

**Titre:** Modèle thermodynamique et d'équilibres de phases pour un flux salin chloro-fluoré utilisé dans le traitement des métaux et le recyclage des alliages d'aluminium  
**Title:**

**Auteur:** Fatim Zahra Moufakkir  
**Author:**

**Date:** 2025

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Moufakkir, F. Z. (2025). Modèle thermodynamique et d'équilibres de phases pour un flux salin chloro-fluoré utilisé dans le traitement des métaux et le recyclage des alliages d'aluminium [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal].  
**Citation:** PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/62915/>

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

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/62915/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Christian Robelin, & Jean-Philippe Harvey  
**Advisors:**

**Programme:** Génie chimique  
**Program:**

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Modèle thermodynamique et d'équilibres de phases pour un flux salin  
chloro-fluoré utilisé dans le traitement des métaux et le recyclage des alliages  
d'aluminium**

**FATIM ZAHRA MOUFAKKIR**

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*  
Génie chimique

Janvier 2025

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Modèle thermodynamique et d'équilibres de phases pour un flux salin  
chloro-fluoré utilisé dans le traitement des métaux et le recyclage des alliages  
d'aluminium**

présenté par **Fatim Zahra MOUFAKKIR**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

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

**Patrice CHARTRAND**, président

**Christian ROBELIN**, membre et directeur de recherche

**Jean-Philippe HARVEY**, membre et codirecteur de recherche

**Elmira MOOSAVI-KHOONSARI**, membre

## DÉDICACE

*À mon mari, dont le soutien indéfectible et l'amour au quotidien ont été ma plus grande  
source de force,*

*À ma petite famille, qui m'accompagne dans chaque épreuve et illumine mes réussites,  
Et à l'équipe du CRCT, dont le professionnalisme, l'énergie et la bienveillance ont rendu  
cette aventure possible,*

*À vous tous, ma profonde gratitude...*

## REMERCIEMENTS

Je tiens d’abord à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur principal, M. Christian Robelin, pour son accompagnement exceptionnel. Sa disponibilité, son expertise et ses conseils m’ont permis de mener ce projet à bien, et je lui suis infiniment reconnaissante pour le temps qu’il m’a accordé. Je tiens également à remercier mon codirecteur, M. Jean-Philippe Harvey, pour sa passion communicative, ses connaissances étendues, tant sur le plan académique qu’industriel, ainsi que pour son soutien constant.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers tous les partenaires qui ont rendu possible la réalisation de cette maîtrise-recherche. Ce projet a bénéficié du soutien financier d’une subvention Alliance, impliquant le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et le Consortium de Recherche et d’Innovation en Transformation Métallique (CRITM). Je remercie également les compagnies partenaires Alcoa, Constellium, Elysis, Hydro Aluminium, et Rio Tinto pour leur confiance et leur contribution à ce projet.

Mes remerciements s’adressent également à Evguenia Sokolenko, dont l’aide précieuse s’est manifestée dans la recherche bibliographique, l’extraction de données, et de nombreux autres aspects techniques. Sa disponibilité, sa gentillesse et son professionnalisme ont grandement facilité le bon déroulement de cette étude.

Je suis particulièrement reconnaissante envers mes collègues du CRCT, dont l’appui s’est ressenti autant sur le plan académique que personnel. Je pense notamment à Lucas Zini, dont le soutien ne m’a jamais fait défaut, à Sara Benalia, dont l’expertise dans mon domaine d’étude s’est révélée d’une grande utilité, et à Imene Bouzaine, dont les conseils avisés m’ont permis de progresser. À toute l’équipe, j’exprime ma plus sincère gratitude : votre aide et votre bienveillance ont fait de cette aventure un parcours beaucoup plus humain et enrichissant.

Ma gratitude va également à ma famille, pilier essentiel de ma réussite. Mon mari, Othmane Lagrini, m’a soutenue, encouragée, et son amour m’a donné la force nécessaire pour mener ce projet jusqu’au bout. Mes parents, Taoufiq Moufakkir et Souad Laichi, et mes frère et sœur, Abdel Aziz et Zineb Moufakkir, ont toujours été présents, prodiguant leurs encouragements, leurs conseils et leur confiance.

Enfin, je souhaite remercier mes amis, Sara Zantout et Mourad Caramello, dont la présence, la chaleur et le réconfort ont compté dans les moments plus difficiles. Vos encouragements et votre amitié ont été une source de motivation précieuse.

À vous tous, j’adresse mes plus sincères remerciements ∞

## RÉSUMÉ

Dans le cadre du recyclage des alliages d'aluminium à base de Mn par traitement avec des flux salins chloro-fluorés, cette étude vise à comprendre le transfert chimique de Mn entre le métal liquide et le flux salin. L'objectif est de développer un modèle thermodynamique permettant d'étudier l'élimination ou le recyclage du manganèse, en créant une base de données pour des flux salins à base de fluorure de manganèse. Un modèle thermodynamique pour des flux salins à base de chlorures ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ ) a déjà été intégré dans la base de données publique FTsalt du logiciel thermochimique FactSage. Dans ce travail, l'accent est mis sur les flux salins à base de fluorures ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \parallel \text{F}^-$ ), et les deux bases de données sont ensuite fusionnées pour obtenir un modèle thermodynamique pour le système réciproque chloro-fluoré  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ .

La modélisation thermodynamique repose sur l'approche CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), permettant de modéliser les sous-systèmes de sels (à base de  $\text{MnF}_2$ ) binaires, ternaires et quaternaires à partir de données expérimentales (principalement des diagrammes de phases) issues de la littérature. Le Modèle Quasichimique Modifié dans l'approximation des quadruplets est utilisé pour la solution liquide, car il prend en compte simultanément l'ordre à courte distance entre les ions premiers voisins (cation-anion) et seconds voisins (cation-cation et anion-anion). Les solutions solides sont modélisées à l'aide du "Compound Energy Formalism", avec des sous-réseaux définis en fonction des espèces chimiques présentes.

L'étude débute par une analyse approfondie du composé unaire  $\text{MnF}_2$ , puis se poursuit avec la modélisation des systèmes binaires à ion commun  $\text{LiF-MnF}_2$ ,  $\text{NaF-MnF}_2$ ,  $\text{KF-MnF}_2$ ,  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$ ,  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$  et  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$ . Les systèmes ternaires de fluorures ( $\text{LiF-KF-MnF}_2$ ,  $\text{LiF-NaF-MnF}_2$  et  $\text{NaF-KF-MnF}_2$ ) sont ensuite étudiés, suivis par les systèmes ternaires réciproques ( $\text{KCl-KF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$  et  $\text{NaCl-NaF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$ ), et finalement un système quaternaire réciproque ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ). Pour les trois systèmes ternaires de fluorures considérés, un modèle asymétrique (de type Kohler-Toop) a été appliqué, en considérant  $\text{MnF}_2$  comme composant asymétrique. Puisque le modèle thermodynamique développé ne s'appuie que sur des données expérimentales issues de la littérature, une bibliographie très approfondie, accompagnée d'une analyse critique, a été réalisée tout au long de cette étude, afin de renforcer la fiabilité du modèle.

Des exemples de calculs d'application sont également présentés. Les résultats montrent qu'aucun des sels étudiés n'affiche une affinité particulière pour l'élimination du manganèse, indiquant que celui-ci est une impureté particulièrement difficile à extraire du métal fondu par un

traitement de flux salin. Un second exemple, basé sur l'utilisation d'une cellule d'électrolyse à trois couches, montre des résultats intéressants. Cependant, la mise en œuvre expérimentale des sels considérés se révèle irréalisable, car la technique repose sur des différences de densité : un alliage (à purifier) plus dense à l'anode, et un électrolyte moins dense que cet alliage mais plus dense que le métal pur déposé à la cathode. Puisque le système de chlorures considéré comme électrolyte (mélange équimolaire de NaCl et KCl) possède une densité trop faible, il faudrait y ajouter un sel plus dense (tel que  $\text{BaCl}_2$ ). Un électrolyte constitué de fluorures serait lui-aussi envisageable mais ne peut malheureusement pas être pris en compte en raison des limitations actuelles de la base de données publique FTsalt (absence du composant  $\text{AlF}_3$ ).

Enfin, des perspectives sont proposées pour valider / améliorer le modèle thermodynamique développé par des mesures expérimentales visant à confirmer le choix de certains composés intermédiaires, leurs structures cristallines, leurs polymorphismes et leurs propriétés thermodynamiques. L'extension de la base de données thermodynamiques FTsalt permettrait également de remédier à certaines limitations rencontrées lors des calculs d'application présentés.

## ABSTRACT

As part of the recycling of Mn-based aluminum alloys using chloro-fluoride salt fluxes, this study aims to understand the chemical transfer of Mn between the liquid metal and the salt flux. The objective is to develop a thermodynamic model enabling the investigation of the removal or recycling of manganese, by building a database incorporating manganese fluoride-based salt fluxes. A thermodynamic model for chloride-based salt fluxes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ ) has already been integrated into the public FTsalt database of the FactSage thermochemical software. In this work, focus is placed on fluoride-based salt fluxes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \parallel \text{F}^-$ ), and the two databases are then merged to obtain a thermodynamic model for the reciprocal chloro-fluoride system  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ .

The thermodynamic modeling is based on the CALPHAD approach (CALculation of PHase Diagrams), allowing the modeling of binary, ternary and quaternary  $\text{MnF}_2$ -based salt subsystems using experimental data (mainly phase diagrams) from the literature. The Modified Quasichemical Model in the quadruplet approximation is employed for the liquid solution, as it simultaneously accounts for short-range ordering between nearest-neighbor (cation-anion) and next-nearest-neighbor (cation-cation and anion-anion) ions. Solid solutions are modeled using the Compound Energy Formalism, defining sublattices occupied by different chemical species.

The study begins with an in-depth analysis of the unary compound  $\text{MnF}_2$ , followed by the modeling of the common-ion binary systems  $\text{LiF-MnF}_2$ ,  $\text{NaF-MnF}_2$ ,  $\text{KF-MnF}_2$ ,  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$ ,  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$  and  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$ . The fluoride ternary systems ( $\text{LiF-KF-MnF}_2$ ,  $\text{LiF-NaF-MnF}_2$  and  $\text{NaF-KF-MnF}_2$ ) are then examined, followed by the reciprocal ternary systems ( $\text{KCl-KF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$  and  $\text{NaCl-NaF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$ ), and finally a reciprocal quaternary system ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ). For the three fluoride ternary systems considered, an asymmetric Kohler-Toop-type model was applied, with  $\text{MnF}_2$  as the asymmetric component. Since the developed thermodynamic model is calibrated only from experimental data from the literature, a very extensive bibliography, coupled with critical analysis, was carried out throughout the study to enhance the model's reliability.

Application-related calculation examples are also presented. Results show that none of the investigated salts exhibits a particular affinity for manganese removal, indicating that Mn is an impurity particularly difficult to extract from the molten metal using salt flux treatment. A second example, based on the use of a three-layer electrolysis cell, yields interesting results.



However, implementing the investigated salts experimentally turns out to be unrealizable, as the technique depends on density differences : a denser alloy (to purify) at the anode, and an electrolyte less dense than this alloy but denser than the pure metal deposited at the cathode. Since the chloride system considered as an electrolyte (equimolar NaCl-KCl mixture) is too low in density, one would need to add a denser salt (such as  $\text{BaCl}_2$ ). A fluoride electrolyte may be considered too but, unfortunately, cannot be taken into account owing to current limitations of the public FTsalt database (absence of the  $\text{AlF}_3$  component).

Finally, perspectives are proposed to validate / improve the developed thermodynamic model through experimental measurements aimed at confirming the selection of some intermediate compounds, their crystal structures, their polymorphisms, and their thermodynamic properties. The extension of the FTsalt thermodynamic database would permit to address some limitations encountered during the application-related calculations presented.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE . . . . .	iii
REMERCIEMENTS . . . . .	iv
RÉSUMÉ . . . . .	v
ABSTRACT . . . . .	vii
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	ix
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xi
LISTE DES FIGURES . . . . .	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xxxix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE . . . . .	5
2.1 Prétraitement des déchets . . . . .	8
2.2 Fours pour la fusion de ferraille . . . . .	9
2.3 Traitement par flux salin . . . . .	12
2.3.1 Le rôle du flux salin . . . . .	13
2.3.2 Les types de flux salins . . . . .	15
2.3.3 La chimie et la composition des flux . . . . .	18
2.3.4 La morphologie de flux . . . . .	21
2.4 Désavantages du flux . . . . .	28
CHAPITRE 3 MODÈLES THERMODYNAMIQUES . . . . .	30
3.1 Modèle thermodynamique pour la phase liquide . . . . .	30
3.2 Modèle thermodynamique pour les solutions solides . . . . .	36
CHAPITRE 4 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES . . . . .	38
4.1 Analyse visuelle polythermique . . . . .	38
4.2 Analyse thermique . . . . .	39
4.2.1 Analyse thermique différentielle (ATD) . . . . .	42

4.2.2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	43
4.3	Diffraction des rayons X (DRX)	45
4.4	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	46
CHAPITRE 5	MODÉLISATION CALPHAD	47
5.1	Substance pure : fluorure de manganèse ( $\text{MnF}_2$ )	48
5.1.1	Structure cristalline de $\text{MnF}_2$	48
5.1.2	Température de fusion de $\text{MnF}_2$	50
5.1.3	Capacité calorifique de $\text{MnF}_2$	52
5.1.4	Enthalpie standard à 298,15K de $\text{MnF}_2$	54
5.1.5	Enthalpie de fusion de $\text{MnF}_2$	56
5.2	Systèmes binaires	57
5.2.1	Système binaire $\text{LiF-MnF}_2$	57
5.2.2	Système binaire $\text{NaF-MnF}_2$	67
5.2.3	Système binaire $\text{KF-MnF}_2$	78
5.2.4	Système binaire $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$	85
5.2.5	Système binaire $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$	87
5.2.6	Système binaire $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$	94
5.3	Systèmes ternaires	97
5.3.1	Système ternaire $\text{LiF-KF-MnF}_2$	97
5.3.2	Système ternaire $\text{LiF-NaF-MnF}_2$	102
5.3.3	Système ternaire $\text{NaF-KF-MnF}_2$	113
5.4	Systèmes ternaires réciproques	123
5.4.1	Système ternaire réciproque $\text{KCl-KF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$	123
5.4.2	Système ternaire réciproque $\text{NaCl-NaF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$	148
5.5	Systèmes quaternaires réciproques	172
5.5.1	Système quaternaire réciproque $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mn}^{2+}    \text{Cl}^-, \text{F}^-$	172
CHAPITRE 6	CALCULS D'APPLICATION	185
6.0.1	Exemple 1 : Exploration de l'effet d'un flux salin chloro-fluoré pour la purification d'un alliage $\text{Al-Mg-Mn}$	185
6.0.2	Exemple 2 : Utilisation d'une cellule d'électrolyse pour éliminer le manganèse d'un alliage $\text{Al-Mg-Mn}$	191
CHAPITRE 7	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	196
RÉFÉRENCES		202

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Composition des alliages d'aluminium AA 3004 et AA 5182 constituant une canette de boisson. . . . .	7
Tableau 3.1	Nombres de coordination seconds voisins pour les quadruplets ABXY relatifs aux sous-systèmes nouvellement optimisés (à base de $\text{MnF}_2$ ) pour le système réciproque $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ // $\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ . . . . .	35
Tableau 5.1	Propriétés thermodynamiques sélectionnées pour $\text{MnF}_2$ solide . . . .	56
Tableau 5.2	Propriétés thermodynamiques des deux allotropes de $\text{NaMnF}_3$ . . . .	71
Tableau 5.3	Propriétés thermodynamiques des deux allotropes de $\text{NaMn}_3\text{F}_7$ . . . .	72
Tableau 5.4	Variations d'enthalpie à 298,15K et 0K pour les réactions de formation des composés intermédiaires du système binaire $\text{NaF-MnF}_2$ . . . . .	73
Tableau 5.5	Propriétés thermodynamiques de $\text{KMnF}_3$ . . . . .	80
Tableau 5.6	Propriétés thermodynamiques de $\text{K}_2\text{MnF}_4$ . . . . .	80
Tableau 5.7	Propriétés thermodynamiques de $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$ . . . . .	81
Tableau 5.8	Variations d'enthalpie à 298,15K et 0K pour les réactions de formation des composés intermédiaires du système binaire $\text{KF-MnF}_2$ . . . . .	82
Tableau 5.9	Points invariants ternaires du système $\text{LiF-KF-MnF}_2$ calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [1]. Compositions exprimées en fractions molaires. . . . .	99
Tableau 5.10	Points invariants ternaires du système $\text{LiF-NaF-MnF}_2$ calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [2]. (Les compositions sont exprimées en fractions molaires.) . . . . .	104
Tableau 5.11	Points invariants ternaires du système $\text{NaF-KF-MnF}_2$ calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [2]. (Les compositions sont exprimées en fractions molaires.) . . . . .	116
Tableau 5.12	Points invariants ternaires du système $\text{KCl-KF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$ calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [3]. (Les compositions sont exprimées en fractions molaires équivalentes des ions, avec $x = 2\text{Mn} / (\text{K}+2\text{Mn})$ et $y = \text{Cl}/(\text{Cl}+\text{F})$ .) . . . . .	127
Tableau 5.13	Points invariants ternaires du système $\text{NaCl-NaF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$ calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [4]. (Les compositions sont exprimées en fractions molaires équivalentes des ions, avec $x = 2\text{Mn} / (\text{Na}+2\text{Mn})$ et $y = \text{Cl}/(\text{Cl}+\text{F})$ .) . . . . .	151

Tableau 5.14	Points invariants ternaires du système NaCl-KCl-NaMnF <sub>3</sub> -KMnF <sub>3</sub> calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [5]. (Les compositions sont exprimées en fractions molaires équivalentes des ions, avec $x = K/(K+Na)$ et $y = MnF_3/(Cl+MnF_3)$ .) . . . . .	173
Tableau 6.1	Phases en équilibre à 750°C et à 1 atm . . . . .	193
Tableau 6.2	Phases en équilibre à 750°C et à 1 atm . . . . .	193
Tableau 6.3	Phases en équilibre à 750°C et à 1 atm . . . . .	195

## LISTE DES FIGURES

Figure 3.1	Les modèles géométriques : symétrique et asymétrique . . . . .	33
Figure 5.1	Capacité calorifique de $\text{MnF}_2$ en fonction de la température. Les données expérimentales proviennent de Boo et Stout [6] ( $\circ$ ), et de Ehlert [7] ( $\square$ ). La ligne noire calculée a été obtenue par une régression des deux séries de mesures expérimentales. . . . .	53
Figure 5.2	Enthalpie expérimentale de mélange liquide-liquide du système ( $\text{LiF} + \text{MF}_2$ ) (avec $M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{ou Sr}$ ) à $T = 1354\text{K}$ et 40 % molaire de $\text{MF}_2$ en fonction du paramètre $\delta_{12}$ , et estimation de l'enthalpie de mélange liquide-liquide du système ( $\text{LiF} + \text{MnF}_2$ ) à $T = 1354\text{K}$ et 40 % molaire de $\text{MnF}_2$ . . . . .	61
Figure 5.3	Diagramme de phases calculé pour le système $\text{LiF-MnF}_2$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Federov et al. par analyse thermique [8] (+), Belyaev et Revina par analyse visuelle polythermique [2] ( $\circ$ ), Belyaev et Revina par analyse thermique [9] ( $\square$ ), et Singh et al. par analyse thermique [10] ( $\triangle$ ). . . . .	64
Figure 5.4	Enthalpies de mélange calculées pour les liquides binaires $\text{LiF-MnF}_2$ , $\text{NaF-MnF}_2$ , et $\text{KF-MnF}_2$ en fonction de la fraction molaire de $\text{MnF}_2$ à $1081^\circ\text{C}$ , ainsi que les valeurs estimées à 40 % molaire de $\text{MnF}_2$ (à l'aide de la technique d'Østfold). . . . .	65
Figure 5.5	Entropies de mélange calculées pour les liquides binaires $\text{LiF-MnF}_2$ , $\text{NaF-MnF}_2$ , et $\text{KF-MnF}_2$ en fonction de la fraction molaire de $\text{MnF}_2$ à $1081^\circ\text{C}$ . . . . .	66
Figure 5.6	Enthalpie expérimentale de mélange liquide-liquide du système ( $\text{NaF} + \text{MF}_2$ ) (avec $M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{ou Sr}$ ) à $T = 1354\text{K}$ et 40 % molaire de $\text{MF}_2$ en fonction du paramètre $\delta_{12}$ , et estimation de l'enthalpie de mélange liquide-liquide du système ( $\text{NaF} + \text{MnF}_2$ ) à $T = 1354\text{K}$ et 40 % molaire de $\text{MnF}_2$ . . . . .	74
Figure 5.7	Diagramme de phases calculé pour le système $\text{NaF-MnF}_2$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina par analyse visuelle polythermique [2] ( $\circ$ ), Belyaev et Revina par analyse thermique [9] ( $\square$ ), et Barbalat et Vadrine par analyse thermique [11] ( $\triangle$ ). . . . .	76

Figure 5.8	Zoom sur le plateau eutectique ( $691^{\circ}\text{C}$ , 0,339), extrait de la figure 5.7 relative au diagramme de phases $\text{NaF-MnF}_2$ . . . . .	77
Figure 5.9	Enthalpie expérimentale de mélange liquide-liquide du système ( $\text{KF} + \text{MF}_2$ ) (avec $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mg}$ , ou $\text{Sr}$ ) à $T = 1354\text{K}$ et 40 % molaire de $\text{MF}_2$ en fonction du paramètre $\delta_{12}$ , et estimation de l'enthalpie de mélange liquide-liquide du système ( $\text{KF} + \text{MnF}_2$ ) à $T = 1354\text{K}$ et 40 % molaire de $\text{MnF}_2$ . . . . .	83
Figure 5.10	Diagramme de phases calculé pour le système $\text{KF-MnF}_2$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina par analyse visuelle polythermique [2] ( $\circ$ ), et Belyaev et Revina par analyse thermique [9] ( $\square$ ). . . . .	84
Figure 5.11	Diagramme de phases calculé pour le système $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Ikrami et al. par analyse thermique [12] ( $\circ$ ). . . . .	87
Figure 5.12	Enthalpie de mélange liquide-liquide dérivée de mesures de densité pour le système binaire ( $\text{CaF}_2 + \text{MF}_2$ ) (avec $\text{M} = \text{Ba}, \text{Mg}$ , ou $\text{Sr}$ ) à $T = 1823\text{K}$ ( $1550^{\circ}\text{C}$ ) et 50 % molaire de $\text{MF}_2$ en fonction du paramètre $\delta_{12}$ ( $\blacksquare$ ) [13], enthalpie de mélange calculée avec la base de données FT-salt pour les mêmes systèmes binaires ( $\blacktriangle$ ), et estimation de l'enthalpie de mélange liquide-liquide du système ( $\text{CaF}_2 + \text{MnF}_2$ ) à $T = 1823\text{K}$ ( $1550^{\circ}\text{C}$ ) et 50 % molaire de $\text{MnF}_2$ ( $\circ$ ). . . . .	91
Figure 5.13	Diagramme de phases calculé pour le système $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent d'Ikrami et al. [12] par analyse thermique différentielle (ATD) ( $\circ$ ) et par diffraction des rayons X [échantillons biphasiques ( $\triangle$ ) et monophasiques ( $\blacktriangle$ )] . . . . .	94
Figure 5.14	Enthalpie de mélange calculée pour le liquide binaire $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$ en fonction de la fraction molaire de $\text{MnF}_2$ à $1550^{\circ}\text{C}$ , ainsi que valeur estimée à 50 % molaire de $\text{MnF}_2$ (à l'aide de la technique d'Østfold). . . . .	95
Figure 5.15	Diagramme de phases calculé pour le système $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [4] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ) et par analyse thermique ( $\triangle$ ). . . . .	96
Figure 5.16	Projection du liquidus calculée pour le système $\text{LiF-KF-MnF}_2$ . . . . .	100

Figure 5.17	Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $\text{KMnF}_3\text{-LiF}$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [1] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ) et par analyse thermique ( $\triangle$ ). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte le paramètre ternaire indiqué dans l'équation (5.25). . . . .	101
Figure 5.18	Projection du liquidus calculée pour le système $\text{LiF-NaF-MnF}_2$ . . . .	105
Figure 5.19	Section 1 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{LiF})_{0,15}(\text{MnF}_2)_{0,85} - \text{NaF}$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28). . . . .	106
Figure 5.20	Section 2 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{LiF})_{0,35}(\text{MnF}_2)_{0,65} - \text{NaF}$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28). . . . .	107
Figure 5.21	Section 3 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{LiF})_{0,50}(\text{MnF}_2)_{0,50} - \text{NaF}$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28). . . . .	108



Figure 5.22	Section 4 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{LiF})_{0,55}(\text{MnF}_2)_{0,45}$ - NaF à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28). . . . .	109
Figure 5.23	Section 5 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{LiF})_{0,65}(\text{MnF}_2)_{0,35}$ - NaF à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28). . . . .	110
Figure 5.24	Section 6 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{LiF})_{0,80}(\text{MnF}_2)_{0,20}$ - NaF à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28). . . . .	111
Figure 5.25	Section 7 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{NaF})_{0,50}(\text{MnF}_2)_{0,50}$ - LiF à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28). . . . .	112
Figure 5.26	Projection du liquidus calculée pour le système NaF-KF-MnF <sub>2</sub> . . . .	117

Figure 5.27	Section 1 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{KF})_{0,79}(\text{MnF}_2)_{0,21}$ - NaF à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires indiqués dans les équations (5.31-5.33). . . . .	118
Figure 5.28	Section 2 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{KF})_{0,704}(\text{MnF}_2)_{0,296}$ - NaF à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires indiqués dans les équations (5.31-5.33). . . . .	119
Figure 5.29	Section 3 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{KF})_{0,33}(\text{NaF})_{0,67}$ - $\text{MnF}_2$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires indiqués dans les équations (5.31-5.33). . . . .	120
Figure 5.30	Section 4 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{KF})_{0,15}(\text{MnF}_2)_{0,85}$ - NaF à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires indiqués dans les équations (5.31-5.33). . . . .	121
Figure 5.31	Section 5 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $\text{NaMnF}_3$ - $\text{KMnF}_3$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [5] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ) et par analyse thermique ( $\times$ ). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires indiqués dans les équations (5.31-5.33). . . . .	122
Figure 5.32	Projection du liquidus calculée pour le système $\text{KCl-KF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$ .	126

- Figure 5.33 Section 1 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,12}(\text{K}_2\text{F}_2)_{0,88} - \text{MnCl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3], et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 128
- Figure 5.34 Section 2 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,15}(\text{K}_2\text{F}_2)_{0,85} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 129

- Figure 5.35 Section 3 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,325}(\text{K}_2\text{F}_2)_{0,675} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs ( $\bullet$ ). Le symbole ( $\circ$ ) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 130
- Figure 5.36 Section 4 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,665}(\text{K}_2\text{F}_2)_{0,335} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique ( $\triangle$ ) et par analyse thermique ( $\blacktriangle$ ). Le symbole ( $\circ$ ) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 131

- Figure 5.37 Section 5 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,93}(\text{MnCl}_2)_{0,07} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 132
- Figure 5.38 Section 6 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,85}(\text{MnCl}_2)_{0,15} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant à l'intersection de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 133

- Figure 5.39 Section 7 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,75}(\text{MnCl}_2)_{0,25} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant à l'intersection de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 134
- Figure 5.40 Section 8 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,60}(\text{MnCl}_2)_{0,40} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 135

- Figure 5.41 Section 9 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,475}(\text{MnCl}_2)_{0,525} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 136
- Figure 5.42 Section 10 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,37}(\text{MnCl}_2)_{0,63} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 137

- Figure 5.43 Section 11 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,25}(\text{MnCl}_2)_{0,75} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 138
- Figure 5.44 Section 12 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,15}(\text{MnCl}_2)_{0,85} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 139



- Figure 5.45 Section 13 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{K}_2\text{Cl}_2)_{0,22}(\text{MnCl}_2)_{0,78} - \text{K}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 140
- Figure 5.46 Section 14 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{K}_2\text{Cl}_2)_{0,33}(\text{MnCl}_2)_{0,67} - \text{K}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 141

- Figure 5.47 Section 15 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{K}_2\text{Cl}_2)_{0,33}(\text{MnCl}_2)_{0,67} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 142
- Figure 5.48 Section 16 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{K}_2\text{Cl}_2)_{0,50}(\text{MnCl}_2)_{0,50} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 143

- Figure 5.49 Section 17 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{K}_2\text{Cl}_2)_{0,70}(\text{MnCl}_2)_{0,30} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 144
- Figure 5.50 Section 18 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{K}_2\text{Cl}_2)_{0,80}(\text{MnCl}_2)_{0,20} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 145

- Figure 5.51 Section 19 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe diagonale  $K_2Cl_2$ - $MnF_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 146
- Figure 5.52 Section 20 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe diagonale  $K_2F_2$ - $MnCl_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37. . . . . 147
- Figure 5.53 Projection du liquidus calculée pour le système  $NaCl$ - $NaF$ - $MnCl_2$ - $MnF_2$ . 153

- Figure 5.54 Section 1 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,26}(\text{Na}_2\text{F}_2)_{0,74} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 154
- Figure 5.55 Section 2 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,52}(\text{Na}_2\text{F}_2)_{0,48} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 155

- Figure 5.56 Section 3 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,67}(\text{Na}_2\text{F}_2)_{0,33} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique ( $\triangle$ ) et par analyse thermique ( $\blacktriangle$ ). Le symbole ( $\circ$ ) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 156
- Figure 5.57 Section 4 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,86}(\text{Na}_2\text{F}_2)_{0,14} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs ( $\bullet$ ). Le symbole ( $\circ$ ) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 157

- Figure 5.58 Section 5 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,90}(\text{MnCl}_2)_{0,10} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 158
- Figure 5.59 Section 6 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,67}(\text{MnCl}_2)_{0,33} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 159

- Figure 5.60 Section 7 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,50}(\text{MnCl}_2)_{0,50} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 160
- Figure 5.61 Section 8 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,35}(\text{MnCl}_2)_{0,65} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 161



- Figure 5.62 Section 9 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,20}(\text{MnCl}_2)_{0,80} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 162
- Figure 5.63 Section 10 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,75}(\text{Na}_2\text{Cl}_2)_{0,25} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 163

- Figure 5.64 Section 11 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,20}(\text{Na}_2\text{Cl}_2)_{0,80} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 164
- Figure 5.65 Section 12 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,60}(\text{Na}_2\text{Cl}_2)_{0,40} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 165

- Figure 5.66 Section 13 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,85}(\text{MnF}_2)_{0,15} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 166
- Figure 5.67 Section 14 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,70}(\text{MnF}_2)_{0,30} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 167

- Figure 5.68 Section 15 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,60}(\text{MnF}_2)_{0,40} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 168
- Figure 5.69 Section 16 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,50}(\text{MnF}_2)_{0,50} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 169

- Figure 5.70 Section 17 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe diagonale  $\text{Na}_2\text{F}_2 - \text{MnCl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 170
- Figure 5.71 Section 18 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe diagonale  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38. . . . . 171
- Figure 5.72 Projection du liquidus calculée pour le système  $\text{NaCl-KCl-NaMnF}_3\text{-KMnF}_3$ . . . . . 174
- Figure 5.73 Section 1 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{KCl})_{0,50}(\text{NaCl})_{0,50} - \text{NaMnF}_3$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. . . . . 176

Figure 5.74	Section 2 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{KCl})_{0,25}(\text{NaCl})_{0,75} - \text{NaMnF}_3$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. . . . .	177
Figure 5.75	Section 3 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{NaCl})_{0,80}(\text{NaMnF}_3)_{0,20} - \text{KMnF}_3$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. . . . .	178
Figure 5.76	Section 4 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{NaCl})_{0,25}(\text{NaMnF}_3)_{0,75} - \text{KCl}$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. . . . .	179
Figure 5.77	Section 5 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{NaCl})_{0,4}(\text{NaMnF}_3)_{0,6} - \text{KCl}$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. . . . .	180
Figure 5.78	Section 6 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{NaCl})_{0,85}(\text{NaMnF}_3)_{0,15} - \text{KCl}$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. . . . .	181
Figure 5.79	Section 7 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe $(\text{KCl})_{0,50}(\text{NaCl})_{0,50} - \text{KMnF}_3$ à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. . . . .	182

Figure 5.80	Section 8 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe KCl-NaMnF <sub>3</sub> à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. . . . .	183
Figure 5.81	Section 9 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe NaCl-KMnF <sub>3</sub> à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique (○) et par analyse thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. . . . .	184
Figure 6.1	Évolution des teneurs en Mn et en Mg du métal fondu en fonction de la proportion massique du flux salin (mélange équimolaire de NaCl et KCl avec 5 % poids de NaF) par rapport au métal fondu, à 750°C et à 1 atm. . . . .	187
Figure 6.2	Évolution à 750°C et 1 atm des teneurs en Mn et en Mg du métal fondu en fonction de la fraction massique de MeF (avec Me = Na, Li ou K) dans un flux salin équimolaire de NaCl et KCl, avec une proportion massique de 2 % par rapport au métal fondu. . . . .	188
Figure 6.3	Évolution à 750°C et 1 atm des teneurs en Mn et en Mg du sel fondu en fonction de la fraction massique de MeF (avec Me = Na, Li ou K) dans un flux salin équimolaire de NaCl et KCl, avec une proportion massique de 2 % par rapport au métal fondu. . . . .	189
Figure 6.4	Évolution à 750°C et 1 atm de la teneur en Me du métal fondu en fonction de la fraction massique de MeF (avec Me = Na, Li ou K) dans un flux salin équimolaire de NaCl et KCl, avec une proportion massique de 2 % par rapport au métal fondu. . . . .	190

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

CALPHAD	CALculation of PHAse Diagrams
MQM	Modèle Quasichimique Modifié
CEF	"Compound Energy Formalism"
UBC	Canettes de boissons usagées
RCC	Cellule à canal en retrait
SF	Facteur de sel
SRO	"Short-Range Order"
FNN	First-Nearest-Neighbour
SNN	"Second-Nearest-Neighbour"
ATD	Analyse thermique différentielle
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
VPA	(Analyse) Visuelle polythermique
TMA	Analyse thermomécanique
TG	Thermogravimétrie
DRX	Diffraction des rayons X



## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'industrie métallurgique est aujourd'hui confrontée à une double exigence : répondre à une demande croissante en matériaux de haute qualité tout en réduisant son impact environnemental et optimisant ses performances économiques. Il s'agit d'un secteur historiquement énergivore et producteur de déchets, devant adapter ses pratiques pour s'inscrire dans une dynamique de développement durable. Le recyclage des matériaux apparaît comme l'un des leviers majeurs pour atteindre cet objectif, permettant de diminuer la consommation de ressources naturelles primaires, de limiter les émissions de gaz à effet de serre et de réduire les volumes de déchets industriels. Parmi les métaux les plus recyclés au monde, l'aluminium occupe une place de choix en raison de ses propriétés intrinsèques et de sa grande valeur dans de nombreux secteurs industriels. Cependant, le processus de recyclage de l'aluminium présente des défis techniques spécifiques. Contrairement à la production primaire, qui permet d'avoir une meilleure pureté du métal produit, le recyclage implique le traitement de matériaux aux compositions variées et souvent impurs. Les déchets d'aluminium, provenant de sources diverses comme les canettes, les pièces automobiles et les profilés de construction, contiennent fréquemment des impuretés et des éléments d'alliage tels que le cuivre, le magnésium, le zinc ou le manganèse. Le contrôle rigoureux de ces impuretés et éléments d'alliage est essentiel pour obtenir un aluminium recyclé de haute qualité, conforme aux spécifications des différentes applications industrielles.

L'utilisation de flux salins est l'une des méthodes les plus répandues pour purifier l'aluminium fondu en éliminant ses impuretés d'alliage. Ces flux, composés principalement de sels chloro-fluorés, remplissent plusieurs fonctions dans le processus de recyclage. En tant que flux de couverture, ils forment une couche protectrice limitant l'oxydation du métal en fusion. Ils facilitent également le traitement des oxydes et contribuent à diverses autres fonctions essentielles à la purification et à la récupération optimale du métal. Pour optimiser l'efficacité du processus de recyclage, il est crucial de comprendre en détail les interactions thermodynamiques entre le flux salin et le métal en fusion. Ces interactions, qui varient en fonction de la composition du flux et de la température, déterminent la capacité des flux à capter les impuretés et à les stabiliser dans la phase saline.

Le projet de recherche proposé vise à améliorer le traitement des alliages métalliques d'aluminium à base de manganèse en développant un modèle thermodynamique pour un flux salin chloro-fluoré à base de  $\text{MnF}_2$  (fluorure de manganèse) et  $\text{MnCl}_2$  (chlorure de manganèse). L'objectif principal est de mieux comprendre le transfert chimique potentiel du manganèse

entre la phase métallique liquide et le flux salin, avec la possibilité de l'éliminer ou de le recycler en fonction des besoins. Cette approche offre une alternative aux techniques d'extraction existantes, en surmontant certaines de leurs limitations, telles que la dilution du métal recyclé par de l'aluminium primaire et la consommation énergétique élevée associée à l'électro-raffinage. Ce travail représente une avancée significative pour l'industrie du recyclage de l'aluminium, en contribuant à réduire les coûts de recherche et développement tout en minimisant les risques d'investissement pour le déploiement industriel. Les essais industriels à grande échelle sont souvent onéreux et difficiles à réaliser en production, où la flexibilité est limitée et les conditions strictement contrôlées sont complexes à atteindre, notamment pour les sels fluorés. Cette modélisation thermodynamique offre donc une solution pragmatique pour optimiser les procédés.

La méthodologie adoptée repose sur l'approche CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), qui utilise les données expérimentales existantes issues de la littérature, et sur le logiciel thermochimique FactSage pour l'optimisation de ces données (principalement des diagrammes de phases, dans le cas présent). Dans le cadre de ce projet de recherche, notre attention s'est portée dans un premier temps sur des sels fluorés à base de  $\text{MnF}_2$ . Le manganèse présente plusieurs degrés d'oxydation, dont  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  sont les plus courants. Dans les flux salins utilisés pour le traitement du métal, où les conditions sont fortement réductrices,  $\text{Mn}^{2+}$  est le seul état d'oxydation stable.  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  sont instables et se réduisent rapidement ; ce qui justifie de ne pas les prendre en compte dans le modèle thermodynamique développé pour le flux salin. Nous avons développé un modèle thermodynamique pour le système  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+} \parallel \text{F}^-$  en prenant en compte les sous-systèmes binaires et ternaires à base de  $\text{MnF}_2$ . Ce modèle a ensuite été intégré au modèle thermodynamique existant pour le système  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$  (disponible dans la base de données publique FTsalt du logiciel FactSage). Un modèle thermodynamique a pu ainsi être obtenu pour le système réciproque chloro-fluoré  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{F}^-$ , ouvrant donc de nouvelles perspectives prometteuses. A partir d'une revue de la littérature approfondie, nous avons sélectionné les propriétés thermodynamiques pour le composé pur  $\text{MnF}_2$ , puis nous avons modélisé successivement six systèmes binaires à ion commun ( $\text{LiF-MnF}_2$ ,  $\text{NaF-MnF}_2$ ,  $\text{KF-MnF}_2$ ,  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$ ,  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$  et  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$ ), trois systèmes ternaires à anion commun ( $\text{LiF-KF-MnF}_2$ ,  $\text{LiF-NaF-MnF}_2$  et  $\text{NaF-KF-MnF}_2$ ), deux systèmes ternaires réciproques ( $\text{KCl-KF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$  et  $\text{NaCl-NaF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$ ), et enfin un système quaternaire réciproque ( $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{F}^-$ ).

Ce mémoire de maîtrise est structuré de manière à guider le lecteur à travers les différentes étapes de l'étude effectuée. Il commence par une revue de la littérature établissant les fondations théoriques du travail (chapitre 2). Cette revue analyse les connaissances actuelles

sur les différentes techniques de recyclage des alliages d'aluminium, en mettant l'accent sur le rôle des flux salins et leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que sur leurs avantages et limitations. Elle souligne les défis auxquels ces techniques sont confrontées, tels que la contamination du métal recyclé, et met en évidence les lacunes existant dans les études thermodynamiques de ces flux, justifiant ainsi la pertinence d'une approche de modélisation. Le chapitre 3 décrit les modèles utilisés pour la phase liquide et les solutions solides. Le liquide a été modélisé avec le Modèle Quasichimique Modifié (MQM) dans l'approximation des quadruplets, permettant de prendre en compte simultanément l'ordre à courte distance entre les ions premiers voisins (cation-anion) et seconds voisins (cation-cation et anion-anion). Pour les solutions solides, le "Compound Energy Formalism" (CEF) a été adopté, avec une description en sous-réseaux. Le chapitre 4 analyse et compare les techniques expérimentales utilisées par différents auteurs pour leurs analyses thermiques, permettant ainsi d'évaluer la fiabilité des résultats expérimentaux en fonction des méthodes employées et de sélectionner les données expérimentales les plus fiables pour la calibration du modèle thermodynamique. Le chapitre 5 décrit en détail la modélisation du système  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{F}^-$  (avec l'ajout de  $\text{MnF}_2$ ). L'approche CALPHAD a été employée, en s'appuyant sur les données expérimentales les plus fiables issues de la littérature. Cette démarche a nécessité une recherche bibliographique approfondie et une analyse critique des données disponibles. Les paramètres des modèles ont ensuite été ajustés pour chaque sous-système à base de  $\text{MnF}_2$  afin de reproduire au mieux les données expérimentales sélectionnées. Le chapitre 6 présente deux exemples de calculs d'application de la base de données thermodynamiques développée dans le cadre de ce travail.

Cette thèse de maîtrise se conclut par une synthèse des résultats obtenus, en mettant en évidence les contributions majeures de l'étude effectuée, tant sur le plan théorique que pratique. Les limitations du modèle thermodynamique développé sont discutées, ainsi que l'obtention de résultats peu concluants dans les calculs d'application pour éliminer l'impureté de manganèse. Des perspectives pour des travaux futurs sont également proposées, afin de renforcer et valider le modèle développé en faisant certaines expériences qui seront présentées plus en détail par la suite. En parallèle, des perspectives sont également envisagées pour étendre la modélisation thermodynamique à un système de plus grande taille. Cette étude apporte une contribution importante à la compréhension des interactions chimiques impliquées dans le recyclage des alliages d'aluminium. Le modèle thermodynamique développé constitue un ajout et une extension à la base de données thermodynamiques publique FTsalt du logiciel FactSage dédiée aux systèmes de sels inorganiques, offrant ainsi de nouvelles opportunités d'utilisation ou des pistes d'optimisation pour améliorer certains aspects de procédés existants. Bien qu'il ait été conçu dans un contexte spécifique, ce modèle pourrait trouver des

applications potentielles dans d'autres domaines non encore identifiés.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

L'aluminium est un métal non ferreux d'une grande importance connaissant une utilisation extensive dans divers secteurs industriels, tels que l'automobile, l'aérospatiale, l'emballage, l'électronique et la construction. Sa légèreté, sa malléabilité, ses conductivités électrique et thermique, et sa résistance à la corrosion en font un matériau privilégié pour de nombreux produits et applications. L'aluminium est le deuxième métal le plus utilisé au monde après l'acier [14]. Cependant, sa production à partir de minerai nécessite une quantité importante d'énergie pour la réduction électrolytique de l'alumine par le procédé Hall-Héroult. Au Québec, la production d'aluminium utilise principalement l'hydroélectricité, une source d'énergie renouvelable, ce qui réduit significativement l'empreinte carbone associée à la consommation énergétique [15]. Cependant, des émissions de CO<sub>2</sub> subsistent, principalement en raison de la consommation des anodes en carbone lors de l'électrolyse [16]. Par ailleurs, l'extraction des matières premières, notamment la bauxite, et la grande quantité de boues rouges générées par le procédé Bayer, représentent des préoccupations sociales et écologiques. C'est pourquoi le recyclage des déchets d'aluminium est de plus en plus privilégié, car il permet de réduire les émissions et les déchets, de régénérer les ressources et d'économiser de l'énergie [17]. En plus, comparé à la production d'aluminium primaire, le recyclage de l'aluminium a un grand avantage en raison de coûts de production plus faibles [18]. Il a été estimé qu'une seule tonne de déchets d'aluminium recyclé peut permettre d'économiser jusqu'à 14 000 kWh d'énergie, huit tonnes de bauxite, 6 300 litres de pétrole, 7,6 m<sup>3</sup> de décharge avec une émission totale moyenne d'environ 350 kg de CO<sub>2</sub> [19]. Dans le cas de la refonte sans étape de purification, le recyclage nécessite presque 95 % moins d'énergie que celle requise pour fabriquer de l'aluminium pur à partir du minerai de bauxite, et réduit les émissions de gaz à effet de serre associées à l'extraction minière, au raffinage du minerai et à la fusion. De plus, il réduit considérablement la pollution en récupérant les déchets d'aluminium usagé, évitant ainsi leur accumulation et leur enfouissement dans le sol. [20]. De nombreux chercheurs et gouvernements à travers le monde se concentrent donc sur le développement de technologies de recyclage de pointe pour valoriser les déchets d'aluminium et les réintroduire dans la chaîne de production [21]. Les canettes d'aluminium constituent la source de déchets la plus fréquente, mais les automobiles, les matériaux de construction et les appareils électroménagers peuvent également être des sources importantes de récupération d'aluminium. De plus, le recyclage répété de l'aluminium n'altère pas sa qualité ; ce qui en fait un matériau très prisé pour le recyclage. En effet, l'aluminium est actuellement l'un des métaux les plus recyclés dans le monde en raison de sa durabilité et de sa valeur économique [22]. On estime

qu'environ un tiers de l'aluminium produit aujourd'hui provient de la ferraille recyclée. Ce volume devrait augmenter drastiquement. Selon les données de l'Institut International de l'Aluminium, d'ici 2050, la quantité d'aluminium recyclé représentera plus de 50 % de la production totale d'aluminium [23].

Bien que l'aluminium soit utilisé sous forme pure dans certaines applications spécifiques, comme les feuilles ou les conducteurs électriques, il est le plus souvent allié avec d'autres éléments métalliques pour renforcer sa résistance, sa ductilité, sa résistance à la fatigue, sa formabilité et sa fluidité à l'état fondu. Les principaux éléments d'alliage utilisés sont le cuivre (Cu), le magnésium (Mg), le manganèse (Mn), le silicium (Si) et le zinc (Zn). Ces éléments peuvent être ajoutés seuls ou en combinaison, avec des taux d'addition typiquement compris entre 0,3 % et 12 % en poids ; ce qui peut représenter une part importante de l'alliage final [22]. Ces éléments d'alliage sont intentionnellement incorporés pour modifier les propriétés physiques de l'aluminium et former diverses familles d'alliages utilisées dans de nombreuses industries. Cependant, recycler ces déchets d'aluminium est un défi important en raison de leur composition chimique complexe mais, étant donné les nombreuses propriétés avantageuses de l'aluminium et de ses alliages [24], il est crucial de trouver des méthodes et des processus appropriés pour produire de l'aluminium hautement purifié. Pour traiter ces déchets, plusieurs étapes sont nécessaires, notamment le tri, le traitement thermique et la fragmentation, avant la fusion pour produire de l'aluminium fondu de qualité supérieure. Cependant, il existe plusieurs défis à surmonter pour obtenir de l'aluminium de haute pureté, notamment la réactivité avec l'air, l'oxygène et la vapeur d'eau, ainsi que la présence d'inclusions solides indésirables [25]. Les méthodes de raffinage courantes pour purifier l'aluminium sont le fluxage [26], la flottation [27, 28] et la filtration [29], mais des méthodes plus avancées, telles que l'électrolyse à trois couches [30], les méthodes de ségrégation [31], le procédé Hall-Héroult [28], la liquation [32], les technologies de sédimentation et de distillation [33], ont également été développées. Le choix de la meilleure méthode de purification dépend du type d'impuretés et du niveau de pureté requis. L'utilisation combinée de ces procédés peut améliorer la qualité du métal ; cependant, leur efficacité et leurs coûts varient considérablement. De plus, les fournisseurs d'aluminium doivent se conformer à des spécifications très exigeantes en matière de qualité et de composition du métal. Enfin, le produit fondu peut être dilué ou déclassé en fonction de l'application finale. Si les déchets sont déclassés, ils peuvent être utilisés pour fabriquer des alliages ayant une teneur en éléments d'alliage plus élevée, tandis que le produit fondu peut être dilué avec de l'aluminium primaire ou des déchets à faible teneur en éléments d'alliage pour réduire la concentration des éléments d'alliage [28].

Les canettes de boissons usagées (UBC) sont parmi les produits en aluminium possédant un potentiel de recyclage très élevé, principalement grâce au système de consigne. Ce méca-

nisme favorise un tri efficace des déchets, assurant une source homogène et non contaminée par d'autres alliages ou matériaux [34]. Ces canettes en aluminium se recyclent très efficacement et sont réintroduites sur le marché en seulement 60 jours. Une étude de l'International Aluminium Institute a démontré que les canettes en aluminium sont les contenants de boissons les plus recyclés dans le monde, avec un taux de 71 %, en comparaison aux taux de 34 % pour le verre et 40 % pour le plastique [35]. En Europe, le taux de recyclage des canettes de boisson est d'environ 80 % [36]. A la fin de 2021, l'Association de l'Aluminium et le Can Manufacturers Institute ont fixé des objectifs ambitieux pour les États-Unis, visant à augmenter le taux de recyclage des UBC de 45 % à 70 % d'ici 2030, et à 90 % d'ici 2050 [35]. En parallèle, l'analyse des données de CRU prévoit une augmentation de la demande en aluminium dans le secteur de l'emballage de 3,3 millions de tonnes entre 2020 et 2030, l'industrie des canettes en aluminium étant le principal facteur de cette croissance. Les canettes en aluminium, grâce à leur légèreté, leur recyclabilité totale et leur capacité à être recyclées indéfiniment sans perdre leurs propriétés, représentent une ressource stratégique [35]. Ainsi, il est crucial de mettre en place des stratégies pour augmenter les taux de recyclage des UBC.

Une canette en aluminium se compose d'un corps (75 % en poids) constitué d'un alliage AA 3004 et d'une languette (25 % en poids) constituée d'un alliage AA 5182. La composition de ces alliages est présentée dans le Tableau 2.1.

TABLEAU 2.1 Composition des alliages d'aluminium AA 3004 et AA 5182 constituant une canette de boisson.

Alliage / % en poids	Mg	Mn	Si	Fe (max)
AA 3004	1,05	1,25	0,3	0,7
AA 5182	4,5	0,35	0,2	0,35

En plus de l'aluminium, les canettes comportent des revêtements polymères (comme l'époxy, le polyester et l'acrylique) ainsi que des pigments et des charges inorganiques. Pour retirer ces revêtements et refondre les canettes de boissons usagées, l'industrie de l'aluminium utilise des types de fours spécifiques. L'élimination des revêtements organiques dans une chambre de prétraitement thermique avant la fusion permet d'améliorer la récupération du métal, de réduire la formation de scories et de produire un alliage d'aluminium avec moins d'inclusions [35]. Le recyclage des UBC suit plusieurs étapes ; il commence généralement par le broyage des canettes, suivi d'un chauffage pour éliminer le revêtement en laque. Ensuite, le matériau peut être broyé à une température où l'alliage 5182 commence à fondre. Cet alliage a une plage de solidification plus large que l'alliage 3004 ; ce qui entraîne la formation de morceaux très petits. En revanche, l'alliage 3004, plus ductile, reste sous la forme de grands morceaux. Ces différences de taille permettent de séparer les deux alliages en passant le

matériau à travers un tamis. Après cette séparation, les deux alliages peuvent être fondus, coulés et laminés pour être transformés en nouvelles feuilles d'aluminium pour fabriquer des canettes [37]. Une méthode alternative consisterait à refondre directement les canettes sans séparer les alliages au préalable. Une fois les canettes fondues, un gaz de chlore peut être injecté dans l'alliage liquide. Le chlore réagit sélectivement avec le magnésium pour former du chlorure de magnésium, éliminant ainsi le magnésium de l'alliage. Le liquide restant peut ensuite être ajusté à la composition souhaitée, notamment pour produire un alliage de type 3004 recyclable [37]. De nombreuses recherches ont été effectuées pour séparer le magnésium et le manganèse des alliages de canettes usagées par différentes méthodes [37]. La séparation de Mg et Mn de l'alliage d'UBC est complexe, car ces deux métaux ont des potentiels électrochimiques proches de celui de l'aluminium ; ce qui rend leur séparation par des méthodes électrochimiques conventionnelles inefficace. Par exemple, bien que le magnésium soit plus électropositif que l'aluminium, la séparation du manganèse est plus difficile car le potentiel de Mn est très proche de celui de l'aluminium [38]. Plusieurs méthodes ont été testées pour améliorer la séparation des éléments indésirables des UBC. La chloration a été largement utilisée. Ce procédé présente des risques pour la santé et l'environnement en raison des produits dangereux générés pendant le traitement, tels que HCl. Il est également énergivore et produit des déchets non désirés. Des expériences préliminaires d'électroaffinage ont été réalisées en utilisant des cellules simples avec des anodes en alliage d'aluminium et des cathodes en graphite. Ces essais ont permis d'éliminer une partie du magnésium, mais la séparation du manganèse est restée problématique. Malgré l'introduction d'ions iodure pour tenter de modifier le potentiel électrochimique du manganèse, les résultats n'ont pas été concluants [38]. La méthode la plus prometteuse étudiée consiste en l'utilisation d'une cellule à canal en retrait (RCC) ; conception permettant d'améliorer la séparation des métaux grâce à une meilleure diffusion et un transfert de masse plus efficace. Avec cette approche, jusqu'à 99 % du magnésium et environ 46 % du manganèse ont été éliminés, selon les conditions expérimentales [38]. Cependant, les coûts d'installation initiaux, combinés aux coûts énergétiques, pourraient limiter son adoption à grande échelle. L'utilisation judicieuse des flux salins s'est avérée essentielle pour le traitement et le contrôle de la composition de l'aluminium recyclé issu des canettes usagées. Ce point sera développé en détail dans les sections suivantes [39].

## 2.1 Prétraitement des déchets

Le prétraitement des rebuts d'aluminium avant la fusion est une étape essentielle pour assurer la qualité du métal final et maximiser le rendement de récupération. Il consiste d'abord en un broyage (ou déchiquetage), permettant de réduire les morceaux de métal à des tailles plus



petites et facilitant ainsi l'élimination des matériaux indésirables tels que les vis en acier ou les rivets. Après le broyage, un criblage est effectué pour séparer les fines particules, comme la saleté et les éclats de verre provenant de déchets post-consommation, notamment les canettes en aluminium. Les séparateurs magnétiques, tels que les aimants à tête de poulie et les aimants à bande croisée, sont ensuite utilisés pour éliminer les contaminants ferreux. Ces dispositifs permettent de séparer les matériaux ferromagnétiques du flux d'aluminium [22]. Pour les métaux faiblement magnétiques comme certains aciers inoxydables, des aimants à terres rares ou des machines à courants de Foucault sont employés. Ces machines induisent des courants dans les matériaux conducteurs, tels que l'aluminium, les faisant léviter et les séparant des autres matières non conductrices, comme le plastique ou le bois. Un couteau à air peut aussi être utilisé, en projetant un flux d'air puissant pour séparer les particules en fonction de leur densité et de leur taille [22]. La centrifugation intervient ensuite pour retirer les huiles et fluides de coupe présents sur les copeaux d'aluminium. Les pièces sont tournées à grande vitesse ; ce qui permet d'extraire les liquides et de rendre les rebuts aptes à la fusion. Enfin, le séchage ou le décapage thermique, souvent réalisé dans un four rotatif à haute température, est utilisé pour éliminer les revêtements organiques, comme les laques et les peintures. Ce processus optimise la récupération du métal en réduisant les impuretés présentes lors de la fusion. Le prétraitement complet garantit ainsi que le métal fondu sera de haute qualité, avec un rendement accru et moins de scories [22].

## 2.2 Fours pour la fusion de ferraille

La fusion de ferraille d'aluminium utilise différents types de fours, chacun étant adapté à des besoins spécifiques de traitement.

Le four à réverbère est couramment utilisé pour la fusion des ferrailles d'aluminium. Il se compose d'une boîte en acier doublée de matériau réfractaire, équipée d'un système de chauffage par combustion (généralement du gaz naturel ou du fuel). La chaleur est principalement fournie par rayonnement des parois et du plafond chauds ; ce qui fait fondre les rebuts placés à l'intérieur. Une fois le métal complètement fondu, il est évacué par gravité. Les principaux inconvénients de ce four incluent le contact direct de la ferraille avec les produits de combustion à haute température ; ce qui peut favoriser l'oxydation du métal. Par ailleurs, seule la ferraille sèche peut être introduite dans le four car la présence d'humidité pourrait provoquer des explosions. Ce type de four est particulièrement adapté aux grosses pièces d'aluminium et nécessite souvent de placer les rebuts plus légers au fond pour limiter l'oxydation lors de la fusion [22].

Le four de fusion latéral est une version améliorée du four à réverbère, qui inclut un compar-

timent latéral destiné à contenir le métal en fusion. Ce design permet de fondre la ferraille par conduction, en évitant le contact direct avec les flammes ; ce qui réduit l'oxydation et améliore le rendement, surtout pour les ferrailles légères. Un système de circulation du métal fondu est utilisé pour amener le métal plus chaud du foyer vers la baie latérale, facilitant ainsi le contact avec la ferraille. Ce type de four est également efficace pour traiter les sources post-consommation en utilisant des flux salins pour améliorer la coalescence du métal et augmenter le taux de récupération [22].

Le four rotatif, ou four tournant, est largement utilisé pour la fusion des crasses d'aluminium et des matériaux à faible taux de récupération. Son principal atout réside dans le mélange efficace des matériaux, qui améliore les échanges thermiques et favorise une bonne réaction chimique avec les flux ajoutés pour la purification du métal. Traditionnellement, ces fours tournent autour d'un axe horizontal, exposant les matériaux aux flammes et aux parois chauffées pour une fusion uniforme. Après avoir atteint la température adéquate, le métal fondu est évacué par gravité, et la scorie visqueuse est retirée par une ouverture dédiée. La quantité de flux utilisée est ajustée pour maintenir la fluidité des scories [40]. Le four rotatif inclinable a remplacé le four rotatif horizontal en raison de plusieurs avantages techniques qui améliorent l'efficacité du processus de fusion. Tout d'abord, l'inclinaison permet un meilleur contrôle de la vidange du métal fondu et des scories ; ce qui facilite la séparation des phases et réduit les pertes métalliques. La possibilité d'incliner le four améliore également l'efficacité énergétique, car elle permet une gestion plus précise de l'écoulement du métal, minimisant le temps de fusion et le contact avec l'air, et réduisant ainsi l'oxydation. De plus, le mécanisme inclinable améliore le mélange des matériaux, favorisant ainsi une réaction homogène avec les flux et une meilleure distribution de la chaleur ; ce qui est crucial pour maintenir la fluidité des scories et limiter les inclusions d'oxydes dans le métal. Cette flexibilité permet aussi de traiter efficacement des matériaux de densités variées ; ce qui est très important pour le recyclage de l'aluminium, où les charges peuvent inclure des scories, des copeaux ou des débris légers et lourds [40].

Le four à deux chambres, également appelé four multichambre, est une technologie de pointe utilisée dans le recyclage de l'aluminium, particulièrement efficace pour le traitement des ferrailles et des déchets contaminés. Sa conception repose sur l'utilisation de deux chambres distinctes, chacune ayant une fonction spécifique pour optimiser l'efficacité énergétique et améliorer la qualité du métal fondu. Dans la première chambre, les déchets d'aluminium ou les ferrailles contaminées sont préchauffés, et les composés organiques présents sont soumis à une pyrolyse, c'est-à-dire une décomposition thermique. Ce processus génère des gaz riches en énergie qui sont dirigés vers la deuxième chambre. Dans cette chambre, les gaz pyrolysés sont mélangés avec du gaz naturel pour être brûlés, produisant ainsi une chaleur intense

nécessaire pour faire fondre le métal. Cette chaleur est également réutilisée pour alimenter la première chambre, créant un système de récupération d'énergie qui minimise les pertes thermiques. La configuration du four permet le transfert du métal en fusion d'une chambre à l'autre, soit à l'aide de pompes à métal, soit par basculement. Ce transfert assure une homogénéité thermique du bain de métal ; ce qui est crucial pour obtenir une qualité optimale du produit final. Pour maximiser encore l'efficacité énergétique, les gaz de combustion passent à travers des brûleurs régénératifs ou récupératifs. Ces dispositifs capturent une partie de la chaleur résiduelle, qui aurait autrement été perdue, et la réintroduisent dans le système pour préchauffer l'air ou les matériaux entrant [22, 40].

Le four de ressuage est un type spécifique de four à réverbère à sole sèche, utilisé pour séparer l'aluminium des métaux ferreux tels que le fer ou l'acier, présents dans les rebuts post-consommation, notamment du secteur de l'automobile. Les rebuts sont placés sur le plan incliné du foyer et, à mesure que le four chauffe, l'aluminium fond et s'écoule, se séparant des pièces d'acier qui restent en place. Une fois l'aluminium complètement fondu et drainé, les résidus d'acier sont retirés, et le processus peut être répété. Ce procédé permet d'éviter la dissolution du fer dans l'aluminium fondu ; ce qui aurait pu augmenter la teneur en fer du métal récupéré dans un four conventionnel [22].

Les fours à induction sont utilisés pour des fusions de petite à moyenne échelle et se caractérisent par un contrôle précis de la température. Ils sont souvent employés pour des alliages de haute pureté, où une composition chimique stricte est requise. Ce type de four utilise des champs électromagnétiques pour chauffer directement le métal ; ce qui permet une fusion rapide et efficace tout en réduisant les pertes de chaleur [40]. Ces fours offrent une large gamme de capacités, allant de quelques kilos à plusieurs tonnes. Ils présentent des avantages comme l'absence de gaz de combustion, de systèmes de brûleurs, et un fonctionnement propre. Cependant, le courant induit, tout en chauffant le métal, génère aussi une forte agitation dans le bain de fusion. Pour l'aluminium, cela peut provoquer l'inclusion d'oxydes dans le métal en fusion ; ce qui pose des problèmes de qualité et fausse les taux de récupération, car le poids des oxydes est comptabilisé avec celui du métal final [22].

Lors du recyclage des canettes usagées, les fours les plus couramment utilisés sont les fours rotatifs et les fours à bain latéral [22]. Les fours rotatifs sont bien adaptés au traitement de matériaux à faible densité et à surface élevée, comme les UBC, en raison de leur capacité à permettre une fusion rapide des sections fines, évitant ainsi qu'elles ne brûlent avant la fusion complète. En plus de cette efficacité, ils offrent un bon rendement énergétique, un excellent mélange du métal en fusion, et un bon échange entre le métal fondu et le flux salin. Les fours rotatifs basculants, plus modernes, offrent une efficacité accrue par rapport aux versions tra-

ditionnelles. En effet, leur capacité à basculer améliore la fusion en facilitant le mouvement des matériaux ; ce qui optimise l'unification des particules. Cela permet également de réduire l'utilisation de flux de sels. Un indicateur-clé dans les processus de recyclage du métal, permettant de quantifier l'efficacité de l'utilisation de sels pour maximiser la récupération du métal dans les opérations de fusion, est nommé facteur de sel (SF) et est défini par l'équation suivante :

$$SF = \frac{m_{\text{sel}}}{m_{\text{ferraille}} \cdot (1 - \eta_{\text{métal}})} \quad (2.1)$$

Dans cette équation,  $m_{\text{sel}}$  représente la masse de sel ajoutée,  $m_{\text{ferraille}}$  désigne la masse de ferraille traitée, et  $\eta_{\text{métal}}$  représente l'efficacité de récupération du métal, souvent exprimée en pourcentage de métal récupéré. Le facteur de sel permet de déterminer la quantité de sel nécessaire en fonction de la quantité de ferraille et du taux de récupération attendu. Plus le facteur de sel est élevé, plus l'efficacité du sel est faible, indiquant un besoin accru de sel pour atteindre une récupération optimale du métal. En pratique, l'objectif est de minimiser ce facteur pour réduire les coûts et améliorer l'efficacité du processus de recyclage [14]. Dans les fours à axe fixe, des facteurs de sel élevés, entre 0,9 et 2, sont courants tandis que, dans les fours rotatifs basculants, ce facteur peut être réduit à une plage de valeurs allant de 0,4 à 0,8, réduisant ainsi les coûts et les déchets [14]. Les fours rotatifs basculants ont des capacités comprises entre 2 et 12 tonnes métriques et des taux de fusion allant de 0,5 à 4 tonnes par heure ; ce qui les rend plus adaptés à des productions de taille moyenne [41]. En revanche, les fours à bain latéral sont utilisés pour des volumes plus importants, avec des capacités allant jusqu'à 100 tonnes et un taux de fusion de 8 tonnes par heure [42]. Ils sont souvent associés à des systèmes de décapage thermique pour enlever les revêtements des canettes avant leur fusion alors que, pour les fours rotatifs, cette étape de délaquage doit être effectuée séparément avant la fusion [43].

### 2.3 Traitement par flux salin

Les flux composés de mélanges de sels fondus jouent un rôle essentiel dans le traitement de l'aluminium en fusion lors de son recyclage pour améliorer sa qualité. Ils sont utilisés pour traiter les scories et éliminer les impuretés telles que les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les oxydes, assurant ainsi une récupération optimale du métal tout en réduisant l'oxydation et les pertes. Leur utilisation rend la production d'aluminium secondaire plus durable et économique. Dans les sections qui suivent, une étude approfondie du traitement par flux salin est présentée, abordant son rôle, les types de flux salins, leur morphologie, la

chimie des flux salins ainsi que leurs désavantages.

### 2.3.1 Le rôle du flux salin

Au contact d'air à haute température, l'aluminium fondu s'oxyde et se transforme en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entraînant des pertes de métal et la formation d'inclusions. Si ces inclusions sont présentes dans les produits finis, elles diminuent considérablement les performances des composants ; ce qui se traduit par une réduction des propriétés mécaniques, une mauvaise qualité de surface et une faible usinabilité [14]. Le rôle principal des flux de couverture est de prévenir l'oxydation en formant une couche protectrice à la surface du bain de métal en fusion. Grâce à leur densité plus faible, les sels ajoutés pendant le processus de fusion flottent sur l'aluminium fondu, empêchant ainsi le contact direct du métal avec l'air et réduisant son oxydation. En outre, ces flux aident à agglomérer les petites gouttelettes de métal en plus gros morceaux qui coulent dans le bain, facilitant ainsi leur récupération. Les principaux avantages des flux de couverture incluent la réduction des pertes de métal car, en minimisant l'oxydation, ils limitent les pertes et améliorent la pureté du métal fondu [14]. L'ajout de sels, notamment des fluorures, dans le processus de fusion de l'aluminium joue un rôle crucial pour limiter l'oxydation du bain métallique, réduire les pertes de métal et améliorer la coalescence des gouttelettes d'aluminium fondu. Bien que la formation d'une couche d'oxyde sur la surface du métal soit inévitable, elle emprisonne des gouttelettes métalliques, causant ainsi des pertes de métal. Le processus de récupération du métal implique l'élimination de cette couche d'oxyde pour permettre aux gouttelettes de métal de se libérer et de sédimenter dans le bain fondu. Cette sédimentation est accélérée selon la loi de Stokes, où la vitesse de déplacement des gouttelettes augmente avec leur taille, facilitant ainsi leur coalescence. L'élimination de la couche d'oxyde se produit en trois étapes : d'abord, des fissures se forment dans l'oxyde ; ensuite, le flux pénètre à travers ces fissures pour favoriser le mouillage entre le métal et l'oxyde ; et enfin, la couche d'oxyde se détache des gouttelettes métalliques. L'ajout de fluorures augmente la formation de fissures dans la couche d'oxyde d'aluminium. Bien que le mécanisme précis d'action des fluorures ne soit pas totalement compris, plusieurs théories peuvent l'expliquer. Selon une hypothèse, l'ajout de fluorures entraîne une dissolution partielle de la couche d'oxyde, créant ainsi des discontinuités qui facilitent la propagation des fissures. D'autres théories suggèrent que les fissures sont initiées par la génération de contraintes, causées soit par une différence de coefficients de dilatation thermique entre l'aluminium et son oxyde, soit par la différence de densité entre les deux formes allotropiques de l'oxyde d'aluminium ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [14]. De plus, l'ajout de fluorures abaisse la température de transition allotropique de l'oxyde d'aluminium, la faisant passer de  $1100^\circ\text{C}$  à une température comprise entre  $700$  et  $900^\circ\text{C}$  [14]. Cette diminution peut s'expliquer par les facteurs mentionnés. Si les

fluorures augmentent la solubilité de l'oxyde d'aluminium, même partiellement, cette dissolution crée des discontinuités dans la couche d'oxyde, rendant ainsi sa structure moins stable et plus vulnérable. En affaiblissant la cohérence de la couche d'oxyde, les fluorures réduisent l'énergie nécessaire pour initier la transformation de phase, abaissant ainsi la température à laquelle cette transition se produit. Ces fissures permettent une meilleure pénétration du flux, augmentant la mouillabilité entre le flux et le métal ; ce qui accélère l'élimination de la couche d'oxyde. De plus, les fluorures réduisent les tensions interfaciales entre le flux, l'oxyde et le métal fondu, facilitant ainsi la séparation de l'oxyde et permettant une récupération plus efficace du métal. Ce mécanisme améliore la quantité de métal récupéré et optimise le processus de fusion, en particulier dans les fours rotatifs, où le mouvement axial du four contribue également à la coalescence des gouttelettes d'aluminium [14].

L'une des principales impuretés est l'hydrogène ; celui-ci est introduit dans l'aluminium fondu lorsque l'humidité réagit avec des éléments comme le magnésium. Cette réaction libère de l'hydrogène, soluble dans l'aluminium liquide, mais cette solubilité diminue fortement lorsque le métal se solidifie. Ce changement de solubilité cause la formation de porosité, nuisant aux propriétés mécaniques des pièces coulées. La méthode la plus efficace pour dégazer l'aluminium fondu consiste à injecter un gaz inerte, tel que l'azote ou l'argon, ou à combiner un gaz inerte avec une petite quantité de gaz halogène. Cependant, les flux de couverture jouent également un rôle dans la suppression de l'absorption d'humidité, empêchant le contact de l'hydrogène avec le métal fondu [44]. Les impuretés métalliques dissoutes, quant à elles, se divisent en deux catégories : les éléments métalliques accumulés comme le silicium, le fer, le manganèse ou le cuivre, et les éléments alcalins et alcalino-terreux comme le lithium, le magnésium et le calcium. Ces impuretés proviennent souvent des matériaux de recyclage et peuvent être très nuisibles aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages [44]. Les inclusions solides constituent une autre catégorie d'impuretés. Il s'agit de particules insolubles dans l'aluminium fondu, qui se classent en deux types : exogènes et endogènes. Les inclusions exogènes proviennent de sources externes, comme les produits de décomposition des revêtements réfractaires ou des huiles de revêtement. Elles se forment souvent lorsque le métal en fusion est contaminé par des éléments extérieurs pendant la manipulation, par exemple lors de la fusion de métal dans des fours mal entretenus. Les inclusions endogènes résultent de réactions chimiques internes dans le bain fondu. Parmi ces inclusions, les bifilms sont particulièrement dangereux. Ils se forment lorsque la surface du bain fondu est perturbée, par exemple lors des opérations de recyclage ou de coulée. Les bifilms sont des doubles couches d'oxydes pliées sur elles-mêmes, qui sont ensuite capturées dans les pièces coulées lors de la solidification. Ces bifilms agissent comme des sites de nucléation pour la porosité ; ce qui affaiblit la structure du matériau final. Pour éliminer ces impuretés, plusieurs techniques sont

employées. La filtration est l'une des méthodes les plus courantes, où des filtres sont utilisés pour capter les inclusions solides dans le bain fondu. Une autre méthode clé est le fluxage, où des flux chimiques réagissent avec les impuretés pour former des scories. Ces scories, plus légères que le métal en fusion, flottent à la surface et peuvent être retirées par écumage. Le flux joue un rôle double : non seulement il facilite la formation de scories, mais il aide aussi à stabiliser le bain fondu en limitant la réintroduction de contaminants extérieurs, notamment en formant une barrière protectrice à la surface du métal en fusion [44].

### 2.3.2 Les types de flux salins

Les flux de sels sont utilisés à différentes étapes du recyclage de l'aluminium, chacun ayant un rôle précis pour optimiser le processus. La classification des types de flux salins est essentielle pour garantir une gestion précise et efficace des procédés pyrométallurgiques. En séparant les flux selon leur fonction, on peut adapter chaque étape du processus de traitement des métaux aux besoins spécifiques ; ce qui optimise les performances opérationnelles. Cela permet également de prévenir des interactions chimiques non souhaitées, qui pourraient nuire à la pureté du métal ou provoquer des réactions dangereuses. Sur le plan économique, une utilisation appropriée des flux réduit le gaspillage de matériaux coûteux et maximise l'efficacité des opérations. En outre, cette classification est cruciale pour répondre aux exigences environnementales, en évitant une utilisation excessive de composés toxiques. D'un point de vue technique, elle contribue également à une meilleure maîtrise des propriétés thermodynamiques et des réactions chimiques dans le bain de métal, garantissant ainsi une qualité constante et une fiabilité accrue des produits finis. Les principales utilisations des flux sont décrites ci-dessous :

1. Flux de couverture : Les flux de couverture sont essentiels dans le traitement de l'aluminium fondu, car ils empêchent l'oxydation, l'absorption d'humidité et la reprise d'hydrogène, qui peuvent compromettre la qualité du métal. Ces flux sont généralement constitués de mélanges de chlorures de métaux alcalins et alcalino-terreux, tels que  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ . Ces sels sont préférés en raison de leur stabilité chimique supérieure par rapport au chlorure d'aluminium, évitant ainsi des réactions indésirables avec le métal en fusion. Pour améliorer la coalescence des gouttelettes de métal, de petites quantités de fluorures comme  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$  ou  $\text{CaF}_2$  sont ajoutées. L'ajout de cryolite  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  peut renforcer davantage ces propriétés. De plus, des sels tels que le chlorure de lithium ( $\text{LiCl}$ ) ou le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) peuvent être inclus pour abaisser le point de fusion du mélange salin, rendant le flux plus efficace à la température de traitement. La composition spécifique des flux varie également en

fonction des considérations économiques et régionales. Aux États-Unis et au Canada, un mélange équimolaire de NaCl et KCl est privilégié car il correspond à un minimum du liquidus à 657°C, facilitant ainsi le processus. En Europe, un mélange contenant environ 70 % molaire de NaCl est plus courant, principalement en raison du coût plus élevé du KCl dans cette zone géographique. Cela montre à quel point les facteurs économiques influencent les choix techniques dans l'industrie de l'aluminium [14].

2. Flux de traitement d'oxydes : Ces flux sont conçus pour faciliter la séparation de la couche d'oxyde d'aluminium (dross) du métal fondu. Ils contiennent des composants spécifiques capables de générer de la chaleur par des réactions exothermiques ; ce qui améliore la mouillabilité et permet une séparation plus efficace des oxydes. Par exemple, des réactions chimiques impliquant des fluorures et des oxydes peuvent dissoudre les films d'oxyde fins et libérer de l'aluminium emprisonné [17]. Ces réactions chimiques produisent une chaleur significative aidant à liquéfier les oxydes et à les séparer du métal. Cela améliore non seulement la récupération du métal, mais aussi la qualité du métal fondu en réduisant les inclusions d'oxydes. Un bon fluxage permet de récupérer jusqu'à 50 % du métal directement dans le bain ; ce qui représente des économies substantielles. Les flux de traitement d'oxydes sont ajoutés soit par poids, généralement entre 0,2 % et 1 % du poids du métal chargé, soit par surface de bain, avec une épaisseur typique d'environ 1 mm. Cependant, une combustion exothermique excessive peut entraîner une efficacité de fluxage réduite et des pertes de métal, tandis qu'une quantité insuffisante de flux peut ne pas dissoudre les particules d'oxyde massives. Par conséquent, un équilibre doit être trouvé pour optimiser le processus de récupération du métal et maintenir la qualité du métal fondu [14].
3. Flux de raffinage : Les flux de raffinage contiennent des composés capables de réagir avec certains éléments métalliques présents dans l'aluminium, tels que le magnésium, le calcium, le lithium, le sodium et le potassium. Ces réactions chimiques favorisent la séparation et l'élimination de ces éléments indésirables, améliorant ainsi la qualité de l'aluminium raffiné [45]. Les flux de raffinage ne servent pas seulement à éliminer les impuretés du métal fondu ; ils peuvent également être utilisés pour introduire des éléments d'alliage lors du traitement du métal. Ce processus consiste à ajouter des composés chimiques spécifiques, comme des fluorures, des chlorures ou des carbonates, qui libèrent des métaux par des réactions d'échange entre le flux salin et le métal fondu. Ces métaux peuvent ensuite s'incorporer au métal de base pour former des alliages. Par exemple, des composés comme le fluotitanate de potassium,  $K_2TiF_6$ , et le fluoborate de potassium,  $KBF_4$ , peuvent être utilisés pour introduire du titane ou du bore, éléments essentiels pour renforcer certains alliages d'aluminium [46]. Les flux salins ont alors



un rôle double : non seulement ils purifient le métal en éliminant les oxydes et autres contaminants, mais ils permettent aussi de contrôler la composition chimique du métal en y ajoutant des éléments d'alliage. Ce procédé doit être soigneusement contrôlé pour éviter une contamination indésirable ou des réactions exothermiques imprévues, tout en garantissant une répartition uniforme des éléments dans le bain fondu [14].

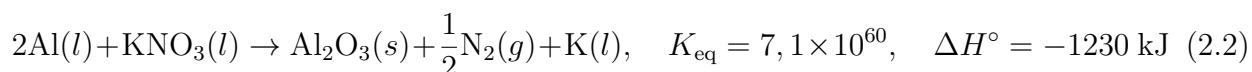
4. Flux de nettoyage des parois : Les flux de nettoyage des parois des fours jouent un rôle essentiel dans le processus de fusion de l'aluminium, notamment pour le maintien de l'efficacité des installations. Pendant la fusion, des oxydes tels que l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se forment sur les parois des fours, en particulier au niveau de la ligne de métal, créant une accumulation progressive qui réduit la capacité thermique et peut contaminer le métal en fusion. Les flux de nettoyage des parois contiennent des quantités élevées de fluorures doubles, tels que  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  et  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , ainsi que des composés oxydants qui aident à la pénétration du flux dans les oxydes. Ils sont appliqués sur les zones où cette accumulation est visible. Lorsqu'ils sont utilisés correctement, ils facilitent le ramollissement des oxydes, rendant leur retrait plus aisé et prolongeant ainsi la durée de vie du revêtement réfractaire, qui peut atteindre 4 à 7 ans. Des parois propres permettent une meilleure conduction de la chaleur. L'application se fait lorsque les parois du four sont suffisamment chaudes. Il est recommandé de laisser agir le flux pendant 10 à 15 minutes avant de racler les dépôts. Cette méthode régulière de nettoyage prévient l'accumulation excessive de corindon, qui pourrait, à terme, endommager le revêtement réfractaire si elle était laissée sans traitement. Il est toutefois important de doser correctement le flux, car un excès peut entraîner des pertes de métal par réactions exothermiques indésirables [47].
5. Flux de "de-magging" : L'élimination du magnésium dans les alliages d'aluminium est un processus crucial lors du recyclage d'alliages contenant jusqu'à 10 % massique de magnésium. Ce processus ne peut pas être accompli uniquement avec des flux à base de chlorures de sodium ou de potassium, car ces derniers ne sont pas suffisamment réactifs pour retirer le magnésium en raison de constantes d'équilibre très faibles pour les réactions d'échange avec le magnésium. Ainsi, trois méthodes principales pour éliminer le magnésium sont utilisées : la chloration, l'utilisation de flux solides contenant du chlore (comme l'hexachloroéthane,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ), ou l'injection d'additifs tels que  $\text{AlF}_3$  ou  $\text{NaAlF}_4$ . La chloration du bain de métal entraîne des réactions convertissant le magnésium en chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ ), composé stable pouvant être retiré du métal fondu. Cependant, une chute de l'efficacité de ce processus est observée lorsque la concentration de magnésium diminue dans le métal, conduisant à des émissions indésirables de  $\text{AlCl}_3$  et de  $\text{HCl}$ . Pour améliorer l'efficacité, l'ajout d'une fine couche

de flux salin au-dessus du bain peut piéger ces gaz avant qu'ils ne s'échappent dans l'atmosphère. Une alternative consiste à utiliser des flux solides à base de chlorures, incluant des composés comme  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  ainsi que des fluorures tels que  $\text{NaF}$  et  $\text{KF}$ , qui sont également efficaces pour faciliter l'élimination du magnésium. Cependant, il est essentiel de limiter la proportion de  $\text{NaF}$  et  $\text{KF}$  en comparaison avec le  $\text{MgCl}_2$  afin de prévenir toute contamination du métal en fusion par le sodium ou le potassium [14, 48].

### 2.3.3 La chimie et la composition des flux

Les composés présents dans les flux solides peuvent être regroupés en quatre grandes catégories, selon leurs principales caractéristiques et les effets qu'ils produisent. Ces catégories incluent les chlorures, les fluorures, les composés oxydants et les solvants de l'oxyde d'aluminium [14]. Les agents oxydants, tels que les nitrates ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ), les carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), et les sulfates ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sont essentiels pour provoquer des réactions exothermiques libérant l'aluminium emprisonné dans la scorie, et permettant à celui-ci de retourner dans le bain de métal fondu.

Par exemple, la réaction suivante se produit à pression atmosphérique et à  $723^\circ\text{C}$  :



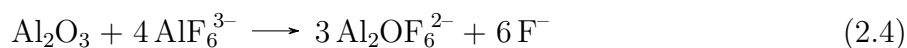
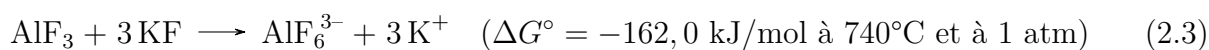
$\text{KNO}_3$  réagit avec deux moles d'aluminium, générant une chaleur élevée capable de provoquer un effet mécanique. Cette chaleur intense libère ainsi plusieurs autres molécules d'aluminium emprisonnées dans la scorie.

La chaleur dégagée par ces réactions améliore la fluidité du bain et facilite la coalescence des poches d'aluminium emprisonnées, favorisant ainsi une récupération efficace du métal [49]. Les solvants de l'oxyde d'aluminium, tels que la cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), le borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) et le borate de potassium ( $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ), sont utilisés pour dissoudre l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans les flux métallurgiques. La cryolithe est particulièrement importante dans le procédé Hall-Héroult, où elle aide à la conversion électrolytique de l'alumine en aluminium pur. Ces solvants permettent de dissoudre efficacement la couche d'oxyde se formant à la surface du bain de métal fondu. Bien que l'alumine soit légèrement soluble dans les bains à base de chlorures, cette solubilité est améliorée par l'ajout de fluorures ; ce qui accélère la dissolution de l'oxyde et améliore la mouillabilité du métal en fusion. Ainsi, ces solvants facilitent l'élimination des oxydes, garantissant une meilleure pureté et qualité du métal traité [14, 49].

Les flux les plus utilisés dans le recyclage de l'aluminium sont principalement des mélanges de

sels chloro-fluorés, souvent avec des additifs pour conférer des propriétés spécifiques. Pour les chlorures, les compositions les plus courantes incluent des mélanges de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, correspondant à un minimum du liquidus au voisinage de 665°C. Certaines formulations de flux incluent également des mélanges de chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ ) et de KCl, formant un eutectique à 424°C. Ces flux sont particulièrement appréciés pour leur haute fluidité, permettant la formation d'une couche mince sur la surface du bain de métal en fusion. Toutefois, en raison de leur coût relativement élevé, ils sont principalement utilisés dans des applications spécifiques, notamment pour les alliages contenant plus de 2 % massique de magnésium. Les chlorures sont souvent utilisés en grande proportion dans les mélanges de flux en raison de leur coût relativement bas et de leur faible réactivité avec l'aluminium en fusion ; ce qui en fait des flux passifs. En effet, ces composés ont un effet négligeable sur la tension superficielle du bain de métal, comparativement aux fluorures. Les mélanges de NaCl-KCl généralement utilisés correspondent à des proportions de 50 %-50 % ou 70 %-30 % en pourcentage molaire, bien que des teneurs plus élevées en NaCl augmentent le point de fusion du flux. L'utilisation de ces mélanges permet une optimisation économique car KCl est plus coûteux que NaCl, sans que cela n'affecte significativement la récupération du métal selon la recherche de Pirker et al. [50]. Pour les alliages aluminium-magnésium (Al-Mg), les flux sans sodium sont préférés afin d'éviter l'introduction de sodium dans le bain de métal. Actuellement, des flux à base de chlorures tels que  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{CaCl}_2$  sont de plus en plus utilisés pour éliminer les métaux alcalins et alcalino-terreux du métal en fusion, remplaçant ainsi les anciennes pratiques utilisant des gaz chlorés, abandonnées pour des raisons environnementales [14].

Les sels fluorés les plus utilisés pour le traitement de l'aluminium recyclé sont KF, NaF,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{MgF}_2$ , et  $\text{AlF}_3$ . Ces fluorures jouent un rôle crucial dans la dissolution de l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), facilitant son élimination du bain fondu. Les réactions chimiques impliquant ces fluorures sont, par exemple :



Ces réactions permettent la transformation de l'oxyde en composés plus solubles, qui peuvent ensuite être écumés plus facilement [51]. L'efficacité des fluorures ne se limite pas seulement à la dissolution des oxydes. Les fluorures (en particulier, KF et NaF) réduisent considérablement la tension interfaciale dans le bain fondu, favorisant ainsi la coalescence des petites

gouttelettes d'aluminium. Cette propriété est cruciale pour améliorer la récupération du métal lors des processus de raffinage. Par exemple, KF a un effet plus marqué que NaF, car il favorise une meilleure dispersion des gouttelettes et facilite leur regroupement, augmentant ainsi l'efficacité du flux et améliorant la pureté du métal raffiné [52]. Les sels fluorés sont également efficaces pour éliminer d'autres impuretés métalliques indésirables présentes dans l'aluminium fondu. Par exemple, des réactions telles que  $\text{AlF}_3 + 3\text{Na}$  (dans le métal)  $\leftrightarrow \text{Al} + 3 \text{NaF}$  (où  $K_{eq} = 2,6 \times 10^8$  à  $723^\circ\text{C}$  et à 1 atm) [45] permettent de réduire les impuretés métalliques en formant des composés plus facilement extractibles. Un autre avantage est l'effet des fluorures sur la réduction de la teneur en hydrogène dans le métal fondu. L'ajout de fluorures réduit l'absorption d'hydrogène par le métal en stabilisant la surface du bain fondu et en empêchant la formation de bulles de gaz [51]. Une addition excessive de fluorures dans les flux peut dégrader leurs propriétés, notamment en augmentant la fluidité et la densité du flux. Cela entraîne une mauvaise coalescence des gouttelettes de métal; ce qui réduit l'efficacité de la récupération du métal, comme l'indique la loi de Stokes. De plus, une densité trop élevée peut compliquer la séparation entre le métal et les scories; ce qui est essentiel pour obtenir un métal pur. Par conséquent, il est crucial d'ajuster la quantité de fluorures dans les flux pour améliorer les propriétés de mouillabilité sans altérer la fluidité et la densité. Typiquement, les fluorures représentent environ 5 % en poids dans les mélanges de flux, mais cette proportion peut varier de 3 à 7 % du poids total du flux en fonction de plusieurs facteurs, tels que le type de ferraille traité, la qualité du métal recherché et le niveau d'inclusions présentes dans le bain. Cette variation permet d'adapter l'efficacité du flux aux besoins spécifiques tout en prenant en compte les contraintes environnementales [14]. Cette limitation présente également des avantages économiques et environnementaux, car les fluorures sont non seulement coûteux par rapport aux chlorures, mais ils sont aussi associés à des risques pour la santé et l'environnement (poussières, fumées, composés toxiques). Ils sont classés comme nocifs selon des réglementations comme la loi canadienne sur la protection de l'environnement, L.C. 1999, ch. 33 [53], en raison de leur toxicité et de leur potentiel polluant. Cependant, malgré ces risques, il convient de souligner que les émissions des flux en poudre restent dans les limites environnementales standards. Il est également important de reconnaître que les flux sans fluorures n'atteindront jamais la même efficacité que les flux contenant des fluorures [49].

Pour le recyclage des canettes d'aluminium, Ozer et al. [14,54] ont montré qu'un flux équivalent à 1 % en poids de la charge métallique améliore significativement l'efficacité du recyclage des UBC, tandis que l'ajout de 5 % en poids de fluorure permet d'optimiser cette efficacité. Sydykov et al. [14,55] ont étudié un flux composé de 70 % molaire de NaCl et 30 % molaire de KCl, concluant que le type de fluorure n'affecte pas de manière significative la récupéra-

tion des métaux, et que des concentrations de  $\text{CaF}_2$  supérieures à 3 % en poids ne sont pas nécessaires pour certains types de déchets sauf pour les UBC.

La composition chimique des flux salins influence directement leurs propriétés physiques et leur réactivité. Parmi les caractéristiques principales des flux, on trouve la densité, la fluidité, la température de fusion, la mouillabilité et la réactivité. Ces éléments seront développés dans les sections suivantes, avec un accent particulier mis sur l'influence de la composition chimique sur ces propriétés.

