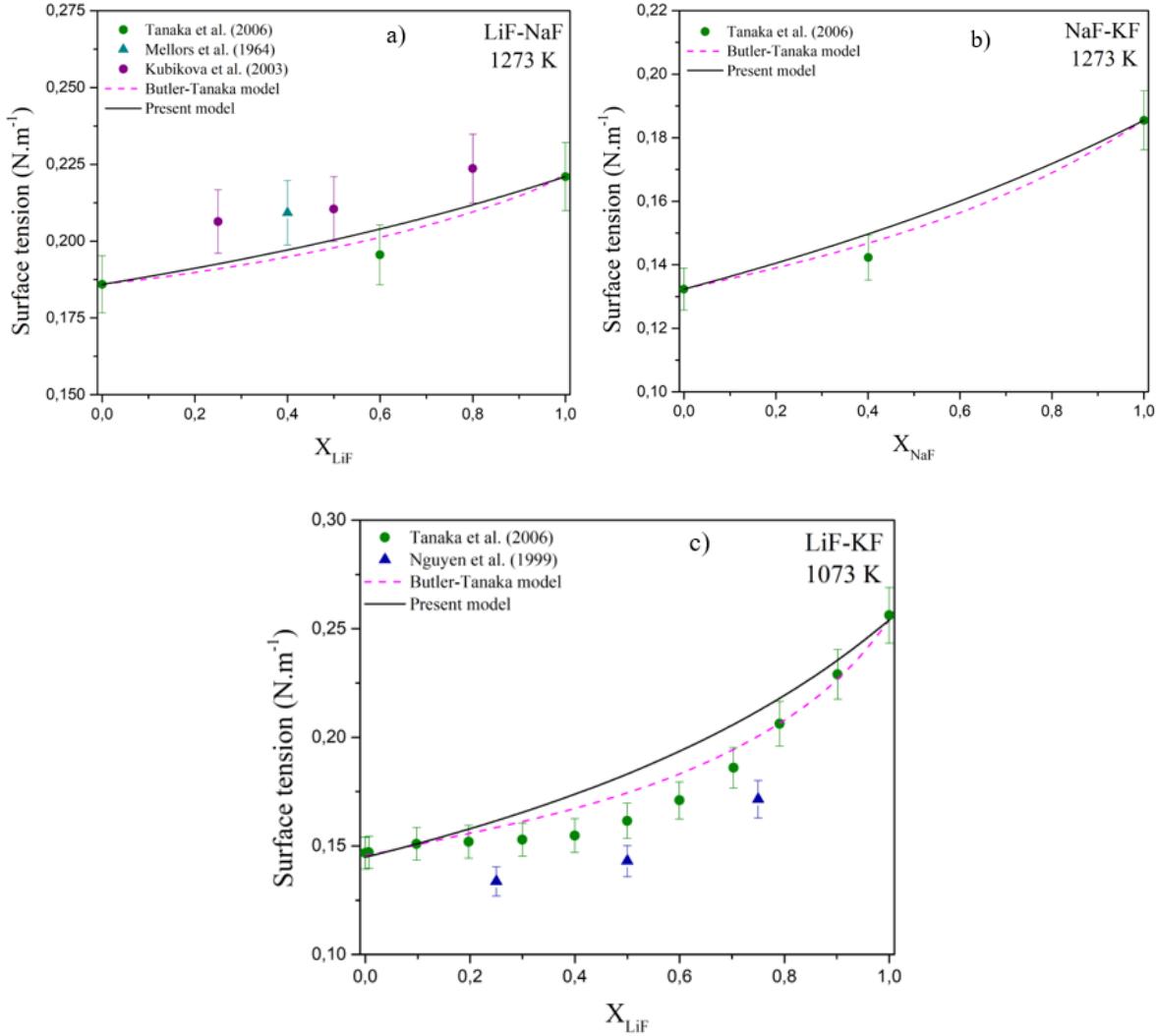


Figure 5.2 Tension de surface calculée par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu, c'est-à-dire a) LiF-NaF à 1273 K b) NaF-KF à 1273 K c) LiF-KF à 1073 K. Les données expérimentales sont mesurées par [100] [101] [102] pour LiF-NaF, par [100] pour NaF-KF et par [100] [103] pour LiF-KF

Il est à noter ici que les systèmes binaires LiF-NaF et NaF-KF sont à une température très proche de la température de travail du procédé Hall-Héroult qui est d'environ 960°C. Les tensions de

surface représentées ici seraient donc très proches de celles qui seront dans le bain électrolytique lors de la production de l'aluminium.

5.2 Mélanges binaires de sels fondus complexes

Après avoir étudié les cas des systèmes binaires de sels fondus simples; les sels fondus plus complexes, tels $MgCl_2$ ou encore CaF_2 , vont maintenant être traités. Contrairement aux mélanges de sels fondus simples, le système n'est pas idéal. Il est en effet nécessaire d'utiliser les poids binaires pour accéder à une précision de tension de surface acceptable. Toutefois, le modèle de Butler-Tanaka a lui aussi plus de difficultés dans le cas des sels complexes. En effet, le rayon ionique exact étant plus difficile à estimer dans ces cas-là, le modèle de Butler-Tanaka présente plus d'imprécisions que dans le cas des sels simples.

5.2.1 Systèmes entre les chlorures alcalino-terreux et les chlorures alcalins

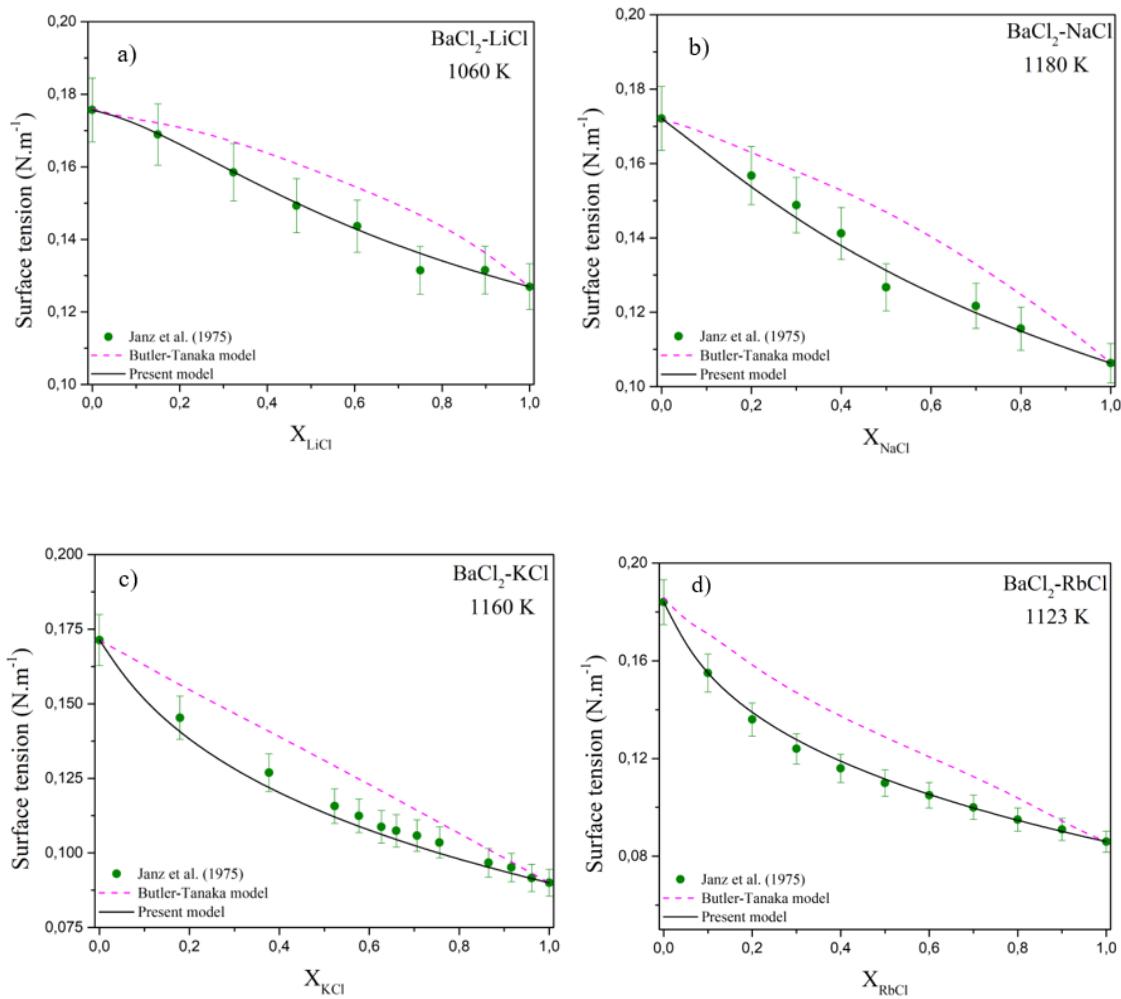
Tout d'abord seront étudiés les systèmes binaires entre le chlorure de baryum ($BaCl_2$) et les chlorures alcalins (de $LiCl$ à $CsCl$). Janz [29] a répertorié de nombreuses tensions de surface de systèmes de sels chlorés, et les mélanges entre le chlorure de baryum et les chlorures alcalins sont particulièrement bien représentés. Dans chaque cas, il n'y a seulement qu'un seul poids non-nul, il n'y a donc pas de systèmes dits « couplés » dans ces cas-là.

Tableau 5.1 Valeurs des tensions de surface des chlorures de baryum et alcalins σ_i et des poids binaires Ξ_i en relation avec les rayons ioniques des sels mis en jeu dans le système à la température du système étudié. Les tensions de surface de chaque espèce sont données par Janz [29]

Alliages	T (K)	σ_1 (J.m ⁻²)	σ_2 (J.m ⁻²)	Ξ_1	Ξ_2	Rayon ionique 1	Rayon ionique 2
$LiCl-BaCl_2$	1060	0,12694	0,17567	0.6	0	$2.57 \cdot 10^{-10}$	$4.97 \cdot 10^{-10}$
$NaCl-BaCl_2$	1180	0,1063	0,1721	0.3	0	$2.83 \cdot 10^{-10}$	$4.97 \cdot 10^{-10}$
$KCl-BaCl_2$	1160	0,09	0,17134	-0.2	0	$3.19 \cdot 10^{-10}$	$4.97 \cdot 10^{-10}$
$RbCl-BaCl_2$	1123	0,086 ³	0,184 ³	-0.39	0	$3.33 \cdot 10^{-10}$	$4.97 \cdot 10^{-10}$
$CsCl-BaCl_2$	1260	0,06466	0,1681	0	-0.6	$3.48 \cdot 10^{-10}$	$4.97 \cdot 10^{-10}$

³ Ici les tensions de surface de Janz semblent inversées ($\sigma_{BaCl_2} = 0.086$ et $\sigma_{RbCl} = 0.184$) mais au vu de la tension de surface des autres chlorures de baryum et des autres chlorures alcalins, inverser ces tensions de surface semblent cohérent

Sur ces cinq systèmes, le modèle de Guggenheim modifié prédict avec grande précision la tension de surface. Au contraire le modèle de Butler-Tanaka a plus de difficulté. En effet quel que soit le chlorure alcalin mis en jeu dans le système avec le chlorure de baryum, le modèle de Butler-Tanaka ne parvient pas à avoir une précision de 5%. Cela est très certainement dû au fait que le diamètre ionique des sels complexes (ici BaCl_2) n'est pas très bien estimé et cette approximation rend moins précis le modèle de Butler-Tanaka.



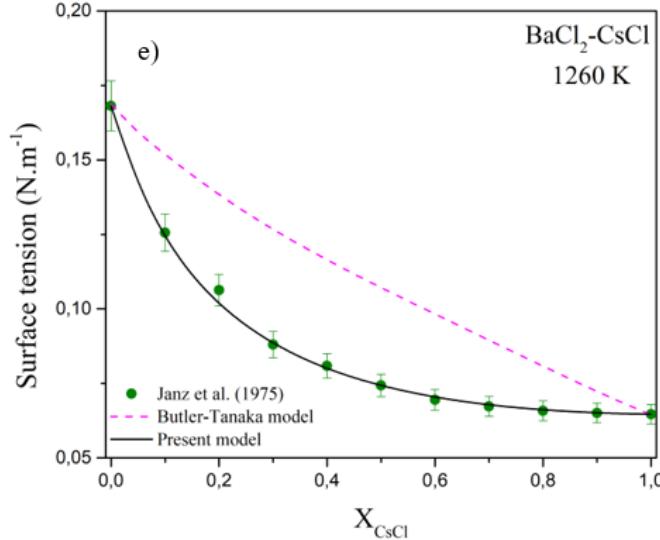


Figure 5.3 Tension de surface calculée par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu, c'est-à-dire a) LiCl-BaCl₂ à 1060 K b) NaCl-BaCl₂ à 1180 K c) KCl-BaCl₂ à 1160 K d) RbCl-BaCl₂ à 1123 K e) CsCl-BaCl₂ à 1260 K. Les données expérimentales sont répertoriés par [29].

La figure 5.3 montre en effet très bien l'excellente précision du modèle de Guggenheim modifié sur ces 5 systèmes. Le modèle de Guggenheim modifié reste toujours inférieur aux 5% d'erreur. De plus hormis le système CsCl-BaCl₂, tous les autres systèmes sont dits « réguliers », c'est-à-dire que le poids non-nul est sur le terme de l'espèce avec la plus faible tension de surface. L'exception du système CsCl-BaCl₂ est très certainement dû à la taille des sels mis en jeu. En effet le baryum et le césum sont les deux espèces avec le rayon le plus important de leur espèce (alcalins et alcalino-terreux). Par ailleurs le rayon ionique des sels a une importance très importante dans les poids de ces systèmes. En effet, après avoir identifié les poids binaires des systèmes grâce aux données expérimentales, les résultats ont été analysés. Et étant donné que le modèle de Butler-Tanaka montre une grande importance des rayons ioniques des sels, nous avons comparé nos résultats par ces rayons. Il a été remarqué que les poids mis en jeu dans ces systèmes montrent une corrélation linéaire avec le quotient des rayons ioniques, et plus spécifiquement le rayon ionique du chlorure alcalin $R_{sel\ alcalin}^{ionique}$ par le rayon ionique du chlorure de baryum $R_{BaCl_2}^{ionique}$. La figure 5.4 ci-dessous montre bien la corrélation linéaire et l'équation est donnée par :

$$\Xi_i = -6.735 \cdot \frac{R_{\text{sel alcalin}}^{\text{ionique}}}{R_{\text{BaCl}_2}^{\text{ionique}}} + 4.11 \quad 5.3)$$

Afin de généraliser le comportement de la tension de surface des alliages entre les sels alcalins et les sels alcalino-terreux, les alliages entre les sels alcalins et le chlorure de calcium et de magnésium ont été étudiés. De la même manière que précédemment, les données expérimentales ont été répertoriées par Janz [29].

Tableau 5.2 Valeurs des tensions de surface des chlorures de calcium, magnésium et alcalins σ_i et des poids binaires Ξ_i en relation avec les rayons ioniques des sels mis en jeu dans le système à la température du système étudié. Les tensions de surface de chaque espèce sont données par Janz [29]

Alliages	T (K)	σ_1 (J.m ⁻²)	σ_2 (J.m ⁻²)	Ξ_1	Ξ_2	Rayon ionique 1	Rayon ionique 2
LiCl-CaCl ₂	1073	0,1165	0,1465	0.07	0	2.57.10 ⁻¹⁰	4.62.10 ⁻¹⁰
NaCl-CaCl ₂	1080	0,1139	0,14524	-0.14	0	2.83.10 ⁻¹⁰	4.62.10 ⁻¹⁰
KCl-CaCl ₂	1130	0,0928	0,1444	-0.42	0	3.19.10 ⁻¹⁰	4.62.10 ⁻¹⁰
RbCl-CaCl ₂	1073	0,0885	0,1475	-0.54	0	3.33.10 ⁻¹⁰	4.62.10 ⁻¹⁰
CsCl-CaCl ₂	1130	0,07468	0,14742	-0.66	0	3.48.10 ⁻¹⁰	4.62.10 ⁻¹⁰
LiCl-MgCl ₂	1010	0,1189	0,0622	0	0.043	2.57.10 ⁻¹⁰	4.34.10 ⁻¹⁰
NaCl-MgCl ₂	1130	0,1102	0,0654	0	-0.028	2.83.10 ⁻¹⁰	4.34.10 ⁻¹⁰
KCl-MgCl ₂	1100	0,0943	0,0657	0	-0.13	3.19.10 ⁻¹⁰	4.34.10 ⁻¹⁰
RbCl-MgCl ₂	1070	0,089	0,0621	0	-0.17	3.33.10 ⁻¹⁰	4.34.10 ⁻¹⁰
CsCl-MgCl ₂	1070	0,0798	0,0621	0	-0.21	3.48.10 ⁻¹⁰	4.34.10 ⁻¹⁰

Ces systèmes ont le même comportement que les alliages avec le chlorure de baryum, hormis le fait qu'ici tous les systèmes sont dits « réguliers ». Cela est sûrement dû au fait que le baryum a un rayon ionique plus élevé que le calcium ou le magnésium. De la même manière que précédemment pour les systèmes avec le chlorure de baryum, les poids sont en corrélation linéaire avec le quotient des rayons ioniques des sels. Par contre la corrélation n'est pas la même que l'équation 5.3) avec les systèmes avec le chlorure de baryum. D'après la figure 5.4, on peut voir que le coefficient directeur de la corrélation avec le chlorure de baryum est supérieur à celui avec le chlorure de calcium, qui est lui-même supérieur à celui avec le chlorure de magnésium. Les équations de la corrélation pour les systèmes avec le chlorure de calcium et du chlorure de magnésium donnent :

$$\Xi_i = -3.71 \cdot \frac{R_{\text{sel alcalin}}^{\text{ionique}}}{R_{\text{CaCl}_2}^{\text{ionique}}} + 2.13 \quad 5.4)$$

$$\varepsilon_i = -1.25 \cdot \frac{R_{\text{sel alcalin}}^{\text{ionique}}}{R_{MgCl_2}^{\text{ionique}}} + 0.786 \quad 5.5)$$

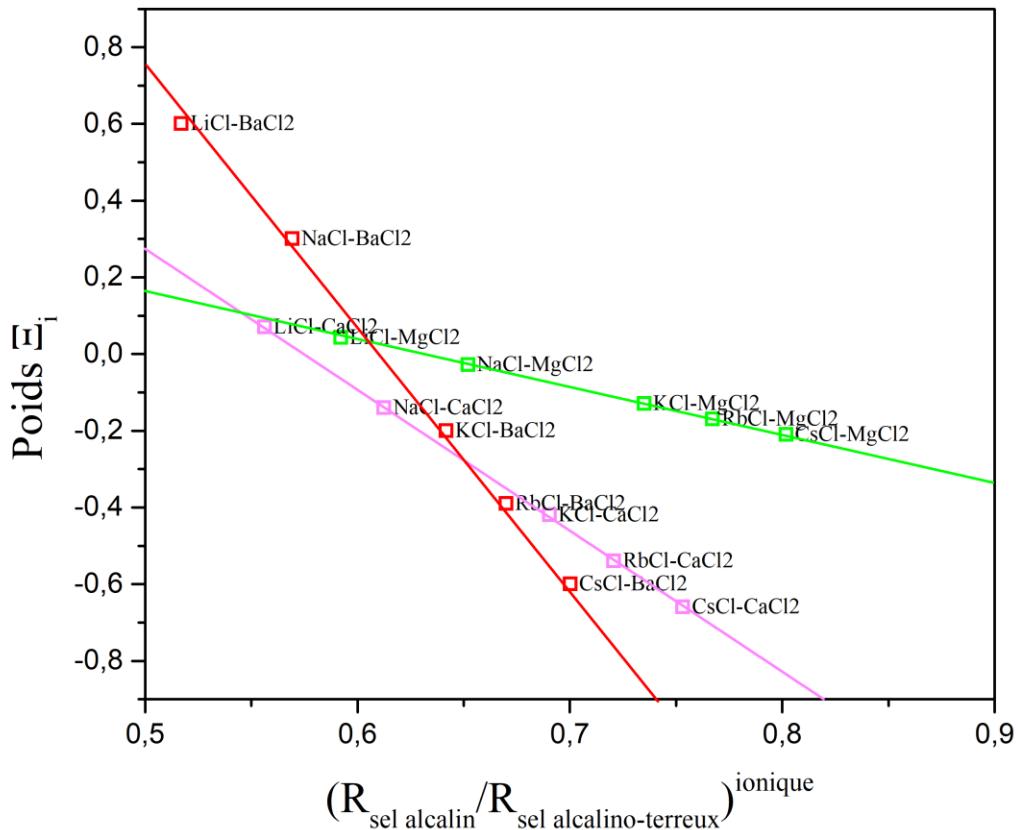


Figure 5.4 Corrélation entre le quotient des rayons ioniques des sels en fonction du poids binaire non-nul. Les systèmes mis en jeu sont les alliages entre les chlorures alcalins et le chlorure de baryum (en rouge), de calcium (en magenta) ou de magnésium (en vert).

Les équations 5.3), 5.4) et 5.5) montrent que le coefficient directeur k augmente et l'ordonnée à l'origine ε de la corrélation diminue selon l'augmentation de la taille des sels alcalino-terreux impliqués. En effet $k_{MgCl_2} > k_{CaCl_2} > k_{BaCl_2}$ et $\varepsilon_{MgCl_2} < \varepsilon_{CaCl_2} < \varepsilon_{BaCl_2}$. Et en analysant les paramètres de la corrélation et les rayons ioniques des sels alcalino-terreux, nous avons pu constater non seulement qu'une relation linéaire existait entre le coefficient directeur k et les rayons ioniques mais aussi pour l'ordonnée à l'origine ε et ces mêmes rayons ioniques (Figure 5.5).

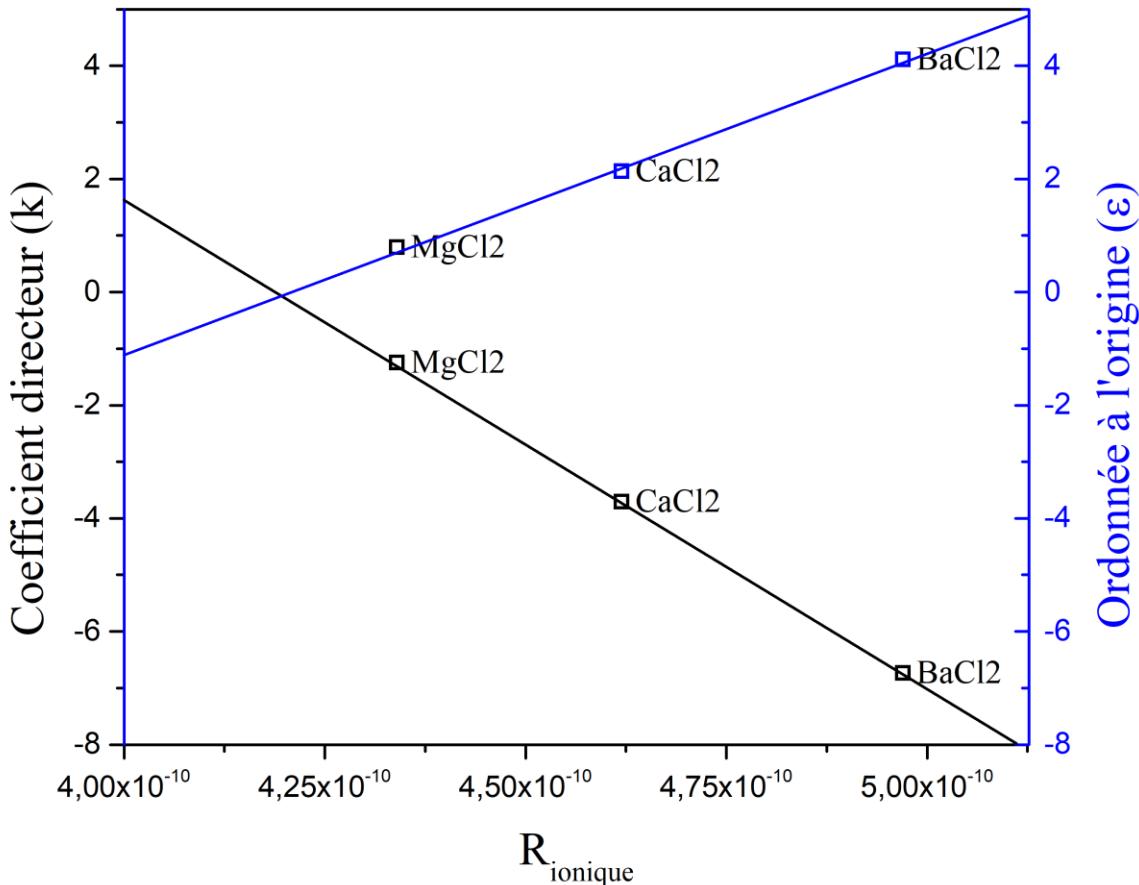


Figure 5.5 Corrélation entre le rayon ionique de l'espèce alcalino-terreuse impliquée dans les alliages de chlorures alcalins et de chlorures alcalino-terreux, et le coefficient directeur k (en noir) et l'ordonnée à l'origine ε (en bleu) des équations 4.3), 4.4) et 4.5)

Les figures 5.4 et 5.5 montrent donc qu'il est possible de prédire la tension de surface de tous les systèmes alliant chlorures alcalins et chlorures alcalino-terreux. En effet, grâce au rayon ionique du sel alcalino-terreux, il est possible de prédire le coefficient directeur k et l'ordonnée à l'origine

ε de la relation linéaire entre $\frac{R_{\text{sel alcalin}}^{\text{ionique}}}{R_{\text{sel alcalino-terreux}}^{\text{ionique}}}$ et les poids binaires du modèle de Guggenheim

modifié. Les équations prédisant k et ε sont :

$$k = -8.62 \cdot 10^{10} \cdot R_{\text{sel alcalino-terreux}}^{\text{ionique}} + 36.1 \quad 5.6)$$

$$\varepsilon = 5.32 \cdot 10^{10} \cdot R_{\text{sel alcalino-terreux}}^{\text{ionique}} - 22.4 \quad 5.7)$$

Et avec les poids binaires, en connaissant la tension de surface des éléments, le modèle de Guggenheim modifié peut prédire la tension de surface des alliages. Il est donc possible de prédire la tension de surface des systèmes alliant chlorure alcalin et chlorure de beryllium, et chlorure alcalin et chlorure de strontium. Étant donné que le rayon ionique du BeCl_2 est de $4.07 \cdot 10^{-10}$ m et celui du SrCl_2 est de $4.8 \cdot 10^{-10}$ m, le coefficient directeur k et l'ordonnée à l'origine ϵ sont connus, ce qui induit ensuite les poids binaires de chaque système.

Tableau 5.3 Prédiction du poids binaire Ξ_i pour les alliages $\text{XCl}-\text{YCl}_2$ avec $\text{X}=(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})$ et $\text{Y}=(\text{Be}, \text{Sr})$. Le poids Ξ_i est ici le poids de l'espèce ayant la plus faible tension de surface pour chaque alliage binaire.

Alliages	$R_{\text{BeCl}_2 \text{ ou } \text{SrCl}_2}^{\text{ionique}}$	k	ϵ	$\frac{R_{\text{sel alcalins}}^{\text{ionique}}}{R_{\text{BeCl}_2 \text{ ou } \text{SrCl}_2}^{\text{ionique}}}$	Ξ_i
LiCl-BeCl_2	$4.07 \cdot 10^{-10}$	1.015	-0.735	0,63145	-0.094
NaCl-BeCl_2	$4.07 \cdot 10^{-10}$	1.015	-0.735	0,69533	-0.029
KCl-BeCl_2	$4.07 \cdot 10^{-10}$	1.015	-0.735	0,78378	0.06
RbCl-BeCl_2	$4.07 \cdot 10^{-10}$	1.015	-0.735	0,81818	0.095
CsCl-BeCl_2	$4.07 \cdot 10^{-10}$	1.015	-0.735	0,85504	0.133
<hr/>					
LiCl-SrCl_2	$4.8 \cdot 10^{-10}$	-5.276	3.15	0,53542	0.325
NaCl-SrCl_2	$4.8 \cdot 10^{-10}$	-5.276	3.15	0,58958	0.039
KCl-SrCl_2	$4.8 \cdot 10^{-10}$	-5.276	3.15	0,66458	-0.356
RbCl-SrCl_2	$4.8 \cdot 10^{-10}$	-5.276	3.15	0,69375	-0.51
CsCl-SrCl_2	$4.8 \cdot 10^{-10}$	-5.276	3.15	0,725	-0.675

Toutes les tensions de surface des systèmes de chlorures alcalins et de chlorures alcalino-terreux peuvent donc être prédites par le modèle de Guggenheim modifié sans qu'il y ait besoin de points expérimentaux.

