

Titre: Développement d'une base de données thermodynamique de type ingénierie pour l'élaboration des alliages Al-Si-Fe-Mn-(Cr-Ni-V)
Title: [Développement d'une base de données thermodynamique de type ingénierie pour l'élaboration des alliages Al-Si-Fe-Mn-\(Cr-Ni-V\)](#)

Auteur: Myriam Mahfoud
Author: [Myriam Mahfoud](#)

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Mahfoud, M. (2019). Développement d'une base de données thermodynamique de type ingénierie pour l'élaboration des alliages Al-Si-Fe-Mn-(Cr-Ni-V) [Master's thesis, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/4169/>
Citation: [Mahfoud, M. \(2019\). Développement d'une base de données thermodynamique de type ingénierie pour l'élaboration des alliages Al-Si-Fe-Mn-\(Cr-Ni-V\) \[Master's thesis, Polytechnique Montréal\]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/4169/](#)

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/4169/>
PolyPublie URL: [https://publications.polymtl.ca/4169/](#)

Directeurs de recherche: Jean-Philippe Harvey, & Ion Paraschivoiu
Advisors: [Jean-Philippe Harvey](#), [Ion Paraschivoiu](#)

Programme: Génie chimique
Program: [Génie chimique](#)

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement d'une base de données thermodynamique de type ingénierie
pour l'élaboration des alliages Al-Si-Fe-Mn-(Cr-Ni-V)**

MYRIAM MAHFOUD

Département de génie chimique

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

Génie chimique

Décembre 2019

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Développement d'une base de données thermodynamique de type ingénierie pour l'élaboration des alliages Al-Si-Fe-Mn-(Cr-Ni-V)

présenté par **Myriam MAHFOUD**

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

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

Oumarou SAVADOGO, président

Jean-Philippe HARVEY, membre et directeur de recherche

Ion PARASCHIVOIU, membre et codirecteur de recherche

Christian ROBELIN, membre

DÉDICACE

À mes chers parents et à ma sœur Sarah qui m'ont toujours soutenue et encouragée dans l'accomplissement de mes études, qui ont toujours cru en moi et qui ont toujours été fiers de moi.

À ma sœur Fatima, mes frères Billel, Mohammed et Ali.

Un grand merci pour votre appui tout au long de mon parcours académique.

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, Jean-Philippe Harvey pour m'avoir proposé ce projet et pour toutes les opportunités qu'il m'a offertes et ses encouragements tout au long de ma maîtrise.

Je tiens aussi à remercier Paul Lafaye pour son aide ainsi que pour le temps accordé à mes calculs *DFT*.

Merci à mon ami Maxime pour tous les articles introuvables qu'il a su me dénicher et pour tout le sucre qu'il m'a fait avaler, j'en avais besoin! Merci à mes amies Sara et Anya pour leur encouragement et pour leurs tentatives sans succès de me déstresser. Merci à mon voisin Guillaume d'avoir enduré mes discussions inutiles.

Merci à Aimen Gheribi d'avoir enduré mes dérangements quasi quotidiens et pour ses réponses à mes petites questions.

Ce projet a été financé par le projet « laboratoire virtuel pour l'industrie de l'aluminium » *Vlab*, une collaboration avec Rio Tinto Aluminium, Alcoa, Hydro Aluminium et Constellium.

RÉSUMÉ

Les alliages à base d'aluminium sont les alliages non ferreux les plus utilisés dans le monde et connaissent une croissance importante soulignée par une augmentation de 6% de la production mondiale de ce métal en 2017 [1].

La production de ce métal se fait à partir de la bauxite, un minerai traité par les procédés Bayer et Hall-Héroult afin d'en extraire de l'aluminium pur. Cependant, il faut noter que le procédé Bayer qui consiste à séparer l'alumine de la bauxite, ainsi que le procédé Hall-Héroult qui repose sur plusieurs réactions d'électrolyse, ne purifient pas totalement l'aluminium final et y laissent des traces des divers éléments contenus dans le minerai primaire et dans les électrodes respectivement. L'aluminium primaire produit n'est donc pas pur et contient des impuretés telles que le silicium, le fer, le chrome, le nickel et le vanadium issues des procédés d'extraction. À cela peuvent s'ajouter des éléments d'addition volontairement introduits pour atteindre des caractéristiques thermodynamiques plus spécifiques tels que le silicium, le fer et le manganèse. Ces éléments peuvent jouer un rôle important sur la thermodynamique des alliages en favorisant notamment la formation de certaines phases intermétalliques fragilisantes ou de défauts de surface macroscopiques tels que les *Fir-Tree-Zones* par exemple.

Le but de ce travail consiste donc à modéliser le comportement thermodynamique de l'aluminium contenant tous ces éléments d'alliages et/ou impuretés. Pour ce faire, une base de données thermodynamique du système Al-Si-Fe-Mn déjà existante a été mise à jour. D'autre part, le chrome, le nickel et le vanadium ont été introduits dans la base de données afin de modéliser leur répartition dans les phases d'importance industrielle et ce, selon la méthode CALPHAD «*CALculation of PHAse Diagram*». Le silicium, le manganèse et le fer sont les éléments d'alliages les plus couramment utilisés des séries 3000, 4000 et 8000 alors que les autres éléments (Cr, V et Ni) sont des impuretés. La nouvelle base de données permet maintenant de prévoir la répartition de tous ces éléments dans la matrice *FCC* de l'aluminium et dans toutes les phases qui se forment lors de la solidification des alliages d'aluminium.

Il est à noter que des calculs DFT ponctuels sont présentés dans ce mémoire pour des phases dont les données expérimentales thermodynamiques sont manquantes, mais dont la cristallographie est bien connue. Enfin, la phase liquide de tous les systèmes binaires Al-X ($X = \text{Cr, Ni, V}$) a été

modélisée avec le modèle *MQMPA* permettant une meilleure description de l'ordonnancement chimique à courte distance par rapport au *Compound Energy Formalism*.

Suite aux deux ans consacrés à ce projet de maîtrise, ce sont les changements cités ci-dessous qui ont été apportés à la nouvelle base de données « laboratoire virtuel pour l'industrie de l'aluminium » *Vlab*:

Les phases $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ et Al_2Fe ont été décrites avec un nouveau modèle en sous-réseaux et la description de leur C_p a grandement été améliorée. Leurs paramètres ajustables ont ensuite été optimisés de façon à reproduire le mieux possible les données expérimentales ainsi que la solubilité des autres éléments du système dans la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$.

Les composés binaires Al_6Mn et Al_{12}Mn ont aussi fait l'objet de calculs *DFT*, ce qui a permis de leur attribuer une nouvelle enthalpie de formation et d'évaluer leur capacité calorifique (C_p). La solubilité des autres éléments dans la phase Al_6Mn a aussi été paramétrée.

La phase $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ a été réajustée en y incluant la solubilité des autres éléments.

Finalement, les phases τ_5 et τ_6 du système ternaire Al-Fe-Si ainsi que les phases τ_4 , τ_8 et τ_9 du système ternaire Al-Si-Mn ont été reparamétrées afin de mieux reproduire les données expérimentales récoltées.

Le système Al-Fe-Mn a aussi été amélioré en ajoutant les phases κ et φ qui n'étaient pas considérées dans l'ancienne modélisation. Le ternaire Al-Fe-Si a été corrigé dans la région riche en aluminium par l'introduction des phases ternaires τ_3 , τ_{10} , et τ_{11} aussi non considérées dans l'ancienne base de données.

Les systèmes binaires Al-Cr, Al-Ni et Al-V ont été introduits dans la base de données en reparamétrant leur phase liquide avec le modèle *MQMPA*.

L'ensemble des changements et ajouts énumérés ci-dessus ont permis de décrire acceptablement la totalité des données expérimentales recueillies dans la région riche en aluminium du système étudié. Ce travail a aussi permis de prédire la répartition du chrome, du nickel et du vanadium dans les intermétalliques tels que $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_6Mn et $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$.

ABSTRACT

Aluminium-based alloys are the most widely used non-ferrous alloys in the world and are experiencing significant growth, highlighted by a 6% increase in world production of this metal in 2017 [1].

This metal is produced from bauxite, an ore processed by the Bayer and Hall-Héroult processes to produce pure aluminum. However, it should be noted that the Bayer process, which consists in separating alumina from bauxite, as well as the Hall-Héroult process, which is based on several electrolysis reactions, does not completely purify the final aluminum and leaves traces of the various elements contained in the primary ore and electrodes respectively. The primary aluminium produced is therefore not pure and contains impurities such as silicon, iron, chromium, nickel and vanadium from the extraction processes. To this can be added addition elements voluntarily introduced to achieve more specific thermodynamic characteristics such as silicon, iron and manganese. These elements can play an important role in the thermodynamics of alloys by promoting the formation of certain weakening intermetallic phases or macroscopic surface defects such as Fir-Tree-Zone for example.

The aim of this work is therefore to model the thermodynamic behaviour of aluminium containing all these alloying elements and/or impurities. To do this, an existing thermodynamic database of the Al-Si-Fe-Mn system was updated. In addition, chromium, nickel and vanadium were introduced into the database in order to model their distribution in phases of industrial importance using the CALPHAD method. Silicon, manganese and iron are the most commonly used alloy elements in the 3000, 4000 and 8000 series, while the other elements (Cr, V and Ni) are impurities. The new database should make it possible to predict the distribution of all these elements in the FCC matrix of aluminium and in all the phases that are formed during the solidification of aluminium alloys.

It should be noted that point DFT calculations are presented in this paper for phases with missing thermodynamic experimental data, but for which crystallography is well known. Finally, the liquid phase of all Al-X binary systems ($X = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{V}$) was modelled with the MQMPA model allowing a better description of the short-range order compared to the Compound Energy Formalism.

During the two years devoted to this Master's project, the following changes were made to the new database «Virtual Laboratory for the Aluminium Industry» Vlab:

The $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ and Al_2Fe phases have been described with a new sublattice model and the description of their C_p has been greatly improved. Their adjustable parameters were then optimized to best reproduce the experimental data and solubility of the other system elements in the $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ phase.

The binary compounds Al_6Mn and Al_{12}Mn were also modeled using DFT calculations, which allowed them to be assigned a new formation enthalpy and their heat capacity (C_p) to be evaluated. The solubility of the other elements in the Al_6Mn phase has also been parameterized.

The $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ phase has been readjusted to include the solubility of the other elements.

Finally, the τ_5 and τ_6 phases of the Al-Fe-Si ternary system as well as the τ_4 , τ_8 and τ_9 phases of the Al-Si-Mn ternary system were re-parameterized in order to better reproduce the experimental data collected.

The Al-Fe-Mn system has also been improved by adding the phases κ and φ that were not considered in the previous modeling. The ternary system Al-Fe-Si has been corrected in the aluminium-rich region by introducing the ternary phases τ_3 , τ_{10} , and τ_{11} also not considered in the former database.

The binary systems Al-Cr, Al-Ni and Al-V were introduced into the database by resetting their liquid phase with the MQMPA model.

All of the changes and additions listed above have made it possible to acceptably describe all of the experimental data collected in the aluminum-rich region of the system under study. This work also predicted the distribution of chromium, nickel and vanadium in intermetallics such as $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_6Mn and $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XX
LISTE DES ANNEXES	XXIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 THÉORIE.....	7
2.1 Le système Al-Si-Fe-Mn(Cr-Ni-V).....	7
2.1.1 Systèmes binaires Al-X.....	9
2.1.2 Systèmes ternaires Al-X-Y.....	10
2.2 La Thermodynamique Classique.....	12
2.2.1 Calcul d'équilibre multiphasique	15
2.2.2 Approche CALPHAD	17
2.2.3 Méthodes expérimentales utilisées pour générer des données thermodynamiques et de diagramme de phases	18
2.2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité <i>DFT</i>	22
2.2.5 Modèles thermodynamiques	22
CHAPITRE 3 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	26
3.1 Présentation des données et travaux de la littérature.....	26

3.1.1	Le système Al-Fe	27
3.1.2	Le système Al-Si	29
3.1.3	Le système Al-Mn	31
3.1.4	Les sous-systèmes binaires Al-impureté (Ni, Cr, V)	34
3.1.5	Le système Al-Fe-Mn.....	39
3.1.6	Le système Al-Fe-Si.....	40
3.1.7	Le système Al-Fe-V	42
3.1.8	Le système Al-Si-Mn	42
	CHAPITRE 4 IDENTIFICATION DES OBJECTIFS DU PROJET	44
4.1	Mise à jour de l'ancienne base de données	44
4.2	Prise en compte des impuretés chrome, nickel et vanadium.....	45
4.3	Historique des objectifs	47
	CHAPITRE 5 SELECTION DES PHASES D'INTERET	48
5.1	Calculs de refroidissement	48
5.2	Phases intermétalliques d'intérêt industriel.....	56
5.2.1	Phase intermétallique Al ₁₃ Fe ₄	56
5.2.2	Al ₆ Mn	59
5.2.3	Al ₁₁ Cr ₂	61
5.2.4	AlFeSi- α	61
5.2.5	AlFeSi- β	63
5.2.6	AlMnSi- α	64
5.2.7	Al ₃ MnSi ₂ - τ_4	66
	CHAPITRE 6 RÉSULTATS	67
6.1	Les nouveaux paramètres de la base de données thermodynamique	67

6.2	Les intermétalliques du système binaire Al-Fe	73
6.2.1	Al ₁₃ Fe ₄	73
6.2.2	Al ₅ Fe ₂	80
6.2.3	Al ₂ Fe.....	82
6.3	Al ₆ Mn et Al ₁₂ Mn.....	86
6.4	Al ₁₁ Cr ₂	88
6.5	Les intermétalliques du système ternaire Al-Fe-Si (AlFeSi- α , AlFeSi- β , Al ₃ FeSi (τ_2), Al ₂ FeSi (τ_3), Al ₃ FeSi ₂ (τ_4), τ_{10} et τ_{11})	91
6.5.1	Al _{7.4} Fe ₂ Si- α et Al _{4.5} FeSi- β	91
6.5.2	Al ₃ FeSi (τ_2), Al ₂ FeSi (τ_3), Al ₃ FeSi ₂ (τ_4), τ_{10} et Al ₄ Fe _{1.4} (τ_{11}).....	91
6.5.3	Sections isothermes Al-Fe-Si	92
6.6	AlMnSi- α et Al ₃ MnSi ₂ - τ_4	93
6.6.1	Al ₉ Mn ₂ Si- α , Al ₉ Mn ₃ Si- β et Al ₃ MnSi ₂ (τ_4).....	93
6.6.2	Sections isothermes Al-Mn-Si	94
6.7	Autres systèmes et phases étudiés.....	95
CHAPITRE 7	ASPECTS INNOVANTS DU PROJET	101
CHAPITRE 8	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	103
RÉFÉRENCES	105	
ANNEXES	125	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Données cristallographiques des phases et composés qui se forment dans les systèmes binaires incluant l'aluminium	9
Tableau 2.2 Données cristallographiques des phases qui se forment dans les systèmes ternaires incluant l'aluminium.....	11
Tableau 2.3 Définition des réactions invariantes	17
Tableau 3.1 Études expérimentales relatives à la région riche en Al du système Al-Fe.....	28
Tableau 3.2 Études expérimentales relatives au système Al-Si	30
Tableau 3.3 Études expérimentales relatives au système Al-Mn.....	32
Tableau 3.4 Études expérimentales relatives au système Al-Cr	36
Tableau 3.5 Études expérimentales relatives au système Al-Ni	37
Tableau 3.6 Études expérimentales relatives au système Al-V	38
Tableau 3.7 Études expérimentales relatives au système Al-Fe-Mn	40
Tableau 3.8 Études expérimentales relatives au système Al-Fe-Si.....	40
Tableau 3.9 Études expérimentales relatives au système Al-Si-Mn	42
Tableau 4.1 Limites des systèmes de l'ancienne base de données	44
Tableau 4.2 Limites dans la description des phases dans l'ancienne base de données	45
Tableau 5.1 Transformation de phases survenant durant le refroidissement à l'équilibre « <i>Equilibrium cooling</i> » de certains alliages des séries 1000, 3000, 4000 et 8000.....	48
Tableau 5.2 Transformation de phases survenant durant le refroidissement hors équilibre de type « <i>Scheil-Gulliver cooling</i> » de certains alliages des séries 1000, 3000, 4000 et 8000.....	50
Tableau 5.3 Phases apparaissant lors de la solidification des alliages industriels	56
Tableau 5.4 Occupation des sites cristallographiques de la phase Al ₁₃ Fe ₄	57
Tableau 5.5 Travaux relatifs aux données des limites de solubilité du chrome et du nickel dans la phase Al ₁₃ Fe ₄	58

Tableau 5.6 Travaux relatifs aux solubilités limites du chrome et du nickel dans la phase Al ₆ Mn	60
Tableau 5.7 Occupation des sites cristallographiques de la phase AlFeSi- α [281]	62
Tableau 5.8 Occupation des sites cristallographiques de la phase AlFeSi- β [249].....	64
Tableau 5.9 Occupation des sites cristallographiques de la phase AlMnSi- α	65
Tableau 6.1 Nouvelles descriptions énergétiques des fonctions des « <i>end-members</i> » des phases Al ₁₃ Fe ₄ , Al ₅ Fe ₂ , Al ₂ Fe, Al ₆ Mn et Al ₁₂ Mn.....	67
Tableau 6.2 Nouveaux paramètres introduits dans la base de données thermodynamique du système Al-Si-Fe-Mn-(Cr-Ni-V) pour les différentes phases solides et liquide d'intérêt	68
Tableau 6.3 Réactions invariantes du système binaire Al-Fe	86
Tableau 8.1 Phases qui se forment à l'équilibre pour certains alliages industriels.....	125
Tableau 8.2 Réactions invariantes du système binaire Al-Mn.....	129
Tableau 8.3 Réactions invariantes du système binaire Al-Cr	134
Tableau 8.4 Réactions invariantes du système binaire Al-Ni	136
Tableau 8.5 Composition en % pds. des alliages étudiés aux Tableaux 5.1 et 5.2	149

LISTE DES FIGURES

<p>Figure 2.1 Identification des régions monophasiques (colorées en orange) et biphasiques (non colorées) à l'aide de la méthode des tangentes communes, à 1200K et 1 atm du système Al-Fe.....</p> <p>Figure 2.2 Diagramme de phases du système binaire Al-Fe à 1atm</p> <p>Figure 3.1 Diagramme de phases Al-Fe calculé avec l'ancienne base de données (ligne pleine) comparé aux données expérimentales (symboles). Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.....</p> <p>Figure 3.2 Diagramme de phases Al-Si calculé avec l'ancienne base de données (ligne pleine) comparé aux données expérimentales (symboles). Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.....</p> <p>Figure 3.3 Diagramme de phases Al-Mn calculé avec l'ancienne base de données (ligne pleine) comparé aux données expérimentales (symboles). Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.....</p> <p>Figure 3.4 Solubilité du chrome dans l'aluminium <i>FCC</i> du système binaire Al-Cr. Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.....</p> <p>Figure 3.5 Solubilité du nickel dans l'aluminium <i>FCC</i> du système binaire Al-Ni. Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.....</p> <p>Figure 3.6 Solubilité du vanadium dans l'aluminium <i>FCC</i> du système binaire Al-V. Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.....</p> <p>Figure 5.1 Structure de la maille primitive de la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [246] incluant les sites de l'aluminium (bleu) et les sites du fer (doré).....</p> <p>Figure 5.2 Structure de la maille primitive de la phase Al_6Mn [266] incluant les sites de l'aluminium (bleu) et les sites du manganèse (mauve)</p> <p>Figure 5.3 Structure de la maille primitive de la phase $\text{AlFeSi-}\alpha$ [281] incluant les sites de l'aluminium (bleu) et les sites du fer (doré)</p>	<p style="margin-top: 10px;">16</p> <p>16</p> <p>27</p> <p>30</p> <p>32</p> <p>34</p> <p>35</p> <p>35</p> <p>56</p> <p>60</p> <p>62</p>
---	---

Figure 5.4 Structure de la maille primitive de la phase AlFeSi- β [285, 286] incluant les sites mixtes aluminium/silicium (gris) et les sites du fer (orange)	63
Figure 5.5 Structure de la maille primitive de la phase AlMnSi- α [291, 292] incluant les sites de l'aluminium (gris), les sites du silicium (beige) et ceux du manganèse (mauve)	65
Figure 6.1 Superposition des courbes de l'évolution du C_p en fonction de la température pour la phase Al ₁₃ Fe ₄ obtenue avec la nouvelle base de données (ligne pleine), avec l'ancienne base de données <i>Vlab</i> (ligne discontinue) et avec les données obtenues expérimentalement et par <i>DFT</i> (symboles).....	74
Figure 6.2 Section isotherme Al-Fe-Mn à 923.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	75
Figure 6.3 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1013.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	76
Figure 6.4 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1148.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	76
Figure 6.5 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1223.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	77
Figure 6.6 Section isotherme Al-Fe-Si à 823.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	77
Figure 6.7 Section isotherme Al-Fe-Si à 1073.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	78
Figure 6.8 Sections isothermes Al-Fe-V à 773.15K et 1 atm (à gauche) et Al-Fe-Cr à 973.15 K et 1 atm (à droite) avec la modélisation de ce travail.....	79
Figure 6.9 Section isotherme Al-Fe-Cr à 1073.15K (à gauche) et à 1173.15K (à droite) et 1 atm avec la modélisation de ce travail	79
Figure 6.10 Section isotherme Al-Fe-Ni à 900K (à gauche) et à 1123.15K (à droite) et 1 atm avec la modélisation de ce travail.....	80

Figure 6.11 Superposition des courbes de l'évolution du C_p en fonction de la température pour la phase Al_5Fe_2 obtenue avec la nouvelle base de données (ligne pleine), avec l'ancienne base de données $Vlab$ (ligne discontinue) et avec les données obtenues expérimentalement et par DFT (symboles)	82
Figure 6.12 Superposition des courbes de l'évolution du C_p en fonction de la température pour la phase Al_2Fe obtenue avec la nouvelle base de données (ligne pleine), avec l'ancienne base de données $Vlab$ (ligne discontinue) et avec les données obtenues expérimentalement et par DFT (symboles)	83
Figure 6.13 Diagramme de phases Al-Fe calculé avec la modélisation de ce travail (ligne pleine) superposé à celui calculé avec l'ancienne base de données (ligne discontinue)	85
Figure 6.14 Solubilité du fer dans l'aluminium <i>FCC</i> du binaire Al-Fe.....	85
Figure 6.15 Superposition des courbes de l'évolution du C_p en fonction de la température pour la phase Al_6Mn obtenue avec la nouvelle base de données (ligne pleine), avec l'ancienne base de données $Vlab$ (ligne discontinue) et avec les données obtenues par DFT (symboles).....	87
Figure 6.16 Section isotherme Al-Si-Cr à 1073.15K (à gauche) et à 1173.15K (à droite) et 1 atm avec la modélisation de ce travail	89
Figure 6.17 Section isotherme Al-Mn-Cr à 873.15K (à gauche) et à 958.15K (à droite) et 1 atm calculées avec la modélisation thermodynamique de ce travail.....	89
Figure 6.18 Section isotherme Al-Mn-Cr à 988.15K (à gauche) et à 1073.15K (à droite) et 1 atm calculées avec la modélisation thermodynamique de ce travail.....	90
Figure 6.19 Section isotherme Al-Cr-Ni à 973.15K (à gauche) et à 1073.15K (à droite) et 1 atm calculées avec l'optimisation thermodynamique de ce travail.....	90
Figure 6.20 Section isotherme Al-Si-Mn à 823.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	94
Figure 6.21 Section isotherme Al-Si-Mn à 973.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	95

Figure 6.22 Diagramme de phases Al-V calculé avec la nouvelle modélisation (ligne pleine) thermodynamique inspirée des travaux de B. Hallstedt [199] superposé à celui calculé à partir de l'ancienne base de données (lignes discontinue) et aux données expérimentales (symboles)	98
Figure 6.23 Solubilité du vanadium dans l'aluminium FCC du binaire Al-V.....	98
Figure 8.1 Enthalpie de mélange du liquide du système binaire Al-Fe à 1873K et 1atm (<i>réfs. Al(l) et Fe (l)</i>)	126
Figure 8.4 Activité du fer liquide et de l'aluminium liquide en fonction de la composition à 1873K pour le système binaire Al-Fe	127
Figure 8.5 Solubilité du manganèse dans l'aluminium FCC du binaire Al-Mn.....	128
Figure 8.6 Enthalpie de mélange du liquide du binaire Al-Mn (<i>réfs. Al(l) et Mn (l)</i>) en fonction de la composition à différentes températures.....	129
Figure 8.7 Activité de l'aluminium liquide et du manganèse liquide dans le binaire Al-Mn à différentes températures	130
Figure 8.8 Solubilité du silicium dans l'aluminium FCC.....	131
Figure 8.9 Enthalpie de mélange du liquide Al-Si (<i>réfs. : Al(l) et Si(l)</i>) en fonction de la composition en silicium à différentes températures.....	131
Figure 8.10 Activité de l'aluminium liquide et du silicium liquide dans le binaire Al-Si en fonction de la composition en silicium à différentes températures.	132
Figure 8.11 Diagramme de phases Al-Cr calculé avec la modélisation de S. Cui [28]	133
Figure 8.12 Diagramme de phases Al-Cr calculé avec l'ancienne base de données	133
Figure 8.13 Solubilité du chrome dans l'aluminium FCC du binaire Al-Cr	134
Figure 8.14 Diagramme de phases Al-Ni calculé avec la nouvelle (vert) et l'ancienne (noir) base de données.....	136
Figure 8.15 Section isotherme Al-Fe-Mn à 968.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	137

Figure 8.16 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1073.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail	138
Figure 8.17 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1073.15K et 1 atm avec la modélisation de l'ancienne base de données	138
Figure 8.18 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1293.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	139
Figure 8.19 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1343.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	139
Figure 8.20 Courbes d'enthalpie de mélange du liquide calculées avec l'ancienne base de données à 1870K et à 1atm en fonction de la composition en aluminium (réfs. : $Al(l)$, $Mn(l)$ et $Fe(l)$)	140
Figure 8.21 Courbes d'enthalpie de mélange du liquide calculées avec l'ancienne base de données à 1870K et à 1atm en fonction de la composition en fer (réfs. : $Al(l)$, $Mn(l)$ et $Fe(l)$)	140
Figure 8.22 Courbes d'enthalpie de mélange du liquide calculées avec l'ancienne base de données à 1870K et à 1atm en fonction de la composition en manganèse (réfs. : $Al(l)$, $Mn(l)$ et $Fe(l)$)	141
Figure 8.23 Section isotherme Al-Fe-Si à 1000.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	141
Figure 8.24 Section isotherme Al-Fe-Si à 1173.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite).....	142
Figure 8.25 L'interface d'accueil du Logiciel FactSage	142
Figure 8.26 L'interface du module « <i>Solution</i> » : Menu du module « <i>Solution</i> » (à gauche). Ouverture d'un fichier solution (à droite)	143
Figure 8.27 Illustration de la fonction de l'aluminium liquide dans le module « <i>Solution</i> »	144
Figure 8.28 La liste des phases sous l'onglet « <i>Solutions</i> » (à gauche). Maximisation du « <i>end-member</i> » $Al_{13}Fe_4$ dans l'onglet « <i>Solutions</i> » du module « <i>Solution</i> ».....	145
Figure 8.29 Fenêtre apparaissant lors de la création d'une nouvelle solution	145

Figure 8.30 Détails du premier sous-réseau de la phase Al ₁₃ Fe ₄	146
Figure 8.31 Ajout d'éléments dans un sous-réseau	147
Figure 8.32 Crédation d'un « <i>end member</i> » (à gauche). Description d'un « <i>end member</i> » (à droite)	147
Figure 8.33 Ajout d'un terme d'interaction (à gauche). Description du terme d'interaction (à droite)	148

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a_i	Activité de l'espèce i
<i>BCC</i>	<i>Body-Centered Cubic</i>
	Cubique Centrée
CALPHAD	<i>CALculation of PHAses Diagram</i>
CBCC	Allotrope de la structure cubique
CEF	<i>Compound Energy Formalism</i>
C_p	Capacité calorifique (J/mol-K)
CRCT	Centre de Recherche en Calcul Thermochimique
CRSNG	Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada
CUB	Allotrope de la structure cubique
DFT	Density Functional Theory
	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
	Calorimétrie Différentielle à Balayage
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
	<i>Analyse Thermique Différentielle</i>
EBSD	<i>Electron BackScatter Diffraction</i>
	Diffraction d'électrons rétrodiffusés
EDAX	<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>
EDX/EDS	<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i>
	Analyse Dispersive en Énergie
EDXMA	Energy Dispersive X-ray MicroAnalysis
EMF	<i>Electro-Motive Force</i>
	Force Électromotrice
EPMA	<i>Electron Prob MicroAnalyzer</i>
	Microsonde de Casting
FCC	<i>Face-Centered Cubic</i>
	Cubique à Faces Centrées
G	Énergie de Gibbs totale (J)

g	Énergie de Gibbs molaire (J/mol)
G^E	Énergie de Gibbs totale d'excès (J)
g^E	Énergie de Gibbs molaire en excès (J/mol)
g_i	Énergie de Gibbs molaire de l'espèce i (J/mol)
HCP	<i>Hexagonal Close-Packed</i>
	Hexagonale Compacte
ICP-OES	<i>Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry</i>
	Spectrométrie à Plasma à couplage inductif
$L_{i,j:k}$	Paramètre d'interaction (J/mol)
$MQMPA$	<i>Modified Quasichemical Model in the Pair Approximation</i>
	Modèle quasichimique modifié en approximation de paires
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
	Spectrométrie de Masse
n_i	Nombre de moles de l'espèce i
n_{ij}	Nombre de moles de paires i-j
R	Constante des gaz parfait (8.31451 J/mol-K)
$SAED$	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
	Microscopie Électronique à Balayage
$STEM$	<i>Scanning Transmission Electron Microscope</i>
	Microscope Électronique en Transmission à Balayage
TA	<i>Thermal Analysis</i>
	Analyse Thermique
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
	Microscopie Électronique en Transmission
$Vlab$	<i>Virtual Laboratory for the Aluminium Industry</i>
WDS	<i>Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
	Analyse Dispersive en Longueur d'Onde
X_i	Fraction molaire de l'espèce i
X_{ij}	Fraction molaire de paires i-j

<i>XRD</i>	<i>X-Ray Diffraction</i>
	Diffraction de Rayons X
Y_i	Fraction équivalente de l'espèce i
Z_i	Nombre de coordination de l'espèce i
ΔG	Variation d'énergie de Gibbs standard totale (J)
Δg_i	Variation d'énergie de Gibbs molaire de l'espèce i (J/mol)
Δg_{ij}	Variation d'énergie de Gibbs molaire de la réaction quasichimique de formation des paires i-j (J/mol)
Δg_m	Variation d'énergie de Gibbs molaire de mélange (J/mol)
Δh_{fusion}	Variation d'enthalpie molaire de fusion (J/mol)
ΔS_{config}	Variation d'entropie de configuration totale (J/K)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A.....	125
Annexe B.....	149

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'aluminium est un métal dont l'utilisation ne cesse de s'accroître et dont les domaines d'application se multiplient de plus en plus [2]. Métal ductile, résistant à la corrosion, conducteur électrique et thermique, recyclable, léger et très abondant, l'aluminium constitue un excellent choix et une très bonne alternative de matériau dans diverses applications [2, 3]. Il peut être exploité à l'état pur ou allié. En effet, des éléments d'alliage peuvent y être ajoutés afin de répondre à des caractéristiques mécaniques, physiques, chimiques ou thermodynamiques plus spécifiques. Très variés et nombreux, les alliages d'aluminium se divisent en deux grandes familles que sont les alliages de fonderie et les alliages corroyés. Chacune de ces deux familles est aussi subdivisée en différentes séries en fonction du principal élément d'alliage ajouté à l'aluminium [4].

Les alliages de fonderie, produits par la mise en fusion de l'aluminium avec d'autres éléments améliorant leur coulabilité, sont coulés dans des moules de formes diverses et sont généralement plus résistants à la corrosion et plus adaptés aux traitements de surface et au soudage [5, 6]. Les alliages corroyés quant à eux peuvent être traités thermiquement et nommés alliages à durcissement structural, c'est le cas des séries 2000 (Al-Cu), 6000 (Al-Mg-Si) et 7000 (Al-Zn) généralement utilisés dans le domaine du transport et de l'aéronautique [7]. Ce type de durcissement améliore la dureté du matériau en favorisant la formation de précipités de phases intermétalliques dont la présence limite la mobilité des dislocations [4]. Ces trois séries d'alliages ont en revanche une résistance à la corrosion relativement plus faible que celle des autres séries [4]. Les alliages corroyés peuvent aussi être produits sans traitement thermique. Ce sont alors des alliages à durcissement par écrouissage; ils englobent les séries 1000 (Al pur), 4000 (Al-Si), 3000 (Al-Mn) et 5000 (Al-Mg). L'écrouissage consiste à appliquer des contraintes mécaniques qui déforment plastiquement le métal. Cette déformation induit une augmentation de la densité de dislocations dans le matériau; ce qui affecte les propriétés mécaniques de l'alliage en augmentant sa limite d'élasticité et sa dureté mais le rend également plus fragile [4].

Dans le cadre de ce projet, les alliages à durcissement par écrouissage sont étudiés. Plus précisément, les alliages des séries: 1000 contenant plus de 99 % pds. d'aluminium, 3000 contenant jusqu'à 4 % pds. de manganèse, 4000 contenant de 2 à 13.5 % pds. de silicium et 8000 contenant de 0.6 à 1 % pds. de fer et de 0.5 à 0.9 % pds. de silicium [3 – 8]. Composée presque exclusivement d'aluminium, la série 1000 est souvent utilisée dans des applications électriques telle la production

de fils conducteurs ou encore dans la production de tubes d'évaporateurs et de radiateurs pour sa bonne conductibilité thermique [4]. L'aluminium pur est aussi utilisé comme couche protectrice des autres alliages en raison de sa bonne résistance à la corrosion [4]. Améliorant la résistance à la corrosion ainsi que la mise en forme, le manganèse permet aux alliages de la série 3000 d'être utilisés pour la fabrication de canettes, d'ustensiles de cuisine ou encore de couverture d'immeuble ou d'échangeur thermique de voiture [8]. Cette série d'alliage peut se substituer aux alliages de la série 1000 offrant ainsi un meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion [4]. Les alliages Al-Si, ceux de la série 4000, ayant une température de fusion plus basse que celle de l'aluminium, sont couramment utilisés pour fabriquer des pièces moulées dans le domaine de l'aéronautique et de l'automobile [8]. Enfin, la série 8000 dopée d'éléments lui conférant une certaine ductilité, est employée pour produire des feuilles d'emballage [8].

Les alliages d'aluminium sont donc très versatiles, dépendamment des éléments d'alliages sélectionnés. Cependant, d'autres éléments peuvent involontairement se retrouver dans les alliages d'aluminium. En effet, l'aluminium n'est pas disponible à l'état pur dans la nature, mais sous forme de minerai appelée bauxite [9]. Son extraction nécessite des procédés qui en plus d'y ajouter des impuretés, ne le purifient pas totalement. L'extraction de l'aluminium de ce minerai se fait à l'aide des procédés Bayer et Hall-Héroult. Ces derniers consistent respectivement à extraire l'alumine (Al_2O_3) de la bauxite, et ensuite à séparer l'aluminium de l'oxygène par électrolyse.

De façon plus détaillée, la bauxite, contenant diverses impuretés dont les oxydes et les hydroxydes de fer ainsi que des silicates hydratés[10] est réduite en alumine par le procédé Bayer élaboré en 1887 par le chimiste Karl Josef Bayer [11, 12]. Ce procédé, le plus économique à ce jour, peut être résumé en quelques grandes lignes soient :

Le broyage qui consiste à réduire la bauxite en poudre afin d'optimiser la quantité d'alumine extraite lors de la mise en solution.

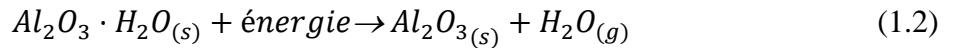
L'attaque qui consiste à mélanger, dans des réacteurs, la bauxite, la soude en liqueur et la chaux à haute température et pression. Cette étape permet de dissoudre les hydrates d'alumine dans la liqueur de soude selon la réaction suivante.



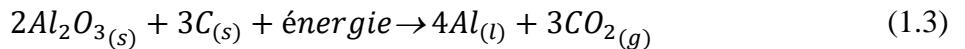
La décantation qui consiste à purifier, par sédimentation, le mélange liquide obtenu à l'étape précédente, des oxydes de fer (Fe_2O_3), des silicates dont la silice (SiO_2) et d'autres impuretés solides (TiO_2 , P_2O_5 , ...) en suspension.

La précipitation qui consiste à faire précipiter l'hydrate d'alumine à partir de l'aluminate de sodium liquide (NaAlO_2) produit à l'étape précédente et refroidi graduellement. Cette étape se fait selon la réaction chimique inverse de (1.1).

Et finalement la calcination et le traitement du produit qui consiste à laver l'hydrate d'alumine afin de limiter la présence de soude dans le produit final et de le déshydrater en l'introduisant dans des fours pouvant atteindre des températures de l'ordre de 1273 K selon la réaction suivante :



Enfin, afin de séparer les deux éléments de l'alumine que sont l'aluminium et l'oxygène, le procédé Hall-Héroult, développé par Paul-Louis-Toussaint Héroult et Charles Matin Hall en 1886 est utilisé. Produisant de l'aluminium par électrolyse, cette technique suit la réaction chimique globale suivante :



Dans un bain électrolytique composé généralement de fluorure de sodium (NaF) et de fluorure d'aluminium (AlF_3) appelé cryolite (de composition nominale Na_3AlF_6), des électrodes permettent de former l'aluminium liquide à la cathode et de libérer du dioxyde de carbone à l'anode (procédé conventionnel) en fournissant un travail électrique au système. L'anode peut être à base de coke contenant des traces de sodium, de magnésium, d'aluminium, de silicium, de calcium, de vanadium, de fer et de nickel dans le cas des anodes conventionnelles [13, 14], ou à base de cermet contenant du nickel, du fer et de l'oxygène dans le cas des anodes inertes [15, 16].

Ainsi, il y a donc : D'une part, les éléments contaminants issus de la bauxite ou de toutes les autres matières premières [17, 18] qui ne sont pas complètement éliminés du produit final et d'autre part, le procédé Hall-Héroult qui fait intervenir une quantité non négligeable d'éléments contenus dans les électrodes tels que le fer, le silicium, le nickel et le vanadium, dont des traces peuvent se retrouver dans l'aluminium liquide qui se forme. Par conséquent, même l'aluminium primaire n'est

pas complétement pur et contient toujours des impuretés indésirables qui doivent être considérées et étudiées afin d'en connaître l'effet sur les propriétés thermodynamiques, mécaniques et physiques finales du produit. Les alliages industriels finaux contiennent donc de nombreux éléments. Pour de tels matériaux, la recherche expérimentale d'une microstructure (composition et traitement thermique) optimale implique de très nombreux essais et peut constituer un véritable défi ainsi qu'un investissement financier très important. La mise en place d'outils de modélisation peut considérablement amortir ces coûts. C'est le cas de la méthode CALPHAD (*CALculation of PHAse Diagram*) [19, 20] qui est particulièrement performante dans le cas de système multi-alliés. Cette méthode consiste à décrire les énergies de Gibbs de toutes les phases constitutives du système en optimisant des paramètres permettant de reproduire les données expérimentales disponibles telles que des activités, des enthalpies de mélange ou de formation ainsi que des capacités calorifiques. Elle permet ainsi de faire une synthèse des divers travaux effectués sur un système et de rationaliser un plan d'expérience en limitant leur nombre et les coûts associés.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce projet de maîtrise qui consiste à proposer une nouvelle base de données thermodynamique permettant de décrire l'effet des éléments d'alliage et des impuretés et ce, dans les alliages à durcissement par écrouissage des séries 1000, 3000, 4000 et 8000. Le système à l'étude est donc le système Al-Si-Fe-Mn-Cr-Ni-V dans la région riche en aluminium.

Ainsi, dans le but de structurer le projet, deux lignes directrices découlant des objectifs de celui-ci ont été proposées soient :

1. La mise à jour de la base de données du système quaternaire Al-Si-Fe-Mn existante par une comparaison détaillée avec les données de la littérature.
2. L'ajout des impuretés telles le chrome, le nickel et le vanadium ainsi que la modélisation de leur répartition dans les phases qui se forment lors de la solidification des alliages commerciaux.

Le système d'intérêt comprend sept éléments et peut donc se décomposer en 21 sous-systèmes binaires, 35 sous-systèmes ternaires, 35 sous-systèmes quaternaires, 21 sous-systèmes quinaires et 7 sous-systèmes à six éléments. La modélisation complète de ce système est très largement hors de portée d'un projet de maîtrise, voire même de doctorat. Pour s'y prendre, une partie du temps du

projet a été consacrée à la revue de la littérature afin de retrouver les travaux thermodynamiques et cristallographiques clés sur tous les sous-systèmes et phases d'intérêt. Il a aussi fallu consacrer du temps à l'apprentissage du Logiciel FactSage (Section 0) et à l'identification des limites de l'ancienne base de données en comparant les calculs réalisés avec cette dernière aux données expérimentales extraites de la littérature. Ceci a permis l'identification des systèmes et phases problématiques. Ensuite, une sélection rigoureuse des phases d'intérêt a été faite en effectuant des calculs de refroidissement à l'équilibre et hors équilibre pour des compositions d'alliages industriels. Une analyse détaillée de la cristallographie de ces phases a ensuite été effectuée. Ceci a permis, dans certains cas, de revoir leur modèle dans la nouvelle base de données. Enfin, la solubilité des différents éléments d'alliage et des impuretés constituant le système à l'étude a été modélisée dans chacune des phases d'intérêt identifiée. D'autres nouveautés ont également été introduites dans ce travail, telle l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*)[21], qui permet de compléter idéalement les données d'équilibre de phases par le calcul de propriétés thermodynamiques telles l'enthalpie de formation et la capacité calorifique.

Une fois améliorée et complétée par l'ajout des impuretés (Cr, Ni et V), cette nouvelle base de données a permis d'effectuer divers calculs thermodynamiques pour le système Al-Si-Mn-Fe-Cr-Ni-V, où l'aluminium est l'élément principal, le silicium et le manganèse sont des éléments d'addition et le fer, le chrome, le nickel ainsi que le vanadium sont des impuretés. Dans une perspective de bien détailler le travail accompli durant cette maîtrise, ce mémoire a été subdivisé en six chapitres. Le premier chapitre étant la présente introduction qui détaille le contexte industriel de ce projet.

Le Chapitre 2, intitulé THÉORIE, expose la totalité des notions théoriques nécessaires à l'accomplissement de ce travail. Commençant par faire un survol de chacun des éléments du système à l'étude et de leurs effets sur le comportement thermodynamique et/ou mécanique de l'alliage, il se poursuit par l'exposition des systèmes binaires et ternaires d'intérêts en présentant les données cristallographiques de chacune des phases qui s'y forment. Des éléments de thermodynamique classique sont aussi présentés. La méthode CALPHAD, pilier de la modélisation thermodynamique, y est détaillée. Un survol de certaines techniques expérimentales et numériques permettant de générer des données thermodynamiques exploitables par la méthode semi-empirique citée précédemment est présenté. La «*Density Functional Theory*», *DFT*, utilisée pour évaluer

l'enthalpie de formation de certaines phases y est aussi résumée. Les modèles thermodynamiques utilisés pour décrire les phases solides et liquides dans le cadre de ce projet, soient le «*Compound Energy Formalism*» (*CEF*) et le modèle quasi-chimique modifié avec l'approximation des paires (*MQMPA*) respectivement, sont expliqués.

Le Chapitre 3 énumère l'ensemble des travaux expérimentaux clés disponibles dans la littérature et utilisés pour vérifier la validité des résultats de l'ancienne base de données *Vlab*. Ces travaux incluent des données thermodynamiques et d'équilibre de phases qui ont été utilisées afin d'améliorer les phases d'intérêt du système Al-Si-Fe-Mn-(Cr-Ni-V).

