

Titre: Développement d'un modèle thermodynamique pour les alliages d'usinage Al-Mg-X(X=Bi, Pb, Sn) afin d'optimiser les teneurs en Bi, Pb et Sn
Title:

Auteur: Laurent Pilote
Author:

Date: 2018

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Pilote, L. (2018). Développement d'un modèle thermodynamique pour les alliages d'usinage Al-Mg-X(X=Bi, Pb, Sn) afin d'optimiser les teneurs en Bi, Pb et Sn

Citation: [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/3123/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3123/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrice Chartrand, & Jean-Philippe Harvey
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UN MODÈLE THERMODYNAMIQUE POUR LES ALLIAGES
D'USINAGE Al-Mg-X (X = Bi, Pb, Sn) AFIN D'OPTIMISER LES TENEURS EN Bi, Pb ET
Sn

LAURENT PILOTE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

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

AVRIL 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉVELOPPEMENT D'UN MODÈLE THERMODYNAMIQUE POUR LES ALLIAGES
D'USINAGE Al-Mg-X (X = Bi, Pb, Sn) AFIN D'OPTIMISER LES TENEURS EN Bi, Pb ET
Sn

présenté par : PILOTE, Laurent

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

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

M. PELTON Arthur, Ph. D., président

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

M. HARVEY Jean-Philippe, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. ROBELIN Christian, Doctorat, membre

DÉDICACE

À mes parents, Louise Duchesne et Jacques Pilote pour leurs encouragements pendant mes études de maîtrise.

À toute ma famille pour leur support moral.

Merci d'être là pour moi.

REMERCIEMENTS

Ce mémoire représente l'aboutissement de centaines d'heures de travail, de recherche et de rédaction. C'est donc avec grande joie et fierté que je peux faire des remerciements à tous ceux qui ont contribué à cet accomplissement.

J'aimerais premièrement remercier mes parents mais plus particulièrement mon père pour m'avoir encouragé et poussé à compléter ce mémoire. Même si vous étiez loin, j'ai toujours pu compter sur vous pour me donner le support et trouver les mots nécessaires pour continuer et ce, surtout quand j'avais perdu la motivation.

Je tiens à remercier particulièrement mon directeur de recherche Patrice Chartrand sans qui je n'aurais pas eu la chance d'en apprendre autant sur les procédés de production d'aluminium. De plus, son aide financière n'est pas à négliger dans la réalisation de ma maitrise.

Sur le même élan, je remercie mon co-directeur de recherche Jean-Philippe Harvey pour m'avoir donné de nouvelles avenues de recherche pour relancer mon travail lors des périodes moins productives de la rédaction de mon mémoire.

Pour l'excellent mentorat lors de l'écriture de mon article scientifique j'aimerais remercier Aïmen Gheribi.

Pour avoir supporté mes jeux de mots parfois douteux et pour m'avoir aidé à quelques reprises sur différents sujets scientifiques et d'autres moins, j'aimerais remercier Frédéric Deschênes-Allard, Philippe Ouzilleau, Fernando Hernando Villazòn-Amaris et Maxime Aubé. Les pauses-café furent bien appréciées.

RÉSUMÉ

L'adoption à grande échelle des alliages d'aluminium est principalement due à leur résistance mécanique spécifique supérieure. Celle-ci menant à des réductions significatives des besoins énergétiques pour tout système en mouvement. De plus, leur facilité de mise en forme par coulée due à leur relativement bas point de fusion, contribue à la substitution des alliages ferreux coulés au profit de ceux à base d'aluminium. Pour accompagner cette transition et comme l'aluminium est particulièrement ductile, les propriétés de décolletage doivent être améliorées. Ces besoins spécifiques sont obtenus en combinant des éléments supplémentaires (c.-à-d. bismuth, plomb et étain) dans les alliages déjà optimisés pour les propriétés mécaniques (c.-à-d. cuivre, magnésium, zinc et silicium). La présente étude se concentre sur la modélisation thermodynamique des interactions entre ces deux catégories d'éléments : les additifs d'usinage et les éléments d'alliage. Les systèmes binaires Al-Pb, Al-Bi, Al-Sn, Mg-Bi, Mg-Pb, Mg-Sn ainsi que les systèmes ternaires incluant ces éléments seront évalués dans ce travail. Certaines des interactions, par exemple celles entre le magnésium et le bismuth, peuvent former des composés intermétalliques qui affectent très fortement les propriétés mécaniques finales de l'alliage ou affectent les limites de solubilités dans le système global plus complexe. Afin d'évaluer ces interactions, plusieurs méthodes ont été employées mais une des plus intéressantes de ce travail est l'évaluation de l'enthalpie de mélange à faible dissolution des éléments Bi, Pb et Sn dans l'aluminium à l'aide de calculs DFT. Ces calculs n'avaient pas encore été employés pour ces trois systèmes binaires. Les résultats se sont avérés être utiles comme première évaluation des interactions métalliques présentes. De plus, des données thermodynamiques plus classiques telles que les données composition-température, activité de solution et enthalpie de mélange des systèmes Al-Bi, Al-Pb, Al-Sn, Al-Bi-Pb, Al-Bi-Sn et Al-Pb-Sn ont été utilisées pour modéliser les interactions thermodynamiques. La dernière méthode, semi-novatrice, tente de déterminer la teneur maximale en plomb et en bismuth dans l'aluminium à l'aide de données de résistivité électrique. Après le développement des bases de données thermodynamiques par les données obtenues des systèmes aluminium, plomb, étain et bismuth, une base de données préexistante incluant le magnésium et les trois additifs d'usinage, ainsi que les éléments Cu, Si, Zn et Fe, a été employée pour développer un outil propice à l'évaluation de l'usinabilité des alliages de décolletage typiquement trouvés en industrie. Au bout du compte, la modélisation plus complète de toutes possibles interactions entre tous les éléments améliorera les

coûts de production et les propriétés mécaniques des futures générations d'alliages d'aluminium usinés.

ABSTRACT

With a superior specific mechanical strength, it is understandable why aluminum is a metal so widely used. Its lightweight allows for energy savings where parts need to be rotated or translated in machines and structures since a smaller amount of mass needs to be displaced. Furthermore, their ability to be more easily machined into complex shapes allows the substitution away from the ferrous alloys. To improve the machining of this light metal, elements such as bismuth, lead or tin can be added to alloys where copper, magnesium, zinc and silicon are used to improve the mechanical properties. The present work concentrates on the thermodynamic modelling of the interactions between machining additives and alloying elements. The binary systems Al-Bi, Al-Pb, Al-Sn, Mg-Bi, Mg-Pb, Mg-Sn as well as the ternary systems including these elements will be evaluated in this work. Two interactions can be obtained in these systems. Some of the interactions, as is the case for the Mg-Bi system, can form intermetallic compounds which potentially affect the mechanical properties of the alloys as well as the solubility limits of the machining additives in the global system. To evaluate such interaction, multiple methods have been used. One of the most interesting methods in this work is the use of DFT to evaluate the partial molar mixing enthalpy of bismuth, lead and tin in aluminum. These types of calculations have not been previously used in these binary systems. The results prove to be a good first estimate of the partial molar mixing enthalpy. Furthermore, more classical thermodynamic data were used to model the interactions in the Al-Bi, Al-Pb, Al-Sn, Al-Bi-Pb, Al-Bi-Sn and Al-Pb-Sn systems. The last method to obtain thermodynamic data was to employ resistivity data of lead and bismuth at small mass percentage in aluminum. Once the thermodynamic data were obtained for the Al-Pb-Bi-Sn system, a pre-existing database including Cu, Si, Zn and Fe was used to develop a tool to evaluate the machinability of the aluminium alloys. With that in mind, the global interactions between all the elements in this complex multi-component system will allow for cost reductions in the production of such alloys and improvement in mechanical properties of the machined alloys.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES	XIII
LISTE DES ANNEXES	XVII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte de recherche	1
1.2 La thermodynamique.....	3
1.3 La méthode CALPHAD	5
1.4 L’usinage de l’aluminium	6
1.5 Toxicité des additifs d’usinage.....	8
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	9
2.1 Les additifs d’usinage ($X = Pb, Bi, Sn$) et leur immiscibilité avec l’aluminium	9
2.2 L’élément problématique des alliages d’usinage : le magnésium.....	11
2.3 Modélisation thermodynamique.....	14
2.3.1 Modèles thermodynamiques	14
2.3.2 Données thermodynamiques et diagrammes de phases	16
2.3.3 Système Al-Pb.....	16
2.3.4 Systèmes Al-Bi, Al-Sn, Al-Mg-Bi, Al-Mg-Sn et Mg-Pb.....	25

2.4	Théorie des calculs de DFT.....	25
2.5	Températures atteintes lors de l'usinage	26
2.6	Modélisation de l'usinabilité de l'aluminium	30
CHAPITRE 3 APPROCHE DU PROBLÈME PRÉSENTÉ		32
3.1	Problématique.....	32
3.2	Hypothèses de recherche	32
3.3	Objectifs visés	33
3.4	Méthodologie	34
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: STUDY OF THE SOLUBILITY OF Pb, Bi AND Sn IN ALUMINUM BY MIXED CALPHAD/DFT METHODS: APPLICABILITY TO ALUMINUM MACHINING ALLOYS.....		35
4.1	Abstract	35
4.2	Introduction	36
4.3	Thermodynamic and phase equilibria data.....	37
4.3.1	Binary solutions.....	38
4.3.2	Ternary systems.....	47
4.4	Thermodynamic models	48
4.5	DFT calculations of the enthalpy of mixing.....	50
4.6	Modelling strategy.....	52
4.7	Results and discussion.....	53
4.7.1	Assessment of thermodynamics properties of binary solid solutions based on DFT calculations.....	54
4.7.2	Al-Pb system	56
4.7.3	Al-Bi.....	64

4.7.4 Al-Sn	67
4.7.5 Al-Bi-Pb system	69
4.7.6 Al-Bi-Sn	70
4.7.7 Al-Pb-Sn.....	71
4.8 Summary	74
4.9 Acknowledgements	74
CHAPITRE 5 APPLICATION DES BASES DE DONNÉES À DES PROBLÈMES INDUSTRIELS	75
5.1 Développement d'un outil visuel pour l'évaluation de l'usinabilité selon la teneur en liquide	75
5.1.1 Méthodologie du développement de l'outil visuel.....	78
5.1.2 Application de l'outil pour les alliages d'usinage.....	82
5.1.3 Discussion des résultats de l'outil visuel.....	89
5.2 Sélection d'additif d'usinage par famille	91
5.3 Évaluation de l'impact des éléments d'alliages Cu, Si et Zn sur l'usinabilité des alliages d'aluminium	96
5.4 Évaluation des outils présentés	100
CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE	101
6.1 Bases de données thermodynamiques	101
6.2 Application de l'outil visuel	102
CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	104
RÉFÉRENCES	106
ANNEXE A – DIAGRAMMES D’ÉVALUATION DE PROPORTION DE LIQUIDE POUR LES SYSTÈMES Al-Mg-Bi, Al-Mg-Pb ET Al-Mg-Sn.....	112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Comparaison des caractéristiques physiques de certains éléments d'alliage pour l'aluminium.....	11
Tableau 2.2 Teneur en magnésium typiquement présent dans le métal primaire provenant des cuves d'électrolyse du procédé de production d'aluminium	13
Tableau 2.3 Systèmes binaires optimisés dans le logiciel FactSage	16
Tableau 2.4 Données utilisées pour l'optimisation du système Al-Pb à la suite de l'évaluation critique des données	23
Tableau 2.5 Comparaison des températures de coupe prédites par le modèle de Strenkowski et Moon avec les températures expérimentales mesurées	28
Table 4.1 Physical properties for Al and Pb used to calculate the alloy electrical resistivity using equation (4.1)	40
Table 4.2 Summary of the derived solvus data obtained from the electrical resistivity data given by Kempf and Van Horne	42
Table 4.3 Fitting parameters for the binary and ternary systems: Parameters obtained from the literature and from the current work	53
Table 4.4 Comparison of the ΔH^∞ for the solid FCC solution.....	54
Table 4.5 Calculated molar enthalpies of mixing for the three binary systems Al-Bi, Al-Pb and Al-Sn at 3 different concentrations of the solute metal (Bi, Pb, Sn) along with error margins calculated using repetitions of the DFT calculations.	55
Table 4.6 Interaction parameters LAB calculated to fit the data for the enthalpy of mixing in the solid phase obtained from the DFT calculations	56
Tableau 5.1 Compositions de six alliages typiquement utilisés en industrie à des fins d'usinage.	76
Tableau 5.2 Évolution de la phase liquide selon la teneur en Pb, Bi, Sn et Mg des alliages d'aluminium.....	77

Tableau 5.3 Proportion de liquide des alliages de décolletage choisis du tableau 5.1	77
Tableau 5.4 Coordonnées des points de la figure 5.1 pour le système Al-Mg-Pb à 300°C ainsi que la proportion de phase liquide à ces fractions massiques de magnésium et de plomb.....	80
Tableau 5.5 Proportion de phase liquide des points interpolés entre le point 5 et le point 6 de la figure 5.1	80
Tableau 5.6 Efficacité de formation de la phase liquide pour les trois systèmes binaires représentant les alliages 1000.	84
Tableau 5.7 Teneur (%massique) en éléments d'alliages pour les familles d'alliage 2000 à 7000	96

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Microstructure de l'alliage de décolletage AA6012A avec des teneurs en Bi et Sn obtenue à l'aide d'un MEB	1
Figure 1.2 Trains d'atterrissage d'avion. Plusieurs formes complexes sont présentes	3
Figure 1.3 Diagramme représentant la méthode CALPHAD	5
Figure 1.4 Copeaux d'usinage d'alliages AA6082 sans additifs d'usinage et avec additifs d'usinage produit par le chariotage.....	8
Figure 2.1 Structure cristallographique des précipités des alliages	12
Figure 2.2 Représentation des pourcentages massiques des alliages d'aluminium de la série 1000 à 7000.....	13
Figure 2.3 Illustration de l'approximation de l'ordre à courte distance du modèle associé et du modèle quasichimique modifié.	15
Figure 2.4 Corrélation entre la vitesse d'usinage et la température atteinte lors de l'usinage de plusieurs métaux.....	27
Figure 2.5 Outil employé par Strenkowski et Moon pour mesurer la montée en température lors du chariotage d'une pièce d'aluminium	28
Figure 4.1 Electrical resistivity data obtained by Kempf and Van Horne for an Al-Pb alloy obtained after quenching from a temperature of 573 K	41
Figure 4.2 Electrical resistivity data obtained by Kempf and Van Horne for an Al-Pb alloy obtained after quenching from a temperature of 860 K	43
Figure 4.3 Electrical resistivity data obtained by Kempf and Van Horne for an Al-Pb alloy obtained after quenching from a temperature of 883 K	44
Figure 4.4 Electrical resistivity data obtained by Kempf and Van Horne for an Al-Pb alloy obtained after quenching from a temperature of 910 K	45

Figure 4.5 Calculated activity of Pb in the liquid phase of the Al-Pb system at 1055 K : comparison of the current fit with two sets of values for the activities of Pb in Al obtained by Botor et al. between 1049 K and 1060 K using the Torsion and Knudsen methods	57
Figure 4.6 Calculated activity of Al in the liquid phase at 1173 K for the Pb-rich side of the Al-Pb binary system : comparison of the current fit with the values from Wilder and Elliot obtained for the liquid phase at 1173 K using an electrolysis cell.....	58
Figure 4.7 Calculated enthalpy of mixing of the liquid phase of the Al-Pb binary system : comparison between the enthalpy of mixing obtained from the literature and the calculated ones for multiple temperatures	59
Figure 4.8 Calculated Al-Pb phase diagram : comparison of the current thermodynamic optimization with experimental data reported from the literature.....	60
Figure 4.9 Zoomed in view of the Al-rich side of the Al-Pb binary phase diagram shown in figure 4.8 : comparison of the current thermodynamic optimization with available experimental data	61
Figure 4.10 Zoomed in view of the Pb-rich side of the Al-Pb binary phase diagram shown in figure 4.10 of the current thermodynamic optimization in comparison with available experimental	62
Figure 4.11 Optimized and calculated molar enthalpy of mixing in the FCC phase of the Al-Pb binary system.....	63
Figure 4.12 Al-Pb binary system in the Al-rich side : comparison between the current thermodynamic optimization with the solid solubility limit derived from Kempf and Van Horne	64
Figure 4.13 Optimized and calculated molar enthalpy of mixing in the FCC phase of the Al-Bi binary system.....	65
Figure 4.14 Zoomed in view of the Al-Bi phase diagram in the Al-rich side current thermodynamic optimization versus solvus data obtained from Kempf and Van Horne	66

Figure 4.15 Optimized and calculated molar enthalpy of mixing in the FCC phase of the Al-Sn binary system.....	68
Figure 4.16 Al-rich section of the Al-Sn binary phase diagram: comparison of the thermodynamic optimization with available experimental data.....	69
Figure 4.17 Al-Bi-Pb ternary system – thermodynamic optimization in comparison with available experimental data	70
Figure 4.18 Al-Bi-Sn ternary phase diagram : thermodynamic optimization in comparison with available experimental data at 673 K and 773 K	71
Figure 4.19 Phase diagrams for the Al-Pb-Sn ternary system - calculated phase diagram using the Kohler-Toop geometrical model for the interpolation in liquid phase with experimental data for the 9 different temperatures.....	74
Figure 5.1 Coordonnées des points nécessaires pour le calcul des lignes des proportions en phase liquide du système Al-Mg-Pb à 300°C.	79
Figure 5.2 Représentation des points présentés dans le tableau 5.5.....	81
Figure 5.3 Outil visuel évaluant la proportion de phase liquide du système Al-Mg-Pb à 300°C..	82
Figure 5.4 Utilisation de l'outil pour obtenir l'efficacité de formation de la phase liquide dans le système Al-Mg-Bi pouvant être calculée à l'aide de l'équation (5.1).	83
Figure 5.5 Utilisation de l'outil pour obtenir l'efficacité de formation de la phase liquide dans le système Al-Mg-Sn pouvant être calculée à l'aide de l'équation (5.1).	85
Figure 5.6 Diagramme composition-température du système Al-Mg-Bi	86
Figure 5.7 Diagramme composition-température du système Al-Mg-Pb	87
Figure 5.8 Diagramme composition-température du système Al-Mg-Sn	88
Figure 5.9 Diagramme de l'outil pour le système Al-Mg-Bi à une température d'usinage de 350°C	90
Figure 5.10 Diagramme de l'outil pour le système Al-Mg-Pb à une température d'usinage de 350°C	91

Figure 5.11 Phases présentes pour les teneurs en magnésium présentes dans les familles 2000 à 7000 avec le bismuth comme additif d'usinage	92
Figure 5.12 Phases présentes pour les teneurs en magnésium présentes dans les familles 2000 à 7000 avec le plomb comme additif d'usinage.....	93
Figure 5.13 Phases présentes pour les teneurs en magnésium présentes dans les familles 2000 à 7000 avec l'étain comme additif d'usinage.....	94
Figure 5.14 Phases présentes lors de l'ajout du cuivre, silicium et zinc au système Al-Mg-Bi	97
Figure 5.15 Phases présentes lors de l'ajout du cuivre, silicium et zinc au système Al-Mg-Pb.....	98
Figure 5.16 Phases présentes lors de l'ajout du cuivre, silicium et zinc au système Al-Mg-Sn.....	99

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Diagrammes d'évaluation de proportion de liquide pour les systèmes Al-Mg-Bi, Al-Mg-Pb et Al-Mg-Sn	112
--	-----

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

λ	Conductivité thermique
γ_i	Coefficient d'activité d'un élément i
μ_i	Potentiel chimique d'un élément i
ρ_{alloy}	Résistivité électrique de l'alliage à 25°C (298 K)
ρ_{Al}	Résistivité électrique de l'aluminium à 25°C (298 K)
ρ_{Pb}	Résistivité électrique du plomb à 25°C (298 K)
ϕ_{Al}	Fraction volumique de l'aluminium
ϕ_{Pb}	Fraction volumique du plomb
$(\eta_{Liq, x})_{T^\circ C, \% mass Mg}$	Efficacité de la formation de la phase liquide à une température et une teneur en magnésium donnée pour un additif d'usinage donné
%wt.	Pourcentage massique
a	Paramètre matriciel pour les supercellules de DFT
a_i	Activité chimique d'un élément i
Δa	Déviation du paramètre a
A_5	Facteur d'élongation de l'alliage
Al	Aluminium
AS	Modèle associé
BW	Bragg-Williams
Bi	Bismuth
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
CFC	Cubique Face Centré

Cu	Cuivre
DFT	Density Functional Theory
DTA	Differential Thermal Analysis
EMF	Electromotive Force
FCC	Face Centred Cubic
Fe	Fer
G	Énergie de Gibbs
GGA	Generalized Gradient Approximation
G_{Al}°	Énergie de Gibbs de l'aluminium pur
G_M°	Énergie de Gibbs de l'élément M pur
G^X	Énergie de Gibbs en excès
Δg_{ex}	Changement en excès de l'énergie de Gibbs molaire d'un mélange
Δg_{AlM}	Changement de l'énergie de Gibbs pour la formation de deux moles de paires Al-M
$\Delta g_{M_1M_2}$	Changement de l'énergie de Gibbs pour la formation de deux moles de paires M ₁ -M ₂
HV	Dureté Vickers
Δh_{mix}	Enthalpie de mélange molaire
$\Delta \bar{H}_\infty$	Enthalpie molaire partielle à dissolution infinie
$\Delta \bar{H}_{\infty,FCC}$	Enthalpie molaire partielle à dissolution infinie dans la phase FCC (CFC)
$\Delta \bar{H}_{M(Al)}$	Enthalpie molaire partielle de l'élément M dans l'aluminium
$\Delta \bar{H}_{Al(M)}$	Enthalpie molaire partielle de l'aluminium dans l'élément M
MAA	Indice d'usinabilité
L_{AlM}	Paramètre d'interaction entre l'aluminium et l'élément M

L-L	Liquide-liquide
M	Additif d'usinage (soit Bi, Pb ou Sn)
MEB	Microscope électronique à balayage
Mg	Magnésium
Mn	Manganèse
MQM	Modèle Quasichimique Modifié
n_{Al}	Nombre de moles d'aluminium
n_M	Nombre de moles de l'élément M
n_{Al-M}	Nombre de moles de paires Al-M
$n_{M_1M_2}$	Nombre de moles de paires M ₁ -M ₂
PAW	Projected Augmented Wave
Pb	Plomb
PBE	Purdew, Burke et Ernzerhof
$q_{AB(C)}^{ijk}$	Paramètre ternaire pour l'énergie de Gibbs de mélange
S-L	Solide-liquide
S-S	Solide-solide
Si	Silicium
Sn	Étain
SRO	Short Range Order (Ordre à courte distance)
ΔS	Changement d'entropie d'un mélange
ΔS_{Al-M}^{config}	Entropie configurationnelle des paires Al-M
T _E	Température expérimentale (°C)
T _M	Température modélisée (°C)

VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
X_M	Fraction molaire de l'élément M
X_{Al}	Fraction molaire d'aluminium
X-T	Composition-température
Zn	Zinc

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte de recherche

Parmi les nombreux types d'alliages d'aluminium, les alliages de décolletage sont ceux utilisés pour créer des pièces de forme complexe par usinage. Dans ces alliages, plusieurs éléments sont ajoutés à l'aluminium. Les additifs d'usinage tels que le plomb, le bismuth et l'étain améliorent les propriétés d'usinage. Ces métaux ont tendance à se séparer de la structure cristalline cubique à face centrée (CFC) de l'aluminium pour se déplacer vers les joints de grains. De ce fait, ils réduisent l'énergie nécessaire pour propager une fissure intergranulaire lors de l'usinage. Habituellement, les fissures dans les métaux se propagent dans les grains plutôt qu'entre chaque grain [1] puisque la densité de dislocation aux joints de grains fait en sorte que le niveau d'énergie emmagasiné est trop élevé pour propager une fissure. Timelli et Bonollo [2] ont présenté dans leur étude une photo de la microstructure des alliages de décolletage et la ségrégation des métaux Bi et Sn. Comme présenté à la figure 1.1, les régions blanches de l'image sont des phases riches en bismuth et en étain. On voit donc que les additifs d'usinage se séparent de l'aluminium. D'autre part, des éléments majeurs (magnésium, zinc, silicium et cuivre) sont classiquement présents dans ces classes d'alliage ; ces derniers améliorant les propriétés mécaniques de l'aluminium de différentes façons notamment à la suite de divers traitements thermiques.

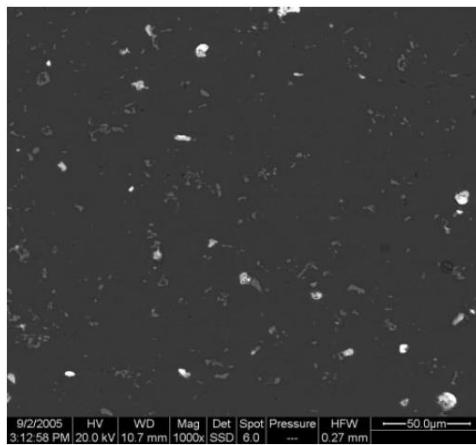


Figure 1.1 Microstructure de l'alliage de décolletage AA6012A avec des teneurs en Bi et Sn obtenue à l'aide d'un MEB. Les points blancs représentent des zones riches en Bi et Sn (Mg_3Bi_2 et Mg_2Sn). © Timelli et Bonollo 2011 [2]. Reproduit avec autorisation.

Durant le procédé métallurgique de la production des alliages de décolletage, certains de ces huit éléments (Al ; $X = Cu, Mg, Si, Zn$; $Y = Pb, Bi, Sn$) réagissent chimiquement entre eux. Deux possibilités de réactions chimiques sont présentes :

1. La formation de phases intermétalliques (par exemple Mg_2Pb)
2. Ségrégation de phases riches en Pb, Bi, Sn favorisant la formation d'une phase liquide riche en ces métaux lors de l'usinage. Dans ce cas-ci, le plomb, le bismuth et l'étain forment une phase liquide quand ils sont ajoutés à des alliages d'aluminium.

Dans le premier cas, les intermétalliques contenant un des métaux d'usinage, comme le Mg_3Bi_2 , sont considérés comme moins efficaces car le Mg n'est plus utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques et le Bi ainsi fixé ne peut plus produire une phase liquide.

Pour le deuxième type de réaction chimique, les additifs d'usinage ayant un plus bas point de fusion que les éléments majeurs et ayant une tendance à se séparer de l'aluminium (phénomène d'immiscibilité) peuvent créer une phase liquide dans l'alliage lorsque sa température augmente lors de l'usinage. Ce liquide, présent en quantité infime mais idéalement concentré aux joints de grain, peut être utile car il réduit la force nécessaire pour propager une fissure dans le réseau cristallin des alliages. Une fraction volumique de liquide optimale doit cependant être obtenue : trop de liquide produit un affaiblissement trop élevé de la structure de l'alliage aux températures atteintes lors de l'usinage alors qu'une fraction trop faible de liquide ne permet plus la propagation des fissures intergranulaires. Il faut savoir que cette augmentation de la température locale de l'alliage, telle que discutée, provient des forces de friction entre l'outil de coupe et la pièce à usiner. En fait, la température s'élève seulement localement au point de contact entre l'outil et la pièce d'aluminium.

Pour avoir un exemple de pièces d'aluminium pouvant être usinées en industrie, les pièces de trains d'atterrissement de certains avions peuvent être faites de l'alliage AA7075 car cet alliage est extrêmement résistant mécaniquement. Cependant, étant donné cette haute résistance, les pièces matrices ne peuvent pas être déformées pour obtenir la forme voulue. De ce fait, ces pièces sont usinées.

MAIN LANDING GEAR Arrangement

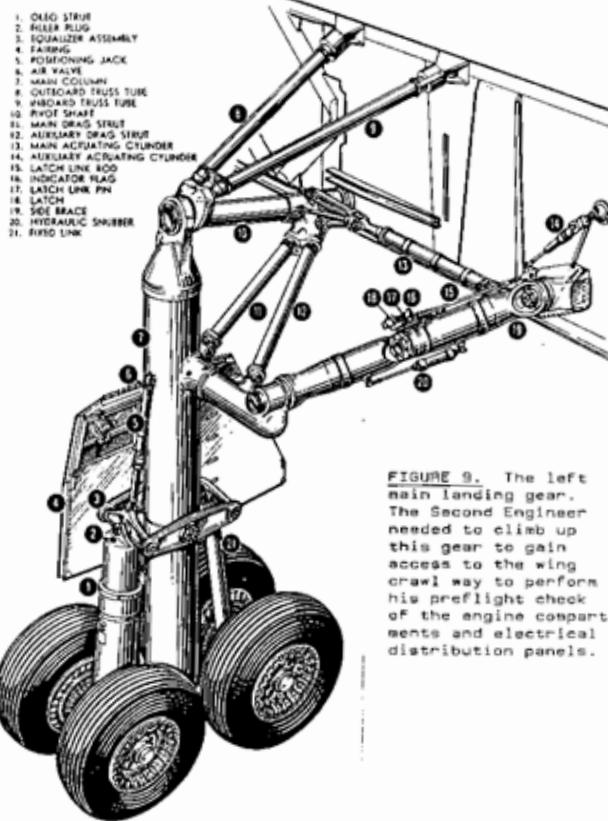


Figure 1.2 Trains d'atterrissement d'avion. Plusieurs formes complexes sont présentes. Obtenu de <http://www.wafbmuseum.org/>. Image libre de droits

1.2 La thermodynamique

La thermodynamique s'avère utile pour modéliser les deux types d'interactions présentement décrites. L'énergie de Gibbs est employée pour décrire l'énergie libérée ou introduite par la réaction entre deux éléments pour former une solution ou un composé intermétallique. Si la variation de l'énergie de Gibbs est négative, les deux éléments auront tendance à réagir spontanément. Si la variation de l'énergie de Gibbs est positive, le contraire se réalise. L'équation (1.1) décrit comment la variation de l'énergie de Gibbs est définie.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

ΔG représente la variation de l'énergie de Gibbs, ΔH décrit le changement d'enthalpie (processus de mélange ou de formation d'un composé), T est la température absolue à laquelle la réaction prend place et ΔS représente le changement d'entropie. Des modèles thermodynamiques permettent de représenter pour chaque phase d'un système les grandeurs ΔH et ΔS en fonction de la température et de la composition, permettant le calcul des variations d'énergie de Gibbs lors de divers processus (mise en solution, formation d'intermétalliques, changements de phase, etc.). Par minimisation de l'énergie de Gibbs du système, contraint par la température, la pression et la composition élémentale du système, l'équilibre de phases peut être calculé, donnant la proportion des phases à l'équilibre et leur composition élémentale. La teneur en phases intermétalliques et en phase liquide peut ensuite être prédite, de même que les quantités de Bi, Pb et Sn en solution dans la matrice Al(CFC). C'est donc pour cette raison que la thermodynamique est utile dans cette recherche.

Les deux termes utilisés pour décrire l'énergie de Gibbs, l'entropie et l'enthalpie, sont dérivés d'autres termes tels que la capacité calorifique (C_P , fonction de T), l'enthalpie standard de formation d'un composé et son entropie absolue à une température standard de 298.15K. Les dérivées de l'énergie de Gibbs permettent le calcul d'autres grandeurs thermodynamiques, telles le potentiel chimique (μ) et l'activité (a) pour en nommer quelques-unes. On peut donc reconstituer l'énergie de Gibbs d'un élément pur, d'un composé ou d'un mélange en obtenant ces termes de base. Voici des équations décrivant l'utilité des termes spécifiés :

$$H = \Delta H_{298.15K}^o + \int_{298.15K}^T C_P dT \quad (1.2)$$

$$S = S_{298.15K}^o + \int_{298.15K}^T \frac{C_P}{T} dT \quad (1.3)$$

$$a_i = e^{(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT})} \quad (1.4)$$

$$\Delta g^m = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \quad (1.5)$$

Celles-ci sont utiles pour développer les bases thermodynamiques à l'aide de la méthode CALPHAD.

1.3 La méthode CALPHAD

La méthode CALPHAD permet de prédire des données thermodynamiques des phases contenues dans des systèmes multi-composants complexes en évaluant premièrement ces propriétés thermodynamiques dans les sous-systèmes binaires. Prenons par exemple le système Al-Mg-Pb. En premier lieu, on doit s'assurer de bien représenter les propriétés indépendantes des phases présentes dans les trois systèmes unaires, c'est à dire celles de l'aluminium (CFC et liquide), du magnésium (hexagonal compact et liquide) et du plomb (CFC et liquide). Ensuite, en utilisant les données des systèmes unaires, les propriétés des phases des systèmes binaires (propriétés de mélange) peuvent être évaluées, de même que les énergies de Gibbs de formation des nouvelles phases intermétalliques. L'étude de plusieurs systèmes binaires permet aussi d'estimer les énergies de Gibbs des phases métastables des systèmes unaires, telles Al ou Pb hexagonal compact (HCP), et le magnésium CFC. Ces étapes de construction sont ensuite répétées pour les systèmes ternaires et de plus haut degré. À l'aide de la figure 1.3, on peut schématiquement voir l'importance de bien connaître les propriétés thermodynamiques de chaque système unaire et des phases présentes dans les systèmes unaires, binaires et ternaires.

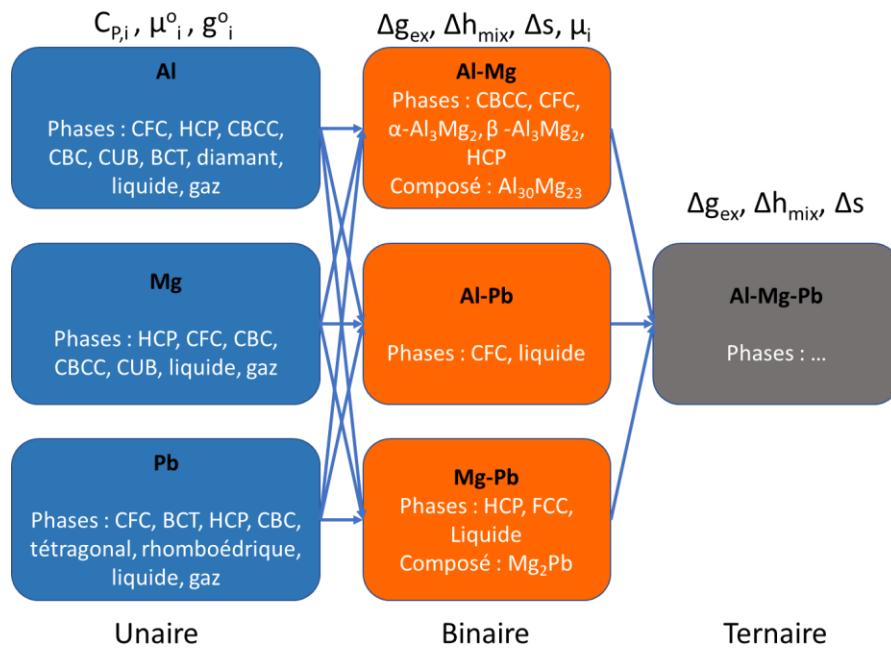


Figure 1.3 Diagramme représentant la méthode CALPHAD. Certaines des propriétés thermodynamiques pouvant être utilisées.

Les équations 1.2 à 1.5 prennent donc toute leurs importance si on comprend que la construction des bases de données thermodynamiques complexes est basée sur des données expérimentales obtenues par des expériences indépendantes en laboratoire (analyse thermique différentielle, calorimétrie, mesures de forces électromotrices, mesures de pressions partielles, etc.).

Le choix du modèle thermodynamique joue aussi un rôle important dans la modélisation thermodynamique. Par exemple, si on regarde les liens atomiques entre le sodium et le chlore, des liens ioniques sont formés pour créer une molécule gazeuse ou un composé ionique. Si on regarde maintenant les interactions métalliques entre l'aluminium et le plomb dans la solution CFC ou liquide, on peut comprendre que les électrons sont partagés et non donnés comme dans le cas du NaCl. Les interactions métalliques présentes dans les alliages d'aluminium nécessiteront donc un modèle thermodynamique différent.

La méthode CALPHAD implique donc que toutes les données soient critiquement évaluées et que le bon modèle thermodynamique soit choisi pour obtenir une représentation valide des interactions entre plusieurs éléments d'un système. Le « COMPOUND ENERGY FORMALISM » est typiquement utilisé dans la communauté CALPHAD pour représenter l'énergie de Gibbs des solutions solides métalliques, désordonnées (1 sous-réseau) ou ordonnées (plus d'un sous-réseau) à longue distance. Le Modèle Quasichimique Modifié (MQM) est utilisé par notre équipe de recherche pour les solutions liquides, qui montrent souvent une forte tendance à l'ordonnancement à courte distance. Ces modèles seront utilisés dans la présente étude.

1.4 L'usinage de l'aluminium

Trent [3] mentionne que l'aluminium est un des métaux les plus faciles à usiner car il n'est pas aussi résistant mécaniquement que d'autres alliages de commodité, tels les aciers. Sa légèreté donne aussi l'avantage d'utiliser des vitesses de coupe élevées lors du chariotage. De plus, son excellente conductivité thermique permet un usinage à très haute vitesse car la chaleur produite par la friction de l'outil de coupe peut être rapidement dissipée dans les copeaux et dans la pièce mère. Étant donné que l'outil de coupe est souvent traité thermiquement à des températures supérieures à celle du point de fusion de l'aluminium, les températures d'opération de l'usinage de l'aluminium ne peuvent pas avoir un impact majeur sur l'outil de coupe. Cependant, dans le cas des alliages d'aluminium contenant un haut niveau de silicium, comme dans les alliages hyper-eutectiques

(12,2% atomique Si), la dureté des cristaux de silicium présents peut fortement diminuer la durée de vie de l'outil de coupe [3].

Les copeaux produits par l'usinage de l'aluminium de haute pureté ainsi que ceux de quelques alliages peuvent être très longs, épais et ne se cassent pas facilement à cause de la ductilité de l'aluminium. Cet aspect de l'usinage, propre à l'aluminium, présente un problème peu rencontré chez les autres métaux. Koch et Antrekowitsch [4] discutent que ces longs copeaux peuvent bloquer les dents des outils de meule ou des outils de perçage. Ce problème peut être résolu en utilisant des techniques de coupe différentes ou des outils d'usinage spécifiquement conçus pour l'aluminium. Dans quelques cas, des métaux d'alliages comme le bismuth, l'étain et le plomb sont utilisés pour assurer la séparation des copeaux d'aluminium. Certains alliages ne contiennent pas ces additifs d'usinage et sont quand même usinés pour produire des formes complexes car ces trois éléments diminuent légèrement la résistance mécanique de l'alliage. Ceci est lié au fait que dans certains cas, l'emploi d'alliage d'aluminium à plus haute température avec du bismuth, du plomb ou de l'étain résulterait en une trop grande diminution des propriétés mécaniques.

Afin d'illustrer l'effet de l'ajout d'additifs d'usinage sur l'aluminium, la figure 1.4 présente des copeaux d'aluminium pour un alliage AA6082 sans additif, ainsi que ceux obtenus pour un alliage AA6012A avec du bismuth et de l'étain, respectivement. Un effet prononcé de l'ajout des additifs d'usinage sur la forme et la longueur des copeaux produits peut être remarqué.

Les trois techniques d'usinage sont le chariotage, le fraisage et le perçage. Dans ces trois types d'usinage, l'outil de coupe entre en contact avec le bloc à usiner et la friction entre l'outil de coupe et l'aluminium augmente la température de ces deux pièces. Tel que vu précédemment, puisque la température est une variable d'état importante pour prédire l'apparition des différents composés pouvant se former dans un alliage d'aluminium, il est vital d'identifier la gamme de températures habituellement atteintes pendant ces opérations.

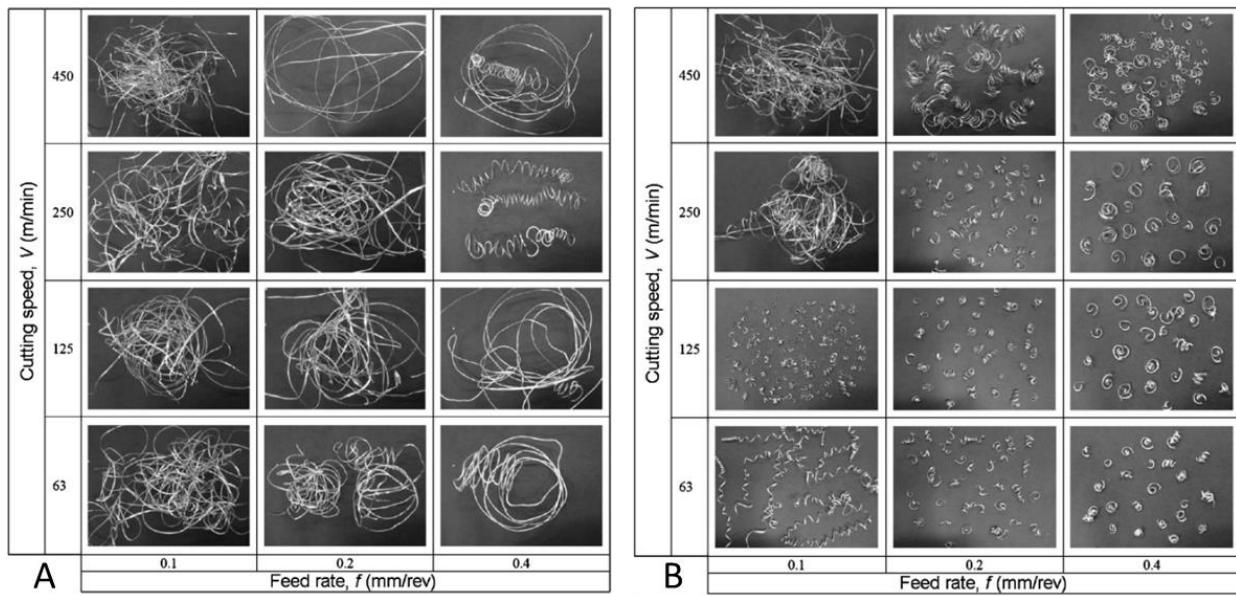


Figure 1.4 Copeaux d’usinage d’alliages AA6082 sans additifs d’usinage (A) et avec additifs d’usinage (B) produit par le chariotage © Timelli et Bonollo 2011 [2]. Reproduit avec autorisation.