5.2.2 Systèmes de sels complexes fluorés

Après avoir étudié le cas des systèmes de sels simples et des systèmes alliant les chlorures alcalino-terreux aux chlorures alcalins, nous allons maintenant étudier les systèmes de sels complexes fluorés. Ces mélanges de sels fondus entrent en général dans la composition du bain électrolytique qui est mis en place dans le procédé Hall-Héroult. En effet, de nombreux fluorures sont utilisés comme additifs pour une meilleure chimie du bain tels AlF_3 , LiF , NaF , CaF_2 ou encore MgF_2 . Nous allons donc en priorité étudier les fluorures utilisés dans le procédé. Premièrement nous allons

analyser les systèmes alliant le fluorure de lithium LiF et les fluorures alcalino-terreux. Ces systèmes sont très intéressants pour la bonne compréhension du procédé. En effet LiF est présent de manière non-négligeable dans le bain, tout comme les fluorures CaF₂ et MgF₂. De plus il n'est pas non plus rare que du strontium puisse être utilisé dans les cuves.

De la même manière que précédemment, nous allons étudier ces systèmes avec le modèle de Guggenheim modifié et le modèle de Butler-Tanaka. Ces modèles seront ensuite comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

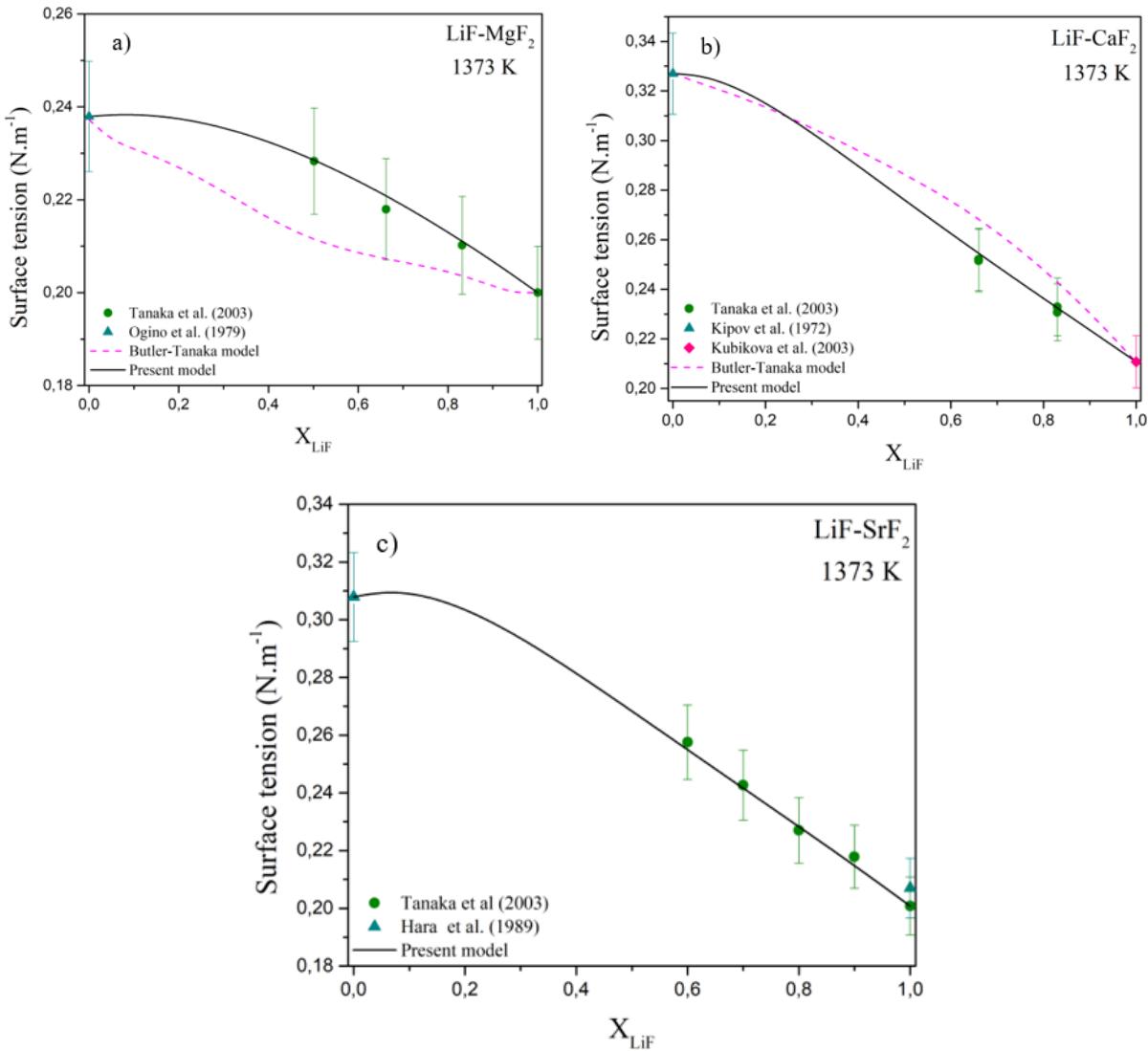


Figure 5.6 Tension de surface calculée à 1373 K par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu, c'est-à-dire

a) LiF-MgF₂ b) LiF-CaF₂ c) LiF-SrF₂. Les données expérimentales sont données par [104], [102] pour la tension de surface de LiF dans b), [105] pour la tension de surface de SrF₂ et [106]

La figure 5.6 montre une très bonne précision de la tension de surface pour le modèle de Guggenheim modifié. En effet la prédiction suit quasi parfaitement les points expérimentaux. De plus ces trois systèmes sont « réguliers », leur poids non-nul est sur le terme de l'espèce ayant la tension de surface la plus faible, c'est-à-dire ici LiF. Le modèle de Butler-Tanaka est pour sa part moins précis, la prédiction est proche mais excède parfois les 5% d'erreur sans toutefois atteindre les 10% d'erreur. Le modèle de Butler-Tanaka n'a pas été réalisé pour le système LiF-SrF₂ car le logiciel FactSage utilisé pour ces études, notamment pour calculer les enthalpies libres d'excès partielles, n'avait pas assez d'information pour cet alliage. Le comportement de ces systèmes semble par ailleurs similaire quel que soit le fluorure alcalino-terreux. En effet lorsque le fluorure de lithium est ajouté dans l'alliage, la tension de surface reste à peu près constante jusqu'à ce que la tension décroisse de façon quasi-linéaire jusqu'à la tension de surface du fluorure de lithium.

Étant donné que pour les systèmes étudiés auparavant, c'est-à-dire les chlorure alcalins et alcalino-terreux, mais aussi pour la modification du modèle de Butler par Tanaka, les rayons ioniques des espèces mises en jeu ont une importance prédominante sur la tension de surface de l'alliage et les paramètres impliquées, il a aussi été étudié ici la relation entre les poids binaires et les rayons ioniques. Après analyse, une relation linéaire a été trouvé entre le poids binaire non-nul et le rapport entre le rayon ionique du sel alcalin (LiF) et le sel alcalino-terreux.

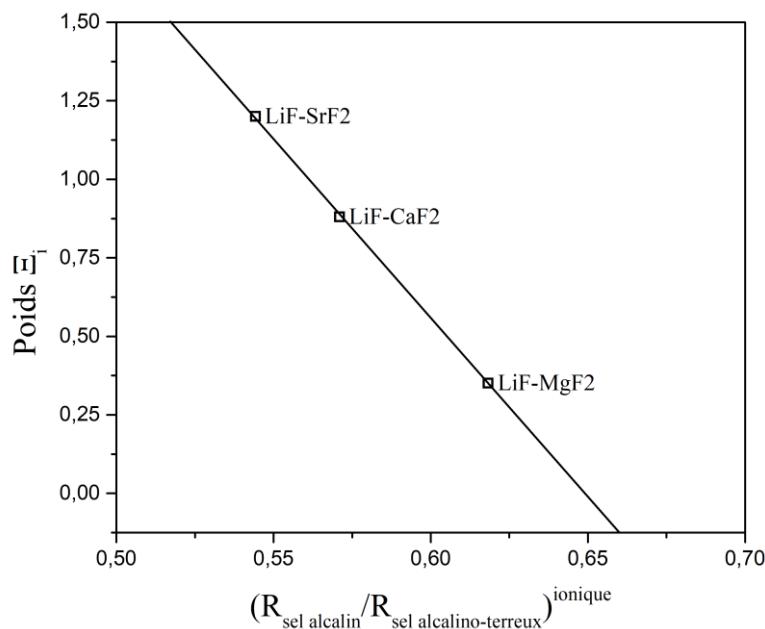


Figure 5.7 Corrélation entre le quotient des rayons ioniques des sels en fonction du poids binaire non-nul. Les systèmes mis en jeu sont les systèmes alliant le fluorure de lithium et les fluorures alcalino-terreux.

La figure 5.7 montre donc que plus l'espèce alcalino-terreuse impliquée a un petit rayon ionique, plus le poids binaire non-nul diminue.

$$\Xi_i = -11.39 \cdot \frac{R_{LiF}^{ionique}}{R_{Fluorure\ alcalino-terreux}^{ionique}} + 7.39 \quad 5.8)$$

Ce qui conduit que d'après l'équation 4.8), les systèmes LiF-BeF₂ et LiF-BaF₂ seront « réguliers » et auront respectivement leur poids non-nul égal à -0.26 et 1.457.

Les alliages de fluorure de sodium NaF et des fluorures alcalino-terreux n'ont malheureusement que trop peu de données pour s'assurer que leur comportement soit similaire aux systèmes entre LiF et les fluorures alcalino-terreux. En effet nous n'avons qu'ici un seul système avec des données disponibles NaF-CaF₂.

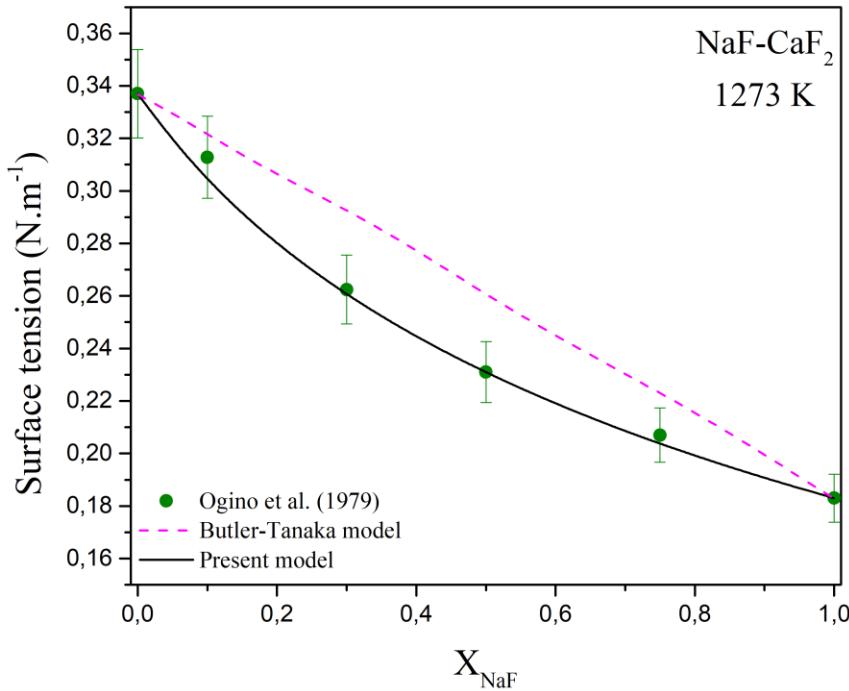
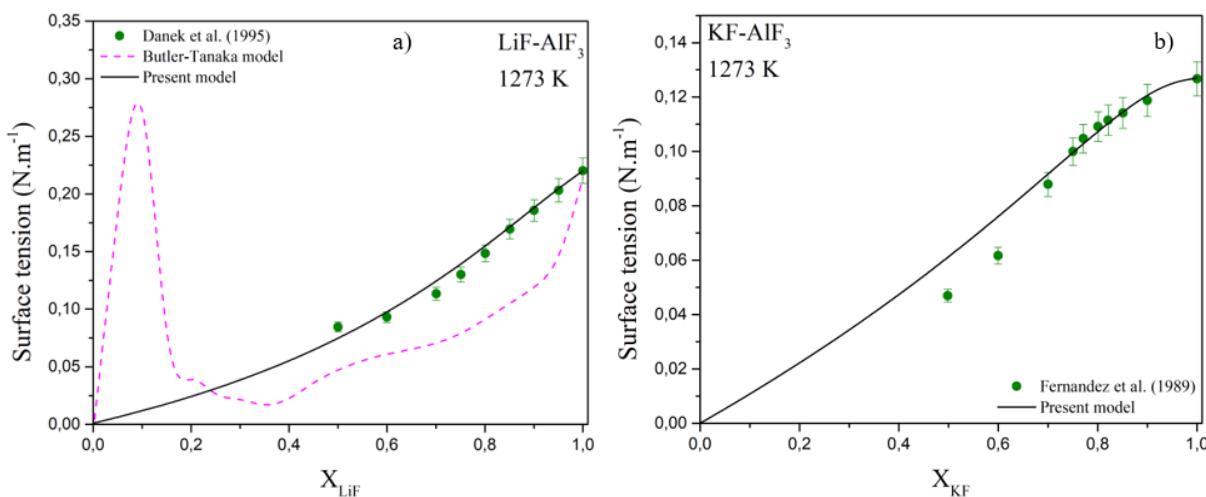


Figure 5.8 Tension de surface calculée par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk de NaF du système NaF-CaF₂ à 1273 K. Les points expérimentaux sont données par [107]

Le système NaF-CaF₂ est tout de même important dans l'étude de la tension de surface du bain électrolytique. En effet de par la cryolithe, le fluorure de sodium est présent de manière prépondérante dans le bain et CaF₂ est toujours utilisé comme additif. Pour le modèle modifié de Guggenheim, le système est idéal. En effet il n'y a pas besoin de poids pour que ce modèle prédise correctement la tension de surface du système. Le modèle de Butler-Tanaka ne parvient pas pour sa part à prédire la tension de surface de ce système. Comme précédemment, cela est sûrement dû au rayon ionique complexe de CaF₂ qui est imprécisément estimé pour le modèle de Butler-Tanaka.

Un autre type de système qui a une importance primordiale pour la bonne connaissance du bain électrolytique est le système alliant le fluorure d'aluminium AlF₃ et les fluorures alcalins. En effet, le fluorure d'aluminium est un incontournable du procédé Hall-Héroult. Il provient de deux sources distinctes, le premier est la cryolithe Na₃AlF₆ qui est composé de NaF et de AlF₃. Et le second est un alimenteur d'aluminium secondaire sous la forme de AlF₃. L'aluminium secondaire est formé lors du recyclage des vapeurs fluorés qui sortent du procédé. De plus cet alimenteur de fluorure d'aluminium permet de contrôler la ration cryolithique (CR) de procédé.

La tension de surface liquide du fluorure d'aluminium AlF₃ à la température de travail du procédé est très méconnu. Il était donc nécessaire de donner arbitrairement une tension de surface à AlF₃. Les données de la littérature décrivant un alliage composé de AlF₃ diminuaient inlassablement lorsque l'alliage contenait de plus en plus de AlF₃ (Figure 5.9) quelle que soit la tension de surface de l'alliage. Il a donc été supposé une tension de surface nulle pour AlF₃ (0 N.m⁻¹). Il est à noter qu'il est physiquement impossible que la tension de surface AlF₃ soit réellement nulle, ceci est une hypothèse et une approximation pour le bon fonctionnement des modèles.



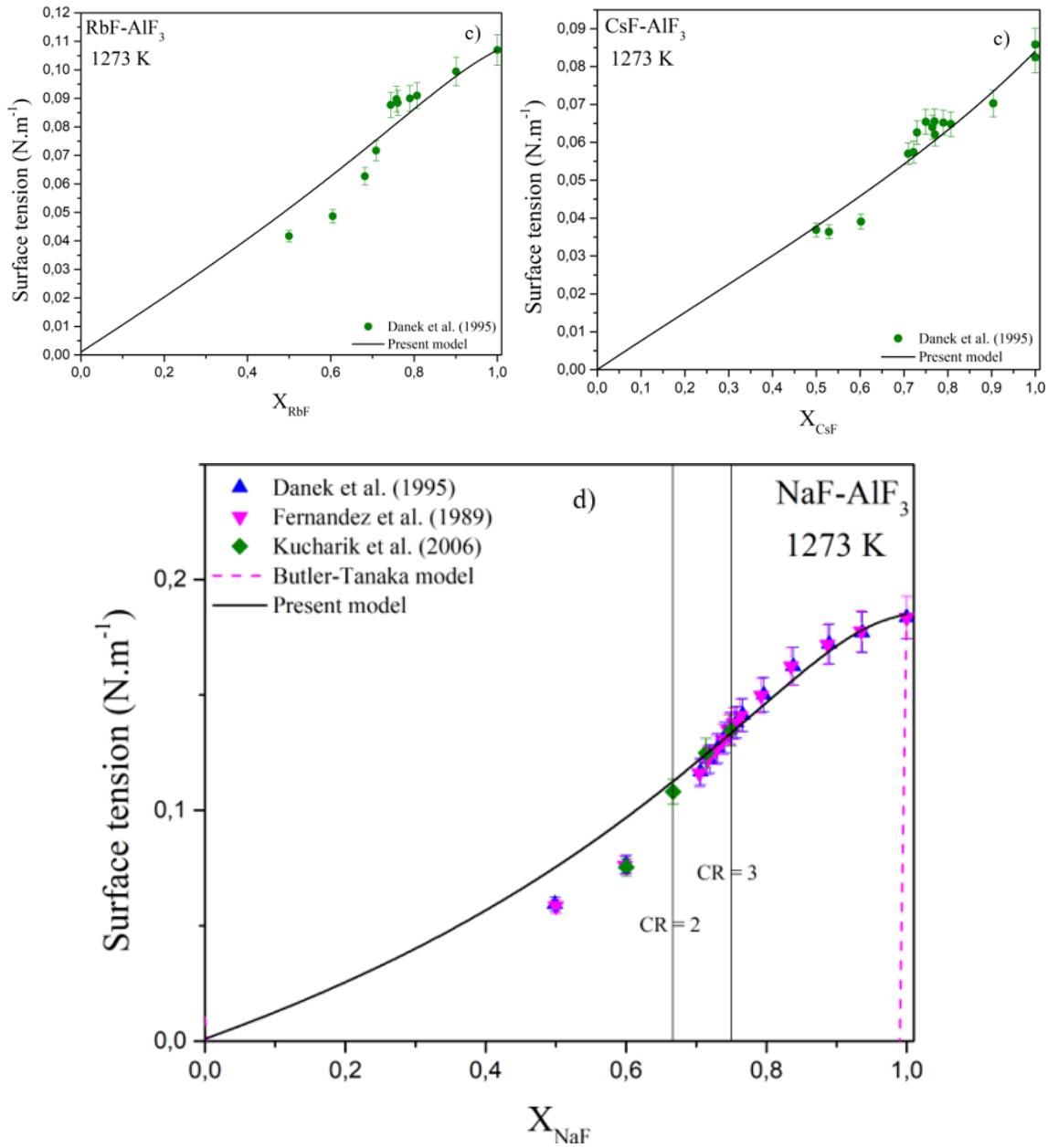


Figure 5.9 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Butler-Tanaka et le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu, c'est-à-dire a) LiF-AlF₃ b) KF-AlF₃ c) RbF-AlF₃ d) CsF-AlF₃ e) NaF-AlF₃. Les données expérimentales sont données par [105] pour a), c), d) et e) ; par [108] pour b) et e) et par [109] pour e).

La figure 5.9 montre que le modèle de Butler-Tanaka diverge totalement pour ces systèmes. Le problème principal est la décomposition de AlF₃ en complexes anionique (AlF_4^- , AlF_5^{2-} , ...). La correction de Tanaka ne peut donc pas être correctement estimé et son énergie de Gibbs d'excès

est très élevée et donc est elle-aussi très difficilement estimable. Cela rend le modèle de Butler-Tanaka très sensible et conduit à sa divergence. Le modèle modifié de Guggenheim n'est pas aussi impacté face à cette problématique. De plus, de par l'hypothèse d'une tension de surface nulle de AlF_3 , les systèmes ne peuvent être que « inversé » car seul le poids du terme de fluorure alcalin peut impacter le modèle. La figure 5.9 montre que ce modèle prédit de manière précise la tension de surface de LiF-AlF_3 . Lorsque le fluorure d'aluminium est en nette infériorité avec le fluorure alcalin, le modèle modifié de Guggenheim prédit bien la tension de surface. Par contre quand la composition devient stœchiométrique puis majoritaire en AlF_3 , notre modèle devient moins précis. En effet dans tous ces modèles il existe un point d'infexion que notre modèle a des difficultés à prédire, la rupture de pente est toujours plus forte que ce que prédit notre modèle. Cela est très certainement dû au comportement spécial de AlF_3 que notre modèle ne peut prédire parfaitement. Notre modèle donne tout de même une bonne approximation de la tension de surface de ces systèmes. En effet même si l'erreur est supérieure à 5% quand AlF_3 devient majoritaire, notre modèle suit tout de même bien la tendance de la tension de surface. De plus lorsque AlF_3 est minoritaire notre modèle prédit précisément la tension de surface de ces alliages. D'ailleurs le système NaF-AlF_3 ne déroge pas à la règle. Ici lorsque le système atteint une composition de $X_{\text{NaF}} = 0.75$, nous sommes à la composition de la cryolithe Na_3AlF_6 . Et la figure 5.9 montre qu'à cette composition, notre modèle modifié de Guggenheim prédit parfaitement la tension de surface du système NaF-AlF_3 . Notre modèle prédit donc avec précision la tension de surface de la cryolithe. De plus notre modèle parvient à prédire de façon certaine la tension de surface de tous les CR supérieurs ou égaux à 2, ce qui signifie que le modèle modifié de Guggenheim est précis pour la majorité des compositions de travail normales du procédé Hall-Héroult. En comparaison avec les modèles existants et surtout avec celui de Butler-Tanaka, notre modèle donne une précision de haute qualité de la tension de surface pour le procédé de fabrication de l'aluminium.

Par ailleurs, après avoir obtenu les résultats, nous les avons analysés en fonction des rayons ioniques impliqués. En effet les rayons ioniques ont pour l'instant un impact certain sur toutes les tensions de surface sur les alliages de sels complexes, il serait donc cohérent qu'ils aient un impact aussi sur ces systèmes.

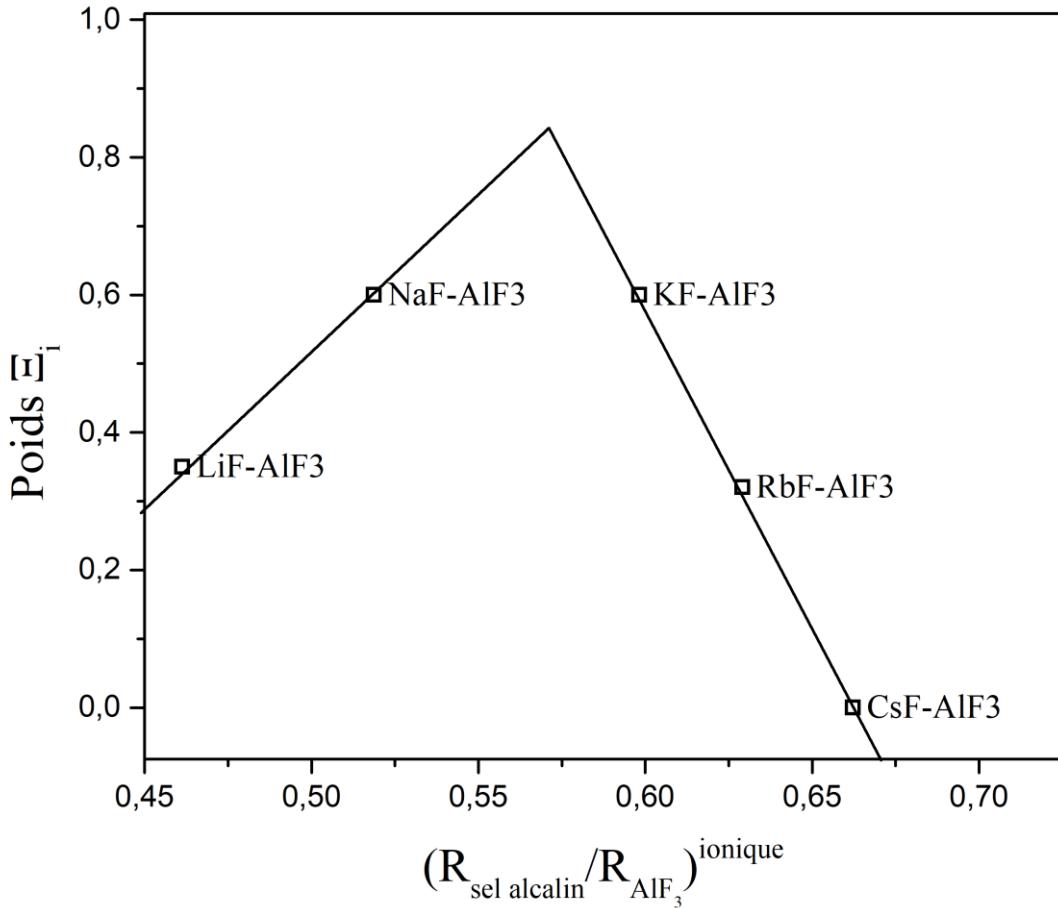


Figure 5.10 Corrélation entre le quotient des rayons ioniques des sels en fonction du poids binaire non-nul. Les systèmes mis en jeu sont les systèmes alliant le fluorure d'aluminium et les fluorures alcalins.

La figure 5.10 nous montre qu'une relation existe entre le poids non-nul du système et le rapport du rayon ionique du sel alcalin et celui de AlF_3 . Par contre cette relation n'est pas simplement linéaire comme auparavant. En effet il existe deux régimes linéaires, l'un croissant jusqu'à un rapport des els ioniques de 0.57 (équation 5.9)) et l'autre décroissant ensuite (équation 5.10)) :

$$\Xi_i = 4.55 \cdot \frac{R_{\text{Sel alcalin}}^{\text{ionique}}}{R_{\text{AlF}_3}^{\text{ionique}}} - 1.76 \quad 5.9)$$

$$\Xi_i = -9.24 \cdot \frac{R_{\text{Sel alcalin}}^{\text{ionique}}}{R_{\text{AlF}_3}^{\text{ionique}}} + 6.12 \quad 5.10)$$

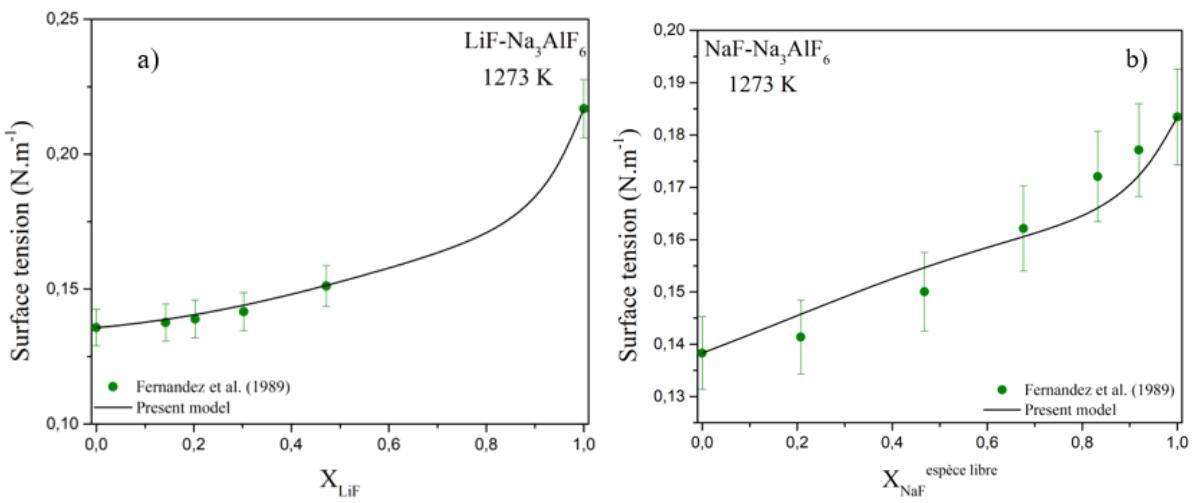
Ces deux régimes sont sûrement dû au comportement atypique de AlF_3 comparé au comportement plus simple des fluorures ou chlorures alcalino-terreux. En effet la décomposition de AlF_3 en complexes anioniques est peut-être perturbée lorsque la taille de l'autre espèce présente dans l'alliage devient importante, ici 0.57 fois la taille de AlF_3 , ce qui conduit à une chute du poids non-nul. Le poids étant toujours sur le terme du fluorure alcalin, son évolution induit donc une modification de l'implication de AlF_3 sur la tension de surface, ce qui est concordant avec l'hypothèse que la décomposition de AlF_3 est perturbée par l'autre espèce présente lorsque sa taille devient importante. En effet la complexation est inhibée et AlF_3 devient donc plus influent à la surface et donc le fluorure alcalin moins influent.