Le Chapitre 4 est une section qui permet de détailler la stratégie entreprise afin d'alléger la tâche de modélisation du système Al-Si-Fe-Mn-Cr-Ni-V à sept éléments. En effet, le nombre d'éléments présent dans ce système le rend assez complexe étant donné que dans des travaux de modélisation, il faut analyser, revoir et décrire chacun des sous-systèmes binaires et ternaires, voire même les sous-systèmes quaternaires et quinaires. Sans une sélection judicieuse, le nombre de systèmes à vérifier et à modéliser augmente rapidement pour rendre la tâche infaisable dans le cadre d'une maîtrise.

Le Chapitre 5, intitulé "Sélection des phases d'intérêt", présente les calculs de refroidissement effectués sur plusieurs alliages des séries 1000, 3000, 4000 et 8000 afin d'identifier les phases qui se forment lors de la solidification de ces alliages. Les résultats obtenus permettent de concentrer les efforts sur des phases d'un plus grand intérêt pour le secteur de l'industrie de l'aluminium.

Le corps du mémoire, le Chapitre 6, présente l'ensemble des résultats et améliorations apportées à l'ancienne base de données. Il inclut la présentation des nouveaux paramètres ainsi que la justification des modifications faites au niveau de la modélisation de certaines phases importantes et les diagrammes de phases qui en résultent. D'autres données thermodynamiques telles la capacité calorifique, les enthalpies de formation ainsi que les activités des espèces dans diverses phases sont aussi tracées, superposées aux données expérimentales disponibles et présentées.

Le Chapitre 7 vient énumérer les accomplissements et les aspects innovants du projet suivie de la CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS qui fait un rappel des grandes lignes du projet et met en lumière quelques perspectives futures.

CHAPITRE 2 THÉORIE

Le présent chapitre énonce les diverses notions et connaissances théoriques nécessaires à la réalisation de ce projet consistant à mettre à jour la base de données FactSage pour le système Al-Si-Fe-Mn-(Cr-Ni-V). Tout d'abord, le système multi-constitué d'intérêt sera présenté en détails en mettant l'emphase sur l'effet de chaque élément d'addition ou d'impureté sur la précipitation de phases intermétalliques ainsi que sur les propriétés mécaniques. Ensuite, les éléments de la thermodynamique classique requis seront énumérés. En effet, la seconde section de ce chapitre est consacrée à la présentation du principe de calcul d'équilibre multiphasique, de l'approche CALPHAD, des méthodes expérimentales utilisées pour l'obtention de données thermodynamiques et finalement, des modèles thermodynamiques utilisés.

2.1 Le système Al-Si-Fe-Mn(Cr-Ni-V)

Comme mentionné précédemment, l'aluminium est de plus en plus utilisé et ce, dans divers secteurs tels celui de la construction, de l'automobile et des transports, du transport d'énergie électrique, de l'électronique, de la machinerie et d'équipement et plus encore. Métal de post-transition, l'aluminium pur est naturellement léger, résistant à la corrosion, malléable, conducteur électrique et thermique [2]. Dans le but d'améliorer sa coulabilité ou encore ses propriétés mécaniques, des éléments d'alliage tels le silicium (Si) et le manganèse (Mn) y sont respectivement ajoutés. Il s'agit ici des séries 4000 et 3000 des alliages d'aluminium pour corroyage. D'autres éléments d'additions tels le cuivre (Cu), le magnésium (Mg) et le zinc (Zn) sont aussi employés afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques des alliages 2000, 5000 et 7000. Cependant, ces trois éléments ne seront pas traités dans ce présent travail car ils ne font pas partie du système d'intérêt. Mis à part ces éléments ajoutés volontairement, plusieurs autres éléments peuvent se retrouver dans les alliages d'aluminium mais de façon involontaire; il s'agit des impuretés. Dans le cadre de ce travail les impuretés traitées sont le fer (Fe), le chrome (Cr), le nickel (Ni) et finalement le vanadium (V). L'origine ainsi que l'effet sur le comportement mécanique et thermodynamique des éléments considérés seront détaillés dans les prochains paragraphes.

Le Silicium peut être présent dans les alliages d'aluminium en tant qu'élément d'addition, mais peut aussi s'y trouver en tant qu'impureté provenant de la matière première qu'est la bauxite. En effet, cette dernière peut contenir jusqu'à environ 18 % pds. de silice dont le silicium peut se

retrouver en petite quantité dans le produit final [9]. Cet élément améliore la coulabilité et réduit le poids de l'aluminium. La solubilité maximale aux alentours de 2 % pds. et à 850K du silicium dans l'aluminium favorise la précipitation du silicium diamant qui rend l'alliage plus abrasif et ce, en raison de sa dureté. Le silicium réduit également la dilatation thermique ainsi que l'usinabilité des alliages Al-Si tout en augmentant leur limite d'élasticité [22].

Le Manganèse est généralement volontairement ajouté dans les alliages d'aluminium afin d'en améliorer les propriétés mécaniques. Effectivement, lorsque durci et déformé à froid, l'alliage augmente en dureté en raison de la substitution de l'aluminium par du manganèse qui freine le mouvement des dislocations. Il a été observé qu'entre 0.7 % pds. et 12 % pds., le manganèse améliore la résistance à la traction ainsi que la limite d'élasticité sans pour autant affecter la ductilité de l'aluminium [23]. En présence du fer, la solubilité du manganèse dans l'aluminium est réduite au détriment de la formation de précipités Al_6Mn et Al_6Fe qui réduisent la ductilité de l'alliage [18].

Le Fer constitue une impureté provenant de la bauxite qui peut encore contenir jusqu'à 16% pds. d'oxyde de fer. La quantité de fer qui se retrouve dans l'alumine occasionne une augmentation de la résistance mécanique et une réduction de la conductivité électrique de l'alliage mais n'en modifie pas les propriétés magnétiques. De plus, la faible solubilité du fer dans l'aluminium est propice à la formation de divers intermétalliques stables ou métastables tels que Al_6Fe , AlFeSi , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$, Al_6FeMn , Al_9FeNi lorsque présent avec d'autres éléments [18].

Le Chrome, qui peut être volontairement introduit dans les alliages d'aluminium, peut donner lieu à la formation de l'intermétallique Al_7Cr qui pourrait contrôler la taille des grains ainsi que la température de cristallisation et ce, grâce à son caractère dispersoïde. Le chrome est aussi un élément qui réduit la conductivité électrique ainsi que la corrosion sous contrainte de l'alliage. Cependant, la ténacité de l'alliage peut se voir améliorée [18].

Le Nickel est un élément qui se retrouve dans les anodes de carbone [24] ou encore dans la nouvelle technologie des anodes inertes [16, 15]. Suite à l'électrolyse de l'aluminium, une faible teneur en nickel peut s'y retrouver et tend à se partitionner dans des phases intermétalliques tels $\text{AlFeSi}-\alpha$ et Al_3Ni à faible et haute concentration respectivement. La présence de ces phases intermétalliques améliore la dureté, la compression ainsi que la résistance à la flexion [22].

Le Vanadium contenu dans la bauxite ou encore dans les anodes [13, 14] se retrouve en petite quantité dans l'aluminium final et diminue la conductivité électrique, affine le grain et augmente la température de recristallisation. La solubilité du vanadium dans l'aluminium est très faible comme en témoigne le diagramme de phases Al-V et il y a possibilité de formation de l'intermétallique Al_{21}V_2 [18]. Par contre, le vanadium est généralement présent en tant que soluté dans la matrice d'aluminium [25].

2.1.1 Systèmes binaires Al-X

Étant donné l'ampleur du système à étudier, il est primordial de revoir les sous-systèmes binaires à base d'aluminium et d'identifier toutes les phases intermétalliques qui s'y forment. Le Tableau 2.1 présente les binaires d'intérêt ainsi que les données cristallographiques relatives aux différentes phases d'équilibre. Ces données sont importantes, car comme il sera expliqué dans la section 2.2.5, le modèle «*Compound Energy Formalism*» (CEF) ainsi que la méthode appelée *Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* de calculs théoriques de propriétés thermodynamiques utilisés dans ce travail nécessitent ce type d'informations. Cependant, travaillant sur les alliages d'aluminium, il est à noter que l'intérêt est tout d'abord porté sur les interactions solvant-soluté et donc, sur les systèmes binaires Al-(Si, Fe, Mn, Cr, Ni, V). En effet, considérant la concentration de ces éléments d'addition ou impureté dans les alliages commerciaux, il est plus pertinent, en premier lieu, de revoir les équilibres de ces éléments avec l'aluminium, plutôt qu'entre eux.

Tableau 2.1 Données cristallographiques des phases et composés qui se forment dans les systèmes binaires incluant l'aluminium

Système	Phase/Composé	Groupe d'espace	Symbol Pearson	Prototype
Al-Si	-	-	-	-
Al-Fe [26]	Al₁₃Fe₄ (Al₃Fe)	<i>C2/m</i>	<i>mC102</i>	-
	Al ₅ Fe ₂	<i>Cmcm</i>	<i>oC?</i>	-
	Al ₂ Fe	<i>P1</i>	<i>aP18</i>	FeAl ₂
	Al ₈ Fe ₅	<i>I4\bar{3}m</i>	<i>cI52</i>	Cu ₅ Zn ₈
Al-Mn [27]	Al₁₂Mn	<i>Im3</i>	<i>cI26</i>	Al ₁₂ W

	Al_6Mn	$Cmcm$	$oC28$	Al_6Mn
	$\lambda\text{-Al}_4\text{Mn}$	$P6_3/m$	$hP586$	-
	$\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$	$P6_3/mmc$	$hP574$	Al_4Mn
	$\text{HTAl}_{11}\text{Mn}_4$ (Al_3Mn)	$Pn2_1a$	$oP156$	Al_3Mn
	$\text{LTAl}_{11}\text{Mn}_4$	$P\bar{1}$	$aP15$	$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$
	Al_8Mn_5	$R3m$	$hR26$	Al_8Cr_5
Al-Cr [28]	Al_7Cr	$C2/m$	$mC104$	$\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$
	$\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$	$P\bar{2}$	$mp48A$	-
	Al_4Cr	$P6_3/mmc$	$hP574$	$\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$
	$\gamma\text{-HAl}_8\text{Cr}_5$	$I4\bar{3}m$	$cI52$	Cu_5Zn_8
	$\gamma\text{-LAl}_8\text{Cr}_5$	$R3m$	$hR26$	Al_8Cr_5
	AlCr_2	$I4/mmm$	$tI26$	MoSi_2
Al-Ni [29]	Al_3Ni	$Pnma$	$oP16$	CFe_3
	Al_3Ni_2	$P\bar{3}m1$	$hP5$	Al_3Ni_2
	Al_4Ni_3 [30]	$Ia\bar{3}d$	-	-
	Al_3Ni_5	$Cmmm$	$oC16$	Pt_3Ga_5
	AlNi_3	$Pm\bar{3}m$	$cP4$	Cu_3Au
Al-V [31]	Al_{21}V_2 (Al_{10}V)	$Fm\bar{3}m$	$cFI76$	Al_{10}V
	Al_{45}V_7 (Al_7V)	$C2/m$	$mC104$	$\text{Al}_{46}\text{V}_7?$
	Al_{23}V_4	$P6_3/mm_c$	$hP54$	Al_{23}V_4
	Al_3V	$I4/mmm$	$tI8$	Al_3Ti
	Al_8V_5	$I4\bar{3}m$	$cI52$	Cu_5Zn_8

Note : Les phases qui saturent l'aluminium FCC sont écrites en gras.

2.1.2 Systèmes ternaires Al-X-Y

De la même façon, le Tableau 2.2 regroupe les données cristallographiques des phases intermétalliques ternaires du système Al-Si-Fe-Mn contenant l'aluminium. Il est important de lister ces phases et d'étudier leur stabilité, leurs propriétés thermodynamiques et leur structure cristallographique car la thermodynamique ne permet pas de les prédire à partir des systèmes binaires. Ainsi, il faut les inclure individuellement dans une base de données thermodynamique afin d'obtenir une description plus complète des systèmes ternaires.

Tableau 2.2 Données cristallographiques des phases qui se forment dans les systèmes ternaires incluant l'aluminium

Système	Phase	Groupe d'espace	Symbol Pearson	Prototype
Al-Si-Fe [32]	Al ₂ Fe ₃ Si ₃ (τ_1) *†	P $\bar{1}$	aP16	Al ₂ Fe ₃ Si ₃
	γ -Al ₃ FeSi (τ_2)	mC*	m**	Al ₃ FeSi
	Al ₂ FeSi (τ_3) *	Cmma	oC128	Al ₂ FeSi
	Al ₃ FeSi ₂ (τ_4)	I4/mcm	tI24	Al ₃ FeSi ₂
	α -Al _{7,4} Fe ₂ Si (τ_5)	P6 ₃ /mmc	hP244	Al _{7,4} Fe ₂ Si
	β -Al _{4,5} FeSi (τ_6)	C2/m	mC52	Al ₉ Fe ₂ Si ₂
	Al ₃ Fe ₂ Si ₃ (τ_7) *†	P2 ₁ /n	mP64	Al ₃ Fe ₂ Si ₃
	Al ₂ Fe ₃ Si ₄ (τ_8) *†	Cmcm	oC48	Al ₂ Fe ₃ Si ₄
	Al ₅₉₋₆₃ Fe ₂₄₋₂₇ Si ₁₃₋₁₄ (τ_{10}) * [33]	-	-	-
	Al ₄ Fe _{1,7} Si (τ_{11}) *	P6 ₃ /mmc	hP28	Co ₂ Al ₅
Al-Si-Mn [34]	Al ₂ Mn ₂ Si ₃ (τ_1) †	P $\bar{6}$	hP21	-
	Al ₃ Mn ₃ Si ₄ (τ_2) *†	P6 ₂ 22	hP9	CrSi ₂
	AlMnSi (τ_3) *†	Fddd	oF24	TiSi ₂
	Al ₃ MnSi ₂ (τ_4)	P4/n	tP48	-
	Al ₃ Mn ₄ Si ₂ (τ_5) *†	-	-	-
	Al _{2-x} Mn _{2+x} Si (τ_6) *†	-	-	-
	Al _{~5} Mn _{~4} Si _{~1} (τ_7) *†	-	-	-
	β -Mn ₃ (Al, Si) ₁₀ (τ_8)	P6 ₃ /mmc	hP26	Mn ₃ Al ₁₀
	α -Al ₉ Mn ₂ Si (τ_9)	Pm $\bar{3}$	cP138	-
	Al ₂ MnSi ₃ (τ_{10}) *†	I4/mcm	tI24	Ga ₅ Pd
Al-Fe-Mn [35]	κ *	P6 ₃ /m	-	-
	φ *	P6 ₃ /mmc	-	-
	Z*†	-	-	-

*Ces phases ne sont pas modélisées dans l'ancienne base de données.

†Ces phases n'ont pas été modélisées dans la nouvelle base de données car il s'agit des phases les moins riches en aluminium des systèmes correspondants.

La phase τ_{10} , observée lors d'expériences d'équilibre, n'a pas fait l'objet d'étude cristallographique. Cependant, N. Krendelsberger [36] propose un structure hexagonale pour décrire cette dernière.

Les Tableaux 2.1 et 2.2, ne présentant qu'une partie des sous-systèmes du système Al-Si-Fe-Mn-Cr-Ni-V, témoignent déjà de l'envergure du travail à faire. Dans le but de mieux structurer le projet, la méthodologie présentée au Chapitre 4 a été utilisée.

2.2 La Thermodynamique Classique

La thermodynamique est une branche de la physique qui peut être définie comme étant l'étude des grands systèmes en équilibre. Elle fait abstraction des processus microscopiques en ne considérant que des systèmes macroscopiques permettant de négliger les fluctuations microscopiques. Ainsi, il devient possible d'étudier à l'équilibre, l'évolution des propriétés thermodynamiques telles l'énergie interne en fonction des variables intensives et extensives mesurables que sont la pression, la température et le nombre de moles. Ces variables sont appelées variables d'état et sont reliées entre elles par des équations d'état telles la relation des gaz parfaits qui suit [37] :

$$pV = nRT \quad (2.1)$$

La thermodynamique classique est basée sur deux piliers nommés respectivement le premier et le deuxième principe de la thermodynamique. Comme dans toute autre branche de la physique, le premier principe de la thermodynamique stipule que pour un système isolé, l'énergie totale est conservée alors que le second principe affirme que l'entropie globale de l'univers, représentant son désordre, ne peut qu'augmenter ou rester constante. Il arrive souvent que deux autres principes soient rajoutés. Il s'agit du principe zéro de la thermodynamique affirmant que deux systèmes en équilibre avec un troisième système, sont nécessairement tous en équilibre entre eux; ainsi que le troisième principe de la thermodynamique qui énonce que l'entropie est nulle à zéro kelvin [37].

Dans le cas spécifique de ce projet s'intéressant aux alliages d'aluminium et aux équilibres de phases qui s'y forment, c'est sur l'énergie de Gibbs, l'énergie interne ainsi que sur les fonctions d'état associées (H et S) que sera l'attention sera portée. De façon générale, les variations de ces propriétés sont présentées comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.3)$$

Dans les équations ci-haut, G représente l'énergie libre de Gibbs (J), H l'enthalpie (J), S l'entropie (J/K), U (J) l'énergie interne constituée d'une contribution cinétique thermique due à l'agitation des particules et d'une contribution potentielle due aux forces interatomiques des liaisons chimiques, Q l'interaction de chaleur (J) et W l'interaction de travail (J) entre le système et l'environnement. Il est à noter que lorsque vient le temps d'étudier les propriétés thermodynamiques utilisées pour réaliser des bilans d'énergie à partir de calculs d'équilibres de phases, c'est plutôt la variation d'énergie qui est pertinente et non pas la valeur absolue, d'où l'utilité d'introduire les variations entre les états initiaux et finaux. À l'équilibre, la variation d'énergie de Gibbs est nulle (critère d'équilibre).

Avant d'exprimer l'énergie de Gibbs en détails, il faut rappeler qu'il existe deux types de phases qui peuvent se former. Il y a les composés stœchiométriques, phases n'admettant qu'une seule composition bien précise, et les solutions dont le domaine de stabilité s'étale sur un intervalle de composition plus ou moins large.

Pour un composé stœchiométrique, l'enthalpie ainsi que l'entropie sont décrites comme présenté par les équations (2.4) et (2.5) et permettent de décrire l'énergie libre de Gibbs (équation (2.6)) d'un composé à une pression de 1 atm à une composition donnée:

$$H = H_{298,15} + \int_{298,15}^T n C_p dT \quad (2.4)$$

$$S = S_{298,15} + \int_{298,15}^T n \frac{C_p}{T} dT \quad (2.5)$$

$$G = H_{298,15} + \int_{298,15}^T n C_p dT - T \left(S_{298,15} + \int_{298,15}^T n \frac{C_p}{T} dT \right) \quad (2.6)$$

$H_{298,15}$ est l'enthalpie à 298,15K correspondant aussi à l'enthalpie standard de formation $\Delta H^{formation}$ (J) et $S_{298,15}$ est l'entropie standard à 298,15K (J/K). La notion d'état de référence à 298K a été

définie afin de palier à la problématique liée à la difficulté de mesurer ou d'évaluer l'énergie interne totale d'une phase. Ainsi, une référence enthalpique $H_{298,15}$ a été ajustée à 0 J/mol pour les substances pures dans leur état d'équilibre pour les conditions standard (298.15K, 1atm) et ce, dans le but de pouvoir définir les enthalpies de réaction et attribuer des enthalpies de formation relatives pour les composés stœchiométriques. Le C_p représente la capacité calorifique ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$) qui, décrite par un polynôme dépendant de la température et à pression constante, est de la forme suivante avec A, B, C, D , et E des paramètres à optimiser.

$$C_p = A + BT + CT^{-2} + DT^2 + ET^3 \quad (2.7)$$

Pour ce qui est des solutions, il faut considérer les divers types d'interactions entre l'ensemble des éléments constituant une phase. De plus, sachant qu'une solution possède un domaine d'homogénéité, elle doit être décrite par des constituants aussi nommés «*end-members*». Ces derniers sont associés à des compositions précises qui, ensemble, englobent le domaine de stabilité de la phase en question. Ainsi, il est possible d'exprimer l'énergie de Gibbs [19] d'une solution comme suit :

$$G = n_{tot.}(g_{T,x_i}^{mécanique} + \Delta g_{T,x_i}^{configurationnelle} + g_{T,x_i}^{excès}) \quad (2.8)$$

$$g_{T,x_i}^{mécanique} = \sum_{i=1}^N x_i g_i^o(T) \quad (2.9)$$

où x_i est la fraction molaire du constituant i et N représente le nombre de constituants inclus dans la phase.

Dans cette expression, le premier terme modélise la contribution due au mélange mécanique entre les constituants de la phase et s'exprime comme le décrit l'équation (2.8), le second terme représente la variation de l'entropie configurationnelle de mélange et finalement, le troisième terme correspond à une expression empirique qui englobe les contributions de toutes les autres interactions énergétiques entre les constituants de la solution. L'expression des deux derniers termes dépend du modèle thermodynamique choisi et sera détaillée dans la section 2.2.5.

2.2.1 Calcul d'équilibre multiphasique

Les calculs d'équilibres multiphasiques réalisés à partir de logiciels informatiques permettent de mettre en place des outils assez puissants capables d'effectuer des bilans d'énergie, d'évaluer les variations des propriétés thermodynamiques et de prévoir le comportement énergétique de systèmes multiphasiques. FactSage, Thermocalc ainsi que Pandat sont des exemples de logiciels thermodynamiques permettant d'identifier l'état d'équilibre d'un système donné pour diverses contraintes imposées. Pour assurer la qualité des calculs thermodynamiques réalisés, ces logiciels doivent être dotés de bases de données assez riches en information et antérieurement optimisées à l'aide de plusieurs ensembles de données expérimentales ou encore de calculs atomistiques.

La construction théorique d'un diagramme de phases à pression constante consiste à calculer l'énergie libre de Gibbs de toutes les phases apparaissant dans un système donné et ce, à différentes températures et compositions, pour ensuite établir la stabilité et l'équilibre des phases. À température et pression fixes, l'énergie de Gibbs d'un système en fonction de la composition est établie par l'ensemble des tangentes passant par les courbes d'énergie de Gibbs des phases constituant le système. Ces tangentes doivent avoir une forme globale convexe. À partir d'ici, les régions monophasiques sont définies dans les compositions où la courbe de l'énergie de Gibbs du système est confondue avec celle d'une phase.

Les équilibres biphasiques se situent quant à eux dans les régions où l'énergie de Gibbs du système est définie par une tangente commune touchant la courbe d'énergie de Gibbs de chacune des phases en équilibre. Les Figures 2.1 et 2.2 présentent la relation entre les énergies de Gibbs de ces phases et le diagramme de phases résultant.

Avant de passer à la section suivante, il serait pertinent de définir quelques notions en relation avec les diagrammes de phases. Les lignes d'équilibre peuvent porter différentes appellations tout dépendamment de ce qu'elles représentent. En effet, si tout le système est à l'état liquide au-dessus d'une ligne d'équilibre, il s'agit du *liquidus*. Cette information est cruciale en industrie, surtout lorsque vient le temps de fusionner des alliages ou de faire la mise à l'alliage à l'état liquide et de comprendre les mécanismes de précipitation des phases primaires.

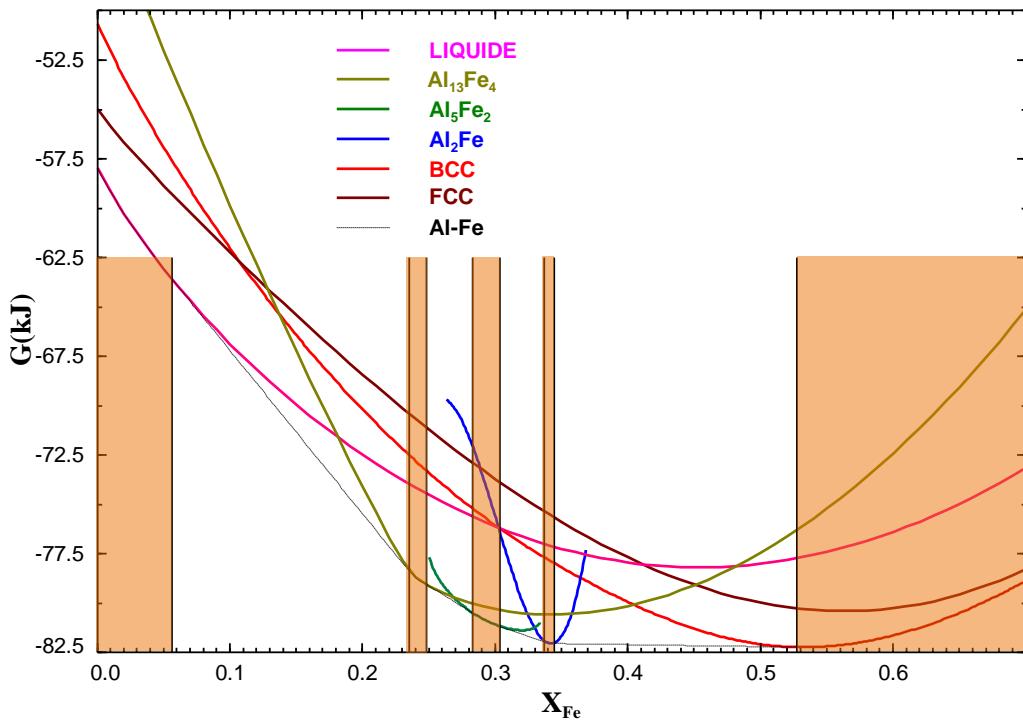


Figure 2.1 Identification des régions monophasiques (colorées en orange) et biphasiques (non colorées) à l'aide de la méthode des tangentes communes, à 1200K et 1 atm du système Al-Fe

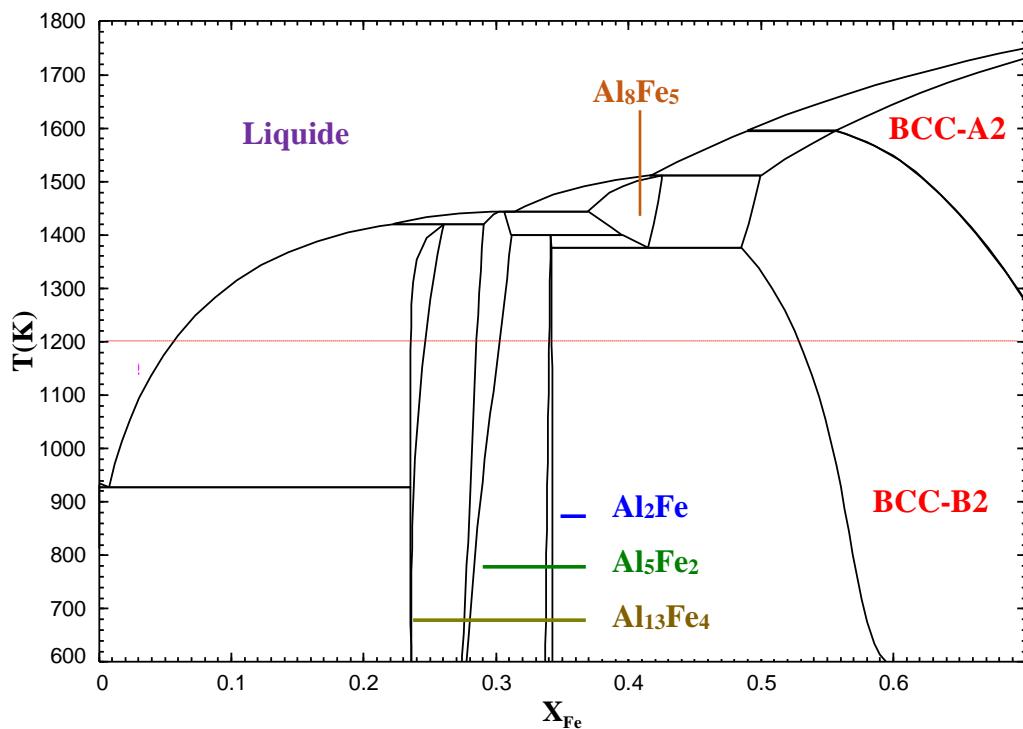


Figure 2.2 Diagramme de phases du système binaire Al-Fe à 1atm

A l'opposé, si tout le système est à l'état solide au-dessous d'une ligne d'équilibre, il s'agit du *solidus*. Ce dernier est aussi important lors des traitements thermiques impliquant des matériaux à l'état solide. Finalement, la ligne définissant la limite de solubilité d'un élément dans un autre est appelée *solvus* [4].

Plusieurs types de transformations invariantes, c'est-à-dire des lignes isothermes, peuvent aussi apparaître dans un diagramme de phases. La plus simple est la réaction eutectique qui représente la transformation de la phase liquide en deux phases solides en équilibre. Il est aussi possible, lors d'un refroidissement, d'observer des réactions péritectiques qui se produisent lorsqu'il y a un passage d'un équilibre biphasique entre un solide et un liquide, vers une phase complètement solide. Les réactions eutectoïdes et péritectoïdes représentent respectivement la transformation d'une phase solide en un équilibre entre deux autres phases solides, et la transformation de deux phases solides en équilibre en une seule phase solide. Le Tableau 2.3 résume les définitions ci-dessus avec L le liquide et α , β , γ des phases solides.

Tableau 2.3 Définition des réactions invariantes

Réaction invariante	Représentation
Eutectique	$L \leftrightarrow \alpha + \beta$
Péritectique	$\alpha + L \leftrightarrow \beta$
Eutectoïde	$\alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$
Péritectoïde	$\alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$
Point congruent	$\alpha \leftrightarrow \beta$

2.2.2 Approche CALPHAD

L'approche CALPHAD est une méthode semi-empirique qui permet ultimement de calculer des diagrammes de phases et diverses données thermodynamiques à partir du lissage de données expérimentales par différents modèles thermodynamiques. Introduite par Larry Kaufman[38, 39], elle signifie *CALculation of PHAse Diagrams* et consiste à reproduire les données expérimentales

de diagramme de phases, d'enthalpie de mélange et de formation, de potentiel chimique et de chaleur spécifique en utilisant des modèles thermodynamiques appropriés. De façon plus élaborée, voici les étapes de la méthode CALPHAD :

1. Sélectionner le système d'intérêt ainsi que toutes les phases stables et métastables qui s'y forment.
2. Faire une revue de toutes les données expérimentales pertinentes disponibles dans la littérature et ce, en commençant par les données d'équilibres monophasiques pour ensuite s'attarder aux données multiphasiques.
3. Effectuer une analyse critique des données récoltées dans la littérature afin d'éliminer celles qui ne semblent pas assez fiables.
4. Choisir le modèle thermodynamique le plus approprié pour chaque solution et composé.
5. Optimiser les paramètres ajustables afin de reproduire le mieux possible l'ensemble des données récoltées.
6. Prédire les propriétés thermodynamiques et les équilibres de phases dans les systèmes multi-constitués grâce à des techniques d'interpolation adéquates.

2.2.3 Méthodes expérimentales utilisées pour générer des données thermodynamiques et de diagramme de phases

L'utilisation de l'approche CALPHAD nécessite l'utilisation de données thermodynamiques expérimentales, c'est-à-dire diverses données d'enthalpie de mélange et de formation, d'activité, de chaleur spécifique et de solubilité/équilibre des diverses phases en présence. Parmi les méthodes permettant d'obtenir ces données, se trouvent la Calorimétrie à balayage différentiel (*DSC*), l'Analyse thermique différentielle (*DTA*), la Mesure de force électromotrice (*EMF*), la diffractométrie de rayons X (*XRD*), la microscopie électronique à balayage (*SEM*), la Spectroscopie de masse combinée à une cellule de Knudsen (*MS/K*) et la Microsonde de Castaing (*EPMA*).

2.2.3.1 Diffraction de rayons X (XRD)

La cristallographie aux rayons X est une technique qui utilise la propriété des rayons X à être diffusés élastiquement suite à leur interaction avec un échantillon cristallin. Elle permet de fournir

divers types d'information sur la nature et la structure cristalline d'un échantillon. En effet, le phénomène de diffraction d'un rayon X de longueur d'onde donné est fonction de la distance entre deux plans cristallographiques d'un cristal et de l'angle d'incidence du faisceau selon la loi de Bragg. Cette dernière exploite la différence de chemin optique suivi entre les rayons diffractés par le premier plan et ceux diffractés par le second. De plus, lorsqu'un faisceau de rayons X est envoyé vers un échantillon dont les atomes sont arrangés selon un motif périodique ils sont diffractés avec des intensités imposées par la structure cristallographique et la composition de l'échantillon. La mesure de l'intensité relative de diffraction peut donc être exploitée afin d'identifier les atomes, leurs positions ainsi que leur proportion dans une phase donnée [40].

2.2.3.2 Microscopie électronique à balayage (SEM) [41]

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui analyse l'interaction d'électrons avec la matière. Cette technique consiste à balayer sur une surface (polie, attaquée chimiquement ou présentant un relief tel un faciès de rupture) d'un échantillon quelconque un faisceau d'électrons accélérés et d'analyser par la suite les diverses émissions électroniques possibles. En effet, tout dépendamment des interactions élastiques ou inélastiques qui ont lieu entre les électrons émis et les constituants de l'échantillon, il est possible de donner lieu à des émissions électroniques rétrodiffusées, une émission d'électrons d'Auger ou encore une émission des rayons X caractéristiques des atomes formant la surface de l'échantillon. Toutes ces informations récoltées permettent de caractériser chimiquement la microstructure de la surface étudiée.

2.2.3.3 Calorimétrie à balayage différentiel [42]

La Calorimétrie à balayage différentiel (*DSC*) est une méthode expérimentale d'analyse thermique qui exploite l'échange de chaleur entre un échantillon et son environnement lors d'un changement d'état, de phase ou de structure.

Le montage expérimental de l'appareil est constitué d'une enceinte symétrique, optimisant ainsi l'homogénéité de la température et de l'énergie thermique, et contenant deux creusets sous atmosphère inerte, évitant de cette façon toute potentielle réaction indésirable. Les deux creusets, l'un contenant l'échantillon à analyser et l'autre soit vide soit contenant un corps inerte, sont reliés

à des thermocouples mesurant la température de ces deux derniers en fonction du temps et de la température à l'intérieur de l'enceinte, qui transmettent ces données à un système d'acquisition.

Ensuite, l'idée est de faire varier la température de façon croissante ou décroissante et engendrer un changement d'état, de phase ou de structure de l'échantillon. Ces trois dernières situations sont suivies d'un échange de chaleur endothermique ou exothermique. Un flux de chaleur, égal à ce qui a été absorbé ou dégagé, est alors mesuré afin de garder la température de l'échantillon et de la référence égale. Toutes ces informations, enregistrées et traitées, permettent d'obtenir diverses données thermodynamiques telles : l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température, les températures des changements d'état, de phase et de structure et la capacité calorifique [43].

2.2.3.4 Analyse thermique différentielle [43]

L'Analyse thermique différentielle (*DTA*) est une méthode d'analyse thermique assez similaire à la Calorimétrie à balayage différentiel (*DSC*) qui mesure plutôt la différence de température entre l'échantillon et la référence, au lieu de mesurer le flux de chaleur nécessaire à la compensation de la perte ou du gain d'énergie liée à la réaction de changement d'état, de phase ou de structure de l'échantillon.

Le montage consiste encore une fois en une enceinte symétrique sous une atmosphère contrôlée et contenant deux creusets. Le premier contient l'échantillon et le second contient la substance de référence. La température à l'intérieur de l'enceinte varie graduellement de sorte à faire intervenir un changement d'état, de phase ou de structure et donc, un dégagement ou une absorption d'énergie. Les températures de l'échantillon et de la référence en fonction du temps ou de la température de l'enceinte T_0 sont mesurées et enregistrées grâce à des thermocouples. De ces informations, la nature de la réaction peut être déduite. En effet, il s'agit d'une réaction endothermique si la variation de la température de l'échantillon est plus lente que celle de la référence, étant donné que l'énergie absorbée a plutôt été utilisée pour le changement d'état, de phase ou de structure et non pas pour la variation de température. Au contraire, il s'agit d'une réaction exothermique si la température de l'échantillon varie plus rapidement que celle de l'échantillon [44].

2.2.3.5 Mesure de force électromotrice (*EMF*)

La technique de mesure de la force électromotrice est une méthode qui permet d'extraire de l'information thermodynamique à partir de données expérimentales du travail électrique fourni par unité de charge et ce, dans un générateur électrochimique. En effet, en mesurant l'évolution de la force électromotrice en fonction de la température, il est possible de la relier à l'énergie libre de Gibbs de réaction Δ_rG , à l'entropie de réaction Δ_rS et même à l'activité a_i à l'aide d'une série d'équations obtenues grâce aux relations de Maxwell et de la loi de Nernst qui ne sont pas détaillées dans le cadre de ce travail [45].

2.2.3.6 Spectroscopie de masse combinée à une cellule de Knudsen (MS/K) [46]

La spectroscopie de masse à haute température est une technique qui permet d'identifier et de séparer les espèces en présence d'un mélange quelconque en fonction de leur rapport masse/charge. En d'autres termes, porté à haute température, le mélange s'évapore et les particules gazeuses sont ensuite ionisées par impact électronique. Les ions produits sont par la suite séparés par un prisme magnétique ou par un champ magnétique de haute fréquence en fonction de leur rapport masse/charge. Ces informations permettent de tracer un spectre de masse représentant l'abondance (%) de chaque espèce en fonction du rapport masse/charge dans le mélange d'intérêt. Il est aussi possible de calculer la pression partielle de chaque élément en fonction des courants ioniques produits [46].

Dans le but d'optimiser les conditions d'équilibre thermodynamique du gaz à étudier, cette technique est généralement couplée à une cellule de Knudsen. Cette dernière est constituée d'une enceinte dont l'une des faces contient un orifice permettant le passage du gaz vers le spectromètre de masse. Le montage et les dimensions de la cellule sont choisis de sorte à assurer non seulement l'équilibre des phases (gazeuse et condensée) dans la cellule, mais aussi la production d'un faisceau moléculaire collimaté s'écoulant vers le détecteur [46].

2.2.3.7 Microsonde de Castaing [47]

La microsonde de Castaing, aussi appelée microsonde électronique et portant l'acronyme *EPMA* «*electron probe microanalyser*», est une technique généralement non destructive, qui consiste à analyser les rayons X émis par un échantillon préalablement bombardé par un faisceau focalisé

d'électrons de forte énergie et ce, afin de déterminer sa composition. En effet, suite à l'interaction entre le faisceau et l'échantillon, les atomes de ce dernier reçoivent une certaine quantité d'énergie cinétique de la part des électrons. Ceci cause l'éjection d'un électron des atomes qui s'excitent, et se désexcitent en émettant un photon si l'électron proche du cœur émis, se retrouve remplacé par un électron périphérique. Le rayonnement ainsi produit est sélectionné à l'aide de cristaux monochromateurs et l'intensité des raies est déterminée à l'aide de compteurs. La composition de l'échantillon peut être mesurée en comparant l'intensité des raies du spectre obtenu avec ceux d'un spectre témoin connu [48].

2.2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*

La *DFT* «*Density Functional Theory*» est une approche qui permet de calculer l'énergie totale d'un système. Pour ce faire, les équations de Kohn et Sham [49] sont résolues par une méthode auto-cohérente afin de déterminer la densité électronique du système considéré.

Dans le cadre de ce projet, la *DFT* sera utilisée afin de prédire l'enthalpie de formation de plusieurs intermétalliques. Des calculs DFT ont également été utilisés conjointement à une nouvelle méthode de calculs à température finie afin d'obtenir la capacité calorifique de certaines phases en fonction de la température.

Les calculs DFT ainsi que la nouvelle méthode de calculs à température finie ont été réalisés en collaboration avec Paul LAFAYE qui publiera un article détaillé à ce sujet. Il est à noter que pour les phases qui ne seront pas traitées par *DFT*, la capacité calorifique sera évaluée à l'aide de l'approximation de Kopp Neumann [50] qui stipule que le C_p d'un composé solide est égal à la somme du C_p des éléments purs dont elle est constituée.

2.2.5 Modèles thermodynamiques

Une large gamme de modèles thermodynamiques permettant de décrire de façon mathématique les propriétés thermodynamiques et le comportement énergétique des solutions est disponible dans la littérature.

Dans le présent projet, la phase liquide a été modélisée à l'aide du modèle quasichimique modifié dans l'approximation par paires (*MQMPA*), alors que le comportement énergétique des phases solides a été décrit grâce au «*Compound Energy Formalism*» (*CEF*).

Développé par le professeur Arthur Pelton, le modèle quasichimique modifié [51, 52] est une amélioration du modèle quasi-chimique [53, 54] permettant de mieux décrire les phases liquides et solides en y introduisant l'effet de l'ordonnancement chimique à courte distance sur l'entropie configurationnelle de mélange ainsi que la notion de fractions de paires. Ces ajouts au modèle permettent non seulement d'avoir un degré de liberté quant au choix de la composition du minimum d'énergie de Gibbs de la phase considérée et d'exprimer l'énergie des paires (ou quadruplets) en fonction de la structure interne, mais aussi de généraliser le modèle de solutions aux systèmes multi-constitués. Dans ce modèle général, l'énergie de Gibbs d'une solution à deux sous-réseaux, ayant les éléments (A,B,...) sur le premier sous-réseau ainsi que les éléments (X,Y,...) sur le second, est donnée par les relations suivantes [52] :

$$G = \sum n_i g_i^0 - T \Delta S^{config} + \sum_{i>j} \sum n_{ij} (\Delta g_{ij}/2) \quad (2.10)$$

ici, n_i et g_i^0 représentent respectivement le nombre de mole et l'énergie de Gibbs molaire de l'élément i . Pour ce qui est du ΔS^{config} , il représente le terme de l'entropie configurationnelle de mélange. Finalement, pour le dernier terme, n_{ij} symbolise le nombre de mole de paire $i-j$, g_{ij}^0 l'énergie de formation des paires $i-j$. L'entropie configurationnelle ΔS^{config} est décrite par l'expression mathématique [52] suivante :

$$\Delta S^{config} = -R \sum n_i \ln X_i - R \left(\sum n_{ii} \ln \frac{X_{ii}}{Y_i^2} + R \sum_{i>j} \sum n_{ij} \ln \frac{X_{ij}}{2Y_i Y_j} \right) \quad (2.11)$$

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k} \quad \& \quad X_{ij} = n_{ij} / \sum_{i,j} n_{ij} \quad (2.12)$$

$$Z_i n_i = 2n_{ii} + \sum_{i \neq j} n_{ij} \quad (2.13)$$

$$Y_i = \frac{Z_i n_i}{\sum Z_j n_j} = \frac{Z_i X_i}{\sum Z_j X_j} = X_{ij} + \sum_{i \neq j} X_{ij}/2 \quad (2.14)$$

Dans les équations précédentes, X_i représente la fraction molaire de l'élément i , X_{ij} représente la fraction de paire $i-j$, Y_j représente la fraction de site équivalente et Z_i représente le nombre de coordinance.

Ainsi, il est possible de s'approcher d'un mélange ordonné en favorisant la formation des paires $i-j$ au détriment des paires $i-i$ et $j-j$ et ce, en imposant une énergie de formation de paires (Δg de la réaction quasi-chimique) substantiellement négative. À l'inverse, pour favoriser l'immiscibilité des éléments i et j , il suffit d'imposer une énergie de formation de paires positive.