1.5 Toxicité des additifs d’usinage

Le plomb est un métal lourd très toxique. Comme l’expliquent Koch et Antrekowitsch [4], l’industrie de production d’aluminium tente de réduire la teneur en plomb de tous les alliages mais particulièrement ceux destinés à des fins d’usinage. De ce fait, la substitution partielle ou l’élimination du plomb par le bismuth ou l’étain permet de réduire la possibilité de relâcher des particules ou des fumées de plomb dans l’environnement où les travailleurs doivent compléter les étapes d’usinage. Un modèle thermodynamique permettant d’estimer l’impact du remplacement du Pb par Bi et/ou Sn serait utile pour prédire les changements de proportion de phase liquide et d’intermétalliques, et la distribution de Bi et Sn (et Pb réduit) dans les phases CFC, liquide et intermétalliques.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Les additifs d’usinage ($X = \text{Pb, Bi, Sn}$) et leur immiscibilité avec l’aluminium

Les métaux tels que le plomb, le bismuth et l’étain sont communément utilisés pour faciliter la séparation des copeaux d’alliages de décolletage. Comme le décrivent Koch et Antrekowitsch [4], pour qu’un métal remplisse les qualités d’additif d’usinage les caractéristiques suivantes doivent être remplies :

- A. Le métal doit avoir une faible solubilité dans l’aluminium afin qu’il se sépare de la phase cubique face centrée (CFC) et se retrouve à l’interface des grains cristallographiques. Comme discuté précédemment, ceci réduit la force nécessaire pour propager une fissure lors de l’usinage ;
- B. Il doit avoir une température de fusion plus basse que celle de l’aluminium. Ce bas point de fusion facilitera la formation d’une phase liquide si l’élément ne forme pas de composés intermétalliques avec l’aluminium ;
- C. Il ne doit pas former de composés intermétalliques avec l’aluminium ou un des métaux d’alliages utilisé. Ceci agit en parallèle avec le point B et ;
- D. Il doit avoir une plus faible dureté que la matrice d’aluminium pour que la fissure initiée par l’usinage puisse se propager plus facilement.

De plus, un point insuffisamment mentionné dans la littérature est que ces éléments d’alliage devraient être évalués en fonction de leur efficacité et de leur valeur monétaire pour ainsi diminuer les coûts de production de ces alliages. Les métaux plomb, bismuth et étain remplissent en majeur partie ces caractéristiques. Même si ces métaux ne sont pas réactifs avec l’aluminium, ils réagissent avec le magnésium présent dans la plupart des alliages. Par ces réactions, deux résultats s’ensuivent. Premièrement, la réduction de phase liquide majoritairement formée d’additifs d’usinage réduit l’usinabilité. Deuxièmement, la formation de phases contenant l’élément d’alliage Mg réduit son effet d’amélioration des propriétés mécaniques de l’alliage produit. Il est donc nécessaire de connaître tous les intermétalliques pouvant être produits par l’interaction entre les additifs d’usinage, l’aluminium et les éléments ajoutés dans les alliages de décolletage.

Comme l'a expliqué Hume-Rothery [5], la solubilité d'un élément dans un métal est dictée par deux ensembles de règles : soit pour les solutions solides de substitution ou pour les solutions solides interstitielles. Pour les solutions solides de substitution, comme dans le cas des métaux bismuth, étain et plomb introduits dans une matrice d'aluminium, les règles sont les suivantes :

1. Les rayons atomiques des éléments impliqués dans la solution doivent être similaires pour limiter l'incohérence du réseau cristallin hôte. Si la différence entre les deux tailles excède 15%, alors une faible solubilité sera prédictive.
2. L'électronégativité des deux éléments doit être similaire pour assurer un caractère métallique à l'interaction chimique entre ces derniers. En effet, les éléments ayant de fortes différences d'électronégativité ont tendance à créer des composés ioniques.
3. La structure cristallographique des éléments entre aussi en jeu : seuls les éléments ayant une structure cristallographique identique seront capables de former une solution solide substitutionnelle complète.
4. La valence des deux éléments doit être identique pour assurer une solubilité complète à l'état solide.

Le tableau 2.1 présente certains métaux d'alliage et leurs caractéristiques physiques. La solubilité semble bien suivre les règles de Hume-Rothery. En regardant le tableau, on peut émettre l'hypothèse que le facteur influençant le plus le niveau de solubilité de deux métaux ensemble est l'effet couplé d'une forte différence en électronégativité et une bonne différence en rayon atomique. Selon ces règles, on pourrait poser l'hypothèse que l'étain sera l'additif d'usinage ayant la plus grande solubilité et le plomb aura la plus petite solubilité dans l'aluminium et donc formera le plus de phase liquide.

La différence de rayon atomique est quantifiée ainsi :

$$\text{Différence de rayon atomique (\%)} = \left| \frac{r(Al) - r(Z)}{r(Al)} \right| \times 100 \quad (2.1)$$

Tableau 2.1 Comparaison des caractéristiques physiques de certains éléments d'alliage pour l'aluminium. Données obtenues de Slater [6].

	Rayon atomique (Å)	Différence (Eq. 2.1)	Structure cristallo.	Valence	Électronégativité	Solubilité max. (%at) dans Al
Al	1.25	0%	Cubique face centrée	3	1.61	---
Bi	1.6	28%	Rhomboédrique	5	2.02	Minime
Pb	1.8	44%	Cubique face centrée	4	2.33	Minime
Sn	1.45	16%	Tétragonale centrée	4	1.96	Minime
Cu	1.35	8%	Cubique face centrée	2	1.90	3%
Mg	1.5	20%	Hexagonale compacte	2	1.31	19%
Zn	1.35	8%	Hexagonale compacte	2	1.65	67%

2.2 L'élément problématique des alliages d'usinage : le magnésium

Le magnésium est presque toujours ajouté dans les alliages d'aluminium et se retrouve toujours dans l'aluminium primaire formé lors du procédé d'électrolyse. Cet élément est souvent employé afin de former des précipités pouvant être utilisés pour durcir l'aluminium. À la figure 2.1, on peut voir que les précipités possèdent une structure cristallographique qui diffère de l'aluminium pur, empêchant ainsi la propagation de fissures dans la matrice des alliages d'aluminium. Le durcissement des alliages par ces composés est expliqué par le fait que lorsqu'une fissure est propagée dans la matrice CFC et lorsqu'elle rencontre les composés présentés à la figure 2.1, l'énergie requise pour traverser un de ces composés est plus élevée que celle requise dans la matrice d'aluminium puisque les liens entre les éléments Mg et Zn, par exemple, sont plus forts qu'entre Mg et Al. La fissure doit donc contourner le composé ou bien le traverser. Dans les deux cas, l'énergie requise pour ces mécanismes est plus élevée que pour la propagation d'une fissure dans la phase CFC donc l'alliage peut résister à de plus grandes compressions, torsions et tensions.

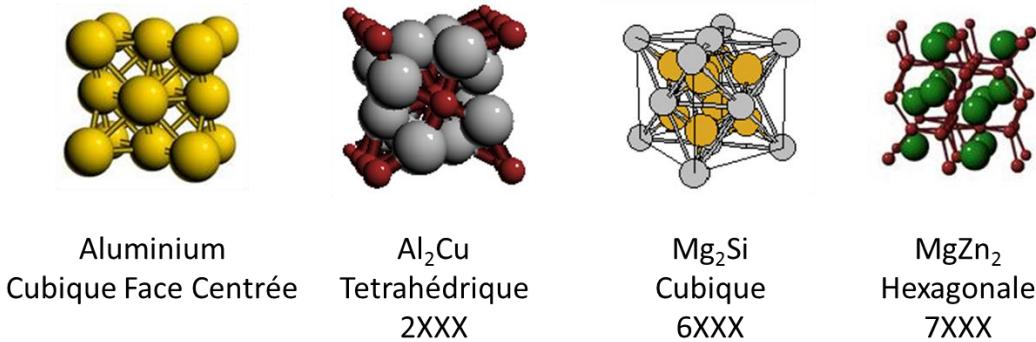


Figure 2.1 Structure cristallographique des précipités des alliages (*Center for Computational Materials Science of the United States Naval Research Laboratory, 2008*) [7] Images libres de droits.

Le problème avec le magnésium dans les alliages de décolletage est qu'il a une très forte affinité avec le plomb, le bismuth et l'étain. Ceci est expliqué partiellement par la différence en électronégativité ainsi que la ressemblance en rayon atomique. Ces deux aspects des règles de Hume-Rothery permettent une liaison métallique interatomique plus forte que celle entre le plomb et l'aluminium.

Dasch et al. [8] pensent que l'étain serait le meilleur choix pour améliorer les propriétés mécaniques propices à l'usinage puisqu'il possède une affinité moins élevée que le bismuth avec le magnésium et est moins毒 que le plomb. Plus l'affinité de l'additif d'usinage avec le magnésium est élevée, plus il sera difficile de propager une fissure à travers le composé formé. Si on compare les trois composés intermétalliques Mg_3Bi_2 , Mg_2Sn et Mg_2Pb , le composé le plus dur est Mg_3Bi_2 , puis Mg_2Sn et finalement Mg_2Pb . Globalement, il faut donc réduire le plus possible la formation de ces trois intermétalliques et obtenir un bon niveau de phase liquide.

Puisque le magnésium est trouvé dans tous les alliages d'aluminium, soit alliés ou non-alliés en magnésium il est important de voir l'impact de cet élément sur les alliages d'aluminium. En vérifiant la composition typique du métal primaire qui provient des cellules d'électrolyse ainsi que la gamme de teneur des alliages alliés avec cet élément, une mesure quantifiable pourra être obtenue pour les interactions entre les additifs d'usinage, c'est-à-dire le plomb, le bismuth et l'étain avec l'aluminium et le magnésium.

Le tableau 2.2 présente des données de teneur en magnésium dans l'aluminium primaire venant des cellules d'électrolyse, données obtenues lors d'expériences de travail hors de ces travaux de recherche. Ces teneurs typiques seront utilisées pour former un outil visuel visant à estimer l'usinabilité des alliages d'aluminium. De plus, les teneurs typiques de magnésium dans les familles d'alliage d'aluminium sont présentées à la figure 2.2. Ces données proviennent des teneurs de l'*Aluminum Association* [9].

Tableau 2.2 Teneur en magnésium typiquement présent dans le métal primaire provenant des cuves d'électrolyse du procédé de production d'aluminium.

	Teneurs typiques en magnésium du métal primaire
Minimum	0.0005%
Moyenne	0.0130%
Maximum	0.0190%

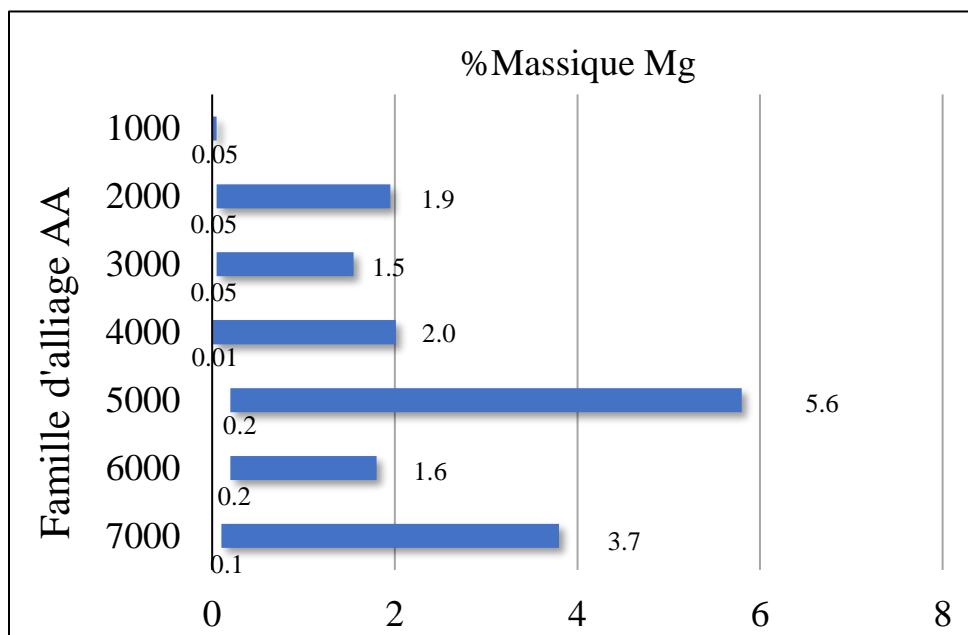


Figure 2.2 Représentation des pourcentages massiques des alliages d'aluminium de la série 1000 à 7000

La teneur moyenne sera utilisée pour la famille 1000 telle que présentée à la figure 2.2. Cependant, les alliages ne seront pas tous testés avec l'outil mais le pourcentage de phase liquide formée ainsi que le pourcentage d'intermétalliques pourront être calculés pour tous les alliages d'aluminium.

2.3 Modélisation thermodynamique

La thermodynamique est un excellent moyen de prédire la formation de la phase liquide et d'intermétalliques en fonction de contraintes imposées à un système. À l'aide de la méthode CALPHAD cette modélisation thermodynamique peut se faire. Selon le type de phases à modéliser et le type d'interactions chimiques entre plusieurs éléments du tableau périodique, plusieurs modèles peuvent être choisis. Les plus communément utilisés sont le modèle de Bragg-Williams (BW), le modèle Associé (AM) et le Modèle Quasichimique Modifié (MQM). Ces modèles sont présents dans le logiciel FactSage, logiciel de modélisation de thermodynamique pour la création de diagrammes de phases, de calculs d'équilibres et de création de bases de données [10]. Ce logiciel est utilisé dans le présent travail pour évaluer les interactions de formation de composé et de phases liquides dans les alliages de décolletage d'aluminium.

2.3.1 Modèles thermodynamiques

Sans aller dans trop de détails pour la description des trois modèles utilisés quelques grandes lignes peuvent être présentées. Le modèle de BW est le premier modèle à avoir été créé et suppose un mélange aléatoire des atomes sur un sous-réseau. Ce modèle permet une évaluation rapide des interactions liant plusieurs éléments chimiques ensemble. Il est la base des autres modèles thermodynamiques et prête quelques aspects aux deux autres modèles. Cependant, avec une distribution aléatoire des éléments, le modèle de BW ne prend pas en compte l'ordonnancement préférentiel de certains éléments ensemble, appelé l'ordre à courte distance. Ce modèle peut être utilisé pour obtenir une bonne première approximation d'un diagramme de phases mais dans les cas comme le système Al-Pb où les deux éléments ont une forte démixtion, la solubilité des deux éléments est surestimée et la courbe d'immiscibilité du diagramme de phases tend à être plus aplatie.

En évoluant sur le modèle de BW, le modèle associé AS prend en compte la distribution aléatoire des atomes sur un sous-réseau et introduit aussi un terme pour favoriser certaines des interactions pour former des « molécules ». Ce terme peut aider à prédire certaines des réactions mais peut surestimer l'attraction de deux éléments. Ce modèle est souvent utilisé pour prédire les diagrammes de phases de systèmes où des molécules sont favorisées thermodynamiquement (« Al₂Ca » liquide,

ou « NaF » et « KCl » dans Na-K-F-Cl). L'ordre à courte distance est considéré mais si la tendance d'attraction n'est pas à courte distance et plutôt à longue distance, cette attraction pourrait être surestimée.

Le modèle quasichimique et le modèle quasichimique modifié (MQM), tel qu'utilisés dans FactSage [10], présentent une autre approche. Se basant sur le modèle de BW pour pouvoir prédire une distribution aléatoire, le MQM permet une évaluation de l'ordre via une distribution de paires d'atomes en favorisant la formations de certaines paires d'atomes. De ce fait, le MQM peut être réduit aux deux autres modèles si nécessaire mais ne sous-estime pas ou ne surestime pas l'interaction d'éléments. Ceci est fait en évaluant les atomes ayant des affinités comme formant des paires plutôt que de façon unitaire. Pour illustrer ce concept, la figure 2.3 présente la différence entre les deux modèles thermodynamiques. Dans le modèle AS des molécules sont formées et donc le Na et le F ne peuvent plus agir comme deux entités indépendantes sur le K et le Cl. Dans le cas du MQM, les atomes restent séparés l'un de l'autre mais comme on peut le voir il y a tout de même une affinité interatomique dans le cas de Na-F et K-Cl mais le Na est repoussé par le K et le Cl par le F. Si on veut obtenir le modèle de BW, le terme d'ordre à courte distance et le terme d'ordre à longue distance peuvent être enlevés. Dans le cas du modèle AS, on peut enlever le terme d'ordre à longue distance du MQM pour que le modèle soit réduit au modèle AS.

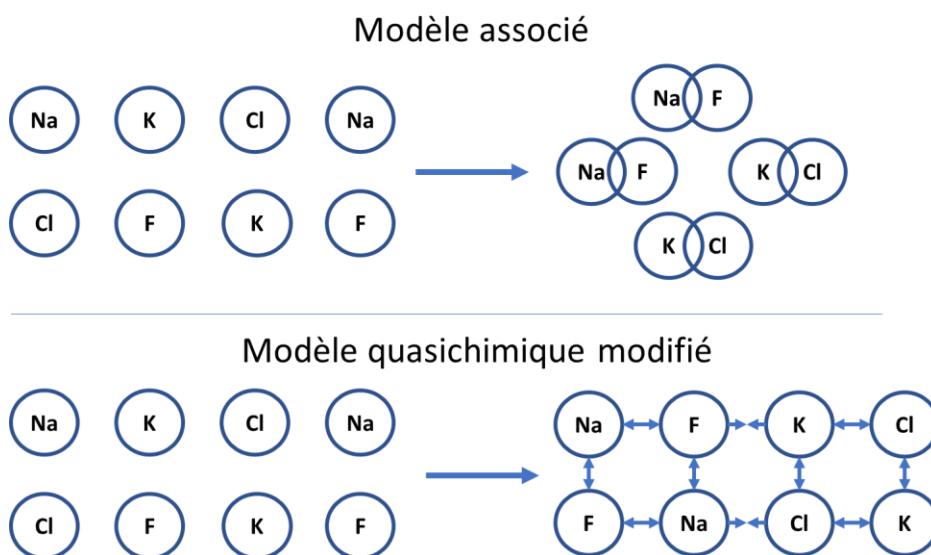


Figure 2.3 Illustration de l'approximation de l'ordre à courte distance du modèle associé et du modèle quasichimique modifié.

2.3.2 Données thermodynamiques et diagrammes de phases

Dans la littérature, peu de données sont présentées sur l’interaction entre l’aluminium et les additifs d’usinage dans la matrice CFC. Les recherches ont plutôt été concentrées sur les solutions liquides dans lesquelles il est plus facile d’obtenir des données (lacunes de miscibilité, liquidus, monotectiques) car la solubilité du bismuth, du plomb et de l’étain semble infime dans l’aluminium CFC. Il sera donc nécessaire d’obtenir plus d’informations sur la solution solide CFC par la méthode de calculs DFT. Ce sujet sera discuté à la section 2.4.

Pour les interactions entre l’aluminium et le magnésium, plusieurs données ont été recueillies et un jeu de paramètres thermodynamiques a déjà été ajouté au logiciel FactSage [10].

Comme on peut le voir au tableau 2.3, le seul système binaire non optimisé pour les éléments aluminium, magnésium, bismuth, étain et plomb dans le logiciel FactSage (base FTlite) est le système Al-Pb. Une revue critique des données expérimentales et des modélisations thermodynamiques effectuées antérieurement doit être faite. De plus, toutes les optimisations thermodynamiques des systèmes Al-Pb, Al-Bi et Al-Sn souffrent d’une mauvaise estimation des solubilités (en fonction de la température) des 3 éléments d’alliages dans la solution CFC.

Tableau 2.3 Systèmes binaires optimisés dans le logiciel FactSage.

Optimisation de la phase liquide dans FactSage			
	Bi	Pb	Sn
Al	Paliwal et Jung [11]	-	Kang et Pelton [12]
Mg	Paliwal et Jung [13]	Jung et Kim [14]	Kang et Pelton [12]

2.3.3 Système Al-Pb

Comme l’expliquent Yu, Sommer et Predel [15], le système binaire aluminium-plomb contient une lacune de miscibilité particulièrement grande ayant un point consolute très élevé comparé aux températures de fusion des deux métaux. Singh et Sommer [16] ajoutent qu’il existe peu de données thermodynamiques pour le système Al-Pb car ces deux métaux présentent une très faible solubilité l’un dans l’autre. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour estimer la courbe de la lacune de miscibilité. Cependant, puisque la tension de vapeur du plomb est plutôt haute, l’approximation de la solubilité liquide-liquide dans la gamme de température de la lacune de miscibilité ne peut être

bien complétée [15]. C'est pour cette raison que la plupart des auteurs ayant obtenu des points expérimentaux pour la solubilité liquide-liquide (L-L) ont porté leur attention soit sur le côté riche en aluminium, soit sur le côté riche en plomb.

Kempf et Van Horne [17] ont étudié la solubilité L-L du plomb dans les alliages riches en aluminium en complétant une analyse de l'alliage décanté à l'équilibre et une analyse thermique. Ils ont trouvé que la température de fusion de l'alliage était 1,5°C plus basse que la température de fusion de l'aluminium. La composition du point monotectique a été identifiée comme étant 1,52% poids Pb à 658,5°C. On peut s'apercevoir que la méthode d'analyse thermique donne des meilleurs résultats que ceux obtenus de l'analyse chimique. La pureté de l'aluminium et du plomb utilisée dans leur analyse thermique était supérieure à celle de l'analyse chimique. Ainsi, il se peut que les résultats de la première analyse soient plus concluants. Une louche préchauffée était l'outil utilisé pour obtenir une quantité d'alliage en fusion. Le volume pris par la louche était ensuite transféré dans un creuset en fer pour solidifier le tout. Étant donné que le plomb a une densité bien plus élevée que l'aluminium il se peut que la décantation du plomb dans le creuset se soit faite. Kempf et Van Horne [17] ont aussi dû changer l'équipement utilisé dans leur analyse thermique puisque le creuset de graphite utilisé lors de leurs premiers essais était d'une trop grande épaisseur, ce qui permettait au métal en fusion de se solidifier sur les parois du creuset. Ce refroidissement non-homogène ne permettait pas d'obtenir des crêtes assez pointues lors de leurs analyses calorimétriques, d'où des résultats d'analyse thermique moins précis. À la suite du changement de creuset, les crêtes étaient plus fortes. C'est donc pour ces raisons que l'analyse thermique porte plus de poids dans l'obtention des données de solubilité du liquide. L'analyse de composition maximale du plomb dans l'aluminium solide a été complétée en forant les trois quarts inférieurs de l'échantillon solidifié. Puisque le plomb aura tendance à se déplacer vers le bas il se peut que la teneur en plomb du spécimen analysé soit plus élevée que la valeur réelle de la composition de l'alliage en fusion testé. De ce fait, les résultats des points monotectique et de la solubilité maximale du plomb dans l'aluminium CFC pourraient en fait être plus petits que ceux évalués par Kempf et Van Horne [17].

À la suite d'analyses de l'alliage décanté à l'équilibre, Claus et Herrmann [18] ont obtenu des points expérimentaux pour le côté riche en aluminium du système Al-Pb. Leur méthode d'analyse n'est pas décrite dans leur article mais étant donné qu'ils sont en bon accord avec la tendance

décrise par la plupart des points du diagramme de phases avec les points des autres auteurs, et qu'ils démontrent le comportement du gradient de la courbe de miscibilité à de plus hautes températures, ces points seront utiles dans l'obtention des paramètres d'interaction pour la phase CFC. Cependant, seulement les points du côté riche en aluminium seront utilisés pour l'ajustement de la courbe du modèle car les deux points mesurés du côté riche en plomb ne sont pas en bon accord avec la tendance de ce côté.

Bauer [19] et Schneider [20] ont aussi contribué à la détermination de données de solubilité L-L. Cependant, les points obtenus par ces deux auteurs ne sont pas vraiment en accord avec les compositions et les températures trouvés dans la littérature. La méthode d'analyse de Bauer [19] – analyse chimique - n'est pas expliquée en détail et celle de Schneider [20] est inconnue. Les points trouvés par ces auteurs sont aussi trop éloignés de la tendance générale. C'est donc pour ces raisons que les valeurs obtenues par ces deux auteurs ne seront pas utilisées pour la modélisation thermodynamique.

Campbell et Ashley [21] ont utilisé la méthode d'analyse thermique pour obtenir des données de solubilité. Leurs tests ont permis de découvrir que le point monotectique du côté riche en aluminium se situe à 0,145% at. Pb pour une température de 658,5°C. Cependant, ce point monotectique a été calculé en extrapolant les données obtenues dans leurs tests. Il se peut donc que ce point ne soit pas assez précis. La méthode employée par Campbell et Ashley [21] pour obtenir les valeurs de solubilité semble suffisamment valide pour supporter leurs résultats mais en comparant leurs valeurs à celles des autres auteurs, ces points décrivent une courbe ayant un gradient trop différent de celui de la tendance générale. Le point eutectique du côté riche en plomb a aussi été trouvé à une température de 326,8°C avec une composition de 99,84% at. Pb. Puisque les autres points obtenus diffèrent trop, le point eutectique ne peut être utilisé pour obtenir la courbe de la lacune de miscibilité dans le présent travail.

La méthode d'analyse thermodifférentielle a été employée par Dardel [22] pour obtenir des points expérimentaux. À la suite de tests de 1100°C à 327°C, des données de solubilité ont été obtenues pour la zone riche en plomb. Cependant, les compositions mesurées pour les tests sous la température de fusion de l'aluminium ne sont pas validées puisque les spécimens n'avaient pas atteint l'équilibre chimique. Les données recueillies des tests sous cette température ne pourront donc pas être utilisés pour l'évaluation des paramètres d'interaction dans la phase CFC. Dans son

article, Dardel [22] ne discute pas de la méthodologie suivie pour obtenir les données ainsi que de la pureté des métaux purs utilisés pour ces tests. Une évaluation des sources d'erreurs ne peut donc pas être faite mais la tendance des points suit bien celle de Kempf et Van Horne et celle de Claus et Herrmann.

Davey [23] a utilisé un nouvel appareil pour déterminer la teneur des métaux dissous dans un solvant d'un métal différent. Cette nouvelle méthode est extrêmement simple, peut-être trop dans ce cas-ci puisque plusieurs paramètres d'opération peuvent nuire à la précision des résultats obtenus. Un creuset en acier doux est soutenu au-dessus d'un bain d'eau ou de liquide inerte. Des flammes arrangées en anneau en dessous du creuset apportent la chaleur au contenu testé. Des particules solides d'aluminium sont ajoutées dans un volume de plomb liquide permettant donc à une partie de l'aluminium de se dissoudre dans le plomb. Un plongeur composé du même acier doux est utilisé pour bloquer l'ouverture située en bas du creuset. Un mince enduit de graphite est utilisé pour assurer un bon contact entre le plongeur et le creuset. Un thermocouple est placé près de l'ouverture dans le creuset pour mesurer la température du liquide métallique lors de l'échantillonnage. Une couche de sels ioniques est utilisée pour prévenir l'interaction avec l'atmosphère. À toutes les 20 minutes, un échantillon est pris en soulevant le plongeur. Le liquide métallique tombe ensuite dans le bain d'eau où il est récupéré pour l'analyse.

Un problème lié au matériel de construction du creuset est présent car l'aluminium dissous dans le plomb (solvant) peut réagir avec le fer du creuset, créant donc une impureté de fer dans la solution de l'alliage Al-Pb. Cette impureté pourrait donc influencer la solubilité de l'aluminium dans le plomb. Davey [23] explique aussi que la disposition des flammes employée avec cet appareil pourrait créer des courants de convection qui pourraient emporter les particules d'aluminium vers l'ouverture bloquée par le plongeur. Cependant, puisque l'aluminium est beaucoup moins dense que le plomb ce problème ne subsistera pas. La pureté de l'aluminium et du plomb utilisés lors des tests est aussi un paramètre non identifié dans leur rapport. Il est donc difficile de savoir si les résultats obtenus par leur méthode sont comparables aux résultats obtenus précédemment. Pourtant Davey [23] discute que leurs résultats sont similaires à ceux obtenus en utilisant différentes méthodes. Dans le cas du système Al-Pb, si les compositions d'aluminium obtenues par la technique employée par Davey [23] sont comparées à celle obtenu par Dardel [22], on peut s'apercevoir que les compositions divergent fortement, réfutant donc l'hypothèse présentée par

Davey. Cependant, il semble que la tendance des points obtenus coïncide avec celle des autres auteurs.

Wilder et Elliot [24] ont utilisé une cellule électrolytique pour mesurer les changements de potentiel liés à l'ajout d'aluminium dans un mélange de Bi-Pb prédéterminé. Seulement deux points expérimentaux ont été obtenus pour le système Al-Pb mais la validité de leur méthode d'analyse donne beaucoup de valeur à ces deux points. Premièrement, la pureté du plomb et de l'aluminium utilisés était plus haute que celles disponible pour Kempf et Van Horne [17] et pour Campbell et Ashley [21]. On peut donc en déduire que la précision des résultats obtenus sera de plus haut niveau. Deuxièmement, une certaine attention a été portée aux techniques d'opération et de préparation de la cellule électrolytique. Deux méthodes ont été comparées pour assurer la pureté de l'électrolyte de NaCl-KCl et la meilleure des deux a été choisie pour l'expérience. La méthode de transfert du AlCl_3 vers la cellule a aussi été analysée pour connaître l'effet de l'air sur ce sel. Une procédure de stabilisation consistant à garder l'équipement entre 680°C et 700°C pour assurer que la cellule était parfaitement équilibrée a été utilisée. En comparant les voltages et courants mesurés avant et après la période de stabilisation, Wilder et Elliot [24] se sont rendus compte que les mesures prises après la période de stabilisation n'étaient pas autant influencées par les légers changements en courant et voltage liés à la prise de mesure. L'utilisation d'une anode plus petite que la cathode est aussi entrée en jeu car la différence de grosseur prévenait les erreurs liées à la polarisation de la cellule causée par l'échange de charge. Le troisième point supportant la validité de leur méthode d'analyse est l'évaluation et la prise en compte des sources d'erreurs pouvant être survenues lors de leurs tests. L'interaction entre les connecteurs passant le courant et l'aluminium a été évaluée pour assurer une perte minime d'aluminium dans ces connecteurs. Les quatre thermocouples utilisés venaient tous du même fil; les différences de potentiel pouvant être liées aux différents fils ont donc été éliminées. Une liste plus complète des paramètres d'opération pris en compte est incluse dans leur rapport. Suivant toute l'information discutée, il est facile de déterminer que les tests complétés par Wilder et Elliot [24] ont une très haute validité et doivent donc absolument être utilisés dans l'obtention du modèle thermodynamique pour le système Al-Pb.

Des données expérimentales rapportées par Obenchain et Balzhiser [25] sont présentées dans l'article de McAlister [26]. Comme ces points ont été mesurés par analyse de l'alliage en fusion

décanté et équilibré, la validité de ceux-ci est douteuse. D'ailleurs leurs mesures sont placées du côté riche en plomb et sont plutôt dispersées. De ce fait leurs résultats ne seront pas utilisés pour l'évaluation du modèle thermodynamique.

Martin-Garin et Desré [27] sont parvenus à obtenir plusieurs points utiles pour identifier la lacune de miscibilité. Des valeurs d'entropie et d'enthalpie ont été obtenues par analyse électrochimique employant un mélange de KCl-LiCl avec une petite dose de AlCl₃. La méthode expérimentale n'est pas présentée dans leur article donc il est difficile de savoir si la validité de leurs résultats est prouvée. Des données de solubilité du plomb dans l'aluminium métallique liquide ont aussi été obtenues mais cette fois par analyse chimique du métal en fusion. Encore une fois, puisque la méthodologie de cette analyse n'est pas discutée, la validité de celle-ci ne peut être évaluée. Une troisième série de résultats est présentée dans leur article, celle-ci n'étant pas expliquée. On peut présumer que ces résultats ont été obtenus par l'analyse chimique du métal en fusion puisque les points présentés sur leur diagramme de phases coïncident bien avec ceux listés explicitement dans leur tableau de données. Tous les points présentés par Martin-Garin et Desré [27] sont en bon accord avec les points présentés précédemment. Du côté riche en plomb, les points présentés par Dardel [22] pointent vers une composition du point eutectique légèrement plus basse que celle déterminée par Martin-Garin et Desré [27]. Cependant, en prenant compte du fait que les échantillons pris par Dardel sous 660°C n'avaient pas atteint l'équilibre, les données présentées par Martin-Garin et Desré seront utilisables. En comparant les données recueillies par Davey [23], les deux tendances pointent vers des compositions de point eutectique légèrement différentes. À l'aide de ces deux ensembles de données on ne peut savoir quel article présente des meilleures données.

À la suite d'une analyse thermodifférentielle complétée par Predel et Sandig [28], des valeurs de solubilité ont été obtenues pour des températures inférieures à 1500°C. En comparant les données obtenues avant 1969 on peut s'apercevoir que les valeurs mesurées du côté riche en aluminium diffèrent clairement de la tendance décrite par les valeurs obtenues précédemment. En comparant les données obtenues par Yu et al. [15], dont la méthode sera décrite plus tard, on s'aperçoit aussi que les valeurs mesurées par Predel et Sandig [28] diffèrent hautement. Du côté riche en plomb, il y a un meilleur accord avec les autres données. Étant donné que ces résultats ne semblent pas être

valides, ceux-ci ne seront pas utilisés pour évaluer la courbe d'immiscibilité dans le modèle thermodynamique.

Une révision de l'ensemble du système a été complétée par Mondolfo [29] où plusieurs points ont été identifiés. Malheureusement la plupart des points présentés sur le diagramme de phases n'ont pas été cités convenablement. La validité de ces points ne peut donc pas être vérifiée. Sur le diagramme présenté, le point consolute est présent à une température de 1426°C et une composition de 63% atomique de plomb. En évaluant les diagrammes de phases conçus dans les années suivantes, comme par exemple l'évaluation complétée par Yu et al. [15] ainsi que celle complétée par Kim et Sanders [30], il est évident que ce point consolute est erroné. La composition maximale de plomb dans l'aluminium CFC à la température de fusion du plomb est aussi inscrite sur le diagramme. Comme expliqué, puisque ce point n'est cité nulle part, ni dans le texte, ni sur le diagramme, il est difficile de savoir si la valeur de composition maximale de 0,05 % poids Pb dans l'aluminium (0,0065 % atomique) est correcte. Les points présentés par Mondolfo [29] n'auront sûrement pas d'importance pour l'obtention du modèle thermodynamique.

McAlister [26] a effectué une révision des données thermodynamiques obtenues par plusieurs des auteurs énumérés plus tôt. Suivant les données obtenues, la solubilité L-L a été modélisée et la courbe décrivant la lacune de miscibilité a été ajustée. Quelques données discutant la solubilité S-L et S-S ont aussi été présentées pour décrire le système Al-Pb plus en profondeur. Une liste des données utilisées et donnée au tableau 2.4. McAlister indique que les données de Campbell et Ashley [21] ainsi que celles de Predel et Sandig [28] ont été exclues car elles semblaient être aberrantes. Les données de Davey [23] sous le point de fusion de l'aluminium ont été exclues pour la raison expliquée plus tôt. Les données de Bauer [19] n'ont pas été mentionnées et donc n'ont pas été utilisées lors de l'ajustement de la courbe. McAlister [26] a employé le modèle de Bragg-Williams et donc ne peut pas bien représenter la démixtion du plomb avec l'aluminium. Même si le point consolute évalué par McAlister semble aberrant, le point monotectique et le point eutectique semblent en bon accord avec le reste des données recueillies. Il se peut donc que l'erreur d'approximation liée au point consolute ait été causée par l'extrapolation incorrecte de la pente de la courbe aux plus hautes températures.

Tableau 2.4 Données utilisées pour l'optimisation du système Al-Pb à la suite de l'évaluation critique des données.

Auteurs	Méthode expérimentale	McAlister	Yu, Sommer et Predel	Kim et Sanders	Présente optimisation
Kempf et Van Horne [17]	Analyse thermique et analyse des métaux fusionnés équilibrés	X	X	X	X
Claus et Herrmann [18]	Analyse des métaux fusionnés équilibrés	X	X	X	X
Bauer [19]	Analyse chimique		X		
Campbell et Ashley [21]	Analyse des métaux fusionnés équilibrés				
Dardel [22]	Analyse thermodifférentielle et analyse chimique	X		X	X
Schneider [20]	Non spécifié	X			
Davey [23]	Analyse des métaux fusionnés équilibrés		X		X
Wilder et Elliot [24]	Analyse par cellule électrochimique	X	X		X
Obenchain et Blazhiser [25]	Analyse des métaux fusionnés équilibrés		X	X	
Martin-Garin et Desré [27]	Analyse des métaux fusionnés équilibrés et Analyse par cellule électrochimique	X	X	X	X
Predel et Sandig [28]	Analyse thermodifférentielle	X			
Botor, Kapias et Edwards [31]	Analyse de la pression partielle		X		X
Yu, Sommer et Predel [15]	Méthode isobarique		X	X	X
Shim, Lee, Ha, Cho et Yoon [32]	Analyse des métaux fusionnés équilibrés				X

Botor, Kapias et Edwards [31] ont été parmi les premiers à compléter une collecte de données thermodynamiques pour le système Al-Pb en utilisant la méthode de torsion-effusion développée par Knudsen [33]. Cette méthode a été choisie car le plomb a une haute tension de vapeur comparativement à l'aluminium. Un seul point sur le diagramme de phases est explicitement présenté dans l'article et plusieurs données d'activité et de coefficient d'activité à 1054 K sont calculées. Ces données seront utiles pour la validation des paramètres d'interactions qui seront

calculés. Peu d'informations sont disponibles sur les sources d'erreur dans la méthodologie mais puisqu'un grand nombre de données ont été recueillies et que les résultats sont comparables à ceux obtenus par d'autre auteurs, on peut supposer que ces données sont valides. Elles seront donc utilisées dans la modélisation thermodynamique du système Al-Pb mais en leur attribuant peu de poids.

Suivant l'évaluation du système Al-Pb réalisée par McAlister [26], Yu et al. [15] ont effectué une optimisation de la courbe du liquidus du système en incluant des données obtenues expérimentalement à la suite de leurs tests en laboratoire. La méthode d'analyse isopiastique a été employée pour obtenir des points expérimentaux du côté riche en aluminium. Puisque, comme décrit plus tôt, la tension de vapeur du plomb est bien plus élevée que celle de l'aluminium, cette méthode permet une meilleure analyse de la courbe d'immiscibilité à de plus hautes températures. La description de leur méthodologie ne semble pas présenter de points aberrants et leurs résultats suivent bien la tendance des points obtenus par Claus et Herrmann [18]. Leurs points expérimentaux pourront donc être utilisés pour l'évaluation du système binaire Al-Pb.

Dans l'étude de Shim, Lee, Ha, Cho et Yoon [32], la méthode d'analyse chimique de l'alliage liquide a été employée pour analyser la solubilité du plomb dans l'aluminium à des températures allant jusqu'à 1200°C. Peu d'informations sont incluses sur la méthode d'analyse et les puretés des métaux utilisés pour l'analyse semblent inférieures à celles des auteurs précédents. Néanmoins, en comparant leurs résultats à ceux de Kempf et Van Horne [17] et ceux de Martin-Garin et Desré [27], la tendance présentée par les points de Shim et al. [32] du côté riche en aluminium est en bon accord. Étant donné que la technique utilisée par Shim et al. est la même que celle employée par ces deux auteurs, il est normal de voir un tel accord. Cependant, le point monotectique pointé par la tendance des points de Shim et al. est plus proche de celui pointé par Kempf et Van Horne [17], donnant donc plus de validité aux résultats obtenus par ces derniers auteurs. Du côté riche en plomb, les points obtenus par Shim et al. ont un gradient de courbe similaire mais pointent cependant vers une extrémité de lacune à une composition un peu plus élevée. Puisque Martin-Garin et al. ont mesuré des compositions sous la température de fusion de l'aluminium tandis que Shim et al. [32] n'en ont pas obtenu, il est difficile d'identifier si les points de Shim et al. du côté riche en plomb sont valides. Pour les raisons décrites, seulement les données du côté riche en aluminium seront utilisées dans le présent travail.

Kim et Sanders [30] ont aussi effectué une étude de la lacune de miscibilité suivant les données expérimentales de plusieurs auteurs. Ils ont comparé le point monotectique calculé par Yu et al. [15] ainsi que celui calculé par McAlister [26] à l'ajustement de la courbe complété dans leur analyse. Le point consolute a aussi été comparé de manière similaire. Comme le présentent les résultats de Kim et Sanders [30], les trois points monotectiques calculés sont en bon accord. En revanche, les trois points consolutes calculés indiquent que l'ajustement de la courbe complété par McAlister n'a pas donné des paramètres d'ajustement qui représentent bien le système binaire. En comparant les points consolutes obtenus par Yu et al. ainsi que ceux de Kim et Sanders, la composition et la température du point s'accordent de manière satisfaisante tandis que le point calculé par McAlister correspond à une température et une composition beaucoup plus élevées. Ceci peut être expliqué par le fait que l'ajustement de la courbe n'a pas été complété avec des données valides près du haut de la lacune de miscibilité comme obtenu par Yu et al., et donc l'évaluation du gradient de la courbe pour le haut de la lacune n'a pas pu être vérifiée correctement. Les données utilisées pour l'évaluation du système binaire sont données au tableau 2.4.

2.3.4 Systèmes Al-Bi, Al-Sn, Al-Mg-Bi, Al-Mg-Sn et Mg-Pb

Étant donné que les systèmes Al-Bi et Al-Sn sont évalués avec beaucoup de rigueur en utilisant la méthode CALPHAD par Paliwal et Jung [11] et Kang et Pelton [12] et que l'important pour ce travail est d'obtenir une meilleure modélisation surtout aux basses températures où l'étain et le bismuth peuvent se solidifier, il ne semble pas important de changer les paramètres d'interactions de ces systèmes binaires. De plus, le modèle MQM est employé, et avec raison car les additifs d'usinage ne forment pas de « molécules » et ont une forte démixtion avec l'aluminium.

Dans le cas des systèmes Al-Bi-Mg, Al-Mg-Sn et Mg-Pb, l'évaluation critique par Jung et Kim [14], Kang et Pelton [12] ainsi que Paliwal et Jung [11] est satisfaisante.