Nous avons donc pu voir ici que le modèle modifié de Guggenheim prédit avec précision les alliages binaires de fluorures complexes. Encore mieux, notre modèle peut prédire correctement les alliages fluorés qui entrent dans la composition du bain électrolytique. En effet, les espèces présentes dans le bain sont majoritairement du NaF et du AlF_3 , de par la composition de la cryolithe, le solvant du bain, et LiF , KF , MgF_2 et CaF_2 , qui sont les additifs les plus communs qui sont ajoutés pour une meilleure chimie du bain. De plus comme précédemment, des relations ont été trouvées entre les rayons ioniques des espèces impliquées et le poids binaire non-nul qui caractérise la tension de surface de l'alliage. En effet une relation linéaire a été trouvée entre LiF et les fluorures alcalino-terreux. Il serait par ailleurs cohérent que le comportement entre les autres fluorures alcalins et les fluorures alcalino-terreux soient similaires. Mais par manque de données disponibles, il n'a pas été possible de confirmer cette hypothèse. Une autre relation a été trouvé, cette fois-ci entre le fluorure d'aluminium AlF_3 et les fluorures alcalins. Cette relation présente deux régimes linéaires, une croissante jusqu'à ce que le rayon ionique du fluorure alcalin dépasse 0.57 fois le rayon ionique de AlF_3 et ensuite une relation linéaire décroissante entre le poids non-nul et le rapport des rayons ioniques. Comme précédemment nous avons pu voir que lorsque les sels impliqués deviennent complexes le modèle de Butler-Tanaka ne parvient pas précisément à prédire la tension de surface. C'est d'autant plus le cas pour les alliages comprenant AlF_3 où le modèle diverge complètement. Après avoir étudié les alliages fluorés qui composent en majorité du bain, il sera maintenant intéressant d'étudier les alliages comprenant de la cryolithe pour une meilleure compréhension de la tension de surface du bain.

5.3 Cas des systèmes avec de la cryolithe (Na_3AlF_6)

La cryolithe Na_3AlF_6 est le solvant du procédé Hall-Héroult, la composition du bain est donc majoritairement composée de cryolithe comparée aux autres espèces. Il est donc nécessaire de pouvoir prédire et connaître la tension de surface des alliages cryolithiques. Le système NaF-AlF_3 étudié dans le point précédent (figure 5.9) nous permet de connaître la tension de surface de la cryolithe. De plus les données expérimentales disponibles seront ici seulement comparées au modèle modifié de Guggenheim et non aussi au modèle de Butler-Tanaka. En effet le point précédent a montré que le modèle de Butler-Tanaka divergeait lorsque l'alliage comprenait du fluorure d'aluminium AlF_3 . Il sera tout d'abord étudié les systèmes entre fluorures alcalins et cryolithe, puis entre fluorures alcalino-terreux et cryolithe et enfin entre l'alumine Al_2O_3 et la cryolithe.

Il y a peu de données disponibles dans la littérature pour les systèmes entre les fluorures alcalins et la cryolithe. En effet seulement les alliages cryolithiques avec LiF , NaF et KF ont été trouvés. Ces trois systèmes sont toutefois les plus importants dans la composition du bain. De plus pour le système $\text{NaF-Na}_3\text{AlF}_6$, on suppose qu'il existe deux sortes de fluorure de sodium. L'un fait partie intégrante de la cryolithe et l'autre se comporte comme une espèce étrangère à la cryolithe.



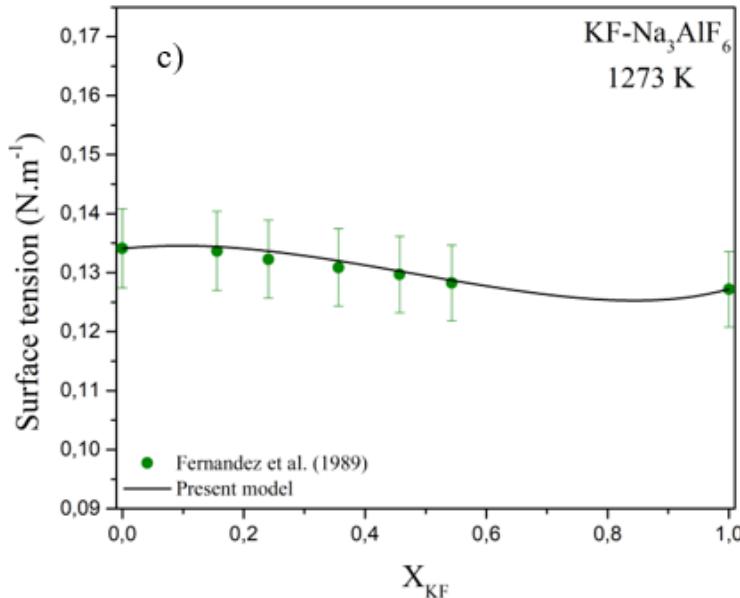


Figure 5.11 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu a) LiF-Na₃AlF₆ b) NaF-Na₃AlF₆ c) KF-Na₃AlF₆. Les données expérimentales sont données par [108].

La figure 5.11 montre ici que le modèle de Guggenheim modifié parvient à prédire correctement la tension de surface de ces systèmes. Cela est d'autant plus utile que la température (1273 K) est celle de la température de travail du procédé Hall-Héroult. De plus les systèmes LiF-Na₃AlF₆ et NaF-Na₃AlF₆ sont « inversés », leur poids non-nul est sur le terme de l'espèce ayant la tension de surface la plus forte par contre le système KF-Na₃AlF₆ est « régulier ». Mais dans les trois systèmes le poids non-nul est sur le terme du fluorure alcalin. On peut donc en déduire que dans les systèmes entre les fluorures alcalins et la cryolithe, c'est le fluorure alcalin qui agit le plus à la surface du mélange. On peut de plus supposer que pour les systèmes RbF-Na₃AlF₆ et CsF-Na₃AlF₆, le poids non-nul soit aussi sur le terme du fluorure alcalin malgré la tension de surface des espèces pures.

Comme précédemment, après obtention des résultats, nous les avons analysés avec les rayons ioniques de chaque espèce. Nous avons pu voir une relation similaire aux systèmes fluorures alcalins et AlF₃.

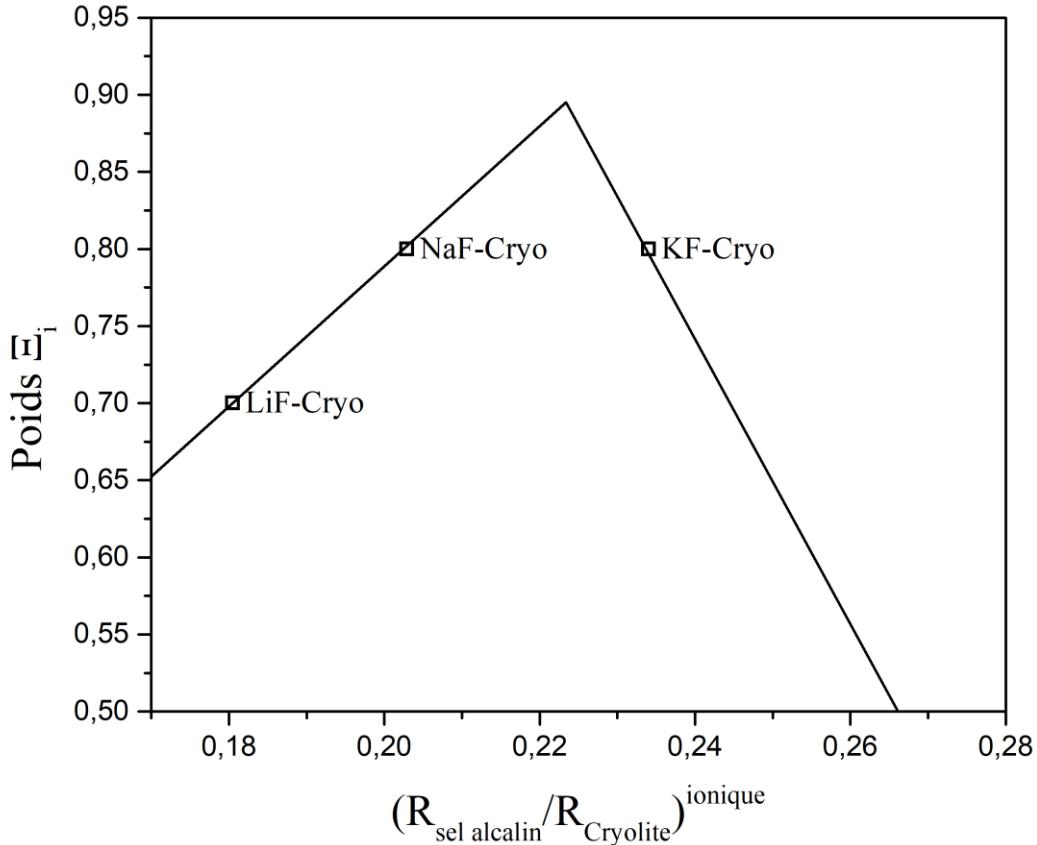


Figure 5.12 Corrélation entre le quotient des rayons ioniques des sels en fonction du poids binaire non-nul. Les systèmes mis en jeu sont les systèmes alliant la cryolithe et les fluorures alcalins.

En effet après analyses des résultats, il a été remarqué que la pente ascendante entre les systèmes $\text{LiF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ et $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ est la même que celle entre $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ et $\text{NaF}-\text{AlF}_3$. De plus le poids du système $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ est le même que celui de $\text{KF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$, c'est aussi le cas pour les systèmes avec les fluorures alcalins et AlF_3 . On peut donc supposer que le comportement des systèmes alliant fluorures alcalins et cryolithe soit similaire aux systèmes alliant fluorures alcalins et AlF_3 . On en déduit donc que la pente décroissante est aussi la même que celle avec AlF_3 .

$$\Xi_i = 4.55 \cdot \frac{R_{\text{Sel alcalin}}^{\text{ionique}}}{R_{\text{Cryolite}}^{\text{ionique}}} - 0.121 \quad 5.11)$$

$$\Xi_i = -9.24 \cdot \frac{R_{\text{Sel alcalin}}^{\text{ionique}}}{R_{\text{Cryolite}}^{\text{ionique}}} + 2.96 \quad 5.12)$$

On remarque donc que le fluorure d'aluminium a un grand impact dans la cryolithe. En effet que ce soit la cryolithe ou AlF_3 , le comportement avec les fluorures alcalins est le même. Par ailleurs

la cryolithe se transforme en complexe anionique tout comme AlF_3 , de nombreuses recherches sont encore en cours pour savoir exactement quels complexes cryolithiques sont présents dans le bain. En outre le changement de régime entre $\text{NaF-Na}_3\text{AlF}_6$ et $\text{KF-Na}_3\text{AlF}_6$ peut s'expliquer de la manière que LiF et NaF ont une tension de surface supérieure à la cryolithe alors que KF , RbF et CsF ont une tension de surface inférieure à celle-ci. Donc lorsque le fluorure alcalin a une tension de surface supérieure à celle de la cryolithe, le système est « inversé » et le régime est ascendant et quand le fluorure alcalin a une tension de surface inférieure à celle de la cryolithe, le système est « régulier » et le régime est descendant. Le changement de régime peut aussi être dû au rayon ionique du fluorure alcalin. En effet, de la même manière que pour les systèmes avec AlF_3 , il existe un rayon ionique critique, ici environ 0.22 fois le rayon ionique de la cryolithe, tel que la décomposition de la cryolithe peut être perturbée et donc que le régime devient décroissant. On peut par ailleurs remarquer que l'hypothèse qu'il existe deux types de NaF dans le système $\text{NaF-Na}_3\text{AlF}_6$ paraît cohérente au vu des résultats. La tension de surface de $\text{RbF-Na}_3\text{AlF}_6$ et $\text{CsF-Na}_3\text{AlF}_6$ peut dans tous les cas être prédictive. En supposant un système « régulier » avec le poids sur le terme du fluorure alcalin et étant donné que les rayons ioniques de RbF et CsF sont respectivement 285 pm et 300 pm, leur poids non-nul sera 0.685 pour le système $\text{RbF-Na}_3\text{AlF}_6$ et 0.565 pour le système $\text{CsF-Na}_3\text{AlF}_6$.

Après avoir étudié les systèmes alliant les fluorures alcalins à la cryolithe, nous allons maintenant étudier la cryolithe avec les fluorures alcalino-terreux. Comme pour les systèmes avec la cryolithe et les fluorures alcalins, il n'existe que très peu de données disponibles pour ces systèmes. Seuls $\text{MgF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ et $\text{CaF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ ont été trouvés. Ce sont toutefois les deux systèmes les plus importants pour le procédé Hall-Héroult. En effet MgF_2 et CaF_2 sont des additifs fréquents dans le bain électrolytique, il est donc important de connaître le comportement de la tension de surface de ces systèmes.

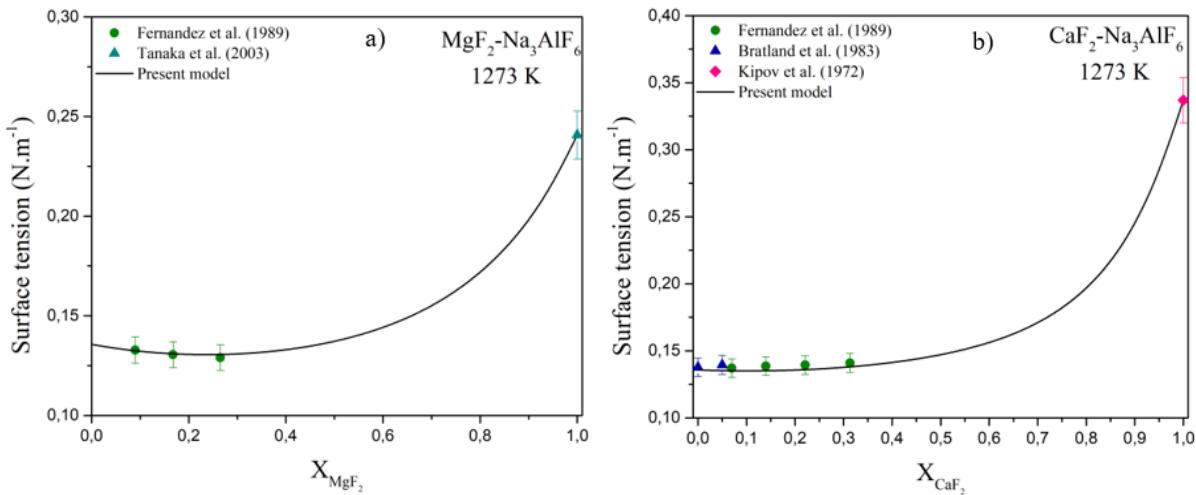


Figure 5.13 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des sels fondus mis en jeu a) $\text{MgF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ b) $\text{CaF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$. Les données expérimentales sont données par [108] et [104] pour a) et [108] [110] et [106] pour b).

La figure 5.13 montre que le modèle de Guggenheim prédit très précisément la tension de surface de ces deux systèmes. De la même manière que précédemment les systèmes sont étudiés à la température de travail du procédé Hall-Héroult, il est donc très intéressant de constater que le modèle modifié de Guggenheim permet une bonne prédiction de la tension de surface. Comme tous les autres systèmes cryolithiques étudiés auparavant, le poids non nul n'est pas sur le terme de la cryolithe. La cryolithe étant l'espèce ayant la tension de surface la plus faible ici, les deux systèmes sont donc « inversés ».

Après avoir obtenu les résultats et comparé aux données expérimentales, nous les avons analysés avec les rayons ioniques des espèces. En effet, tous les systèmes de sels complexes étudiés auparavant ont une relation avec leur rayon ionique, il serait donc cohérent que ces systèmes aient aussi une relation intéressante avec leur rayon ionique.

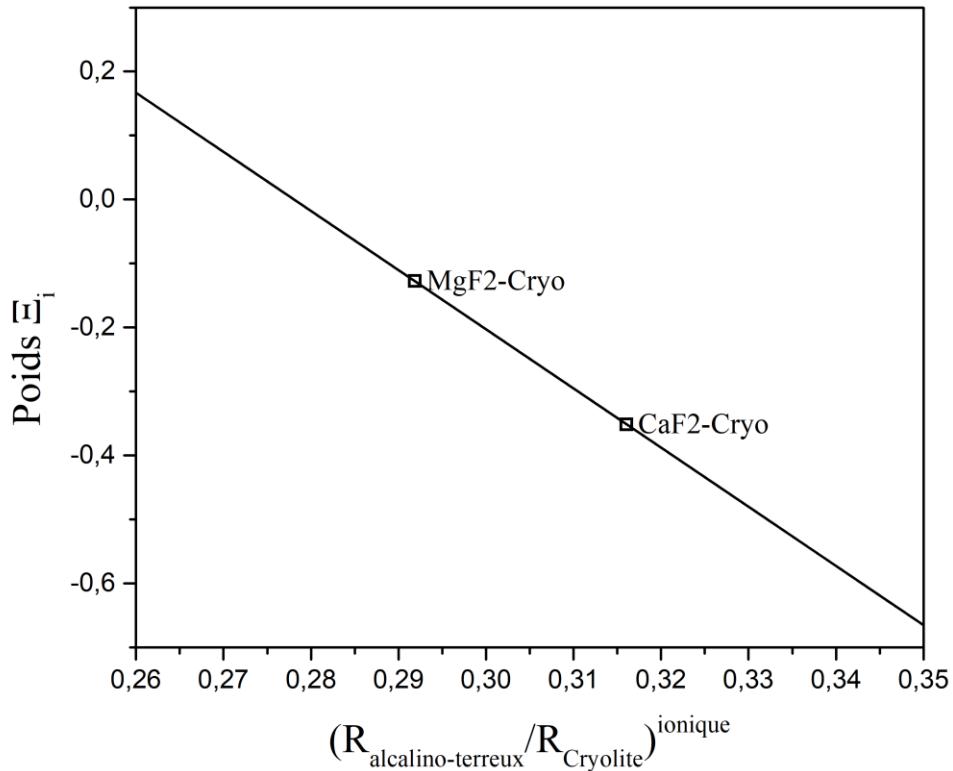


Figure 5.14 Corrélation entre le quotient des rayons ioniques des sels en fonction du poids binaire non-nul. Les systèmes mis en jeu sont les systèmes alliant la cryolithe et les fluorures alcalino-terreux.

Étant donné que nous avons peu de système à analyser, il est difficile de trouver une corrélation consistante. Toutefois, la figure 5.14 montre que la pente entre les systèmes $\text{MgF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ et $\text{CaF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ est la même que celle du régime décroissant des systèmes alliant fluorures alcalins et cryolithe ou AlF_3 . On peut donc en déduire que la cryolithe agit donc de façon similaire sur les fluorures alcalins que sur les fluorures alcalino-terreux. De plus cela confirme que le rayon ionique du fluorure perturbe bien le comportement de la cryolithe à partir d'un rayon critique. Ici MgF_2 et CaF_2 ont un rayon ionique supérieur à 0.22 fois celui de la cryolithe, ils sont donc dans le second régime décroissant. En outre, tous les fluorures alcalino-terreux ont un rayon ionique supérieur à la taille critique, il n'existe donc qu'un seul régime ici et c'est le régime décroissant.

$$E_i = 9.24 \cdot \frac{R_{\text{Sel calino-terreux}}^{\text{ionique}}}{R_{\text{Cryolite}}^{\text{ionique}}} + 2.57 \quad 5.13)$$

On peut donc en déduire tous les autres systèmes alliant fluorures alcalino-terreux et cryolithe. En effet en supposant que le poids non-nul n'est pas sur le terme de la cryolithe et que ce même poids est linéaire au rapport des rayons ioniques des sels impliqués dans le système, le poids peut être trouvé.

Tableau 5.4 Prédiction du poids binaire Ξ_i pour les alliages XF_2 -Cryolithe avec $X=(Be, Sr \text{ et } Ba)$. Le poids Ξ_i est ici sur le terme de la cryolithe.

Alliages	$\frac{R_{XF_2}^{ionique}}{R_{Cryolite}^{ionique}}$	Ξ_i
$BeF_2-Na_3AlF_6$	0,269	0.0875
$SrF_2-Na_3AlF_6$	0,332	-0.495
$BaF_2-Na_3AlF_6$	0,346	-0.631

Le modèle modifié de Guggenheim peut donc prédire précisément les tensions de surface de tous les systèmes fluorés impliqués dans le bain avec la cryolithe. On a d'ailleurs pu voir que quelle que soit la tension de surface du fluorure, le poids reste sur le terme du fluorure. On peut donc en déduire que la cryolithe préfère rester dans le bulk plutôt qu'à la surface. Cela est très certainement dû à la présence de AlF_3 dans la cryolithe. En effet les corrélations entre les fluorures et la cryolithe sont similaires à celles entre les fluorures et AlF_3 . Le fluorure d'aluminium a de plus un comportement atypique par rapport aux autres espèces. En effet AlF_3 forme des complexes anioniques (tout comme la cryolithe) qui perturbent l'alliage et aussi sa tension de surface. Par contre son comportement est perturbé selon le rayon ionique de l'espèce fluorée impliquée avec AlF_3 . En effet le poids non nul augmente selon le rayon ionique jusqu'à atteindre une taille critique qui fait diminuer le poids. On peut donc en déduire qu'à partir du rayon ionique critique du fluorure impliqué, la complexation anionique perd de son importance et rend ces espèces plus régulières.

Afin de comparer l'importance de la cryolithe et de AlF_3 à la surface des alliages, il est maintenant intéressant d'étudier le système $AlF_3-Na_3AlF_6$. De la même manière que pour le système $NaF-Na_3AlF_6$, il sera supposé deux sortes de fluorure d'aluminium, l'un sera entièrement lié à la composition de la cryolithe, et l'autre sera une espèce libre, supposé étrangère à la cryolithe. La localisation du poids non-nul pourrait déterminer quelle espèce a le plus d'impact à la surface dû à leur comportement respectif. De plus cette étude pourra vérifier s'il est aussi cohérent de faire l'hypothèse de deux AlF_3 distincts comme c'est le cas pour NaF .

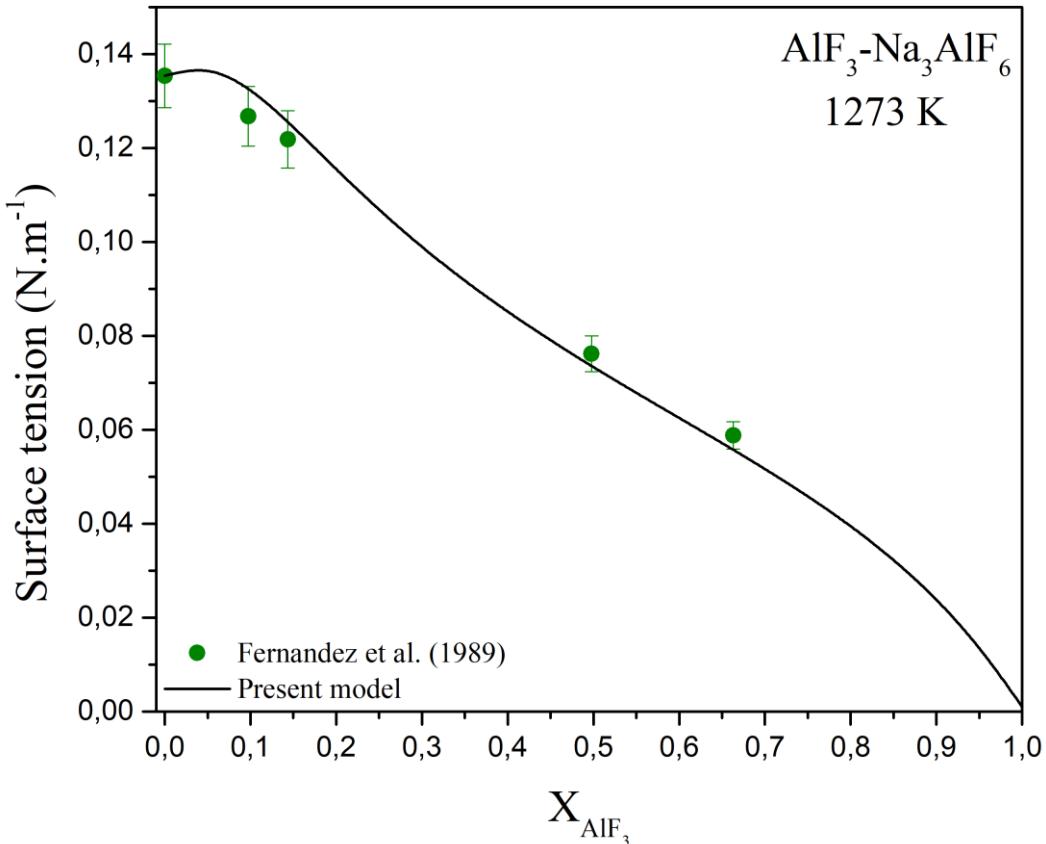


Figure 5.15 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk de AlF_3 et de la cryolithe. Les données expérimentales sont données par [108].

La figure 5.15 montre que notre modèle modifié de Guggenheim prédit encore avec exactitude la tension de surface de ce système. Par ailleurs le poids non-nul n'est pas sur la cryolithe mais sur AlF_3 . En outre pour que cela soit possible, la tension de surface de AlF_3 n'a pas été mise égale à 0 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ mais égale à $1.10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Cela ne change en rien l'hypothèse d'avoir une tension de surface qui tend vers 0 pour AlF_3 , ni les compositions de surface, mais cela permet de donner un impact surfacique pour AlF_3 de par le poids binaire. En effet, le terme comprenant le poids de AlF_3 est ensuite multiplié par la tension de surface de AlF_3 . Étant donné que la tension de surface de AlF_3 est arbitraire et tend vers 0, la valeur du poids est difficilement interprétable et très élevée (le poids est égal à 525). Mais ce qui est le plus important est le fait que le poids est sur le terme de AlF_3 et non sur la cryolithe. En effet, cela montre que la cryolithe doit avoir une complexation plus puissante qui perturbe AlF_3 et du coup s'établit plus à la surface que la cryolithe. Par ailleurs le fait que le modèle prédit correctement la tension de surface de ce système montre, comme pour le

système NaF-Na₃AlF₆, que l'hypothèse d'avoir deux sortes de AlF₃ dans le système est pertinent. Il est très certainement possible qu'étant donné la complexation de la cryolithe, le terme AlF₃ qui compose la cryolithe reste dans la cryolithe et la complexation de AlF₃ seul est inhibé par celle de la cryolithe.

Après avoir étudié les additifs fluorés dans le bain avec de la cryolithe, il est maintenant primordial d'étudier l'alliage entre l'alumine et la cryolithe. En effet l'alumine est une partie non négligeable dans la composition du bain et est l'espèce primordial pour le procédé Hall-Héroult. Il est donc nécessaire de connaître précisément la tension de surface de cet alliage.

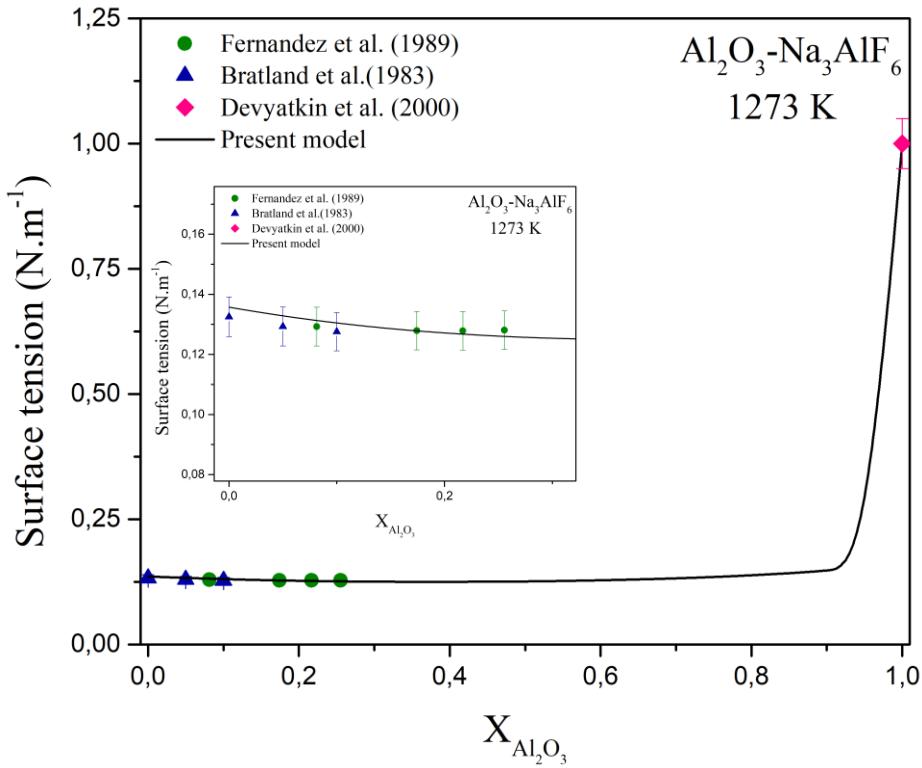


Figure 5.16 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk de l'alumine et de la cryolithe. Les données expérimentales sont données par [108], [110] et [111].