### 2.3.4 La morphologie de flux

L'ajustement des propriétés physico-chimiques des flux par sa composition chimique est essentiel pour optimiser le raffinage de l'aluminium, car chaque propriété — densité, viscosité, température de fluxage, propriétés mouillantes et réactivité — influence directement l'efficacité du processus et la qualité du métal produit. Une densité adéquate du flux permet une séparation efficace entre le sel fondu et le métal, facilitant la récupération rapide des gouttelettes d'aluminium fondu et évitant la contamination par des résidus de sel. Une viscosité optimale est cruciale pour favoriser la coalescence des gouttelettes, maximisant ainsi le rendement en métal récupéré. La température de fluxage doit être soigneusement contrôlée pour améliorer la fluidité du flux et sa réactivité avec les inclusions, tout en évitant une oxydation excessive qui pourrait augmenter la formation de scories. Les propriétés mouillantes déterminent la capacité du flux à enrober les inclusions et à les transférer efficacement dans le sel fondu ; ce qui est vital pour éliminer les impuretés. Enfin, la réactivité du flux avec les impuretés métalliques permet la formation de composés stables pouvant être séparés du métal en fusion, optimisant ainsi la pureté et le rendement du processus de raffinage. Tous ces aspects seront élaborés plus en détail dans les sous-sections suivantes.

#### La densité du flux

La compréhension des variations de densité en fonction des additifs est essentielle pour optimiser les processus de récupération du métal. Ces variations ont un impact significatif sur les procédés de raffinage de l'aluminium, car elles influencent la séparation sel fondu-métal et la capacité du sel à faciliter la coalescence du métal fondu. Une différence de densité plus importante entre le sel fondu et le métal permet aux gouttelettes de métal de se déposer plus rapidement à travers le sel fondu pour réintégrer le bain d'aluminium, évitant ainsi le sel granulé restant dans le métal après l'écumage et qui pourrait avoir un effet néfaste sur le produit final. De plus, cela facilite l'élimination du sel fondu à la fin du processus [14]. Selon l'étude de Roy et al. [56], la densité est directement influencée par la composition

chimique des flux et est mesurée par des méthodes telles que la méthode d'Archimède, qui évalue la masse volumique des sels à haute température. Les résultats de l'étude montrent qu'une augmentation de la proportion de KCl par rapport à NaCl dans le mélange réduit la densité, car le chlorure de potassium est moins dense que le chlorure de sodium. À 800°C, la densité d'un mélange équimolaire de NaCl-KCl est d'environ 1,53 g/cm<sup>3</sup>. Cependant, si la teneur en NaCl dans le mélange augmente jusqu'à 90 % molaire, la densité atteint alors 1,55 g/cm<sup>3</sup> [14]. Roy et al. [56] ont aussi étudié l'ajout de fluorures tels que NaF, LiF, KF, et Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> dans un mélange équimolaire de NaCl-KCl. Selon leurs résultats, l'ajout de fluorure augmente la densité des sels fondus jusqu'à 1,63 g/cm<sup>3</sup>; ce qui est dû à plusieurs facteurs. Tout d'abord, les fluorures ont des densités plus élevées que celles des chlorures. Ainsi, lorsqu'ils sont ajoutés à un mélange, ils augmentent la densité globale de celui-ci. En raison de leur petite taille et de leur charge négative, les ions fluorure ont tendance à interagir avec les ions sodium et potassium. Ces interactions électrostatiques entre les cations et les anions fluorure sont plus fortes que celles entre les mêmes cations et les anions chlorure; ce qui entraîne une augmentation de l'attraction entre les ions. Cela favorise l'augmentation de la densité en réduisant l'espace libre dans la structure du sel fondu [56]. En revanche, selon la même étude [56], l'ajout de LiCl entraîne une diminution de la densité en raison de la plus grande répulsion électrostatique entre les ions. Dans le liquide pur LiCl, les ions Li<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> ont des tailles très différentes. Cette différence de taille entre le cation (Li<sup>+</sup>) et l'anion (Cl<sup>-</sup>) crée une distribution de charges augmentant la répulsion électrostatique entre les ions voisins dans le mélange.

## La viscosité du flux

La viscosité des sels contenant des fluorures a des implications importantes pour les processus de traitement de l'aluminium. Une viscosité trop élevée peut limiter la capacité du sel à faire coalescer les gouttelettes de métal fondu; ce qui réduit l'efficacité du processus de récupération du métal [14]. Les études sur la viscosité des flux salins, notamment le mélange NaCl-KCl avec l'ajout de fluorures, montrent que l'ajout de LiF, NaF et CaF<sub>2</sub> diminue la viscosité cinématique jusqu'à un certain seuil avant que celle-ci n'augmente ensuite. Roy et al. [14,56] soulignent cette tendance et notent des exceptions, comme l'ajout de Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> qui réduit la viscosité de manière continue jusqu'à une teneur de 2 % molaire, ainsi que l'ajout de KF qui permet d'atteindre un maximum de viscosité à 5 % molaire. Tenorio et al. [14,57] confirment que l'ajout de NaF et KF entraîne une baisse de la viscosité, en accord avec des travaux antérieurs. De plus, Milke et al. [14,58] ont montré que l'ajout de CaF<sub>2</sub> dans NaCl-KCl à 750°C diminue la viscosité, mais que cette dernière augmente lorsque la concentration de CaF<sub>2</sub> dépasse la limite de solubilité dans les chlorures. Cette augmentation de la viscosité

pourrait être due à la présence de particules solides de  $\text{CaF}_2$  en suspension. Sur le plan industriel, la viscosité augmente à mesure que le sel collecte des oxydes et des inclusions métalliques. Ce phénomène est exacerbé lorsque les particules non métalliques dans le laitier dépassent 10 % du volume total. L'augmentation de la viscosité et de la densité, causée par les oxydes, réduit significativement la récupération du métal en empêchant la coalescence et la séparation laitier-métal [14].

### La température de fluxage

L'effet de la température sur l'efficacité des flux dans le raffinage de l'aluminium est un facteur essentiel déterminant la qualité du métal final et le rendement de récupération. Lors du traitement des alliages d'aluminium, la température influence la réactivité du flux avec les inclusions et la formation de scories. Comme nous l'avons discuté précédemment, les flux couramment utilisés sont composés principalement de sels comme  $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$ , et ont des températures de fusion relativement basses (autour de  $660^\circ\text{C}$ ). Cependant, pour maximiser leur efficacité, les températures de fluxage doivent être suffisamment élevées pour assurer une bonne fluidité du flux et des interactions efficaces avec les oxydes et les autres inclusions. Les flux n'ayant pas réagi réduisent l'efficacité du traitement du métal en fusion. S'ils restent à l'état solide, ils risquent de se fixer au produit final, compromettant ainsi sa qualité. Cela signifie qu'ils n'ont pas correctement rempli leur fonction, qui est de réagir avec les scories pour les éliminer efficacement. Majidi et al. [14, 59] ont démontré que l'augmentation de la température de  $700^\circ\text{C}$  à  $740^\circ\text{C}$  entraîne une amélioration significative de la résistance mécanique de l'aluminium, notamment en augmentant la résistance à la traction. Cela s'explique par une réduction des inclusions et de la porosité, grâce à une meilleure efficacité du fluxage à des températures plus élevées [14, 59]. Cependant, il existe une limite supérieure au-delà de laquelle l'augmentation de la température devient contre-productive. À des températures dépassant  $770^\circ\text{C}$ , le taux d'oxydation du métal augmente considérablement ; ce qui entraîne la formation de grandes quantités de scories et une réduction du rendement de récupération du métal. Les réactions de l'aluminium avec l'oxygène et avec d'autres éléments présents dans le flux favorisent la formation d'oxydes réfractaires difficiles à éliminer. Bhaskar [60] a observé que, dans les fours de fusion, les pertes par oxydation augmentent avec la température, particulièrement au-delà de  $800^\circ\text{C}$  ; ce qui réduit la quantité de métal récupéré et nécessite un retraitement plus fréquent des scories pour récupérer l'aluminium restant [14, 60]. Les études disponibles montrent que l'efficacité du processus de fluxage est améliorée en augmentant la température de traitement jusqu'à environ  $740\text{--}770^\circ\text{C}$ . À ces températures, la réactivité du flux avec les oxydes est optimale ; ce qui permet une meilleure élimination des inclusions et une meilleure fluidité du métal fondu.

## Propriétés mouillantes

Les propriétés mouillantes d'un flux jouent un rôle crucial dans sa capacité à enrober les inclusions et à les transférer dans le laitier. Il est généralement reconnu que l'efficacité du flux à décoller et à suspendre les oxydes est largement influencée par le degré de mouillage entre, d'une part, le sel liquide et le bain d'aluminium et, d'autre part, l'oxyde solide et le flux. Une faible tension interfaciale entre le flux et l'oxyde facilite l'élimination des inclusions par mouillage. De plus, la tension interfaciale entre le flux et le bain d'aluminium doit être suffisamment basse pour permettre l'étalement du flux sur la surface du bain sans pour autant être trop faible, afin d'éviter une séparation incomplète. Les fluorures ajustent ces tensions interfaciales en promouvant des réactions chimiques qui produisent des éléments actifs en surface (comme le sodium ou le potassium). Ces éléments actifs à l'interface flux/aluminium sont responsables des variations de tension interfaciale, facilitant ainsi les processus de purification [14]. Une étude réalisée par Wan et al. [14, 17] a porté sur des fluorures ayant été testés pour leur capacité à réduire la tension interfaciale, améliorant ainsi la capacité du flux à se propager à la surface du bain de métal et à mouiller les inclusions. KF s'est révélé être le plus efficace pour diminuer la tension interfaciale ; ce qui en fait le meilleur candidat pour promouvoir la mouillabilité. Cependant, la combinaison de KF avec d'autres fluorures comme  $K_3AlF_6$  ou  $KAlF_4$  permet d'équilibrer les propriétés de propagation et de séparation du flux. Ces combinaisons offrent des conditions optimales pour l'élimination des oxydes et des impuretés du bain d'aluminium.

## Réactivité

Dans cette section, nous explorons différents sels employés pour éliminer plusieurs impuretés métalliques présentes dans l'aluminium à titre d'exemple, en mettant l'accent sur les réactions thermodynamiquement favorables qui facilitent la formation de composés stables et leur séparation du métal.

Dans le passé, l'injection de gaz de chlore (procédé connu sous le nom de chloration) était couramment utilisée pour éliminer les métaux alcalins et alcalino-terreux de l'aluminium en fusion. Des impuretés telles que Na, Ca, Li, K et Mg réagissent avec le gaz de chlore pour former des chlorures stables, qui sont plus stables que le chlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ). Par exemple, le sodium réagit avec le chlore pour former du chlorure de sodium ( $NaCl$ ), comme le montre la réaction suivante :



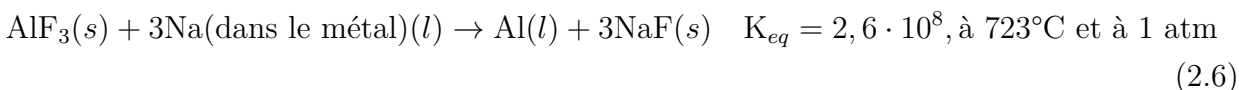


Ces composés chlorés flottent dans le laitier, facilitant ainsi leur élimination du métal fondu. L'injection du gaz de chlore est améliorée par un processus de bullage accroissant le contact entre le chlore et les éléments d'impureté. L'utilisation de rotors, d'impulseurs ou de bouchons poreux permet de mieux disperser les bulles dans le métal, améliorant ainsi l'interaction entre le gaz de chlore et les impuretés. Par conséquent, des impuretés comme le sodium peuvent être réduites à des niveaux aussi bas que 1 ppm, avec une efficacité similaire pour le calcium et le magnésium [61]. Cependant, l'élimination d'autres impuretés comme Zn, Si, Fe, Mn, et Cu par traitement au chlore est pratiquement impossible, car la constante d'équilibre de la réaction  $1,5 \text{ Me} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al} + 1,5 \text{ MeCl}_2$  (avec  $\text{Me} = \text{Zn, Si, Fe, Mn, ou Cu}$ ) est inférieure à 1 [45]. L'usage du procédé de chloration a diminué en raison de préoccupations environnementales. La toxicité du chlore a conduit à son remplacement par d'autres méthodes, notamment l'utilisation de fluxes [61]. Aujourd'hui, la technologie la plus répandue pour le raffinage de l'aluminium recyclé est l'utilisation de flux salins chloro-fluorés. Le remplacement de la chloration par des flux solides permet de réduire les préoccupations environnementales tout en maintenant une efficacité acceptable pour l'élimination des impuretés. Toutefois, pour compenser l'absence de bullage, une agitation mécanique est nécessaire [14]. Selon un rapport de l'Université d'État de l'Ohio et d'Alcoa [62], le fluxage au sel, en particulier avec des sels contenant  $\text{MgCl}_2$ , peut néanmoins générer des émissions de HCl lorsqu'il y a une infiltration d'air et d'humidité dans le four. Ces conditions favorisent une réaction accrue entre  $\text{MgCl}_2$  et l'eau présente dans l'air, intensifiant ainsi les émissions de HCl. Pour minimiser ces émissions, il est recommandé de contrôler la teneur en  $\text{MgCl}_2$  dans le sel et de gérer l'humidité et la température du four.

Nakajima et al. ont évalué la possibilité de retirer des impuretés alcalino-terreuses par vaporisation ou oxydation pendant la refonte de l'aluminium. A l'aide de l'approche CALPHAD, ils ont tenu compte de plusieurs paramètres thermodynamiques tels que la pression totale, la température, la pression partielle d'oxygène, et les coefficients d'activité des impuretés et des produits d'oxydation [63]. Ces auteurs ont analysé 45 éléments présents dans les produits d'aluminium et ont montré que, bien que des éléments comme le magnésium et le zinc puissent être éliminés facilement par oxydation ou évaporation, d'autres éléments tels que le cuivre, le fer, le silicium et le manganèse, communément appelés les "tramp elements", restent dans le métal dans des conditions opérationnelles normales. Mg et Zn, ayant une pression partielle plus élevée dans le métal en fusion, sont plus volatils et peuvent facilement s'évaporer ou former des oxydes stables, tels que  $\text{MgO}$  ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , qui sont transférés dans le laitier. Le contrôle de la pression partielle d'oxygène permet de faciliter l'oxydation du magnésium. En revanche, des éléments comme Cu, Fe, Si et Mn sont plus difficiles à éliminer en raison de leur stabilité thermodynamique dans le métal. Leurs oxydes ne se forment pas

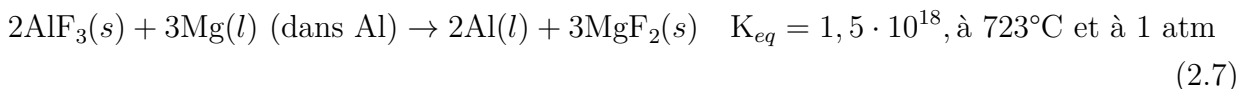
facilement, et leur faible volatilité empêche leur évaporation ; ce qui les maintient dans la phase métallique. De plus, le coefficient d'activité élevé de ces éléments dans le métal réduit leur élimination par oxydation ou vaporisation ; ce qui rend le recyclage plus complexe pour ces impuretés [63].

Il est possible de retirer les métaux alcalins à l'aide de fluorures. Par exemple, pour éliminer le sodium de l'aluminium primaire, on peut utiliser le procédé TAC, qui consiste à injecter de la poudre d' $\text{AlF}_3$  dans le métal. La réaction suivante a alors lieu [45] :



Cette réaction est très favorable, permettant ainsi de retirer efficacement le sodium de l'aluminium.

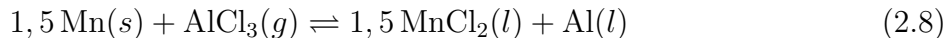
L'injection de  $\text{AlF}_3$  ou de  $\text{NaAlF}_4$  dans l'aluminium fondu est une méthode couramment utilisée pour éliminer le magnésium lors du traitement de l'aluminium. Cette technique repose sur la forte réactivité du fluorure d'aluminium avec le magnésium présent dans l'alliage d'aluminium. La réaction suivante a alors lieu :



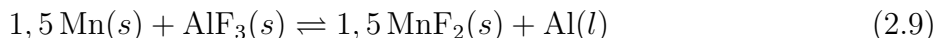
Le  $K_{eq}$  est calculé par FactSage. Dans cette réaction,  $\text{AlF}_3$  réagit avec le magnésium dissout dans l'aluminium pour former du  $\text{MgF}_2$  et de l'aluminium métallique. Le  $\text{MgF}_2$  formé, qui est solide aux températures utilisées, se sépare du bain de métal et peut être éliminé facilement par écumage avec le flux. Cette réaction est thermodynamiquement favorable et permet d'éliminer efficacement le magnésium des alliages d'aluminium.  $\text{NaAlF}_4$ , qui contient à la fois du fluorure de sodium ( $\text{NaF}$ ) et du fluorure d'aluminium, peut lui-aussi être utilisé. Il réagit alors avec le magnésium de manière similaire à  $\text{AlF}_3$ , avec la formation de fluorure de magnésium ( $\text{MgF}_2$ ) et de fluorure de sodium ( $\text{NaF}$ ). Ces composés sont moins denses que l'aluminium fondu et peuvent également être retirés de la surface sous forme de scories. La réactivité élevée de ces fluorures avec le magnésium, ainsi que leur capacité à former des composés stables comme  $\text{MgF}_2$ , fait de cette technique un choix efficace pour réduire la teneur en magnésium dans les alliages d'aluminium, en particulier lors du recyclage ou de la purification d'aluminium contenant des niveaux élevés de magnésium [45].

Selon une étude [45] portant sur les propriétés et l'utilisation des flux dans le traitement de l'aluminium, il est thermodynamiquement peu probable de retirer le manganèse de l'alumi-

nium en utilisant des chlorures ou des fluorures métalliques. Les réactions du type :

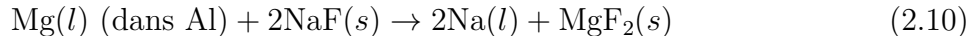


et

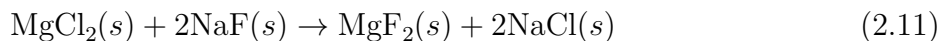


ont des constantes d'équilibre extrêmement faibles ( $K_{eq} < 1$ ) à 723°C et à 1 atm ; ce qui signifie que ces réactions ne sont pas favorisées thermodynamiquement dans des conditions standard. Les faibles valeurs de  $K_{eq}$  indiquent que l'échange de Mn avec  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{AlF}_3$  est très limité, rendant cette séparation pratiquement impossible dans les conditions standard étudiées [45].

L'utilisation d'un flux salin chloro-fluoré, tel que l'ajout de NaF ou KF dans un flux à base de chlorures (NaCl-KCl), améliore l'élimination du magnésium de l'aluminium en formant du fluorure de magnésium, qui est thermodynamiquement plus stable que le chlorure de magnésium [45]. La réaction principale est alors la suivante :



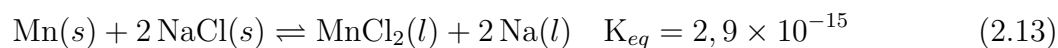
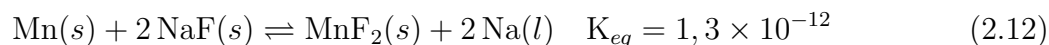
avec une constante d'équilibre  $K_{eq}$  de 2,6 à 723°C et à 1 atm ; ce qui favorise la formation de  $\text{MgF}_2$ . De plus,  $\text{MgCl}_2$  réagit avec NaF pour former  $\text{MgF}_2$  selon la réaction :



avec une constante d'équilibre  $K_{eq}$  extrêmement élevée de  $2,3 \times 10^8$  à 723°C et à 1 atm ; ce qui indique que  $\text{MgF}_2$  est préférentiellement formé. L'ajout de 1 % poids de NaF réduit le coefficient d'activité de  $\text{MgCl}_2$  d'un facteur 10, stabilisant ainsi davantage le magnésium dans le flux sous forme de  $\text{MgF}_2$ , et facilitant son élimination. Toutefois, cette approche peut entraîner une contamination du métal avec du sodium ou du potassium en raison des réactions d'échange avec NaF ou KF. Pour minimiser cette contamination, il faut contrôler la quantité de fluorures dans le flux et utiliser des flux contenant une plus grande proportion de  $\text{MgCl}_2$ , qui aide à stabiliser le magnésium tout en limitant les échanges indésirables relatifs à Na et K [45].

Contrairement au magnésium, le manganèse ne peut pas être retiré efficacement de l'aluminium en utilisant des sels tels que NaF ou NaCl, en raison des constantes d'équilibre

thermodynamique très faibles. Les réactions suivantes expliquent cette limitation :



Les deux constantes d'équilibre ci-dessus sont calculées à 740°C et à 1 atm (à l'aide du logiciel FactSage). Elles sont extrêmement faibles ; ce qui montre que les réactions correspondantes ne sont pas thermodynamiquement favorisées, rendant ainsi le retrait du manganèse inefficace avec ces sels. De plus, il n'existe pas de recherches avancées portant sur le traitement de Mn avec différents sels chloro-fluorés ; ce qui limite les méthodes disponibles pour retirer cet élément des alliages d'aluminium.

## 2.4 Désavantages du flux

Les flux salins utilisés dans le traitement de l'aluminium présentent plusieurs inconvénients majeurs. Premièrement, ces flux, en particulier ceux contenant des fluorures, posent des problèmes environnementaux importants. Les résidus de flux usagés, composés de fluorures, de chlorures et parfois de métaux lourds, doivent être éliminés de manière contrôlée en raison de leur potentiel de contamination des sols et des eaux. Cela entraîne des coûts supplémentaires pour se conformer aux réglementations environnementales strictes [21]. Le "salt cake" est un sous-produit issu du traitement de l'aluminium avec des flux salins dans les fours rotatifs. Ce sous-produit est composé principalement de sels, d'oxyde d'aluminium, et de traces de métaux lourds et autres impuretés. Il présente des défis importants, notamment parce qu'il est classé comme un déchet dangereux en raison de son potentiel de lixiviation de sels dans l'environnement. Les méthodes traditionnelles de gestion impliquent le concassage, le criblage et le traitement mécanique pour récupérer l'aluminium résiduel, mais une grande partie du résidu restant est difficile à traiter et nécessite une élimination spécialisée, souvent coûteuse et complexe sur le plan environnemental [21]. Les processus de traitement incluent des solutions comme le refroidissement de la scorie, le broyage, et l'utilisation de fours à sels rotatifs pour faire fondre les résidus de scories. Néanmoins, l'impact environnemental et la gestion des déchets restent des préoccupations majeures. Le "salt cake" est souvent entreposé dans des décharges spécialement conçues ou traité via des procédés de neutralisation chimique pour minimiser son impact environnemental [21].

Deuxièmement, le processus de fluxage est énergivore, car il nécessite des températures éle-

vées pour maintenir la fluidité des sels, notamment ceux contenant des fluorures. Cet aspect augmente le coût global du recyclage de l'aluminium [21]. De plus, certains flux salins se vaporisent partiellement lors de la fusion dans les fours rotatifs et réverbères, générant des fumées de chlorure et des poussières de scories salines qui posent un danger pour les travailleurs [45]. L'hygroscopicité des sels, lorsqu'ils s'accumulent sur les outils de travail, peut également introduire de l'eau dans les fours ; ce qui peut provoquer des explosions de vapeur dangereuses [21]. Par ailleurs, l'un des plus grands risques liés à l'utilisation des chlorures est leur réaction avec les vapeurs organiques dégagées par la décomposition des revêtements et des plastiques. Cela génère des hydrocarbures chlorés, dont des dioxines, qui sont très préoccupantes même en quantités infimes [21]. En outre, les flux salins peuvent corroder les parois des fours et les équipements de traitement, en particulier lorsqu'ils contiennent des composants réactifs comme les sels de fluorure ou de magnésium. Cette corrosion entraîne des coûts de maintenance élevés et une durée de vie réduite des équipements [21]. Enfin, l'efficacité des flux varie en fonction des conditions spécifiques du processus de fusion, comme la composition de l'aluminium de récupération. Certains flux ne sont pas aussi efficaces pour éliminer les impuretés ; ce qui nécessite l'ajout de plusieurs produits chimiques pour obtenir des résultats satisfaisants, augmentant ainsi la complexité et les coûts de gestion des flux [21]. Malgré ces inconvénients, comme nous l'avons expliqué auparavant, les flux salins restent essentiels dans le traitement de l'aluminium.

Cette revue de littérature sera prise en compte dans la section dédiée aux calculs d'application basés sur le modèle thermodynamique développé dans le cadre de ce travail. Elle met en évidence la chimie des flux salins les plus couramment utilisés dans l'industrie, qui serviront de base aux calculs, ainsi que les limites optimales de la teneur en fluorures dans ces flux et les plages de température opérationnelle adaptées.

## CHAPITRE 3 MODÈLES THERMODYNAMIQUES

### 3.1 Modèle thermodynamique pour la phase liquide

Le Modèle Quasichimique Modifié (MQM) dans l'approximation des quadruplets [64] est une extension du modèle quasichimique original, utilisant deux sous-réseaux, où l'un peut être occupé par des cations ( $A, B, C, \dots$ ) et l'autre par des anions ( $X, Y, Z, \dots$ ). Ce modèle prend en compte simultanément l'ordre à courte distance ("Short-Range Order", SRO) entre les ions premiers voisins (cation-anion, "First-Nearest-Neighbour" = FNN) et les ions seconds voisins (cation-cation et anion-anion, "Second-Nearest-Neighbour" = SNN).

Chaque quadruplet est constitué de deux cations et de deux anions, qui sont des premiers voisins mutuels. Il y a différents types de quadruplets : des quadruplets unaires tels que  $A_2X_2$ , des quadruplets binaires tels que  $ABX_2$  et  $A_2XY$ , et des quadruplets réciproques tels que  $ABXY$ .

Dans les solutions de sels fondus réciproques (c'est-à-dire avec plus d'un cation et plus d'un anion), des déviations importantes par rapport au mélange idéal peuvent se produire suite à des interactions fortes entre les ions premiers voisins (cation-anion). Il peut également y avoir un ordre à courte distance important entre les ions seconds voisins cation-cation. Celui-ci est décrit par l'équilibre suivant :

$$(A-X-A) + (B-X-B) = 2(A-X-B) \quad \Delta g_{AB/X_2} \quad (3.1)$$

où  $A$  et  $B$  représentent deux cations différents (tels que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ), et  $X$  représente un anion (tel que  $\text{F}^-$ ). Lorsque la variation d'énergie de Gibbs associée  $\Delta g_{AB/X_2}$  devient de plus en plus négative, les paires mixtes (A-X-B) sont favorisées par rapport aux paires (A-X-A) et (B-X-B), déplaçant ainsi l'équilibre (3.1) vers la droite et favorisant l'ordre à courte distance entre les cations seconds voisins.  $\Delta g_{AB/X_2}$  est un paramètre du modèle, qui sera optimisé pour tous les systèmes binaires de fluorures à base de  $\text{MnF}_2$  dans le cadre de ce travail. Il peut être exprimé en fonction de la composition via l'expression suivante [65] :

$$\Delta g_{AB/X_2} = \Delta g_{AB}^o + \sum_{i \geq 1} g_{AB}^{i0} X_{AA}^i + \sum_{j \geq 1} g_{AB}^{0j} X_{BB}^j \quad (3.2)$$

où  $X_{AA}$  et  $X_{BB}$  représentent les fractions molaires de paires seconds voisins (A-X-A) et (B-X-B). Les paramètres empiriques  $\Delta g_{AB}^o$ ,  $g_{AB}^{i0}$  et  $g_{AB}^{0j}$  peuvent dépendre de la température, et sont

choisis pour reproduire au mieux les données expérimentales (en particulier, le diagramme de phases) disponibles dans le système binaire à anion commun A,B/X. Dans le MQM, les nombres de coordination seconds voisins varient en fonction de la composition dans la solution liquide. Dans le liquide binaire à anion commun A,B/X, les nombres de coordination seconds voisins  $Z_A$  et  $Z_B$  des cations A et B sont exprimés par les équations suivantes [65] :

$$\frac{1}{Z_A} = \frac{1}{Z_{AA}^A} \left( \frac{2n_{AA}}{2n_{AA} + n_{AB}} \right) + \frac{1}{Z_{AB}^A} \left( \frac{n_{AB}}{2n_{AA} + n_{AB}} \right) \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{Z_B} = \frac{1}{Z_{BB}^B} \left( \frac{2n_{BB}}{2n_{BB} + n_{AB}} \right) + \frac{1}{Z_{AB}^B} \left( \frac{n_{AB}}{2n_{BB} + n_{AB}} \right) \quad (3.4)$$

où  $n_{AA}$ ,  $n_{BB}$  et  $n_{AB}$  designent les nombres de moles de paires seconds voisins (A-X-A), (B-X-B) et (A-X-B). De plus,  $Z_{AA}^A$  et  $Z_{AB}^A$  représentent les valeurs de  $Z_A$  lorsque tous les seconds voisins d'un cation A sont respectivement des cations A ou des cations B, et où  $Z_{BB}^B$  et  $Z_{AB}^B$  sont définis de manière similaire pour le cation B. Le rapport ( $Z_{AB}^B/Z_{AB}^A$ ) permet de fixer la composition d'ordonnement maximum dans le liquide binaire A,B/X.

Il peut également y avoir un ordre à courte distance entre les ions seconds voisins anion-anion. L'équilibre suivant est alors pris en compte :



où A représente un cation (tel que  $Mn^{2+}$ ), et X et Y sont deux anions différents ( $Cl^-$  et  $F^-$  dans ce travail) [66]. Pour la variation d'énergie de Gibbs associée  $\Delta g_{A_2/XY}$ , une expansion polynomiale similaire à celle de l'équation (3.2) est utilisée. Une valeur négative de ce paramètre favorisera la formation des paires mixtes (X-A-Y) par rapport aux paires (X-A-X) et (Y-A-Y).

Dans les systèmes ternaires à ion commun A,B,C/X et A/X,Y,Z (où A, B et C sont des cations distincts, et X, Y et Z sont des anions distincts), un modèle géométrique est utilisé pour estimer les propriétés thermodynamiques du système ternaire à partir des paramètres du modèle pour les trois sous-systèmes binaires. Les modèles géométriques les plus couramment utilisés sont les modèles symétrique (du type Kohler) et asymétrique (du type Kohler/Toop). Ils sont illustrés dans la figure 3.1. L'énergie de Gibbs pour une composition ternaire donnée p est estimée à partir des propriétés des sous-systèmes binaires aux compositions a, b et c, qui dépendent du modèle géométrique choisi. Dans ce travail, le système à anion commun  $Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+} || F^-$  a été considéré. Les six cations sont regroupés suivant leur valence dans deux groupes chimiques distincts : groupe 1 =  $Li^+, Na^+, K^+$ , et groupe 2

$= \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ . Pour un système ternaire à anion commun A,B,C/X donné, si les trois cations appartiennent au même groupe chimique, la méthode d'interpolation symétrique est utilisée. En revanche, si l'un des cations (par exemple, A) appartient à un groupe chimique différent de celui des deux autres cations, la méthode d'interpolation asymétrique est utilisée, avec le cation A comme composant asymétrique. Le modèle symétrique est mieux adapté pour les systèmes ternaires (tel que  $\text{MgF}_2\text{-CaF}_2\text{-MnF}_2$ ) où les composants sont de nature similaire et présentent des interactions relativement comparables. Le modèle asymétrique est préféré pour les systèmes ternaires (tel que  $\text{LiF-KF-MnF}_2$ ) où un des composants ( $\text{MnF}_2$  dans cet exemple) est chimiquement très différent des deux autres [67].

Dans l'expression polynomiale (3.2) relative au paramètre  $\Delta g_{AB/X_2}$ , les variables de composition  $\chi_{AB}$  et  $\chi_{BA}$  (dont l'expression mathématique dépend de la méthode d'interpolation géométrique choisie) [66] sont substituées aux variables  $X_{AA}$  et  $X_{BB}$ , respectivement.

Dans le cas du modèle symétrique (figure 3.1(a)), le paramètre  $\Delta g_{AB/X_2}$  a l'expression suivante dans le liquide ternaire à anion commun A,B,C/X :

$$\Delta g_{AB/X_2} = \Delta g_{AB}^o + \sum_{i \geq 1} g_{AB}^{i0} \left( \frac{X_{AA}}{X_{AA} + X_{AB} + X_{BB}} \right)^i + \sum_{j \geq 1} g_{AB}^{0j} \left( \frac{X_{BB}}{X_{AA} + X_{AB} + X_{BB}} \right)^j \quad (3.6)$$

Dans le cas du modèle asymétrique (figure 3.1(b)), le paramètre  $\Delta g_{AB/X_2}$  a l'expression suivante dans le liquide ternaire à anion commun A,B,C/X :

$$\Delta g_{AB/X_2} = \Delta g_{AB}^o + \sum_{i \geq 1} g_{AB}^{i0} X_{AA}^i + \sum_{j \geq 1} g_{AB}^{0j} (X_{BB} + X_{BC} + X_{CC})^j \quad (3.7)$$

Les équations (3.6) et (3.7) se réduisent toutes deux à l'équation (3.2) dans le cas du liquide binaire A,B/X.

Dans le cas du système ternaire à anion commun A,B,C/X, il est possible d'ajouter des termes supplémentaires pour prendre en compte l'influence du troisième composant sur les énergies de formation de paires  $\Delta g_{AB/X_2}$ . Cela peut se faire en introduisant des paramètres ternaires empiriques  $g_{AB(C)/X}^{ijk}$  dans les expressions polynomiales (3.6) et (3.7) [66]. Les valeurs de ces paramètres ternaires sont choisies pour reproduire au mieux les données expérimentales disponibles (telles que des sections isoplèthes) dans le système ternaire A,B,C/X.



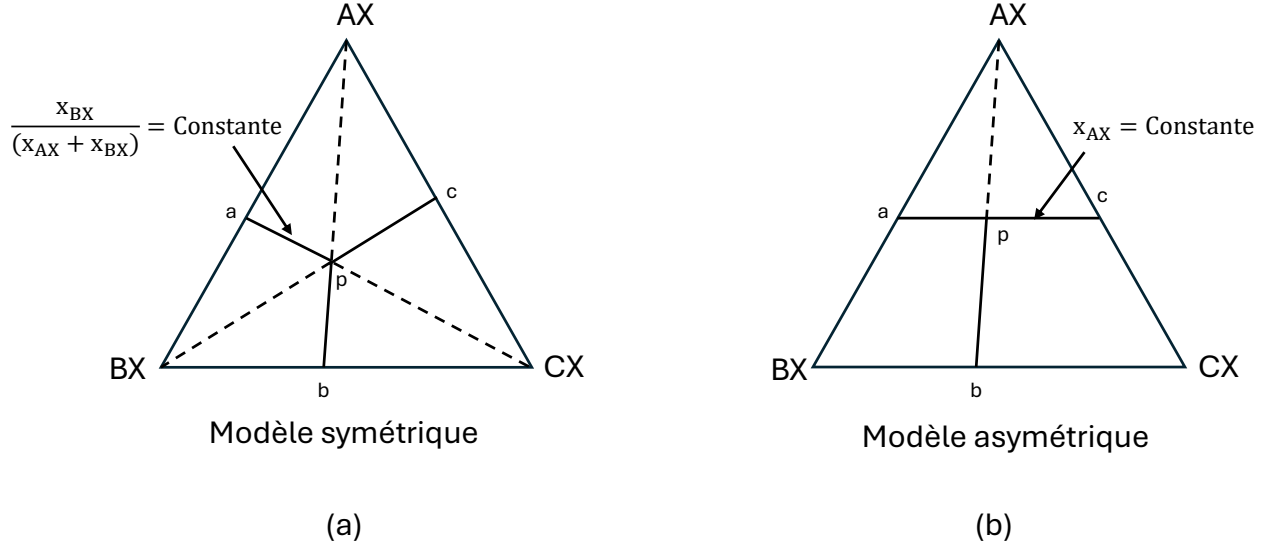
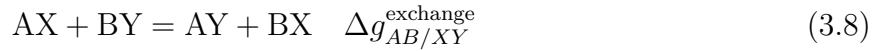


FIGURE 3.1 Les modèles géométriques : symétrique et asymétrique

Dans le MQM dans l'approximation des quadruplets [64], l'ordre à courte distance entre les ions premiers voisins (cation-anion) est pris en compte via la réaction d'échange suivante :



Si la variation d'énergie de Gibbs associée  $\Delta g_{AB/XY}^{\text{exchange}}$  est négative, la formation des paires premiers voisins A–Y et B–X sera favorisée. Par exemple, pour la réaction d'échange  $\text{NaF(l)} + 0,5\text{MnCl}_2(\text{l}) = \text{NaCl(l)} + 0,5\text{MnF}_2(\text{l})$ ,  $\Delta g_{\text{NaMn/ClF}}^{\text{exchange}}$  vaut -28,7 kJ/mol à 1300K. (À cette température, les quatre sels purs sont liquides.)

Pour obtenir des ajustements quantitatifs, il est possible d'introduire des paramètres ternaires réciproques. Pour ce faire, il faut considérer les réactions de formation des quadruplets réciproques ABXY à partir des quadruplets binaires  $\text{ABX}_2$ ,  $\text{ABY}_2$ ,  $\text{A}_2\text{XY}$  et  $\text{B}_2\text{XY}$ , qui s'expriment ainsi [64] :

$$\frac{1}{2} (\text{ABX}_2 + \text{ABY}_2 + \text{A}_2\text{XY} + \text{B}_2\text{XY}) = 2\text{ABXY} \quad \Delta g_{AB/XY} \quad (3.9)$$

où A et B sont deux cations tels que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , et X et Y sont deux anions tels que  $\text{Cl}^-$  et  $\text{F}^-$ . La variation d'énergie de Gibbs associée  $\Delta g_{AB/XY}$  est exprimée en fonction des fractions molaires des quadruplets unaires  $\text{A}_2\text{X}_2$ ,  $\text{B}_2\text{X}_2$ ,  $\text{A}_2\text{Y}_2$  et  $\text{B}_2\text{Y}_2$  de la manière suivante :

$$\Delta g_{AB/XY} = \Delta g_{AB/XY}^o + \sum_{i \geq 1} \left[ g_{AB/XY(AX)}^{(i)} x_{A_2/X_2}^i + g_{AB/XY(BX)}^{(i)} x_{B_2/X_2}^i + g_{AB/XY(AY)}^{(i)} x_{A_2/Y_2}^i + g_{AB/XY(BY)}^{(i)} x_{B_2/Y_2}^i \right] \quad (3.10)$$

Les paramètres empiriques  $\Delta g_{AB/XY}^o$  et  $g_{AB/XY(AX)}^{(i)}, \dots$  sont choisis pour reproduire au mieux les données expérimentales (en particulier, les diagrammes de phases) disponibles dans le système ternaire réciproque A,B // X,Y. Dans ce travail, les systèmes ternaires réciproques NaCl-NaF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> et KCl-KF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> ont été modélisés.

Dans le MQM dans l'approximation des quadruplets, les nombres de coordination seconds voisins pour les quadruplets réciproques ABXY (où  $A \neq B$  et  $X \neq Y$ ) sont des paramètres importants pour représenter l'ordre à courte distance dans les solutions réciproques multicomposantes. Il existe des valeurs par défaut, définies par l'équation [23] de l'article [64]. Ces valeurs par défaut ont été utilisées dans cette étude pour les deux systèmes ternaires réciproques étudiés (NaCl-NaF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> et KCl-KF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub>).

Par la suite, plusieurs améliorations ont été apportées au MQM dans l'approximation des quadruplets [68]. L'expression de l'entropie configurationnelle a été affinée, et l'expression d'interpolation dans les systèmes réciproques (i.e les systèmes avec plus d'un cation et plus d'un anion) des paramètres d'énergie de Gibbs d'excès a été légèrement modifiée. De plus, le paramètre  $\zeta$ , lié au rapport entre les nombres de coordination seconds voisins et premiers voisins, n'est plus nécessairement constant. Ces différentes améliorations ont été faites pour mieux représenter les systèmes pour lesquels l'énergie d'échange  $\Delta g_{AB/XY}^{\text{exchange}}$  de la réaction (3.8) devient très négative [68]. Il a été démontré que le paramètre  $\zeta$  est égal au nombre de quadruplets contenant une paire de premiers voisins A-X. Dans la version améliorée du MQM dans l'approximation des quadruplets, la notation  $\zeta_{A/X}$  est utilisée, et ce paramètre a une valeur par défaut définie par l'équation suivante :

$$\zeta_{A/X} = \frac{2Z_{A_2/X_2}^A Z_{A_2/X_2}^X}{Z_{A_2/X_2}^A + Z_{A_2/X_2}^X} \quad (3.11)$$

où  $Z_{A_2/X_2}^i$  représente le nombre de coordination seconds voisins de l'ion  $i$  ( $i = A$  ou  $X$ ) lorsque tous les ions  $i$  existent sous la forme de quadruplets unaires  $A_2X_2$ .

Les valeurs des nombres de coordination seconds voisins pour le système réciproque Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> // Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> sont présentées dans le tableau 3.1. Seules les valeurs correspondant aux systèmes à base de MnF<sub>2</sub> optimisés dans ce travail sont indiquées ; les valeurs des nombres de coordination seconds voisins pour les autres systèmes ont été données

précédemment [69–71]. Les valeurs de  $\zeta_{A/X}$  (équation (3.11)) pour le système réciproque  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  sont :

$$\zeta_{A/X} = 6; \quad \zeta_{M/X} = 4 \quad (3.12)$$

où  $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{ou K}$ ;  $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{ou Mn}$ ; et  $X = \text{Cl ou F}$ .

TABLEAU 3.1 Nombres de coordination seconds voisins pour les quadruplets ABXY relatifs aux sous-systèmes nouvellement optimisés (à base de  $\text{MnF}_2$ ) pour le système réciproque  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ .

A	B	X	Y	$Z_{AB/XY}^A$	$Z_{AB/XY}^B$	$Z_{AB/XY}^X$	$Z_{AB/XY}^Y$
Na	Na	Cl	Cl	6	6	6	6
Mn	Mn	Cl	Cl	6	6	3	3
K	K	Cl	Cl	6	6	6	6
Na	Na	F	F	6	6	6	6
Mn	Mn	F	F	6	6	3	3
K	K	F	F	6	6	6	6
Li	Li	F	F	6	6	6	6
Mg	Mg	F	F	6	6	3	3
Ca	Ca	F	F	6	6	3	3
Na	Mn	Cl	Cl	3	6	3	3
K	Mn	Cl	Cl	3	6	3	3
Na	Mn	F	F	4	6	3,429	3,429
K	Mn	F	F	4	6	3,429	3,429
Li	Mn	F	F	4	6	3,429	3,429
Mg	Mn	F	F	6	6	3	3
Ca	Mn	F	F	6	6	3	3

Pour tous les quadruplets binaires  $ABXX$  impliquant  $MnF_2$  et non présents dans le tableau 3.1, les choix par défaut suivants ont été effectués :

$$Z_{AB/XX}^A = Z_{AA/XX}^A, Z_{AB/XX}^B = Z_{BB/XX}^B, Z_{AB/XX}^X = \frac{2q_X}{\frac{q_A}{Z_{AB/XX}^A} + \frac{q_B}{Z_{AB/XX}^B}} \quad (3.13)$$

où  $q_i$  est la valence de l'ion correspondant  $i$ .

De même, pour tous les quadruplets binaires  $AAXY$  impliquant  $MnF_2$  et non présents dans le tableau 3.1, les choix par défaut suivants ont été effectués :

$$Z_{AA/XY}^X = Z_{AA/XX}^X, Z_{AA/XY}^Y = Z_{AA/YY}^Y, Z_{AA/XY}^A = \frac{2q_A}{\frac{q_X}{Z_{AA/XY}^X} + \frac{q_Y}{Z_{AA/XY}^Y}} \quad (3.14)$$

où  $q_i$  est la valence de l'ion correspondant  $i$ .

### 3.2 Modèle thermodynamique pour les solutions solides

Toutes les solutions solides de cette étude ont été modélisées à l'aide du "Compound Energy Formalism" (CEF). Une solution solide est représentée par des sous-réseaux pouvant chacun être occupés par plusieurs espèces. Il est nécessaire de définir des "end-members", qui sont des configurations idéalisées où chaque sous-réseau est occupé par une seule espèce chimique. Ces configurations peuvent correspondre à des composés réels ou hypothétiques, permettant au CEF de capturer une grande variété de comportements dans les solutions solides. Le CEF crée ainsi un cadre standardisé pour des solutions de composition variée et adaptable à différents types de systèmes [67, 72]. Par exemple, trois sous-réseaux distincts ont été utilisés pour la solution solide de perovskite cubique présente dans le système quaternaire réciproque  $Na^+, K^+, Mn^{2+} // Cl^-, F^-$  (modélisé dans cette étude), avec la description suivante :  $(Na^+, K^+)(Mn^{2+})(Cl^-, F^-)_3$ . Le premier sous-réseau correspond aux cations alcalins monovalents ; le deuxième sous-réseau correspond au cation divalent  $Mn^{2+}$ , et le troisième sous-réseau correspond aux anions. L'énergie de Gibbs molaire de cette solution solide est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} G_m = & y_{Na^+}^{C_1} y_{Cl^-}^A G_{Na^+:Mn^{2+}:Cl^-}^\circ + y_{K^+}^{C_1} y_{Cl^-}^A G_{K^+:Mn^{2+}:Cl^-}^\circ \\ & + y_{Na^+}^{C_1} y_{F^-}^A G_{Na^+:Mn^{2+}:F^-}^\circ + y_{K^+}^{C_1} y_{F^-}^A G_{K^+:Mn^{2+}:F^-}^\circ \\ & + RT \left( y_{Na^+}^{C_1} \ln(y_{Na^+}^{C_1}) + y_{K^+}^{C_1} \ln(y_{K^+}^{C_1}) \right) \\ & + 3RT \left( y_{Cl^-}^A \ln(y_{Cl^-}^A) + y_{F^-}^A \ln(y_{F^-}^A) \right) + G^E \end{aligned} \quad (3.15)$$

Les quatre premiers termes de l'équation (3.15) correspondent aux quatre "end-members" de la solution solide, et représentent l'énergie de Gibbs de référence de la solution, où  $y_{\text{Na}^+}^{\text{C}_1}$  et  $y_{\text{Cl}^-}^{\text{A}}$  désignent les fractions de site des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sur les sous-réseaux cationique  $\text{C}_1$  et anionique A, respectivement. Par exemple, les termes  $G_{\text{Na}^+:\text{Mn}^{2+}:\text{Cl}^-}^o$  et  $G_{\text{K}^+:\text{Mn}^{2+}:\text{F}^-}^o$  représentent les énergies de Gibbs standard des constituants  $\text{NaMnCl}_3$  et  $\text{KMnF}_3$ , respectivement.

Le terme de la troisième ligne et le premier terme de la quatrième ligne décrivent l'entropie idéale de mélange des cations alcalins ( $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) et des anions ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{F}^-$ ) sur leurs sous-réseaux respectifs. Le facteur 3 correspond au nombre de sites anioniques.

Le dernier terme,  $G^E$ , désigne l'énergie de Gibbs d'excès et représente les interactions spécifiques et non idéales entre les ions de la solution solide. Ce terme a l'expression générale suivante :

$$\begin{aligned}
 G^E = & y_{\text{Na}^+}^{\text{C}_1} y_{\text{K}^+}^{\text{C}_1} y_{\text{Cl}^-}^{\text{A}} L_{\text{Na}^+,\text{K}^+:\text{Mn}^{2+}:\text{Cl}^-} + y_{\text{Na}^+}^{\text{C}_1} y_{\text{K}^+}^{\text{C}_1} y_{\text{F}^-}^{\text{A}} L_{\text{Na}^+,\text{K}^+:\text{Mn}^{2+}:\text{F}^-} \\
 & + y_{\text{Na}^+}^{\text{C}_1} y_{\text{Cl}^-}^{\text{A}} y_{\text{F}^-}^{\text{A}} L_{\text{Na}^+:\text{Mn}^{2+}:\text{Cl}^-, \text{F}^-} + y_{\text{K}^+}^{\text{C}_1} y_{\text{Cl}^-}^{\text{A}} y_{\text{F}^-}^{\text{A}} L_{\text{K}^+:\text{Mn}^{2+}:\text{Cl}^-, \text{F}^-} \\
 & + y_{\text{Na}^+}^{\text{C}_1} y_{\text{K}^+}^{\text{C}_1} y_{\text{Cl}^-}^{\text{A}} y_{\text{F}^-}^{\text{A}} L_{\text{Na}^+,\text{K}^+:\text{Mn}^{2+}:\text{Cl}^-, \text{F}^-}
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

Les facteurs  $L$  peuvent dépendre de la température et également de la composition. En général, des termes de Redlich-Kister (en fonction des fractions de site) sont utilisés pour décrire la dépendance en composition [67, 72].

## CHAPITRE 4 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre décrit les principales techniques expérimentales utilisées pour la mesure de diagrammes de phases. Ces méthodes sont essentielles pour comprendre les transitions de phase et les propriétés thermiques des matériaux étudiés. Nous aborderons l'analyse visuelle polythermique, les différentes analyses thermiques, l'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Chacune de ces techniques sera présentée en détaillant ses principes fondamentaux, la procédure expérimentale, ainsi que ses avantages et limitations. Cela nous permettra par la suite d'évaluer la fiabilité des résultats expérimentaux des différents auteurs selon la technique expérimentale utilisée, lors du développement du modèle thermodynamique pour le système  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  (ajout du composant  $\text{MnF}_2$ ). En complément des techniques expérimentales présentées dans ce chapitre, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sera elle-aussi introduite, offrant ainsi une approche théorique complémentaire aux données expérimentales.

### 4.1 Analyse visuelle polythermique

La technique visuelle polythermique (VPA) est une méthode analytique utilisée pour déterminer les températures de transition de phase, notamment les points de solidus et de liquidus. La VPA repose sur la capacité à observer visuellement les transitions de phase d'un échantillon chauffé progressivement. Un dispositif de caméra haute résolution capture les changements d'état à la surface de l'échantillon, notamment l'apparition et la disparition de phases liquide et solide. En parallèle, des pyromètres mesurent la température de l'échantillon et celle du substrat, permettant de déterminer les températures aux points critiques de transition. La différence de température entre l'échantillon et le substrat est ensuite analysée. En raison des variations d'enthalpie associées aux changements de phase et des propriétés radiatives de surface modifiées, ces différences de température révèlent des inflexions distinctes près des températures de solidus et de liquidus [73]. La technique génère deux types de signaux : un signal visuel, sous forme d'images montrant les transitions de phase, et un signal thermique, basé sur la température mesurée de l'échantillon et du substrat. Lorsqu'une transition de phase est atteinte, l'échantillon peut montrer un arrêt temporaire de l'évolution de sa température ; ce qui se traduit par un plateau dans les courbes de température ou par un changement brusque dans la différence de température entre l'échantillon et le substrat. Ces signaux sont interprétés pour déterminer les intervalles de solidus et de liquidus, permettant une détection précise des transitions de phase [73].

La procédure expérimentale de la VPA implique un chauffage contrôlé de l'échantillon, placé sur un substrat (un matériau de support sur lequel l'échantillon est placé) adapté pour éviter des réactions indésirables à haute température. La caméra haute résolution observe la surface de l'échantillon tout au long du processus de chauffage. La VPA nécessite des conditions de température très stables et un calibrage précis de la caméra et des pyromètres pour garantir des mesures fiables. Le dispositif d'imagerie détecte les premières et dernières traces de liquide ou de solide, permettant de définir les intervalles de température pour chaque transition de phase [73]. La précision de la VPA atteint généralement une marge d'erreur de 3 %. Cette précision dépend en grande partie de la résolution de la caméra et de l'exactitude des pyromètres. Des réglages précis du champ de vision et de la résolution thermique sont essentiels pour minimiser les erreurs potentielles dans la détection des transitions de phase [73]. La technique est sensible à la résolution des équipements d'imagerie et dépend d'une stabilité thermique rigoureuse pour éviter des perturbations dans les résultats. De plus, la VPA se concentre sur les observations de surface ; elle peut donc ne pas détecter certains changements internes, surtout dans les échantillons ayant une composition complexe ou des impuretés. Enfin, l'analyse de la VPA peut être influencée par des conditions environnementales externes, telles que la présence d'oxygène, qui peuvent altérer la surface de l'échantillon et fausser les mesures [73].

## 4.2 Analyse thermique

L'analyse thermique se décline en plusieurs techniques expérimentales pour caractériser les matériaux en fonction de la température. Ces techniques incluent principalement la thermométrie, la calorimétrie, l'analyse thermique différentielle (ATD) qui sera décrite plus en détail dans la section 4.2.1, l'analyse thermomécanique (TMA), la dilatométrie, et la thermogravimétrie. La TMA et la dilatométrie sont moins pertinentes pour la génération d'un diagramme de phases. La TMA examine les changements dimensionnels d'un échantillon sous contrainte mécanique en fonction de la température. Elle est utilisée pour étudier les propriétés élastiques et viscoélastiques, et est couramment employée pour des matériaux sujets à des variations de volume ou de longueur lorsqu'ils sont chauffés. Elle devient particulièrement importante dans l'analyse des matériaux viscoélastiques soumis à des cycles de contrainte-déformation. La dilatométrie mesure directement les variations de volume ou de longueur en fonction de la température. Elle est utilisée pour déterminer la dilatation thermique des solides et des liquides, en mesurant des changements minimes dans les dimensions de l'échantillon étudié [74].

1. Thermométrie : C'est la technique utilisée la plus ancienne et la plus simple. Elle uti-

lise divers dispositifs, tels que des thermocouples et des thermomètres à mercure, pour mesurer des températures en fonction du temps dans des expériences de chauffage et de refroidissement. L'instrument est généralement placé en contact avec l'échantillon dans des conditions contrôlées où la température est modifiée à un taux constant. Un thermocouple, par exemple, produit un signal basé sur l'effet Seebeck, où deux métaux dissemblables créent une force électromotrice (*emf*) proportionnelle à la différence de température entre les deux jonctions. Le signal généré est une courbe continue de température en fonction du temps, montrant des arrêts lorsque des transitions endothermiques, comme la fusion, absorbent la chaleur et stabilisent temporairement la température. Ces paliers sont interprétés comme des pics de phase qui permettent d'identifier les points de transition, tels que les températures de fusion ou de cristallisation. Pour une précision accrue, des dispositifs modernes comme des voltmètres numériques avec une haute impédance sont utilisés, évitant ainsi l'introduction de courants parasites lors de la mesure. Les limites de cette technique incluent la nécessité d'un bon contact thermique entre le capteur et l'échantillon, ainsi que la difficulté de détecter de petits changements de température, où des techniques comme la calorimétrie différentielle peuvent être plus sensibles et précises [74].

2. Calorimétrie : Bien qu'elle soit similaire à la thermométrie, la calorimétrie va plus loin en mesurant la quantité de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon. Elle est essentielle pour obtenir des informations quantitatives sur l'énergie thermique dans un système. Elle permet notamment de mesurer les capacités calorifiques et les chaleurs de réaction, telles que la fusion ou la combustion, de matériaux. Cette technique repose sur la détection des variations de température dans un système, liées à l'échange de chaleur avec l'environnement. L'objectif est d'évaluer cette chaleur en mesurant les effets thermiques (température) d'une transformation physique ou chimique dans un environnement contrôlé. L'insuffisance d'isolants thermiques parfaits est un défi constant, car la chaleur tend toujours à se dissiper dans l'environnement. Les calorimètres isotherme et isopéribolique fonctionnent en maintenant une température constante, ou en la stabilisant autour du calorimètre, afin de réduire les pertes de chaleur. Les calorimètres adiabatiques sont conçus pour minimiser les échanges de chaleur avec l'environnement, permettant des mesures précises de la capacité calorifique avec une précision pouvant atteindre  $\pm 0,1 \%$  [74]. Le signal généré par un calorimètre correspond à la variation de température mesurée, qui est directement liée à la quantité de chaleur transférée. Les calorimètres peuvent atteindre une grande précision en ajustant les pertes de chaleur, bien qu'ils nécessitent une calibration complexe et une stabilité environnementale stricte. Par exemple, les calorimètres adiabatiques permettent des



mesures très précises, mais leur utilisation reste coûteuse en temps et en équipement. Les limitations incluent la complexité de la correction des pertes de chaleur et la durée de certaines expériences, en particulier dans les configurations adiabatiques [74].

3. Thermogravimétrie (TG) : La TG est une technique analytique visant à mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température, généralement en condition d'atmosphère contrôlée (inerte ou oxydante). Pour limiter les pertes d'énergie lors de l'expérience, on s'appuie sur le principe d'inertie thermique, par exemple en chauffant une masse importante de métal ; ce qui permet une meilleure stabilité thermique et réduit les perturbations dues aux échanges de chaleur. Cette technique nécessite une double calibration de température, de masse et de flux de chaleur. Elle consiste à enregistrer la perte ou le gain de masse d'un échantillon soumis à un programme de température. Les changements de masse résultent de réactions thermiques comme la décomposition, l'évaporation, l'oxydation, ou la réduction. Cette technique est largement employée pour étudier la stabilité thermique et la composition des matériaux, identifier les étapes de dégradation, et analyser la cinétique de réactions thermiques, particulièrement dans des polymères, composés inorganiques, et matériaux explosifs. Les instruments de thermogravimétrie enregistrent les données de masse en fonction de la température. Les courbes obtenues peuvent être qualitatives, où elles identifient les étapes de décomposition, ou bien quantitatives, où elles permettent d'extraire des paramètres cinétiques. En combinaison avec des techniques comme l'ATD, la thermogravimétrie peut fournir une interprétation plus complète des transitions et réactions thermiques [74]. La précision des mesures dépend de la sensibilité de la balance, typiquement de l'ordre de quelques microgrammes. Cependant, elle est limitée par des effets comme les variations de flux gazeux et les influences de l'environnement de mesure. De plus, certaines transitions peuvent ne pas être visibles si elles n'entraînent pas de changement de masse significatif, limitant ainsi l'utilité de la thermogravimétrie seule [74]. Bien que celle-ci puisse indiquer certaines transitions de phases (par exemple, des pertes de masse indiquant des changements de composition), elle n'est généralement pas suffisante pour établir des diagrammes de phases complets sans être couplée à d'autres techniques analytiques (comme la calorimétrie différentielle à balayage ou la diffraction des rayons X) [74].

L'ATD et la DSC sont les techniques les plus importantes pour la génération de diagrammes de phases. Elles permettent de tracer les courbes de liquidus et solidus, ainsi que d'identifier les points invariants (eutectiques et péritectiques).

### 4.2.1 Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique de mesure largement utilisée pour la détermination des diagrammes de phases et des températures de solidus et liquidus. Cette méthode permet de mesurer la différence de température entre un échantillon et un matériau de référence inerte (souvent de la poudre d'alumine) pendant des cycles programmés de chauffage ou de refroidissement. Comme les métaux et alliages présentent des caractéristiques thermiques spécifiques, l'ATD s'avère particulièrement utile pour leur étude. En utilisant l'ATD, il est possible de collecter des données précises sur les températures de transition ainsi que les changements d'enthalpie associés aux phases [75]. Les signaux de chaque cycle correspondent à un pic endothermique lors de la fusion, et à un pic exothermique lors de la solidification. Les écarts initiaux et l'intensité du pic révèlent des informations cruciales sur le comportement thermique de l'échantillon analysé. Une calibration est essentielle pour obtenir des mesures précises. La calibration de température s'effectue généralement en utilisant la fusion de métaux purs, dont la température de fusion est bien définie. Des exemples incluent l'indium, le plomb et l'argent, qui permettent de corriger tout écart dans la mesure des températures. Un point critique de la calibration est la considération des délais thermiques entre l'échantillon et le thermocouple, surtout lors de transitions de phase rapides. La calibration est ainsi ajustée pour chaque type d'échantillon, atmosphère de travail et masse de l'échantillon. La précision de l'ATD dépend également de l'homogénéité de l'échantillon et de sa préparation avant l'analyse [75]. Les instruments d'ATD peuvent aussi utiliser des couvercles ou des poudres d'alumine pour réduire les pertes thermiques, assurant ainsi des mesures plus stables. Le choix de l'atmosphère inerte et du creuset (telle que la zircone  $\text{ZrO}_2$  pour des métaux réactifs) aide à minimiser les réactions chimiques indésirables ; ce qui est crucial pour les études de matériaux à haute température [75].

Les courbes d'ATD collectées peuvent révéler des informations détaillées sur les transitions de phase. Par exemple, pour un alliage binaire eutectique comme Ag-Cu, des courbes spécifiques montrent des signaux de fusion et de solidification distincts. Lors de l'analyse des alliages binaires, un phénomène intéressant est la surfusion, où la phase liquide doit être refroidie en dessous de sa température de fusion pour initier la solidification. Cette particularité est souvent représentée par une déviation significative dans la courbe d'ATD, indiquant une réaction exothermique lors de la solidification [75]. Les systèmes ternaires, quant à eux, ajoutent à la complexité de l'interprétation des résultats, car ils peuvent impliquer des transitions supplémentaires. La zone sous un pic de fusion est proportionnelle à l'énergie absorbée par l'échantillon pour fondre. Cette aire est convertie en énergie à l'aide d'un facteur de calibration déterminé à partir d'expériences préalables avec des substances de référence connues.

L'enthalpie de fusion de la substance d'intérêt est obtenue en divisant l'énergie obtenue par la masse de l'échantillon [76].

#### 4.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC se divise en deux techniques principales : la DSC de flux de chaleur et la DSC à compensation de puissance ; chacune ayant ses propres caractéristiques et domaines d'application. Dans la DSC de flux de chaleur, le flux de chaleur entre un échantillon et une référence est mesuré par un pont thermique reliant les deux creusets au sein d'un four unique. Le signal thermique généré, souvent exprimé en millivolts ou en degrés Celsius, est proportionnel à la différence de température entre l'échantillon et la référence, et représente les variations d'enthalpie lors des transitions de phase. Ce type de DSC est fréquemment utilisé pour des études de matériaux nécessitant des températures élevées, pouvant atteindre jusqu'à 1500°C ou 1600°C. Cependant, en raison de la configuration unique du four, sa précision est souvent inférieure à celle de la DSC à compensation de puissance, car le flux thermique entre les échantillons peut être perturbé par la conductivité du pont métallique reliant les deux creusets [76].

La DSC à compensation de puissance, en revanche, utilise deux résistances chauffantes indépendantes pour maintenir séparément l'échantillon et la référence à des températures identiques pendant tout le programme de température. Le signal thermique, dans ce cas, est directement exprimé en unités de puissance (watts) par unité de masse d'échantillon ; ce qui permet une précision supérieure dans la mesure des enthalpies et une capacité accrue à détecter des variations thermiques minimales. Cette précision fait de la DSC à compensation de puissance un choix idéal pour des études nécessitant des mesures thermiques sensibles, mais elle est généralement limitée à des applications où les températures ne dépassent pas 600 à 700°C ; ce qui la rend moins adaptée pour les matériaux métalliques à haute température [76].

La DSC demande une préparation minutieuse pour garantir des mesures précises et fiables. Les échantillons métalliques sont parfois polis avant les mesures. Tout d'abord, il est essentiel de préparer correctement l'échantillon en s'assurant qu'il soit propre, sec, et conforme à la taille et à la masse recommandées pour l'appareil. Les échantillons peuvent être sous forme de poudre ou de morceaux solides ; toutefois, il est souvent conseillé de les broyer pour assurer une homogénéité thermique optimale. Une fois l'échantillon prêt, il doit être placé dans un creuset adapté tout en assurant une bonne compatibilité pour éviter les interactions entre les deux, surtout pour les échantillons nécessitant des températures élevées. Pour les systèmes métalliques, des creusets en oxyde devraient être utilisés afin d'éviter les réactions indésirables. En revanche, pour les systèmes salins, des creusets inertes comme ceux en platine

ou en or sont mieux adaptés. Ensuite, il est nécessaire de placer une référence inerte, comme de la poudre d'alumine, dans le creuset de référence. Cette substance inerte reste stable face aux variations de température, permettant ainsi de mesurer avec précision les écarts thermiques de l'échantillon par rapport à une base stable [76]. Ensuite, il est essentiel de configurer avec précision le programme de température de l'instrument, en ajustant les cycles de montée et de descente en fonction des exigences de l'analyse. Les rampes de température, exprimées en  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , doivent être soigneusement calibrées pour correspondre aux caractéristiques du matériau étudié ainsi qu'aux types de transitions thermiques recherchées. Pour les analyses impliquant des phénomènes comme la fusion ou la cristallisation, une vitesse plus lente est souvent privilégiée, car elle permet de réduire les gradients thermiques et d'accroître ainsi la précision des mesures [76].

La calibration de l'appareil est une étape cruciale pour obtenir des données quantitatives fiables. Les normes internationales insistent sur l'importance d'une calibration rigoureuse pour garantir la précision des mesures de DSC. La norme internationale ISO 11357-1 [77] recommande d'effectuer des cycles de refroidissement et de chauffage à la même vitesse que celle utilisée pour la mesure des échantillons. En revanche, les normes ASTM E 967 [77] et E 968 [77] permettent un chauffage rapide du matériau de calibration jusqu'à  $30^{\circ}\text{C}$  en dessous de la température de calibration, suivi d'une stabilisation. La Société Allemande d'Analyse Thermique (GEFTA) a proposé une procédure de calibration permettant de déterminer les températures extrapolées d'apparition des pics en fonction de la vitesse de chauffage, avec une extrapolation linéaire jusqu'à une vitesse de chauffage nulle [77]. Une extrapolation à une vitesse de refroidissement nulle peut aussi être appliquée, mais la précision des corrections pour le refroidissement est souvent inférieure à celle pour le chauffage [78]. Par la suite, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a complété cette procédure en préconisant des mesures sur deux échantillons de chaque substance de calibration, avec des masses différant par un facteur d'au moins 3 [77]. Ces procédures de calibration visent à augmenter la précision des mesures. Cependant, le temps supplémentaire requis pour les mettre en œuvre peut être considérable ; ce qui les rend moins pratiques pour les analyses de routine où le temps est un facteur critique. Il est donc important de trouver un équilibre entre la nécessité d'une grande précision et les contraintes opérationnelles du laboratoire. En plus des calibrations, des cycles de correction sont nécessaires en DSC pour garantir des mesures thermiques précises et reproductibles en compensant les erreurs instrumentales et expérimentales. Ils permettent d'ajuster le flux thermique, de corriger les décalages de phase dans la DSC et d'éliminer les artefacts dus aux différences de masse et de capacité calorifique entre l'échantillon et la référence. Pour assurer la complétude des transitions thermiques (fusion, cristallisation, polymérisation), plusieurs cycles de mesures sont effectués jusqu'à

obtenir des courbes successives identiques [79].

Le signal obtenu par la DSC permet de suivre les transformations thermiques de l'échantillon en fonction de la température. Ce signal prend la forme d'une différence de température entre l'échantillon et une référence inerte, ou bien d'une différence de puissance calorifique nécessaire pour maintenir l'égalité des températures entre l'échantillon et la référence, selon le type de DSC utilisé. Lors de processus endothermiques, tels que la fusion, le signal montre un pic positif correspondant à une absorption de chaleur, tandis que pour les processus exothermiques, comme la cristallisation, le signal présente un pic négatif, indiquant une libération de chaleur [76]. L'interprétation de ces résultats se base sur l'identification des températures de début et de fin des pics thermiques, ainsi que sur l'aire de ces pics, qui est proportionnelle à l'enthalpie associée au processus. Les variations du signal, exprimées en millivolts ou en Kelvin, dépendent également de la calibration de l'appareil et du matériau de référence utilisé, souvent une substance inerte telle que l'alumine. La précision de l'interprétation est influencée par les facteurs de transfert de chaleur, qui incluent la conductivité thermique entre l'échantillon et la référence [76].

L'ATD est principalement utilisée pour détecter les transitions de phases, car elle fournit la température à laquelle ces transformations se produisent. Cependant, elle ne mesure pas directement le flux de chaleur associé aux transitions. La précision de l'ATD dépend de la calibration et du choix du thermocouple et, avec des thermocouples similaires, l'ATD et la DSC peuvent fournir des résultats équivalents en termes de précision de la température de transformation de phases. En revanche, la DSC, notamment la DSC à compensation de puissance, permet de mesurer directement le flux de chaleur associé aux transitions de phases. Cette capacité à quantifier précisément l'énergie impliquée est essentielle pour les mesures d'enthalpie et de capacité calorifique [76]. Pour la détermination du diagramme de phases d'un système de sels inorganiques, les deux techniques sont performantes si la quantification des chaleurs de transition est nécessaire, la DSC est la technique à privilégier.

### 4.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est souvent employée en complément de l'ATD et de la DSC pour analyser la structure des phases. Elle permet de caractériser les structures cristallines et de suivre les transformations de phases solides en identifiant les arrangements atomiques et les distances interatomiques. Dans les études thermiques, la DRX apporte des informations structurales précises complétant les mesures d'ATD et de DSC, lesquelles détectent les transitions de phase en mesurant les variations de chaleur ou de température sans fournir de détails directs sur la structure cristalline. L'association de la DRX aux analyses

thermiques permet donc une compréhension plus approfondie des transitions de phase [74]. Comme nous le verrons dans le chapitre 5, cette combinaison est couramment utilisée dans les mesures expérimentales pour confirmer la présence ou l’absence de phases solides ou de composés intermédiaires. Elle est également essentielle pour juger et comparer les résultats lorsque des divergences apparaissent entre les conclusions de différents auteurs.

#### 4.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory - DFT) est une méthode de la chimie quantique utilisée pour décrire les propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux formulés par Hohenberg et Kohn en 1964. Le premier théorème établit que la densité électronique d’un système dans son état fondamental détermine entièrement toutes ses propriétés électroniques, y compris l’énergie totale. Le second théorème montre que l’énergie totale du système peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique, et que cette énergie atteint un minimum pour la densité correspondant à l’état fondamental. Plutôt que de résoudre directement l’équation de Schrödinger avec une fonction d’onde dépendant de nombreuses variables, la DFT simplifie le problème en utilisant uniquement la densité électronique, qui dépend de trois variables spatiales ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) [80]. Cependant, l’exacte forme de la fonctionnelle d’échange-corrélation (qui inclut les effets quantiques d’interaction entre les électrons) n’est pas connue, et des approximations doivent être utilisées, comme les fonctionnelles LDA (approximation de densité locale), GGA (approximation du gradient généralisé) ou hybrides (B3LYP, PBE0, etc.) [80]. En science des matériaux, la DFT est largement utilisée pour estimer les enthalpies de formation à 0K de composés tels que des sels et comparer la stabilité des différentes structures cristallines à 0K en minimisant leurs énergies totales. L’enthalpie de formation à 0K d’un sel est obtenue par la différence entre l’énergie totale du cristal et celle de ses constituants élémentaires, tandis que la stabilité relative des polymorphes est évaluée à l’aide de diagrammes de convexité et de la minimisation de l’énergie de Gibbs [81]. Des logiciels comme VASP permettent d’effectuer ces calculs avec une grande précision, et des bases de données publiques comme OQMD (Open Quantum Materials Database) [82] et Materials Project [83] centralisent des résultats DFT à grande échelle pour comparer différentes structures [81]. Dans ce projet (voir le chapitre 5), pour chacun des composés intermédiaires des systèmes binaires NaF-MnF<sub>2</sub> et KF-MnF<sub>2</sub>, les enthalpies de formation à 0K (issues des bases de données publiques OQMD et Materials Project) seront comparées à l’enthalpie de formation à 298,15K (issue de notre modèle thermodynamique).

## CHAPITRE 5 MODÉLISATION CALPHAD

L'approche CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) est une méthode permettant de modéliser et d'optimiser les propriétés thermodynamiques (incluant les diagrammes de phases) d'un système chimique multicomposant en utilisant des modèles d'énergie de Gibbs calibrés à partir de données expérimentales. Elle est principalement utilisée pour établir des bases de données thermodynamiques cohérentes, permettant de prédire entre autres les équilibres de phases [84].

Les principes de l'approche CALPHAD reposent sur la modélisation de l'énergie de Gibbs, où chaque phase d'un système est décrite par une fonction de Gibbs. Des modèles mathématiques sont employés pour représenter cette énergie en fonction de la température, de la composition et, parfois aussi, de la pression. L'optimisation thermodynamique constitue une étape clé : les paramètres des fonctions d'énergie de Gibbs sont ajustés afin de minimiser l'écart entre les données expérimentales jugées fiables et les valeurs calculées. Un autre principe fondamental de l'approche CALPHAD est la compatibilité et l'extrapolation : un modèle doit être cohérent entre les systèmes binaires, ternaires et d'ordre supérieur, garantissant ainsi une description fiable des systèmes multicomposants à partir des sous-systèmes plus simples [85].

L'optimisation thermodynamique avec l'approche CALPHAD suit plusieurs étapes. La première consiste à collecter les données expérimentales nécessaires, telles que l'enthalpie de formation et la capacité calorifique d'un composé intermédiaire, l'enthalpie de mélange et les activités pour la phase liquide, ainsi que des données de diagrammes de phases indiquant les températures d'équilibre et les compositions des phases. Il est indispensable de disposer d'un ensemble fiable et cohérent de données thermodynamiques expérimentales pour toutes les phases pertinentes afin de pouvoir prédire de manière satisfaisante les équilibres de phases et les propriétés thermodynamiques du système multicomposant d'intérêt. Ensuite, il convient de choisir des modèles d'énergie de Gibbs adaptés, où chaque phase est décrite par un modèle thermodynamique spécifique comme expliqué dans le chapitre 3. Une estimation initiale des paramètres des modèles est alors effectuée sur la base de données connues ou estimées, suivie d'une optimisation de ces paramètres par minimisation des écarts entre les valeurs calculées et les données expérimentales jugées fiables. Une validation et une vérification sont essentielles pour comparer les calculs aux mesures expérimentales. Finalement, une interpolation à des systèmes d'ordre supérieur à l'aide de techniques d'interpolation géométriques appropriées est réalisée à partir des paramètres de modèles obtenus pour les sous-systèmes binaires et ternaires [86].

L'approche CALPHAD présente plusieurs avantages. Elle permet d'obtenir des modèles précis, basés sur des données expérimentales validées. Sa capacité prédictive permet d'extrapoler les propriétés thermodynamiques à des compositions et des températures non directement mesurées. Elle est flexible et applicable à une grande variété de matériaux. Enfin, elle est particulièrement utile pour les systèmes multicomposants, en permettant la création de bases de données cohérentes et exploitables pour des prédictions et des simulations.

## 5.1 Substance pure : fluorure de manganèse ( $\text{MnF}_2$ )

### 5.1.1 Structure cristalline de $\text{MnF}_2$

Par la mesure de diffraction des rayons X, Maurice et Stout [87] ont confirmé la structure rutile du fluorure de manganèse  $\text{MnF}_2$ . A température ambiante,  $\text{MnF}_2$  a une structure tétragonale appartenant au groupe d'espace  $P4_2/mnm$  (groupe 136), avec un paramètre  $u = 0,310 \pm 0,005$  [87]. Dans un travail ultérieur, Stout et Stanley [88] ont vérifié la structure cristalline de  $\text{MnF}_2$  par une étude de diffraction de rayons X, et ont conclu qu'il s'agit bien d'une structure rutile avec une précision accrue sur le paramètre  $u$ , soit  $0,310 \pm 0,003$ . Ces auteurs ont également rapporté les valeurs de paramètres de maille suivantes :  $a = 4,8734 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ , et  $c = 3,3099 \pm 0,0005 \text{ \AA}$  [88].

Dans un article russe datant de 1969, Kabalkina [89] a étudié le diagramme de prédominance de  $\text{MnF}_2$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  en utilisant la radiographie aux rayons X. A partir du diagramme T-P expérimental de ce composé et par extrapolation des données obtenues à haute pression, cet auteur a prédit l'existence d'une transition de phases de la structure rutile à la structure fluorite à une température supérieure à  $740^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique. Kabalkina a ensuite demandé à son collègue Agshkov de vérifier cette hypothèse. En utilisant l'analyse thermique différentielle (ATD), Agshkov a découvert une transition polymorphe avec dégagement de chaleur à une température de  $710 \pm 5^\circ\text{C}$ , correspondant à la transition de phases de  $\text{MnF}_2$ . Par la suite, Lityagina et ses collègues [90] ont tenté de détecter expérimentalement la transition structurelle de  $\text{MnF}_2$  à pression atmosphérique et à haute température. Ils ont effectué une étude de diffraction des rayons X pour le fluorure de manganèse sur une plage de températures allant de  $25$  à  $1200^\circ\text{C}$ , à l'aide d'un dispositif conçu pour l'analyse d'échantillons polycristallins. La température dans la chambre a été mesurée avec un thermocouple Pt/Pt-Rh et maintenue avec une précision de  $\pm 1 \%$ . Lityagina a observé pour  $\text{MnF}_2$  une transition polymorphe réversible se produisant à pression atmosphérique et à des températures supérieures à  $750^\circ\text{C}$ . D'après les données radiographiques obtenues à  $850^\circ\text{C}$ , le paramètre de maille de la phase fluorite (cubique) est  $a = 5,345 \pm 0,007 \text{ \AA}$ . La variation de volume a été



mesurée le long de la ligne de transformation, et l'entropie de transition a été calculée selon l'équation de Clausius-Clapeyron,  $\Delta S_{\text{rutile-fluorite}} = 2,4-2,5 \text{ cal/mol-K}$  [90].

En utilisant l'analyse thermique différentielle, Rimai [91] a observé pour  $\text{MnF}_2$  une réaction endothermique lors du chauffage et exothermique lors du refroidissement. L'enthalpie de transition mesurée (attribuée à une transition de phase de la structure rutile vers la structure fluorite) est comprise entre 0,5 et 1 kcal/mol (i.e. entre 2,092 et 4,184 kJ/mol) [91]. Dans sa compilation, Barin [92] a recommandé une valeur de 2,092 kJ/mol. Cependant, la température de transition de phases structurale mesurée par Rimai est différente de celle rapportée par Barin. Rimai a mesuré une température de  $766 \pm 20^\circ\text{C}$  tandis que Barin a rapporté une valeur de 1023K (i.e.  $750^\circ\text{C}$ ). Selon la source indiquée par Barin [93], les valeurs de températures et d'enthalpies de transition solide-solide et de fusion sont les valeurs expérimentales de Rimai. Il est donc possible qu'il y ait eu une erreur de retranscription des données.

Plusieurs chercheurs [12, 94] n'ont pas détecté de modification structurale subie par  $\text{MnF}_2$  à haute température. Federov [94] explique que cela pourrait être dû à la contamination par l'oxygène des échantillons résultant de la pyrohydrolyse. D'après cet auteur, les causes possibles de cette pyrohydrolyse incluent une purification insuffisante de l'atmosphère pour éliminer l'eau lors de la fusion des échantillons, ou la présence d'eau adsorbée sur les poudres fines ; ce qui pourrait alors entraîner des effets thermiques observés pouvant être attribués à des transitions polymorphiques apparentes.

A l'aide de l'analyse thermique différentielle (ATD) dans une atmosphère d'hélium et sans l'utilisation de pièces en céramique poreuse, Federov a pu mesurer le diagramme de phases binaire  $\text{CdF}_2\text{-MnF}_2$ .  $\text{CdF}_2$  présente un seul allotrope avec une structure de type fluorite. Le diagramme de phases binaire a révélé l'existence d'une solution solide  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_2$  riche en  $\text{CdF}_2$  mais ne s'étendant pas cependant jusqu'à  $\text{MnF}_2$  pur. La concentration limite de cette solution solide est de  $79 \pm 1 \%$  molaire  $\text{MnF}_2$ . Dans l'intervalle de compositions allant de 80 à 99 % molaire  $\text{MnF}_2$ , un plateau eutectique a été mesuré à  $896 \pm 3^\circ\text{C}$ , avec une composition du liquide eutectique de  $87 \pm 1 \%$  molaire  $\text{MnF}_2$ . Aucune solution solide riche en  $\text{MnF}_2$  n'a été observée. La décomposition de la solution solide  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_2$  a été enregistrée thermographiquement à température décroissante, avec une limite de stabilité de 794, 764 et  $710 \pm 10^\circ\text{C}$  à 75, 70 et 60 % molaire  $\text{MnF}_2$ , respectivement.

Comme nous le discuterons plus tard (voir section 5.2.4), dans le diagramme de phases expérimental  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$ , il se forme une solution solide complète en dessous des températures de fusion des deux composés purs et  $\text{MgF}_2$  a une structure rutile. Il en résulte que  $\text{MnF}_2$  ne subit aucune transition polymorphe et a un seul allotrope de structure rutile. Dans son étude sur les interactions entre LiF et  $\text{MnF}_2$ , Federov [8] a confirmé à l'aide de l'analyse ther-

mique différentielle que le fluorure de manganèse ne présente aucune transition polymorphe. A notre connaissance, il n'existe aucune étude de diffraction des rayons X faite à pression atmosphérique et indiquant que  $\text{MnF}_2$  a la structure fluorite à haute température. Pour toutes ces raisons, nous avons considéré dans ce travail que  $\text{MnF}_2$  a un seul allotrope de structure rutile.

### 5.1.2 Température de fusion de $\text{MnF}_2$

Maurice et Stout [87] ont mesuré pour  $\text{MnF}_2$  une température de fusion de  $929,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$  à l'aide de thermocouples chromel-alumel. Ces thermocouples ont été étalonnés avec de l'argent pur à 99,99 % dans le même appareil, en utilisant comme référence une température de fusion de l'argent de  $960,8^\circ\text{C}$ . L'analyse spectrochimique des cristaux de  $\text{MnF}_2$  obtenus par solidification a révélé la présence de 0,001 % massique de Ca et 0,002 % massique de Fe, sans détection d'autres impuretés. En outre, aucune décoloration des cristaux n'a été observée lors de la détermination de la température de fusion [87]. Moissan et Venturi [95] ont rapporté un point de fusion de  $856^\circ\text{C}$  sans préciser les conditions expérimentales, les instruments utilisés ni la pureté des échantillons. Dans l'expérience de Rimai [91], la température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple platine-platine 13 % rhodium, étalonné à  $\pm 5^\circ\text{C}$  par rapport à la température de fusion de l'argent qui est de  $961^\circ\text{C}$ . Il a été observé que  $\text{MnF}_2$  fond à une température de  $900 \pm 20^\circ\text{C}$  [91]. Une mesure du point de fusion a été effectuée par Weinberg et Srinivasan [96] lors d'une des tentatives de croissance en utilisant la méthode de Czochralski avec un thermocouple chromel-alumel gainé de graphite qui a été placé dans un creuset ouvert contenant le  $\text{MnF}_2$ . Un point de fusion de  $867 \pm 5^\circ\text{C}$  a ainsi été obtenu. Une atmosphère neutre (argon) a été utilisée pour éviter l'oxydation. La valeur obtenue est en accord avec le point de fusion de  $864^\circ\text{C}$  déterminé par [12] à partir de l'intersection des lignes de vaporisation et de sublimation de  $\text{MnF}_2$  [97].

Dans plusieurs études portant sur des systèmes binaires ou ternaires à base de  $\text{MnF}_2$  (et résumées ci-dessous), le point de fusion de ce composé est rapporté. Dans leur étude des systèmes binaires AF- $\text{MnF}_2$  (où A = Li, Na, K, Rb, et Cs), Belyaev et Revina [9] ont utilisé l'appareil d'analyse thermique Kurnakov FPK-59 et ont mesuré pour  $\text{MnF}_2$  une température de fusion de  $923^\circ\text{C}$ . Ils ont également mentionné qu'ils avaient déjà étudié auparavant les mêmes systèmes binaires de fluorures de métal alcalin et de manganèse à l'aide de la méthode visuelle-polythermique ; la température avait alors été mesurée à l'aide d'un thermocouple platine/platine-rhodium, et un point de fusion de  $926^\circ\text{C}$  avait été obtenu pour  $\text{MnF}_2$  [2]. Une autre étude de Belyaev [98] a porté sur les systèmes ternaires  $\text{MnF}_2$ -RbF-KF et  $\text{MnF}_2$ -KF-LiF, avec l'utilisation d'un appareil d'analyse thermique Kurnakov de type FPK-59 pour obtenir

des courbes de chauffage avec enregistrement différentiel. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-Rh, et la température de fusion obtenue pour  $\text{MnF}_2$  pur était de  $926^\circ\text{C}$ . Lors d'une étude du système binaire  $\text{AlF}_3\text{-MnF}_2$ , Cousseins [99] a mesuré la température de fusion de  $\text{MnF}_2$  à l'aide de l'analyse thermique différentielle et de la diffraction des rayons X. Pour obtenir le  $\text{MnF}_2$ , la dissociation de  $\text{NH}_4\text{MnF}_3$  a été effectuée sous un courant d'azote à une température de  $350^\circ\text{C}$ . Par la suite, toutes les opérations ont été réalisées sous atmosphère d'argon afin d'éviter toute oxydation. La température de fusion de  $\text{MnF}_2$  mesurée était de  $926^\circ\text{C}$ . A l'aide de l'analyse thermique différentielle, Barbalat [11] a étudié le système binaire  $\text{NaF-MnF}_2$  et a obtenu pour  $\text{MnF}_2$  une température de fusion de  $920^\circ\text{C}$ . Ikrami [12] a étudié les systèmes binaires  $\text{MF}_2\text{-MnF}_2$  (où  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{et Sr}$ ) en utilisant l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X, et a rapporté une température de fusion de  $\text{MnF}_2$  pur de  $930 \pm 10^\circ\text{C}$ . En se basant sur l'étude par analyse thermique du diagramme de phases binaire  $\text{LiF-MnF}_2$  [10] et en extrayant graphiquement les points indiqués sur ce dernier, une température de fusion de  $919^\circ\text{C}$  a été mesurée pour  $\text{MnF}_2$ . Lors de son étude du polymorphisme du difluorure de manganèse, Federov [94] a mesuré la température de fusion de ce composé à l'aide de l'analyse thermique différentielle (ATD) effectuée dans une atmosphère d'hélium, sans utiliser de pièces en céramique poreuse. Les thermocouples ont été calibrés en se référant aux températures de fusion de  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{YF}_3$ , et  $\text{CaF}_2$  ( $845$ ,  $994$ ,  $1152$ ,  $1418$  et  $1070^\circ\text{C}$ , respectivement). Un point de fusion de  $930 \pm 5^\circ\text{C}$  a ainsi été obtenu pour  $\text{MnF}_2$ . Dans une autre étude réalisée par Federov [8] et utilisant les mêmes instruments, la même température de fusion a été mesurée. Ces résultats cohérents confirment la reproductibilité des mesures.

Après avoir examiné tous les résultats et les conditions expérimentales des différentes études disponibles, il est clair que la température de fusion de  $\text{MnF}_2$  se situe entre  $856^\circ\text{C}$  et  $929,5^\circ\text{C}$ . Il convient de noter que les méthodes de mesure de la température de fusion, les thermocouples et les conditions expérimentales varient entre les différentes études ; ce qui peut entraîner une certaine variabilité des résultats. Il faut noter que la présence d'impuretés dans l'échantillon entraîne une diminution de la température de fusion. En raison de sa nature intrinsèquement hygroscopique,  $\text{MnF}_2$  est très oxydable à l'air dès  $400^\circ\text{C}$ , comme le montre la réaction suivante :  $\text{MnF}_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{MnO}_{(\text{s})} + 2\text{HF}_{(\text{g})}$  [100]. Suite à l'absence de diagramme de phases  $\text{MnF}_2\text{-MnO}$  dans la littérature, nous avons supposé que les deux composés purs forment une solution liquide idéale. Dans ces conditions, une température eutectique de  $871^\circ\text{C}$  a été calculée à l'aide du logiciel FactSage. Cette valeur est comprise entre les valeurs-limites de  $856^\circ\text{C}$  et  $929,5^\circ\text{C}$  précédemment rapportées pour la température de fusion de  $\text{MnF}_2$ . Si les conditions expérimentales ne sont pas soigneusement contrôlées et si l'atmosphère n'est pas complètement inerte, la présence de l'impureté  $\text{MnO}$  peut fausser les résultats en donnant

un point de fusion de  $\text{MnF}_2$  inférieur à sa valeur réelle. La majorité des valeurs de point de fusion obtenues pour  $\text{MnF}_2$  dans des conditions appropriées sont supérieures à  $900^\circ\text{C}$ , alors que les valeurs inférieures à cette valeur sont dues soit à des conditions expérimentales non précisées, comme dans l'étude de Moissan et Venturi [95], soit à des conditions expérimentales mal contrôlées comme dans l'expérience de Weinberg et Srinivasan [96] (où la mesure de température avait été effectuée dans un creuset ouvert et exposé à l'air, avec la présence fort probable de  $\text{MnO}$ ). Par conséquent, ces dernières valeurs n'ont pas été prises en compte. Compte tenu de la précision des mesures effectuées par Maurice et Stout [87] (utilisation de thermocouples étalonnés avec de l'argent pur à 99,99 %, et pureté élevée des échantillons de  $\text{MnF}_2$  utilisés) et des résultats cohérents obtenus par Federov [8, 94], il convient de dire que ces mesures sont plus précises que les autres. Par conséquent, la température de fusion de  $\text{MnF}_2$  a été fixée à  $930^\circ\text{C}$  dans ce travail.