2.4 Théorie des calculs de DFT

Comme expliqué précédemment, les calculs de DFT peuvent être employés pour obtenir des données thermodynamiques manquantes pour des systèmes multi-composants. La DFT, *Density Functional Theory*, est une méthode de calculs atomistiques basée sur des principes quantiques qui permet de résoudre la densité électronique d'un système. En décrivant les propriétés électroniques

des éléments requis dans ces calculs – dans notre cas l'aluminium, le bismuth, l'étain et le plomb – tels les fonctions d'ondes des électrons ainsi que la densité électronique de ceux-ci, un modèle de la densité électronique du système peut être obtenu. [34]

Par exemple, pour calculer l'enthalpie de mélange à dissolution infinie du plomb dans l'aluminium, une matrice de 500 atomes d'aluminium à l'état CFC a été construite. Ensuite, un atome de plomb est introduit dans la matrice. En calculant la densité électronique à l'état pur de l'aluminium et celle calculée avec un atome de plomb remplaçant un des 500 atomes d'aluminium, la différence en densité électronique totale des deux états permet de calculer le changement d'énergie par l'introduction d'un atome de plomb. Cette énergie représente l'enthalpie de mélange car c'est l'énergie cinétique absorbée ou relâchée par les atomes [34].

La complexité de la méthode DFT est de bien estimer les densités électroniques des atomes indépendants des métaux utilisés pour former la matrice ainsi que la fonction d'onde des électrons des atomes. Dans le cas du bismuth par exemple, l'état CFC n'est pas trouvé naturellement. Cet état doit être imposé en présumant quelques hypothèses qui sortent du cadre de recherche de ce travail. On peut donc comprendre pourquoi dans les systèmes tels Al-Bi, la DFT permet une première approximation seulement de l'enthalpie de mélange de ce système.

2.5 Températures atteintes lors de l'usinage

La température atteinte à l'interface pièce-outil dépend de plusieurs facteurs. Pour une même vitesse de coupe à une force plus élevée, l'augmentation de la friction causera une augmentation de la température. L'utilisation d'un liquide refroidissant peut aider à refroidir la pièce et du même coup aider également à déplacer les copeaux créés par l'usinage. La taille de la pièce à usiner influence aussi le transfert de chaleur du site d'usinage vers le reste du bloc. Pour un plus grand bloc, une vitesse et une force de coupe supérieures peuvent être appliquées. Compte tenu de ces différents facteurs, il est essentiel de connaître la température atteinte à l'interface pièce-outil afin de prédire quels composés seront formés pour un certain alliage de décolletage.

Schulz [35] a complété une des premières revues des températures normalement atteintes lors de l'usinage de plusieurs alliages. Sur la figure 2.4, on peut y voir que pour l'aluminium, représenté par la courbe « *non-ferrous metals* », une augmentation de la vitesse de coupe réduit la température

à l'interface pièce-outil. Une raison possible de ce phénomène pourrait être le fait que lorsqu'une vitesse d'usinage plus élevée est employée, la vitesse de coupe augmente la friction à l'endroit de l'usinage et donc augmente la température localement. Cette température résulte en de l'énergie transmise dans la matrice lors de l'usinage, permettant donc aux fissures de se propager plus facilement. Il s'ensuit un usinage plus facile.

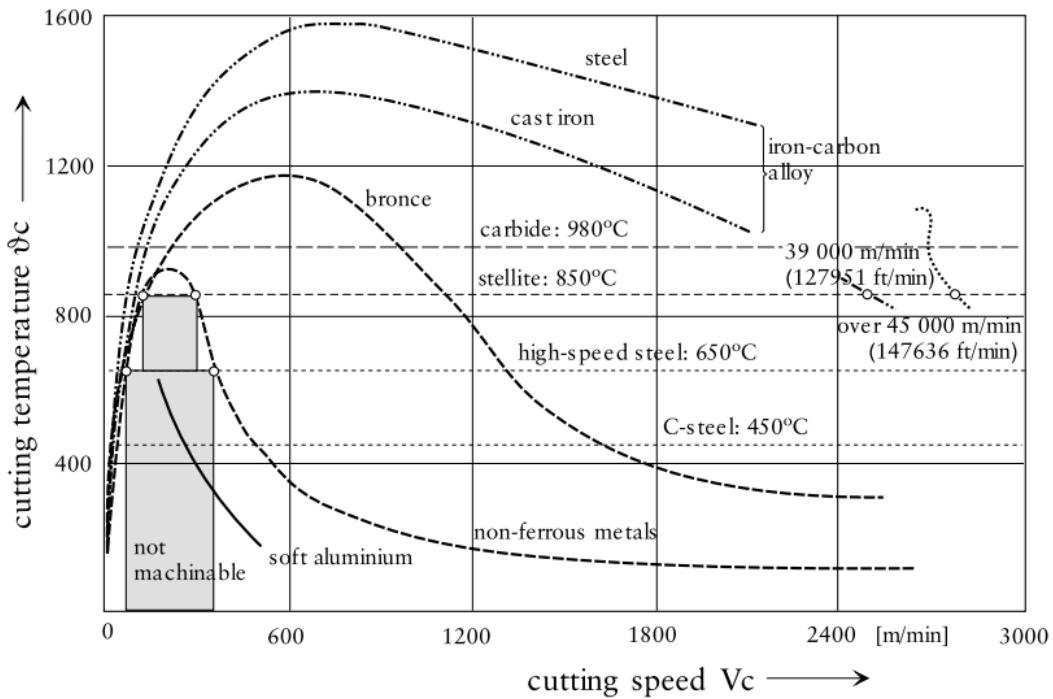


Figure 2.4 Corrélation entre la vitesse d'usinage et la température atteinte lors de l'usinage de plusieurs métaux. La courbe « *non-ferrous metals* » est utile dans le cas de l'aluminium © Schulz 1999 [35]. Reproduit avec autorisation.

Strenkowski et Moon [36] ont construit un modèle mathématique pour prédire les températures atteintes lors du chariotage d'une pièce d'alliage AA6061-T6 et ont ensuite validé leur modèle par méthode expérimentale. Ce modèle bidimensionnel calcule la température de l'outil de coupe ainsi que la température de l'alliage en se basant sur des propriétés physiques de l'alliage et de l'outil telles que la capacité calorifique et la conductivité thermique. Des vecteurs de transfert thermique et de forces appliquées par l'outil sont utilisés pour calculer des courbes isothermes démontrant la distribution de température dans la pièce usinée ainsi que dans l'outil de coupe. Afin de valider leur modèle, un thermocouple a été employé permettant de mesurer la température en connectant

l'outil de coupe en circuit avec la pièce à usiner, comme présenté à la figure 2.5. Puisque la température d'usinage est dépendante de la force de coupe et de la vitesse de coupe, ces auteurs ont vérifié la validité de leur modèle avec un angle de coupe de 0° et 30° , une vitesse de coupe de 0.25 à 3.0 m/sec et une profondeur de coupe de 0.127mm et 0.0635 mm. La comparaison des résultats est présentée au tableau 2.5.

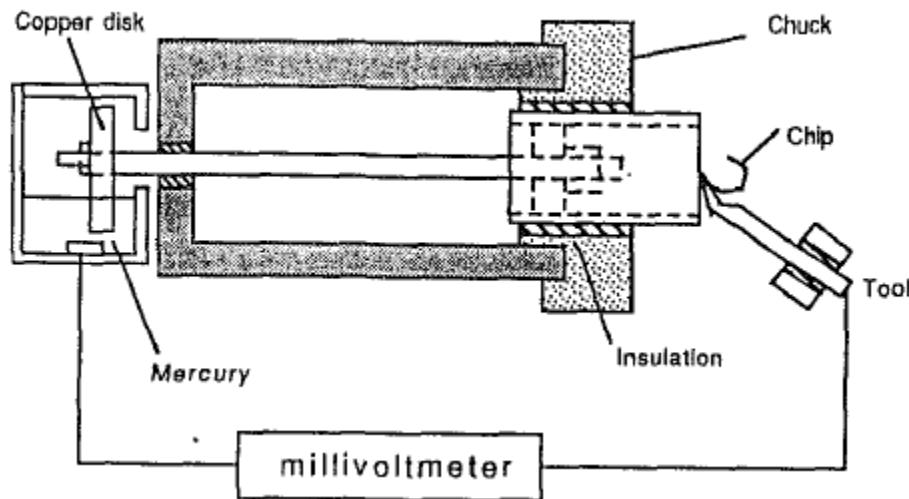


Figure 2.5 Outil employé par Strenkowski et Moon © (1990) pour mesurer la montée en température lors du chariotage d'une pièce d'aluminium. Reproduit avec autorisation.

Tableau 2.5 Comparaison des températures de coupe prédites par le modèle de Strenkowski et Moon [36] avec les températures expérimentales mesurées. T_M représente la température prédite par le modèle et T_E la température expérimentale obtenue à l'aide de l'outil présenté à la figure 2.5.

Angle de l'outil ($^\circ$)	0
Profondeur de coupe (mm)	0.127

Vitesse de coupe (m/sec)	T_E ($^\circ$ C)	T_M ($^\circ$ C)	$(T_E - T_M)$ ($^\circ$ C)	$(T_E - T_M) / T_E$
0.25	160	141	19	12%
0.5	258	233	25	10%
1.0	349	349	1	0%
1.5	416	389	27	6%
2.5		459		

Angle de l'outil (°)	30
Profondeur de coupe (mm)	0.0635

Vitesse de coupe (m/sec)	T _E (°C)	T _M (°C)	(T _E -T _M) (°C)	(T _E -T _M) / T _E
0.25	110	128	-18	-16%
0.5	167	159	8	5%
1.0	225	211	14	6%
1.5	258	245	13	5%
2.5	299	297	2	1%
3.0	311	314	-3	-1%

Leurs résultats démontrent et valident l'effet de l'angle de coupe sur la température d'usinage. Leur modèle est plus précis pour les vitesses de coupe plus élevées. Puisqu'une vitesse de coupe plus élevée est constamment recherchée pour minimiser le temps d'usinage et donc augmenter la productivité, ce modèle s'avère être assez précis pour prédire la température d'usinage. Basé sur ce fait, la température maximale de 416°C et la température minimale de 160°C mesurées lors de leurs expériences pourraient être utilisées pour connaître la gamme de température atteinte lors du chariotage de l'aluminium.

Stephenson et Ali [37] ont obtenu des résultats pour les températures de chariotage continu et interrompu sur l'alliage AA2024 à l'aide de thermocouples et de mesures infrarouges. À une vitesse de coupe de 1.36 m/s, semblable aux vitesses testées par Strenkowski et Moon [36] et à une profondeur de coupe de 0.333 mm, la température de la pièce usinée a été mesurée à environ 280°C pour le chariotage continu. Quant aux tests de chariotage interrompu, pour la même vitesse de coupe et une profondeur de coupe de 0.262 mm, une température moyenne de 260°C pour un cycle de 0.0375 secondes de coupe et 0.0067 secondes de repos a été mesurée. La dernière mesure en chariotage interrompu pour la même vitesse de coupe, à une profondeur de coupe de 0.315 mm et un cycle similaire au premier test interrompu, a montré une température de coupe d'environ 260°C.

Une étude complétée à l'École de Technologie Supérieure par Zaghbani et Songmene [38] a permis de prédire des températures d'usinage atteintes par fraisage. Leur modèle prédit la température d'usinage par la force exercée par la fraise et ce mesurée par un dynamomètre relié à leur machine d'usinage. Les températures prédites sont similaires à celles de Strenkowski et Moon [36]. Cependant, la méthode d'usinage étant différente, une légère disparité en température s'affiche

dans leurs prédictions. Par un dosage précis entre la mesure de force et celle prédictive, leur modèle a déterminé que pour l'alliage AA6061-T6, des températures pouvant avoisiner 270°C et des températures avoisinant 430°C pour l'alliage AA7075-T6 peuvent être atteintes. Ces tests ont été complétés à une vitesse de coupe de 10 m/sec.

Dasch et al. [8] ont complété des expériences sur l'effet des métaux étain, plomb et bismuth sur l'usinabilité de pièces d'aluminium de fonderie de type B319, alliage similaire à la famille AA4000. À la suite de leurs tests, ils ont découvert que l'ajout de ces métaux permet de diminuer la température atteinte lors des opérations de perçage. La faible addition en plomb des alliages testés, 0.17% massique, permettait de réduire la température d'opération d'environ 300°C. Comme présenté dans leur rapport et soutenu par plusieurs autres chercheurs, puisque la température de fusion des additifs d'usinage est relativement basse une température plus élevée apportée par un perçage plus rapide pourrait améliorer l'usinabilité des alliages. Avec certains paramètres une température de 465°C a été mesurée.

Avec les différentes températures d'usinage trouvées à travers la littérature, une gamme de température entre 150°C et 450°C sera employée pour créer l'outil d'évaluation d'usinage développé au chapitre 5.

2.6 Modélisation de l'usinabilité de l'aluminium

Zander et Sandström [39] ont élaboré un modèle pour évaluer l'usinage des alliages d'aluminium. L'usinabilité, la résistance à la corrosion et la soudabilité sont prédictives selon des équations empiriques indépendantes. Utilisant le logiciel ThermoCalc [40], un logiciel similaire à FactSage, ainsi que la base de données TTAl5 [41], la fraction massique de chacun des éléments d'alliages est imposée.

Le modèle de Zander et Sandström [39] est basé sur l'équation suivante

$$MAA = 2.3 + 0.024 \cdot HV + 1.9 \cdot (Bi + Pb) + 0.0035 \cdot \lambda - 0.019 \cdot A_5 \quad (2.2)$$

MAA est l'indice d'usinabilité, HV représente la dureté de l'alliage sur l'échelle Vickers, Bi et Pb sont les fractions massiques du bismuth et du plomb, λ est la conductivité thermique de l'alliage et A_5 est le facteur d'elongation de l'alliage.

Selon la documentation de ThermoCalc dans la base de données TTAl5 utilisée pour les propriétés chimiques des alliages, les réactions entre le plomb et le bismuth avec les autres éléments d'alliages ne sont pas modélisées. Puisque ces deux éléments peuvent potentiellement réagir dans l'alliage d'aluminium, il se peut que la fraction massique initiale de ces deux éléments diminue légèrement selon la quantité des autres métaux d'alliage. Ce problème sera résolu dans la présente recherche car les réactions entre les métaux d'alliages (Fe, Mg, Mn, Si et Zn) avec les additifs d'usinage seront évaluées.

En comparant l'indice d'usinabilité obtenu par l'équation (2.2) avec les résultats de la base de données ALUSELECT [42] la prédiction de l'usinabilité des alliages est assez bien prédite avec une valeur de R^2 de 0,84. Malheureusement les données de la base de données ALUSELECT ne sont pas disponibles dans l'article écrit par Schönholzer [43] et donc le modèle élaboré par Zander et Sandström [39] ne peut pas être évalué dans ce rapport. Cependant, avec l'utilisation des propriétés mécaniques utilisées dans l'indice d'usinabilité, ceci aurait pu être un excellent ajout au modèle conçu dans la présente recherche.

CHAPITRE 3 APPROCHE DU PROBLÈME PRÉSENTÉ

3.1 Problématique

Le projet porte sur le développement et l'utilisation d'un modèle thermodynamique pour le système chimique Al-Pb-Bi-Sn-Mg-Cu-Si-Zn afin de mieux comprendre la distribution des éléments Pb-Bi-Sn dans la solution cubique face centrée (CFC), la solution liquide et les intermétalliques, lors de l'usinage des alliages d'aluminium. La technique CALPHAD, incluant des calculs de premier principe, sera utilisée.

Dans ce contexte, il est nécessaire pour un ingénieur de posséder un outil pour prédire ces deux types de réactions chimiques. Ce projet de recherche aura donc pour but de créer un tel outil. Le développement d'une base de données et de paramètres d'interaction à l'aide du logiciel FactSage [10] ainsi que quelques calculs de premier principe seront nécessaires afin de créer un outil complet pour remédier à ce problème industriel.

3.2 Hypothèses de recherche

1. Par l'amélioration d'une base de données thermodynamiques il sera possible de déterminer une gamme de composition en Mg, Bi, Pb et Sn d'un alliage de décolletage où la teneur en phase liquide est propice à l'usinage.
2. Le magnésium est un élément qui interagit fortement avec Pb, Bi, Sn et une analyse de son impact doit être faite, dont la formation de la phase liquide et d'intermétalliques à base de magnésium.
3. Puisque le plomb est historiquement plus utilisé que le bismuth et l'étain dans les alliages de décolletage, le plomb s'avérera plus efficace pour créer une phase liquide.
4. Plus la température locale d'usinage augmente, plus la portion de liquide dans les alliages d'usinage augmentera.
5. Selon les règles de Hume-Rothery, l'étain sera l'additif d'usinage ayant la plus grande solubilité dans l'aluminium et le plomb aura la plus petite solubilité dans l'aluminium.

6. Les données obtenues à partir des calculs de DFT permettront une évaluation supplémentaire de la teneur maximale des éléments Bi, Pb et Sn dans la phase CFC de l'aluminium.
7. La résistivité électrique mesurée des additifs d'usinage pourra être utilisée pour élaborer une limite maximale de leur teneur dans l'aluminium CFC.
8. La proportion de phase liquide typique pour les alliages d'usinage pourra être évaluée à l'aide d'un calcul d'équilibre de phases selon le pourcentage des additifs d'usinage ajouté dans des alliages typiquement employés à des fins d'usinage, tels AA2028, AA2012, AA6020, AA6040, AA7032 et AA7060.
9. La proportion de phase liquide sera la phase primaire employée pour évaluer l'usinabilité des alliages d'aluminium car cette phase est limitée par la teneur en additifs d'usinage. Dans le cas de la formation des intermétalliques Mg_3Bi_2 , Mg_2Pb et Mg_2Sn , puisqu'ils ont une très forte chance de se former à cause de l'affinité entre le magnésium et les additifs d'usinage, ils seront toujours formés dans les alliages d'aluminium. Néanmoins, il pourrait être pratique de calculer leur teneur dans le cas où cette hypothèse serait réfutée.
10. Une plus forte teneur en intermétalliques diminuera l'usinabilité puisque la liaison entre le magnésium et les additifs d'usinage est plutôt forte. Ceci est supposé parce que leur affinité est grande et la propagation d'une fissure à travers ces composés serait plus difficile que dans la phase CFC.

3.3 Objectifs visés

Voici les objectifs de cette recherche :

Général :

1. Construire une base de données thermodynamiques pour les alliages permettant d'améliorer la conception des alliages de décolletage d'aluminium en décrivant le comportement énergétique de chaque phase pouvant se former dans les conditions d'équilibre.

Spécifiques :

1. Estimer et modéliser la solubilité des éléments Pb, Bi, Sn dans la solution solide Al-CFC

2. Améliorer la description thermodynamique des solutions liquides Al-Mg-X (X = Pb, Bi, Sn);
3. Évaluer l'impact du magnésium sur la quantité de liquide formé et la distribution des éléments Pb, Bi, Sn entre les solutions CFC, le liquide et les intermétalliques, selon les températures d'usinage.

3.4 Méthodologie

En premier lieu, à l'aide de la méthode CALPHAD, l'optimisation du système binaire Al-Pb pour l'état liquide et l'état solide devra être effectuée car c'est pour ce système qu'il manque le plus de données. À l'aide de données de résistivité pour les systèmes Al-Bi et Al-Pb, une première estimation de la teneur maximale des additifs d'usinage dans la phase CFC sera déduite. Ensuite des données obtenues à l'aide de calculs de DFT pour la teneur maximale en bismuth, plomb et étain permettront d'obtenir plus de données sur l'état solide des systèmes binaires Al-Bi, Al-Pb et Al-Sn car ce sont trois systèmes ayant été négligés lors des évaluations précédentes. Une comparaison des teneurs prédites selon le modèle MQM utilisé avec le modèle BW sera aussi faite pour voir l'amélioration de l'utilisation du modèle MQM. Avec les données thermodynamiques classiques, les données de résistivité électrique et les paramètres d'interactions déduits de la DFT, les paramètres d'interactions à l'état solide pour les systèmes Al-Pb, Al-Sn et Al-Bi et à l'état liquide pour le système Al-Pb seront optimisés.

Suivant l'optimisation des paramètres d'interactions binaires, des données de diagrammes de phases pour les systèmes ternaires Al-Bi-Pb, Al-Bi-Sn et Al-Pb-Sn seront utilisées pour paramétriser la phase liquide de ces systèmes. La paramétrisation d'interactions simples de ces systèmes ternaires et la sélection d'un modèle géométrique, concept qui sera introduit dans le chapitre 4, seront réalisés pour les trois systèmes ternaires.

Une fois que les paramètres d'interactions binaires et ternaires seront appliqués avec ceux précédemment déduits pour les systèmes Al-Mg-Bi, Mg-Pb et Al-Mg-Sn, un outil permettant d'évaluer la proportion de phase liquide et en intermétalliques des alliages de décolletage sera développé. L'impact du magnésium sur les alliages de décolletage pourra ensuite être quantifié.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: STUDY OF THE SOLUBILITY OF PB, BI AND SN IN ALUMINUM BY MIXED CALPHAD/DFT METHODS: APPLICABILITY TO ALUMINUM MACHINING ALLOYS¹

Laurent Pilote, Aïmen E. Gheribi, Patrice Chartrand²

Department of Chemical Engineering - Polytechnique Montréal, Box 6079, Station Downtown, Montréal, QC, Canada

4.1 Abstract

The aim of this work is a formulation of a thermodynamic model for the development of new aluminum machining alloys. The three additives Bi, Pb and Sn have proven to help machining. Hence, a review of the literature showed that the liquid phase equilibria and thermodynamic data for the three binary systems Al-Bi, Al-Pb and Al-Sn is very thorough but the limited information for the FCC solution required the use of Density Functional Theory (DFT) to predict thermodynamic data. The partial heat of mixing of these three machining additives in Al(FCC) are obtained and the results helped to improve the thermodynamic model using the CALPHAD method. It was shown that for all three binary systems, the thermodynamic data obtained at three fixed compositions and that obtained for a very dilute solution gave different enthalpy curves. The thermodynamic model was used to compute the ternary systems Al-Bi-Pb, Al-Bi-Sn and Al-Pb-Sn and small adjustable parameters were added to reproduce the literature data.

Keywords: Aluminum alloys, Aluminum machining, Thermodynamic modelling, Solubility limits, Density Functional Theory

¹ Publié dans le journal CALPHAD (2018), 61, 275-287

² Corresponding author: E-mail address: patrice.chartrand@polymtl.ca Tel.: 514-340-4711 (4089)

4.2 Introduction

Aluminum alloys are important to the aeronautical sector due to their good mechanical properties, light weight and relatively low price. Extensive machining is often employed to produce complex pieces that cannot be forged. Aluminum being a ductile metal, machining additives such as lead, bismuth and tin help to reduce the length of the chips produced during the machining process, resulting in an increased productivity. However, as stronger regulations are imposed on the content of lead in materials, a reduction of lead levels or its complete replacement are necessary in machining alloys. Research in the domain of machining alloys shows that [44] bismuth, and particularly tin, produce the desired reduced chip length whilst being more environmentally acceptable.

When manufacturing aluminum pieces, a large portion of the initial ingot mass is removed by the machining processes. This mass of aluminum needs to be recycled, either in house or sold on the market. These chips still hold value and knowing how they can change the chemical composition of the recycled alloys produced is of great importance when predicting the mechanical properties of the final product.

Existing research on the phase equilibria and thermodynamic properties of the binary Al-Bi, Al-Pb and Al-Sn systems has investigated almost exclusively interactions involving the liquid phase. The solubility limits of Pb, Sn and Bi in Al(FCC) are not well established and can impact the required amounts of these solutes to obtain the desired lubricant effect during machining. A thermodynamic model giving the activity coefficients of Pb, Bi and Sn in Al(FCC) can help the optimization of the required amounts of these additives by predicting the solubility limits of these elements in Al(FCC) and their tendency to form intermetallic phases with major alloying elements such as Mg, Mn, Si and Cu. However, a limited amount of data regarding the solubility limits of Pb, Bi and Sn in Al(FCC) can be found throughout the literature. Most of the authors have assumed that the solubility limits in aluminum is not significant. However, as the amounts of Pb, Bi and Sn should ideally be reduced in future alloys this solid solubility limit becomes quite important. It is known that the best way to ease machining is to allow a certain amount of these breaking agents to exsolve from aluminum promoting a liquid phase and weakening the metallic bonding between grains when the machining processes locally increase the temperature.

In this paper, we will use the CALPHAD technique and Density Functional Theory (DFT) to obtain the variation with temperature of the solubility limits of Bi, Pb and Sn in Al(FCC), by estimation of their mixing properties. The enthalpy of mixing at 0 K can be calculated using first principles electronic structures based on DFT. Excess entropy can then be derived from the very limited solubility data, usually available only near the melting point of aluminium. This will allow for a first evaluation of the solid phase solubility of M (M = Bi, Pb and Sn) in Al(FCC). Unfortunately, the excess entropy of the solid solution cannot be evaluated by DFT here as these evaluations require a lot of calculation time. The calculations will be performed on numerical cells of 500 atoms in size at different compositions of the solute metals Bi, Pb and Sn with Al. The infinite dilution partial molar enthalpies ($\Delta\bar{H}_\infty$) on both sides of the binary systems will be calculated. Additionally, the enthalpy of mixing of the solid FCC solution will be calculated with the same DFT approach for compositions of 25%, 50% and 75% molar Bi, Pb and Sn. Then, these two results will be compared to determine if both methods are satisfactory to obtain solid solubility data.

The CALPHAD method [45] will then be applied to obtain a complete thermodynamic description of the system, complementing the experimental data obtained from the literature with our enthalpy data generated via DFT simulations. The model will be used to further improve the FactSage databases [10]. It will be shown in this article that the DFT derived results compare well with the available experimental phase equilibria and thermodynamic data, with the use of reasonable excess entropic terms for the FCC solid solution.

4.3 Thermodynamic and phase equilibria data

Much of the phase equilibria and thermodynamic data for the systems currently evaluated are related to the liquid phase or solid-liquid equilibria. Little attention has been put on the solubility limits of Bi, Pb and Sn in Al(FCC). To ensure a correct fit of the systems for all temperatures, a review of the thermodynamic modeling of the liquid phase is completed in the present article. DFT calculations will further improve the evaluation of the molar enthalpy of mixing of the Al(FCC) solutions of the binary systems.

As Pb has been used to improve the machinability of aluminum alloys, the Al-Pb binary system was the first system to be critically evaluated. This binary system has the most phase equilibrium

and thermodynamic data and therefore will be the basis to test the validity of the DFT calculations. The thermodynamic models for the Al(FCC) and liquid solutions had to be revised as the previous fit to the thermodynamic and phase equilibria data could be improved. The Gibbs energy terms for the pure components were obtained from Dinsdale [46].

4.3.1 Binary solutions

4.3.1.1 Al-Pb liquid state data and optimization

Several authors measured and published thermodynamic and phase equilibrium data for the Al-Pb liquid phase: Heycock and Neville [47] were the first authors to identify the lowering of the melting point of lead with a small addition of aluminum. Kempf and Van Horne [17] identified the monotectic temperature and composition (0,2% at. At 931 K) of this binary system by using a thermal analysis and an analysis of the settled melt. Their electrical resistivity data allowed them to obtain the first approximate of the solid solubility of lead in Al(FCC). Claus and Hermann [18] obtained phase equilibria by completing a chemical analysis of settled melt. Dardel [22] completed a chemical analysis of the melt using DTA obtained data for the lead-rich side of the phase diagram, but only the data above the melting temperature of aluminum are acceptable, as the results obtained below this temperature were suspected of not having achieved equilibrium before the analysis was completed. Davey [23] used an analysis of the settled melt to obtain data for the lead-rich side of the phase diagram. A calorimetric investigation of the liquid phase of this system was completed by Wittig and Keil [48]. Wilder and Elliot [24] were the first to make use of an electromotive force (EMF) apparatus to obtain some precise miscibility gap data. They were also the first to identify thermodynamic data for this system. Using the same analysis method and an analysis of the settled melt, Martin-Garin and Desré [27] obtained data on both the aluminum-rich and lead-rich sides of the phase diagram. Predel and Sandig [28] obtained both thermodynamic and phase equilibrium data for this system by means of DTA on the miscibility gap. However, their phase equilibria data do not follow the general trend obtained from the other authors and hence were rejected in the present evaluation. Botor, Kapias and Edwards [31] were the first to derive liquid state activity data using the vapor pressure analysis. Two points for the phase diagram were also determined. Yu, Sommer and Predel [15] obtained molar enthalpy of mixing of solution by the means of the isopiestic method. Shim et al. [32] were the last authors to obtain phase equilibrium data for the

system using the analysis of settled melt method. All other data found in the literature [19-21, 25] were found to be non-satisfactory for this evaluation of the binary system.

A first evaluation of the Al-Pb phase diagram was obtained by Mondolfo [29]. A thermodynamic model was then constructed by McAlister [26] but lacked the short range order (SRO) as required for this system because it used the Bragg-Williams (BW) model. Two other BW model evaluations were completed but gave unsatisfactory results [16, 30].

4.3.1.2 Al-Pb solid state data and optimization

Kempf and Van Horne [17] were the only authors to obtain data for the Al(FCC) solution in both the Al-Bi and the Al-Pb systems. Using a method first used by Fink and Willey [49], the electrical resistivity of a piece of the binary alloys was measured at 573 K, 860 K, 883 K and 910 K. This electrical resistivity was then used to calculate the maximum solubility limits of Bi and Pb in Al(FCC) used in this work to evaluate the position of the solvus.

However, the method used by [17] to obtain the correlation between the electrical resistivity data and the solubility limit was unclear. Looking at the article by [17] and the one from [49], in both cases the methodology to obtain the curve of best fit was not described. Their methodology was guessed from the graph presented in the articles. From the description given in the articles, the data obtained for the electrical resistivity of the alloys were obtained from specimens equilibrated for a long period of time at the four temperatures: 573 K, 860 K, 883 K and 910 K. Once the specimens were equilibrated, they were quenched and the solid alloy resultant from the quench was tested at room temperature to measure the electrical resistivity and therefore the solid solubility of Pb in Al. One thing that is clear from the articles is that at the boundary where the alloy goes from a single phase to a two phase region, there is a sudden jump in the electrical resistivity. This jump in electrical resistivity can be used to determine the solid solubility limit. A source of error from the presented articles is that the tests were completed at room temperature, therefore 298 K was assumed for the measurement of the electrical resistivity of pure Al and pure Pb, which are the reference points to obtain the electrical resistivity of the two phase region.

Matthiessen's rule can be used to describe the electrical resistivity of an alloy. It is based on the substitution defects present in the metal or the alloy evaluated [50]. Without knowing the crystallographic structure of the Al-Pb alloy used for the electrical resistivity tests, it is difficult to

ascertain that the electrical resistivity obtained in the experiments conducted by Kempf and Van Horne is accurate. Consequently, we must assume that the electrical resistivity and therefore the phase equilibria data have a certain error. Even though the predicted solid solubility is minute, this may impact the choice of the fitting parameter.

First, the electrical resistivity data from [17] were graphed against the mass fractions as presented in their article. Following the method from [49], an average electrical resistivity for the two-phase region is plotted as shown by the horizontal solid line shown in figure 4.1. To obtain a relationship between the mass fraction in the alloy and the electrical resistivity, equation (4.1) was used following a parallel model to calculate the electrical resistivity of the alloy.

$$\rho_{alloy}(T) = \Phi_{Al}(T) \cdot \rho_{Al}(T) + \Phi_{Pb}(T) \cdot \rho_{Pb}(T) \quad (4.1)$$

Φ_{Al} and Φ_{Pb} are the volume fractions of Al and Pb, ρ_{Al} and ρ_{Pb} are the electrical resistivities of Al and Pb obtained at the experimental measurement temperature (298 K). ρ_{alloy} is the electrical resistivity of the alloy. The data used to calculate values for equation (4.1) is given in table 4.1.

Table 4.1 Physical properties for Al and Pb used to calculate the alloy electrical resistivity using equation (4.1)

	Molar volume (m^3/mol)	Electrical resistivity at 298 K ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Al	9.99×10^{-6}	2.70
Pb	1.83×10^{-5}	21.15

Two datasets on the electrical resistivity of pure aluminum are utilised here: results from [17] at 298 K and from Desai, James and Ho [51]. As for the electrical resistivity of pure Pb, since there is no data presented in the article by Kempf and Van Horne [17], the electrical resistivity presented in the CRC Handbook of Chemistry and Physics [52] is used. Utilising the electrical resistivity data for pure aluminum, two curves were plotted following equation (4.1). The intersections between the horizontal line representing the average electrical resistivity of the alloy in the two-phase region and the two diagonal lines representing the fit from equation (4.1) with the two different electrical resistivity data ($\rho_{Al}(T)$ and $\rho_{Pb,T}(T)$) are shown in figure 4.1. With the two coordinates for the

intersections, the mass fractions were converted into molar fraction and error bars are used for the optimisation.

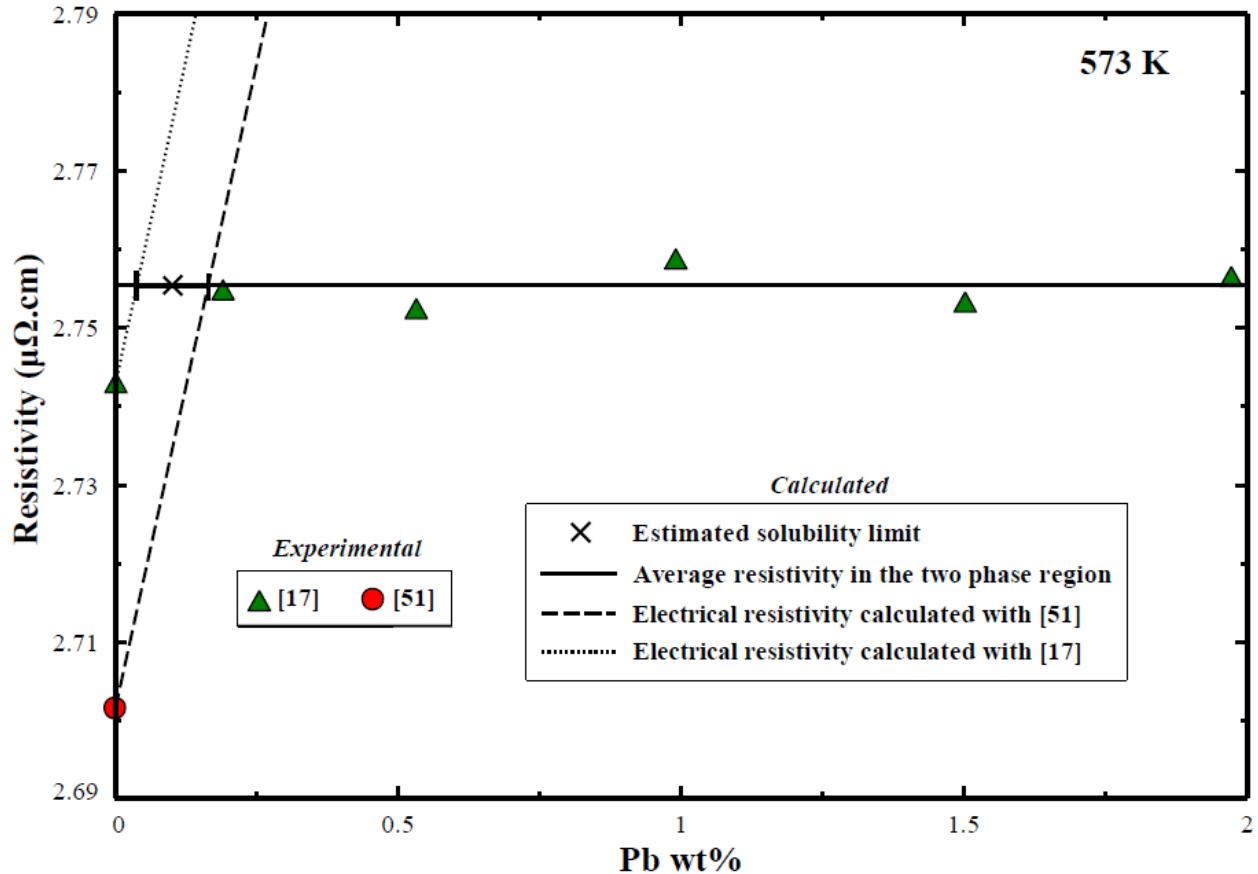


Figure 4.1 Electrical resistivity data obtained by Kempf and Van Horne [17] for an Al-Pb alloy obtained after quenching from a temperature of 573 K. (▲) Electrical resistivity data from the experiments of [17]. (●) Electrical resistivity of pure Al from [51]. (X) Calculated solubility limit of the Al-Pb system in the solid phase at 573 K along with the error bar in bold (between the dashed and dotted lines). The black horizontal line represents the average electrical resistivity for the alloy in the two-phase region. The dashed diagonal line represents the fit of equation (4.1) with the data from [51]. The dotted line represents the fit with the data from [17].

Following the same method for the other temperatures presented in the article by Kempf and Van Horne [17], the solvus line X-T coordinates were obtained and the corresponding error values were calculated. Table 4.1 summarises the calculated solvus data. Figures 4.2-4.4 show the other graphs

using the same methodology as what was described for the electrical resistivity vs composition at 573 K.

Table 4.2 Summary of the derived solvus data obtained from the electrical resistivity data given by Kempf and Van Horne. The data are plotted as (X) on figures 4.1-4.4

Temperature (K)	Pb wt%	Error	Pb molar frac.	Error
910	1.453×10^{-1}	$\pm 5.825 \times 10^{-2}$	1.894×10^{-4}	$\pm 7.594 \times 10^{-5}$
883	1.171×10^{-1}	$\pm 5.656 \times 10^{-2}$	1.527×10^{-4}	$\pm 7.381 \times 10^{-5}$
860	1.139×10^{-1}	$\pm 5.343 \times 10^{-2}$	1.486×10^{-4}	$\pm 6.972 \times 10^{-5}$
573	1.004×10^{-1}	$\pm 6.216 \times 10^{-2}$	1.310×10^{-4}	$\pm 8.109 \times 10^{-5}$

In figures 4.1-4.4, we can see that the error for the derived data is large. The electrical resistivity of pure Al obtained from [51] changes according to the measurement temperature. As the electrical resistivity from [17] is assumed to be room temperature (298 K), this will impact the predicted alloy electrical resistivity calculated using equation (4.1). Therefore, not knowing the exact temperature from the experiments by Kempf and Van Horne caused the error to be quite large. Also, as the experiments are old, the measurements are not as accurate as what can be obtained at the time this paper is written, therefore perhaps further enlarging this error.

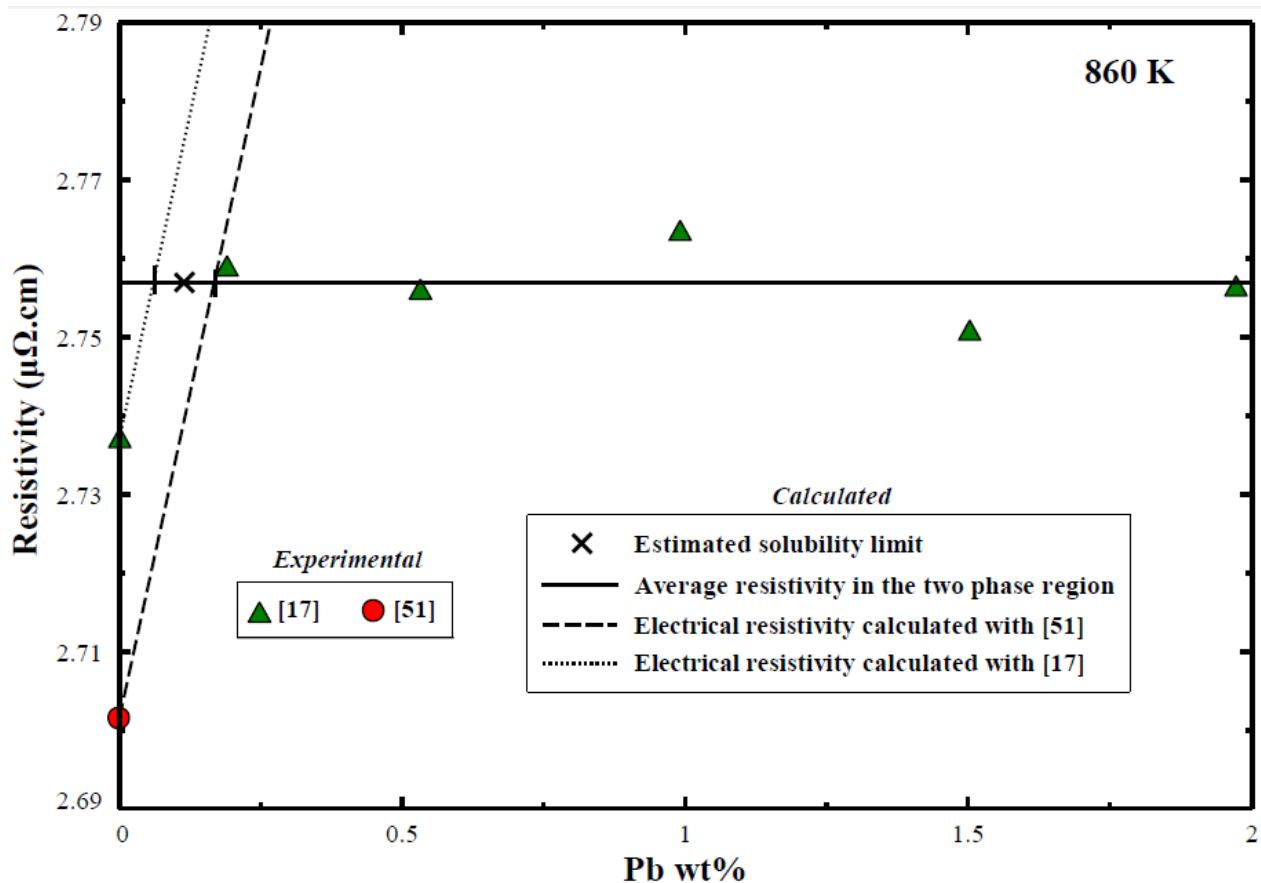


Figure 4.2 Electrical resistivity data obtained by Kempf and Van Horne [17] for an Al-Pb alloy obtained after quenching from a temperature of 860 K. (▲) Electrical resistivity data from the experiment of [17]. (●) Electrical resistivity of pure Al from [51]. (✗) Calculated solubility limit of the Al-Pb system in the solid phase at 860 K along with the error bar in bold (between the dashed and dotted lines). The black horizontal line represents the average electrical resistivity for the alloy in the two-phase region. The dashed diagonal line represents the fit of equation (4.1) with the data from [51]. The dotted line represents the fit with the data from [17].