La figure 5.16 montre que le modèle modifié de Guggenheim prédit de manière précise la tension de surface entre l'alumine et la cryolithe. Le poids binaire non-nul est sur le terme de l'alumine et est égal à -0.84. Comme pour les espèces fluorées et pour toutes les espèces étudiées avec la cryolithe, le poids n'est jamais sur le terme de la cryolithe. La cryolithe doit donc rester particulièrement dans le bulk par rapport aux autres espèces.

Par ailleurs, la cryolithe étant en composition largement majoritaire dans le bain, il est intéressant d'analyser l'évolution de la tension de surface lors d'ajout d'additifs ou d'alumine. La figure 5.16 montre en effet que l'ajout d'alumine dans le bain cryolithique ne change en rien la tension de surface. Elle reste quasi constante jusqu'à une composition de 60% d'alumine où la tension de surface commence à augmenter. Mais sa réelle augmentation survient lorsque l'alliage est composé d'au moins 90% de Al_2O_3 . De la même manière la figure 5.13 montre que l'ajout de CaF_2 dans le bain n'entraîne qu'une faible évolution de la tension de surface. En effet la tension de surface reste constante à la tension de surface de la cryolithe jusqu'à une composition d'environ 20-30% de CaF_2 . La figure 5.13 montre aussi que l'ajout de MgF_2 dans le bain semble faire évoluer la tension de surface dès son ajout. En effet la tension de surface diminue légèrement jusqu'à environ 25% en MgF_2 avant de réaugmenter. L'évolution de la tension de surface reste tout de même minime, elle ne dépasse pas 5% de la tension de surface de la cryolithe. La figure 5.11 montre par contre une évolution de la tension de surface plus prononcée. À part le fluorure de potassium qui a à peu près la même tension de surface de la cryolithe et qui, donc, n'influe pas vraiment la tension de surface, LiF et NaF influent plus la tension de surface de la cryolithe. En effet dès l'ajout de LiF , la tension de surface augmente légèrement jusqu'à atteindre 0.15 N.m^{-1} à environ 40% de LiF . De la même manière dès l'ajout de NaF , la tension de surface augmente jusqu'à atteindre environ 0.15 N.m^{-1} à 40% de NaF . Le fluorure d'aluminium peut pour sa part influer grandement sur la tension de surface si sa composition dépasse 10%. D'après la figure 5.15, la tension de surface reste plus ou moins constante jusqu'à 10 % de composition en AlF_3 puis diminue ensuite de façon plus prononcée. En effet la tension de surface peut chuter à 0.1 N.m^{-1} pour une composition d'environ 20% en AlF_3 « libre ».

Toutes ces espèces impliquées dans le bain électrolytique ont donc un impact minime sur la tension de surface du bain lorsque ces espèces sont en large minorité par rapport à la cryolithe, ce qui est le cas dans le procédé Hall-Héroult.

Ici la cryolithe est supposée une espèce à part entière, indissociable : Na_3AlF_6 . Les alliages binaires peuvent donc tous être supposés des sections isoplèthes d'un diagramme ternaire. En d'autres mots, en prenant comme exemple l'alliage binaire $\text{LiF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$, on peut supposer comme ci-dessus que la cryolithe est une espèce indissociable et donc supposer que ce système est un système binaire, ou supposer que la cryolithe est un mélange de NaF et de AlF_3 avec un CR de 3 et donc supposer que ce système est une section isoplète du système ternaire $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$. On a pu constater avec

les figures précédentes que supposer la cryolithe indissociable donne de bons résultats. En effet l'erreur relative du modèle modifié de Guggenheim par rapport à la tension de surface expérimentales est inférieure à 5%. De plus le poids binaire de la cryolithe reste toujours nul quel que soit le système cryolithique étudié. Des relations linéaires ont aussi été trouvées entre le poids binaire non-nul et les rayons ioniques des espèces impliqués. La prochaine étape sera donc d'étudier les systèmes cryolithiques en supposant que la cryolithe est un mélange binaire de NaF et AlF₃ et donc d'étudier les systèmes ternaires tel LiF-NaF-AlF₃. Cette étude pourra nous dire si les deux hypothèses sont équivalentes et satisfaisantes pour le modèle modifié de Guggenheim.

5.4 Extension aux mélanges de sels fondus ternaires

En supposant la cryolithe un mélange binaire entre NaF et AlF₃, le modèle modifié de Guggenheim doit être appliqué pour les systèmes ternaires de sels fondus. Le modèle modifié de Guggenheim pour les systèmes ternaires métalliques et pour les sels fondus sont supposés les mêmes. En effet de la même manière que pour les alliages binaires, le modèle modifié de Guggenheim ne différencie pas les alliages de sels fondus et les alliages métalliques. Le modèle est donc de la forme :

$$\sigma(T, x_i^B, x_j^B) = -\frac{RT}{S(T, x_i^B)} \cdot \ln \left[\sum_{i=1}^3 \sum_{j \neq i} x_i^B \cdot e^{-\left(1+x_j^S(T, x_i^B, x_j^B) \cdot \bar{\varepsilon}_i^{ij}\right) \cdot \frac{\sigma_i(T) \cdot S_i(T)}{RT}} \right] \quad 5.14$$

Avec $\bar{\varepsilon}_i^{ij}$ respectivement la composition de surface, de bulk et le poids binaire i dans le système $i-j$, et S , S_i , σ_i , x_i^S , x_i^B respectivement la surface molaire ternaire, la surface molaire, la tension de surface, la composition de surface et de bulk de l'élément i .

Les procédures de calcul du modèle sont expliquées chapitre 3.

Pour pouvoir prédire la tension de surface des systèmes cryolithiques ternaire, il est nécessaire de connaître la tension de surface des trois alliages binaires impliqués. Malheureusement il y a peu de données disponibles pour les alliages entre AlF₃ et les fluorures. En effet les précédents points montrent qu'aucune donnée n'est disponible pour les systèmes avec les fluorures alcalino-terreux et AlF₃, il ne sera donc pas possible de prédire la tension de surface des systèmes cryolithiques avec les fluorures alcalino-terreux. Seront donc testés seulement les systèmes ternaires comprenant

la cryolithe et les fluorures alcalins. Ici, les données thermodynamiques des espèces tel AlF_3 sont très difficilement estimables. Aucune corrélation comme celle avec les alliages de métaux de transition n'a donc été trouvée. La méthode pour trouver la localisation et la valeur des poids ternaires est donc celle des autres alliages ternaires.

Pour les systèmes $\text{NaF}-\text{RbF}-\text{AlF}_3$ et $\text{NaF}-\text{CsF}-\text{AlF}_3$, il n'y a de données entre le fluorure alcalin impliqué et la cryolithe. Par contre une relation a été trouvé dans le point précédent permettant de prédire les tensions de surface de ceux-ci. Cette relation sera utilisée pour établir le poids ternaire λ_i dans le modèle modifié de Guggenheim.

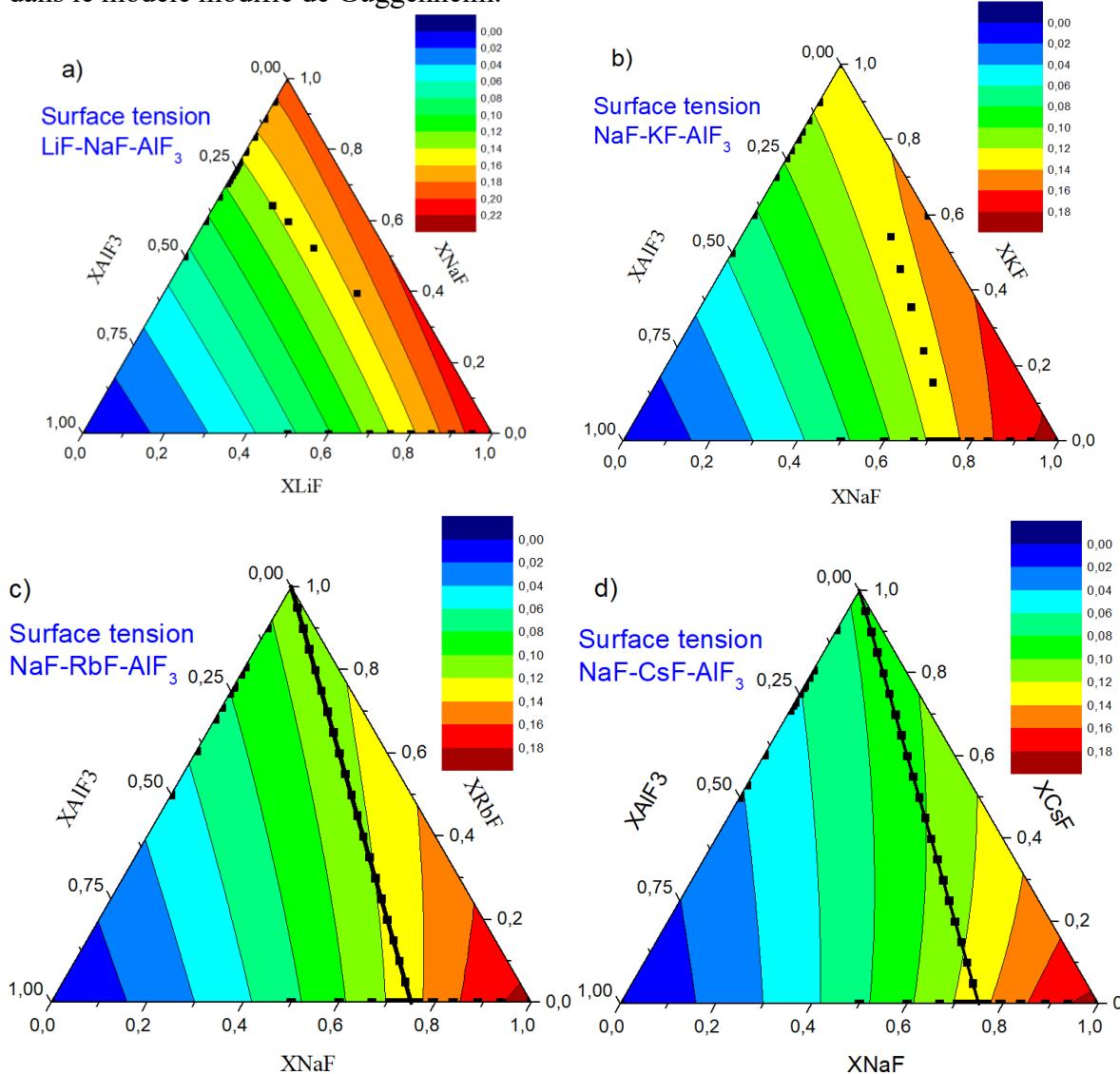


Figure 5.17 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié en fonction de la composition en bulk des espèces impliquées, c'est-à-dire a) $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ b) $\text{NaF}-\text{KF}-\text{AlF}_3$ c) $\text{NaF}-\text{RbF}-\text{AlF}_3$ et d) $\text{NaF}-\text{CsF}-\text{AlF}_3$. Les données expérimentales sont données par

[108] [109] [112] pour NaF-AlF_3 , [112] pour LiF-AlF_3 , RbF-AlF_3 et CsF-AlF_3 et [108] pour $\text{LiF-Na}_3\text{AlF}_6$ et $\text{KF-Na}_3\text{AlF}_6$. La section isoplèthe $\text{RbF-Na}_3\text{AlF}_6$ et $\text{CsF-Na}_3\text{AlF}_6$ sont prédits par l'équation 5.11) et le modèle modifié de Guggenheim.

Il est difficile de voir correctement sur la figure 5.17, si les tensions de surface prédites par le modèle de Guggenheim sont précises ou non. Nous avons donc ensuite choisi de faire un graphique binaire décrivant la section isoplèthe où le CR est égal à 3 et donc où la cryolithe est formée.

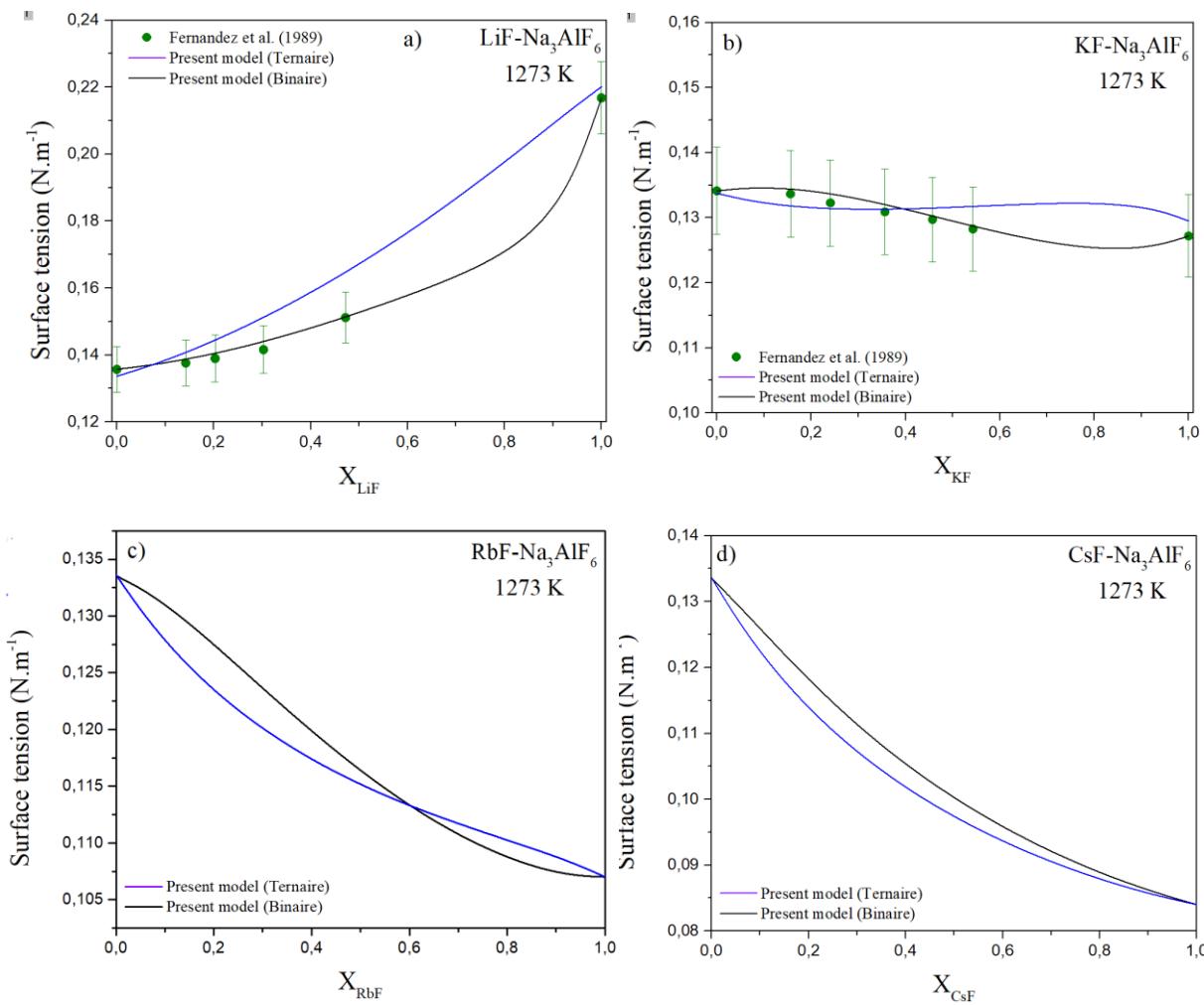


Figure 5.18 Tension de surface calculée à 1273 K par le modèle de Guggenheim modifié binaire (en noir) et ternaire (en bleu) en fonction de la composition en bulk des espèces impliquées, c'est-

à-dire sur la section isoplèthe a) LiF-Na₃AlF₆, b) KF-Na₃AlF₆, c) RbF-Na₃AlF₆ et d) CsF-Na₃AlF₆. Les données expérimentales sont données par [108].

La figure 5.18 montre donc bien modèle modifié de Guggenheim prédit avec précision la tension de surface de ces systèmes ternaires. À l'exception de la section isoplèthe LiF-Na₃AlF₆ où la tension de surface prédicta par notre modèle dépasse les 5% d'erreur mais reste dans les 10% d'erreur, notre modèle a une erreur inférieure à 5% par rapport aux données expérimentales ou par rapport à la prédition de la tension de surface des binaires RbF-Na₃AlF₆ et CsF-Na₃AlF₆. En comparant le modèle présent entre l'alliage binaire XF-Na₃AlF₆ et la section isoplèthe de l'alliage ternaire XF-NaF-AlF₃, nous pouvons remarquer que la variation de la tension de surface n'est pas tout à fait la même. En effet, par exemple sur le cas entre le fluorure de potassium et la cryolithe, la tension de surface du modèle qui prédit le système ternaire diminue lorsque celle du modèle qui prédit le système binaire augmente et vice-versa. Néanmoins les deux modèles parviennent à prédire précisément la tension de surface.

Les résultats du modèle modifié de Guggenheim appliqués aux systèmes ternaires cryolithiques montrent une nouvelle fois que l'hypothèse supposant la cryolithe comme un mélange dissociable de NaF et AlF₃ est aussi cohérente que celle qui suppose la cryolithe indissociable. En effet la figure 4.18 montre des résultats similaires quelle que soit l'hypothèse choisie. Par ailleurs même si ces deux hypothèses portent satisfaction, les conséquences sont particulièrement différentes. En effet en supposant la cryolithe indissociable, les systèmes avec les fluorures sont binaires et le poids de la cryolithe est nul dans le modèle. Par contre en supposant la cryolithe dissociable, les systèmes deviennent ternaires et il n'y a pas besoin de terme supplémentaire à notre modèle pour avoir une bonne prédition de la tension de surface, il suffit juste des paramètres des systèmes binaires correspondants. Néanmoins la similarité des résultats pose la question sur la véracité de nos hypothèses. En effet un autre paramètre qui n'est pas pris en compte ici pourrait avoir une influence bien plus grande sur la tension de surface que la dissociabilité de la cryolithe, ce qui engendrerait comme ici des résultats similaires.

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Nous pouvons voir ce travail de deux manières différentes : l'un d'un point de vue général avec la construction d'un nouveau modèle de tension de surface permettant de décrire précisément les alliages binaires et ternaires de métaux et de sels fondus ; et l'autre d'un point de vue plus appliqué, plus « industriel » avec une meilleure connaissance du comportement de la tension de surface dans le bain et l'aluminium liquide dans le procédé Hall-Héroult. Dans les deux cas, on peut considérer que le travail effectué durant la maîtrise apporte une avancée significative.

D'un point de vue général, les modèles existants dans la littérature n'étaient pas assez satisfaisants. En effet, le modèle de Butler-Tanaka (ou de Butler pour les alliages métalliques), le modèle le plus utilisé et accepté dans la communauté scientifique, a de nombreuses limitations. En effet, lors de la comparaison entre ce modèle et notre nouveau modèle, nous avons pu voir que le pourcentage de précision du modèle de Butler pour les alliages binaires métalliques dépassait difficilement les 60% pour une erreur de la tension de surface inférieur à 5%. De plus pour les mélanges de sels fondus, le modèle de Butler-Tanaka n'est pas assez précis lorsque des sels complexes sont impliqués comme CaF_2 ou encore AlF_3 par exemple, même s'il est particulièrement précis pour les alliages de sels simples. Le but de notre modèle était donc de pallier à ce manque de précision. Et la mission a été en général remplie. En effet, notre modèle est particulièrement précis pour les alliages métalliques et sels fondus. Pour les mélanges binaires métalliques, notre modèle a une précision de près de 90% lorsque la tolérance d'erreur est de 5% et elle est de 100% si l'erreur est élevée à 15%. Aucun autre modèle existant dans la littérature n'a pareille précision, ce qui constitue donc une grande avancée dans la connaissance de la tension de surface des alliages métalliques.

De la même manière, notre modèle a une précision équivalente au modèle de Butler-Tanaka pour les mélanges de sels simples mais est bien plus précis lorsque les sels deviennent complexes. Par ailleurs, l'avantage de notre modèle est la simplicité de celui-ci pour les sels simples en comparaison à celui du modèle de Butler-Tanaka. En effet, notre modèle est supposé idéal (aucun poids à ajouter dans le modèle) alors qu'il a été nécessaire que Tanaka modifie le modèle de Butler pour avoir une bonne précision de la tension de surface. Étant donné que les hypothèses pour notre

modèle et celui de Butler-Tanaka sont différentes à la base mais ont un résultat équivalent pour les mélanges de sels simples, le comportement de ces systèmes peuvent être décrites par différentes hypothèses et modèles. De plus, de nombreuses corrélations ont été trouvées pour prédire correctement la tension de surface des systèmes que ce soit métalliques ou de sels fondus. En effet, nous avons pu voir que la tension de surface peut être modifiée par la configuration électronique ou l'énergie de Gibbs d'excès partielle des métaux de transition ou encore par le rayon ionique des sels. Aussi nous avons pu voir que la nature même de l'élément peut donner un comportement atypique de la tension de surface, les alliages d'étains ont par exemple leur poids nul exclusivement sur l'étain alors que leur tension de surface est plus faible que celle des métaux de transition.

Malheureusement malgré les nombreuses qualités de notre modèle, tout n'est pas parfait. Notre modèle ne peut pas estimer correctement la tension de surface de tous les systèmes binaires métalliques ou de sels fondus. Même si, sur les alliages les plus importants industriellement, le modèle peut la prédire en général, il existe encore de nombreux alliages où il n'est pas possible pour notre modèle de prédire correctement la tension de surface. En effet, afin d'avoir le couple de poids binaire correct pour certains systèmes, il est nécessaire d'avoir des données expérimentales correspondantes. Ce manque de données pour certains alliages empêche donc l'ajustement (« fine tuning ») de nos paramètres pour avoir une tension de surface plus précise.

Le manque de données nous a d'ailleurs conduit à n'ajouter aucun paramètre ajustable pour l'extension de notre modèle modifié de Guggenheim à un système à n composés. C'est à la fois un avantage et un inconvénient. En effet, cela permet de prédire la tension de surface des systèmes seulement avec la connaissance des paramètres binaires du modèle. Mais si cette estimation est trop imprécise sur certains alliages, il n'y a pas de moyen d'ajuster notre prédiction de la tension de surface en estimant un paramètre ternaire. D'ailleurs les poids binaires sont en partie influencés par le « short-range ordering » et il est probable que le SRO d'un système ternaire, par exemple, et de ces systèmes binaires impliqués ne soient pas les mêmes. Cela est une approximation de l'extension du modèle de modifié de Guggenheim. Les tests sur des alliages où des données expérimentales sont disponibles montrent tout de même que le modèle étendu donne une bonne estimation de la tension de surface des systèmes ternaires. Cela peut s'expliquer par le fait que soit le SRO d'un système ternaire ne varie que très peu par rapport aux systèmes binaires, soit que le SRO a une influence plus faible que prévu et il serait possible qu'un paramètre que nous n'avons pas considéré pourrait avoir une plus grande influence.

Notre modèle présente au final une avancée dans la recherche et dans la compréhension de la tension de surface des alliages métalliques et de sels fondus. En effet la référence du modèle prédictif de la tension de surface était le modèle de Butler-Tanaka et ce travail montre les limitations de ce modèle et comment notre modèle est plus précis dans la majorité des cas. Le travail réalisé dans cette maîtrise pourra donc être un outil et une base de données pour les scientifiques et chercheurs ayant besoin d'une connaissance sur la tension de surface des alliages ou encore pour approfondir et améliorer cette connaissance.

D'un point de vue plus industriel et plus axé sur la compréhension de la tension de surface du procédé Hall-Héroult, le travail de cette maîtrise donne aussi satisfaction. En effet, le but final du projet est de connaître le comportement de l'interface entre le bain électrolytique et l'aluminium liquide. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître la tension d'interface et donc la tension de surface à la fois du bain et de l'aluminium liquide. Ici, le bain électrolytique est composé d'une grande majorité de cryolithe (Na_3AlF_6), d'alumine (Al_2O_3) et d'additifs fluorés tels LiF , CaF_2 , MgF_2 , KF , AlF_3 ... De la même manière, la phase du métal liquide n'est pas pure, d'autres substances sont présentes dans cette phase comme impuretés dans l'aluminium tels le silicium, le sodium, le lithium, l'oxygène, le fer... Ici ces impuretés sont présentes sous différentes formes, par exemple le fer est en phase solide alors que l'oxygène est dissout. Il est donc primordial de connaître la tension de surface des alliages entre les fluorures qui composent le bain et aussi entre l'aluminium et ses principales impuretés.

Le modèle de Butler a des difficultés pour prédire précisément les alliages d'aluminium, mais aussi les alliages impliquant des alcalins. De plus même si la prédiction des mélanges de sels fondus simples du modèle de Butler-Tanaka sont corrects, dès qu'un sel est complexe, sa précision est beaucoup moins bonne. Le modèle de Butler-Tanaka ne donnait donc pas une réelle satisfaction par rapport au besoin que les scientifiques et industriels ont ; c'est pourquoi nous avons construit un nouveau modèle de prédiction de la tension de surface. Contrairement au modèle de Butler-Tanaka, notre modèle parvient à prédire avec une grande précision la tension de surface des alliages binaires d'aluminium et des sels complexes. En effet, de nombreux systèmes tels Al-Fe, Al-Na ou encore Al-Si peuvent être prédits par notre modèle. De plus une corrélation a été trouvée pour prédire sans besoin de données expérimentales des alliages entre l'aluminium et les métaux de

transition. Par ailleurs pour le bain électrolytique, notre modèle parvient à prédire très précisément la tension de surface de la cryolithe et toutes les compositions de NaF et AlF₃ à partir d'un CR de 2, ce qui en prend en compte la majorité des compositions de travail normales du procédé. De plus de nombreuses corrélations ont été trouvées entre AlF₃ et les sels alcalins ou alcalino-terreux, entre les sels alcalino-terreux et LiF ou encore entre la cryolithe et les sels alcalins ou alcalino-terreux. Nous avons pu voir que AlF₃ et la cryolithe ont un comportement similaire et que leur poids binaire est toujours nul. De plus notre modèle nous donne aussi le comportement de la tension de surface de la cryolithe lorsqu'on lui ajoute des additifs ou de l'alumine. Nous pouvons alors remarquer que quand l'ajout est faible, la tension de surface ne varie aussi que faiblement voire pas du tout. De plus en supposant que soit la cryolithe est une espèce indissociable ou soit une espèce dissociable binaire, notre modèle montre une bonne précision de la tension de surface des systèmes et une certaine cohérence. C'est, d'une part, très intéressant d'avoir les deux hypothèses qui arrivent aux mêmes résultats, mais d'autre part cela voudrait aussi dire que ces hypothèses ne sont peut-être pas opportunes dans notre modèle et qu'il y a une possibilité de passer à côté du véritable paramètre décrivant le comportement des alliages.

Cette étude pour les systèmes binaires n'est par ailleurs pas exhaustive. En effet des données manquent pour les alliages entre AlF₃ et les sels alcalino-terreux ou encore entre les sels alcalins (hormis LiF) et les sels alcalino-terreux. Notre modèle ne peut donc pas prédire précisément ces types d'alliages car il a besoin de données expérimentales pour trouver le couple de poids binaires correct. Malgré cela, ce travail est une grande avancée sur la compréhension de la variation de la tension de surface dans ces phases dans le procédé Hall-Héroult. Une bonne connaissance de la tension de surface permettra donc ensuite d'en déduire la tension d'interface entre le bain électrolytique et l'aluminium liquide puis ensuite la capacité de cette interface de se percer ou pas.