Les phases solides ont quant à elles été modélisées grâce au «*Compound Energy Formalism*» (CEF). Ce dernier est expliqué par Mats Hillert [55] et propose une représentation mathématique assez flexible pour décrire le comportement thermodynamique de différentes solutions. Pour l'utiliser, il faut commencer par proposer un modèle en sous-réseaux et ce, en s'inspirant des données cristallographiques de la phase en question. La structure de la phase ainsi que les positions de Wyckoff, disponibles dans des livres tels le *Pearson's Handbook* [56], permettent de proposer des modèles en sous-réseaux qui finissent par avoir la forme $(A, B, \dots)_P^\alpha (E, F, \dots)_Q^\beta \dots (V, W, \dots)_R^\gamma$. La première parenthèse constitue le premier sous-réseau α , contenant A, B, \dots comme éléments et de multiplicité P . Les mêmes définitions s'appliquent aux autres sous-réseaux. Le modèle peut inclure plusieurs sous-réseaux tout dépendamment de la complexité cristallographique de la phase. Avant de présenter l'expression de l'énergie de Gibbs complète de ce modèle, il serait important de définir la notion de «*end-member*». Ces derniers sont définis par l'ensemble des diverses combinaisons entre un élément de chacun des sous-réseaux du modèle. Un composé stœchiométrique est donc décrit par un seul «*end-member*». En effet, chacun de ses sous-réseaux ne contient qu'un seul élément avec une multiplicité qui reproduit la composition du composé. D'autre part, une solution contient plusieurs «*end-members*» permettant d'englober tout son domaine d'homogénéité.

$$G = \sum_i \sum_j \dots \sum_k y_i^\alpha y_j^\beta \dots y_k^\gamma G_{i:j: \dots :k}^0 + RT \left(P \sum_i y_i^\alpha \ln y_i^\alpha + Q \sum_j y_j^\beta \ln y_j^\beta + \dots + R \sum_k y_k^\gamma \ln y_k^\gamma \right) + G^E \quad (2.15)$$

$$G^E = \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_j \dots \sum_k y_{i_1}^\alpha y_{i_2}^\alpha y_j^\beta y_k^\gamma L_{i_1, i_2: j: \dots : k} + \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_{j_1} \sum_{j_2} \dots \sum_k y_{i_1}^\alpha y_{i_2}^\alpha y_{j_1}^\beta y_{j_2}^\beta y_k^\gamma L_{i_1, i_2: j_1, j_2: \dots : k} + \dots \quad (2.16)$$

$$L = A + BT + CT \ln T + \dots \quad (2.17)$$

Dans les équations [57] ci-dessus, les variables semblables à y_i^α symbolisent les fractions de site de l'élément i dans le sous-réseau α et $G_{i:j: \dots :k}^0$ est l'énergie de Gibbs des «*end-members*». Le terme d'interaction entre deux «*end-members*» $L_{i_1, i_2: j: \dots : k}$ décrit l'impact des éléments voisins sur le comportement énergétique de la phase en question, alors que les termes impliquant quatre «*end-members*» $L_{i_1, i_2: j_1, j_2: \dots : k}$, nommés termes réciproques, décrivent l'ordonnancement à courte distance [57]. Il est à noter qu'un même élément peut se retrouver dans plus d'un sous-réseau et que les sites vacants de la structure cristallographique de la phase solide peuvent aussi être représentés par un élément virtuel de masse nulle noté Va pour «*vacancy*».

CHAPITRE 3 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Une partie importante de ce projet de maîtrise a été consacrée à la revue de la littérature qui comprend l'ensemble des données thermodynamiques et cristallographiques clés des systèmes binaires et ternaires d'intérêt à base d'aluminium. Les données présentées dans ce chapitre ont tout d'abord été extraites afin d'évaluer la validité des résultats de l'ancienne base de données *Vlab*. Ensuite, en fonction des limites actuelles de la base et des phases d'intérêt retenues pour ce projet, les données thermodynamiques correspondantes ont été utilisées pour l'optimisation des paramètres de certains modèles thermodynamiques déjà disponibles ainsi que pour la construction de nouveaux modèles de solutions (en utilisant le *CEF*) pour certaines phases moins bien décrites par la base *Vlab* actuelle.

3.1 Présentation des données et travaux de la littérature

Étant donné l'importance des données expérimentales dans la méthode CALPHAD, il est primordial d'avoir une revue complète des données thermodynamiques. En effet, leur disponibilité facilite la paramétrisation des modèles thermodynamiques utilisés et permet donc de décrire le comportement énergétique des solutions de façon plus précise et rigoureuse. La revue de la littérature trouvée pour les systèmes d'intérêt est donc présentée dans ce chapitre.

Il est à noter que dans le cadre de ce projet, il n'y aura pas d'analyse critique des données expérimentales recueillies pour les systèmes binaires. S'agissant généralement de systèmes assez bien connus et modélisés par la méthode CALPHAD à de multiples reprises, ces données expérimentales ont déjà fait l'objet d'une analyse critique par plusieurs auteurs. En revanche, la plupart des systèmes ternaires font généralement l'objet d'un manque de données expérimentales disponibles et par conséquent, d'analyse critique des données de la littérature. Pour cette raison, le peu de données expérimentales trouvées a donc systématiquement été utilisé bien qu'il soit possible que des études ultérieures puissent venir infirmer certaines données. Pour chaque système, les articles utilisés dans ce travail ont donc été tabulés afin de présenter l'ampleur des connaissances disponibles et ce, en trois sous-sections : Les données de diagramme de phases, les données thermodynamiques ainsi que les modélisations CALPHAD.

3.1.1 Le système Al-Fe

Le système Al-Fe a fait l'objet de plusieurs études [58 –87] présentées au Tableau 3.1. Le système binaire Al-Fe comprend neuf phases condensées que sont la phase liquide, la solution solide cubique à faces centrées (*FCC*), la solution solide cubique centrée (*BCC*) ordonnée et désordonnée ainsi que les phases intermétalliques $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_5Fe_2 , Al_2Fe et Al_8Fe_5 . Le diagramme de phases présente six réactions invariantes dont deux réactions eutectiques, deux réactions péritectiques, une réaction eutectoïde et une réaction peritectoïde. Le diagramme de phases obtenu avec l'ancienne base de données *Vlab* est présenté à la Figure 3.1.

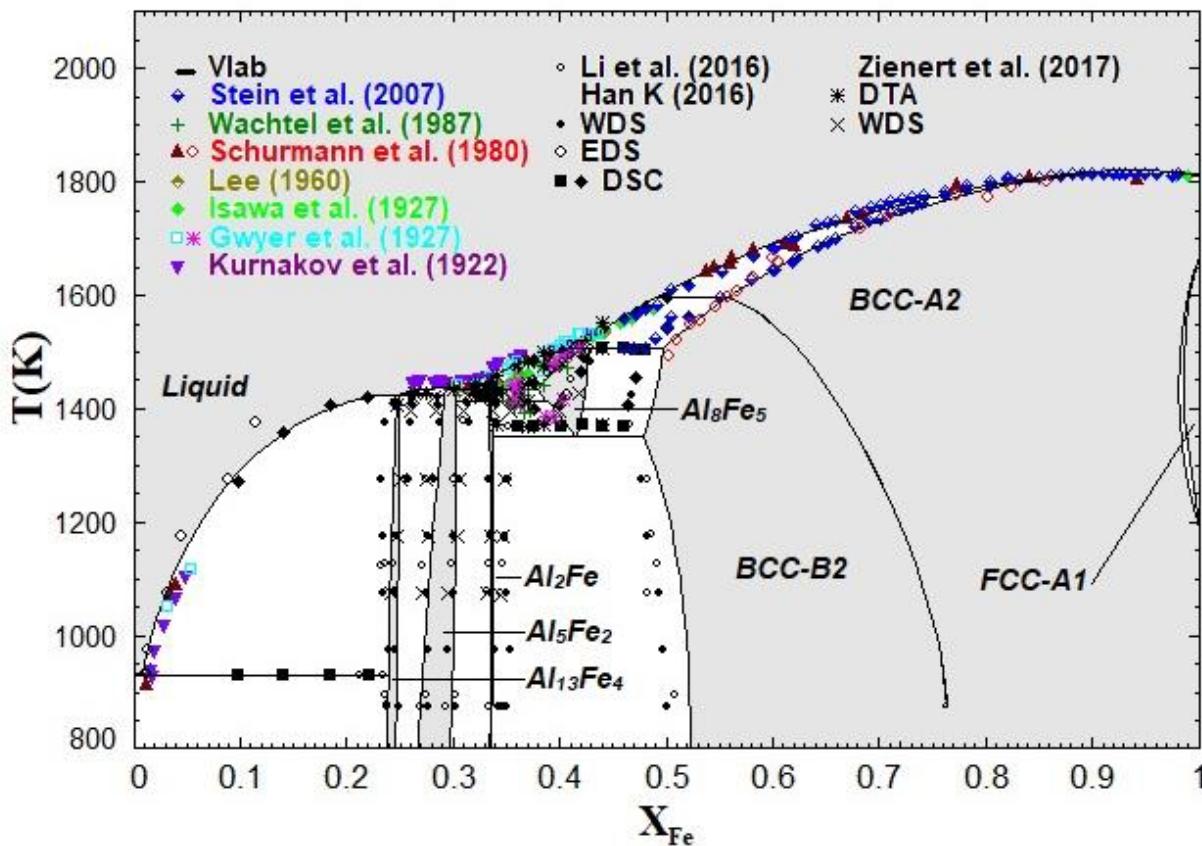


Figure 3.1 Diagramme de phases Al-Fe calculé avec l'ancienne base de données (ligne pleine) comparé aux données expérimentales (symboles). Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.

Tableau 3.1 Études expérimentales relatives à la région riche en Al du système Al-Fe

Données de diagramme de phases			
Phase/ équilibres	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Al ₁₃ Fe ₄ , Al ₅ Fe ₂ , Al ₂ Fe	<i>WDS/EDS</i>	56.0 – 75.3 % at. Al	[58]
	<i>EPMA/EDS</i>	47.0 – 81.5 % at. Al 1073 – 1435 K	[59]
	<i>SEM/EPMA</i>	50 – 80 % at. Al	[60]
Al ₈ Fe ₅	<i>WDS/EDS/DSC</i>	47.0 – 81.5 % at. Al	[59]
	Analyse magneto-thermique	38 – 52 % at. Al	[61]
Liquidus/Solidus	<i>DTA</i>	56.0 – 75.3 % at. Al	[58]
	<i>TA</i>	0 – 74 % at. Al	[62]
	<i>TA</i>	-	[63, 64]
Solvus /Solubilité	Étude thermoélectrique		[65]
	Spectroscopie Mössbauer		[66]
	Analyse chimique, Étude thermoélectrique et Spectroscopie Mössbauer	Étude comparative	[67]
Réactions invariantes	<i>DSC</i>	66.5 – 90.3 % at. Al	[59]
	<i>DTA</i>	0 – 74 % at. Al	[62]
	<i>DTA</i>	50 – 80 % at. Al	[60]
Données thermodynamiques			
Phase	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Al ₁₃ Fe ₄ , Al ₅ Fe ₂ , Al ₂ Fe	<i>DSC</i>	C_p , 120 – T _{fus} K	[68, 69]
	<i>DSC</i>	C_p , 223 – 1370 K	[70]
	Calorimétrie à chute	ΔH_{for} , 298 – 300 K	[71, 72]
	-	ΔH_{for}	[73]
Al ₈ Fe ₅	<i>DSC</i>	C_p , 1395-1455 K	[58]

Liquide	<i>MS</i>	a_{Fe} , G_{mel} , ΔH_{for}	[74]
	<i>MS/K</i>	$a_{Fe,Al}$, 1573 K	[75]
Modélisation			
Système	Méthode	Réf.	
Al-Fe	CALPHAD	[58, 26, 76– 80]	

D'autres auteurs [81]–[84] ont aussi publié des mesures de solubilité dans la phase *FCC*. Par ailleurs, S.S. Nayak et al.[85], D.H. Kim [86] et C.A. Aliravci [87] ont étudié la formation des phases métastables et nanocomposites dans les alliages Al-Fe refroidis rapidement. En plus des données trouvées dans le Pearson's Handbook [56], diverses études cristallographiques pertinentes ont aussi été faites sur ces intermétalliques et sont présentées aux sections 5.2.1, 6.2.2 et 6.2.3.

3.1.2 Le système Al-Si

Le système Al-Si ne contient qu'une réaction eutectique faisant intervenir les trois phases stables du système que sont la phase liquide, la solution solide désordonnée *FCC* ainsi que la solution solide Si-Diamant. Ce système a aussi fait l'objet de plusieurs études dont les plus pertinentes [88–112], permettant de valider la description du système dans l'ancienne base de données, sont présentées au Tableau 3.2. La comparaison des données expérimentales extraites de la littérature avec les calculs de l'ancienne base de données *Vlab* a permis de conclure que le système Al-Si est en très bon accord avec les données de la littérature. En effet, la Figure 3.2 illustrant le diagramme de phases de ce système binaire témoigne de la qualité de la description obtenue avec l'ancienne base de données. Ainsi, les phases constituant ce système n'ont donc pas été modifiées dans le cadre de ce travail.

Le calcul d'autres quantités thermodynamiques telles que l'enthalpie de mélange et l'activité de l'aluminium liquide dans le système binaire Al-Si a aussi été effectué avec l'ancienne base de données à des fins de validation et ce, en les comparant avec les données expérimentales disponibles. Pour alléger le texte, la solubilité du silicium dans la matrice *FCC* de l'aluminium ainsi que les courbes de l'enthalpie de mélange et de l'activité de l'aluminium liquide sont respectivement présentées en Annexe aux Figures 8.8, 8.9 et 8.10.

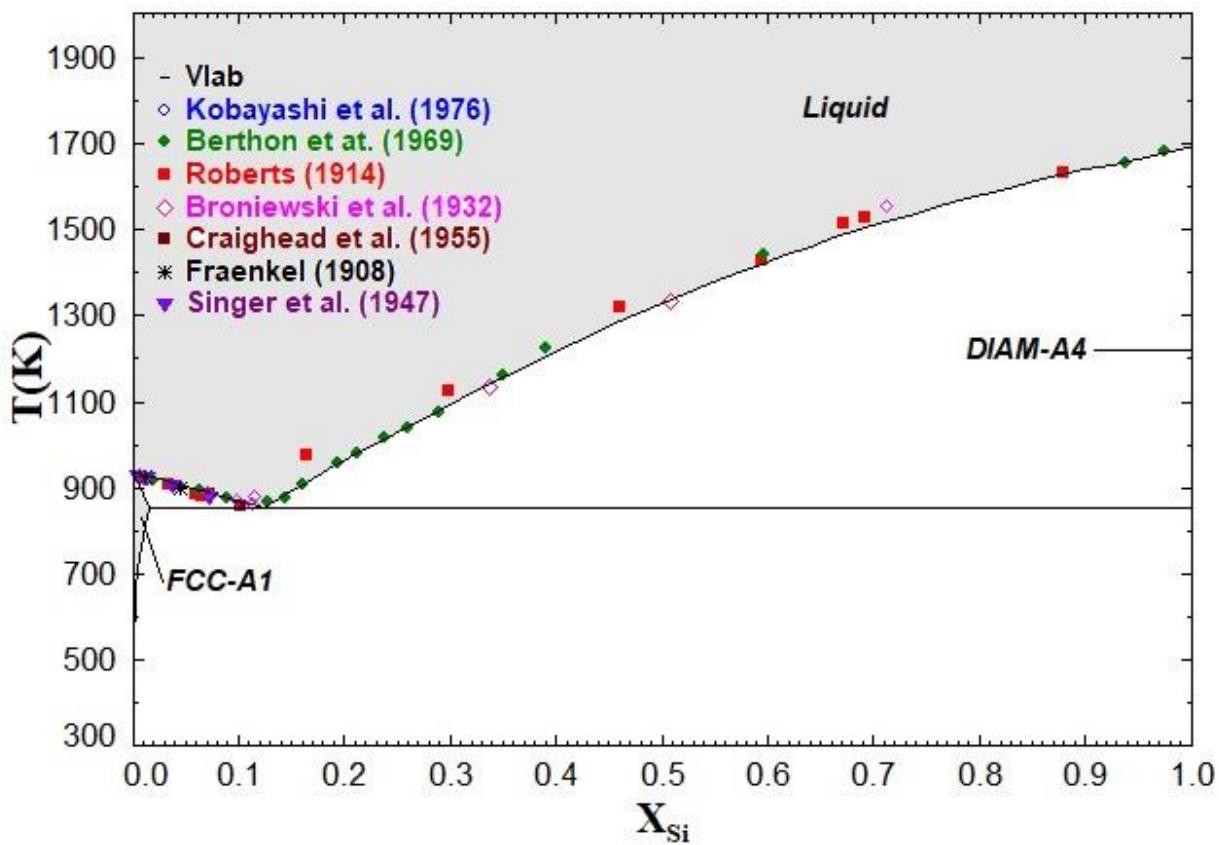


Figure 3.2 Diagramme de phases Al-Si calculé avec l'ancienne base de données (ligne pleine) comparé aux données expérimentales (symboles). Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.

Tableau 3.2 Études expérimentales relatives au système Al-Si

Données de diagramme de phases		
Phases / Équilibres	Méthode expérimentale	Réf.
Liquidus	TA	[88– 92]
	Cellule électrochimique	[93, 94]
Solvus /Solidus	Métallographie optique	[95– 99]
	Dilatomètre	[100]
	Analyse thermoélectrique	[101]
	Résistivité électrique	[102]

	Analyse de dureté	[103]	
Réaction eutectique	<i>TA</i>	[90– 91]	
	<i>DTA</i>	[92]	
Données thermodynamiques			
Phase	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Liquide	Surface flow Cellule galvanique <i>EMF</i> <i>MS</i> <i>EMF</i> Pression de vapeur <i>EMF</i> Calorimétrie à haute Température	a_{Al} , 1473 K a_{Al} , 1473 K a_{Al} , 1163 K a_{Al} , 1160 K a_{Si} , 1700 K a_{Si} , 1973 K, 2173 K a_{Si} , 1473 K, 1573 K $\Delta H_{mél}$	[104] [105] [106] [107] [94] [108] [106] [109–112]

3.1.3 Le système Al-Mn

Le système binaire Al-Mn comporte plusieurs solutions solides cubiques désordonnées (*FCC*, *BCC*, *CUB*, *CBCC*), une solution désordonnée hexagonale compacte (*HCP*), cinq composés stœchiométriques ($Al_{12}Mn$, Al_6Mn , λ - Al_4Mn , μ - Al_4Mn , $Al_{11}Mn$) ainsi que la phase Al_8Mn_5 présentant un domaine d'homogénéité. Ce système présente dans la région riche en aluminium, une réaction péritectoïde, une réaction eutectique et quatre réactions péritectiques. La Figure 3.3 illustre le diagramme de phases de ce système binaire et le Tableau 3.3 présente les travaux pertinents [119 –144] effectués sur le même système.

Par ailleurs, quelques études et analyses des phases métastables potentielles pouvant se former dans le système Al-Mn [113–118] ont aussi été effectuées. Ces informations permettront notamment de vérifier la validité des calculs de refroidissement en fonction de la vitesse de solidification présentés aux Tableaux 5.1 et 5.2.

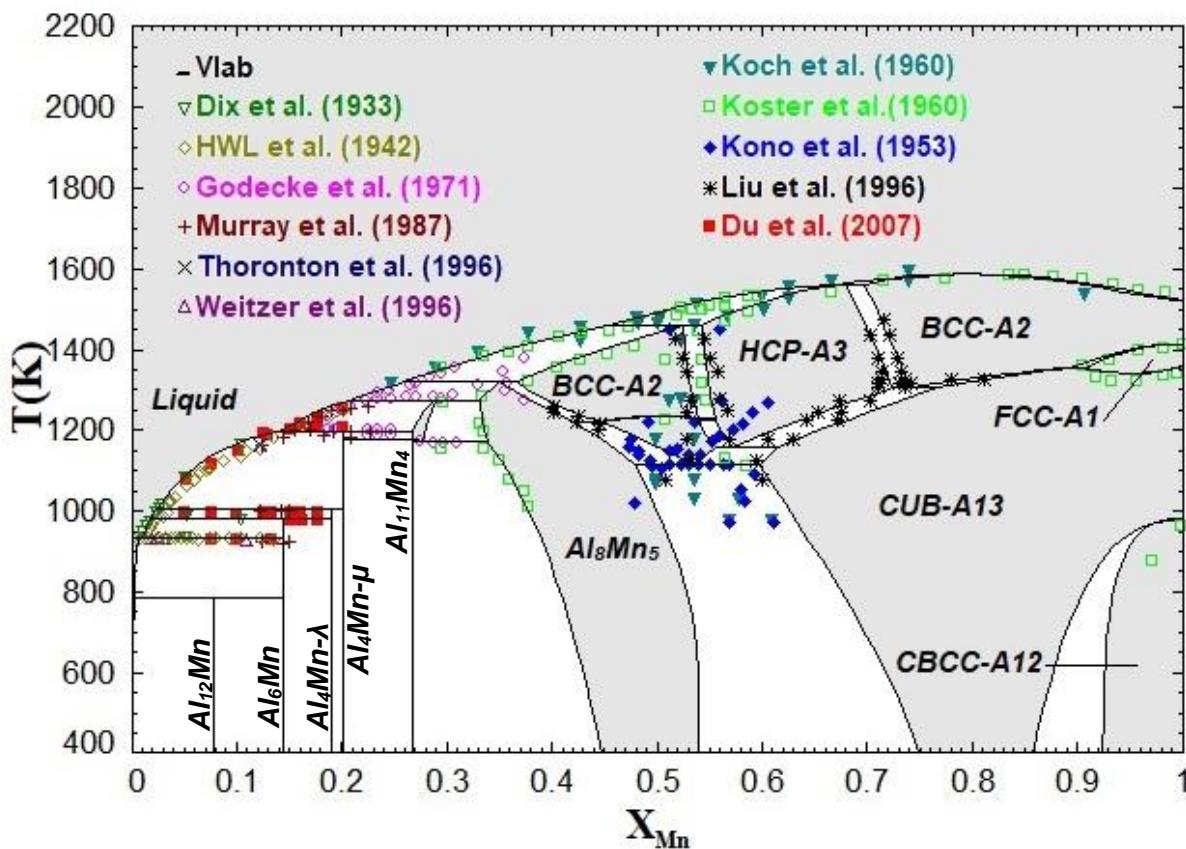


Figure 3.3 Diagramme de phases Al-Mn calculé avec l'ancienne base de données (ligne pleine) comparé aux données expérimentales (symboles). Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.

Tableau 3.3 Études expérimentales relatives au système Al-Mn

Données de diagramme de phases			
Type	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Diagramme de phases	XRD, TA, Microscopie optique, Résistivité électrique	90 – 100 % at. Al	[119, 120]
	DTA	91 – 97 % at. Al	[121, 122]
	XRD, DTA, Microscopie optique	80 – 95 % at. Al	[123]

	<i>XRD, DTA, Microscopie optique</i>	55 – 90 % at. Al	[124]
	<i>DTA, TEM, XRD</i>	45 – 88 % at. Al	[114]
	<i>TA, Microscopie optique, Analyse de dureté</i>	< 75 % at. Al	[125]
	<i>XRD, TA, Microscopie optique</i>	0 – 70.5 % at. Al	[126]
	<i>XRD, TA</i>	40 – 53 % at. Al	[127]
	Métallographie optique, <i>DSC, XRD, «Diffusion couple techniques»</i>	20 – 50 % at. Al 1073 – 1473 K	[128]
Solvus /Solubilité	Spectroscopie optique		[119, 120, 129–132]
	Résistivité électrique		[130, 132, 133]
	Paramètres cristallins		[134]
	<i>XRD et Analyse de dureté</i>		[130]
	<i>EPMA</i>		[135]
Données thermodynamiques			
Phase	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Liquide	<i>EMF</i>	$a_{Mn, Al}$	[136]
	Cellule de Knudsen	$a_{Mn, Al}$	[137]
	Calorimétrie	$\Delta H_{mél}, 1626 \text{ K}$ $\Delta H_{mél}, 1835 \text{ K}$	[138] [139]
Modélisation			
Système	Méthode	Réf.	
Al-Mn	CALPHAD	[27, 123, 140– 144]	

3.1.4 Les sous-systèmes binaires Al-impureté (Ni, Cr, V)

Tout d'abord, il est à mentionner que la quantité d'impuretés comme le chrome, le nickel et le vanadium ne dépasse pas le pourcentage massique dans les alliages commerciaux d'aluminium. Ces éléments sont donc présents en quantité diluée et ne nécessitent pas une optimisation complète des diagrammes de phases associés pour ce projet. Pour cette raison, la revue de la littérature pour ces éléments est moins exhaustive que celles des éléments précédents. À titre indicatif, la solubilité du chrome, du nickel et du vanadium dans la phase désordonnée *FCC* calculées à partir de l'ancienne base de données sont illustrées aux Figures 3.4, 3.5 et 3.6.

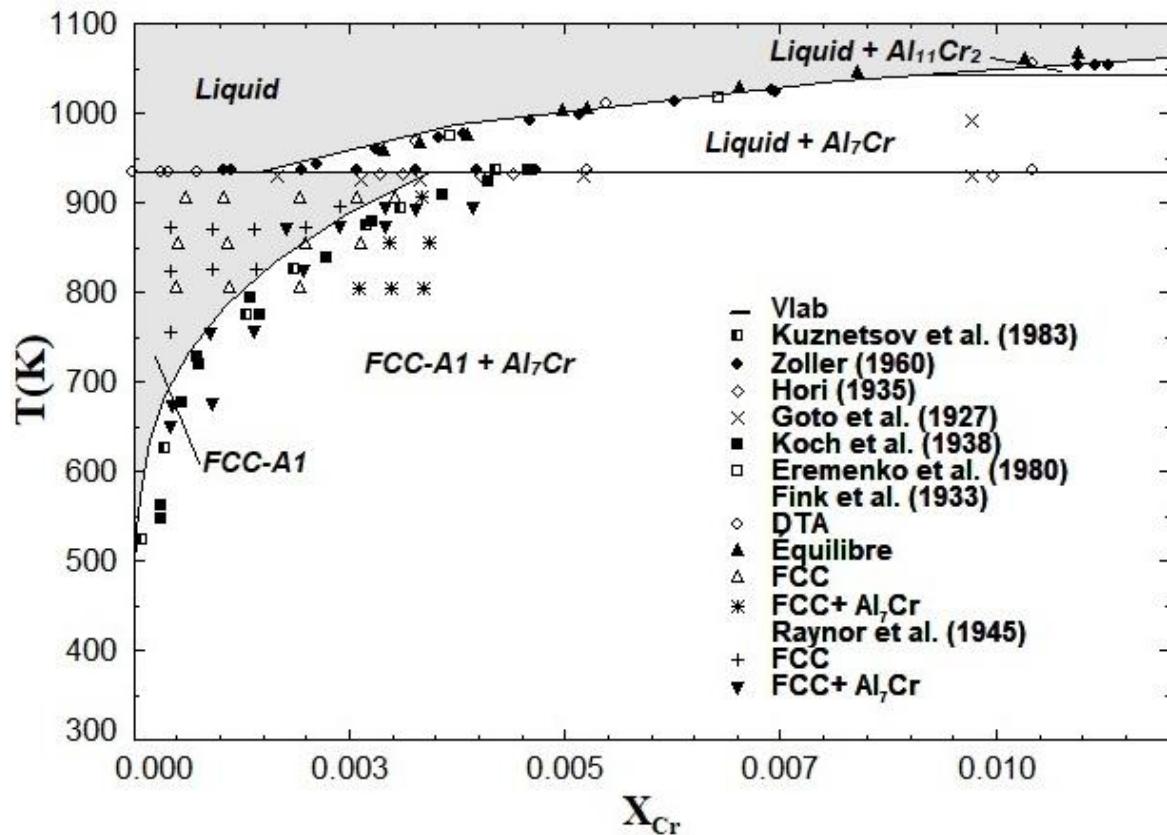


Figure 3.4 Solubilité du chrome dans l'aluminium *FCC* du système binaire Al-Cr. Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.

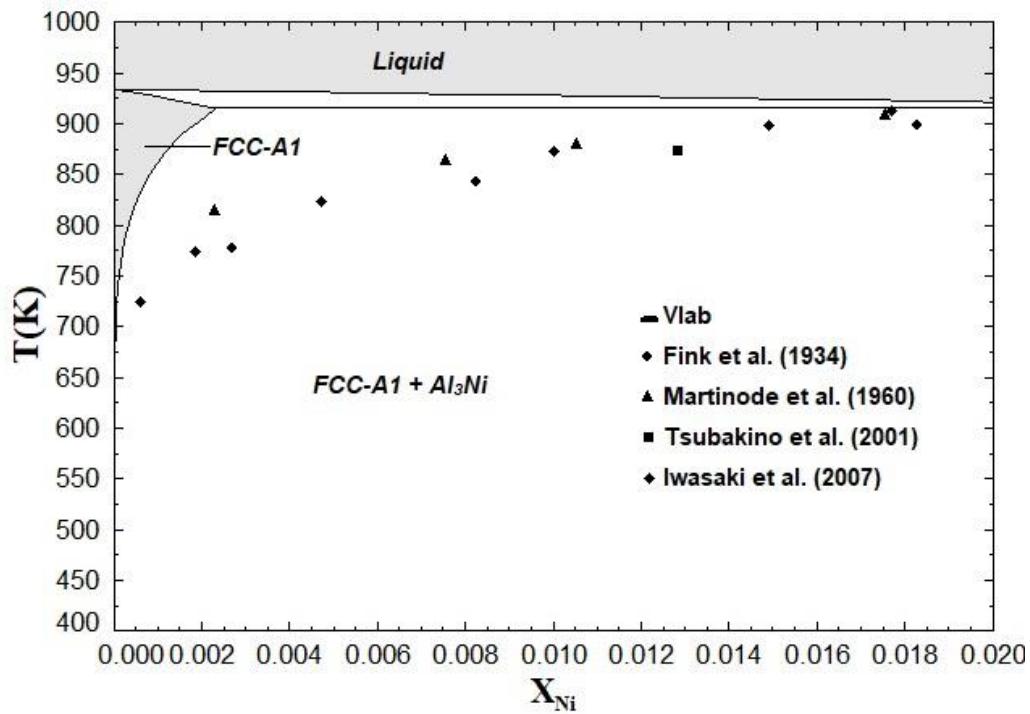


Figure 3.5 Solubilité du nickel dans l'aluminium *FCC* du système binaire Al-Ni. Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.

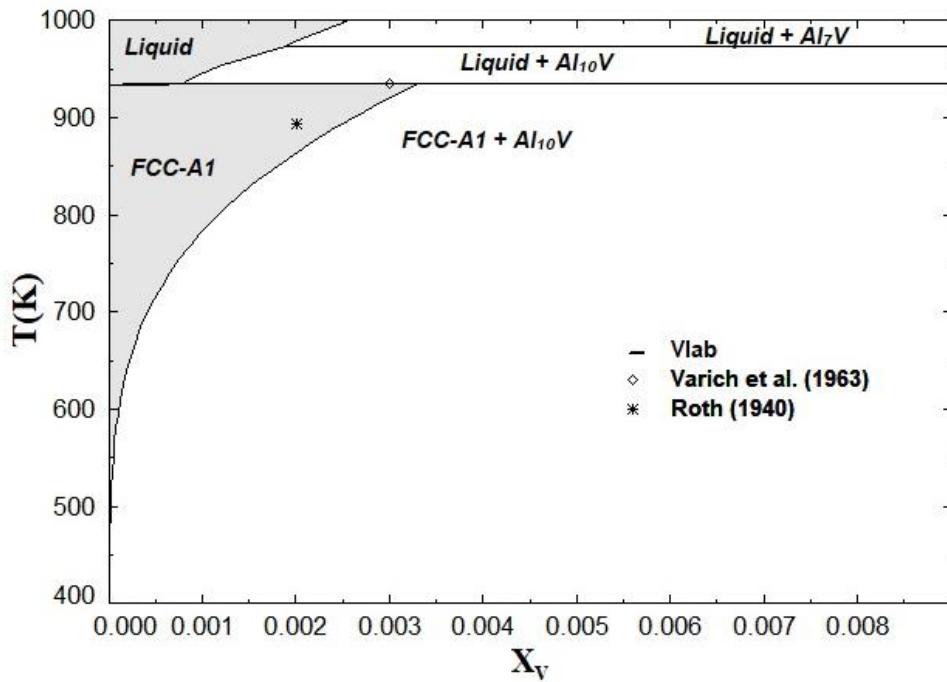


Figure 3.6 Solubilité du vanadium dans l'aluminium *FCC* du système binaire Al-V. Les régions monophasiques sont colorées en gris et identifiées.

Le système binaire Al-Cr a été étudié et modélisé par plusieurs auteurs [145–164] dont les travaux sont présentés au Tableau 3.4. Concernant les systèmes binaires Al-Ni et Al-V, la revue de la littérature [165–201] pour chaque système est aussi présentée aux Tableaux 3.5 et 3.6, respectivement.

Tableau 3.4 Études expérimentales relatives au système Al-Cr

Données de diagramme de phases			
Type	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Diagramme de phases	XRD, EPMA, DTA, DSC	92 – 100 % at. Al	[145]
	DTA, EPMA	39 – 94.5 % at. Al	[146]
	XRD, DTA, EPMA, Calorimétrie	6 – 46 % at. Al	[147]
	XRD, DTA, SEM, TEM	50 – 75 % at. Al	[148]
	XRD, DTA, EPMA, SEM	Liquidus	[149]
	-	-	[150]
Solvus /Solubilité	Résistivité électrique, Analyse de dureté, Paramètres cristallins		[151]
	TA, Analyse de fusion, Analyse de microscopie	50 – 100 % at. Al 723 – 1373 K	[152]
	TA	-	[153]
	XRD, Résistivité électrique		[154]
	Microscopie, Analyse chimique	Solubilité/Liquidus	[155]
	Photomicrographie	623 – eutectique K	[156]
	-		[157]
Données thermodynamiques			
Phase	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.

Liquide	Calorimétrie	$\Delta H_{mél}$, 1723 K $\Delta H_{mél}$, 1920 K	[158] [159]
	Calorimétrie	ΔH_{for} ,	[147, 160, 161]
	EPMA, Cellule de Knudsen	$a_{Cr Al}$	[162]
Modélisation			
Système	Méthode	Réf.	
Al-Cr	CALPHAD	[163, 164, 28]*	

Tableau 3.5 Études expérimentales relatives au système Al-Ni

Données de diagramme de phases			
Type	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Diagramme de phases	TA, Analyse chimique, Microscopie	82 – 100 % at. Al	[165]
	TA, Microscopie	50 – 100 % at. Al	[166]
	DTA, MS/K	3 – 30 % at. Al 1409 – 1730 K	[167]
	XRD, DTA, SEM, TEM, Microscopie optique	20 – 30 % at. Al	[168]
	DTA	Liquidus/Solidus	[169, 170]
	XRD, SEM, TEM, Microscopie optique	Al ₃ Ni ₅	[171]
	EPMA	31 % at. Al 1273 – 1573 K	[172]
	EPMA, Analyse chimique, , «Diffusion couple techniques»		[173]
	TA, Métallographie	26.1 % at. Al	[174]
	-	-	[175, 176]

Solvus /Solubilité	Résistivité électrique, Analyse chimique, Microscopie	82 – 100 % at. Al	[165]
	TEM, Résistivité électrique	253 – 833 K	[177]
	Analyse de dureté	-	[178]
	Résistivité électrique		[179]
Données thermodynamiques			
Phase	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Liquide	Calorimétrie	ΔH_{for} ,	[180, 181, 182]
	Calorimétrie à chute	C_p ,	[170]
	Calorimétrie	$\Delta H_{mél}$, 1800K	[183]
	-	$\Delta H_{mél}$,	[184–186]
	«Relaxation method»,	C_p , 2 – 323 K*	[170]
	Calorimétrie à chute	583 – 1073 K	
Modélisation			
Système	Méthode	Réf.	
Al-Ni	CALPHAD	[29, 170, 187, 188]	

Tableau 3.6 Études expérimentales relatives au système Al-V

Données de diagramme de phases			
Type	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Diagramme de phases	XRD, TA, Microscopie	0 – 100 % at. Al	[189]
	XRD, DTA, EPMA	50 – 100 % at. Al	[190]
	Analyse chimique	-	[191]
	-	-	[192, 193]
Solvus /Solubilité	Paramètres cristallins		[194]
	Susceptibilité paramagnétique		[195]

Données thermodynamiques			
Phase	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Liquide	Calorimétrie	ΔH_{for} ,	[196, 197]
	EMF	ΔH_{for} ,	[198]
Modélisation			
Système	Méthode	Réf.	
Al-V	CALPHAD	[199*, 31, 200, 201]	

Un bon accord est généralement observé entre les données de la littérature et les modèles de l'ancienne base de données pour les systèmes binaires de type Al-impureté étudiés à l'exception du système Al-V. En effet un écart important a été constaté au niveau de la température des réactions invariantes $\text{Liq} + \text{Al}_8\text{V}_5 \rightarrow \text{Al}_3\text{V}$ et $\text{Liq} + \text{BCC} \rightarrow \text{Al}_8\text{V}_5$ calculée à partir de l'ancienne base de données (Figure 6.22) par rapport aux données expérimentales. A. Kroupa [200] a également souligné cette anomalie provenant de la modélisation de N. Saunders [202] publiée dans le livre COST 507 qui a été utilisée lors de la construction de l'ancienne base de données *Vlab*. Les données expérimentales de K.W. Richter [190] obtenues par *DTA* indiquent que les réactions invariantes $\text{Liq} + \text{Al}_8\text{V}_5 \rightarrow \text{Al}_3\text{V}$ et $\text{Liq} + \text{BCC} \rightarrow \text{Al}_8\text{V}_5$ se produisent respectivement aux alentours de 1543.15K et 1678.15K, alors que la modélisation de N. Saunders [202] rapporte 1640.15K et 1932.15K respectivement.

Des données d'enthalpie de formation ont aussi été utilisées afin d'effectuer une comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux [31], [196], [203].

3.1.5 Le système Al-Fe-Mn

Le système ternaire Al-Fe-Mn a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et modélisations thermodynamiques [35, 204– 217]. Dans le présent projet, l'intérêt n'est porté que sur la région riche en aluminium, et la revue de littérature est donc limitée à cette même région. Le tableau suivant résume les travaux utilisés incluant des études clés très récentes présentant plusieurs sections isothermes du système ternaire dans la région riche en aluminium.

Tableau 3.7 Études expérimentales relatives au système Al-Fe-Mn

Données de diagramme de phases			
Type	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Section isotherme	XRD, DTA, SEM, TEM SAED	923 K, 968 K, 1013 K, 1073 K, 1185 K, 1223 K, 1293 K, 1343 K	[35]
	XRD, EDS, SEM	1273 K	[204]
	XRD, DTA, TEM, SEM	1348 K	[205]
Section isoplète	TA	2 wt.% Mn	[206]
Modélisation			
Système	Méthode	Commentaires	Réf.
Al-Fe-Mn	CALPHAD	Côté Al	[207–209]
		Côté Fe-Mn	[210–215]

Il est important ici de citer le travail de R.G.Revlin [216] et de Q.Ran [217] qui ont présenté une revue assez complète des travaux effectués sur ce système. Cependant, l'étude expérimentale la plus récente a été réalisée par Balanetskyy [35] qui a rapporté l'existence de trois nouvelles phases ternaires κ , φ et Z (Tableau 2.2) dont **les deux premières seront ajoutées dans la nouvelle base de données**.

3.1.6 Le système Al-Fe-Si

Le système ternaire Al-Fe-Si est l'un des sous-systèmes les plus complexes. Il englobe plusieurs phases ternaires dont les compositions sont très proches; ce qui complique son optimisation. Les travaux disponibles sur ce système sont rapportés dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8 Études expérimentales relatives au système Al-Fe-Si

Données de diagramme de phases			
Type	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Section isotherme	XRD, DTA, SEM/EDX	823 K	[36]

	<i>XRD, EPMA, SEM,</i> Analyse chimique, diffusion isotherme, Microscopie optique	1000 K	[218]
	<i>XRD, DTA, SEM, EPMA</i>	1073 K, 1173 K	[32]
	« <i>Diffusion couple techniques</i> »	1293 – 1388 K 873 – 1173 K , solubilité du Si	[33, 219]
	<i>TA, «Isothermal diffusion»</i>	1000 K	[220]
Section isoplèthe	<i>DTA</i>	5 % at. Al, 27 et 35 % at. Fe	[32]
	<i>TA, XRD</i>		[221]
Données thermodynamiques			
Phase	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
$\tau_1, \tau_5, \tau_9, \tau_{10}$	Tian-Calvet calorimétrie	ΔH_{for} ,	[222]
τ_4	<i>XRD, DSC, SEM</i>	C_p ,	[223]
Liquide	<i>EMF, «Concentration cell method»</i>	a_{Al}	[224, 225]
	Calorimétrie	$\Delta H_{mél}$, 1750 K	[226]
Modélisation			
Système	Méthode	Commentaires	Réf.
Al-Fe-Si	CALPHAD		[227, 228]
		Côté Fe-Mn	[229]

En plus des informations tabulées ci haut, G.V Rivlin [230] présente aussi une analyse critique des travaux effectués sur ce système avant 1981.

3.1.7 Le système Al-Fe-V

Très peu de travaux scientifiques portant sur la région riche en aluminium du système ternaire Al-Fe-V sont disponibles dans la littérature. En effet, les deux articles de E.M.Sokolovskaya[231], [232] présentant une section isotherme à 773 K obtenues par métallographie, *DTA* et *XRD* ainsi que l'article de D.J. Skinner [233] étudiant la solubilité des phases $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_7V et Al_{10}V dans le quaternaire Al-Fe-Si-V par *STEM/EDX* et *XRD* sont les seules publications disponibles. En outre ces deux études présentent des mesures des domaines d'homogénéité des phases $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ et Al_7V contradictoires.

Une revue de la littérature de ce système ternaire a également été rapportée par G.Ghosh [234].

3.1.8 Le système Al-Si-Mn

Le système ternaire Al-Si-Mn contient plusieurs phases ternaires (Tableau 2.2) dont certaines peuvent se former dans les alliages d'aluminium d'intérêt pour ce projet, d'où l'importance de bien modéliser leur comportement thermodynamique. Pour ce faire, la revue de littérature résumée au Tableau 3.9 a permis d'identifier et de corriger les limites de l'ancienne base de données *Vlab*.

Tableau 3.9 Études expérimentales relatives au système Al-Si-Mn

Données de diagramme de phases			
Type	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
Section isotherme	<i>XRD</i> , <i>DTA</i> , Métallographie	823K et 973K	[235]
	<i>XRD</i> , <i>EPMA</i> , <i>SEM</i> , Analyse chimique, <i>EDXMA</i>	823 K	[236, 237]
	<i>XRD</i> , <i>DTA</i> , <i>SEM</i> , <i>EPMA</i>	1073 K, 1173 K	
Projection liquidus	Métallographie, <i>DTA</i> , <i>EPMA</i> ou <i>EDX</i>		[235]

Section isoplèthe	TA	2 wt.% Si	[206]
Données thermodynamiques			
Phase	Méthode expérimentale	Commentaires	Réf.
α	Tian-Calvet calorimétrie <i>XRD, DTA, DSC, WDS, SEM</i>	$\Delta H_{diss-\alpha}$, $\Delta H_{for-\alpha}$, c_p , α/β	[238] [239]
Liquide	<i>EMF, «Concentration cell method»</i> Calorimétrie	a_{Al} $\Delta H_{mél}$, 1750 K	
Modélisation			
Système	Méthode	Commentaires	Réf.
Al-Si-Mn	CALPHAD		[240]*

Les phases les plus riches en aluminium de ce système sont les phases α -Al₉Mn₂Si et β -Al₉Mn₃Si. M.Cooper[241] ainsi que K.Robinson[242] présentent notamment des études cristallographiques pour ces deux phases. N.Krendelsberger [243] a aussi étudié la structure (XRD, EPMA) ainsi que les propriétés physiques (Résistivité électrique) de la phase τ_1 -Al₂Mn₂Si₃. De plus, J.E.Tiballs[244] a étudié la substitution entre l'aluminium et le silicium dans la phase α en analysant la précipitation de cette phase à partir de plusieurs liquides ayant des compositions en Al, Mn et Si différentes. Ses expériences ont été faites avec diffraction de neutron et XRD.

L'ensemble des données récoltées et présentées dans ce présent chapitre permettra, dans le chapitre suivant (Chapitre 4), d'identifier les limites de l'ancienne base de données *Vlab* et ce, en effectuant des comparaisons systématiques entre ces données expérimentales et les descriptions thermodynamiques des divers sous-systèmes de l'ancienne base de données. Ces limites ainsi que les objectifs de ce projet seront présentés au Chapitre 4.