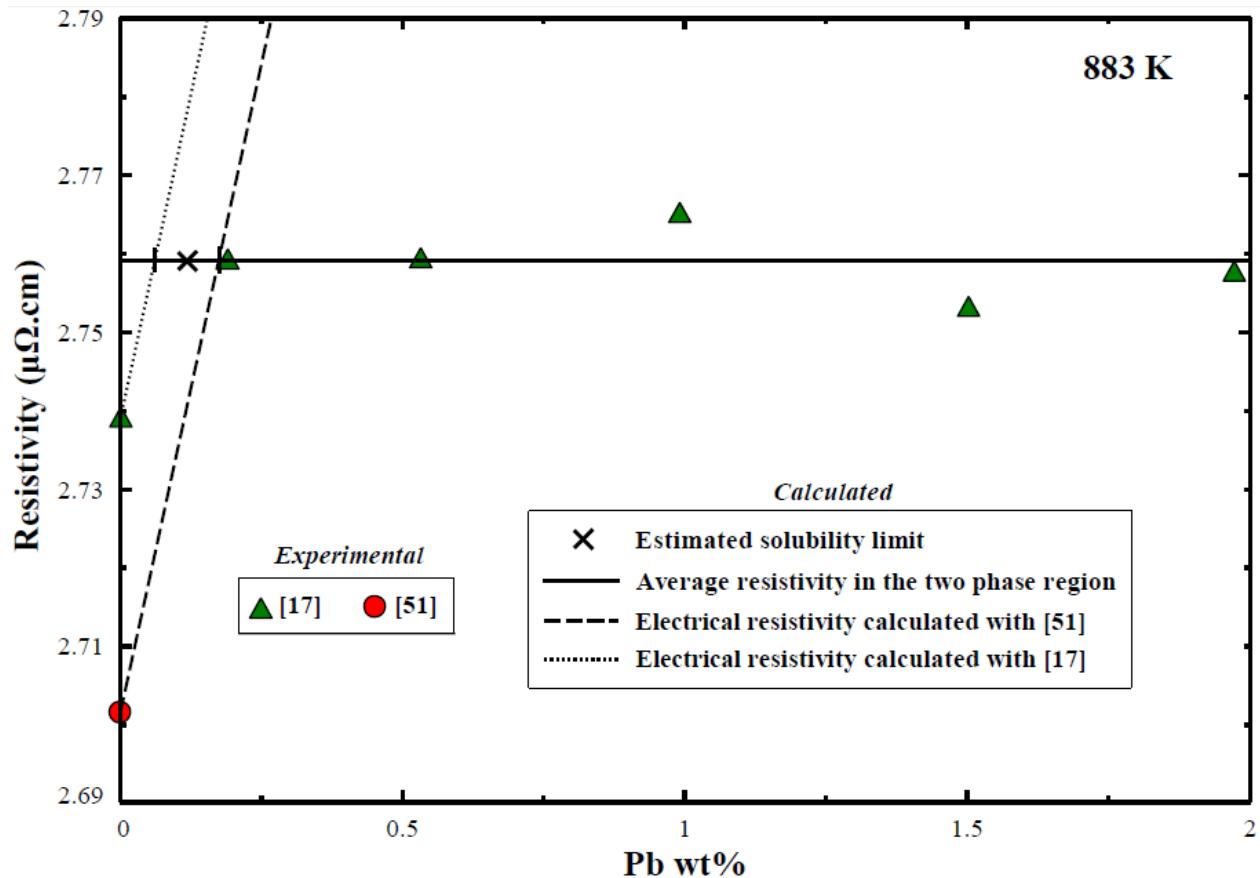


Figure 4.3 Electrical resistivity data obtained by Kempf and Van Horne [17] for an Al-Pb alloy obtained after quenching from a temperature of 883 K. (▲) Electrical resistivity data from the experiment of [17]. (●) Electrical resistivity of pure Al from [51]. (✖) Calculated solubility limit of the Al-Pb system in the solid phase at 883 K along with the error bar in bold (between the dashed and dotted lines). The black horizontal line represents the average electrical resistivity for the alloy in the two-phase region. The dashed diagonal line represents the fit of equation (4.1) with the data from [51]. The dotted line represents the fit with the data from [17].

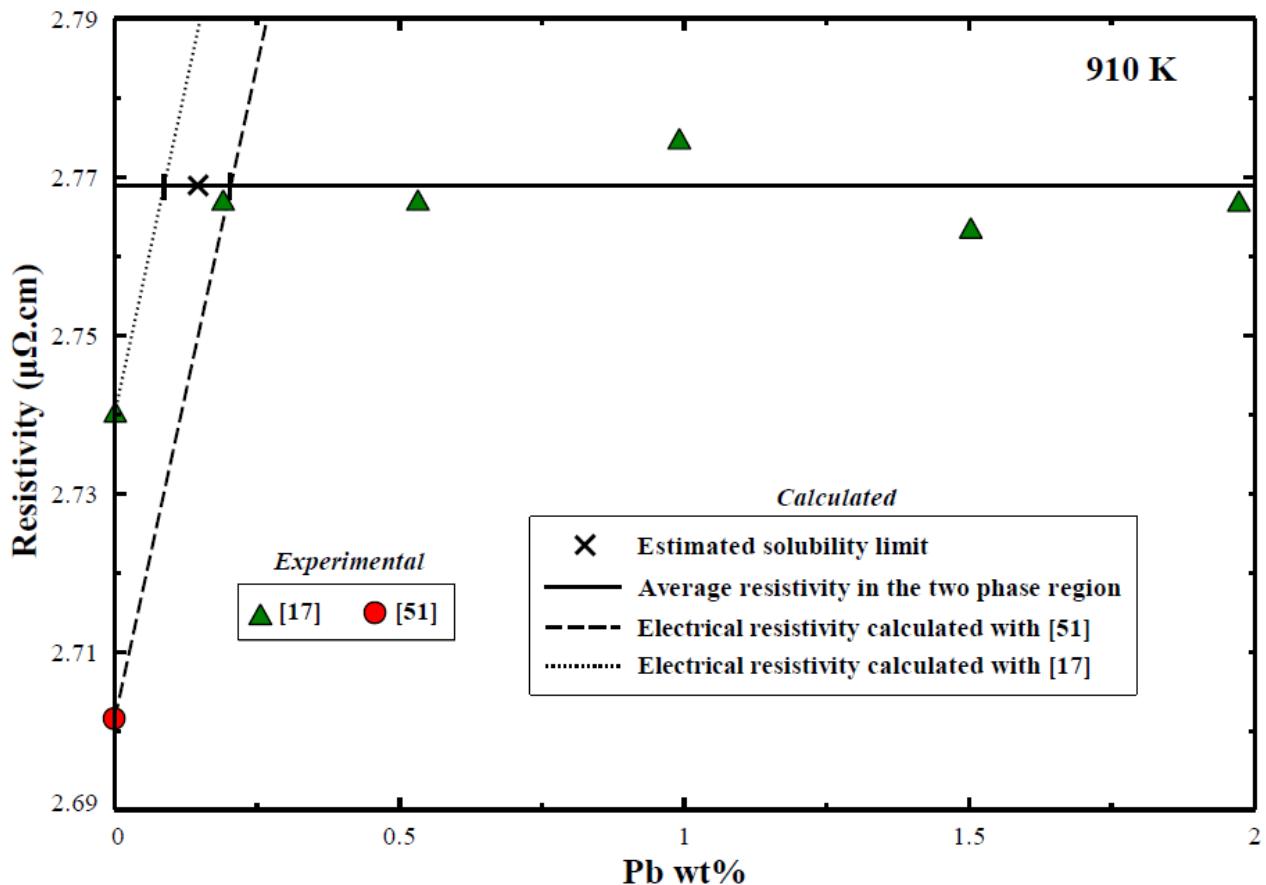


Figure 4.4 Electrical resistivity data obtained by Kempf and Van Horne [17] for an Al-Pb alloy obtained after quenching from a temperature of 910 K. (▲) Electrical resistivity data from the experiment of [17]. (●) Electrical resistivity of pure Al from [51]. (X) Calculated solubility limit of the Al-Pb system in the solid phase at 910 K along with the error bar in bold (between the dashed and dotted lines). The black horizontal line represents the average electrical resistivity for the alloy in the two-phase region. The dashed diagonal line represents the fit of equation (4.1) with the data from [51]. The dotted line represents the fit with the data from [17].

4.3.1.3 Al-Bi liquid state data and optimization

Mondolfo [29] presented a first review of the full phase diagrams for the Al-Bi binary system. Then, McAlister [53] completed the first thermodynamic evaluation of the liquid phase for this system using the BW model which is unsatisfactory for this system due to the SRO of the binary

system. A complete evaluation of the liquid phase for the Al-Bi system using the MQM has been performed by Paliwal and Jung [11].

4.3.1.4 Al-Bi solid state data and optimization

For the Al-Bi system, the only experimental information available on the Bi solubility limit in Al(FCC) is the value at the monotectic temperature reported by [17]. Therefore, the optimisation of this system for the solid phase is very limited. Since the data for the solubility are derived by the same method as that for the Al-Pb system, it is assumed that an error for this solubility data is present and is approximately the same as the 40-50% error present for the Al-Pb system. The error for the Al-Bi solubility limit is therefore considered to be 45%.

The fitting parameters obtained by Paliwal and Jung [11] include a large excess entropic term (-24.759 J/mol). This large value seems thermodynamically improbable. It was probably chosen to fit experimental data and needs to be re-evaluated to obtain a better estimation of the solid solubility of Bi in Al(FCC). Using the Al-Pb system as a measure of the fitting of the DFT results to the solid phase enthalpy of mixing, the solid phase interaction parameter of the Al-Bi system will be obtained.

4.3.1.5 Al-Sn liquid and solid state data and optimization

Kang and Pelton [12] completed an evaluation of the liquid phase for this system but there is no evidence in their article on how the fit was completed for the solid state. The only solid state data is given by Samuels and Dorwards [54, 55]. Therefore, we used the DFT data to fit the enthalpic data along with the phase equilibria available from these two authors. The fitting parameters will be reviewed to optimise the thermodynamic model with the newly obtained data using DFT.

Mondolfo [29] presented a review of the phase for the Al-Sn binary system. Then, McAlister [56] completed the first thermodynamic evaluation for all three systems using the BW model which is unsatisfactory for this system due to the SRO of the binary system as discussed for the Al-Bi system. The liquid phase of the Al-Sn binary system has been completed by Kang and Pelton [12] using the MQM model.

4.3.1.6 Bi-Pb, Bi-Sn and Pb-Sn liquid state optimization

The binary systems Bi-Pb, Bi-Sn and Pb-Sn were already optimized by Boa and Ansara [57], Ohtani and Ishida [58] and Ohtani et al. [59].

4.3.2 Ternary systems

The Gibbs energy of the ternary systems was obtained from the extrapolation of the binary systems using the Toop-Kohler geometric model [60]. This geometric model was used as it represents more accurately the binary to ternary extrapolation of a system where two elements (in this case two M elements) and a third element (in this case Al) have very different atomic and electronic structures. The Toop-Muggianu model is an alternative to the Toop-Kohler model, but as described by Chartrand and Pelton [61], this model does not extrapolate the ternary system as well as the Kohler-Toop model. They explain that:

“In a ternary solution dilute in component 1 (in the present study, Al), the Kohler model estimates values of α_{12} and α_{31} [where α is the nearest-neighbour pair energy of formation of two moles of a certain pair] from the values in the binary systems at compositions that are also dilute in component 1, as seems reasonable. On the other hand, the Muggianu model uses values from the binary systems at compositions that are far from dilute. [61]:146”

Al was modelled as the asymmetric component while Bi, Pb and Sn were modelled as the symmetric components as they all exhibit a miscibility gap with Al. No ternary or quaternary intermetallic components are found within the Al-Bi-Pb-Sn system. The authors [32, 62] that obtained interaction parameters for the liquid phases used the sub-regular solution model. However, as described earlier, the MQM is used in the present article.

4.3.2.1 Al-Bi-Pb

Limited phase equilibria and thermodynamic data are available for this system. Wilder and Elliot [24] obtained data for the ternary system at a temperature of 1173 K. Therefore, only the selection of the correct geometric model was possible since the fit of the liquid state parameters cannot be completely checked for many temperatures. The binary systems interaction parameters did not need

further adjustments when the experimental data obtained by [24] were compared to the phase equilibria of the ternary system in the present article as they seemed to fit adequately.

4.3.2.2 Al-Bi-Sn

Two temperatures were investigated for this ternary system. Liu et al. [62] obtained phase equilibria data at 673 K and 773 K but no thermodynamic data were gathered. The sub-regular solution model was used by the authors and liquid phase parameters were presented in the authors' article. As the small amount of data is scattered for both temperatures tested, it was deemed unnecessary to adjust the ternary parameters.

4.3.2.3 Al-Pb-Sn

An evaluation of this system was completed by Shim et al. [32] based on data obtained by Davies [63], Campbell and Kartzmark [64] as well as their own results. The sub-regular solution model was used. When comparing these datasets with the model previously created, a larger difference can be observed, hence requiring a better fit using ternary parameters.

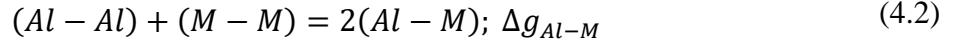
4.4 Thermodynamic models

The Al-Pb and Al-Bi binary systems show a strong immiscibility in the liquid phase with the presence of a large immiscibility gap spanning almost the entire range of compositions at high temperatures. The Al-Sn phase diagram is dominated by the Al liquidus, exhibiting positive deviations from the ideal mixing for the liquid phase, which usually translates into a metastable L-L miscibility gap with a consolute point just lower than the liquidus temperature of Al near the equimolar composition. No stoichiometric compounds have been reported in these systems and their solid and liquid phases show signs of a positive deviation from ideality.

The Modified Quasichemical Model (MQM) [65-68] allows for the prediction of thermodynamic properties in systems that exhibit short-range ordering (SRO) around a certain composition. These three binary systems do not exhibit such SRO but the MQM has the advantage of predicting a flatter immiscibility gap, something that cannot be done as well with the Bragg-Williams (BW) model [69]. The use of the MQM model will be of major importance when combining the current modeling work with the existing Mg-Bi, Mg-Pb and Mg-Sn systems, for which the MQM has been

used [12, 13, 70] for the liquid solution. These systems exhibit very strong SRO. Another option is to use an associate model but since it assumes that the atoms are joined as a molecule, which is not the case for the three binary systems, this assumption renders the use of this model incorrect. A full description of the three models is given in the article by Pelton and Kang [69].

For the binary liquid solutions Al-M (M = Bi, Pb, Sn), equation (4.2) describes the quasichemical pair exchange reaction.



As described by Pelton et al. [65] the Gibbs energy change for the formation of two moles of (Al-M) pairs is described as equation (4.3).

$$\Delta g_{AlM} = \Delta g_{AlM}^o + \sum_{i \geq 1} g_{AlM}^{i0} X_{AlAl} + \sum_{j \geq 1} g_{AlM}^{0j} X_{MM} \quad (4.3)$$

Δg_{AlM}^o , g_{AlM}^{i0} and g_{AlM}^{0j} are parameters of the model that can be functions of temperature. X_{AlAl} and X_{MM} are the pair fractions of Al-Al pairs and M-M pairs.

The Gibbs energy of the solution is described in equation (4.4).

$$G = n_{Al} G_{Al}^\circ + n_M G_M^\circ - T \Delta S^{config} + \frac{n_{AlM}}{2} \Delta g_{AlM} \quad (4.4)$$

G_{Al}° and G_M° are the molar Gibbs energies of the pure components Al and M, n_{Al} and n_M are the number of moles of Al and M atoms, and n_{AlM} is the number of moles of (Al-M) pairs. ΔS^{config} is the configurational entropy of the random distribution of the pairs and Δg_{AlM} is the model parameter to reproduce the Gibbs energy of the liquid phase.

Following on from the binary systems, the ternary Gibbs free energy is calculated as follows, where M1 and M2 are both breaking agents (Bi, Pb, Sn). For the composition expansion of the Δg_{12} terms see equation 11 in the paper by Pelton and Chartrand [66].

$$G = n_{Al} G_{Al}^\circ + n_{M1} G_{M1}^\circ + n_{M2} G_{M2}^\circ - T \Delta S^{config} \quad (4.5)$$

$$+ \frac{1}{2} (n_{AlM1} \Delta g_{AlM1} + n_{AlM2} \Delta g_{AlM2} + n_{M1M2} \Delta g_{M1M2})$$

For the ternary interactions, the geometric model used in the thermodynamic models was previously described [60]. The equations for the Kohler-type and Toop-type interactions is given by equation 24 in the article by Pelton and Chartrand [66].

The Compound Energy Formalism (CEF) [71] was employed to model the Gibbs energy of the disordered FCC solid solution $(Al, Bi, Pb, Sn)_1(Va)_1$. The excess Gibbs energy term G^{xs} is described in equation (4.6).

$$G^{xs} = y_{Al} y_M \sum_{n \geq 0}^n L_{AlM}^n (y_{Al} - y_M)^n \quad (4.6)$$

where L_{AlM}^n are the optimized binary parameters, y_{Al} and y_M are the mole fractions of Al and M.

The Gibbs energies of the pure components were obtained from the SGTE pure component database [46]. As Sn is a BCT solid that is partially soluble in Al(FCC), a simple ideal solid substitutional solution was used. The fitting parameters will be given in section 4.6. As for Bi, the rhombohedral phase is of negligible solubility in Al.

4.5 DFT calculations of the enthalpy of mixing

The enthalpy of mixing of Al-M FCC solid solutions was estimated in two different ways: first by estimating the $\Delta\bar{H}_\infty$ for M in Al, and secondly by directly calculating the ground state energy of several configurations generated randomly for some specific compositions. Supercells of $5 \times 5 \times 5$ FCC (Fm-3m) unit cells, for a total of 500 atoms, were built using the QuantumWise software [72]. First, the total energy of each supercell was calculated for each element Al, Pb, Bi and Sn to define the reference state. Then, to estimate $\Delta\bar{H}_\infty$, the total energy of a system consisting of the aluminum supercell with a single atom of M ($M = Bi, Pb, Sn$) was calculated. This was completed by placing the M atom at the center supercell for the aluminum-rich calculations and similarly with the M-rich calculations. $\Delta\bar{H}_\infty$ is defined as (Sluiter and Kawazoe [73]):

$$\Delta\bar{H}_{X(Al)} = \left(\frac{\partial\Delta H_{mix}}{\partial x}\right)_{x=0} \text{ and } \Delta\bar{H}_{Al(X)} = \left(\frac{\partial\Delta H_{mix}}{\partial x}\right)_{x=1} \quad (4.7)$$

In practice, both $\Delta\bar{H}_{X(Al)}$ and $\Delta\bar{H}_{Al(X)}$ are obtained by the numerical slope between the total energy of the reference (pure element) supercell and the total energy of the supercell containing a single atom. As the partial enthalpy of mixing is necessary for a correct estimation of the enthalpy of mixing of the three solid solutions, the partial enthalpies of mixing can be used to obtain the overall enthalpy of mixing of solution as described in equation (4.8). Here, x is the molar fraction of the solute (Sluiter and Kawazoe [73]) :

$$\Delta H_{mix}(x) \approx \Delta H_{M(Al)}x(1-x)^2 + \Delta H_{Al(M)}x^2(1-x) \quad (4.9)$$

Then, the enthalpy of mixing of the FCC Al-X solid solution is estimated by calculating the total energy of supercells containing respectively 25%, 50% and 75% of solute. To calculate the enthalpy of mixing of the solid solution, 10 different configurations for each composition were considered. Each initial configuration (elements distribution within the crystallographic lattice) was generated randomly. Then, the enthalpy of mixing was calculated from the difference between the averaged total energy of the 10 configurations and that of the pure elements.

The DFT calculations are based on the Plane-Wave basis sets and are done using the Vienna ab initio Simulation Package (VASP) [34, 74-76]. The Projected Augmented Wave (PAW) approach is employed to represent the core electrons [77, 78]. Generalized Gradient Approximation (GGA) parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [79, 80] was used as the exchange-correlation functional. Plane-Wave kinetic cut-off energy of 520 eV and Monkhorst Pack grid of dimension $3\times3\times3$ to sample the Brillouin zone with a first order Methfessel-Paxton smearing parameter σ of 0.02 eV are used to ensure that the force and energy convergence criterion are better than 0.02 eV/Å and 0.01 meV, respectively.

We attempted to estimate the temperature dependence of the enthalpy of mixing on the $Al_{0.5}Pb_{0.5}$ alloy according to a self-constant method based on quasiharmonic approximation method and a minimization procedure to ensure that the Maxwell relations are respected. For more details of this methodology see [81-84]. However the Debye temperature, Θ_D , obtained for $Al_{0.5}Pb_{0.5}$ can be

approximated by $\theta_D^{-3} = x_{Al} \cdot \theta_{D,Al}^{-3} + x_{Pb} \cdot \theta_{D,Pb}^{-3}$, indicating that the excess heat capacity is null. In other words, the enthalpy of mixing is almost independent on temperature. We have then assumed this behaviour for all binary systems.

4.6 Modelling strategy

The first constraint set on the solid state interaction parameter was that all three binary systems should have similar trends as they all exhibit positive deviations from ideality. With this constraint, utilising the phase equilibria data derived from the analysis by Kempf and Van Horne [17] and the enthalpy of mixing data obtained from the DFT calculations, an attempt on fitting the modeling parameter ${}^0L_{AB}$ was completed. It was first assumed that the solid state interaction term ${}^0L_{AB}$ was purely only held an enthalpy component as to try to reproduce a regular solution for all three binary systems. This first constraint assumed that the liquid-liquid and solid-liquid interactions show a similar trend with a positive deviation from ideality. However, as the trials showed, it was impossible to fit the model to both the enthalpy data derived from DFT calculations and the solvus data derived for the Al-Pb system. Therefore, the second constraint was changed from having no entropic parameter term to a realistic one. The third constraint was applied to the Al-Pb and Al-Sn systems and aimed at favouring the fit of the solid interaction parameter to the enthalpy predicted by the DFT calculations. Overall, the CALPHAD optimisation is aimed at fitting the interaction parameter, ${}^0L_{AB}$, to the enthalpy of formation data obtained from the DFT calculations while introducing a realistic entropic term to ensure the fit of the model to the available phase equilibria data. All three entropic parameters for the binary systems Al-M are kept similar as it is assumed that the interactions between the M metals and Al are similar.

The lattice parameters predicted by DFT are in very good agreement with the experimental data for Al (4.05 Å for both DFT and experimental) but for Pb a significant discrepancy of 2 % is found (4.95 Å for the experiment and 5.05Å for the present DFT). The description of exchange-correlation via the Generalized Gradient Approximation (GGA) method always leads to an overestimation of the lattice constants of solids, while the Local Density Approximation method (LDA) consistently underestimates the lattice constants. In both cases, the typical errors amount to 1- 2% of the lattice parameters. One of the contributions to the solid solutions' enthalpy of mixing is the elastic energy due to an atomic size mismatch between the solute and the solvent. The

overestimation of the lattice parameter of Pb could explain the difference between the optimized and calculated (DFT) enthalpy of mixing. Indeed, as the lattice mismatch between Al and Pb is underestimated, the enthalpy of formation should thus be underestimated too. Both FCC-Bi and FCC-Sn are metastable phases so we therefore cannot quantify the magnitude of error in the predicted lattice constant and thus in the solid state enthalpy of mixing. The large discrepancy observed for the Bi-Al solid solution could be explained by a larger overestimation of the lattice constant of FCC-Bi.

However, DFT is used as means of obtaining an initial estimation. Therefore, with the overestimation of the lattice parameter being fairly large, the difference between the optimised variable and the DFT calculated enthalpy of mixing was fixed at around 25%.

4.7 Results and discussion

In table 4.3, the interaction parameters for the binary and ternary systems are presented. To stay consistent with the FTlite database [10], which is designed for phase equilibrium calculations involving Al alloys and Mg alloys, the coordination number was set to $Z = 6$ for all systems.

Table 4.3 Fitting parameters for the binary and ternary systems: Parameters obtained from the literature and from the current work. The unit for the interaction parameters is J/mol for the enthalpic terms and J/(mol K) for the entropic terms.

<i>Liquid phase</i>	<i>Refs.</i>	<i>FCC solid solution</i>	<i>Refs.</i>
Al-Bi			
Δg_{AlBi}^{00}	6745.67	[11]	$^0L_{AlBi}$ 63614-7.3T This work
Δg_{AlBi}^{10}	16669.77-9.246T	[11]	
Δg_{AlBi}^{01}	6174.29	[11]	
$Z_{AlAl} = Z_{BiBi} = Z_{BiAl} = 6 ; Z_{AlBi} = 3$			
Al-Pb			
Δg_{AlPb}^{00}	13400-2.2T	This work	$^0L_{AlPb}$ 71000-7.7T This work
Δg_{AlPb}^{10}	6300-1.4T	This work	
Δg_{AlPb}^{01}	1300-0.4T	This work	
$Z_{AlAl} = Z_{PbPb} = Z_{AlPb} = Z_{PbAl} = 6$			
Al-Sn			
Δg_{AlSn}^{00}	5439.20-1.883T	[12]	$^0L_{AlSn(FCC)}$ 47669+7.4T This work
Δg_{AlSn}^{01}	2510.40-0.418T	[12]	
Δg_{AlSn}^{10}	-836.80+0.837T	[12]	
$Z_{AlAl} = Z_{SnSn} = Z_{AlSn} = Z_{SnAl} = 6$			

Bi-Pb			
${}^0L_{BiPb}$	-1443.43 -0.681T +0.022Tln(T)	[57]	${}^0L_{BiPb}$ -2852.75 -3.583T
${}^1L_{BiPb}$	0.51 -0.341T	[57]	
${}^2L_{BiPb}$	298.90 -0.421T	[57]	
$Z_{BiBi} = Z_{PbPb} = Z_{BiPb} = Z_{PbBi} = 6$			
Bi-Sn			
${}^0L_{BiSn}$	163.33 +0.323T	[58]	${}^0L_{BiSn}$ 2000
${}^1L_{BiSn}$	-10.00 -0.078T	[58]	
$Z_{BiBi} = Z_{SnSn} = Z_{BiSn} = Z_{SnBi} = 6$			
Pb-Sn			
${}^0L_{PbSn}$	2068.17 -0.227T	[59]	${}^0L_{PbSn}$ 7145.30 -2.302T
${}^1L_{PbSn}$	263.8999980472 - 0.50730000024*T	[59]	
$Z_{SnSn} = Z_{PbPb} = Z_{SnPb} = Z_{PbSn} = 6$			
Al-Pb-Sn			
$q_{AlPb(Sn)}^{001}$	1.22T	This work	

4.7.1 Assessment of thermodynamics properties of binary solid solutions based on DFT calculations

The aim of the assessment is to find a compromise between the available phase equilibria data and the calculated enthalpy of mixing for the solid solution obtained from DFT calculations to find a fitting parameter. Results of the calculated $\Delta\bar{H}_\infty$ in the solid phase from the DFT evaluations are presented in table 4.4. The molar enthalpy of mixing for the solid FCC phase was calculated and the results for the three compositions tested are summarized in table 4.5 along with the lattice parameters for each supercell.

Table 4.4 Comparison of the $\Delta\bar{H}_\infty$ for the solid FCC solution. Enthalpies calculated using DFT.

	$\Delta\bar{H}_{\infty,FCC} (J)$		$\Delta\bar{H}_{\infty,FCC} (J)$
Al in Bi	76956	Bi in Al	94960
Al in Pb	68727	Pb in Al	136671
Al in Sn	60080	Sn in Al	45975

Table 4.5 Calculated molar enthalpies of mixing for the three binary systems Al-Bi, Al-Pb and Al-Sn at 3 different concentrations of the solute metal (Bi, Pb, Sn) along with error margins calculated using repetitions of the DFT calculations.

X(M)	Al-Bi			Al-Pb			Al-Sn		
	ΔH_{mix} , solid (J/mol)	a(Å)	Δa	ΔH_{mix} , solid (J/mol)	a(Å)	Δa	ΔH_{mix} , solid (J/mol)	a(Å)	Δa
0	---	4.05	0	---	4.05	0	---	4.05	0
0.25	7854 ± 546	4.44	3.2%	17295 ± 1025	4.42	2.7%	7516 ± 436	4.31	1.5%
0.5	10701 ± 797	4.74	4.1%	19597 ± 252	4.68	2.8%	10815 ± 814	4.52	1.8%
0.75	8609 ± 802	4.88	1.8%	16087 ± 1149	4.91	2.3%	7410 ± 218	4.69	1.1%
1	---	5.04	0	---	5.05	0	---	4.83	0

In table 4.6, the interaction parameters obtained using data from table 4.4 were calculated by establishing the equation of the curve of best fit (cubic type polynomial) for the three ΔH_{mix} at 25%, 50% and 75% M. Then, from the maximum ΔH_{mix} predicted by the fitted curve, L_{AB} was calculated using equation (4.8). Ideally, the two fits obtained from these two sets of results should give the same interaction parameter. The mismatch in the results may come from two sources. The first may be from the extrapolation method which may be incorrect. The second cause could be that the single atom of solute inserted in the solvent, for example one atom of Pb in Al, does not perceive the same elastic constraints as that of a mixture of higher concentration of solute such as that calculated for the 25%, 50% and 75% concentrations.

Once the enthalpy term for the interaction parameter was obtained, the entropic term was adjusted to fit the phase equilibria data available. In the case of the Al-Pb and Al-Sn where solid phase experimental data were available, the fit of the optimisation is better compared to that of the Al-Bi binary system as there are far less data available for the latter. For the three systems, as there is an entropic term present in the liquid phase interaction parameters, it may be assumed that the solid phase mixing is non-ideal and does contain an entropic term.

Table 4.6 Interaction parameters L_{AB} calculated to fit the data for the enthalpy of mixing in the solid phase obtained from the DFT calculations

L_{AB}	<i>Al-Bi</i>	<i>Al-Pb</i>	<i>Al-Sn</i>
Extrapolated from $\Delta\bar{H}_{\infty,solid}$	86092	85756	53260
Obtained using the data from table 4.3	41136	83980	42078
Optimized	63614 - 7.3T	71000- 7.7T	47669 + 7.4T

4.7.2 Al-Pb system

4.7.2.1 Liquid phase

The calculated activity curves of Al and Pb in the liquid phase are shown in figures 4.5 and 4.6. Similarly, the calculated enthalpy of mixing is in reasonable agreement with the available data. As seen in figure 4.7, for higher temperatures, there is a large difference between the calculated enthalpy of mixing and the data obtained by Predel and Sandig [28]. However, as the model's use will be looking mostly at the solid phase and the data presented do not describe a smooth trend, the discrepancies in the obtained optimisation are satisfactory. Also, the more recent data from Yu, Predel and Sandig [15] are more reliable as they are more recent. As for the phase diagrams presented in figures 4.8, 4.9 and 4.10, the curve was fit well to the data obtained and a solid solubility of Pb in Al(FCC) is finally predicted.

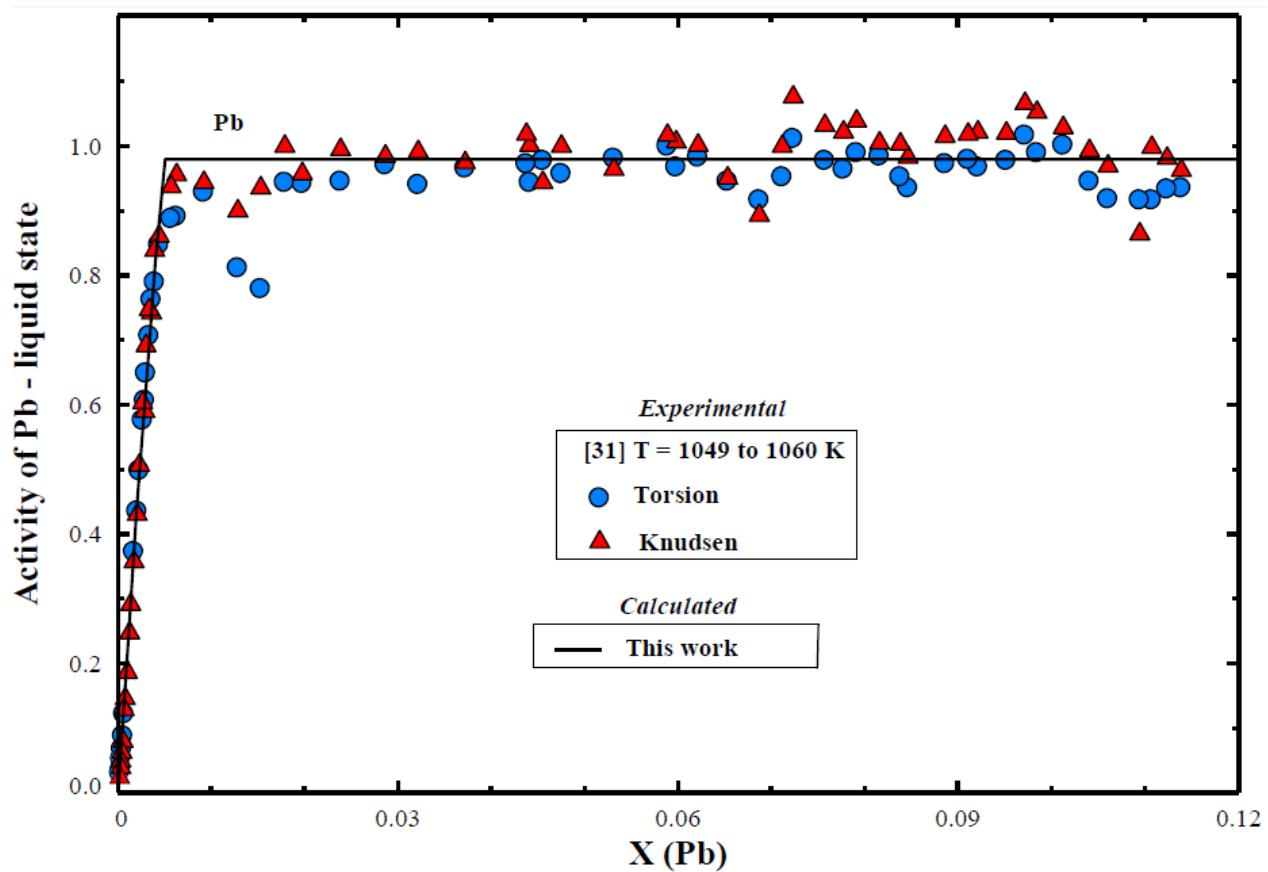


Figure 4.5 Calculated activity of Pb in the liquid phase of the Al-Pb system at 1055 K : comparison of the current fit with two sets of values for the activities of Pb in Al obtained by Botor et al. [31] between 1049 K and 1060 K using the Torsion and Knudsen methods. (●) Experimental data points obtained using the Torsion method. (▲) Experimental data points obtained using the Knudsen method.

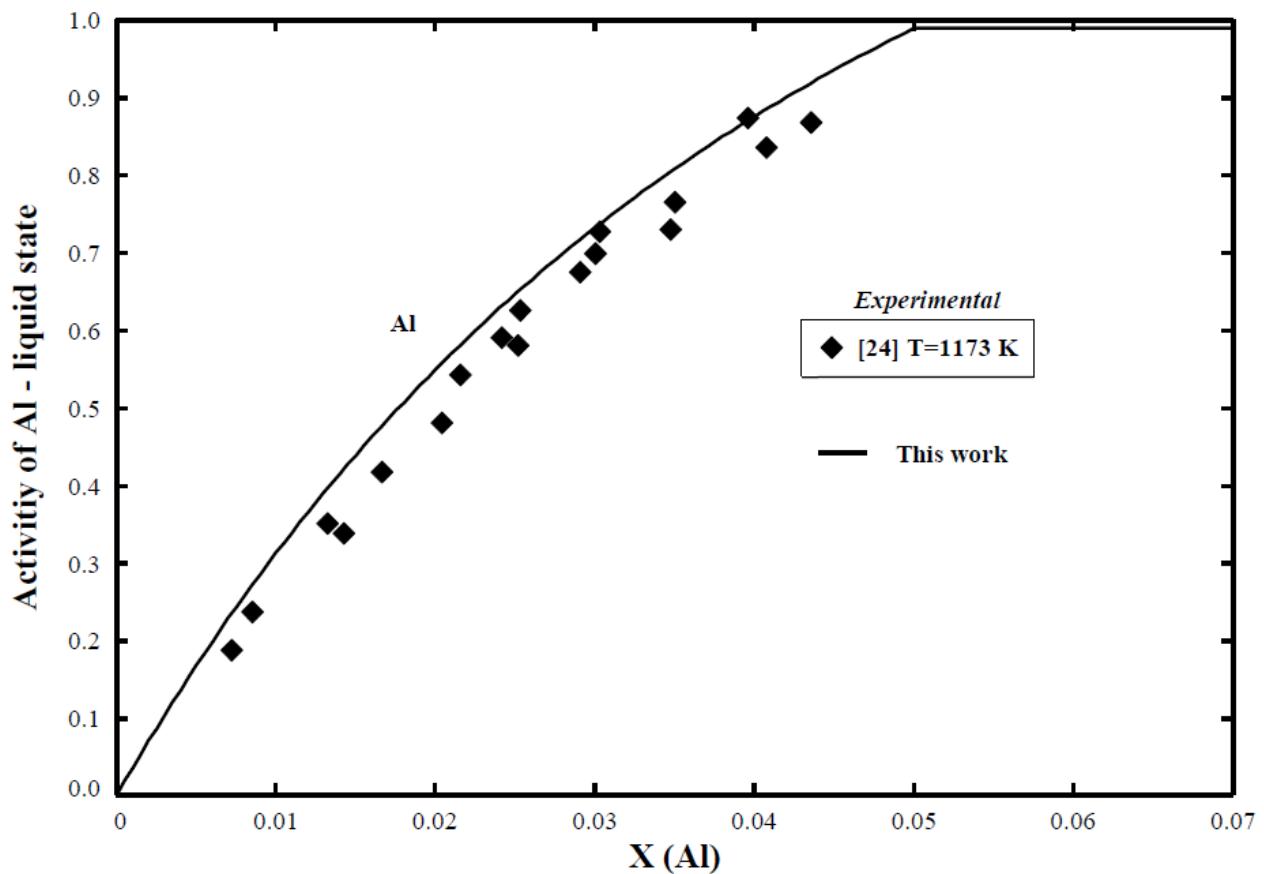


Figure 4.6 Calculated activity of Al in the liquid phase at 1173 K for the Pb-rich side of the Al-Pb binary system : comparison of the current fit with the values from Wilder and Elliot [24] (\blacklozenge) obtained for the liquid phase at 1173 K using an electrolysis cell.

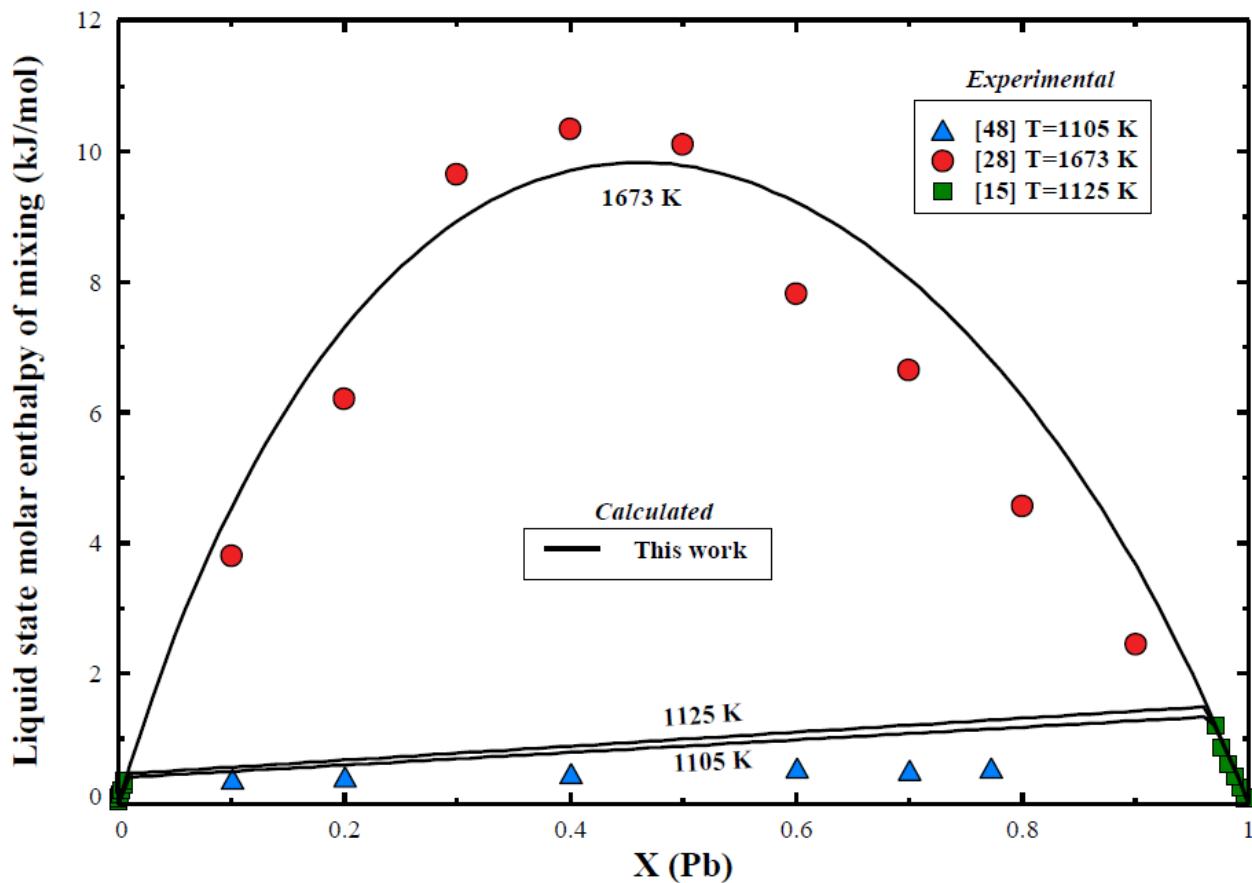


Figure 4.7 Calculated enthalpy of mixing of the liquid phase of the Al-Pb binary system : comparison between the enthalpy of mixing obtained from the literature and the calculated ones for multiple temperatures. (\blacktriangle)Wittig and Keil [48] (\bullet) Predel and Sandig [28] (\blacksquare) Yu, Sommer and Predel [15].