### 5.1.3 Capacité calorifique de $\text{MnF}_2$

La capacité calorifique de  $\text{MnF}_2$  a été mesurée par plusieurs auteurs. Dans une étude visant à examiner les phénomènes calorimétriques associés au comportement de la courbe de susceptibilité, ainsi qu'à déterminer l'entropie standard absolue à 298,15K en appliquant la troisième loi de la thermodynamique, Stout et al. [101] ont mesuré par calorimétrie la capacité calorifique du fluorure de manganèse de 13K jusqu'à 320K. Plusieurs années plus tard, Boo et Stout ont répété la même expérience [6], mais cette fois-ci en utilisant des échantillons de  $\text{MnF}_2$  constitués de cristaux de plus de 2 mm. Ils ont expliqué que leurs premières mesures [101] avaient été effectuées sur un échantillon de poudre, avec une taille de particules estimée entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  cm ; ce qui était suffisamment petit pour provoquer un flou dans la transition de phase magnétique en raison de la réduction de la netteté du pic de capacité calorifique observé. Ce pic de transition magnétique a été pris en considération par les auteurs lors du lissage des valeurs de  $C_p$ . Dans leur nouvelle expérience, les auteurs ont couvert une plage de températures allant de 10 à 300K. Les capacités calorifiques rapportées ont été calculées comme le rapport entre l'augmentation d'enthalpie  $\Delta H$  et l'élévation de température  $\Delta T$ , et correspondent à la capacité calorifique différentielle  $C_p$  lorsque la correction de courbure est négligeable. Étant donné que l'incrément de température ne dépasse pas 7K, cette approximation reste raisonnable. A partir de ces nouvelles mesures de capacité calorifique, l'entropie standard absolue à 298,15K a été estimée à 22,04 cal/mol-K. Cette valeur est assez proche de la valeur obtenue précédemment (22,25 cal/mol-K), et a été sélectionnée dans ce travail. Ehlert [7], quant à lui, a effectué des mesures de capacité calorifique à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel Perkin-Elmer (DSC) entre 330K et 770K. L'échelle de température a été calibrée à  $\pm 2\text{K}$ , et les neuf mesures effectuées à chaque température présentent une in-

certitude inférieure à 2 %. Les valeurs de  $C_p$  lissées, obtenues à partir du meilleur ajustement des données expérimentales d'Ehlert, suivent l'équation suivante :

$$C_p(T)/(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (330\text{--}770 \text{ K}, \pm 2\%) = 13,103 + 1,14 \times 10^{-2}T - 3,55 \times 10^{-6}T^2 \quad (5.1)$$

L'extrapolation à 298,15K de l'équation (5.1) conduit à une valeur de 16,19 cal/mol-K, qui est un peu différente de la valeur de 15,96 cal/mol-K rapportée par Boo et Stout [6]. Finalement, de façon à obtenir une expression de  $C_p$  valide de 273K jusqu'à une température maximale dépassant la température de fusion de  $\text{MnF}_2$ , nous avons considéré simultanément les données brutes de Boo et Stout (seulement de 270K à 300K) et celles d'Ehlert (de 330K à 770K) en considérant qu'il n'y a pas de transition polymorphe pour  $\text{MnF}_2$ .

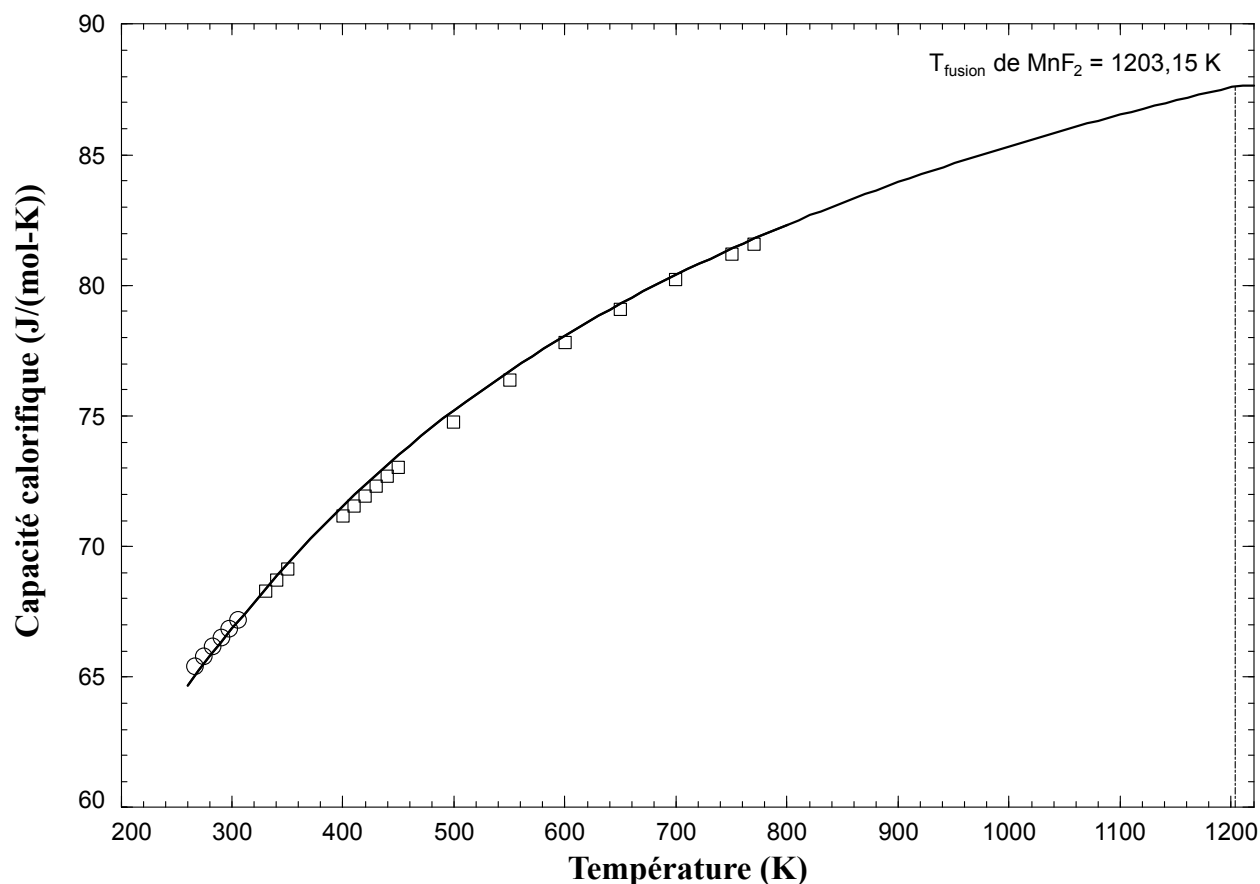


FIGURE 5.1 Capacité calorifique de  $\text{MnF}_2$  en fonction de la température. Les données expérimentales proviennent de Boo et Stout [6] (○), et de Ehlert [7] (□). La ligne noire calculée a été obtenue par une régression des deux séries de mesures expérimentales.

L'expression de  $C_p$  permettant de reproduire les mesures de Boo et Stout, et celles d'Ehlert

est la suivante :

$$C_p(T)/\left(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\right)(298,15\text{--}1700\text{ K}) = 112,3327 - 867,373T^{-0,5} + 414212,5T^{-2} \quad (5.2)$$

D'après la figure 5.1, l'équation (5.2) permet de reproduire les valeurs expérimentales de capacité calorifique avec une incertitude d'environ  $\pm 1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Cette équation a été utilisée dans ce travail pour  $\text{MnF}_2$  solide, y compris pour des températures supérieures à 770K. Elle a aussi été utilisée pour  $\text{MnF}_2$  liquide jusqu'à une température de 1700K. Au-delà de cette température, la capacité calorifique du liquide pur est supposée constante et égale à  $91,44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

#### 5.1.4 Enthalpie standard à 298,15K de $\text{MnF}_2$

L'enthalpie standard molaire d'un composé correspond à l'enthalpie nécessaire pour former 1,0 mole de ce composé pur dans son état stable, à partir des éléments purs dans leurs états stables, sous une pression de 1,0 bar et à température constante.

Il est possible de calculer l'enthalpie de formation ( $\Delta H_f$ ) d'une substance en utilisant la troisième loi de la thermodynamique qui stipule que l'entropie d'un cristal parfait d'une substance pure à l'équilibre et à une température de 0K est nulle. Pour ce faire, plusieurs étapes clés doivent être suivies.

Tout d'abord, il est essentiel de déterminer l'entropie absolue de la substance à différentes températures jusqu'à la température ambiante (298,15K). Cette détermination est généralement faite en utilisant des capacités calorifiques mesurées à différentes températures. Ensuite, ces données de capacité calorifique ( $C_p$ ) sont intégrées pour évaluer l'entropie absolue à 298,15K. L'intégrale est calculée de 0K à 298,15K à l'aide de la formule suivante :

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' \quad (5.3)$$

Une fois que les entropies absolues ( $S^\circ$ ) à 298,15K des réactifs et des produits sont connues, il est possible de calculer l'entropie standard de réaction ( $\Delta S^\circ$ ) à partir de l'équation suivante :

$$\Delta S^\circ = \sum S_{\text{produits}}^\circ - \sum S_{\text{réactifs}}^\circ \quad (5.4)$$

Ensuite, la relation de Gibbs est utilisée pour déterminer l'enthalpie standard de réaction. Il est nécessaire de déterminer l'énergie de Gibbs standard ( $\Delta G^\circ$ ) de la réaction. Cette valeur peut souvent être trouvée dans des tables thermodynamiques ou bien être déterminée

expérimentalement. L'énergie de Gibbs peut être obtenue à partir d'une cellule galvanique en mesurant la force électromotrice (*emf*) de cette cellule lorsqu'elle fonctionne de manière réversible [102]. Si  $\Delta G^\circ$  est connue, l'enthalpie standard de réaction peut alors être calculée :

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (5.5)$$

Enfin, en utilisant les valeurs des enthalpies standard ( $\Delta H_f^\circ$ ) des réactifs et des produits, il est possible de déterminer l'enthalpie standard de la substance d'intérêt. Cette procédure permet de relier les propriétés thermodynamiques microscopiques d'un système à ses caractéristiques macroscopiques observables, en utilisant le principe de la troisième loi de la thermodynamique.

Pour déterminer l'enthalpie de formation d'une substance pure à partir de la deuxième loi de la thermodynamique [103], on utilise l'équation de Gibbs à l'équilibre :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (5.6)$$

où  $\Delta G^0$  est l'énergie de Gibbs standard,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température absolue, et  $K$  est la constante d'équilibre de la réaction considérée.

En différenciant cette équation par rapport à la température  $T$ , on obtient l'équation de Van't Hoff, qui relie l'enthalpie de formation à la variation de la constante d'équilibre avec la température :

$$\Delta H^0 = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \quad (5.7)$$

En faisant la substitution  $dT = -T^2 d(1/T)$ , on obtient finalement :

$$\Delta H^0 = -R \frac{d(\ln K)}{d(1/T)} \quad (5.8)$$

Cette équation montre que l'enthalpie de formation  $\Delta H^0$  peut être déterminée en mesurant la variation de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$ . Si l'on trace graphiquement  $\ln K$  versus  $1/T$ , la pente de la courbe obtenue sera égale à  $-\Delta H^0/R$ ; ce qui permettra alors d'estimer l'enthalpie standard de formation.

Jellinek et Rudat [104] ont considéré la réaction  $\text{MnF}_2(s) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{Mn}(s) + 2\text{HF}(g)$ , ainsi que la troisième loi de la thermodynamique, pour obtenir une valeur d'enthalpie standard à 298,15K ( $\Delta H_{298,15K}^\circ$ ) de -190 kcal/mol pour  $\text{MnF}_2$  solide. Cependant, selon Ehlert [7], cette valeur est basse en raison d'un faible rendement de la réaction ci-dessus (i.e. réac-

tion incomplète). Dans une autre étude, Jellinek et Koop [105] ont considéré la réaction  $\text{MnCl}_2(s) + 2\text{HF}(g) \rightarrow \text{MnF}_2(s) + 2\text{HCl}(g)$ , ainsi que la deuxième loi de la thermodynamique, pour obtenir une valeur de -206 kcal/mol pour  $\Delta H_{298,15K}^o(\text{MnF}_2(\text{solide}))$ . Les mêmes données expérimentales traitées à l'aide de la troisième loi de la thermodynamique ont conduit à une valeur de -202 kcal/mol. Jellinek et Koop ont également répété l'étude de la réaction  $\text{MnF}_2(s) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{Mn}(s) + 2\text{HF}(g)$ . Leurs données expérimentales ont conduit à une valeur comprise entre -193 et -189 kcal/mol pour la deuxième loi de la thermodynamique, et à une valeur de -175 kcal/mol pour la troisième loi de la thermodynamique. Ehlert [7] a exclu les études portant sur la première réaction, qui sont intrinsèquement plus difficiles, et a recommandé une valeur de  $-203 \pm 5$  kcal/mol pour  $\Delta H_{298,15K}^o(\text{MnF}_2(\text{solide}))$ . Cette valeur a été rapportée par Barin [92]. Dans ce travail, la valeur sélectionnée pour l'enthalpie standard à 298,15K de  $\text{MnF}_2$  solide est de -203 kcal/mol (i.e. -849,4 kJ/mol).

### 5.1.5 Enthalpie de fusion de $\text{MnF}_2$

L'enthalpie de fusion d'une substance pure est mesurable, par exemple, à l'aide de l'analyse thermique différentielle (ATD). Rimai [91] a utilisé cette technique avec un appareil Philips 900 DTA, et a mesuré la température à l'aide d'un thermocouple platine-(platine + 13 % rhodium) calibré à  $\pm 5^\circ\text{C}$  par rapport à la température de fusion de l'argent ( $961^\circ\text{C}$ ). Cet auteur a rapporté une enthalpie de fusion ( $\Delta H_{\text{fusion}}$ ) de 29,288 J/mol pour  $\text{MnF}_2$ . Cette valeur est celle recommandée par Barin [92] ; elle a été sélectionnée dans ce travail.

Le tableau 5.1 regroupe les propriétés thermodynamiques sélectionnées pour le composé  $\text{MnF}_2$ .

TABLEAU 5.1 Propriétés thermodynamiques sélectionnées pour  $\text{MnF}_2$  solide

Propriété	Valeur
Structure cristalline	Rutile. Groupe d'espace $P4_2/\text{mm}$ (n°136, système cristallin tétragonal)
$\Delta H_{298,15}^o$	-849,4 kJ/mol
$S_{298,15}^o$	92,2154 J/(mol·K)
Température de fusion	$930^\circ\text{C}$
$\Delta H_{\text{fusion}}$	29 288 J/mol
$C_p(T)$ (298,15 - 1700K)	$112,3227 - 867,373T^{-0,5} + 414212,57T^{-2}$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )



## 5.2 Systèmes binaires

### 5.2.1 Système binaire LiF-MnF<sub>2</sub>

Belyaev et Revina [9] ont utilisé un appareil d'analyse thermique de type FPK-59 Kurnakov pour mesurer le diagramme de phases binaire LiF-MnF<sub>2</sub>. Les échantillons ont été fondus sous une atmosphère de CO<sub>2</sub>, puis broyés dans un mortier. Ils ont ensuite été maintenus pendant 2 heures à une température en dessous du point eutectique avant d'être lentement refroidis. Seules les courbes de chauffage ont été obtenues. Des sels de qualité analytique ont été utilisés, avec les points de fusion suivants : CsF (690°C), NaF (998°C), LiF (850°C), KF (852°C), RbF (790°C), et MnF<sub>2</sub> (923°C). Selon leur résultats, le système LiF-MnF<sub>2</sub> ne présente pas de composés intermédiaires, et il existe un eutectique à une température de 608°C et une composition de 43 % molaire de MnF<sub>2</sub>. Dans cette étude, les auteurs ont comparé leurs résultats avec ceux de leur étude précédente [2] menée à l'aide de la méthode visuelle-polythermique plutôt que l'analyse thermique. La température avait été mesurée à l'aide d'un thermocouple platine/platine-rhodium calibré avec les points de fusion des sels purs suivants : CsF (690°C), NaF (1004°C), LiF (852°C), KF (855°C), RbF (790°C), et MnF<sub>2</sub> (926°C). La température de fusion mesurée pour le fluorure de lithium était alors de 852°C. Là encore, aucun composé intermédiaire n'avait été détecté, et les auteurs avaient observé un eutectique à une température de 610°C et une composition de 43 % molaire de MnF<sub>2</sub>. Les caractéristiques expérimentales de l'eutectique sont très similaires dans les deux études de Belyaev et Revina, avec une différence de 2°C due à la calibration du thermocouple. Les résultats obtenus par analyse thermique [9] ont été favorisés dans ce travail.

Dans son étude portant sur plusieurs systèmes binaires à base de MnF<sub>2</sub>, incluant le système LiF-MnF<sub>2</sub>, Cousseins [106] a utilisé une analyse radiocristallographique où les diagrammes de rayons X ont été obtenus à l'aide du montage Seeman-Bohlin par transmission, en utilisant la radiation du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), isolée par un monochromateur à cristal courbé. La pureté des produits a été vérifiée par des analyses chimiques, notamment par échange d'ions (fluor), photométrie de flamme (alcalins) et oxydoréduction au bromate (thallium); ce qui a permis d'estimer une pureté de l'ordre de 99 %. Les résultats de l'étude de Cousseins ont révélé l'absence de toute réaction entre MnF<sub>2</sub> et LiF, que ce soit à l'état solide ou fondu, dans les conditions opératoires explorées. Les expériences ont été menées sur une plage de températures allant jusqu'à 800°C, pour un rapport moléculaire LiF/MnF<sub>2</sub> variant de 0,5 à 6, et pour une durée de chauffe comprise entre 3 heures et 2 jours. Ces résultats concordent avec les travaux de Belyaev et Revina, qui ont également conclu à l'absence de tout composé formé entre MnF<sub>2</sub> et LiF. Lors d'une autre étude [10] visant à obtenir du LiF de plus haute

pureté pour la croissance de grands cristaux simples, une investigation du diagramme de phases binaire LiF-MnF<sub>2</sub> a été réalisée. Le diagramme de phases mesuré, basé sur l'analyse thermique de la lente solidification de mélanges fondus, montre l'existence d'un unique point invariant, un eutectique, à 600°C avec 37 % molaire de MnF<sub>2</sub>. Les températures de fusion de LiF et MnF<sub>2</sub> purs étaient respectivement de 846°C et 919°C. Cependant, les conditions expérimentales, l'erreur expérimentale ainsi que la pureté des réactifs n'ont pas été précisées. La composition eutectique rapportée par Singh est inférieure de 6 % molaire à celle mesurée par Belyaev et Revina, tandis que la température de l'eutectique et les points de fusion des deux composés purs sont assez proches dans les deux études.

Fedorov et al. [8] ont mesuré le diagramme de phases LiF-MnF<sub>2</sub> en utilisant du LiF provenant de cristaux optiques ; ce qui indique une pureté très élevée. Le MnF<sub>2</sub> a été purifié via un processus impliquant la pyrolyse. Les échantillons ont subi une analyse thermique différentielle (ATD) dans une atmosphère d'hélium de haute pureté, en utilisant des creusets en nickel et molybdène à paroi mince, et les courbes de chauffage/refroidissement ont été enregistrées à des vitesses comprises entre 10 et 30°C/min. Un doseur spécialement conçu a permis de modifier la composition de l'échantillon étudié sans interrompre les mesures, augmentant ainsi la reproductibilité des résultats. Les thermocouples W(5 %Re)-W(20 %Re) (i.e. un fil en alliage de tungstène avec 5 % massique de rhénium, et un autre fil comprenant 20 % massique de rhénium) ont été calibrés à partir des températures de fusion de divers composés (LiF, NaF, YF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>). Aucun changement polymorphique n'a été observé pour MnF<sub>2</sub>, et la température de fusion mesurée était de 930°C. Pour l'étude des phases solides, des mélanges broyés de LiF et MnF<sub>2</sub> ont été encapsulés dans des capillaires en nickel, scellés dans des contenants en cuivre, puis recuits et trempés rapidement sous une atmosphère fluorante créée par la pyrolyse du téflon et de l'hydrogénofluorure de baryum (BaHF<sub>3</sub>). Les résultats de l'ATD ont montré que ce système est de type eutectique, sans formation de composés intermédiaires, avec un eutectique observé à 601°C et 37,5 % molaire de MnF<sub>2</sub>. D'après Fedorov et al. [8], les solutions solides dans le système binaire LiF-MnF<sub>2</sub> sont limitées à quelques pour cent. Les analyses par diffraction des rayons X ont confirmé que les seules phases présentes étaient LiF et MnF<sub>2</sub>, sans apparition de phases intermédiaires. Dans la région riche en LiF, entre 0 et 5 % molaire de MnF<sub>2</sub>, les auteurs ont observé une différence entre le début des effets sur les courbes de chauffage et celui sur les courbes de refroidissement. Cette observation a été expliquée par l'existence d'une petite solubilité rétrograde de MnF<sub>2</sub> dans LiF solide.

D'après les études disponibles, il n'y a pas d'évidence que MnF<sub>2</sub> soit partiellement soluble dans LiF solide ou que LiF soit partiellement soluble dans MnF<sub>2</sub> solide, à l'exception de l'étude de Fedorov et al. suggérant une très faible solubilité de MnF<sub>2</sub> dans LiF (pouvant être considérée comme négligeable). L'équation de la pente limite du liquidus, qui suppose

l'absence de solubilité à l'état solide, s'écrit :

$$\frac{dT}{dx_m^{liquidus}} = \frac{RT_{fusion(m)}^2}{\Delta h_{fusion(m)}^0} \text{ [at } x_m = 1] \quad (5.9)$$

où  $\Delta h_{fusion(m)}^0$  et  $T_{fusion(m)}$  désignent respectivement l'enthalpie de fusion et la température de fusion du sel pur  $m$ . La figure 5.3 montre que les pentes limites expérimentales des liquidus de LiF et  $MnF_2$  à  $x_{LiF} = 1$  et  $x_{MnF_2} = 1$  respectent l'équation (5.9). Ainsi, aucune solution solide terminale n'a été introduite dans le système binaire LiF- $MnF_2$ .

En comparant les mesures de Fedorov et al. [8] et celles de Belyaev et Revina [2,9] relatives au diagramme de phases LiF- $MnF_2$ , on constate que ces deux groupes d'auteurs s'accordent sur le plateau eutectique, avec une différence de seulement 7°C, ainsi que sur la courbe du liquidus de LiF. Cependant, des divergences significatives apparaissent sur la courbe du liquidus de  $MnF_2$ , où l'on observe une différence de température pouvant atteindre environ 100°C. Les deux groupes de chercheurs ont utilisé l'analyse thermique, mais Belyaev et Revina ont confirmé leurs résultats en recourant également à l'analyse polythermique visuelle. Singh [10] a effectué une seule mesure sur la courbe du liquidus de  $MnF_2$ , et celle-ci concorde avec les résultats de Belyaev et Revina. Il est quand même difficile de juger quels résultats sont les plus fiables, car Fedorov et al. ont clairement précisé leurs conditions expérimentales, qui semblent rigoureuses, et ont démontré que leurs échantillons étaient d'une grande pureté. Notre décision finale a finalement été reportée jusqu'à l'étude du système ternaire LiF-NaF- $MnF_2$  (voir section 5.3.2), également menée par Belyaev, qui a montré une grande cohérence avec les travaux antérieurs de cet auteur. Ainsi, pour le liquidus de  $MnF_2$ , les données expérimentales de Belyaev et Revina ont finalement été privilégiées dans ce travail.

### 5.2.1.1 Enthalpie de mélange

A notre connaissance, il n'y a pas de mesures rapportées de l'enthalpie de mélange du liquide binaire LiF- $MnF_2$ , mais il est tout de même possible de l'estimer par la technique d'Østfold. Ce dernier a découvert qu'à une composition donnée et à une température fixe, pour un système binaire composé d'un halogénure alcalin donné et d'un halogénure d'alcalino-terreux variable, l'enthalpie de mélange varie de manière essentiellement linéaire avec le paramètre de taille  $\delta_{12}$  [107] où :

$$\delta_{12} = \frac{d_1 - d_2}{d_1 d_2} \quad (5.10)$$

Dans cette expression,  $d_1$  et  $d_2$  représentent les distances caractéristiques cation-anion dans

les deux sels. Celles-ci sont obtenues à partir de la somme des rayons ioniques :  $d_1 = r_{Li}^+ + r_F^-$  et  $d_2 = r_M^{2+} + r_F^-$ , où  $r_{Li}^+ = 0,076$  nm,  $r_F^- = 0,133$  nm et  $r_M^{2+}$  (où M = Ba, Ca, Cd, Mg, Sr, ou Mn) est égal à 0,135 nm, 0,1 nm, 0,095 nm, 0,072 nm, 0,118 nm, ou 0,067 nm respectivement. Ces valeurs de rayons ioniques sont issues de la compilation de Shannon [108] (pour une géométrie octaédrique). Dans le cas présent, le paramètre  $\delta_{12}$  en fonction des rayons ioniques s'écrit donc :

$$\delta_{12} = \frac{r_{Li}^+ - r_M^{2+}}{(r_{Li}^+ + r_F^-) \cdot (r_M^{2+} + r_F^-)} \quad (5.11)$$

La figure 5.2 représente l'enthalpie expérimentale de mélange liquide-liquide à  $T = 1354$ K de plusieurs liquides binaires ( $LiF + MF_2$ ) évaluée à 40 % molaire de  $MF_2$  en fonction du paramètre  $\delta_{12}$ . La composition de 40 % molaire de  $MF_2$  a été choisie car elle correspond à la composition approximative où l'enthalpie de mélange du liquide est la plus négative pour les systèmes ( $LiF + MF_2$ ). Comme le montre la figure 5.2, selon que les enthalpies de mélange mesurées pour  $CaF_2$  et  $CdF_2$  ont été considérées ou non, deux droites de régression linéaire différentes ont été obtenues.

Les mesures expérimentales de l'enthalpie de mélange liquide-liquide pour les systèmes ( $LiF + BaF_2$ ), ( $LiF + SrF_2$ ) et ( $LiF + MgF_2$ ) proviennent d'une même étude [109]. La figure 5.2 montre l'existence d'une bonne corrélation linéaire entre ces données. La valeur de  $\Delta H_m^{LL}$  estimée à partir de ces trois mesures seulement, à  $T = 1354$ K, pour le liquide binaire (60 % molaire  $LiF + 40$  % molaire  $MnF_2$ ) serait de -7364 J/mol. Les mesures expérimentales de l'enthalpie de mélange liquide-liquide pour les systèmes ( $LiF + CaF_2$ ) [110] et ( $LiF + CdF_2$ ) [111] proviennent de deux autres études mais ont été obtenues à la même température (1354K). Si les cinq mesures expérimentales d'enthalpie de mélange sont prises en compte simultanément, la corrélation linéaire est alors moins satisfaisante, mais la valeur de  $\Delta H_m^{LL}$  estimée à  $T = 1354$ K pour le liquide binaire (60 % molaire  $LiF + 40$  % molaire  $MnF_2$ ) est alors de -4763 J/mol. Cette valeur est beaucoup moins négative et semble être plus raisonnable que la valeur obtenue précédemment. Les mesures expérimentales de l'enthalpie de mélange liquide-liquide pour les systèmes ( $LiF + BaF_2$ ), ( $LiF + SrF_2$ ) et ( $LiF + MgF_2$ ) proviennent d'une même étude [109]. La figure 5.2 montre l'existence d'une bonne corrélation linéaire entre ces données. La valeur de  $\Delta H_m^{LL}$  estimée à partir de ces trois mesures seulement, à  $T = 1354$ K, pour le liquide binaire (60 % molaire  $LiF + 40$  % molaire  $MnF_2$ ) serait de -7364 J/mol. Les mesures expérimentales de l'enthalpie de mélange liquide-liquide pour les systèmes ( $LiF + CaF_2$ ) [110] et ( $LiF + CdF_2$ ) [111] proviennent de deux autres études mais ont été obtenues à la même température (1354K). Si les cinq mesures expérimentales d'enthalpie de mélange sont prises en compte simultanément, la corrélation linéaire est alors

moins satisfaisante, mais la valeur de  $\Delta H_m^{LL}$  estimée à  $T = 1354\text{K}$  pour le liquide binaire (60 % molaire  $\text{LiF}$  + 40 % molaire  $\text{MnF}_2$ ) est alors de  $-4763\text{ J/mol}$ . Cette valeur est beaucoup moins négative et semble être plus raisonnable que la valeur obtenue précédemment. En effet, pour reproduire la valeur (plus négative) d'enthalpie de mélange de  $-7364\text{ J/mol}$ , nous aurions dû utiliser un paramètre enthalpique constant plus négatif; ce qui aurait nécessité un paramètre entropique constant très négatif (inférieur à  $-12\text{ J/mol-K}$ ) pour reproduire les données expérimentales de diagramme de phases. Une lacune de miscibilité liquide-liquide inverse aurait alors été observée à haute température. Pour cette raison, la valeur estimée (moins négative) d'enthalpie de mélange de  $-4763\text{ J/mol}$  a été retenue dans ce travail.

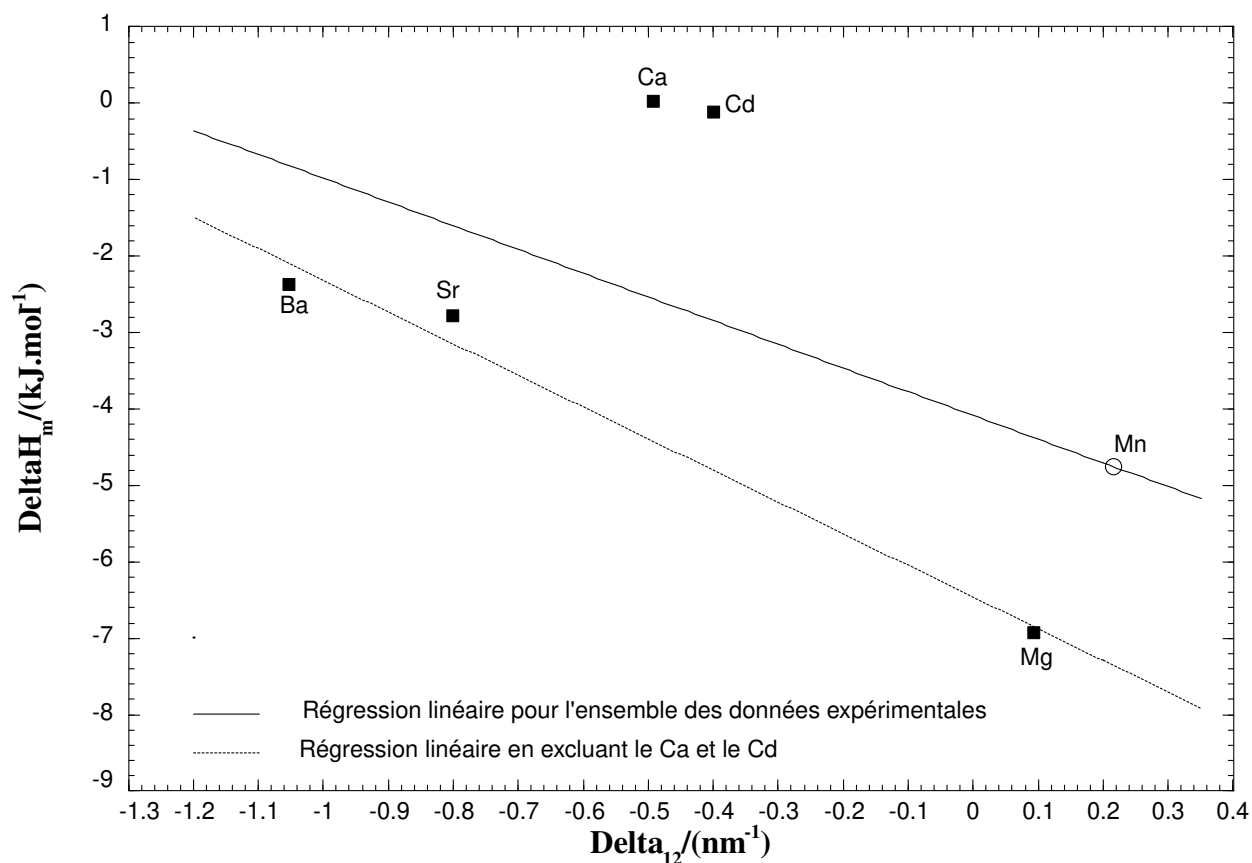


FIGURE 5.2 Enthalpie expérimentale de mélange liquide-liquide du système ( $\text{LiF} + \text{MF}_2$ ) (avec  $M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mg}$ , ou  $\text{Sr}$ ) à  $T = 1354\text{K}$  et 40 % molaire de  $\text{MF}_2$  en fonction du paramètre  $\delta_{12}$ , et estimation de l'enthalpie de mélange liquide-liquide du système ( $\text{LiF} + \text{MnF}_2$ ) à  $T = 1354\text{K}$  et 40 % molaire de  $\text{MnF}_2$

### 5.2.1.2 Paramètres d'optimisation

Le choix des nombres de coordination second-voisin est identique pour tous les systèmes binaires AF-MnF<sub>2</sub> (avec A = Li, Na, ou K). Les valeurs choisies pour le quadruplet binaire AMnFF sont finalement les suivantes :

$$Z_{A^+} = 4, Z_{Mn^{2+}} = 6, Z_{F^-} = 3, 429.$$

Ces valeurs correspondent à une composition d'ordonnement maximum située à 40 % molaire de MnF<sub>2</sub>. Initialement, un choix de  $Z_{A^+} = 3$  et  $Z_{Mn^{2+}} = 6$  a été effectué en se basant sur les systèmes binaires AF-MgF<sub>2</sub>, étant donné que MgF<sub>2</sub> et MnF<sub>2</sub> adoptent tous deux une structure cristalline de type rutile, et que les rayons cationiques de Mg<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup> sont voisins (0,72 Å et 0,67 Å, respectivement, pour une géométrie octaédrique) [108]. Ce choix de nombres de coordination correspondait à une composition d'ordonnement maximum située à 33,3 % molaire de MnF<sub>2</sub>. Lors de l'optimisation du système binaire NaF-MnF<sub>2</sub>, il se formait une lacune de miscibilité liquide-liquide inverse à haute température. L'élimination de cette lacune tout en conservant le même choix de valeurs de Z nécessitait un jeu de paramètres ne permettant pas de reproduire de manière satisfaisante le liquidus expérimental de NaF. Dans le système binaire KF-MnF<sub>2</sub>, le composé intermédiaire KMnF<sub>3</sub> est très stable (température de fusion expérimentale de 1032°C) ; ce qui pourrait suggérer une composition d'ordonnement maximum proche de 50 % molaire de MnF<sub>2</sub> pour le liquide binaire KF-MnF<sub>2</sub>. Notre choix final de valeurs de Z correspond à une composition d'ordonnement maximum située à 40 % molaire de MnF<sub>2</sub> ; c'est-à-dire à une composition intermédiaire entre 33,3 % et 50 % molaire. Nous pensons qu'il s'agit d'un bon compromis. De façon à assurer une cohérence, les mêmes valeurs de Z ont été choisies pour les trois liquides binaires AF-MnF<sub>2</sub>. Il faut mentionner que le choix des valeurs de Z était plus critique pour les systèmes binaires KF-MnF<sub>2</sub> et NaF-MnF<sub>2</sub>, qui sont plus ordonnés et comportent plusieurs composés intermédiaires. Le liquide binaire LiF-MnF<sub>2</sub> est moins ordonné et le diagramme de phases correspondant est de type eutectique simple ; il offrait donc plus de flexibilité quant au choix des valeurs de Z.

Pour reproduire les données expérimentales disponibles pour le système binaire LiF-MnF<sub>2</sub>, un paramètre constant de la forme  $a + b \times T$  a été requis dans un premier temps. Le paramètre enthalpique  $a$  (négatif) a permis d'ajuster la valeur d'enthalpie de mélange liquide-liquide estimée à 40 % molaire de MnF<sub>2</sub>. Le paramètre entropique  $b$  a permis ensuite d'ajuster l'énergie libre de Gibbs pour mieux reproduire le plateau eutectique. Deux paramètres compositionnels (un du côté de LiF et un autre du côté de MnF<sub>2</sub>) ont été nécessaires pour abaisser les liquidus de LiF et MnF<sub>2</sub>. L'énergie de Gibbs optimisée de la réaction (3.1) est :

$$\Delta g_{\text{LiMn}/\text{F}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -6979,0 + 5,5600 (T/K) - 600,0 \chi_{\text{LiMn}} - 600,0 \chi_{\text{MnLi}} \quad (5.12)$$

Le diagramme de phases LiF-MnF<sub>2</sub> calculé est représenté ainsi que les mesures expérimentales disponibles dans la figure 5.3. L'enthalpie de mélange liquide-liquide calculée à 1081°C est comparée avec la valeur estimée à 40 % molaire de MnF<sub>2</sub> (à l'aide de la technique d'Østvoid) dans la figure 5.4 pour les trois systèmes binaires AF-MnF<sub>2</sub>, où A = Li, Na et K. L'enthalpie de mélange est négative et en forme de "V" pour les trois systèmes étudiés. Son minimum est observé près de la composition d'ordonnancement maximal, soit environ 40 % molaire de MnF<sub>2</sub>. Dans la séquence Li-Na-K, le rayon cationique augmente et donc le pouvoir polarisant du cation diminue ; ce qui implique une diminution de la force des interactions entre les ions fluorures et les ions métalliques alcalins dans la phase liquide. Il s'ensuit une complexation plus forte du cation Mn<sup>2+</sup> par les ions fluorures, et donc une enthalpie de mélange plus négative.

L'entropie de mélange liquide-liquide calculée à 1081°C est représentée dans la figure 5.5. L'entropie de mélange idéale est également représentée dans cette figure. Par exemple, le liquide binaire MgF<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> (qui sera discuté ultérieurement) a été supposé idéal. Il faut noter que l'entropie de mélange liquide-liquide pour le système MgF<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> est une entropie hypothétique car la température de fusion de MgF<sub>2</sub> pur (1263°C) est plus élevée que la température utilisée pour les calculs (1081°C). Les entropies de mélange des liquides binaires NaF-MnF<sub>2</sub> et KF-MnF<sub>2</sub> ont également été ajoutées dans la figure 5.5. Toutes les courbes ont une forme en "M" ; ce qui est caractéristique des solutions présentant un ordre à courte distance. Le minimum est observé près de la composition d'ordonnancement maximum (40 % molaire de MnF<sub>2</sub>, dans le cas présent). Nous nous serions attendus à ce que la forme en "M" soit plus marquée dans la séquence Li-Na-K. Néanmoins, on constate que l'entropie de mélange pour le système NaF-MnF<sub>2</sub> prend une forme en "M" plus marquée que celle relative au système KF-MnF<sub>2</sub>, et qu'elle atteint même des valeurs négatives. En fait, cela est dû aux paramètres entropiques (non configurationnels) utilisés pour les trois liquides binaires AF-MnF<sub>2</sub> (avec A = Li, Na et K). Ceci sera expliqué plus en détail dans la section 5.2.2.

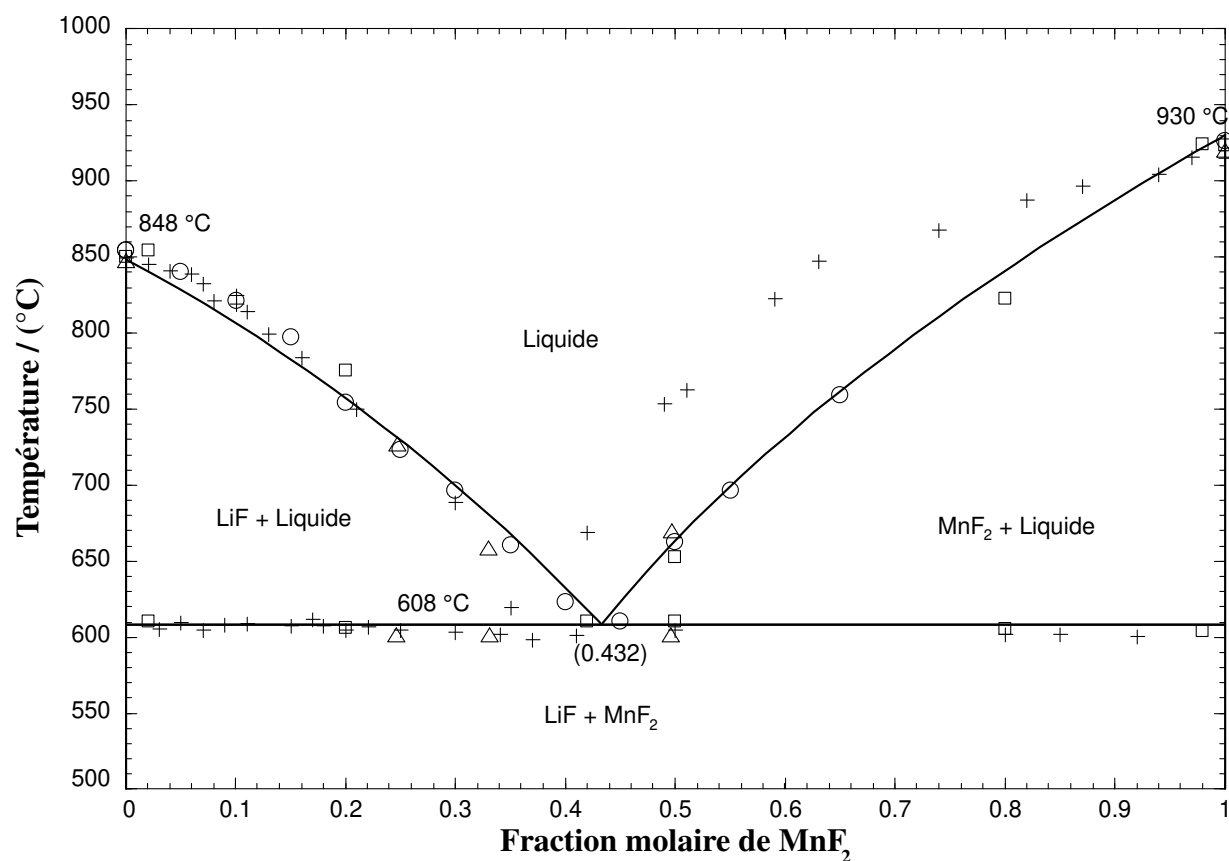


FIGURE 5.3 Diagramme de phases calculé pour le système LiF-MnF<sub>2</sub> à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Federov et al. par analyse thermique [8] (+), Belyaev et Revina par analyse visuelle polythermique [2] (○), Belyaev et Revina par analyse thermique [9] (□), et Singh et al. par analyse thermique [10] (△).



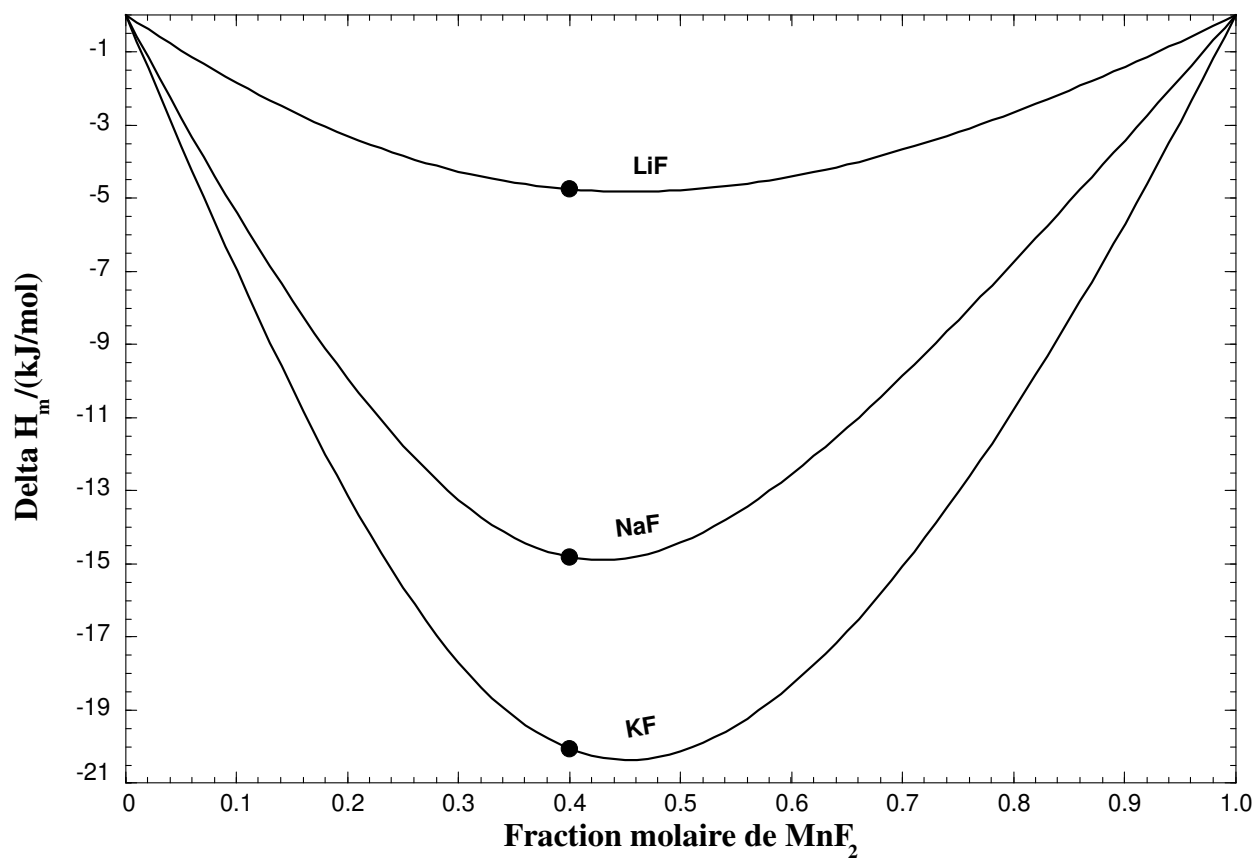


FIGURE 5.4 Enthalpies de mélange calculées pour les liquides binaires LiF-MnF<sub>2</sub>, NaF-MnF<sub>2</sub>, et KF-MnF<sub>2</sub> en fonction de la fraction molaire de MnF<sub>2</sub> à 1081°C, ainsi que les valeurs estimées à 40 % molaire de MnF<sub>2</sub> (à l'aide de la technique d'Østfold).

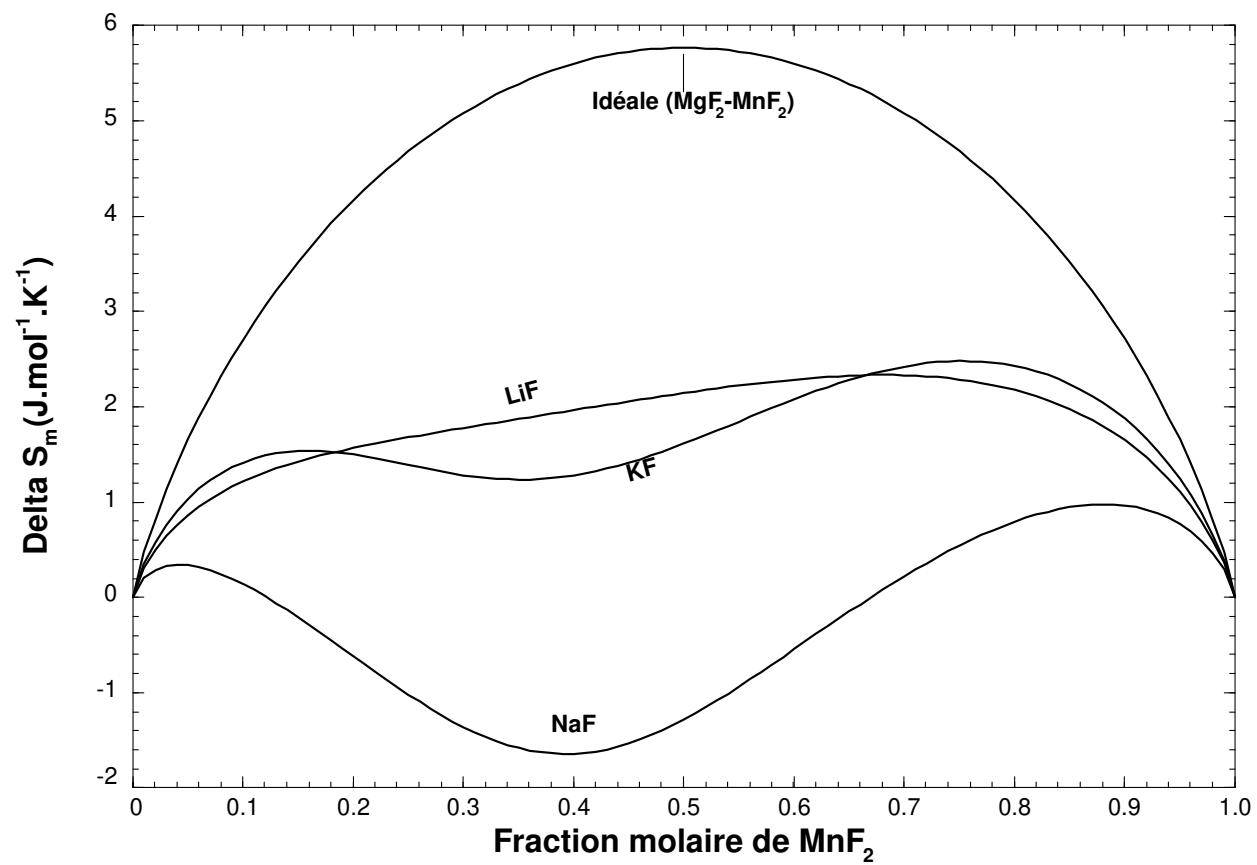


FIGURE 5.5 Entropies de mélange calculées pour les liquides binaires  $\text{LiF-MnF}_2$ ,  $\text{NaF-MnF}_2$ , et  $\text{KF-MnF}_2$  en fonction de la fraction molaire de  $\text{MnF}_2$  à  $1081^\circ\text{C}$

### 5.2.2 Système binaire NaF-MnF<sub>2</sub>

Pour leur étude thermographique du système binaire NaF-MnF<sub>2</sub>, Belyaev et Revina [9] ont utilisé un appareil d'analyse thermique de type FPK-59 Kurnakov. Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites dans la section 5.2.1. En combinant leurs nouveaux résultats avec d'anciens résultats obtenus par la méthode visuelle-polythermique [2], ces auteurs ont découvert l'existence de deux composés intermédiaires distincts dans le système binaire NaF-MnF<sub>2</sub>. Le premier composé identifié, NaMnF<sub>3</sub>, a une température de fusion congruente de 762°C. Le deuxième composé identifié, NaMn<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, existe uniquement à l'état solide sur une plage de températures allant de 140 à 610°C. Cette conclusion est étayée par l'observation de deux effets thermiques distincts : une réaction exothermique à 140°C et une réaction endothermique à 610°C. Le système binaire NaF-MnF<sub>2</sub> présente également deux points eutectiques, à 34 % molaire de MnF<sub>2</sub> et 692°C, et à 66 % molaire de MnF<sub>2</sub> et 738°C. En se basant sur leur mesure d'arrêt thermique à 738°C, Belyaev et Revina [9] ont suggéré que le composé NaMnF<sub>3</sub> est non-stoechiométrique et pourrait s'étendre jusqu'à 55 % molaire de MnF<sub>2</sub>. De plus, ils ont suggéré que MnF<sub>2</sub> pur pourrait dissoudre jusqu'à 23 % molaire de NaF. Ces deux solutions solides se décomposent entièrement lors de la formation du composé NaMn<sub>2</sub>F<sub>5</sub> à 610°C.

Barbalat et Védrine [11] ont repris l'examen du diagramme de phases NaF-MnF<sub>2</sub>. Tout d'abord, ils indiquent qu'ils n'ont retrouvé qu'un seul des deux composés rapportés dans la littérature, à savoir NaMnF<sub>3</sub>. Malgré des trempes effectuées dans l'azote liquide dans la zone de stabilité thermique indiquée par les auteurs russes Belyaev et Revina, ils n'ont pas réussi à obtenir le composé NaMn<sub>2</sub>F<sub>5</sub>. Cependant, leurs expériences ont permis de mettre en évidence un nouveau composé intermédiaire, de formule NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, qui n'avait pas été signalé dans les travaux antérieurs. Cette découverte a conduit Barbalat et Védrine à reconsidérer l'étude du système binaire NaF-MnF<sub>2</sub>. En conséquence, ils ont décidé de mener une analyse thermique différentielle (ATD) sur une plage de concentrations allant de 50 à 100 % molaire de MnF<sub>2</sub>. Cette approche leur a permis d'explorer plus en détail la gamme de concentrations où des variations significatives peuvent se produire et de vérifier la présence éventuelle d'autres composés intermédiaires non mentionnés dans la littérature existante. L'examen du diagramme de phases montre que, hormis NaMnF<sub>3</sub>, un autre composé (NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub>) est présent. Cependant, NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub> n'est stable qu'au-dessus de 522°C et se décompose par réaction péritectique à 750°C. Un point invariant identifié à 553°C correspond à une transformation polymorphique de NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub>. Le diagramme de phases expérimental NaF-MnF<sub>2</sub> révèle que NaMnF<sub>3</sub> fond de manière congruente à 770°C. Un eutectique se forme à 743°C et 57,5 % molaire de MnF<sub>2</sub>, et est suivi d'une réaction péritectique (impliquant NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub>) à 750°C et

63 % molaire de  $\text{MnF}_2$ . Enfin, le  $\text{MnF}_2$  pur fond à  $920^\circ\text{C}$ .

Dans une étude antérieure portant sur le système binaire  $\text{NaF-MnF}_2$  et réalisée par Cousseins [106], la température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel. Selon cet auteur, tous les composés obtenus dans son étude étaient très bien cristallisés, et ont été analysés par radiocristallographie. Cousseins a réussi à obtenir un seul composé intermédiaire,  $\text{NaMnF}_3$ . Ce composé a été préparé en maintenant à  $700^\circ\text{C}$  pendant 6 heures un mélange équimoléculaire des deux sels  $\text{NaF}$  et  $\text{MnF}_2$ . L'auteur mentionne que son expérience a été menée sur une plage de températures allant de  $500$  à  $800^\circ\text{C}$ , avec un rapport moléculaire  $\text{NaF/MnF}_2$  variant de  $0,5$  à  $8$ . Cela correspond à une composition comprise entre  $11,1$  et  $66,7$  % molaire de  $\text{MnF}_2$ . Ces résultats ne contredisent pas la découverte du composé  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$  rapportée par Barbalat et Védérine [11], car ce composé correspond à une concentration de  $75$  % molaire de  $\text{MnF}_2$ . Cependant, ils prouvent qu'il n'existe pas de composé  $\text{NaMn}_2\text{F}_5$  (dont la composition serait  $66,7$  % molaire de  $\text{MnF}_2$ ) contrairement à ce qui a été rapporté par Belyaev et Revina. Dans ce travail, nous avons considéré deux composés intermédiaires pour le système binaire  $\text{NaF-MnF}_2$ , à savoir  $\text{NaMnF}_3$  et  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$ , chacun possédant deux allotropes. La transition polymorphe de  $\text{NaMnF}_3$  est abordée dans la section suivante. Dans ce système binaire, aucune solution solide riche en  $\text{MnF}_2$  n'a été introduite. En effet, le liquidus expérimental de  $\text{MnF}_2$  est bien reproduit ; ce qui indique que la solubilité à l'état solide de  $\text{NaF}$  dans  $\text{MnF}_2$  est négligeable.

### 5.2.2.1 Composé intermédiaire $\text{NaMnF}_3$

Plusieurs composés intermédiaires existent dans les systèmes binaires modélisés dans le cadre de ce travail. Connaître précisément la structure cristalline et le groupe d'espace de ces composés est essentiel pour déterminer si un domaine d'homogénéité entre deux phases de formules chimiques similaires existe, ainsi que la possibilité de formation d'une solution solide complète si les deux composés possèdent le même groupe d'espace. Pour ce faire, une revue de la littérature a été effectuée pour la structure cristalline et le groupe d'espace de chaque composé intermédiaire.

Dans l'étude de Simanov et al. [112], la structure du composé  $\text{NaMnF}_3$  a été examinée à l'aide de la diffraction des rayons X. Ce composé a été obtenu sous forme de poudre cristalline fine, de couleur rose pâle, en utilisant une solution de chlorure de manganèse agissant sur une solution de fluorure de sodium ( $3\text{NaF(s)} + \text{MnCl}_2\text{(s)} \rightarrow \text{NaMnF}_3\text{(s)} \downarrow + 2\text{NaCl(s)}$ ). Le faible niveau de solubilité du composé a conduit à sa précipitation. L'étude de Simanov et al. a utilisé la méthode de poudre pour l'analyse des rayons X, avec des caméras. Ces équipements ont permis de capturer des photographies de diffraction qui ont été utilisées pour déterminer

les paramètres cristallographiques. L'étude a révélé que  $\text{NaMnF}_3$  cristallise selon une structure de type perovskite, similaire à celle de  $\text{CaTiO}_3$ . Les analyses ont montré que  $\text{NaMnF}_3$  présente une cellule monoclinique pseudo-cubique, avec des paramètres de maille mesurés à  $a = c = 3,997 \text{ kX}$ ,  $b = 3,992 \text{ kX}$ , et  $\beta = 91^\circ 57'$  (où  $1 \text{ kX}$  équivaut à  $1,00202 \text{ \AA}$  [113]). En revanche, les paramètres de la grande cellule rhombique sont  $a = 11,114 \text{ kX}$ ,  $b = 7,984 \text{ kX}$ , et  $c = 11,497 \text{ kX}$ . Cette grande cellule permet d'expliquer la présence de lignes de diffraction supplémentaires, qui semblent être des superstructures par rapport aux lignes principales de la cellule monoclinique pseudo-cubique. Cousseins [106] a également examiné la structure de  $\text{NaMnF}_3$  lors de son étude du système binaire  $\text{NaF-MnF}_2$  par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction ont été réalisés en transmission avec un montage Seeman-Bohlin, utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), isolée par un monochromateur à cristal courbé. Selon ces résultats, le composé  $\text{NaMnF}_3$  présente une structure rhomboédrique. Dans l'étude de Francesco et al. [114], des cristaux de  $\text{NaMnF}_3$  ont été obtenus en mélangeant des quantités stœchiométriques de  $\text{NaF}$  et  $\text{MnF}_2$ , puis en effectuant un chauffage dans un tube de platine scellé. Les analyses de diffraction des rayons X ont indiqué que  $\text{NaMnF}_3$  possède une structure orthorhombique avec le groupe d'espace centrosymétrique  $D_{2h}^{16}$  ( $\text{Pbnm}$ ). Les spectres infrarouge (IR) et Raman ont montré respectivement 22 et 17 bandes, confirmant cette symétrie. Dans l'étude de Brown-Acquaye et Lane publiée en 1981 [115], la structure de  $\text{NaMnF}_3$  a été étudiée en utilisant des spectres IR et Raman pour des cristaux uniques. Ces cristaux ont été obtenus de la même façon que pour Francesco et al. (i.e. par la technique de Stockbarger). Des quantités stœchiométriques de fluorure de sodium et de difluorure de manganèse ont été séchées, placées dans un creuset en carbone, et chauffées dans un tube en platine. Les spectres IR et Raman ont été enregistrés à  $300 \text{ K}$  et  $77 \text{ K}$ , révélant la présence de 22 bandes en IR et 17 bandes en Raman ; ce qui est en accord avec le groupe d'espace centrosymétrique  $D_{2h}^{16}$  ( $\text{Pbnm}$ ). L'étude de Brown-Acquaye et Lane a confirmé que  $\text{NaMnF}_3$  a une structure orthorhombique. Dans l'étude de Ratuszna et al. [116], la structure de  $\text{NaMnF}_3$  à température ambiante a été analysée en détail. Des cristaux de  $\text{NaMnF}_3$  ont été préparés par une méthode de Bridgman modifiée, impliquant un mélange stœchiométrique de  $\text{NaF}$  et  $\text{MnF}_2$  fondu à  $1233 \text{ K}$  dans une atmosphère d'argon. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Syntex P21 et de radiations  $\text{Mo } K\alpha$ , permettant de déterminer les paramètres de maille et de confirmer le groupe d'espace. Les résultats montrent que  $\text{NaMnF}_3$  possède une structure orthorhombique avec le groupe d'espace  $\text{Pnma}$ . Les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont entourés de six ions  $\text{F}^-$ , formant un octaèdre légèrement déformé, avec des distances  $\text{Mn-F}$  variant entre  $2,105$  et  $2,123 \text{ \AA}$ . Les cations  $\text{Na}^+$ , quant à eux, sont déplacés de leur position idéale le long de la direction  $[101]$ , et sont entourés par quatre ions fluorure à des distances variant entre  $2,294$  et  $2,366 \text{ \AA}$ . La structure est déformée par rapport à l'arrangement idéal cubique perovskite,

principalement en raison de l'inclinaison des octaèdres  $\text{MnF}_6$ . Cette inclinaison, combinée à la déformation des octaèdres et au déplacement des cations  $\text{Na}^+$ , conduit à une structure orthorhombique unique. Pnma et Pbnm désignent le même groupe d'espace (62) dans les Tables internationales de cristallographie. La différence réside dans la définition des axes. Pnma utilise un axe  $x$  perpendiculaire à un plan de glissement  $n$ , un axe  $y$  perpendiculaire à un plan miroir, et un axe  $z$  perpendiculaire à un plan de glissement  $a$ . Pbnm est une configuration non standard du même groupe avec des axes définis différemment mais conservant la même symétrie [117].

Katrusiak et Ratuszna [118] ont étudié les transitions de phase et la structure des cristaux de  $\text{NaMnF}_3$  en fonction de la température. Il s'agissait de déterminer la dépendance en température de la structure et des paramètres de maille de  $\text{NaMnF}_3$ . Des cristaux de  $\text{NaMnF}_3$  ont été obtenus par la méthode de Bridgman, produisant des échantillons transparents avec une teinte rose pâle. La pureté des réactifs utilisés pour la synthèse n'a pas été mentionnée, mais des précautions ont été prises pour éviter la formation de cristaux jumeaux. Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée pour des cristaux uniques et en poudre, à l'aide d'un diffractomètre modifié DRON utilisant une radiation  $\text{FeK}\alpha$ . L'analyse thermique différentielle (ATD) a également été utilisée pour étudier la stabilité de la structure orthorhombique de  $\text{NaMnF}_3$ . Ces mesures ont montré des pics de transformation à 964K lors du chauffage et à 954K lors du refroidissement, indiquant une transition de phases du premier ordre. La température de fusion a été observée à 1043K lors du chauffage et à 1021K lors du refroidissement, révélant une hystérèse thermique. La température de fusion lors du refroidissement est influencée par le phénomène de surfusion, qui correspond à un retard dans le processus de cristallisation. L'analyse par diffraction des rayons X a montré qu', au fur et à mesure que la température augmentait, la différence entre les paramètres de maille  $a$  et  $b$  diminuait jusqu'à ce que ces deux paramètres deviennent égaux à environ 970K. À cette température, les angles de la sous-cellule pseudocubique deviennent égaux et l'angle  $\beta$  atteint  $90^\circ$ , indiquant ainsi la formation d'une phase cubique. Cette température de 970K est très proche de celle obtenue (964K) par ATD lors du chauffage, confirmant ainsi les résultats des analyses thermiques et structurales. L'étude de Katrusiak et Ratuszna [118] est fondamentale pour établir que  $\text{NaMnF}_3$  subit une transition polymorphique à une température de 964K (i.e.  $691^\circ\text{C}$ ) d'une structure orthorhombique perovskite vers une structure cubique perovskite.

La température de fusion de  $\text{NaMnF}_3$ , telle que mesurée par Belyaev et Revina [9], est de  $762^\circ\text{C}$ , et a été obtenue par analyse visuelle-polythermique et par analyse thermique. Dans une autre étude [5] portant sur l'examen du système quaternaire réciproque  $\text{NaCl-KCl-NaMnF}_3\text{-KMnF}_3$  à l'aide des mêmes techniques d'analyse, ces auteurs ont confirmé ce point de fusion de  $762^\circ\text{C}$ ; ce qui démontre la cohérence de leurs résultats. Barbalat et Védrine [11] ont

rapporté pour  $\text{NaMnF}_3$  une température de fusion de  $770^\circ\text{C}$  obtenue par analyse thermique différentielle. Cette valeur concorde avec celle de Katrusiak et Ratuszna [118], obtenue à l'aide de la même technique et très voisine si on considère la valeur obtenue lors du chauffage ( $1043\text{K}$  /  $770^\circ\text{C}$ ). Cependant, la valeur obtenue par ces auteurs lors du refroidissement est significativement plus basse ( $1021\text{K}$  /  $748^\circ\text{C}$ ). Dans le diagramme de phases binaire  $\text{NaF-MnF}_2$ , pour la gamme de compositions allant de 0 à 50 % molaire de  $\text{MnF}_2$ , seules les données expérimentales de Belyaev et Revina sont disponibles. Par souci de cohérence, nous avons utilisé dans ce travail la température de fusion mesurée par ces mêmes auteurs pour le composé  $\text{NaMnF}_3$ .

Les valeurs de  $\Delta H_{298,15\text{K}}^\circ$  et  $S_{298,15\text{K}}^\circ$  pour l'allotrope de haute température de  $\text{NaMnF}_3$  ont été optimisées pour reproduire au mieux la température de fusion expérimentale de  $762^\circ\text{C}$  ainsi que la concavité du liquidus reliant les deux points eutectiques (calculés à  $691^\circ\text{C}$  et 33,9 % molaire de  $\text{MnF}_2$ , et à  $741^\circ\text{C}$  et 61,7 % molaire de  $\text{MnF}_2$ ). L'enthalpie de transition solide-solide a été estimée en se basant sur le composé  $\text{NaMgF}_3$ , qui subit la même transition polymorphique que  $\text{NaMnF}_3$ , passant d'une structure pérovskite orthorhombique à une structure pérovskite cubique à  $1051\text{K}$ . L'enthalpie de transition solide-solide de  $\text{NaMgF}_3$  est de  $2300\text{ J/mol}$  [119] ; ce qui correspond donc à une entropie de transition de  $2,188\text{ J/mol-K}$ . En utilisant la même valeur d'entropie de transition, on obtient une enthalpie de transition de  $2109\text{ J/mol}$  pour  $\text{NaMnF}_3$  à  $964\text{K}$ . Étant donné qu'il n'existe pas à notre connaissance de mesures expérimentales de la capacité calorifique  $C_p$  de  $\text{NaMnF}_3$ , celle-ci a été estimée à partir de la loi de Kopp-Neumann, consistant à additionner les équations (en fonction de la température) des capacités calorifiques de  $\text{NaF}$  solide et  $\text{MnF}_2$  solide. La même expression de  $C_p$  (en fonction de la température) a été utilisée pour les deux allotropes de  $\text{NaMnF}_3$ . Toutes ces considérations ont conduit au choix des propriétés thermodynamiques présentées dans le tableau 5.2.

TABLEAU 5.2 Propriétés thermodynamiques des deux allotropes de  $\text{NaMnF}_3$

Propriété	Valeur
$\Delta H_{298,15\text{K}}^\circ$ correspondant à ( $s_1$ )	-1 457 210,0 J/mol
$S_{298,15\text{K}}^\circ$ correspondant à ( $s_1$ )	127,8100 J/mol-K
$C_p(T)$ (298,15 - 1203K)	$158,9 + 0,0117 \cdot T - 867,373 \cdot T^{-0,5} + 201246,9 \cdot T^{-2}$ (J/mol-K)
$\Delta H_{trans(solide-solide)}$	2109,2 J/mol
Température de transition solide-solide	964K ( $691^\circ\text{C}$ )
Température de fusion	1034K ( $761^\circ\text{C}$ )

### 5.2.2.2 Composé intermédiaire $\text{NaMn}_3\text{F}_7$

La recherche portant sur le composé intermédiaire  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$  est très limitée. Dans son étude du diagramme de phases binaire  $\text{NaF-MnF}_2$ , Barbalat [11] a analysé ce composé par diffraction des rayons X et a identifié deux allotropes distincts : une forme haute température ( $\beta$ ) et une forme basse température ( $\alpha$ ). Selon cet auteur, la forme  $\beta$  peut s'indexer dans le système hexagonal avec les paramètres de maille  $a = 7,427 \text{ \AA}$  et  $c = 8,957 \text{ \AA}$ . Quant à la forme  $\alpha$ , elle est très proche de la précédente mais présente une structure légèrement différente nécessitant un doublement des paramètres de maille ( $a = 14,81 \text{ \AA}$  et  $c = 17,78 \text{ \AA}$ ).

Les valeurs de  $\Delta H_{298,15K}^o$  et  $S_{298,15K}^o$  pour  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$  ont été optimisées de manière à reproduire avec précision la température de fusion incongruente expérimentale de ce composé (déterminée par Barbalat à  $750^\circ\text{C}$ ) ainsi que la température d'apparition de  $522^\circ\text{C}$ . L'enthalpie de transition solide-solide ( $\Delta H_{\text{trans}(\text{solide-solide})}$ ) a été ajustée pour reproduire la température de transition solide-solide expérimentale de  $553^\circ\text{C}$  sans compromettre la précision du point de fusion. Puisqu'il n'existe pas à notre connaissance de mesures expérimentales de la capacité calorifique de  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$ , celle-ci a été estimée à l'aide de l'approximation de Kopp-Neumann. La même équation de  $C_p$  a été utilisée pour les deux allotropes. Toutes ces considérations ont conduit au choix des propriétés thermodynamiques présentées dans le tableau 5.3 :

TABLEAU 5.3 Propriétés thermodynamiques des deux allotropes de  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$

Propriété	Valeur
$\Delta H_{298,15K}^o$ correspondant à ( $s_1$ )	-3 151 766,2 J/mol
$S_{298,15K}^o$ correspondant à ( $s_1$ )	317,0000 J/mol-K
$C_p(T)$ (298,15 - 1203K)	$383,6 + 0,0117 \cdot T - 2602,119 \cdot T^{-0,5} + 1029671,9 \cdot T^{-2}$ (J/mol-K)
$\Delta H_{\text{trans}(\text{solide-solide})}$	2000,0 J/mol
Température d'apparition	795K ( $522^\circ\text{C}$ )
Température de transition solide-solide	826K ( $553^\circ\text{C}$ )
Température de fusion incongruente	1023K ( $750^\circ\text{C}$ )



Les enthalpies de formation à 0K des composés intermédiaires et des composés purs sont disponibles dans les bases de données publiques OQMD (Open Quantum Materials Database) [82] et Materials Project [83]. Ces données proviennent de calculs fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Afin de faciliter la comparaison, les variations d'enthalpie à 0K ( $\Delta_r H_0^\circ$ ) des réactions  $\text{NaF(s)} + \text{MnF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{NaMnF}_3\text{(s}_1\text{)}$  (formation du composé  $\text{NaMnF}_3\text{(s}_1\text{)}$  appartenant au groupe d'espace  $D_{2h}^{16}$  (Pbm $\bar{n}$ /Pnma)) et  $\text{NaF(s)} + 3\text{MnF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{NaMn}_3\text{F}_7\text{(s}_1\text{)}$  (formation du composé  $\text{NaMn}_3\text{F}_7\text{(s}_1\text{)}$  de structure cristalline inconnue) ont été déterminées à partir des enthalpies standard de formation de chaque composé pur à 0K. Les calculs des variations d'enthalpie de ces deux réactions à 298,15K ( $\Delta_r H_{298}^\circ$ ) ont été effectués à l'aide du logiciel FactSage en utilisant la base de données thermodynamiques développée. Les enthalpies standard de formation à 298,15K de  $\text{MnF}_2$  et des composés intermédiaires proviennent de ce travail, tandis que celle de NaF est issue de la base de données JANAF [103]. Le Tableau 5.4 présente l'ensemble des valeurs calculées ainsi que les calculs des écarts entre les variations d'enthalpie à 298,15K et à 0K pour les deux réactions considérées.

TABLEAU 5.4 Variations d'enthalpie à 298,15K et 0K pour les réactions de formation des composés intermédiaires du système binaire NaF-MnF<sub>2</sub>

Réaction	$\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_0^\circ$ [82] (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_0^\circ$ [83] (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_{298}^\circ - \Delta_r H_0^\circ$ [82] (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_{298}^\circ - \Delta_r H_0^\circ$ [83] (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{NaF(s)} + \text{MnF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{NaMnF}_3\text{(s}_1\text{)}$	-32,5	-4,1	0,3	-28,4	-32,8
$\text{NaF(s)} + 3\text{MnF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{NaMn}_3\text{F}_7\text{(s}_1\text{)}$	-29,2	-4,2	N/D	-25,0	N/D

### 5.2.2.3 Paramètres d'optimisation

L'enthalpie de mélange du système binaire NaF-MnF<sub>2</sub> a été estimée de la même manière que pour le système binaire LiF-MnF<sub>2</sub> en utilisant la technique d'Østvold. Les mesures expérimentales de l'enthalpie de mélange liquide-liquide pour les systèmes (NaF + BaF<sub>2</sub>), (NaF + SrF<sub>2</sub>) et (NaF + MgF<sub>2</sub>) proviennent de la même étude que celles réalisées pour les systèmes binaires analogues à base de LiF [109]. De plus, les données expérimentales pour les systèmes (NaF + CaF<sub>2</sub>) [110] et (NaF + CdF<sub>2</sub>) [111] proviennent également des mêmes études que celles relatives aux systèmes binaires analogues à base de LiF. Pour les raisons évoquées précédemment, les cinq mesures expérimentales d'enthalpie de mélange disponibles ont été prises en compte simultanément pour effectuer une régression linéaire en fonction du paramètre  $\delta_{12}$ . Ainsi, la valeur de  $\Delta H_m^{LL}$  estimée à  $T = 1354$  K pour le liquide binaire (60 % molaire NaF + 40 % molaire MnF<sub>2</sub>) est de -14831 J/mol. Les enthalpies expérimentales de

mélange liquide-liquide des systèmes ( $\text{NaF} + \text{MF}_2$ ) avec  $M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{ou Sr}$  à  $T = 1354\text{K}$  et 40 % molaire de  $\text{MF}_2$  en fonction du paramètre  $\delta_{12}$ , ainsi que la valeur estimée pour le liquide binaire  $\text{NaF-MnF}_2$  aux mêmes composition et température sont représentées sur la figure 5.6.

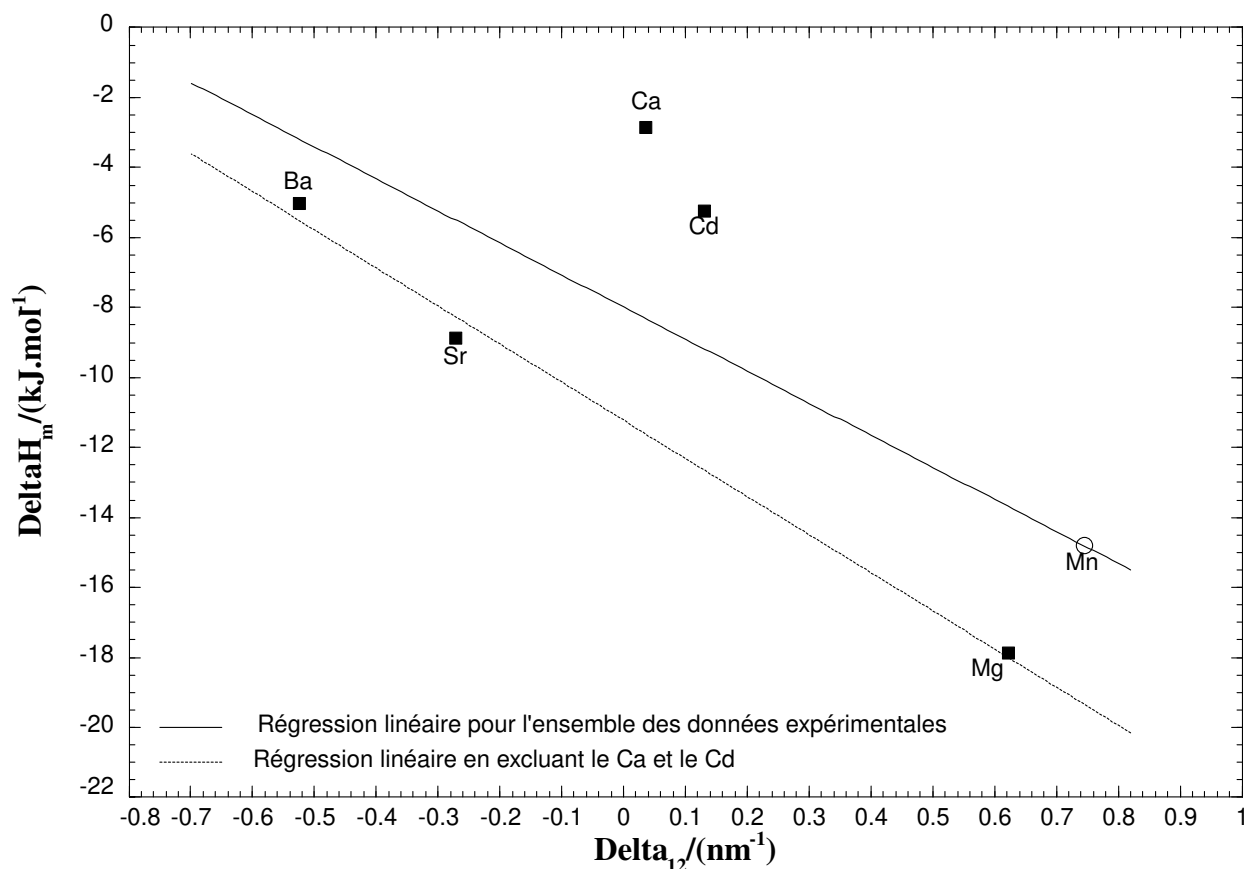


FIGURE 5.6 Enthalpie expérimentale de mélange liquide-liquide du système ( $\text{NaF} + \text{MF}_2$ ) (avec  $M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{ou Sr}$ ) à  $T = 1354\text{K}$  et 40 % molaire de  $\text{MF}_2$  en fonction du paramètre  $\delta_{12}$ , et estimation de l'enthalpie de mélange liquide-liquide du système ( $\text{NaF} + \text{MnF}_2$ ) à  $T = 1354\text{K}$  et 40 % molaire de  $\text{MnF}_2$

Pour reproduire l'ensemble des données expérimentales disponibles pour le système binaire  $\text{NaF-MnF}_2$ , un paramètre constant de la forme  $a + b \times T$  a été nécessaire dans un premier temps. Tout comme pour le système  $\text{LiF-MnF}_2$ , le paramètre enthalpique  $a$ , de signe négatif, a été utilisé pour reproduire l'enthalpie de mélange liquide-liquide estimée à 40 % molaire de  $\text{MnF}_2$ . Ensuite, le paramètre entropique  $b$  a permis d'ajuster l'énergie de Gibbs du liquide pour mieux reproduire les deux plateaux eutectiques expérimentaux. Deux paramètres compositionnels ont également été requis : un, positif, du côté de  $\text{NaF}$ , pour élever le liquidus de  $\text{NaF}$ , et un autre, négatif, du côté de  $\text{MnF}_2$ , pour abaisser le liquidus de  $\text{MnF}_2$ . L'énergie de

Gibbs optimisée de la réaction (3.1) est :

$$\Delta g_{\text{NaMn}/\text{F}_2} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -20731,1 + 9,0000 (T/K) + 3799,7 \chi_{\text{NaMn}} - 2449,8 \chi_{\text{MnNa}} \quad (5.13)$$

L'équation (5.13) a permis de reproduire l'ensemble des données expérimentales de diagramme de phases avec une grande précision, sans la présence d'une lacune de miscibilité liquide-liquide inverse à haute température, grâce au choix des nombres de coordination expliqué dans la section 5.2.1. Cependant, la valeur du terme entropique requis (-9,0000 J/mol-K) demeure élevée. L'amplitude de cette valeur est significativement plus grande que celles utilisées pour les systèmes binaires LiF-MnF<sub>2</sub> (-5,5600 J/mol-K) et KF-MnF<sub>2</sub> (-4,0000 J/mol-K). Comme mentionné précédemment, cela a entraîné pour le liquide binaire NaF-MnF<sub>2</sub> une forme en "M" plus marquée pour l'entropie de mélange  $\Delta S_m$ , atteignant même des valeurs négatives. Cependant, la valeur choisie de -9,0000 J/mol-K était indispensable pour reproduire de manière satisfaisante les données expérimentales disponibles. Le diagramme de phases NaF-MnF<sub>2</sub> calculé est comparé aux mesures issues de la littérature dans la figure 5.7. Sur la figure 5.8, un agrandissement a été appliqué entre 0 et 70 % molaire de MnF<sub>2</sub>, ainsi qu'entre 685°C et 700°C, afin de pouvoir distinguer les températures de l'eutectique et de la transition solide-solide pour NaMnF<sub>3</sub>, qui ne diffèrent que de quelques centièmes de degré.

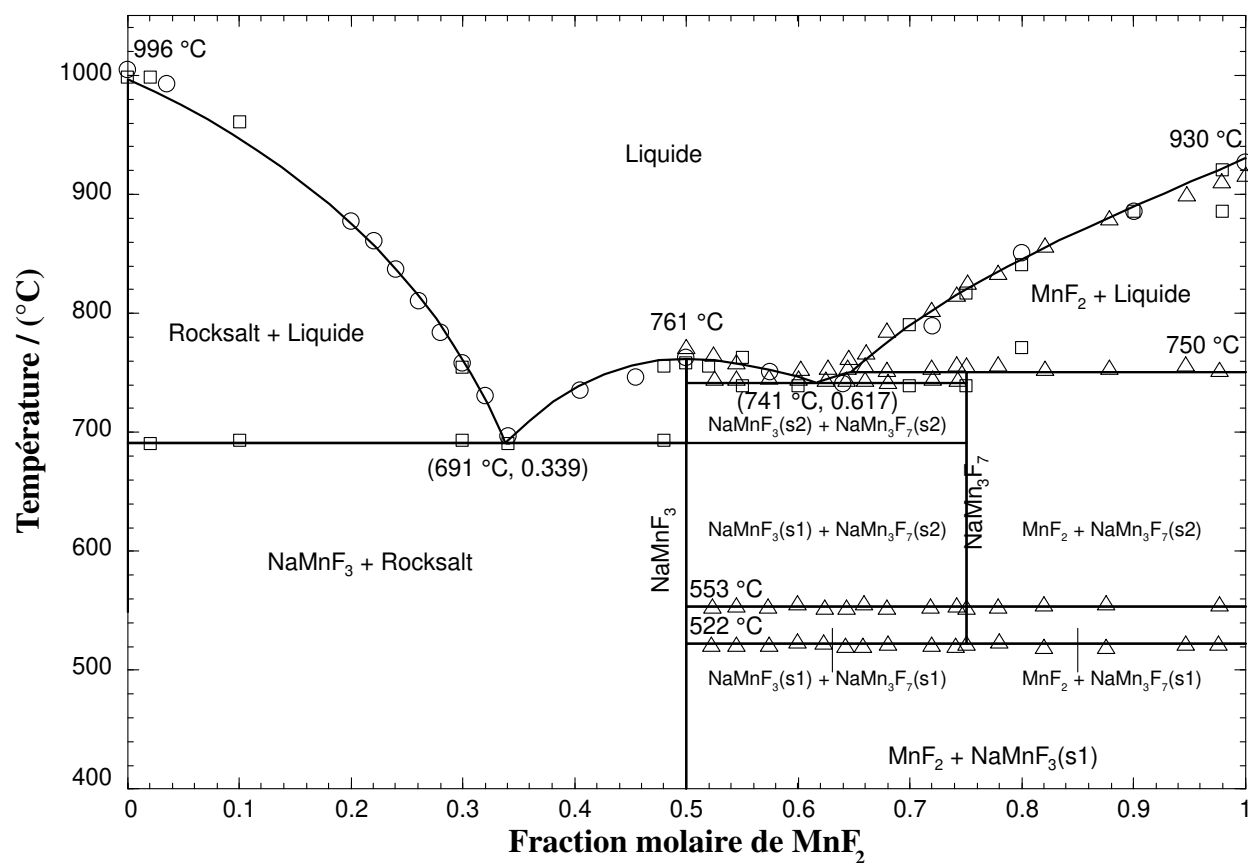


FIGURE 5.7 Diagramme de phases calculé pour le système NaF-MnF<sub>2</sub> à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina par analyse visuelle polythermique [2] (○), Belyaev et Revina par analyse thermique [9] (□), et Barbalat et Vedrine par analyse thermique [11] (△).

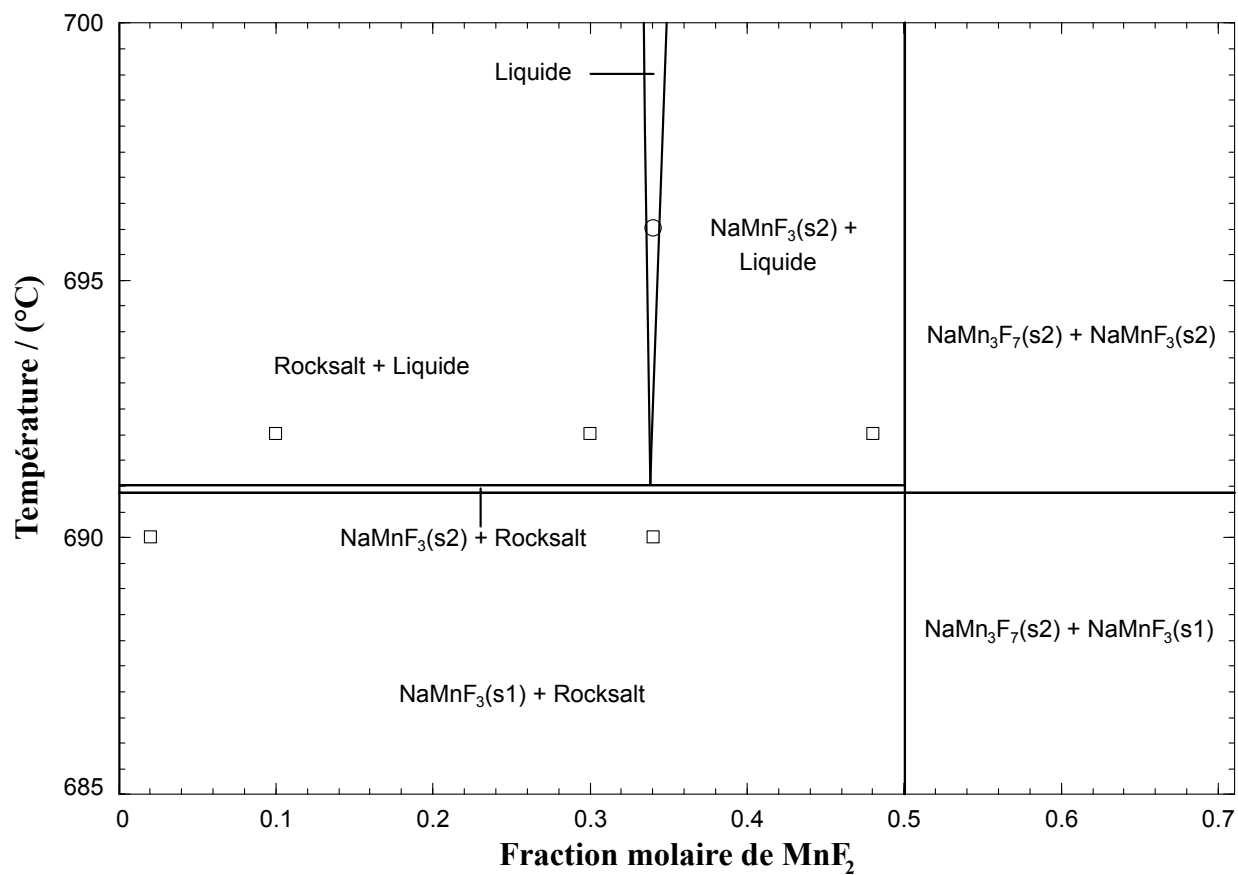


FIGURE 5.8 Zoom sur le plateau eutectique (691°C, 0,339), extrait de la figure 5.7 relative au diagramme de phases NaF-MnF<sub>2</sub>

### 5.2.3 Système binaire KF-MnF<sub>2</sub>

Belyaev et Revina [9] ont mesuré le diagramme de phases binaire KF-MnF<sub>2</sub> à l'aide de l'analyse thermique différentielle et de la méthode visuelle polythermique. Les conditions expérimentales sont identiques à celles précédemment décrites pour les systèmes binaires LiF-MnF<sub>2</sub> et NaF-MnF<sub>2</sub>, puisqu'il s'agit de la même étude. Deux composés distincts ont été observés : KMnF<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>. KMnF<sub>3</sub> fond de manière congruente à une température de 1032°C, tandis que K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub> fond de manière incongruente avec une température de décomposition péritectique de 795°C. Suite à l'observation de deux plateaux thermiques, l'un à 787°C et l'autre à 795°C, Belyaev et Revina ont conclu que K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub> subit une transformation polymorphe à une température proche de sa température de décomposition (787°C). Cependant, il est important de noter qu'aucune confirmation par diffraction des rayons X n'a été réalisée pour étayer cette hypothèse. Les auteurs ont rapporté la présence de deux eutectiques : un à 17 % molaire de MnF<sub>2</sub> et 743°C, et un autre à 84 % molaire de MnF<sub>2</sub> et 814°C. Ils ont souligné qu'aucune solution solide n'a été formée dans le système binaire KF-MnF<sub>2</sub>.

Simultanément, une étude menée par Cousseins [106] sur le même système a révélé la présence d'un composé intermédiaire supplémentaire, K<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, en plus des deux composés précédemment mentionnés. Le composé K<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>7</sub> a été identifié comme s'indexant dans le système tétragonal, avec des paramètres de maille  $a = 4,19 \text{ \AA}$  et  $c = 21,66 \text{ \AA}$ . Sa formation a lieu à une température d'environ 625°C. Le composé K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub> n'apparaît pas avant 550°C ; une analyse radiocristallographique a montré qu'il présente une structure quadratique avec des paramètres de maille  $a = 4,19 \text{ \AA}$  et  $c = 13,30 \text{ \AA}$ . Cousseins [106] n'a indiqué aucune transition polymorphe pour K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>. Quant au composé le plus stable, KMnF<sub>3</sub>, il présente une structure cubique de type pérovskite, et la valeur déterminée pour le paramètre de maille est  $a = 4,19 \text{ \AA}$ . L'analyse des différents travaux mentionnés ci-dessus nous a semblé suffisamment cohérente pour conclure à l'existence de trois composés définis (K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, et KMnF<sub>3</sub>) dans le système binaire KF-MnF<sub>2</sub>. Cette conclusion repose sur l'analyse par diffraction des rayons X de Cousseins [106].