CHAPITRE 4 IDENTIFICATION DES OBJECTIFS DU PROJET

Le système traité dans le présent projet est un système à sept constituants, ce qui le rend assez difficile à décrire complètement d'un point de vue thermodynamique. En effet, le nombre de sous-systèmes binaires et ternaires devient très important et rend l'optimisation thermodynamique complète impossible dans le cadre d'une maîtrise. Pour cette raison, ce chapitre présente la stratégie employée afin de maximiser l'apport à ce projet dans le temps imparti pour une maîtrise recherche. Dans une première partie, les limites de l'ancienne base de données seront présentées, ce qui permettra *in fine* d'apporter des mises à jour à la base de données relative au système quaternaire Al-Si-Fe-Mn. Dans une seconde partie, la stratégie mise en œuvre pour inclure les éléments d'impuretés est présentée et ce, en focalisant la discussion sur certaines phases d'intérêts.

4.1 Mise à jour de l'ancienne base de données

Dans le but de mettre à jour l'ancienne base de données, il a fallu en premier lieu l'analyser afin d'en déterminer les limites. Pour ce faire, des comparaisons systématiques de tous les systèmes binaires et ternaires incluant l'aluminium ont été effectuées avec les données clés disponibles dans la littérature. Ceci a donc permis d'orienter le travail. Les limites observées de l'ancienne base de données sont tabulées ci-dessous.

Tableau 4.1 Limites des systèmes de l'ancienne base de données

Système	Limite
Al-Fe	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mauvaise description de la réaction invariante $\text{Al}_8\text{Fe}_5 \rightarrow \text{BCC-B2} + \text{Al}_2\text{Fe}$ 2. Mauvaise description du C_p de la phase Al_2Fe
Al-Fe-Mn	<ol style="list-style-type: none"> 1. Absence des phases ternaires φ et κ dans l'ancienne description du système
Al-Mn-Si	<ol style="list-style-type: none"> 1. Absence des phases ternaires τ_3 et τ_{11} dans l'ancienne description du système

Al-Ni	<ol style="list-style-type: none"> 1. Amélioration possible dans la description du liquidus du système binaire 2. Absence du composé stœchiométriques Al_4Ni_3
Al-V	<ol style="list-style-type: none"> 1. Le liquide n'est pas décrit avec le modèle <i>MQMPA</i> 2. Très mauvaise description des réactions invariantes $\text{Liq} + \text{BCC} \rightarrow \text{Al}_8\text{V}_5$ et $\text{Liq} + \text{Al}_8\text{V}_5 \rightarrow \text{Al}_3\text{V}$

Dans le but de justifier le choix du modèle privilégié, il est à rappeler que la description de la phase liquide par le modèle *MQMPA* tenant compte de l'ordonnancement chimique à courte distance devrait permettre une meilleure représentation thermodynamique de cette phase et donc un plus fort aspect prédictif pour les systèmes multi-constitués.

Le Chapitre 6 présente des comparaisons systématiques entre l'ancienne base de données et la nouvelle base améliorée issue de ce travail pour chaque limite citée précédemment.

4.2 Prise en compte des impuretés chrome, nickel et vanadium

Les alliages considérés dans le cadre de cette maîtrise sont ceux des séries 1000, 3000, 4000 et 8000. Afin de mettre en lumière les phases les plus importantes dans le contexte de production d'alliage d'aluminium de ces séries, des calculs de refroidissement à l'équilibre et hors équilibre ont été effectués et seront présentés au Chapitre 5 (Tableaux 5.1 et 5.2.). Ces phases, ainsi que les limites observées quant à leur description dans l'ancienne base de données, sont rapportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4.2 Limites dans la description des phases dans l'ancienne base de données

Phase	Limite
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mauvaise description de la solubilité du silicium, du manganèse, du chrome et du nickel dans la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. 2. Mauvaise description du domaine d'homogénéité de la phase dans le système binaire Al-Fe entre 1200 et 1400 K

	3. Mauvaise description du C_p de l'intermétallique entre 500 et 1400 K
Al ₆ Mn	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mauvaise description de la solubilité du silicium, du fer, du chrome et du nickel dans la phase Al₆Mn. 2. Mauvaise description du C_p à haute température 3. Mauvaise description de la solubilité de la phase dans le ternaire Al-Fe-Mn entre 923 et 1030 K
α -AlFeSi (τ_5)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mauvaise description du domaine d'homogénéité de la phase dans le ternaire Al-Fe-Si à 823.1 K
α -AlMnSi (τ_9)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mauvaise description du domaine d'homogénéité de la phase dans le ternaire Al-Mn-Si à 823.1 K

La prise en compte des impuretés consistera donc à modéliser leur solubilité (c'est-à-dire pour le chrome, le nickel et le vanadium) dans chacune de ces phases intermétalliques. De plus, la modélisation de la solubilité de tous les autres éléments d'alliages en fonction de la température à pression ambiante sera également améliorée dans ce travail.

Pour s'y prendre, quelques objectifs ont été fixés afin de proposer une meilleure description des phases d'intérêt. Tout d'abord, une analyse des données cristallographiques telles les positions de Wyckoff ainsi que les taux d'occupation des sites des structures des phases à l'étude a été faite afin de modifier les modèles en sous-réseaux de chaque solution solide décrite à partir du *CEF*. En effet, l'utilisation des études cristallographiques permet de proposer une description plus rigoureuse de la répartition de chaque élément sur les différents sous-réseaux. Ce travail d'analyse permet alors d'aboutir à une meilleure modélisation thermodynamique des phases en question. Par la suite, des calculs *DFT* ont été effectués afin d'évaluer l'enthalpie de formation et la capacité calorifique des phases binaires Al₁₃Fe₄, Al₂Fe, Al₁₂Mn et Al₆Mn pour lesquelles la structure cristallographique est bien connue. Dans la perspective de mettre à jour l'ancienne base de données, l'utilisation des calculs *DFT* permet non seulement de combler le manque de données thermodynamiques et ce, particulièrement pour les phases stœchiométriques difficiles à reproduire expérimentalement mais elle permet aussi d'intégrer les résultats d'une méthode d'évaluation numérique de propriétés thermodynamiques de plus en plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux.

Finalement, il est à noter que l'inclusion des impuretés telles le Cr, le Ni et le V dans les phases intermétalliques du système Al-Fe-Mn-Si peut potentiellement stabiliser ou déstabiliser certaines d'entre elles lors du refroidissement des alliages d'aluminium.

4.3 Historique des objectifs

Le sujet original de cette maîtrise s'inscrit dans les travaux sur la modélisation des alliages d'aluminium sans durcissement structural du vaste projet de recherche *Vlab* traitant de la production de métal primaire par électrolyse jusqu'à la mise à l'alliage et jusqu'au recyclage des alliages d'aluminium. À l'origine, les objectifs de recherche tels que définis dans la proposition acceptée par le CRSNG étaient définis comme suit :

- 1. Effectuer une revue de la littérature de données expérimentales de liquidus et des limites de solubilité des composés du système Al-Si-Fe-Mn-(Cr-Ni);**
- 2. Modéliser le système Al-Si-Fe-Mn avec une emphase sur la solubilité des phases ternaires et quaternaires;**
- 3. Ajouter le chrome et le nickel dans cette nouvelle base de données;**

Les ajouts suivants ont été apportés aux objectifs initialement proposés et ce, suite aux discussions avec les partenaires industriels qui rapportaient, entre autres, la présence du vanadium dans leurs alliages d'aluminium ainsi qu'une problématique au niveau de la modélisation du système binaire Al-V:

- 4. Effectuer une revue de la littérature de données expérimentales de structures cristallographiques des phases importantes;**
- 5. Proposer de nouveaux modèles en sous-réseaux en accord avec les données cristallographiques;**
- 6. Ajouter le vanadium dans cette nouvelle base de données;**

CHAPITRE 5 SELECTION DES PHASES D'INTERET

5.1 Calculs de refroidissement

Les phases solides d'intérêt pour ce projet sont celles qui se forment lors du refroidissement des alliages commerciaux spécifiés précédemment. Il est important de bien les modéliser, de comprendre leur structure cristallographique et leur comportement thermodynamique afin de pouvoir étudier leur formation ainsi que leurs effets sur les caractéristiques mécaniques des alliages. Il est aussi fort intéressant de considérer la solubilité des éléments d'alliages et des impuretés dans ces phases afin de quantifier la répartition des impuretés, d'où l'intérêt de les identifier. Le logiciel FactSage, permettant d'effectuer des calculs de refroidissement à l'équilibre «*Equilibrium cooling*» et hors équilibre «*Scheil-Gulliver cooling*», a été utilisé avec l'ancienne base de données afin d'identifier une première liste des phases qui se forment lors du refroidissement de divers alliages. La différence entre ces deux types de refroidissements est au niveau de la composition du liquide qui demeure constante lors d'un refroidissement à l'équilibre mais qui varie lors d'un refroidissement hors équilibre et ce, au fur et à mesure que du solide se forme. Les tableaux qui suivent, présentant les résultats des calculs, montrent les phases qui devraient se former lors de la solidification. La composition des alliages étudiés est présentée au Tableau 8.5.

Tableau 5.1 Transformation de phases survenant durant le refroidissement à l'équilibre «*Equilibrium cooling*» de certains alliages des séries 1000, 3000, 4000 et 8000

Alliage	Température (C°)	Réaction chimique associée (pendant la solidification)	
1035	657.17 – 644.59	<i>Liquide</i> → FCC-A1	Liquidus
	644.59 – 629.64	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + Al ₁₃ Fe ₄	
	629.64 – 628.93	<i>Liquide</i> + Al ₁₃ Fe ₄ → FCC-A1 + AlFeSi-α	Solidus
	300	97.356FCC-A1 + 2.2291AlFeSi-β + 0.16389AlMnSi-α + 0.14838 Al ₂₀ V ₂ (Fe,Va) + 6.1875.10 ⁻² Ti ₃ Al ₂ Si ₅ (τ ₂) + 4.1185.10 ⁻² Si ₂ V	Équilibre
1040	657.83 – 644.40	<i>Liquide</i> → FCC-A1	Liquidus
	644.40 – 629.28	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + Al ₁₃ Fe ₄	
	629.28 – 629.07	<i>Liquide</i> + Al ₁₃ Fe ₄ → FCC-A1 + AlFeSi-α	Solidus

	300	$97.73FCC-A1 + 1.853AlFeSi-\beta + 0.16388AlMnSi-\alpha + 0.15056 Al_{20}V_2(Fe,Va) + 6.1841.10^{-2} Ti_3Al_2Si_5(\tau_2) + 4.0422.10^{-2} Si_2V$	Équilibre
1110	654.33 – 646.46	Liquide → FCC-A1	Liquidus
	646.46 – 628.72	Liquide → FCC-A1 + Al ₁₃ Fe ₄	
	628.72 – 628.5	Liquide + Al ₁₃ Fe ₄ → FCC-A1 + AlFeSi- α	Solidus
	300	$98.536 FCC-A1 + 1.5478AlFeSi-\beta + 1.0099 Al_{13}Fe_4 + 5.6645.10^{-2} B_2(Mg,Ti,V)$	Équilibre
1199	660.33 – 658.19	Liquide → FCC-A1	Liquidus-Solidus
	300	$9.967 FCC-A1 + 2.1105.10^{-2}AlFeSi-\beta + 7.7983.10^{-3} Al_{20}V_2(Fe,Va) + 3.3844.10^{-3} AlMnSi-\alpha + 1.0439.10^{-3} Si_2V$	Équilibre
3002	659.51 – 643.21	Liquide → FCC-A1	Liquidus
	643.21 – 638.52	Liquide → FCC-A1 + Al ₁₃ Fe ₄	Solidus
	300	$98.469 FCC-A1 + 0.7603AlMnSi-\alpha + 0.32149 Al_{20}Mg_3(Ti,V,Mn)_2 + 0.31845Al_{13}Fe_4 + 0.10841Mg_2Si + 2.263.10^{-2} Ti_3Al_2Si_5(\tau_2)$	Équilibre
3010	722.34 – 661.02	Liquide → Al ₁₁ Cr ₂	Liquidus
	662.02 – 654.35	Liquide + Al ₁₁ Cr ₂ → FCC-A1	
	654.35 – 644.90	Liquide + Al ₁₁ Cr ₂ → FCC-A1 + Al ₆ Mn	Solidus
	300	$98.579 FCC-A1 + 2.5653 Al_{11}Cr_2 + 1.9235AlMnSi-\alpha + 0.60083Al_{13}Fe_4 + 0.25371 Al_{20}V_2(Fe,Va) + 5.8588.10^{-2} Ti_3Al_2Si_5(\tau_2) + 2.836.10^{-2} Al_3Ti$	Équilibre
4004	586.03 – 583.61	Liquide → AlFeSi- β	Liquidus
	583.61 – 565.19	Liquide → FCC-A1 + AlFeSi- β	
	565.19 – 560.47	Liquide → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi- β	
	560.47 – 560.43	Liquide → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi- β + Al ₃ MnSi ₂ (τ_4)	
	560.43 – 559.68	Liquide + AlFeSi- β → FCC-A1 + DIAM-A4 + Al ₃ MnSi ₂ (τ_4) + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi	
	559.68 – 553.27	Liquide → FCC-A1 + DIAM-A4 + Al ₃ MnSi ₂ (tau4) + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi	
	553.27 – 551.37	Liquide → FCC-A1 + DIAM-A4 + Mg ₂ Si-Cl + Al ₃ MnSi ₂ (τ_4) + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi	Solidus
	300	$83.35 FCC-A1 + 7.4778 DIAM-A4 + 0.33258 AlMnSi-\alpha + 7.3507 Al_8FeMg_3Si_6 + 1.4892 Mg_2Si$	Équilibre
4006	650.81 – 630.19	Liquide → FCC-A1	Liquidus
	630.19 – 611.75	Liquide → FCC-A1 + AlFeSi- α	

	611.75 – 611.51 611.51 – 605.75	<i>Liquide + AlFeSi-α → FCC-A1 + AlFeSi-β</i> <i>Liquide → FCC-A1 + AlFeSi-β</i>	Solidus
	300	$95.43 \text{ FCC-A1} + 2.9827 \text{ AlFeSi-}\beta + 0.76208 \text{ Al}_{11}\text{Cr}_2 + 0.68505 \text{ DIAM-A4} + 8.2843 \cdot 10^{-2} (\text{Si},\text{Al})_2\text{Cr} + 5.715 \cdot 10^{-2} \text{ Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$	Équilibre
4044	597.30 – 586.64	<i>Liquide → FCC-A1</i>	Liquidus
	586.64 – 576.29	<i>Liquide → FCC-A1 + AlFeSi-β</i>	
	576.29 – 575.01	<i>Liquide → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β</i>	
	575.01 – 573.07	<i>Liquide → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β + Al₃MnSi₂(τ_4)</i>	Solidus
	300	$87.929 \text{ FCC-A1} + 8.7324 \text{ DIAM-A4} + 3.006 \text{ AlFeSi-}\beta + 0.33254 \text{ AlMnSi-}\alpha$	Équilibre
4147	589.10 – 582.89	<i>Liquide → AlFeSi-β</i>	Liquidus
	582.89 – 574.35	<i>Liquide → DIAM-A4 + AlFeSi-β</i>	
	574.35 – 569.77	<i>Liquide → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β</i>	
	569.77 – 558.19	<i>Liquide → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β + Al₃MnSi₂(τ_4)</i>	
	558.19 – 557.25	<i>Liquide + AlFeSi-β → FCC-A1 + DIAM-A4 + Al₃MnSi₂(τ_4) + Al₈FeMg₃Si₆-Pi</i>	Solidus
	300	$83.013 \text{ FCC-A1} + 11.575 \text{ DIAM-A4} + 1.5718 \text{ AlFeSi-}\beta + 0.33261 \text{ AlMnSi-}\alpha + 3.5072 \text{ Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$	Équilibre
8006	701.73 – 678.72	<i>Liquide → Al₁₃Fe₄</i>	Liquidus
	678.72 – 650.90	<i>Liquide → Al₁₃Fe₄ + Al₆Mn</i>	
	650.90 – 623.39	<i>Liquide + Al₆Mn → FCC-A1 + Al₁₃Fe₄</i>	
	623.39 – 622.68	<i>Liquide + Al₆Mn → FCC-A1 + Al₁₃Fe₄ + AlMnSi-α</i>	Solidus
	300	$90.107 \text{ FCC-A1} + 2.8442 \text{ Al}_{13}\text{Fe}_4 + 2.7256 \text{ AlMnSi-}\alpha + 2.0068 \text{ AlFeSi-}\beta + 2.2616 \text{ Al}_{23}\text{Fe}_4\text{Cu} + 5.5363 \cdot 10^{-2} \text{ Mg}_2\text{Si}$	Équilibre

Tableau 5.2 Transformation de phases survenant durant le refroidissement hors équilibre de type «Scheil-Gulliver cooling» de certains alliages des séries 1000, 3000, 4000 et 8000

Tôle	Température (C°)	Réaction chimique associée (pendant la solidification)	
1035	657.17 – 629.69	<i>Liquide → FCC-A1 + Al₁₃Fe₄</i>	Liquidus
	629.69 – 606.59	<i>Liquide → FCC-A1 + AlFeSi-α</i>	
	606.59 – 563.47	<i>Liquide → FCC-A1 + AlFeSi-β</i>	
	563.47 – 541.29	<i>Liquide → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β</i>	

	541.29 – 528.18	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + $Al_3MnSi_2(\tau_4)$ + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$	
	528.18 – 528.05	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + $Al_3MnSi_2(\tau_4)$ + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$ + $Al_5Cu_2Mg_8Si_6-Q$	
	528.05 – 506.41	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + $AlMnSi-\alpha$ + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$ + $Al_5Cu_2Mg_8Si_6-Q$	
	506.41 – 479.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$ + $Al_5Cu_2Mg_8Si_6-Q$	
479.71 – 479.71		<i>Liquide</i> → FCC-A1 + BCC-A2 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + $AlMnSi-\alpha$ + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$ + $Al_5Cu_2Mg_8Si_6-Q$	Solidus
1040	657.83 – 629.30	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + $Al_{13}Fe_4$	Liquidus
	629.30 – 605.86	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + $AlFeSi-\alpha$	
	629.28 – 561.93	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + $AlFeSi-\beta$	
	561.93 – 540.54	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + $AlFeSi-\beta$	
	540.54 – 528.12	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + $Al_3MnSi_2(\tau_4)$ + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$	
	528.12 – 527.28	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + $AlMnSi-\alpha$ + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$	
	527.28 – 506.59	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + $AlMnSi-\alpha$ + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$ + $Al_5Cu_2Mg_8Si_6-Q$	
	506.59 – 479.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + $AlMnSi-\alpha$ + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$ + $Al_5Cu_2Mg_8Si_6-Q$	
479.71		<i>Liquide</i> → FCC-A1 + BCC-A2 + DIAM-A4 + Prototype- Al ₂ Cu + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$ + $Al_5Cu_2Mg_8Si_6-Q$	Solidus
1110	654.33 – 646.36	<i>Liquide</i> → FCC-A1	Liquidus
	646.36 – 627.43	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + $Al_{13}Fe_4$	
	627.43 – 599.33	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + $AlFeSi-\alpha$	
	599.33 – 564.43	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + $AlFeSi-\beta$	
	564.43 – 562.00	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + Prototype-CaF ₂ + $AlFeSi-\beta$	
	562.00 – 551.11	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + Prototype-CaF ₂ + $Al_8FeMg_3Si_6-$ <i>Pi</i>	
	551.11 – 542.50	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-CaF ₂ + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$	
542.50 – 514.05		<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-CaF ₂ + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$ + $Al_5Cu_2Mg_8Si_6-Q$	Solidus
1199	660.33 – 645.10	<i>Liquide</i> → FCC-A1	Liquidus
	645.10 – 629.33	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + $Al_{13}Fe_4$	
	629.33 – 603.43	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + $AlFeSi-\alpha$	
	603.43 – 556.98	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + $AlFeSi-\beta$	
	556.98 – 530.36	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + $AlFeSi-\beta$	
	530.36 – 515.00	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$	

	515.00 – 512.26	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
	512.26 – 479.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
	479.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + BCC-A2 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	Solidus
3002	659.51 – 639.95	<i>Liquide</i> → FCC-A1	Liquidus
	639.95 – 610.58	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + Al ₁₃ Fe ₄	
	610.58 – 581.16	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi- α	
	581.16 – 554.19	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi- β	
	554.19 – 549.87	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi- β + Prototype-Mg ₂ Si	
	549.87 – 542.17	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi- β + AlMnSi- α + Prototype-Mg ₂ Si	
	542.17 – 538.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi- β + AlMnSi- α + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
	538.71 – 517.08	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlMnSi- α + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
	517.08 – 511.22	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlMnSi- α + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
	511.22 – 479.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlMnSi- α + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
	479.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + BCC-A2 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	Solidus
3010	722.34 – 660.97	<i>Liquide</i> → Al ₁₁ Cr ₂	Liquidus
	660.97 – 654.56	<i>Liquide</i> → FCC-A1	
	654.56 – 645.33	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + Al ₆ Mn	
	645.33 – 611.15	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + Al ₁₃ Fe ₄ + AlFeSi- α	
	611.15 – 608.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi- α + AlFeMnSi- α	
	608.71 – 576.27	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi- β + AlFeMnSi- α	
	576.27 – 574.29	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi- β + AlMnSi- α	
	574.29 – 569.13	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi- β + Al ₃ MnSi ₂ (τ_4)	
	569.13 – 529.26	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi- β + Al ₃ MnSi ₂ (τ_4)	
	529.26 – 519.86	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi- β + AlMnSi- α	
	519.86 – 494.30	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlFeSi- β + AlMnSi- α	
	494.30	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + BCC-A2 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlFeSi- β	Solidus
4004	586.03 – 583.61	<i>Liquide</i> → AlFeSi- β	Liquidus
	583.61 – 565.21	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi- β	
	565.21 – 561.15	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi- β	

	561.15 – 560.42	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β + Al ₃ MnSi ₂ (τ ₄)	
	560.42 – 554.37	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Al ₃ MnSi ₂ (τ ₄) + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi	
	554.37 – 539.26	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Mg ₂ Si-C1 + Al ₃ MnSi ₂ (τ ₄) + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi	
	539.26 – 527.58	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Al ₃ MnSi ₂ (τ ₄) + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
	527.58 – 502.14	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlMnSi-α + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
	502.14 – 479.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlMnSi-α + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
479.71		<i>Liquide</i> → FCC-A1 + BCC-A2 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	Solidus
4006	650.81 – 630.02	<i>Liquide</i> → FCC-A1	Liquidus
	630.02 – 611.60	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi-α	
	611.60 – 574.28	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi-β	
	574.28 – 571.97	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β	
	571.97 – 530.34	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β + Al ₃ MnSi ₂ (τ ₄)	
	530.34 – 519.57	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β + AlMnSi-α	
	519.57 – 509.74	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlMnSi-α + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi	
	509.74 - 479.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlMnSi-α + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
479.71		<i>Liquide</i> → FCC-A1 + BCC-A2 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	Solidus
4044	597.30 – 586.64	<i>Liquide</i> → FCC-A1	Liquidus
	586.64 – 576.29	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi-β	
	576.29 – 575.26	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β	
	575.26 – 529.38	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β + Al ₃ MnSi ₂ (τ ₄)	
	529.38 – 520.63	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β + AlMnSi-α	
	520.63 – 494.30	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlFeSi-β + AlMnSi-α	
494.30		<i>Liquide</i> → FCC-A1 + BCC-A2 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlFeSi-β	Solidus
4147	589.10 – 582.89	<i>Liquide</i> → AlFeSi-β	Liquidus
	582.89 – 574.35	<i>Liquide</i> → DIAM-A4 + AlFeSi-β	
	574.35 – 569.77	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β	
	569.77 – 558.08	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β + Al ₃ MnSi ₂ (τ ₄)	

	558.08 – 539.46	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-CaF ₂ + Al ₃ MnSi ₂ (τ ₄) + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi	
	539.46 – 527.70	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Al ₃ MnSi ₂ (τ ₄) + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
	527.70 – 503.46	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlMnSi-α + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
	503.46 – 479.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlMnSi-α + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	
479.71		<i>Liquide</i> → FCC-A1 + BCC-A2 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ -Pi + Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	Solidus
8006	701.73 – 678.77	<i>Liquide</i> → Al ₁₃ Fe ₄	Liquidus
	678.77 – 651.17	<i>Liquide</i> → Al ₆ Mn	
	651.17 – 650.28	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + Al ₆ Mn	
	650.28 – 620.15	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + Al ₁₃ Fe ₄	
	620.15 – 600.27	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi-α	
	600.27 – 585.27	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi-β + AlFeMnSi-α	
	585.27 – 550.65	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + AlFeSi-β + AlMnSi-α	
	550.65 – 503.25	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + AlFeSi-β + AlMnSi-α	
	503.25 – 493.72	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlFeSi-β + AlMnSi-α	
	493.72 – 465.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Al ₂ Cu + AlFeSi-β + Prototype-Al ₂ CuMg + AlMnSi-α	
	465.71 – 456.71	<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-Mg ₂ Zn ₁₁ + AlFeSi-β + Prototype-Al ₂ CuMg	
456.71		<i>Liquide</i> → FCC-A1 + DIAM-A4 + Prototype-MgZn ₂ + Prototype-Mg ₂ Zn ₁₁ + AlFeSi-β + Prototype-Al ₂ CuMg	Solidus

Les résultats des calculs de refroidissement présentés aux Tableaux 5.1 et 5.2 permettent d'identifier toutes les phases intermétalliques potentielles contenant les éléments du système à l'étude qui devraient se former lors de la solidification des alliages. En les analysant, il devient possible de dresser une liste des phases d'intérêt à étudier dans le présent projet. Ceci permet donc de converger vers un nombre limité de phases clés et d'y concentrer les efforts.

Les quatre alliages étudiés de la série 1000 ont dévoilé que lors d'un refroidissement à l'équilibre ce sont les intermétalliques Al₁₃Fe₄ et AlFeSi-α qui se forment, alors que lors d'un refroidissement hors équilibre il serait possible d'observer les phases Al₁₃Fe₄, AlFeSi-α, AlFeSi-β, AlMnSi-α, et Al₃MnSi₂-τ₄.

Pour ce qui est de la série 3000, l'alliage 3002 précipite l'intermétallique $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ à l'équilibre ainsi que les intermétalliques $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, $\text{AlFeSi-}\alpha$, $\text{AlFeSi-}\beta$ et $\text{AlMnSi-}\alpha$ lors d'un refroidissement hors équilibre. L'alliage 3010, impliquant l'ajout du chrome ainsi que presque quatre fois plus de manganèse, précipite les intermétalliques Al_6Mn et $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ lors du refroidissement à l'équilibre alors qu'il précipite les phases $\text{Al}_3\text{MnSi}_2\text{-}\tau_4$, $\text{AlFeSi-}\alpha$, $\text{AlFeSi-}\beta$ et $\text{AlMnSi-}\alpha$ lors du refroidissement hors équilibre et ce, en plus des phases qui s'y forment à l'équilibre.

Ayant des compositions assez similaires, les alliages 4004, 4044 et 4047 précipitent les intermétalliques $\text{AlFeSi-}\beta$ et $\text{Al}_3\text{MnSi}_2\text{-}\tau_4$ selon les calculs de refroidissement à l'équilibre, alors que ce sont les intermétalliques $\text{AlFeSi-}\beta$, $\text{AlMnSi-}\alpha$, et $\text{Al}_3\text{MnSi}_2\text{-}\tau_4$ qui apparaissent lors des calculs hors équilibre. Cependant, l'alliage 4006, contenant beaucoup moins de silicium et donc davantage d'aluminium, forme aussi la phase $\text{AlFeSi-}\alpha$, relativement plus riche en aluminium, à l'équilibre et hors équilibre.

Finalement, les calculs effectués pour l'alliage 8006 permettent d'identifier les intermétalliques $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_6Mn et $\text{AlMnSi-}\alpha$ comme phases se formant lors d'une solidification à l'équilibre, et les intermétalliques $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_6Mn , $\text{AlFeSi-}\alpha$, $\text{AlFeSi-}\beta$, $\text{AlMnSi-}\alpha$ et $\text{AlFeMnSi-}\alpha$ comme phases se formant lors d'une solidification rapide.

Ce résumé des différentes phases se formant pendant l'élaboration de divers alliages commerciaux d'aluminium permet de voir la différence entre les phases intermétalliques qui devraient se former à l'équilibre et hors équilibre. Peu importe la série d'alliage, il y a toujours plus de phases qui se forment lors d'une solidification hors équilibre dû à l'atteinte de réactions eutectiques (ce qui est possible grâce à l'évolution de la composition chimique de la solution liquide résiduelle atteinte pendant le refroidissement). Ceci permet de poser l'hypothèse que la présence de certains éléments d'impureté tels le chrome et le vanadium peut stabiliser des phases solides qui, durant un refroidissement à l'équilibre, ne se seraient pas formées.

Les phases d'intérêt retenues dans ce travail sont listées au Tableau 5.3 et présentées plus en détail dans les prochaines sous-sections. Il est à noter que la composition des alliages cités précédemment est présentée au Tableau 8.5.

Tableau 5.3 Phases apparaissant lors de la solidification des alliages industriels

Système	Al-Fe	Al-Mn	Al-Cr	Al-Fe-Si	Al-Mn-Si
Phase	Al ₁₃ Fe ₄	Al ₆ Mn	Al ₁₁ Cr ₂	AlFeSi- α	AlMnSi- α
				AlFeSi- β	AlFeSi- τ_4

5.2 Phases intermétalliques d'intérêt industriel

5.2.1 Phase intermétallique Al₁₃Fe₄

Intermétallique saturant la phase *FCC* dans le système binaire Al-Fe, la phase Al₁₃Fe₄ est une phase très importante lors du refroidissement des alliages d'aluminium. En effet, A. Dinsdale [245] étudie aussi cette phase dans son article intitulé « *Understanding the Thermodynamics and Crystal Structure of Complex Fe Containing Intermetallic Phases Formed on Solidification of Aluminium Alloys* ». Ainsi, pour mieux la modéliser, la structure cristallographique ainsi que l'énumération de certaines études cristallographiques sur cette phase sont présentées ci-dessous.

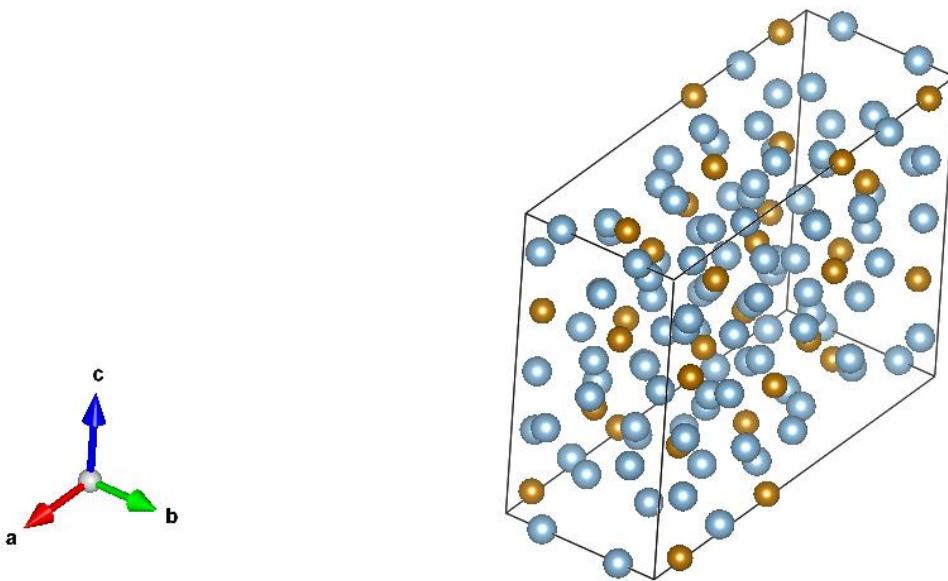


Figure 5.1 Structure de la maille primitive de la phase Al₁₃Fe₄ [246] incluant les sites de l'aluminium (bleu) et les sites du fer (doré)

Pour cette phase, les travaux de J.Grin [246], mettant l'emphase sur les similitudes avec la phase $\text{Al}_{13}\text{Ru}_4$, présentent une étude cristallographique d'échantillons préparés avec des éléments d'une pureté de 99.999 % pds., fondus dans un four à arc, refroidis et mis en poudre ou recuits deux jours à 873K et deux autres jours à 1153K. Les échantillons ont ensuite été étudiés par *XRD* et analysés par la méthode Rietveld. Ces travaux rapportent une matrice composée de cinq sites de fer et quinze sites d'aluminium dont l'occupation est présentée au Tableau 5.4. P.J.Black publie aussi deux articles [247], [248] traitant de la structure de la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. Certains de ses échantillons ont été trempés à des températures se situant entre 1173.15K et 873.15K. L'auteur rapporte des résultats similaires à ceux de J.Grin à l'exception de l'occupation des sites de type Al(2) d'aluminium.

Tableau 5.4 Occupation des sites cristallographiques de la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$

Site	Symétrie	Occ. [249]	Occ. [246]	Site	Symétrie	Occ. [249]	Occ. [246]
Fe (1)	4(<i>i</i>)	1	1	Al (6)	4(<i>i</i>)	1	1
Fe (2)	4(<i>i</i>)	1	1	Al (7)	4(<i>i</i>)	1	1
Fe (3)	4(<i>i</i>)	1	1	Al (8)	4(<i>i</i>)	1	1
Fe (4)	4(<i>i</i>)	1	1	Al (9)	4(<i>i</i>)	1	1
Fe (5)	8(<i>i</i>)	1	1	Al (10)	4(<i>i</i>)	1	1
Al (1)	2(<i>d</i>)	1	1	Al (11)	8(<i>i</i>)	1	1
Al (2)	4(<i>g</i>)	0.92(2)	0.7	Al (12)	8(<i>i</i>)	1	1
Al (3)	4(<i>i</i>)	1	1	Al (13)	8(<i>i</i>)	1	1
Al (4)	4(<i>i</i>)	1	1	Al (14)	8(<i>i</i>)	1	1
Al (5)	4(<i>i</i>)	1	1	Al (15)	8(<i>i</i>)	1	1

Dans le présent travail, l'hypothèse posée est que l'occupation partielle du site Al (2) est due à la présence de lacunes thermiques potentiellement activées lors de la synthèse des échantillons à des températures se rapprochant de la température de fusion de la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. Ainsi, le modèle en

sous-réseaux proposé dans ce travail est un modèle constitué de deux sous-réseaux reproduisant exactement la stœchiométrie de la phase ainsi que la substitution du fer dans les lacunes observées à haute température soit, $(\text{Al}, \text{Fe})_{78}(\text{Fe})_{24}$, stœchiométrie qui se simplifie à celle du modèle $(\text{Al}, \text{Fe})_{13}(\text{Fe})_4$. Ce modèle implique deux «*end-members*» qui englobent le domaine d’homogénéité rapporté par X. Li [60], K.Han [59] et T.Zienert [58].

Il faut ensuite intégrer la présence des autres éléments du système à l’étude dans cette phase en utilisant notamment leur limite de solubilité expérimentale. Il est donc primordial de récolter les données expérimentales de la solubilité des éléments d’addition et des impuretés dans cette phase pour paramétriser convenablement la nouvelle base de données thermodynamique qui sera proposée à la fin du projet.

La solubilité expérimentale du manganèse atteint jusqu’à 15.5 % at. [35], celle du silicium est d’environ 5 % at. [32] alors que celle du vanadium atteint 4.5 % at. [232] dans la phase binaire $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. Ces travaux ont déjà été présentés aux Tableaux 3.7 et 3.8 ainsi qu’à la sous-section 3.1.7 respectivement. Pour ce qui est de la solubilité du chrome et du nickel dans cette phase, le Tableau 5.5 liste les travaux l’ayant étudiée.

Tableau 5.5 Travaux relatifs aux données des limites de solubilité du chrome et du nickel dans la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$

Données de diagramme de phases			
Type	Méthodes expérimentales	Commentaires	Réf.
Solubilité du Cr	XRD, EPMA	1273 K	[250]
	XRD, EDAX/SEM, TEM	1273 K	[251]
	XRD, DTA, EDX, TEM, SEM	973 - 1433 K	[252]
	XRD, EPMA	1273 K	[253]
Solubilité du Ni	XRD, DTA, EPMA	1123 K	[254]
	XRD, EPMA	1323 K, 1223 K, 1023K	[255]
	XRD, EDX, SEM, EPMA	900 K, 1123 K	[256]

Les travaux cités ci-dessus rapportent une solubilité maximale de 6.5 % at. à 1273 K pour le chrome [252] et de 13.5 % at. à 1123 K pour le nickel [256]. L'ensemble de ces données sera utilisé afin de mieux modéliser la répartition de tous les éléments considérés dans cette phase et permet de proposer le modèle suivant : $(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Si})_{13}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{V})_4$. En effet, en plus des données expérimentales qui témoignent d'une solubilité du manganèse, du chrome, du nickel et du vanadium à une concentration d'aluminium constante dans la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, les rayons atomiques assez proches de ces éléments suggèrent raisonnablement leur substitution au fer. Similairement, le silicium se substitue plutôt à l'aluminium.

Pour compléter cette étude, des calculs *DFT* ont été effectués afin d'obtenir une valeur de l'enthalpie de formation et de la capacité calorifique des «*end-members*» $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ et Fe_{17} constituant la phase. Ainsi, il a été possible de fixer une valeur d'enthalpie de formation et d'optimiser les paramètres du C_p de cette phase en reproduisant les données expérimentales par un polynôme.

5.2.2 Al_6Mn

Jusqu'ici, la phase Al_6Mn est considérée comme un composé stœchiométrique. En effet, les études cristallographiques publiées par A. Kontio [257] et A.D.I. Nicol [258] ne rapportent pas la présence de lacunes dans le système binaire Al-Mn. Il s'agit donc d'un composé modélisé par deux sous-réseaux, l'un occupé par l'aluminium et de multiplicité six et le second occupé par le manganèse et de multiplicité un. L'importance de cette phase dans les alliages d'aluminium est aussi soulignée dans plusieurs travaux publiés antérieurement [245], [259] [260], [261].

Pour ce qui est de la solubilité des autres éléments dans cette phase, les études expérimentales sur les systèmes ternaires Al-Fe-Mn (sous-section 3.1.5) et Al-Si-Mn (sous-section 3.1.8) contiennent des données de diagramme de phases rapportant la substitution maximale du fer et du silicium dans la phase Al_6Mn . Des travaux expérimentaux sur les ternaires Al-Mn-Cr, Al-Mn-Ni et Al-Mn-V ont aussi été utilisés afin d'ajuster la solubilité du chrome, du nickel et du vanadium dans le composé en question. Un sommaire de ces travaux est présenté ci-dessous.

Tableau 5.6 Travaux relatifs aux solubilités limites du chrome et du nickel dans la phase Al₆Mn

Données de diagramme de phases			
Type	Méthodes expérimentales	Commentaires	Réf.
Solubilité du Cr	XRD, DTA, SEM, TEM	833 - 1283 K	[262]
	DTA, EDX, SEM	Liquidus/Solidus	[263]
	CALPHAD	Modélisation	[264]
Solubilité du Ni	XRD, DTA, SEM, TEM, SAED, EDX	893 - 973 K	[265]

Aucune section isotherme du système Al-Mn-V n'a pu être trouvée dans la littérature. Pour cette raison, la solubilité du vanadium dans la phase Al₆Mn ne sera pas modélisée. La solubilité du nickel dans cette phase est quasiment nulle comme le rapportent les travaux de S. Balanetskyy [265], alors que celle du chrome est inférieure à 1 % at. [262]. Considérant ces résultats ainsi que les travaux cités dans les sections 3.1.5 et 3.1.6, les substitutions proposées au modèle en sous-réseaux du composé Al₆Mn s'écrivent sous la forme (Al, Si)₆(Mn, Fe, Cr, Ni). La structure de cette phase est présentée ci-dessous.

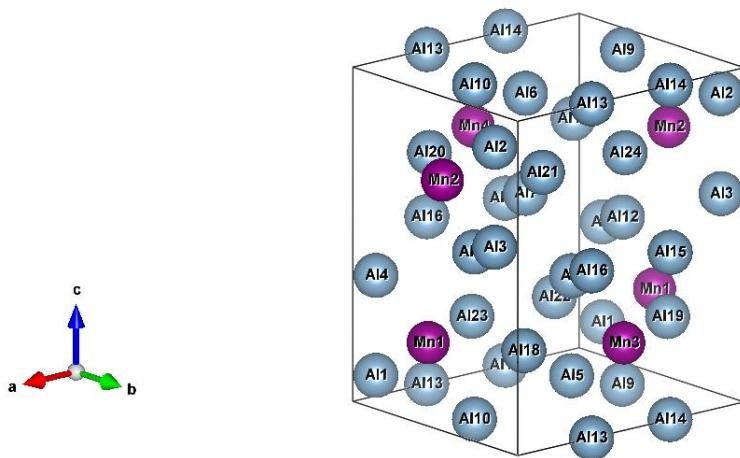


Figure 5.2 Structure de la maille primitive de la phase Al₆Mn [266] incluant les sites de l'aluminium (bleu) et les sites du manganèse (mauve)

5.2.3 Al₁₁Cr₂

Selon les calculs effectués, la phase Al₁₁Cr₂ semble apparaître lors de la solidification de certains alliages d'aluminium contenant le chrome. Pour cette raison, certains travaux qui traitent de cette phase intermétallique seront énumérés. La phase Al₁₁Cr₂ est souvent décrite comme étant un composé stœchiométrique [28, 169, 270]. Par contre, diverses études expérimentales lui attribuent un mince domaine d'homogénéité en composition ainsi qu'en température [271–273]. Y. Liang a pris en compte ces résultats lors de sa modélisation thermodynamique [164].

N'ayant pas d'études cristallographiques sur cette phase, elle sera modélisée comme étant un composé stœchiométrique dans le système binaire Al-Cr. Pour ce qui est de la solubilité maximale des autres éléments dans cette phase, elle atteint jusqu'à 5 % at. pour le fer [252], elle est d'environ 5 % at. également pour le silicium [274, 275], elle atteint jusqu'à 15 % at. de Mn [263] et finalement, peut atteindre jusqu'à 1 % at. pour le nickel [273]. Ces données sont utilisées pour modéliser la répartition du fer, du silicium, du chrome et du nickel dans la phase Al₁₁Cr₂. Cependant, la solubilité du vanadium ne sera pas considérée étant donné l'absence de travaux expérimentaux sur le système Al-Cr-V dans la région riche en aluminium. La visualisation des données expérimentales, des travaux cités plus haut, laisse proposer un modèle en sous-réseaux de la forme suivante : (Al, Si)₁₁(Cr, Fe, Mn, Ni)₂. En effet, considérant la proximité des rayons atomiques de l'aluminium avec celui du silicium ainsi que de celui du chrome avec ceux du fer, du manganèse et du nickel, les substitutions proposées sont tout à fait justifiées.

5.2.4 AlFeSi- α

L'article de A. Dinsdale [245] « *Understanding the Thermodynamics and Crystal Structure of Complex Fe Containing Intermetallic Phases Formed on Solidification of Aluminium Alloys* » traitant de la précipitation de diverses phases dont AlFeSi- α confirme son importance lors du refroidissement des alliages d'aluminium contenant du fer. D'autres articles [33, 223, 277–283] soulignant la formation de cette phase dans les alliages d'aluminium sont aussi disponibles dans la littérature. La structure de la phase Al_{7.4}Fe₂Si (AlFeSi- α) a été étudiée par R.N. Corby [281] et ce, par la technique « *Anomalous-Dispersion Methods* » (MAD). La structure ainsi que le résultat de l'affinement de ce travail sont présentés ci-dessous.