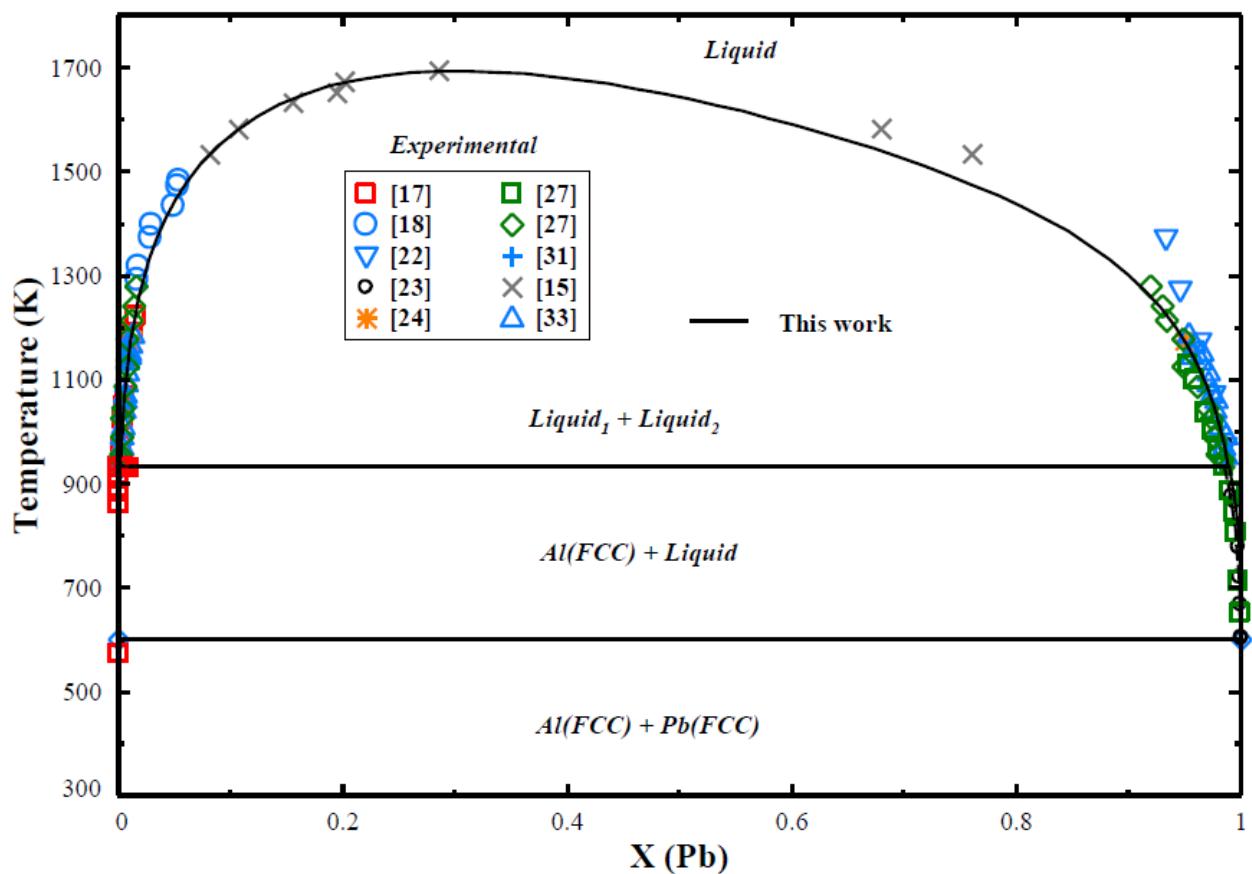


Figure 4.8 Calculated Al-Pb phase diagram : comparison of the current thermodynamic optimization with experimental data reported from the literature [15, 17, 18, 22-24, 27, 31, 32]

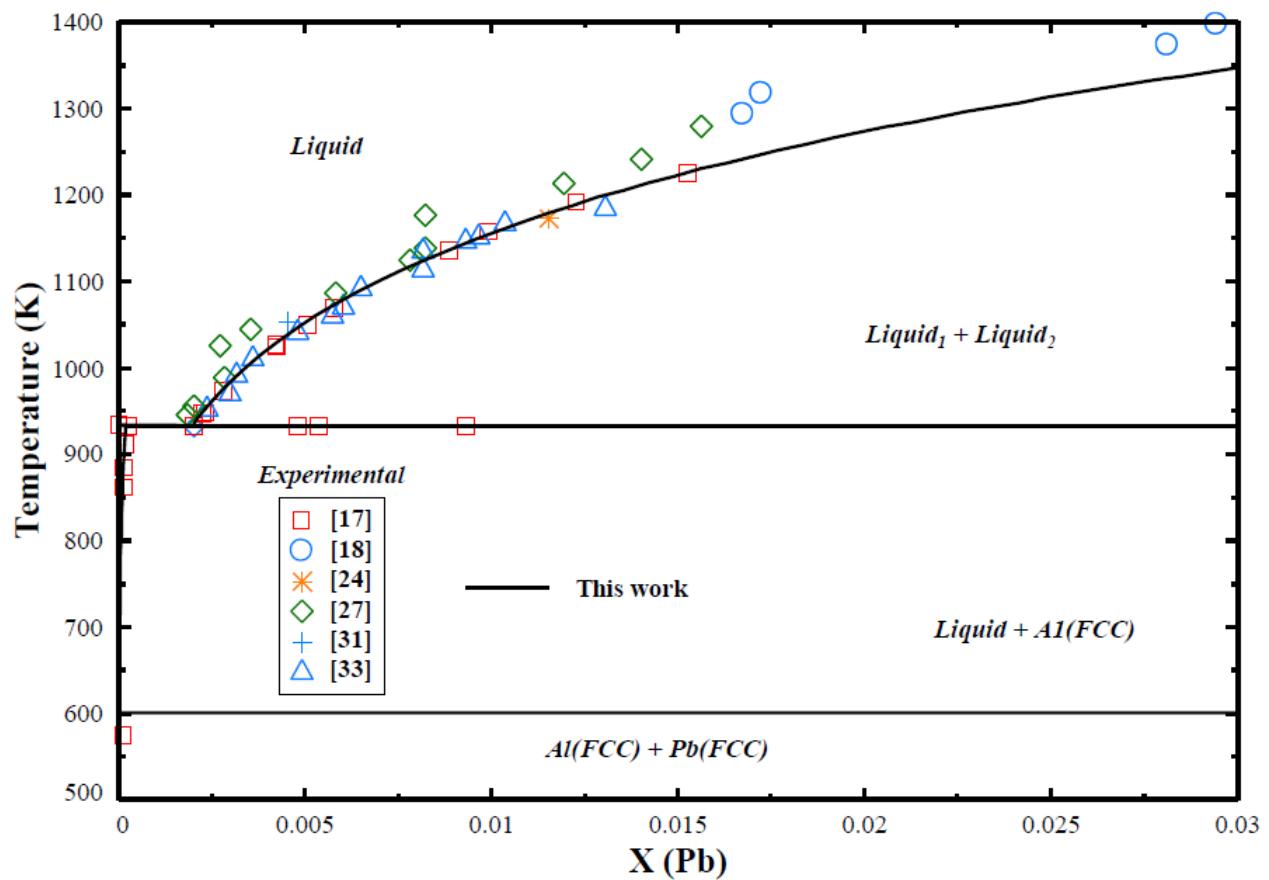


Figure 4.9 Zoomed in view of the Al-rich side of the Al-Pb binary phase diagram shown in figure 4.8 : comparison of the current thermodynamic optimization with available experimental data

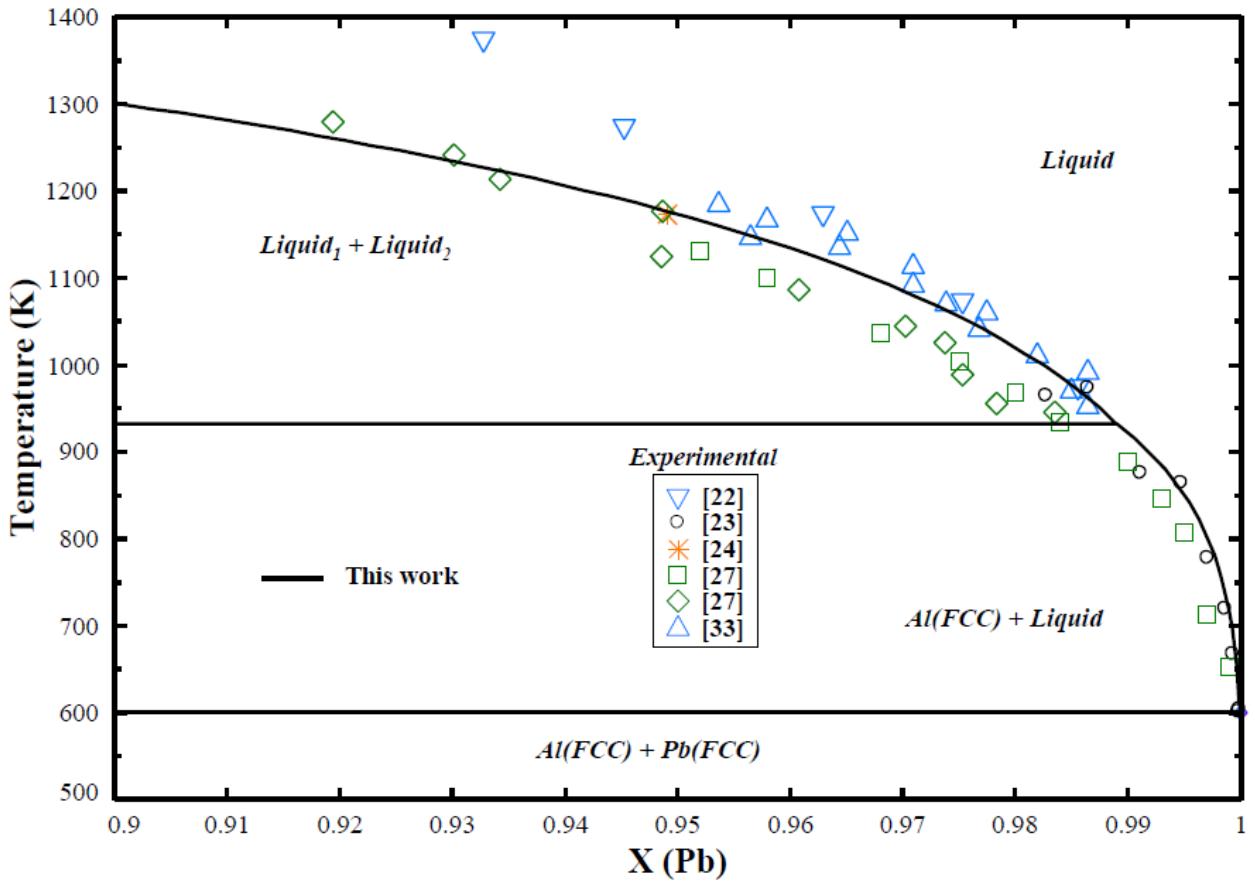


Figure 4.10 Zoomed in view of the Pb-rich side of the Al-Pb binary phase diagram shown in figure 4.8 of the current thermodynamic optimization in comparison with available experimental

4.7.2.2 Solid phase

The Al-Pb binary system proved to be less problematic than Al-Bi and Al-Sn as the crystallographic structure of Pb matches that of Al. The results of the optimisation for the enthalpic data and the phase equilibria data are shown in figures 4.11 and 4.12 respectively. When looking at the interaction parameters, there is a large difference between the liquid phase and solid phase entropic terms. However, with such a large enthalpic term, it is necessary to introduce a large entropic term to fit the system with the phase equilibria data.

On the phase diagram shown in figure 4.12, the predicted solvus curve only reaches the left side of the error bar for the three upper temperature data points. For this system, reaching the mean between the extrapolated curve and the DFT data in figure 4.12 was not possible without leaving

the error bars in the phase equilibria data. Also, adding an extra interaction parameter to shift the peak of the molar enthalpy of mixing predicted by the system meant that the entropic term needed was too high. Due to these reasons, the fit is deemed satisfactory.

From an alloy production point of view, having the solvus line and therefore the solubility limit slightly lower than what is given by the derived data points ensures that the amount of liquid predicted by the system will be slightly higher than in a real alloy. For safety reasons, it is better off as the amount of liquid produced in the alloy could make the mechanical properties weaker than predicted. From a machining stand point, conducting machining operations may be somewhat more difficult to complete as it is the liquid that allows the chips to break more easily. With the range of concentration for Pb added to Al alloys ranging from 0 to 2 wt% Pb, this error is significant.

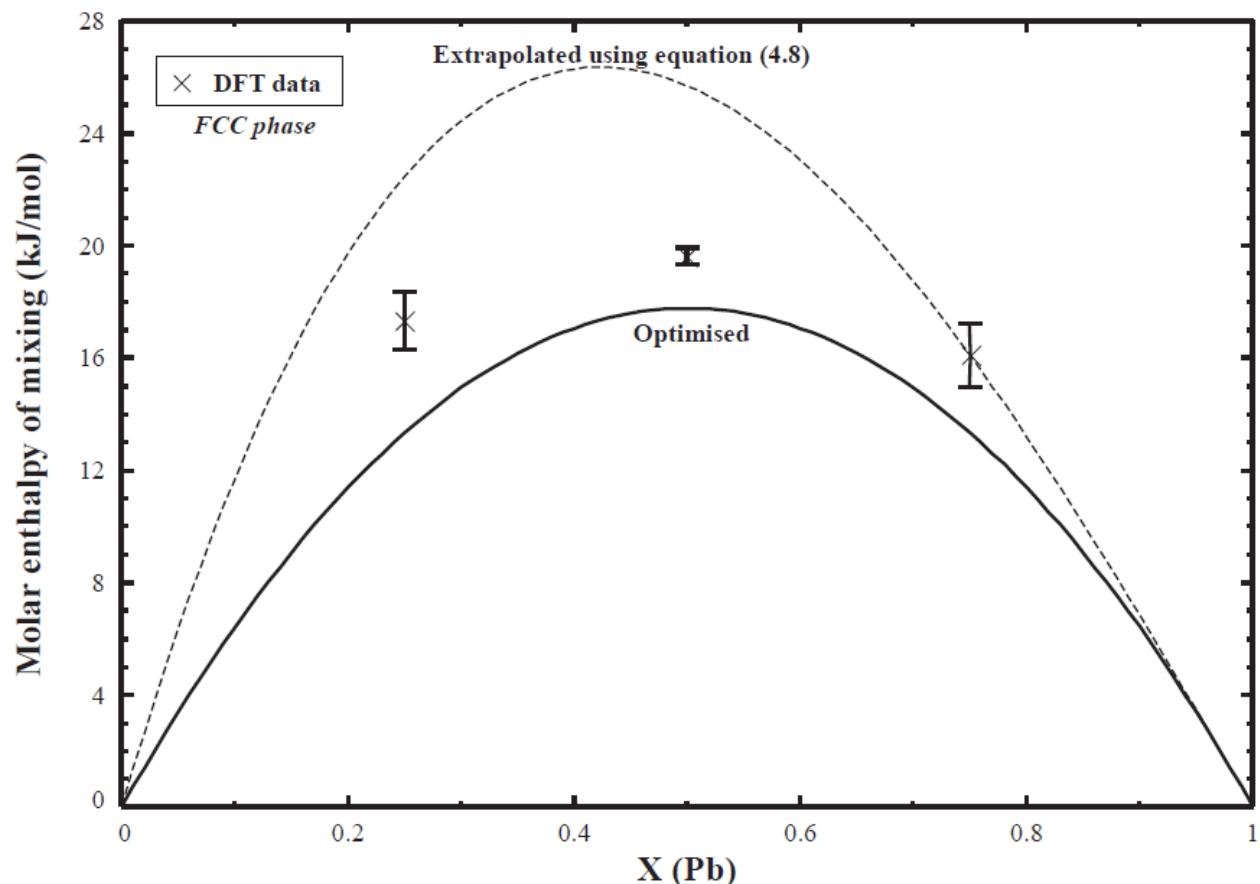


Figure 4.11 Optimized (solid line) and calculated (cross and dashed lines) molar enthalpy of mixing in the FCC phase of the Al-Pb binary system. The molar enthalpies of mixing are calculated via

DFT according to two different methods: one extrapolated from the two sides $\Delta\bar{H}_\infty$ (dashed line) and from 10 random supercells at 3 different compositions ($X_{Al}=0.25$, $X_{Al}=0.5$ and $X_{Al}=0.75$)

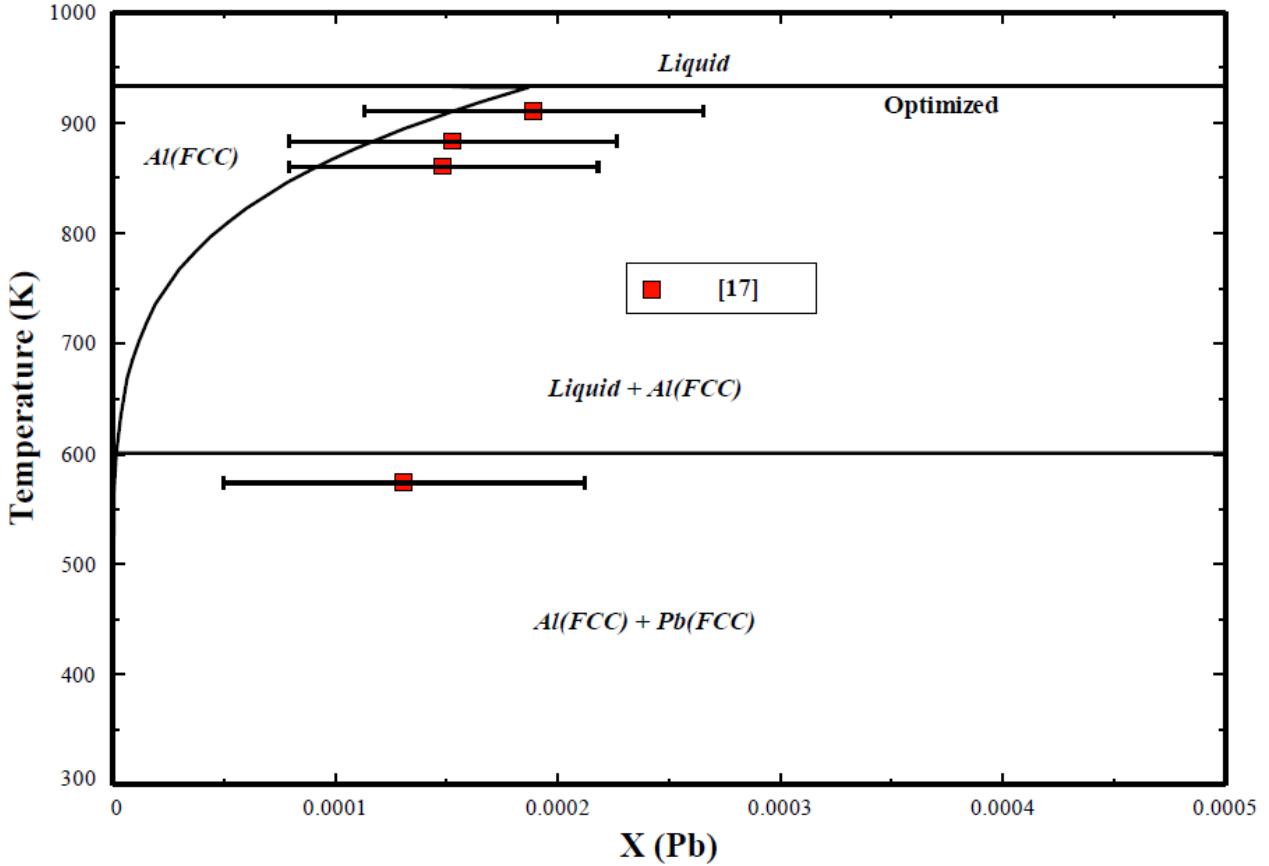


Figure 4.12 Al-Pb binary system in the Al-rich side : comparison between the current thermodynamic optimization with the solid solubility limit derived from Kempf and Van Horne [17] (■). The error bars are estimated according to the method described in section 4.3.1.2

4.7.3 Al-Bi

This binary system was difficult to calculate from first principles calculations as the reference state of Bi is rhombohedral. This mismatch between the crystal structure of Al and Bi lead to strong elastic strains in the solid phase. As previously stated, when a single atom of Bi is inserted into the Al lattice or vice versa, the attraction and repulsion forces are far smaller than that calculated for higher compositions. Even though there is a mismatch between the two datasets for all three

systems, the Al-Bi system presents the largest difference between the extrapolated curve and the DFT data, as can be seen in figure 4.13.

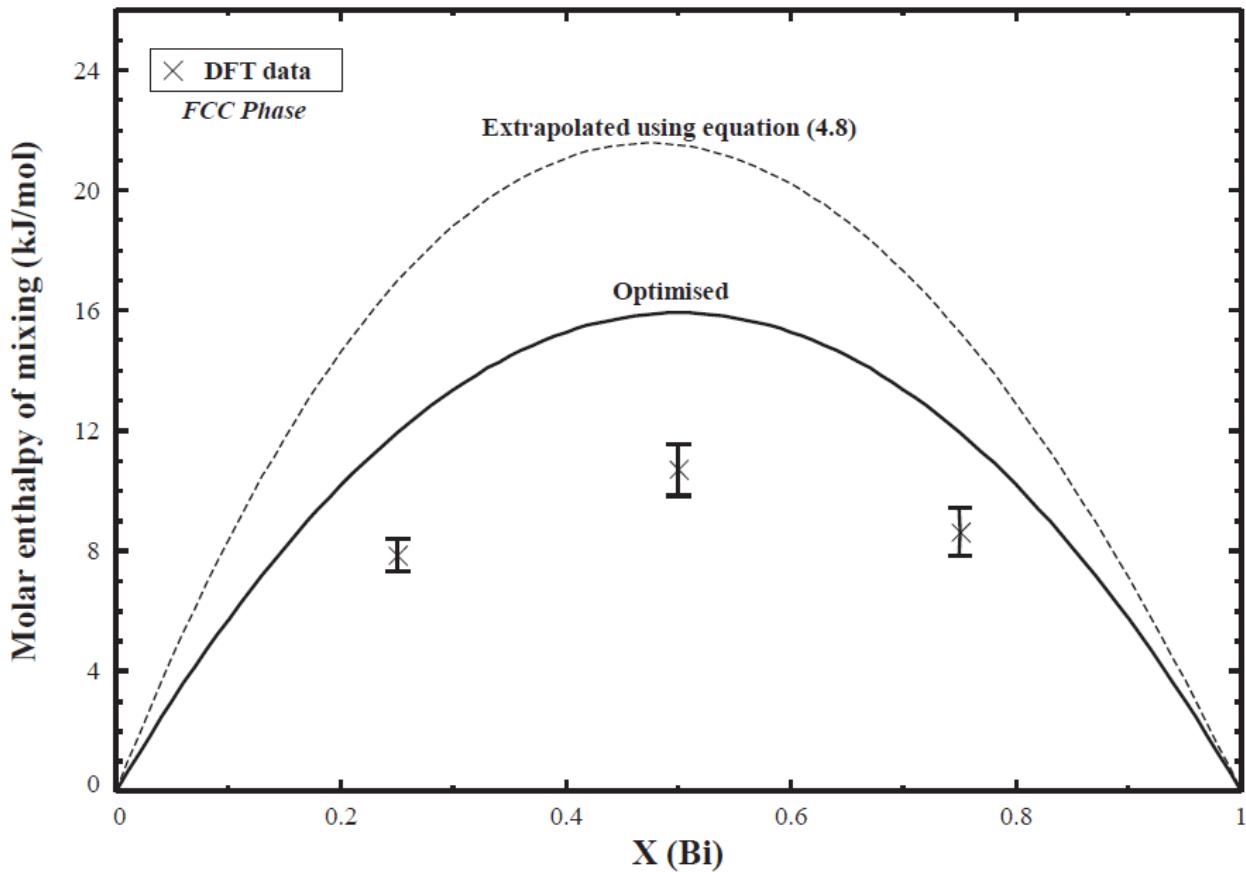


Figure 4.13 Optimized (solid line) and calculated (cross and dashed lines) molar enthalpy of mixing in the FCC phase of the Al-Bi binary system. The molar enthalpies of mixing are calculated via DFT according to two different method: one extrapolated from the two sides $\Delta\bar{H}_\infty$ (dashed line) and from 10 random supercells at 3 different compositions ($X_{Al}=0.25$, $X_{Al}=0.5$ and $X_{Al}=0.75$)

Regarding the fit for the phase diagram of this system, shown in figure 4.14, the lack of data does not allow for as good a fit as the other two systems, therefore the solvus curve was adjusted so that it intercepts the exact point of maximum solid solubility as reported in the article from Kempf and Van Horne [17]. Even though the Al-Pb system's optimisation – which used points from the same authors – reaches the left most side of the error bars for the phase equilibria data, in the case of the Al-Bi system, it is best to arrive at the exact maximum solid solubility as no evaluation of this data point can be completed.

For safety reasons, as described for the Al-Pb system, by choosing to predict a lower concentration of the maximum solubility of Bi in Al, if the real solid solubility of Bi happens to be slightly higher than at least the liquid metal produced, which may be dangerous for operations, will be diminished. In terms of mass percentage, with the solvus predicting the maximum solid solubility at 0.2 ± 0.0902 wt% Bi and the amount of Bi added to machining alloys ranging from 0.2 to 2%, this range of error is large enough to impact the operations. However, as there are almost no solid solubility data, this prediction is as good as can be obtained.

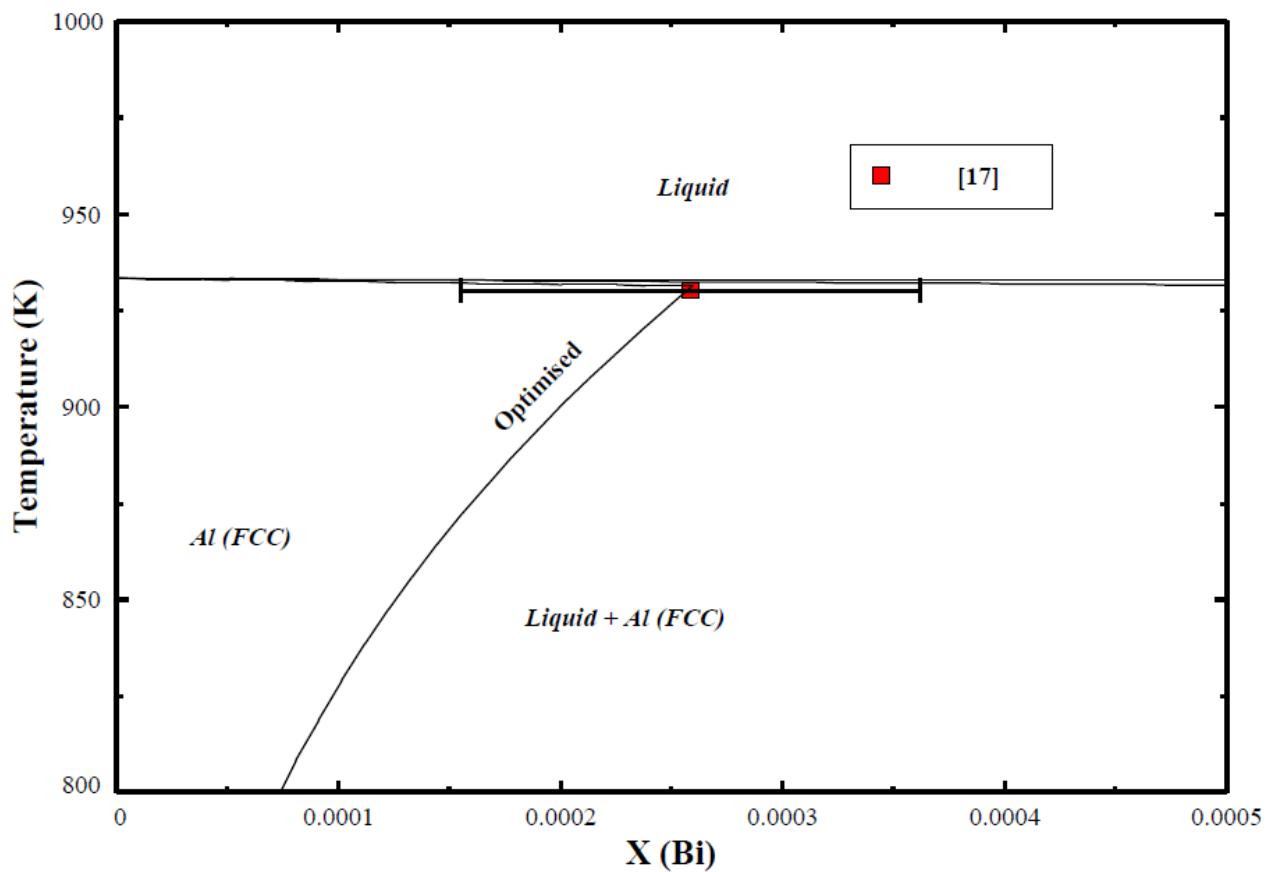


Figure 4.14 Zoomed in view of the Al-Bi phase diagram in the Al-rich side current thermodynamic optimization versus solvus data obtained from Kempf and Van Horne [17] (■).

4.7.4 Al-Sn

The data was fitted as to reach the mid-point between the enthalpy of mixing predicted from the $\Delta\bar{H}_\infty$, shown as the dashed line on figure 4.15, and the molar enthalpy of mixing obtained for the three compositions tested. The solid line represents the optimized enthalpy for the FCC phase.

In figure 4.16, the fit of the binary system to the phase equilibria data obtained from [54, 55] is very similar for both optimisations. The entropic term of the fitting parameter is much lower however and therefore the prediction at higher temperatures may be less impacted.

In a similar fashion to the Al-Bi and Al-Pb systems, and as can be seen in figure 4.16, the prediction of the maximum solid solubility of Sn in Al is a bit lower than the maximum solid solubility recorded by the two authors [54, 55], and therefore the same points for the mechanical properties and safety considerations are obtained for this binary system. The maximum solid solubility predicted by the model is 0.1 wt% Sn in comparison to the usual range of composition of the alloys which fall between 0.2 and 2 wt% Sn. This predicted solid solubility is half of the minimal amount added to Al alloys, which means that the repercussions on the mechanical properties and safety considerations are less than those of the other two evaluated system. As the alloys created in industry tend to include Sn as a machining additive, it was important that this system was evaluated correctly.

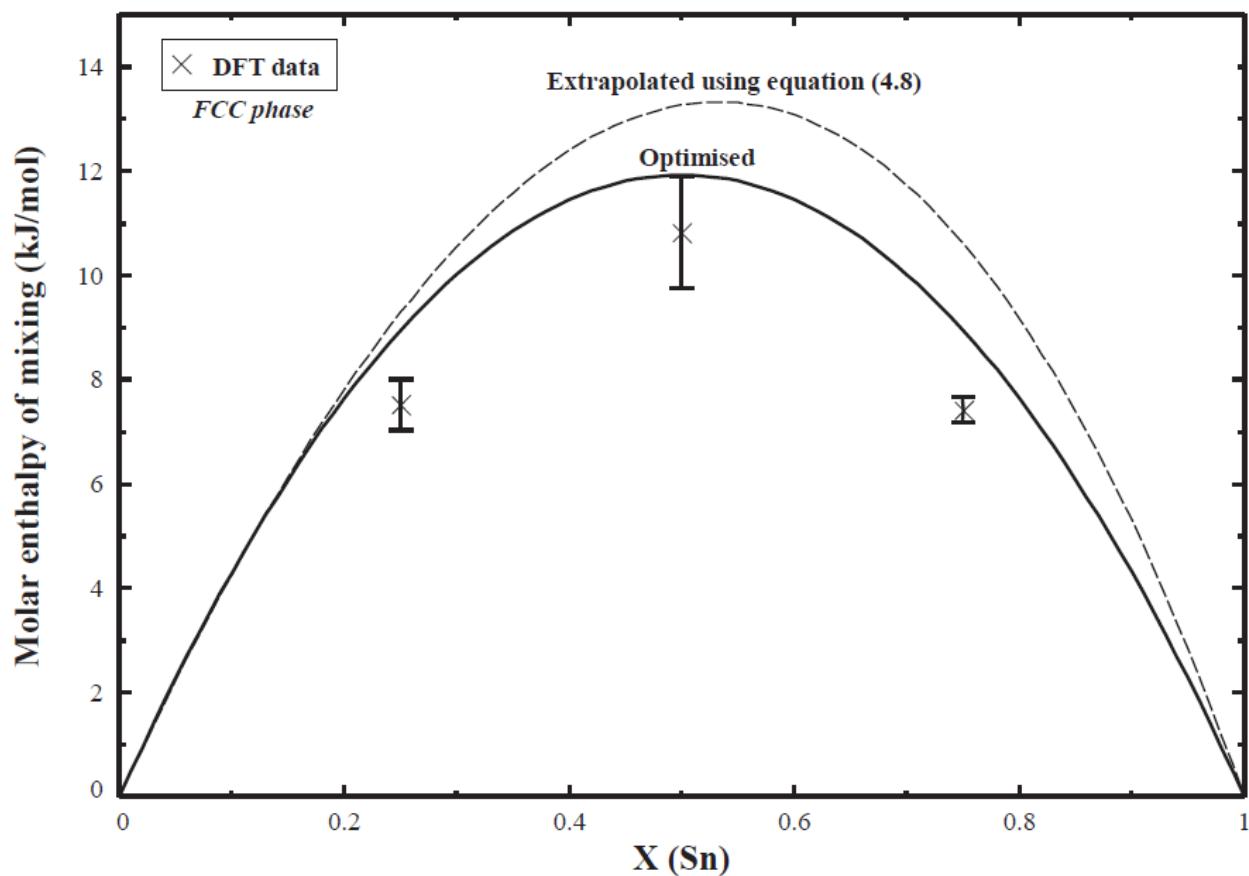


Figure 4.15 Optimized (solid line) and calculated (cross and dashed lines) molar enthalpy of mixing in the FCC phase of the Al-Sn binary system. The molar enthalpies of mixing are calculated via DFT according to two different methods: one extrapolated from the two sides $\Delta\bar{H}_\infty$ (dashed line) and from 10 random supercells at 3 different compositions ($X_{\text{Al}}=0.25$, $X_{\text{Al}}=0.5$ and $X_{\text{Al}}=0.75$)

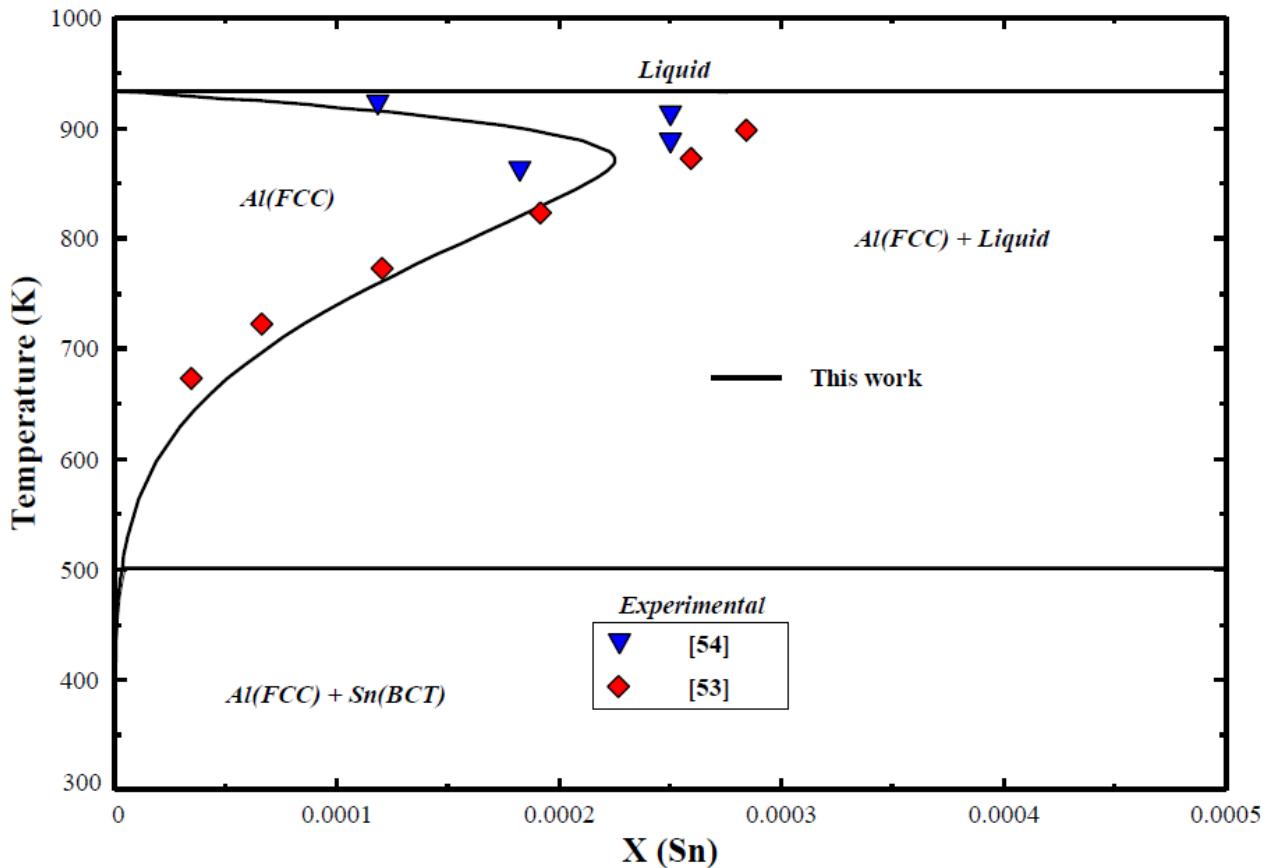


Figure 4.16 Al-rich section of the Al-Sn binary phase diagram: comparison of the thermodynamic optimization (solid line) with available experimental data

4.7.5 Al-Bi-Pb system

Using the phase equilibria obtained by Wilder and Elliot [24], the ternary phase diagram was optimized. Since the data for this system are limited, no ternary excess terms were employed to not change the system in case the gathered information was partially incorrect. The only point worth noting is that the ternary data presented on the Bi-rich side of the Al-Bi binary system conflict with the previously optimized system [11]. However, as the point of this project is to obtain a database for the machining alloys and as the bismuth content in the machining alloys is well away from the problematic concentration, this does not make a major difference.

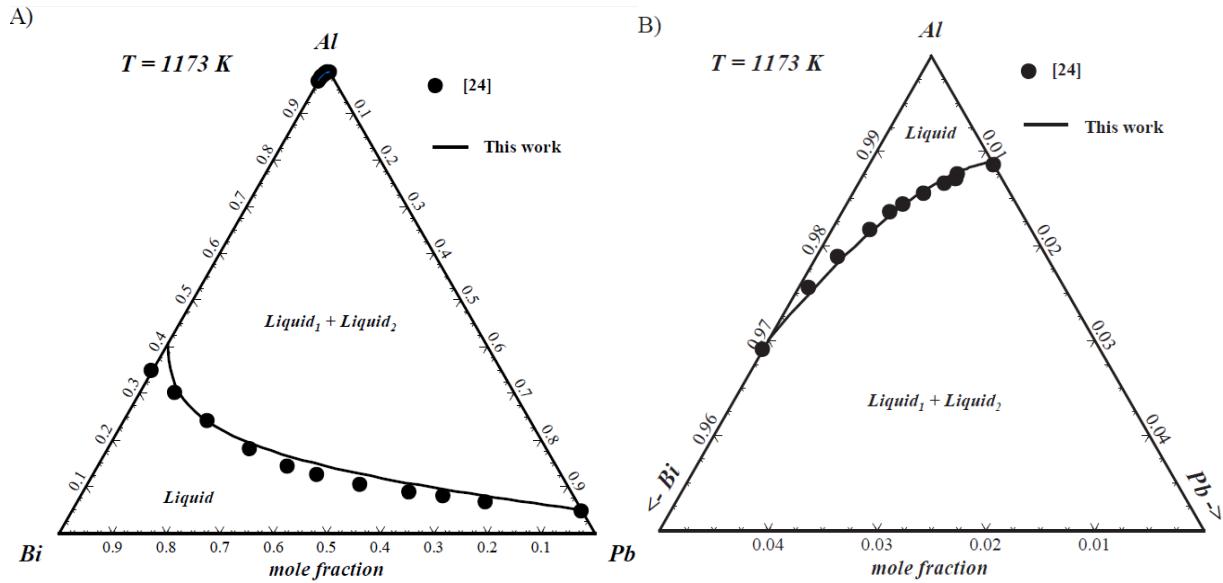


Figure 4.17 Al-Bi-Pb ternary system : thermodynamic optimization in comparison with available experimental data [24] A) overall system B) Al-rich side .

4.7.6 Al-Bi-Sn

However, as can be seen in figure 4.18, the current fit is satisfactory and seems to give a more regular shaped miscibility gap. It was noted that the use of the Kohler model gave an irregular solvus line. This reinforces the choice to use the Kohler-Toop model.