Dans la littérature, et notamment dans l'article de Cousseins, la température de fusion du composé K<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>7</sub> n'est pas explicitement mentionnée. Cependant, d'après les observations de Belyaev et Revina [9] relatives à un plateau thermique à 787°C associé à une transition polymorphe de K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>, et en tenant compte de l'absence de cette transition lors de l'analyse radiocristallographique du composé K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub> effectuée par Cousseins, on peut raisonnablement suggérer que le premier plateau thermique à 787°C correspond à la température de décomposition péritectique de K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>, tandis que le second plateau thermique à 795°C correspond à la décomposition péritectique de K<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>7</sub>. Si le composé K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub> avait une

décomposition péritectique à 795°C (comme le suggèrent Belyaev et Revina), alors le composé  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$  aurait une décomposition eutectoïde à 787°C et cet arrêt thermique ne pourrait pas être observé à des compositions inférieures à 33,3 % molaire de  $\text{MnF}_2$  - composition de  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  (ce qui serait alors contraire aux observations de Belyaev et Revina).

### 5.2.3.1 Composé intermédiaire $\text{KMnF}_3$

Chelkowski et al. [120] ont étudié en détail la structure cristalline de  $\text{KMnF}_3$ . Ce composé a été obtenu à l'aide de deux méthodes principales. La première méthode, une méthode Bridgman modifiée, consistait à préparer des cristaux uniques de  $\text{KMnF}_3$  à partir de mélanges stœchiométriques de  $\text{KHF}_2$  et  $\text{MnF}_2$ , en utilisant une croissance à partir d'un flux de fusion. Les matériaux ont été chauffés jusqu'à 1050°C, et les cristaux ont été obtenus en refroidissant lentement les mélanges liquides à travers un gradient de température dans un four, avec un refroidissement initial très lent de 2 degrés par heure, qui a été progressivement augmenté jusqu'à 50 degrés par heure à 750°C. Toutes les opérations ont été réalisées dans une atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation. La deuxième méthode impliquait la précipitation de  $\text{KMnF}_3$  à partir de solutions aqueuses de portions pesées de  $\text{KF}$  et  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Le précipité obtenu a ensuite été séché puis fondu sous une atmosphère d'argon pour cristalliser le composé. Dans l'étude de Chelkowski et al. [120], l'expérience de diffraction des rayons X pour  $\text{KMnF}_3$  a été effectuée principalement sur une poudre. Les échantillons ont été préparés, montés dans une caméra avec l'axe (100) aligné parallèlement à l'axe de rotation, et les données ont été recueillies pour déterminer la structure cristalline. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre DRON-1 en utilisant un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$ . La méthode Weissenberg a également été utilisée pour obtenir les couches zéro et première. Les paramètres de maille ont été déterminés avec une grande précision en mesurant les réflexions à différents angles de Bragg ( $\theta$ ), et les données ont été extrapolées à un angle  $\theta = 90^\circ$  pour obtenir la valeur finale. Le paramètre de maille  $a$  déterminé pour  $\text{KMnF}_3$  est de  $4,186 \pm 0,001$  Å, et il a été confirmé que  $\text{KMnF}_3$  appartient au groupe d'espace cubique  $Pm\bar{3}m$ , typique des structures pérovskites. Cousseins [106] a pu obtenir le composé  $\text{KMnF}_3$  en chauffant un mélange équimoléculaire de  $\text{KF}$  et  $\text{MnF}_2$  à 650°C pendant deux heures. Selon ses résultats, ce composé possède une structure cubique de type pérovskite avec un paramètre de maille  $a = 4,19$  Å. Ces résultats sont en accord avec ceux de Chelkowski et al. La température de fusion de  $\text{KMnF}_3$ , mesurée par Belyaev et Revina, est de 1032°C [9]. Les valeurs de  $\Delta H_{298,15K}^\circ$  et  $S_{298,15K}^\circ$  pour  $\text{KMnF}_3$  ont été optimisées afin de reproduire au mieux cette température de fusion, le liquidus expérimental de  $\text{KMnF}_3$ , et l'eutectique mesuré dans la région acide (814°C, 84 % molaire de  $\text{MnF}_2$ ). Suite à l'absence de données expérimentales de capacité calorifique pour le composé  $\text{KMnF}_3$ , celle-ci a été estimée à l'aide de la loi de Kopp-Neumann.

Les propriétés thermodynamiques sélectionnées pour  $\text{KMnF}_3$  sont présentées dans le tableau 5.5.

TABLEAU 5.5 Propriétés thermodynamiques de  $\text{KMnF}_3$

Propriété	Valeur
$\Delta H_{298,15K}^\circ$	-1 489 400,0 J/mol
$S_{298,15K}^\circ$	142,5000 J/mol-K
$C_p(T)$ (298,15 - 1500K)	$158,3 + 0,0144 \cdot T - 414212,5 \cdot T^{-2} - 867,373 \cdot T^{-0,5}$ (J/mol-K)
Température de fusion	1305K (1032°C)

### 5.2.3.2 Composé intermédiaire $\text{K}_2\text{MnF}_4$

La structure cristalline de  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  a été étudiée par Babel et Herdtweck [121]. Des mélanges des sels constitutifs, dans un rapport molaire de 2 KF pour 1  $\text{MnF}_2$ , ont été tempérés dans des ampoules en platine scellées pendant une période prolongée (1 à 2 semaines) à des températures comprises entre 700 et 800°C. Les petits monocristaux obtenus, sélectionnés et identifiés par diffraction des rayons X, ont ensuite été étudiés à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles CAD4 utilisant un rayonnement  $\text{MoK}\alpha$ . Les paramètres de maille ont été déterminés par diffraction de poudres.  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  cristallise dans un groupe d'espace tétragonal (I4/mmm), avec des paramètres de maille  $a = 4,174 \text{ \AA}$  et  $c = 13,272 \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont très proches de celles obtenues par Cousseins [106] ( $a = 4,19 \text{ \AA}$  et  $c = 13,30 \text{ \AA}$ ). Il n'y a pas de mention de température à laquelle les mesures ont été effectuées, et les auteurs n'indiquent aucune transition polymorphe pour le composé. Les valeurs de  $\Delta H_{298,15K}^\circ$  et  $S_{298,15K}^\circ$  pour  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  ont été optimisées afin de reproduire au mieux la température de formation de 550°C et la température de décomposition péritectique de 787°C. La capacité calorifique a été estimée à l'aide de la loi de Kopp-Neumann. Les propriétés thermodynamiques sélectionnées pour  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  sont rassemblées dans le tableau 5.6.

TABLEAU 5.6 Propriétés thermodynamiques de  $\text{K}_2\text{MnF}_4$

Propriété	Valeur
$\Delta H_{298,15K}^\circ$	-2 046 962,6 J/mol
$S_{298,15K}^\circ$	221,0000 J/mol-K
$C_p(T)$ (298,15 - 1500K)	$204,3 + 0,0288 \cdot T - 414212,5 \cdot T^{-2} - 867,373 \cdot T^{-0,5}$ (J/mol-K)
Température d'apparition	823K (550°C)
Température de décomposition péritectique	1059K (786°C)



### 5.2.3.3 Composé intermédiaire $K_3Mn_2F_7$

La structure cristalline de  $K_3Mn_2F_7$  a été étudiée par Babel et Herdtweck [121], dans le cadre de la même étude que pour  $K_2MnF_4$ . Les paramètres de maille ont été déterminés par diffraction des rayons X à partir de monocristaux, révélant que  $K_3Mn_2F_7$  cristallise lui-aussi dans un groupe d'espace tétragonal (I4/mmm). Selon Babel et Herdtweck, les paramètres de maille sont  $a = 4,187 \text{ \AA}$  et  $c = 21,586 \text{ \AA}$ ; ce qui est très proche des résultats obtenus par Cousseins [106] ( $a = 4,19 \text{ \AA}$  et  $c = 21,66 \text{ \AA}$ ). Les valeurs de  $\Delta H_{298,15K}^\circ$  et  $S_{298,15K}^\circ$  pour  $K_3Mn_2F_7$  ont été optimisées afin de reproduire au mieux la température de formation de  $625^\circ\text{C}$  et la température de décomposition péritectique de  $795^\circ\text{C}$ . La capacité calorifique a été estimée à l'aide de la loi de Kopp-Neumann. Les propriétés thermodynamiques sélectionnées pour  $K_3Mn_2F_7$  sont indiquées dans le tableau 5.7.

TABLEAU 5.7 Propriétés thermodynamiques de  $K_3Mn_2F_7$

Propriété	Valeur
$\Delta H_{298,15K}^\circ$	-3 535 015,4 J/mol
$S_{298,15K}^\circ$	365,0000 J/mol-K
$C_p(T)$ (298,15 - 1500K)	$362,6 + 0,0433 \cdot T - 828425,0 \cdot T^{-2} - 1734,746 \cdot T^{-0,5}$ (J/mol-K)
Température d'apparition	898K ( $625^\circ\text{C}$ )
Température de décomposition péritectique	1070K ( $797^\circ\text{C}$ )

Les enthalpies de formation à 0K des composés intermédiaires et des composés purs sont disponibles dans les bases de données publiques OQMD (Open Quantum Materials Database) [82] et Materials Project [83]. Afin de faciliter la comparaison, les variations d'enthalpie à 0K ( $\Delta_r H_0^\circ$ ) des réactions  $\text{KF(s)} + \text{MnF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{KMnF}_3\text{(s)}$ ,  $2\text{KF(s)} + \text{MnF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{MnF}_4\text{(s)}$ , et  $3\text{KF(s)} + 2\text{MnF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7\text{(s)}$  ont été déterminées à partir des enthalpies standard de formation de chaque composé pur à 0K. Les composés intermédiaires ont été considérés dans leurs groupes d'espace respectifs pour les calculs de DFT : la structure cubique  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  pour  $\text{KMnF}_3$ , et la structure tétragonale  $\text{I4}/\text{mmm}$  pour  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  ainsi que pour  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$ . Les calculs des variations d'enthalpie des trois réactions à 298,15K ( $\Delta_r H_{298}^\circ$ ) ont été effectués à l'aide du logiciel FactSage en utilisant la base de données thermodynamiques développée. Les enthalpies standard de formation à 298,15K de  $\text{MnF}_2$  et des composés intermédiaires proviennent de ce travail, tandis que celle de KF est issue de la base de données JANAF [103]. Le Tableau 5.8 présente l'ensemble des valeurs calculées ainsi que les calculs des écarts entre les variations d'enthalpie à 298,15K et à 0K pour les trois réactions considérées.

TABLEAU 5.8 Variations d'enthalpie à 298,15K et 0K pour les réactions de formation des composés intermédiaires du système binaire KF-MnF<sub>2</sub>

Réaction	$\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_0^\circ$ [82] (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_0^\circ$ [83] (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_{298}^\circ - \Delta_r H_0^\circ$ [82] (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_{298}^\circ - \Delta_r H_0^\circ$ [83] (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{KF(s)} + \text{MnF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{KMnF}_3\text{(s)}$	-72,7	-35,7	-32,8	-37,0	-39,9
$2\text{KF(s)} + \text{MnF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{MnF}_4\text{(s)}$	-62,9	-39,8	-35,5	-23,1	-27,4
$3\text{KF(s)} + 2\text{MnF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7\text{(s)}$	-134,3	-74,1	-69,5	-60,2	-64,8

#### 5.2.3.4 Paramètres d'optimisation

L'enthalpie de mélange du liquide binaire KF-MnF<sub>2</sub> a été estimée à l'aide de la technique d'Østvold et à partir des mêmes études réalisées pour les systèmes LiF-MnF<sub>2</sub> et NaF-MnF<sub>2</sub> (et décrites précédemment) [109–111]. Une régression linéaire des enthalpies de mélange expérimentales pour les systèmes (KF + MF<sub>2</sub>) (avec M = Ba, Sr, Mg, Ca et Cd) en fonction du paramètre  $\delta_{12}$ , ainsi que la valeur de  $\Delta H_m^{LL}$  (-20076 J/mol) estimée à  $T = 1354$  K pour le liquide binaire (60 % molaire KF + 40 % molaire MnF<sub>2</sub>) sont représentées sur la figure 5.9.

Le système KF-MnF<sub>2</sub> est comparable aux deux autres systèmes LiF-MnF<sub>2</sub> et NaF-MnF<sub>2</sub> étudiés précédemment. Le même nombre de paramètres a été utilisé pour reproduire l'ensemble des points expérimentaux. Le paramètre enthalpique  $a$  constant, de signe négatif,

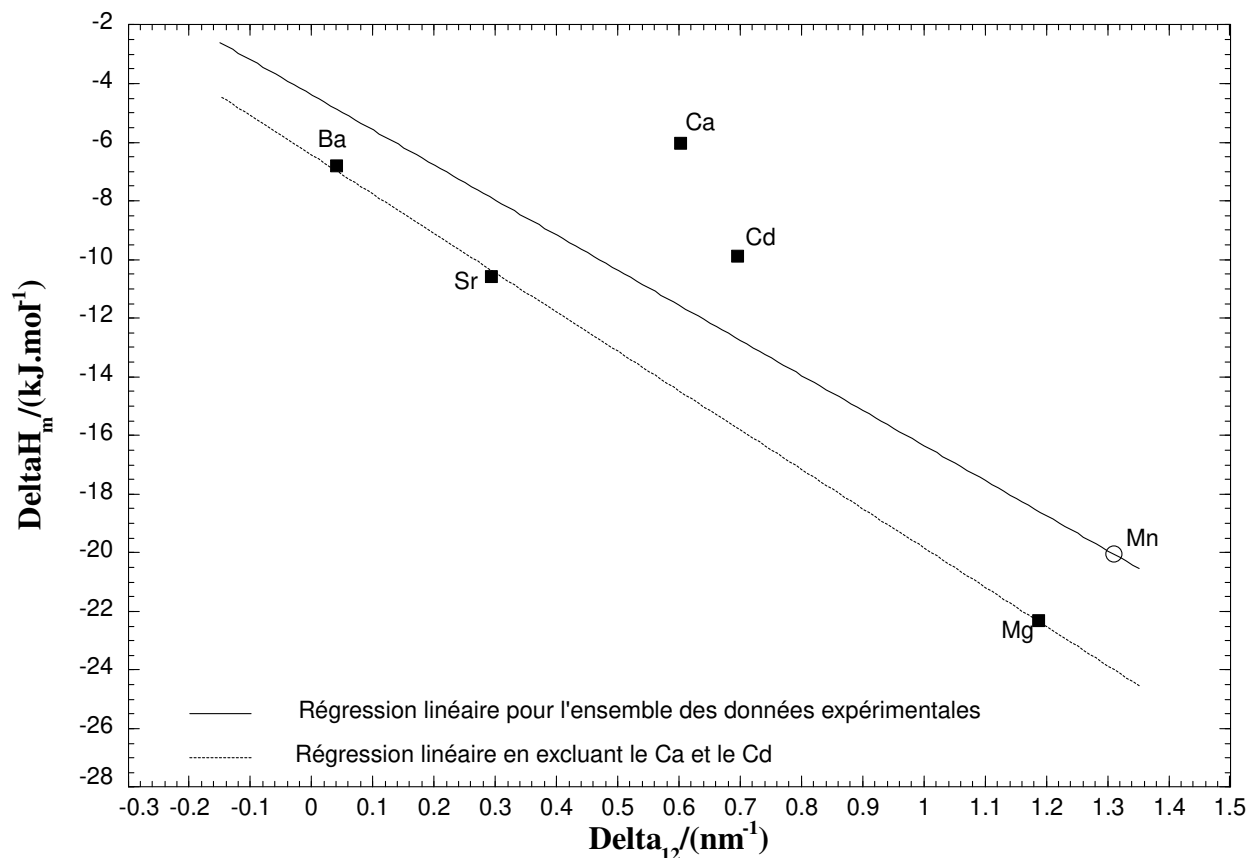


FIGURE 5.9 Enthalpie expérimentale de mélange liquide-liquide du système (KF + MF<sub>2</sub>) (avec M = Ba, Ca, Cd, Mg, ou Sr) à  $T = 1354\text{K}$  et 40 % molaire de MF<sub>2</sub> en fonction du paramètre  $\delta_{12}$ , et estimation de l'enthalpie de mélange liquide-liquide du système (KF + MnF<sub>2</sub>) à  $T = 1354\text{K}$  et 40 % molaire de MnF<sub>2</sub>

a été ajusté pour reproduire l'enthalpie de mélange liquide-liquide estimée à 40 % molaire de MnF<sub>2</sub>. Ensuite, le paramètre entropique  $b$  constant a été choisi pour ajuster l'énergie de Gibbs du liquide et reproduire au mieux les deux plateaux eutectiques observés expérimentalement. Deux paramètres supplémentaires compositionnels ont également été nécessaires : un (négatif) du côté de KF pour abaisser le liquidus de KF, et un autre (également négatif) du côté de MnF<sub>2</sub> pour abaisser le liquidus de MnF<sub>2</sub>. L'énergie de Gibbs optimisée de la réaction (3.1) est :

$$\Delta g_{\text{KMn/F}_2}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -22690,0 + 4,0000 (T/K) - 1600,0\chi_{\text{KMn}} - 7200,0\chi_{\text{MnK}} \quad (5.14)$$

Le diagramme de phases calculé pour le système binaire KF-MnF<sub>2</sub> est comparé aux données

expérimentales issues de la littérature dans la figure 5.10.

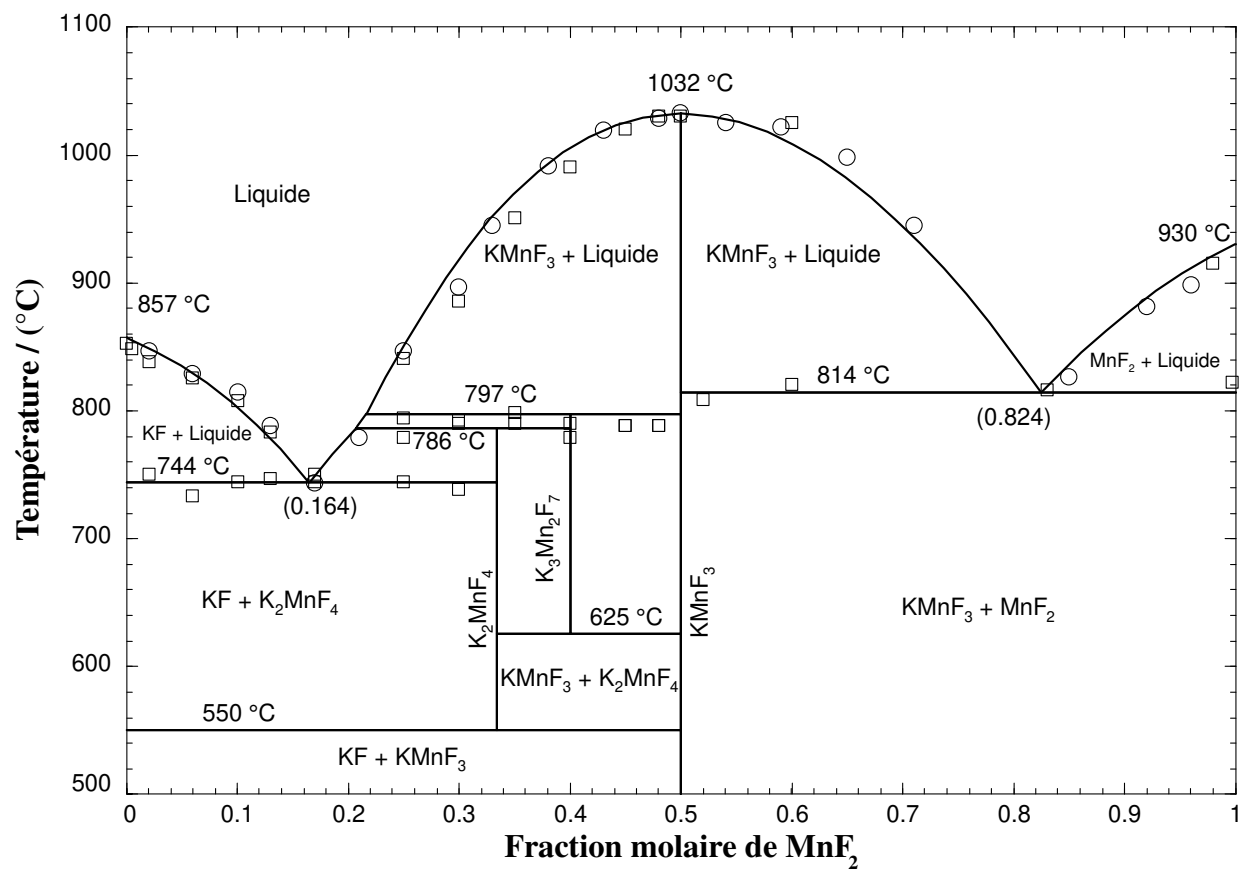


FIGURE 5.10 Diagramme de phases calculé pour le système KF-MnF<sub>2</sub> à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina par analyse visuelle polythermique [2] (○), et Belyaev et Revina par analyse thermique [9] (□).

### 5.2.4 Système binaire $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$

L'étude du système binaire  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$  menée par Ikrami et al. [12] vise à examiner les propriétés thermiques et structurales de ce système à l'aide de diverses techniques, notamment l'analyse thermique différentielle (ATD) et la diffraction des rayons X. Tout d'abord, le difluorure de manganèse anhydre ( $\text{MnF}_2$ ) a été synthétisé en faisant réagir du carbonate de manganèse basique ( $\text{MnCO}_3$ ) avec du fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) dans un rapport molaire de 1 pour 6 à une température de  $400^\circ\text{C}$ , suivi d'une fusion dans une atmosphère fluorée. Pour éviter la pyrohydrolyse de  $\text{MnF}_2$ , une analyse thermique différentielle a été réalisée dans une atmosphère contenant du fluorure d'hydrogène ( $\text{HF}$ ) et de l'hélium. L'ATD a été effectuée dans un environnement contrôlé, avec un four équipé d'un réchauffeur à résistance en graphite et des écrans en molybdène, utilisant des creusets en molybdène à paroi mince avec couvercles. Les températures ont été enregistrées avec précision à l'aide d'un thermocouple 5 %W/20 %Re, avec une marge d'erreur de  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Des substances de référence telles que  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{YF}_3$  et  $\text{BaF}_2$  ont été utilisées pour étalonner l'appareil. La reproductibilité des mesures était de  $\pm 3^\circ\text{C}$ , avec une évaporation moyenne des échantillons après l'ATD d'environ 0,5 % molaire. Ensuite, les équilibres de phases sous le solidus ont été étudiés en soumettant les échantillons à des recuits isothermes dans une atmosphère fluorée, suivis d'une trempe dans de l'eau glacée. L'analyse des phases a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre DRON-2.0 équipé d'un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  et d'un filtre Ni. Par ailleurs, une analyse optique cristalline a été menée à l'aide d'un microscope à polarisation MIN-8. Les indices de réfraction des échantillons, recuits et fusionnés, ont été mesurés avec une grande précision de  $\pm 0,001$  à l'aide de la méthode d'immersion statistique. Les résultats obtenus ont permis à Ikrami et al. [12] de tracer le diagramme de phases binaire  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$  sous la forme d'une lentille, révélant la formation d'une solution solide complète. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les échantillons de composition variable en  $\text{MnF}_2$  (entre 6 et 95 % molaire de  $\text{MnF}_2$ ), initialement recuits à  $850^\circ\text{C}$  puis trempés dans l'eau glacée, étaient monophasés, confirmant ainsi l'existence d'une solution solide complète. Les auteurs ont observé que les paramètres de maille suivaient la loi de Vegard, indiquant une variation proportionnelle à la composition de  $\text{MnF}_2$ .

#### 5.2.4.1 Paramètres d'optimisation

Étant donné que les deux composés  $\text{MnF}_2$  et  $\text{MgF}_2$  partagent la même structure cristalline de rutile et que les rayons cationiques de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sont très proches, la solution liquide a été considérée comme idéale. Ainsi, aucun paramètre d'interaction n'a été introduit pour le liquide binaire  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$ . La solution solide de type rutile, désignée sous le nom de C4, a

été optimisée pour mieux reproduire le liquidus et le solidus rapportés dans l'étude d'Ikrami et al. [12]. Cette solution solide a été modélisée à l'aide du "Compound Energy Formalism" (CEF). L'énergie de Gibbs optimisée de la solution solide (Mg, Mn)F<sub>2</sub> est :

$$g/(J \cdot mol^{-1}) = [y_{Mg^{2+}} \cdot g_{MgF_2}^{0,s} + y_{Mn^{2+}} \cdot g_{MnF_2}^{0,s}] + RT (y_{Mg^{2+}} \ln(y_{Mg^{2+}}) + y_{Mn^{2+}} \ln(y_{Mn^{2+}})) + (3500, 0 - 19, 8000T)y_{Mg^{2+}}y_{Mn^{2+}} \quad (5.15)$$

où  $y_{Mg^{2+}}$  et  $y_{Mn^{2+}}$  désignent les fractions de site cationique de Mg<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup>, respectivement.

Le diagramme de phases MgF<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> calculé est comparé aux mesures expérimentales disponibles dans la figure 5.11. Une lacune de miscibilité solide-solide symétrique (et centrée sur la composition 50 % molaire de MnF<sub>2</sub>) est prédite à basse température, en-dessous de 700°C. Dans une tentative d'optimisation précédente, les mesures d'Ikrami et al. [12] étaient un peu mieux reproduites grâce à l'introduction d'un paramètre supplémentaire L<sup>1</sup> dans l'équation (5.15) mais la lacune de miscibilité solide-solide prédite était alors asymétrique ; ce qui semblait peu probable, compte tenu du fait que les deux composés MgF<sub>2</sub> et MnF<sub>2</sub> ont un comportement très similaire.

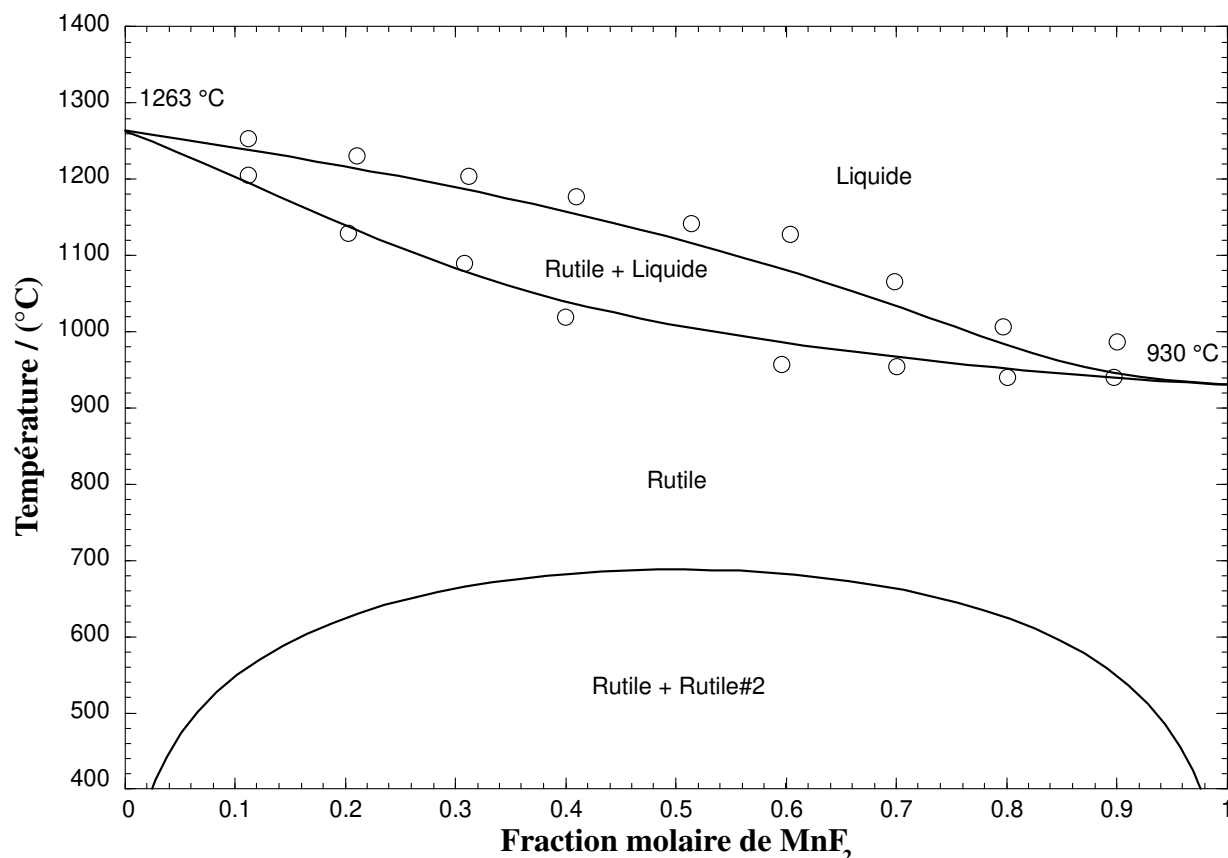


FIGURE 5.11 Diagramme de phases calculé pour le système  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Ikrami et al. par analyse thermique [12] (○).

### 5.2.5 Système binaire $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$

L'étude du système binaire  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$  a suivi la même méthodologie expérimentale que celle utilisée pour le système binaire  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$ , car il s'agit de la même publication scientifique [12]. L'analyse thermique différentielle (ATD) a été utilisée en combinaison avec la diffraction des rayons X (DRX). Tous les échantillons à haute température ont été mesurés par DRX après une trempe dans de l'eau glacée afin de figer leur structure cristalline. Dans le système binaire  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$ , deux solutions solides terminales ont été identifiées, avec des solubilités d'environ  $81 \pm 2$  % molaire de  $\text{MnF}_2$  dans  $\text{CaF}_2$ , et d'environ  $2 \pm 0,5$  % molaire de  $\text{CaF}_2$  dans  $\text{MnF}_2$ . Un eutectique impliquant ces deux solutions solides a été observé à 910°C et 84 % molaire de  $\text{MnF}_2$ . Pour des concentrations de  $\text{MnF}_2$  comprises entre 0 et 47 % molaire, des échantillons cubiques isotropes de solution solide de type fluorite ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_2$ ) ont été obtenus. Il a été constaté que le paramètre de maille diminuait de 5,463 Å (à  $x = 0$ ) à 5,372 Å (à  $x = 0,47$ ), tandis que l'indice de réfraction augmentait de 1,435 à 1,471, respectivement.

Dans la région allant de 50 à 70 % molaire de  $\text{MnF}_2$ , une nouvelle phase désignée par  $\gamma_1$  a été observée par Ikrami et al. [12] à des températures comprises entre 800 et 870°C. Cette phase présente une structure liée à celle de la fluorite, mais avec un dédoublement des lignes principales de diffraction et un reflet de superstructure. L'analyse structurale de cette phase montre qu'elle a une structure tétragonale, avec des paramètres de maille distincts, et sa composition est voisine de  $\text{CaMn}_2\text{F}_6$ . Une deuxième phase, désignée par  $\gamma_2$ , a été identifiée dans la gamme de compositions allant de 70 à 77 % molaire de  $\text{MnF}_2$  à 870°C. Aucune des phases  $\gamma_1$  ou  $\gamma_2$  n'a montré d'effets thermiques distincts lors des analyses thermiques différentielles ; ce qui suggère qu'elles ne sont probablement pas des phases d'équilibre. Selon Ikrami et al., ces phases se forment probablement lors du refroidissement rapide (trempe) de la solution solide de fluorite  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_2$ , et résultent de la réorganisation structurale de cette phase. Ces auteurs expliquent que les grandes différences de taille et de configuration des nuages électroniques des cations calcium et manganèse doivent favoriser cet effet. La solution solide  $\beta$  est associée à  $\text{MnF}_2$  mais non identifiée précisément par les auteurs. La frontière de séparation entre la région monophasique (fluorite) et la région diphasique (fluorite + rutile) change avec la baisse de la température de recuit ; elle a été observée à environ 80 % molaire de  $\text{MnF}_2$  à 870°C, puis à 75 % molaire de  $\text{MnF}_2$  à 800°C, et enfin à 58 % molaire de  $\text{MnF}_2$  à 740°C. Enfin, il a été observé que la phase  $\gamma_1$  se forme à des températures élevées, mais disparaît en dessous de 740°C, indiquant qu'elle n'est pas stable à basse température. Dans ce travail, nous avons considéré l'existence de deux solutions solides dans le diagramme de phases binaire  $\text{CaF}_2$ - $\text{MnF}_2$  : l'une ayant la structure fluorite et correspondant à l'allotrope de basse température ( $s_1$ ) de  $\text{CaF}_2$  (désignée  $\alpha$  par Ikrami et al.), et l'autre ayant la structure cotunnite et correspondant à l'allotrope de haute température ( $s_2$ ) de  $\text{CaF}_2$  (non rapportée par Ikrami et al.). Ce choix sera discuté en détail plus loin. La solution solide  $\beta$  de structure rutile est négligeable. Les auteurs ont mentionné une limite de solubilité de  $2 \pm 0,5$  % molaire de  $\text{CaF}_2$  dans  $\text{MnF}_2$  pour des températures comprises entre environ 850°C et 920°C, mais cela n'a été confirmé par aucune analyse. Ils se sont probablement basés sur le dernier point du plateau eutectique mesuré. Dans leur discussion, ils ont fait référence à une autre étude [122] indiquant que la solubilité de  $\text{CaF}_2$  dans  $\text{MnF}_2$  à température ambiante est d'environ 0,1 % molaire. Pour toutes ces raisons, nous avons considéré que la solution solide  $\beta$  (riche en  $\text{MnF}_2$ ) est négligeable, et que la solution solide  $\alpha$  (la fluorite) a une solubilité limite de  $81 \pm 2$  % molaire de  $\text{MnF}_2$  à 910°C, et diminuant lorsque la température baisse, comme le démontre l'analyse cristallographique d'Ikrami et al. [12]. De plus, comme nous l'avons déjà mentionné, une solution solide de cotunnite (correspondant à l'allotrope  $s_2$  de  $\text{CaF}_2$ ) a été introduite.



### 5.2.5.1 Enthalpie de mélange du liquide

Dans une étude [13] portant sur la mesure des tensions superficielles et des densités de systèmes binaires à base de  $\text{CaF}_2$  en mélange avec divers fluorures métalliques ( $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , et  $\text{BaF}_2$ ), les résultats obtenus ont été utilisés pour analyser les propriétés thermodynamiques des systèmes de sels fondus correspondants. Les mesures ont été effectuées sous une atmosphère d'argon purifié afin de prévenir toute contamination. Pour les mesures de densité, la méthode d'Archimède a été utilisée, en utilisant des bouées en platine de volumes différents pour minimiser l'effet de la tension superficielle sur le fil de suspension. Les bouées ont été immergées dans des sels fondus contenus dans un creuset en platine-rhodium, avec des températures mesurées par un thermocouple en platine-rhodium. La densité a été calculée en tenant compte de la flottabilité des bouées et de l'expansion thermique du platine. Pour les mesures de tension superficielle, les auteurs ont employé la méthode de la pression maximale de bulle, où un gaz d'argon purifié était soufflé dans le sel fondu à travers un tube capillaire en platine. La pression de la bulle a été mesurée avec un transducteur de pression calibré avec un manomètre, et la tension superficielle a ensuite été calculée à partir de la pression maximale observée. Les fluorures utilisés ont été préalablement déshydratés sous vide à  $180^\circ\text{C}$  pour garantir l'absence d'humidité. Les principales sources d'erreur incluaient la précision des mesures de volume des bouées, la balance, la température, ainsi que les impuretés des échantillons. Malgré ces défis, l'erreur totale pour la détermination des valeurs de tension superficielle a été estimée à moins de 1,18 %, et celle relative à la détermination des valeurs de densité a été estimée à moins de 0,21 %, assurant ainsi une grande fiabilité des résultats.

Les auteurs ont ensuite calculé les volumes molaires des liquides de fluorures binaires à l'aide de l'équation suivante :

$$V_M = \frac{M_1x_1 + M_2x_2}{\rho} \quad (5.16)$$

où :

$\rho$  : densité mesurée pour le liquide

$x_1, x_2$  : fractions molaires des composants 1 et 2, dont les masses moléculaires sont respectivement  $M_1$  et  $M_2$ .

Le volume en excès  $\Delta V_M$  a ensuite été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta V_M = V_M - (V_1^\circ x_1 + V_2^\circ x_2) \quad (5.17)$$

où  $V_i^\circ$  désigne le volume molaire du liquide pur  $i$ .

$\Delta V_M$  est lié à la variation d'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  du liquide, comme suit :

$$\Delta H_m = T \cdot \left( \frac{\alpha}{\beta} \right) \cdot \Delta V_M \quad (5.18)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  désignent respectivement le coefficient de dilatation thermique et la compressibilité isotherme. Pour évaluer  $\Delta H_m$ , ces constantes ont été extraites de l'étude précédente des mêmes auteurs [123].

Pour les liquides binaires  $\text{CaF}_2\text{-MF}_2$  (où  $M = \text{Mg, Sr, et Ba}$ ), les valeurs de  $\Delta V_M$  ont été évaluées à partir des mesures de densité effectuées à 50 % molaire de  $\text{MF}_2$  et à une température de 1550°C. À partir de ces valeurs, l'enthalpie de mélange du liquide a été estimée à -180 cal/mol pour  $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ , 60 cal/mol pour  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ , et 160 cal/mol pour  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ . Les auteurs ont étudié les systèmes  $\text{CaF}_2\text{-MF}$  (où  $M = \text{Li et Na}$ ) et les systèmes  $\text{CaF}_2\text{-MF}_2$  (où  $M = \text{Mg, Sr, et Ba}$ ). Seuls les cations divalents ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , et  $\text{Ba}^{2+}$ ) ont été pris en considération dans ces études, car ces résultats seront utilisés pour estimer l'enthalpie de mélange du liquide binaire  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$  à l'aide de la méthode d'Østvold décrite précédemment. Les cations monovalents ( $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ ) n'ont pas été inclus dans l'analyse, car ils ne sont pas pertinents pour cette estimation. Les mesures de la tension superficielle ont été utilisées pour établir une relation directe avec  $\Delta V_M$  dans les mélanges binaires à base de  $\text{CaF}_2$ . Les auteurs [13] ont trouvé que l'énergie d'interaction ( $\omega$ ), dérivée des mesures de la tension superficielle, est directement liée au volume de mélange d'excès. Plus précisément, une déviation positive ou négative de la tension superficielle par rapport aux valeurs calculées pour une solution idéale (i.e. sans volume d'excès) reflète directement une expansion ou une contraction du volume du mélange par rapport à ce qui serait attendu pour une solution idéale. Cette relation linéaire entre ces deux paramètres renforce la validité des résultats obtenus par les auteurs.

Les systèmes binaires  $\text{MgF}_2\text{-CaF}_2$  [124],  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$  [125] et  $\text{SrF}_2\text{-CaF}_2$  [126] ont été optimisés précédemment au Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT). Finalement, pour évaluer l'enthalpie de mélange du liquide binaire  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$ , nous avons pris en compte les enthalpies de mélange  $\Delta H_m$  correspondantes de chaque liquide binaire (calculées à partir de la base de données publique FTsalt) en plus des estimations par Hara et al. [13] de ces mêmes enthalpies de mélange. Comme le montre la figure 5.12, deux régressions linéaires ont été effectuées en fonction du paramètre  $\delta_{12}$  pour les valeurs d'enthalpie de mélange à 50 % molaire de  $\text{MnF}_2$  et à 1550°C : une pour les valeurs d'enthalpie de mélange extraites de l'étude de Hara et al., et une autre pour les valeurs calculées à partir de la base de données FTsalt. Bien que la divergence entre ces deux séries de valeurs soit significative, l'enthalpie de mélange du liquide binaire  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$  a été estimée pour chaque série de valeurs, et la moyenne des deux résultats (-1631,5 kJ/mol) a finalement été retenue dans cette étude.

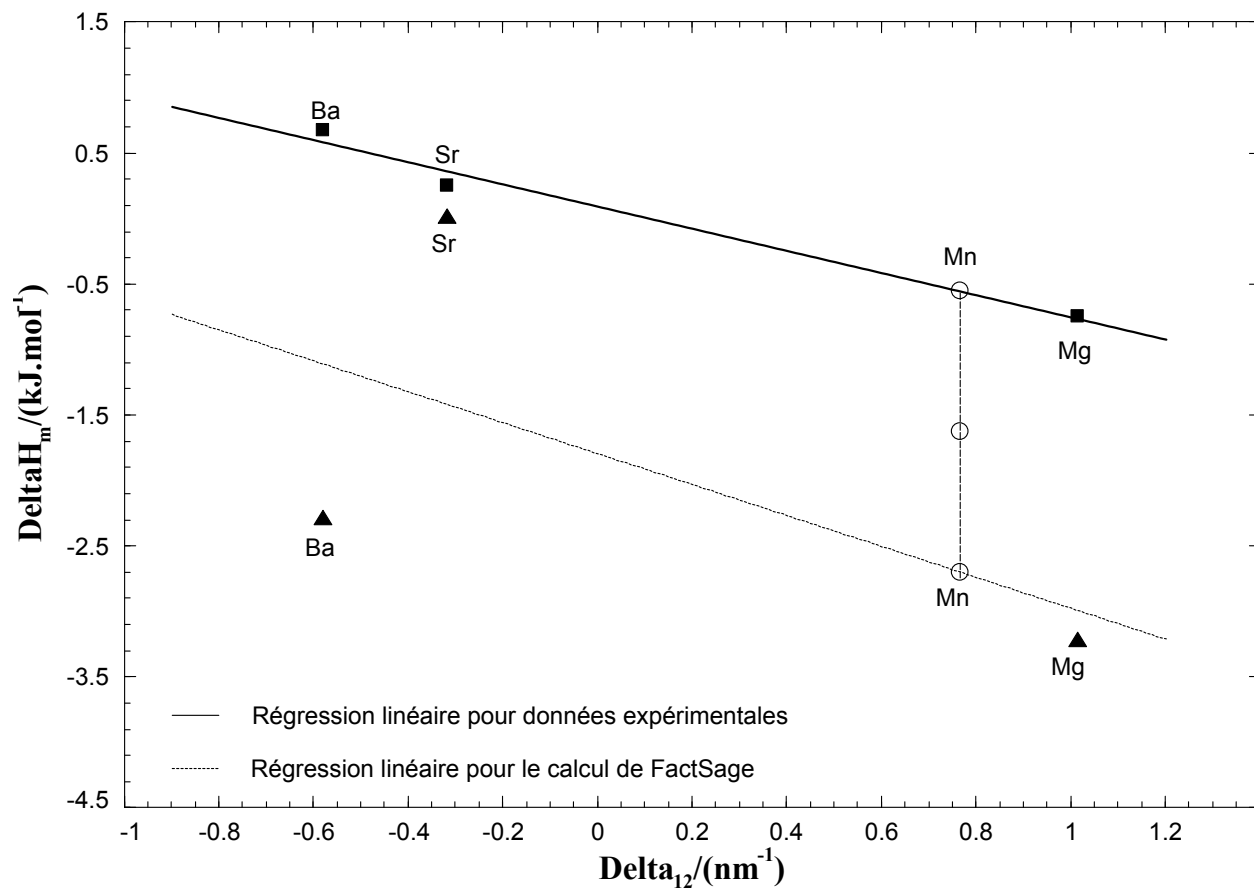


FIGURE 5.12 Enthalpie de mélange liquide-liquide dérivée de mesures de densité pour le système binaire ( $\text{CaF}_2 + \text{MF}_2$ ) (avec  $M = \text{Ba}, \text{Mg}, \text{ou Sr}$ ) à  $T = 1823\text{K}$  ( $1550^\circ\text{C}$ ) et 50 % molaire de  $\text{MF}_2$  en fonction du paramètre  $\delta_{12}$  (■) [13], enthalpie de mélange calculée avec la base de données FTSalt pour les mêmes systèmes binaires (▲), et estimation de l'enthalpie de mélange liquide-liquide du système ( $\text{CaF}_2 + \text{MnF}_2$ ) à  $T = 1823\text{K}$  ( $1550^\circ\text{C}$ ) et 50 % molaire de  $\text{MnF}_2$  (○).

### 5.2.5.2 Paramètres d'optimisation

Ikrami et al. [12] ont rapporté que la phase  $\alpha$  a une structure de type fluorite.  $\text{CaF}_2$  subit une transition polymorphe [126], passant de la structure fluorite à la structure cotunnite à  $1424\text{K}$  ( $1151^\circ\text{C}$ ). Lors de la modélisation, deux solutions solides riches en  $\text{CaF}_2$  ont été introduites de façon à ce que la structure fluorite soit stable aux températures considérées par Ikrami et al., et que la structure cotunnite soit stable à haute température. Pour reproduire l'ensemble des points expérimentaux de liquidus et de solidus, le plateau eutectique, ainsi que l'enthalpie de mélange estimée par la technique d'Østfold, les paramètres suivants ont été requis pour

la phase liquide :

$$\Delta g_{\text{CaMn}/\text{F}_2} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -3802,0 + 0,3000 (T/K) + 2800,0 \chi_{\text{CaMn}} + 4600,0 \chi_{\text{MnCa}} \quad (5.19)$$

Selon Ikrami et al. [12], la solution solide de fluorite dissout jusqu'à environ 81 % molaire de  $\text{MnF}_2$ .  $\text{MnF}_2$  a une structure de type rutile. Ainsi,  $\text{MnF}_2$  a été ajouté comme "end-member" dans la solution solide de fluorite avec un paramètre positif d'énergie de Gibbs excédentaire ajouté à son énergie de Gibbs dans son état réel (rutile). Ce paramètre, de la forme  $a + b \times T$ , a été introduit pour reproduire la gamme de compositions dans laquelle la solution solide de fluorite dissout  $\text{MnF}_2$ , et afin de reproduire la séparation entre la région biphasique (fluorite + rutile) et la région monophasique (fluorite), telle que mesurée par Ikrami et al. [12] via des analyses de diffraction des rayons X. L'énergie de Gibbs de  $\text{MnF}_2$  comme "end-member" dans la solution solide de fluorite a l'expression suivante :

$$g_{\text{MnF}_2}^{\text{o,fluorite}} / (\text{J/mol}) = g_{\text{MnF}_2}^{\text{o,rutile}} + (12217,3 - 9,3722 \times T) \quad (5.20)$$

Ikrami et al. [12] n'ont pas mesuré d'arrêts thermiques correspondant à une transition de phases entre les solutions solides de fluorite et de cotunnite à haute température. Finalement, nous avons supposé que les régions monophasique (solution solide) et diphasique (solution solide + liquide) correspondant à ces deux solutions solides sont séparées par une ligne horizontale à la température de transition polymorphe de  $\text{CaF}_2$  (1424K), allant de 0 % molaire de  $\text{MnF}_2$  jusqu'au liquidus. Ce choix repose sur plusieurs tentatives d'optimisation, montrant que toute autre configuration déformerait significativement le diagramme de phases calculé par rapport aux données expérimentales disponibles. Pour obtenir la ligne horizontale mentionnée précédemment, l'énergie de Gibbs de  $\text{MnF}_2$ , en tant que "end-member" dans la solution solide de cotunnite, doit être similaire à celle relative à la solution solide de fluorite. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$g_{\text{MnF}_2}^{\text{o,cotunnite}} / (\text{J/mol}) = g_{\text{MnF}_2}^{\text{o,rutile}} + (12217,3 - 9,3722 \times T) \quad (5.21)$$

Ensuite, pour reproduire au mieux le solidus expérimental allant jusqu'à environ 80 % molaire de  $\text{MnF}_2$ , deux paramètres d'interaction supplémentaires ont été nécessaires. Cela a conduit à l'optimisation de l'énergie de Gibbs de la solution solide de fluorite ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_2$ ), modélisée

à l'aide du CEF (Compound Energy Formalism) comme suit :

$$\begin{aligned}
 g / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = & \left[ y_{\text{Ca}^{2+}} \cdot g_{\text{CaF}_2}^{0,s_1} + y_{\text{Mn}^{2+}} \cdot (g_{\text{MnF}_2}^{0,s} + 12217,3 - 9,3722 \times T) \right] \\
 & + RT (y_{\text{Ca}^{2+}} \ln(y_{\text{Ca}^{2+}}) + y_{\text{Mn}^{2+}} \ln(y_{\text{Mn}^{2+}})) \\
 & + 4500,0 \cdot y_{\text{Ca}^{2+}} y_{\text{Mn}^{2+}} - 4500,0 \cdot y_{\text{Ca}^{2+}} y_{\text{Mn}^{2+}} \cdot (y_{\text{Ca}^{2+}} - y_{\text{Mn}^{2+}})
 \end{aligned} \tag{5.22}$$

où  $y_{\text{Ca}^{2+}}$  et  $y_{\text{Mn}^{2+}}$  désignent les fractions de site cationique de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , respectivement.

Des paramètres d'interaction identiques à ceux indiqués dans l'équation (5.22) ont été utilisés pour la solution solide de cotunnite, afin de maintenir la séparation horizontale entre cette dernière et la fluorite, pour les raisons déjà évoquées précédemment. L'énergie de Gibbs de la solution solide de cotunnite a l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 g / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = & \left[ y_{\text{Ca}^{2+}} \cdot g_{\text{CaF}_2}^{0,s_2} + y_{\text{Mn}^{2+}} \cdot (g_{\text{MnF}_2}^{0,s} + 12217,3 - 9,3722 \times T) \right] \\
 & + RT (y_{\text{Ca}^{2+}} \ln(y_{\text{Ca}^{2+}}) + y_{\text{Mn}^{2+}} \ln(y_{\text{Mn}^{2+}})) \\
 & + 4500,0 \cdot y_{\text{Ca}^{2+}} y_{\text{Mn}^{2+}} - 4500,0 \cdot y_{\text{Ca}^{2+}} y_{\text{Mn}^{2+}} \cdot (y_{\text{Ca}^{2+}} - y_{\text{Mn}^{2+}})
 \end{aligned} \tag{5.23}$$

où  $y_{\text{Ca}^{2+}}$  et  $y_{\text{Mn}^{2+}}$  désignent les fractions de site cationique de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , respectivement.

Bien que l'équation (5.23) semble impliquer l'existence de deux paramètres d'interaction distincts, une simplification de cette équation révèle qu'il s'agit en réalité d'un seul paramètre, dont l'expression est  $9000,0 \cdot y_{\text{Ca}^{2+}} y_{\text{Mn}^{2+}}^2$ . Le diagramme de phases calculé pour le système binaire  $\text{CaF}_2$ - $\text{MnF}_2$  est représenté à la figure 5.13. La figure 5.14 montre l'enthalpie de mélange calculée à 1550°C pour le liquide binaire  $\text{CaF}_2$ - $\text{MnF}_2$  sur toute la gamme de composition, en incluant la valeur estimée par la technique d'Østfold à 50 % molaire de  $\text{MnF}_2$ .

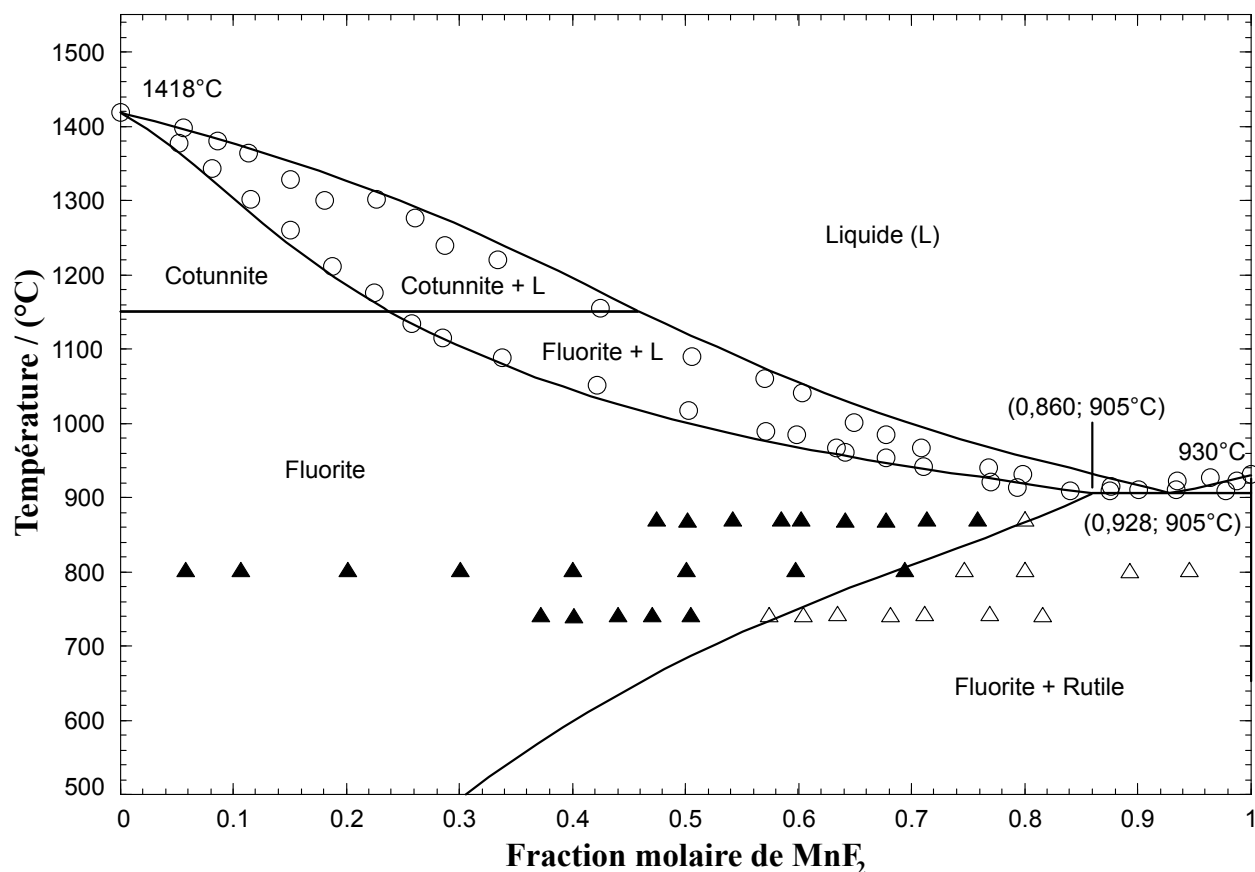


FIGURE 5.13 Diagramme de phases calculé pour le système  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent d'Ikrami et al. [12] par analyse thermique différentielle (ATD) (○) et par diffraction des rayons X [échantillons biphasiques (△) et monophasiques (▲)] .

### 5.2.6 Système binaire $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$

Dans le cadre d'une étude portant sur le système ternaire réciproque  $\text{Na}^+, \text{Mn}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{F}^-$  (qui sera abordée ultérieurement dans ce travail) menée par Belyaev et Revina [4], principalement à l'aide de la méthode visuelle polythermique et de l'analyse thermographique, le système binaire  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$  a lui-aussi été examiné. Les réactifs ont été manipulés sous un flux de  $\text{CO}_2$  sec dans des creusets de platine. Les températures de fusion des substances initiales étaient les suivantes :  $800^\circ\text{C}$  pour  $\text{NaCl}$ ,  $998^\circ\text{C}$  pour  $\text{NaF}$ ,  $926^\circ\text{C}$  pour  $\text{MnF}_2$ , et  $650^\circ\text{C}$  pour  $\text{MnCl}_2$ .  $\text{MnCl}_2$  a été préparé par déshydratation de l'hydrate recristallisé  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sous un flux de  $\text{HCl}$ . Des courbes de chauffage avec enregistrement différentiel ont été obtenues à l'aide d'un appareil FPK-59 Kurnakov. D'après les résultats de Belyaev et Revina [4],  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$  est un système eutectique simple sans formation de solutions solides. L'eutectique expérimental a été observé à 37,5 % molaire de  $\text{MnF}_2$  et  $520^\circ\text{C}$ . Les caractéristiques

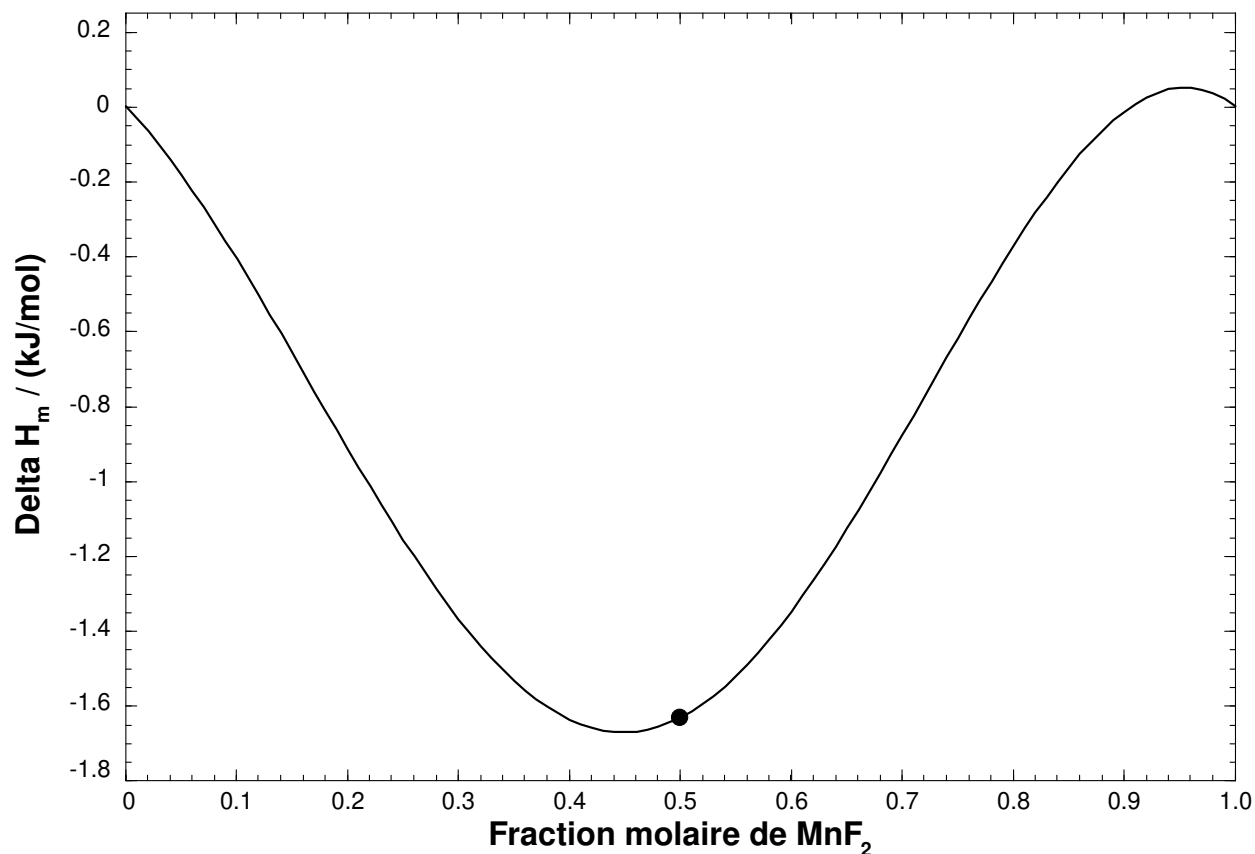


FIGURE 5.14 Enthalpie de mélange calculée pour le liquide binaire  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$  en fonction de la fraction molaire de  $\text{MnF}_2$  à  $1550^\circ\text{C}$ , ainsi que valeur estimée à 50 % molaire de  $\text{MnF}_2$  (à l'aide de la technique d'Østfold).

calculées sont 33,3 % molaire de  $\text{MnF}_2$  et  $521^\circ\text{C}$ .

### 5.2.6.1 Paramètres d'optimisation

Pour reproduire le diagramme de phases expérimental du système  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$ , deux paramètres d'interaction ont été nécessaires pour la phase liquide : un paramètre constant et un paramètre compositionnel du côté de  $\text{MnF}_2$ . L'énergie de Gibbs optimisée de la réaction (3.1) est :

$$\Delta g_{\text{Mn/ClF}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2000,0 + 4500,0 \chi_{\text{FCl}} \quad (5.24)$$

Le diagramme de phases  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$  calculé est comparé aux mesures expérimentales de Belyaev et Revina [4] dans la figure 5.15. Comme nous l'avons discuté précédemment, les composés  $\text{MgF}_2$  et  $\text{MnF}_2$  ont un comportement très similaire. Il en est de même pour  $\text{MgCl}_2$

et  $\text{MnCl}_2$ , qui partagent la même structure cristalline avec le même groupe d'espace ( $166$ )  $R\bar{3}m$  [127,128]. Il n'est donc pas surprenant que les diagrammes de phases  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$  et  $\text{MgCl}_2\text{-MgF}_2$  [129] aient la même morphologie. Il s'agit de systèmes eutectiques simples, sans formation de solutions solides ni de composés intermédiaires.

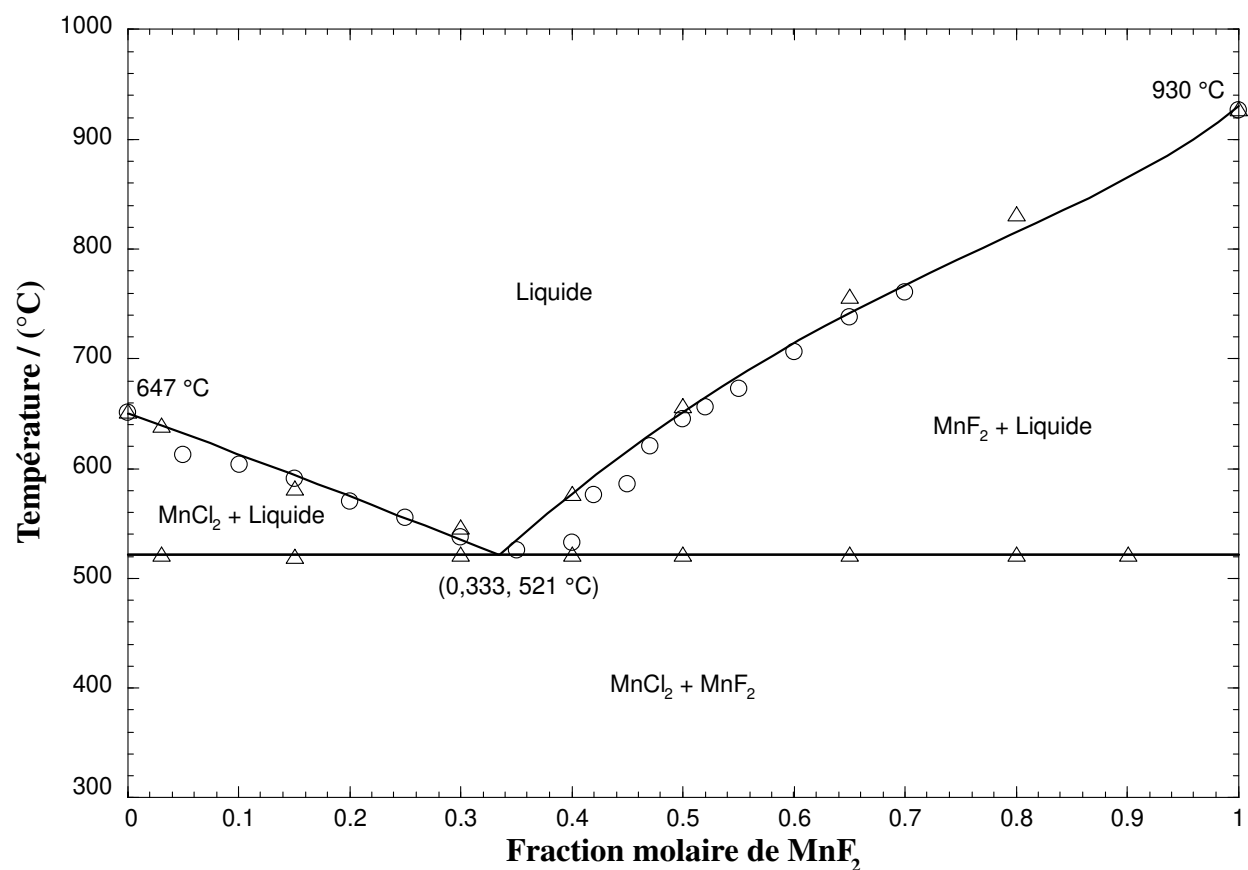


FIGURE 5.15 Diagramme de phases calculé pour le système  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [4] par analyse visuelle polythermique (○) et par analyse thermique (△).



### 5.3 Systèmes ternaires

#### 5.3.1 Système ternaire LiF-KF-MnF<sub>2</sub>

L'étude de ce système ternaire a été réalisée par Belyaev et Revina [1] dans un four utilisant des creusets en platine sous un flux de CO<sub>2</sub> sec. La mesure des températures a été effectuée avec un thermocouple Pt/Pt-Rh, calibré en fonction des températures de fusion des sels chimiquement purs (KF, LiF, et MnF<sub>2</sub>) ainsi que des eutectiques des trois sous-systèmes binaires associés. KF, obtenu par calcination de KF.HF recristallisé, avait un point de fusion de 855°C. LiF de qualité analytique et MnF<sub>2</sub> avaient des températures de fusion respectives de 852°C et 926°C. Les courbes de chauffage avec enregistrement différentiel du signal ont été obtenues sur un pyromètre Kurnakov. Les études radiographiques, quant à elles, ont été conduites sur l'installation URS-70-K-1, et les diffractogrammes ont été obtenus par la méthode des poudres dans des chambres RND-57, avec un rayonnement K  $\alpha$  non filtré au chrome. La projection du liquidus expérimentale de Belyaev et Revina [1] pour le système LiF-KF-MnF<sub>2</sub> comporte cinq champs de cristallisation distincts : trois associés aux composants purs LiF, KF, et MnF<sub>2</sub>, et deux correspondant aux composés intermédiaires KMnF<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>. Le composé KMnF<sub>3</sub> a le point de fusion le plus élevé (1032°C), et son champ de cristallisation est le plus étendu (68 % de la surface totale du triangle de Gibbs). Le composé K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>, fondant de manière incongruente, a le plus petit champ de cristallisation ; ce dernier inclut la réaction quasi-péritectique ternaire liquide + K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>(s)  $\rightarrow$  KF(s) + KMnF<sub>3</sub>(s) à (0,11 LiF, 0,78 KF, 0,11 MnF<sub>2</sub>) et 710°C, où les compositions sont exprimées en fractions molaires. Les deux réactions eutectiques ternaires suivantes ont été rapportées par les auteurs : liquide  $\rightarrow$  LiF(s) + KF(s) + KMnF<sub>3</sub>(s) (E<sub>1</sub>) à (0,50 LiF ; 0,49 KF ; 0,01 MnF<sub>2</sub>) et 490°C ; et liquide  $\rightarrow$  LiF(s) + MnF<sub>2</sub>(s) + KMnF<sub>3</sub>(s) (E<sub>2</sub>) à (0,51 LiF ; 0,04 KF ; 0,45 MnF<sub>2</sub>) et 598°C. La section isoplèthe KMnF<sub>3</sub>-LiF a été mesurée par Belyaev et Revina [1]. Un eutectique a été observé à 70 % molaire de LiF et 725°C. Une solubilité de LiF dans KMnF<sub>3</sub> solide, comprise entre 2 % et 5 % molaire à la température eutectique, a été rapportée. Cette conclusion découle du fait qu'aucun arrêt thermique n'a été détecté au niveau du plateau eutectique à 98 % molaire de KMnF<sub>3</sub>, contrairement à l'échantillon comprenant 95 % molaire de KMnF<sub>3</sub>. Cette solubilité faible de LiF dans KMnF<sub>3</sub> solide n'a pas été confirmée par une analyse de diffraction des rayons X, et n'a finalement pas été prise en compte dans ce travail.

##### 5.3.1.1 Paramètres d'optimisation

Le sous-système binaire LiF-KF a déjà été optimisé par Chartrand et Pelton [129], et les paramètres obtenus ont été utilisés directement dans ce travail. Les deux autres sous-systèmes

binaires ( $\text{LiF-MnF}_2$  et  $\text{KF-MnF}_2$ ) ont été évalués et optimisés précédemment dans cette étude. Pour clarifier la nature des interactions dans le système ternaire  $\text{LiF-KF-MnF}_2$  et établir les limites des champs de cristallisation primaire, 11 sections isoplèthes distinctes ont été examinées par Belyaev et Revina [1], mais une seule d'entre elles ( $\text{KMnF}_3\text{-LiF}$ ) a été rapportée par ces auteurs. La reproduction des données expérimentales qui correspondent à cette section isoplèthe n'a nécessité qu'un seul paramètre ternaire pour la phase liquide :

$$g_{\text{MnLi(K)/F}}^{001} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -20700, 0 \quad (5.25)$$

La projection du liquidus calculée pour le système  $\text{LiF-KF-MnF}_2$  est présentée dans la figure 5.16. Elle comprend six champs de cristallisation distincts : deux pour la solution solide Rocksalt (associés à  $\text{LiF}$  pur et  $\text{KF}$  pur), un pour la phase cubique de pérovskite (associé à  $\text{KMnF}_3$  pur), un pour la solution solide de rutile (associé à  $\text{MnF}_2$  pur), et deux pour les composés intermédiaires  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  et  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$ . Belyaev et Revina [1] n'ont rapporté que cinq phases, et n'ont pas pris en compte le composé intermédiaire  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$  dans leur étude du sous-système binaire  $\text{KF-MnF}_2$ . La projection du liquidus calculée comprend quatre points invariants ternaires (deux eutectiques et deux quasi-péritectiques). Les compositions et températures de ces invariants ternaires sont présentées dans le tableau 5.9, et sont comparées à celles des invariants ternaires rapportés par Belyaev et Revina. Les caractéristiques calculées de l'eutectique ternaire  $E_1$  s'accordent très bien avec celles mesurées par les auteurs, avec une différence de température de seulement  $4^\circ\text{C}$ . En revanche, pour l'eutectique ternaire  $E_2$ , l'écart est plus important, tant en termes de composition que de température, avec une différence de température de  $41^\circ\text{C}$ . Le point invariant quasi-péritectique ternaire  $P'_1$  présente des différences significatives, à la fois en composition et en température, avec un écart de température de  $160^\circ\text{C}$ . D'après les calculs, le champ de cristallisation de  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  semble plus stable. Les écarts importants observés entre les caractéristiques calculées et expérimentales de l'invariant  $P'_1$  sont dus à plusieurs facteurs. D'une part, le composé  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$  n'a pas été pris en compte dans l'analyse de Belyaev et Revina [1]. D'autre part, selon ces auteurs,  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  possède deux allotropes et se décompose à  $795^\circ\text{C}$  pour former un liquide et  $\text{KMnF}_3$ , tandis que nous avons considéré qu'il existe un seul allotrope se décomposant à  $786^\circ\text{C}$  pour former un liquide et  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$ . La section isoplèthe  $\text{KMnF}_3\text{-LiF}$  calculée est comparée aux mesures expérimentales de Belyaev et Revina [1] dans la figure 5.17. Les lignes vertes correspondent à la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires sont calculées avec l'introduction du paramètre ternaire de l'équation (5.25). Le diagramme de phases  $\text{KMnF}_3\text{-LiF}$  prédit s'écarte considérablement des données expérimentales disponibles ; soulignant ainsi l'importance du paramètre ternaire

introduit pour la phase liquide.

TABLEAU 5.9 Points invariants ternaires du système LiF-KF-MnF<sub>2</sub> calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [1]. Compositions exprimées en fractions molaires.

Point invariant ternaire	Caractéristiques calculées (LiF ; KF ; MnF <sub>2</sub> ; T(°C))	Caractéristiques mesurées par Belyaev et Revina (LiF ; KF ; MnF <sub>2</sub> ; T(°C))
<b>E<sub>1</sub></b> liquide $\longrightarrow$ LiF(s) + KF(s) + KMnF <sub>3</sub> (s)	(0,480 ; 0,498 ; 0,022 ; 486°C)	(0,50 ; 0,49 ; 0,01 ; 490°C)
<b>E<sub>2</sub></b> liquide $\longrightarrow$ LiF(s) + MnF <sub>2</sub> (s) + KMnF <sub>3</sub> (s)	(0,370 ; 0,108 ; 0,522 ; 557°C)	(0,51 ; 0,04 ; 0,45 ; 598°C)
<b>P'<sub>1</sub></b> liquide + K <sub>2</sub> MnF <sub>4</sub> (s) $\longrightarrow$ KF(s) + KMnF <sub>3</sub> (s)	(0,380 ; 0,567 ; 0,053 ; 550°C)	(0,11 ; 0,78 ; 0,11 ; 710°C)
<b>P'<sub>2</sub></b> liquide + K <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (s) $\longrightarrow$ KF(s) + KMnF <sub>3</sub> (s)	(0,275 ; 0,623 ; 0,102 ; 625°C)	Non applicable

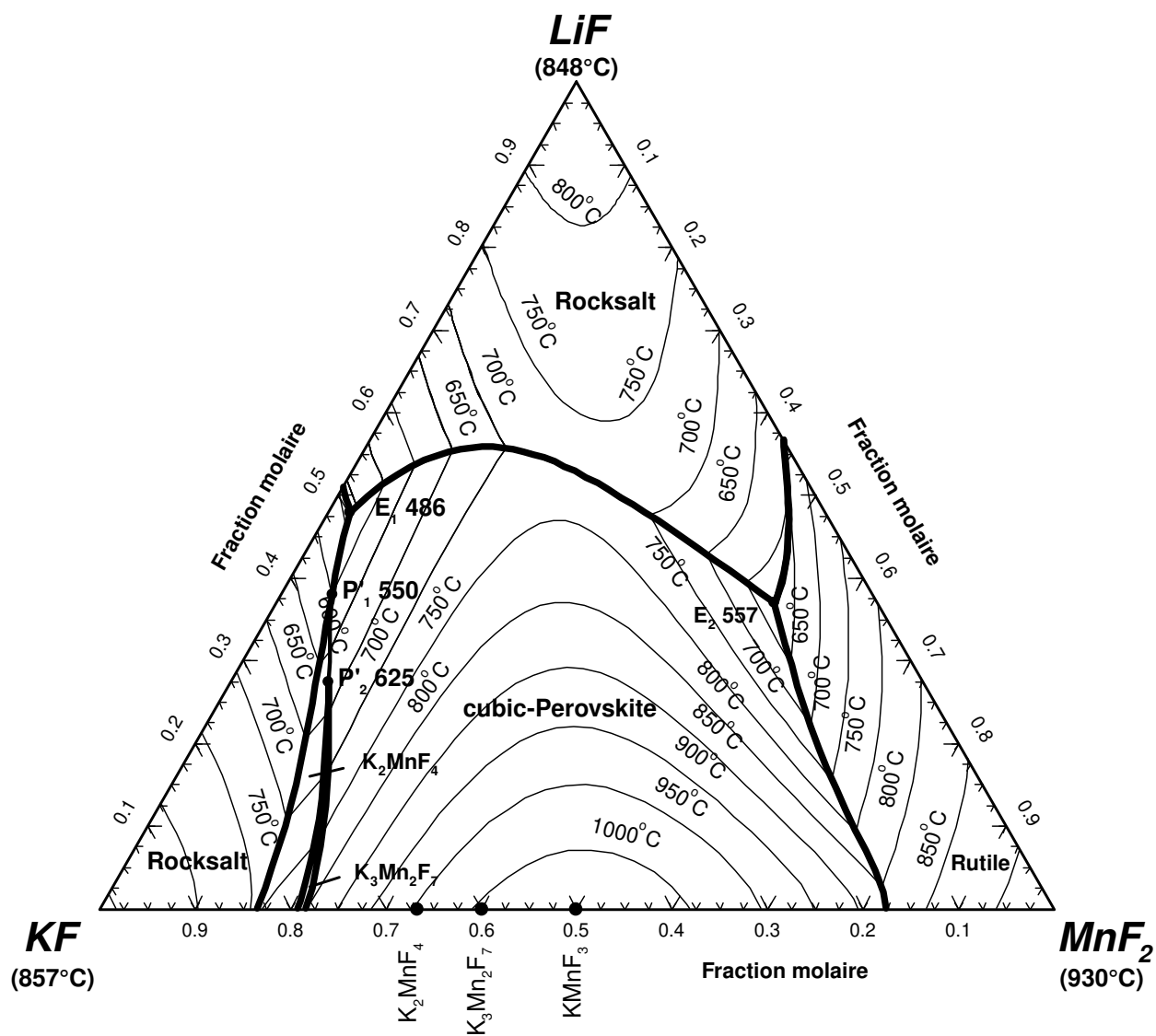


FIGURE 5.16 Projection du liquidus calculée pour le système LiF-KF-MnF<sub>2</sub>.

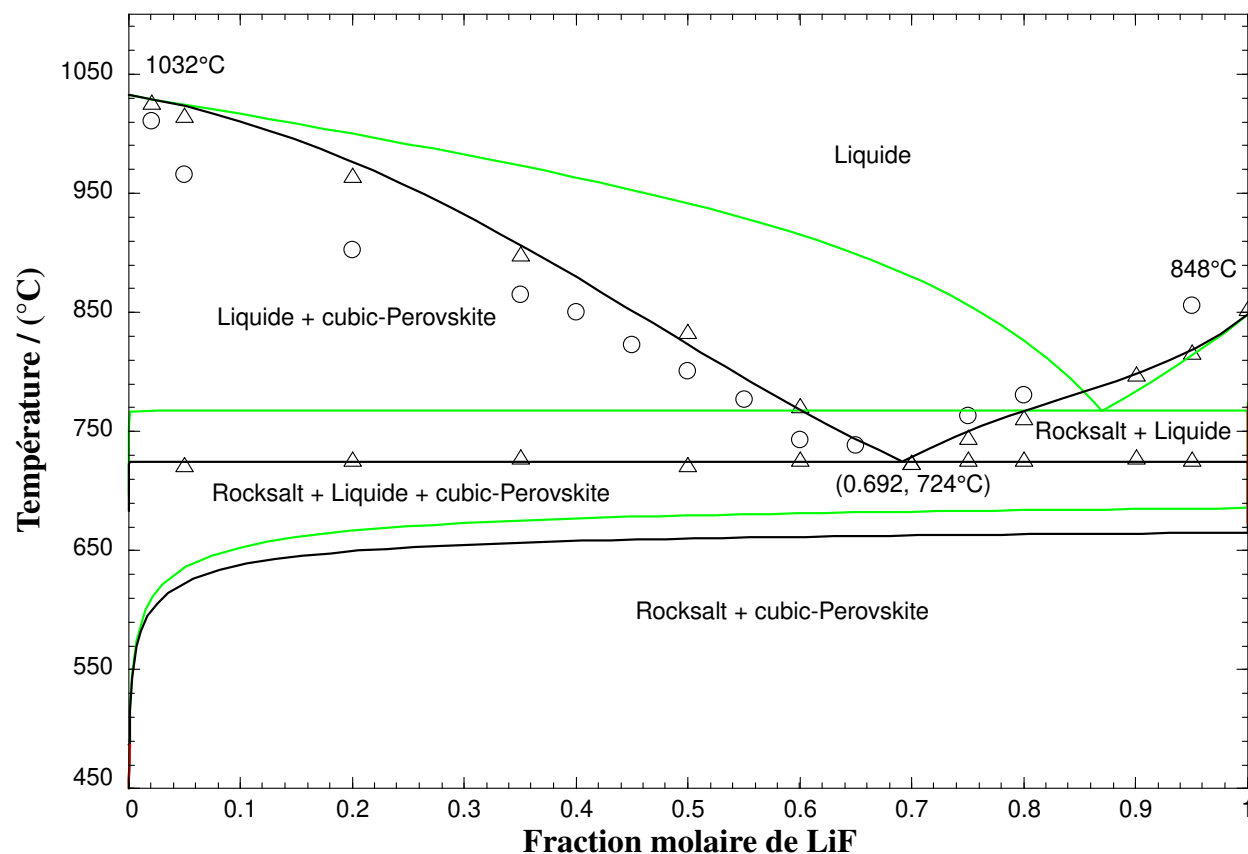


FIGURE 5.17 Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $\text{KMnF}_3\text{-LiF}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [1] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ) et par analyse thermique ( $\triangle$ ). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte le paramètre ternaire indiqué dans l'équation (5.25).

### 5.3.2 Système ternaire LiF-NaF-MnF<sub>2</sub>

Dans leur étude portant sur les systèmes binaires LiF-MnF<sub>2</sub>, NaF-MnF<sub>2</sub>, et KF-MnF<sub>2</sub> et effectuée par analyse visuelle polythermique [2], Belyaev et Revina ont également considéré le système ternaire LiF-NaF-MnF<sub>2</sub>, ainsi que le système ternaire NaF-KF-MnF<sub>2</sub> qui sera abordé dans la section suivante. La préparation des échantillons et les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites précédemment pour le système binaire LiF-MnF<sub>2</sub> (section 5.2.1). Afin de révéler la surface de cristallisation primaire du système LiF-NaF-MnF<sub>2</sub>, les auteurs ont étudié sept sections isoplèthes. Ils ont identifié quatre champs de cristallisation distincts : un pour une solution solide Rocksalt riche en LiF, un pour une solution solide rocksalt riche en NaF, un correspondant au composé pur MnF<sub>2</sub>, et un relatif au composé intermédiaire NaMnF<sub>3</sub>. Le diagramme de phases NaMnF<sub>3</sub>-LiF est un simple eutectique sans aucune solution solide. Deux points eutectiques ternaires ont été rapportés par les auteurs, avec des compositions de (14 % molaire NaF + 43 % molaire LiF + 43 % molaire MnF<sub>2</sub>) à 552°C pour la réaction liquide  $\rightarrow$  LiF(s) + MnF<sub>2</sub>(s) + NaMnF<sub>3</sub>(s), et de (41 % molaire NaF + 37 % molaire LiF + 22 % molaire MnF<sub>2</sub>) à 557°C pour la réaction liquide  $\rightarrow$  LiF(s) + NaF(s) + NaMnF<sub>3</sub>(s). Pour chaque section isoplèthe, les points expérimentaux ont été extraits graphiquement à partir de la projection du liquidus expérimentale de Belyaev et Revina [2] (intersections entre la section isoplèthe considérée et les isothermes représentées).

#### 5.3.2.1 Paramètres d'optimisation

Le sous-système binaire LiF-NaF a déjà été optimisé au Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT) [129], et les paramètres obtenus ont été utilisés directement dans ce travail. Les deux autres sous-systèmes binaires (LiF-MnF<sub>2</sub> et NaF-MnF<sub>2</sub>) ont été évalués et optimisés dans cette étude. Les sept sections isoplèthes ont été considérées simultanément. Pour reproduire au mieux les mesures de Belyaev et Revina [2], trois paramètres ternaires ont été nécessaires pour la phase liquide :

$$g_{\text{LiNa(Mn)/F}}^{101} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -5000, 0 \quad (5.26)$$

$$g_{\text{MnLi(Na)/F}}^{001} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1000, 0 \quad (5.27)$$

$$g_{\text{NaMn(Li)/F}}^{001} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -5000, 0 \quad (5.28)$$

La projection du liquidus calculée pour le système LiF-NaF-MnF<sub>2</sub> est présentée dans la figure 5.18. Elle comprend six champs de cristallisation distincts : deux pour la solution solide Rocksalt (associés à LiF et NaF), un pour la phase cubique-pérovskite (associé à l'allotrope de haute température NaMnF<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>)), un pour la phase ortho-pérovskite (associé à l'allotrope de basse température NaMnF<sub>3</sub>(s<sub>1</sub>)), un pour la solution solide de rutile (associé à MnF<sub>2</sub> pur), et un pour le composé intermédiaire NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub>. Aucune solubilité du lithium n'a été introduite dans les deux solutions solides de pérovskite (cubique et orthorhombique). Les énergies de Gibbs du composé hypothétique (métastable) LiMnF<sub>3</sub> dans les deux solutions solides de pérovskite sont exprimées par les deux équations suivantes :

- dans la solution solide de pérovskite cubique :

$$g_{\text{LiMnF}_3}^{\text{o,cubic-Perovskite}} / (\text{J/mol}) = g_{\text{LiF}}^{\text{o,s}} + g_{\text{MnF}_2}^{\text{o,s}} + 62760,0 \quad (5.29)$$

- dans la solution solide de pérovskite orthorhombique :

$$g_{\text{LiMnF}_3}^{\text{o,ortho-Perovskite}} / (\text{J/mol}) = g_{\text{LiF}}^{\text{o,s}} + g_{\text{MnF}_2}^{\text{o,s}} + 62760,0 \quad (5.30)$$

Le terme enthalpique de 62760,0 J/mol introduit est très positif ; ce qui assure une solubilité négligeable de LiMnF<sub>3</sub> dans NaMnF<sub>3</sub>(s<sub>1</sub>, s<sub>2</sub>).

Belyaev et Revina [2] n'ont rapporté que quatre phases distinctes, et n'ont pris en compte ni le composé intermédiaire NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, ni la transition polymorphe de NaMnF<sub>3</sub> dans leur étude du sous-système binaire NaF-MnF<sub>2</sub>. La projection du liquidus calculée comprend trois points invariants ternaires (deux eutectiques ternaires et un quasi-péritectique ternaire). La ligne séparant la solution solide cubique-pérovskite de l'ortho-pérovskite est une isotherme correspondant à la température de transition allotropique de NaMnF<sub>3</sub> pur (691°C), car ce dernier ne dissout pas de lithium. L'intersection de cette isotherme avec la ligne univariante relative à NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(s<sub>2</sub>) n'est donc pas un point invariant ternaire. Les compositions et températures des invariants ternaires calculés sont présentées dans le tableau 5.10, et sont comparées à celles des invariants ternaires rapportés par Belyaev et Revina. Bien qu'un écart de 21°C soit observé pour les températures calculée et mesurée de l'eutectique ternaire E<sub>1</sub>, les deux compositions sont en bon accord. Pour l'eutectique ternaire E<sub>2</sub>, les deux compositions sont très voisines, et la différence de température est de 11°C seulement. Le point invariant ternaire P'<sub>1</sub> (quasi-péritectique selon les calculs) n'a pas été rapporté par les auteurs car ces derniers n'ont pas pris en compte le composé intermédiaire NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub>.

Les sept sections isoplèthes calculées (lignes noires) sont présentées de la figure 5.19 à la figure 5.25. Elles sont comparées aux mesures expérimentales de Belyaev et Revina [2] ainsi qu'aux

TABLEAU 5.10 Points invariants ternaires du système LiF-NaF-MnF<sub>2</sub> calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [2]. (Les compositions sont exprimées en fractions molaires.)

Point invariant ternaire	Caractéristiques calculées (NaF ; LiF ; MnF <sub>2</sub> ; $T(^{\circ}\text{C})$ )	Caractéristiques mesurées par Belyaev et Revina (NaF ; LiF ; MnF <sub>2</sub> ; $T(^{\circ}\text{C})$ )
$E_1$ liquide $\longrightarrow$ Rocksalt (riche en LiF) + MnF <sub>2</sub> (s) + NaMnF <sub>3</sub> (s <sub>1</sub> )	(0,169 ; 0,401 ; 0,430 ; 531 $^{\circ}\text{C}$ )	(0,14 ; 0,43 ; 0,43 ; 552 $^{\circ}\text{C}$ )
$E_2$ liquide $\longrightarrow$ Rocksalt (riche en LiF) + Rocksalt (riche en NaF) + NaMnF <sub>3</sub> (s <sub>1</sub> )	(0,426 ; 0,360 ; 0,214 ; 546 $^{\circ}\text{C}$ )	(0,41 ; 0,37 ; 0,22 ; 557 $^{\circ}\text{C}$ )
$P'_1$ liquide + NaMn <sub>3</sub> F <sub>7</sub> (s <sub>2</sub> ) $\longrightarrow$ MnF <sub>2</sub> (s) + NaMnF <sub>3</sub> (s <sub>1</sub> )	(0,187 ; 0,365 ; 0,448 ; 553 $^{\circ}\text{C}$ )	Non applicable

calculs prédictifs sans aucun paramètre d'interaction ternaire (lignes vertes). Comme on peut le constater sur chaque figure, les calculs prédictifs sont très proches des calculs finaux, sauf lorsque les solutions solides cubique-pérovskite et ortho-pérovskite (qui se réduisent respectivement aux composés NaMnF<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>) et NaMnF<sub>3</sub>(s<sub>1</sub>)) sont présentes. Dans ces cas-là, une baisse du liquidus était nécessaire. Pour y parvenir, le paramètre ternaire de l'équation 5.28 était indispensable (effet du lithium sur le sodium et le manganèse). Cependant, son utilisation seule rendait un peu moins satisfaisante la reproduction des liquidus du côté de NaF et du côté de MnF<sub>2</sub>; ce qui a finalement rendu nécessaire l'emploi de deux autres paramètres ternaires pour la phase liquide (équations 5.26 et 5.27).