Par contre toute cette étude a été faite en négligeant des phénomènes existants. En effet, par exemple, l'alumine non-dissoute peut rester dans le bain et provoquer une perturbation du bain et de la tension de surface. En effet de l'alumine solide peut être sur l'interface mais aussi rester solide dans le bain avec de la cryolithe solide juste au-dessus de l'interface [16]. Le régime étant diffusif à l'interface, les concentrations sont donc différentes par rapport au cœur du bain. Cela change donc la chimie du bain et la température du liquidus peut devenir supérieur à la température de travail à l'interface ou juste au-dessus dans le bain. Et aucune espèce solide n'a été supposé présente que ce soit dans le bain ou l'aluminium liquide et cela peut perturber sa tension de surface. En effet

dans le liquide il existera une interface solide liquide, les phases ne seront donc plus totalement liquides. Le solide n'ayant pas une forme précise, l'estimation de la tension de surface sera plus difficile. De plus le solide se dissolvant au cours du temps, son influence changera aussi au cours du temps. Tout cela en prenant en compte les propriétés du solide qui peuvent être différentes du liquide et donc modifier la tension de surface à sa manière. Aussi un film de bain remontant les boues vers le bain a été identifié, de la boue venant du bloc cathodique peut donc perturber la composition et la chimie du bain [16]. De plus de l'aluminium peut aussi être présent dans le bain. Avec la solubilité de l'aluminium dans le bain non-nulle, de l'aluminium peut aller dans le bain et former un brouillard métallique [14]. L'aluminium saturé dans le bain est sous la forme de gouttelettes liquides. Dans notre travail, il a été étudié seulement les systèmes purement de sels fondus ou purement métalliques, aucun système mixte comme un alliage entre l'aluminium et la cryolithe n'a été supposé possible. Notre modèle permet donc de prédire la tension de surface du bain électrolytique et de l'aluminium liquide mais avec une vision simpliste du procédé, en négligeant tous les phénomènes cités ci-dessus qui peuvent perturber les phases. Pour une prédiction parfaite de la tension de surface dans les deux phases, il serait nécessaire de prendre en compte tous les éléments présents simultanément.

Malgré ces limitations, notre travail donne tout de même une avancée dans la compréhension du comportement de la tension de surface dans le procédé Hall-Héroult. Ce travail est donc une base pour les travaux futures en ce qui concerne le comportement du bain électrolytique, de l'aluminium et de leur interface. Si les tensions de surface du bain et de l'aluminium peuvent être connues, la recherche sur la tension d'interface sera donc facilitée. Si la tension d'interface est connue, il sera plus facile de savoir quand et pourquoi l'interface est percée. Avec cela, il sera possible de prédire le débit de bain qui rentre dans les boues selon les conditions de travail du procédé. Cette génération de boues prédictes pourra ensuite conduire à une prédiction du débit du film de bain qui revient des boues vers le bain. Tout cela permettra alors de prédire toute la boucle de recyclage des boues et de l'alumine non-dissoute, ce qui pourra alors mener à une amélioration du procédé en optimisant cette boucle de recyclage et donc en optimisant le rendement du procédé Hall-Héroult.

CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Le travail présenté dans ce mémoire a donc conduit à une avancée significative sur la connaissance de la tension de surface que ce soit de manière générale pour les scientifiques ou de manière pratique pour les industries productrices d'aluminium. Notre modèle, que ce soit pour les alliages métalliques ou de sels fondus, a une précision supérieure à tous les modèles les plus utilisés et notamment au modèle de Butler-Tanaka pour la prédiction de la tension de surface. Notre modèle pourra donc être utilisé pour tous travaux où la connaissance de la tension de surface est nécessaire. Les producteurs d'aluminium pourront aussi se servir de notre modèle. En effet, une des problématiques sur le procédé Hall-Héroult est le comportement de l'interface bain-métal. Et pour le connaître, il est nécessaire de pouvoir estimer la tension de surface du bain électrolytique et de l'aluminium liquide. Ces deux phases sont multi-composantes, un modèle de prédiction de tension de surface leur est donc indispensable pour pallier à ce problème. Et notre modèle parvient à prédire correctement les alliages qui sont impliqués dans ces phases. En effet les alliages d'aluminium tels Al-Na, Al-Si ou encore Al-Fe sont particulièrement bien prédis par rapport aux autres modèles existants. De la même manière, la tension de surface de la cryolite, le composé majoritaire du bain, est très bien prédite par notre modèle. Et par extension la tension de surface de la majorité des CR possibles dans le procédé est aussi précisément estimée. De la même façon, la tension de surface des alliages cryolitiques avec les autres composants du bain comme l'alumine ou encore les additifs fluorés peuvent être correctement estimée. Notre travail peut donc être utilisé pour une meilleure connaissance de la tension de surface du bain électrolytique et de l'aluminium liquide. Cela leur permettra d'avancer dans la connaissance de la tension d'interface de l'IBM et donc de potentiellement optimiser leur procédé.

Notre modèle a néanmoins quelques limites et contraintes. Pour l'instant notre modèle se limite à la connaissance de systèmes purement liquides et il n'a pas été testé pour des systèmes à plus de trois composants. Par contre une des contraintes non-négligeables de notre modèle est le besoin de données expérimentales sur certains types de systèmes pour pouvoir prédire précisément la tension de surface. En effet, les données expérimentales permettent de trouver les bons poids à mettre dans le modèle, ce qui nous permet ensuite de trouver des corrélations et d'étendre la prédiction de la tension de surface avec des systèmes qui n'ont pas de données. Mais il est nécessaire d'avoir assez de données disponibles pour pouvoir établir une corrélation et ce n'est quelques fois pas le cas pour certains types de systèmes. D'ailleurs ce manque de données nous a conduit à étendre notre modèle

sans paramètre ajustable. En effet, il y avait trop peu de données expérimentales pour qu'un paramètre ajustable dans les systèmes à plus de deux espèces soit cohérent. De plus ces systèmes ont une complication supplémentaire. Pour par exemple prédire la tension de surface de systèmes ternaires, notre modèle se base sur la prédiction des tensions de surface des alliages binaires impliqués. Mais si les conditions expérimentales pour la mesure des systèmes binaires et ternaires sont différentes, notamment avec une oxydation différente des éléments, le résultat est faussé et notre analyse sur le modèle étendu l'est tout autant. Notre modèle étant dépendant d'une certaine quantité de données expérimentales, si ces mêmes données sont faussées, notre modèle l'est aussi.

Afin d'améliorer notre modèle, il serait donc intéressant d'avoir plus de données expérimentales disponibles. Plus précisément il serait important d'avoir, pour chaque type de système (par exemple alcalins vs métalloïdes...), quelques données disponibles pour pouvoir trouver de nouvelles corrélations et avoir un modèle de plus en plus exhaustif. De plus, pour les données de systèmes à trois composants ou plus, il serait primordial d'étudier en même temps les alliages binaires impliqués pour avoir des données cohérentes les unes aux autres avec les mêmes conditions de mesure. Grâce à cela, il sera sûr d'avoir des résultats qui ne sont pas faussés.

Pour une meilleure connaissance de la tension de surface du bain et de l'aluminium liquide dans le procédé Hall-Héroult, il faudra que notre modèle prenne en compte les phénomènes existants dans le procédé, notamment la solubilité de l'aluminium dans le bain et l'apparition d'éléments solides dans le bain. Pour cela il faudrait des données expérimentales sur la tension de surface entre l'aluminium et les sels fluorés. La recherche sur la tension de surface entre liquide et solide sera aussi nécessaire pour pouvoir prédire parfaitement la tension de surface de ces phases.

Notre travail effectué durant la maîtrise est donc un premier pas satisfaisant sur la connaissance de la tension interfaciale de l'IBM et a fortiori du cycle de recyclage des boues du procédé. Il reste néanmoins beaucoup de recherche à faire pour parvenir à cet objectif.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Gourier-Fréry and N. Fréry, "Aluminium," *EMC - Toxicologie-Pathologie*, vol. 1, no. 3, pp. 79-95, 2004/07/01/ 2004.
- [2] USGS. *Aluminum Statistics and Information*. Available: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/aluminum/>
- [3] G. d. Québec. *aluminium Présentation de l'industrie*. Available: https://www.economie.gouv.qc.ca/objectifs/informer/par-secteur-dactivite/metallurgie/aluminium/page/le-secteur-19764/?no_cache=1&tx_igaffichagepages_pi1%5Bmode%5D=single&tx_igaffichagepages_pi1%5BbackPid%5D=19755&tx_igaffichagepages_pi1%5BcurrentCat%5D=&cHash=8c78e31d9127dc96b475d933900e4c6d
- [4] H. S. C. Deville, *De l'aluminium: Ses propriétés, sa fabrication et ses applications*. Mallet-Bachelier, 1859.
- [5] K. Grjotheim, *Aluminium electrolysis: fundamentals of the Hall-Héroult process*. Aluminium-Verlag, 1982.
- [6] A. R. Hind, S. K. Bhargava, and S. C. Grocott, "The surface chemistry of Bayer process solids: a review," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 146, no. 1, pp. 359-374, 1999/01/15/ 1999.
- [7] S. Becasse, J.-F. Bilodeau, D. Laroche, L. Fiot, and S. Langlois, "Anode Assembly," ed: Google Patents, 2017.
- [8] N. Bouchard, *Pyrolyse de divers brais utilisés dans la technologie söderberg et analyse des matières volatiles*. 2018.
- [9] L. Demeulenaere, A. Van Acker, and D. Lescarcelle, "Method for making anodes for aluminium production by fused-salt electrolysis, resulting anodes and use thereof," ed: Google Patents, 2011.
- [10] W. Haupin, "The influence of additives on Hall-Héroult bath properties," *JOM*, journal article vol. 43, no. 11, pp. 28-34, November 01 1991.
- [11] V. Danielik and P. Fellner, *Content of sodium and lithium in aluminium in equilibrium with cryolite melts - Experimental data and thermodynamic model*. 1998, pp. 195-198.
- [12] S. Prasad, "Studies on the Hall-Heroult aluminum electrowinning process," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 11, pp. 245-251, 2000.
- [13] A. Solheim and S. Rolseth, *Some surface and interfacial phenomena encountered in aluminium electrolysis*. 2001.
- [14] G. M. Haarberg, J. Thonstad, S. Pietrzik, and J. J. Egan, *The role of dissolved metal during electrodeposition of aluminium from cryolite-alumina melts*. 2002, pp. 1083-1089.
- [15] Q. Zhuxian, F. Liman, K. Grjotheim, and H. Kvande, "Formation of metal fog during molten salt electrolysis observed in a see-through cell," *Journal of Applied Electrochemistry*, journal article vol. 17, no. 4, pp. 707-714, July 01 1987.

- [16] A. Solheim, *Crystallization of Cryolite and Alumina at the Metal-Bath Interface in Aluminium Reduction Cells*. 2002.
- [17] H. Kvande, B. P. Moxnes, J. Skaar, and P. A. Solli, "Pseudo Resistance Curves for Aluminium Cell Control - Alumina Dissolution and Cell Dynamics," in *Essential Readings in Light Metals: Volume 2 Aluminum Reduction Technology*, G. Bearne, M. Dupuis, and G. Tarcy, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 760-766.
- [18] J. Thonstad, P. Johansen, and E. W. Kristensen, *Some Properties of Alumina Sludge*. Metallurgical Soc. of AIME, 1980.
- [19] J. Thonstad *et al.*, *The Content of Sodium in Aluminum in Laboratory and in Industrial Cells*. 2001, pp. 441-447.
- [20] T. Utigard and J. M. Toguri, "Interfacial tension of aluminum in cryolite melts," *Metallurgical Transactions B*, journal article vol. 16, no. 2, pp. 333-338, June 01 1985.
- [21] T. Utigard and J. M. Toguri, "Marangoni flow in the Hall-Héroult cell," *Light Metals*, pp. 273-281, 1991.
- [22] B. Lillebuen, M. Bugge, and H. Høie, *Alumina Dissolution and Current Efficiency in Hall-Héroult Cells*. 2009.
- [23] T. Iida and R. I. L. Guthrie, *The physical properties of liquid metals*. Clarendon Press, 1988.
- [24] T. Young, "III. An essay on the cohesion of fluids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, pp. 65-87, January 1, 1805 1805.
- [25] F. Bresme and N. Quirke, "Computer simulation studies of liquid lenses at a liquid–liquid interface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 13, pp. 5985-5990, 2000.
- [26] E. W. Dewing and P. Desclaux, "The interfacial tension between aluminum and cryolite melts saturated with alumina," *Metallurgical Transactions B*, journal article vol. 8, no. 3, pp. 555-561, September 01 1977.
- [27] K. C. Mills and Y. C. Su, "Review of surface tension data for metallic elements and alloys: Part 1 – Pure metals," *International Materials Reviews*, vol. 51, no. 6, pp. 329-351, 2006/12/01 2006.
- [28] B. J. Keene, "Review of data for the surface tension of pure metals," *International Materials Reviews*, vol. 38, no. 4, pp. 157-192, 1993/01/01 1993.
- [29] G. J. Janz *et al.*, "Molten salts: Volume 4, part 2, chlorides and mixtures—electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 4, no. 4, pp. 871-1178, 1975.
- [30] N. Eustathopoulos, B. Drevet, and E. Ricci, "Temperature coefficient of surface tension for pure liquid metals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 191, no. 1, pp. 268-274, 1998/07/01/ 1998.
- [31] H. M. Lu and Q. Jiang, "Surface Tension and Its Temperature Coefficient for Liquid Metals," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 32, pp. 15463-15468, 2005/08/01 2005.

- [32] S. H. Overbury, P. A. Bertrand, and G. A. Somorjai, "Surface composition of binary systems. Prediction of surface phase diagrams of solid solutions," *Chemical Reviews*, vol. 75, no. 5, pp. 547-560, 1975/10/01 1975.
- [33] C. C. Matthai and N. H. March, "The temperature dependence of the surface tension of monatomic liquids and the boiling transition," *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 55, no. 2, pp. 276-280, 2017/03/04 2017.
- [34] A. V. Grosse, "The relationship between the surface tensions and energies of liquid metals and their critical temperatures," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 24, no. 2, pp. 147-156, 1962/01/01/ 1962.
- [35] A. R. Miedema and R. Boom, "Surface tension and electron density of pure liquid metals," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 69, no. 3, pp. 183-190, 1978.
- [36] A. S. Skapski, "The Temperature Coefficient of the Surface Tension of Liquid Metals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 16, no. 4, pp. 386-389, 1948.
- [37] J. Brillo, Y. Plevachuk, and I. Egry, "Surface tension of liquid Al–Cu–Ag ternary alloys," *Journal of Materials Science*, journal article vol. 45, no. 19, pp. 5150-5157, October 01 2010.
- [38] B. V. Szyszkowski, "Experimental studies of the capillary properties of aqueous solutions of fatty acids," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 64, pp. 384-414, 1908.
- [39] T. Tanaka and S. Hara, *Thermodynamic evaluation of surface tension of liquid metal-oxygen systems*. 2001, pp. 439-445.
- [40] P. Kozakevitch, "Surface activity in liquid metal solutions," *SCI (Soc. Chem. Ind., London) Monogr*, vol. 28, pp. 223-245, 1968.
- [41] J. A. V. Butler, "The thermodynamics of the surfaces of solutions," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 135, no. 827, pp. 348-375, 1932.
- [42] T. Tanaka, K. Hack, T. Iida, and S. Hara, "Application of thermodynamic databases to the evaluation of surface tensions of molten alloys, salt mixtures and oxide mixtures," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 87, no. 5, pp. 380-389, 1996.
- [43] T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa, and T. Ueda, "Thermodynamic evaluation of the surface tension of molten salt mixtures in common ion alkali-halide systems," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 89, no. 5, pp. 368-374, 1998.
- [44] P. Wynblatt, A. Saúl, and D. Chatain, "The effects of prewetting and wetting transitions on the surface energy of liquid binary alloys," *Acta Materialia*, vol. 46, no. 7, pp. 2337-2347, 1998/04/10/ 1998.
- [45] C. Antion and D. Chatain, "Liquid surface and liquid/liquid interface energies of binary subregular alloys and wetting transitions," *Surface Science*, vol. 601, no. 10, pp. 2232-2244, 2007/05/15/ 2007.
- [46] I. Egry, "The Surface Tension of Binary Alloys: Simple Models for Complex Phenomena," *International Journal of Thermophysics*, journal article vol. 26, no. 4, pp. 931-939, July 01 2005.

- [47] V. I. N. V. I. Eremenko, and Y. V. Naidlich, *Izv. Akad. Nauk SSSR Metallurgiya i Topivo*, vol. 43, p. 1548, 1961.
- [48] E. S. L. G. D. Ayushina, and P. V. Gel'd, "The density and surface energy of liquid alloys of aluminium with cobalt and nickel," *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 43, no. 11, pp. 1548-1551, 1969.
- [49] E. A. Guggenheim, "Statistical thermodynamics of the surface of a regular solution," *Transactions of the Faraday Society*, 10.1039/TF9454100150 vol. 41, no. 0, pp. 150-156, 1945.
- [50] G. Bernard and C. H. P. Lupis, "The surface tension of liquid silver alloys: Part I. Silver-gold alloys," *Metallurgical Transactions*, journal article vol. 2, no. 2, pp. 555-559, February 01 1971.
- [51] T. P. Hoar and D. A. Melford, "The surface tension of binary liquid mixtures: lead + tin and lead + indium alloys," *Transactions of the Faraday Society*, 10.1039/TF9575300315 vol. 53, no. 0, pp. 315-326, 1957.
- [52] C. W. Bale *et al.*, "FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016," *Calphad*, vol. 54, pp. 35-53, 2016/09/01/ 2016.
- [53] M. Kishimoto, K. Mori, and Y. Kawai, "Surface Tension of Liquid Fe-Ti and Fe-C-Ti Systems under H₂ Atmosphere," *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 48, no. 4, pp. 413-417, 1984.
- [54] S. I. P. L.A. Smirnov, and B.V. Tsarevskii, *Izv. VUZ. Cher. Met*, vol. 3, 1965.
- [55] K. Nogi, W. B. Chung, A. McLean, and W. A. Miller, "Surface Tension of Liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) Binary Alloys," *Materials Transactions, JIM*, vol. 32, no. 2, pp. 164-168, 1991.
- [56] S. Watanabe, "Densities and Viscosities of Iron, Cobalt and Fe-Co Alloy in Liquid State," *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 12, no. 1, pp. 17-22, 1971.
- [57] K. Monma and H. Suto, "Experimental Studies on the Surface Tension of Molten Metals and Alloys," *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 1, no. 2, pp. 69-76, 1960.
- [58] J. Brillo and I. Egry, "Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys," *Journal of Materials Science*, journal article vol. 40, no. 9, pp. 2213-2216, May 01 2005.
- [59] A. Sharan and A. W. Cramb, "Surface tension and wettability studies of liquid Fe-Ni-O alloys," *Metallurgical and Materials Transactions B*, journal article vol. 28, no. 3, pp. 465-472, June 01 1997.
- [60] K. Ogino, H. Taimatsu, and F. Nakatani, "Surface Tensions of Liquid Fe-Ni, Fe-Co and Ni-Co Binary Alloys and Wettability of Al₂O₃," *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 46, no. 11, pp. 1049-1054, 1982.
- [61] M. S. P. E.S. Levin, P.V. Gel'd, and G. Ayushina, *Zhur. Fiz. Khim*, vol. 46, no. 6, 1972.
- [62] I. Egry *et al.*, "Surface Tension, Phase Separation, and Solidification of Undercooled Cobalt-Copper Alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, no. 11, pp. 819-823, 2003.

- [63] V. P. Krasovskyy, Y. V. Naidich, and N. A. Krasovskaya, "Surface tension and density of copper–Zirconium alloys in contact with fluoride refractories," *Journal of Materials Science*, journal article vol. 40, no. 9, pp. 2367-2369, May 01 2005.
- [64] J. Brillo *et al.*, "Surface Tension of Liquid Ag–Cu Binary Alloys," *ISIJ International*, vol. 54, no. 9, pp. 2115-2119, 2014.
- [65] R. Pajarre, P. Koukkari, T. Tanaka, and J. Lee, "Computing surface tensions of binary and ternary alloy systems with the Gibbsian method," *Calphad*, vol. 30, no. 2, pp. 196-200, 2006/06/01/ 2006.
- [66] A. Dogan and H. Arslan, "Surface tension estimation of high temperature melts of the binary alloys Ag–Au," *Philosophical Magazine*, vol. 97, no. 31, pp. 2871-2887, 2017/11/02 2017.
- [67] J. J. Wessing and J. Brillo, "Density, Molar Volume, and Surface Tension of Liquid Al-Ti," *Metallurgical and Materials Transactions A*, journal article vol. 48, no. 2, pp. 868-882, February 01 2017.
- [68] a. G. A. E.S. Levin, *Izv. Ural. Polytech. Inst.*, vol. 231, 1974.
- [69] I. Egry, J. Brillo, D. Holland-Moritz, and Y. Plevachuk, "The surface tension of liquid aluminium-based alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 495, no. 1, pp. 14-18, 2008/11/15/ 2008.
- [70] S. L. P. N.K. Dzhemilev, and B.V. Tsarevskii, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 41, no. 1, 1967.
- [71] J. Schmitz, J. Brillo, I. Egry, and R. Schmid-Fetzer, "Surface tension of liquid Al–Cu binary alloys," *International Journal of Materials Research*, vol. 100, no. 11, pp. 1529-1535, 2009/11/01 2009.
- [72] P. Laty, J. C. Joud, P. Desré, and G. Lang, "Tension superficielle d'alliages liquides aluminium-cuivre," *Surface Science*, vol. 69, no. 2, pp. 508-520, 1977/12/02/ 1977.
- [73] S. A. and S. E. K., "Die Dampfdrucke des Zinks über Aluminium-Zink-Legierungen," *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 47, no. 7, pp. 527-535, 1941.
- [74] J. Brillo and G. Kolland, "Surface tension of liquid Al–Au binary alloys," *Journal of Materials Science*, journal article vol. 51, no. 10, pp. 4888-4901, May 01 2016.
- [75] V. Eremenko and V. Nizhenko, "Effect of carbon on the surface tension of liquid cobalt and nickel and their interphase tension at the boundary with aluminum oxide," *Ukr. Khim. Zhurn.*, vol. 26, pp. 423-428, 1960.
- [76] V. I. a. S. Nizhenko, I., "Apparatus for determining the surface properties and density of melts with semiautomatic feed of samples to the heating zone," in *Investigation Methods and Properties of the Interface between Contacting Phases [in Russian]*/Kiev: Nauk. Dumka, 1977, pp. 33-40.
- [77] S. I. P. L.M. Shergin, and B.V. Tsarevskii, *Tr. Inst. Met. Akad. Nauk. SSSR Uralsk. Nauch. Tsentr.*, vol. 25, 1971.

- [78] E. Ricci *et al.*, "Surface Tension of Molten Cu–Sn Alloys under Different Oxygen Containing Atmospheres," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 54, no. 6, pp. 1660-1665, 2009/06/11 2009.
- [79] J. Lee, W. Shimoda, and T. Tanaka, "Surface tension and its temperature coefficient of liquid Sn-X (X= Ag, Cu) alloys," *Materials transactions*, vol. 45, no. 9, pp. 2864-2870, 2004.
- [80] Y. Kawai, M. Kishimoto, and H. Tsuru, *Surface Tension and Density of Liquid Cu-Sn Alloys*. 1973, pp. 668-672.
- [81] D. G. and S. F., "Die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Legierungen. II. Die Oberflächenspannung von Zinn, Blei, Antimon, Kupfer, Zinn-Wismut, Blei-Wismut, Kupfer-Antimon, Kupfer-Zinnlegierungen und Gußeisen," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 162, no. 1, pp. 301-320, 1927.
- [82] H. Seltz and B. J. DeWitt, "A Thermodynamic Study of the Lead-Antimony System," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 61, no. 10, pp. 2594-2597, 1939/10/01 1939.
- [83] R. Picha, J. Vřešt'ál, and A. Kroupa, "Prediction of alloy surface tension using a thermodynamic database," *Calphad*, vol. 28, no. 2, pp. 141-146, 2004/06/01/ 2004.
- [84] S. M. Kaufman and T. J. Whalen, "The surface tension of liquid gold, liquid tin, and liquid gold-tin binary solutions," *Acta Metallurgica*, vol. 13, no. 7, pp. 797-805, 1965/07/01/ 1965.
- [85] N. K. Dzhemilev, S. I. Popel, and B. V. Tsarevskii, "Isotherm of the density and surface energy of iron-silicon melts," *Fizika metallov i metallovedenie*, vol. 18, pp. 77-81, 1964.
- [86] Y. Kawai, K. Mori, M. Kishimoto, K. Ishikura, and T. Shimada, "Surface Tension of Liquid Fe-C-Si Alloys," *Tetsu-to-Hagane*, vol. 60, no. 1, pp. 29-37, 1974.
- [87] S. I. P. L.M. Shergin, and B.V. Tsarevskii, F. k. p. y. rasp., Ed. Kiev: Nauvoka Dumka, 1971, p. 161.
- [88] L. M. S. S.I. Popel, and B.V. Zarewski, *Zhur. Fiz. Khim*, vol. 44, 1970.
- [89] M. Adachi, M. Schick, J. Brillo, I. Egry, and M. Watanabe, "Surface tension and density measurement of liquid Si–Cu binary alloys," *Journal of Materials Science*, journal article vol. 45, no. 8, pp. 2002-2008, April 01 2010.
- [90] Y. V. Naidich, V. M. Perevertailo, and L. P. Obushchak, "Density and surface tension of alloys of the systems Au-Si and Au-Ge," *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, journal article vol. 14, no. 5, pp. 403-404, May 01 1975.
- [91] B. B. Alchagirov, P. K. Arkhesov, T. M. Taova, and K. B. Khonovov, "Surface tension of melts of binary alkali element systems: The sodium-cesium system," *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, journal article vol. 76, no. 9, pp. 1045-1047, September 01 2012.
- [92] B. B. Alchagirov, R. K. Arkhestov, F. F. Dyshekova, and T. M. Taova, "Surface tension of alloys with additives of alkali metals," *High Temperature*, journal article vol. 51, no. 2, pp. 183-196, March 01 2013.