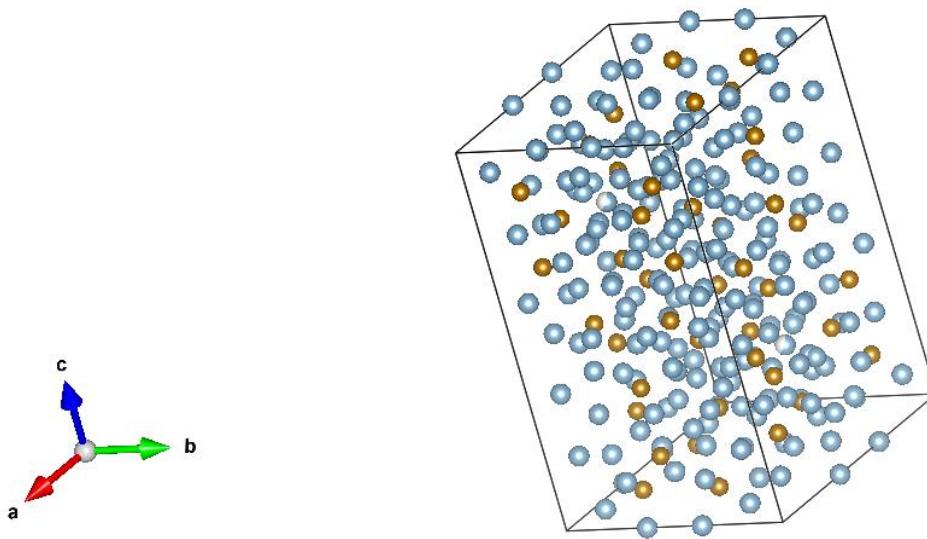


Figure 5.3 Structure de la maille primitive de la phase AlFeSi- α [281] incluant les sites de l'aluminium (bleu) et les sites du fer (doré)

Tableau 5.7 Occupation des sites cristallographiques de la phase AlFeSi- α [281]

Site	Symétrie	Occ.	Site	Symétrie	Occ.
Fe (1)	12(k)	0.99	Al (13)	12(k)	1
Fe (2)	12(k)	1	Al (14)	12(k)	1.05
Fe (3)	12(k)	1.03	Al (15)	12(k)	1
Fe (4)	6(h)	0.99	Al (16)	12(k)	1.02
Fe (5)	4(f)	1.01	Al (17)	12(k)	1
Al (6)	24(l)	1.01	Al (18)	6(h)	0.96
Al (7)	24(l)	0.99	Al (19)	6(h)	1
Al (8)	12(i)	0.99	Al (20)	6(h)	0.93
Al (9)	12(k)	1.01	Al (21)	6(h)	0.66
Al (10)	12(k)	1.01	Al (22)	5(h)	0.32
Al (11)	12(k)	1	Al (23)	2(c)	0.29
Al (12)	12(k)	0.97	-	-	-

Ayant des numéros atomiques consécutifs, l'auteur ne distingue pas les sites Al des sites Si. En revanche, il mentionne que, si un site entièrement occupé par l'aluminium correspond à une occupation de 1, un site entièrement occupé par le silicium correspondrait à une occupation de 1.02 [281]. Ceci laisse place à plusieurs propositions de modèle en sous-réseaux pour la description de cette phase ternaire. Le domaine d'homogénéité de cette phase dans le système ternaire Al-Fe-Si est aussi reporté dans certains travaux cités au Tableau 3.8.

Dans l'ancienne base de données la phase $\text{Al}_{7.4}\text{Fe}_2\text{Si}-\alpha$ était représentée par un modèle à quatre sous-réseaux de la forme suivante : $(\text{Al})_{34}(\text{Fe})_9(\text{Si})_5(\text{Al},\text{Si})_4$. Cependant, les informations publiées dans le *Pearson's handbook* [56] et extraites des travaux de R.N. Corby [281] stipulent que la phase est composée de deux types de sites cristallographiques, l'un essentiellement occupé par le fer et l'autre, mixte, est partiellement occupé par l'aluminium et le silicium. Ceci mène donc à la proposition d'un modèle à deux sous-réseaux, le premier contenant l'aluminium et le silicium afin de modéliser la substitution des deux éléments et le second contenant le fer. Leur multiplicité est inspirée de la multiplicité des positions de Wyckoff, également disponible dans le *Pearson's handbook* [56], ce qui donne le modèle $(\text{Al},\text{Si})_{100}(\text{Fe})_{23}$ qui a été proposé dans ce travail.

5.2.5 AlFeSi- β

Tout comme la phase AlFeSi- α , l'intermétallique AlFeSi- β est important pour l'industrie des alliages d'aluminium [33, 223, 277–283]. Cette phase ternaire du système Al-Fe-Si a été analysée par diffraction d'électrons et de rayons X dans le travail de C. Romming [282]. La structure ainsi que la symétrie et l'occupation des sites de cette phase sont présentées ci-dessous.

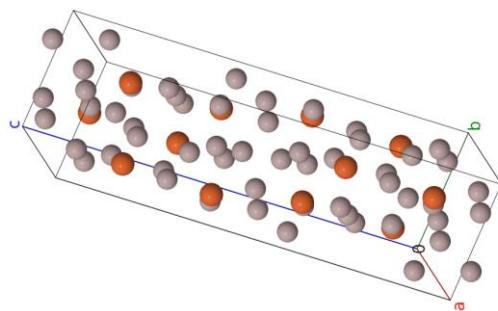


Figure 5.4 Structure de la maille primitive de la phase AlFeSi- β [285, 286] incluant les sites mixtes aluminium/silicium (gris) et les sites du fer (orange)

Tableau 5.8 Occupation des sites cristallographiques de la phase AlFeSi- β [249]

Site	Symétrie	Occ.	Site	Symétrie	Occ.
Fe (1)	8(f)	1	M (4)	8(f)	1
M (1)	4(c)	1	M (5)	8(f)	1
M (2)	8(f)	1	M (6)	8(f)	1
M (3)	8(f)	1	-	-	-

Dans cette phase, les sites M sont mixtes et peuvent être occupés par l'aluminium et par le silicium. Ces résultats permettent de proposer un modèle ne décrivant la phase qu'avec deux sous-réseaux, le premier substituant l'aluminium et le silicium dans un sous-réseau de multiplicité 44 et le second occupé par le fer et de multiplicité 8. Dans le cadre de ce travail, le modèle en sous-réseaux utilisé a été inspiré de celui utilisé dans l'ancienne base de données.

La distribution des différents éléments sur chaque sous-réseau pour la phase Al_{4.5}FeSi- β est restée inchangée par rapport à l'ancienne base de données, mais la multiplicité de ces sites a été modifiée afin de mieux reproduire les données expérimentales. En effet, la nouvelle description est (Al)₆₉(Fe)₁₅(Si)₆(Al,Si)₁₀ au lieu de (Al)₇₀(Fe)₁₅(Si)₆(Al,Si)₉. Cependant, ce modèle n'est pas tout à fait représentatif des données cristallographiques disponibles car C. Romming [282] confirme la présence d'un site occupé par le fer et de cinq sites occupés par l'aluminium et le silicium pour décrire la structure de la phase. Les multiplicités des positions de Wyckoff ne sont toutefois pas données ni dans son article ni dans le *Pearson's handbook* [56]; ce qui n'a pas permis de proposer un nouveau modèle plus descriptif des données expérimentales.

5.2.6 AlMnSi- α

Les calculs de refroidissement effectués (Tableaux 5.1 et 5.2.) démontrent que la phase α du système ternaire Al-Mn-Si apparaît lors de la solidification de certains alliages des séries 1000, 3000, 4000 et 8000 et ce, plus fréquemment lors des calculs hors équilibre. En effet, plusieurs

articles confirment la formation de cette phase dans les alliages rapidement solidifiés [221, 239, 248, 287–290].

La cristallographie de cette phase a fait l'objet de plusieurs études dont celles de M. Cooper [241] complémentée par les données présentées dans le «Pearson's Handbook» [249] ainsi que celle de K. Sugiyama [288] qui présente les résultats d'affinement de structure définissant l'occupation des sites de la structure de la phase α . L'ensemble des travaux cités ont permis de présenter la structure de la maille primitive [241] de la phase AlMnSi- α ainsi qu'un récapitulatif des multiplicités et des lettres de Wyckoff et du taux d'occupation des sites [252, 291].

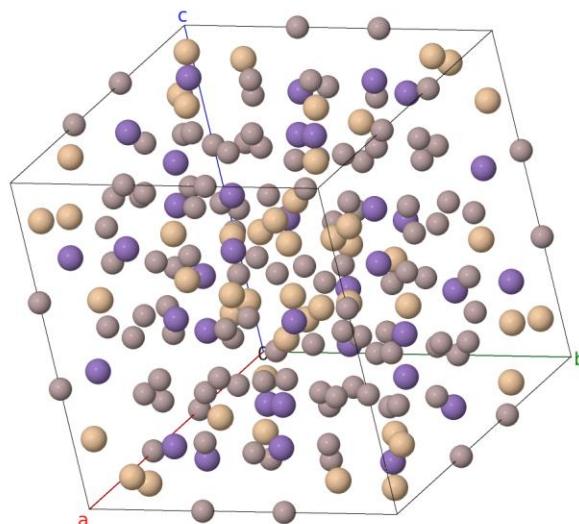


Figure 5.5 Structure de la maille primitive de la phase AlMnSi- α [291, 292] incluant les sites de l'aluminium (gris), les sites du silicium (beige) et ceux du manganèse (mauve)

Tableau 5.9 Occupation des sites cristallographiques de la phase AlMnSi- α

Site	Symétrie [249]	Occ. [249]	Al : Si (% at.) [249] [*]	Al : Si (% at.) [288]
Mn (1)	12(j)	1	-	-
Mn (2)	12(k)	1	-	-

Al (1)	6(<i>e</i>)	1	88 : 12	100 : 0
Al (2)	6(<i>f</i>)	1	88 : 12	100 : 0
Al (3)	6(<i>h</i>)	1	88 : 12	99 : 1
Al (4)	12(j)	1	88 : 12	65 : 35
Al (5)	12(<i>j</i>)	1	88 : 12	37 : 63
Al (6)	12(<i>k</i>)	1	88 : 12	100 : 0
Al (7)	12(<i>k</i>)	1	88 : 12	100 : 0
Al (9)	24(l)	1	88 : 12	100 : 0
Al (9)	24(<i>l</i>)	1	88 : 12	100 : 0

*À partir du travail de M. Cooper [241].

Encore une fois, le domaine d'homogénéité de cette phase dans le ternaire correspondant est dévoilé dans certains travaux expérimentaux présentés au Tableau 3.9. Le modèle en sous-réseaux utilisé pour décrire cette phase est listé au Tableau 6.2.

5.2.7 Al₃MnSi₂-τ₄

La phase τ₄ est généralement décrite comme une phase ternaire stœchiométrique car les données expérimentales disponibles ne lui attribuent pas un domaine d'homogénéité [34, 238, 240, 243]. De plus, aucune étude cristallographique complète identifiant les positions de Wyckoff de la structure de cette phase n'a été trouvée dans la littérature. Pour ces raisons, ce composé sera décrit en fonction des données de diagramme de phases disponibles et présentées au Tableau 3.9.

CHAPITRE 6 RÉSULTATS

Le chapitre suivant présente un condensé du fruit des deux années de travail effectuées dans le cadre de ce projet de maîtrise. En premier lieu, une liste complète de tous les nouveaux paramètres thermodynamiques obtenus dans ce projet y est présentée. En second lieu, tous les changements apportés à la description cristallographique et thermodynamique de plusieurs solutions solides intermétalliques ainsi que des améliorations qui en découlent y sont discutés.

6.1 Les nouveaux paramètres de la base de données thermodynamique

Premièrement, le Tableau 6.1 présente les nouvelles descriptions thermodynamiques des «*end-members*» qui ont été étudiés par *DFT*. En effet, ces calculs ont permis d'obtenir des valeurs assez précises de l'enthalpie de formation de chacun des composés qui ont été repris à $\pm 1\text{kJ}$ afin de reproduire le mieux possible les données expérimentales de diagramme de phases disponibles. La capacité calorifique des phases du système Al-Fe a été optimisée à partir des données expérimentales [76, 78], alors que celle des composés Al₆Mn et Al₁₂Mn du système Al-Mn a été optimisée à partir des valeurs obtenues par *DFT*.

Tableau 6.1 Nouvelles descriptions énergétiques des fonctions des «*end-members*» des phases Al₁₃Fe₄, Al₅Fe₂, Al₂Fe, Al₆Mn et Al₁₂Mn

<i>End Member</i>	$C_p(T) = A + BT + CT^2 + DT^2 + ET^3$ (J.K ⁻¹ .g-at ⁻¹)					ΔH_0	S^{298}
	<i>A</i>	<i>B.10³</i>	<i>C.10⁻⁵</i>	<i>D.10⁶</i>	<i>E.10⁹</i>	(kJ.g-at ⁻¹)	(J.K ⁻¹ .g-at ⁻¹)
Al₁₃Fe₄	20.23	19.35	-1.6200	-19.611	8.7191	-31.84	22.600
Al₁₄Fe₅	14.32	41.90	0	-48.592	21.899	-27.590	18.600
Al₁₂Fe₇	14.32	41.90	0	-48.592	21.899	-29.766	23.000

Al₁₂Fe₄	8.85	51.16	0	-54.49	19.96	-32.246	21.837
Al₈Fe₄	13.54	41.09	0	-40.677	15.52	-33.034	23.498
Al₁₂Mn	23.667	8.31	-2.0782	1.1427	0	-9.23	25.095
Al₆Mn	23.99	6.72	-2.1294	0.9642	0	-16.48	23.349

La description énergétique des «*end-members*» ci-dessus a été utilisée directement en tant que fonction dans le module «*Solution*» lors de la construction des modèles de solutions solides associées permettant de décrire les solubilités dans les systèmes ternaires. Ainsi, au Tableau 6.2, lorsqu'une énergie de Gibbs est décrite à partir de l'un des «*end-members*» **écrit en gras**, de la première colonne du Tableau 6.1, cela signifie que c'est la fonction correspondante qui est utilisée.

Tableau 6.2 Nouveaux paramètres introduits dans la base de données thermodynamique du système Al-Si-Fe-Mn-(Cr-Ni-V) pour les différentes phases solides et liquide d'intérêt

Liquide	(Al, Si, Fe, Mn, Cr, Ni, V)(Va)	Réf.
$Z_{Al-Fe}^{Al} = Z_{Al-Fe}^{Fe} = 6$		
$\Delta g_{Al,Fe;Va} = -20292.4 + 3.3472T + (-10460 + 4.184T)X_{AlAl}$ $+ (-1673.6 - 1.26T)X_{FeFe} + (-3500)X_{AlAl}^5 + (-1046)X_{FeFe}^2$		
$Z_{Al-Cr}^{Al} = Z_{Al-Cr}^{Cr} = 6$		
$\Delta g_{Al,Cr;Va} = -5950 - 5T + (-3700 - 5T)X_{AlAl} + (-500)X_{CrCr}$ $+ (-9350 + 10T)X_{AlAl}^2$		
$Z_{Al-Ni}^{Al} = Z_{Al-Ni}^{Ni} = 12$		
$\Delta g_{Al,Ni;Va} = -26500 + 1.8T + (-2683.8 + 6.556T)X_{AlAl} + (1500 + 1.1T)X_{NiNi}$ $+ (-1900 + 2.8T)X_{NiNi}^3 + (-70000)X_{AlAl}X_{NiNi}$ $+ (-900000)X_{AlAl}^2X_{NiNi}^2 + (-220000)X_{AlAl}^2X_{NiNi}$		
$Z_{Al-V}^{Al} = 2, Z_{Al-V}^V = 8$		

$$\Delta g_{Al,V:Va} = -14908.333 + 3T + (-845 - 15T)X_{VV} + (-6000 + 7T)X_{VV}^2$$

$$^0G_{Al:Al} = 17GHSERAL + 196979$$

$$^0G_{Al:Fe} = 17(Al_{13}Fe_4)$$

$$^0G_{Al:Mn} = 13GHSERAL + 4GHSERMN - 361996 + 102T$$

$$^0G_{Fe:Al} = 13GHSERFE + 4GHSERAL + 1871598$$

$$^0G_{Fe:Fe} = 17GHSERFE + 475337$$

$$^0G_{Fe;Mn} = 13GHSERFE + 4GHSERMN - 50000$$

$$^0G_{Si:AI} = 13GHSERSI + 4GHSERAL + 100000$$

$$^0G_{Si\cdot Fe} = 13GHSERSI + 4GHSERFE$$

$$^0G_{Si\cdot Mn} = 13GHSERSI + 4GHSERMN$$

$$^0G_{AI.V} = 13GHSERAL + 4GHSERV - 330000$$

$$^0G_{Eg,V} = 13GHSERFE + 4GHSERV$$

$$^0G_{Si,V} \equiv 13GHSERSI + 4GHSERV$$

$$^0G_{41,ni} \equiv 13GHSERAL + 4GHSERNI - 801793.72 + 224.21T$$

$${}^0G_{44;cr} \equiv 13GHSERAL + 4GHSERCR - 39700.53 - 187.16T$$

$$^0L_{AE_1E_2} = -840000$$

$$^{Fe}L_{\text{AE-E}} = -900000$$

$$^{Mn}I_{(111)E-M} \equiv -650000 = 20T$$

$$^0L_{\text{A.L.P.},\nu} \equiv 1100000$$

$${}^0L_{\mu_1 \mu_2} = 100000$$

$$^1L_{\pm} = -158320 - 160T$$

Al-Fe-V system

$$^0G_{H_1 \times H_2} = 12(Al_2Fe_3)$$

$$^0C = 16(Al - Fe)$$

$$^0G_{\text{obs}} = 8GHSER4I + 4GHSERV - 180000$$

⁰C = -12CHSERAL + 4CHSERV 200000

${}^0L_{Al:Fe:Al,Va} = - 40576 + 60.576T$		
${}^1L_{Al:Fe:Al,Va} = 15000$		
Al ₂ Fe	(Al) ₁₂ (Fe) ₅ (Al, Fe) ₄	[58]
${}^0G_{Al:Fe:Al} = 19(Al_{14}Fe_5)$		
${}^0G_{Al:Fe:Fe} = 19(Al_{12}Fe_7)$		
${}^0L_{Al:Fe:Al,Fe} = - 379513.2544$		
${}^1L_{Al:Fe:Al,Fe} = 500000$		
Al ₁₂ Mn	(Al) ₁₂ (Mn)	
${}^0G_{Al:Mn} = 13(Al_{12}Mn)$		
Al ₆ Mn	(Al) ₆ (Mn, Fe, Cr)	
${}^0G_{Al:Mn} = 7(Al_6Mn)$		
${}^0G_{Al:Fe} = 6GHSERAL + GHSERFE - 121779.5 + 14T$		
${}^0G_{Al:Cr} = 6GHSERAL - GHSERCR - 82000$		
Al ₁₁ Cr ₂	(Al, Si, Fe) ₁₁ (Cr, Mn, Ni) ₂	
${}^0G_{Al:Cr} = 11GHSERAL + 2GHSERCR - 195000 + 14.9T$		
${}^0G_{Al:Mn} = 11GHSERAL + 2GHSERMN - 218004.16 + 70.83T$		
${}^0G_{Si:Cr} = 11GHSERSI + 2MGBCCR + 911100 - 700T$		
${}^0G_{Fe:Cr} = 11GHSERFE + 2GHSERCR + 60000$		
${}^0G_{Al:Ni} = 11GHSERAL + 2GHSERNI - 260000$		
${}^0L_{Al,Fe:Cr} = - 800000$		
${}^1L_{Al,Fe:Cr} = - 100000$		
λ -AlFeMn	(Al) ₉₉ (Mn, Fe) ₂₃	[290]
${}^0G_{Al:Mn} = 99GHSERAL + 23GHSERMN - 2550840 + 879T$		
${}^0G_{Al:Fe} = 99GHSERAL + 23GHSERFE - 2400577.77 + 155.55T$		*
φ -AlFeMn	(Al) _{0.7} (Al, Mn) _{0.15} (Mn, Fe) _{0.15}	[207]
${}^0G_{Al:Al:Mn} = 0.85GHSERAL + 0.15GHSERMN - 14614 + 5.19T$		
${}^0G_{Al:Mn:Mn} = 0.7GHSERAL + 0.3GHSERMN - 21647 + 7.84T$		

${}^0G_{Al:Mn:Fe} = 0.7GHSERAL + 0.15GHSERMN + 0.15GHSERFE - 17406 - T$	*
${}^0G_{Al:Al:Fe} = 0.85GHSERAL + 0.15GHSERFE - 14512 - 0.56T$	*
${}^0L_{Al:Al,Mn:Mn} = - 15655 + 4.77T$	
${}^0L_{Al:Al,Mn:Fe} = 3045 - 4.1T$	
${}^1L_{Al:Al,Mn:Fe} = - 11570 + 21.4T$	
${}^0L_{Al:Al:Mn,Fe} = - 3254 + 1.97T$	
${}^0L_{Al:Mn:Mn,Fe} = - 2087 - 4.45T$	
${}^0L_{Al:Al,Mn:Mn,Fe} = - 47120 + 44.7T$	
$\xi\text{-AlFeMn}$	(Al) ₄ (Mn,Fe) [207]
${}^0G_{Al:Mn} = 4GHSERAL + GHSERMN - 106000 + 35T$	*
${}^0G_{Al:Fe} = 4GHSERAL + GHSERFE - 110333 + 24T$	*
${}^0L_{Al:Mn,Fe} = - 6240 - 20T$	*
$\tau_9\text{-AlMnSi}$	(Al) _{0.6087} (Mn) _{0.1739} (Al,Si) _{0.2174} [240]
${}^0G_{Al:Mn:Al} = 0.8261GHSERAL + 0.1739GHSERMN - 17986.66 + 6.66T$	*
${}^0G_{Al:Mn:Si} = 0.6087GHSERAL + 0.2174GHSERSI + 0.1739GHSERMN + Al_{14}Mn_4Si$	
${}^0L_{Al:Mn:Al, Si} = - 1334.7 - 6.05581T$	*
$\tau_8\text{-AlMnSi}$	(Mn,Va) _{0.2143} (Mn,Va) _{0.0714} (Al) _{0.4286} (Al,Si) _{0.2143} (Al,Si) _{0.0714} [240]
${}^0G_{Va:Va:Al:Al} = 0.7143GHSERAL + 5000$	
${}^0G_{Va:Va:Al:Si:Si} = 0.2857GHSERSI + 0.4286GHSERAL + 5000$	
${}^0G_{Va:Va:Al:Al:Si} = 0.0714GHSERSI + 0.6429GHSERAL + 500$	
${}^0G_{Mn:Va:Al:Al:Al} = 0.2143GHSERMN + 0.7143GHSERAL - 22701.33 + 9.33T$	*
${}^0G_{Mn:Mn:Al:Al:Al} = 0.2857GHSERMN + 0.7143GHSERAL - 25106.33 + 9.33T$	*
${}^0G_{Mn:Va:Al:Al:Si} = 0.2143GHSERMN + 0.0714GHSERSI + 0.6429GHSERAL - 17262$	*
${}^0G_{Mn:Mn:Al:Al:Si} = 0.2857GHSERMN + 0.0714GHSERSI + 0.6429GHSERAL - 19761$	*
${}^0G_{Mn:Va:Al:Si:Si} = 0.2143GHSERMN + 0.2857GHSERSI + 0.4286GHSERAL - 24733 + 10T$	*
${}^0G_{Mn:Mn:Al:Si:Si} = 0.2857GHSERMN + 0.2857GHSERSI + 0.4286GHSERAL - 29803 - 10T$	*
${}^0G_{Va:Va:Al:Si:Al} = 0.2143GHSERSI + 0.5GHSERAL + 9500$	*

${}^0G_{Va:Mn:Al:Al:Al} = 0.0714GHSERMN + 0.7143GHSERAL + 4495$	*	
${}^0G_{Va:Mn:Al:Si:Si} = 0.0714GHSERMN + 0.2857GHSERSI + 0.4286GHSERAL + 2930$		
${}^0G_{Mn:Va:Al:Si:Al} = 0.2143GHSERMN + 0.2143GHSERSI + 0.5GHSERAL - 1961$	*	
${}^0G_{Mn:Mn:Al:Si:Al} = 0.2857GHSERMN + 0.2143GHSERSI + 0.5GHSERAL - 3000$	*	
${}^0G_{Va:Mn:Al:Al:Si} = 0.0714GHSERMN + 0.0714GHSERSI + 0.6429GHSERAL + 1001$		
${}^0G_{Va:Mn:Al:Si:Al} = 0.0714GHSERMN + 0.2143GHSERSI + 0.5GHSERAL + 8494$	*	
${}^0L_{Mn:Va:Al:Al:Si:Si} = -3003$		
${}^0L_{Mn:Va:Al:Al:Si:Al} = -3003$		
${}^0L_{Mn:Va,Mn:Al:Al:Si} = -1500$	*	
${}^0L_{Va:Va,Mn:Al:Al:Si} = -1500$	*	
${}^0L_{Mn:Mn:Al:Al:Si:Al} = -3003$	*	
${}^0L_{Mn:Mn:Al:Al:Si:Al} = -3000$	*	
τ4-AlMnSi	(Al) _{0.5} (Mn) _{0.1666} (Si) _{0.3334}	
	[240]	
${}^0G_{Al:Mn:Si} = 0.5GHSERAL + 0.1666GHSERMN + 0.3334GHSERSI - 17859 + 2.4T$		
τ₁₁-AlFeSi	(Al) _{63.5} (Fe) ₂₆ (Si) _{10.5}	
${}^0G_{Al:Fe:Si} = 63.5GHSERAL + 26GHSERFE + 10.5GHSERSI - 2661000$		
τ₁₀-AlFeSi	(Al) _{59.5} (Fe) ₂₅ (Si) _{15.5}	
${}^0G_{Al:Fe:Si} = 59.5GHSERAL + 25GHSERFE + 15.5GHSERSI - 3252500 + 600T$		
τ₆-AlFeSi	(Al) ₆₉ (Fe) ₁₅ (Si) ₆ (Al, Si) ₁₀	Vlab
${}^0G_{Al:Fe:Si:Si} = 69GHSERAL + 15GHSERFE + 16GHSERSI - 2267728 + 610.86T$		
${}^0G_{Al:Fe:Si:Al} = 79GHSERAL + 15GHSERFE + 6GHSERSI - 1464400 + 610.86T$		
τ₅-AlFeSi	(Al, Si) ₁₀₀ (Fe) ₂₃	
${}^0G_{Al:Fe} = 100GHSERAL + 23GHSERFE - 3024048 + 576T$		
${}^0G_{Si:Fe} = 23GHSERFE + 100GHSERSI + 900000$		
${}^0L_{Al, Si:Fe} = -6851300 + 4800T$		
τ₄-AlFeSi	(Al, Si) ₅ (Fe)	
${}^0G_{Al:Fe} = 5GHSERAL + GHSERFE - 99172 + 24T$		

${}^0G_{Si:Fe} = 5GHSERSI + GHSERFE - 32004 + 48T$	
${}^0L_{Al,Si:Fe} = - 199900$	
$\tau_3\text{-AlFeSi}$	(Al,Si) ₃ (Fe)
${}^0G_{Al:Fe} = 3GHSERAL + GHSERFE - 134612 + 44T$	
${}^0G_{Si:Fe} = 3GHSERSI + GHSERFE + 16000$	
${}^0L_{Al,Si:Fe} = - 151240$	
$\tau_2\text{-AlFeSi}$	(Al,Si) ₄ (Fe)
${}^0G_{Al:Fe} = 4GHSERAL + GHSERFE - 128573.2 + 28.4T$	
${}^0G_{Si:Fe} = 4GHSERSI + GHSERFE - 34504 + 48T$	
${}^0L_{Al,Si:Fe} = - 121000$	

* Les paramètres ayant un astérix sont inspirés des références correspondantes.

Il est à noter que par défaut, l'énergie de Gibbs des «*end-members*» manquants des phases tabulées ci-dessus (Tableau 6.2), est fixée à zéro.

6.2 Les intermétalliques du système binaire Al-Fe

Tout d'abord, l'une des phases les plus importantes du système Al-Fe-Si-Mn(Cr-Ni-V), l'intermétallique Al₁₃Fe₄, a été ré-optimisée. L'ajustement fin de l'énergie libre de Gibbs de cette phase affectant les équilibres faisant intervenir les phases intermétalliques Al₅Fe₂ et Al₂Fe avoisinantes, ces deux dernières ont donc aussi été ré-optimisées et les détails correspondants sont présentés dans cette sous-section.

6.2.1 Al₁₃Fe₄

Pour commencer, la Figure 6.1 présente la capacité calorifique de la phase Al₁₃Fe₄ obtenue dans le cadre de ce travail, comparée aux données expérimentales [76, 78], à l'approximation *Kopp-Neumann* (ancienne base de données) ainsi qu'à des calculs *DFT*.

La capacité calorifique obtenue avec la nouvelle base de données reproduit très acceptablement les données expérimentales disponibles dans la littérature et apporte une amélioration significative par rapport à l'ancienne base de données.

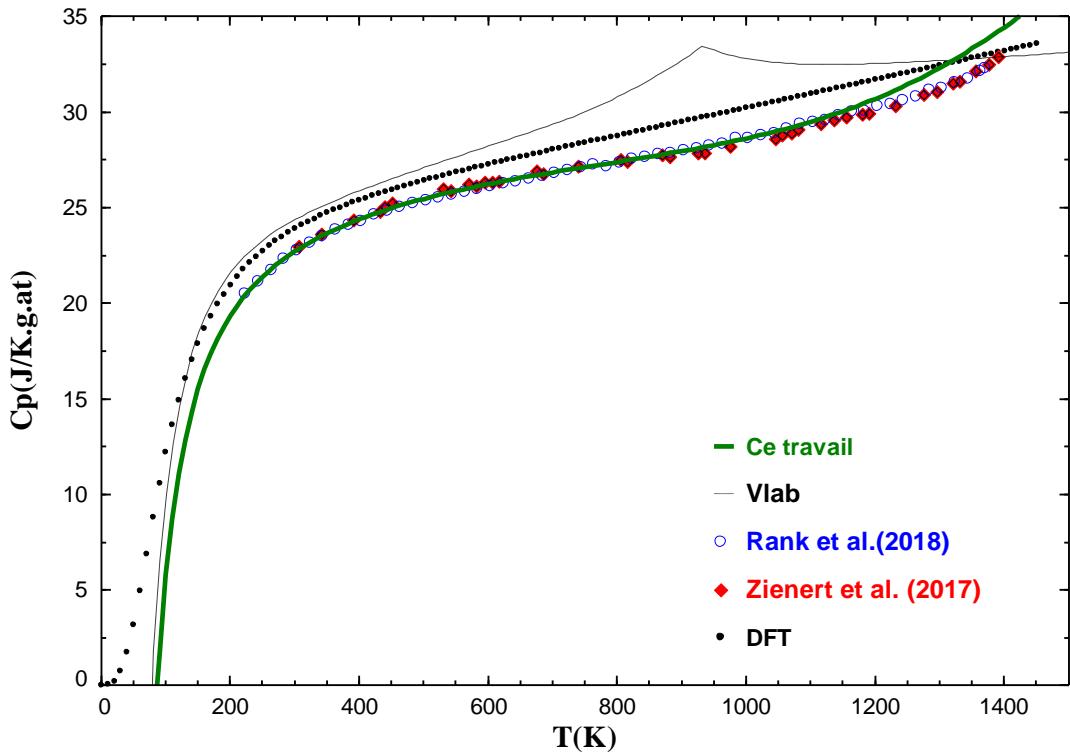


Figure 6.1 Superposition des courbes de l'évolution du C_p en fonction de la température pour la phase Al₁₃Fe₄ obtenue avec la nouvelle base de données (ligne pleine), avec l'ancienne base de données *Vlab* (ligne discontinue) et avec les données obtenues expérimentalement et par *DFT* (symboles)

En effet, la capacité calorifique modélisée dans l'ancienne base de données présente une transition ordre/désordre (ferromagnétique/paramagnétique) aux alentours de 930K alors que les mesures expérimentales ainsi que les calculs *DFT* ont montré que ce composé n'est pas magnétique. Le régime exponentiel débutant à 1100K rapporté par les données expérimentales et représentant la formation des lacunes thermiques est aussi reproduit par le nouveau modèle proposé.

La validité des calculs *DFT*, présentant moins de 2 J/K.g.at d'écart par rapport aux données expérimentales est aussi à souligner. En effet, un calcul approximatif de l'erreur à diverses températures la situe entre 4.5 et 5.5 %. Les données expérimentales extraites proviennent des travaux de T. Zienert [58] qui a mesuré par DSC la capacité calorifique de ces trois phases à partir d'échantillons préparés avec des métaux purs (Al 99.999 % pds., Fe 99.995 % pds.) fusionnés

dans un four à induction, refroidis dans des moules en cuivre, réchauffés à 1273K, maintenus 2h à cette température, refroidis à température ambiante, coupés en petits disques et analysés par *SEM/EDX* et *SEM/EBSD* [68]. M.Rank [70] a publié, dans un article très récent, les résultats de ses mesures *DSC* présentant la capacité calorifique des trois phases intermétalliques en fonction de la température. Ses échantillons ont été préparés à partir d'éléments purs à 99.99 % pds portés à fusion dans des contenants en cuivre et dans un four à arc et ce, à trois reprises, garantissant ainsi une meilleure homogénéité. Les échantillons, recuits à 1173K et 1273K pendant 168h, scellés et refroidis, ont été coupés en disques pour la caractérisation par *XRD*, *ICP-OES* et *SEM* ou broyés en poudre pour l'analyse *DSC*.

Après avoir fixé les paramètres de cette phase dans le système binaire Al-Fe, il a fallu reproduire la solubilité expérimentale des autres éléments (Si, Mn, Cr, Ni et V). Les sections isothermes présentées dans les pages qui suivent illustrent les améliorations apportées à la description de diverses phases binaires d'intérêt.

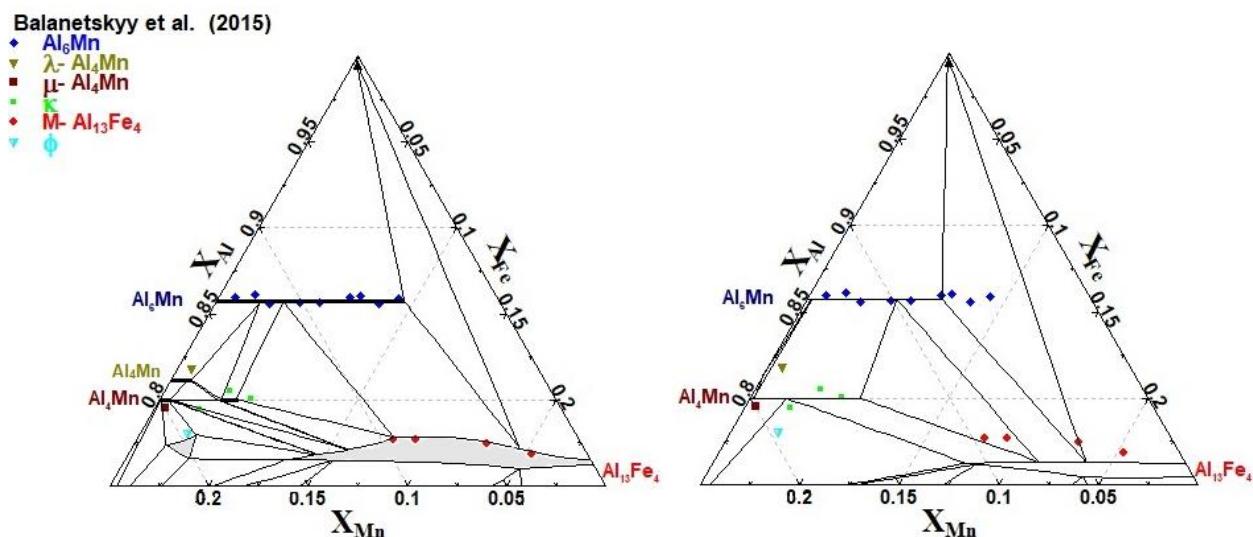


Figure 6.2 Section isotherme Al-Fe-Mn à 923.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

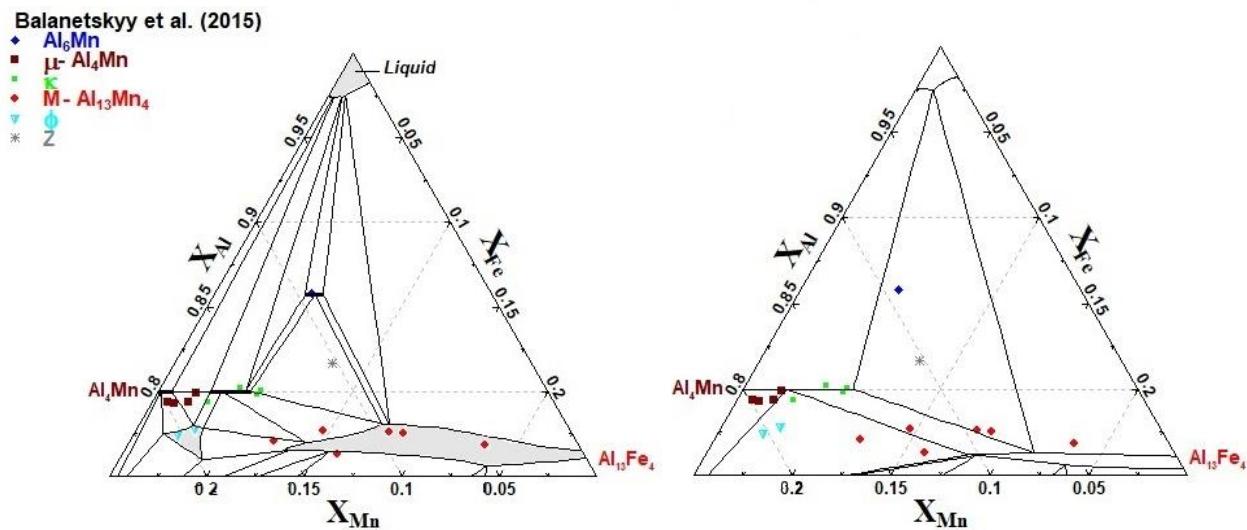


Figure 6.3 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1013.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

La phase Al₁₃Fe₄, décrite par le modèle en sous-réseaux (Al, Fe, Si)₁₃(Al, Fe, Mn, Cr, Ni, V)₄, a été modélisée en imposant une énergie de Gibbs assez négative au «end-member» Al₁₃Mn₄ permettant de reproduire la solubilité de la phase dans le ternaire et en ajoutant des interactions permettant de reproduire le domaine de stabilité rapporté par les données expérimentales.

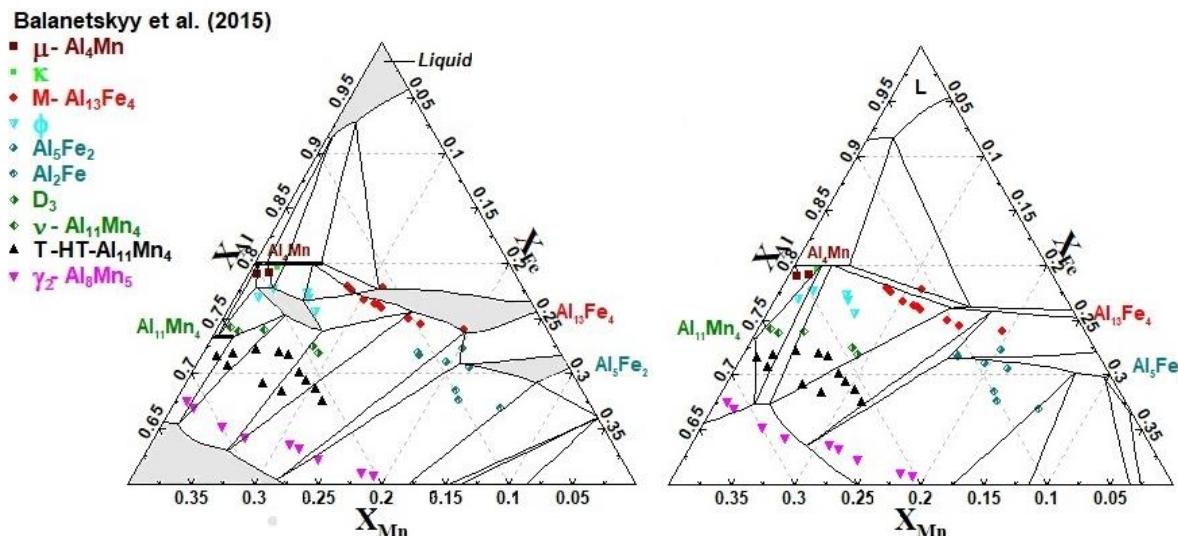


Figure 6.4 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1148.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

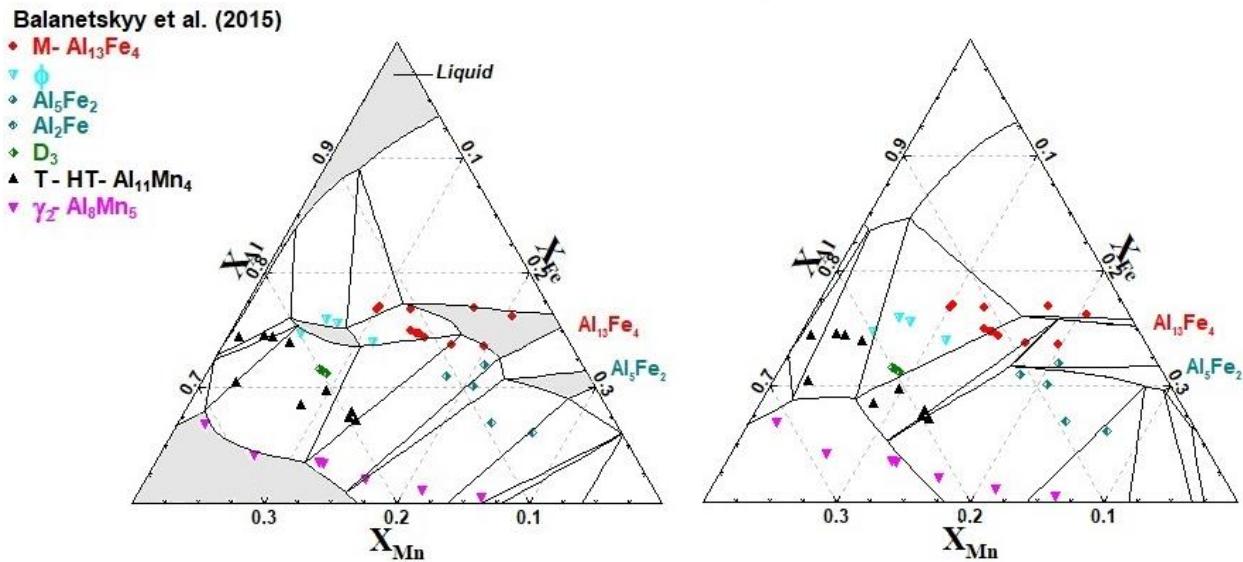


Figure 6.5 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1223.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

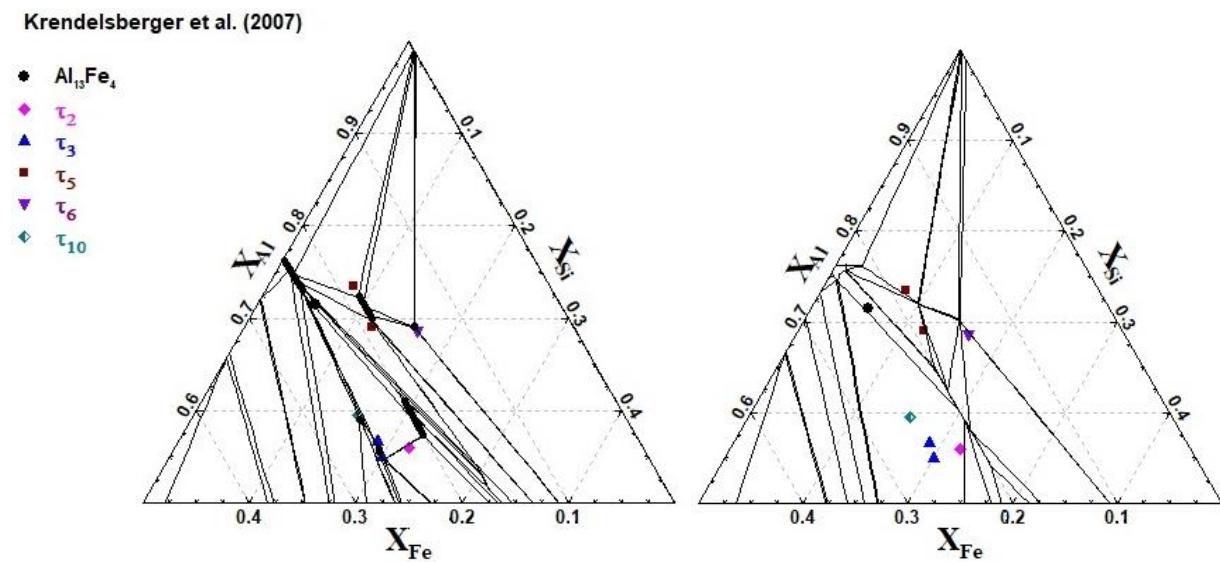


Figure 6.6 Section isotherme Al-Fe-Si à 823.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

La Figure 6.6 illustre les ajouts apportés à la base de données et il est ainsi possible d'observer les améliorations qui en résultent. La solubilité de la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ a aussi été corrigée en ajoutant deux termes d'interactions entre les «*end-members*» $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ et $\text{Si}_{13}\text{Fe}_4$. En effet, en plus d'un paramètre d'excès d'ordre 0, un autre paramètre d'ordre 1 a été rajouté afin d'assurer une certaine asymétrie permettant de ne stabiliser la phase que dans la région proche du «*end-member*» $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$.