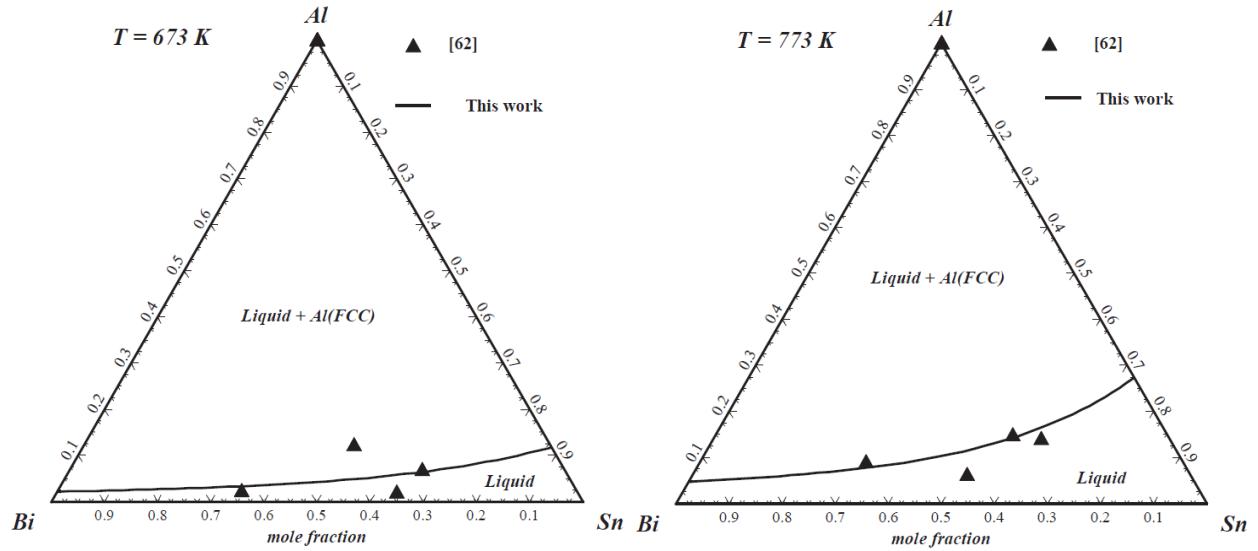
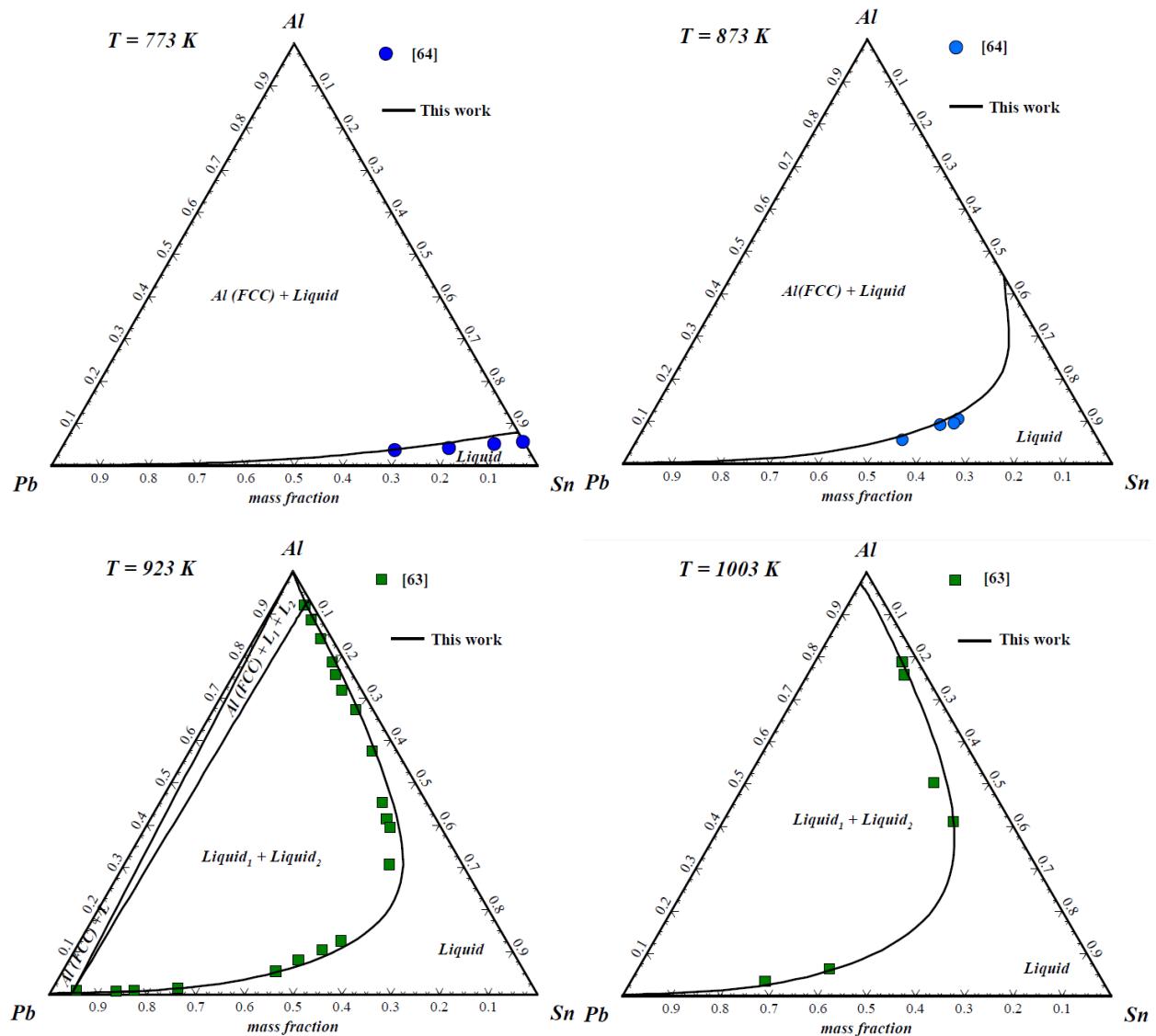


Figure 4.18 Al-Bi-Sn ternary phase diagram : thermodynamic optimization in comparison with available experimental data at 673 K and 773 K [62].

4.7.7 Al-Pb-Sn

With the amount of ternary data available through the literature, the ternary system optimisation was good. Some of the data obtained from [64] were not used as the mass fraction of the three components at 773 K and 873 K did not sum up to a unitary value. Using a simple ternary excess term, the model proved to have a better fit at high temperatures compared to the previous optimisation. For lower temperatures, without solid phase data, the fit was not improved. A single MQM parameter was used as shown in table 4.3.



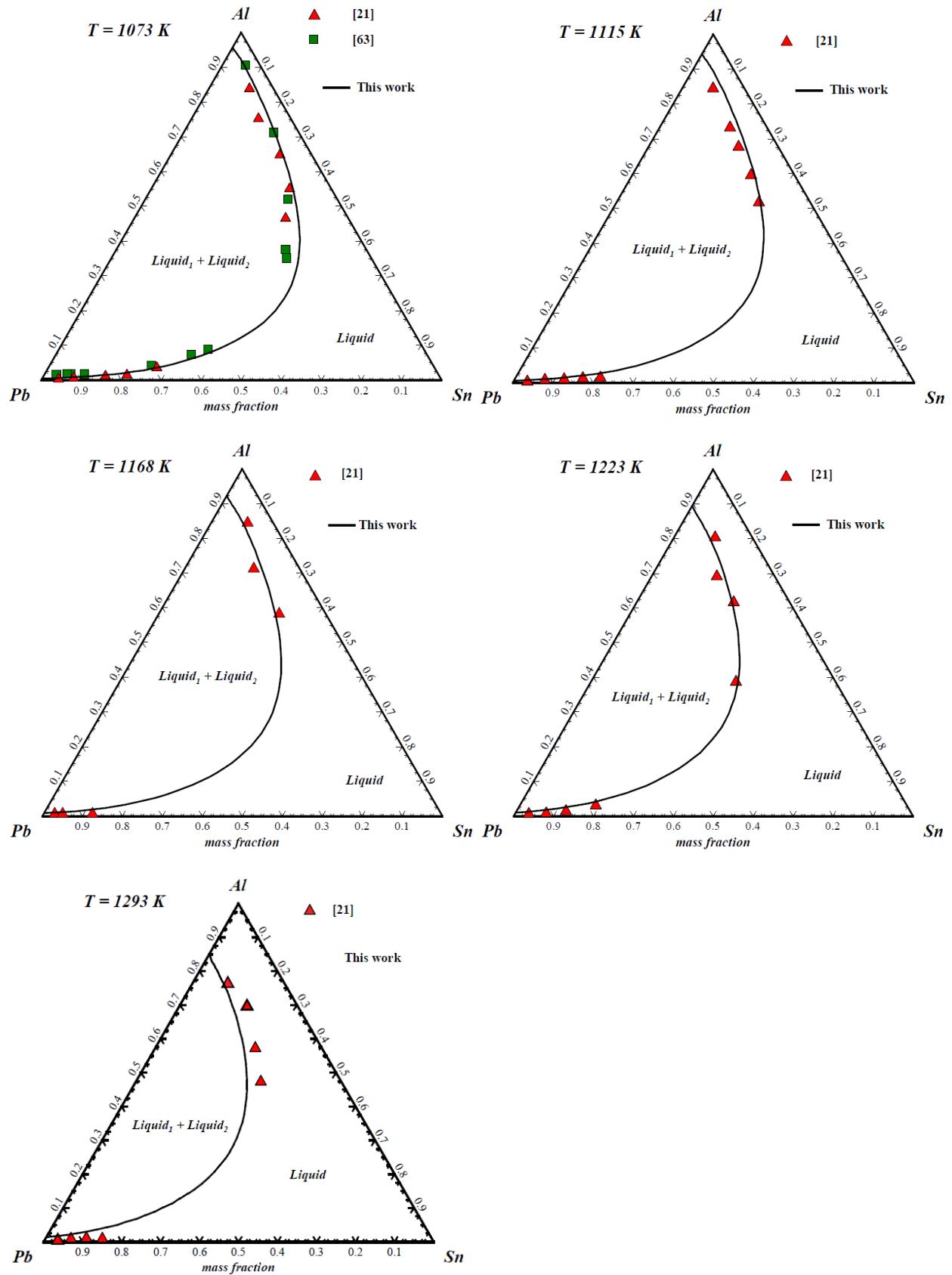


Figure 4.19 Phase diagrams for the Al-Pb-Sn ternary system - calculated phase diagram using the Kohler-Toop geometrical model (solid line) for the interpolation in liquid phase with experimental data (closed symbols) for the 9 different temperatures.

4.8 Summary

Following the thermodynamic data obtained by DFT calculations, a better optimisation of the binary systems Al-Bi, Al-Pb and Al-Sn was obtained. In the case of Al-Bi, the results for the prediction of the solid phase enthalpy of mixing at the three compositions tested yielded very different results from those predicted with the extrapolation from the $\Delta\bar{H}_\infty$. This is though to be caused by the very different crystallographic natures between Al and Bi, making the time for the DFT calculations to minimise the energy of the elastic strains present in the supercell very long. Additionally, for all three systems, the evaluated molar enthalpy of mixing at the 25%, 50% and 75% molar concentrations consider the elastic strain caused by the solute atoms whilst the extrapolation method does not take such detail into account.

For the ternary systems, the optimisation completed using phase equilibrium data will help in the prediction of the mechanical properties of Al alloys. No solid phase data were found in the literature but as there are no ternary compounds reported, the solid phase evaluation completed for the binary systems will be sufficient for the model.

Finally, with the binary and the ternary systems evaluated and optimized, the thermodynamic interactions modelled in this article will help to improve the light alloy database in the FactSage software and therefore further help the research in the field of Al machining alloys.

4.9 Acknowledgements

This research was supported by funds from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Rio Tinto Alcan, Alcoa, Hydro Aluminum, Constellium. Computations were made on the supercomputer Briaré at the Université de Montréal, managed by Calcul-Québec and Compute Canada. The operations of this supercomputer are funded by the Canada Foundation for Innovation (CFI), NanoQuébec, RMGA and the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQ-NT).

CHAPITRE 5 APPLICATION DES BASES DE DONNÉES À DES PROBLÈMES INDUSTRIELS

Toutes les informations sur les systèmes discutés peuvent sembler inutiles si elles ne sont pas appliquées à des problèmes d'ingénierie. Dans ce chapitre, un outil d'évaluation de l'usinabilité selon la proportion de phase liquide sera développé et son utilisation sera démontrée. De plus, des calculs d'équilibres démontreront le potentiel des trois additifs d'usinage pour les alliages d'aluminium et l'impact des phases liquides et d'intermétalliques sera discuté.

5.1 Développement d'un outil visuel pour l'évaluation de l'usinabilité selon la teneur en liquide

Un outil visuel est développé pour évaluer la proportion de phase liquide résultant d'un usinage selon trois paramètres : la teneur en magnésium, la teneur en additifs d'usinage et la température atteinte à l'interface pièce-outil. Seulement l'évaluation de la proportion de liquide est présentée dans l'outil visuel car, comme dans l'hypothèse de recherche présentée à la section 3.2, cette phase affecte plus l'usinabilité que les composés intermétalliques. Ces trois paramètres ont été évalués dans la revue de la littérature. Cependant, avant de pouvoir développer un tel outil, une idée de la proportion typique de pourcentage de phase liquide doit être obtenu afin d'être dans une gamme réaliste pour des alliages d'usinage. Pour ce faire, les compositions de six alliages d'usinage typiquement employés en industrie, comme présenté à la section 3.2, seront utilisés pour calculer cette gamme de proportion de phase liquide typique. Étant donné que la teneur des éléments d'alliage varie dans la création de ces alliages comme constaté à l'aide du tableau 5.1, il faut en premier lieu évaluer l'influence du magnésium, des éléments d'alliages et des additifs d'usinage sur la formation de phase liquide.

Tableau 5.1 Compositions de six alliages typiquement utilisés en industrie à des fins d'usinage.

		% MASSIQUE								
Alliage		Mg	Bi	Pb	Sn	Si	Fe	Cu	Mn	Zn
2028	Max	1.8	1.0	1.0	1.0	0.8	0.8	4.6	1.0	0.8
	Min	0.4	0.1		0.1			3.3	0.5	
2012	Max		0.7		0.6	0.4	0.7	5.5		0.3
	Min		0.2		0.2			4.0		
6020	Max	1.2		0.05	1.5	0.9	0.5	0.9	0.35	0.2
	Min	0.6			0.9	0.4		0.3		
6040	Max	1.2	0.7		1.2	0.8	0.7	0.8	0.15	0.25
	Min	0.8	0.15		0.3	0.4		0.2		
7032	Max	2.5	0.01	0.01		0.1	0.1	2.3	0.05	6.5
	Min	1.5						1.7		5.5
7060	Max	2.1		0.003		0.15	0.2	2.6	0.2	7.5
	Min	1.3						1.8		6.1

Une évaluation de la formation de phase liquide est complétée à l'aide de calculs d'équilibres dans le logiciel FactSage. Comme présenté au tableau 5.2, on s'aperçoit que la proportion de liquide augmente avec un effet couplé d'une teneur en magnésium diminuant et d'une teneur en additif d'usinage qui augmente.

La gamme de composition des éléments Mg, Bi, Pb et Sn varie dans les six alliages testés. Afin de simplifier l'évaluation de la teneur maximale de ces quatre éléments, leur teneur maximale a été utilisée pour tous ces alliages d'usinage. Quant au Cu, Fe, Si, Mn et Zn, leurs teneurs maximales ont été utilisées afin d'évaluer le pire cas où tous ces éléments s'allient avec soit le Mg, le Al ou les deux, comme dans le cas du Mg_2Si ou du Al_2Cu . Les proportions en liquide minimales et maximales des six alliages calculées à l'aide du logiciel FactSage sont présentées au tableau 5.3.

Tableau 5.2 Évolution de la phase liquide selon la teneur en Pb, Bi, Sn et Mg des alliages d'aluminium. représente le Bi en phase liquide, représente le Pb en phase liquide et représente le Sn en phase liquide.

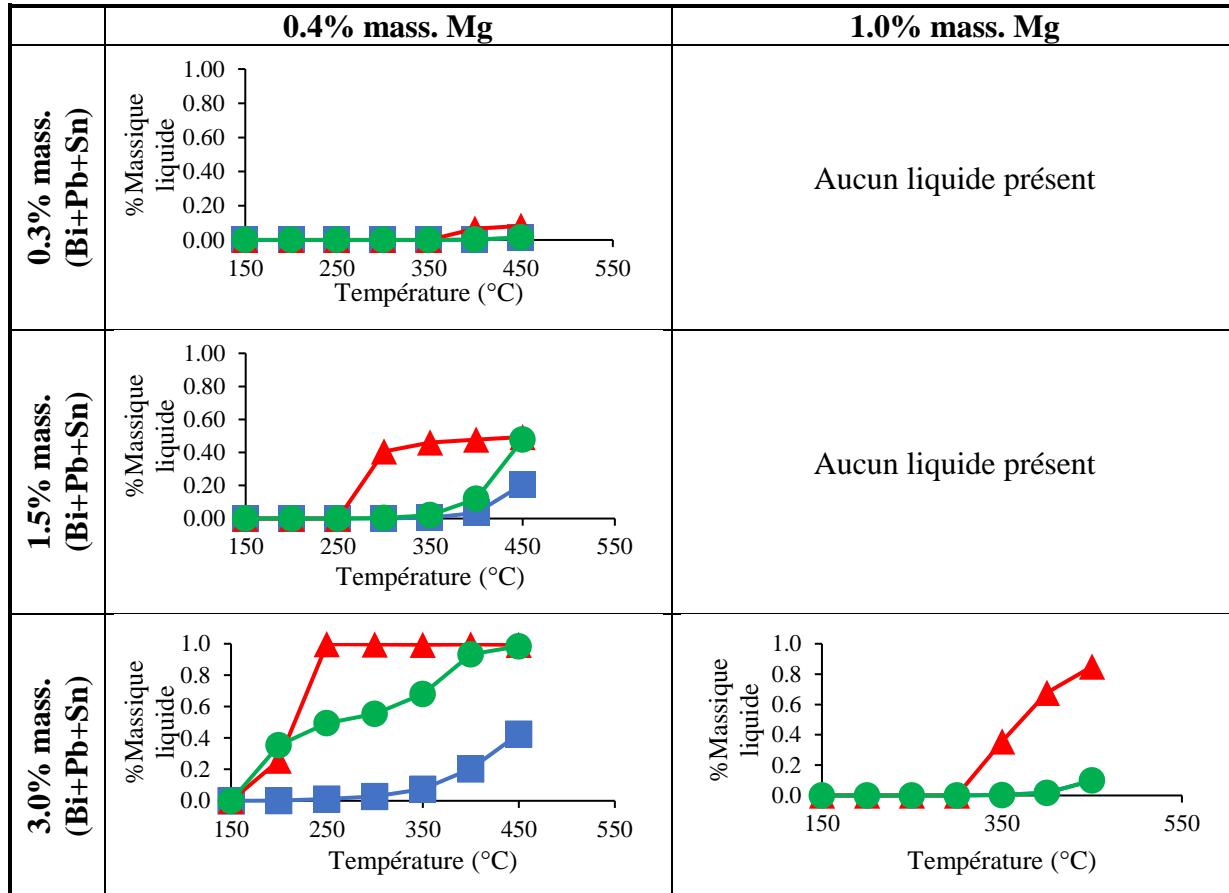


Tableau 5.3 Proportion de liquide des alliages de décolletage choisis du tableau 5.1. Les températures entre parenthèses sont les températures auxquelles les proportions en liquide minimale et maximale des alliages testés apparaissent.

Alliage	% MASSIQUE										
	Mg	Bi	Pb	Sn	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	% Liquide Max	% Liquide Min
2028	1.8	0.1	1.0	0.1	0.8	0.8	4.6	0.5	0.8	1.12 (450°C)	0 (150°C)
2012		0.2		0.2	0.4	0.7	5.5		0.3	0.40 (200°C)	0.37 (450°C)
6020	0.6		0.05	1.5	0.9	0.5	0.9	0.35	0.20	0.16 (200°C)	1.07 (450°C)
6040	1.2	0.70		1.2	0.8	0.7	0.8	0.15	0.25	0 (150°C)	---
7032	2.5	0.01	0.01		0.1	0.12	2.3	0.05	6.50	0 (150°C)	---
7060	2.1		0.003		0.15	0.2	2.6	0.2	7.5	0 (150°C)	---

Avec les proportions en liquide calculées pour les alliages de décolletage, on s'aperçoit que les alliages 6000 et 7000 n'ont pas tendance à former une phase liquide puisque les éléments silicium

et zinc consomment le magnésium en excès après la réaction avec les éléments bismuth, plomb et étain. Il est donc évident que ces deux familles d'alliage sont moins susceptibles de former la phase liquide pouvant faciliter l'usinage.

Les éléments Mg, Cu, Si et Zn n'étant pas ajoutés dans le modèle dans ce travail, l'utilisation de la base de données dans FactSage (base FTlite) conçue pour les alliages légers a été ajoutée sans modification dans la base de données présentement conçue. Les diagrammes de phases pour les interactions Al-Mg-Cu-Si-Zn ont déjà été adéquatement évaluées dans FactSage.

Pour donner suite à la gamme de proportion de liquide calculée, des diagrammes de phases pour les alliages simples Al-Mg-Bi, Al-Mg-Pb et Al-Mg-Sn sont calculés pour des teneurs de magnésium et d'additifs d'usinage variables. Ensuite, pour les diagrammes obtenus, les lignes de proportion de liquide ont été superposées de la gamme de 1,2% de liquide à 0% de liquide. Ces lignes aideront à l'évaluation de la formation de liquide en plus de la comparaison des trois additifs d'usinage entre eux.

5.1.1 Méthodologie du développement de l'outil visuel

La première étape est de calculer le diagramme de phases dans FactSage pour des compositions de magnésium et de plomb qui formeront une phase liquide. Comme exemple, le système Al-Mg-Pb sera choisi car il présente plus de complexité comparée aux systèmes Al-Mg-Bi et Al-Mg-Sn puisque les lignes d'interfaces de changement de phase pour ce premier système sont plus nombreuses.

Pour cet exemple, la température de 300°C est choisie. Le diagramme de phases pour cette température est présenté à la figure 5.1. Aucune autre phase n'est présente dans ce système aux compositions qui sont présentées à la figure 5.1.

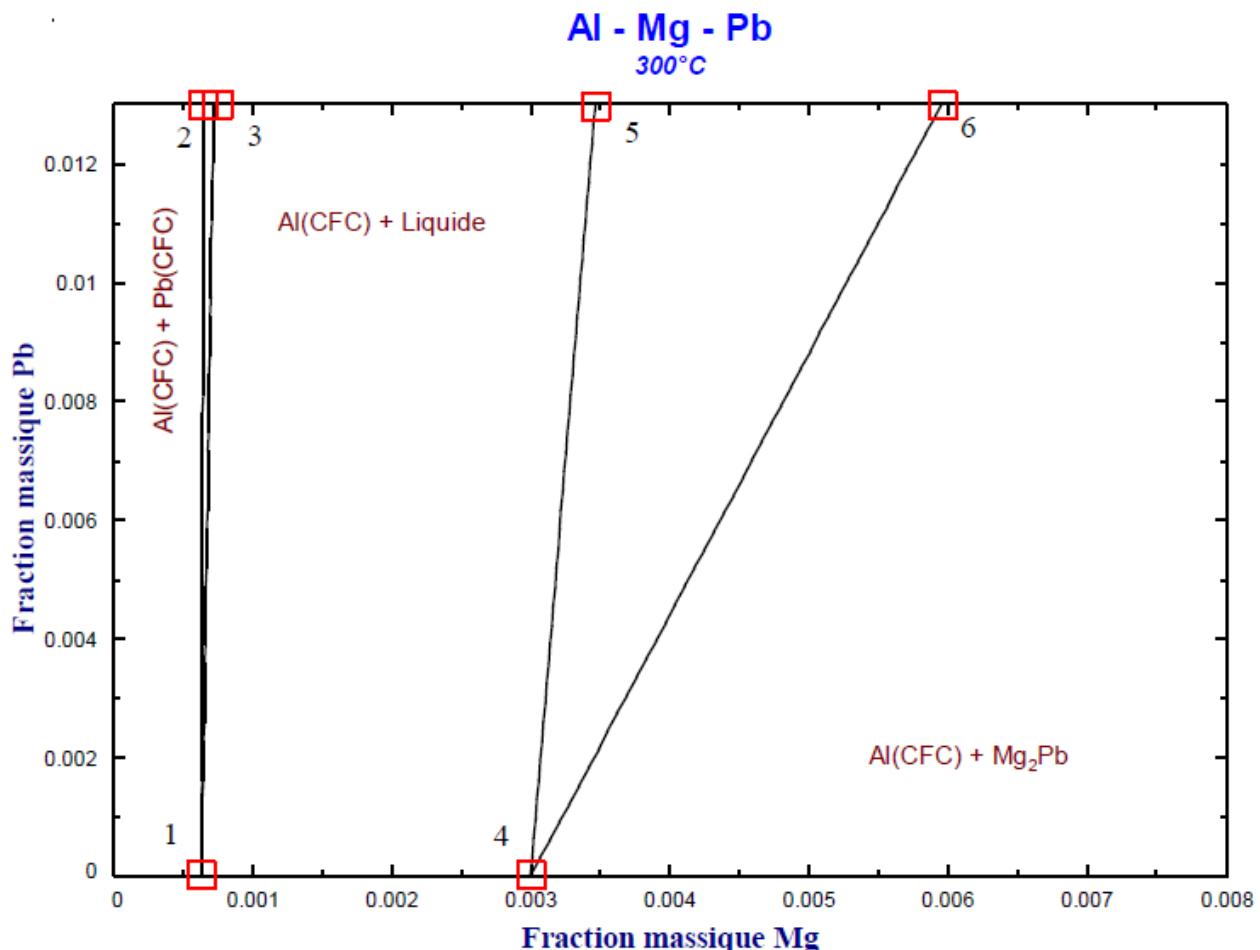


Figure 5.1 Coordonnées des points nécessaires pour le calcul des lignes des proportions en phase liquide du système Al-Mg-Pb à 300°C.

Dans la figure 5.1, les lignes reliant les points 1-2-6-4-1 représentent la formation de la phase liquide. La gamme de proportions de 0% à 1.2% liquide sera donc représentée par des lignes parallèles aux lignes de formation de liquide puisque plus on s'éloigne de ces lignes, plus la proportion de phase liquide augmente. Les lignes de proportion de liquide ont été choisies d'être de 0% à 1.2% liquide par saut de 0.1%. Ces proportions peuvent être changées selon le besoin mais avec la gamme de proportion démontrée par l'évaluation de celle-ci au tableau 5.3, ces gammes permettent une évaluation adéquate pour nos besoins. Aux coordonnées des six points présentés, les proportions en phase liquide sont calculées. Celles-ci sont présentées au tableau 5.4 selon les fractions massiques de magnésium et de plomb.

Tableau 5.4 Coordonnées des points de la figure 5.1 pour le système Al-Mg-Pb à 300°C ainsi que la proportion de phase liquide à ces fractions massiques de magnésium et de plomb.

Point	Fraction massique Mg	Fraction massique Pb	% phase liquide
1	6.266E-04	6.678E-06	0.000E+00
2	6.433E-04	1.400E-02	0.000E+00
3	7.196E-04	1.400E-02	1.410E+00
4	2.990E-03	5.378E-06	0.000E+00
5	3.492E-03	1.400E-02	1.454E+00
6	6.433E-04	1.400E-02	0.000E+00

Avec ces proportions en liquide et les points d'intercept calculés, les coordonnées de départ des lignes de proportions en liquide de 0% à 1.2% sur la ligne 5-6 de la figure 5.1 sont calculées. En plus de ces coordonnées sur la ligne 5-6, les coordonnées de proportion de liquide sur les lignes 4-5 et 1-3 devront être calculées.

En trouvant la relation géométrique entre la proportion de phase liquide et la fraction massique de magnésium, les lignes de proportion de phase liquide pourront être ajoutées au diagramme de phases. Comme exemple, le tableau 5.5 représente les proportions en phase liquide obtenues des points (X) présentés sur la figure 5.2. Huit points supplémentaires ont été déterminés en espaçant linéairement chacun d'entre eux entre la fraction massique de magnésium des points 5 et 6 de la figure 5.1.

Tableau 5.5 Proportion de phase liquide des points interpolés entre le point 5 et le point 6 de la figure 5.1

Fraction massique Mg	% Liquide
3.492E-03 (Point 5)	1.454E+00
3.176E-03	1.278E+00
2.859E-03	1.116E+00
2.543E-03	9.549E-01
2.226E-03	7.934E-01
1.909E-03	6.318E-01
1.593E-03	4.702E-01
1.276E-03	3.087E-01
9.599E-04	1.471E-01
6.433E-04 (Point 6)	0.000E+00

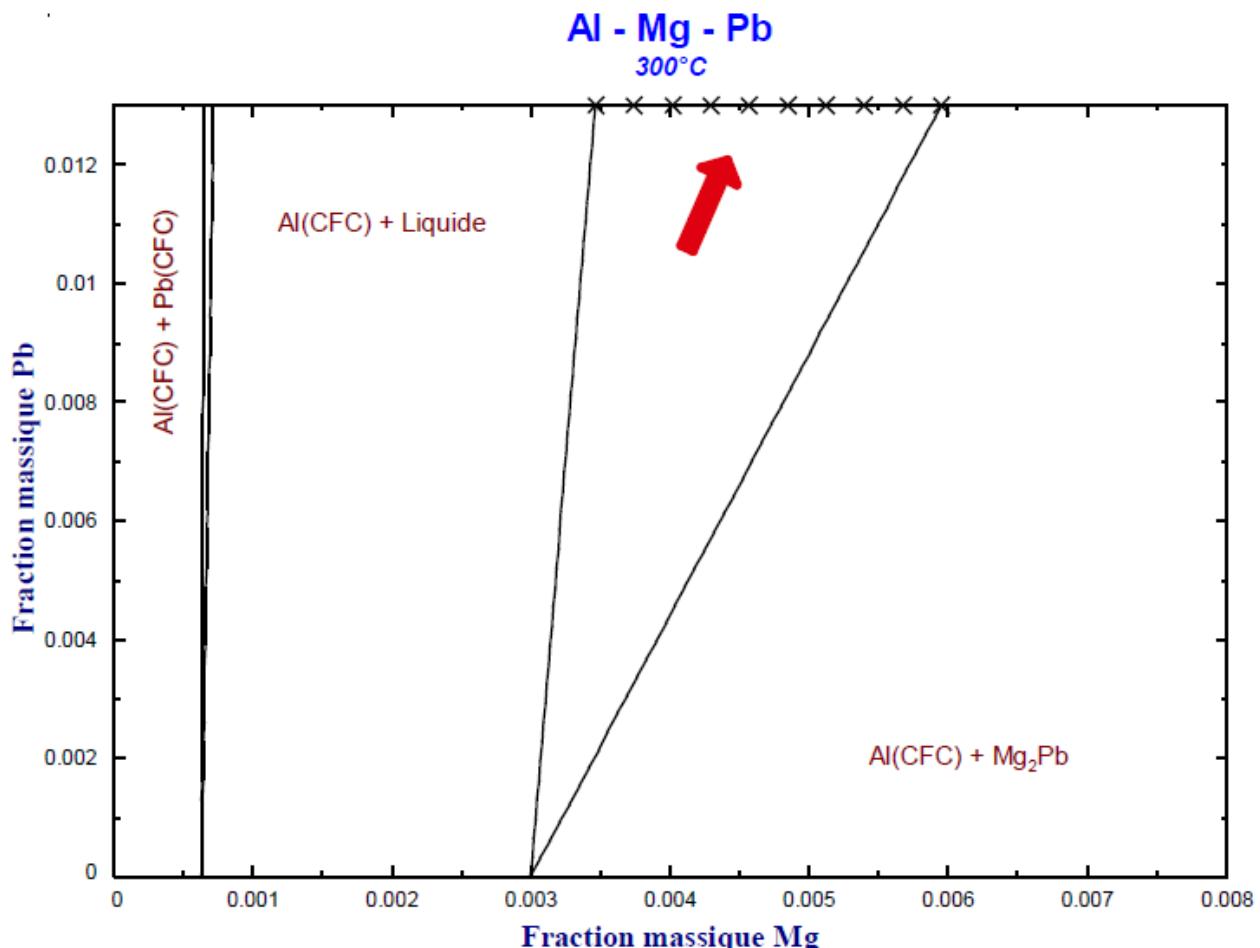


Figure 5.2 Représentation des points présentés dans le tableau 5.5.

Avec les proportions liquides obtenues, on s'aperçoit qu'une relation linéaire entre la teneur en magnésium et la proportion de phase liquide est présente. À l'aide de cette corrélation les coordonnées représentant les lignes de proportions en phase liquide peuvent être calculées pour la ligne 5-6. En fait, cette corrélation linéaire est perçue sur les lignes 5-6, 4-5 et 1-3 de la figure 5.1. À l'aide de toutes les coordonnées de proportion de phase liquide calculées, les lignes peuvent être calculées. En reliant donc chacune des coordonnées des proportions en phase liquide correspondantes la figure 5.3 peut être obtenue.

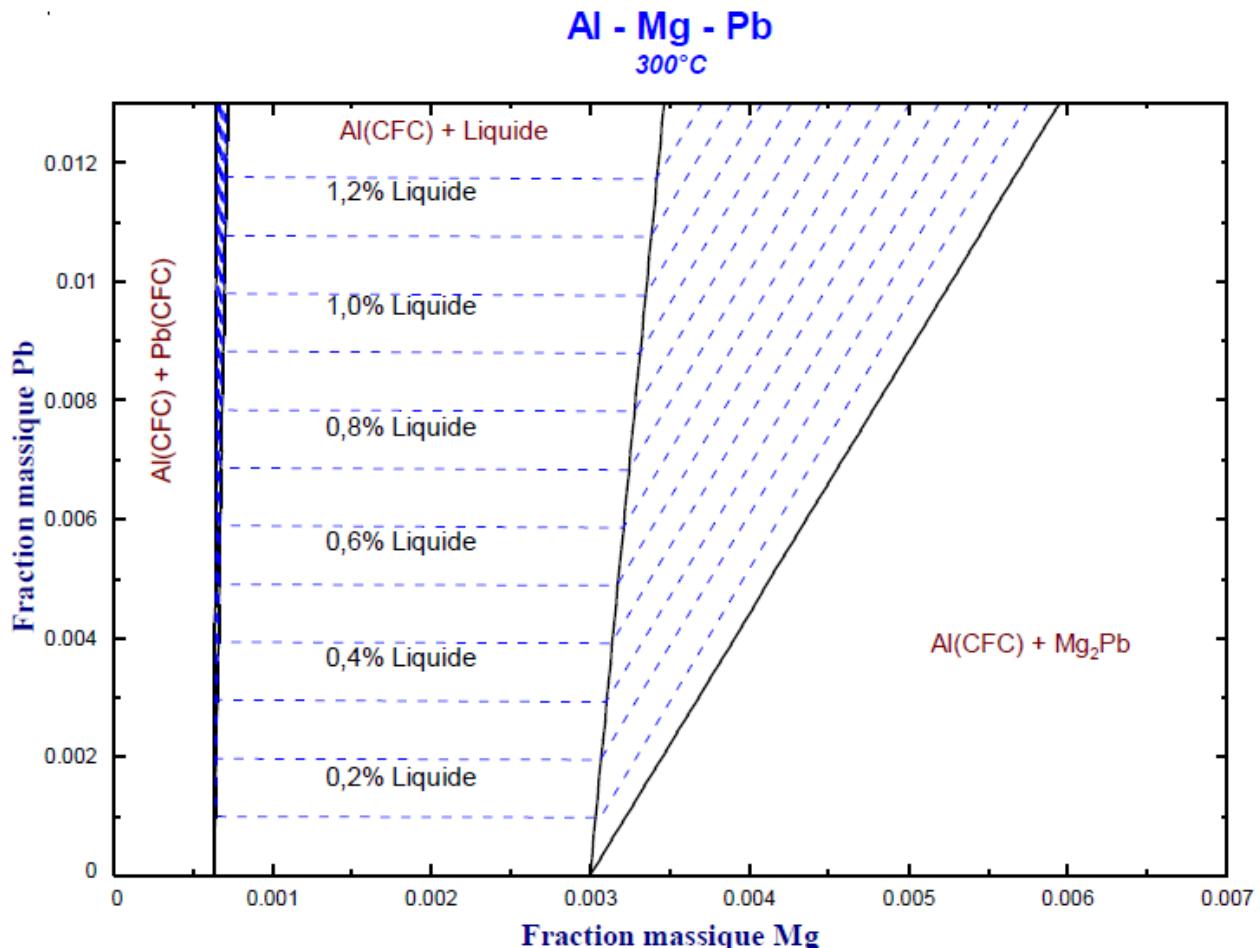


Figure 5.3 Outil visuel évaluant la proportion de phase liquide du système Al-Mg-Pb à 300°C

Les autres températures pour ce système ternaire ainsi que les diagrammes du même type pour les systèmes Al-Mg-Bi et Al-Mg-Sn sont présentés à l'annexe A.

5.1.2 Application de l'outil pour les alliages d'usinage

Selon la teneur maximale en magnésium des alliages 1000 comme présenté à la figure 2.2 de la section 2.2, on s'aperçoit que la teneur maximale permise dans ces alliages se trouve à 0,05% de magnésium. Cependant, grâce aux données recueillies pour le métal primaire, la teneur réelle d'un alliage d'aluminium non-allié en Mg se trouve aux alentours de 0,013 %. Cette teneur moyenne sera employée pour démontrer l'utilisation de l'outil développé.

En premier lieu, l'efficacité de formation de la phase liquide doit être définie.

$$(\eta_{Liq,X})_{T^{\circ}C, \% mass Mg} = \frac{\% mass. liquide présent à l'équilibre}{\% mass. additif d'usinage} \quad (5.1)$$

$(\eta_{Liq,X})_{T^{\circ}C, \% mass Mg}$ représente l'efficacité de formation de la phase liquide à une température et une teneur en magnésium données pour un additif d'usinage donné : %mass. additif d'usinage représente le pourcentage massique d'additifs d'usinage présent dans l'alliage testé et %liquide présent à l'équilibre représente le pourcentage de liquide formé à l'équilibre pour la composition de l'alliage choisie.

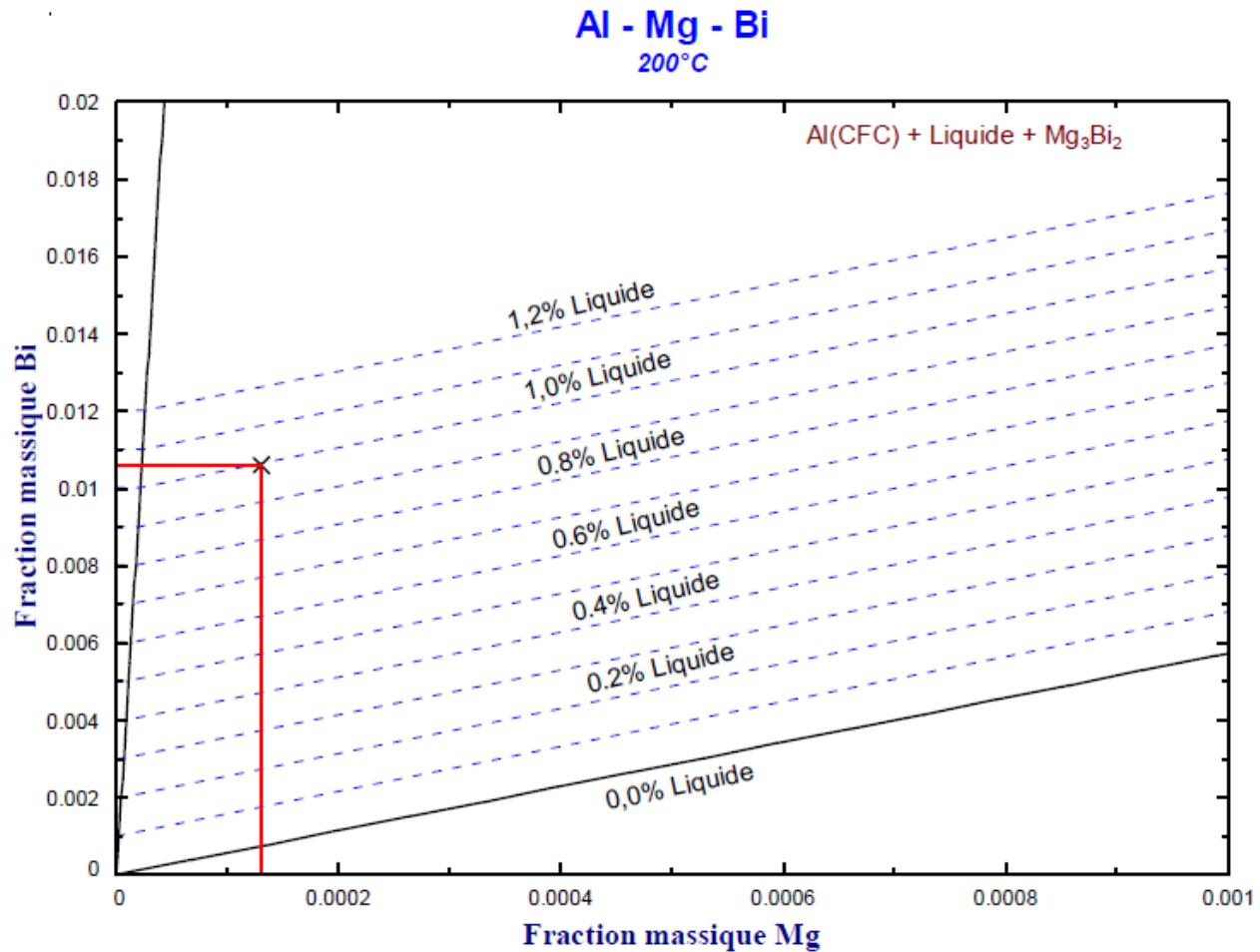


Figure 5.4 Utilisation de l'outil pour obtenir l'efficacité de formation de la phase liquide dans le système Al-Mg-Bi pouvant être calculée à l'aide de l'équation (5.1).

Un premier exemple est donné avec le diagramme de phases ternaire Al-Mg-Bi à 200°C. À cette température et pour une composition de magnésium de 0,013%, on peut voir à la figure 5.4 que la

teneur en bismuth nécessaire pour former 1,0% de liquide est de 1,064% (fraction massique de Bi de 0,01064).