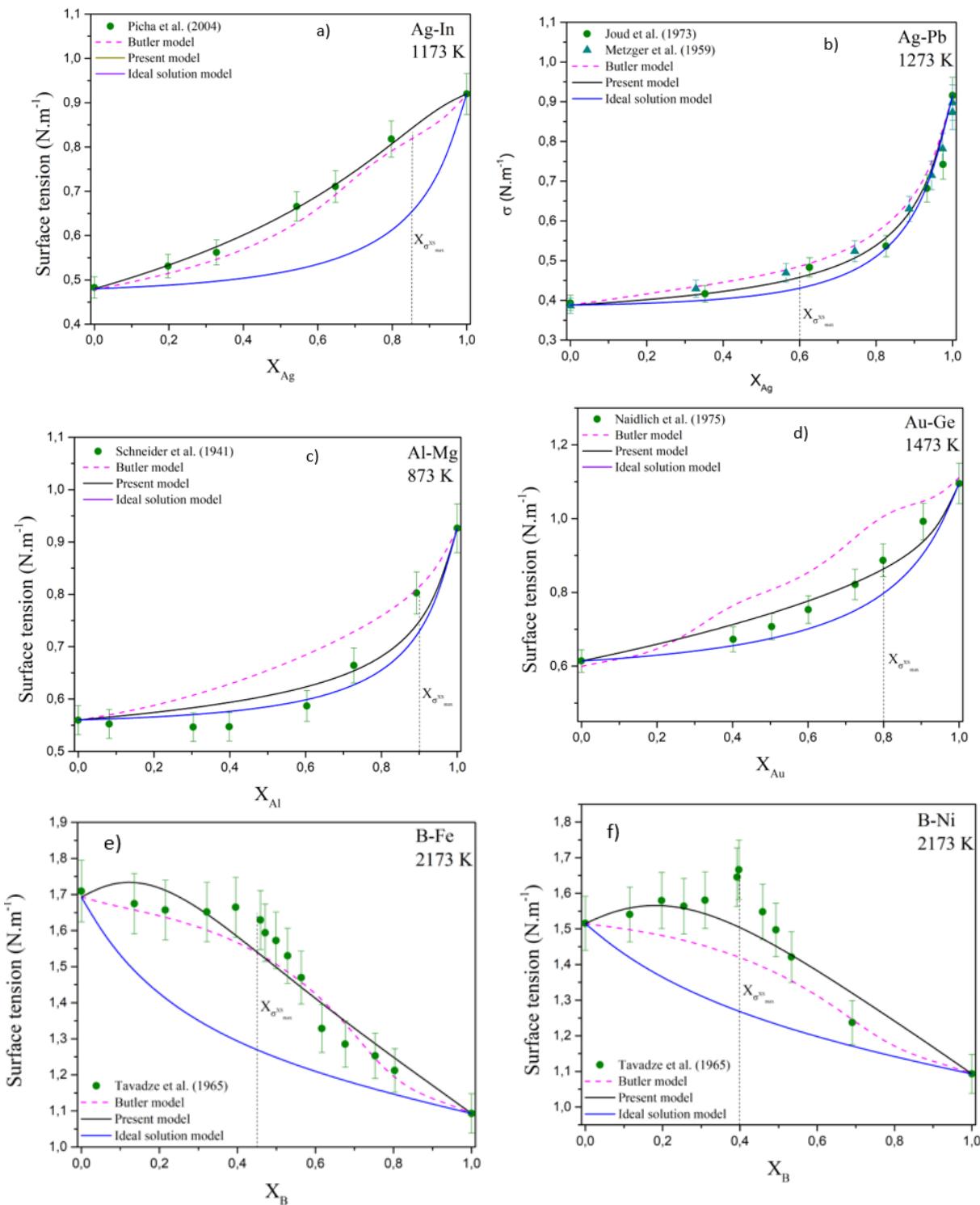
- [93] T. Tanaka *et al.*, *Measurement of surface tension of liquid Ga-base alloys by a sessile drop method*. 2001, pp. 1242-1246.
- [94] Z. Moser, W. Gasior, and J. Pstrus, "Surface tension measurements of the Bi-Sn and Sn-Bi-Ag liquid alloys," *Journal of Electronic Materials*, journal article vol. 30, no. 9, pp. 1104-1111, September 01 2001.
- [95] W. Gąsior, Z. Moser, and J. Pstruś, "Density and surface tension of the Pb-Sn liquid alloys," *Journal of Phase Equilibria*, journal article vol. 22, no. 1, pp. 20-25, January 01 2001.
- [96] W. Gasior, Z. Moser, and J. Pstruś, "Surface tension, density, and molar volume of liquid Sb-Sn alloys: Experiment versus modeling," *Journal of Phase Equilibria*, journal article vol. 24, no. 6, pp. 504-510, December 01 2003.
- [97] N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide*. Elsevier, 1998.
- [98] P. Chartrand and A. D. Pelton, "On the choice of "Geometric" thermodynamic models," *Journal of Phase Equilibria*, journal article vol. 21, no. 2, p. 141, March 01 2000.
- [99] C. Garcia-Cordovilla, E. Louis, and A. Pamies, "The surface tension of liquid pure aluminium and aluminium-magnesium alloy," *Journal of Materials Science*, journal article vol. 21, no. 8, pp. 2787-2792, August 01 1986.
- [100] T. Tanaka, T. Kitamura, and I. A. Back, "Evaluation of Surface Tension of Molten Ionic Mixtures," *ISIJ International*, vol. 46, no. 3, pp. 400-406, 2006.
- [101] G. Mellors and S. Senderoff, "The Density and Surface Tension of Molten Fluorides II. The System," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 111, no. 12, pp. 1355-1357, 1964.
- [102] B. Kubikova, R. Vasiliev, F. Šimko, and V. Daněk, "Surface tension of the system LiF-NaF-K2NbF7," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 217, no. 6, pp. 751-760, 2003.
- [103] K. Nguyen and V. Danek, "Surface Tension of the System LiF-KF-K~ 2NbF~ 7," *CHEMICAL PAPERS-SLOVAK ACADEMY OF SCIENCES*, vol. 54, no. 4, pp. 197-202, 2000.
- [104] T. Tanaka, A. Niino, N. Hirai, and S. Hara, "Surface Tension of Molten LiF-MgF₂, CaF₂ and SrF₂ Binary Systems," in *High Temperature Materials and Processes* vol. 22, ed, 2003, p. 151.
- [105] S. Hara and K. Ogino, "The densities and the surface tensions of fluoride melts," *ISIJ International*, vol. 29, no. 6, pp. 477-485, 1989.
- [106] G. I. Kipov and S. N. Zadumkin, *Zhur. Fiz. Khim.*, vol. 46, 1972.
- [107] 和. 荻野, 秀. 芝池, and 茂. 原, "CaF₂を主成分とする2元系融体の密度と表面張力," *鉄と鋼*, vol. 66, no. 2, pp. 169-178, 1980.
- [108] R. Fernandez and T. Ostvold, "Surface-tension and density of molten fluorides and fluoride mixtures containing cryolite," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 43, no. 2, pp. 151-159, 1989.

- [109] M. Kucharík and R. Vasiljev, "Surface Tension of the System NaF–AlF₃–Al₂O₃ and Surface Adsorption of Al₂O₃," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 61, no. 7-8, pp. 389-398, 2006.
- [110] P. M. SAIC and A. Chubut, "The Surface Tension of Molten Mixtures Containing Cryolite. I. The Binary Systems Cryolite-Alumina and Cryolite-Calcium Fluoride," *Acta Chemica Scandinavica A*, vol. 37, no. 6, pp. 487-491, 1983.
- [111] S. V. Devyatkin and G. Kaptay, "Chemical and Electrochemical Behavior of Titanium Diboride in Cryolite-Alumina Melt and in Molten Aluminum," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 154, no. 1, pp. 107-109, 2000/10/01/ 2000.
- [112] V. Danek and T. Ostvold, "Surface Tension of Binary MF-AlF~3 (M= Li, Rb, Cs) Melts," *Acta chemica Scandinavica*, vol. 49, pp. 411-411, 1995.
- [113] J.-C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard, and P. Desré, "Tension superficielle d'alliages liquides ternaires," *J. Chim. Phys.*, vol. 71, pp. 1113-1122, 1974.
- [114] G. Metzger, "Surface Tension Measurements, VII. Temperature Dependence of the Surface Tension of Copper and the Surface Tension of Molten Silver-Lead, Silver-Bismuth and Copper-Lead Alloys," *Z. Phys. Chem.*, vol. 211, pp. 1-25, 1959.
- [115] F. Tavadze, "Surface tension and density of iron, cobalt, and nickel borides," *Poverkhnostnye Yavleniya v Rasplavakh i Voznikayushchikh iz nikh Tverdykh Fazakh, Materialy Konferentsii, Nal'chik*, pp. 376-382, 1965.
- [116] B. Oleksiak, J. Łabaj, W. Jakub, A. Blacha-Grzechnik, and R. Burdzik, *Surface Tension of Cu – Bi Alloys And Wettability in a Liquid Alloy – Refractory Material – Gaseous Phase System*. 2014.
- [117] H. Greenaway, "The surface tension and density of lead-antimony and cadmium-antimony alloys," *J. Inst. Met.*, vol. 74, no. 3, 1947.
- [118] E. S. L. V.N. Zamarayev, M.S. Petrushevskiy, P.V. Gel'd, and A.P. Timofeyev, *Russ. Metall.*, vol. 3, 1976.
- [119] H. Kobatake, J. Brillo, J. Schmitz, and P.-Y. Pichon, "Surface tension of binary Al–Si liquid alloys," *Journal of Materials Science*, journal article vol. 50, no. 9, pp. 3351-3360, May 01 2015.
- [120] egeneration. (2014). *DENSITY OF MOLTEN ELEMENTS AND REPRESENTATIVE SALTS*.
- [121] J. W. Taylor, "The surface tensions of liquid-metal solutions," *Acta Metallurgica*, vol. 4, no. 5, pp. 460-468, 1956/09/01/ 1956.
- [122] M. J. Assael, I. J. Armyra, J. Brillo, S. V. Stankus, J. Wu, and W. A. Wakeham, "Reference data for the density and viscosity of liquid cadmium, cobalt, gallium, indium, mercury, silicon, thallium, and zinc," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 41, no. 3, p. 033101, 2012.
- [123] P.-F. Paradis and W.-K. Rhim, "Thermophysical properties of zirconium at high temperature," *Journal of Materials Research*, vol. 14, no. 9, pp. 3713-3719, 1999.

- [124] K. Zhou, H. P. Wang, J. Chang, and B. Wei, "Experimental study of surface tension, specific heat and thermal diffusivity of liquid and solid titanium," *Chemical Physics Letters*, vol. 639, pp. 105-108, 2015/10/16/ 2015.
- [125] P. F. Paradis, T. Ishikawa, and N. Koike, "Non-contact measurements of the surface tension and viscosity of molybdenum using an electrostatic levitation furnace," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 25, no. 1, pp. 95-100, 2007/01/01/ 2007.
- [126] P.-F. Paradis, T. Ishikawa, and S. Yoda, "Noncontact Measurements of Thermophysical Properties of Molybdenum at High Temperatures," *International Journal of Thermophysics*, journal article vol. 23, no. 2, pp. 555-569, March 01 2002.
- [127] P. Paul-François, I. Takehiko, F. Ryuichi, and Y. Shinichi, "Thermophysical properties of molten tungsten measured with an electrostatic levitator," *Heat Transfer Asian Research*, vol. 35, no. 2, pp. 152-164, 2006.
- [128] M. J. Assael *et al.*, "Reference data for the density and viscosity of liquid antimony, bismuth, lead, nickel and silver," *High Temperatures-High Pressures*, vol. 41, no. 3, 2012.
- [129] F. Millot, J. C. Rifflet, V. Sarou-Kanian, and G. Wille, "High-Temperature Properties of Liquid Boron from Contactless Techniques," *International Journal of Thermophysics*, journal article vol. 23, no. 5, pp. 1185-1195, September 01 2002.
- [130] W. Gasior, J. Pstruś, Z. Moser, A. Krzyżak, and K. Fitzner, "Surface tension and thermodynamic properties of liquid Ag-Bi solutions," *Journal of Phase Equilibria*, journal article vol. 24, no. 1, pp. 40-49, February 01 2003.
- [131] K. V. I., S. A. L., G. S. L., and T. V. V., "Density and Surface Tension of Liquid Rare Earth Metals, Scandium, and Yttrium," *physica status solidi (a)*, vol. 84, no. 2, pp. 423-432, 1984.
- [132] P.-F. Paradis, T. Ishikawa, and N. Koike, "Thermophysical Properties of Molten Yttrium Measured by Non-contact Techniques," *Microgravity Science and Technology*, journal article vol. 21, no. 1, p. 113, July 15 2008.
- [133] J. W. Arblaster, "Selected Values for the Densities and Molar Volumes of the Liquid Platinum Group Metals and of the Initial Melting Curves of Iridium, Rhodium and Ruthenium," *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 61, no. 2, pp. 80-86, // 2017.
- [134] V. N. Korobenko and A. I. Savvatimskii, "The density of liquid hafnium from the melting point to the boiling point," *High Temperature*, journal article vol. 45, no. 2, pp. 159-163, April 01 2007.
- [135] P.-F. Paradis, T. Ishikawa, and S. Yoda, "Surface tension and viscosity of liquid and undercooled tantalum measured by a containerless method," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 5, p. 053506, 2005.
- [136] P.-F. Paradis, T. Ishikawa, and S. Yoda, *Noncontact density measurements of tantalum and rhenium in the liquid and undercooled states*. 2003, pp. 4047-4049.
- [137] Takehiko Ishikawa, Paul-François Paradis, and S. Yoda, "Noncontact surface tension and viscosity measurements of rhenium in the liquid and undercooled states," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 24, pp. 5866-5868, 2004.

- [138] T. Ishikawa, P.-F. Paradis, R. Fujii, Y. Saita, and S. Yoda, "Thermophysical Property Measurements of Liquid and Supercooled Iridium by Containerless Methods," *International Journal of Thermophysics*, journal article vol. 26, no. 3, pp. 893-904, May 01 2005.
- [139] B. B. Alchagirov, R. K. Arkhestov, T. M. Taova, and K. B. Khokonov, "Surface tension of melts of Na-K-Cs ternary system," *Journal of Materials Science*, journal article vol. 40, no. 9, pp. 2217-2219, May 01 2005.
- [140] J. Brillo and I. Egry, "Density and Surface Tension of Electromagnetically Levitated Cu–Co–Fe Alloys," *International Journal of Thermophysics*, journal article vol. 28, no. 3, pp. 1004-1016, June 01 2007.
- [141] M. Schick, J. Brillo, and I. Egry, "Thermophysical properties of liquid Co–Cu–Ni alloys," *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 22, no. 1-4, pp. 82-85, 2009/08/01 2009.
- [142] K. Mori, M. Kishimoto, T. Shimose, and Y. Kawai, "Surface Tension of Liquid Iron-Nickel-Chromium Alloy System," *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 39, no. 12, pp. 1301-1307, 1975.
- [143] J. Brillo, I. Egry, and T. Matsushita, "Density and Surface Tension of Liquid Ternary Ni–Cu–Fe Alloys," *International Journal of Thermophysics*, journal article vol. 27, no. 6, pp. 1778-1791, November 01 2006.
- [144] H. P. Wang, B. C. Luo, T. Qin, J. Chang, and B. Wei, "Surface tension of liquid ternary Fe–Cu–Mo alloys measured by electromagnetic levitation oscillating drop method," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 12, p. 124706, 2008.
- [145] R. Mchaar, M. El Maniani, M. El Moudane, and A. Sabbar, "Pb-free solders: Surface tension calculation of the Ag-Bi-Sn ternary alloys at 873 K," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 5, no. S1, pp. 2037-2044, 2014.
- [146] Z. Guo, M. Hindler, W. Yuan, and A. Mikula, "The density and surface tension of In–Sn and Cu–In–Sn alloys," *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, journal article vol. 142, no. 6, pp. 579-584, June 01 2011.
- [147] L. Yan, S. Zheng, G. Ding, G. Xu, and Z. Qiao, "Surface tension calculation of the Sn–Ga–In ternary alloy," *Calphad*, vol. 31, no. 1, pp. 112-119, 2007/03/01/ 2007.
- [148] T. M. Taova, "Densities, molar volumes, and surface tensions of Na-K-Cs ternary alloys along the two sections containing the eutectic alloy," *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, journal article vol. 71, no. 5, pp. 642-645, May 01 2007.

**ANNEXE A - SURFACE TENSION OF ADDITIONAL ALLOYS
PREDICTED BY THE BUTLER MODEL, THE MODIFIED
GUGGENHEIM MODEL AND THE IDEAL SOLUTION MODEL**



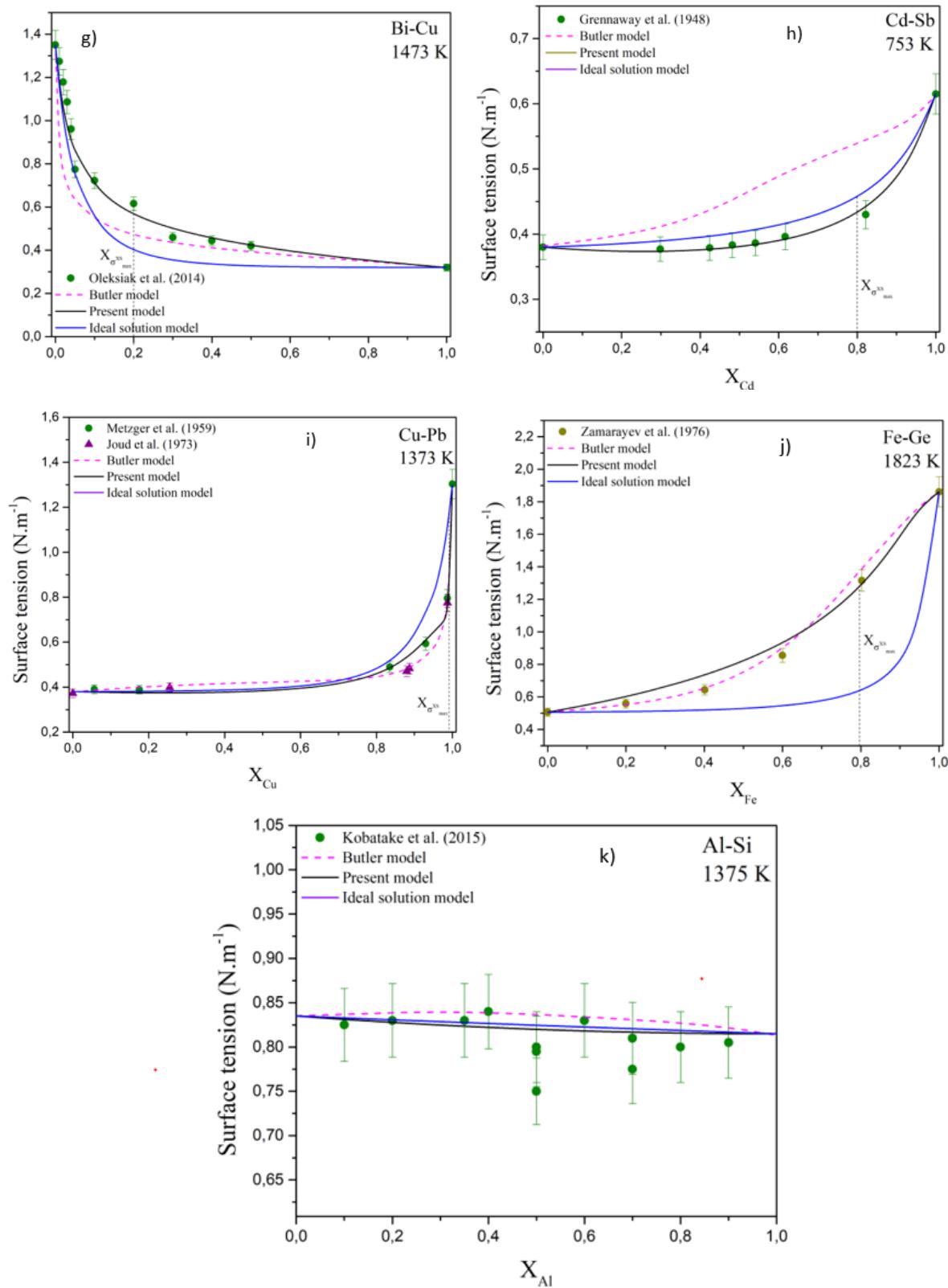
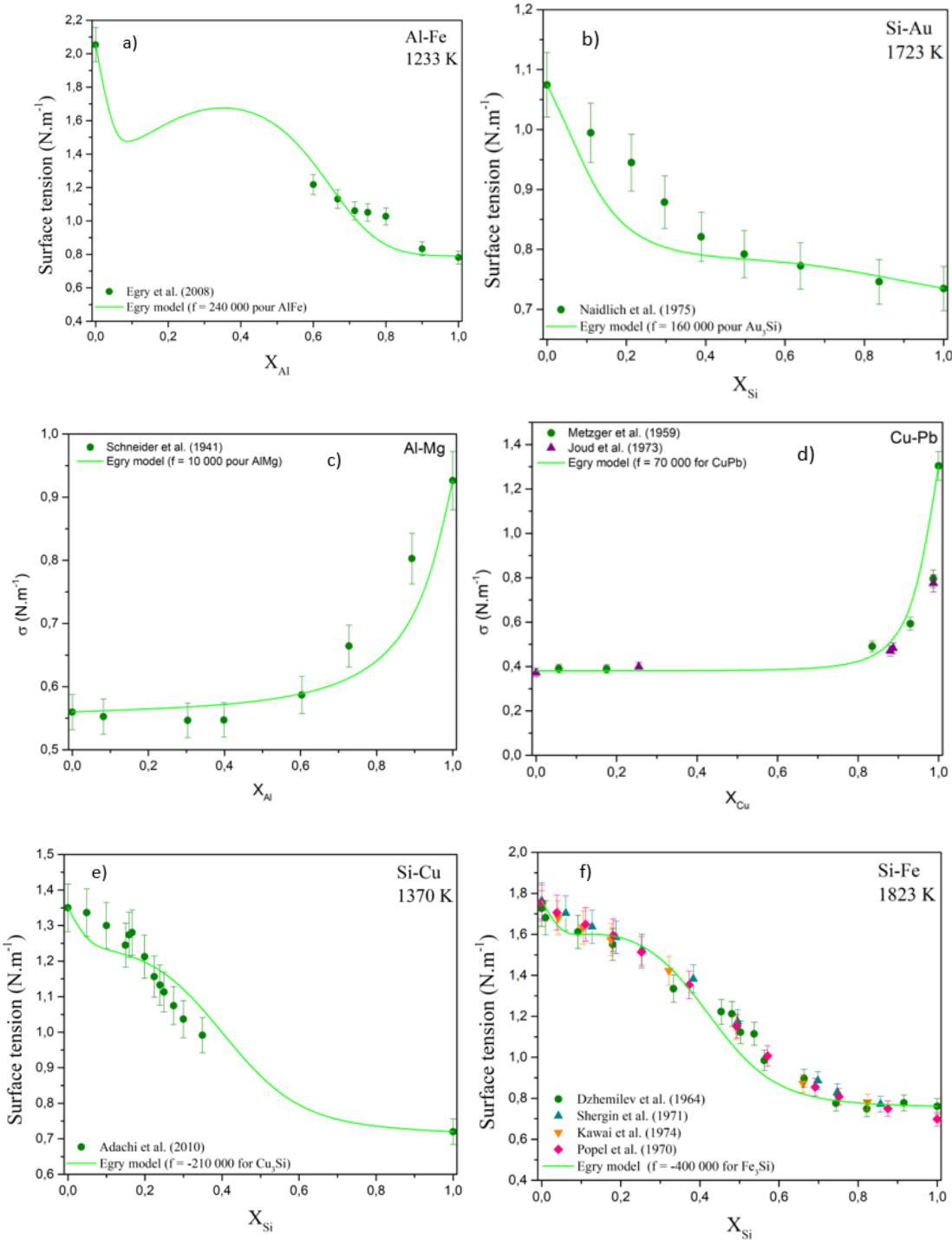


Figure A: Surface tension of liquid a) Ag-In at 873 K, b) Ag-Pb at 1273 K, c) Al-Mg at 873 K, d) Au-Ge at 1473 K, e) B-Fe at 2173 K, f) B-Ni at 2173 K, g) Bi-Cu at 1473 K, h) Cd-Sb at 753 K, i)

Cu-Pb at 1373 K , j) Fe-Ge at 1823 K and k) Al-Si at 1375 K. The present model (Eq. 3.7), the ideal solution model (Eq.3.4) and Butler model (Eq.3.2) are compared with experimental data (Picha et al. (solid circles) [83] for Ag-In; Joud (solid circles) [113] and Metzger et al.(solid triangles) [114] for Ag-Pb; Schneider et al. (solid circles) [73] for Al-Mg; Naidlich et al. (solid circles) [90] for Au-Ge; Tavadze et al. (solid circles) [115] for B-Fe and B-Ni; Oleksiak et al. (solid circles) [116] for Bi-Cu; Greenaway et al. (solid circles) [117] for Cd-Sb; Metzger et al. (solid circles) [114] and Joud et al. (solid triangles) [113] for Cu-Pb; Zamarayev et al. (solid circles) [118] for Fe-Ge; Kobatake et al. (solid circles) [119] for Al-Si). The iso-composition dash line is the composition $X_{\sigma_{\max}^{xs}}$ where the difference of surface tension between the experimental data and the ideal solution model is maximal (see Section 3.4.9)

ANNEXE B - SURFACE TENSION OF SOME ALLOYS PREDICTED BY THE EGRY MODEL



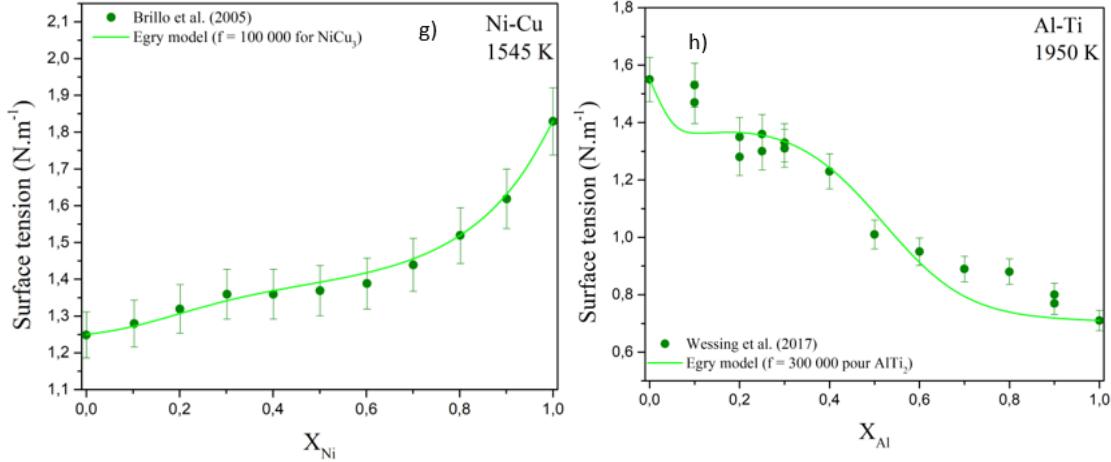


Figure B: Surface tension of liquid a) Al-Fe at 1233 K, b) Si-Au at 1723 K, c) Al-Mg at 873 K, d) Cu-Pb at 1373 K, e) Si-Cu at 1370 K, f) Si-Fe at 1823 K, g) Ni-Cu at 1545 K and h) Al-Ti at 1950 K. The Egry model in comparison with experimental data (Egry et al. (solid circle) [69] for Al-Fe; Naidlich et al. (solid circle) [90] for Si-Au; Schneider et al. (solid circles) [73] for Al-Mg; Metzger et al. (solid circles) [114] and Joud et al. (solid triangles) [113] for Cu-Pb; Adachi et al. (solid circle) [89] for Si-Cu; Dzhemilev et al. (solid circle) [85], Kawai et al. (solid triangles) [86], Shergin et al. (solid reversed triangles) [87] and Popel et al. (solid diamond) [88] for Si-Fe; Brillo et al. (solid circle) [58] for Ni-Cu; Wessing et al. (solid circle) [67] for Al-Ti).

**ANNEXE C - ASSESSED VALUES OF Ξ_1 AND Ξ_2 OF THE
MODIFIED GUGGENHEIM MODEL FOR BINARY MELTS
WHERE EXPERIMENTAL DATA ARE AVAILABLE**

Tableau C: Assessed values of Ξ_1 and Ξ_2 of the modified Guggenheim model for binary melts where experimental data are available

Alloy 1-2	Ξ_1	Ξ_2	Alloy 1-2	Ξ_1	Ξ_2	Alloy 1-2	Ξ_1	Ξ_2
Al-Au	0.45	0	Cu-Ni	-0.4	0	Cr-Fe	0	0
Al-Cu	0.45	0	Cu-Fe	-1.05	0	Fe-Ni	0	-0.175
Al-Ni	13 ^C	-0.15 ^C	Co-Cu	0	-0.25	Fe-Ti	0	-1
Al-Co	20 ^C	-0.25 ^C	Ag-Cu	-0.7	0	Fe-Mo	-0.5	0
Al-Fe	37 ^C	-0.15 ^C	Au-Cu	0.4	0	Fe-W	1	0
Al-Zn	0	-0.15	Cu-Zr	0	0	Co-Fe	0	-0.1
Al-Cr	1.5	0	Ni-W	5	0	Co-Ni	0	0
Al-Ti	2.5	0	Mo-Ni	0	-0.4	Co-Mo	5.5 ^C	-0.25 ^C
Ag-Au	0	0				Co-W	25 ^C	-0.25 ^C

Tableau C: Assessed values of Ξ_1 and Ξ_2 of the modified Guggenheim model for binary melts where experimental data are available (Suite)

Au-Ge	0	-0.4	Cu-Pb	-0.65 ^C	-2.2 ^C	Co-Si	0	2.25
Au-Si	0	-0.25	Cu-Si	0	0.2	Mn-Sn	-0.25 ^R	0 ^R
Au-Sn	-0.45 ^R	0 ^R	Cu-Sn	-0.4 ^R	0 ^R	Sn-Zn	-0.5	0
Ag-Pb	-0.45 ^R	0 ^R	Bi-Cu	-0.5 ^C	-0.5 ^C	Cd-Sb	-0.4	0
Ag-In	0	0.5	Fe-Ge	0	2	B-Fe	1.6	0
Ag-Sn	-0.15 ^R	0 ^R	Fe-Si	0	2	B-Ni	1.2	0
Al-Mg	-0.3 ^R	0 ^R	Fe-Sn	-0.56 ^R	0 ^R	Li-Zn	-1.3	0
Al-Li	0	-1.6	Ni-Si	0	4			
Al-Si	0	0	Ni-Sn	-0.425 ^R	0 ^R			
Bi-Ga	-1.2 ^C	-0.4 ^C	In-Pb	0	-0.165	In-Sn	0	0
Bi-In	-0.5	0	Sb-Sn	-0.1	0	Cs-Na	-1	0
Bi-Sn	-0.2	0	Ga-Sn	0	-0.5			
Pb-Sn	-0.2	0	Ga-In	0	-0.3			

Tableau C shows the prediction results of the two models for the 61 alloys with data. Ξ_1 and Ξ_2 are the damping of the modified Guggenheim model, if the damping has a “R” exponent, it corresponds to a “reversed case” and if the damping has a “C” exponent, it corresponds to a “coupled case”

**ANNEXE D – OPTIMIZED VALUES OF Ξ_1 AND Ξ_2 OF THE
MODIFIED GUGGENHEIM MODEL OBTAINED FROM FITS OF
THE PREDICTED COMPOSITION DEPENDENCE OF SURFACE
TENSION USING THE APPROACH DISCUSSED IN SECTION 3.4.9**

Tableau D: Optimized values of Ξ_1 and Ξ_2 of the modified Guggenheim model obtained from fits of the predicted composition dependence of surface tension using the approach discussed in section 3.4.9.