Martin et al. (2011)

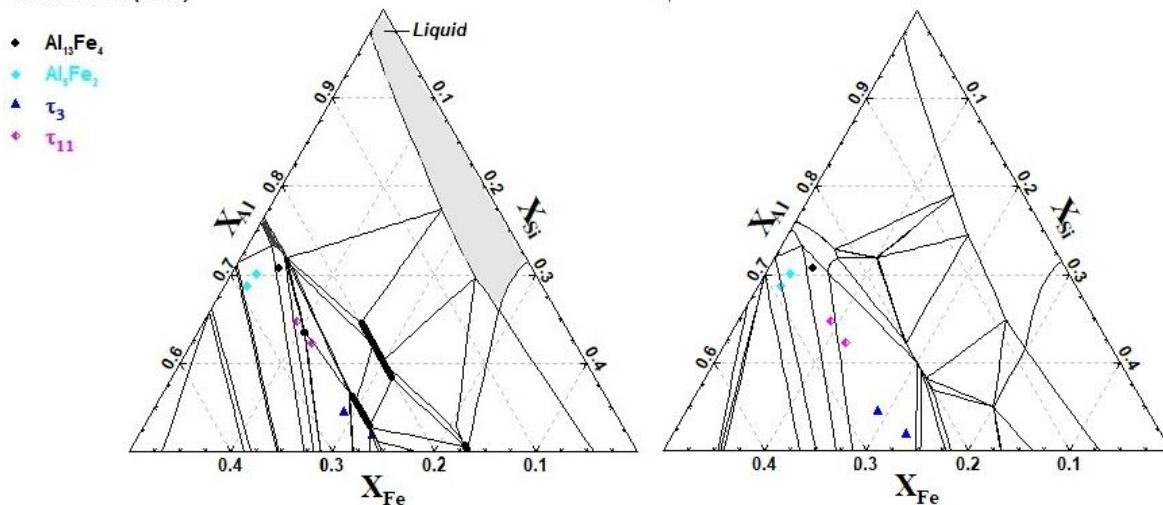


Figure 6.7 Section isotherme Al-Fe-Si à 1073.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

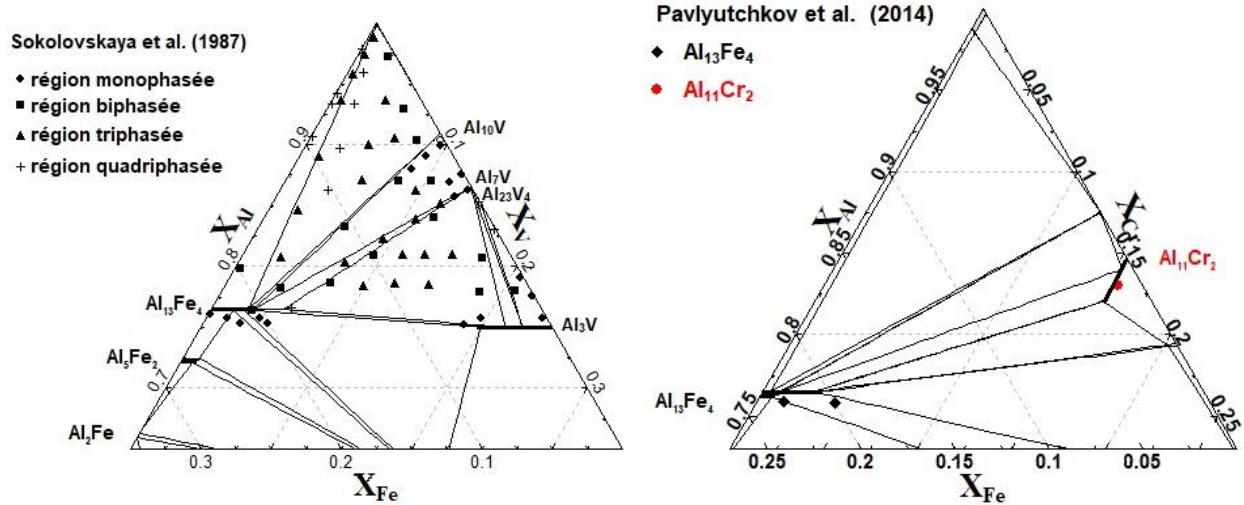


Figure 6.8 Sections isothermes Al-Fe-V à 773.15K et 1 atm (à gauche) et Al-Fe-Cr à 973.15 K et 1 atm (à droite) avec la modélisation de ce travail

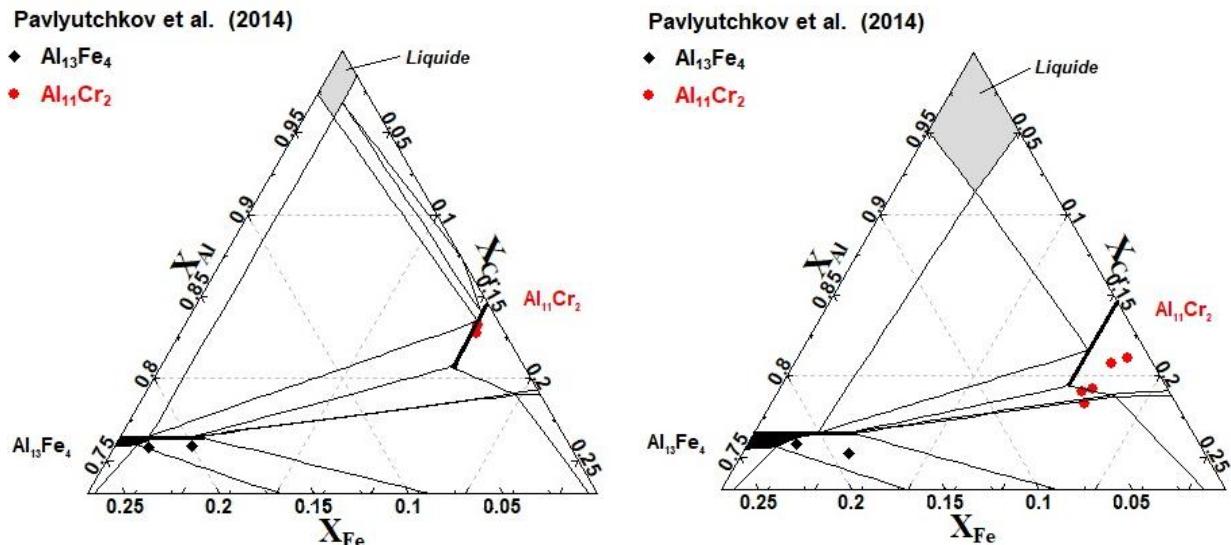


Figure 6.9 Section isotherme Al-Fe-Cr à 1073.15K et à 1173.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail

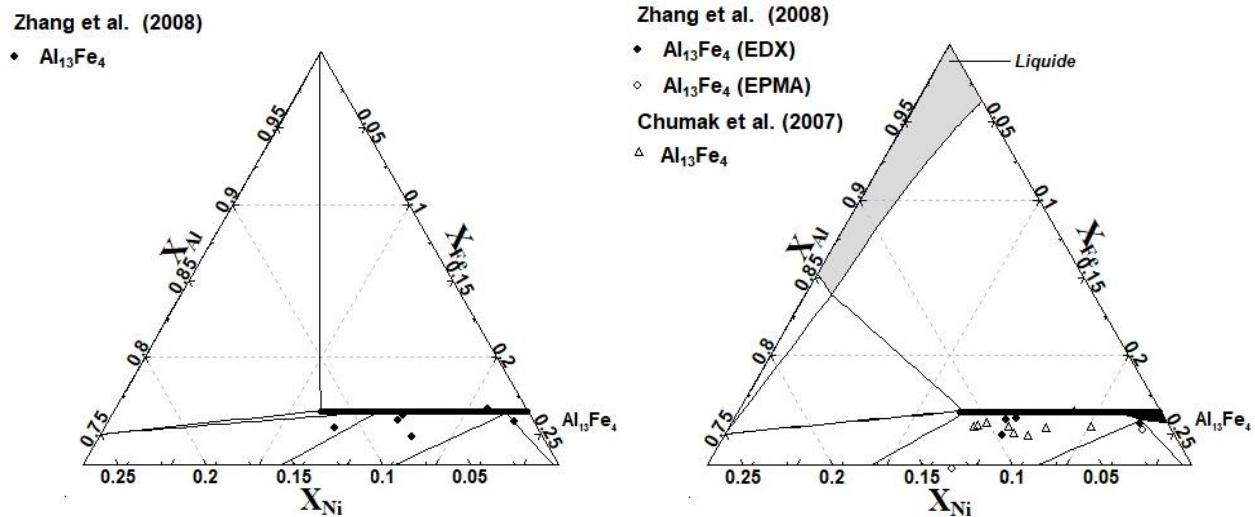


Figure 6.10 Section isotherme Al-Fe-Ni à 900K (à gauche) et à 1123.15K (à droite) et 1 atm avec la modélisation de ce travail

De façon similaire, la solubilité du vanadium, du chrome et du nickel a été ajustée en stabilisant les «*end-members*» Al₁₃V₄, Al₁₃Cr₄ et Al₁₄Ni₄.

6.2.2 Al₅Fe₂

Pour ce qui est de la phase Al₅Fe₂, elle a jusqu'à récemment été considérée comme un composé stœchiométrique avec le modèle (Al)₅(Fe)₂, mais certains auteurs lui ont trouvé un certain domaine d'homogénéité grâce à diverses mesures expérimentales [59, 67, 68]. Il a donc été important de revoir la cristallographie de la phase afin de mieux la décrire. Tout d'abord, U.Burkhardt [291] a publié ses résultats d'affinement Rietveld qui proposent la présence d'un site occupé par le fer et trois sites occupés par de l'aluminium, dont deux , soit les sites Al(2) et Al(3), qui sont occupés à 32% et à 24% respectivement. Ces échantillons étudiés par XRD ont été préparés à partir d'éléments purs à 99.999 %pds, fondus dans un four à arc et recuits à 1120K durant deux jours. Cette étude a permis de proposer en premier lieu le modèle à quatre sous-réseaux suivant : (Al)₈(Fe)₄(Al,Va)₄(Al,Va)₈ qui a été simplifié en combinant les deux derniers sous-réseaux et exprimé de la façon suivante : (Al)₈(Fe)₄(Al,Va)₁₂. Ne permettant pas de reproduire simultanément le domaine d'homogénéité de la phase et l'équilibre entre la phase Al₁₃Fe₄ et la phase FCC, la multiplicité du dernier sous-réseau a été réduite de moitié pour donner lieu au modèle

communément accepté $(Al)_8(Fe)_4(Al, Va)_4$ [58]. C'est d'ailleurs le modèle utilisé dans la base de données *Vlab* et qui permet de décrire acceptablement les données expérimentales recueillies.

De plus, des études récentes dévoilent des transitions ordre/désordre à plus basse température ainsi qu'une structure cristallographique plus complexe pour la phase Al_5Fe_2 . En effet, N.L. Okamoto [292] a découvert, entre 673.15K et 573.15K, une première transition ordre/désordre entre 72.7 % at. et 73.3 % at. respectivement. Ce résultat est aussi confirmé par le travail de H. Becker [293]. Ce dernier a approfondi son analyse et a publié un autre article plus récent sur cet intermétallique [294] où il confirme la présence de trois autres allotropes ordonnés de la phase Al_5Fe_2 totalisant ainsi quatre phases symbolisées η' , η'' , η''' et η^m . Ces nouvelles informations ont été prises en compte afin d'entamer une campagne de simulation *DFT* et de déterminer l'enthalpie de formation de ces quatre phases ordonnées. La complexité de la structure de la phase suggère d'attendre la disponibilité d'une étude cristallographique complète plus poussée pour terminer ce travail. Pour cette raison, le modèle en sous-réseaux n'a pas été changé par rapport à ce qui était utilisé dans l'ancienne base de données, soit : $(Al)_8(Fe)_4(Al, Va)_4$. Cependant, l'expression du C_p ainsi que les paramètres de cette phase ont été revus pour essayer de mieux reproduire les données thermodynamiques et de diagramme de phases disponibles. La courbe du C_p en fonction de la température obtenue par différentes sources est présentée dans la figure ci-dessous (Figure 6.11).

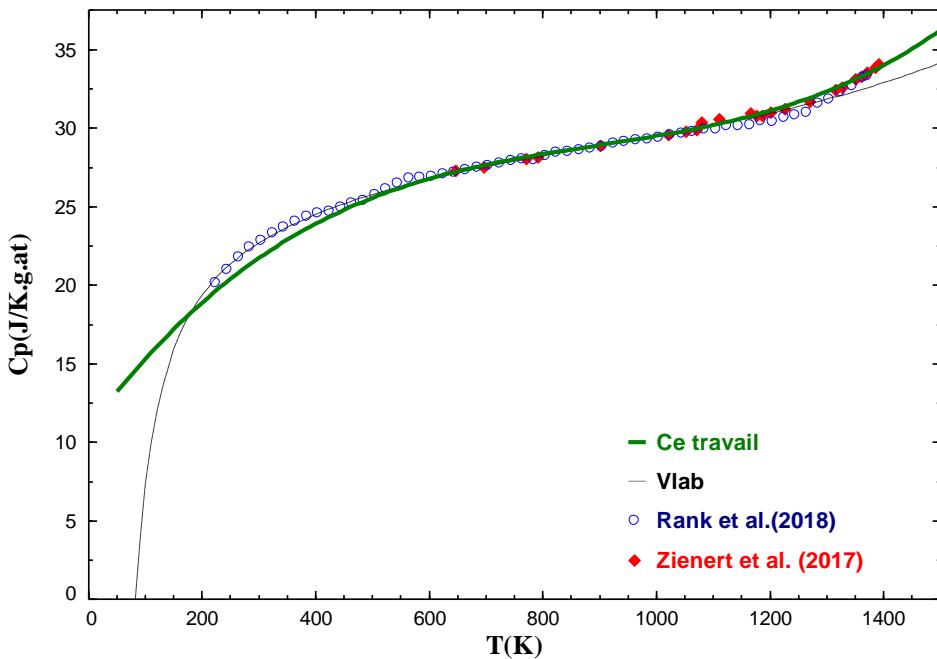


Figure 6.11 Superposition des courbes de l'évolution du C_p en fonction de la température pour la phase Al_5Fe_2 obtenue avec la nouvelle base de données (ligne pleine), avec l'ancienne base de données *Vlab* (ligne discontinue) et avec les données obtenues expérimentalement et par *DFT* (symboles)

La courbe obtenue avec la base de données *Vlab* est en bon accord avec les données expérimentales alors que la courbe obtenue lors de ce travail est moins précise à basses températures mais reproduit mieux les données à hautes températures.

6.2.3 Al_2Fe

La structure cristallographique de la troisième phase intermétallique du système binaire Al-Fe considérée dans ce projet, Al_2Fe , a été étudiée par différents auteurs [298–300]. Ces articles décrivent le comportement thermodynamique de cette phase par le modèle en sous-réseaux suivant : $(\text{Al})_{12}(\text{Fe})_5(\text{Al}, \text{Fe})_2$. Généralement, les lacunes sont omises dans le présent travail si les taux d'occupation des divers sites sont proches de 1. En effet, il est raisonnable de supposer que la concentration de lacunes thermiques est faible à basse température et n'a un impact sur le

comportement thermodynamique de la solution que près de la fusion (concentrations de lacunes suivant une distribution de Boltzmann).

Basé sur le travail de R.N. Corby [296] qui stipule que la structure de la phase Al_2Fe possède cinq sites occupés par le fer, dix sites occupés par l'aluminium et trois sites potentiellement partagés entre le fer et l'aluminium, et le travail de I. Chumak [295] qui dévoile la présence de trois sites occupés par le fer, six sites occupés par l'aluminium et un site mixte occupé par le fer et l'aluminium il a été conclu que cette phase sera décrite sans lacunes structurelles. Contrairement à l'ancienne base de données décrivant la phase avec un modèle à quatre sous-réseaux dont un présentant une substitution entre le fer et l'aluminium et un contenant des lacunes $(\text{Al})_{12}(\text{Fe})_5(\text{Al},\text{Fe})(\text{Al},\text{Va})$, ce qui n'est pas en accord avec les études cristallographique citées plus haut, le présent travail utilise le modèle proposé par T. Zienert [58] $(\text{Al})_{12}(\text{Fe})_5(\text{Al},\text{Fe})_2$. Ceci implique un «*end-member*» à 63.157 % at. et un autre à 73.684 % at. d'aluminium englobant ainsi le domaine d'homogénéité rapporté par les données expérimentales. Chacun de ces «*end-members*» a été décrit avec l'expression du C_p reproduisant les données présentées ci-dessous.

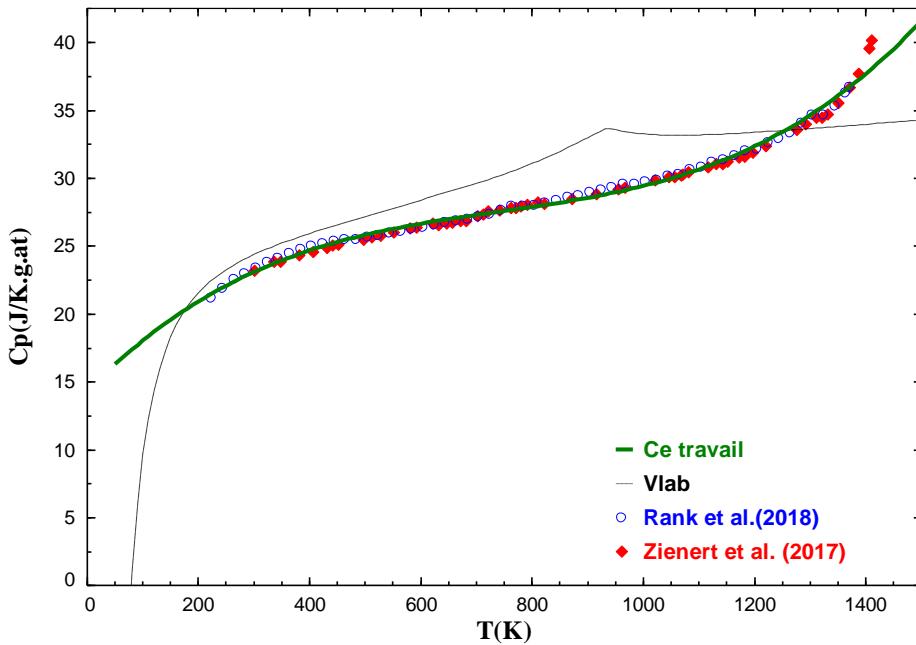


Figure 6.12 Superposition des courbes de l'évolution du C_p en fonction de la température pour la phase Al_2Fe obtenue avec la nouvelle base de données (ligne pleine), avec l'ancienne base de données *Vlab* (ligne discontinue) et avec les données obtenues expérimentalement et par *DFT* (symboles)

Il est encore une fois possible de voir sur cette Figure 6.12 une amélioration considérable de la description du C_p dans ce travail par rapport aux résultats obtenus avec l'ancienne base de données (ligne pointillée) qui prédit un pic aux alentours de 930K (pic associé à une transition magnétique). En plus, cette expression ne reproduit pas, de façon acceptable, les données expérimentales rapportées. Ayant une structure connue et relativement simple, des calculs *DFT* ont aussi été faits pour déterminer l'enthalpie de formation des «*end-members*» de cette phase.

Les travaux retenus pour modéliser la stabilité de ces trois intermétalliques du système Al-Fe sont ceux de X. Li [60] et de K. Han [59] qui ont publié en 2016 les domaines de stabilité des différentes phases en fonction de la température mesurés respectivement par sonde *EPMA* et par *WDS*. Le même type de données obtenues par *WDS* a aussi été présenté par T. Zienert [58] en 2018.

Une fois les modèles en sous-réseaux des trois phases choisis, leur nouvelle expression de C_p paramétrée et leur enthalpie de formation ajustée, des paramètres d'excès ont été introduits et optimisés pour reproduire les données expérimentales disponibles. L'entropie de formation S_{298} a aussi été ajustée afin de reproduire le plus précisément possible la température de fusion de chacune des phases. Ci-dessous (Figure 6.13) est présenté le diagramme de phases obtenu avec l'ancienne (lignes pointillées) et la nouvelle base de données (lignes pleines) respectivement.

La principale amélioration apportée dans le présent travail est au niveau de la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ dont le domaine d'homogénéité est mieux décrit à haute température et dont la description à basse température se rapproche de celle d'un composé stœchiométrique. La phase Al_5Fe_2 est en revanche mieux décrite à plus basse température par l'ancienne base de données, mais il s'agit du meilleur compromis permettant de la décrire convenablement à haute température sans affecter les équilibres biphasiques faisant intervenir les deux autres phases avoisinantes. Pour ce qui est de la phase Al_2Fe , mis à part le fait qu'elle soit décrite avec un modèle plus proche de sa structure cristallographique et que l'expression du C_p en fonction de la température ait été améliorée, son domaine d'homogénéité est similaire à celui obtenu avec l'ancienne base de données. Cependant, il est possible de voir que la présente modélisation a permis de mieux décrire la réaction invariante $\text{Al}_8\text{Fe}_5 \rightarrow \text{BCC-B2} + \text{Al}_2\text{Fe}$ en la faisant passer de 1348.61K à 1375.38K, alors qu'elle se situe expérimentalement aux alentours de 1365.15K [62] et 1362.15K [26]. Finalement, considérant que l'*EPMA*, parmi les méthodes les plus précises de caractérisation microstructurale, offre une

précision de 1 % at., il devient possible de confirmer que le modèle proposé prédit assez bien les équilibres de phases de la région riche en aluminium du système Al-Fe.

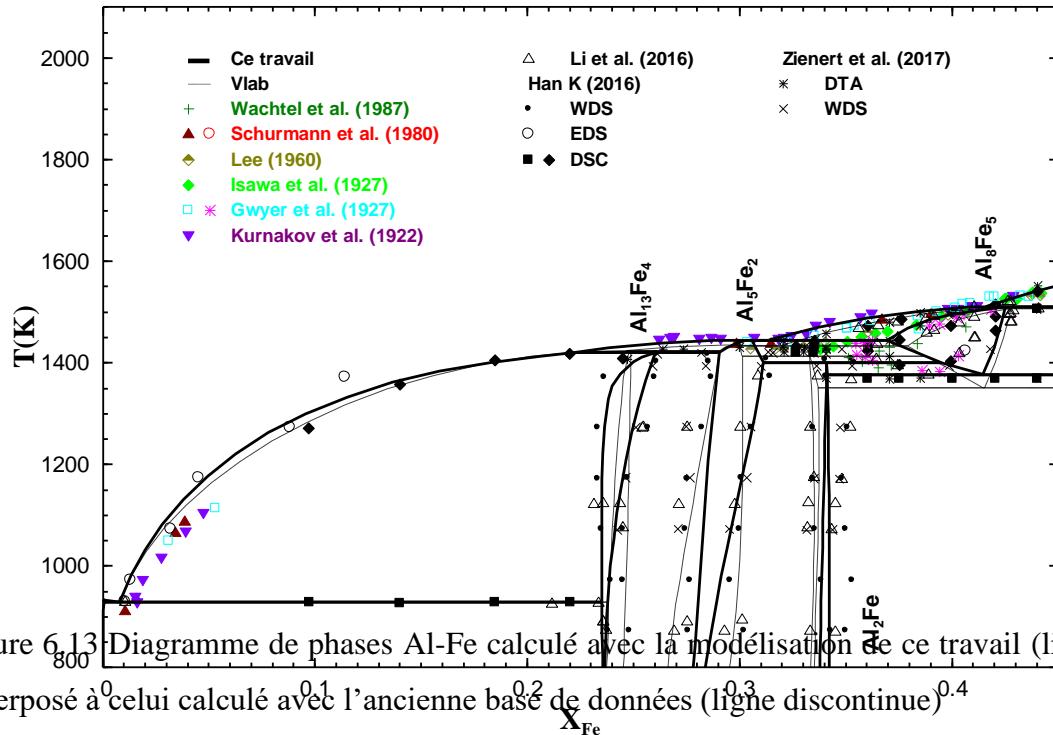


Figure 6.13 Diagramme de phases Al-Fe calculé avec la modélisation de ce travail (ligne pleine) superposé à celui calculé avec l'ancienne base de données (ligne discontinue)

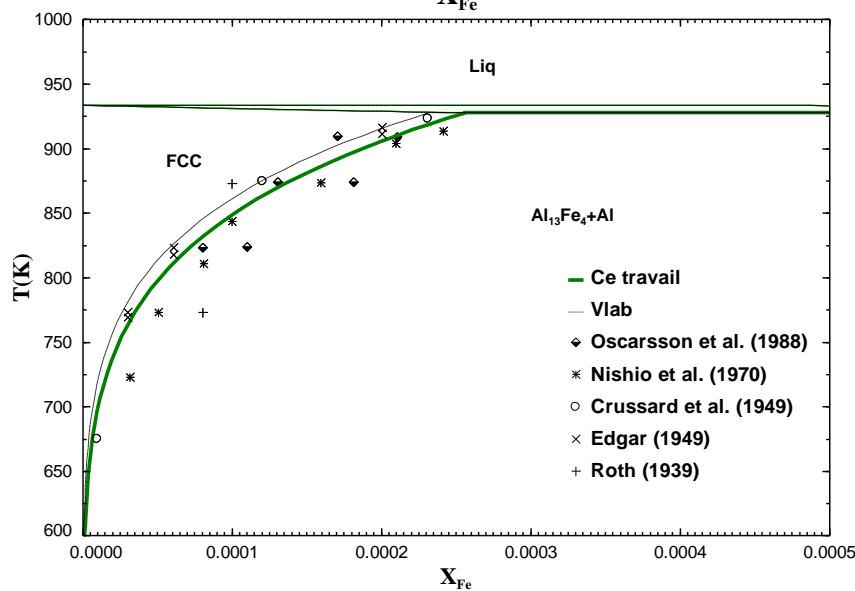


Figure 6.14 Solubilité du fer dans l'aluminium FCC du binaire Al-Fe

La solubilité du fer dans l'aluminium n'a pas été grandement affectée par les modifications apportées et est bien décrite dans les deux versions de la base de données.

Quelques données thermodynamiques de la phase liquide telles l'enthalpie, l'entropie et l'énergie de Gibbs de mélange ont également été extraites afin de vérifier la validité des résultats. Les courbes obtenues avec l'ancienne et la nouvelle base de données sont pratiquement identiques et représentent acceptablement ces données. Pour alléger le texte, ces figures sont présentées en Annexe à la section 0.

Pour clôturer cette section, voilà ci-dessous un tableau résumant la température des réactions invariantes faisant intervenir les intermétalliques discutés précédemment. En plus des résultats obtenus grâce aux calculs thermodynamiques réalisés avec la nouvelle et l'ancienne base de données, ceux obtenus avec la modélisation de B. Sundman [26] ainsi que les mesures *DTA* de F. Stein y sont aussi présentés.

Tableau 6.3 Réactions invariantes du système binaire Al-Fe

Réaction invariante	T(K) [62]	T(K) [26]	T(K) ^{vlab}	T(K) ^{Ce travail}
Liq \rightarrow FCC-(Al) + Al ₁₃ Fe ₄	-	927.15	927.7	927.7
Liq + Al ₅ Fe ₂ \rightarrow Al ₁₃ Fe ₄	1422.15	1424.15	1422.5	1421.5
Al ₈ Fe ₅ + Al ₅ Fe ₂ \rightarrow Al ₂ Fe	1419.15	1426.15	1410.2	1416.9
Al ₈ Fe ₅ \rightarrow BCC-B2 + Al ₂ Fe	1365.15	1362.15	1348.6	1375.4

6.3 Al₆Mn et Al₁₂Mn

Le système Al-Mn comporte une phase qui, selon les calculs de refroidissement, apparaît lors de la solidification de certains alliages des séries 3000 et 8000. Il s'agit de la phase Al₆Mn. Des calculs *DFT* ont donc été effectués pour évaluer son enthalpie de formation et calculer l'évolution de son *C_p* en fonction de la température à pression atmosphérique. Ces calculs permettent d'avoir une référence avec laquelle comparer les résultats de l'ancienne modélisation, d'autant plus qu'aucun

travail présentant des données expérimentales sur la capacité calorifique de cette phase n'a été trouvé. Une évaluation de l'enthalpie de formation de la phase Al_{12}Mn a aussi été effectuée grâce à des calculs *DFT*. Ces deux phases étant considérées comme des composés stœchiométriques dans ce système binaire, leur modèle en sous-réseaux n'a pas été modifié par rapport à ce qui est utilisé dans la base *Vlab*, soit $(\text{Al})_6(\text{Mn})$ et $(\text{Al})_{12}(\text{Mn})$ pour les phases Al_6Mn et Al_{12}Mn respectivement. La Figure 6.15 ci-dessous compare les différentes courbes de l'évolution de la capacité calorifique de la phase Al_6Mn en fonction de la température obtenues avec l'ancienne et la nouvelle base de données ainsi que les résultats dérivés des calculs *DFT*.

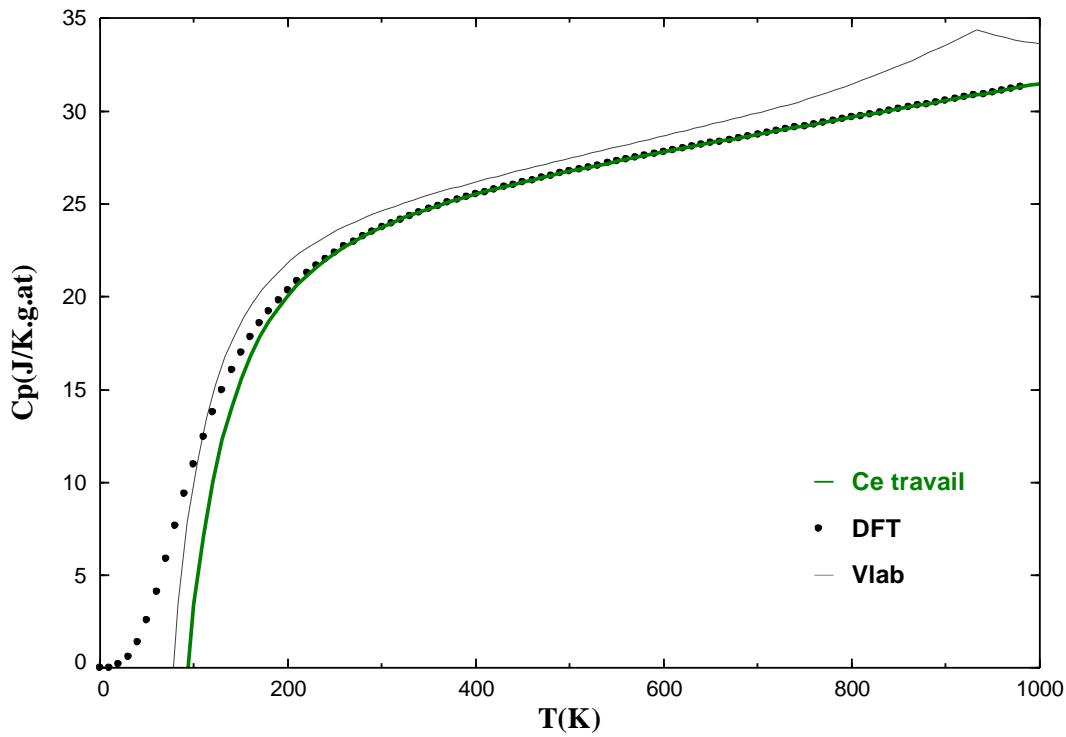


Figure 6.15 Superposition des courbes de l'évolution du C_p en fonction de la température pour la phase Al_6Mn obtenue avec la nouvelle base de données (ligne pleine), avec l'ancienne base de données *Vlab* (ligne discontinue) et avec les données obtenues par *DFT* (symboles)

Sur la figure ci-dessus, il est possible de constater que les calculs *DFT* ne rapportent pas la présence du pic prédict par l'ancienne base de données autour de 930K. La courbe de C_p obtenue à partir des calculs *DFT* a donc été utilisée et reproduite dans ce travail. L'idéal aurait été d'avoir des données

expérimentales pour comparer, mais l'absence de telles mesures empêche cette comparaison. Cependant, il est à rappeler que, dans le cas de la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, les calculs effectués à partir des résultats de la *DFT* étaient assez proches des données expérimentales de C_p ce qui, par hypothèse, peut être le cas également pour le composé Al_6Mn .

Les modifications apportées au diagramme de phases du système binaire Al-Mn étant tout à fait mineures, ce dernier a déjà été présenté à la Figure 3.3 pour alléger le texte. Cependant, les solubilités des autres éléments tels le fer et le chrome en fonction de la température dans la phase Al_6Mn ont grandement été améliorées en fonction des données expérimentales disponibles qui leur attribuent des solubilités pouvant aller jusqu'à 9 % at. [35] et 1 % at. [262] respectivement. Les solubilités du silicium [240, 243] et du nickel [265] semblent être nulles dans cette phase selon les données expérimentales trouvées. Finalement, aucun travail expérimental sur le système Al-Mn-V dans la région riche en aluminium n'a été fait jusqu'à présent. Ainsi, la solubilité de ces trois derniers éléments est décrite comme étant nulle dans la nouvelle base de données.

La nouvelle description de la solubilité du fer dans la phase Al_6Mn est illustrée à la Figure 6.17.

6.4 $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$

La phase $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ se forme lors de la solidification de l'alliage 3010 contenant 0.4 % pds. de chrome, selon les calculs obtenus avec l'ancienne base de données. Pour cette raison la solubilité des autres éléments du système a été mise à jour en plus de revoir son domaine de stabilité dans le système binaire Al-Cr. Selon les divers travaux expérimentaux cités précédemment, la phase $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ dissout jusqu'à 5 % at. de fer [252], aux alentours de 6 % at. de silicium [271], jusqu'à 15 % at. de manganèse [262] et jusqu'à 1 % at. de nickel [273]. La reproduction de ces données expérimentales est illustrée aux Figures 6.16 – 6.19, alors que la solubilité du fer dans la phase $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ a déjà été présentée à la Figure 6.9.

Il est à noter que pour ce type de données, la plus précise des méthodes offre une précision pouvant atteindre les 1%, pour cette raison, les résultats présentés ont été jugés acceptables. De plus, dans certains travaux [274, 276], la solubilité a été déduite à partir d'autres données et ne possède donc pas de données expérimentales dans les sections isothermes.

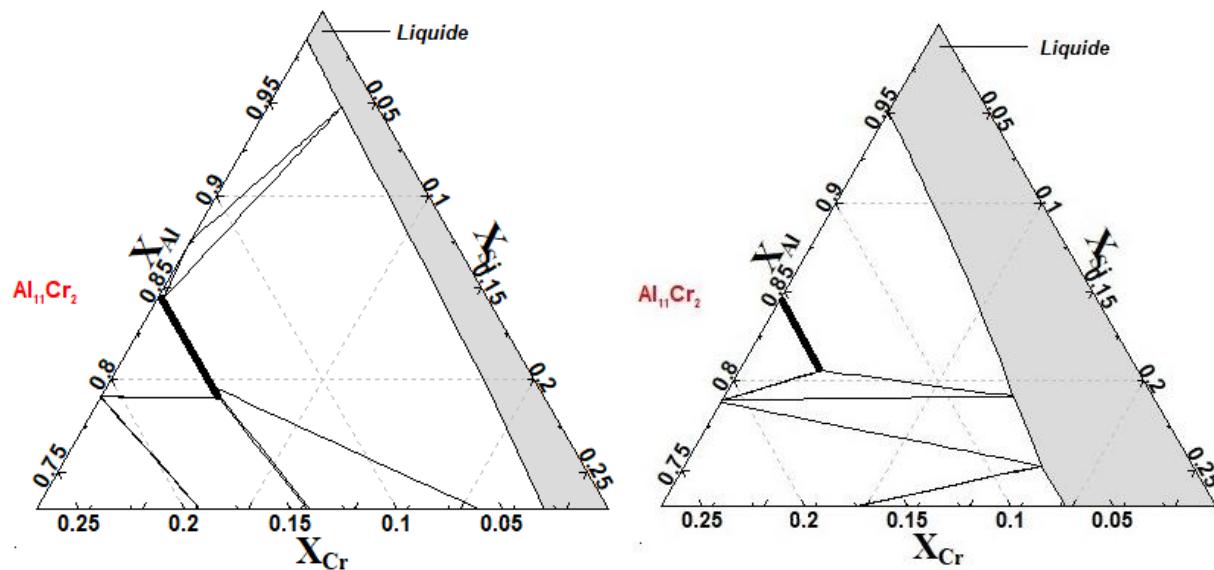


Figure 6.16 Section isotherme Al-Si-Cr à 1073.15K (à gauche) et à 1173.15K (à droite) et 1 atm avec la modélisation de ce travail

Grusko et al. (2009)

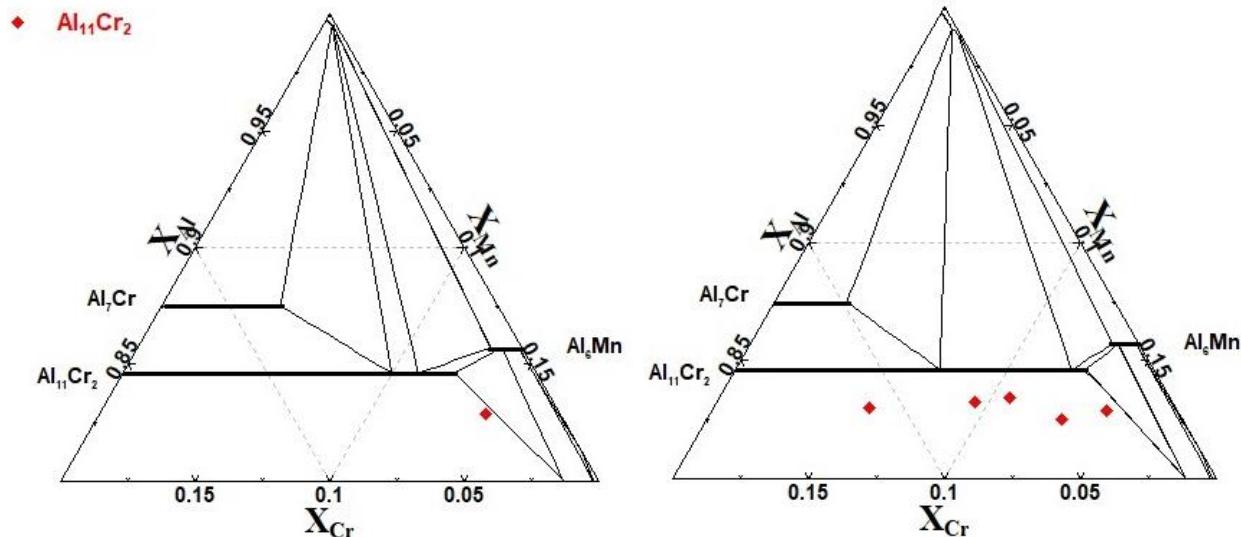


Figure 6.17 Section isotherme Al-Mn-Cr à 873.15K (à gauche) et à 958.15K (à droite) et 1 atm calculées avec la modélisation thermodynamique de ce travail

Gruskho et al. (2009)

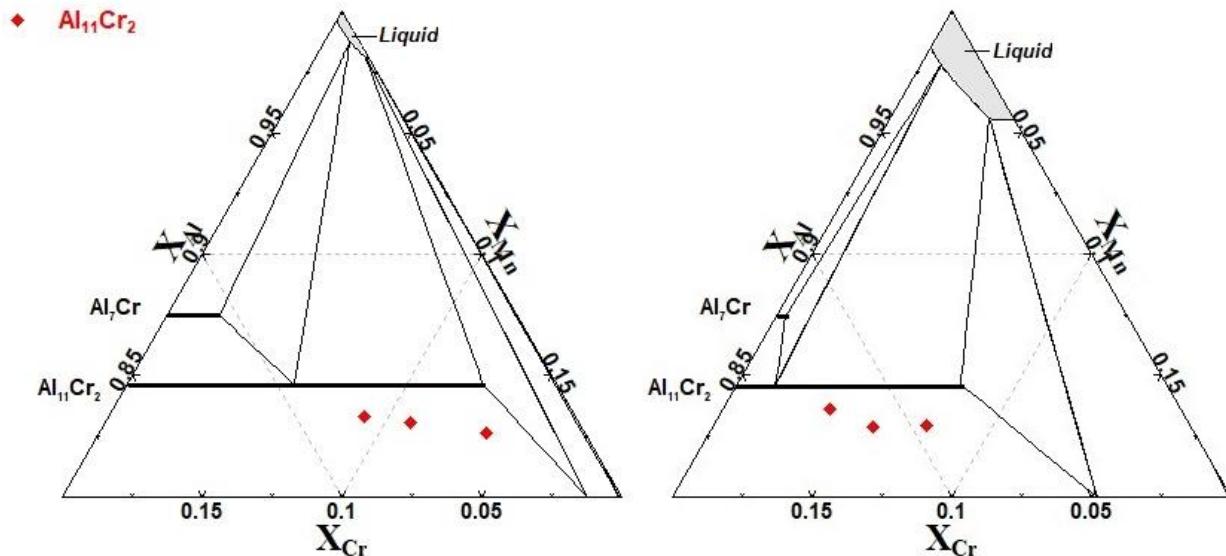


Figure 6.18 Section isotherme Al-Mn-Cr à 988.15K (à gauche) et à 1073.15K (à droite) et 1 atm calculées avec la modélisation thermodynamique de ce travail

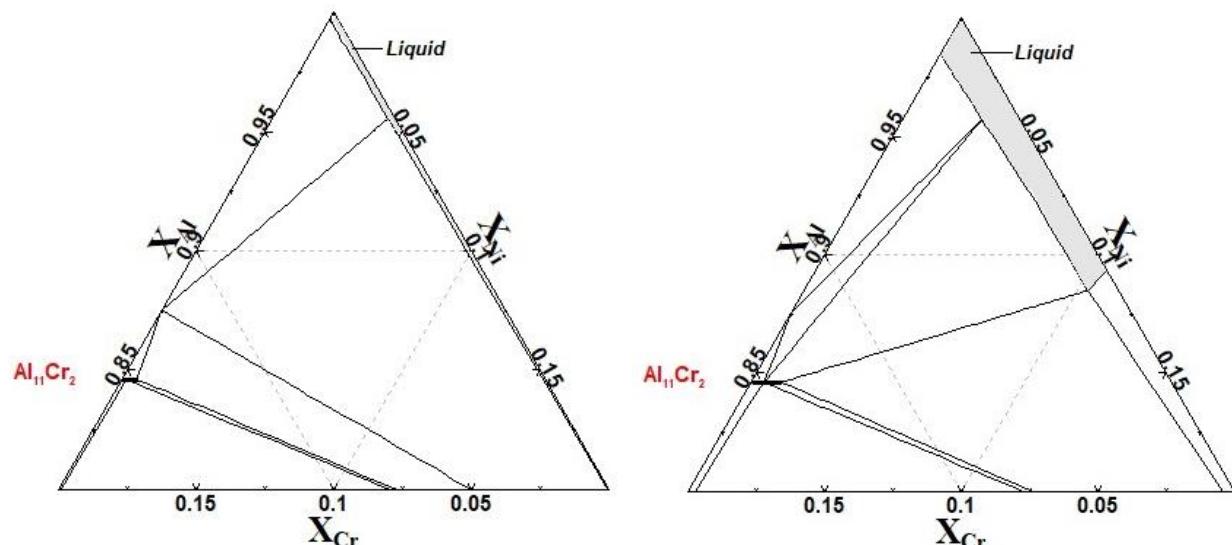


Figure 6.19 Section isotherme Al-Cr-Ni à 973.15K (à gauche) et à 1073.15K (à droite) et 1 atm calculées avec l'optimisation thermodynamique de ce travail

6.5 Les intermétalliques du système ternaire Al-Fe-Si ($\text{AlFeSi-}\alpha$, $\text{AlFeSi-}\beta$, Al_3FeSi (τ_2), Al_2FeSi (τ_3), Al_3FeSi_2 (τ_4), τ_{10} et τ_{11})

Le système ternaire Al-Fe-Si est relativement riche en phases ternaires rapportées par divers auteurs [33, 223, 226, 227, 284, 301–307] et dont quelques informations cristallographiques sont présentées au Tableau 2.2. Les phases τ_5 et τ_6 , aussi nommées α et β respectivement, ont été identifiées comme des phases importantes du système à l'étude car elles se formaient lors des calculs de refroidissement présentés aux Tableaux 5.1 et 5.2 et ont aussi fait l'objet d'études cristallographiques plus approfondies [57, 284, 285]; ce qui a permis d'attribuer un nouveau modèle en sous-réseaux à la phase α comme détaillé à la section 5.2.4. La structure cristallographique des autres phases ternaires moins riches en aluminium telles les phases τ_3 [56], τ_4 [56], [299], τ_7 [298], τ_8 [303], et τ_{11} [56] a aussi été identifiée par des études expérimentales. Ces résultats ont été exploités afin de proposer de nouveaux modèles en sous-réseaux pour les phases contenues dans la région riche en aluminium. La disponibilité des données expérimentales de diagramme de phases [32, 36, 222, 232, 308] a permis d'identifier les limites de l'ancienne base de données et d'apporter les corrections nécessaires à son amélioration. En effet, en plus du fait que certaines phases étaient moins bien décrites, d'autres phases n'étaient pas du tout considérées dans l'ancienne modélisation.