Donc, pour le bismuth à 200°C et pour une teneur en magnésium de 0,013%, l'efficacité de formation de la phase liquide est de :

$$(\eta_{Liq,Bi})_{200^{\circ}C, 0,013\% Mg} = \frac{\% \text{mass. liquide présent à l'équilibre}}{\% \text{mass. Bi}} = \frac{1,00}{1,064} = 0,939 \quad (5.2)$$

Comparons maintenant cette valeur à celle obtenue lors de l'utilisation du plomb. Si on construit l'outil visuel pour la même température (200°C) on voit qu'aucune phase liquide ne se forme. Pour ce diagramme veuillez vous référer à l'annexe A. Donc :

$$(\eta_{Liq,Pb})_{200^{\circ}C, 0,013\% Mg} = \frac{\% \text{mass. liquide présent à l'équilibre}}{\% \text{mass. Pb}} = \frac{0}{1} = 0 \quad (5.3)$$

Et similairement pour l'étain maintenant, tracé à la figure 5.5, les valeurs suivantes sont obtenues :

$$(\eta_{Liq,Sn})_{200^{\circ}C, 0,013\% Mg} = \frac{\% \text{mass. liquide présent à l'équilibre}}{\% \text{mass. Sn}} = \frac{1,00}{0,986} = 1.014 \quad (5.4)$$

En répétant l'exercice pour les températures 150°C à 450°C par saut de 50°C pour les trois systèmes ternaires, on peut utiliser les efficacités calculées pour comparer les différents alliages et leur usinabilité. La proportion de liquide pour ces tests sera de 1% massique et la teneur en magnésium sera de 0.013% massique.

Tableau 5.6 Efficacité de formation de la phase liquide pour les trois systèmes binaires représentant les alliages 1000.

Température	Bismuth	Plomb	Étain
150°C	0.9308	Sans liquide	1.0024
200°C	0.9391	Sans liquide	1.0137
250°C	0.9517	Sans liquide	1.0140
300°C	0.9807	Sans liquide	1.0140
350°C	1.0101	0.9990	1.0139
400°C	1.0052	0.9956	1.0139
450°C	0.9956	0.9888	1.0162

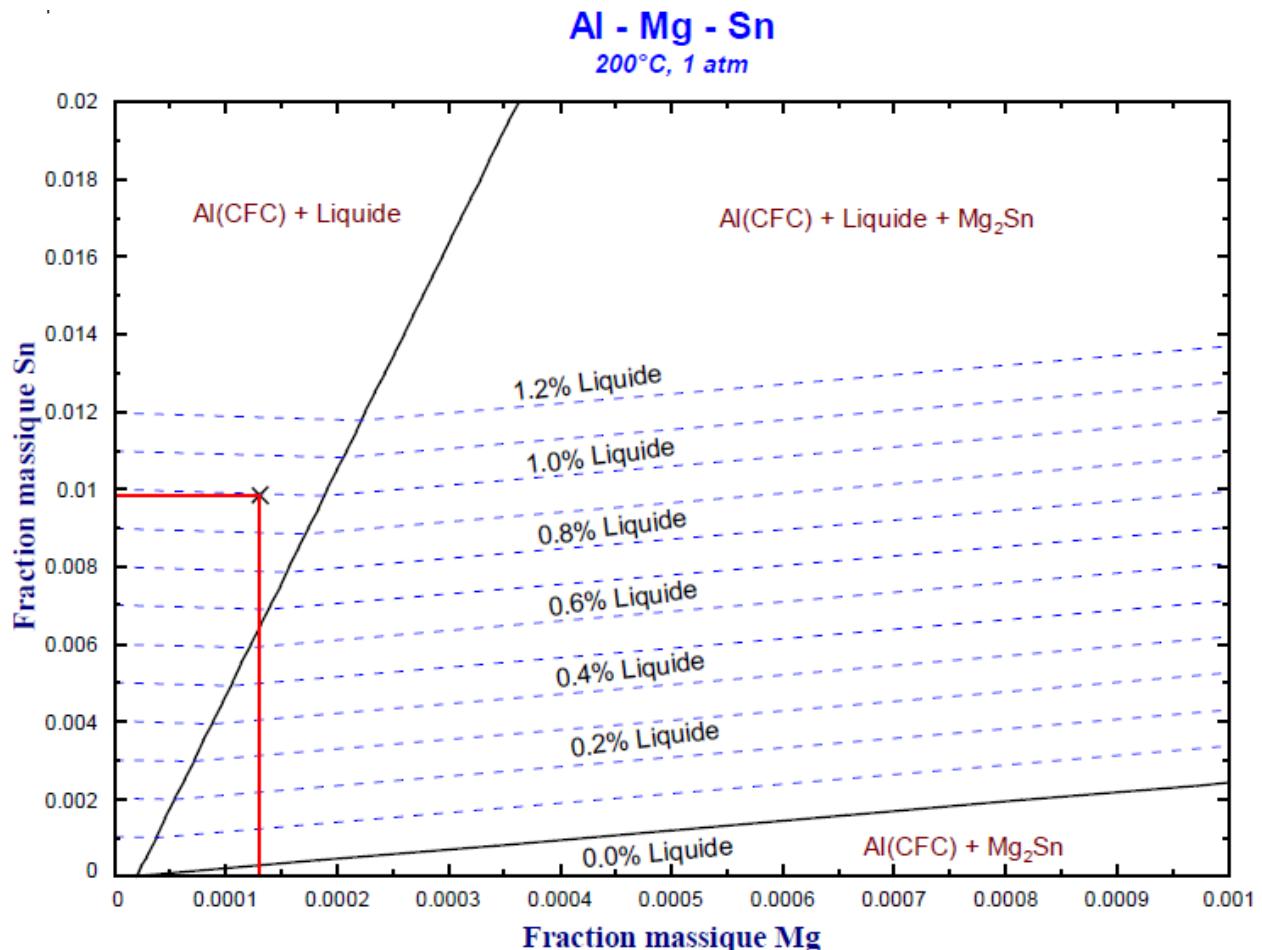


Figure 5.5 Utilisation de l'outil pour obtenir l'efficacité de formation de la phase liquide dans le système Al-Mg-Sn pouvant être calculée à l'aide de l'équation (5.1).

La gamme de température évaluée peut aussi être représentée sous la forme d'un diagramme composition-température (X-T). Cependant, l'addition des lignes de proportions constantes en phase liquide comme présenté dans les figures 5.4 et 5.5 ne peut pas être faite pour les figures 5.6, 5.7 et 5.8 car le modèle géométrique requis - comme celui de l'outil présentement développé - est trop complexe et ne peut donc pas être ajouté rapidement. De ce fait, il ne serait pas utile d'ajouter ces lignes si les utilisateurs ne peuvent pas calculer ces lignes avec aisance. Cependant, avec FactSage, une première idée de la proportion de liquide peut être obtenue visuellement à l'aide des

diagrammes X-T puis un calcul d'équilibre thermodynamique peut être utilisé pour calculer la proportion de phase liquide.

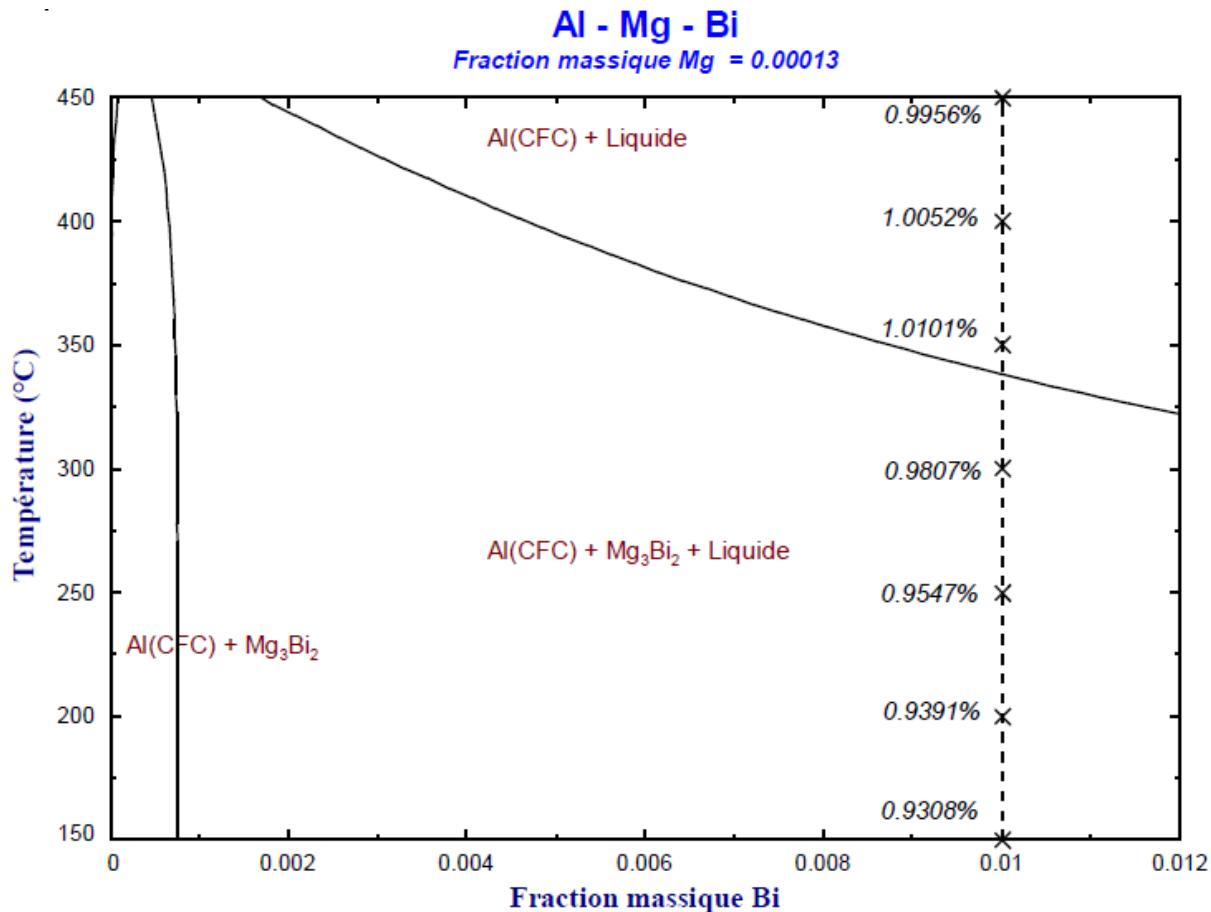


Figure 5.6 Diagramme composition-température du système Al-Mg-Bi. Les proportions en liquide (X) sont présentées à une fraction massique de bismuth constante représentée par la ligne pointillée.

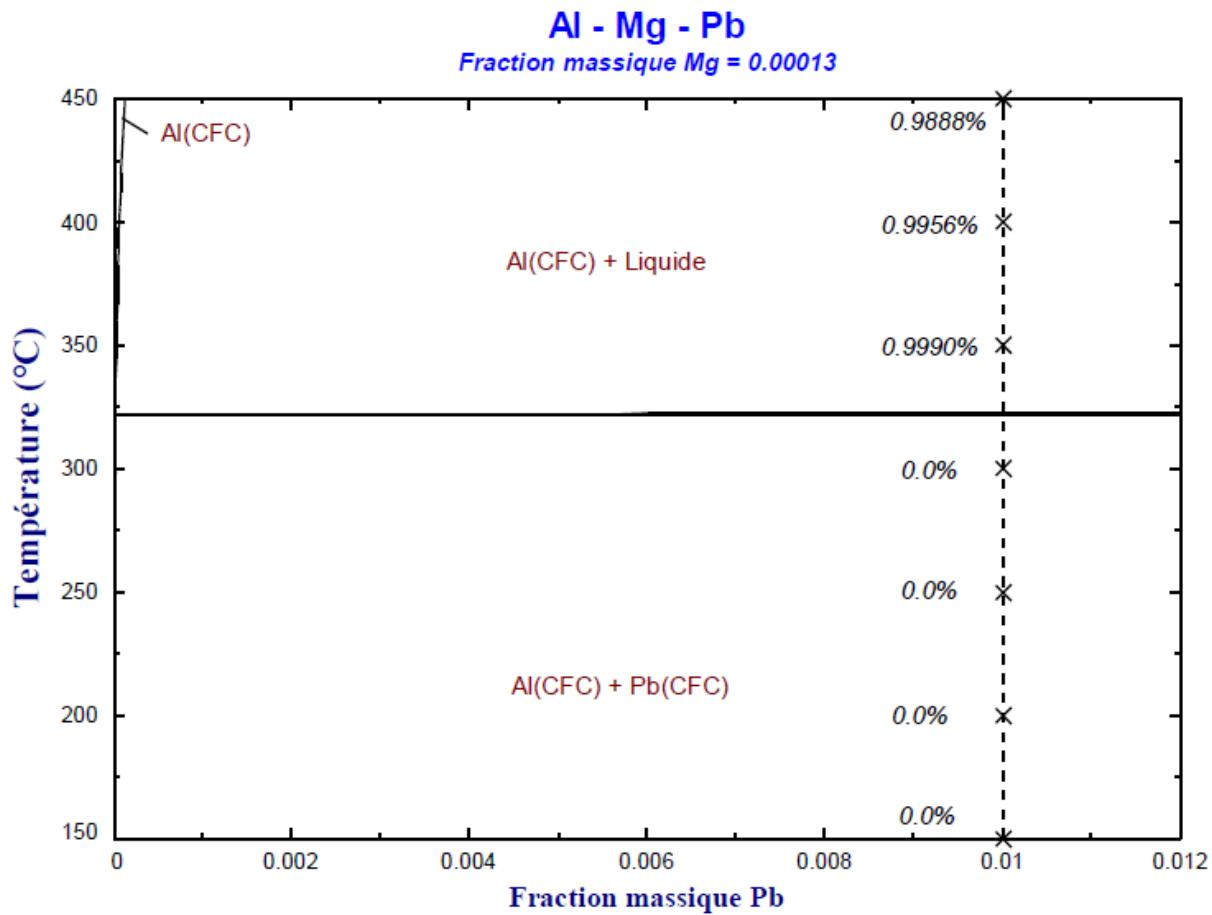


Figure 5.7 Diagramme composition-température du système Al-Mg-Pb. Les proportions de liquide (X) sont présentées à une fraction massique de plomb constante représentée par la ligne pointillée

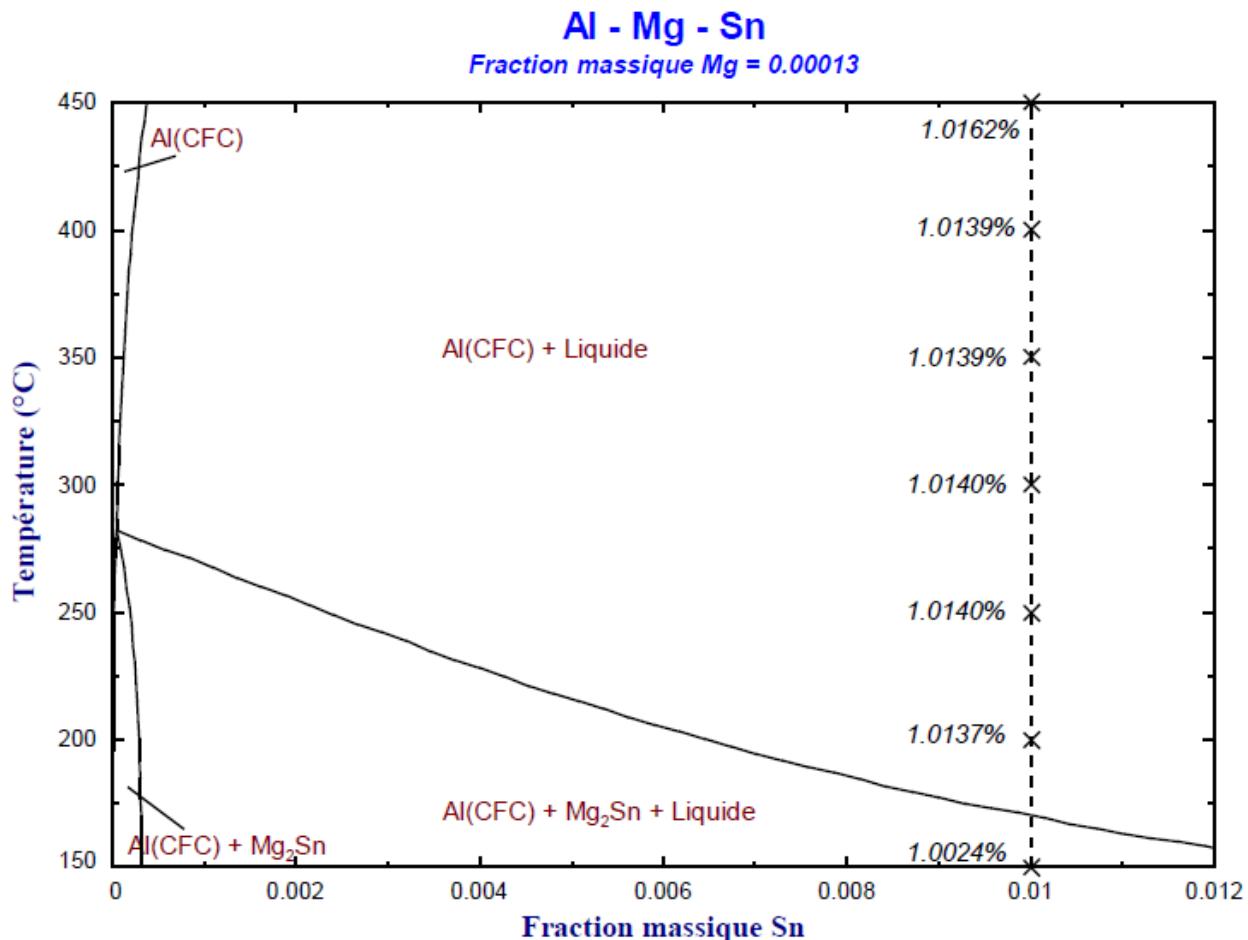


Figure 5.8 Diagramme composition-température du système Al-Mg-Sn. Les proportions de liquide (X) sont présentées à une fraction massique d'étain constante, représentée par la ligne pointillée.

Selon les efficacités présentées au tableau 5.6, la substitution d'un additif d'usinage dans un alliage par un des deux autres additifs peut être évaluée. Par exemple, supposons que l'alliage en question comporte 1,0% massique de plomb et que la température d'usinage soit de 350°C. La proportion de phase liquide est donc de 0.999%. Pour une même proportion de phase liquide il faudrait substituer le plomb par 0.985% massique d'étain.

$$\%Sn = \frac{(\eta_{Liq,Pb})_{350^\circ C, 0,013\% Mg}}{(\eta_{Liq,Sn})_{350^\circ C, 0,013\% Mg}} \times \%mass.Pb = \frac{0.999}{1.0139} \times 1.00 = 0.985\% Sn \quad (5.5)$$

Ce calcul peut donc s'avérer très utile pour faire la substitution d'un additif d'usinage par un autre. Le seul élément-clé nécessaire est la température à l'interface pièce-outil. Celle-ci peut être

calculée à l'aide du modèle de Strenkowski et Moon [36]. Cependant, ce calcul sort du cadre de cette recherche.

5.1.3 Discussion des résultats de l'outil visuel

À l'aide du tableau 5.6 et des figures 5.6 à 5.8, on peut donc tirer quelques conclusions pour l'utilisation des trois additifs d'usinage pour les alliages de la famille 1000.

Plomb :

- Le plomb ne peut pas former de phase liquide propice à l'usinage à des températures inférieures à 322°C. Il serait donc utile seulement lorsque la température est supérieure à 322°C localement à l'interface pièce-outil.
- Plus la température à l'interface d'usinage est élevée, moins l'efficacité de formation de phase liquide est élevée pour des températures supérieures à 322°C

Bismuth :

- Le bismuth est plus efficace pour former une phase liquide à des températures avoisinant le 200°C. Plus cette température est élevée, plus la formation de liquide est réduite.
- Contrairement à ce qui était attendu, l'efficacité de formation de liquide n'est pas linéaire selon la température à l'interface outil-pièce. Il se pourrait donc qu'une température supérieure à 450°C permette la formation de plus de liquide.

Étain :

- Contrairement au plomb, l'étain obtient la plus grande efficacité de formation de liquide à de plus basses températures pour les alliages de la famille 1000.
- Pour cet additif d'usinage, il serait donc recommandé de minimiser la température afin d'obtenir une bonne efficacité de formation de phase liquide.

Pour les basses teneurs en Mg, le bismuth est l'élément le plus efficace pour la formation de phase liquide à toutes températures. L'étain a plus de stabilité quant à la formation de phase liquide. Ce scénario a servi à démontrer l'utilité pour les alliages 1000 mais l'outil peut être adapté selon les besoins métallurgiques et peut potentiellement être appliqué aux autres familles d'alliages pour obtenir un estimé rapide de la substitution des additifs d'usinage. Cependant, la proportion de

liquide évaluée par l'outil sera sûrement différente de la proportion réellement présente lorsque d'autres éléments d'alliage sont employés.

Même si l'emphase n'a pas été portée sur la formation des intermétalliques, il est important de préciser que ces outils visuels construits peuvent aussi être utilisés pour évaluer qualitativement l'usinabilité d'un alliage selon ce paramètre. Prenons par exemple le diagramme présenté à la figure 5.9 et celui présenté à la figure 5.10 pour les systèmes Al-Mg-Bi et Al-Mg-Pb à 350°C, respectivement.

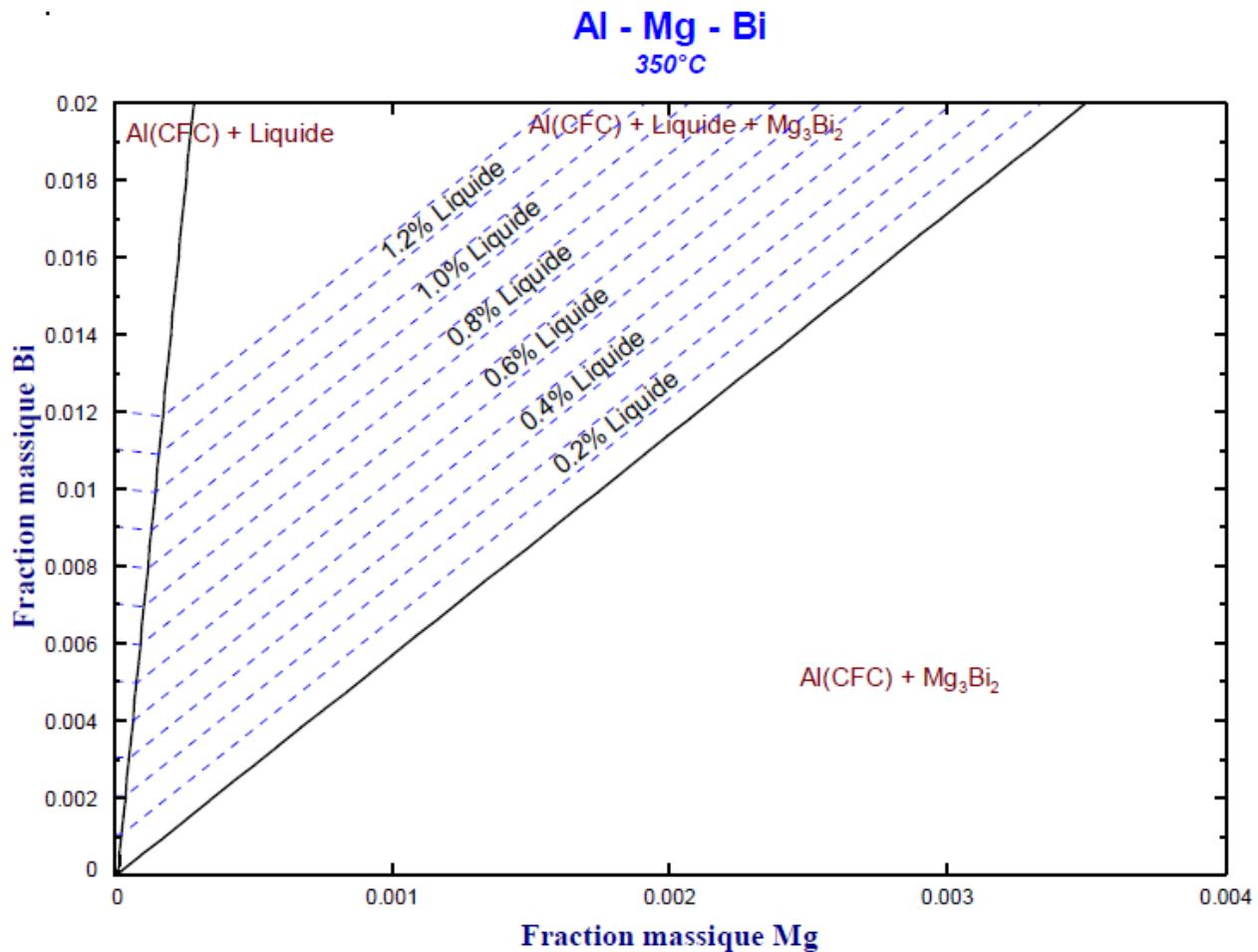


Figure 5.9 Diagramme de l'outil pour le système Al-Mg-Bi à une température d'usinage de 350°C

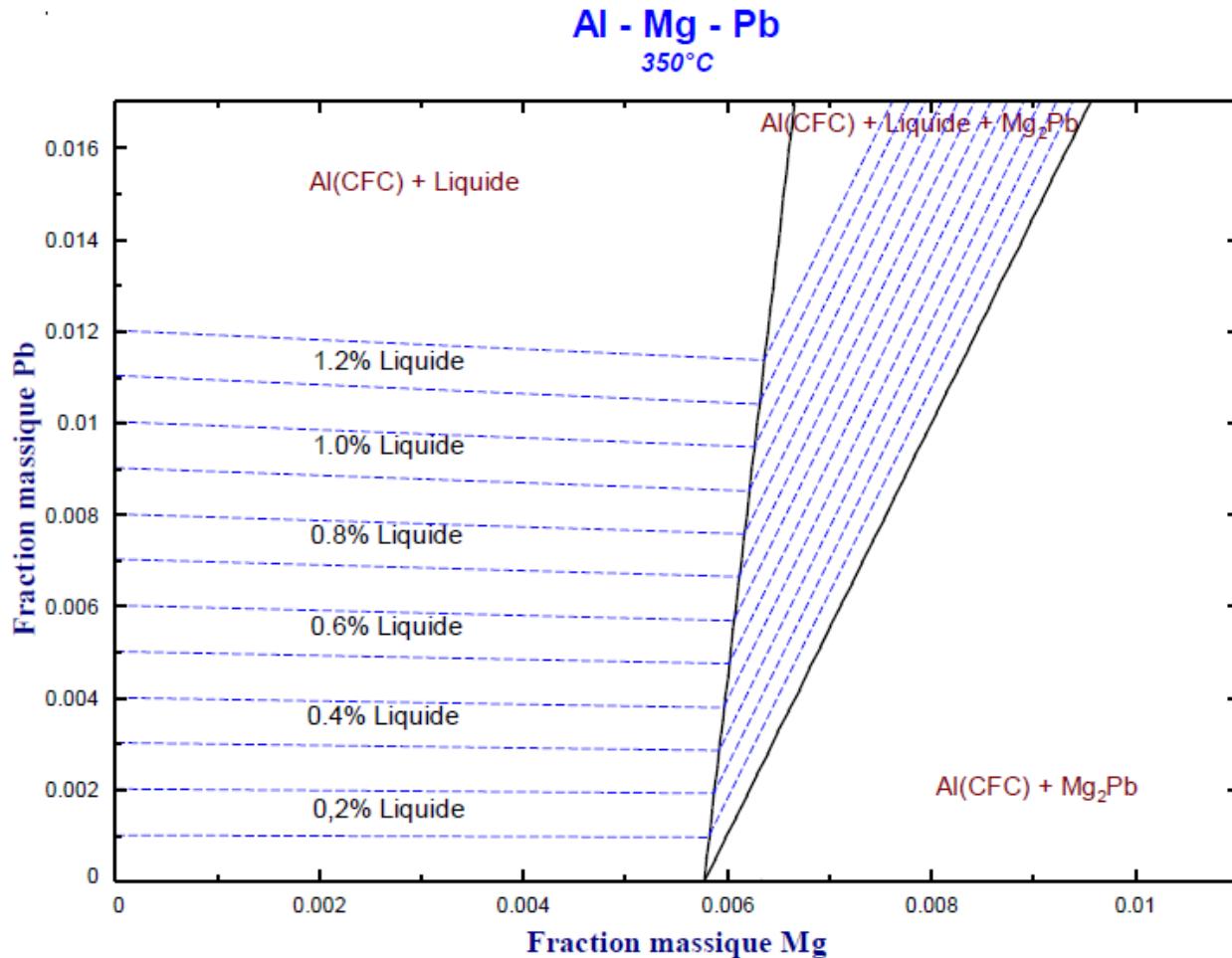


Figure 5.10 Diagramme de l'outil pour le système Al-Mg-Pb à une température d'usinage de 350°C

En regardant où les composés Mg_3Bi_2 et Mg_2Pb apparaissent, on remarque une grande différence de gamme de composition où ces composés sont absents pour les figures 5.9 et 5.10. Le plomb ne forme pas d'intermétallique pour des pourcentages massiques inférieurs à 0,57% et pour le bismuth l'intermétallique se forme au-delà de 0,001% de magnésium. Il pourrait donc être nécessaire d'utiliser le plomb plutôt que le bismuth. Cette comparaison peut être faite pour plusieurs autres températures, supportant donc l'utilité de l'outil visuel développé.

5.2 Sélection d'additif d'usinage par famille

Les gammes de composition des alliages d'aluminium présentées à la section 2.2 sont utilisées pour évaluer les différences qualitatives entre l'utilisation du bismuth, du plomb et de l'étain pour les familles d'alliage de 2000 à 7000. À l'aide de diagrammes de phases présentés aux figures 5.11 à 5.13, ces trois additifs d'usinage sont comparés.

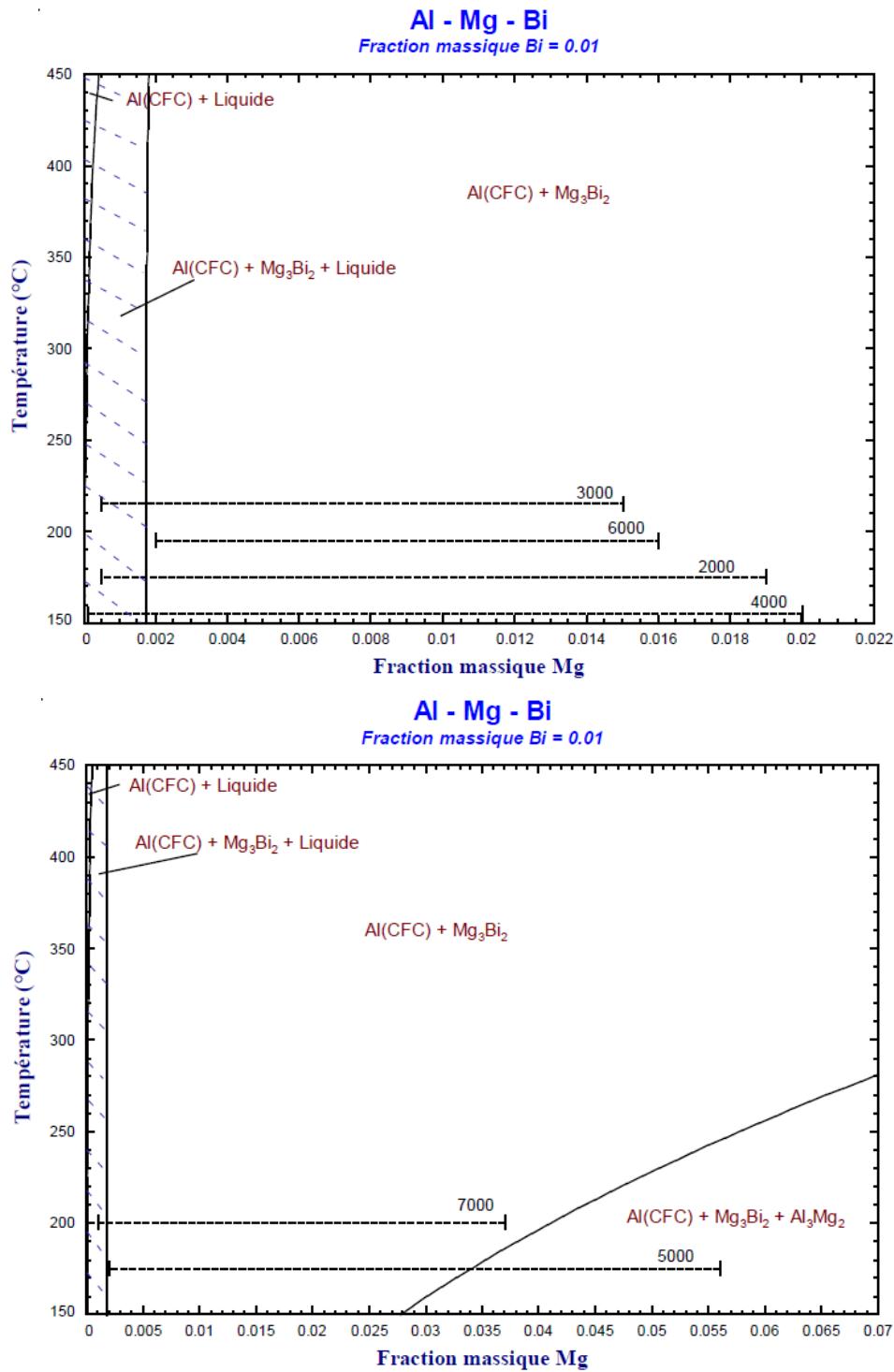


Figure 5.11 Phases présentes pour les teneurs en magnésium présentes dans les familles 2000 à 7000 avec le bismuth comme additif d'usinage. Les lignes pointillées sont utilisées pour présenter l'étendue de teneur en magnésium pour chaque famille. Les lignes diagonales bleues pointillées représentent la région où une phase liquide est formée.

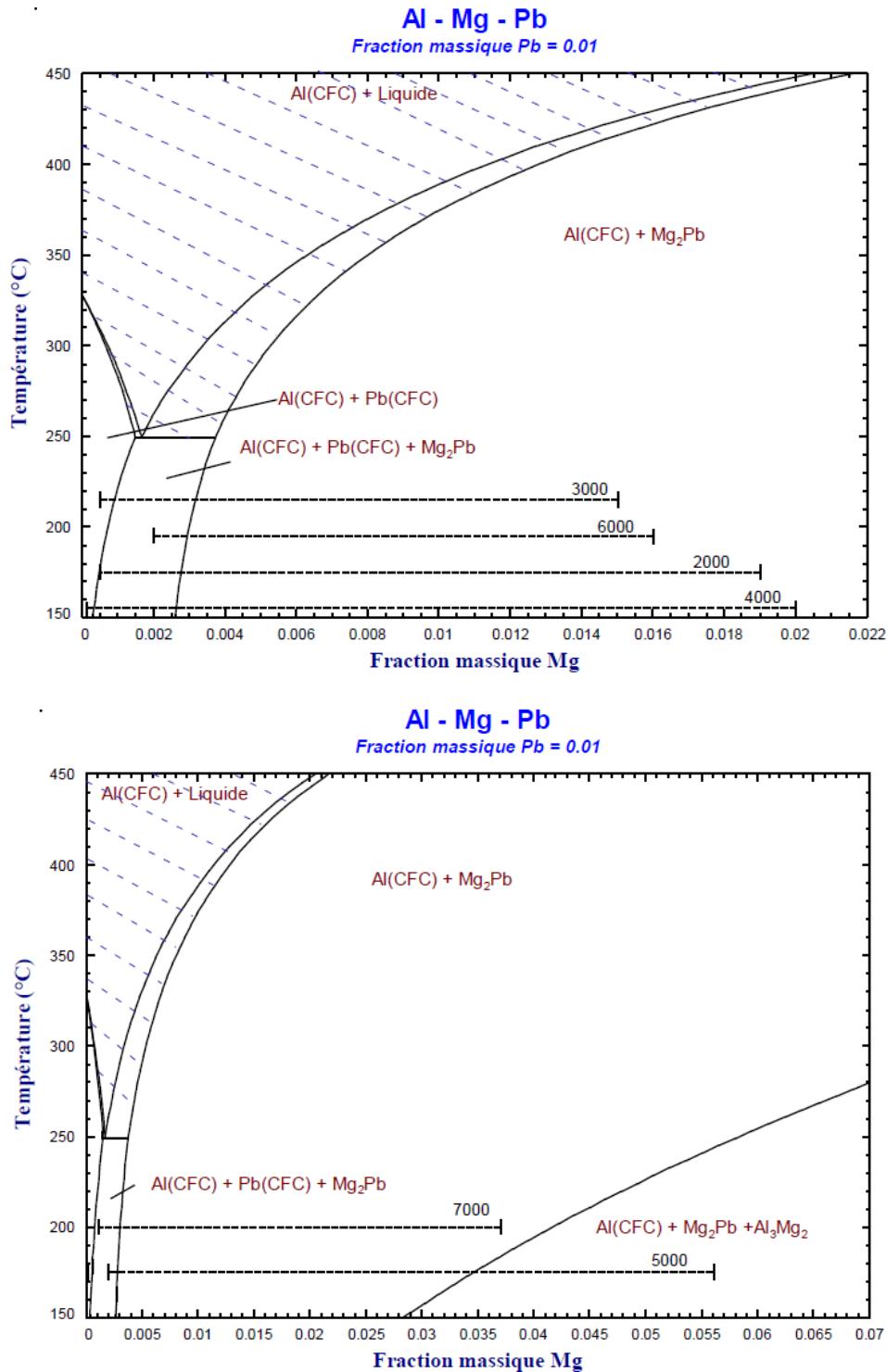


Figure 5.12 Phases présentes pour les teneurs en magnésium présentes dans les familles 2000 à 7000 avec le plomb comme additif d'usinage. Les lignes pointillées noires sont utilisées pour présenter l'étendue de teneur en magnésium pour chaque famille. Les lignes diagonales bleues pointillées représentent la région où une phase liquide est formée.

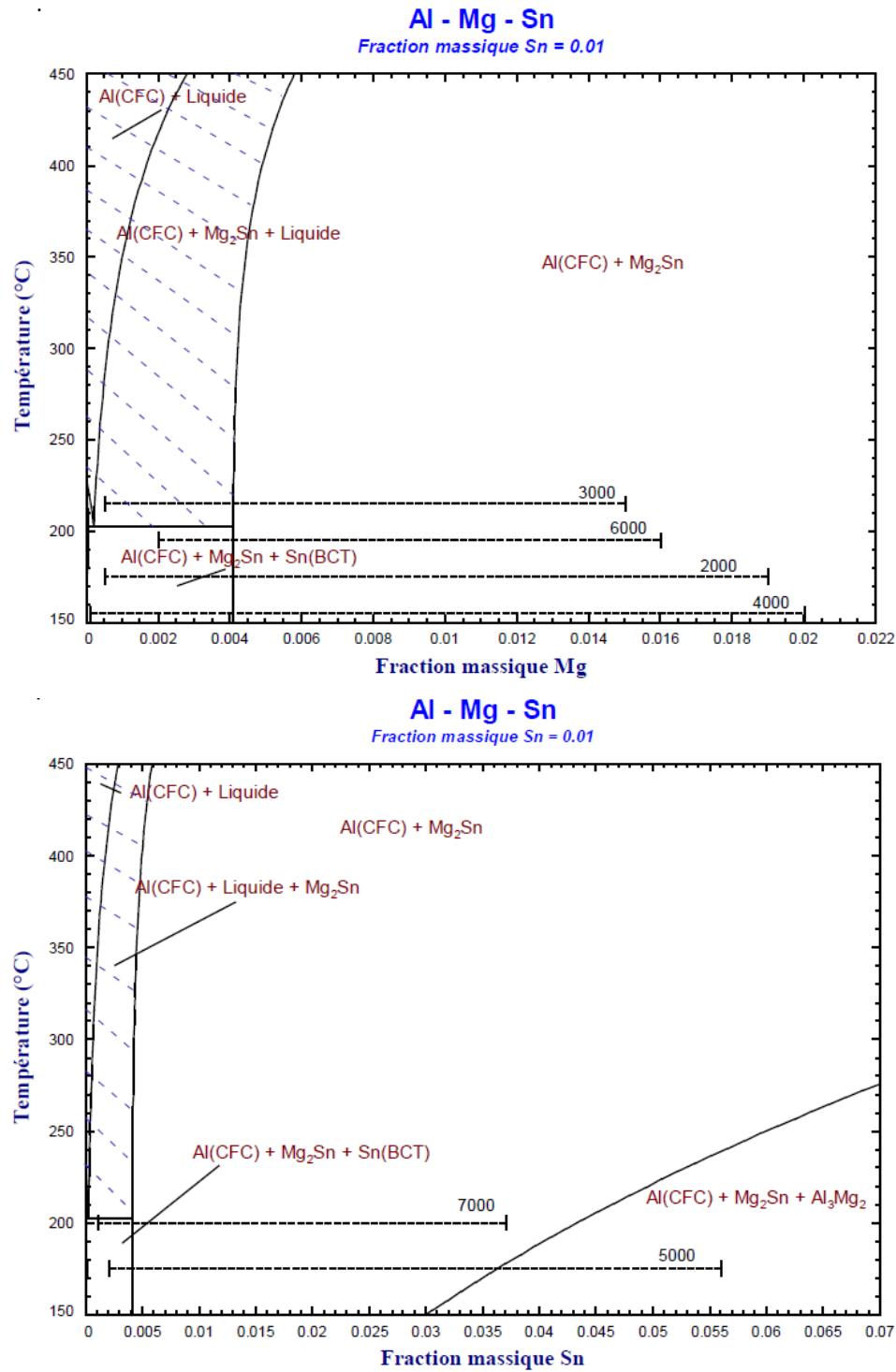


Figure 5.13 Phases présentes pour les teneurs en magnésium présentes dans les familles 2000 à 7000 avec l'étain comme additif d'usinage. Les lignes pointillées sont utilisées pour présenter l'étendue de teneur en magnésium pour chaque famille. Les lignes diagonales bleues pointillées représentent la région où une phase liquide est formée.