Alloys 1-2	Ξ_1	Ξ_2	Alloys 1-2	Ξ_1	Ξ_2	Alloys 1-2	Ξ_1	Ξ_2
Al-TM								
Al-Sc	1 ^C	-0.1 ^C	Al-Ru	8 ^C	-0.375 ^C	Al-Ta	125 ^C	-0.675 ^C
Al-V	30 ^C	-0.51 ^C	Al-Rh	11 ^C	-0.385 ^C	Al-W	1050 ^C	-0.7 ^C
Al-Mn	1.5	0	Al-Pd	8 ^C	-0.27 ^C	Al-Re	600 ^C	-0.68 ^C
Al-Y	0.55	0	Al-Ag	0 ^R	0.63 ^R	Al-Ir	75 ^C	-0.56 ^C
Al-Zr	7 ^C	-0.5 ^C	Al-Cd	-0.28 ^R	0 ^R	Al-Pt	40 ^C	-0.5 ^C
Al-Nb	-1.25	0	Al-La	0.35 ^R	0 ^R	Al-Hg	-0.67 ^R	0 ^R
Al-Mo	15 ^C	-0.55 ^C	Al-Hf	0 ^R	1.15 ^R			

Tableau D: Optimized values of Ξ_1 and Ξ_2 of the modified Guggenheim model obtained from fits of the predicted composition dependence of surface tension using the approach discussed in section 3.4.9. (Suite)

Fe-TM								
Fe-Sc	-0.32 ^R	0 ^R	Fe-Ru	0	0	Fe-Ta	1.5 ^C	-0.25 ^C
Fe-V	0.07	0	Fe-Rh	0	0	Fe-Re	-0.45 ^R	0 ^R
Fe-Mn	-0.4 ^R	0	Fe-Pd	0	-0.3	Fe-Ir	0	0
Fe-Zn	-0.76 ^R	0 ^R	Fe-Ag	-0.525 ^R	0 ^R	Fe-Pt	0	0
Fe-Y	-0.38 ^C	50 ^C	Fe-Cd	-0.73 ^R	0 ^R	Fe-Au	-0.4 ^R	0 ^R
Fe-Zr	0.18	0	Fe-La	-0.465 ^C	350 ^C	Fe-Hg	-0.95 ^R	0 ^R
Fe-Nb	0.25	0	Fe-Hf	0	2			
Co-TM								
Co-Sc	-0.45 ^R	0 ^R	Co-Zr	0.55 ^R	0 ^R	Co-La	-0.35 ^C	500 ^C
Co-Ti	0	-0.3	Co-Nb	0.9	0	Co-Hf	0	2.9
Co-V	-0.15 ^R	0 ^R	Co-Ru	1.15	0	Co-Ta	3.6 ^C	-0.165 ^C
Co-Cr	0	- 0.15	Co-Rh			Co-Re	15 ^C	-0.3 ^C
Co-Mn	-0.45 ^R	0 ^R	Co-Pd	0.15 ^C	1.5 ^C	Co-Ir		
Co-Zn	-0.68 ^R	0 ^R	Co-Ag	-0.45 ^C	60 ^C	Co-Pt	1.3 ^C	0.22 ^C
Co-Y	-0.22 ^C	50 ^C	Co-Cd	-0.45 ^C	400 ^C	Co-Au	-0.45 ^C	50 ^C

Tableau D: Optimized values of Ξ_1 and Ξ_2 of the modified Guggenheim model obtained from fits of the predicted composition dependence of surface tension using the approach discussed in section 3.4.9. (Suite)

Ni-TM								
Ni-Sc	-0.55 ^R	0 ^R	Ni-Zr	0	0.8	Ni-La	-0.49 ^R	0
Ni-Ti	0	-0.5	Ni-Nb	0.15	0	Ni-Hf	0	1.35
Ni-V	0 ^R	-0.37 ^R	Ni-Ru	0.45	0	Ni-Ta	1.5 ^C	-0.3 ^C
Ni-Cr	-0.25	0	Ni-Rh	0.675	0	Ni-Re	8 ^C	-0.45 ^C
Ni-Mn	-0.45 ^R	0 ^R	Ni-Pd			Ni-Ir	3 ^C	-0.24 ^C
Ni-Zn	-0.65 ^C	20 ^C	Ni-Ag	-0.39 ^C	17 ^C	Ni-Pt		
Ni-Y	-0.4 ^R	0 ^R	Ni-Cd	-0.45 ^C	275 ^C	Ni-Au	-0.25 ^C	20 ^C
Cu-TM								
Cu-Sc	-0.29 ^C	-0.85 ^C	Cu-Nb	2.2 ^C	-0.4 ^C	Cu-Hf	0 ^R	1.1 ^R
Cu-Ti	1 ^C	-0.7 ^C	Cu-Mo	9 ^C	-0.5 ^C	Cu-Ta	22 ^C	-0.57 ^C
Cu-V	2 ^C	-0.725 ^C	Cu-Ru	10 ^C	-0.25 ^C	Cu-W	45 ^C	-0.61 ^C
Cu-Cr	0 ^R	-0.5 ^R	Cu-Rh	11 ^C	-0.1 ^C	Cu-Re	125 ^C	-0.55 ^C
Cu-Mn	0	-0.4	Cu-Pd	3.5	0	Cu-Ir	55 ^C	-0.35 ^C
Cu-Zn	0	0	Cu-Cd	1.6 ^C	17 ^C	Cu-Pt	33 ^C	-0.25 ^C
Cu-Y	0	-0.5	Cu-La	-0.225 ^R	0 ^R			

Tableau D: Optimized values of Ξ_1 and Ξ_2 of the modified Guggenheim model obtained from fits of the predicted composition dependence of surface tension using the approach discussed in section 3.4.9. (Suite)

TM-Sn								
Sc-Sn	-0.35 ^R	0 ^R	Nb-Sn	-0.6 ^R	0 ^R	Hf-Sn	0.75 ^R	0 ^R
Ti-Sn	-0.63 ^R	0 ^R	Mo-Sn	-0.6 ^R	0 ^R	Ta-Sn	-0.75 ^R	0 ^R
V-Sn	-0.63 ^R	0 ^R	Ru-Sn	-0.475 ^R	0 ^R	W-Sn	-0.75 ^C	400 ^C
Cr-Sn	-0.48 ^R	0 ^R	Rh-Sn	-0.4 ^R	0 ^R	Re-Sn	-0.75 ^C	2000 ^C
Co-Sn	-0.47 ^R	0 ^R	Pd-Sn	-0.225 ^R	0 ^R	Ir-Sn	0	-5
Y-Sn	-0.1 ^R	0 ^R	Cd-Sn	0	0	Pt-Sn	-0.65 ^C	1000 ^C
Zr-Sn	-0.55 ^R	0 ^R	La-Sn	0.15 ^R	0 ^R	Hg-Sn	-0.3	0
TM-Si								
Sc-Si	1 ^R	0 ^R	Zn-Si	0 ^R	0.05 ^R	Re-Si	-0.73 ^R	0 ^R
Ti-Si	0	0.4	La-Si	0.5	0	Ir-Si	-0.585 ^R	0 ^R
V-Si	0	0.7	Hf-Si	0.9 ^C	-0.25 ^C	Pt-Si	-0.55 ^R	0 ^R
Cr-Si	0.3 ^R	0 ^R	Ta-Si	-0.68 ^R	0 ^R	Hg-Si	0 ^R	-0.8 ^R
Mn-Si	1 ^R	0 ^R	W-Si	-0.72 ^R	0 ^R			

Here 137 surface tensions of binary metallic alloys are predicted. Tableau D gives the prediction of Al-TM, Fe-TM, Co-TM, Ni-TM, Cu-TM, TM-Sn and TM-Si. If the damping has a “R” exponent, it corresponds to a “reversed case” and if the damping has a “C” exponent, it corresponds to a “coupled case”.

**ANNEXE E – REFERENCES OF SURFACE TENSION, MOLAR
VOLUME AND SURFACE TENSION OF ALLOY (IF AVAILABLE)
OF SPECIES OF EACH SYSTEM**

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system

	Alloys 1-2	Ref σ_1	Ref σ_2	Ref V_m 1	Ref V_m 2	Ref σ_{alloy}
Systems with experimental data						
TM-TM						
1	Al-Au	[74]	[74]	[120]	[120]	[74]
2	Al-Cu	[71]	[71]	[120]	[120]	[71] [72]
3	Al-Ni	[48]	[48]	[120]	[120]	[47] [48]
4	Al-Co	[70]	[70]	[120]	[120]	[70]
5	Al-Fe	[69]	[28]	[120]	[120]	[69]
6	Al-Zn	[121]	[73]	[120]	[122]	[73]
7	Al-Cr	[68]	[68]	[120]	[120]	[68]
8	Al-Ti	[67]	[67]	[120]	[67]	[67]
9	Cu-Ni	[58]	[58]	[120]	[120]	[58]
10	Cu-Fe	[58]	[58]	[120]	[120]	[58] [55]
11	Co-Cu	[62]	[62]	[120]	[120]	[62] [65]

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

12	Ag-Cu	[64]	[64]	[120]	[120]	[64]
13	Au-Cu	[65]	[65]	[120]	[120]	[65]
14	Cu-Zr	[63]	[63]	[120]	[123]	[63]
15	Ag-Au	[66]	[66]	[120]	[120]	[66]
16	Cr-Fe	[55]	[55]	[120]	[120]	[55]
17	Fe-Ni	[58] [59]	[58] [59]	[120]	[120]	[58] [59]
18	Fe-Ti	[53]	[124]	[120]	[67]	[53] [54]
19	Fe-Mo	[57]	[125]	[120]	[126]	[57]
20	Fe-W	[57]	[127]	[120]	[127]	[57]
21	Co-Fe	[12]	[12]	[120]	[120]	[12] [57]
22	Co-Ni	[15]	[15]	[120]	[120]	[57] [62]
23	Co-Mo	[57]	[125]	[120]	[126]	[57]
24	Co-W	[57]	[127]	[120]	[127]	[57]
25	Ni-W	[57]	[127]	[120]	[127]	[57]
26	Mo-Ni	[125]	[57]	[126]	[120]	[57]

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

TM – Non-TM						
		[90]	[90]	[120]	[120]	[90]
27	Au-Ge	[90]	[90]	[120]	[120]	[90]
28	Au-Si	[90]	[90]	[120]	[120]	[90]
29	Au-Sn	[84]	[84]	[120]	[120]	[84]
30	Ag-Pb	[113]	[113]	[120]	[128]	[114] [113]
31	Ag-In	[83]	[83]	[120]	[122]	[83]
32	Ag-Sn	[83]	[83]	[120]	[120]	[83]
33	Sn-Zn	[121]	[121]	[120]	[122]	[82]
34	Al-Mg	[121]	[121]	[120]	[120]	[73]
35	Cd-Sb	[121]	[121]	[122]	[128]	[117]
36	Cu-Pb	[113]	[114]	[120]	[128]	[114] [113]
37	Cu-Si	[89]	[89]	[120]	[120]	[89]
38	Cu-Sn	[78]	[81]	[120]	[120]	[78] [79] [80] [81]
39	Bi-Cu	[28]	[28]	[120]	[120]	[116]
40	Fe-Ge	[118]	[118]	[120]	[120]	[118]
41	Fe-Si	[85]	[85]	[120]	[120]	[85] [86] [87] [88]
42	Fe-Sn	[55]	[55]	[120]	[120]	[55]

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

43	Ni-Si	[77]	[77]	[120]	[120]	[77]
44	Ni-Sn	[77]	[77]	[120]	[120]	[77]
45	Al-Li	[92]	[28]	[120]	[120]	[92]
46	Al-Si	[119]	[119]	[120]	[120]	[119]
47	Co-Si	[57]	[28]	[120]	[120]	[57]
48	Mn-Sn	[75]	[75]	[120]	[120]	[75] [76]
49	B-Fe	[115]	[115]	[129]	[120]	[115]
50	B-Ni	[115]	[115]	[129]	[120]	[115]
51	Li-Zn	[28]	[92]	[120]	[122]	[92]
Non-TM – Non-TM						
52	Bi-Ga	[93]	[93]	[120]	[122]	[93]
53	Bi-In	[93]	[93]	[120]	[122]	[93]
54	Bi-Sn	[94]	[94]	[120]	[120]	[93] [94]
55	Pb-Sn	[95]	[95]	[128]	[120]	[95]
56	In-Pb	[51]	[51]	[122]	[128]	[51]
57	Sb-Sn	[80]	[130]	[128]	[120]	[130]

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

58	Ga-Sn	[93]	[93]	[122]	[120]	[93]
59	Ga-In	[93]	[93]	[122]	[122]	[93]
60	In-Sn	[93]	[93]	[122]	[120]	[93]
61	Cs-Na	[91]	[91]	[120]	[120]	[91]
Systems without experimental data						
Al-TM						
62	Al-Sc	[28]	[28]	[120]	[131]	-
63	Al-V	[28]	[31]	[120]	[31]	-
64	Al-Mn	[28]	[28]	[120]	[120]	-
65	Al-Y	[28]	[28]	[120]	[132]	-
66	Al-Zr	[28]	[123]	[120]	[123]	-
67	Al-Nb	[28]	[126]	[120]	[31]	-
68	Al-Mo	[28]	[125]	[120]	[126]	-
69	Al-Ru	[28]	[28]	[120]	[133]	-
70	Al-Rh	[28]	[28]	[120]	[133]	-
71	Al-Pd	[28]	[28]	[120]	[120]	-
72	Al-Ag	[28]	[28]	[120]	[120]	-

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

73	Al-Cd	[28]	[28]	[120]	[122]	-
74	Al-La	[28]	[28]	[120]	[120]	-
75	Al-Hf	[28]	[28]	[120]	[134]	-
76	Al-Ta	[28]	[135]	[120]	[136]	-
77	Al-W	[28]	[127]	[120]	[127]	-
78	Al-Re	[28]	[137]	[120]	[136]	-
79	Al-Ir	[28]	[28]	[120]	[138]	-
80	Al-Pt	[28]	[28]	[120]	[120]	-
81	Al-Hg	[28]	[28]	[120]	[122]	-
Fe-TM						
82	Fe-Sc	[28]	[28]	[120]	[131]	-
83	Fe-V	[28]	[31]	[120]	[31]	-
84	Fe-Mn	[28]	[28]	[120]	[120]	-
85	Fe-Zn	[28]	[121]	[120]	[122]	-
86	Fe-Y	[28]	[28]	[120]	[132]	-

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

87	Fe-Zr	[28]	[123]	[120]	[123]	-
88	Fe-Nb	[28]	[126]	[120]	[31]	-
89	Fe-Ru	[28]	[28]	[120]	[133]	-
90	Fe-Rh	[28]	[28]	[120]	[133]	-
91	Fe-Pd	[28]	[28]	[120]	[120]	-
92	Fe-Ag	[28]	[28]	[120]	[120]	-
93	Fe-Cd	[28]	[28]	[120]	[122]	-
94	Fe-La	[28]	[28]	[120]	[120]	-
95	Fe-Hf	[28]	[28]	[120]	[134]	-
96	Fe-Ta	[28]	[135]	[120]	[136]	-
97	Fe-Re	[28]	[137]	[120]	[136]	-
98	Fe-Ir	[28]	[28]	[120]	[138]	-
99	Fe-Pt	[28]	[28]	[120]	[120]	-
100	Fe-Au	[28]	[28]	[120]	[120]	-
101	Fe-Hg	[28]	[28]	[120]	[122]	-

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

Co-TM						
102	Co-Sc	[28]	[28]	[120]	[131]	-
103	Co-Ti	[28]	[124]	[120]	[67]	-
104	Co-V	[28]	[31]	[120]	[31]	-
105	Co-Cr	[28]	[28]	[120]	[120]	-
106	Co-Mn	[28]	[28]	[120]	[120]	-
107	Co-Zn	[28]	[121]	[120]	[122]	-
108	Co-Y	[28]	[28]	[120]	[132]	-
109	Co-Zr	[28]	[123]	[120]	[123]	-
110	Co-Nb	[28]	[126]	[120]	[31]	-
111	Co-Ru	[28]	[28]	[120]	[133]	-
112	Co-Rh	[28]	[28]	[120]	[133]	-
113	Co-Pd	[28]	[28]	[120]	[120]	-
114	Co-Ag	[28]	[28]	[120]	[120]	-
115	Co-Cd	[28]	[28]	[120]	[122]	-
116	Co-La	[28]	[28]	[120]	[120]	-

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

117	Co-Hf	[28]	[28]	[120]	[134]	-
118	Co-Ta	[28]	[135]	[120]	[136]	-
119	Co-Re	[28]	[137]	[120]	[136]	-
120	Co-Ir	[28]	[28]	[120]	[138]	-
121	Co-Pt	[28]	[28]	[120]	[120]	-
122	Co-Au	[28]	[28]	[120]	[120]	-
Ni-TM						
123	Ni-Sc	[28]	[28]	[120]	[131]	-
124	Ni-Ti	[28]	[124]	[120]	[67]	-
125	Ni-V	[28]	[31]	[120]	[31]	-
126	Ni-Cr	[28]	[28]	[120]	[120]	-
127	Ni-Mn	[28]	[28]	[120]	[120]	-
128	Ni-Zn	[28]	[121]	[120]	[122]	-
129	Ni-Y	[28]	[28]	[120]	[132]	-
130	Ni-Zr	[28]	[123]	[120]	[123]	-
131	Ni-Nb	[28]	[126]	[120]	[31]	-
132	Ni-Ru	[28]	[28]	[120]	[133]	-
133	Ni-Rh	[28]	[28]	[120]	[133]	-

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

134	Ni-Pd	[28]	[28]	[120]	[120]	-
135	Ni-Ag	[28]	[28]	[120]	[120]	-
136	Ni-Cd	[28]	[28]	[120]	[122]	-
137	Ni-La	[28]	[28]	[120]	[120]	-
138	Ni-Hf	[28]	[28]	[120]	[134]	-
139	Ni-Ta	[28]	[135]	[120]	[136]	-
140	Ni-Re	[28]	[137]	[120]	[136]	-
141	Ni-Ir	[28]	[28]	[120]	[138]	-
142	Ni-Pt	[28]	[28]	[120]	[120]	-
143	Ni-Au	[28]	[28]	[120]	[120]	-
Cu-TM						
144	Cu-Sc	[28]	[28]	[120]	[131]	-
145	Cu-Ti	[28]	[124]	[120]	[67]	-
146	Cu-V	[28]	[31]	[120]	[31]	-
147	Cu-Cr	[28]	[28]	[120]	[120]	-
148	Cu-Mn	[28]	[28]	[120]	[120]	-
149	Cu-Zn	[28]	[121]	[120]	[122]	-

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

150	Cu-Y	[28]	[28]	[120]	[132]	-
151	Cu-Nb	[28]	[126]	[120]	[31]	-
152	Cu-Mo	[28]	[125]	[120]	[126]	-
153	Cu-Ru	[28]	[28]	[120]	[133]	-
154	Cu-Rh	[28]	[28]	[120]	[133]	-
155	Cu-Pd	[28]	[28]	[120]	[120]	-
156	Cu-Cd	[28]	[28]	[120]	[122]	-
157	Cu-La	[28]	[28]	[120]	[120]	-
158	Cu-Hf	[28]	[28]	[120]	[134]	-
159	Cu-Ta	[28]	[135]	[120]	[136]	-
160	Cu-W	[28]	[127]	[120]	[127]	-
161	Cu-Re	[28]	[137]	[120]	[136]	-
162	Cu-Ir	[28]	[28]	[120]	[138]	-
163	Cu-Pt	[28]	[28]	[120]	[120]	-
Sn-TM						
164	Sc-Sn	[28]	[28]	[131]	[120]	-
165	Ti-Sn	[124]	[28]	[67]	[120]	-

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

166	V-Sn	[31]	[28]	[31]	[120]	-
167	Cr-Sn	[28]	[28]	[120]	[120]	-
168	Co-Sn	[28]	[28]	[120]	[120]	-
169	Y-Sn	[58]	[28]	[132]	[120]	-
170	Zr-Sn	[123]	[28]	[123]	[120]	-
171	Nb-Sn	[126]	[28]	[31]	[120]	-
172	Mo-Sn	[125]	[28]	[126]	[120]	-
173	Ru-Sn	[28]	[28]	[133]	[120]	-
174	Rh-Sn	[28]	[28]	[133]	[120]	-
175	Pd-Sn	[28]	[28]	[120]	[120]	-
176	Cd-Sn	[28]	[28]	[122]	[120]	-
177	La-Sn	[28]	[28]	[120]	[120]	-
178	Hf-Sn	[28]	[28]	[134]	[120]	-
179	Ta-Sn	[135]	[28]	[136]	[120]	-
180	W-Sn	[127]	[28]	[127]	[120]	-
181	Re-Sn	[137]	[28]	[136]	[120]	-
182	Ir-Sn	[28]	[28]	[138]	[120]	-
183	Pt-Sn	[28]	[28]	[120]	[120]	-
184	Hg-Sn	[28]	[28]	[122]	[120]	-

Tableau E: References of surface tension, molar volume and surface tension of alloy (if available) of species of each system (Suite)

Si-TM						
185	Sc-Si	[28]	[28]	[131]	[120]	-
186	Ti-Si	[124]	[28]	[67]	[120]	-
187	V-Si	[31]	[28]	[31]	[120]	-
188	Cr-Si	[28]	[28]	[120]	[120]	-
189	Mn-Si	[28]	[28]	[120]	[120]	-
190	Zn-Si	[121]	[28]	[122]	[120]	-
191	La-Si	[28]	[28]	[120]	[120]	-
192	Hf-Si	[28]	[28]	[134]	[120]	-
193	Ta-Si	[135]	[28]	[136]	[120]	-
194	W-Si	[127]	[28]	[127]	[120]	-
195	Re-Si	[137]	[28]	[136]	[120]	-
196	Ir-Si	[28]	[28]	[138]	[120]	-
197	Pt-Si	[28]	[28]	[120]	[120]	-
198	Hg-Si	[28]	[28]	[122]	[120]	-

Tableau E gives the references of used parameters to use the models. The first 61 are the alloys with data, there are the reference for the surface tension of species 1 (Ref σ_1) and species 2 (Ref σ_2), the reference for the molar volume specie 1 (Ref V_m 1) and specie 2 (Ref V_m 2) and the reference of the experimental surface tension of binary alloys (Ref σ_{alloy}). After the 61th alloy, they are the alloys where their surface tension are predicted, that is why there is no reference for the experimental data of binary alloys.

ANNEXE F - LIST OF TABLES

Table F.1. Model parameters for the ternary surface tension model (Eq.4): surface tension and molar volume of pure elements at the temperature where the experiment has been performed and model parameters for binary systems (ε_{ij}) as formulated in our previous paper [reference will be inserted by the editor]. The references are as follow: a) [120], b) [126], c) [122], d) [62], e) [54], f) [57], g) [58], h) [55], i) [125], j) [64], k) [65], l) [71], m) [83], n) [94], o) [78], p) [93], q) [139]

Table F.2: Population of experimental data vs model accuracy. $E < 5\%$ and $E < 10\%$ represent the percentage of experimental data matching our model's prediction with less than 5 % and 10 % of discrepancy. $E > 15\%$ represent the percentage of experimental data population showing a discrepancy with the model's prediction higher than 15 %.

Table F.1. Model parameters for the ternary surface tension model (Eq.4): surface tension and molar volume of pure element at the temperature where the experiment has been performed and model parameters for binary systems (Ξ_{ij}) as formulated in our previous paper [reference will be inserted by the editor]. The references are as follow: a) [120], b) [126], c) [122], d) [62], e) [54], f) [57], g) [58], h) [55], i) [125], j) [64], k) [65], l) [71], m) [83], n) [94], o) [78], p) [93], q) [139]

Alloys	T (K)	σ_1 (J.m ⁻²)	σ_2 (J.m ⁻²)	σ_3 (J.m ⁻²)	Vm_1 (m ³ .mol ⁻¹)	Vm_2 (m ³ .mol ⁻¹)	Vm_3 (m ³ .mol ⁻¹)	Ξ_{12}^{12}	Ξ_{22}^{12}	Ξ_{11}^{13}	Ξ_{33}^{13}	Ξ_{22}^{23}	Ξ_{33}^{23}
1-2-3													
Co-Cu-Fe	1673	^d 1.84	^d 1.22	^e 1.94	^a 7,45.10 ⁻⁶	^a 8,12.10 ⁻⁶	^a 7,91.10 ⁻⁶	-0.25	0	0	-0.1	-0.65	0
Co-Cu-Ni	1873	^f 1.85	^f 1.2	^g 1.76	^a 7,78.10 ⁻⁶	^a 8,24.10 ⁻⁶	^a 7,62.10 ⁻⁶	-0.25	0	0	0	-0.4	0
Cr-Fe-Ni	1823	^h 1.7	^h 1.736	^g 1.696	^a 7,77.10 ⁻⁶	^a 8,01.10 ⁻⁶	^a 7,58.10 ⁻⁶	0	0	0	-0.25	0	-0.175
Cu-Fe-Ni	1823	^g 1.17	^g 1.91	^g 1.88	^a 8,21.10 ⁻⁶	^a 8,01.10 ⁻⁶	^a 7,58.10 ⁻⁶	-0.65	0	-0.4	0	0	-0.175
Cu-Fe-Mo	1823	^g 1.17	^g 1.91	ⁱ 2.55	^a 8,21.10 ⁻⁶	^a 8,01.10 ⁻⁶	^b 9,98.10 ⁻⁶	-0.65	0	9	-0.5	-0.5	0
Ag-Au-Cu	1400	^j 0.858	^k 1.13	^k 1.317	^a 1,18.10 ⁻⁵	^a 1,14.10 ⁻⁵	^a 7,95.10 ⁻⁶	0	0	-0.7	0	0.4	0
Ag-Al-Cu	1273	^j 0.9	^l 0.82	^j 1.32	^a 1,16.10 ⁻⁵	^a 1,18.10 ⁻⁵	^a 7,87.10 ⁻⁶	0.63	0	-0.7	0	0.45	0
Ag-Bi-Sn	873	^m 0.968	ⁿ 0.365	ⁿ 0.51	^a 1,12.10 ⁻⁵	^a 1,18.10 ⁻⁵	^a 1,75.10 ⁻⁵	-0.45	0	-0.15	0	-0.2	0

Table F.1. Model parameters for the ternary surface tension model (Eq.4): surface tension and molar volume of pure element at the temperature where the experiment has been performed and model parameters for binary systems (Ξ_{ij}) as formulated in our previous paper [reference will be inserted by the editor]. The references are as follow: a) [120], b) [126], c) [122], d) [62], e) [54], f) [57], g) [58], h) [55], i) [125], j) [64], k) [65], l) [71], m) [83], n) [94], o) [78], p) [93], q) [139] (Suite)

Cu-In-Sn	1373	^o 1.35	^p 0.478	^p 0.48	^a 7,93.10 ⁻⁶	^c 1,82.10 ⁻⁵	^a 1,83.10 ⁻⁵	-0.375	0	-0.3	0	0	0
Bi-Ga-In	873	^p 0.365	^p 0.723	^p 0.559	^a 2,18.10 ⁻⁵	^c 1,22.10 ⁻⁵	^c 1,72.10 ⁻⁵	-1.2	-0.4	-0.5	0	0	-0.3
Bi-Ga-Sn	873	^p 0.365	^p 0.723	^p 0.51	^a 2,18.10 ⁻⁵	^c 1,22.10 ⁻⁵	^a 1,75.10 ⁻⁵	-1.2	-0.4	-0.2	0	0	-0.5
Ga-In-Sn	773	^p 0,6781	^p 0,525	^p 0.53	^c 1,20.10 ⁻⁵	^c 1,70.10 ⁻⁵	^a 1,74.10 ⁻⁵	0	-0.3	0	-0.5	0	0
Cs-K-Na	373	^q 0.07	^q 0.115	^q 0.205	^a 7,37.10 ⁻⁵	^a 1,71.10 ⁻⁵	^a 2,48.10 ⁻⁵	-1	-0.15	-1	0	0	-0.21

Table F.2: Population of experimental data vs model accuracy. $E < 5\%$ and $E < 10\%$ represent the percentage of experimental data matching our model's prediction with less than 5 % and 10 % of discrepancy. $E > 15\%$ represent the percentage of experimental data population showing a discrepancy with the model's prediction higher than 15 %.