6.5.1 $\text{Al}_{7.4}\text{Fe}_2\text{Si-}\alpha$ et $\text{Al}_{4.5}\text{FeSi-}\beta$

Un intérêt plus particulier a été porté pour les deux phases α et β car elles semblent se former lors de la solidification des alliages. Leur structure cristallographique a été revue afin de mieux les décrire comme mentionnée aux sections 5.2.4 et 5.2.5.

6.5.2 Al_3FeSi (τ_2), Al_2FeSi (τ_3), Al_3FeSi_2 (τ_4), τ_{10} et $\text{Al}_4\text{Fe}_{1.4}$ (τ_{11})

D'autres phases, moins riches en aluminium, ont aussi été revues ou rajoutées à la base de données *Vlab* originale afin de mieux reproduire les sections isothermes publiées dans la littérature. Tout d'abord, la phase Al_3FeSi (τ_2) a été modélisée avec un modèle à deux sous-réseaux qui substitue l'aluminium et le silicium dans le premier sous-réseau alors que le second n'est occupé que par le fer. La phase Al_2FeSi (τ_3) est décrite, dans le *Pearson's handbook* [56], avec une structure ayant

quatre sites occupés par le fer et douze sites appelés mixtes car potentiellement occupés par l'aluminium et le silicium. Les données publiées laissent proposer un modèle à deux sous-réseaux de la forme suivante: $(\text{Al},\text{Si})_3(\text{Fe})$. De façon similaire, la phase Al_3FeSi_2 (τ_4) est décrite par le modèle $(\text{Al},\text{Si})_5(\text{Fe})$; ce qui n'est pas en désaccord avec la publication de C. Gueneau [299]. Cette dernière reporte la présence de sites occupés par le fer et d'autres sites occupés par l'aluminium mais affirme aussi avoir proposé la présence de sites mixtes pouvant contenir l'aluminium et le silicium afin de satisfaire la composition empirique de la phase. Finalement, les phases τ_{10} et τ_{11} ont été décrites comme des phases stœchiométriques comme semblent le proposer les données expérimentales [32, 36]. Leur modèle est respectivement $(\text{Al})_{59.5}(\text{Fe})_{25}(\text{Si})_{15.5}$ et $(\text{Al})_{63.5}(\text{Fe})_{26}(\text{Si})_{10.5}$. Il est à noter que ces deux phases n'étaient pas décrites convenablement dans l'ancienne base de données.

6.5.3 Sections isothermes Al-Fe-Si

Dans la littérature du système ternaire Al-Fe-Si trois coupes isothermes expérimentales à différentes températures ont déjà été publiées. En effet, Krendelsberger [36] a analysé quelques échantillons par *EDX/SEM* afin d'identifier la composition chimique des diverses phases en équilibre. Ces échantillons, préparés avec de l'aluminium et du silicium pur à 99.99 % pds. et du fer pur à 99.98 % pds., ont été fondus dans un four à arc et ensuite traités thermiquement pendant 1 mois à 823.15K. Les phases en présence ont été identifiées par *XRD* alors que leur composition, comme mentionné plus haut, a été mesurée par *EDX/SEM*. Marker [32] a publié deux sections isothermes expérimentales à 1073.15K et à 1173.15K. Ces échantillons ont été préparés à partir d'aluminium pur à 99.9999 % pds., de silicium pur à 99.9999 % pds. et de fer pur à 99.95 % pds. et fondus jusqu'à quatre fois dans un four à arc afin de garantir une meilleure homogénéisation et recuits à 1073.15K et à 1173.15K entre 336h et 870h. L'identification des phases en présence pour chaque échantillon a ensuite été déterminée par *XRD* et la composition des phases en équilibre quantifiée avec une sonde *EPMA*.

Présentées précédemment dans ce chapitre, les Figures 6.6 et 6.7 illustrent les ajouts apportés à la base de données et les améliorations qui en résultent. Tout d'abord, la phase τ_5 qui était précédemment décrite comme un composé stœchiométrique est actuellement décrite par un modèle impliquant deux «*end-members*» qui ont permis de reproduire l'étendue en composition de la phase

proposée par les données expérimentales et ce, par l'ajout d'un terme d'excès. Les phases τ_3 , τ_{10} et τ_{11} n'apparaissant pas dans les calculs de l'ancienne modélisation, sont actuellement décrites dans la nouvelle base de données avec l'approximation de *Kopp-Neumann* et reproduisent acceptablement les données expérimentales recueillies. Les composés stœchiométriques ternaires τ_{10} et τ_{11} ont été décrits avec des fonctions énergétiques de Gibbs permettant de les stabiliser aux températures où ils apparaissent, alors que le comportement thermodynamique de la phase τ_3 a été amélioré en ajoutant un terme d'interaction entre les deux «*end-members*» qui la composent. La section isotherme à 1173.15K est présentée en Annexe à la Figure 8.22.

6.6 AlMnSi- α et Al₃MnSi₂- τ_4

Le système Al-Si-Mn possède deux phases intermétalliques apparaissant dans les calculs de refroidissement présentés au Chapitre 5. Il a donc été important de les revoir. Il s'agit des phases α et τ_4 . De plus, considérant l'existence d'un équilibre entre la phase α et la phase β , cette dernière a aussi été revue.

6.6.1 Al₉Mn₂Si- α , Al₉Mn₃Si- β et Al₃MnSi₂ (τ_4)

Les deux phases Al₉Mn₂Si- α et Al₉Mn₃Si- β ont été redéfinies en utilisant la modélisation de Y. Du [240] proposant des modèles inspirés des études expérimentales disponibles[244, 245]. En effet, il décrit la phase Al₉Mn₂Si- α avec le modèle (Al)₁₄(Mn)₄(Al,Si)₅ qui a été repris dans ce travail mais dont les paramètres ont été modifiés afin de mieux reproduire les équilibres de phases. L'ancienne modélisation décrivait la phase avec le modèle (Al)₁₆(Mn)₄(Si)(Al,Si)₂ ce qui est moins en accord avec l'étude cristallographique de M. Cooper [241] qui ne présente que des sites occupés soit par le fer, soit par l'aluminium, sous-entendant ainsi une substitution du silicium dans certains sites de l'aluminium afin de reproduire la composition de la phase ternaire. La phase Al₉Mn₃Si- β était décrite avec le modèle (Al)₁₅(Mn)₆(Si)(Al,Si)₄ dans l'ancienne base de données, mais ne faisant intervenir que deux «*end-members*» à composition de manganèse constante, il était impossible de reproduire le domaine d'homogénéité rapporté par les données expérimentales [235]. Dans ce travail, le modèle (Al)_{0.4286}(Al,Si)_{0.2143}(Al,Si)_{0.0714}(Mn,Va)_{0.2143}(Mn, Va)_{0.0714} proposé par Y. Du [240] a été repris et a également fait l'objet de modifications afin de reproduire le mieux possible les données disponibles [238, 240]. Le modèle de la phase τ_4 est resté inchangé par rapport à ce qui

était utilisé dans l'ancienne base de données, en accord avec les travaux de Y. Du [240]. Cependant, la description énergétique de la phase a été revue.

6.6.2 Sections isothermes Al-Mn-Si

Considérant les informations cristallographiques citées dans la section précédente, les phases α et β ont été réoptimisées de façon à mieux représenter les données expérimentales illustrées dans les deux figures suivantes.

La Figure 6.20 illustre les améliorations apportées quant à la stabilité des phases α et β . Effectivement, contrairement à ce que suggèrent les données expérimentales de N.V. Kazennov [237], la phase β de l'ancienne base de données n'avait une description adéquate qu'à 823.15K. La phase α aurait pu être mieux définie par l'ancien modèle en déstabilisant le «*end-member*» riche en aluminium, mais étant donné qu'un modèle plus rigoureux a été proposé les modifications ont été faites sur ce dernier.

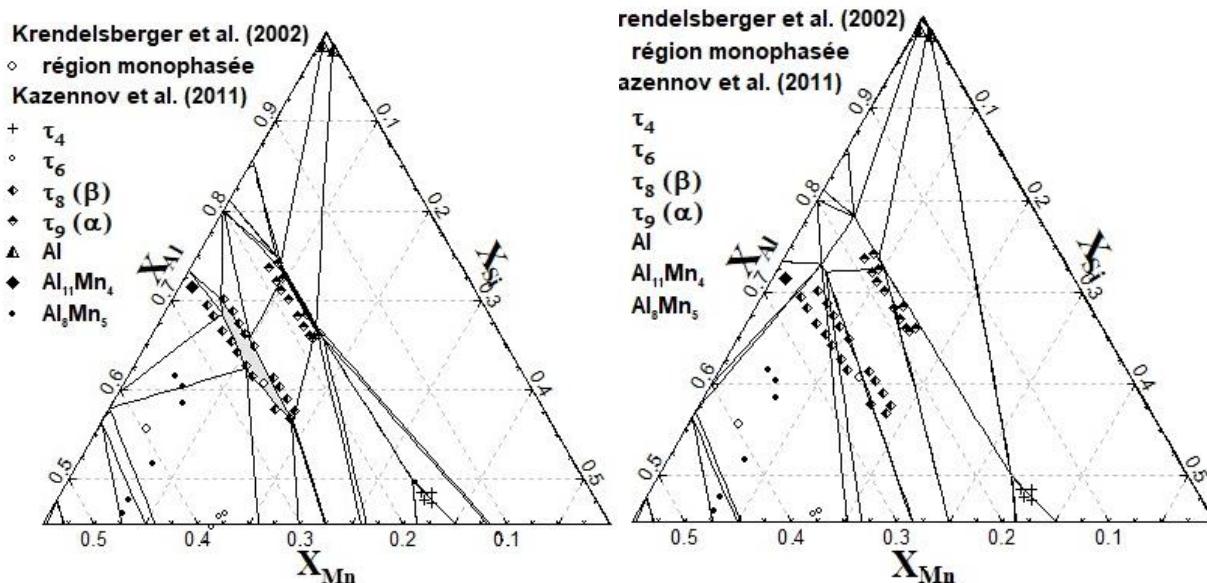


Figure 6.20 Section isotherme Al-Si-Mn à 823.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

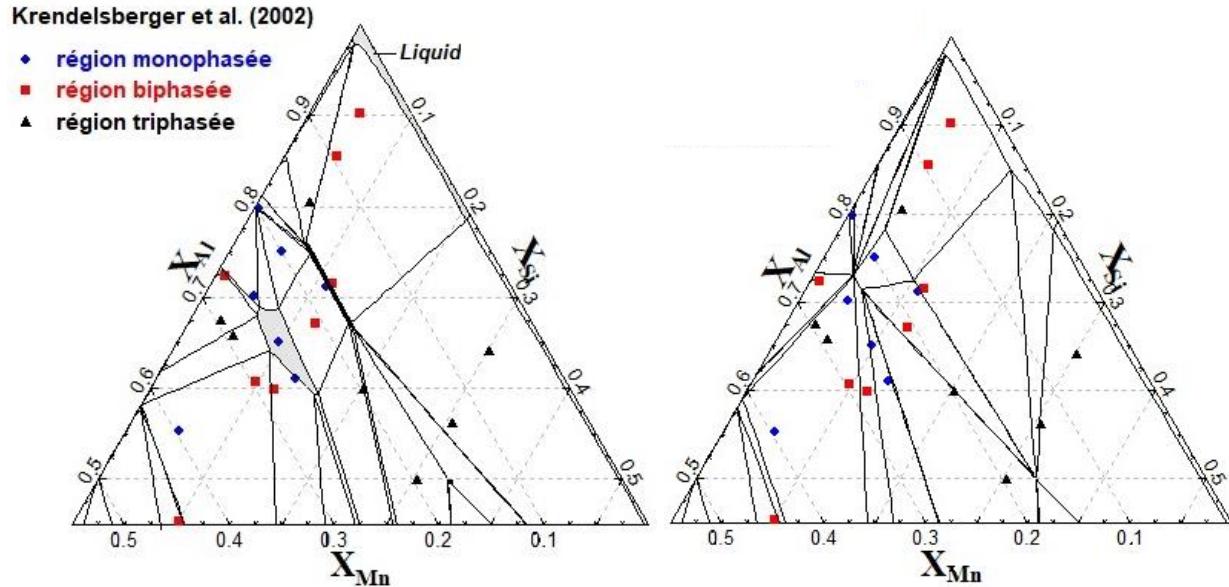


Figure 6.21 Section isotherme Al-Si-Mn à 973.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

Les données expérimentales de N. Krendelsberger [235] présentées à la Figure 6.21 et moins bien reproduites par l'ancienne modélisation, sont assez bien reproduites avec la nouvelle modélisation. En effet, dans la région très riche en aluminium englobant les trois phases α , β et τ_4 , les équilibres monophasiques, biphasiques et triphasiques sont respectés à l'exception du domaine d'homogénéité de la phase β . Il s'agit du meilleur compromis permettant la coexistence des deux phases α et β , autrement la phase α disparaissait au détriment d'une plus grande stabilité de la phase β .

6.7 Autres systèmes et phases étudiés

Le Système binaire Al-Si

Le binaire Al-Si est un système simple ne comportant que trois phases : la solution liquide, la solution solide désordonnée FCC ainsi que le silicium-Diamant qui sont en équilibre à l'eutectique

de ce système à environ 851.15K [91]. L'ancienne modélisation reproduit assez bien le diagramme de phases ainsi que les données thermodynamiques de ce système binaire. Les Figures 3.2, 8.8, 8.9 et 8.10 en témoignent. Pour cette raison, aucune modification n'a été apportée à ce système.

Le Système binaire Al-Cr

Le système Al-Cr est un binaire contenant un totale de neuf phases, dont la solution liquide, la solution cubique à faces centrées (*FCC*), la phase cubique centrée (*BCC*), la phase γ à basse et haute température, la phase AlCr_2 ainsi que les deux composés stœchiométriques Al_7Cr et $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$. Le système comprend aussi neuf réactions invariantes présentées au Tableau 8.3.

Ne reproduisant pas certains équilibres de phases rapportés par les données expérimentales comme en témoigne la Figure 8.10, la description de ce système a été remplacée par la modélisation assez complète publiée par S. Cui qui utilise aussi le modèle *M.Q.M* pour la description de la phase liquide. Le diagramme de phases correspondant est présenté à la Figure 8.9.

Le Système binaire Al-Ni

Le diagramme de phases Al-Ni présente trois composés stœchiométriques Al_3Ni , Al_4Ni_3 , Al_3Ni_5 et quelques autres phases dont la solution liquide, la solution cubique à faces centrées ordonnée (*LI*₂) et désordonnée (*FCC*), la solution cubique centrée ordonnée (*BCC-B2*) qui occupe le centre du diagramme ainsi que la phase Al_3Ni_2 . Les réactions invariantes de ce système sont présentées au Tableau 8.4.

La modélisation du système binaire Al-Ni dans l'ancienne base de données est déjà en accord avec les données expérimentales de diagramme de phases disponibles. Cependant, le liquide a été revu afin d'être décrit avec l'approximation des paires du modèle M.Q.M au lieu de la définition utilisant les fractions équivalentes utilisée dans l'ancienne base de données. De plus, le composé stœchiométrique Al_4Ni_3 dont la stabilité a été confirmée par l'étude expérimentale de M. Ellner [306] et par les calculs *DFT* de D. Shi [30] a été introduit dans la nouvelle base de données.

Le Système binaire Al-V

Le système Al-V possède quatre composés stœchiométriques Al_{21}V_2 , Al_{45}V_7 , Al_{23}V_4 et Al_3V en plus de la solution liquide, la phase Al_8V_5 , la solution cubique à face centrée (*FCC*) ainsi que la solution cubique centrée (*BCC*) qui occupe une bonne partie de la région riche en vanadium du diagramme de phases comme illustré à la Figure 6.22. Ce système binaire contient aussi des réactions invariantes dont deux ont grandement été améliorées dans la nouvelle description du système. En effet, un écart non négligeable a été constaté entre la température des réactions invariantes $\text{Liq} + \text{Al}_8\text{V}_5 \rightarrow \text{Al}_3\text{V}$ et $\text{Liq} + \text{BCC} \rightarrow \text{Al}_8\text{V}_5$ calculée à partir de l'ancienne base de données et celle rapportée par les diverses études expérimentales illustré à la Figure 6.22.

Dans son article, A. Kroupa [200] souligne aussi cette anomalie provenant de la modélisation de N. Saunders [202] publiée dans le COST 507 et certainement reprise lors de la construction de l'ancienne base de données. Les données expérimentales de K.W. Richter [190] obtenues par DTA stipulent que les réactions invariantes $\text{Liq} + \text{Al}_8\text{V}_5 \rightarrow \text{Al}_3\text{V}$ et $\text{Liq} + \text{BCC} \rightarrow \text{Al}_8\text{V}_5$ se trouvent respectivement aux alentours de 1543.15K et 1678.15K, alors que N. Saunders [202] les avait plutôt fixées à 1640.15K et 1932.15K respectivement. Pour corriger cette erreur, la modélisation de B. Hallstedt [199] est reprise dans ce travail. Cependant, décrivant toutes les phases intermétalliques comme étant des composés stœchiométriques, la phase Al_8V_5 a été réoptimisée en s'inspirant de la modélisation de B. Lindhal [31] afin de reproduire son domaine d'homogénéité rapporté par K.W. Richter [190]. Il est à noter que la phase liquide a aussi été redéfinie avec le modèle *MQMPA* dans le cadre de ce projet. La section suivante présente les figures illustrant les limites de l'ancienne modélisation ainsi que les améliorations apportées par les modifications citées précédemment.

La Figure 6.22 montre la nouvelle description du système Al-V inspirée des travaux de B. Hallstedt [199] et de B. Lindhal [31]. Le binaire est relativement bien décrit et reproduit de manière acceptable les données expérimentales citées précédemment.

En plus du liquidus qui est beaucoup mieux décrit dans ce travail, il y a aussi la phase Al_8V_5 qui reproduit mieux les données expérimentales de K.W. Richter [190]. Les réactions invariantes : $\text{Liq} + \text{Al}_8\text{V}_5 \rightarrow \text{Al}_3\text{V}$ et $\text{Liq} + \text{BCC} \rightarrow \text{Al}_8\text{V}_5$ sont aussi mieux décrites par la nouvelle base de données.

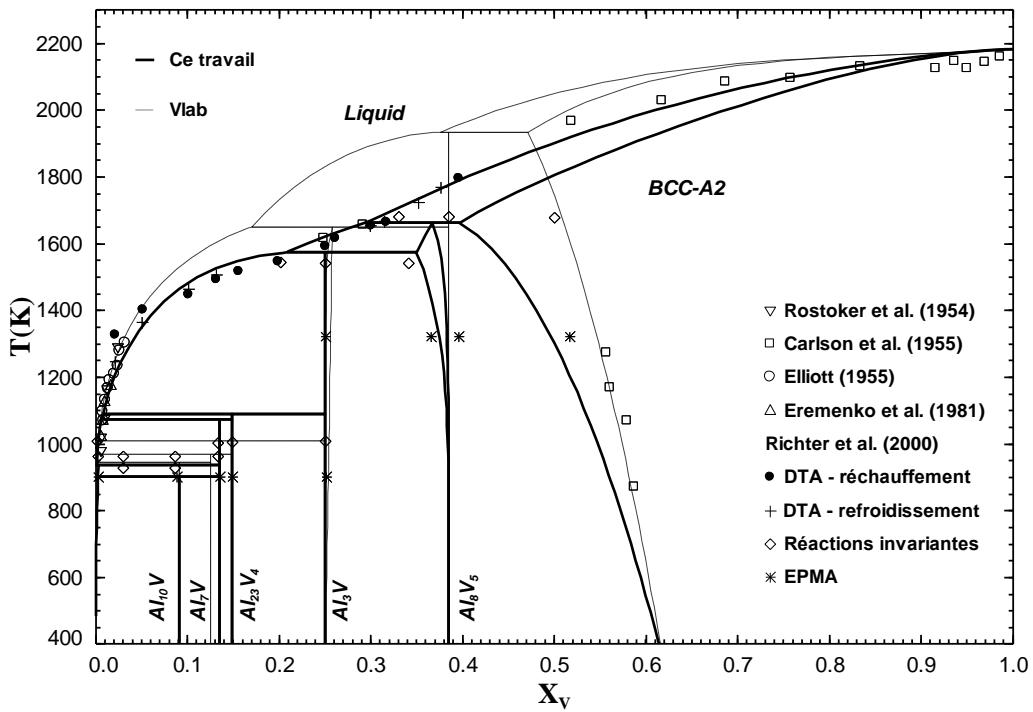


Figure 6.22 Diagramme de phases Al-V calculé avec la nouvelle modélisation (ligne pleine) thermodynamique inspirée des travaux de B. Hallstedt [199] superposé à celui calculé à partir de l'ancienne base de données (lignes discontinues) et aux données expérimentales (symboles)

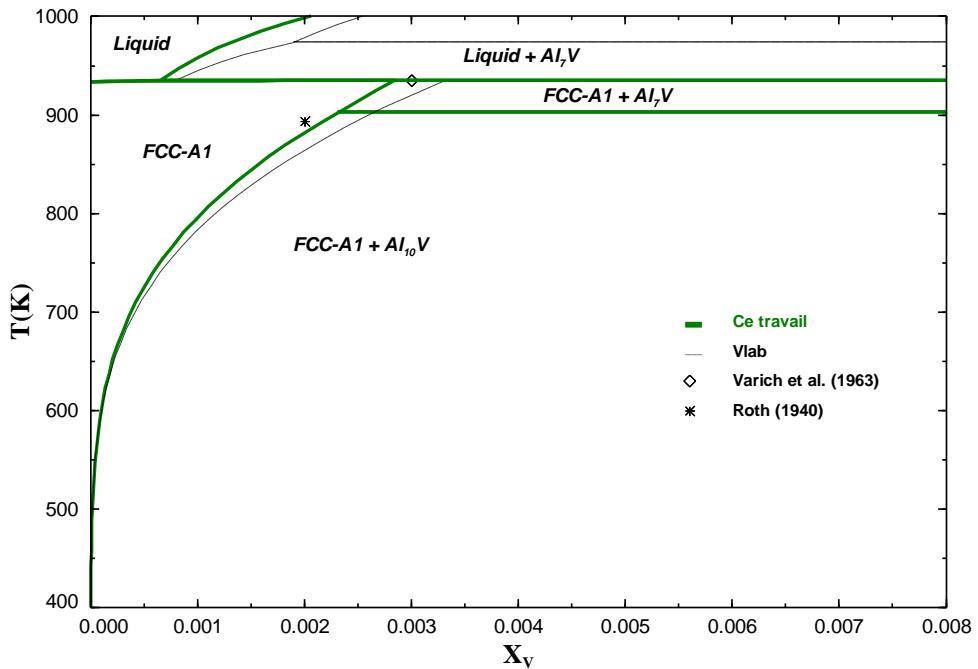


Figure 6.23 Solubilité du vanadium dans l'aluminium FCC du binaire Al-V

Pour ce qui est de la solubilité du vanadium dans la solution *FCC*, peu de données expérimentales ont été trouvées. Il semble que les deux modélisations reproduisent les quelques données trouvées dans la littérature de façon acceptable. Dans le cadre de ce travail, le terme d'excès Al-V de la solution *FCC* a été légèrement modifié afin de rapprocher le solvus calculé le plus possible des deux données présentées à la Figure 6.23.

Le système ternaire Al-Fe-Mn

D'après les études expérimentales de la littérature [35], le système Al-Fe-Mn présente trois phases ternaires dans la région riche en aluminium, la κ et la φ dont quelques informations cristallographiques sont présentées dans le Tableau 2.2, ainsi que la phase nommée Z observée par S. Balanetskyy [35] mais dont le groupe d'espace reste inconnu pour le moment. S. Balanetskyy a publié des sections isothermes expérimentales du système ternaire à 923.15K, 968.15K, 1013.15K, 1073.15K, 1148.15K, 1223.15K, 1293.15K et 1343.15K. Cependant, étant donné que l'intérêt est porté sur les alliages d'aluminium, les sections considérées sont celles se situant entre 923.15K et 1148.15K. Dans son travail, S. Balanetskyy [35] utilise des échantillons préparés à partir d'aluminium pur à 99.999 % pds., de fer pur à 99.99 % pds. et de manganèse pure à 99.99 % pds., fondus dans un four à induction et recuits à 923.15K pendant 1147h, à 968.15K pendant 476h, à 1013.15K pendant 5396h, à 1073.15K pendant 1581h et à 1148.15K pendant 744h [35]. Ces échantillons ont ensuite subi une série d'analyses au *MEB-EDX*, au *TEM*, par *SAED* et par *XRD* afin de déterminer leur composition et celle des phases en présence et ainsi pouvoir définir clairement les régions monphasiques du système.

Ces données ont permis d'identifier les limites de l'ancienne modélisation de ce système ternaire. En effet, après analyse, il a été constaté qu'en plus du domaine de stabilité des phases binaires Al_6Mn , Al_4Mn et $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ qui peuvent être mieux décrites et étendues dans la section ternaire, il faut ajouter les deux phases ternaires κ et φ absentes dans l'ancienne base de données.

La phase Al_4Mn , trop stable dans l'ancienne base de données par rapport à ce qui est rapporté par les données expérimentales, a été déstabilisée par l'ajout de la phase ternaire κ et est acceptablement décrite dans la nouvelle base de données.

N'ayant pas trouvé d'étude cristallographique complète des phases κ et φ permettant de proposer un nouveau modèle en sous-réseaux, la modélisation du ternaire publiée par W. Zheng [207] a été utilisée. Ses paramètres thermodynamiques ont en revanche été ré-optimisés afin de mieux reproduire les données d'équilibres multiphasiques disponibles.

Il est possible de voir que la phase φ , absente dans l'ancienne base de données, est bien modélisée dans la nouvelle base de données. Son domaine d'homogénéité est en effet bien décrit sur toutes les sections isothermes expérimentales disponibles. Enfin, les sections isothermes du système ternaire Al-Fe-Mn sont clairement mieux décrites dans la région contenant plus de 75 % at. d'aluminium même si dans certains cas, les courbes calculées ne se superposent pas exactement avec les données expérimentales. Considérant les méthodes expérimentales employées par les auteurs cités, une incertitude de $\pm 1\%$ at. par rapport aux données rapportées a été jugé acceptable dans le cadre de cette modélisation. D'autres sections isothermes à plus haute température sont aussi présentées en Annexe (Figures 8.18 et 8.19).

Quelques données expérimentales d'enthalpie de mélange du liquide à 1870K ont été extraites de l'article de G.I. Batalin [307] et utilisées afin de vérifier la validité des calculs effectués. Les deux bases de données offrent des résultats similaires. Ceci était prévisible, étant donné que la phase liquide de ce système ternaire ainsi que celle de ses sous-systèmes binaires n'ont pas été modifiées. Les figures superposant ces calculs aux données expérimentales sont présentées aux Figures 8.20, 8.21 et 8.22.

CHAPITRE 7 ASPECTS INNOVANTS DU PROJET

La liste suivante présente l'ensemble des modifications et des ajouts qui ont été faits à la base de données *Vlab* à travers ce projet de maîtrise :

1. La solubilité du fer dans l'aluminium a été augmentée comme le rapportent les données expérimentales trouvées dans la littérature.
2. Le comportement thermodynamique de la phase qui sature la matrice cubique à faces centrées (*FCC*) du système binaire Al-Fe, c'est-à-dire la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, a été complètement redéfini grâce à la construction d'un nouveau modèle de solution simple à deux sous-réseaux ne considérant pas la présence de lacunes et ce, contrairement à la pratique commune décrivant cette phase avec des modèles à trois sous-réseaux incluant des lacunes. Les divers paramètres utilisés pour décrire l'énergie de Gibbs ont été optimisés et l'expression de la capacité calorifique de cette phase a aussi été corrigée afin de mieux reproduire les données expérimentales récentes disponibles dans la littérature.
3. Les paramètres de la phase Al_5Fe_2 ont aussi été optimisés afin de mieux reproduire les données expérimentales de la capacité calorifique et des données de diagramme de phases.
4. Le comportement thermodynamique de la phase Al_2Fe a été revu sans tenir compte des lacunes grâce à un modèle à trois sous-réseaux (au lieu d'un modèle à quatre sous-réseaux). L'expression de la capacité calorifique de ce composé a aussi été modifiée pour mieux représenter les données expérimentales.
5. Les paramètres thermodynamiques des composés stœchiométriques Al_{12}Mn et Al_6Mn ont été modifiés dans le but de reproduire des données d'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température dérivées des calculs *DFT*.
6. Les paramètres thermodynamiques du système binaire Al-Cr publiés par S. Cui [267] ont été introduits dans la nouvelle base de données.
7. Le système binaire Al-Ni n'a subi de changement qu'au niveau de la phase liquide qui a été réoptimisée avec le modèle *MQMPA* en plus de l'ajout d'un composé stœchiométrique Al_4Ni_3 dont la stabilité a été confirmée par l'étude expérimentale de M. Ellner [306] et par les calculs *DFT* de D. Shi [30].

8. Les paramètres des phases solides du système binaire Al-V, publiés par B. Hallstedt [199] ont été introduits dans la nouvelle base de données et ce, à l'exception de la phase Al_8V_5 dont le modèle en sous-réseaux a été repris des travaux de B. Lindhal [31] et a été réoptimisé dans ce travail pour mieux reproduire le domaine d'homogénéité rapporté. La phase liquide a aussi été décrite avec le modèle *MQMPA*. Ces modifications ont permis de corriger une lacune importante de l'ancienne base de données quant à la température de deux réactions invariantes du système binaire Al-V.
9. Le système ternaire Al-Fe-Mn a été réoptimisé dans la région riche en aluminium. En effet, la solubilité des phases binaires $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_6Mn , Al_4Mn (λ et μ) et $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ a été reproduite. Aussi, les trois phases ternaires κ , φ et Z , absentes dans l'ancienne base de données, ont été introduites dans ce travail.
10. Le système ternaire Al-Si-Mn contenant deux phases importantes soit la α - AlSiMn et la τ_4 - AlSiMn a été revu. La première phase intermétallique a été légèrement modifiée afin de reproduire le domaine d'homogénéité rapporté, alors que la seconde phase intermétallique a été corrigée pour mieux reproduire les données expérimentales.
11. La région riche en aluminium du système ternaire Al-Fe-V a été revue afin de mieux représenter la solubilité des intermétalliques $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_5Fe et Al_2Fe .

CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le mandat de ce projet de maîtrise concerne l'amélioration d'une base de données thermodynamique du système Al-Si-Fe-Mn ainsi que l'ajout des éléments d'impuretés que sont le chrome, le nickel et le vanadium. Après une analyse détaillée de la littérature sur le système quaternaire Al-Fe-Mn-Si, la base de données a été mise à jour conduisant notamment à ajouter les phases ternaires κ et φ du système Al-Fe-Mn, les phases τ_3 , τ_{10} et τ_{11} du système Al-Fe-Si ainsi qu'à prendre en compte les mesures des capacités calorifiques des phases $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_5Fe_2 , Al_2Fe et Al_6Mn . En outre, il est à noter que la phase liquide des systèmes binaires Al-Cr, Al-Ni et Al-V a été décrite avec le modèle *MQMPA*.

Parallèlement à cela, l'ancienne base de données a été utilisée afin d'effectuer des calculs de refroidissement à l'équilibre «*Equilibrium cooling*» et hors équilibre «*Scheil-Gulliver cooling*» sur plusieurs alliages d'intérêts. Ceci a permis de sélectionner les phases qui pourraient potentiellement se former lors de la solidification des alliages et donc, d'y porter une attention plus particulière. Parmi ces phases se trouvent les phases $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_6Mn , α (τ_5) et β (τ_6) du système ternaire Al-Fe-Si ainsi que les phases α (τ_9) et τ_4 du système ternaire Al-Mn-Si. Une analyse approfondie des données cristallographiques de ces phases a été effectuée dans le but de proposer, dans la mesure du possible, des modèles en sous-réseaux plus représentatifs des données expérimentales disponibles. C'est le cas des phases binaires $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_2Fe qui sont actuellement décrites sans lacunes structurelles, en bon accord avec les données de la littérature [249, 250, 298], et des phases ternaires α - $\text{Al}_{7.4}\text{Fe}_2\text{Si}$ et Al_2FeSi (τ_3). D'autres phases ont été décrites avec le modèle le plus communément accepté dans la littérature lorsqu'il a été impossible de reproduire les données thermodynamiques ou de diagramme de phases avec des modèles plus rigoureux. C'est le cas des phases Al_2Fe , $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$, κ et φ du système Al-Fe-Mn, β (τ_8) du système Al-Mn-Si et τ_6 du système Al-Fe-Si. De plus, grâce à une analyse de la littérature, la solubilité de plusieurs éléments du système à l'étude a pu être modélisée pour les phases $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_6Mn et $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$. A titre d'exemple, la solubilité du silicium, du manganèse, du chrome, du nickel et du vanadium dans la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ reproduit très acceptablement les données expérimentales. Enfin, il est à rappeler que la solubilité de tous les éléments du système (Si, Fe, Mn, Cr, Ni et V) dans la matrice *FCC* de l'aluminium a également été revue pour l'ensemble des sous-systèmes binaires.

Enfin, des calculs *DFT* ponctuels ont été réalisés dans le cadre de ce projet. En effet, les enthalpies de formation des phases $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_2Fe , Al_6Mn et Al_{12}Mn ainsi que la capacité calorifique des phases $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ et Al_6Mn ont été estimées de façon assez précise à l'aide de calculs *DFT*.

L'ensemble de ce travail a permis d'une part d'améliorer la prédictivité de la base de données dans le système quaternaire Al-Fe-Mn-Si, et d'autre part de pouvoir prédire la répartition de toutes les impuretés et les éléments d'alliages dans les phases qui se forment lors de la solidification des alliages d'aluminium comme en témoignent les résultats présentés au Chapitre 6 et en Annexe . Néanmoins, le développement d'une base de données complète traitant du système Al-Si-Fe-Mn-Cr-Ni-V reste très largement hors de la portée d'un projet de maîtrise voire même de doctorat puisque ce système ne contient pas moins de 21 sous-systèmes binaires, 35 sous-systèmes ternaires, 35 sous-systèmes quaternaires et 21 sous-systèmes quinaires. Ainsi, afin de poursuivre le travail entrepris lors de cette maîtrise, voilà ci-dessous une liste de perspectives futures :

- Calculs *DFT* sur toutes les phases intermétalliques (ordonnées) binaires et ternaires dans la partie riche en Aluminium
- Calculs *DFT* des enthalpies de mélange des solutions solides dans la partie riche en Al
- Mesures DSC des températures de fusion et d'invariants de réaction d'alliages dans la partie riche en Aluminium
- Étudier spécifiquement les phases moins riches en aluminium ainsi que les interactions soluté-soluté afin d'améliorer la prédictivité de la base de données dans les régions moins riches en aluminium et permettre peu à peu l'étude des alliages à haute entropie.

RÉFÉRENCES

- [1] « Aluminium et innovation : les nouveaux alliages essentiels ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.noricangroup.com/fr-fr/about-norican/shaping-industry/special-read-aluminium-and-innovation>. [Consulté le: 11-sept-2019].
- [2] R. naturelles Canada, « Faits sur l'aluminium », 02-févr-2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.rncan.gc.ca/nos-ressources-naturelles/mineraux-et-exploitation-miniere/faits-sur-les-mineraux-et-les-metaux/faits-sur-laluminium/20568>. [Consulté le: 15-juill-2019].
- [3] « Propriétés de l'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/metaux-et-alliages-non-ferreux-42357210/proprietes-generales-de-l-aluminium-et-de-ses-alliages-m4661/proprietes-de-l-aluminium-m4661niv10001.html>. [Consulté le: 21-août-2019].
- [4] J.-P. BAILON et J.-M. DORLOT, *Des matériaux*, 3^e éd., vol. 2.1.2, 1 vol. Québec, 2000.
- [5] J. Dubé et E. Villeneuve, « Les alliages de fonderie ». Centre québécois de recherche et de développement de l'aluminium.
- [6] M. GARAT, « Propriétés des alliages d'aluminium de fonderie », *Ref: TIP551WEB - « Étude et propriétés des métaux »*, 10-sept-2012. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/metaux-et-alliages-non-ferreux-42357210/proprietes-des-alliages-d-aluminium-de-fonderie-m4675/>. [Consulté le: 21-août-2019].
- [7] « Les alliages d'aluminium et leurs applications | CeAl », *CEAL - AluQuébec* .
- [8] « Alliages d'aluminium », *L'Élémentarium*..
- [9] E. Universalis, « BAUXITES », *Encyclopædia Universalis*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/bauxites/>. [Consulté le: 15-juill-2019].
- [10] F. M. Meyer, U. Happel, J. Hausberg, et A. Wiechowski, « The geometry and anatomy of the Los Pijiguaos bauxite deposit, Venezuela », *Ore Geology Reviews*, vol. 20, n° 1, p. 27-54, 2002.
- [11] « Le procédé Bayer | Energies Renouvelables et Environnement ». [En ligne]. Disponible sur: <http://hmf.enseeih.fr/travaux/bei/beiere/content/le-procede-bayer>. [Consulté le: 02-août-2019].
- [12] M.-L. Bouchard, « Étude sur la ciarté d'une suspension de boues rouges et de liqueur Bayer à l'aide d'un appareil de Couette », Université du Québec à Chicoutimi, 2006.
- [13] G. Jahrsengene *et al.*, « Vanadium Speciation in Petroleum Cokes for Anodes used in Aluminium Electrolysis », 617-624, 2017.
- [14] K. Khaji et M. Al Qassemi, « The Role of Anode Manufacturing Processes in Net Carbon Consumption », *Metals*, vol. 6, n° 6, p. 128, juin 2016.
- [15] H. He, Y. Wang, J. Long, et Z. Chen, « Corrosion of NiFe₂O₄–10NiO-based cermet inert anodes for aluminium electrolysis », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, n° 12, p. 3816-3821, déc. 2013.

- [16] E. Olsen et J. Thonstad, « Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: Part I Material fabrication and preliminary testing », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, n° 3, p. 293-299, mars 1999.
- [17] E. Universalis, « ALUMINIUM », *Encyclopædia Universalis*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/aluminium/>. [Consulté le: 20-août-2019].
- [18] « Constitution des alliages d'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/metaux-et-alliages-non-ferreux-42357210/metallurgie-de-l-aluminium-m4663/constitution-des-alliages-d-aluminium-m4663niv10002.html>. [Consulté le: 16-juill-2019].
- [19] H. Lukas, S. G. Fries, et B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*, 1st éd. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2007.
- [20] G. Cacciamani, « An introduction to the CALPHAD method and the Compound Energy Formalism (CEF) », 2016.
- [21] P. R.G et Y. W, « Density-functional theory of atoms and molecules. », *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 47, n° 1, p. 101-101, 1993.
- [22] R. S. Rana, R. Purohit, et S. Das, *Reviews on the Influences of Alloying elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites..*
- [23] S. W. Nam et D. H. Lee, « The effect of Mn on the mechanical behavior of Al alloys », *Metals and Materials*, vol. 6, n° 1, p. 13, févr. 2000.
- [24] J. D. Craddock, T. D. Rantell, J. C. Hower, D. T. Whitlow, J. Wiseman, et M. C. Weisenberger, « Anode coke from coal – A low cost approach », *Fuel*, vol. 187, p. 229-241, janv. 2017.
- [25] S. Zhu *et al.*, « Influences of Nickel and Vanadium Impurities on Microstructure of Aluminum Alloys », *JOM*, vol. 65, n° 5, p. 584-592, mai 2013.
- [26] B. Sundman, I. Ohnuma, N. Dupin, U. R. Kattner, et S. G. Fries, « An assessment of the entire Al–Fe system including D03 ordering », *Acta Materialia*, vol. 57, n° 10, p. 2896-2908, juin 2009.
- [27] A. Shukla et A. D. Pelton, « Thermodynamic Assessment of the Al-Mn and Mg-Al-Mn Systems », *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 30, n° 1, p. 28-39, févr. 2009.
- [28] S. Cui, I.-H. Jung, J. Kim, et J. Xin, « A coupled experimental and thermodynamic study of the Al-Cr and Al-Cr-Mg systems », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 698, p. 1038-1057, mars 2017.
- [29] Y. Wang et G. Cacciamani, « Thermodynamic modeling of the Al-Cr-Ni system over the entire composition and temperature range », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 688, p. 422-435, déc. 2016.
- [30] D. Shi, B. Wen, R. Melnik, S. Yao, et T. Li, « First-principles studies of Al–Ni intermetallic compounds », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, n° 10, p. 2664-2669, oct. 2009.