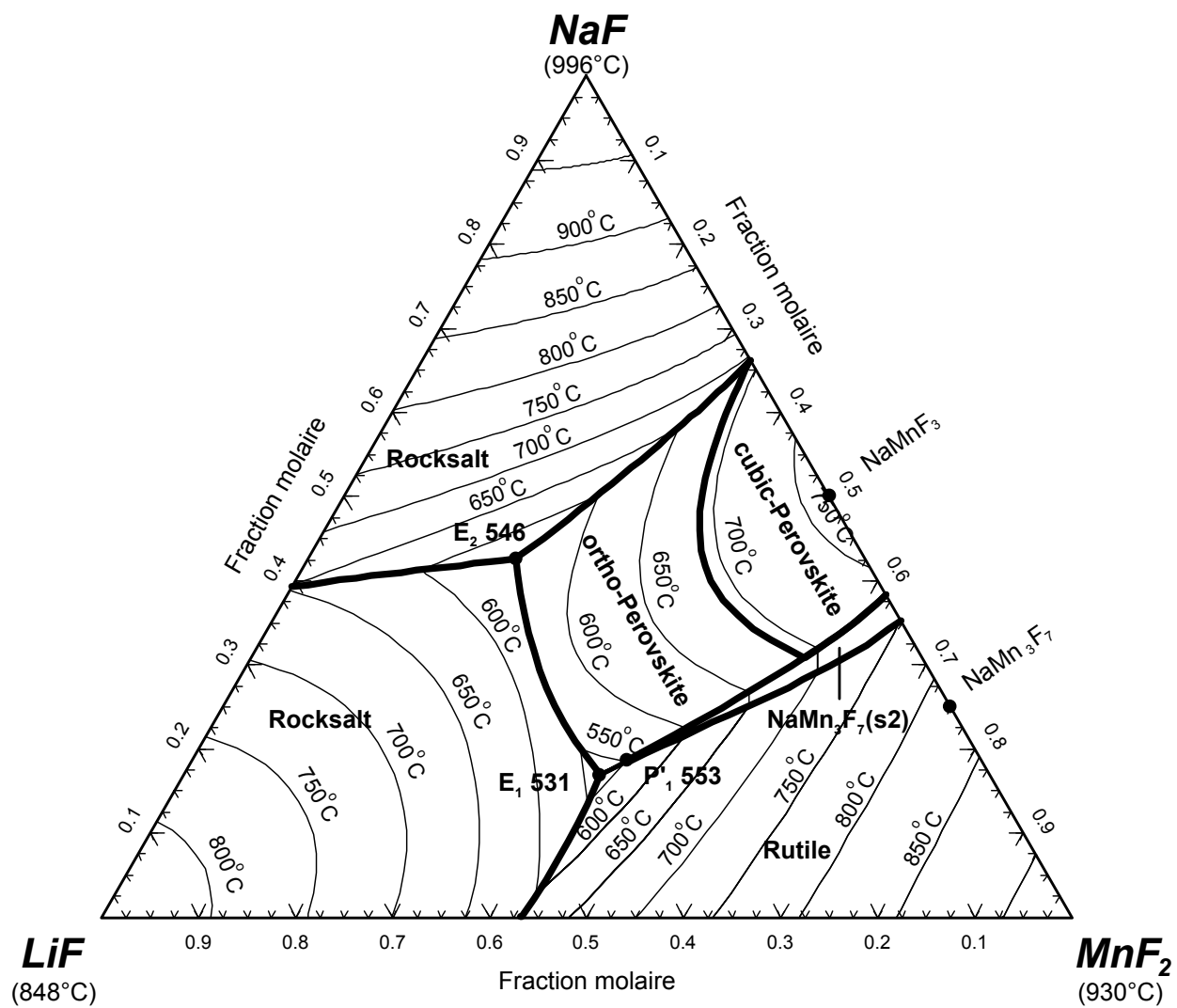


FIGURE 5.18 Projection du liquidus calculée pour le système LiF-NaF-MnF<sub>2</sub>.

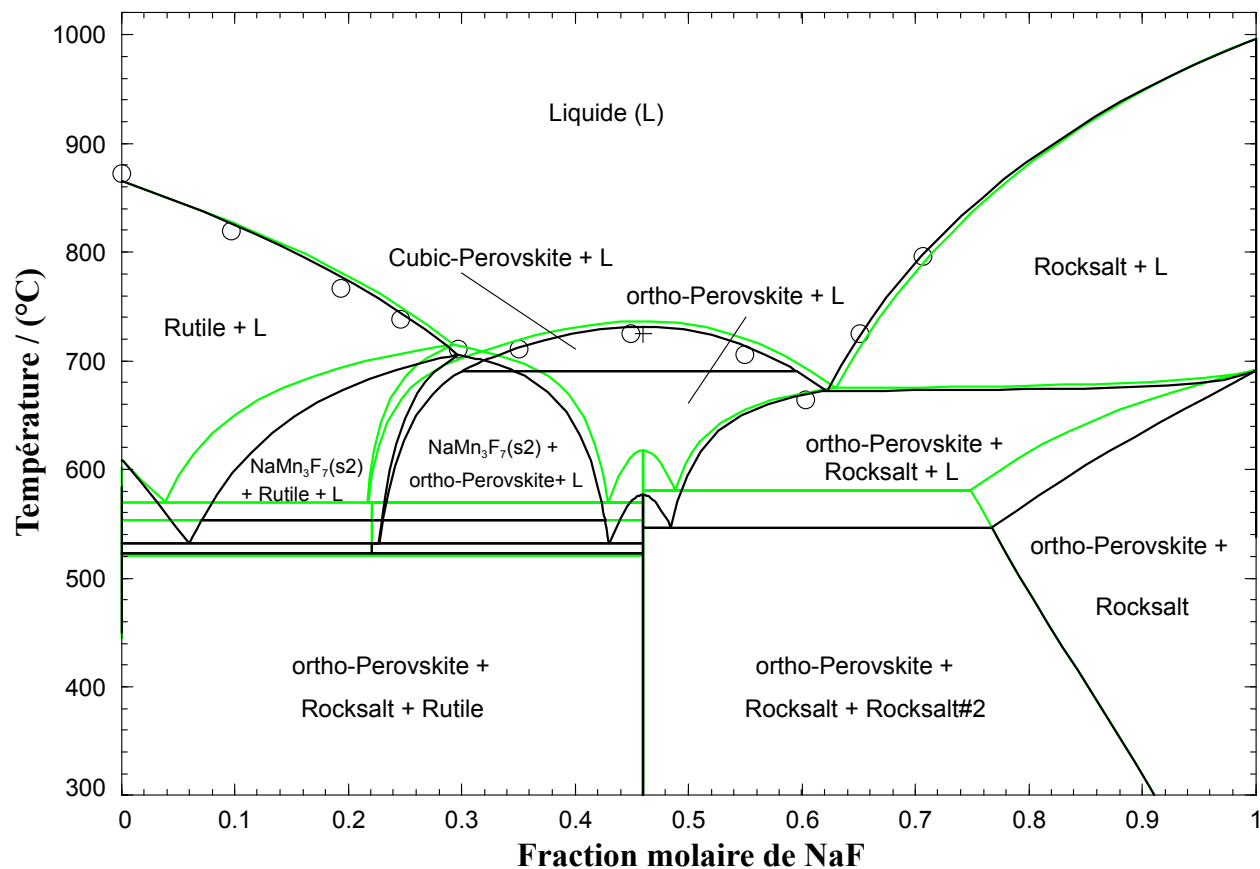


FIGURE 5.19 Section 1 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{LiF})_{0.15}(\text{MnF}_2)_{0.85} - \text{NaF}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique (○). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28).

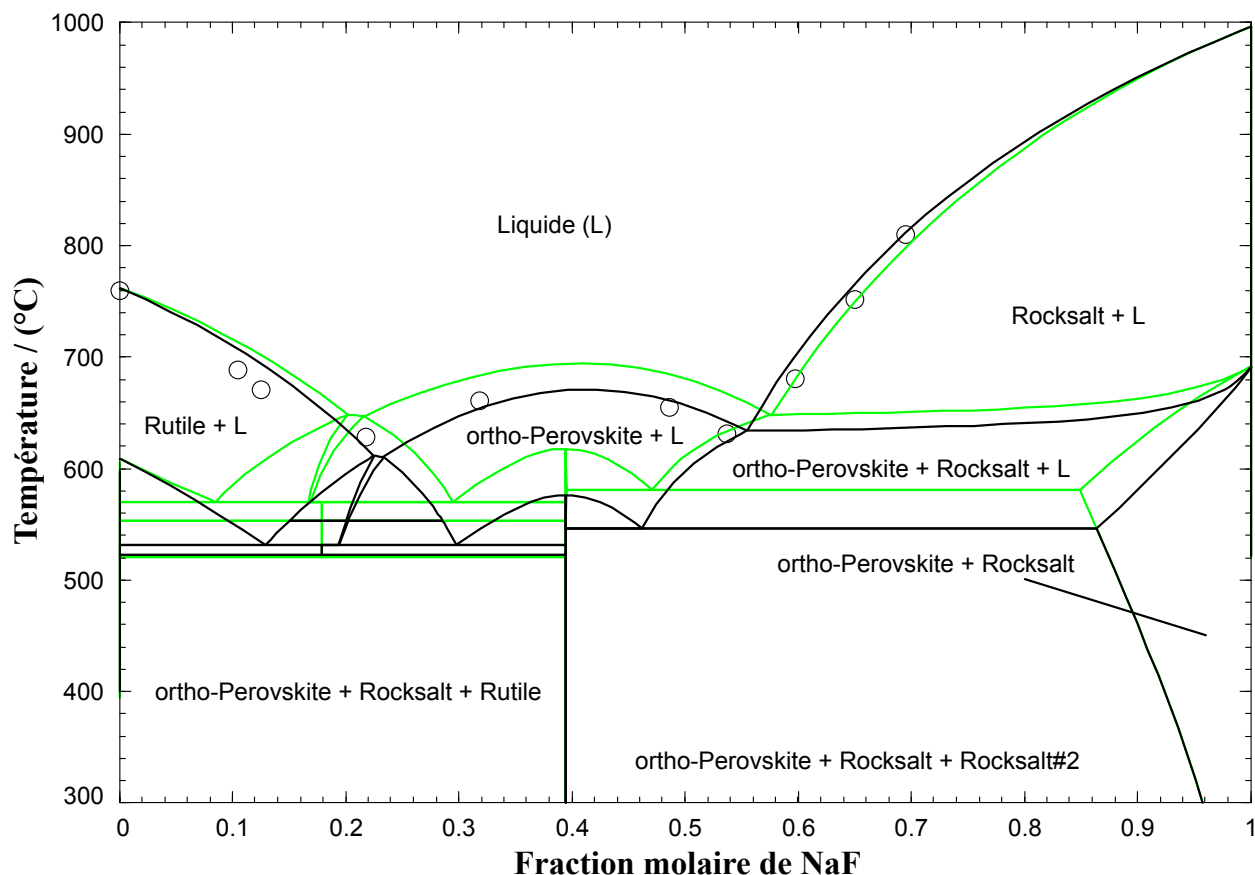


FIGURE 5.20 Section 2 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{LiF})_{0,35}(\text{MnF}_2)_{0,65} - \text{NaF}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique (○). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28).

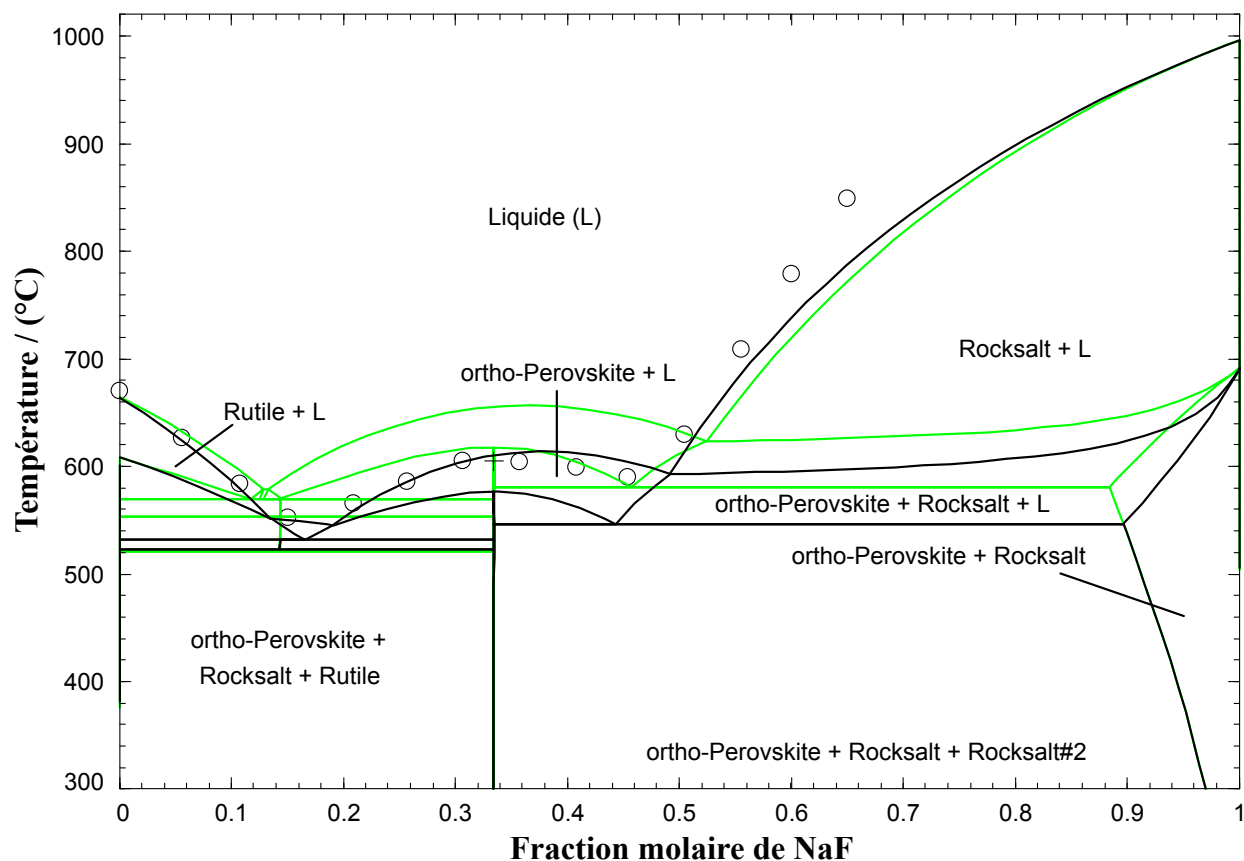


FIGURE 5.21 Section 3 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{LiF})_{0.50}(\text{MnF}_2)_{0.50}$  - NaF à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique (○). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28).

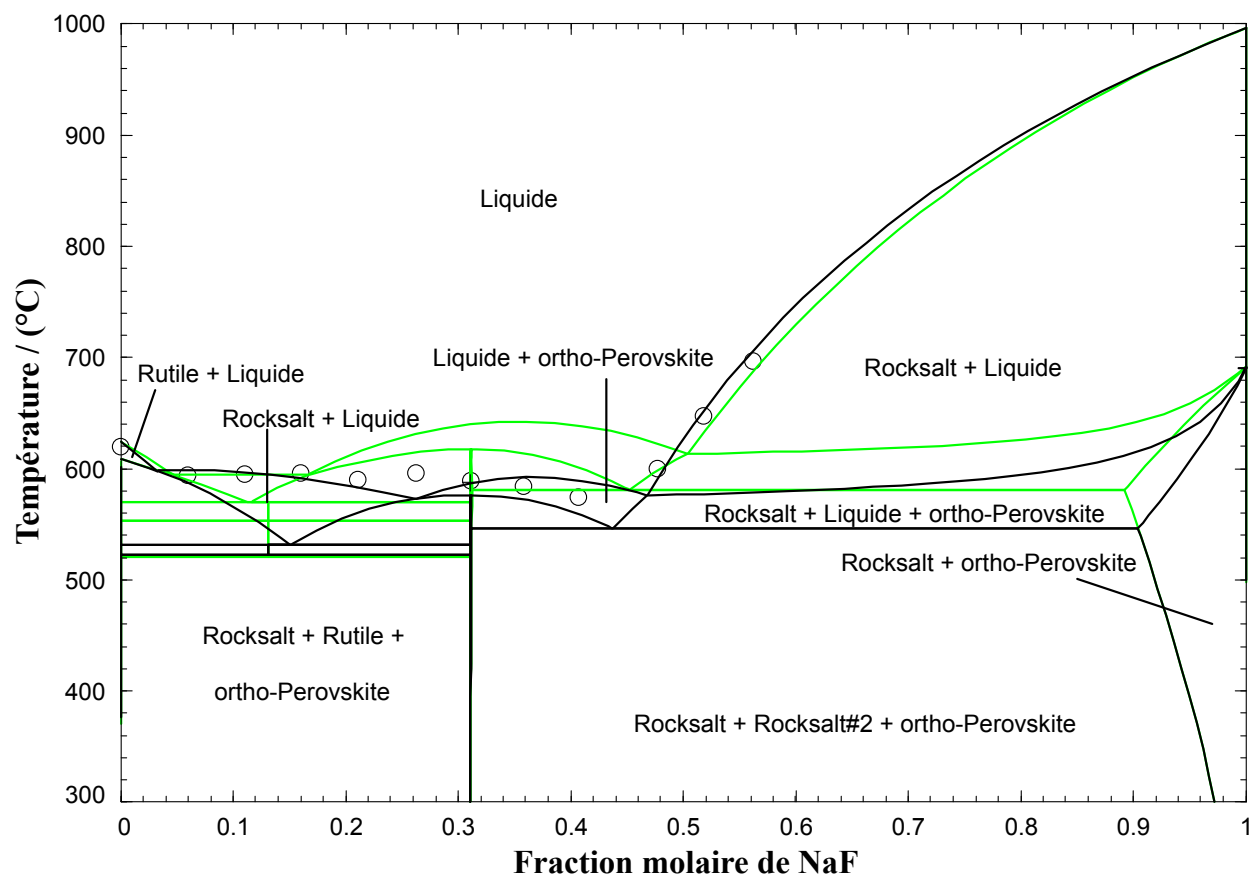


FIGURE 5.22 Section 4 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{LiF})_{0.55}(\text{MnF}_2)_{0.45} - \text{NaF}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28).

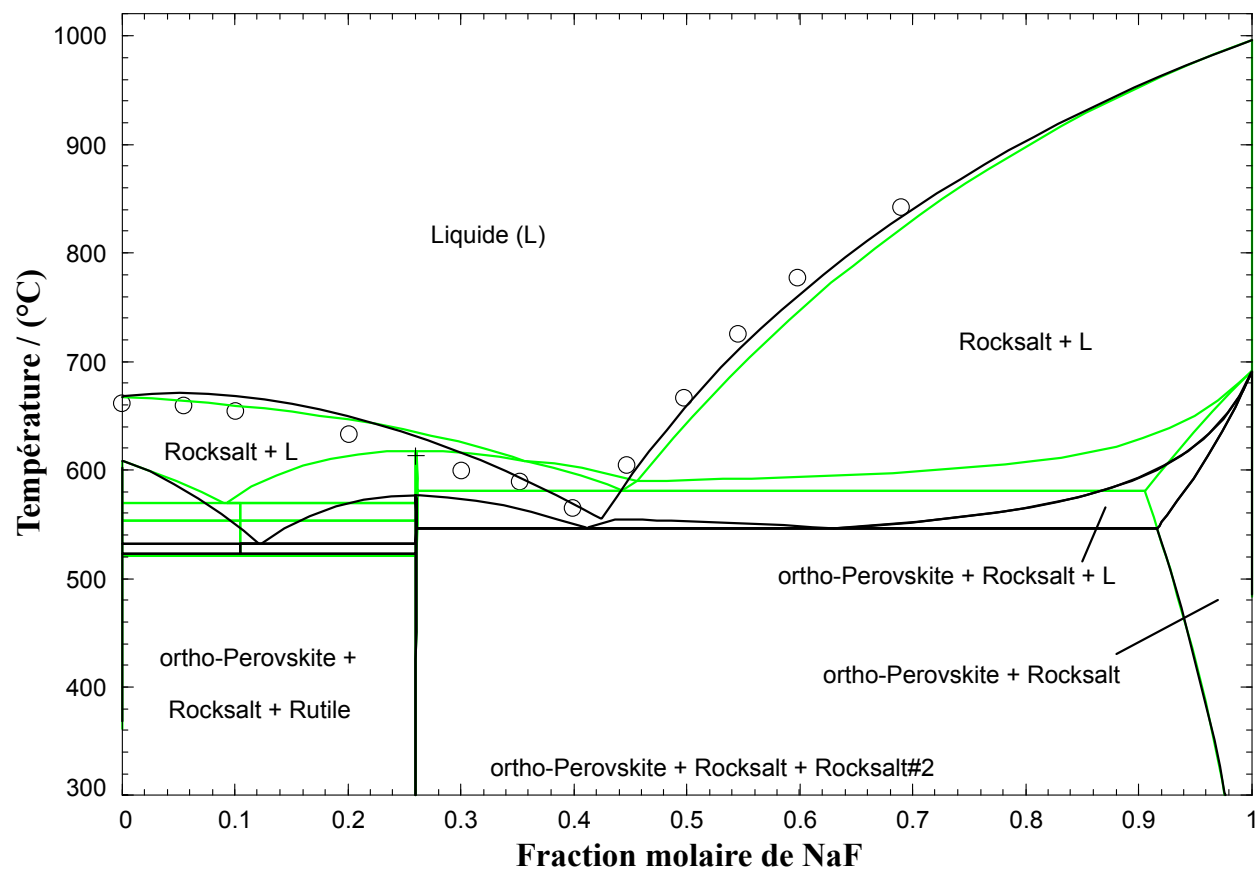


FIGURE 5.23 Section 5 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{LiF})_{0.65}(\text{MnF}_2)_{0.35} - \text{NaF}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28).

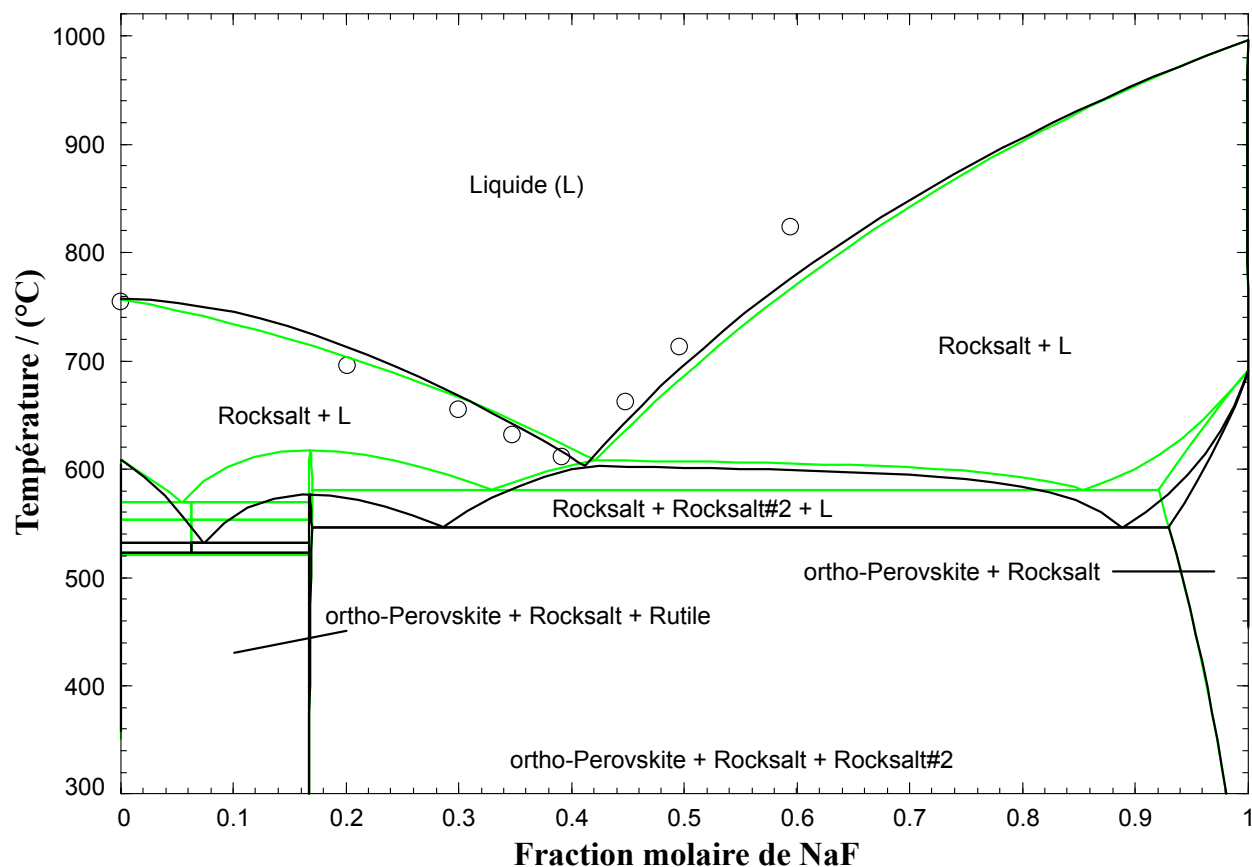


FIGURE 5.24 Section 6 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{LiF})_{0.80}(\text{MnF}_2)_{0.20} - \text{NaF}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique (○). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28).

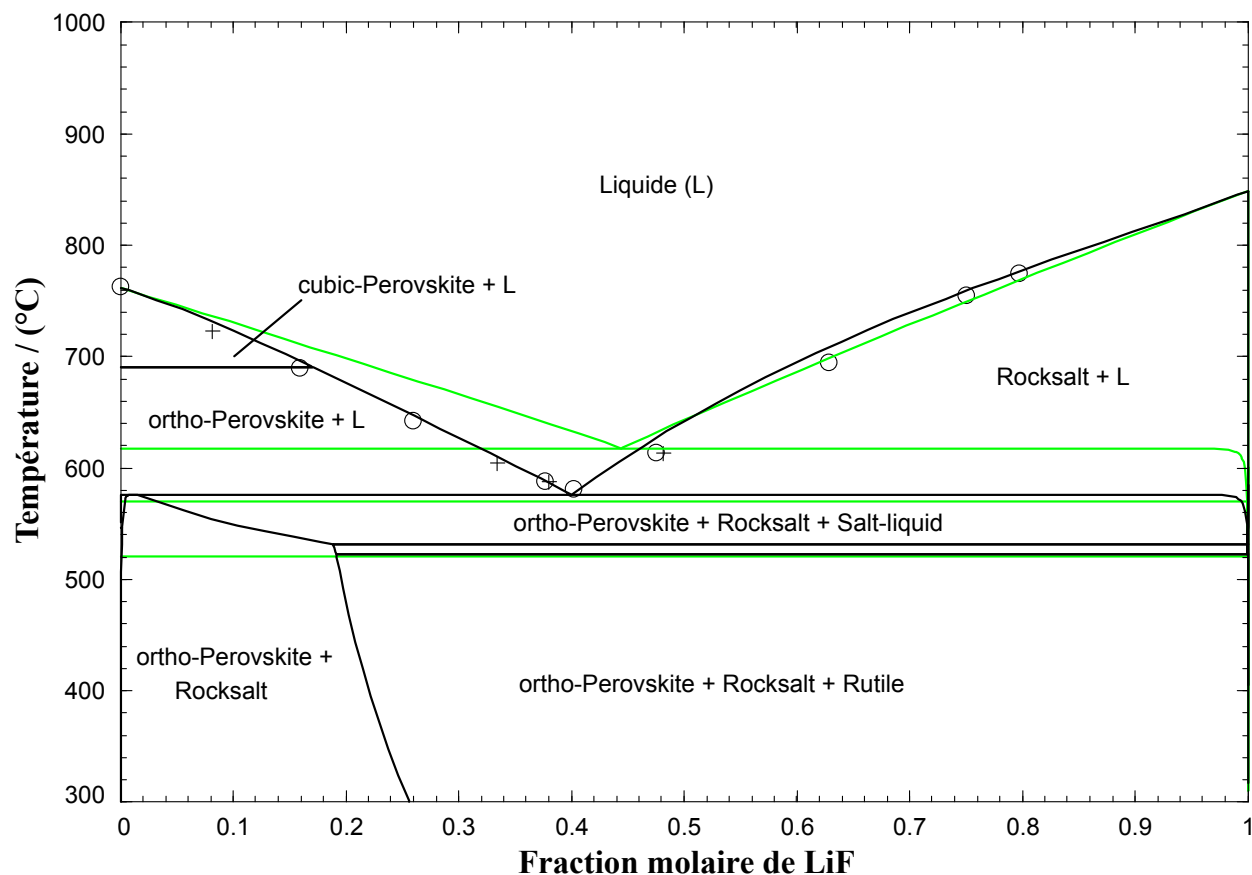


FIGURE 5.25 Section 7 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{NaF})_{0.50}(\text{MnF}_2)_{0.50} - \text{LiF}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires des équations (5.26-5.28).



### 5.3.3 Système ternaire NaF-KF-MnF<sub>2</sub>

Le système ternaire NaF-KF-MnF<sub>2</sub> est le dernier système à avoir été étudié par Belyaev et Revina [2] dans le cadre de l'étude portant également sur les systèmes binaires LiF-MnF<sub>2</sub>, NaF-MnF<sub>2</sub>, KF-MnF<sub>2</sub>, ainsi que sur le système ternaire LiF-NaF-MnF<sub>2</sub>. La préparation des échantillons et les conditions expérimentales ont été détaillées dans la section consacrée au système binaire LiF-MnF<sub>2</sub> (section 5.2.1). Dans le cadre de cette étude, la nature de la surface de cristallisation primaire du système ternaire NaF-KF-MnF<sub>2</sub> a été examinée à l'aide de mesures par analyse visuelle polythermique dans huit sections isoplèthes distinctes. Il a été observé que la majorité de la projection du liquidus correspond à une phase de solutions solides continues des composés NaMnF<sub>3</sub> et KMnF<sub>3</sub>. Belyaev et Revina [2] ont rapporté un point eutectique ternaire à la composition (27,4 % molaire NaF + 59,6 % molaire KF + 13,0 % molaire MnF<sub>2</sub>) et à 660°C, pour la réaction liquide  $\rightarrow$  KF(s) + NaF(s) + (Na,K)MnF<sub>3</sub>(s). L'analyse par diffraction des rayons X a montré qu'il n'y a pas de décomposition des solutions solides. Pour quatre des huit sections isoplèthes, les points expérimentaux ont été extraits graphiquement à partir de la projection du liquidus expérimentale de Belyaev et Revina (intersections entre la section isoplèthe considérée et les isothermes représentées). Pour les quatre autres sections isoplèthes [i.e. (KF)<sub>0,946</sub>(MnF<sub>2</sub>)<sub>0,054</sub> - NaF, (KF)<sub>0,865</sub>(MnF<sub>2</sub>)<sub>0,135</sub> - NaF, (KF)<sub>0,61</sub>(MnF<sub>2</sub>)<sub>0,39</sub> - NaF, et (NaF)<sub>0,315</sub>(KF)<sub>0,685</sub> - MnF<sub>2</sub>], il n'a malheureusement pas été possible de définir leurs échelles respectives, et elles n'ont donc pas pu être prises en compte dans ce travail. Lors de leur étude du système quaternaire réciproque Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> || Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Belyaev et Revina [5] ont examiné une nouvelle section isoplèthe dans le système ternaire NaF-KF-MnF<sub>2</sub> (NaMnF<sub>3</sub>-KMnF<sub>3</sub>) par des analyses visuelle polythermique et partiellement thermographique. Les composés KMnF<sub>3</sub> et NaMnF<sub>3</sub> utilisés ont été synthétisés à partir de solutions de chlorure de manganèse et de fluorures de potassium et de sodium. Les points de fusion des composés synthétisés étaient de 1032°C pour KMnF<sub>3</sub> et de 762°C pour NaMnF<sub>3</sub>. Les détails de ces expériences sont indiqués dans la section 5.5.1. Dans le diagramme de phases NaMnF<sub>3</sub>-KMnF<sub>3</sub>, Belyaev et Revina [5] ont observé la formation de solutions solides continues entre NaMnF<sub>3</sub> et KMnF<sub>3</sub>. De plus, à l'aide de l'analyse thermique, ils ont mesuré un arrêt thermique à 675°C sur la gamme de compositions allant de 7 % molaire à 90 % molaire de KMnF<sub>3</sub>. Comme cela a été expliqué dans la section 5.2.2.1, NaMnF<sub>3</sub> est un composé stoechiométrique ayant une transition solide-solide à 691°C. Malgré une différence de 16°C entre cette température et la température de l'arrêt thermique observé par Belyaev et Revina [5], la transition allotropique de NaMnF<sub>3</sub> reste la seule explication plausible pour cet arrêt thermique.

### 5.3.3.1 Paramètres d'optimisation

Le sous-système binaire KF-NaF a déjà été optimisé par Chartrand [129], et les paramètres obtenus ont été directement utilisés dans cette étude. Les deux autres sous-systèmes binaires (KF-MnF<sub>2</sub> et NaF-MnF<sub>2</sub>) ont été évalués et optimisés dans ce travail. Les cinq sections isoplèthes disponibles ont été considérées simultanément. Afin de reproduire au mieux les points de liquidus expérimentaux de chaque section, trois paramètres ternaires ont été requis pour la phase liquide :

$$g_{\text{NaK(Mn)/F}}^{101} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -5000, 0 \quad (5.31)$$

$$g_{\text{KMn(Na)/F}}^{001} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -4000, 0 \quad (5.32)$$

$$g_{\text{MnNa(K)/F}}^{011} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -2000, 0 \quad (5.33)$$

Pour reproduire les points expérimentaux de l'arrêt thermique à 675°C dans la section isoplèthe NaMnF<sub>3</sub>-KMnF<sub>3</sub> (qui sépare la solution solide ortho-pérovskite de la solution solide cubique-pérovskite), il a été nécessaire d'introduire une solubilité de KMnF<sub>3</sub> dans la solution solide ortho-pérovskite, étant donné que KMnF<sub>3</sub> possède un seul allotrope ayant la structure cubique-pérovskite (voir section 5.2.3.1). L'énergie de Gibbs de KMnF<sub>3</sub> comme "end-member" dans la solution solide ortho-pérovskite est donnée par l'équation suivante :

$$g_{\text{KMnF}_3}^{\text{o,ortho-pérovskite}} / (\text{J/mol}) = g_{\text{KMnF}_3}^{\text{o,cubique-pérovskite}} + 10, 5 \quad (5.34)$$

Pour reproduire au mieux le solidus dans la section NaMnF<sub>3</sub>-KMnF<sub>3</sub>, un paramètre d'interaction binaire a été requis pour la solution solide cubique-pérovskite (voir équation 5.36). Ce paramètre d'interaction comprend un terme enthalpique et un terme entropique, tous deux de grande amplitude. Ces termes ont été optimisés non seulement pour reproduire au mieux la section NaMnF<sub>3</sub>-KMnF<sub>3</sub>, mais aussi pour reproduire l'ensemble des sections isoplèthes mesurées dans le système quaternaire réciproque Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> // Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, qui seront abordées plus en détail dans la section 5.5.1. Le paramètre d'interaction utilisé, en raison de ses valeurs positives élevées, a conduit à l'apparition d'une lacune de miscibilité solide-solide à basse température (relative à la solution solide ortho-pérovskite) dans le diagramme de phases NaMnF<sub>3</sub>-KMnF<sub>3</sub>. L'énergie de Gibbs de la solution solide cubique-pérovskite (Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>MnF<sub>3</sub>),

modélisée à l'aide du CEF, a l'expression suivante :

$$g / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = [y_{\text{Na}^+} \cdot g_{\text{NaMnF}_3}^{0,s_2} + y_{\text{K}^+} \cdot g_{\text{KMnF}_3}^{0,s}] + RT (y_{\text{Na}^+} \ln(y_{\text{Na}^+}) + y_{\text{K}^+} \ln(y_{\text{K}^+})) + (50000, 0 - 42, 0000 \cdot T) \cdot y_{\text{Na}^+} y_{\text{K}^+} \quad (5.35)$$

où  $y_{\text{Na}^+}$  et  $y_{\text{K}^+}$  désignent les fractions de site cationique de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , respectivement.

Pour calculer une ligne presque horizontale séparant les deux solutions solides (ortho- pérovskite et cubique-pérovskite), une faible valeur positive ( $10,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a été utilisée dans l'expression de l'énergie de Gibbs du "end-member"  $\text{KMnF}_3$  dans la solution solide ortho-pérovskite, et le même paramètre d'interaction binaire a été utilisé pour les deux solutions solides. L'énergie de Gibbs de la solution solide ortho-pérovskite a l'expression suivante :

$$g / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = [y_{\text{Na}^+} \cdot g_{\text{NaMnF}_3}^{0,s_1} + y_{\text{K}^+} \cdot (g_{\text{KMnF}_3}^{0,s} + 10, 5)] + RT (y_{\text{Na}^+} \ln(y_{\text{Na}^+}) + y_{\text{K}^+} \ln(y_{\text{K}^+})) + (50000, 0 - 42, 0000 \cdot T) \cdot y_{\text{Na}^+} y_{\text{K}^+} \quad (5.36)$$

où  $y_{\text{Na}^+}$  et  $y_{\text{K}^+}$  désignent à nouveau les fractions de site cationique de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , respectivement.

La projection du liquidus calculée pour le système  $\text{NaF-KF-MnF}_2$  est présentée dans la figure 5.26. Elle présente sept champs de cristallisation distincts : deux pour la solution solide de type Rocksalt (associés à  $\text{KF}$  et  $\text{NaF}$ ), un pour la phase cubique-pérovskite (associée à  $\text{KMnF}_3$  et  $\text{NaMnF}_3(s_2)$ ), un pour la solution solide de rutil (associée à  $\text{MnF}_2$  pur), un pour le composé intermédiaire  $\text{NaMn}_3\text{F}_7(s_2)$ , un pour le composé intermédiaire  $\text{K}_2\text{MnF}_4$ , et un pour le composé intermédiaire  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$ . Pour ce système ternaire, Belyaev et Revina [2] n'ont rapporté que quatre phases différentes, car ils n'ont pas pris en compte les trois composés intermédiaires  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$ ,  $\text{K}_2\text{MnF}_4$ , et  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$  dans leur étude des sous-systèmes binaires  $\text{NaF-MnF}_2$  et  $\text{KF-MnF}_2$ . La projection du liquidus calculée comprend quatre points invariants ternaires (un eutectique ternaire et trois quasi-péritectiques ternaires). Les compositions et températures de ces invariants ternaires sont présentées dans le tableau 5.11. Comme l'eutectique ternaire E est le seul point invariant ternaire rapporté par Belyaev et Revina, les caractéristiques calculées et mesurées de celui-ci sont comparées dans le même tableau. Un très bon accord est observé pour les compositions et les températures, avec une différence de seulement  $4^\circ\text{C}$ .

Les cinq sections isoplèthes calculées (lignes noires) sont présentées dans les figures 5.27 à 5.31. Elles y sont comparées aux données expérimentales de Belyaev et Revina [2] ainsi qu'aux calculs prédictifs obtenus sans aucun paramètre ternaire pour la phase liquide (lignes vertes).

TABLEAU 5.11 Points invariants ternaires du système NaF-KF-MnF<sub>2</sub> calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [2]. (Les compositions sont exprimées en fractions molaires.)

Point invariant ternaire	Caractéristiques calculées (NaF ; KF ; MnF <sub>2</sub> ; $T(^{\circ}\text{C})$ )	Caractéristiques mesurées par Belyaev et Revina (NaF ; KF ; MnF <sub>2</sub> ; $T(^{\circ}\text{C})$ )
<b>E</b> liquide $\longrightarrow$ Rocksalt (riche en NaF) + Rocksalt (riche en KF) + cubic-perovskite	(0,276 ; 0,596 ; 0,128 ; 656 $^{\circ}\text{C}$ )	(0,274 ; 0,596 ; 0,130 ; 660 $^{\circ}\text{C}$ )
<b>P'<sub>1</sub></b> liquide + NaMn <sub>3</sub> F <sub>7</sub> (s <sub>2</sub> ) $\longrightarrow$ MnF <sub>2</sub> (s) + cubic-perovskite	(0,309 ; 0,040 ; 0,651 ; 736 $^{\circ}\text{C}$ )	Non applicable
<b>P'<sub>2</sub></b> liquide + cubic-perovskite $\longrightarrow$ Rocksalt(riche en NaF) + K <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (s)	(0,291 ; 0,565 ; 0,144 ; 668 $^{\circ}\text{C}$ )	Non applicable
<b>P'<sub>3</sub></b> liquide + K <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (s) $\longrightarrow$ Rocksalt (riche en NaF) + K <sub>2</sub> MnF <sub>4</sub> (s)	(0,289 ; 0,568 ; 0,143 ; 667 $^{\circ}\text{C}$ )	Non applicable

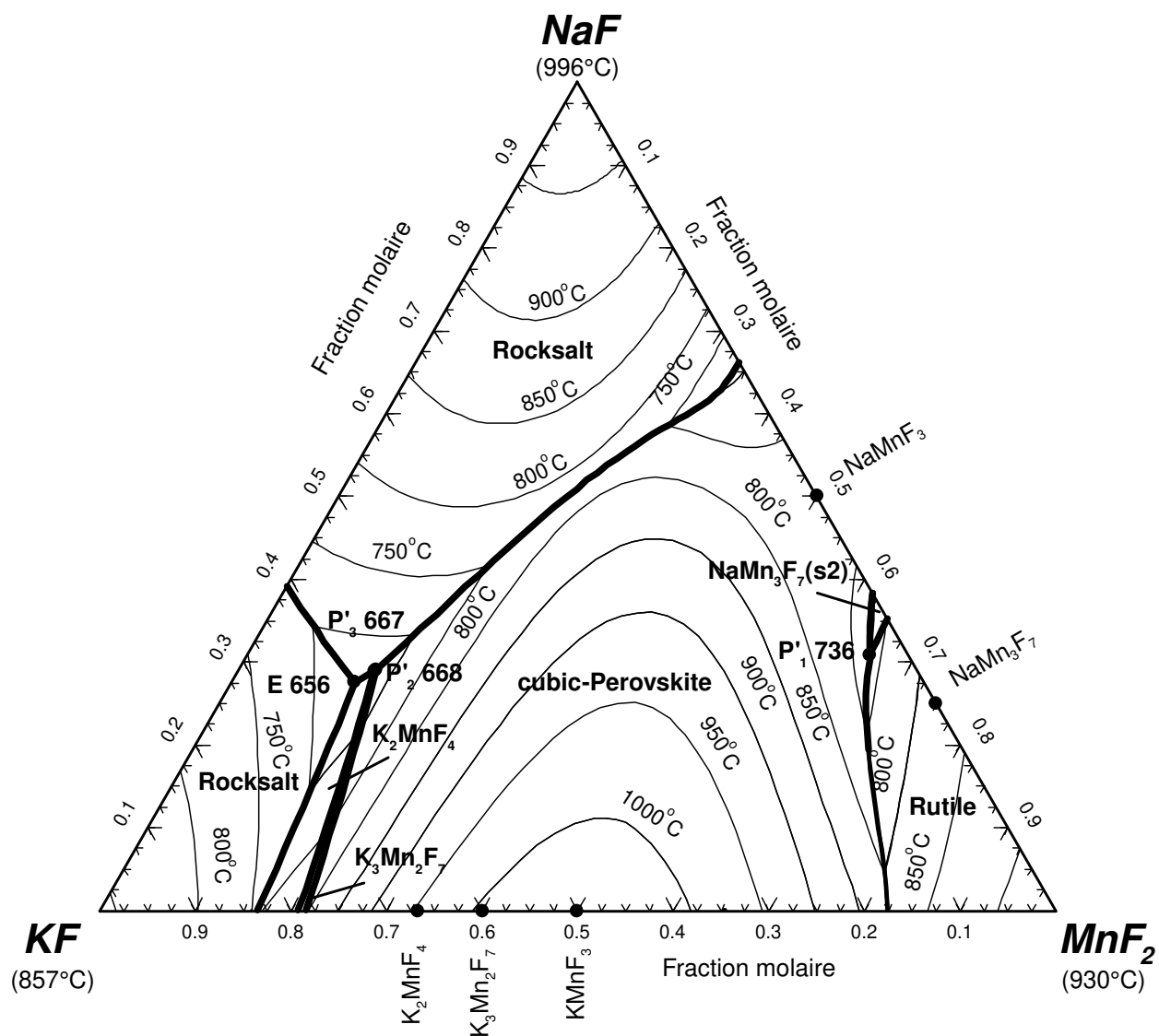


FIGURE 5.26 Projection du liquidus calculée pour le système NaF-KF-MnF<sub>2</sub>.

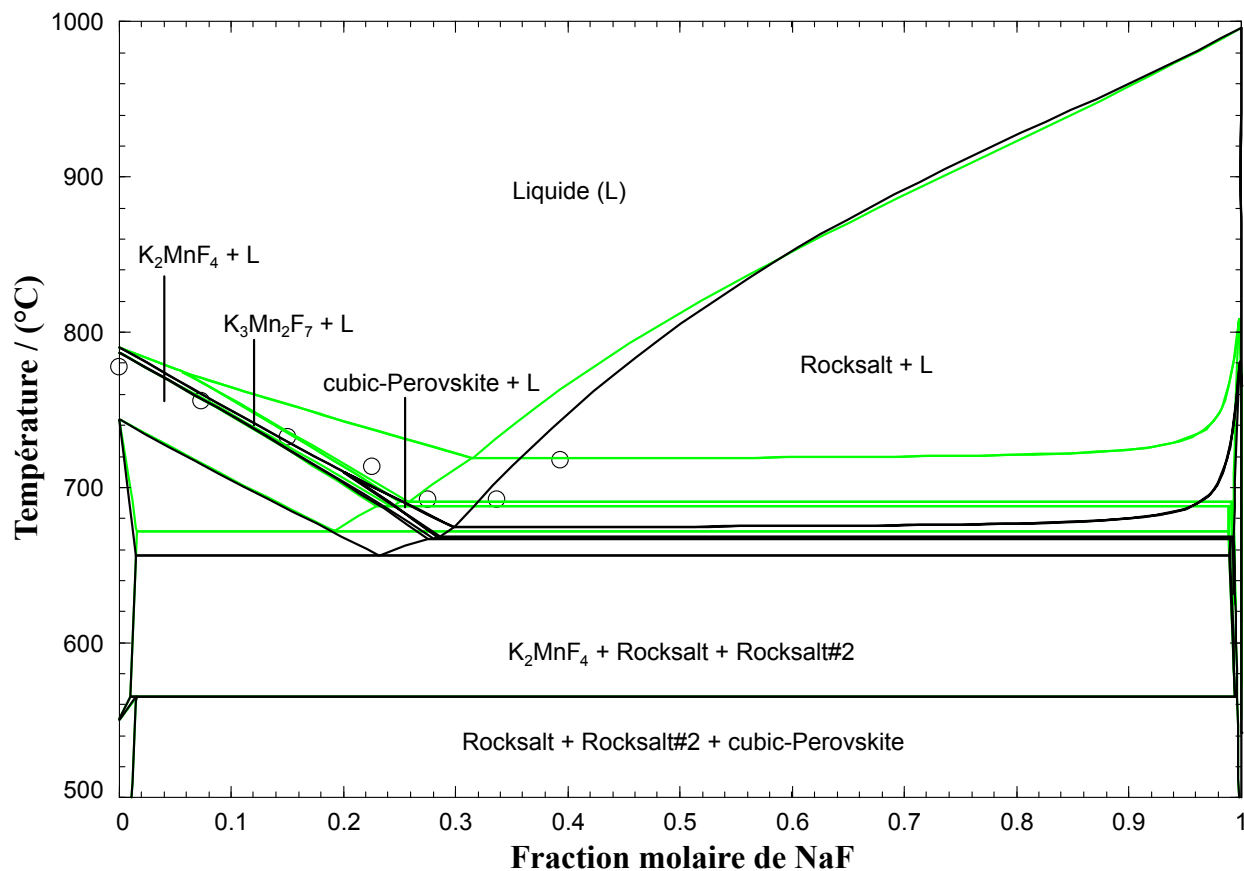


FIGURE 5.27 Section 1 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{KF})_{0.79}(\text{MnF}_2)_{0.21} - \text{NaF}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique (○). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires indiqués dans les équations (5.31-5.33).

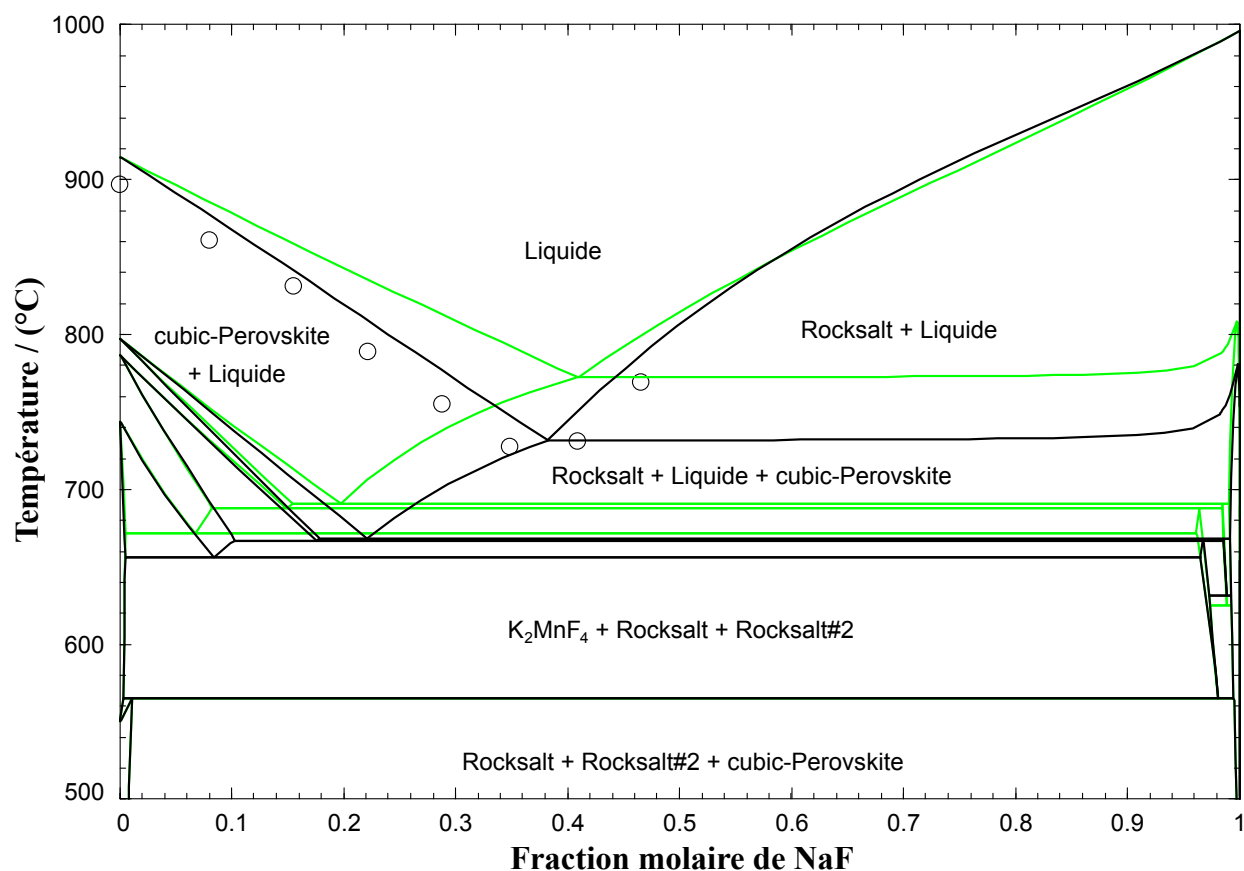


FIGURE 5.28 Section 2 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{KF})_{0.704}(\text{MnF}_2)_{0.296} - \text{NaF}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique ( $\circ$ ). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires indiqués dans les équations (5.31-5.33).

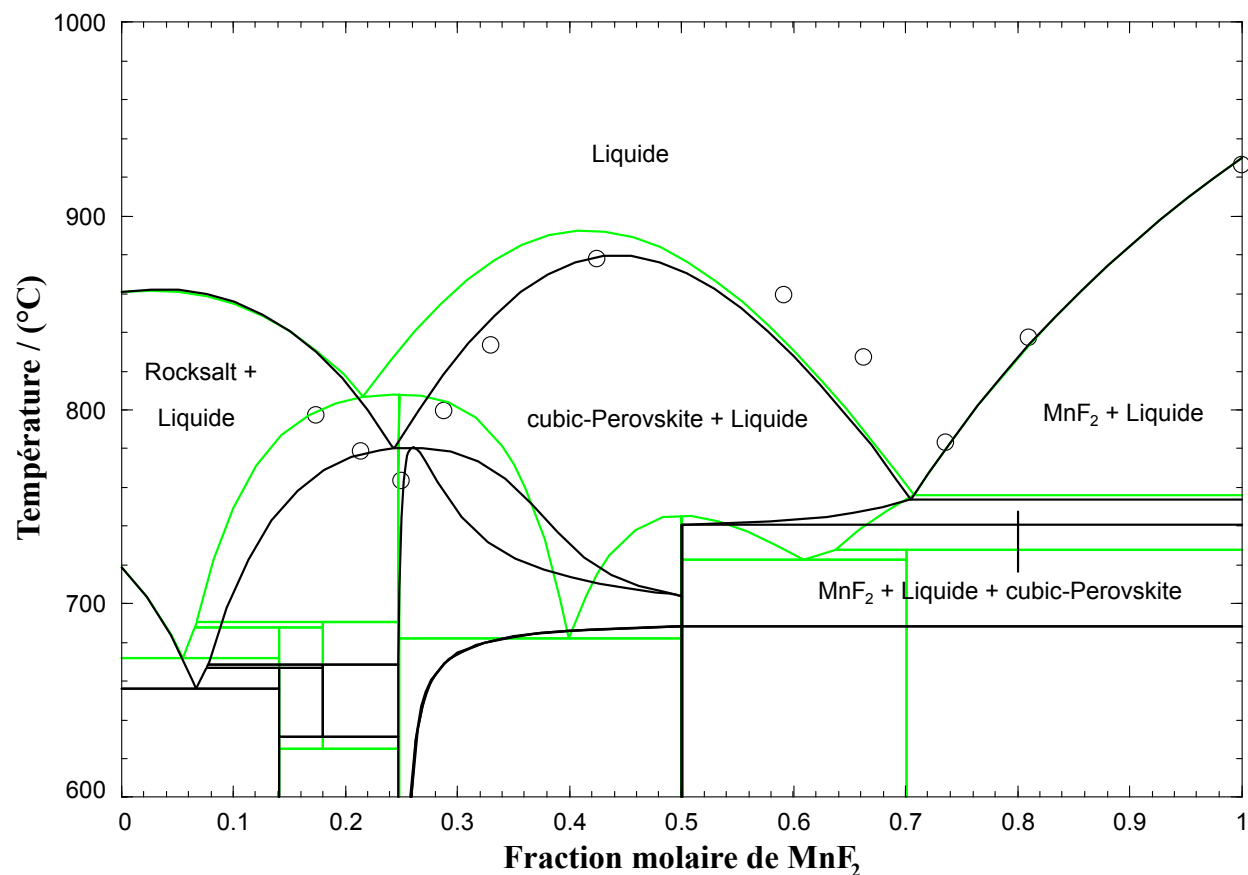


FIGURE 5.29 Section 3 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{KF})_{0.33}(\text{NaF})_{0.67} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique (○). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires indiqués dans les équations (5.31-5.33).



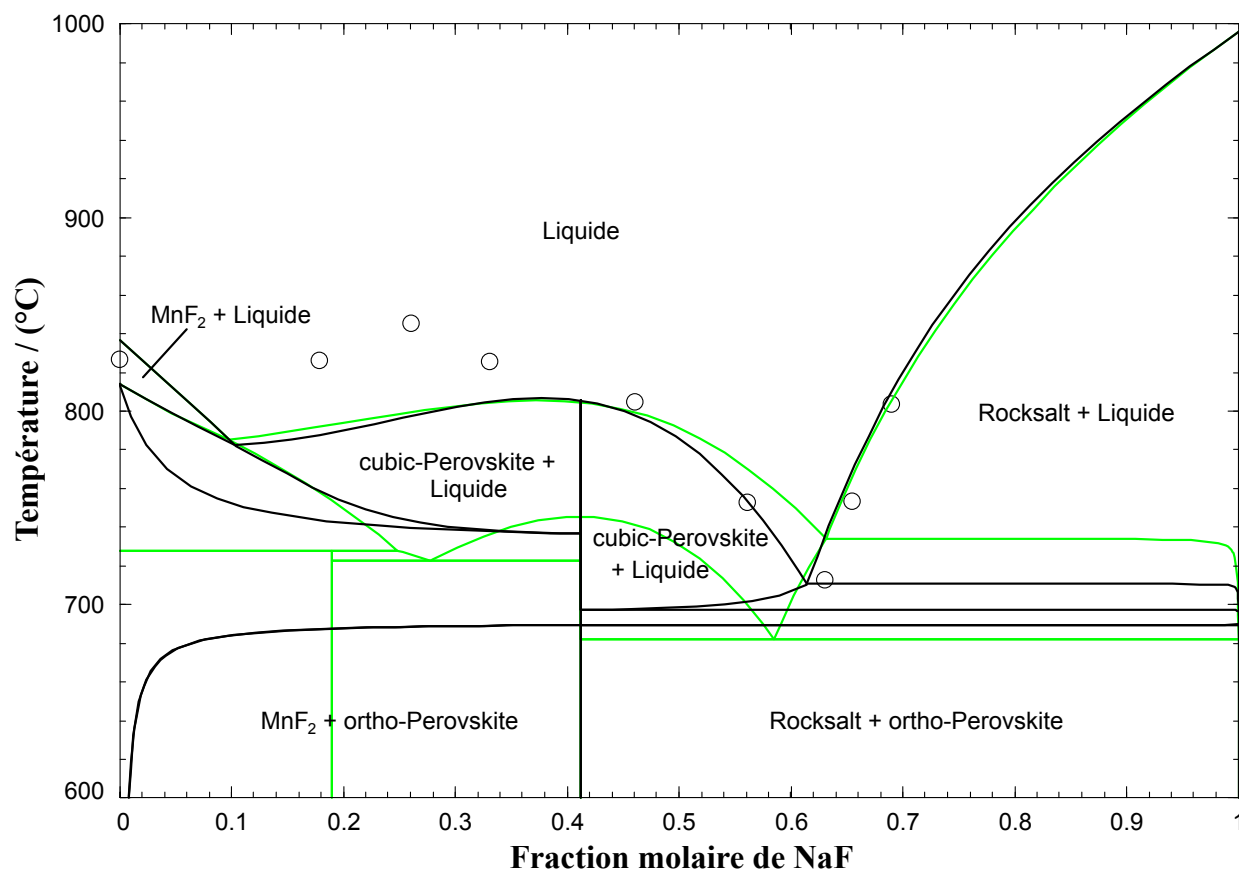


FIGURE 5.30 Section 4 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{KF})_{0.15}(\text{MnF}_2)_{0.85} - \text{NaF}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [2] par analyse visuelle polythermique (○). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires indiqués dans les équations (5.31-5.33).

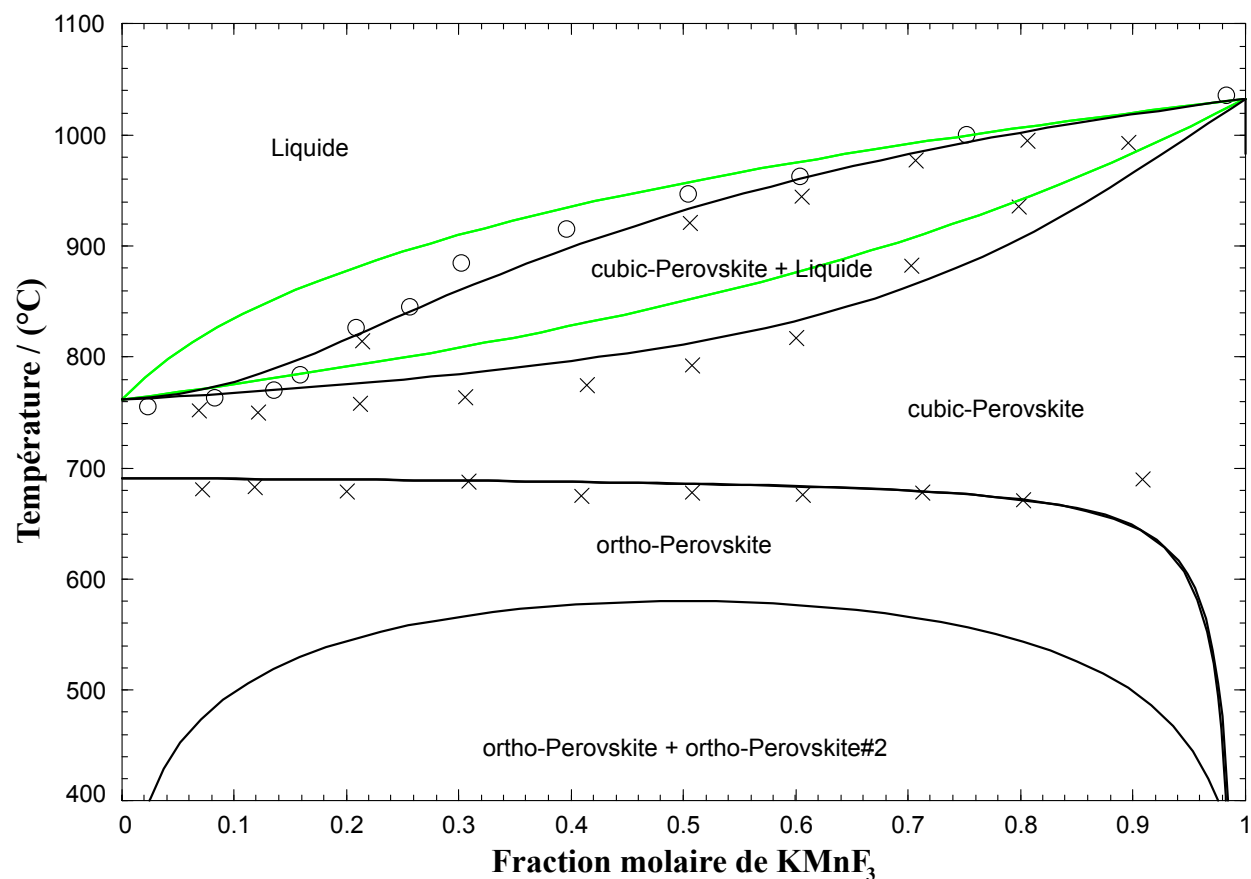
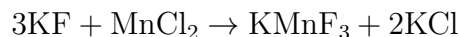


FIGURE 5.31 Section 5 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe NaMnF<sub>3</sub> - KMnF<sub>3</sub> à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales proviennent de Belyaev et Revina [5] par analyse visuelle polythermique (○) et par analyse thermique (×). Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires indiqués dans les équations (5.31-5.33).

## 5.4 Systèmes ternaires réciproques

### 5.4.1 Système ternaire réciproque KCl-KF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub>

La production de KMnF<sub>3</sub> s'effectue par fusion de KF et MnCl<sub>2</sub> selon la réaction suivante :



Pour évaluer la température et les concentrations limites de cette réaction, Belyaev et Revina [3] ont étudié le système ternaire réciproque KCl-KF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub>. Dans leurs expériences, la technique visuelle polythermique et l'analyse thermique ont toutes deux été utilisées. Les essais ont été menés dans des creusets en platine sous un flux de CO<sub>2</sub> sec. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-Rh, étalonné selon les points de fusion des sels chimiquement purs. Les points de fusion mesurés pour les sels purs étaient les suivants : 770°C pour KCl, 855°C pour KF, 650°C pour MnCl<sub>2</sub>, et 926°C pour MnF<sub>2</sub>.

Vingt sections isoplèthes distinctes (incluant les deux sections diagonales KCl-MnF<sub>2</sub> et KF-MnCl<sub>2</sub>) ont été mesurées, mais seules les données expérimentales relatives à la section KCl-KMnF<sub>3</sub> ont été rapportées en détail par les auteurs. Ces derniers ont utilisé les données thermographiques de l'ensemble de ces sections isoplèthes pour déterminer les directions et les caractéristiques des branches de cristallisation. Cela leur a permis de construire un diagramme détaillé de la surface du liquidus du système KCl-KF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub>. Huit champs de cristallisation distincts ont été rapportés. Quatre de ces champs de cristallisation sont associés aux composés purs du système (KCl, KF, MnCl<sub>2</sub>, et MnF<sub>2</sub>), tandis que les quatre autres correspondent à des composés intermédiaires (K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>, KMnF<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>MnCl<sub>6</sub>, et KMnCl<sub>3</sub>). Le champ de cristallisation de KMnF<sub>3</sub> est le plus étendu et couvre environ 45 % de la surface de la projection du liquidus. D'après les auteurs, cela est dû au point de fusion élevé de ce composé (1032°C).

Belyaev et Revina [3] ont rapporté trois points eutectiques ternaires :  $E_1$  à la composition (54,0 % molaire (KF)<sub>2</sub> + 38,5 % molaire (KCl)<sub>2</sub> + 7,5 % molaire MnCl<sub>2</sub>) et à 580°C, pour la réaction liquide  $\rightarrow$  KF + KCl + KMnF<sub>3</sub>;  $E_2$  à la composition (19,5 % molaire (KF)<sub>2</sub> + 18,0 % molaire (KCl)<sub>2</sub> + 62,5 % molaire MnCl<sub>2</sub>) et à 400°C, pour la réaction liquide  $\rightarrow$  KMnF<sub>3</sub> + K<sub>4</sub>MnCl<sub>6</sub> + KMnCl<sub>3</sub>; et  $E_3$  à la composition (15,5 % molaire (KF)<sub>2</sub> + 2,0 % molaire (KCl)<sub>2</sub> + 82,5 % molaire MnCl<sub>2</sub>) et à 387°C, pour la réaction liquide  $\rightarrow$  MnCl<sub>2</sub> + MnF<sub>2</sub> + KMnCl<sub>3</sub>. Les auteurs ont également identifié trois points quasi-péritectiques ternaires :  $P'_1$  à la composition (75,0 % molaire (KF)<sub>2</sub> + 6,0 % molaire (KCl)<sub>2</sub> + 19,0 % molaire MnCl<sub>2</sub>) et à 665°C, pour la réaction liquide + K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>  $\rightarrow$  KF + KMnF<sub>3</sub>;  $P'_2$  à la composition (19,0 % molaire (KF)<sub>2</sub> + 26,0 % molaire (KCl)<sub>2</sub> + 55,0 % molaire MnCl<sub>2</sub>) et à 438°C, pour la

réaction liquide +  $\text{KCl} \rightarrow \text{K}_4\text{MnCl}_6 + \text{KMnF}_3$ ; et  $P'_3$  à la composition (26,0 % molaire  $(\text{KF})_2$  + 10,0 % molaire  $(\text{KCl})_2$  + 64,0 % molaire  $\text{MnCl}_2$ ) et à 410°C, pour la réaction liquide +  $\text{KMnF}_3 \rightarrow \text{MnF}_2 + \text{KMnCl}_3$ . Le diagramme de phases de la section isoplèthe  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ - $\text{KMnF}_3$  présente un simple eutectique à environ 27 % molaire de  $\text{KMnF}_3$  et à 700°C, et il ne se forme pas de solutions solides terminales.

#### 5.4.1.1 Paramètres d'optimisation

Comme mentionné précédemment, à l'exception de la section  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ - $\text{KMnF}_3$ , Belyaev et Revinina [3] n'ont pas fourni en détail les données thermographiques des dix-neuf autres sections isoplèthes qu'ils ont étudiées. Seules les intersections de ces sections avec les lignes univariantes projetées sur le diagramme ternaire réciproque ont été rapportées, en spécifiant pour chaque point la composition originale du mélange, la fraction équivalente du composé ajouté et la température de liquidus. Compte tenu du grand nombre de sections isoplèthes mesurées, la projection des isothermes sur le carré réciproque fournie par les auteurs a été jugée fiable. Par conséquent, une extraction graphique des données a été effectuée à partir de cette figure. Les compositions ont été extraites manuellement pour chaque intersection de chaque section isoplèthe avec une isotherme donnée, et la température de liquidus de ce point correspond à la température de l'isotherme rapportée par les auteurs. Il a ainsi été possible de construire un diagramme de phases pour chaque section isoplèthe mesurée, en accordant plus d'importance aux données directement rapportées par les auteurs. Les sous-systèmes binaires à ion commun  $\text{KCl}$ - $\text{MnCl}_2$  et  $\text{KCl}$ - $\text{KF}$  ont déjà été optimisés dans des travaux antérieurs [130,131]. Les sous-systèmes binaires  $\text{MnCl}_2$ - $\text{MnF}_2$  et  $\text{KF}$ - $\text{MnF}_2$  ont été optimisés dans le cadre de ce travail. Les vingt sections isoplèthes disponibles ont été considérées simultanément mais, puisque les données expérimentales relatives à la section  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ - $\text{KMnF}_3$  sont les plus fiables, notre modélisation a privilégié leur reproduction. De plus, étant donné que les deux sections diagonales  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ - $\text{MnF}_2$  et  $\text{K}_2\text{F}_2$ - $\text{MnCl}_2$  traversent l'ensemble du carré réciproque, la reproduction des données expérimentales correspondantes a également été favorisée. Finalement, deux petits paramètres ternaires réciproques ont été introduits pour la phase liquide :

$$\Delta g_{\text{KMn}/\text{ClF}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -3000,0 - 8500,0x_{\text{K}_2/\text{Cl}_2} \quad (5.37)$$

où  $x_{\text{K}_2/\text{Cl}_2}$  désigne la fraction molaire du quadruplet unaire  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ . La projection du liquidus du système ternaire réciproque  $\text{KCl}$ - $\text{KF}$ - $\text{MnCl}_2$ - $\text{MnF}_2$  est présentée à la figure 5.32. Elle comporte dix champs de cristallisation distincts : deux pour les solutions solides de type rocksalt (correspondant à  $\text{KCl}$  et  $\text{KF}$ ), deux pour les solutions solides cubiques de type pérovskite (associées à  $\text{KMnF}_3$  et  $\text{KMnCl}_3$ , qui ont des solubilités mutuelles négligeables), un pour la

solution solide de type rutile (associée à  $\text{MnF}_2$  pur), un pour  $\text{MnCl}_2$  pur, et quatre pour des composés intermédiaires ( $\text{K}_2\text{MnF}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$ ,  $\text{K}_4\text{MnCl}_6$ , et  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{Cl}_7$ ). Le champ de cristallisation le plus étendu est celui de  $\text{KMnF}_3$ . Belyaev et Revina [3] ont rapporté huit champs de cristallisation distincts dans leur étude, car ils n'ont pas pris en compte les deux composés intermédiaires  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$  et  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{Cl}_7$ . La projection du liquidus calculée comprend huit points invariants ternaires : trois eutectiques ternaires et cinq quasi-péritectiques ternaires. La comparaison des points invariants ternaires calculés avec ceux rapportés par Belyaev et Revina est présentée dans le tableau 5.12. Une conversion des compositions a été effectuée pour passer de la représentation en pourcentages molaires équivalents des sels neutres (utilisée par les auteurs) à une représentation en fractions molaires équivalentes des ions (utilisée dans FactSage).

Pour l'eutectique ternaire  $E_1$ , la différence entre les températures calculée et mesurée est raisonnable, avec un écart de seulement  $13^\circ\text{C}$ . Les fractions molaires équivalentes sont également très proches ; ce qui montre une bonne concordance entre la modélisation et les expériences pour ce point eutectique. Cependant, la réaction calculée en  $E_1$  diffère de celle rapportée par Belyaev et Revina car, selon ces auteurs, le champ de cristallisation de  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  est plus restreint et disparaît via une réaction quasi-péritectique avant que l'eutectique ternaire ne soit atteint. Cela explique également l'écart significatif observé au niveau du point quasi-péritectique ternaire  $P'_1$ , tant en termes de température ( $\Delta T = 64^\circ\text{C}$ ) que de composition et de réaction correspondante. Pour le point eutectique ternaire  $E_2$ , l'écart entre les températures calculée et mesurée est plus important ( $30^\circ\text{C}$ ) bien que les compositions soient relativement proches. La différence provient de la réaction correspondante, car les auteurs n'ont pas considéré le composé intermédiaire  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{Cl}_7$  dans leur étude du sous-système binaire  $\text{KCl-MnCl}_2$ . Le point  $E_3$  présente un très faible écart de température de seulement  $6^\circ\text{C}$ , avec des compositions similaires, et la réaction correspondante est également cohérente entre les calculs et les observations expérimentales. En ce qui concerne le point  $P'_2$ , bien que les calculs et les expériences correspondent à la même réaction quasi-péritectique ternaire, l'écart entre les températures calculée et mesurée reste notable ( $39^\circ\text{C}$ ). Toutefois, les compositions sont assez proches. Le point  $P'_3$  montre une très bonne concordance entre les calculs et les mesures, avec une différence de température de seulement  $9^\circ\text{C}$ , des compositions très voisines, et la même réaction quasi-péritectique ternaire. Enfin, les points quasi-péritectiques ternaires  $P'_4$  et  $P'_5$  n'ont pas de correspondances expérimentales rapportées dans l'étude de Belyaev et Revina [3], car ces auteurs n'ont pas pris en compte les composés intermédiaires  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$  et  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{Cl}_7$  dans leur analyse.

Les vingt sections isoplèthes calculées (lignes noires) sont présentées dans les figures 5.33 à 5.52. Elles y sont comparées aux données expérimentales de Belyaev et Revina [3] ainsi

qu'aux calculs prédictifs obtenus sans aucun paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide (lignes vertes).

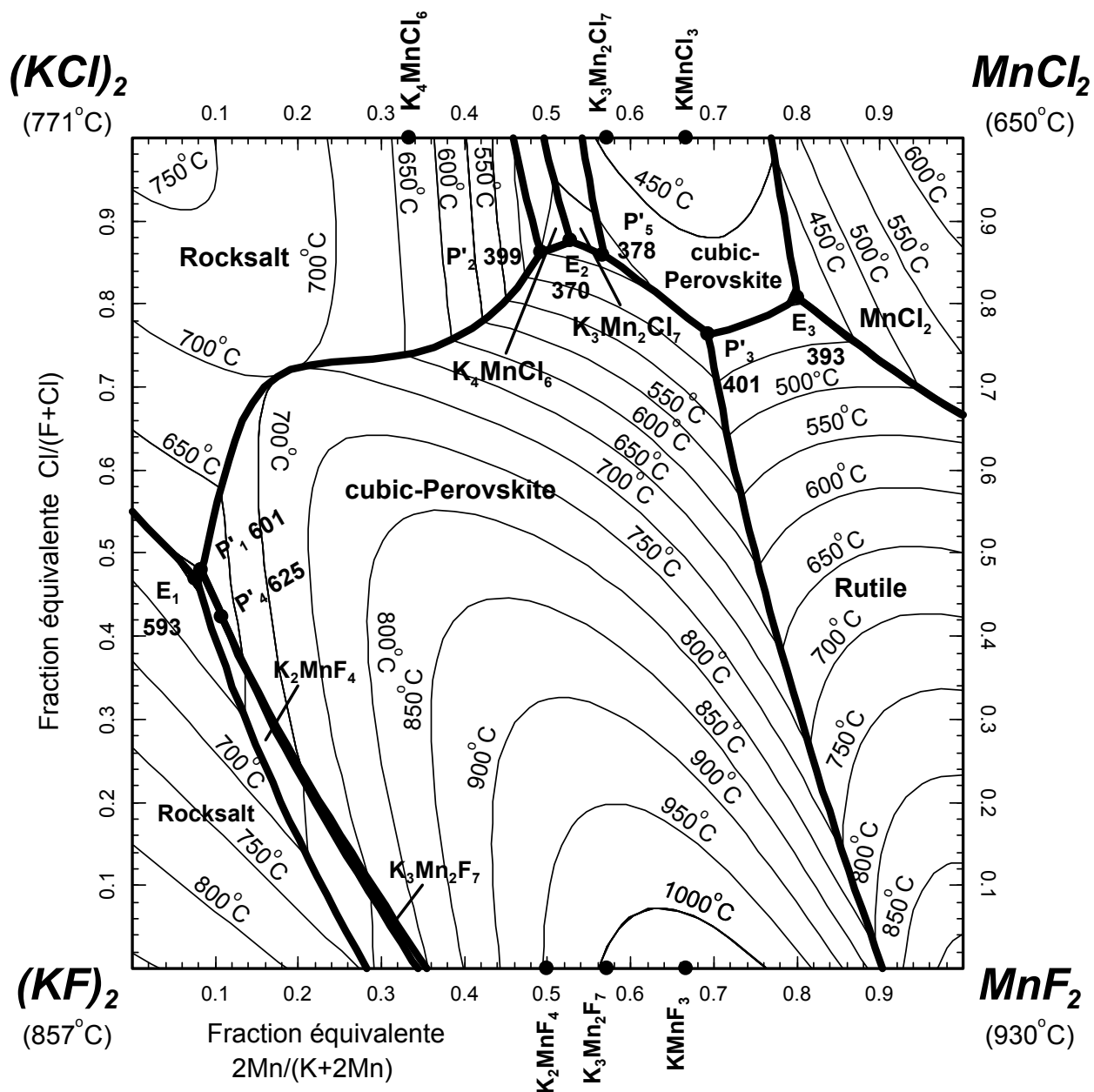


FIGURE 5.32 Projection du liquidus calculée pour le système KCl-KF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub>.

TABLEAU 5.12 Points invariants ternaires du système KCl-KF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [3]. (Les compositions sont exprimées en fractions molaires équivalentes des ions, avec  $x = 2\text{Mn} / (\text{K} + 2\text{Mn})$  et  $y = \text{Cl} / (\text{Cl} + \text{F})$ .)

Point invariant ternaire	Caractéristiques calculées ( $x$ ; $y$ ; $T(^{\circ}\text{C})$ )	Caractéristiques mesurées par Belyaev et Revina ( $x$ ; $y$ ; $T(^{\circ}\text{C})$ )
<b>E<sub>1</sub></b> Réaction selon le calcul : liquide $\longrightarrow$ KF(s) + KCl(s) + K <sub>2</sub> MnF <sub>4</sub> (s) Réaction selon [3] : liquide $\longrightarrow$ KF(s) + KCl(s) + KMnF <sub>3</sub> (s)	(0,076 ; 0,470 ; 593 $^{\circ}$ C)	(0,075 ; 0,460 ; 580 $^{\circ}$ C)
<b>E<sub>2</sub></b> Réaction selon le calcul : liquide $\longrightarrow$ KMnF <sub>3</sub> (s) + K <sub>4</sub> MnCl <sub>6</sub> (s) + K <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> (s) Réaction selon [3] : liquide $\longrightarrow$ KMnF <sub>3</sub> (s) + K <sub>4</sub> MnCl <sub>6</sub> (s) + KMnCl <sub>3</sub> (s)	(0,528 ; 0,876 ; 370 $^{\circ}$ C)	(0,625 ; 0,805 ; 400 $^{\circ}$ C)
<b>E<sub>3</sub></b> liquide $\longrightarrow$ KMnCl <sub>3</sub> (s) + MnF <sub>2</sub> (s) + MnCl <sub>2</sub> (s)	(0,801 ; 0,807 ; 393 $^{\circ}$ C)	(0,825 ; 0,845 ; 387 $^{\circ}$ C)
<b>P'<sub>1</sub></b> Réaction selon le calcul : liquide + KMnF <sub>3</sub> (s) $\longrightarrow$ K <sub>2</sub> MnF <sub>4</sub> (s) + KCl(s) Réaction selon [3] : liquide + K <sub>2</sub> MnF <sub>4</sub> (s) $\longrightarrow$ KMnF <sub>3</sub> (s) + KF(s)	(0,083 ; 0,480 ; 601 $^{\circ}$ C)	(0,19 ; 0,25 ; 665 $^{\circ}$ C)
<b>P'<sub>2</sub></b> liquide + KCl(s) $\longrightarrow$ K <sub>4</sub> MnCl <sub>6</sub> (s) + KMnF <sub>3</sub> (s)	(0,492 ; 0,863 ; 399 $^{\circ}$ C)	(0,55 ; 0,81 ; 438 $^{\circ}$ C)
<b>P'<sub>3</sub></b> liquide + MnF <sub>2</sub> (s) $\longrightarrow$ KMnF <sub>3</sub> (s) + KMnCl <sub>3</sub> (s)	(0,693 ; 0,764 ; 401 $^{\circ}$ C)	(0,64 ; 0,74 ; 410 $^{\circ}$ C)
<b>P'<sub>4</sub></b> liquide + K <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (s) $\longrightarrow$ K <sub>2</sub> MnF <sub>4</sub> (s) + KMnF <sub>3</sub> (s)	(0,107 ; 0,424 ; 625 $^{\circ}$ C)	Non applicable
<b>P'<sub>5</sub></b> liquide + KMnCl <sub>3</sub> (s) $\longrightarrow$ K <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> (s) + KMnF <sub>3</sub> (s)	(0,567 ; 0,859 ; 378 $^{\circ}$ C)	Non applicable

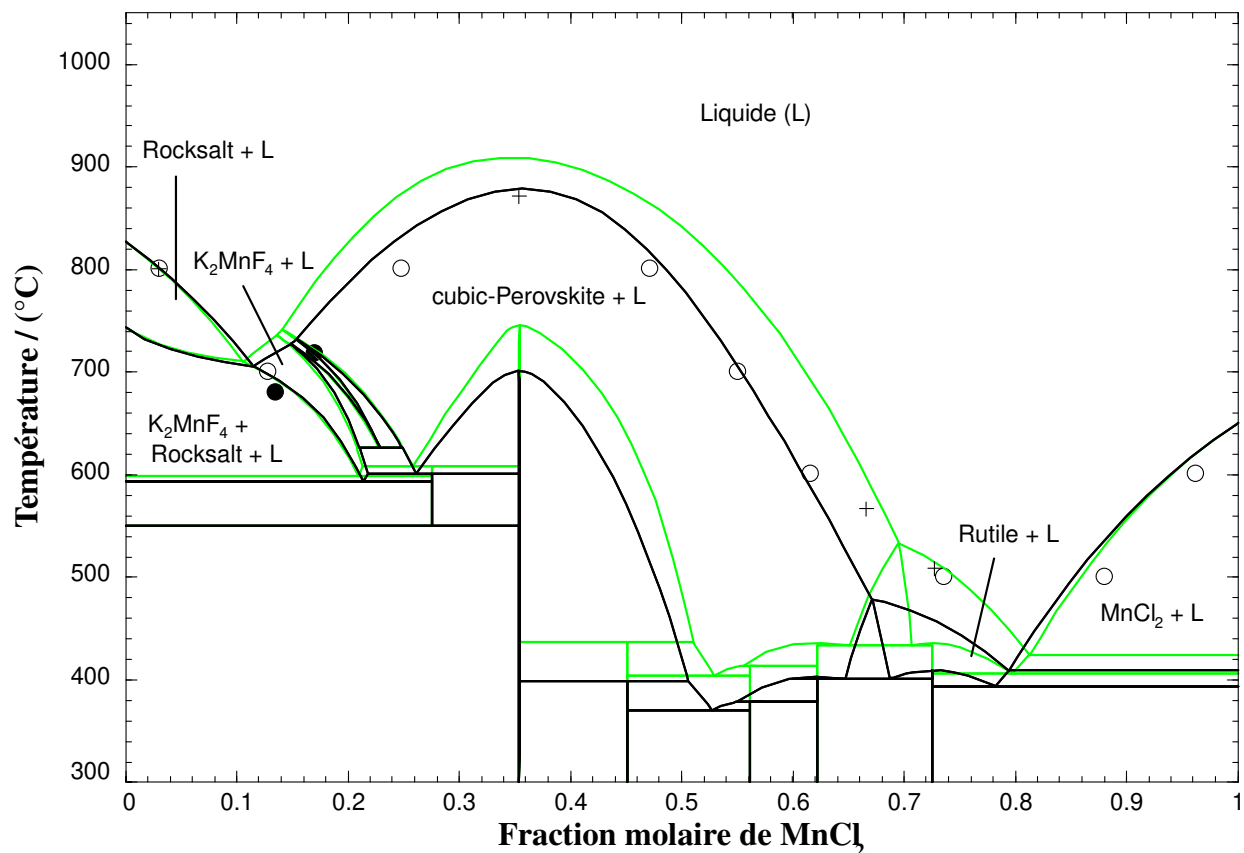


FIGURE 5.33 Section 1 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,12}(\text{K}_2\text{F}_2)_{0,88} - \text{MnCl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3], et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.