Alloys	T (K)	Population of experimental data vs model accuracy		
		$E < 5\%$	$E < 10\%$	$E > 15\%$
Co-Cu-Fe	1673	37%	88%	10%
Co-Cu-Ni	1873	82%	91%	0%
Cr-Fe-Ni	1823	38%	68%	8%
Cu-Fe-Ni	1823	57%	93%	0%
Cu-Fe-Mo	1823	33%	66%	0%
Ag-Au-Cu	1400	79%	100%	0%
Ag-Al-Cu	1273	40%	73%	0%
Ag-Bi-Sn	873	42%	76%	9%
Cu-In-Sn	1373	67%	97%	0%
Bi-Ga-In	873	91%	98%	0%
Bi-Ga-Sn	873	80%	98%	0%
Ga-In-Sn	773	100%	100%	0%
Cs-K-Na	373	47%	69%	15%

ANNEXE G - LIST OF FIGURES

Figure G.1: Calculated iso-surface tension curves (in J.m^{-2}) for Co-Cu-Fe liquid alloys at 1673 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Brillo and Egry (solid squares) [140]

Figure G.2: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Co-Cu-Ni at 1873 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Schick et al. (solid squares) [141]

Figure G.3: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Cr-Fe-Ni at 1823 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Mori et al. (solid squares) [142]

Figure G.4: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Cu-Fe-Ni at 1823 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Brillo et al. (solid squares) [143]

Figure G.5: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Cu-Fe-Mo at 1823 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Wang et al. (solid squares) [144]

Figure G.6: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Ag-Au-Cu at 1400 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Pajarre et al. (solid squares) [65]

Figure G.7: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Ag-Al-Cu at 1273 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Brillo et al. (solid squares) [37]

Figure G.8: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Ag-Bi-Sn at 873 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Chaar et al. (solid squares) [145]

Figure G.9: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Cu-In-Sn at 1373 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Go et al. (solid squares) [146]

Figure G.10: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Bi-Ga-In liquid alloys as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Tanaka et al. (solid squares) [93].

Figure G.11: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Bi-Ga-Sn liquid alloys at 873 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Tanaka et al. (solid squares) [93]

Figure G.12: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Ga-In-Sn liquid alloys at 773 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Yan et al. (solid squares) [147]

Figure G.13: Calculated iso-surface tension curves (J.m^{-2}) for Cs-K-Na liquid alloys at 373 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Alchangirov et al. (solid squares) [139] and Taova et al. (solid stars) [148]

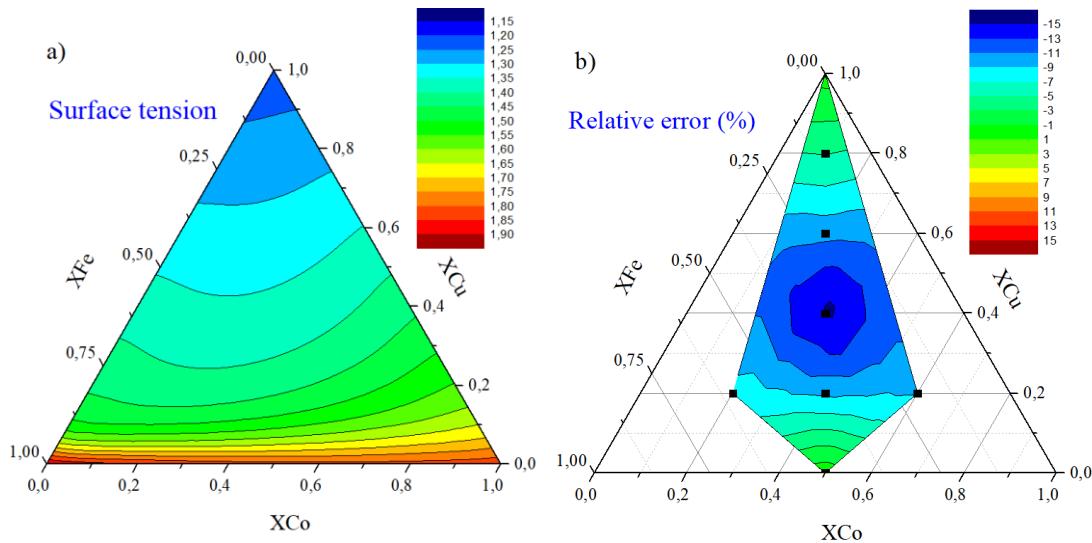


Figure G.1: Calculated iso-surface tension curves (in $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) for Co-Cu-Fe liquid alloys at 1673 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Brillo and Egry (solid squares) [140]

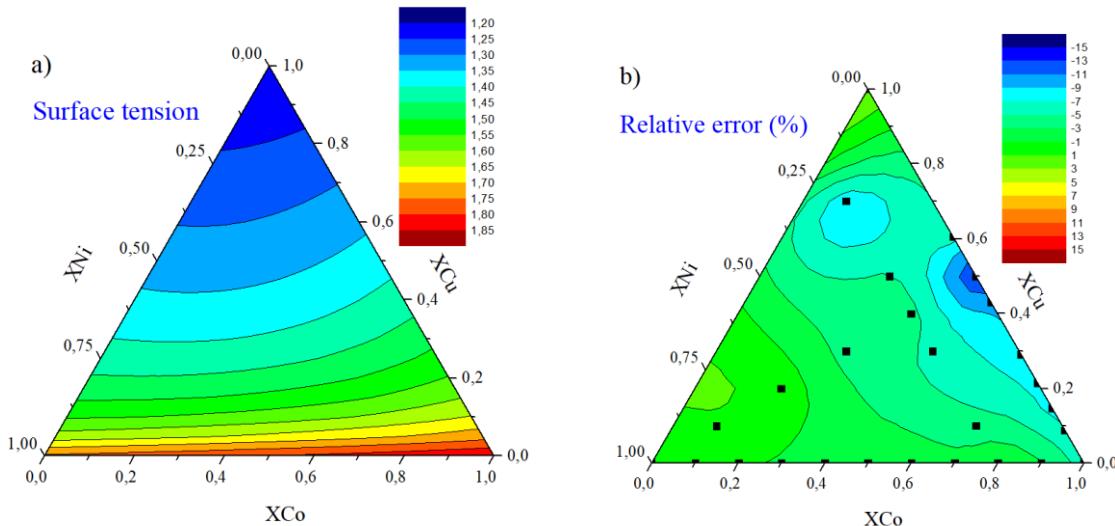


Figure G.2: Calculated iso-surface tension curves (in $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) for Co-Cu-Ni at 1873 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Schick et al. (solid squares) [141]

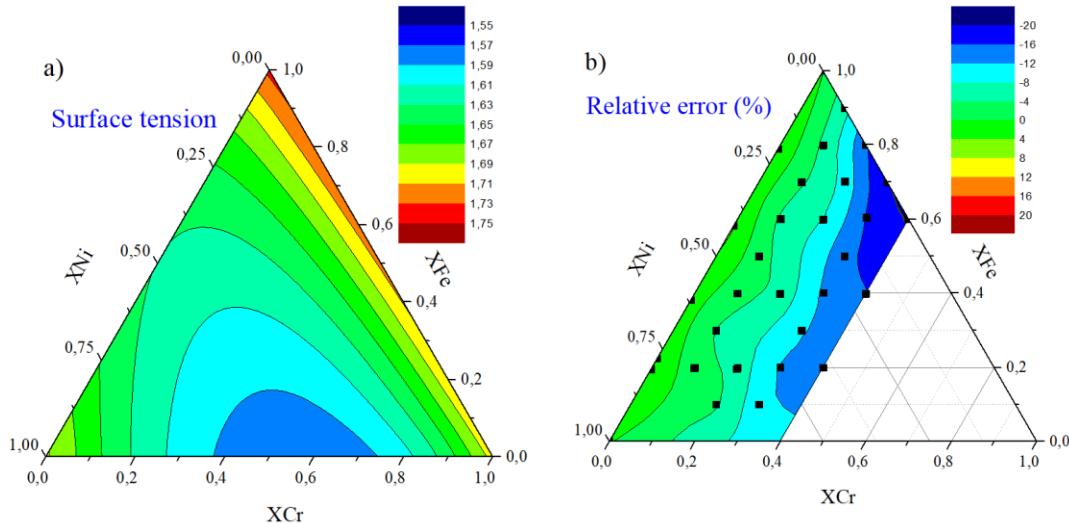


Figure G.3: Calculated iso-surface tension curves (in $J \cdot m^{-2}$) for Cr-Fe-Ni at 1823 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Mori et al. (solid squares) [142]

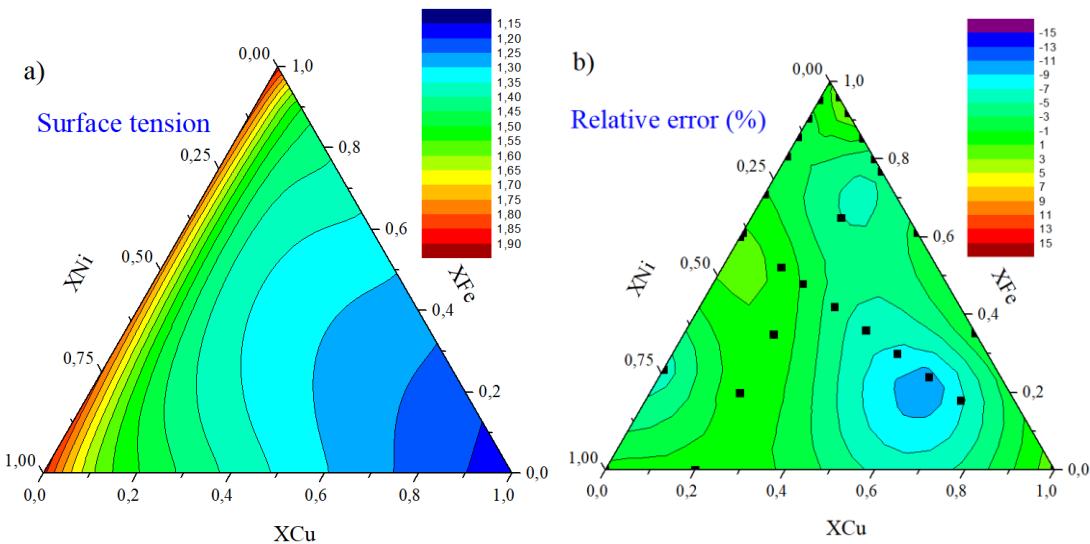


Figure G.4: Calculated iso-surface tension curves (in $J \cdot m^{-2}$) for Cu-Fe-Ni at 1823 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Brillo et al. (solid squares) [143]

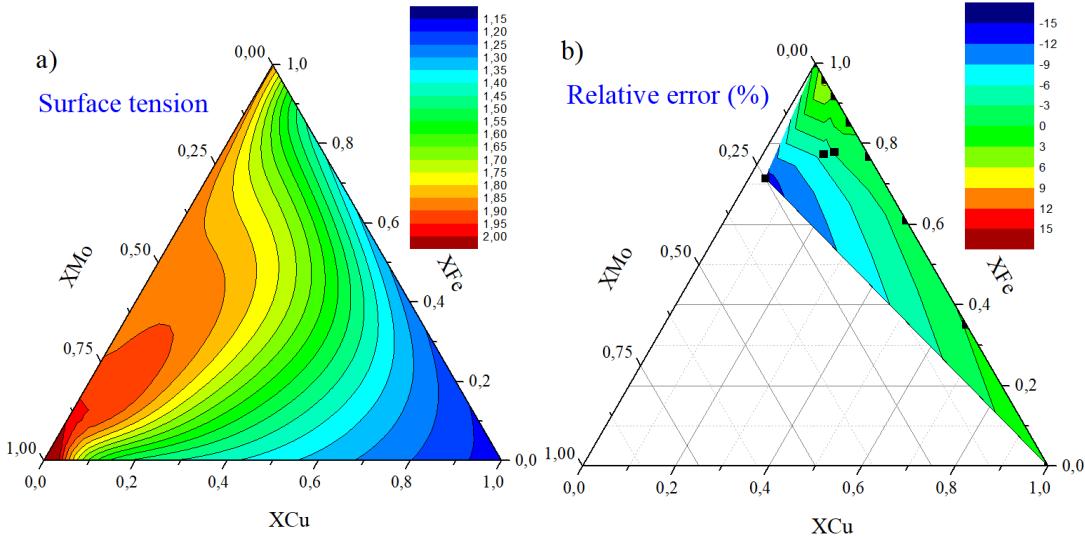


Figure G.5: Calculated iso-surface tension curves (in J.m⁻²) for Cu-Fe-Mo at 1823 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Wang et al. (solid squares) [144]

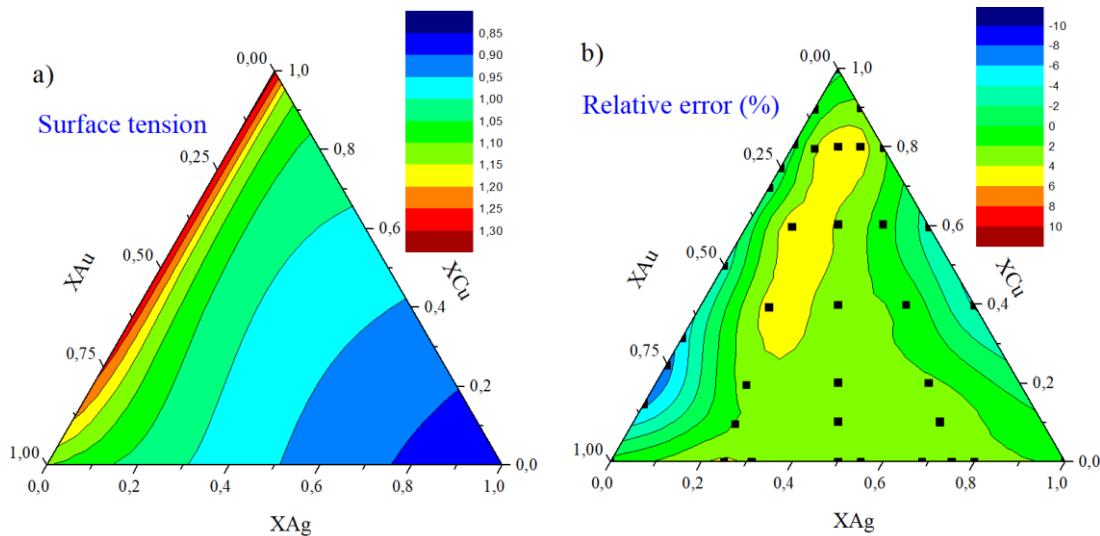


Figure G.6: Calculated iso-surface tension curves (in J.m⁻²) for Ag-Au-Cu at 1400 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Pajarre et al. (solid squares) [65]

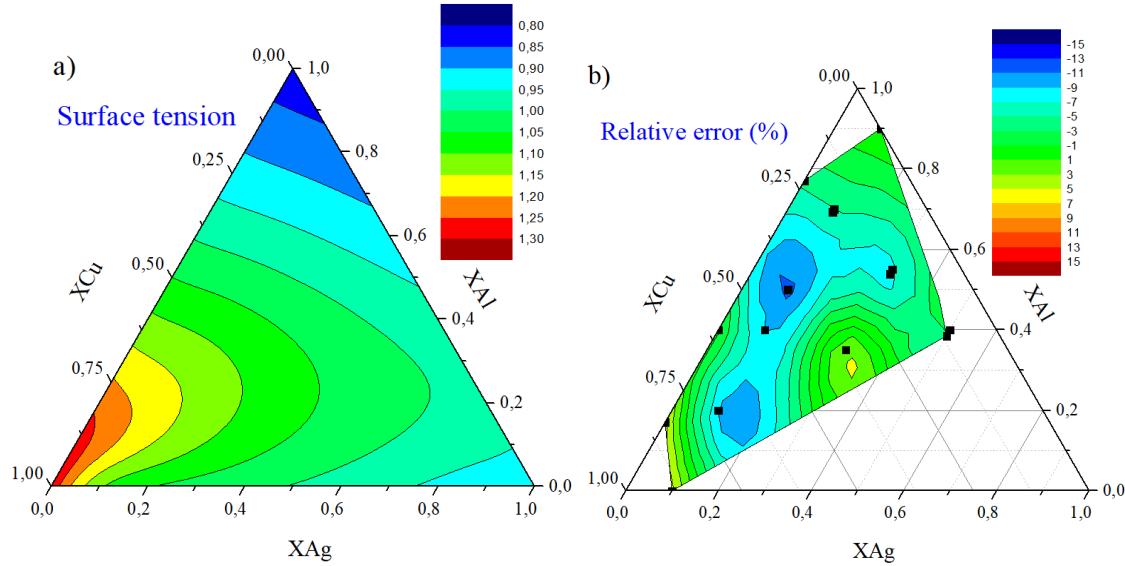


Figure G.7: Calculated iso-surface tension curves (in $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) for Ag-Al-Cu at 1273 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Brillo et al. (solid squares) [37]

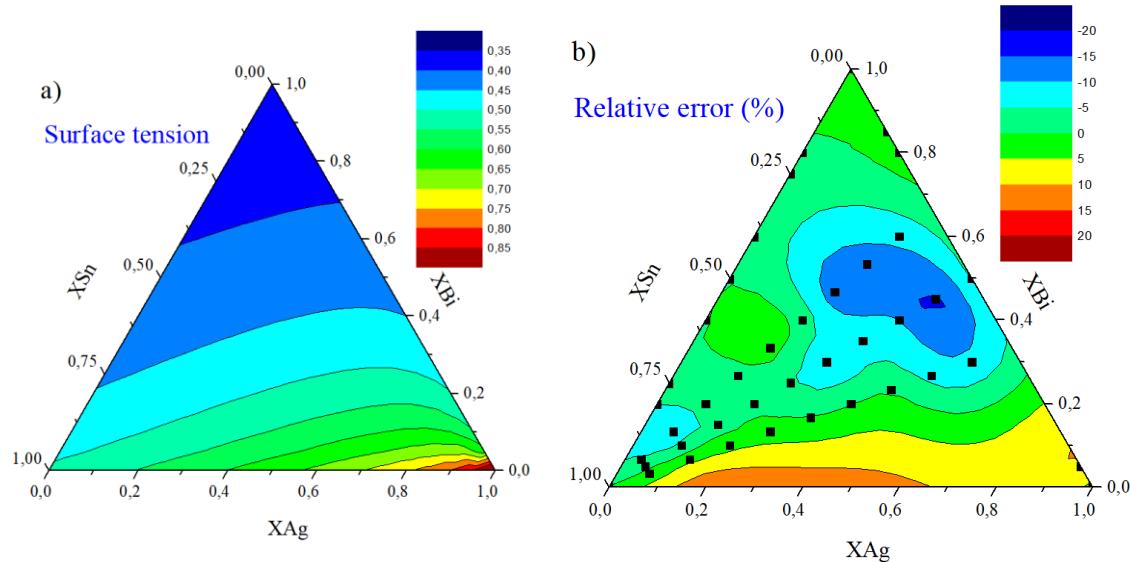


Figure G.8: Calculated iso-surface tension curves (in $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) for Ag-Bi-Sn at 873 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Chaar et al. (solid squares) [145]

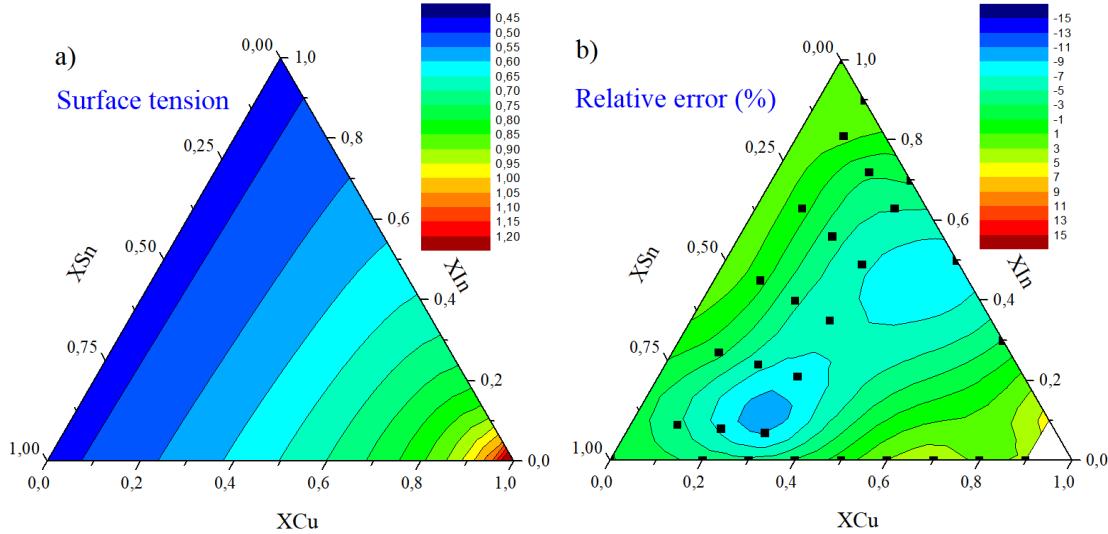


Figure G.9: Calculated iso-surface tension curves (in $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) for Cu-In-Sn at 1373 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Go et al. (solid squares) [146]

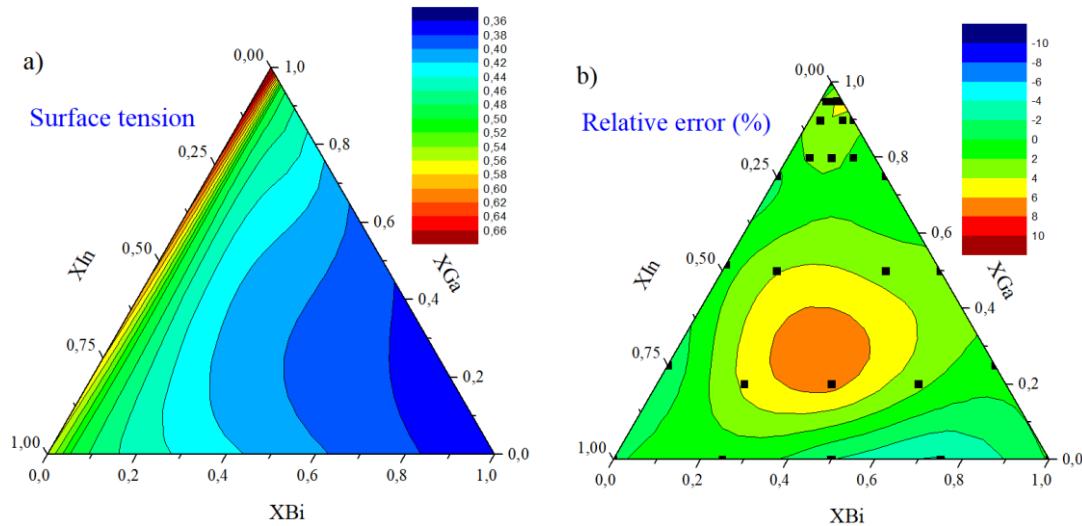


Figure G.10: Calculated iso-surface tension curves (in $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) for Bi-Ga-In liquid alloys as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Tanaka et al. (solid squares) [93].

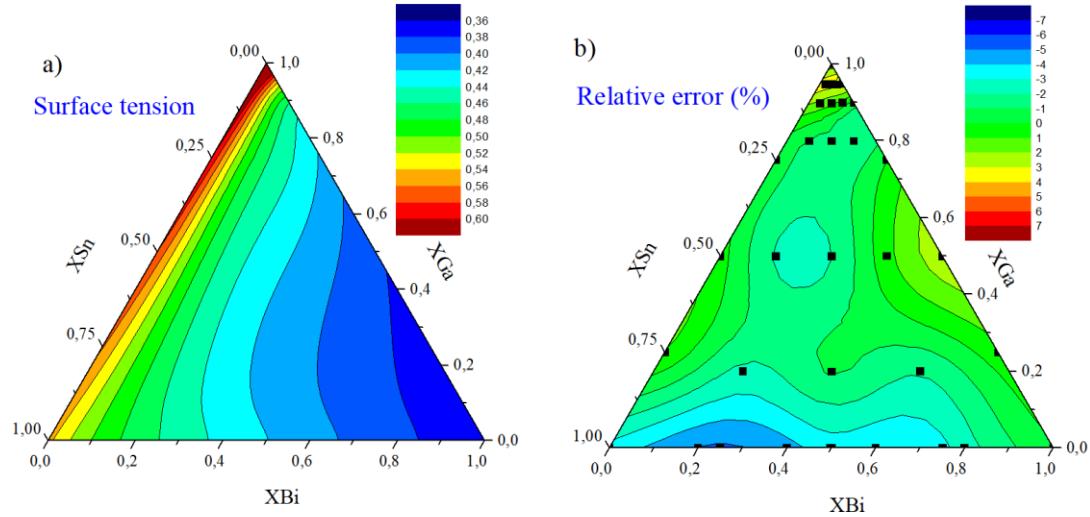


Figure G.11: Calculated iso-surface tension curves (in $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) for Bi-Ga-Sn liquid alloys at 873 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Tanaka et al. (solid squares) [93]

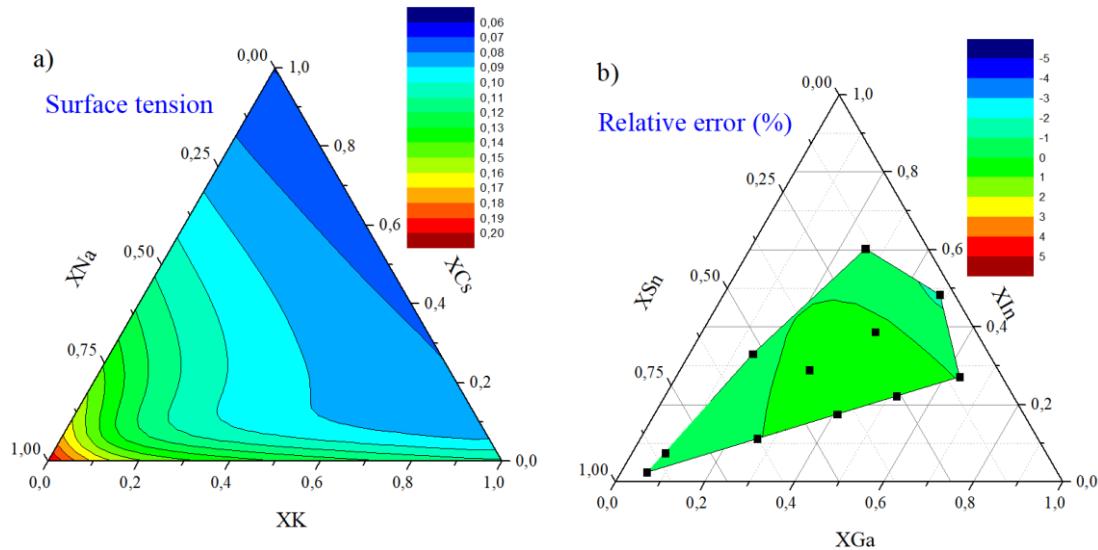


Figure G.12: Calculated iso-surface tension curves (in $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) for Ga-In-Sn liquid alloys at 773 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Yan et al. (solid squares) [147]

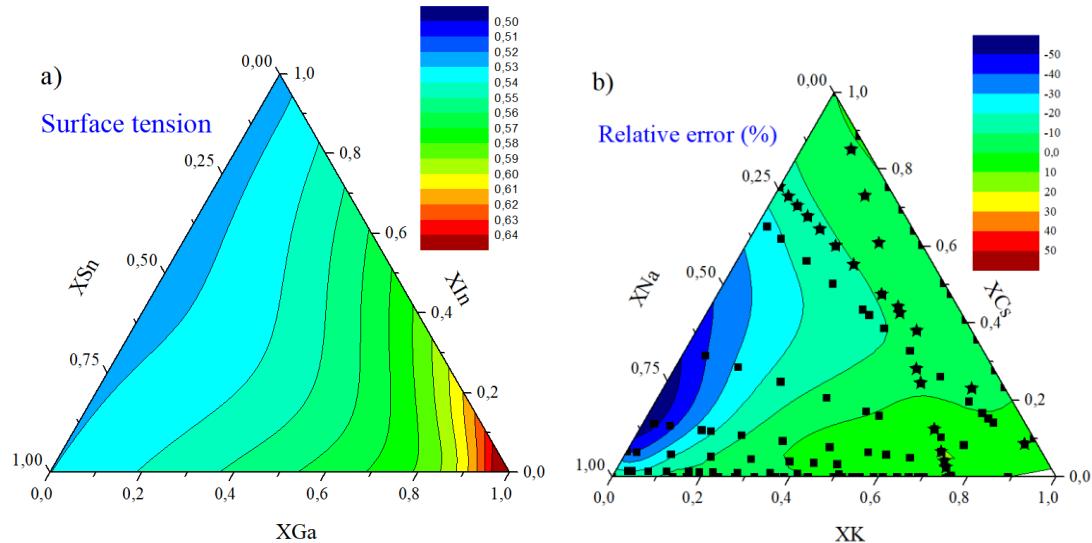


Figure G.13: Calculated iso-surface tension curves (in $J \cdot m^{-2}$) for Cs-K-Na liquid alloys at 373 K as a function of bulk composition of each species (a) and relative error (b) between the model's prediction and experimental data reported by Alchangirov et al. (solid squares) [139] and Taova et al. (solid stars) [148]