Il est facile de remarquer quelques différences entre ces trois systèmes. Premièrement, les trois additifs d'usinage peuvent former une phase liquide à une fraction massique de 0.01 d'additif d'usinage, fraction massique normalement utilisée pour les alliages de décolletage. Deuxièmement, le bismuth a la moins grande gamme de composition en magnésium où un liquide peut être produit, suivi par l'étain puis ensuite par le plomb. Il peut donc en être conclu que pour les basses teneurs en magnésium des familles d'alliage 2000, 3000, 4000 et 7000 le bismuth peut produire une phase liquide mais pour les familles 5000 et 6000 il ne peut pas produire de liquide. L'étain et le plomb peuvent former une phase liquide pour tous les alliages d'aluminium. Cependant, contrairement au bismuth, à des températures inférieures à 249°C pour le plomb et 204°C pour l'étain, la phase liquide ne peut pas être formée. La région où le liquide est présent est plus grande dans le cas du plomb comme additif d'usinage.

Lorsqu'on évalue la formation d'intermétalliques, les trois additifs d'usinage semble répondre différemment à la teneur en magnésium. Le bismuth formera toujours l'intermétallique avec du magnésium pour toutes les familles d'alliages. L'étain, quant à lui, permet une plus grande fenêtre de composition dans ces familles où la phase liquide est présente sans intermétallique présent. Il semble aussi que la proportion de la zone triphasée des systèmes Al-Mg-Bi et Al-Mg-Sn soit semblable. Finalement, le plomb permet la plus grande zone de formation de liquide où l'intermétallique Mg₂Pb est absent. Proportionnellement aux deux autres systèmes, cette zone triphasée est plus petite comparée à la zone biphasée Al(CFC) + Liquide. Ces secteurs de formation de liquide sont présentés par des lignes diagonales pointillées sur les diagrammes de phases des figures 5.11, 5.12 et 5.13.

Selon les résultats obtenus, si aucun autre élément d'alliage, tel le cuivre, le silicium ou le zinc, n'est utilisé et si une phase liquide avec le moins d'intermétallique permet une meilleure usinabilité, le plomb arrive en premier, suivi de l'étain et en dernier le bismuth. Ceci pourrait donc expliquer pourquoi le plomb est historiquement plus utilisé comme additif d'usinage dans les alliages de décolletage.

5.3 Évaluation de l'impact des éléments d'alliages Cu, Si et Zn sur l'usinabilité des alliages d'aluminium

Pour évaluer l'évolution des régions des diagrammes de phases produits pour les trois systèmes ternaires aux figures 5.11, 5.12 et 5.13, des fractions massiques en cuivre, silicium et zinc seront choisies et ajoutées comme éléments d'alliage. Il est donc nécessaire de déterminer des teneurs typiquement ajoutées à ces alliages. Selon les alliages présentés dans le document de l'*Aluminum Association* [9] ces teneurs sont déterminées et présentées au tableau 5.7.

Tableau 5.7 Teneur (%massique) en éléments d'alliages pour les familles d'alliage 2000 à 7000. Les teneurs maximales et minimales sont présentées pour tous les alliages présentés dans la liste d'alliages de l'*Aluminum Association* [9].

Famille	2000		3000		4000		5000		6000		7000	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Cu	0.70	6.80	0.03	0.90	0.03	5.00	0.05	0.80	0.01	1.20	0.05	2.80
Si	0.05	1.30	0.08	1.80	0.60	21.50	0.01	1.40	0.20	1.50	0.06	0.50
Zn	0.05	0.90	0.05	1.00	0.05	1.30	0.01	2.80	0.03	1.50	0.80	12.00

Avec les teneurs du tableau 5.7, les diagrammes de phases présentés pour les systèmes ternaires simples Al-Mg-Bi, Al-Mg-Pb et Al-Mg-Sn seront présentés pour évaluer l'impact de ces éléments d'alliages sur la formation de phase liquide et de composés intermétalliques.

Commençons par les alliages 2000. Suivant l'hypothèse qu'une teneur plus élevée en cuivre, silicium et zinc diminuera la quantité de magnésium libre pour interagir avec les additifs d'usinage, le pourcentage massique maximum sera sélectionné pour les calculs. Les figures 5.14 à 5.16 démontrent la formation des phases lors de l'ajout de cuivre, silicium et zinc pour les systèmes Al-Mg-Bi, Al-Mg-Pb et Al-Mg-Sn précédemment évalués.

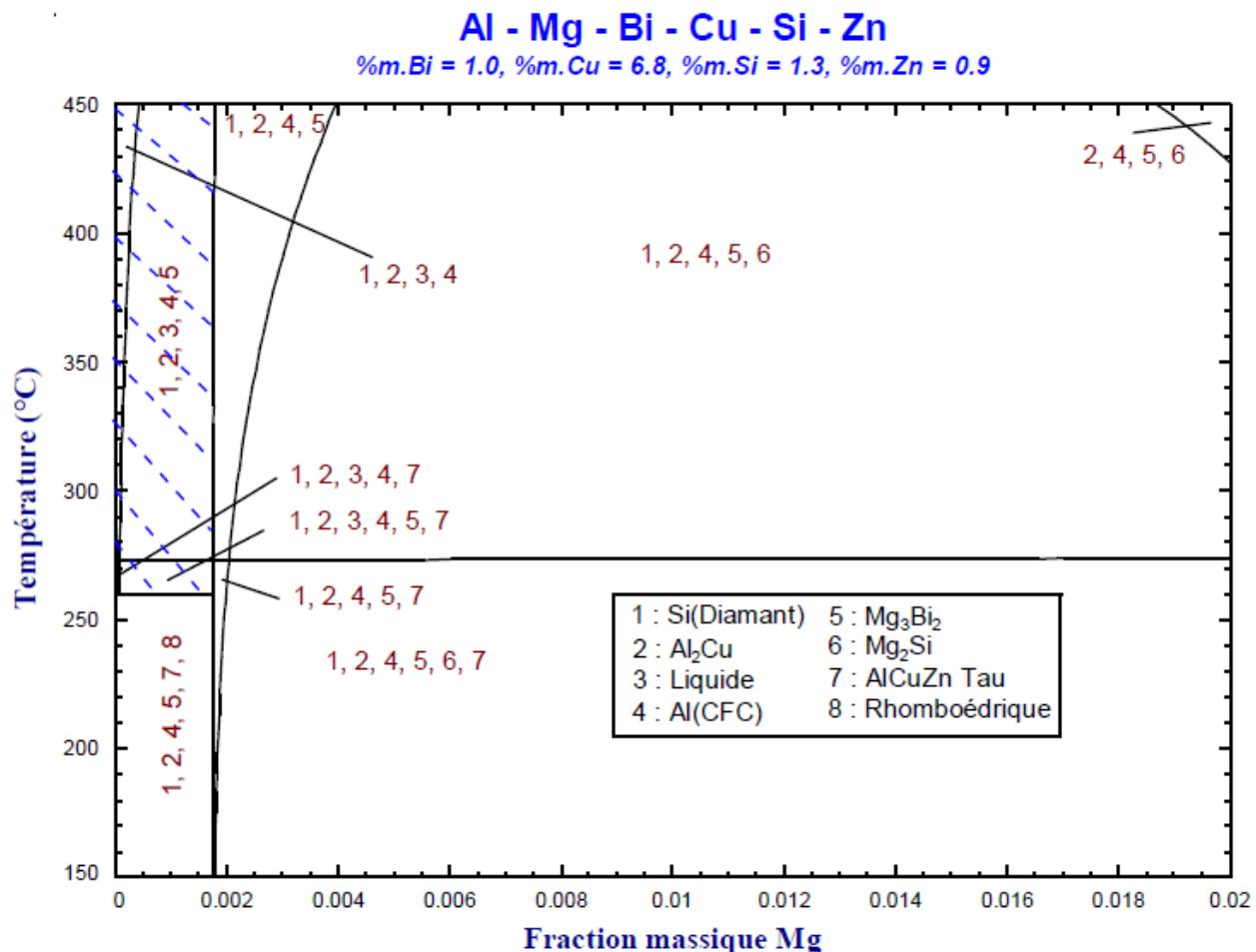


Figure 5.14 Phases présentes lors de l'ajout du cuivre, silicium et zinc au système Al-Mg-Bi. Les lignes diagonales bleues pointillées représentent la région où une phase liquide est présente. Les teneurs maximales - telles qu'utilisées dans le diagramme de phases - des trois métaux d'alliage sont celles présentées au tableau 5.7.

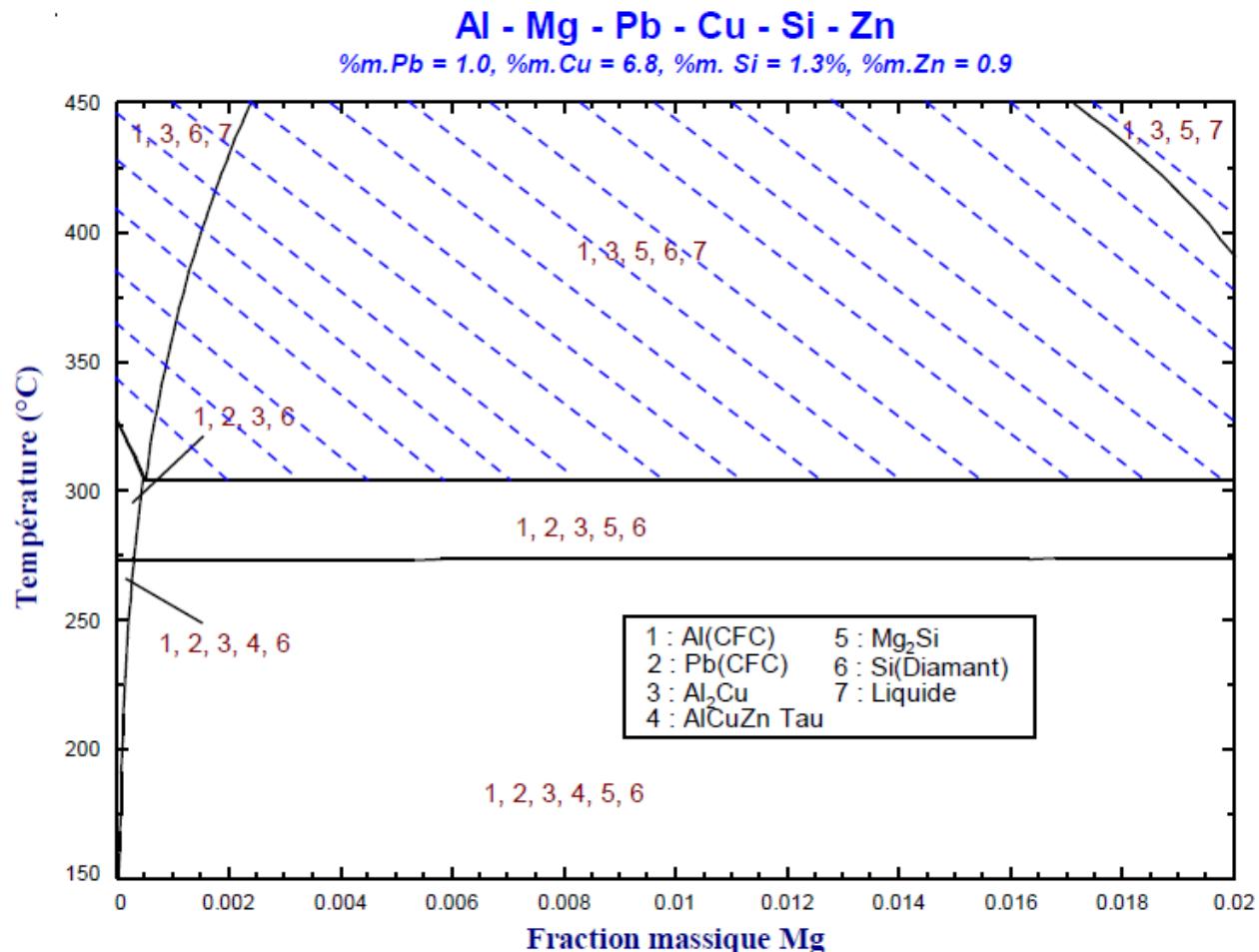


Figure 5.15 Phases présentes lors de l'ajout du cuivre, silicium et zinc au système Al-Mg-Pb. Les lignes diagonales bleues pointillées représentent la région où une phase liquide est présente. Les teneurs maximales - telles qu'utilisées dans le diagramme de phases - des trois métaux d'alliage sont celles présentées au tableau 5.7.

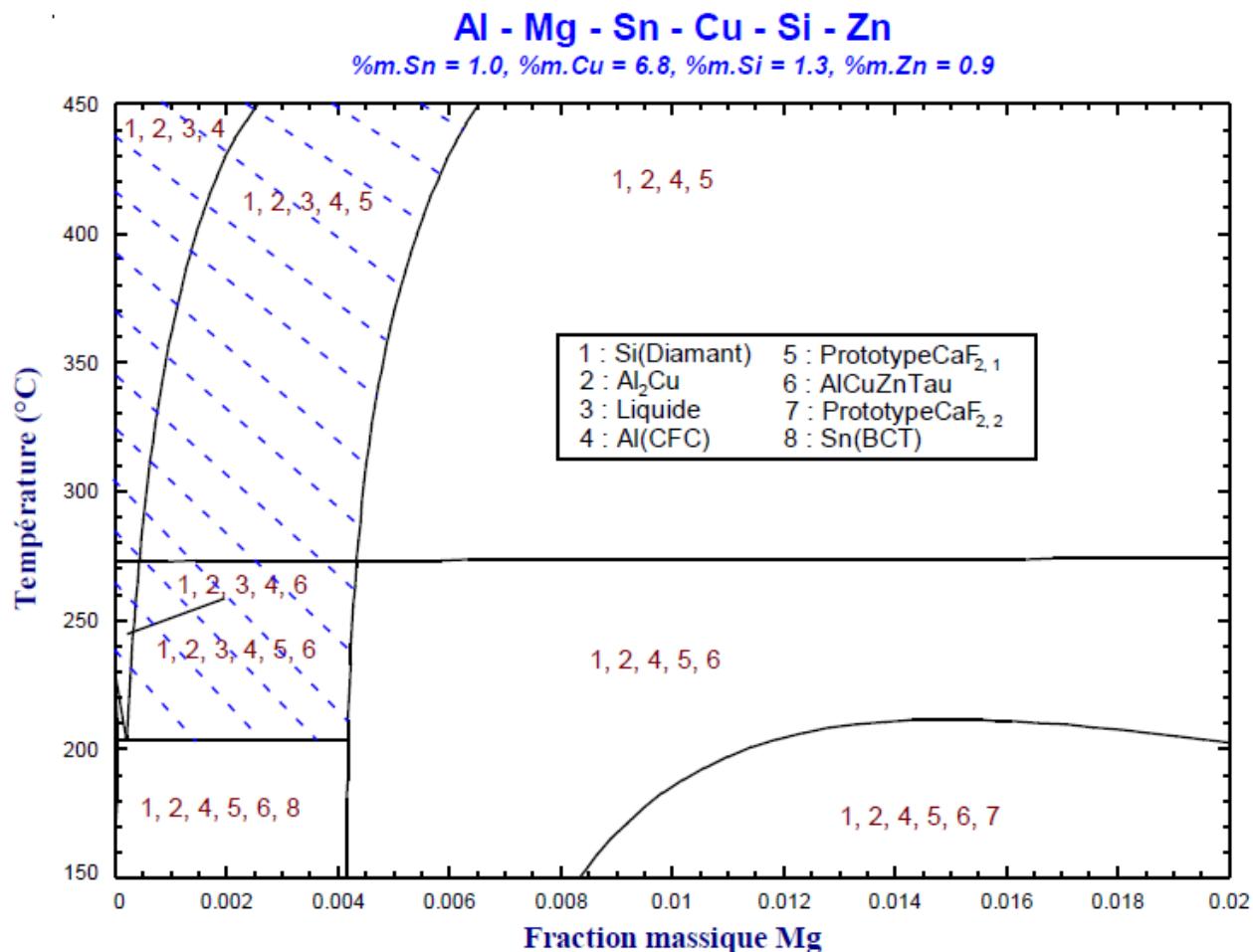


Figure 5.16 Phases présentes lors de l'ajout du cuivre, silicium et zinc au système Al-Mg-Sn. Les lignes diagonales bleues pointillées représentent la région où une phase liquide est présente. Les teneurs maximales - telles qu'utilisées dans le diagramme de phases - des trois métaux d'alliage sont celles présentées au tableau 5.7.

Le premier point à noter pour les diagrammes de phases présentés aux figures 5.14, 5.15 et 5.16 est que le temps de calcul par FactSage est quand même assez court. Un temps d'au moins trois minutes pour chaque diagramme est requis.

Des diagrammes de phases similaires ont tenté d'être calculés pour les teneurs maximales en éléments d'alliage de la famille 4000. Cependant, comme dans le cas des calculs de diagrammes de phases pour la famille 2000, les graphiques prennent plus de 45 minutes à calculer et ne pourraient donc pas aider un ingénieur à analyser rapidement l'évolution de la phase liquide et de la phase intermétallique. Le calcul d'équilibre de phases serait probablement plus pratique que le calcul du diagramme de phases pour les alliages plus complexes. De plus, une fois les diagrammes

calculés, il faut examiner à plusieurs endroits sur ceux-ci pour essayer de trouver la proportion de phase liquide recherchée pour maximiser l'usinabilité. Il semblerait donc que pour les alliages des familles 2000 à 7000 où plusieurs éléments d'alliage sont employés, le calcul de diagramme de phases de FactSage ne permettrait pas d'obtenir une évaluation de la proportion de phase liquide présentée à l'aide de l'outil visuel développé. Néanmoins, la base de données thermodynamiques semble bien calculer l'apparition des phases présentes dans les alliages d'aluminium.

Il est facile de voir que pour l'utilisation du plomb comme additif d'usinage, une plus haute teneur en additifs d'usinage peut permettre une plus grande région où une phase liquide est présente. Cet aspect peut s'avérer utile car il en découle que le plomb pourrait former une phase liquide pour une grande gamme de teneur en cuivre. Dans le cas du bismuth, l'ajout d'éléments d'alliage réduit la zone de formation de phase liquide. Il pourrait donc être moins efficace à remplacer le plomb. Finalement, l'étain ne semble pas être affecté par les éléments d'alliages introduit dans le calcul présenté à la figure 5.16. Il se pourrait donc que cet additif d'usinage soit le plus stable d'entre tous les additifs mais ne couvre pas une aussi grande gamme de composition en magnésium où la phase liquide est présente que pour l'utilisation du plomb. À l'aide de plus de calculs selon les besoins des ingénieurs cet aspect pourrait être vérifié pour tous les alliages.

5.4 Évaluation des outils présentés

Le premier outil visuel permet une évaluation quantitative rapide de l'évolution de la phase liquide ainsi qu'une évaluation qualitative de la formation de composés intermétalliques. L'application de cet outil semble assez bien diversifiée. Quant à l'évaluation des systèmes plus complexes, les diagrammes de phases calculés à l'aide de FactSage permettront une première évaluation de l'usinabilité des alliages de décolletage. Suivant ces premières évaluations, les calculs pourront être raffinés à l'aide de calculs d'équilibre pour voir l'évolution exacte de la phase liquide et celle de la phase d'intermétalliques.

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

6.1 Bases de données thermodynamiques

Une centaine de points thermodynamiques incluant l'enthalpie molaire de mélange, l'activité et des points de diagrammes de phases ont été utilisées pour évaluer les paramètres d'interactions des systèmes binaires du système Al-Bi-Pb-Sn. L'évaluation critique de ces points a été complétée dans les chapitres de ce rapport. Sans cette évaluation critique, les paramètres d'interactions auraient peut-être été différents, surtout pour la phase liquide. Pour la phase solide, le manque de points thermodynamiques pour les trois systèmes binaires n'a pas permis de faire une aussi bonne évaluation critique. Néanmoins, avec les enthalpies de mélange déduites de la DFT, une contre vérification des paramètres d'interactions a pu être complétée avec confiance.

Pour les systèmes ternaires, le manque de données de la phase liquide et de la phase solide n'a pas permis d'obtenir une évaluation aussi approfondie que celle faite pour les systèmes binaires, surtout dans le cas des données des systèmes Al-Bi-Pb et Al-Bi-Sn. Si plus de données avaient été présentes et que des calculs de DFT avaient été complétés pour les systèmes ternaires, une évaluation plus fiable aurait pu être obtenue. Cependant, puisque dans le cadre de l'article les calculs DFT ont été complétés pour obtenir une première évaluation des paramètres d'interactions et non pour valider tous les points de diagrammes de phases, cette option n'a pas été poursuivie. De cette logique, deux questions surviennent donc :

1. Est-ce que les calculs de DFT pourraient être utilisés sur tous les diagrammes de phases afin d'obtenir des données thermodynamiques supplémentaires à celle obtenues par des expériences en laboratoire? ;
2. Est-ce que les calculs de DFT pourraient remplacer l'utilisation des expériences?

Dans le premier cas il est fort probable que les calculs de DFT pourraient être complémentaires aux données de tests et peut-être même que le temps nécessaire pour obtenir ces données thermodynamiques serait réduit. Il faudrait cependant réduire les sources d'erreurs au maximum pour que les prédictions reflètent la réalité. Pour la deuxième question, les données physiques mesurées ne pourraient sûrement pas être complètement remplacées par les données calculées par la DFT car il sera toujours nécessaire de contre valider les calculs. De plus, dans les deux cas, des

sources d'erreurs seront présentes et donc des méthodes complémentaires d'obtention de données avec des différentes sources d'erreur permettront une meilleure validation.

Le modèle géométrique choisi pour les systèmes ternaires est le modèle Kohler-Toop. Celui-ci a été choisi parce qu'il représente mieux l'interaction des éléments dans les systèmes à basse teneur en solutés. Cependant, serait-t-il plus précis d'utiliser un autre modèle? Probablement que non puisque pour les alliages d'aluminium, la teneur en éléments d'alliage est souvent basse donc l'utilisation d'un modèle ou la basse solubilité est mieux prédictive satisfait bien les besoins de la cause. De plus, lors de l'utilisation du modèle Kohler, la ligne du solvus est souvent trop fluctuante.

Pour les paramètres d'interactions du système Al-X-Y ($X = \text{Cu, Mg, Si, Zn}$; $Y = \text{Bi, Pb, Sn}$), une validation des données n'a pas été complétée car celle faite par les autres auteurs semblait satisfaisante. Ainsi, remettre en doutes chacun des points aurait été trop long. De plus, puisque toutes les optimisations ont été faites à l'aide du modèle MQM, en employant la méthode CALPHAD, il semble inutile de tout remettre en doute. Similairement aux systèmes binaires et ternaires du système Al-Bi-Pb-Sn, des données d'enthalpie molaire de mélange déduites de la DFT aurait pu être obtenues mais la taille des calculs nécessaire ainsi que l'utilisation de ces calculs sont des aspects qui sortent des objectifs de ce travail.

Les données extrapolées des calculs DFT n'ont pas permis d'obtenir des paramètres d'entropie pour les systèmes évalués. Sans ces données, les termes utilisés dans les paramètres d'interactions de la phase solide sont seulement basés sur le fait que cette entropie ne devrait pas être trop élevée car c'est le cas dans la plupart des systèmes de la base de données FTlite [10].

La magnitude des trois termes d'entropie utilisés pour la phase solide des systèmes binaires sont similaires. Celles-ci ont été choisies basé sur le fait que l'interaction entre les atomes d'aluminium et celle des additifs d'usinage devrait être similaire car les atomes de bismuth, plomb et d'étain ont un tous un plus grand rayon atomique que l'aluminium.

6.2 Application de l'outil visuel

La plupart des aspects visités pour l'évaluation de l'usinabilité des alliages d'usinage sont basés sur l'hypothèse que la proportion de la phase liquide aidera à l'usinabilité parce que la phase liquide permettrait de réduire la force de cohésion intergranulaires. De plus, l'hypothèse que la formation d'intermétalliques réduira l'usinabilité est posée. Cependant, ces deux hypothèses n'ont pas été

validé avec des données prisent d'expériences physiques mais plutôt sur l'information que les additifs d'usinage ont prouvé être utile pour améliorer l'usinabilité. Il a été inféré que l'usinabilité découle de la phase communément produite aux températures atteintes lors de l'usinage. Une question regardant cette hypothèse en découle donc : Est-ce que ce sont les proportions de phase liquide qui aident à l'usinabilité ou plutôt la formation d'une phase autre que la phase CFC de l'aluminium?

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'évaluation de la teneur maximale en bismuth, en plomb et en étain a été complétée avec des données limitées. Il semble qu'historiquement les recherches étaient plus axées sur les propriétés mécaniques. De plus, les recherches sur les interactions binaires et ternaires ne caractérisaient pas suffisamment les hautes teneurs en éléments d'alliages améliorant l'usinabilité. Les lacunes d'information à ce niveau ont donc été comblées par la présente étude. Ce travail propose ainsi des avenues dans l'évaluation de l'impact physique et chimique des trois éléments principalement utilisés dans les alliages de décolletage.

Les modélisations effectuées supposent l'atteinte de l'équilibre thermochimique nonobstant que dans la réalité industrielle il y ait un décalage notable dû aux conditions cinétiques. Ceci pourrait être plus important pour la dynamique de précipitation des composés intermétalliques qui se forment à haute température et ne peuvent plus se dissoudre aux basses températures auxquelles l'usinage se complète. Toutefois, le modèle répond bien à l'objectif de recherche, soit celui de créer un outil permettant d'évaluer rapidement la teneur en intermétalliques entre le magnésium et le bismuth, le plomb ou l'étain.

Les proportions en liquide présentées dans les diagrammes de phases sont des valeurs importantes dans la mécanique responsable de l'amélioration de l'usinabilité mais, prises seules, elles sont insuffisantes pour connaître l'optimum d'usinabilité. De plus, les paramètres d'interactions tel qu'évalués au chapitre 4 peuvent influencer les diagrammes de phases présentés au chapitre 5. Il faut donc se rendre compte que l'outil visuel développé au chapitre 5 est une méthode rapide et peut-être pas très précise pour évaluer la substitution d'additifs d'usinage dans les alliages d'aluminium.

Le plomb est l'élément ayant le plus fort impact pour l'évolution d'une phase liquide comme présenté au chapitre 5. Ceci pourrait expliquer pourquoi, historiquement, cet élément a été le plus utilisé et est documenté avec les teneurs les plus élevées plutôt que le bismuth ou l'étain. Ce fait vient supporter l'hypothèse du chapitre 3 à ce sujet ainsi que les règles de Hume-Rothery. Cependant il est possible qu'il existe des alliages plus riches en bismuth et en étain (et plus pauvre en plomb) qui soient moins nuisibles pour l'environnement tout en rencontrant le minimum de critères d'usinabilité.

Des températures d'usinage plus élevées apportent une plus haute proportion de liquide pour tous les additifs d'usinage. Ainsi on pourrait croire qu'une plus haute force d'usinage ou une plus haute vitesse de coupe améliorerait l'usinabilité et permettrait de réduire la teneur en éléments d'alliage cependant au détriment des outils.

L'utilisation d'un liquide employée pour déloger les copeaux pourrait être néfaste aux propriétés d'usinage car un tel liquide fait chuter la température au front de coupe et par le fait même la proportion de liquide.

Si ce travail était à refaire, une évaluation du système binaire Bi-Mn aurait pu être complétée car ce système comporte un composé intermétallique qui pourrait potentiellement réduire d'avantage la proportion de la phase liquide lors de l'usinage. De plus, il serait recommandé d'inclure le modèle géométrique proposé au chapitre 5 au logiciel FactSage. Finalement, la meilleure façon de valider que la proportion de la phase liquide et de la teneur massique en phase intermétalliques présentes dans les alliages d'aluminium impactent l'usinabilité aurait été de faire des tests mécaniques d'usinabilité. En comparant la teneur de ces deux phases avec un indice d'usinabilité, l'hypothèse de recherche aurait pu être confirmée ou réfutée.

Avec le travail accompli, il est donc possible d'évaluer rapidement la proportion de phase liquide d'un alliage d'aluminium et d'évaluer une substitution potentielle d'additif d'usinage. Ce travail vient donc souligner l'importance de la thermodynamique dans le domaine de l'aluminium mais plus précisément dans celui des alliages d'usinage.

RÉFÉRENCES

- [1] J.-P. Baillon and J.-M. Dorlot, *Des matériaux: Jean-Paul Baillon, Jean-Marie Dorlot* vol. 3e éd. --. Montréal: Presses internationales Polytechnique, 2000.
- [2] G. Timelli and F. Bonollo, "Influence of tin and bismuth on machinability of lead free 6000 series aluminium alloys," *Materials Science and Technology*, vol. 27, pp. 291-299, 2011.
- [3] E. M. Trent, *Metal cutting: E.M. Trent* vol. 2nd --. Boston;London: Butterworths, 1984.
- [4] S. Koch and H. Antrekowitsch, "Free-cutting aluminium alloys with tin as substitution for lead," *Berg- Huettenmaenn. Monatsh.*, vol. 153, pp. 278-281, // 2008.
- [5] W. Hume-Rothery, R. E. Smallman, and C. W. Haworth, *The Structure of Metals and Alloys. 5th ed. (Institute of Metals Monograph and Report Series, No. 1)*: Metals and Metallurgy Trust, 1969.
- [6] J. C. Slater, "Atomic radii in crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 41, pp. 3199-3204, // 1964.
- [7] U. S. N. R. Laboratory. *Centre for Computational Science*. Available: <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/pearson/index.html>
- [8] J. M. Dasch, C. C. Ang, C. A. Wong, R. A. Waldo, D. Chester, Y. T. Cheng, *et al.*, "The effect of free-machining elements on dry machining of B319 aluminum alloy," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 4638-4644, 6/1/ 2009.
- [9] The Aluminum Association Inc, "International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys," 1525 Wilson Boulevard, Arlington, VA. 2015.
- [10] C. W. Bale, E. Béliste, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, *et al.*, "FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016," *Calphad*, vol. 54, pp. 35-53, 2016/09/01/ 2016.
- [11] M. Paliwal and I.-H. Jung, "Thermodynamic modeling of the Al–Bi, Al–Sb, Mg–Al–Bi and Mg–Al–Sb systems," *Calphad*, vol. 34, pp. 51-63, 3// 2009.
- [12] Y.-B. Kang and A. D. Pelton, "Modeling short-range ordering in liquids: The Mg-Al-Sn system," *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 34, pp. 180-188, // 2010.
- [13] M. Paliwal and I.-H. Jung, "Thermodynamic modeling of the Mg–Bi and Mg–Sb binary systems and short-range-ordering behavior of the liquid solutions," *Calphad*, vol. 33, pp. 744-754, 12// 2009.
- [14] I.-H. Jung and J. Kim, "Thermodynamic modeling of the Mg-Ge-Si, Mg-Ge-Sn, Mg-Pb-Si and Mg-Pb-Sn systems," *J. Alloys Compd.*, vol. 494, pp. 137-147, // 2010.
- [15] S. K. Yu, F. Sommer, and B. Predel, "Isopiestic measurements and assessment of the Al–Pb system," *Z. Metallkd.*, vol. 87, pp. 574-580, // 1996.
- [16] R. N. Singh and F. Sommer, "Segregation and immiscibility in liquid binary alloys," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 60, pp. 57-150, // 1997.

- [17] L. W. Kempf and K. R. Van Horn, "Solubility of lead and bismuth in liquid aluminum and aluminum-copper alloys," *Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Tech. Pub.*, vol. No. 990, p. 12 pp., // 1938.
- [18] W. Claus and I. Herrmann, "Zur Kenntnis der Systeme Al-Pb-Cu und Al-Pb," *Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik*, vol. 18, pp. 957-960, 1939.
- [19] H. Bauer, "Lead-bearing aluminum-magnesium alloys," *Aluminium Arch.*, vol. No. 24, p. 30 pp., // 1939.
- [20] K. Schneider, "Melting and refining light metal scrap," *Zeitschrift fur Metallkunde*, vol. 39, pp. 342-351, 1948.
- [21] A. N. Campbell and R. W. Ashley, "The alloys of aluminum and lead," *Can. J. Res., Sect. B*, vol. 18;B, pp. 281-7, // 1940.
- [22] Y. Dardel, "The lead-aluminum diagram," *Light Metals*, vol. 9, pp. 220-2, // 1946.
- [23] T. R. A. Davey, "Determination of solubilities in liquid metals," *Metall. Soc. Conf. [Proc.]*, vol. 7, pp. 581-600, // 1961.
- [24] T. C. Wilder and J. F. Elliott, "Thermodynamic studies of ternary liquid metallic systems containing miscibility gaps. I. The aluminum-bismuth-lead system," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 111, pp. 352-362, 03/ 1964.
- [25] C. F. Obenchain and R. E. Balzhiser, "Interaction of calcium, strontium, and barium with the liquid bismuth-aluminum and lead-aluminum binary systems," *Electrochem. Technol.*, vol. 3, pp. 221-7, // 1965.
- [26] A. J. McAlister, "The Al-Pb (aluminum-lead) system," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, pp. 69-73, 87-8, // 1984.
- [27] R. Martin-Garin and P. Desre, "Determination of the thermodynamic properties and phase equilibria diagrams of aluminum-lead and aluminum-cadmium systems," *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, vol. 264, pp. 49-52, // 1967.
- [28] B. Predel and H. Sandig, "Calorimetric investigations of liquid aluminum-lead alloys at temperatures up to 1500.deg," *Z. Metallk.*, vol. 60, pp. 126-30, // 1969.
- [29] L. F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*: Butterworth, 1976.
- [30] S. S. Kim and T. H. Sanders, Jr., "Thermodynamic assessment of the metastable liquidi in the Al-In, Al-Bi and Al-Pb systems," *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 14, pp. 1181-1188, // 2006.
- [31] J. P. Botor, P. M. Kapias, and J. G. Edwards, "Thermodynamics and solubilities in the lead-aluminum system," *Z. Metallkd.*, vol. 78, pp. 491-7, // 1987.
- [32] J.-H. Shim, H.-N. Lee, H. P. Ha, Y. W. Cho, and E.-P. Yoon, "Liquid miscibility gap in the Al-Pb-Sn system," *J. Alloys Compd.*, vol. 327, pp. 270-274, // 2001.
- [33] M. Knudsen, "Molecular flow of gases through apertures and effusion," *Annalen der Physik*, vol. 28, pp. 999-1016, 03/30 1909.
- [34] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics of liquid metals," *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, vol. 47, pp. 558-61, // 1993.

- [35] H. Schulz, "The History of High-Speed Machining," *Revista de Cencia & Tecnologia*, vol. 13, pp. 9-18, 1999.
- [36] J. S. Strenkowski and K.-J. Moon, "Finite Element Prediction of Chip Geometry and Tool/Workpiece Temperature Distributions in Orthogonal Metal Cutting," *Journal of Engineering for Industry*, vol. 112, pp. 313-318, 1990.
- [37] D. A. Stephenson and A. Ali, "Tool Temperatures in Interrupted Metal Cutting," *Journal of Engineering for Industry*, vol. 114, pp. 127-136, 1992.
- [38] I. Zaghbani and V. Songmene, "A force-temperature model including a constitutive law for Dry High Speed Milling of aluminium alloys," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 2532-2544, 2009.
- [39] J. Zander and R. Sandström, "Modelling technological properties of commercial wrought aluminium alloys," *Materials & Design*, vol. 30, pp. 3752-3759, 10// 2009.
- [40] (2018, 2018-03-24). *ThermoCalc Software*. Available: <http://www.thermocalc.com/>
- [41] ThermoCalc. (2006, ThermoCalc Database Guide. Available: http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/TC_Database_Guide.pdf
- [42] P. Schoenholzer, R. Sandstroem, and E. Moosavi, "ALUSELECT - material data for aluminum alloys," *Swiss Mater.*, vol. 2, pp. 25-8, // 1990.
- [43] R. Sandström, P. Schoenholzer, and E. Moosavi, "Aluselect - engineering property data for aluminium alloys," *Computer Network Master Databases*, vol. 2, pp. 44-56, 1991.
- [44] S. Koch and H. Antrekowitsch, "Free-Cutting Aluminium Alloys with Tin as Substitution for Lead," *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 153, pp. 278-281, 2008// 2008.
- [45] L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams; With Special Reference to Refractory Metals (Refractory Materials, Vol. 4)*: Academic, 1970.
- [46] A. T. Dinsdale, "SGTE data for pure elements," *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 15, pp. 317-425, // 1991.
- [47] C. T. Heycock and F. H. Neville, "On the lowering of the freezing points of cadmium, bismuth, and lead when alloyed with other metals," *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 61, pp. 888-914, // 1892.
- [48] F. E. Wittig and G. Keil, "Liquid Heat of Mixing of Aluminum with the B-Metals Zinc, Cadmium, Indium, Thallium, Tin, Lead and Bismuth" *Zeitschrift fuer Metallkunde*, vol. 54, pp. 576-590, 1963.
- [49] W. L. Fink and L. A. Willey, "Equilibrium relations in aluminum-nickel alloys of high purity," *Am. Inst. Mining Met. Eng., Inst. Metals Div., Tech. Pub.*, vol. 569, p. 11 pp., // 1934.
- [50] A. Matthiessen and C. Vogt, "On the influence of temperature on the electric conductive-power of alloys," *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, pp. 167-200, 1864.
- [51] P. D. Desai, H. M. James, and C. Y. Ho, "Electrical resistivity of aluminum and manganese," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 13, pp. 1131-72, // 1984.

- [52] W. M. Haynes and Editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition*: CRC Press, 2013.
- [53] A. J. McAlister, "The Al-Bi (Aluminum-Bismuth) System," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, pp. 247-250, 1984.
- [54] L. E. Samuels, "The solid solubilities of tin, indium, and cadmium in aluminum," *J. Inst. Met.*, vol. 84, pp. 333-6;Paper No. 1690, // 1956.
- [55] R. C. Dorward, "The solubility of tin in aluminum," *Metall. Trans., A*, vol. 7A, pp. 308-10, // 1976.
- [56] A. J. McAlister, "The Al-Sn (Aluminum-Tin) System," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 4, pp. 410-414, 1983.
- [57] D. Boa and I. Ansara, "Thermodynamic assessment of the ternary system Bi-In-Pb," *Thermochim. Acta*, vol. 314, pp. 79-86, // 1998.
- [58] H. Ohtani and K. Ishida, "A thermodynamic study of the phase equilibria in the Bi-Sn-Sb system," *J. Electron. Mater.*, vol. 23, pp. 747-55, // 1994.
- [59] H. Ohtani, K. Okuda, and K. Ishida, "Thermodynamic study of phase equilibria in the Pb-Sn-Sb system," *J. Phase Equilib.*, vol. 16, pp. 416-29, // 1995.
- [60] A. D. Pelton, "A general "geometric" thermodynamic model for multicomponent solutions," *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 25, pp. 319-328, // 2001.
- [61] P. Chartrand and A. D. Pelton, "On the choice of "geometric" thermodynamic models," *J. Phase Equilib.*, vol. 21, pp. 141-147, // 2000.
- [62] H. X. Liu, C. P. Wang, Y. Yu, X. J. Liu, Y. Takaku, I. Ohnuma, *et al.*, "Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Al-Bi-Sn Ternary System," *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 33, pp. 9-19, // 2012.
- [63] M. H. Davies, "The liquid immiscibility region in the aluminum-lead-tin system at 650°, 730°, and 800°," *J. Inst. Met.*, vol. 81, pp. 415-16, // 1953.
- [64] A. N. Campbell and R. Kartzmark, "The systems aluminum-tin and aluminum-lead-tin," *Can. J. Chem.*, vol. 34, pp. 1428-39, // 1956.
- [65] A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, and Y. Dessureault, "The modified quasichemical model I—binary solutions," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 31, pp. 651-659, 2000.
- [66] A. D. Pelton and P. Chartrand, "The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32A, pp. 1355-1360, // 2001.
- [67] P. Chartrand and A. D. Pelton, "The modified quasi-chemical model: part III. Two sublattices," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32A, pp. 1397-1407, // 2001.
- [68] A. D. Pelton, P. Chartrand, and G. Eriksson, "The modified quasi-chemical model: Part IV. Two-sublattice quadruplet approximation," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, pp. 1409-1416, 2001// 2001.

- [69] A. D. Pelton and Y.-B. Kang, "Modeling short-range ordering in solutions," *Int. J. Mater. Res.*, vol. 98, pp. 907-917, // 2007.
- [70] D. Nassyrov and I.-H. Jung, "Thermodynamic modeling of the Mg-Ge-Pb system," *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 33, pp. 521-529, // 2009.
- [71] M. Hillert, "The compound energy formalism," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, pp. 161-176, 2001/05/24/ 2001.
- [72] "Virtual NanoLab," 2016.4 ed: QuantumWise A/S, 2016.
- [73] M. H. F. Sluiter and Y. Kawazoe, "Prediction of the mixing enthalpy of alloys," *Europhysics Letters*, vol. 57, pp. 526-32, 02/15 2002.
- [74] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium," *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, vol. 49, pp. 14251-69, // 1994.
- [75] G. Kresse and J. Furthmuller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 15-50, // 1996.
- [76] G. Kresse and J. Furthmueller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, vol. 54, pp. 11169-11186, // 1996.
- [77] P. E. Bloechl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, vol. 50, pp. 17953-79, // 1994.
- [78] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 59, pp. 1758-1775, // 1999.
- [79] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865-3868, // 1996.
- [80] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple. [Erratum to document cited in CA126:51093]," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 1396, // 1997.
- [81] A. E. Gheribi, A. Seifitokaldani, P. Wu, and P. Chartrand, "An ab initio method for the prediction of the lattice thermal transport properties of oxide systems: Case study of Li₂O and K₂O," *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.)*, vol. 118, pp. 145101/1-145101/5, // 2015.
- [82] A. Seifitokaldani and A. E. Gheribi, "Thermodynamically self-consistent method to predict thermophysical properties of ionic oxides," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 108, pp. 17-26, // 2015.
- [83] A. Seifitokaldani, A. E. Gheribi, M. Dolle, and P. Chartrand, "Thermophysical properties of titanium and vanadium nitrides: Thermodynamically self-consistent approach coupled with density functional theory," *J. Alloys Compd.*, vol. 662, pp. 240-251, // 2016.

- [84] A. Seifitokaldani, A. E. Gheribi, A. T. Phan, P. Chartrand, and M. Dolle, "Important Variation in Vibrational Properties of LiFePO₄ and FePO₄ Induced by Magnetism," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 33033, // 2016.

ANNEXE A – DIAGRAMMES D’ÉVALUATION DE PROPORTION DE LIQUIDE POUR LES SYSTÈMES Al-Mg-Bi, Al-Mg-Pb et Al-Mg-Sn