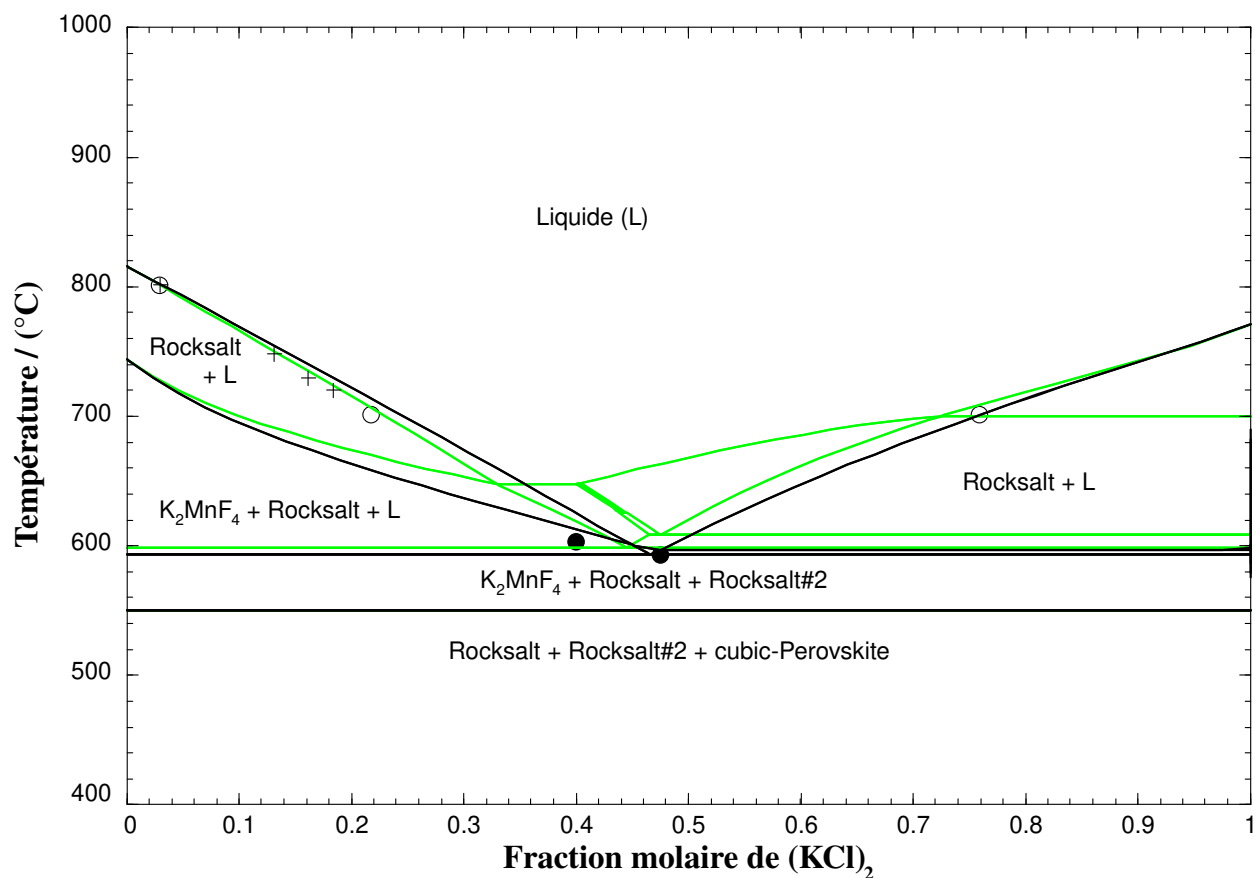


FIGURE 5.34 Section 2 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,15}(\text{K}_2\text{F}_2)_{0,85} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

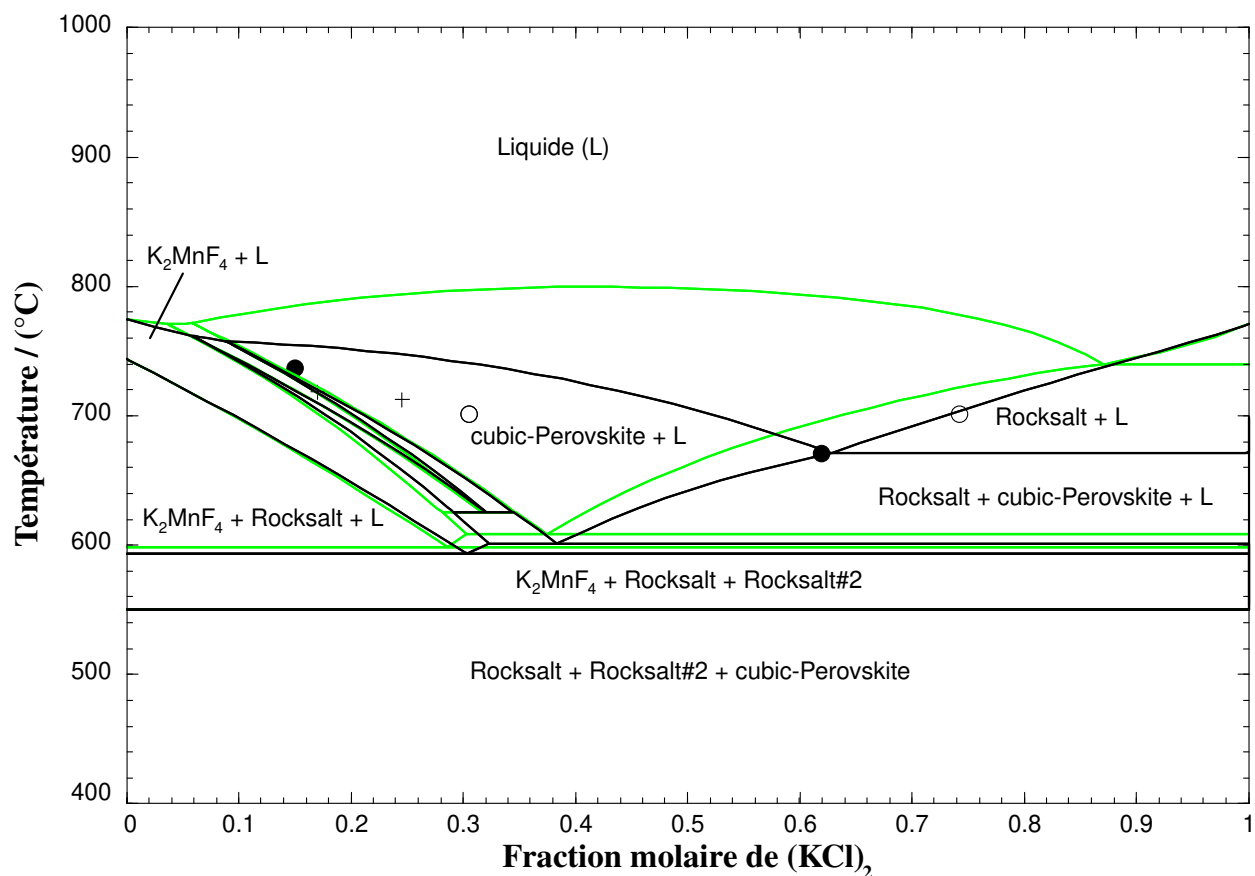


FIGURE 5.35 Section 3 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0.325}(\text{K}_2\text{F}_2)_{0.675} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

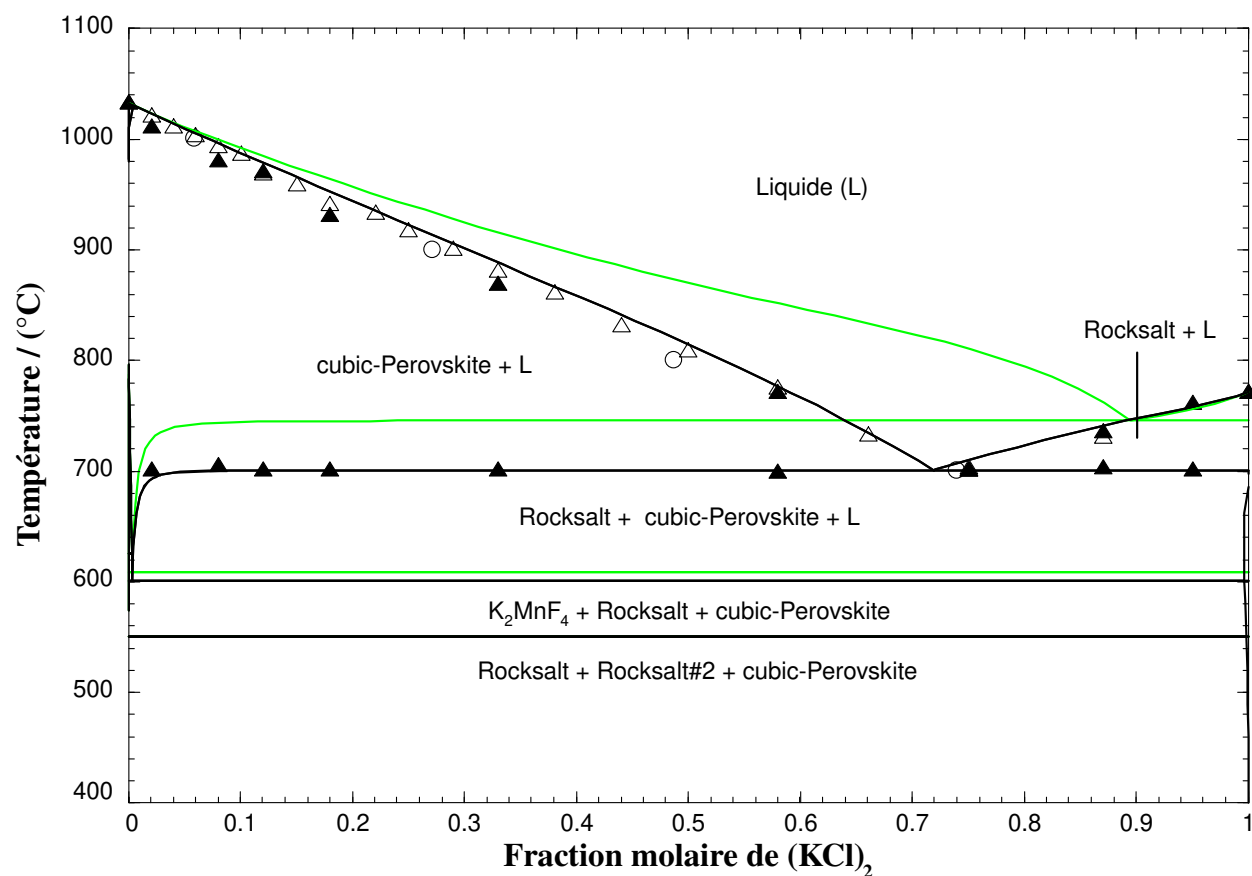


FIGURE 5.36 Section 4 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0.665}(\text{K}_2\text{F}_2)_{0.335} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique ( $\triangle$ ) et par analyse thermique ( $\blacktriangle$ ). Le symbole ( $\circ$ ) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

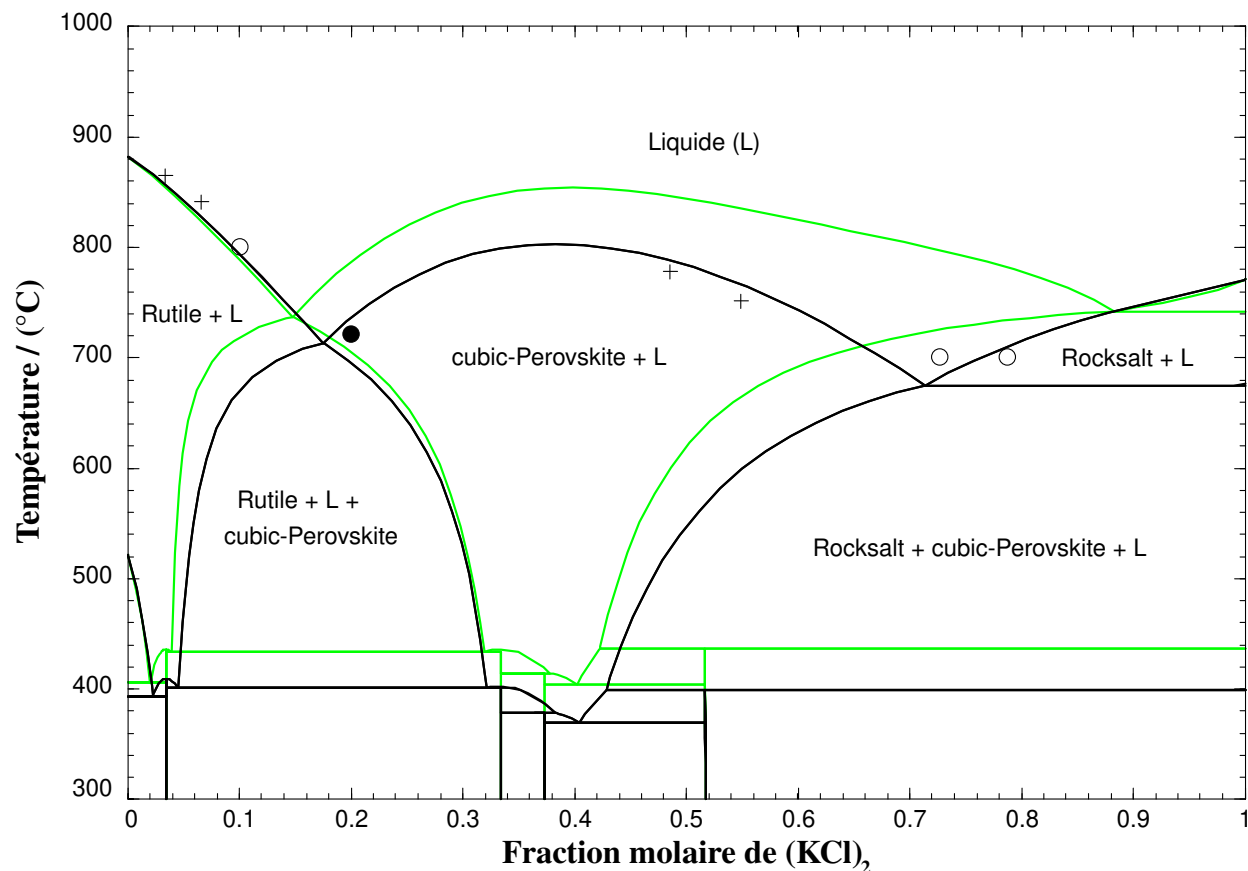


FIGURE 5.37 Section 5 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0.93}(\text{MnCl}_2)_{0.07} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

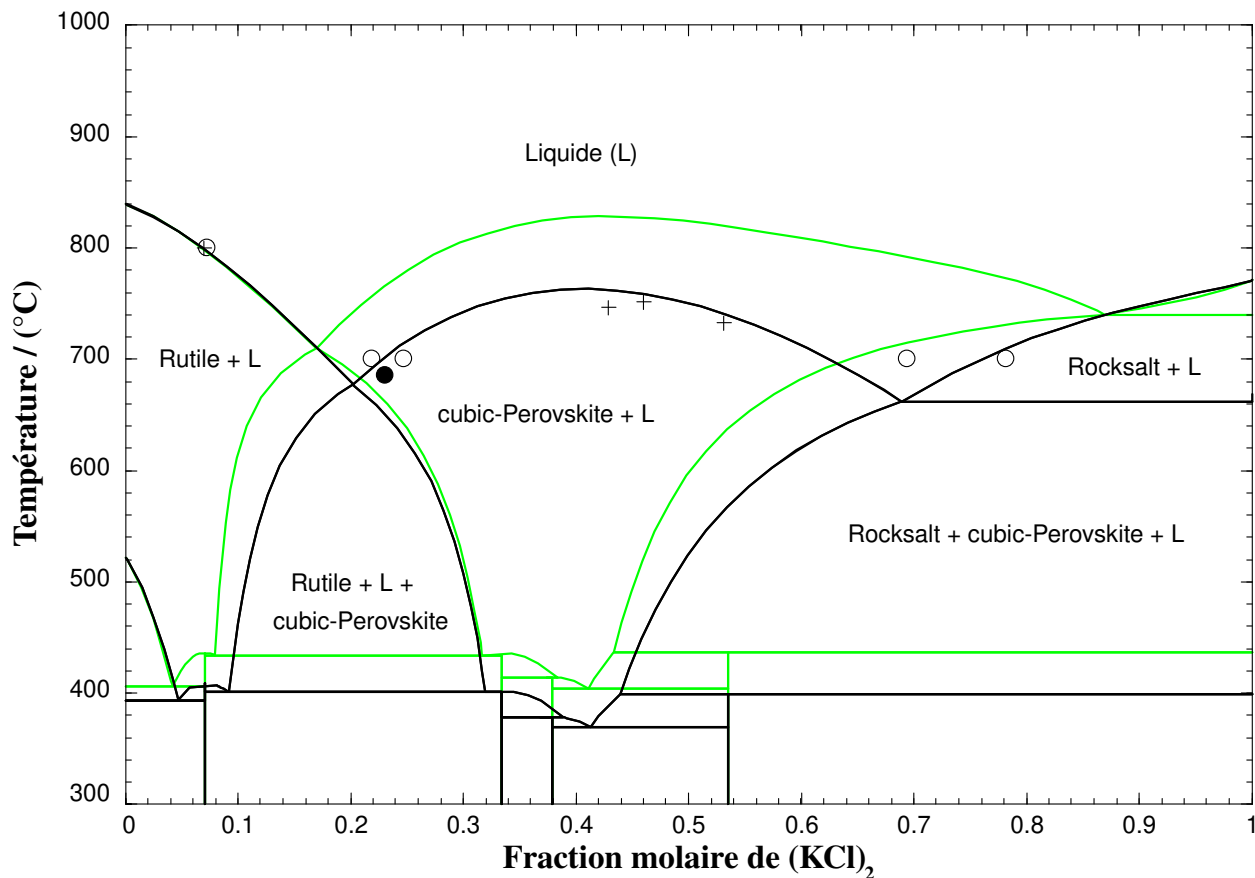


FIGURE 5.38 Section 6 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0.85}(\text{MnCl}_2)_{0.15} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant à l'intersection de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

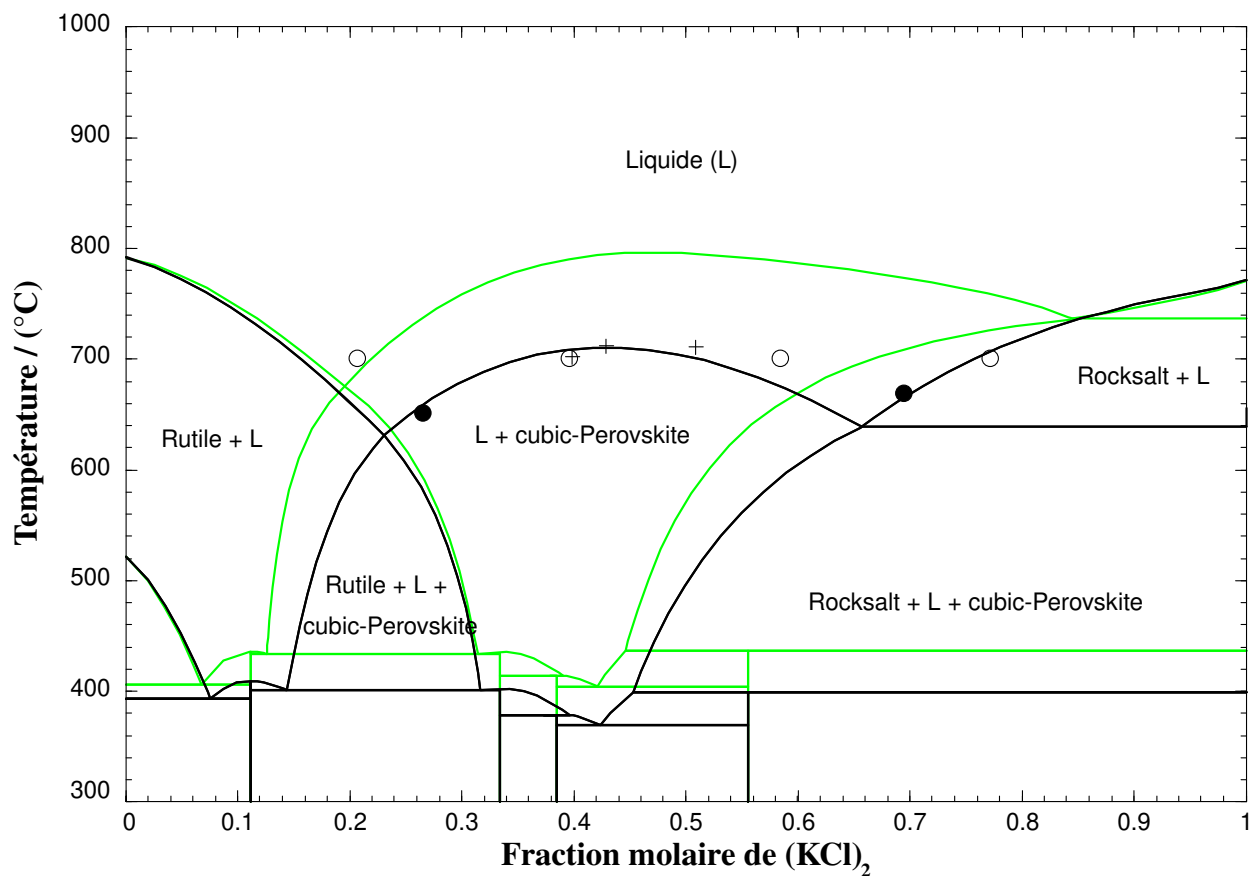


FIGURE 5.39 Section 7 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0.75}(\text{MnCl}_2)_{0.25} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant à l'intersection de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

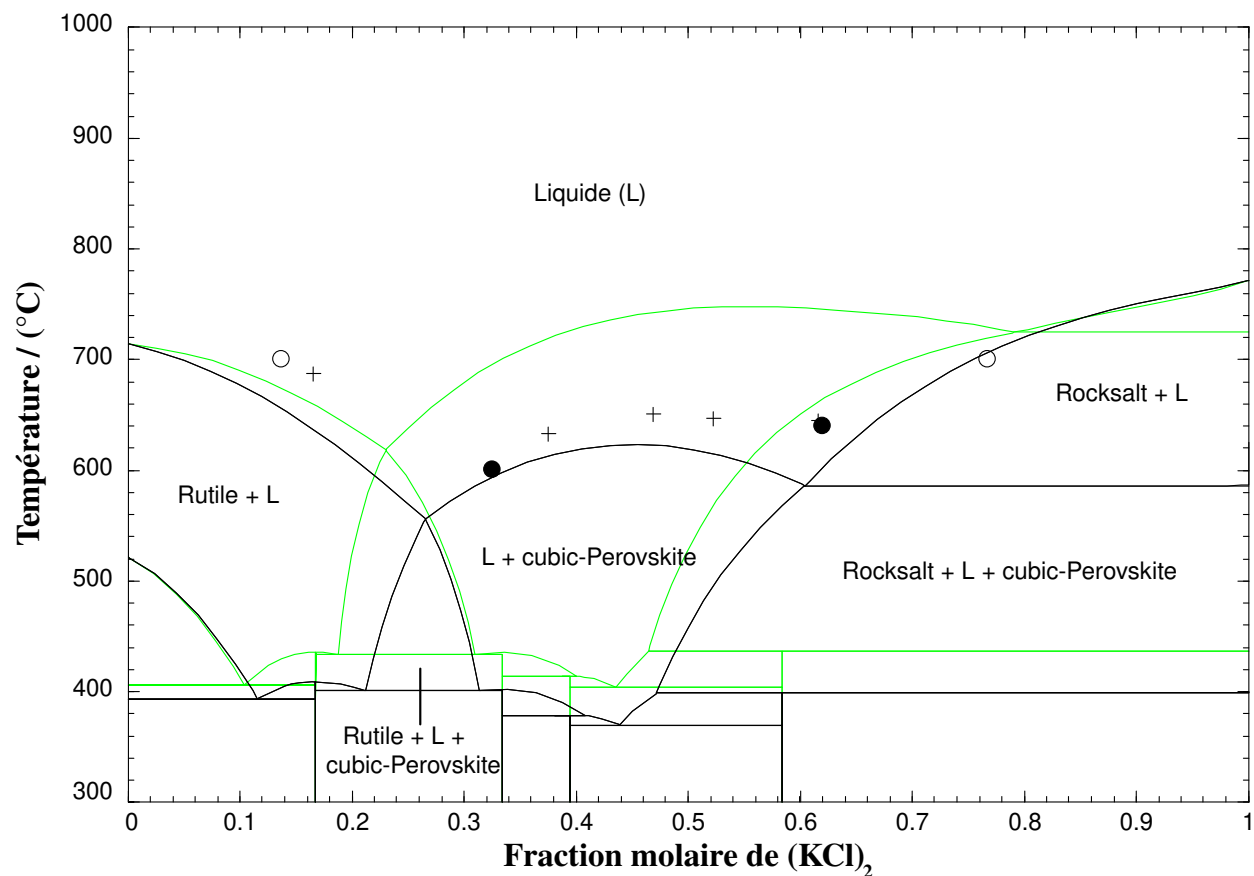


FIGURE 5.40 Section 8 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,60}(\text{MnCl}_2)_{0,40} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

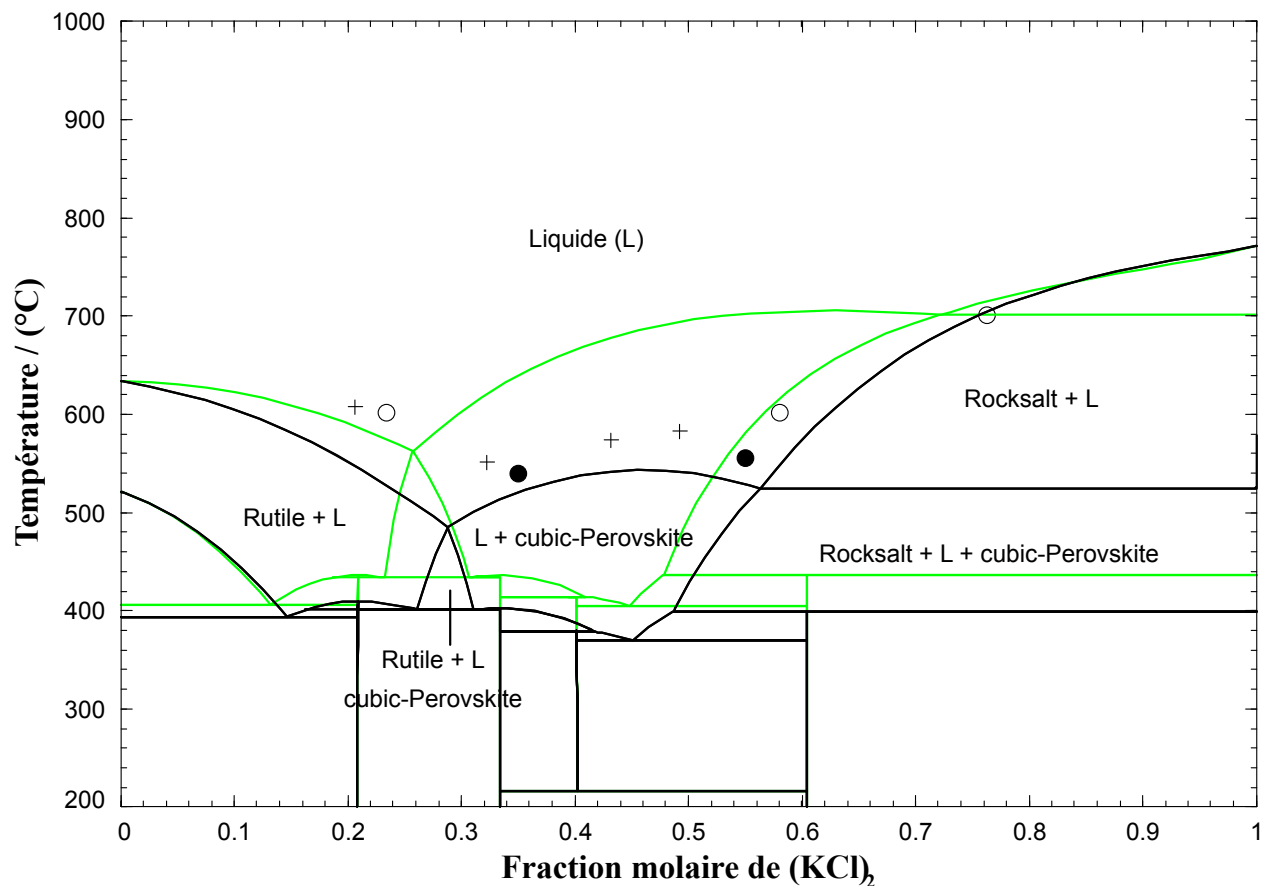


FIGURE 5.41 Section 9 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0.475}(\text{MnCl}_2)_{0.525} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.



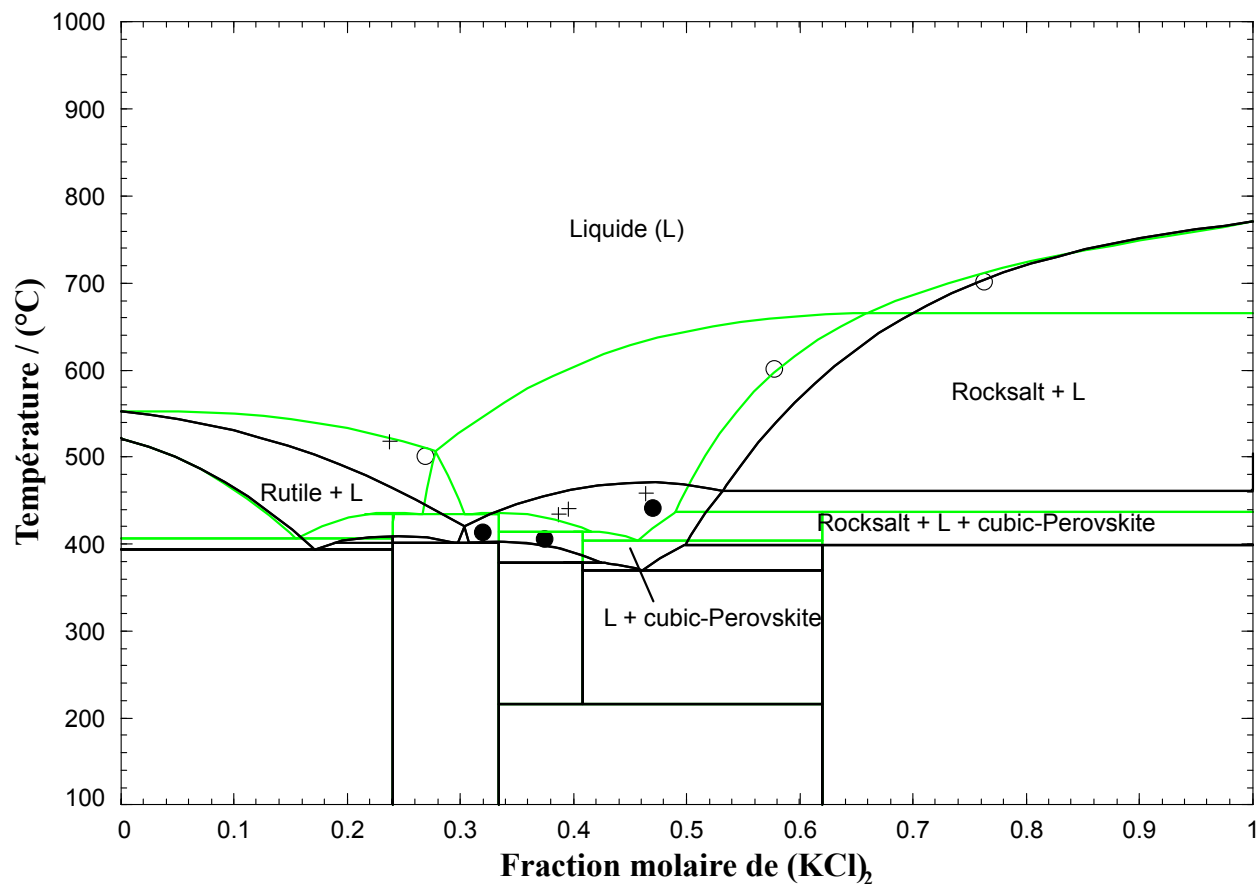


FIGURE 5.42 Section 10 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(MnF_2)_{0,37}(MnCl_2)_{0,63} - K_2Cl_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

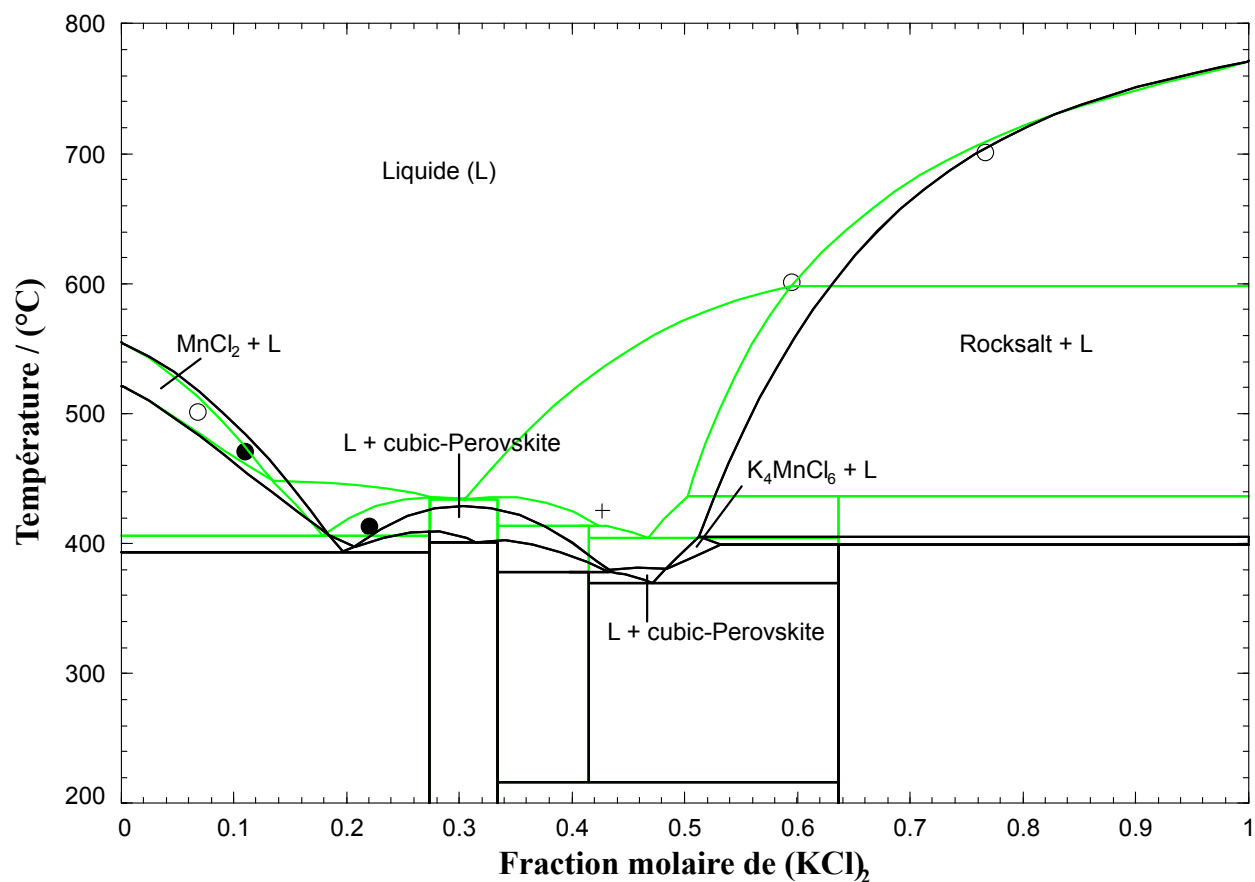


FIGURE 5.43 Section 11 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0.25}(\text{MnCl}_2)_{0.75} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

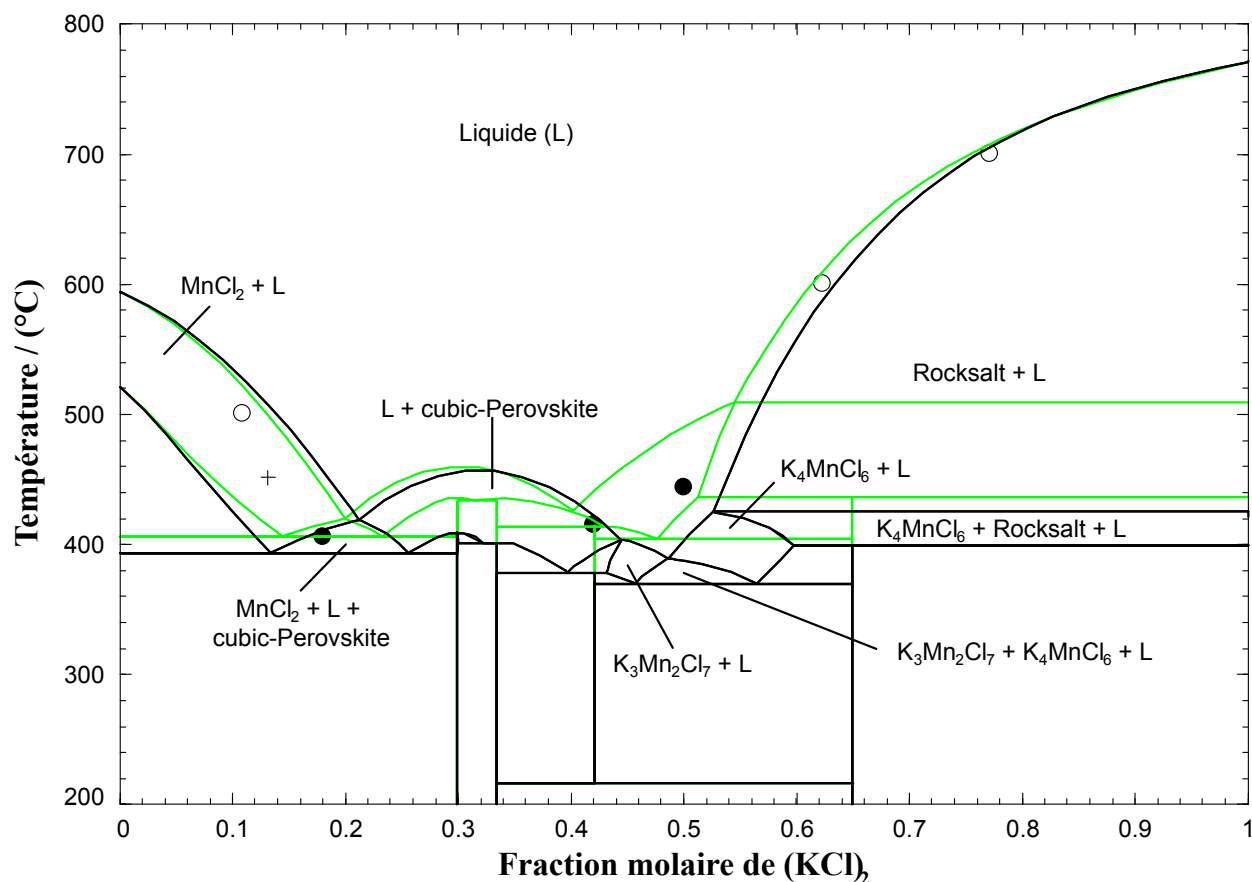


FIGURE 5.44 Section 12 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,15}(\text{MnCl}_2)_{0,85} - \text{K}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

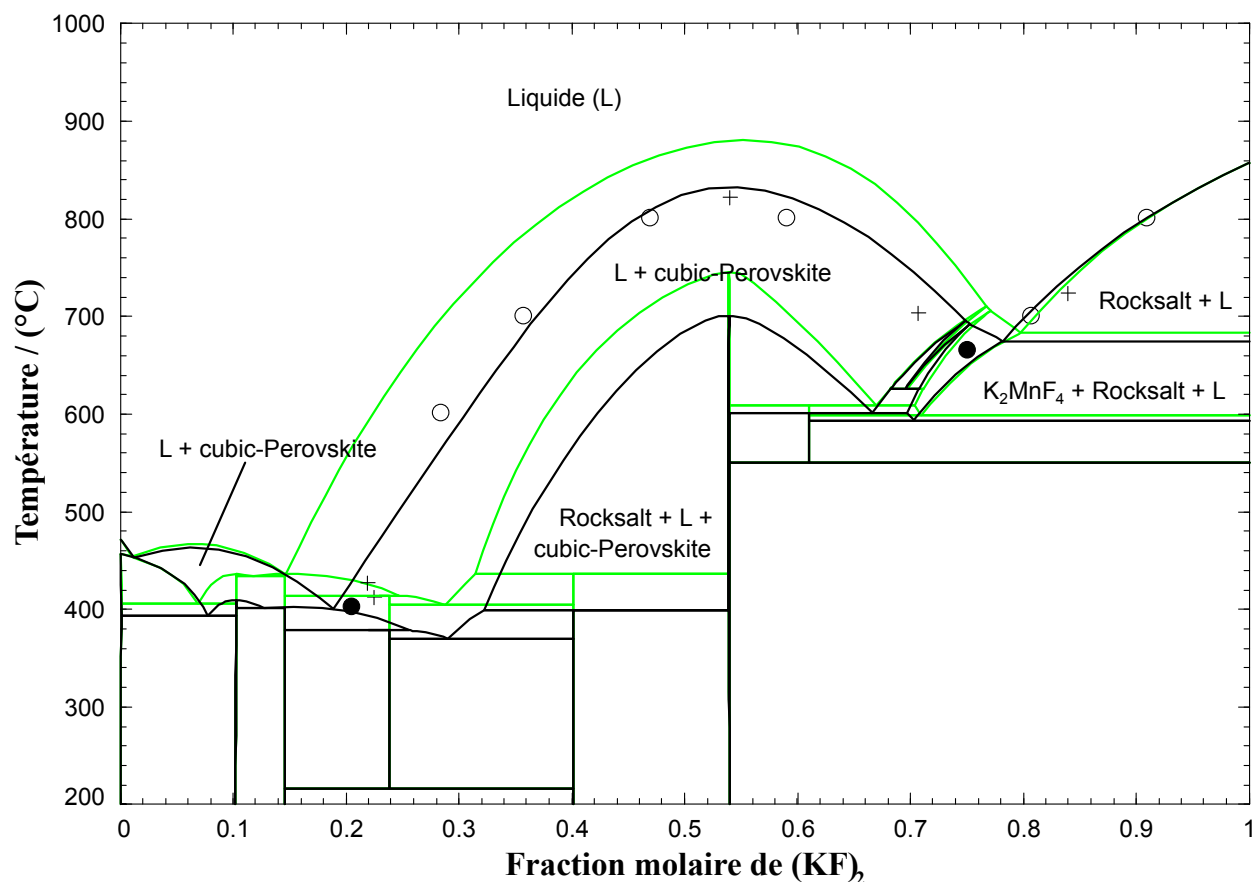


FIGURE 5.45 Section 13 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(K_2Cl_2)_{0,22}(MnCl_2)_{0,78} - K_2F_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

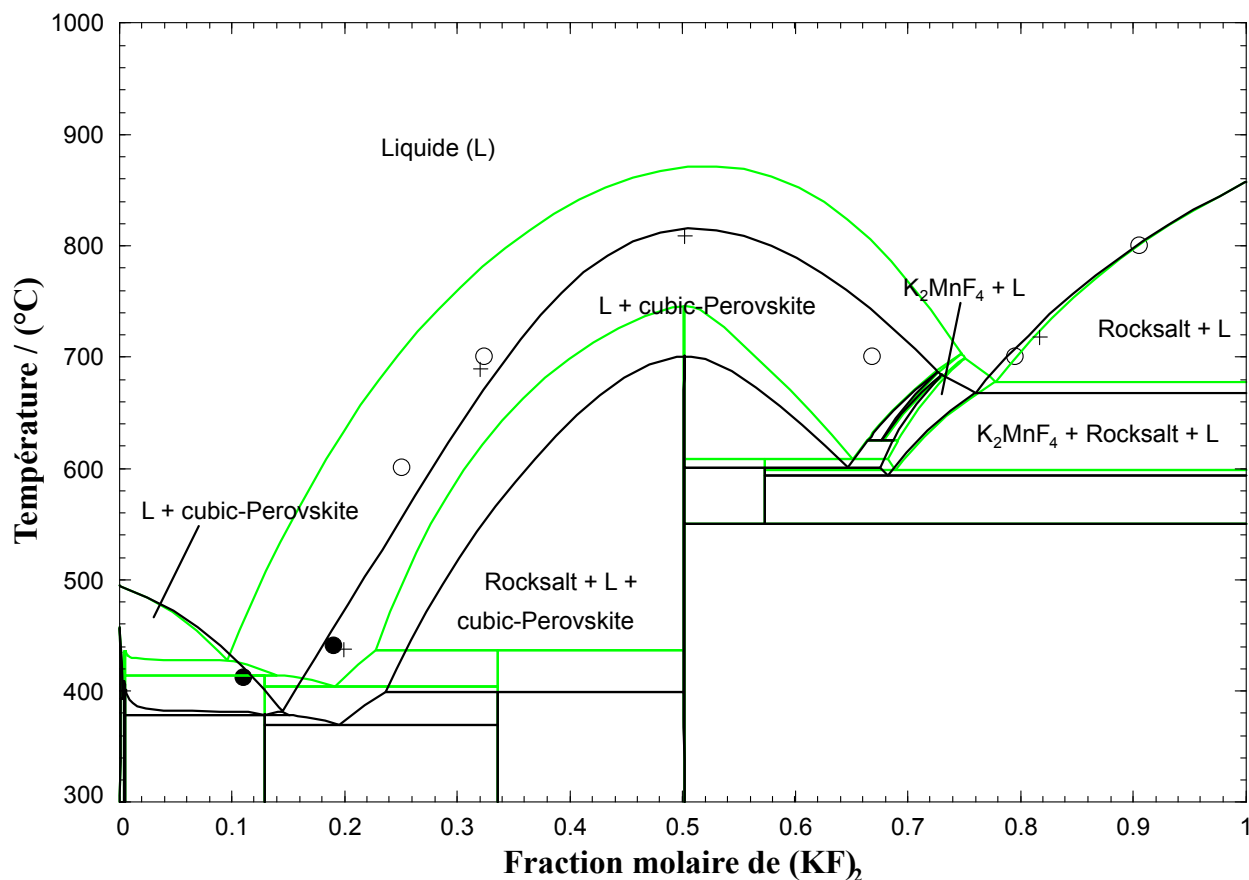


FIGURE 5.46 Section 14 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{K}_2\text{Cl}_2)_{0,33}(\text{MnCl}_2)_{0,67} - \text{K}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

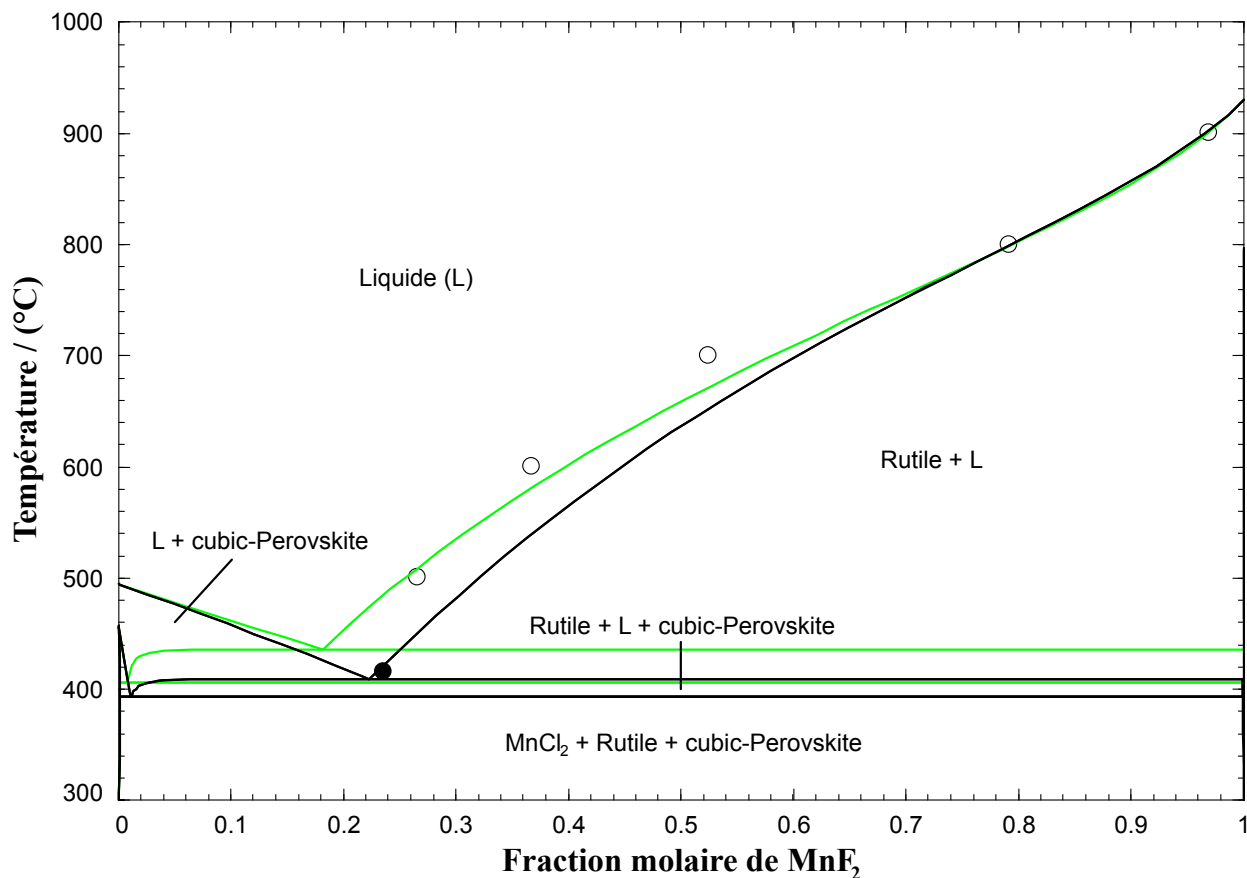


FIGURE 5.47 Section 15 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{K}_2\text{Cl}_2)_{0,33}(\text{MnCl}_2)_{0,67} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

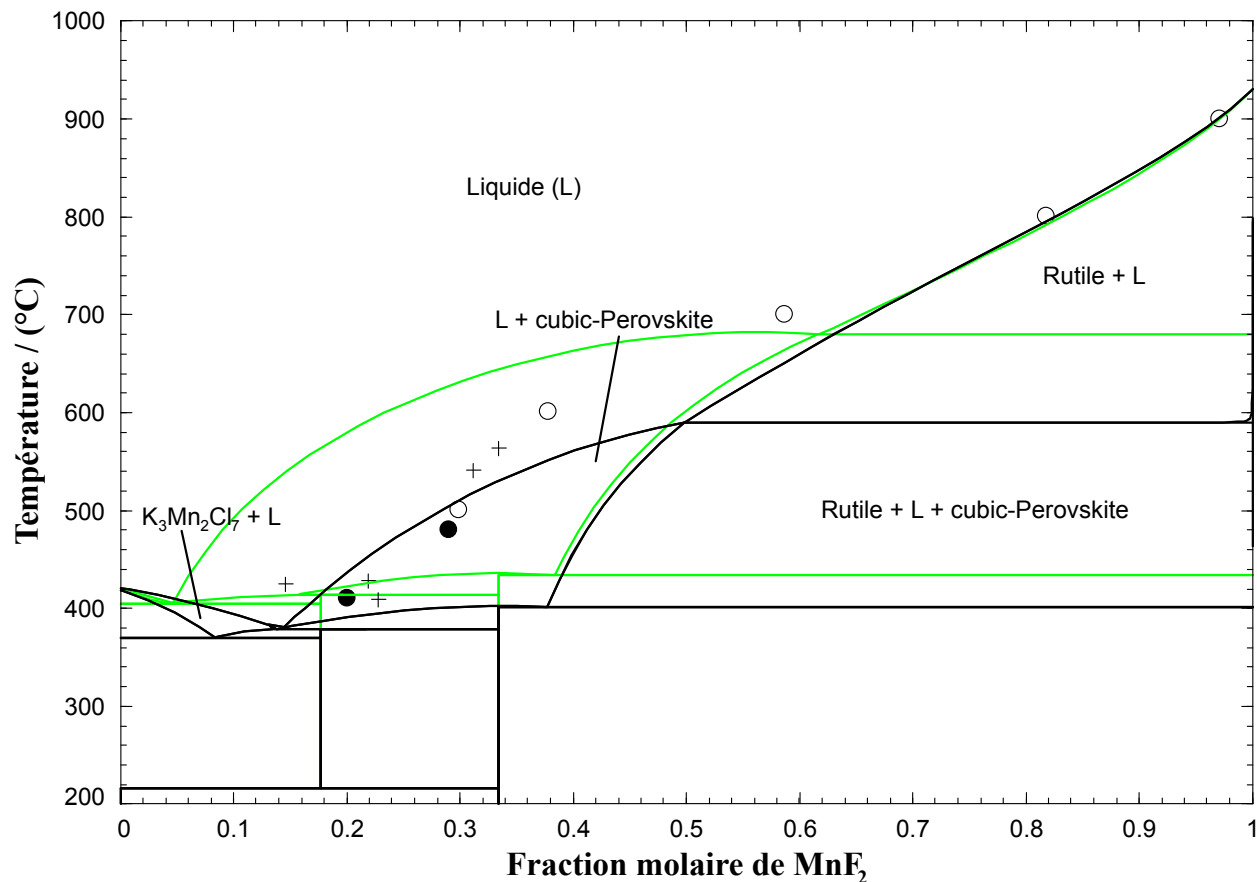


FIGURE 5.48 Section 16 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(K_2Cl_2)_{0,50}(MnCl_2)_{0,50} - MnF_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

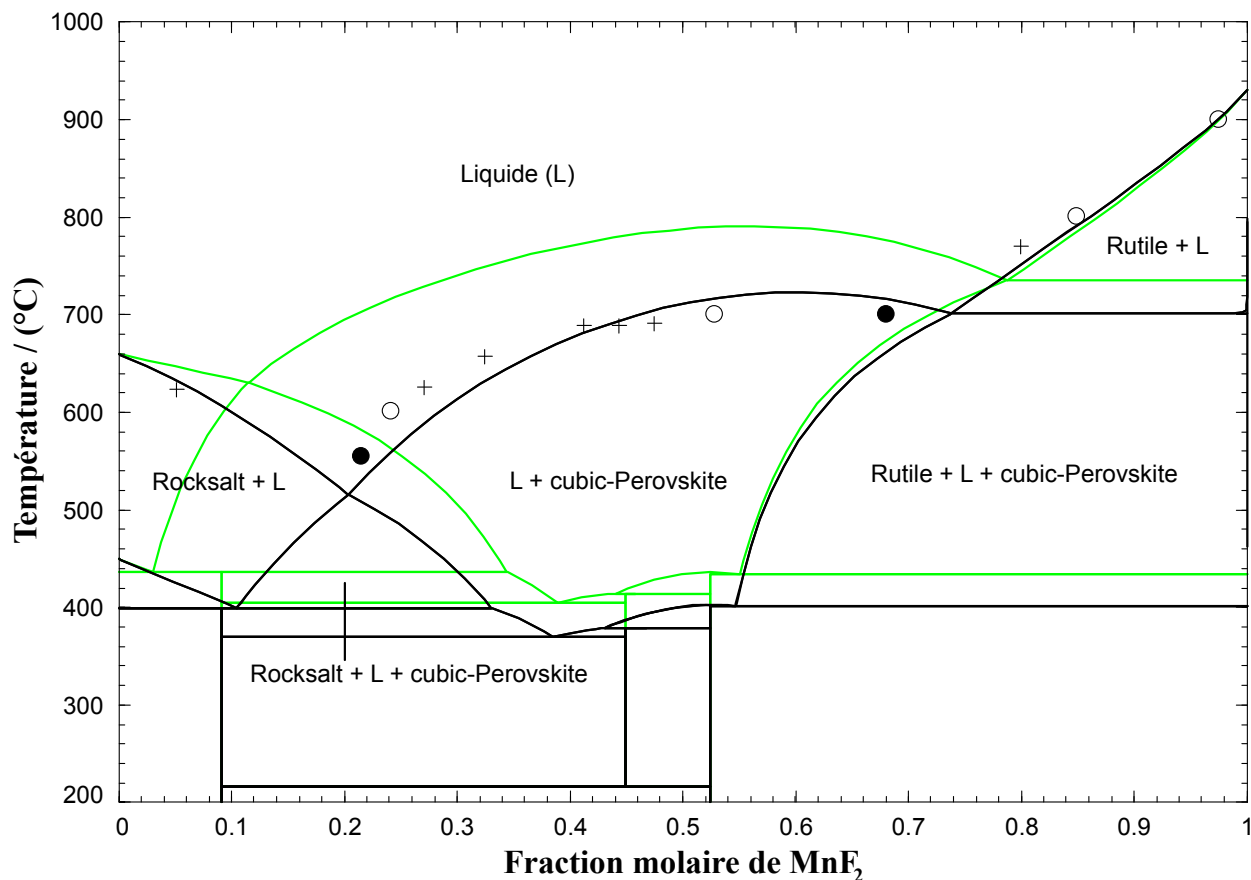


FIGURE 5.49 Section 17 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{K}_2\text{Cl}_2)_{0,70}(\text{MnCl}_2)_{0,30} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.



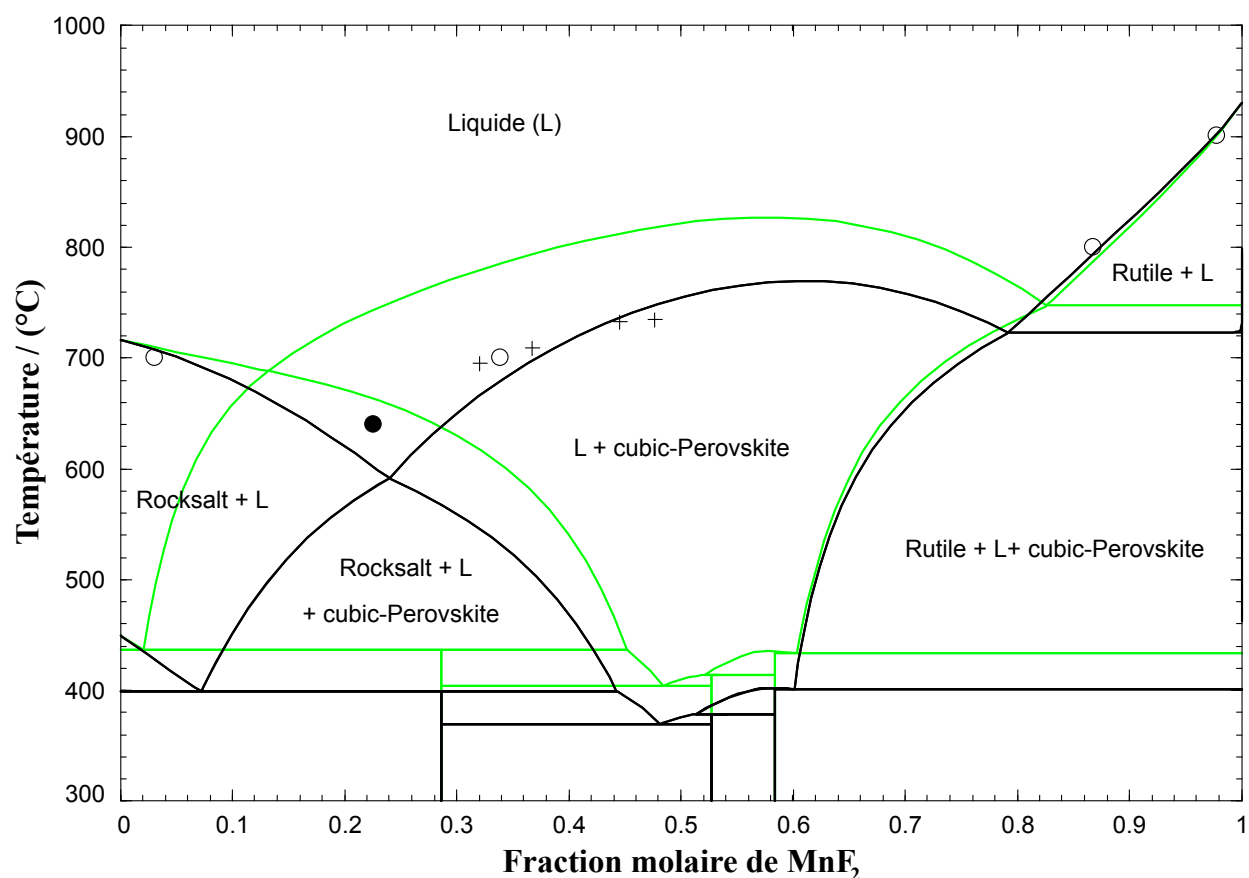


FIGURE 5.50 Section 18 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(K_2Cl_2)_{0,80}(MnCl_2)_{0,20} - MnF_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

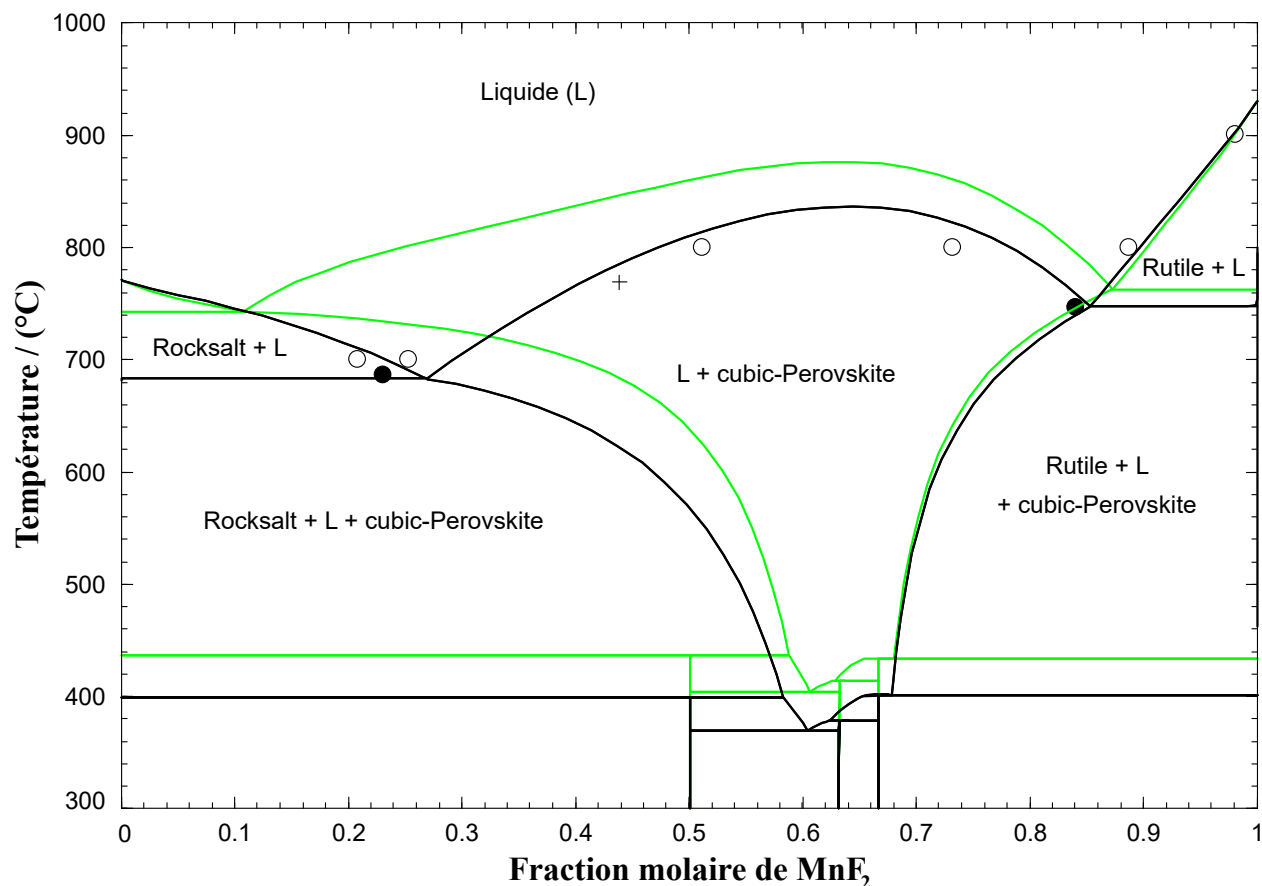


FIGURE 5.51 Section 19 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe diagonale  $K_2Cl_2$ - $MnF_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

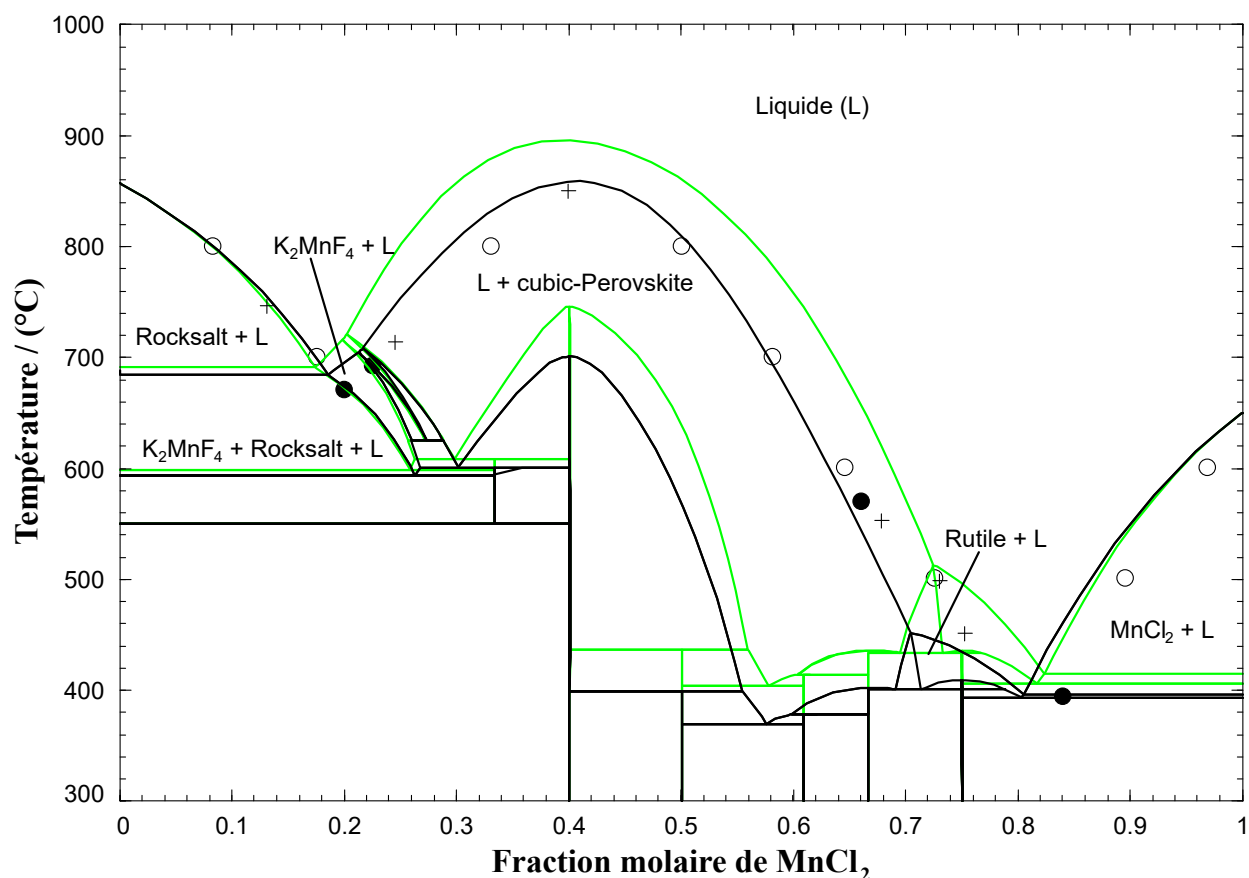


FIGURE 5.52 Section 20 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe diagonale  $\text{K}_2\text{F}_2\text{-MnCl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [3] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.37.

### 5.4.2 Système ternaire réciproque NaCl-NaF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub>

Dans une autre étude menée par Belyaev et Revina [4] et visant la production de NaMnF<sub>3</sub>, une investigation du système ternaire réciproque NaCl-NaF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> a été réalisée. Dans ces expériences, les réactifs ont été manipulés dans un flux de CO<sub>2</sub> sec et dans des creusets en platine. Les points de fusion des sels purs utilisés étaient : 800°C pour NaCl, 998°C pour NaF, 926°C pour MnF<sub>2</sub>, et 650°C pour MnCl<sub>2</sub>. MnCl<sub>2</sub> a été préparé en déshydratant l'hydrate recristallisé MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O dans un flux de HCl. Les courbes de chauffage, avec enregistrement différentiel, ont été obtenues à l'aide d'un appareil FPK-59 de Kurnakov. Dix-huit sections isoplèthes distinctes (incluant les deux sections diagonales Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub>) ont été mesurées par les auteurs.

D'après les résultats de Belyaev et Revina [4], la surface de cristallisation primaire du système NaCl-NaF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> comporte quatre champs de cristallisation pour les composants purs (NaCl, NaF, MnCl<sub>2</sub>, et MnF<sub>2</sub>) et trois champs de cristallisation pour des composés intermédiaires (NaMnF<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>MnCl<sub>6</sub>, et Na<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub>). Les auteurs ont rapporté cinq points invariants ternaires, dont deux eutectiques : le premier point,  $E_1$ , correspond à la réaction liquide  $\rightarrow$  NaF(s) + NaMnF<sub>3</sub>(s) + NaCl(s), avec une composition de (61,5 % molaire NaF + 9,0 % molaire MnF<sub>2</sub> + 29,5 % molaire MnCl<sub>2</sub>) et une température de 580°C ; le second point,  $E_2$ , correspond à la réaction liquide  $\rightarrow$  MnCl<sub>2</sub>(s) + MnF<sub>2</sub>(s) + Na<sub>4</sub>MnCl<sub>6</sub>(s), avec une composition de (21,5 % molaire Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub> + 72,0 % molaire MnCl<sub>2</sub> + 6,5 % molaire Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et une température de 370°C. Les auteurs ont également rapporté trois points quasi-péritectiques ternaires : le premier point,  $P'_1$ , correspond à la réaction liquide + NaMnF<sub>3</sub>(s)  $\rightarrow$  MnF<sub>2</sub>(s) + NaF(s), avec une composition de (32,5 % molaire Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub> + 1,5 % molaire MnF<sub>2</sub> + 66,0 % molaire MnCl<sub>2</sub>) et une température de 480°C ; le deuxième point,  $P'_2$ , correspond à la réaction liquide + NaCl(s)  $\rightarrow$  MnF<sub>2</sub>(s) + Na<sub>4</sub>MnCl<sub>6</sub>(s), avec une composition de (25,5 % molaire Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub> + 65,5 % molaire MnCl<sub>2</sub> + 9,0 % molaire Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et une température de 396°C ; enfin, le troisième point,  $P'_3$ , correspond à la réaction liquide + Na<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub>(s)  $\rightarrow$  MnCl<sub>2</sub>(s) + Na<sub>4</sub>MnCl<sub>6</sub>(s), avec une composition de (10,5 % molaire Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub> + 69,0 % molaire MnCl<sub>2</sub> + 20,5 % molaire Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et une température de 386°C. Le composé Na<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> a un champ de cristallisation très restreint disparaissant au point quasi-péritectique  $P'_3$ . Le diagramme de phases de la section isoplèthe Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-NaMnF<sub>3</sub> présente un simple eutectique à environ 63 % molaire de NaMnF<sub>3</sub> et à 588°C, et il ne se forme pas de solutions solides terminales.

#### 5.4.2.1 Paramètres d'optimisation

Bien que Belyaev et Revina [4] aient étudié dix-huit sections isoplèthes au total, seule la section Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-NaMnF<sub>3</sub> a été rapportée en détail. Pour les autres sections, ils n'ont fourni

que leurs intersections avec les lignes univariantes dans la projection du liquidus du système ternaire réciproque NaCl-NaF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub>. Comme expliqué dans la section 5.4.1, en raison du grand nombre de sections isoplèthes étudiées, la projection des isothermes sur le carré réciproque a été jugée fiable. Nous avons donc utilisé la même approche décrite précédemment pour déterminer l'intersection de chaque section isoplèthe avec les isothermes ; ce qui nous a permis de collecter des points expérimentaux supplémentaires pour l'optimisation.

Les sous-systèmes binaires à ion commun NaCl-MnCl<sub>2</sub> et NaCl-NaF ont déjà été optimisés dans des travaux antérieurs [130, 131], tandis que les sous-systèmes binaires MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> et NaF-MnF<sub>2</sub> ont été modélisés dans le cadre de cette étude. Les dix-huit sections isoplèthes disponibles ont été considérées simultanément mais, étant donné que les données expérimentales relatives à la section Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-NaMnF<sub>3</sub> sont les plus fiables, la modélisation a priorisé leur reproduction. De plus, comme les deux sections diagonales Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub> traversent l'ensemble du carré réciproque, la reproduction des données expérimentales correspondantes a également été favorisée. Finalement, quatre paramètres ternaires réciproques ont été introduits pour la phase liquide :

$$\Delta g_{\text{NaMn/ClF}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -800, 0 - 7000, 0x_{\text{Mn}_2/\text{F}_2} - 15000, 0x_{\text{Na}_2/\text{F}_2} - 5000, 0x_{\text{Na}_2/\text{Cl}_2} \quad (5.38)$$

où  $x_{\text{A}_2/\text{B}_2}$  désigne la fraction molaire du quadruplet unaire A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (avec A = Na ou Mn, et B = Cl ou F). La projection du liquidus du système ternaire réciproque NaCl-NaF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> est présentée à la figure 5.53. Elle comporte douze champs de cristallisation distincts : deux pour les solutions solides de type rocksalt (correspondant à NaF pur et NaCl pur), un pour la solution solide cubique de type pérovskite (associée à NaMnF<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>)), un pour la solution solide orthorhombique de type pérovskite (associée à NaMnF<sub>3</sub>(s<sub>1</sub>)), un pour la solution solide de type rutile (associée à MnF<sub>2</sub> pur), un pour MnCl<sub>2</sub> pur, et six pour des composés intermédiaires (NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, Na<sub>6</sub>MnCl<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>, Na<sub>9</sub>Mn<sub>11</sub>Cl<sub>31</sub>, et NaMn<sub>4</sub>Cl<sub>9</sub>). Belyaev et Revina [4] ont rapporté seulement sept champs de cristallisation dans leur étude, car ils n'ont pas pris en compte les cinq composés intermédiaires NaMn<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, Na<sub>6</sub>MnCl<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>, Na<sub>9</sub>Mn<sub>11</sub>Cl<sub>31</sub>, et NaMn<sub>4</sub>Cl<sub>9</sub>, et ils ont considéré le composé Na<sub>4</sub>MnCl<sub>6</sub>. Ce dernier n'a pas été pris en compte dans ce travail car il n'avait pas été inclus dans le diagramme de phases NaCl-MnCl<sub>2</sub> optimisé auparavant par Robelin [130]. La projection du liquidus calculée comprend dix points invariants ternaires : deux eutectiques ternaires, un seul péritectique ternaire, et sept quasi-péritectiques ternaires. La comparaison des points invariants ternaires calculés avec ceux rapportés par Belyaev et Revina [4] est présentée dans le tableau 5.13. Une conversion des compositions a été effectuée pour passer de la représentation en pourcentages molaires équivalents des sels neutres (utilisée par les auteurs) à une représentation en

fractions molaires équivalentes des ions (utilisée dans le logiciel FactSage).

Pour l'eutectique ternaire  $E_1$ , l'écart entre les températures calculée et mesurée est très faible, avec seulement 3°C de différence, et les compositions sont également très proches. La réaction eutectique ternaire reste similaire, bien que les calculs indiquent que l'allotrope  $\text{NaMnF}_3(\text{s}_1)$  (correspondant à la solution solide ortho-pérovskite) est impliqué. L'eutectique ternaire  $E_2$  présente également une différence mineure entre les températures calculée et mesurée, avec un écart de seulement 4°C, et des compositions relativement voisines. Bien que ce point invariant calculé semble correspondre au point expérimental obtenu par les auteurs, les phases impliquées diffèrent. En ce qui concerne le quasi-péritectique ternaire  $P'_1$ , l'écart de température est plus important et atteint 85°C, et les fractions molaires équivalentes des ions présentent de légères différences. Cet écart peut être attribué aux différences dans les phases impliquées pour ce point. Il convient de noter qu'il existe plusieurs points quasi-péritectiques ternaires selon nos calculs. La comparaison entre un point invariant spécifique des auteurs et un point invariant calculé repose sur une estimation visuelle en comparant la projection du liquidus rapportée par les auteurs avec la projection du liquidus calculée. Pour le quasi-péritectique ternaire  $P'_2$ , la différence de température est de 23°C, mais les compositions sont relativement concordantes bien que les phases impliquées diffèrent. De même, pour le quasi-péritectique ternaire  $P'_3$ , l'écart de température est de 13°C et, bien que les compositions soient assez proches, les réactions correspondantes sont différentes. Les points quasi-péritectiques ternaires  $P'_4$ ,  $P'_5$ ,  $P'_6$  et  $P'_7$ , ainsi que le point péritectique ternaire  $P_1$  ne disposent pas de correspondances expérimentales dans l'étude de Belyaev et Revina [4] car ces auteurs n'ont pas inclus l'ensemble des composés intermédiaires dans leur analyse.

TABEAU 5.13 Points invariants ternaires du système NaCl-NaF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [4]. (Les compositions sont exprimées en fractions molaires équivalentes des ions, avec  $x = 2\text{Mn} / (\text{Na} + 2\text{Mn})$  et  $y = \text{Cl} / (\text{Cl} + \text{F})$ .)

Point invariant ternaire	Caractéristiques calculées ( $x$ ; $y$ ; $T(^{\circ}\text{C})$ )	Caractéristiques mesurées par Belyaev et Revina ( $x$ ; $y$ ; $T(^{\circ}\text{C})$ )
<b>E<sub>1</sub></b> Réaction selon le calcul : liquide $\longrightarrow$ NaF(s) + NaCl(s) + NaMnF <sub>3</sub> (s <sub>1</sub> ) Réaction selon [4] : liquide $\longrightarrow$ NaF(s) + NaCl(s) + NaMnF <sub>3</sub> (s)	(0,383 ; 0,276 ; 577°C)	(0,385 ; 0,295 ; 580°C)
<b>E<sub>2</sub></b> Réaction selon le calcul : liquide $\longrightarrow$ Na <sub>9</sub> Mn <sub>11</sub> Cl <sub>31</sub> (s) + Na <sub>2</sub> MnCl <sub>4</sub> (s) + MnF <sub>2</sub> (s) Réaction selon [4] : liquide $\longrightarrow$ Na <sub>4</sub> MnCl <sub>6</sub> (s) + MnCl <sub>2</sub> (s) + MnF <sub>2</sub> (s)	(0,673 ; 0,789 ; 366°C)	(0,720 ; 0,785 ; 370°C)
<b>P'<sub>1</sub></b> Réaction selon le calcul : liquide + NaCl(s) $\longrightarrow$ NaMnF <sub>3</sub> (s <sub>2</sub> ) + Na <sub>6</sub> MnCl <sub>8</sub> (s) Réaction selon [4] : liquide + NaMnF <sub>3</sub> (s) $\longrightarrow$ NaCl(s) + MnF <sub>2</sub> (s)	(0,607 ; 0,730 ; 395°C)	(0,675 ; 0,660 ; 480°C)
<b>P'<sub>2</sub></b> Réaction selon le calcul : liquide + NaMnF <sub>3</sub> (s <sub>2</sub> ) $\longrightarrow$ Na <sub>6</sub> MnCl <sub>8</sub> (s) + MnF <sub>2</sub> (s) Réaction selon [4] : liquide + NaCl(s) $\longrightarrow$ Na <sub>4</sub> MnCl <sub>6</sub> (s) + MnF <sub>2</sub> (s)	(0,631 ; 0,750 ; 373°C)	(0,655 ; 0,745 ; 396°C)

Point invariant ternaire	Caractéristiques calculées ( $x$ ; $y$ ; $T(^{\circ}\text{C})$ )	Caractéristiques mesurées par Belyaev et Revina ( $x$ ; $y$ ; $T(^{\circ}\text{C})$ )
<p><math>P'_3</math></p> <p>Réaction selon le calcul :</p> $\text{liquide} + \text{Na}_6\text{MnCl}_8(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{MnCl}_4(\text{s}) + \text{MnF}_2(\text{s})$ <p>Réaction selon [4] :</p> $\text{liquide} + \text{Na}_2\text{MnCl}_4(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}_4\text{MnCl}_6(\text{s}) + \text{MnCl}_2(\text{s})$	(0,633 ; 0,752 ; 373°C)	(0,690 ; 0,895 ; 386°C)
<p><math>P'_4</math></p> $\text{liquide} + \text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cl}_8(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}_9\text{Mn}_{11}\text{Cl}_{31}(\text{s}) + \text{MnF}_2(\text{s})$	(0,677 ; 0,790 ; 368°C)	Non applicable
<p><math>P'_5</math></p> $\text{liquide} + \text{NaMn}_4\text{Cl}_9(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cl}_8(\text{s}) + \text{MnCl}_2(\text{s})$	(0,720 ; 0,804 ; 384°C)	Non applicable
<p><math>P'_6</math></p> $\text{liquide} + \text{MnCl}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cl}_8(\text{s}) + \text{MnF}_2(\text{s})$	(0,722 ; 0,795 ; 381°C)	Non applicable
<p><math>P'_7</math></p> $\text{liquide} + \text{NaMn}_3\text{F}_7(\text{s}) \longrightarrow \text{NaMnF}_3(\text{s}_2) + \text{MnF}_2(\text{s})$	(0,660 ; 0,496 ; 522°C)	Non applicable
<p><math>P_1</math></p> $\text{liquide} + \text{Na}_9\text{Mn}_{11}\text{Cl}_{31}(\text{s}) + \text{NaMn}_4\text{Cl}_9(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cl}_8(\text{s})$	(0,693 ; 0,911 ; 411°C)	Non applicable



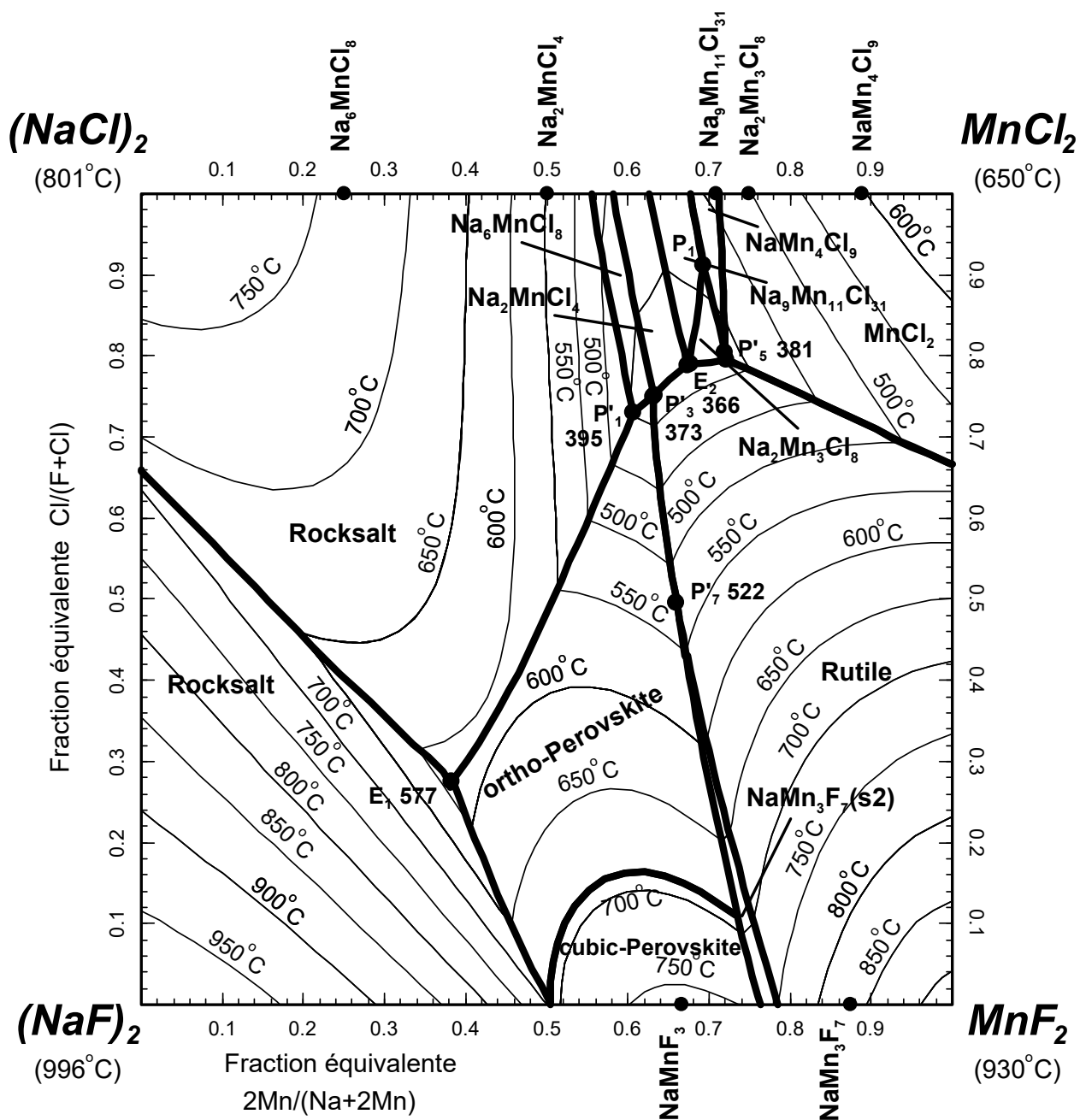


FIGURE 5.53 Projection du liquidus calculée pour le système  $\text{NaCl-NaF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$ .

Les dix-huit sections isoplèthes calculées (lignes noires) sont présentées dans les figures 5.54 à 5.71. Elles y sont comparées aux données expérimentales de Belyaev et Revina [4], ainsi qu'aux calculs prédictifs réalisés sans l'utilisation de paramètres ternaires reciproques pour la phase liquide (lignes vertes).

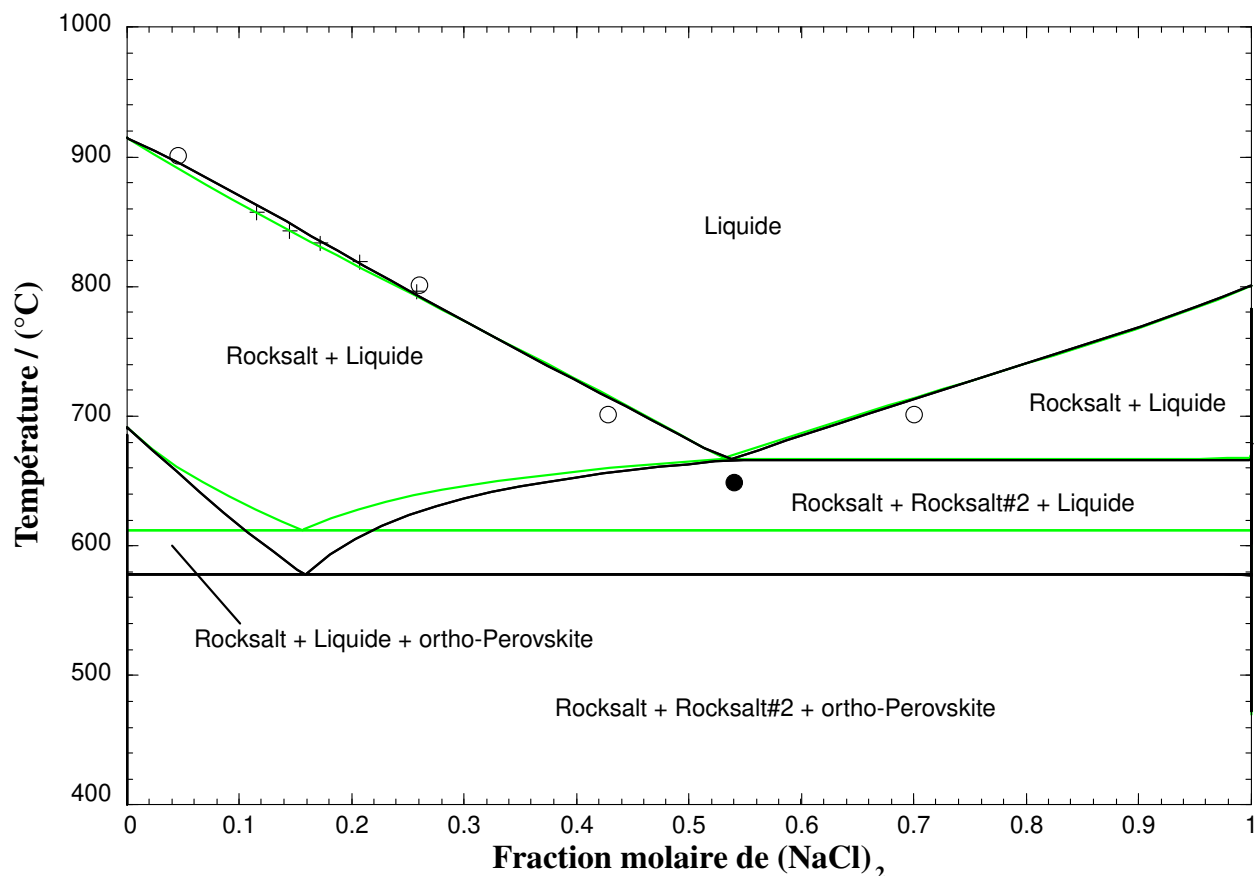


FIGURE 5.54 Section 1 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,26}(\text{Na}_2\text{F}_2)_{0,74} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs ( $\bullet$ ). Le symbole ( $\circ$ ) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires reciproques de l'équation 5.38.

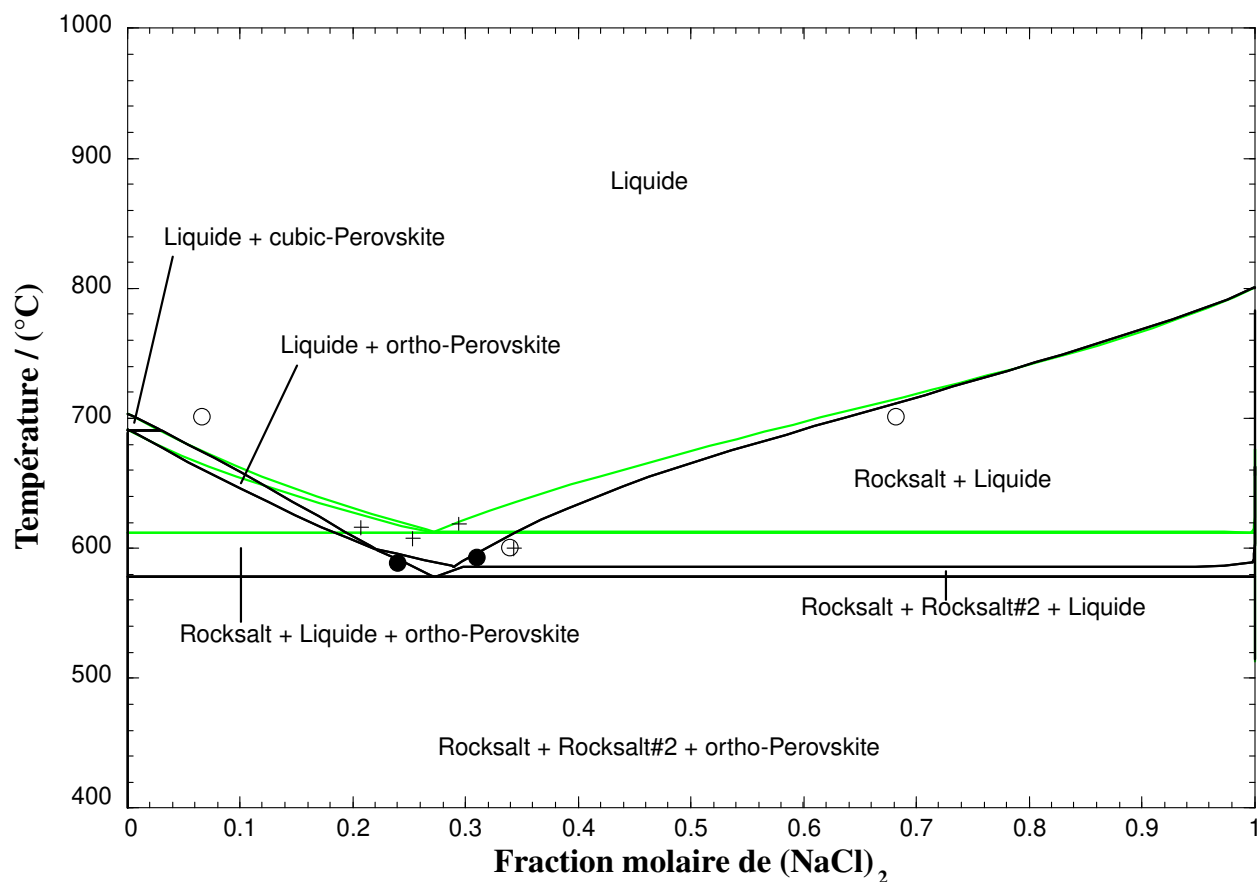


FIGURE 5.55 Section 2 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0.52}(\text{Na}_2\text{F}_2)_{0.48} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

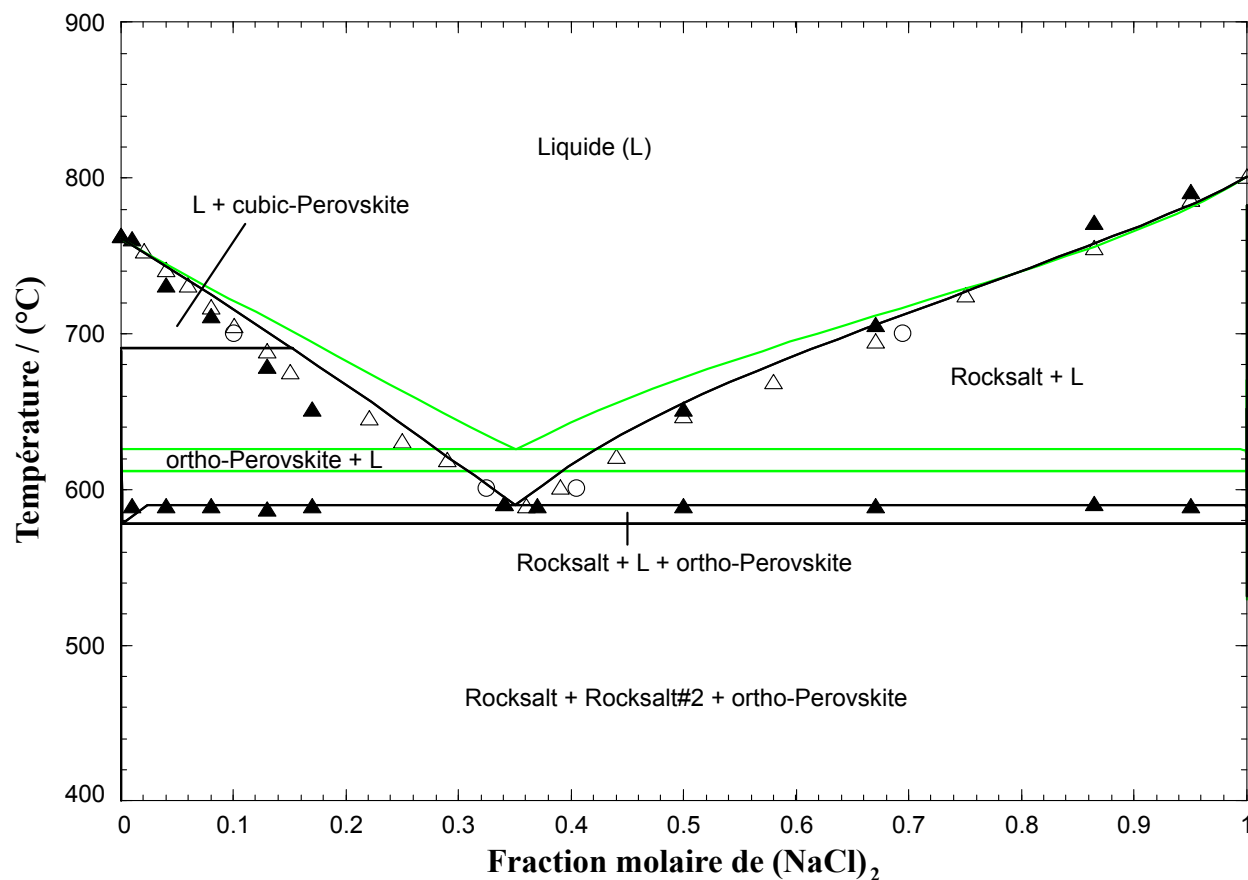


FIGURE 5.56 Section 3 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,67}(\text{Na}_2\text{F}_2)_{0,33} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique ( $\Delta$ ) et par analyse thermique ( $\blacktriangle$ ). Le symbole ( $\circ$ ) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

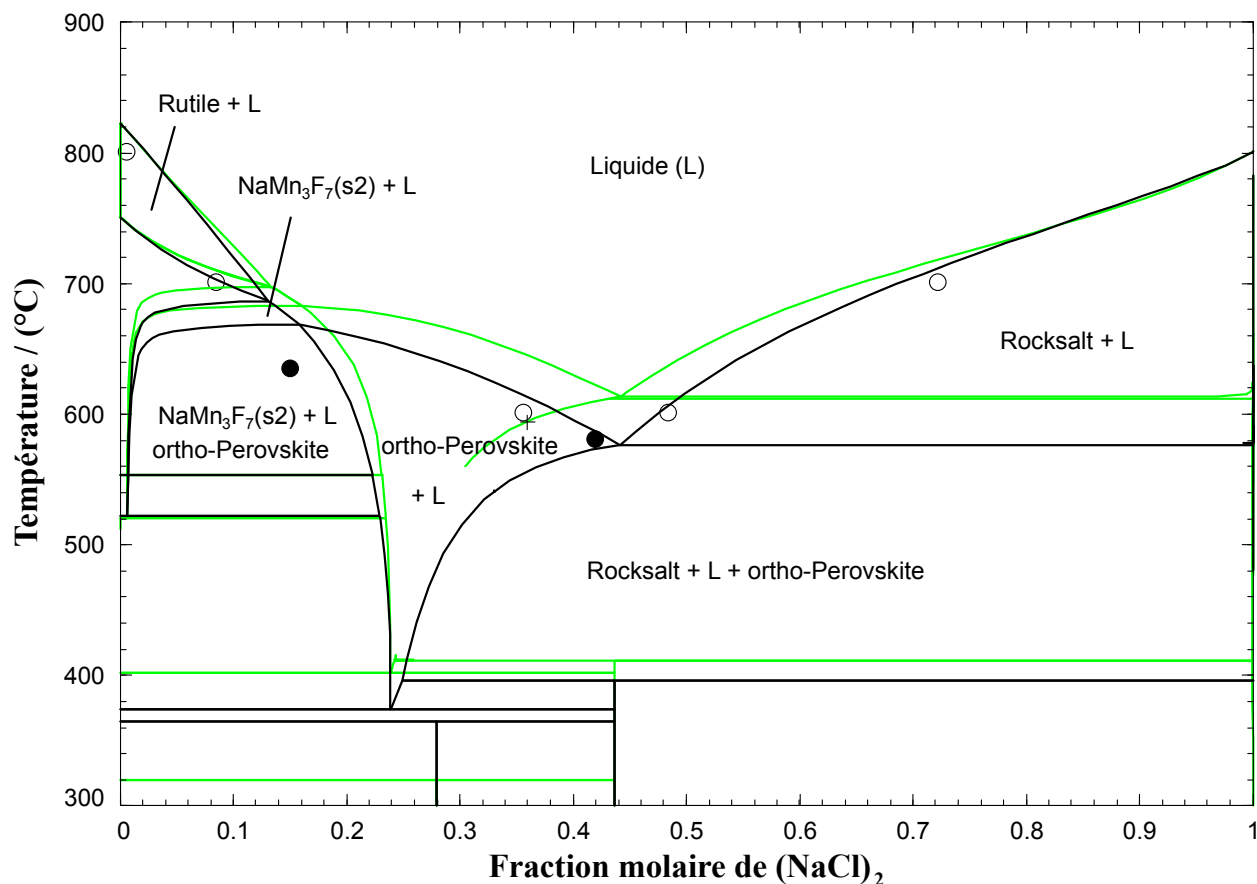


FIGURE 5.57 Section 4 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,86}(\text{Na}_2\text{F}_2)_{0,14} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

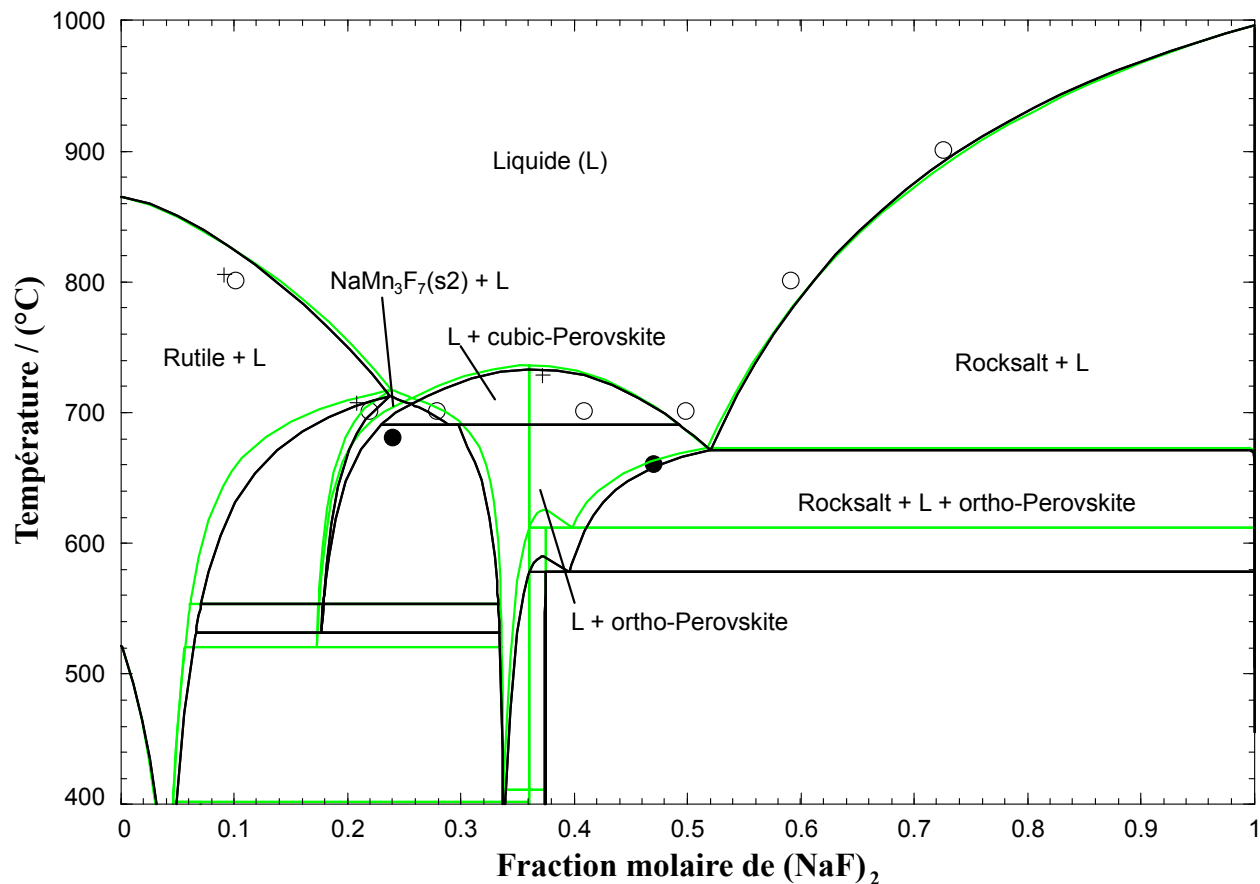


FIGURE 5.58 Section 5 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,90}(\text{MnCl}_2)_{0,10} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

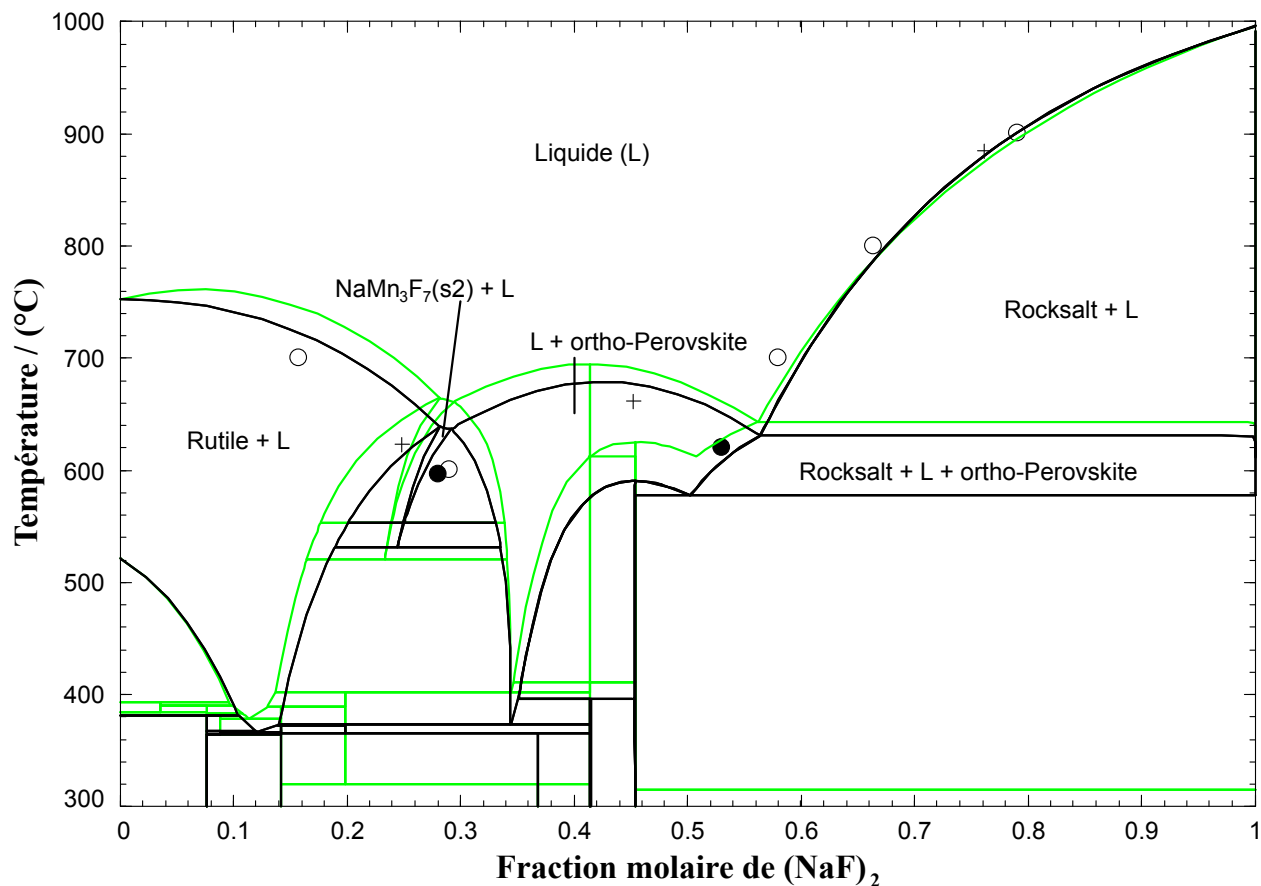


FIGURE 5.59 Section 6 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,67}(\text{MnCl}_2)_{0,33} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

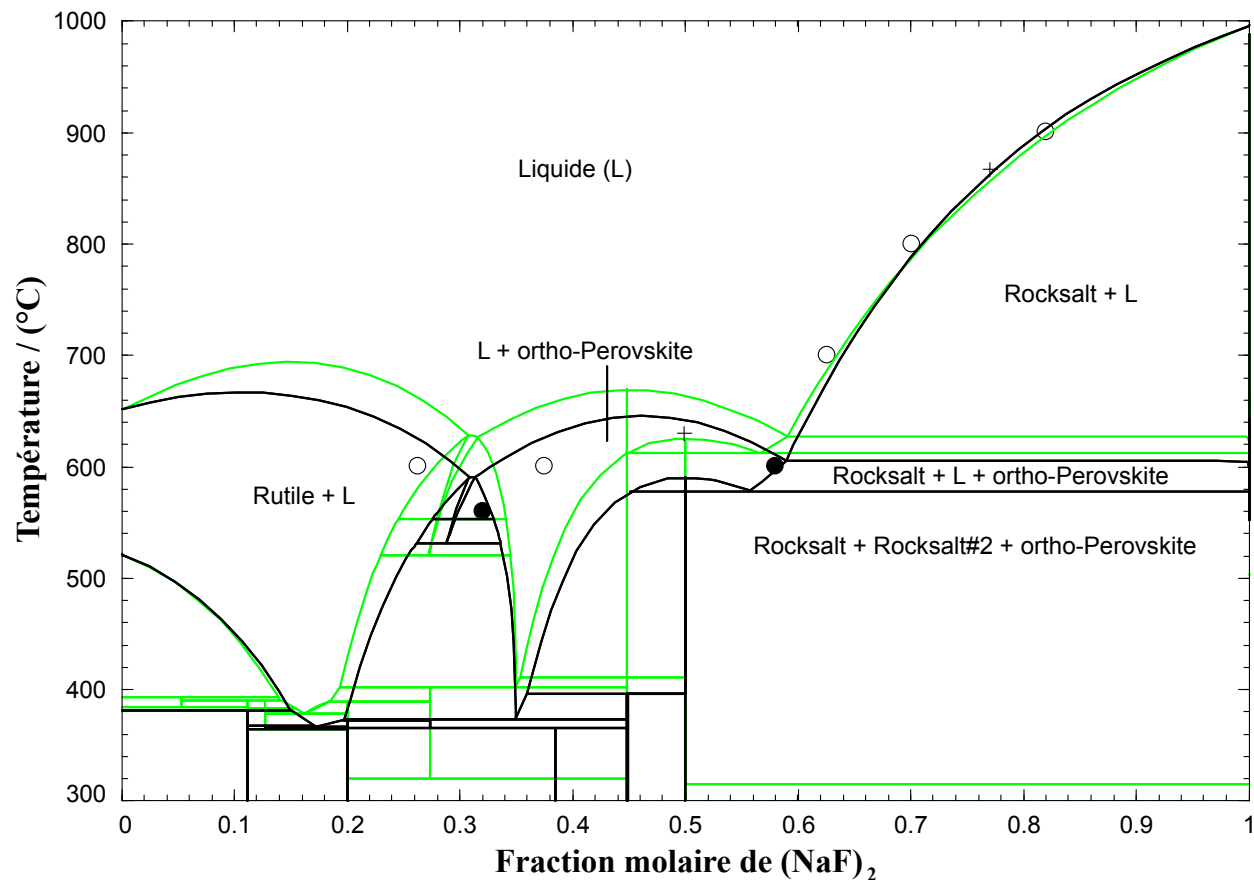


FIGURE 5.60 Section 7 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,50}(\text{MnCl}_2)_{0,50} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.



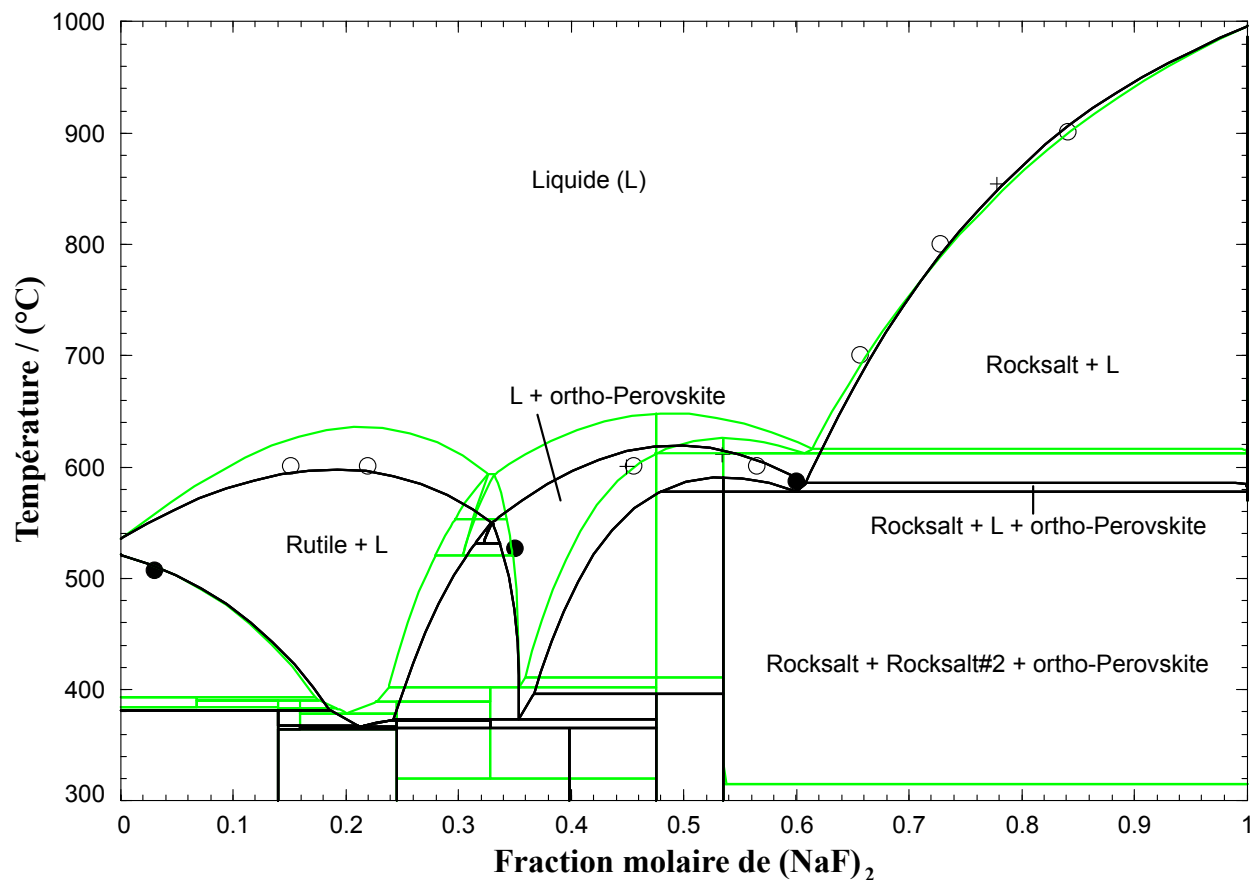


FIGURE 5.61 Section 8 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0,35}(\text{MnCl}_2)_{0,65} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

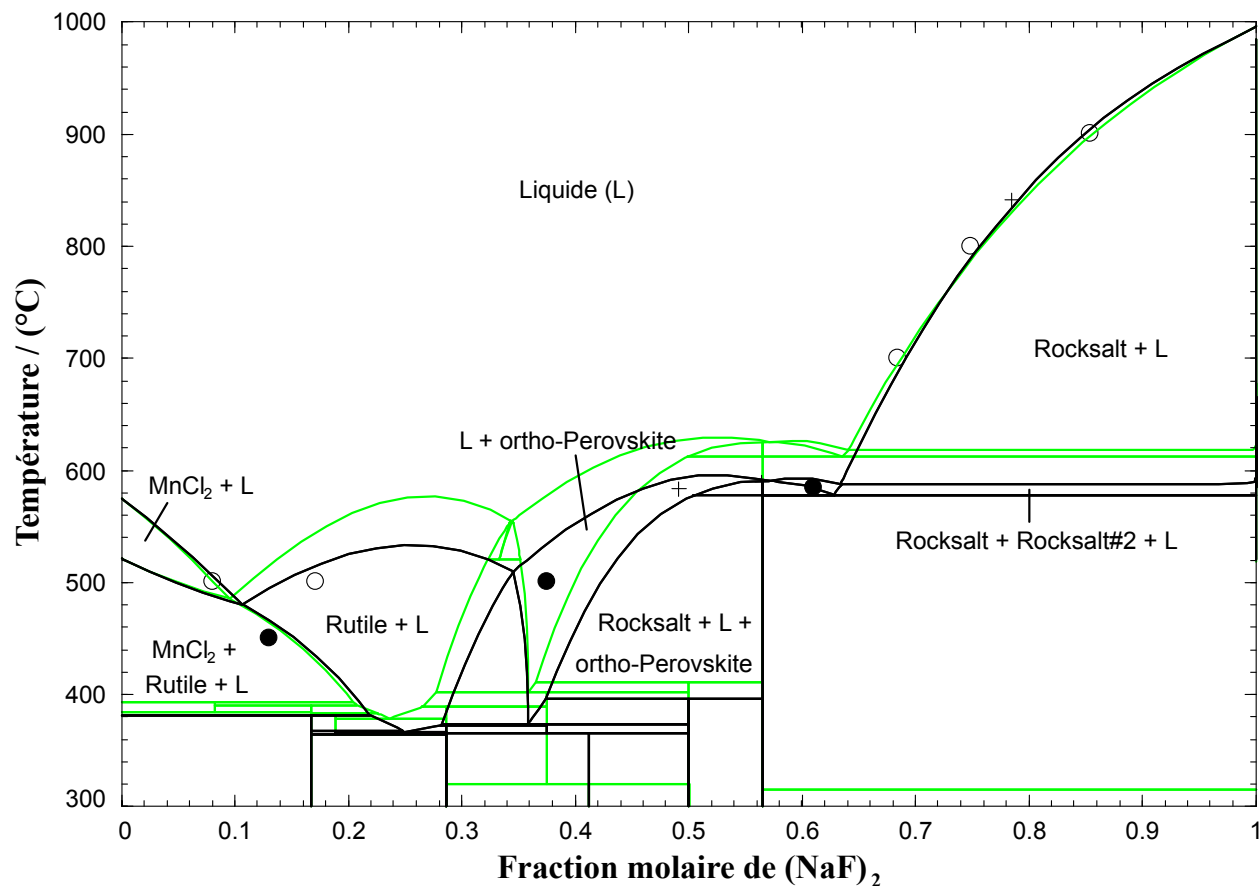


FIGURE 5.62 Section 9 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnF}_2)_{0.20}(\text{MnCl}_2)_{0.80} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

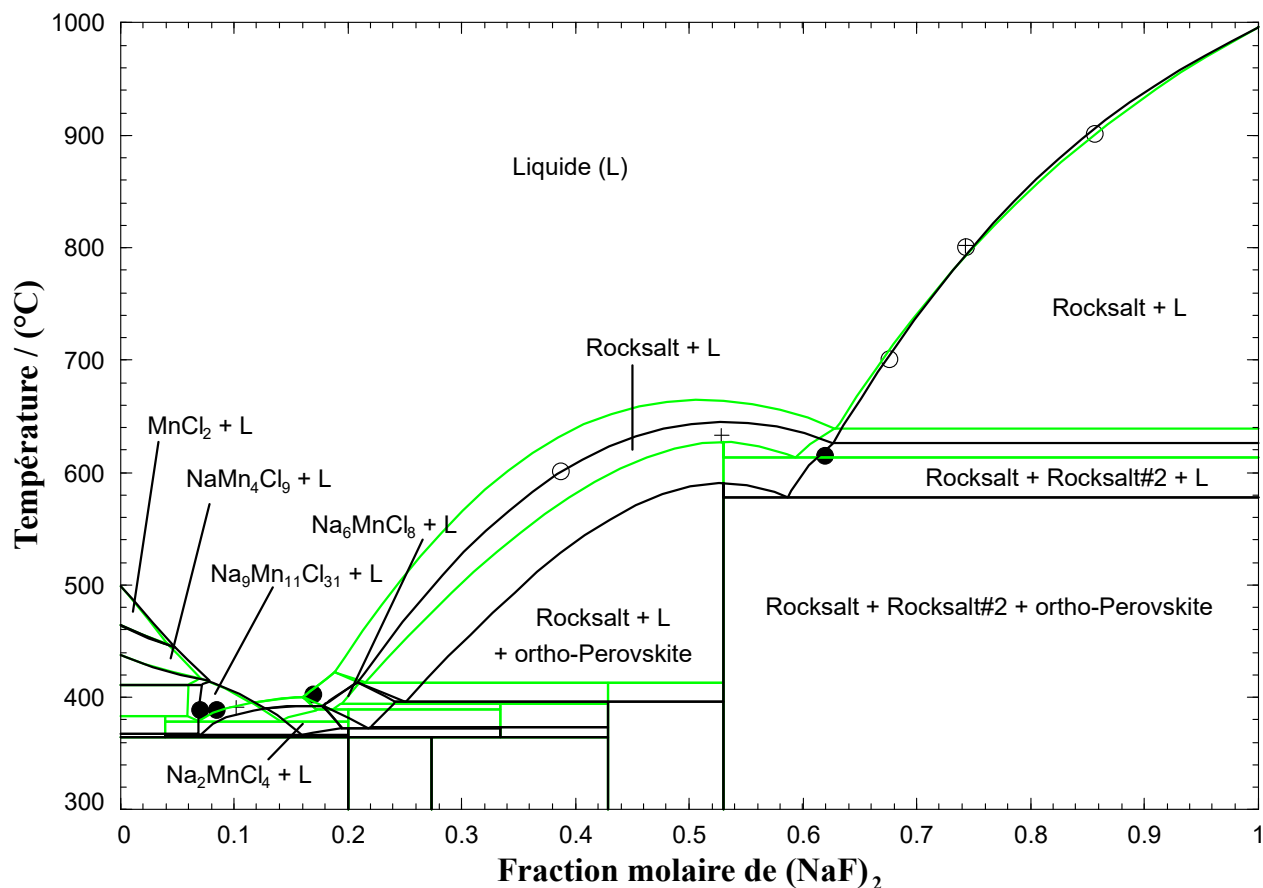


FIGURE 5.63 Section 10 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,75}(\text{Na}_2\text{Cl}_2)_{0,25} - \text{Na}_2\text{F}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

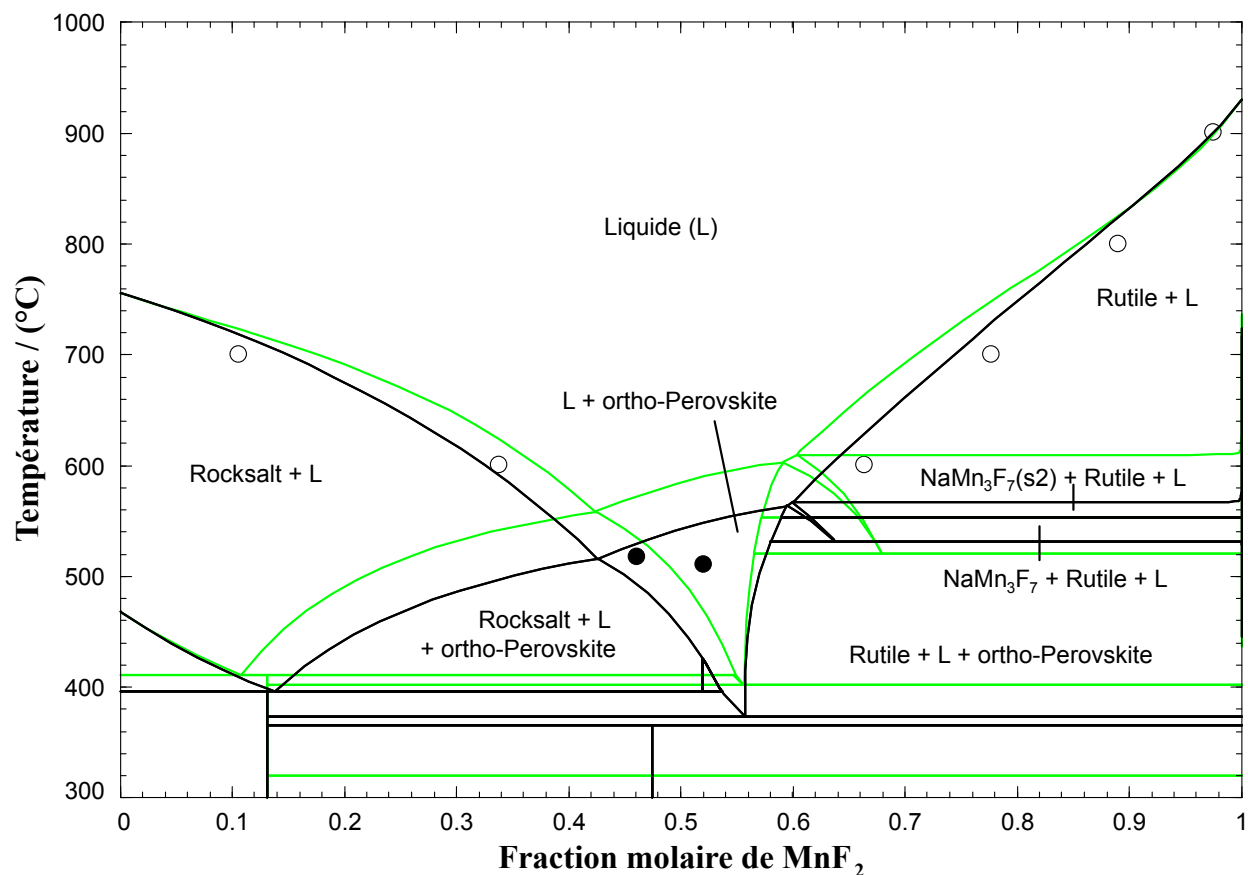


FIGURE 5.64 Section 11 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0.20}(\text{Na}_2\text{Cl}_2)_{0.80} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

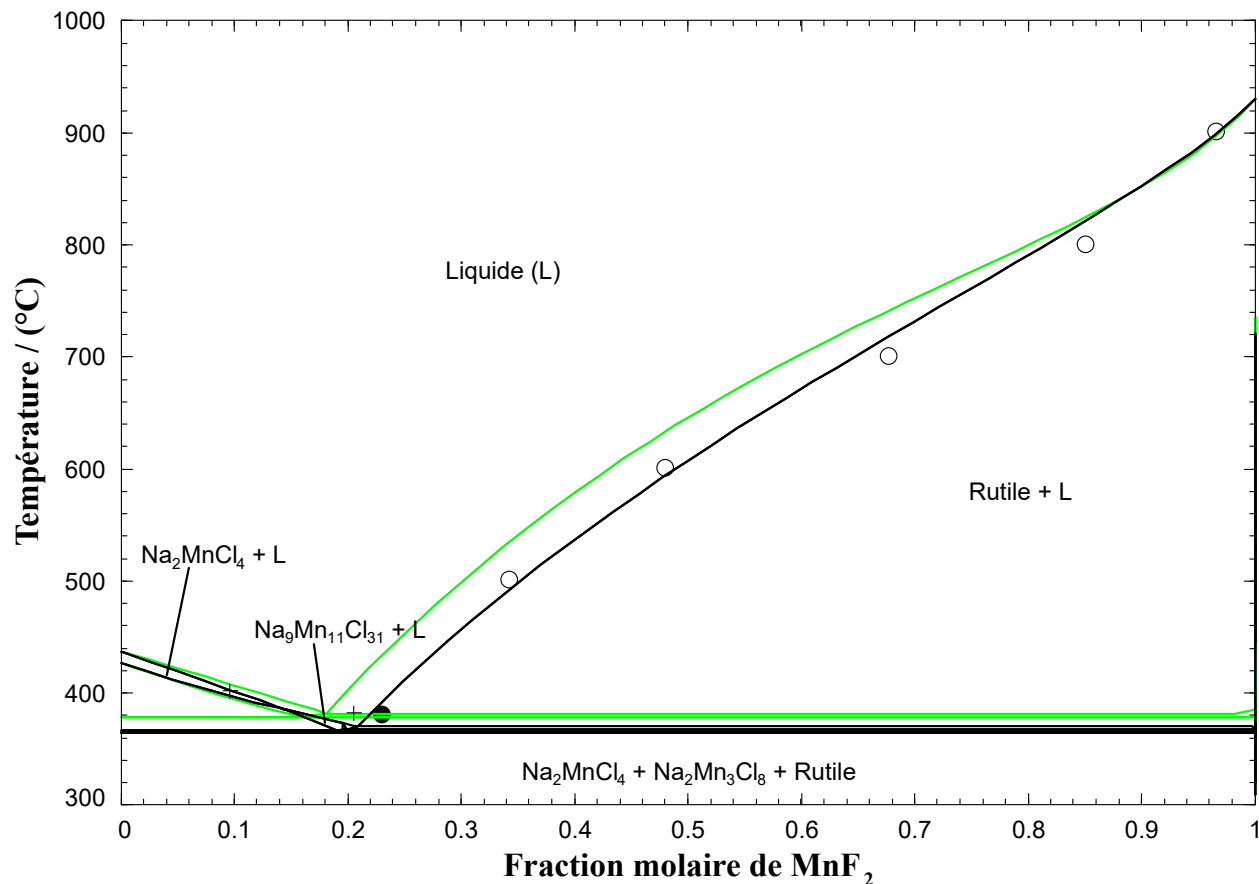


FIGURE 5.65 Section 12 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,60}(\text{Na}_2\text{Cl}_2)_{0,40} - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

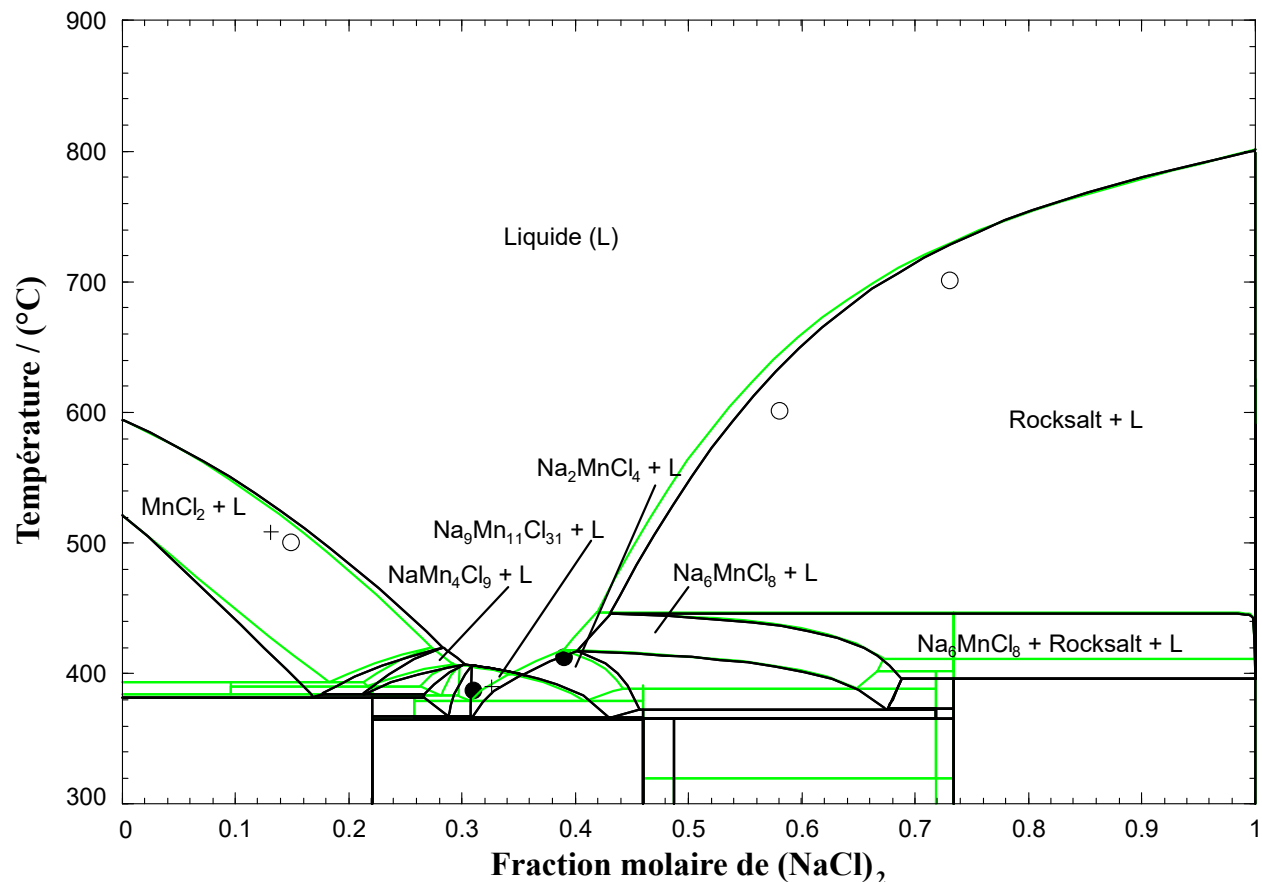


FIGURE 5.66 Section 13 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,85}(\text{MnF}_2)_{0,15} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

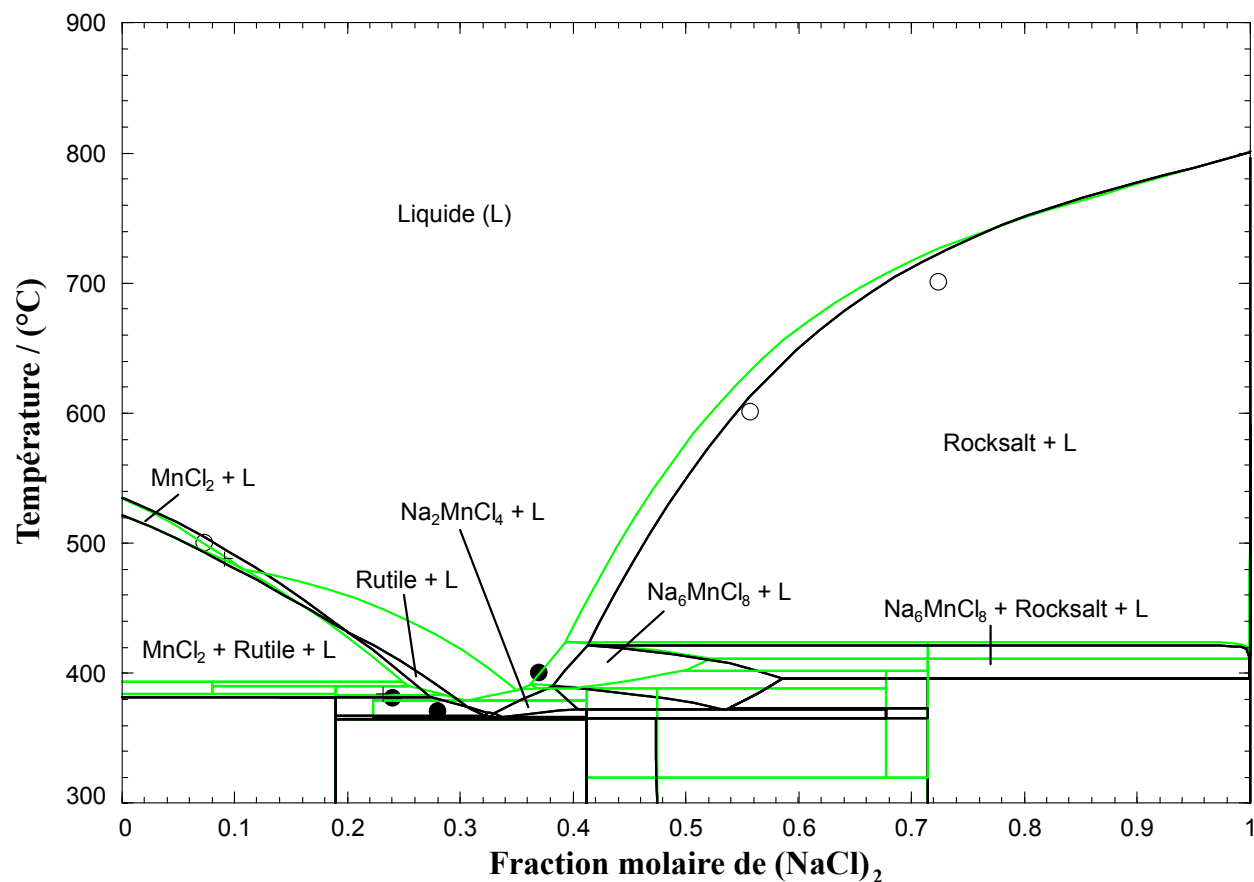


FIGURE 5.67 Section 14 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,70}(\text{MnF}_2)_{0,30} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

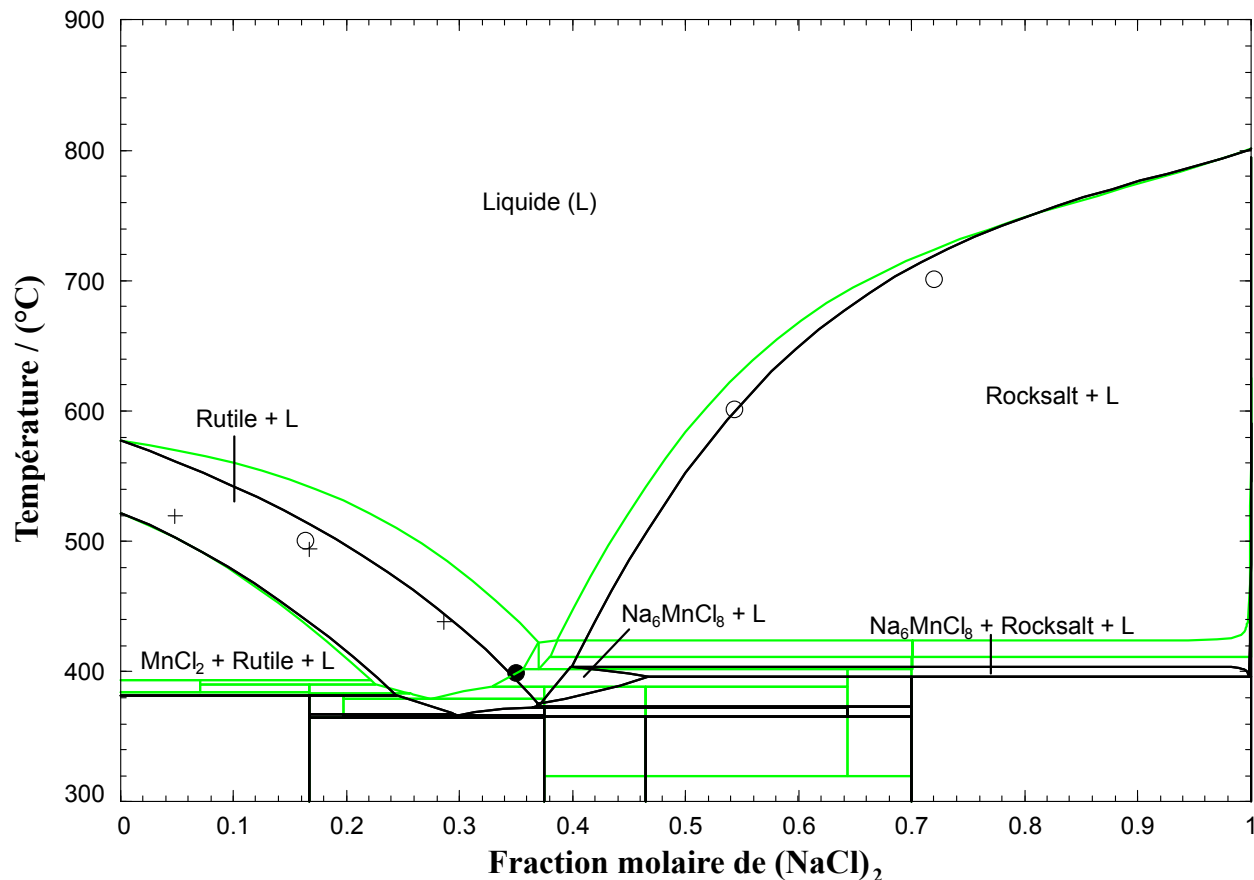


FIGURE 5.68 Section 15 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,60}(\text{MnF}_2)_{0,40} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.



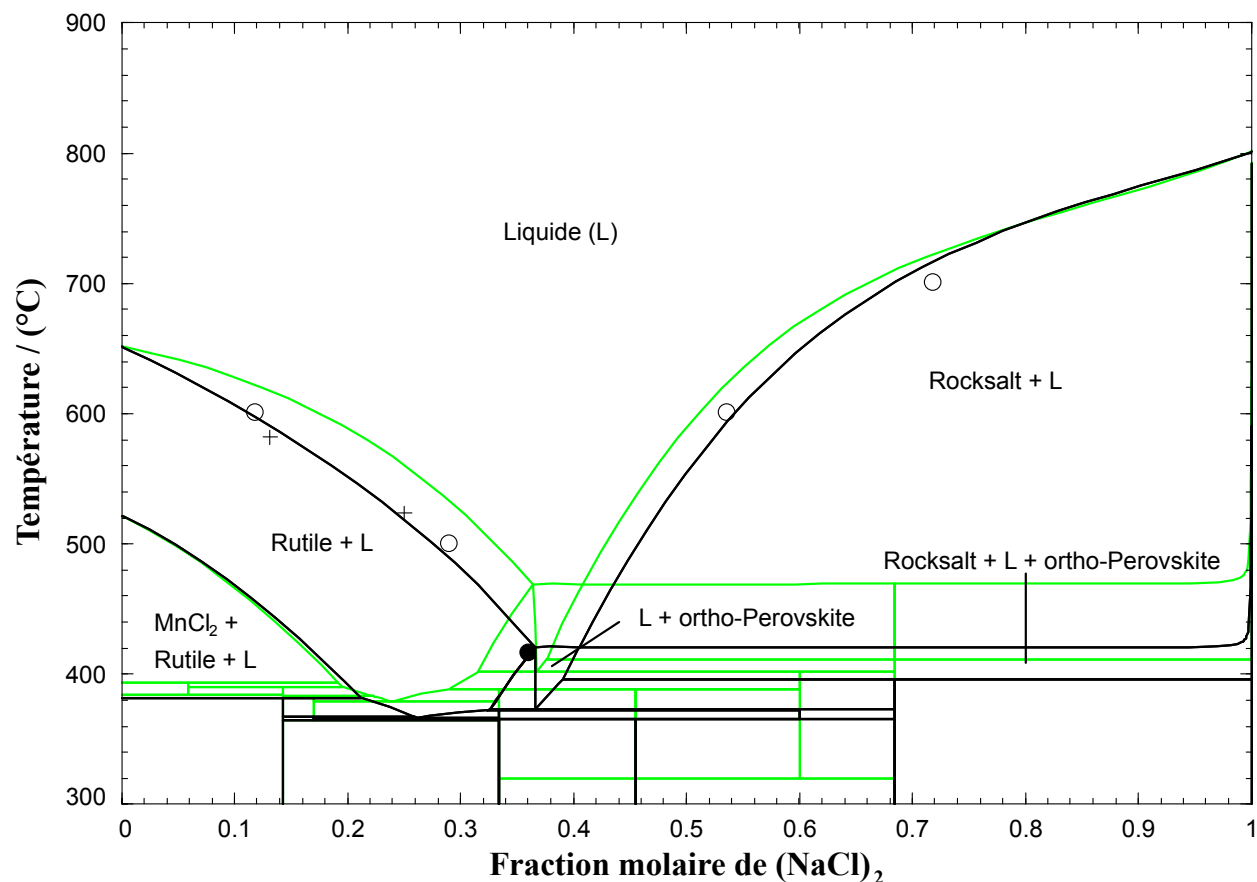


FIGURE 5.69 Section 16 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{MnCl}_2)_{0,50}(\text{MnF}_2)_{0,50} - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

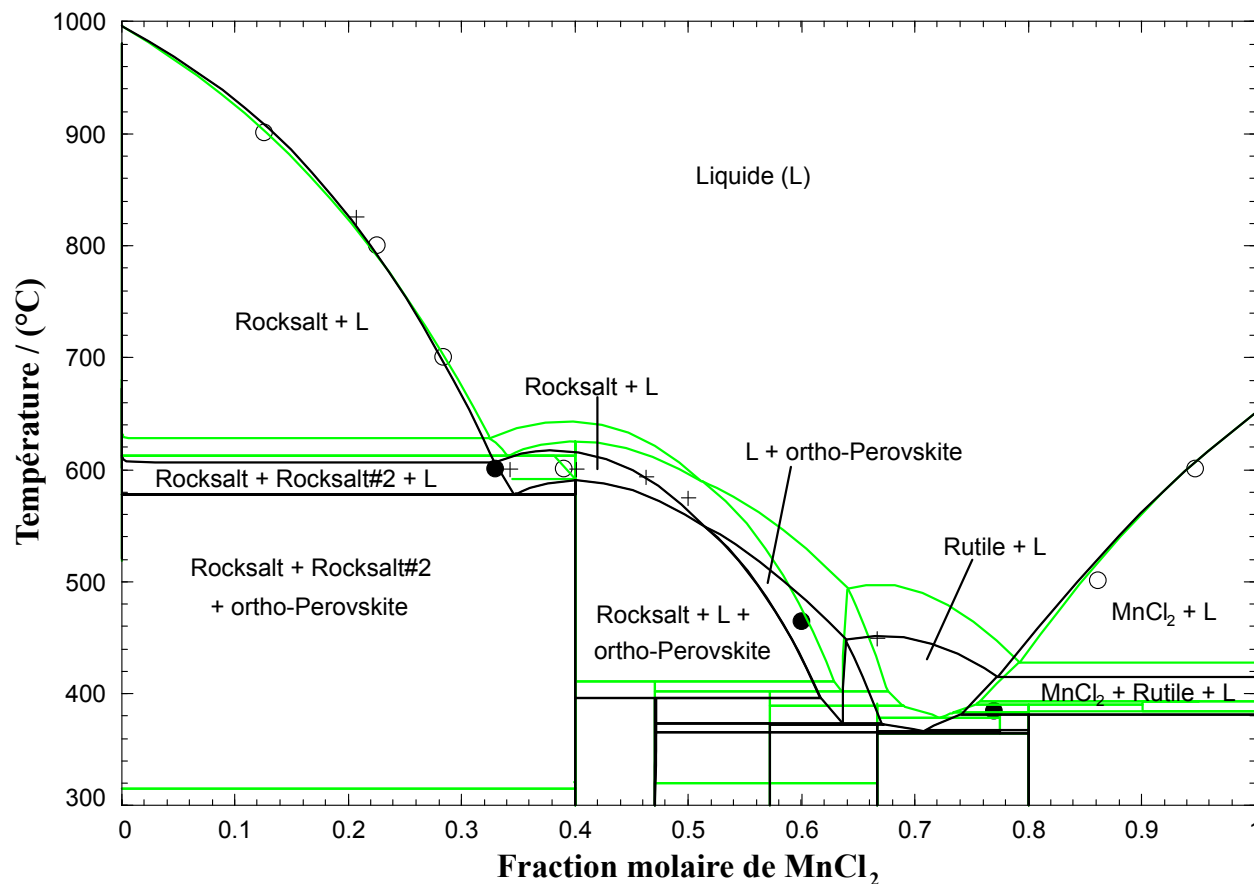


FIGURE 5.70 Section 17 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe diagonale  $\text{Na}_2\text{F}_2$  -  $\text{MnCl}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

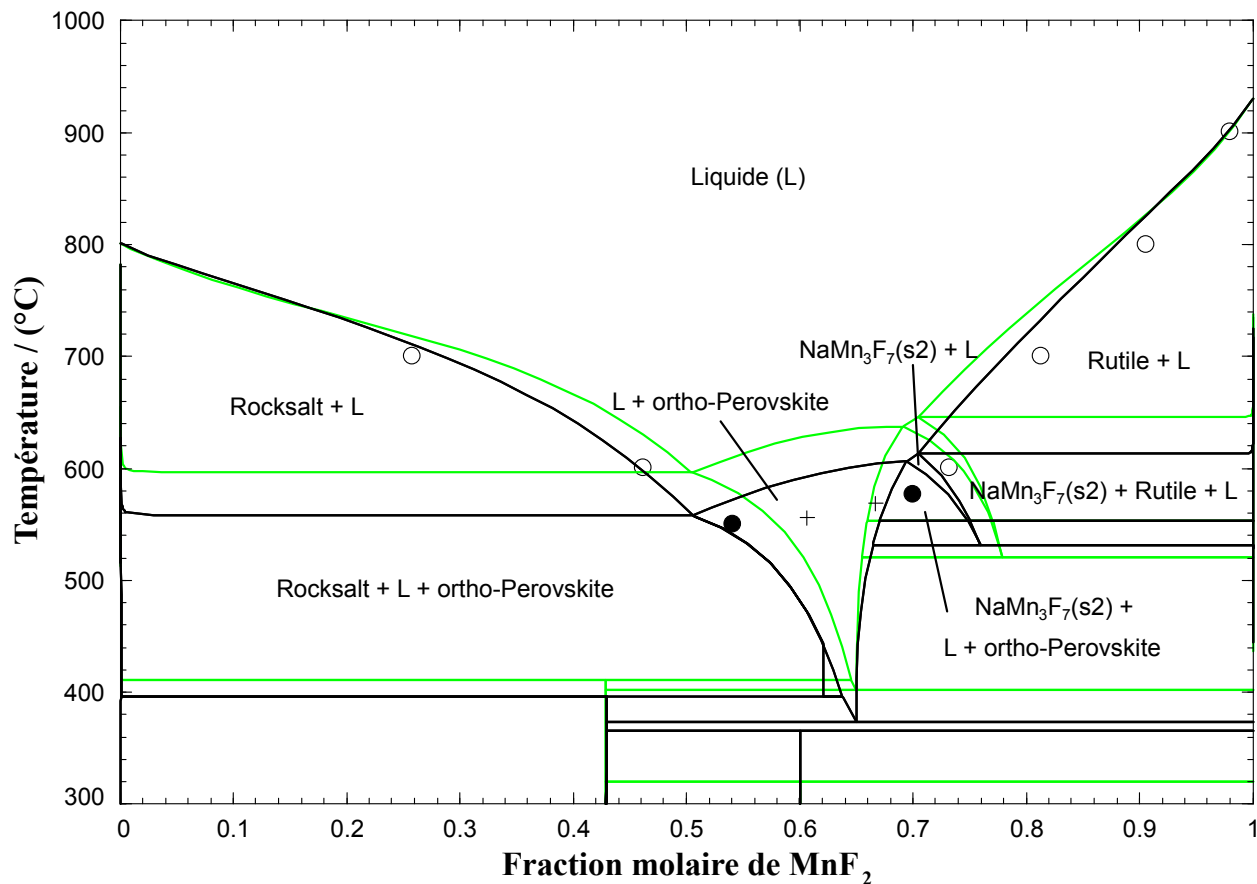


FIGURE 5.71 Section 18 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe diagonale  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{MnF}_2$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [4] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique. Certaines mesures ont été directement rapportées par les auteurs (●). Le symbole (○) représente les données extraites graphiquement à partir du carré réciproque rapporté par les auteurs, et correspondant aux intersections de la section isoplèthe avec différentes isothermes. Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes. Les lignes vertes représentent la prédiction du diagramme de phases sans ajout de paramètre ternaire réciproque pour la phase liquide, tandis que les lignes noires prennent en compte les paramètres ternaires réciproques de l'équation 5.38.

## 5.5 Systèmes quaternaires réciproques

### 5.5.1 Système quaternaire réciproque $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mn}^{2+}||\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$

Dans le but d'évaluer l'influence de l'ion chlorure sur la stabilité de l'anion complexe  $\text{MnF}_3^-$  et d'examiner la possibilité d'utiliser des milieux salins chlorés pour la croissance de monocristaux des composés  $\text{MeMnF}_3$  (où  $\text{Me} = \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ), Belyaev et Revina [5] ont étudié le système quaternaire réciproque  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ . Ils se sont intéressés plus particulièrement au sous-système  $\text{NaCl-KCl-NaMnF}_3\text{-KMnF}_3$ . Ce dernier est constitué de 3 cations et 2 anions simples, mais on peut considérer qu'il s'agit du système ternaire réciproque  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{MnF}_3^-$ . Les auteurs ont utilisé les méthodes visuelle polythermique et partiellement thermographique. La fusion des mélanges salins a eu lieu dans un creuset en platine. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-Rh, calibré selon les températures de fusion des sels purs. Les courbes de chauffage avec enregistrement différentiel ont été obtenues avec un pyromètre de type FPK-59 de Kurnakov. Les réactifs  $\text{KMnF}_3$  et  $\text{NaMnF}_3$  utilisés dans l'étude de Belyaev et Revina ont été synthétisés à partir de solutions de chlorure de manganèse et de fluorures de sodium et de potassium. Leurs points de fusion étaient de  $1032^\circ\text{C}$  et  $762^\circ\text{C}$ , respectivement. Les réactifs  $\text{KCl}$  et  $\text{NaCl}$  utilisés avaient des points de fusion de  $770^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ , respectivement.

Le système quaternaire réciproque  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  peut être représenté par un prisme triangulaire dont les six sommets sont les sels purs. Belyaev et Revina [5] ont considéré le sous-système  $\text{NaCl-KCl-NaMnF}_3\text{-KMnF}_3$ , correspondant à un plan inclus dans le prisme triangulaire. Pour identifier la surface de cristallisation primaire de ce sous-système, les auteurs ont mesuré dix sections isoplèthes (incluant les deux sections diagonales  $\text{NaCl-KMnF}_3$  et  $\text{KCl-NaMnF}_3$ ). Le diagramme de phases de la section isoplèthe diagonale  $\text{NaCl-KMnF}_3$  présente un simple eutectique à environ 27 % molaire de  $\text{KMnF}_3$  et  $554^\circ\text{C}$ . Cette section est décrite par les auteurs comme stable. D'après Belyaev et Revina [5],  $\text{KMnF}_3$  a le champ de cristallisation le plus étendu. Ce composé possède le point de fusion le plus élevé du système ( $1032^\circ\text{C}$ ). Les auteurs ont rapporté, pour le système ternaire réciproque  $\text{NaCl-KCl-NaMnF}_3\text{-KMnF}_3$ , un unique point invariant ternaire (de type eutectique), avec une température de  $548^\circ\text{C}$  et une composition de (49 % molaire  $\text{NaCl}$  + 21 % molaire  $\text{KCl}$  + 30 % molaire  $\text{NaMnF}_3$ ).

Il n'existe pas de paramètre quaternaire réciproque dans le Modèle Quasichimique Modifié (MQM) dans l'approximation des quadruplets (utilisé pour la solution liquide). Les calculs présentés dans cette section pour le système  $\text{NaCl-KCl-NaMnF}_3\text{-KMnF}_3$  (constitué de 3 cations et 2 anions simples) sont donc des prédictions faites à partir des paramètres optimisés pour les sous-systèmes binaires, ternaires et ternaires réciproques. Ils permettent d'évaluer la

fiabilité du modèle thermodynamique développé. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le système "ternaire" réciproque NaCl-KCl-NaMnF<sub>3</sub>-KMnF<sub>3</sub> a été pris en compte lors du choix des paramètres pour le système ternaire à ion commun NaF-KF-MnF<sub>2</sub> (section 5.3.3) afin de reproduire au mieux simultanément les sections isoplèthes mesurées dans ce système ternaire et celles mesurées dans le système "ternaire" réciproque. La projection du liquidus du système "ternaire" réciproque NaCl-KCl-NaMnF<sub>3</sub>-KMnF<sub>3</sub> est présentée à la figure 5.72. Elle comporte trois champs de cristallisation distincts : un pour la solution solide NaCl-KCl de type Rocksalt ; un pour la solution solide pérovskite cubique (combinant NaMnF<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>) et KMnF<sub>3</sub>) ; et un pour la solution solide pérovskite orthorhombique (associée à NaMnF<sub>3</sub>(s<sub>1</sub>)). Un point invariant ternaire unique (de type eutectique) a été calculé ; il est comparé à celui rapporté par Belyaev et Revina [5] dans le tableau 5.14. La différence de température (27°C) n'est pas très grande, mais la différence de composition est plus significative.

TABLEAU 5.14 Points invariants ternaires du système NaCl-KCl-NaMnF<sub>3</sub>-KMnF<sub>3</sub> calculés ou rapportés par Belyaev et Revina [5]. (Les compositions sont exprimées en fractions molaires équivalentes des ions, avec  $x = K/(K+Na)$  et  $y = MnF_3/(Cl+MnF_3)$ .)

Point invariant ternaire	Caractéristiques calculées ( $x$ ; $y$ ; $T(^{\circ}C)$ )	Caractéristiques mesurées par Belyaev et Revina ( $x$ ; $y$ ; $T(^{\circ}C)$ )
<p><b>E<sub>1</sub></b>  <b>Réaction selon le calcul :</b>  liquide <math>\longrightarrow</math> Rocksalt +  cubic-Pervovskite +  ortho-Pervovskite  <b>Réaction selon [5] :</b>  liquide <math>\longrightarrow</math> KMnF<sub>3</sub>(s) +  NaMnF<sub>3</sub>(s) + Rocksalt</p>	(0,410 ; 0,170 ; 575°C)	(0,21 ; 0,30 ; 548°C)

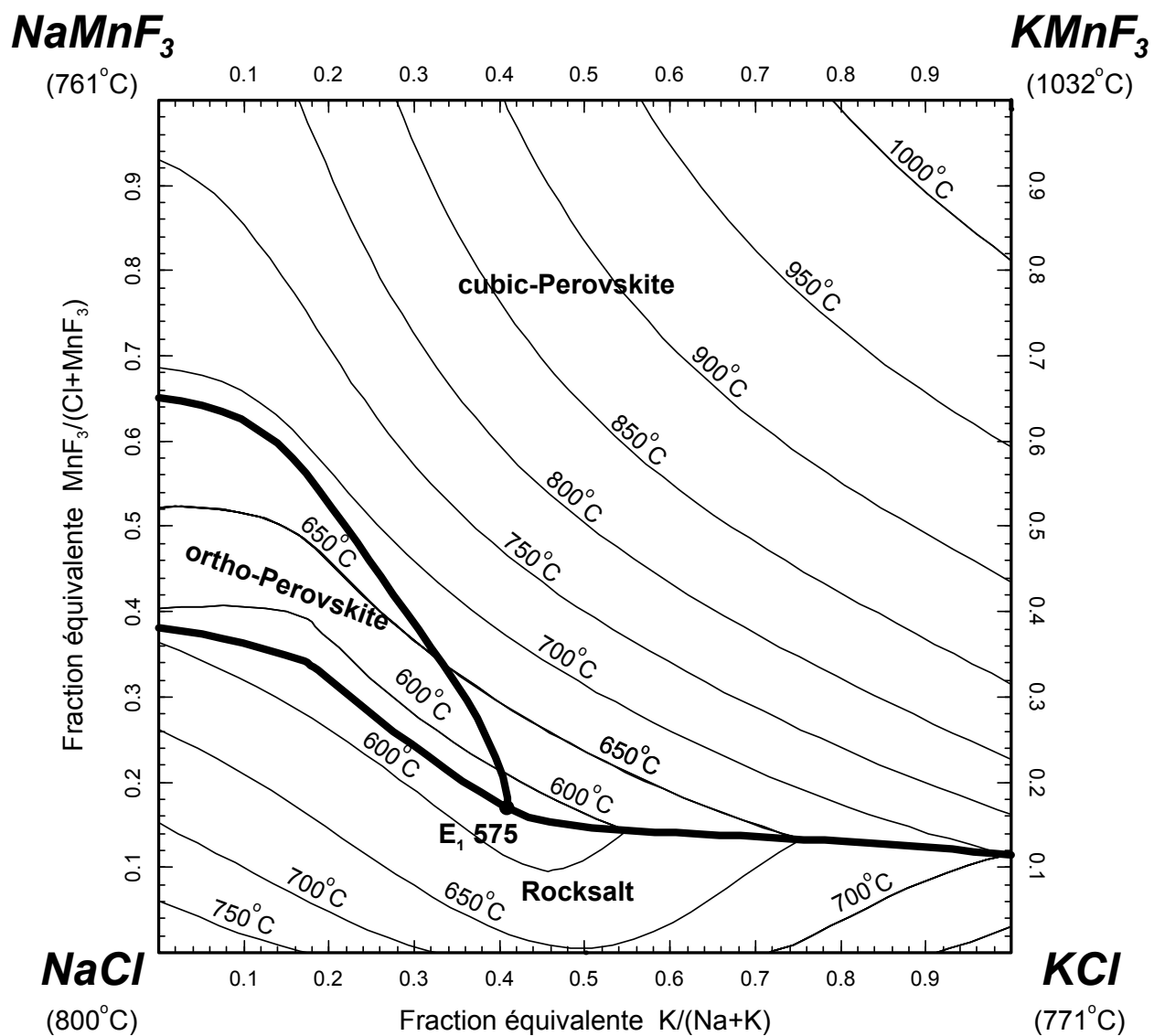


FIGURE 5.72 Projection du liquidus calculée pour le système  $\text{NaCl-KCl-NaMnF}_3\text{-KMnF}_3$ .

Les mesures expérimentales de Belyaev et Revina [5] pour chaque section isoplèthe étudiée ont été extraites graphiquement d'une figure unique, où une échelle différente avait été utilisée pour chaque section. La section isoplèthe diagonale  $\text{NaCl-KMnF}_3$  a été présentée indépendamment dans une autre figure. La section  $(\text{NaCl})_{0,70}(\text{NaMnF}_3)_{0,30}\text{-KMnF}_3$  n'a pas pu être prise en compte dans ce travail car l'échelle utilisée n'était pas cohérente. Les neuf sections isoplèthes calculées sont représentées dans les figures 5.73 à 5.81. Elles y sont comparées aux données expérimentales de Belyaev et Revina [5]. Pour la quasi-totalité des sections isoplèthes étudiées, un bon accord est observé entre les calculs et les mesures des auteurs. Les sections 4 (figure 5.76) et 6 (figure 5.78) sont mises en question, car les calculs reproduisent bien les points correspondants à des intersections avec d'autres sections isoplèthes, mais pas les données expérimentales extraites graphiquement de l'article. Ces deux séries de points devraient être proches si les mesures des auteurs étaient cohérentes. Comme toutes les autres sections isoplèthes montrent une bonne cohérence entre les données expérimentales extraites graphiquement de l'article et les points d'intersection avec les autres sections isoplèthes, il est probable que l'échelle utilisée par les auteurs pour représenter leurs mesures dans les sections 4 et 6 n'est pas précise. Il peut être conclu que les paramètres utilisés dans ce travail pour modéliser les systèmes binaires  $\text{NaF-MnF}_2$ ,  $\text{KF-MnF}_2$ ,  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$ , le système ternaire à ion commun  $\text{NaF-KF-MnF}_2$ , et les systèmes ternaires réciproques  $\text{NaCl-NaF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$  et  $\text{KCl-KF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$  conduisent à une bonne modélisation et à une reproduction satisfaisante des mesures expérimentales [5] disponibles pour le système d'ordre supérieur (quaternaire réciproque)  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mn}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{F}^-$ .

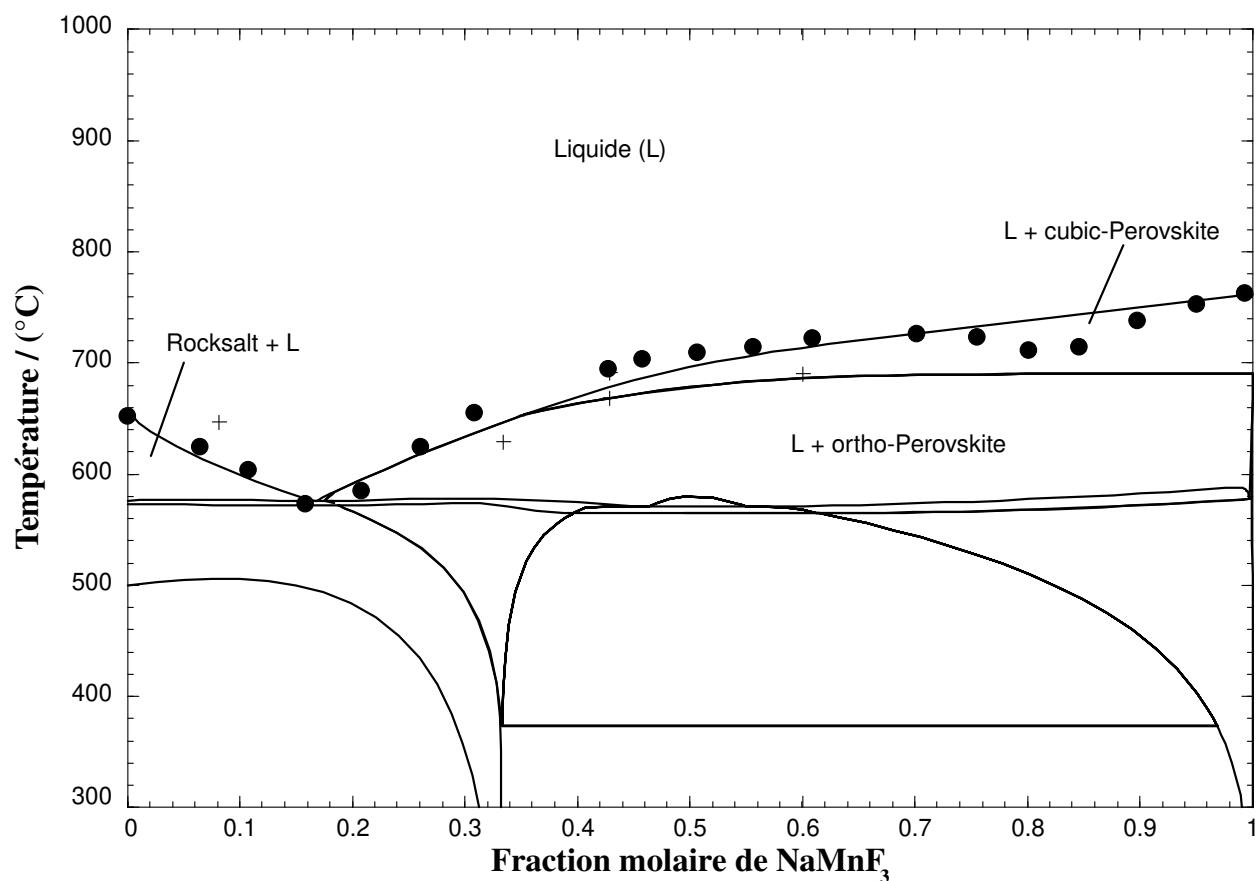


FIGURE 5.73 Section 1 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{KCl})_{0,50}(\text{NaCl})_{0,50} - \text{NaMnF}_3$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes.



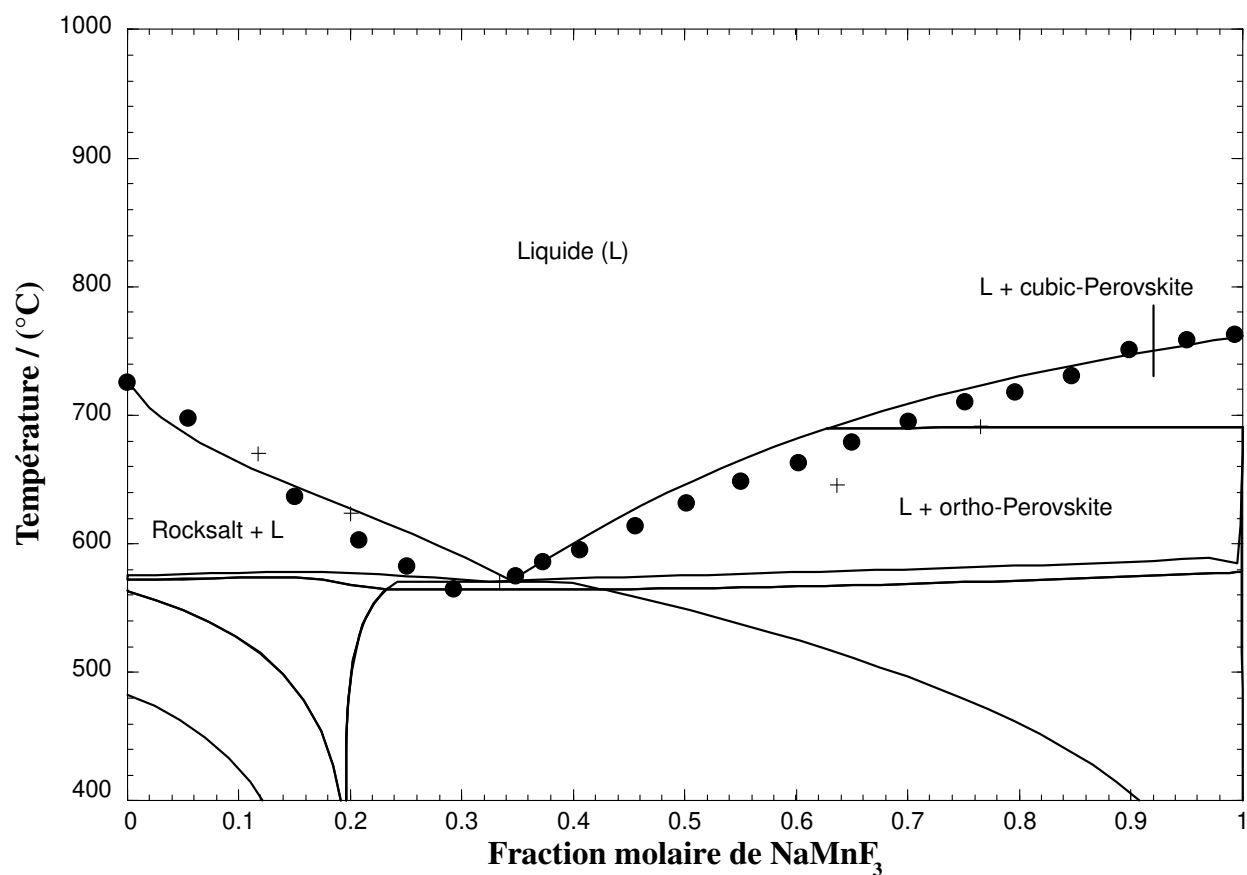


FIGURE 5.74 Section 2 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{KCl})_{0,25}(\text{NaCl})_{0,75} - \text{NaMnF}_3$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes.

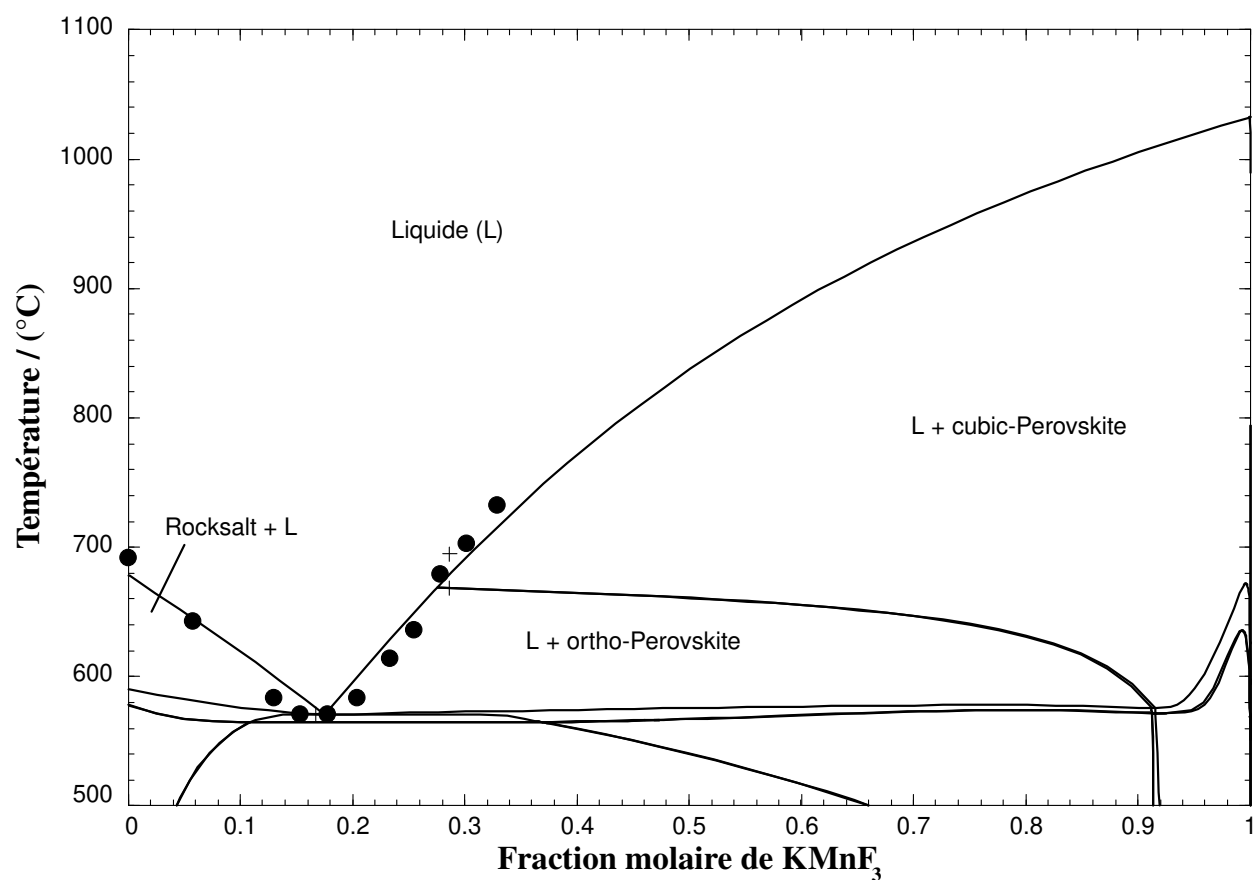


FIGURE 5.75 Section 3 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{NaCl})_{0.80}(\text{NaMnF}_3)_{0.20} - \text{KMnF}_3$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes.

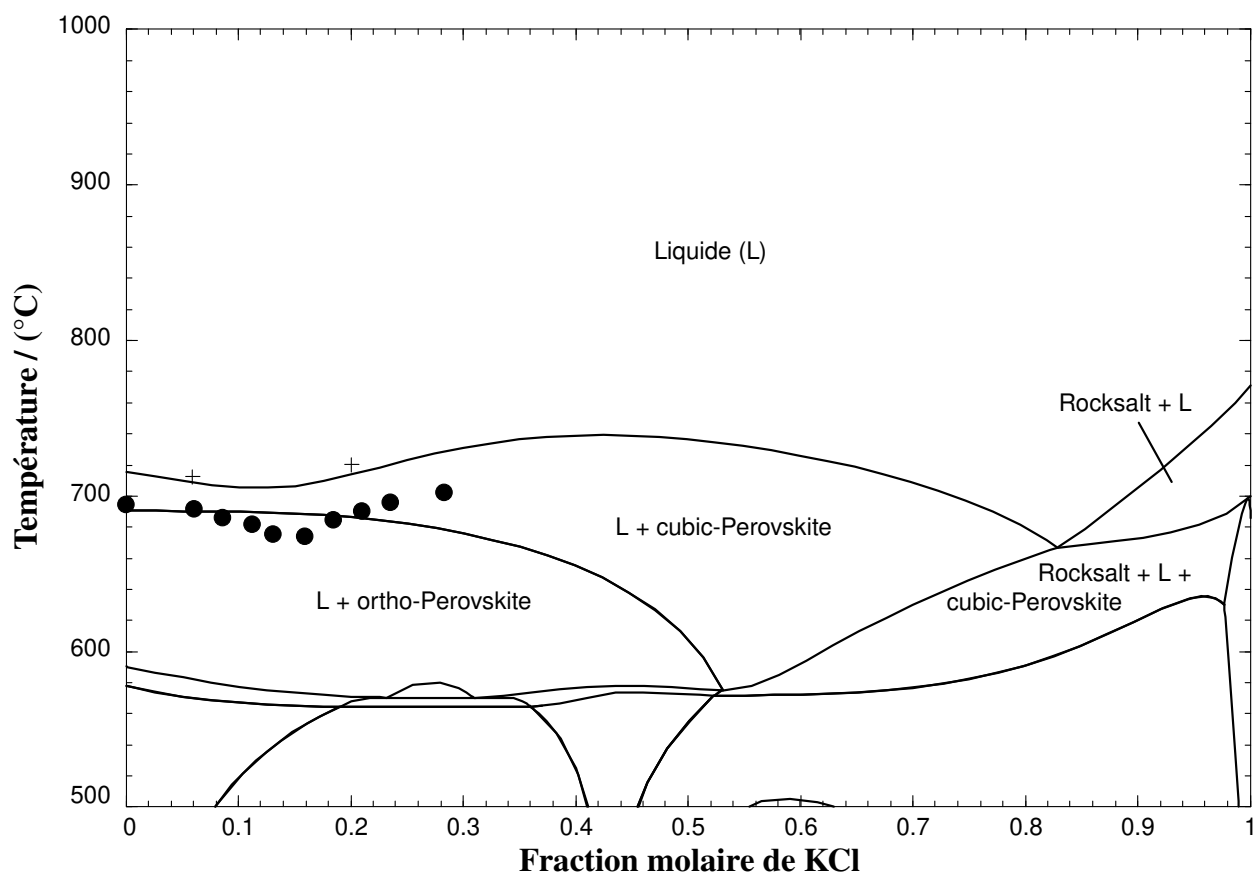


FIGURE 5.76 Section 4 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{NaCl})_{0,25}(\text{NaMnF}_3)_{0,75} - \text{KCl}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes.

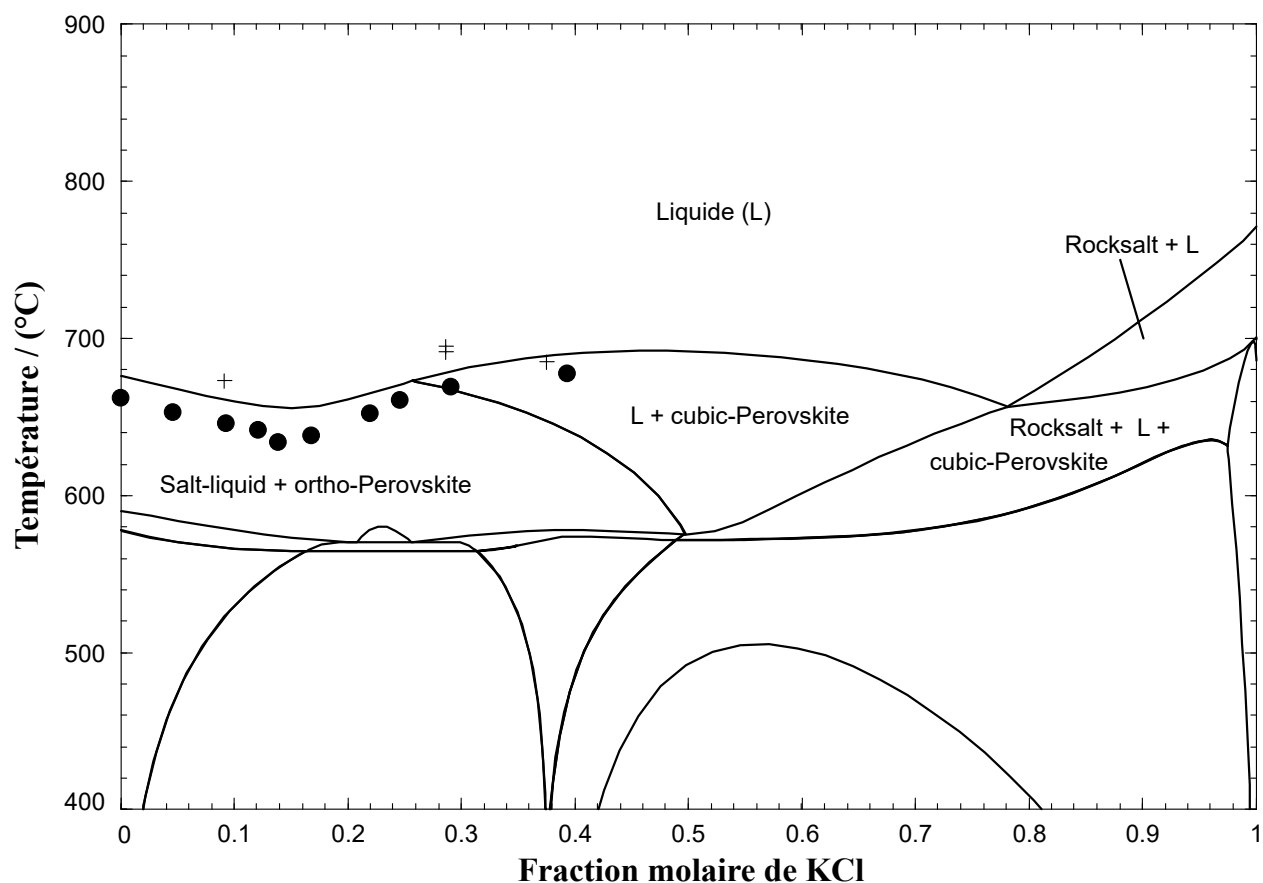


FIGURE 5.77 Section 5 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{NaCl})_{0.4}(\text{NaMnF}_3)_{0.6} - \text{KCl}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes.

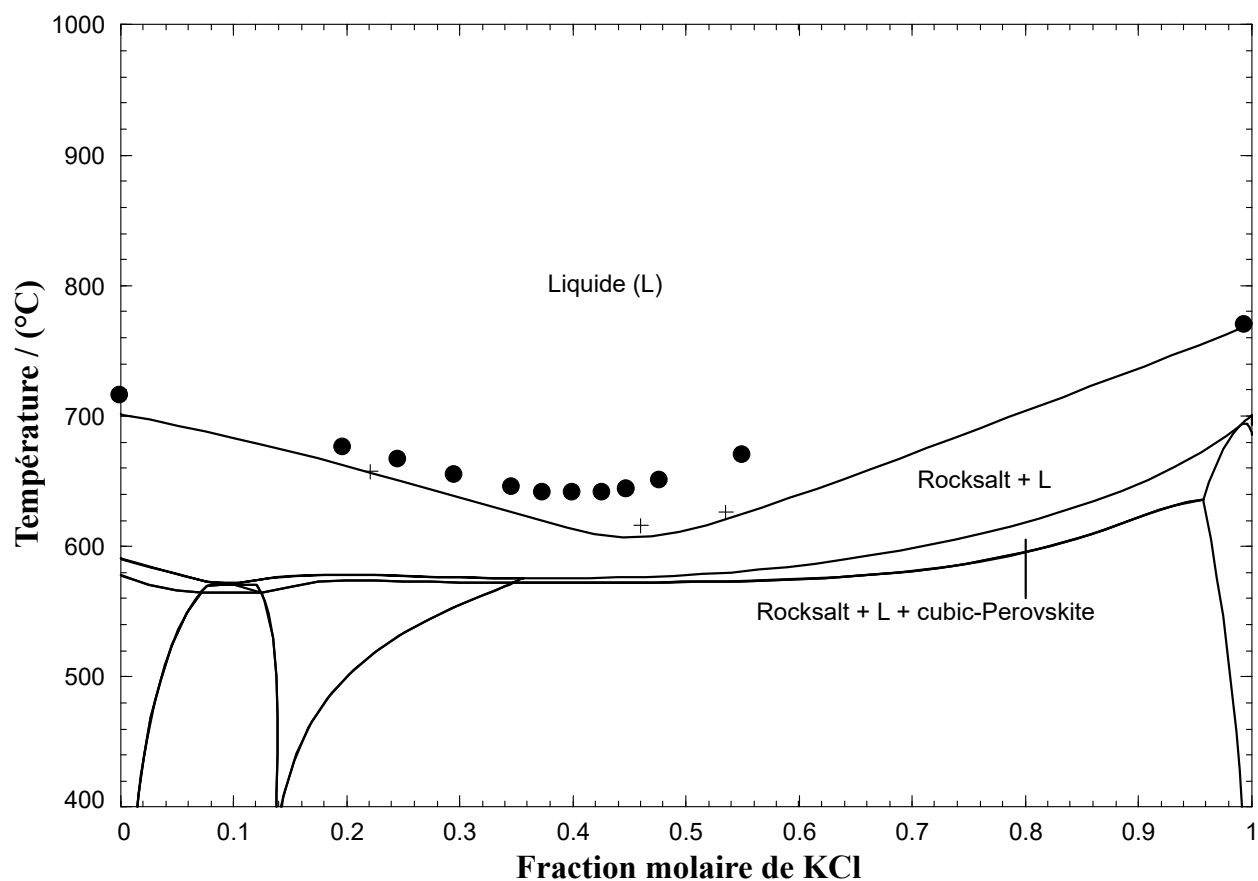


FIGURE 5.78 Section 6 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{NaCl})_{0,85}(\text{NaMnF}_3)_{0,15} - \text{KCl}$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes.

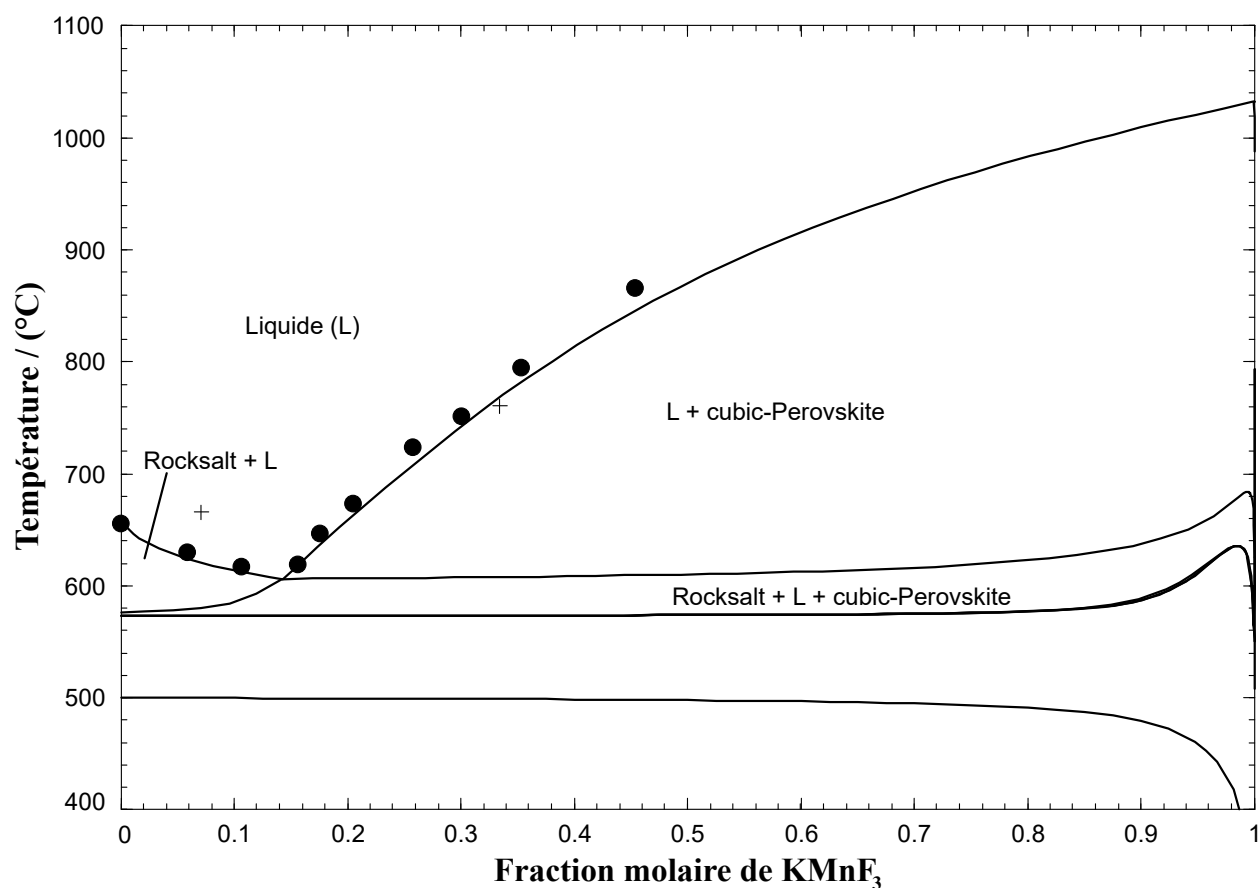


FIGURE 5.79 Section 7 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe  $(\text{KCl})_{0.50}(\text{NaCl})_{0.50} - \text{KMnF}_3$  à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes.

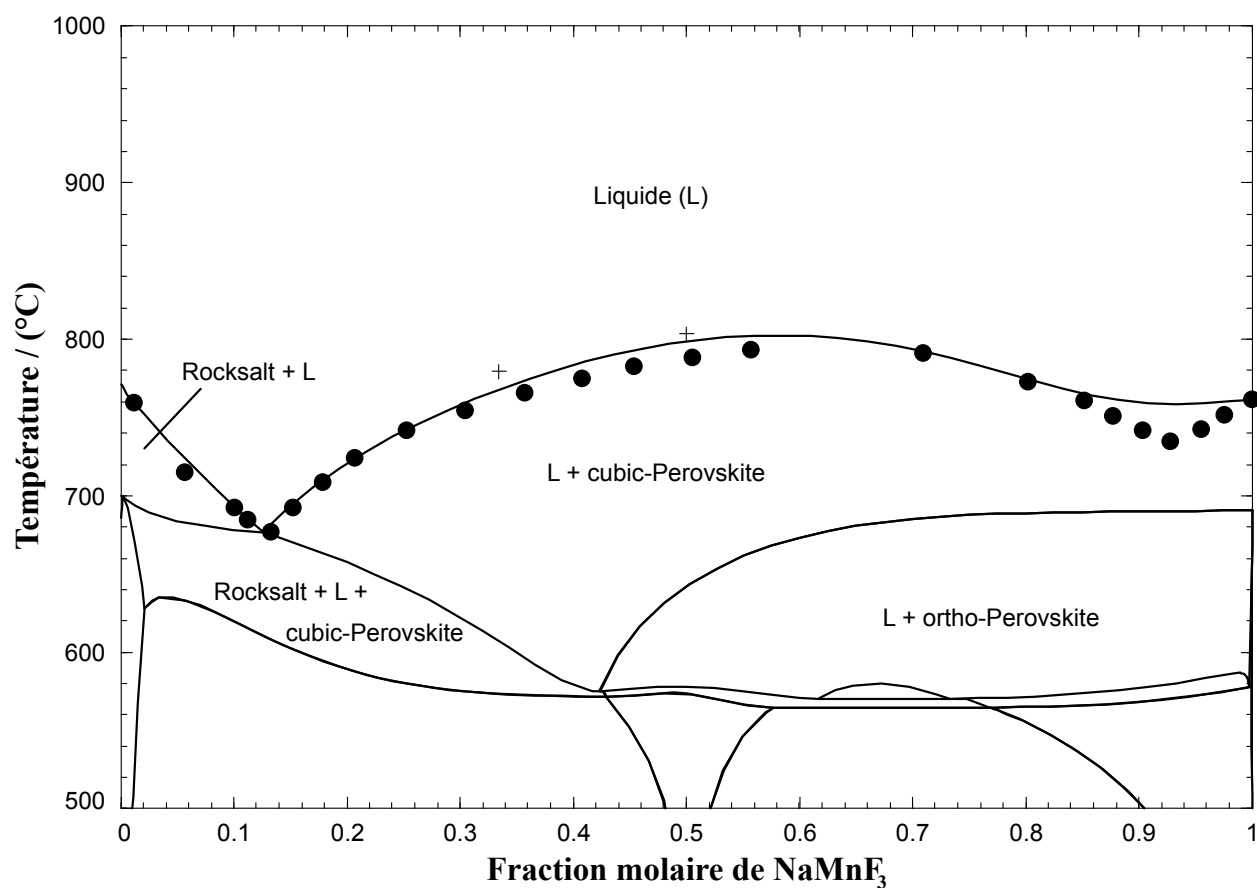


FIGURE 5.80 Section 8 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe KCl-NaMnF<sub>3</sub> à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique et partiellement thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes.

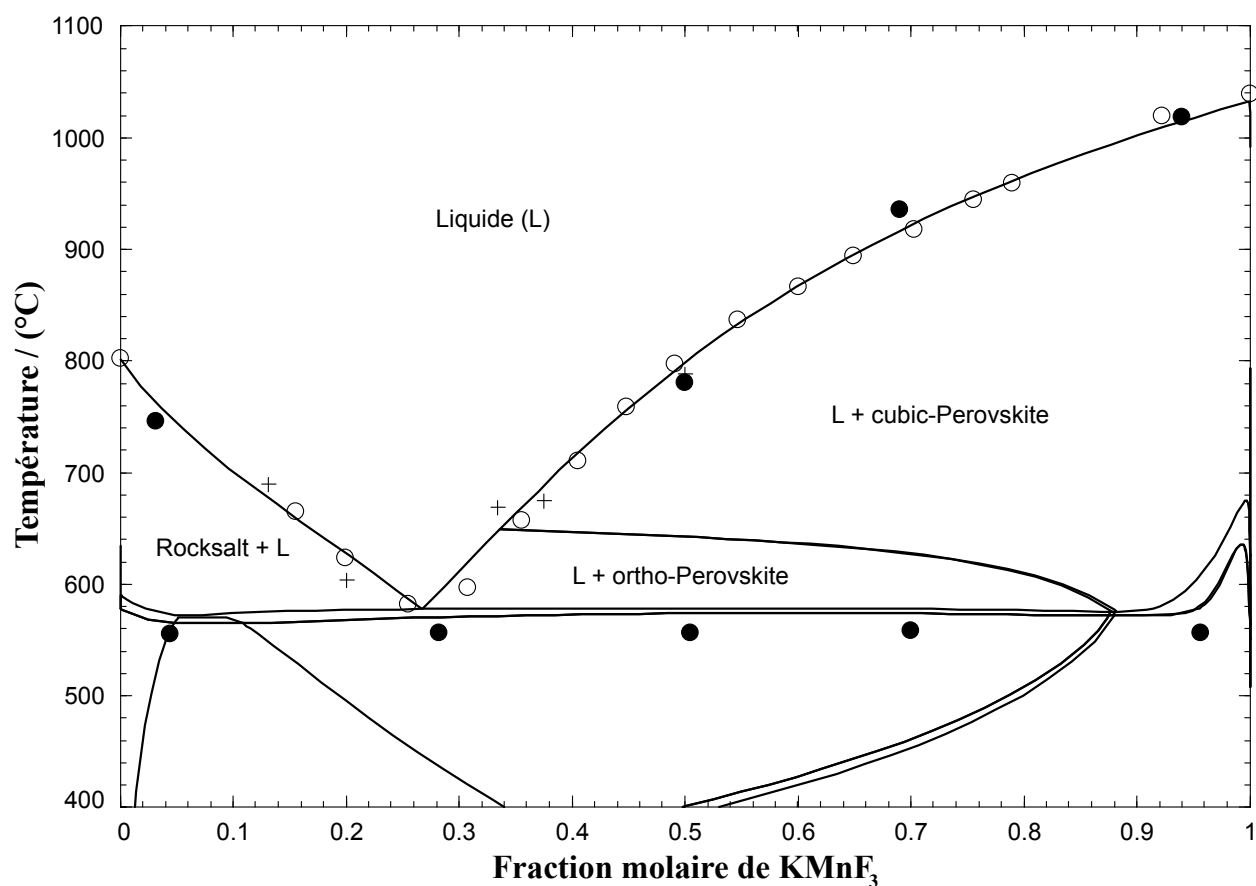


FIGURE 5.81 Section 9 : Diagramme de phases calculé pour la section isoplèthe NaCl-KMnF<sub>3</sub> à une pression totale de 1 atm. Les données expérimentales sont issues des travaux de Belyaev et Revina [5] et ont été obtenues par analyse visuelle polythermique (○) et par analyse thermique (●). Le (+) indique l'intersection avec d'autres sections isoplèthes.



## CHAPITRE 6 CALCULS D'APPLICATION

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la possibilité, d'un point de vue purement thermodynamique, de purifier un alliage Al-Mg-Mn grâce à l'utilisation d'un flux salin chloro-fluoré.

Comme cela a été expliqué dans la revue de la littérature (chapitre 2), les flux salins typiquement utilisés pour le recyclage des alliages d'aluminium sont composés d'un mélange équimolaire de NaCl et KCl, représentent 1 % poids de l'alliage recyclé, et contiennent généralement entre 3 et 7 % poids de fluorures par rapport au flux total. Dans ce travail, nous avons développé un modèle thermodynamique pour le système réciproque chloro-fluoré  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{F}^-$  (ajout de  $\text{MnF}_2$ ), et le sous-système pertinent pour les calculs envisagés est  $\text{NaCl-NaF-KCl-KF-MgCl}_2\text{-MgF}_2\text{-MnCl}_2\text{-MnF}_2$  (suite au transfert partiel potentiel de Mg et Mn de l'alliage métallique vers le flux salin). Les calculs permettant de déterminer la répartition du manganèse entre le métal fondu et le sel fondu ont été effectués à l'aide du module Equilib du logiciel FactSage, en utilisant les bases de données thermodynamiques publiques FTLite (pour les phases métalliques) et FactPS (pour les espèces gazeuses), ainsi que la base de données développée dans ce travail pour les phases de sels. Cette dernière base de données inclut les phases pertinentes issues de la base de données publique FTSalt (dédiée aux systèmes de sels inorganiques) et les nouveaux systèmes (à base de  $\text{MnF}_2$ ) modélisés dans le cadre de cette étude. Les énergies de Gibbs ont été calculées à l'aide du module Reaction de FactSage.

### 6.0.1 Exemple 1 : Exploration de l'effet d'un flux salin chloro-fluoré pour la purification d'un alliage Al-Mg-Mn

Pour simplifier les calculs, nous avons considéré que l'alliage *AA 3004* est pur ; c'est-à-dire qu'il ne contient que ses éléments constitutifs, sans inclure d'impuretés. Cet alliage est donc composé de 96,7 % en poids d'aluminium (Al), 1,05 % de magnésium (Mg), 1,25 % de manganèse (Mn), 0,3 % de silicium (Si), et 0,7 % de fer (Fe). Puisque les constituants  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$  et  $\text{FeF}_2$  ne sont pas inclus dans la base de données publique FTSalt, le silicium et le fer ne peuvent pas être pris en compte dans nos calculs. Ainsi, nous considérerons qu'une quantité de 100 g d'alliage *AA 3004* correspond approximativement à 97,7 g d'aluminium, 1,05 g de magnésium et 1,25 g de manganèse. Le flux salin utilisé correspond à un mélange équimolaire de NaCl et KCl, avec une teneur variable en fluorures.

La littérature recommande une proportion optimale de 1 % poids de flux salin (par rapport au métal liquide), et une teneur en fluorures du flux salin d'environ 5 % poids. Nous évaluons

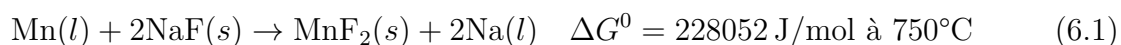
ici l'impact de la quantité de sel ajoutée au métal fondu sur les pourcentages massiques de Mg, Mn, Na et K, aussi bien dans le métal fondu que dans le sel fondu, à une température de 750°C et sous une pression de 1 atm. Le bilan de matière est le suivant :

	Quantity(g)	Species	Phase	T(C)	P(total)**	Stream#	Data
	97.7	Al				1	
+	1.05	Mg				1	
+	1.25	Mn				1	
+	<A-AB>	(NaCl)0.5(KCl)0.5					
+	<AB>	NaF				1	

Pour une teneur en NaF du flux salin de 5 % poids (i.e. B = 0,05), la quantité de flux salin (variable A) est variée de 0 à 7 g ; ce qui correspond à une proportion massique de 0 à 7 % (c'est-à-dire une fraction massique de 6,5 %) par rapport à la quantité totale d'alliage métallique. La température d'opération est fixée à 750°C, et la pression totale est de 1 atm. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 6.1. Dans ces conditions, la teneur en Mn du métal fondu reste inchangée, et la diminution de la teneur en Mg suite à l'ajout de sel est négligeable.

Dans une deuxième série de calculs, la proportion massique du flux salin (par rapport au métal fondu) a été fixée à 2 %, et le pourcentage massique de fluorure dans le flux (sous la forme de NaF, LiF ou KF) a été variée de 0 à 50 %, en maintenant une température de 750°C et une pression totale de 1 atm. Les résultats sont présentés dans les figures 6.2 et 6.3. Ces deux figures illustrent l'effet du fluorure par rapport au chlorure : plus le pourcentage massique de MeF dans le flux salin augmente (avec Me = Na, Li ou K), plus Mg est transféré du métal fondu vers le sel fondu.

En revanche, comme on peut le voir sur la courbe de la figure 6.2 relative au manganèse, la teneur en Mn du métal fondu ne subit aucun changement, indépendamment de la teneur en MeF du flux salin (avec Me = Na, Li ou K). Cela indique que les réactions (6.1), (6.2) et (6.3) ne sont pas du tout thermodynamiquement favorables.



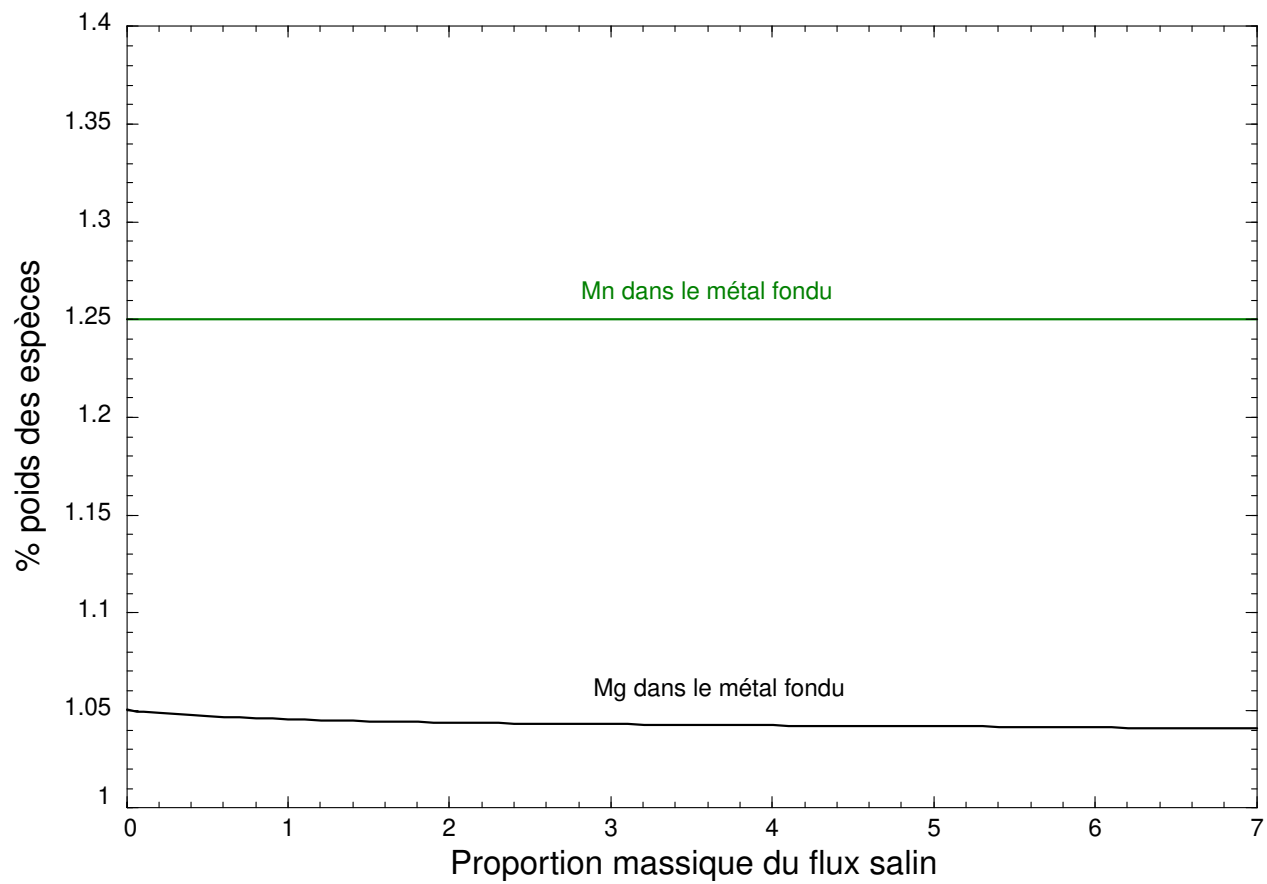


FIGURE 6.1 Évolution des teneurs en Mn et en Mg du métal fondu en fonction de la proportion massique du flux salin (mélange équimolaire de NaCl et KCl avec 5 % poids de NaF) par rapport au métal fondu, à 750°C et à 1 atm.

Le fait que la teneur en Mn du métal fondu reste constante indique que le manganèse ne réagit pas avec le fluorure alcalin MeF (avec Me = Na, Li ou K) dans ces conditions, et qu'il n'est donc pas éliminé du métal fondu.

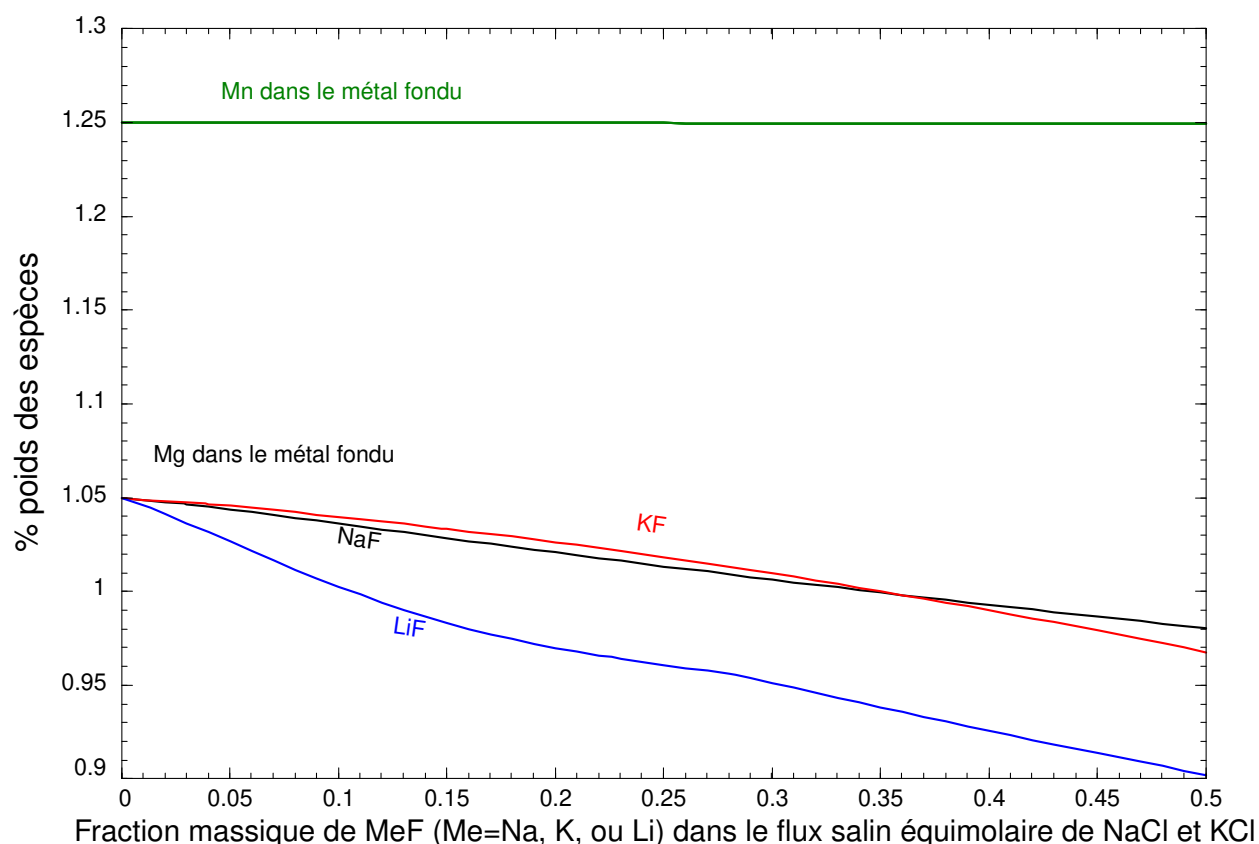


FIGURE 6.2 Évolution à 750°C et 1 atm des teneurs en Mn et en Mg du métal fondu en fonction de la fraction massique de MeF (avec Me = Na, Li ou K) dans un flux salin équimolaire de NaCl et KCl, avec une proportion massique de 2 % par rapport au métal fondu.

En plus de ne pas affecter la teneur en Mn du métal fondu, le métal alcalin Me de MeF (avec Me = Na, Li ou K) est transféré dans le métal fondu sous la forme d'une impureté indésirable (voir la figure 6.4). Pour toutes ces raisons, on peut conclure que l'utilisation de sels chloro-fluorés (consistant en un mélange équimolaire de NaCl et KCl, avec l'ajout de NaF, LiF ou KF) n'est pas efficace pour éliminer l'impureté de manganèse du métal fondu.

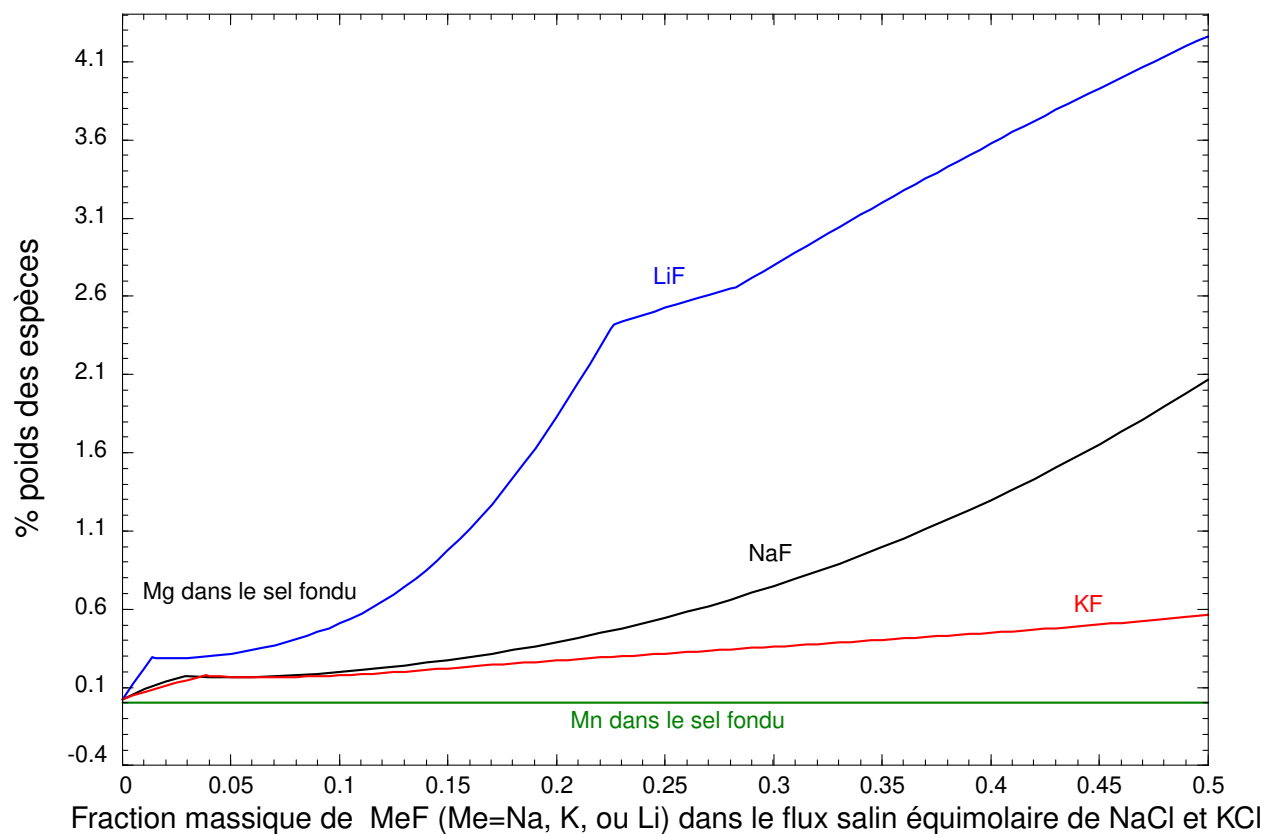


FIGURE 6.3 Évolution à 750°C et 1 atm des teneurs en Mn et en Mg du sel fondu en fonction de la fraction massique de MeF (avec Me = Na, Li ou K) dans un flux salin équimolaire de NaCl et KCl, avec une proportion massique de 2 % par rapport au métal fondu.

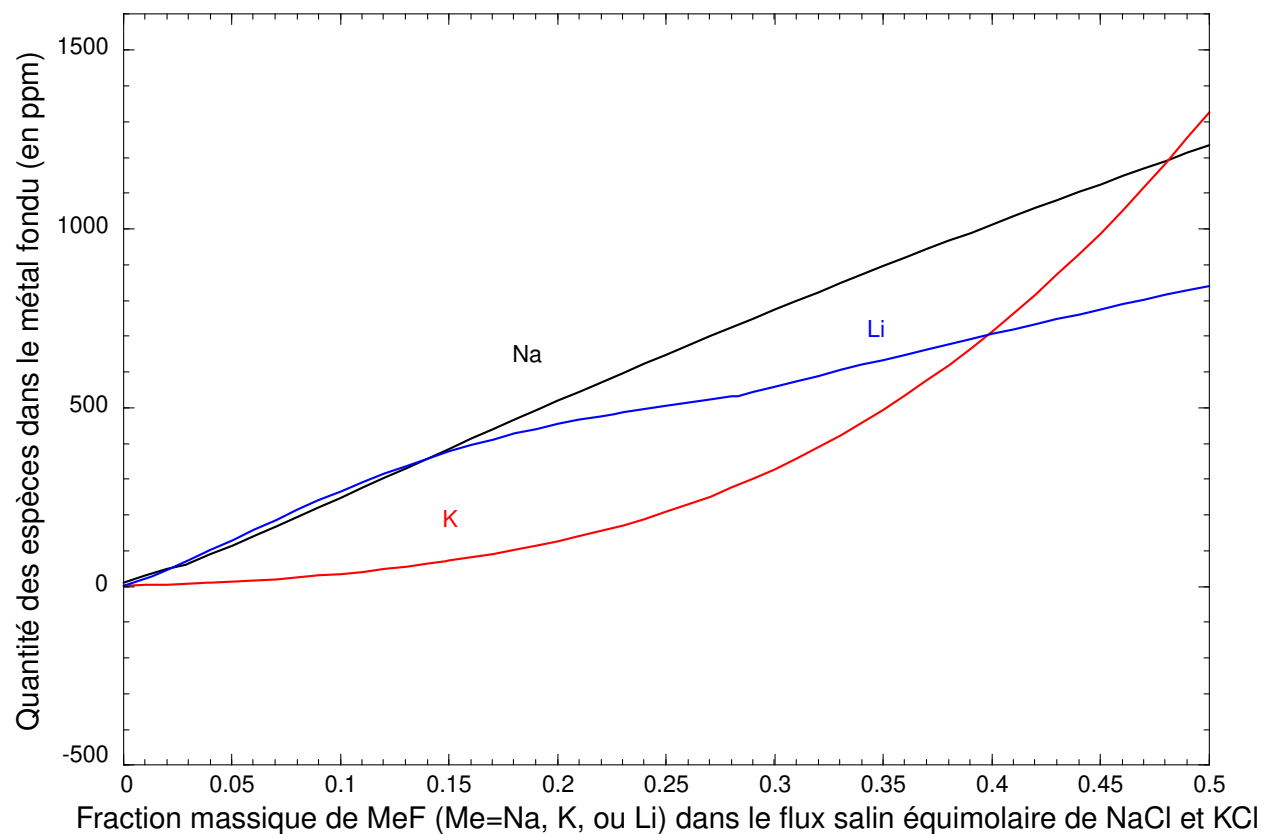
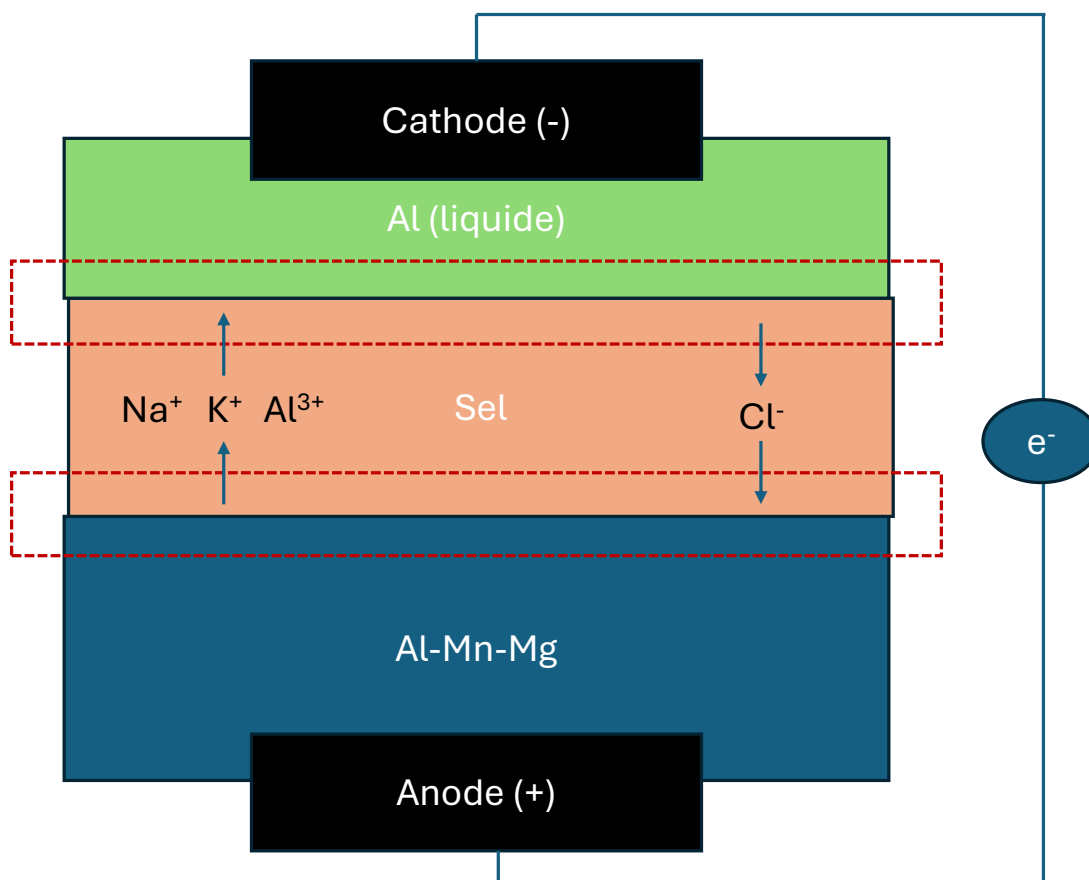


FIGURE 6.4 Évolution à 750°C et 1 atm de la teneur en Me du métal fondu en fonction de la fraction massique de MeF (avec Me = Na, Li ou K) dans un flux salin équimolaire de NaCl et KCl, avec une proportion massique de 2 % par rapport au métal fondu.

### 6.0.2 Exemple 2 : Utilisation d'une cellule d'électrolyse pour éliminer le manganèse d'un alliage Al-Mg-Mn

Le raffinage électrochimique, ou électroraffinage, est un procédé utilisé pour purifier les métaux. Dans ce processus, le métal impur sert d'anode et une fine plaque du métal pur agit comme cathode, les deux étant immergés dans un électrolyte contenant des ions du métal à purifier. Lorsque le courant électrique est appliqué, le métal impur servant d'anode s'oxyde sous la forme de cations, qui migrent vers la cathode où ils se réduisent pour former une couche de métal pur [132–134]. Dans le cas spécifique de l'aluminium, le procédé Hoopes est couramment utilisé pour obtenir un métal d'une pureté supérieure à 99,99 %. Ce procédé repose sur une cellule d'électrolyse à trois couches (anode en aluminium impur, cathode en aluminium pur, et électrolyte fondu composé généralement de sels chloro-fluorés), où le métal purifié se dépose à la cathode après migration des ions à travers l'électrolyte. Ce procédé est essentiel dans les industries nécessitant de l'aluminium ultra-pur, notamment dans les domaines de l'aérospatial et de l'électronique. Le même concept est utilisé ici à titre d'exemple comme illustré sur le schéma suivant :



Nous considérons ici une couche inférieure constituée d'un alliage Al-Mn-Mg servant d'anode,

une couche intermédiaire composée d'un sel fondu NaCl-KCl équimolaire agissant comme électrolyte, et une couche supérieure où se dépose l'aluminium purifié (cathode). Sous l'effet d'un courant électrique à haute température (750°C), l'aluminium brut migre de l'anode vers la cathode, et les impuretés restent dans l'anode ou dans l'électrolyte. Cette technique d'électrolyse à trois couches repose principalement sur les différences de densité entre chacune des couches. L'alliage (à purifier) destiné à se déposer dans la couche inférieure doit présenter la densité la plus élevée. L'électrolyte, situé dans la couche intermédiaire, doit présenter une densité inférieure à celle de cet alliage mais supérieure à celle de l'aluminium pur, qui constitue la couche supérieure en contact avec la cathode. Toutefois, le mélange équimolaire NaCl-KCl envisagé ici possède une densité trop faible pour assumer pleinement le rôle d'électrolyte. Le problème se complique du fait qu', actuellement, la base de données publique FTsalt est limitée et ne permet pas de considérer un sel plus dense tel que  $\text{BaCl}_2$  qui permettrait d'ajuster la densité globale de l'électrolyte. En conséquence, les calculs présentés ici demeurent purement théoriques et n'ont pour but que d'illustrer les résultats potentiels et l'intérêt éventuel d'approfondir cette piste de recherche. Dans l'optique d'une étude plus concrète, il serait indispensable d'étendre la base de données publique FTsalt, afin de pouvoir prendre en compte un électrolyte répondant aux exigences de densité.

Dans une cellule électrolytique à trois couches, l'épaisseur de la couche d'alliage principal est d'environ 200 à 300 mm, tandis que celle de la couche d'électrolyte est d'environ 100 à 200 mm [135]. Dans cet exemple, nous considérons dans un premier temps un alliage binaire Al-Mn avec une proportion d'électrolyte (constitué d'un mélange équimolaire NaCl-KCl) fixée à 50 % poids. Pour modéliser la réaction d'oxydation à l'anode, le bilan de matière utilisé est le suivant :

	Quantity[g]	Species	Phase	T[C]	P{total}**	Stream#	Data
	98.75	Al				1	
+	1.25	Mn				1	
+	50	(NaCl)0.5(KCl)0.5					
+	<0.4A> mol	Cl				1	
+	<-0.3A> mol	Na				1	
+	<-0.3A> mol	K				1	

La variable A désigne le nombre de moles d'électrons transférés dans le circuit externe, et les nombres de transport externes des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont de l'ordre de 0,4, 0,3 et 0,3 [136]. Un signe négatif est utilisé pour les quantités des deux cations car ils migrent vers la cathode.



Lorsque A vaut 0,7, l'électrolyte contient environ 12 % massique d'aluminium (sous la forme de  $\text{AlCl}_3$ ). Les phases en équilibre sont présentées dans le tableau 6.1.

TABLEAU 6.1 Phases en équilibre à 750°C et à 1 atm

Phase	Composition
0 mol gas ideal a=7,36E-02	$\text{KAlCl}_4$ (3,02E-02) $\text{NaAlCl}_4$ (2,44E-02) $\text{AlCl}_3$ (1,59E-02) $\text{AlCl}$ (1,95E-03) $\text{AlCl}_2$ (5,44E-04) $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Cl}_8$ (3,99E-04)
93,704 gram Liquid metal	Al (98,67 % poids) K (4,82E-10 % poids) Mn (1,33 % poids) Na (3,66E-08 % poids)
53,185 gram Salt-liquid	$\text{NaCl}$ (18,24 % poids) $\text{KCl}$ (23,26 % poids) $\text{MnCl}_2$ (4,05E-03 % poids) $\text{AlCl}_3$ (4 coordination) (58,33 % poids) $\text{AlCl}_3$ (5 coordination) (6,49E-08 % poids) $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ (0,17 % poids)

L'option "save stream" est alors utilisée pour la solution liquide d'électrolyte pour pouvoir simuler ensuite la réaction de réduction à la cathode. Les phases alors en équilibre sont présentées dans le tableau 6.2.

TABLEAU 6.2 Phases en équilibre à 750°C et à 1 atm

Phase	Composition
0 mol gas ideal a=2,37E-04	$\text{KCl}$ (1,16E-04) $\text{NaCl}$ (5,93E-05)
6,296 gram Liquid metal	Al (99,985 % poids) K (1,50E-06 % poids) Mn (1,49E-02 % poids) Na (1,32E-05 % poids)
50,000 gram Salt-liquid	$\text{NaCl}$ (43,94 % poids) $\text{KCl}$ (56,06 % poids) $\text{MnCl}_2$ (6,45E-09 % poids) $\text{AlCl}_3$ (4 coordination) (3,56E-06 % poids) $\text{AlCl}_3$ (5 coordination) (1,17E-14 % poids) $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ (1,05E-15 % poids)

On obtient à la cathode un liquide d'aluminium purifié avec une teneur en manganèse réduite de 1,25 % à 0,01 % en poids. Bien que cette diminution de la teneur en manganèse améliore

la pureté de l'aluminium (passage de 98,75 % à 99,985 % poids), une légère contamination par le sodium (Na) et le potassium (K) est observée. Cependant, si une pureté encore plus élevée de l'aluminium est souhaitée, ces impuretés alcalines peuvent être facilement éliminées en utilisant des flux salins à base de  $\text{AlF}_3$ , comme cela a été expliqué précédemment dans la revue de la littérature (chapitre 2). Ces résultats sont encourageants, mais il convient de noter que l'électrolyte utilisé dans cet exemple est uniquement composé de chlorures ; ce qui ne permet donc pas de valoriser le système de fluorures (à base de  $\text{MnF}_2$ ) modélisé dans le cadre de ce travail. Il est actuellement impossible de réaliser des calculs de ce type impliquant des sels fluorés ou chloro-fluorés (à base de  $\text{MnF}_2$ ), car la base de données thermodynamiques actuelle ne contient pas le composé  $\text{AlF}_3$ , un élément-clé pour optimiser la purification d'un alliage aluminium-manganèse par électroraffinage. Cette limitation réduit donc notre capacité à explorer l'effet des fluorures, mais ouvre une perspective de recherche intéressante qui consisterait à enrichir la base de données thermodynamiques par l'ajout de  $\text{AlF}_3$  afin de mieux comprendre et améliorer le procédé d'électroraffinage.

Si nous considérons maintenant la présence de magnésium, c'est-à-dire un alliage ternaire Al-Mn-Mg, le bilan de matière permettant de simuler la réaction d'oxydation à l'anode est alors le suivant :

	Quantity(g)	Species	Phase	T(C)	P(total)**	Stream#	Data
	97.7	Al				1	
+	1.25	Mn				1	
+	1.05	Mg				1	
+	50	(NaCl)0.5(KCl)0.5				1	
+	<0.4A> mol	Cl				1	
+	<-0.3A> mol	Na				1	
+	<-0.3A> mol	K					

Les phases en équilibre après une réaction d'oxydo-réduction sont présentées dans le tableau 6.3.

Le liquide métallique obtenu contient principalement du sodium (61,19 % en poids) et du potassium (37,36 % en poids) ; ce qui indique que ces deux éléments se déposent à la cathode avant l'aluminium. Étant donné que la présence de magnésium dans l'alliage de départ perturbe le processus de purification de l'aluminium par électrolyse à trois couches, il serait envisageable d'éliminer totalement le magnésium à l'aide d'une méthode moins coûteuse, telle que l'utilisation d'un flux salin dans un four rotatif. Si une purification supplémentaire de l'aluminium pour éliminer le manganèse s'avérait nécessaire, l'électrolyse pourrait alors être

TABLEAU 6.3 Phases en équilibre à 750°C et à 1 atm

Phase	Composition
0 mol gas ideal a=7,36E-02	K (0,2548) Na (0,1755) Na <sub>2</sub> (1,20E-02) Mg (8,46E-03) K <sub>2</sub> (6,27E-03) KCl (2,05E-04)
18,734 gram Liquid metal	Al (1,59E-09 % poids) K (37,36 % poids) Mg (1,45 % poids) Mn (6,98E-09 % poids) Na (61,19 % poids)
34,510 gram Salt-liquid	NaCl (13,25 % poids) KCl (86,75 % poids) MgCl <sub>2</sub> (1,31E-05 % poids) MnCl <sub>2</sub> (4,62E-18 % poids) AlCl <sub>3</sub> (4 coordination) (6,17E-28 % poids) AlCl <sub>3</sub> (5 coordination) (7,03E-37 % poids) Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (1,01E-59 % poids)

mise en œuvre. En général, l'électroraffinage est une technique très coûteuse et énergivore ; ce qui la limite aux applications nécessitant une pureté élevée. Cependant, il serait intéressant d'étudier l'effet de l'utilisation de fluorures (dans l'électrolyte) sur la pureté du produit final.

## CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude s'est attachée à développer un modèle thermodynamique et d'équilibres de phases pour des flux salins chloro-fluorés utilisés dans le traitement des métaux et le recyclage des alliages d'aluminium. L'objectif principal était de comprendre et d'optimiser les interactions chimiques entre le flux salin et les impuretés métalliques, en particulier le manganèse, afin de proposer des solutions pour sa récupération ou son élimination du métal. Grâce à l'approche CALPHAD, six systèmes binaires à ion commun ( $\text{LiF-MnF}_2$ ,  $\text{NaF-MnF}_2$ ,  $\text{KF-MnF}_2$ ,  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$ ,  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$ , et  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$ ), trois systèmes ternaires de fluorures ( $\text{LiF-KF-MnF}_2$ ,  $\text{LiF-NaF-MnF}_2$ , et  $\text{NaF-KF-MnF}_2$ ), deux systèmes ternaires réciproques ( $\text{KCl-KF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$  et  $\text{NaCl-NaF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$ ) et un système quaternaire réciproque ( $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{F}^-$ ) ont été modélisés en se basant sur les données expérimentales (principalement des diagrammes de phases) issues de la littérature.

Le Modèle Quasichimique Modifié (MQM) dans l'approximation des quadruplets a été utilisé pour la solution liquide ; il prend en compte simultanément l'ordre à courte distance entre les ions premiers voisins et les ions seconds voisins. Le modèle asymétrique (de type Kohler-Toop) a été employé pour les trois systèmes ternaires de fluorures considérés dans cette étude, avec  $\text{MnF}_2$  comme composant asymétrique. Ce choix est justifié par la différence notable entre l'ion divalent  $\text{Mn}^{2+}$  et les ions monovalents alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , et  $\text{Li}^+$ ). Les propriétés thermodynamiques de chacun de ces systèmes ternaires ont été estimées à partir des paramètres du modèle pour les sous-systèmes binaires, et des termes ternaires ont été introduits pour reproduire au mieux les données expérimentales ternaires disponibles. Enfin, le "Compound Energy Formalism" (CEF) a été utilisé pour modéliser les solutions solides (rutile, cotunnite, fluorite, pérovskite cubique et pérovskite orthorhombique) en définissant des sous-réseaux occupés par différentes espèces chimiques.

Une étude détaillée portant sur le composé  $\text{MnF}_2$  a permis de confirmer sa structure cristalline rutile et d'estimer avec précision ses propriétés thermodynamiques, incluant la température de fusion, l'enthalpie de fusion, et la capacité calorifique.

Les enthalpies de mélange pour les liquides binaires  $\text{LiF-MnF}_2$ ,  $\text{KF-MnF}_2$ ,  $\text{NaF-MnF}_2$  et  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$  ont été estimées à l'aide de la technique d'Østfold. Cette méthode repose sur une corrélation linéaire entre l'enthalpie de mélange et le paramètre de taille  $\delta_{12}$ , qui est calculé à partir des distances cation-anion des sels impliqués. Cependant, les données expérimentales disponibles dans la littérature étaient significativement dispersées, rendant ainsi la corrélation linéaire moins précise. Cette dispersion des données s'est traduite par des esti-

mations d'enthalpie de mélange de fiabilité limitée.

Le diagramme de phases binaire  $\text{LiF-MnF}_2$ , de type eutectique, est caractérisé par l'absence de composés intermédiaires et par une solubilité mutuelle négligeable des deux composés à l'état solide. L'optimisation de ce système a permis de reproduire avec précision les données expérimentales disponibles en utilisant quatre paramètres (un paramètre enthalpique constant et un paramètre entropique constant, ainsi que deux paramètres compositionnels enthalpiques) pour reproduire le plateau eutectique et les courbes de liquidus tout en reproduisant l'enthalpie de mélange estimée par la technique d'Østfold.

Le diagramme de phases binaire  $\text{NaF-MnF}_2$  présente deux composés intermédiaires,  $\text{NaMnF}_3$  et  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$ , chacun d'eux ayant deux allotropes. Le composé  $\text{NaMnF}_3$  fond de manière congruente, tandis que  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$  subit une fusion incongruente. Ce système contient deux points eutectiques et un point péritectique. Le composé  $\text{NaMnF}_3$  est largement accepté, bien que des variations dans sa structure cristalline soient rapportées et que la confirmation de sa transition polymorphique à haute température ne soit pas unanime. Le composé  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$ , bien qu'ayant été identifié dans certaines études, n'a pas été observé dans des travaux antérieurs ; ce qui soulève des interrogations sur sa stabilité, malgré la description de deux formes allotropes et de leurs transitions thermiques spécifiques. En revanche, le composé  $\text{NaMn}_2\text{F}_5$  (non pris en compte dans ce travail), initialement rapporté comme existant entre  $140^\circ\text{C}$  et  $610^\circ\text{C}$ , n'a pas été confirmé dans les études ultérieures, qui rejettent désormais son existence. Le choix retenu dans ce travail pour les composés intermédiaires du système binaire  $\text{NaF-MnF}_2$  repose sur une analyse critique des instruments et des méthodologies utilisés pour leur identification. L'optimisation du système binaire  $\text{NaF-MnF}_2$  a permis de reproduire les données expérimentales disponibles, incluant l'enthalpie de mélange estimée et les courbes de liquidus. Les paramètres utilisés pour la phase liquide comprennent un terme enthalpique constant et un terme entropique constant pour reproduire au mieux le diagramme de phases expérimental et la valeur d'enthalpie de mélange liquide-liquide estimée par la technique d'Østfold, ainsi que deux paramètres compositionnels enthalpiques pour affiner les liquidus de  $\text{NaF}$  et  $\text{MnF}_2$ . Cette modélisation a permis de reproduire avec précision les mesures expérimentales, tout en prenant en compte les transitions solide-solide et les propriétés thermodynamiques spécifiques des deux composés intermédiaires  $\text{NaMnF}_3$  et  $\text{NaMn}_3\text{F}_7$ .

Le diagramme de phases binaire  $\text{KF-MnF}_2$  présente trois composés intermédiaires :  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{K}_2\text{MnF}_4$ , et  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$ . Le composé  $\text{KMnF}_3$  fond de manière congruente, tandis que  $\text{K}_2\text{MnF}_4$  et  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$  subissent tous deux une décomposition péritectique. Ce système contient deux points eutectiques et deux points péritectiques. Le composé  $\text{KMnF}_3$  est bien connu, avec une structure cristalline de type pérovskite. Cependant, pour  $\text{K}_2\text{MnF}_4$ , bien que son exis-

tence soit confirmée, des divergences subsistent sur la présence d'une éventuelle transition polymorphique. En ce qui concerne  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$ , des interrogations sur sa stabilité demeurent, notamment en raison du manque de données expérimentales systématiques. Le choix dans ce travail des composés intermédiaires pour le système binaire  $\text{KF-MnF}_2$  repose là-encore sur une analyse critique des méthodologies et des instruments utilisés dans les différentes études. Comme pour le système binaire  $\text{NaF-MnF}_2$ , l'optimisation du système binaire  $\text{KF-MnF}_2$  a permis de reproduire avec précision les données expérimentales disponibles (courbes de liquidus et enthalpie de mélange estimée). Les paramètres utilisés pour le liquide incluent un terme enthalpique constant et un terme entropique constant pour reproduire au mieux le diagramme de phases expérimental et la valeur d'enthalpie de mélange liquide-liquide estimée par la technique d'Østvold, ainsi que deux paramètres compositionnels enthalpiques pour ajuster les liquidus de  $\text{KF}$  et  $\text{MnF}_2$ . Cette modélisation a également pris en compte les propriétés thermodynamiques spécifiques des trois composés intermédiaires pour offrir une représentation fiable du système binaire  $\text{KF-MnF}_2$ .

Le diagramme de phases binaire  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$  présente une solution solide complète entre  $\text{MgF}_2$  et  $\text{MnF}_2$ , qui ont tous deux une structure cristalline de type rutile. Il n'y a pas de composés intermédiaires, mais une lacune de miscibilité solide-solide symétrique est prédite en dessous de  $700^\circ\text{C}$ . Le liquide binaire a été considéré idéal et l'optimisation thermodynamique de la solution solide  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$ , basée sur le "Compound Energy Formalism," a permis de reproduire avec précision les liquidus et solidus expérimentaux.

Le diagramme de phases binaire  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$  présente deux solutions solides distinctes riches en  $\text{CaF}_2$  : une phase de type fluorite, et une phase de type cotunnite à haute température. Cette distinction résulte de la transition polymorphique de  $\text{CaF}_2$ , qui passe de la structure fluorite à la structure cotunnite à  $1151^\circ\text{C}$ . La séparation entre les deux solutions solides est représentée dans le diagramme de phases par une ligne horizontale isotherme, bien que celle-ci n'ait pas été mesurée expérimentalement par les auteurs. L'optimisation thermodynamique a permis de reproduire de manière satisfaisante les données expérimentales de liquidus et de solidus, la séparation entre les régions monophasique et biphasique (dérivée de mesures de diffraction X), ainsi que l'enthalpie de mélange estimée par la méthode d'Østvold.

$\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2$  est un système eutectique simple, sans formation de solutions solides ni de composés intermédiaires. L'optimisation thermodynamique a permis de reproduire fidèlement le diagramme de phases expérimental à l'aide de deux paramètres d'interaction pour la phase liquide : un paramètre enthalpique constant et un paramètre compositionnel enthalpique du côté de  $\text{MnF}_2$ .

La modélisation des systèmes ternaires de fluorures ( $\text{LiF-KF-MnF}_2$ ,  $\text{LiF-NaF-MnF}_2$ , et  $\text{NaF-}$

KF-MnF<sub>2</sub>) a nécessité l'introduction de paramètres ternaires pour la phase liquide afin de mieux reproduire les données expérimentales disponibles. Les solubilités des cations alcalins dans les solutions solides de pérovskite cubique et orthorhombique (Na,K)MnF<sub>3</sub> ont également été prises en compte pour mieux reproduire les sections isoplèthes correspondantes. Globalement, les optimisations thermodynamiques ont permis de reproduire de manière satisfaisante la majorité des points expérimentaux. Toutefois, des divergences subsistent pour certains points invariants ternaires, principalement en raison de différences relatives aux composés intermédiaires pris en compte dans les systèmes binaires associés et aux transitions polymorphiques de certains composés intermédiaires binaires.

Tout comme les trois systèmes ternaires de fluorures, les deux systèmes ternaires réciproques KCl-KF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> et NaCl-NaF-MnCl<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub> ont été modélisés sur la base d'une seule étude réalisée par les mêmes auteurs ; ce qui empêche toute comparaison avec d'autres sources, contrairement aux systèmes binaires à base de MnF<sub>2</sub> et au composé pur MnF<sub>2</sub>. Pour les deux systèmes ternaires réciproques, des paramètres ternaires réciproques ont été introduits pour la phase liquide, permettant de mieux reproduire les données expérimentales disponibles dans différentes sections isoplèthes. Cette approche a permis une reproduction satisfaisante des points invariants ternaires expérimentaux. Cependant, comme pour les systèmes ternaires de fluorures, des divergences subsistent pour certains points invariants ternaires, pour des raisons identiques à celles déjà évoquées précédemment.

Le système quaternaire réciproque Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> // Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> a été étudié à travers son sous-système NaCl-KCl-NaMnF<sub>3</sub>-KMnF<sub>3</sub>, représenté par un plan situé dans le prisme triangulaire dont les sommets correspondent aux six sels purs (NaCl, KCl, MnCl<sub>2</sub>, NaF, KF et MnF<sub>2</sub>). Les calculs effectués reposent sur les paramètres obtenus dans ce travail et préalablement pour les sous-systèmes binaires, ternaires et ternaires réciproques. Ils ont montré un bon accord général avec les données expérimentales disponibles pour la majorité des sections isoplèthes étudiées. Cependant, quelques divergences ont été observées, particulièrement dans le cas de sections isoplèthes pour lesquelles les échelles utilisées lors de la représentation graphique des mesures semblaient incohérentes.

Les calculs d'applications effectués dans ce mémoire de maîtrise en se basant sur le modèle thermodynamique développé démontrent qu'aucun des sels considérés n'a montré une meilleure affinité pour l'élimination du manganèse ; ce qui indique que le manganèse est une impureté particulièrement difficile à éliminer du métal fondu par un traitement de flux salin. Cela met en lumière un défi majeur dans le processus de purification, car le manganèse reste largement inerte vis-à-vis des réactifs fluorés utilisés dans ce contexte. Une seconde approche a été introduite, utilisant une cellule d'électrolyse à trois couches pour éliminer l'impureté

de manganèse dans l'aluminium. Cependant, les calculs correspondants ne peuvent pas être réalisés en raison des limitations actuelles de la base de données publique FTsalt du logiciel thermochimique FactSage. Tout d'abord, cette dernière ne contient pas de modèle de densité pour des systèmes de chlorures à base de  $\text{BaCl}_2$  ayant une haute densité. Les systèmes de chlorures pour lesquels un modèle de densité est disponible sont très limités. En particulier, le liquide  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2$  a une densité trop faible ; ce qui empêcherait la séparation des phases alliage-électrolyte-liquide métallique pur. En second lieu, il est impossible d'effectuer des calculs thermodynamiques impliquant des électrolytes fluorés ou chloro-fluorés, car le composant  $\text{AlF}_3$  n'est pas inclus dans la base de données FTsalt.

Ainsi, bien que ce travail ait permis d'apporter des avancées significatives, certaines perspectives restent ouvertes pour approfondir et affiner les résultats obtenus. Des études complémentaires et des travaux futurs pourraient contribuer à améliorer la précision du modèle thermodynamique développé et à étendre son applicabilité à de nouveaux systèmes.

Tout d'abord, il serait recommandé de faire des mesures expérimentales directes de l'enthalpie de mélange de la phase liquide à l'aide de la calorimétrie. De telles mesures permettraient d'obtenir des données plus précises et cohérentes, et donc d'améliorer la qualité des optimisations et la représentation des interactions dans les systèmes binaires correspondants (en particulier,  $\text{LiF-MnF}_2$ ,  $\text{NaF-MnF}_2$ , et  $\text{KF-MnF}_2$ ). Ensuite, des mesures expérimentales supplémentaires, notamment par diffraction des rayons X, pourraient être très utiles pour confirmer l'existence des composés intermédiaires sélectionnés dans les systèmes binaires  $\text{NaF-MnF}_2$  et  $\text{KF-MnF}_2$ , ainsi que leurs transitions polymorphiques. Pour le système binaire  $\text{MgF}_2\text{-MnF}_2$ , des mesures supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer par analyse thermique l'existence de la lacune de miscibilité solide-solide prédite à basse température. Pour le système binaire  $\text{CaF}_2\text{-MnF}_2$ , la confirmation par analyse thermique de la transition de phases de la solution solide de fluorite vers la solution solide de cotunnite à une température de  $1151^\circ\text{C}$  serait particulièrement pertinente. Des études complémentaires, notamment par diffraction des rayons X, pourraient consolider la compréhension de la stabilité des phases identifiées dans ce système.

Les limitations rencontrées dans les calculs d'application ouvrent des perspectives intéressantes pour de futures recherches, notamment l'amélioration de la base de données thermodynamiques actuelle FTsalt en y intégrant le composant  $\text{AlF}_3$ . Les paramètres optimisés pour plusieurs systèmes pertinents (tels que  $\text{LiF-AlF}_3$  et  $\text{NaF-AlF}_3$ ) pourraient être pris directement dans la base de données publique FThall (dédiée aux systèmes cryolithiques) mais il faudrait ensuite modéliser plusieurs systèmes nouveaux à base de  $\text{MnF}_2$  : le système binaire  $\text{AlF}_3\text{-MnF}_2$ , les systèmes ternaires de fluorures  $\text{AF-AlF}_3\text{-MnF}_2$  (avec  $\text{A} = \text{Li, Na ou K}$ ), et



plusieurs systèmes ternaires réciproques chloro-fluorés tel que  $\text{MnCl}_2\text{-MnF}_2\text{-AlCl}_3\text{-AlF}_3$ . Par la suite, il faudrait modéliser la densité de différents systèmes de sels pouvant être impliqués dans l'approche de purification par électrolyse à trois couches. De futures études pourraient également explorer, à l'aide de la base de données améliorée FTsalt, d'autres méthodes alternatives pour favoriser la transformation du manganèse en une forme plus réactive avec les agents fluorants ou d'autres stratégies de purification plus efficaces pour cette impureté.

## RÉFÉRENCES

- [1] I. N. Belyaev et O. Y. Revina, "Manganese(ii) fluoride-potassium fluoride-lithium fluoride and manganese(ii) fluoride-potassium fluoride-rubidium fluoride ternary systems," *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 13, n° 10, p. 2800–2803, 1968.
- [2] I. Belyaev et O. Revina, "Ternary systems with manganese fluoride," *Fiz.-Khim. Analiz Soleykh Sistem (Rostovon-Don : Rostovsk. Univ.) Sb.*, p. 77–87, 1962, language : Undetermined, Database : CPlus.
- [3] N. Belyaev et O. Y. Revina, "The ternary reciprocal system  $\text{KCl-KF-MnCl}_2\text{-MnF}_2$ ," *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Journal of Applied Chemistry)*, vol. 42, n° 6, p. 1274–1278, 1967, translated from Russian : Rostov-on-Don State University.
- [4] I. N. Belyaev et O. Y. Revina, "The Mn II, Na II Cl, F System," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 13, n° 9, p. 2542–2546, 1968.
- [5] I. N. B. et O. Ya. Revina, "Système ternaire d'échange de trifluoromanganates avec les chlorures de sodium et de potassium," *Izvestia des établissements d'enseignement supérieur. Chimie et technologie chimique*, vol. 10, p. 852–855, 1967, université d'État de Rostov-sur-le-Don.
- [6] W. O. J. Boo et J. W. Stout, "Heat capacity and entropy of  $\text{MnF}_2$  from 10 to 300° k. evaluation of the contributions associated with magnetic ordering," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 65, n° 10, p. 3929–3934, 1976.
- [7] T. Ehlert et M. Hsia, "Thermochemical studies of the manganese fluorides," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 2, p. 33–51, 1972.
- [8] P. P. Fedorov *et al.*, "Interaction of lithium fluoride with fluorides of magnesium and manganese," *Russian journal of inorganic chemistry*, vol. 39, n° 6, p. 966–969, 1994.
- [9] I. Belyaev et O. Revina, "The  $\text{MF-MnF}_2$  SYSTEMS ( $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ )," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 11, n° 6, p. 772–774, 1966.
- [10] A. J. Singh, *Zone Melting of Inorganic Fluorides*. Oak Ridge National Laboratory, 1965.
- [11] C. Barbalat, "Le système  $\text{NaF-MnF}_2\text{-TiF}_3$ ," *Revue de Chimie Minérale*, vol. 11, p. 388, 1974.
- [12] D. D. Ikrami, P. P. Fedorov, A. A. Luginina et L. A. Ol'khovaya, "Magnesium fluoride-manganese(ii) fluoride, calcium fluoride-manganese(ii) fluoride, and strontium fluoride-manganese(ii) fluoride systems," *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 30, n° 5, p. 1261–5, 1985.

- [13] S. Hara, H. Shibaike et K. Ogino, “CaF<sub>2</sub>–MF<sub>2</sub> (M= Mg, Sr, Ba) enthalpy of mixing,” *ISIJ International*, vol. 30, n°. 4, p. 298–304, 1990, received on June 21, 1989, accepted in the final form on November 17, 1989.
- [14] V. Milani et G. Timelli, “Solid salt fluxes for molten aluminum processing—a review,” *Metals*, vol. 13, n°. 5, p. 832, 2023. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.3390/met13050832>
- [15] Investissement Québec. (2024) L’aluminium le plus vert au monde. [En ligne]. Disponible : <https://www.investquebec.com/international/fr/secteurs-activite-economique/aluminium/L-aluminium-le-plus-vert-au-monde.html>
- [16] Centre québécois de recherche et de développement de l’aluminium (CQRDA). (2024) L’industrie de l’aluminium primaire face au défi de la décarbonation. [En ligne]. Disponible : <https://cqrda.ca/al13/science-ia-et-rd/lindustrie-de-laluminium-primaire-face-au-defi-de-la-decarbonation/>
- [17] B. Wan, W. Li, F. Liu, T. Lu, S. Jin et K. Wang, “Determination of fluoride component in the multifunctional refining flux used for recycling aluminum scrap,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, p. 3447–3459, 2020.
- [18] H. Mashhadi, A. Moloodi, M. Golestanipour et E. Karimi, “Recycling of aluminium alloy turning scrap via cold pressing and melting with salt flux,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, n°. 7, p. 3138–3142, 2009.
- [19] S. Capuzzi et G. Timelli, “Preparation and melting of scrap in aluminum recycling : a review,” *Metals (Basel)*, vol. 8, p. 249, 2018.
- [20] S. K. Das, “Designing aluminum alloys for a recycling friendly world,” *Materials Science Forum*, vol. 519-521, p. 1239–1244, 2006.
- [21] M. Schlesinger, *Aluminum Recycling*. Boca Raton : CRC Press, 2007.
- [22] A. Tabereaux et R. Peterson, “Aluminum production,” *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 3, p. 839–917, 2014.
- [23] D. Raabe, D. Ponge, P. Uggowitzer, M. Roscher, M. Paolantonio, C. Liu, H. Antrekowitsch, E. Kozeschnik, D. Seidmann, B. Gault *et al.*, “Making sustainable aluminum by recycling scrap : The science of dirty alloys,” *Progress in Materials Science*, vol. 128, p. 100947, 2022.
- [24] Q. Zhao, Z. Qian, X. Cui, Y. Wu et X. Liu, “Influences of Fe, Si and homogenization on electrical conductivity and mechanical properties of dilute Al–Mg–Si alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 666, p. 50–57, 2016.
- [25] C. Li, J. Li, Y. Mao et J. Ji, “Mechanism to remove oxide inclusions from molten aluminum by solid fluxes refining method,” *China Foundry*, vol. 14, p. 233–243, 2017.

- [26] T. Utigard, “Thermodynamic considerations of aluminum refining and fluxing,” dans *Extraction, Refining, and Fabrication of Light Metals*. Pergamon, 1991, p. 353–365.
- [27] P. Gallegos-Acevedo, J. Espinoza-Cuadra et J. Olivera-Ponce, “Conventional flotation techniques to separate metallic and nonmetallic fractions from waste printed circuit boards with particles of nonconventional size,” *Journal of Mining Science*, vol. 50, p. 974–981, 2014.
- [28] J. Wu, F. Djavanroodi, C. Gode, S. Attarilar et M. Ebrahimi, “Melt refining and purification processes in al alloys : A comprehensive study,” *Materials Research Express*, vol. 9, n°. 3, 2022.
- [29] D. Apelian et R. Mutharasan, “Filtration : a melt refining method,” *JOM*, vol. 32, p. 14–19, 1980.
- [30] H. Zhao et H. Lu, “The development of 85ka three-layer electrolysis cell for refining of aluminum,” dans *Light Metals-Warrendale-Proceedings*, vol. 2008. TMS, 2008, p. 533.
- [31] W. H. Sillekens, D. Verdoes et W. Boender, “Refining aluminium scrap by means of fractional crystallisation : Status and prospects for development,” *Metall-Berlin*, vol. 56, n°. 7/8, p. 468–473, 2002.
- [32] B. Li, Y. Wang et B. Gao, “Extraction of Al from coarse Al–Si alloy by the selective liquation method,” *Materials*, vol. 14, n°. 13, p. 3680, 2021.
- [33] G. Gaustad, E. Olivetti et R. Kirchain, “Improving aluminum recycling : A survey of sorting and impurity removal technologies,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 58, p. 79–87, 2012.
- [34] Consignaction. (2024) Consignaction - le recyclage des contenants consignés. [En ligne]. Disponible : <https://consignaction.ca/>
- [35] T. Tzevelekou *et al.*, “Recovery considerations in the pyrometallurgical recycling of used beverage cans,” dans *Light Metals 2024*, ser. The Minerals, Metals & Materials Series, S. Wagstaff, édit. Springer, Cham, 2024. [En ligne]. Disponible : [https://doi.org/10.1007/978-3-031-50308-5\\_117](https://doi.org/10.1007/978-3-031-50308-5_117)
- [36] Maison de la Chimie, “Chrecyclage - recueil de résumés 2023,” 2023, page 7. [En ligne]. Disponible : <https://actions.maisondelachimie.com/wp-content/uploads/sites/2/2023/05/ChRecyclage-Recueil-R%C3%A9sum%C3%A9s-2023-10-11.pdf>
- [37] L. M. H. Bdeir et K. A. Mohammed, “Recycling of aluminum beverage cans,” *Journal of Engineering and Sustainable Development*, vol. 12, n°. 3, p. 157–163, 2008.
- [38] A. Cox et D. J. Fray, “Separation of Mg and Mn from beverage can scrap using a recessed-channel cell,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, n°. 12, p. D200–D208, 2003.

- [39] C. M. Bungărdean, V. F. Soporan et O. C. Salanță, “Considerations on the life cycle and recycling of aluminum beverage cans,” *AES Bioflux*, vol. 5, n°. 2, p. 124–134, 2013, iSSN : 2065-7647. [En ligne]. Disponible : <http://www.aes.bioflux.com.ro>
- [40] F. Herbulot, “Récupération et recyclage de l’aluminium. fusion et mise en forme : Fusion des matières premières. métallurgie du recyclage,” *Techniques de l’Ingénieur*, 2001. [En ligne]. Disponible : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/elaboration-et-recyclage-des-metaux-non-ferreux-42370210/recuperation-et-recyclage-de-l-aluminium-fusion-et-mise-en-forme-m2347/fusion-des-matieres-premieres-metallurgie-du-recyclage-m2347niv10001.html>
- [41] SECOWARWICK, “Modern furnaces for aluminum scrap recycling,” <https://www.secowarwick.com/wp-content/uploads/2017/03/MODERN-FURNACES-FOR-ALUMINUM-SCRAP-RECYCLING-AP.pdf>, 2017.
- [42] Insertec, “Sidewell furnace,” [https://www.insertec.biz/wp-content/uploads/2023/11/Sidewell\\_En\\_12-06-19.pdf](https://www.insertec.biz/wp-content/uploads/2023/11/Sidewell_En_12-06-19.pdf), 2023.
- [43] X. Paubel, F. Rheker, S. Juma, S. Jepson, D. Wieck et B. Ollerton, “Oxy-fuel technologies for improved efficiency in aluminum scrap melting,” dans *Light Metals 2019*, ser. The Minerals, Metals & Materials Series, C. Chesonis, édit. Springer, Cham, 2019. [En ligne]. Disponible : [https://doi.org/10.1007/978-3-030-05182-9\\_47](https://doi.org/10.1007/978-3-030-05182-9_47)
- [44] A. F. S. (AFS), “I have inclusions : Get me the cheapest and fastest method,” 2017.
- [45] T. Utigard, K. Friesen, R. Roy, J. Lim, A. Silny et C. Dupuis, “The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing,” *JOM*, vol. 50, n°. 11, p. 38–43, 1998.
- [46] M. Lee et P. Grieveson, “Production of Al–Ti–B grain refining master alloys,” *Materials Science and Technology*, vol. 19, n°. 6, p. 769–772, 2003. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1179/026708303225002875>
- [47] J. Reynolds, “Aluminum fluxes 101 - basics of furnace cleaning, dross handling and wall cleaning,” HA International LLC, Rapport technique, 2017. [En ligne]. Disponible : <https://ha-international.com/hubfs/pdfs/SS17-HA-International-Eng.pdf>
- [48] T. Utigard, R. Roy et K. Friesen, “The roles of molten salts in the treatment of aluminum,” *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 40, n°. 3, p. 327–334, 2001. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1179/cmqr.2001.40.3.327>
- [49] R. Gallo, “I have inclusions, get me the cheapest and best flux for cleaning my melt,” *American Foundry Society*, 2017.
- [50] A. Pirker, H. Antrekowitsch, W. Fragner, H. Suppan et M. Kettner, “Optimization of the al-recycling process for low grade scraps,” *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 160, n°. 7, p. 320–327, 2015.

- [51] M. Shi et Y. Li, “Performance improvement in aluminum alloy treated by salt flux with different fluorides,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 32, n<sup>o</sup>. 7, p. 3065–3072, 2022.
- [52] R. Narayanan, “Chemical interactions and thermodynamic studies in aluminum alloy/molten salt systems,” Thèse de doctorat, The Ohio State University, 1997.
- [53] Gouvernement du Canada, “Loi canadienne sur la protection de l’environnement (1999),” 1999. [En ligne]. Disponible : <https://laws-lois.justice.gc.ca/fra/lois/c-15.31/textecomplet.html>
- [54] G. Ozer, C. Yuksel, Z. Y. Comert et K. A. Guler, “The effects of process parameters on the recycling efficiency of used aluminium beverage cans (UBCs),” *Materials Testing*, vol. 55, n<sup>o</sup>. 5, p. 396–400, 2013.
- [55] A. Sydykov, B. Friedrich et A. Arnold, “Impact of parameters changes on the aluminum recovery in a rotary kiln,” dans *Light Metals - Warrendale Proceedings*. TMS, February 2002, p. 1045–1052.
- [56] R. R. Roy, J. Ye et Y. Sahai, “Viscosity and density of molten salts based on equimolar NaCl-KCl,” *Materials Transactions, JIM*, vol. 38, n<sup>o</sup>. 6, p. 566–570, 1997.
- [57] J. A. S. Tenorio, M. C. Carboni et D. C. R. Espinosa, “Recycling of aluminum—effect of fluoride additions on the salt viscosity and on the alumina dissolution,” *Journal of Light Metals*, vol. 1, n<sup>o</sup>. 3, p. 195–198, 2001.
- [58] E. Milke, B. Friedrich, A. Sydykov et A. Arnold, “Solubility of CaF<sub>2</sub> in NaCl-KCl salt flux for al-recycling and its effect on al-loss,” dans *Proceedings of EMC*, September 2005, p. 1537–1548.
- [59] O. Majidi, S. Shabestari et M. Aboutalebi, “Study of fluxing temperature in molten aluminum refining process,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 182, n<sup>o</sup>. 1-3, p. 450–455, 2007.
- [60] M. Bhaskar, T. Nallusamy, P. Suresh, G. Anand et M. Koilraj, “Recycling of aluminum chips in die casting foundry,” *International Journal of Metalcasting*, vol. 16, n<sup>o</sup>. 3, p. 1575–1586, 2022.
- [61] L. Zhang, X. Lv, A. T. Torgerson et M. Long, “Removal of impurity elements from molten aluminum : A review,” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 32, n<sup>o</sup>. 3, p. 150–228, 2011.
- [62] Y. Sahai, “Molten metal treatment by salt fluxing with low environmental emissions,” Columbus, OH, July 2007, report prepared in collaboration with Alcoa Technical Center.

- [63] K. Nakajima, O. Takeda, T. Miki, K. Matsubae, S. Nakamura et T. Nagasaka, “Thermodynamic analysis of contamination by alloying elements in aluminum recycling,” *Environmental Science Technology*, vol. 44, n°. 14, p. 5594–5600, 2010.
- [64] A. D. Pelton, P. Chartrand et G. Eriksson, “The modified quasi-chemical model : Part iv. two-sublattice quadruplet approximation,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32A, p. 1409–1416, 2001.
- [65] A. Pelton, S. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin et Y. Dessureault, “The modified quasichemical model i—binary solutions,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 31B, n°. 4, p. 651–659, 2000.
- [66] A. D. Pelton et P. Chartrand, “The modified quasi-chemical model : Part II. multicomponent solutions,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32A, p. 1355–1360, 2001.
- [67] A. D. Pelton, *Phase Diagrams and Thermodynamic Modeling of Solutions*, 1<sup>er</sup> éd. Cambridge, MA : Academic Press, 2018.
- [68] G. Lambotte et P. Chartrand, “Thermodynamic optimization of the ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{NaF} + \text{SiF}_4$ ) reciprocal system using the modified quasichemical model in the quadruplet approximation,” *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 43, p. 1678–1699, 2011.
- [69] P. Chartrand et A. D. Pelton, “Thermodynamic evaluation and optimization of the Li, Na, K, Mg, Ca//F, Cl reciprocal system using the modified quasi-chemical model,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, n°. 6, p. 1417–1430, 2001.
- [70] P. Chartrand et A. D. Pelton, “Thermodynamic evaluation and optimization of the LiF-NaF-KF-MgF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> system using the modified quasi-chemical model,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, n°. 6, p. 1385–1396, 2001.
- [71] P. Chartrand et A. D. Pelton, “Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> system using the modified quasi-chemical model,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, p. 1361–1376, 2001.
- [72] B. Sundman et J. Ågren, “A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 42, p. 297–301, 1981.
- [73] J. Delacroix, C. Journeau et P. Piluso, “High-temperature characterization of melted nuclear core materials : Investigating corium properties through the case studies of in-vessel and ex-vessel retention,” *Frontiers in Energy Research*, vol. 10, p. 883972, 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2022.883972/full>

- [74] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*. San Diego : Academic Press, 1990.
- [75] J.-C. Zhao, *Methods for Phase Diagram Determination*. Amsterdam : Elsevier Science, 2007.
- [76] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*. Springer, 1988, differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC).
- [77] A. Shimkin, “Optimization of DSC calibration procedure,” *Thermochimica Acta*, vol. 566, p. 71–76, 2013.
- [78] G. Höhne, H. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin et W. Hemminger, “The temperature calibration of scanning calorimeters,” *Thermochimica Acta*, vol. 160, p. 1–12, 1990.
- [79] C. H. Spink, “Differential scanning calorimetry,” dans *Methods in Cell Biology*. Academic Press, 2008, vol. 84, p. 115–141.
- [80] M. Orio, D. A. Pantazis et F. Neese, “Density functional theory,” *Photosynthesis Research*, vol. 102, p. 443–453, 2009. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9404-8>
- [81] S. Kirklin, J. E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J. W. Doak, M. Aykol, S. Rühl et C. Wolverton, “The open quantum materials database (oqmd) : Assessing the accuracy of dft formation energies,” *npj Computational Materials*, vol. 1, p. 15010, 2015. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.10>
- [82] T. O. Q. M. D. (OQMD), “The open quantum materials database,” 2024. [En ligne]. Disponible : <https://oqmd.org/>
- [83] T. M. Project, “The materials project : Next-generation infrastructure,” 2024. [En ligne]. Disponible : <https://next-gen.materialsproject.org/>
- [84] N. Saunders et A. P. Miodownik, édit., *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) : A Comprehensive Guide*. Elsevier, 1998.
- [85] A. Kroupa, “Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using calphad method-development of thermodynamic databases,” *Computational Materials Science*, vol. 66, p. 3–13, 2013.
- [86] K. C. H. Kumar et P. Wollants, “Some guidelines for thermodynamic optimisation of phase diagrams,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, p. 189–198, 2001.
- [87] M. Griffel et J. W. Stout, “Preparation of single crystals of manganous fluoride. the crystal structure from x-ray diffraction. the melting point and density,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, n°. 10, p. 4351–4353, 1950.
- [88] J. Stout et S. Reed, “The crystal structure of  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$  and  $\text{ZnF}_2$ ,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, n°. 21, p. 5279–5281, Nov 1954.



- [89] S. S. Kabalkina, L. F. Vereshchagin et L. M. Lityagina, "Polymorphism of manganese difluoride at high pressures and temperatures," *Moskva : Izd-vo 'Nauka', 1965-[1968]*, vol. 56, n° 5, p. 1497–1503, 1969.
- [90] L. M. Lityagina, M. F. Kachan, S. S. Kabalkina et L. F. Vereshchagin, "Fluorite and fluoritelike modifications in phase diagrams of manganese (ii) fluoride, zinc fluoride, and cobalt (ii) fluoride," *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 216, n° 5, p. 1066–1069, 1974.
- [91] D. S. Rimai, J. Ito et J. Jamieson, "High temperature polymorphism in rutile structure fluorides," *Materials Research Bulletin*, vol. 15, n° 4, p. 489–492, 1980.
- [92] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition*, 3<sup>e</sup> éd. Wiley-VCH, 1995.
- [93] L. B. Pankratz, *Thermodynamic Properties of Halides*. US Bur. of Mines, Bulletin 674, Supt. of Docs., Washington, D.C., 1984.
- [94] P. P. Fedorov, M. A. Sattarova, L. A. Ol'khovaya, A. P. Matkov, B. P. Sobolev et D. D. Ikrami, "Polymorphism of manganese difluoride," *Vysokochistye Veshchestva*, n° 3, p. 191–195, 1991.
- [95] H. Moissan et Venturi, "Investigation of the manganese fluorides," *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, vol. 130, p. 1158–1162, 1900.
- [96] E. Weinberg et N. Srinivasan, "The growth of MnF<sub>2</sub> single crystals from the melt," *Journal of Crystal Growth*, vol. 26, n° 2, p. 210–214, 1974.
- [97] W. C. Hitchingham et A. S. Kanaan, "Knudsen measurements of the vapor pressure of manganese (ii) fluoride," *High. Temp. Mater. Sci*, vol. 1, p. 216–221, 1969.
- [98] I. N. Belyaev et O. Y. Revina, "Manganese difluoride-rubidium fluoride-lithium (sodium) fluoride systems," *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 13, n° 4, p. 1171–1176, 1968.
- [99] J. C. Cousseins, A. Erb et W. Freundli, "A new ternary fluoride-almnf<sub>5</sub>," *COMPTEs RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L ACADEMIE DES SCIENCES SERIE C*, vol. 268, n° 8, p. 717–+, 1969.
- [100] M. Kristl, B. Dojer, N. Hojnik et A. Golobič, "Synthesis and characterization of new hydroxylammonium fluoromanganates and fluoroscandates," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 166, p. 15–21, 2014.
- [101] J. W. Stout et H. E. Adams, "Magnetism and the third law of thermodynamics. the heat capacity of manganous fluoride from 13 to 320° k," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 64, n° 7, p. 1535–1538, 1942.

- [102] P. Atkins et J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8<sup>e</sup> éd. New York : W. H. Freeman and Company, 2006.
- [103] J. Malcolm W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*. Gaithersburg, Maryland : American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998, published by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States.
- [104] K. Jellinek et A. Rudat, “The fluorine tension of metal fluorides and the chemical constants for fluorine and hydrogen fluoro,” *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 175, p. 281–320, 1928.
- [105] K. Jellinek et R. Koop, “Heterogeneous equilibrium of metallic halides with hydrogen chloride,” *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Abteilung A : Chemische Thermodynamik, Kinetik, Elektrochemie, Eigenschaftslehre*, vol. 145, p. 305–329, 1929.
- [106] J. C. Cousseins, “Solid-state study of some ternary fluorides ; synthesis ; identification ; relation ; miscibility,” *Rev. Chim. Minerale*, vol. 1, n<sup>o</sup>. 4, p. 573–616, 1964.
- [107] T. Oestvold, “Thermochemistry of fused halide systems. enthalpies of mixing of the alkaline earth halides with the alkali halides,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 76, n<sup>o</sup>. 11, p. 1616–1628, 1972.
- [108] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta crystallographica section A : crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, vol. 32, n<sup>o</sup>. 5, p. 751–767, 1976.
- [109] K. C. Hong et O. J. Kleppa, “Thermochemistry of the liquid mixtures of the alkaline earth fluorides with alkali fluorides,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 82, n<sup>o</sup>. 14, p. 1596–1603, 1978.
- [110] O. J. Kleppa et K. C. Hong, “Enthalpies of mixing in liquid alkaline earth fluoride-alkali fluoride mixtures. ii. calcium fluoride with lithium, sodium, and potassium fluorides,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 78, n<sup>o</sup>. 15, p. 1478–1481, 1974.
- [111] M. Wakihara et O. J. Kleppa, “Enthalpies of mixing of the liquid mixtures of cadmium fluoride with the fluorides of lithium, sodium, and potassium,” 1977.
- [112] Y. Simanov, L. Batsanova et L. Kovba, “X-ray investigation of the binary fluorides of bivalent manganese,” *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 2, n<sup>o</sup>. 10, p. 2410–2415, 1957.
- [113] E. A. Wood, “The conversion factor for kx units to angstrom units,” *Journal of Applied Physics*, vol. 18, p. 929–930, 1947. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1063/1.1697570>

- [114] A. Francesco et Others, "Structure of  $\text{NaMnF}_3$ ," *Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 10, p. 2410–2415, 1968.
- [115] H. A. Brown-Acquaye et A. P. Lane, "The single crystal polarized vibrational spectra of  $\text{NaMnF}_3$  and  $\text{NaCoF}_3$  and the assignment to their correct space group," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 43, n°. 12, p. 3143–3149, 1981.
- [116] A. Ratuszna, K. Majewska et T. Lis, "Structure of  $\text{NaMnF}_3$  at room temperature," *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, vol. 45, n°. 4, p. 548–551, 1989.
- [117] GlobalSino, "Pnma/pbnm (62) space group," [https://www.globalsino.com/EM/page3013.html#google\\_vignette](https://www.globalsino.com/EM/page3013.html#google_vignette), 2023, accessed : 2024-08-07.
- [118] A. Katrusiak et A. Ratuszna, "Phase transitions and the structure of  $\text{NaMnF}_3$  perovskite crystals as a function of temperature and pressure," *Solid State Communications*, vol. 84, n°. 4, p. 435–441, 1992.
- [119] L. Topor, A. Navrotsky, Y. Zhao et D. J. Weidner, "Thermochemistry of fluoride perovskites : Heat capacity, enthalpy of formation, and phase transition of  $\text{NaMgF}_3$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 132, p. 131–138, 1997.
- [120] A. Chelkowski, P. Jakubowski, D. Kraska, A. Ratuszna et W. Zapart, "Preparation and x-ray study of  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{KCoF}_3$ ,  $\text{KNiF}_3$ ," *Acta Physica Polonica*, vol. A47, n°. 3, p. 346–351, May 1974, received January 14, 1974 ; Revised version received April 17, 1974.
- [121] D. Babel et E. Herdtweck, "Abstands- und koordinations-verhältnisse in den schichtstrukturen der ternären fluoride  $\text{K}_2\text{MF}_4$  und  $\text{K}_3\text{M}_2\text{F}_7$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$ )," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 487, p. 75–84, 1982.
- [122] D. D. Sell et S. E. Stokowski, "Optical absorption induced by calcium impurities in manganese difluoride," *Physical Review B : Solid State*, vol. 3, n°. 9, p. 2844–2846, 1971.
- [123] S. Hara et K. Ogino, "The densities and the surface tensions of fluoride melts," *ISIJ International*, vol. 29, n°. 6, p. 477–485, 1989, received on July 29, 1988, accepted in the final form on November 18, 1988.
- [124] A. D. Pelton et P. Chartrand, "Thermodynamic evaluation and optimization of the  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}-\text{MgF}_2-\text{CaF}_2$  system using the modified quasi-chemical model," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, n°. 6, p. 1355–1396, 2001.
- [125] X.-F. Sheng, C. Robelin et P. Chartrand, "Addition of  $\text{BaF}_2$  to the molten salt thermodynamic model for metal treatment," VLAB, Rapport scientifique annuel Rapport scientifique annuel du VLAB, Décembre 2007, December 2007.

- [126] E. Renaud, C. Robelin, M. Heyrman et P. Chartrand, “Thermodynamic evaluation and optimization of the (LiF + NaF + KF + MgF<sub>2</sub> + CaF<sub>2</sub> + SrF<sub>2</sub>) system,” *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 41, n<sup>o</sup>. 5, p. 666–682, 2009. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.12.013>
- [127] J. D. Tornero et J. Fayos, “Single crystal structure refinement of manganese dichloride,” *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 192, n<sup>o</sup>. 1-2, p. 147–148, 1990.
- [128] D. Partin et M. O’Keeffe, “The structures and crystal chemistry of magnesium chloride and cadmium chloride,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 95, n<sup>o</sup>. 1, p. 176–183, 1991.
- [129] P. Chartrand et A. D. Pelton, “Thermodynamic evaluation and optimization of the Li, Na, K, Mg, Ca//F, cl reciprocal system using the modified quasi-chemical model,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, p. 1417–1430, 2001.
- [130] C. Robelin, P. Chartrand et A. D. Pelton, “Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl + KCl + MgCl<sub>2</sub> + CaCl<sub>2</sub> + MnCl<sub>2</sub> + FeCl<sub>2</sub> + CoCl<sub>2</sub> + NiCl<sub>2</sub>) system,” *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 36, n<sup>o</sup>. 9, p. 809–828, 2004.
- [131] M. Heyrman et P. Chartrand, “A thermodynamic model for the NaF–KF–AlF<sub>3</sub>–NaCl–KCl–AlCl<sub>3</sub> system,” dans *Light Metals*. Warrendale, PA, United States, 2007, p. 519–524.
- [132] A. J. Gesing, S. Das et M. A. Gesing, “Electrorefining of magnesium from scrap metal aluminum or magnesium alloys,” Brevet US 10,557,207, February 11 2020.
- [133] B. L. Tiwari et R. A. Sharma, “Electrolytic removal of magnesium from scrap aluminum,” *JOM*, vol. 36, p. 41–43, 1984. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/BF03338499>
- [134] A. J. Gesing, S. K. Das et R. O. Loutfy, “Production of magnesium and aluminum-magnesium alloys from recycled secondary aluminum scrap melts,” *JOM*, vol. 68, p. 585–592, 2016. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1720-1>
- [135] D. C. Curtolo, N. Xiong, S. Friedrich et B. Friedrich, “High- and ultra-high-purity aluminum, a review on technical production methodologies,” *Metals*, vol. 11, n<sup>o</sup>. 9, p. 1407, 2021.
- [136] M. V. Smirnov, K. A. Aleksandrov et V. A. Khokhlov, “Diffusion potentials and transport numbers in molten alkali chlorides and their binary mixtures,” *Electrochimica Acta*, vol. 22, n<sup>o</sup>. 5, p. 543–550, 1977.