- [31] B. Lindahl, X. L. Liu, Z.-K. Liu, et M. Selleby, « A thermodynamic re-assessment of Al–V toward an assessment of the ternary Al–Ti–V system », *Calphad*, vol. 51, p. 75-88, déc. 2015.
- [32] M. C. J. Marker, B. Skolyszewska-Kühberger, H. S. Effenberger, C. Schmetterer, et K. W. Richter, « Phase equilibria and structural investigations in the system Al–Fe–Si », *Intermetallics*, vol. 19, n° 12, p. 1919-1929, déc. 2011.
- [33] S. P. Gupta, « Intermetallic compound formation in Fe–Al–Si ternary system: Part I », *Materials Characterization*, vol. 49, n° 4, p. 269-291, nov. 2002.
- [34] V. Raghavan, « Al-Mn-Si (Aluminum-Manganese-Silicon) », *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 2, n° 33, p. 140-142, 2012.
- [35] S. Balanetskyy, D. Pavlyuchkov, T. Velikanova, et B. Grushko, « The Al-rich region of the Al–Fe–Mn alloy system », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 619, p. 211-220, janv. 2015.
- [36] N. Krendelsberger, F. Weitzer, et J. C. Schuster, « On the Reaction Scheme and Liquidus Surface in the Ternary System Al-Fe-Si », *Metall and Mat Trans A*, vol. 38, n° 8, p. 1681-1691, août 2007.
- [37] J. Bobroff, « Thermodynamique Classique ». [En ligne]. Disponible sur: <http://hebergement.u-psud.fr/rmn/thermo/thermo.html>. [Consulté le: 17-juill-2019].
- [38] L. Kaufman et H. Bernstein, *Computer calculation of phase diagrams with special reference to refractory metals*. New York: Academic Press, 1970.
- [39] L. Kaufman et M. Cohen, « The Martensitic Transformation in the Iron-Nickel System », *JOM*, vol. 8, n° 10, p. 1393-1401, oct. 1956.
- [40] « Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines — CultureSciences-Physique - Ressources scientifiques pour l'enseignement des sciences physiques ». [En ligne]. Disponible sur: <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>. [Consulté le: 18-sept-2019].
- [41] Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », *Techniques de l'Ingénieur*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/principe-p865v3niv10001.html>. [Consulté le: 18-sept-2019].
- [42] B. Reig et S. Vivies, « Protocole d'utilisation du calorimètre différentiel à balayage (DSC) », p. 32, 2018.
- [43] J. GRENET et B. LEGENDRE, « Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) », *Ref: TIP630WEB - « Techniques d'analyse »*, 10-déc-2010. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-thermiques-d-analyse-42384210/analyse-calorimetrique-differentielle-a-balayage-dsc-p1205/>. [Consulté le: 28-janv-2019].
- [44] « Analyse thermodifférentielle », *Wikipédia*. 23-août-2017.

- [45] « L'oxydo-réduction-Determination de grandeurs thermodynamiques de réaction ». [En ligne]. Disponible sur: http://uel.unisciel.fr/chimie/solutaque/solutaque_ch06/co/apprendre_ch6_40.html. [Consulté le: 31-janv-2019].
- [46] « Étude thermodynamique par spectrometrie de masse du système U-Ce-O », France-Paris.
- [47] «  Microsonde de Castaing : définition et explications ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techno-science.net/definition/3691.html>. [Consulté le: 31-janv-2019].
- [48] « Institut Jean Lamour: Microsonde de Castaing - JXA 8530F ». [En ligne]. Disponible sur: <https://ijl.univ-lorraine.fr/recherche/centres-de-competences/microscopies-microsondes-et-metallographie-3m/equipements/microsonde-de-castaing-jxa-8530f/>. [Consulté le: 31-janv-2019].
- [49] Y. B. Band et Y. Avishai, « 15 - Density Functional Theory », in *Quantum Mechanics with Applications to Nanotechnology and Information Science*, Y. B. Band et Y. Avishai, Éd. Amsterdam: Academic Press, 2013, p. 871-889.
- [50] H. Kopp, « Investigations of the Specific Heat of Solid Bodies », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 155, p. 71-202, 1865.
- [51] A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, et Y. Dessureault, « The modified quasichemical model I—Binary solutions », *Metall and Materi Trans B*, vol. 31, n° 4, p. 651-659, août 2000.
- [52] P. Chartrand et A. D. Pelton, « The modified quasi-chemical model: Part III. Two sublattices », *Metall and Mat Trans A*, vol. 32, n° 6, p. 1397-1407, juin 2001.
- [53] R. H. Fowler et E. A. Guggenheim, *Statistical thermodynamics: a version of statistical mechanics for students of physics and chemistry*. New York; Cambridge, Eng.: Macmillan Co.; The University Press, 1939.
- [54] H. K. D. H. Bhadeshia, « Quasichemical model for interstitial solutions », *Materials Science and Technology*, vol. 14, n° 4, p. 273-276, avr. 1998.
- [55] « The compound energy formalism », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, n° 2, p. 161-176, mai 2001.
- [56] P. Villars, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases /*, 2nd ed. Materials Park, OH : ASM International, c1991.
- [57] J.-P. Harvey, « Développement de techniques numériques pour l'estimation, la modélisation et la prédiction de propriétés thermodynamiques et structurales de systèmes métalliques à fort ordonnancement chimique », phd, École Polytechnique de Montréal, 2012.
- [58] T. Zienert et O. Fabrichnaya, « Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Al-Fe system », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 743, p. 795-811, avr. 2018.
- [59] K. Han, I. Ohnuma, et R. Kainuma, « Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al–Fe binary system », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 668, p. 97-106, mai 2016.

- [60] X. Li, A. Scherf, M. Heilmaier, et F. Stein, « The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram », *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 37, n° 2, p. 162-173, avr. 2016.
- [61] E. Wachtel et J. Bahle, « High Temperature Magnetic Measurements on Iron-Aluminum Alloys in the Range from 38 to 52 at. % Al. », *Materials Research and Advanced Techniques*, vol. 78, n° 3, p. 229-232, 1987.
- [62] F. Stein et M. Palm, « Re-determination of transition temperatures in the Fe-Al system by differential thermal analysis », *IJMR*, vol. 98, n° 7, p. 580-588, juill. 2007.
- [63] J. R. Lee, « Liquidus-solidus relations in the system iron-aluminum », *J. Iron Steel Inst*, vol. 194, n° 2, p. 222–224, 1960.
- [64] E. Schürmann et H.-P. Kaiser, « Beitrag zu den Schmelzgleichgewichten der Eisen-Aluminium- und Eisen-Phosphor-Legierungen », *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, vol. 51, n° 8, p. 325-327, 1980.
- [65] C. Crussard et F. Aubertin, « Étude thermoélectrique et thermodynamique d'alliage à base d'aluminium contenant Mg, Si, Fe ou Ti », *Rev. Met. Paris*, vol. 46, n° 10, p. 661-675, oct. 1949.
- [66] M. Nishio, S. Nasu, et Y. Murakami, « Al中のFeの固溶度のメスバウアー効果による研究 », 日本金属学会誌, vol. 34, n° 12, p. 1173-1177, 1970.
- [67] A. Oscarsson, W. B. Hutchinson, H. E. Ekstroem, D. P. E. Dickson, C. J. Simensen, et G. M. Raynaud, « A comparison of different procedures for determination of iron in solid solution in aluminium », *Zeitschrift fuer Metallkunde*, vol. 79, n° 9, p. 600-604, 1988.
- [68] T. Zienert, A. Leineweber, et O. Fabrichnaya, « Heat capacity of Fe-Al intermetallics: B2-FeAl, FeAl2, Fe2Al5 and Fe4Al13 », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 725, p. 848-859, nov. 2017.
- [69] T. Zienert *et al.*, « Heat capacity of η -AlFe (Fe2Al5) », *Intermetallics*, vol. 77, p. 14-22, oct. 2016.
- [70] M. Rank, P. Gotcu, P. Franke, et H. J. Seifert, « Thermodynamic investigations in the Al-Fe system: Heat capacity measurements of three intermetallic phases », *Intermetallics*, vol. 94, p. 73-82, mars 2018.
- [71] O. Kubaschewski et W. A. Dench, « The heats of formation in the systems titanium-aluminium and titanium-iron », *Acta Metallurgica*, vol. 3, n° 4, p. 339-346, juill. 1955.
- [72] W. Gąsior, A. Dębski, et Z. Moser, « Formation enthalpy of intermetallic phases from Al-Fe system measured with solution calorimetric method », *Intermetallics*, vol. 24, p. 99-105, mai 2012.
- [73] J. Eldridge et K. Komarek, « Thermodynamic properties of solid iron-aluminum alloys », *Transactions of the Metallurgical Society of AIM*, vol. 230, p. 226-233, 1964.
- [74] G. Belton et R. Fruehan, « Mass spectrometric determination of activities in iron-aluminum and silver-aluminum liquid alloys », *Trans Met Soc AIME*, vol. 245, n° 1, p. 113-117, 1969.
- [75] N. S. Jacobson et G. M. Mehrotra, « Thermodynamics of iron-aluminum alloys at 1573 K », *MTB*, vol. 24, n° 3, p. 481-486, juin 1993.

- [76] M. H. G. Jacobs et R. Schmid-Fetzer, « Phase behavior and thermodynamic properties in the system Fe–Al », *Calphad*, vol. 33, n° 1, p. 170-178, mars 2009.
- [77] W. Zheng *et al.*, « Thermodynamic assessment of the Al-C-Fe system », *Calphad*, vol. 58, p. 34-49, sept. 2017.
- [78] Q. Luo *et al.*, « Experimental study and thermodynamic assessment of the Al–Fe rich side of the Al–Zn–Fe system at 300 and 550 ° C », *Calphad*, vol. 37, p. 116-125, juin 2012.
- [79] L. Zhang et Y. Du, « Thermodynamic description of the Al–Fe–Ni system over the whole composition and temperature ranges: Modeling coupled with key experiment », *Calphad*, vol. 31, n° 4, p. 529-540, déc. 2007.
- [80] C. Guo, Z. Du, C. Li, B. Zhang, et M. Tao, « Thermodynamic description of the Al–Fe–Zr system », *Calphad*, vol. 32, n° 4, p. 637-649, déc. 2008.
- [81] M. Isawa et T. Murakami, « Equilibrium diagram of Iron-Aluminium System », *Kinzoku no Kenkyu*, vol. 4, p. 467-477, 1927.
- [82] P. Rocquet, G. Jegaden, et J. C. Petit, « The γ loop in the Fe-Al system », *J. Iron Steel Inst.*, vol. 205, n° 4, p. 437-441, 1967.
- [83] P. Rocquet, J. Petir, et G. Urbain, « The γ -loop of the Fe-Al System », *J Iron Steel*, vol. 209, p. 69-70, 1971.
- [84] F. Wever et A. Müller, « Über den Aufbau der Mischkristalle des Eisens mit Beryllium und Aluminium », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 192, n° 1, p. 337-345, 1930.
- [85] S. S. Nayak, H. J. Chang, D. H. Kim, S. K. Pabi, et B. S. Murty, « Formation of metastable phases and nanocomposite structures in rapidly solidified Al–Fe alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, n° 18, p. 5967-5973, juill. 2011.
- [86] D. H. Kim et B. Cantor, « Structure and decomposition behaviour of rapidly solidified Al–Fe alloys », *J Mater Sci*, vol. 29, n° 11, p. 2884-2892, juin 1994.
- [87] C. A. Aliravci et M. Ö. Pekgüleryüz, « Calculation of phase diagrams for the metastable Al-Fe phases forming in direct-chill (DC)-cast aluminum alloy ingots », *Calphad*, vol. 22, n° 2, p. 147-155, juin 1998.
- [88] C. E. Roberts, « CXXIX.—The alloys of aluminium and silicon », *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 105, n° 0, p. 1383-1386, janv. 1914.
- [89] M. Broniewski et M. Smialowski, « Sur les alliages Aluminium-Silicium », *Rev. Met. Paris*, vol. 29, n° 11, p. 542-552, nov. 1932.
- [90] A. Singer et S. Cottrell, « Properties of the Aluminum-Silicon Alloys at Temperatures in the Region of the Solidus », *J. Inst. Met.*, vol. 73, p. 33-541, 1947.
- [91] C. M. Craighead, E. W. Cawthorne, et R. I. Jaffee, « Solution Rate of Solid Aluminum in Molten Al-Si Alloy », *JOM*, vol. 7, n° 1, p. 81-87, janv. 1955.
- [92] K. Kobayashi, P. H. Shingu, et R. Ozaki, « Shift of aluminium liquidus in Al-Si system due to the sodium addition », *Scripta Metallurgica*, vol. 10, n° 6, p. 525-527, juin 1976.

- [93] O. Berthon, G. Petot-Ervas, C. Petot, et P. Desre, « Thermodynamics of Al-Si Alloys Containing from 2 to 35 at% Si », *CR Acad Sci.*, vol. 268, p. C1939-C1942, 1969.
- [94] G. Batalin et E. Beloborodova, « An Investigation of the Thermodynamic Properties of Al-Si Melts », *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.*, vol. 6, p. 9-74, 1971.
- [95] A. Gwyer et H. Phillips, « Alloys of Aluminium with Silicon and Iron », *J. Inst. Met.*, vol. 38, p. 311-335, 1927.
- [96] E. Dix et A. Heath, « Equilibrium relations in Aluminum-Silicon and Aluminum-Iron-Silicon alloys of high purity. », *Trans. AIME*, vol. 78, p. 164-194, 1928.
- [97] L. Losana et R. Stratta, « Solid solubility of silicon in aluminum in the solid state », *Italian. Metall. Ital.*, vol. 23, p. 193-197, 1931.
- [98] W. D. Treadwell et R. Walti, « Zur Kenntnis der Löslichkeit von Silicium in Aluminium », *Helvetica Chimica Acta*, vol. 25, n° 6, p. 1154-1162, 1942.
- [99] M. Drits, E. Kadaner, et V. Kuzmina, « Solubility of silicon and zirconium in aluminium », *RUSSIAN METALLURGY-METALLY-USSR*, n° 1, p. 102, 1968.
- [100] V. Borchers et H. Otto, « Dilatometric investigation of the solubility of silicon in aluminum », *Aluminium*, vol. 24, p. 219-221, 1942.
- [101] A. Durer, « Determination of Solvus Curves by Dilatometric Measurements », *Z. Metallkd.*, vol. 32, p. 280-281, 1940.
- [102] L. Anastasiadis, « Aluminium und seine Mischkristallbildung mit Si », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 179, n° 1, p. 145-154, 1929.
- [103] V. Glazov et L. Cheng-Yiiam, *Zh. neorganicheskoi khimii*, vol. 4, p. 933, 1961.
- [104] H. Milani et H. Nagai, « Determination of Equilibrium Constant of 2 Al (I)+ AlCl₃ (g)= 3 AlCl (g) Reaction and Activities of Aluminum and Silicon In Al-Si Binary Alloys », *Journal of Japanese Institute of Metals*, vol. 11, p. 1296, 1967.
- [105] C. Chatillon, M. Allibert, et A. Pattoret, « Thermodynamic Study by Mass Spectrometry of Aluminum-Silicon Alloys From 1000 to 1700 K », *High Temp. High Pressures*, vol. 7, n° 5, p. 583-594, 1975.
- [106] S. Schaefer et N. Gokcen, « THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID AL-NI AND AL-SI SYSTEMS », *High Temperature Science*, vol. 11, n° 1, p. 31-39, 1979.
- [107] M. Bonnet, J. Rogez, et R. Castanet, « EMF investigation of Al-Si, Al-Fe-Si and Al-Ni-Si liquid alloys », *Thermochimica Acta*, vol. 155, p. 39-56, déc. 1989.
- [108] A. Loseva, A. Almukhamedov, V. Tyumentsev, et M. Luzhnova, « Thermodynamic Properties of Molten Aluminum- Silicon Alloys », *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 51, n° 2, p. 495-496, 1977.
- [109] I. V. Mateiko, M. A. Shevchenko, N. V. Kotova, et V. S. Sudavtsova, « The thermodynamic properties of Al-Si system melts », *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 85, n° 2, p. 164-170, févr. 2011.

- [110] J. P. Bros, H. Eslami, et P. Gaune, « Thermodynamics of Al—Si and Al—Ge—Si liquid alloys: Enthalpies of formation by high temperature calorimetry », *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 85, n° 4, p. 333-336, 1981.
- [111] G. Batalin et E. Beloborodova, « Heats of Formation of Molten Aluminum-- Silicon Alloys », *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 55, n° 6, p. 1580-1582, 1981.
- [112] V. Sudavtsova, G. Batalin, et V. Tutyevich, « Heat of Mixing Liquid Alloys of the Si--Al-Ti System », *Sov. Prog. Chem.*, vol. 52, n° 10, p. 23-25, 1986.
- [113] A. V. Khvan, V. V. Cheverikin, A. T. Dinsdale, A. Watson, V. V. Levchenko, et V. S. Zolotorevskiy, « Formation of metastable phases during solidification of Al-3.2wt% Mn », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 622, p. 223-228, févr. 2015.
- [114] J. L. Murray, A. J. Mcalister, R. J. Schaefer, L. A. Bendersky, F. S. Biancaniello, et D. L. Moffat, « Stable and metastable phase equilibria in the Al-Mn system », *MTA*, vol. 18, n° 3, p. 385-392, mars 1987.
- [115] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, et J. W. Cahn, « Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, n° 20, p. 1951-1953, nov. 1984.
- [116] R. J. Schaefer, L. A. Bendersky, D. Shechtman, W. J. Boettinger, et F. S. Biancaniello, « Icosahedral and decagonal phase formation in Al-Mn alloys », *MTA*, vol. 17, n° 12, p. 2117-2125, déc. 1986.
- [117] M. X. Quan et B. C. Giessen, « Formation and Thermal Stability of Quasi Crystalline and Other Metastable Al-RICH Al-Mn Phases* », *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 58, ed 1985.
- [118] A. J. McAlister, L. A. Bendersky, R. J. Schaefer, et F. S. Biancaniello, « Transformation of the icosahedral phase in rapidly quenched Al-rich Al-Mn alloys », *Scripta Metallurgica*, vol. 21, n° 2, p. 103-106, févr. 1987.
- [119] E. Dix et W. Keith, « Equilibrium Relations in Al-Mn Alloys of High Purity », *Proc. AIME, Inst. Metals Div*, p. 315-335, 1927.
- [120] E. Dix, W. Fink, et L. Willey, « Equilibrium Relations in Al-Mn Alloys of High Purity II », *Trans. AIME*, vol. 104, p. 335-352, 1933.
- [121] « F. Weitzer, P. Rogl, F.H. Hayes, J.A.J. Robinson, in: F. Aldinger, H. Mughrabi (Eds.), Werkstoffwoche 996, Materialwissenschaftliche Grundlagen, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, Germany (1996) 185 ». [En ligne]. Disponible sur: https://scholar.google.com/scholar_lookup?hl=en&publication_year=1996&pages=185&auth_or=F.+Weitzer&author=P.+Rogl&author=F.H.+Hayes&author=J.A.J.+Robinson&author=F.+Aldinger&author=H.+Mughrabi&title=Werkstoffwoche+996. [Consulté le: 15-sept-2019].
- [122] « M.C. Thornton: Unpublished research work, Alcan International Ltd, Banbury Laboratory, USA (1996) ». [En ligne]. Disponible sur: https://scholar.google.com/scholar_lookup?hl=en&publication_year=1996&author=M.C.+Thornton&title=Unpublished+research+work. [Consulté le: 15-sept-2019].

- [123] Y. Du *et al.*, « Reassessment of the Al–Mn system and a thermodynamic description of the Al–Mg–Mn system », *IJMR*, vol. 98, n° 9, p. 855-871, sept. 2007.
- [124] T. GODECKE et W. KOSTER, « CONSTITUTION OF THE AL-MN SYSTEM », *Z METALLKUNDE*, vol. 62, n° 10, p. 727-732, 1971.
- [125] W. Koster et E. Wachtel, « Magnetic investigation of Al-Mn alloys containing more than 25 at.% Mn », *Z. Metallkd*, vol. 51, p. 271-280, 1960.
- [126] A. J. J. Koch, P. Hokkeling, M. G. v. d. Steeg, et K. J. de Vos, « New Material for Permanent Magnets on a Base of Mn and Al », *Journal of Applied Physics*, vol. 31, n° 5, p. S75-S77, mai 1960.
- [127] H. Kōno, « On the Ferromagnetic Phase in Manganese-Aluminum System », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 13, n° 12, p. 1444-1451, déc. 1958.
- [128] X. J. Liu, R. Kainuma, H. Ohtani, et K. Ishida, « Phase equilibria in the Mn-rich portion of the binary system Mn-Al », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 235, n° 2, p. 256-261, mars 1996.
- [129] E. Butchers et W. Hume-Rothery, « The Solubility of Manganese in Aluminum », *J. Inst. Met.*, vol. 71, p. 87-91, 1945.
- [130] G. Kuznetsov, A. Barsukov, et A. Abas, « Study of Manganese, Chromium, Titanium, and Zirconium Solubility in Solid Aluminum », *Sov. Non Ferrous Met. Res.*, vol. 11, p. 47-51, 1983.
- [131] V. Livanov et V. Vozdvizhenskii, « Recrystallization of Aluminum Alloys with Manganese », *Trudy Moskov. Aviat. Tekhnol. Inst.*, vol. 31, p. 65-83, 1958.
- [132] M. Drits, E. Kadaner, E. Padzhnova, et N. Bochvar, « Determination of the Boundaries of Common Solubility of Mn and Cd in Solid Aluminum », *Zh. Neorg. Khim.*, vol. 9, n° 6, p. 1397-1402, 1964.
- [133] E. Fahrenhorst et W. Hoffman, « The Solubility of Manganese in Aluminum Containing up to 2 Percent of Magnesium », *Metallwirtschaft*, vol. 19, p. 891-893, 1940.
- [134] I. Obinata, E. Hata, et K. Yamaji, « Chiefly on the Sub-Cooled Al-Mn Alloys », *J. Inst. Met.*, vol. 17, p. 496-501, 1953.
- [135] Y. Minamino *et al.*, « Solid solubilities of manganese and titanium in aluminum at 0.1 MPa and 2.1 GPa », *Metallurgical Transactions A*, vol. 22, p. 783-786, mars 1991.
- [136] G. Batalin, E. Beloboro, et A. Chekhovs, « THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF LIQUID ALLOYS OF ALUMINUM WITH MANGANESE », *UKRAINSKII KHIMICHESKII ZHURNAL*, vol. 38, p. 825, 1972.
- [137] R. Chastel, M. Saito, et C. Bergman, « Thermodynamic investigation on Al_{1-x}Mnx melts by Knudsen cell mass spectrometry », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 205, n° 1, p. 39-43, mars 1994.
- [138] Y. Esin, N. Bobrov, M. Petrushevskii, et P. Geld, « Concentration Variation of the Enthalpies of Formation of Mn-Al Melts at 1626 K », *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 47, p. 1103-1105, 1973.

- [139] V. S. Sudavtsova, N. V. Kotova, et L. A. Romanova, « Thermodynamic properties of Al-Mn melts », *Inorg Mater*, vol. 45, n° 6, p. 631-634, juin 2009.
- [140] Å. Jansson, « A thermodynamic evaluation of the Al-Mn system », *MTA*, vol. 23, n° 11, p. 2953-2962, nov. 1992.
- [141] M. Asgar-Khan et M. Medraj, « Thermodynamic Description of the Mg-Mn, Al-Mn and Mg-Al-Mn Systems Using the Modified Quasichemical Model for the Liquid Phases », *Materials Transactions*, vol. 50, n° 5, p. 1113-1122, 2009.
- [142] X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, et K. Ishida, « Thermodynamic assessment of the Aluminum-Manganese (Al-Mn) binary phase diagram », *JPE*, vol. 20, n° 1, p. 45, janv. 1999.
- [143] F. Tang, D. Bogdanovski, I. Bajenova, A. Khvan, R. Dronskowski, et B. Hallstedt, « A CALPHAD assessment of the Al–Mn–C system supported by ab initio calculations », *Calphad*, vol. 60, p. 231-239, mars 2018.
- [144] L. Y. Chen, C. H. Li, A. T. Qiu, X. G. Lu, W. Z. Ding, et Q. D. Zhong, « Calculation of phase equilibria in Ti–Al–Mn ternary system involving a new ternary intermetallic compound », *Intermetallics*, vol. 18, n° 11, p. 2229-2237, nov. 2010.
- [145] Y. Du, J. C. Schuster, et Y. A. Chang, « Experimental identification of the degenerated equilibrium in extreme Al end of the Al–Cr system », *J Mater Sci*, vol. 40, n° 4, p. 1023-1025, févr. 2005.
- [146] J. G. Costa Neto, S. Gama, et C. A. Ribeiro, « Experimental study of the Al-Cr equilibrium diagram », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 182, n° 2, p. 271-280, avr. 1992.
- [147] K. Mahdouk et J. Gachon, « New results about the Al-Cr binary phase diagram », *Archives of Metallurgy*, vol. Vol. 46, iss. 3, p. 233-238, 2001.
- [148] B. Grushko, E. Kowalska-Strzęciwilk, B. Przepiórzyński, et M. Surowiec, « Investigation of the Al–Cr γ -range », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 402, n° 1, p. 98-104, oct. 2005.
- [149] F. Stein, C. He, et I. Wossack, « The liquidus surface of the Cr–Al–Nb system and re-investigation of the Cr–Nb and Al–Cr phase diagrams », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 598, p. 253-265, juin 2014.
- [150] W. Köster, E. Wachtel, et K. Grube, « Constitution and magnetic properties of aluminum-chromium alloys », 1963.
- [151] G. Kuznetsov, A. Barsukov, et M. Abas, « Study of Manganese, Chromium, Titanium, and Zirconium Solubility in Solid Aluminum », *Sov. Non Ferrous Met. Res*, vol. 11, p. 47-51, 1983.
- [152] S. Hori, « Study of certain aluminium-chromium alloys », *Sumitomo Kinzoku Kogyo Kenkyu Hokoku*, vol. 2, p. 3510372, 1935.
- [153] M. Goto et G. Dogane, « On an aluminum and chromium alloy », *Nihon Kogyokwaishi*, vol. 512, p. 931-936, 1927.
- [154] W. Koch et H. Winterhagen, « The solubility of chromium in aluminum », *Metallwissenschaft*, vol. 27, p. 1159-1163, 1938.

- [155] W. Fink et H. Freche, « Equilibrium relations in aluminum-chromium alloys of high purity », *Trans. AIMME Inst. Met. Div*, vol. 104, p. 325-334, 1933.
- [156] G. Raynor et K. Little, « The constitution of the aluminum rich aluminum-chromium alloys », 1945.
- [157] H. Zoller, « The influence of Zn, Mg, Si, Cu, Fe, Mn and Ti on the primary crystallisation of Al₇Cr », *Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Tech.*, vol. 26, p. 437-448, 1960.
- [158] P. Saltykov, V. Witusiewicz, I. Arpshofen, H. Seifert, et F. Aldinger, « Enthalpy of Mixing of Liquid Al-Cr and Cr-Ni Alloys », *材料科学与技术*, vol. 18, n° 02, p. 167-170, 2002.
- [159] V. Sudavtsova, A. Shuvalov, et N. Sharkina, « Thermochemical properties of liquid binary alloys in the aluminum-(chromium, nickel) system », *Rasplavy*, n° 4, p. 97-99, 1990.
- [160] S. V. Meschel et O. J. Kleppa, « The Standard Enthalpies of Formation of Some 3d Transition Metal Aluminides by High-Temperature Direct Synthesis Calorimetry », in *Metallic Alloys: Experimental and Theoretical Perspectives*, J. S. Faulkner et R. G. Jordan, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994, p. 103-112.
- [161] O. Kubaschewski et G. Heymer, « Heats of formation of transition-metal aluminides », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 56, n° 0, p. 473-478, janv. 1960.
- [162] N. C. Oforka et B. B. Argent, « Thermodynamics of Ni-Cr-Al alloys », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 114, n° 1, p. 97-109, déc. 1985.
- [163] T. Tokunaga, H. Ohtani, et M. Hasebe, « Thermodynamic Assessment of the Al-Cr System by Combining the First Principles and CALPHAD Methods », *Materials Science Forum*, 2007.
- [164] Y. Liang, C. Guo, C. Li, et Z. Du, « Thermodynamic modeling of the Al-Cr system », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 460, n° 1, p. 314-319, juill. 2008.
- [165] W. Fink et L. Willey, « Equilibrium relation in aluminium-nickel alloys of high purity », *Am. Inst. Min. Metall. Eng. Inst. Met. Div. Tech. Publ.*, p. 569, 1934.
- [166] W. Alexander et N. Vaughan, « The Constitution of the Nickel-Aluminum System », *J. Inst. Met.*, vol. 61, p. 247, 1937.
- [167] K. Hilpert *et al.*, « Phase Diagram Studies on the Al- Ni System », *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 42, n° 11, p. 1327–1332, 1987.
- [168] F. J. Bremer *et al.*, « Experimental analysis of the Ni-Al phase diagram », *Journal of Crystal Growth*, vol. 87, n° 2, p. 185-192, févr. 1988.
- [169] J. D. Cotton, R. D. Noebe, et M. J. Kaufman, « NiAl-rich portion of the NiAl-Cr pseudobinary eutectic system », *JPE*, vol. 14, n° 5, p. 579-582, oct. 1993.
- [170] H.-L. Chen, E. Doernberg, P. Svoboda, et R. Schmid-Fetzer, « Thermodynamics of the Al₃Ni phase and revision of the Al-Ni system », *Thermochimica Acta*, vol. 512, n° 1, p. 189-195, janv. 2011.
- [171] I. M. Robertson et C. M. Wayman, « Ni₅Al₃ and the nickel-aluminum binary phase diagram », *Metallography*, vol. 17, n° 1, p. 43-55, févr. 1984.

- [172] P. Nash et D. R. F. West, « Ni–Al and Ni–Ta phase diagrams », *Metal Science*, vol. 17, n° 2, p. 99-100, févr. 1983.
- [173] J. D. Verhoeven, J. H. Lee, F. C. Laabs, et L. L. Jones, « The phase equilibria of N3Al evaluated by directional solidification and diffusion couple experiments », *JPE*, vol. 12, n° 1, p. 15-23, févr. 1991.
- [174] A. Udovskii, I. Oldakovskii, V. Moldavskii, et V. Turkevich, « A revision of the phase diagram of the nickel-aluminum system(O revizii diagrammy sostoianiiia sistemy nikel'-aluminii) », présenté à Akademiiia Nauk SSSR, Doklady, 1991, vol. 317, p. 161-165.
- [175] T. Gödecke, « Schmelzfläche und Phasengleichgewichte mit Beteiligung der Schmelze im System Al-AlCo-AlNi », *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 88, n° 7, p. 557-569, 1997.
- [176] H. Phillips, *J. Inst. Met.*, vol. 68, p. 27, 1942.
- [177] H. Tsubakino, « Precipitaion sequence in high purity Al-Ni dilute alloys by resistivity measurments », *Journal of Japan Institute of Light Metals*, vol. 51, n° 7, p. 356-360, 2001.
- [178] H. Martinod et C. Jean, « Durcissement structural et révision dans les alliages aluminium-nickel », vol. 57, p. 325-337, 1960.
- [179] Y. Iwasaki, Y. Katayama, S. Komatsu, et H. Amano, « Equilibrium solid solubility of nickel to aluminum re-investigated by resistometry », *Journal of Japan Institute of Light Metals*, vol. 57, n° 4, p. 157-162, 2007.
- [180] F. Z. Chrifi-Alaoui, M. Nassik, K. Mahdouk, et J. C. Gachon, « Enthalpies of formation of the Al–Ni intermetallic compounds », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 364, n° 1, p. 121-126, févr. 2004.
- [181] O. Kubaschewski, « The heats of formation in the system aluminium + nickel + titanium », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, n° 0, p. 814-820, janv. 1958.
- [182] W. Oelsen et W. Middel, « Thermochemistry of Alloys I. Determination of the Heats of Formation of the Alloy Systems Cobalt- Silicon, Iron-Aluminum, Cobalt-Aluminum, Nickel-Aluminum, Copper-Aluminum and Antimony-Zinc for the Cast State », *Min. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Duesseldorf*, vol. 19, p. 1-20, 1937.
- [183] U. K. Stoltz, I. Arpshofen, F. Sommer, et B. Predel, « Determination of the enthalpy of mixing of liquid alloys using a high-temperature mixing calorimeter », *JPE*, vol. 14, n° 4, p. 473, août 1993.
- [184] M. Sandakov, Y. Esin, et P. Gel'd, *Russ. J. Phys. Chem.*, n° 102045, 1971.
- [185] N. Gizenko, S. Kilesso, et D. Ilinskii, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.*, vol. 4, p. 21, 1983.
- [186] V. Sudavtsova, A. Shuvalov, et N. Sharkina, « Thermochemical properties of liquid binary alloys in the aluminum-(chromium, nickel) system », *Rasplavy*, vol. 4, p. 97-99, 1990.
- [187] I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, et B. Sundman, « Thermodynamic assessment of the Al-Ni system », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 247, n° 1, p. 20-30, janv. 1997.

- [188] N. Dupin, I. Ansara, et B. Sundman, « Thermodynamic re-assessment of the ternary system Al-Cr-Ni », *Calphad*, vol. 25, n° 2, p. 279-298, juin 2001.
- [189] O. Carlson, D. Kenney, et H. Wilhelm, « The Aluminum-Vanadium Alloys System », *Trans. ASM*, vol. 47, p. 1, 1955.
- [190] K. Richter et H. Ipser, « Al-V phase diagram between 0 and 50 atomic percent vanadium », *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, vol. 91, n° 5, p. 383-388, 2000.
- [191] R. Elliott, « Discussion—The Aluminum-Vanadium Alloy System », *Trans. ASM*, vol. 47, p. 538-540, 1955.
- [192] W. Rostoker et A. Yamamoto, « A survey of vanadium binary systems », *Trans. ASM*, vol. 461, p. 1136-1167, 1954.
- [193] V. Eremenko et V. Natanzon, « Kinetics of dissolution of vanadium in liquid aluminum », *Russ. Metall*, vol. 5, p. 34-37, 1981.
- [194] A. Roth, « An investigation of the aluminum-vanadium system », *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 32, p. 356-9, 1940.
- [195] N. Varich, L. Burov, K. Y. Kolesnichenko, et A. Maksimenko, « Highly Supersaturated Al-V, Al-Mo and Al-W Solid Solutions Obtained at a High Rate of Cooling », *Phys. Metals. Metallog.*, vol. 15, n° 2, p. 111-3, 1963.
- [196] S. V. Meschel et O. J. Kleppa, « The Standard Enthalpies of Formation of Some 3d Transition Metal Aluminides by High-Temperature Direct Synthesis Calorimetry », in *Metallic Alloys: Experimental and Theoretical Perspectives*, J. S. Faulkner et R. G. Jordan, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994, p. 103-112.
- [197] O. Kubaschewski et G. Heymer, « Heats of formation of transition-metal aluminides », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 56, n° 0, p. 473-478, janv. 1960.
- [198] V. Samokhval, P. Poleshchuk, et A. Vecher, « THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ALUMINUM--TITANIUM AND ALUMINUM--VANADIUM ALLOYS. », State Univ., Minsk, 1971.
- [199] B. Hallstedt, « Thermodynamic evaluation of the Al–V–C system », *Calphad*, vol. 41, p. 156-159, juin 2013.
- [200] A. Kroupa, M. Mazalová, et K. W. Richter, « The reassessment of the Al-V system and new assessment of the Al-Si-V system », *Calphad*, vol. 59, p. 47-60, déc. 2017.
- [201] Q. Luo, K. Li, et Q. Li, « Thermodynamic investigation of phase equilibria in Al–Si–V system », *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 34, n° 9, p. 1592-1601, sept. 2018.
- [202] N. Saunders, *System Al-V*, vol. 2. .
- [203] O. Kubashevsk et G. Heymer, *Trans. Faraday Soc*, vol. 56, p. 473, 1960.
- [204] P. Priputen, I. Černičková, P. Lejček, D. Janičkovič, et J. Janovec, « A Partial Isothermal Section at 1000 °C of Al-Mn-Fe Phase Diagram in Vicinity of Taylor Phase and Decagonal Quasicrystal », *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 37, n° 2, p. 130-134, avr. 2016.

- [205] D. Pavlyuchkov, S. Balanetskyy, W. Kowalski, M. Surowiec, et B. Grushko, « Stable decagonal quasicrystals in the Al-Fe-Cr and Al-Fe-Mn alloy systems », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 477, n° 1, p. L41-L44, mai 2009.
- [206] J. A. Robinson, F. H. Hayes, et A. Serneels, « Smith thermal analysis studies of Al-rich regions of the Al-Mn, Al-Mn-Fe and Al-Mn-Si system », *ResearchGate*, mai-1998. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/285743156_Smith_thermal_analysis_studies_of_Al-rich_regions_of_the_Al-Mn_Al-Mn-Fe_and_Al-Mn-Si_system. [Consulté le: 01-juill-2019].
- [207] W. Zheng *et al.*, « Thermodynamic investigation of the Al-Fe-Mn system over the whole composition and wide temperature ranges », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 742, p. 1046-1057, avr. 2018.
- [208] L.-H. Zhou *et al.*, « Calculation of phase equilibria in Al-Fe-Mn ternary system involving three new ternary intermetallic compounds », *Adv. Manuf.*, vol. 6, n° 2, p. 247-257, juin 2018.
- [209] B. B. Lindahl et M. Selleby, « The Al-Fe-Mn system revisited—An updated thermodynamic description using the most recent binaries », *Calphad*, vol. 43, p. 86-93, déc. 2013.
- [210] R. Umino *et al.*, « Experimental determination and thermodynamic calculation of phase equilibria in the Fe-Mn-Al system », *JPED*, vol. 27, n° 1, p. 54-62, févr. 2006.
- [211] X. J. Liu, S. M. Hao, L. Y. Xu, Y. F. Guo, et H. Chen, « Experimental study of the phase equilibria in the Fe-Mn-Al system », *MMTA*, vol. 27, n° 9, p. 2429-2435, sept. 1996.
- [212] L. Xingjun et H. Shiming, « Phase equilibria and α (BCC) phase region continuity at 1000°C in the Fe-Mn-Al system », *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 28, n° 5, p. 611-616, mars 1993.
- [213] 刘兴军 *et al.*, « Fe-Mn-Al三元相图1000和1100°C等温截面的研究 », *金属学报*, vol. 28, n° 7, p. 50-54, juill. 1992.
- [214] X. U. Leying *et al.*, « DETERMINATION OF PHASE DIAGRAM OF Fe-Mn-Al BY MEANS OF EPMA », *Chinese Journal of Materials Research*, vol. 6, n° 3, p. 185-189, juin 1992.
- [215] D. J. Chakrabarti, « Phase stability in ternary systems of transition elements with aluminum », *MTB*, vol. 8, n° 1, p. 121-123, mars 1977.
- [216] V. G. Rivlin, « 12: Critical review of constitution of aluminium–iron–manganese and iron–manganese–silicon systems », *International Metals Reviews*, vol. 28, n° 1, p. 309-337, janv. 1983.
- [217] G. Effenberg et S. Ilyenko, Éd., « Al-Fe-Mn (Aluminium - Iron - Manganese) », in *Light Metal Systems. Part 2: Selected Systems from Al-Cu-Fe to Al-Fe-Ti*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, p. 1-17.
- [218] S. Pontevichi, F. Bosselet, F. Barbeau, M. Peronnet, et J. C. Viala, « Solid-liquid phase equilibria in the Al-Fe-Si system at 727 °C », *J Phs Eqil and Diff*, vol. 25, n° 6, p. 528-537, nov. 2004.

- [219] T. Maitra et S. P. Gupta, « Intermetallic compound formation in Fe–Al–Si ternary system: Part II », *Materials Characterization*, vol. 49, n° 4, p. 293-311, nov. 2002.
- [220] F. Bosselet, S. Pontevichi, M. Sacerdot-Peronnet, et J. C. Viala, « Affinement expérimental de l'isotherme Al-Fe-Si à 1000 K », *Journal de Physique IV*, vol. 122, p. 41-46, déc. 2004.
- [221] S. Takeda et K. Mutuzaki, « The equilibrium diagram of Fe-Al-Si system », *Tetsu-to-hagané*, vol. 26, n° 5, p. 335-361, 1940.
- [222] Y. Li, P. Ochin, A. Quivy, P. Telolahy, et B. Legendre, « Enthalpy of formation of Al–Fe–Si alloys (τ_5 , τ_{10} , τ_1 , τ_9) », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 298, n° 1, p. 198-202, févr. 2000.
- [223] L. Amirkhanyan, T. Weissbach, T. Gruber, T. Zienert, O. Fabrichnaya, et J. Kortus, « Thermodynamic investigation of the τ_4 -Al–Fe–Si intermetallic ternary phase: A density-functional theory study », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 598, p. 137-141, juin 2014.
- [224] M. Bonnet, J. Rogez, et R. Castanet, « EMF investigation of Al-Si, Al-Fe-Si and Al-Ni-Si liquid alloys », *Thermochimica Acta*, vol. 155, p. 39-56, déc. 1989.
- [225] H. Nagai et H. Mitani, « Activity Measurements of the Ternary Liquid Al–Si–Fe System by the EMF Method », *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 14, n° 2, p. 130-134, 1973.
- [226] D. S. Kanibolotsky, O. A. Bieloborodova, N. V. Kotova, et V. V. Lisnyak, « Enthalpy of mixing in liquid Al–Fe–Si alloys at 1750K », *Thermochimica Acta*, vol. 408, n° 1, p. 1-7, déc. 2003.
- [227] Z.-K. Liu et Y. A. Chang, « Thermodynamic assessment of the Al-Fe-Si system », *Metall and Mat Trans A*, vol. 30, n° 4, p. 1081-1095, avr. 1999.
- [228] Y. Du *et al.*, « A thermodynamic description of the Al–Fe–Si system over the whole composition and temperature ranges via a hybrid approach of CALPHAD and key experiments », *Intermetallics*, vol. 16, n° 4, p. 554-570, avr. 2008.
- [229] H. Chen, Q. Chen, Y. Du, J. Bratberg, et A. Engström, « Update of Al-Fe-Si, Al-Mn-Si and Al-Fe-Mn-Si thermodynamic descriptions », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, n° 7, p. 2041-2053, juill. 2014.
- [230] V. Rivlin et G. Raynor, « 4: Critical evaluation of constitution of aluminium-iran-silicon system », *International Metals Reviews*, vol. 26, n° 1, p. 133-152, 1981.
- [231] E. M. Sokolovskaya, L. M. Badalova, E. F. Kazakova, et N. V. Stroeva, « Interaction of intermetallides in aluminium-iron-vanadium ternary system », *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2. Khimiya*, vol. 29, n° 3, p. 303-306, 1988.
- [232] E. M. Sokolovskaya, L. M. Badalova, et E. F. Kazakova, « Phase composition of Rapidly quenched Alloy of the system Al-Fe-V », *Izv. Akad. Nauk SSSR Met*, vol. 5, p. 212-215, 1987.
- [233] D. Skinner, « THE PHYSICAL METALLURGY OF DISPERSION STRENGTHENED », présenté à Dispersion strengthened aluminum alloys: proceedings of the six session symposium

on" dispersion strengthened aluminum alloys," held at the 1988 TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, January 25-29, 1988, 1988, p. 181.

- [234] G. Effenberg et S. Ilyenko, Éd., « Al-Fe-V (Aluminium - Iron - Vanadium) », in *Light Metal Systems. Part 3: Selected Systems from Al-Fe-V to Al-Ni-Zr*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, p. 1-10.
- [235] N. Krendelsberger, F. Weitzer, et J. C. Schuster, « On the constitution of the system Al-Mn-Si », *Metall and Mat Trans A*, vol. 33, n° 11, p. 3311-3319, nov. 2002.
- [236] N. V. Kazennov, K. B. Kalmykov, S. F. Dunaev, N. L. Zvereva, et N. E. Dmitrieva, « α - and β -phases of the Al-Mn-Si system », *Moscow Univ. Chem. Bull.*, vol. 65, n° 6, p. 374-379, déc. 2010.
- [237] N. V. Kazennov, K. B. Kalmykov, S. F. Dunaev, et N. E. Dmitrieva, « Phase equilibria in the Al – Mn – Si system at 823 K », *Met Sci Heat Treat*, vol. 53, n° 3, p. 113, août 2011.
- [238] B. Legendre, Y. Li, et P. Kolby, « Enthalpy of formation of the α -phase AIMnSi », *Thermochimica Acta*, vol. 354, n° 1, p. 1-6, juill. 2000.
- [239] K. Redford et J. Tibballs, « CALORIMETRIC DATA FOR a-AIMnSi AND THE a-to-b DECOMPOSITION », *Thermochimica Acta*, vol. 158, p. 115-123, 1990.
- [240] Y. Du *et al.*, « A thermodynamic description of the Al-Mn-Si system over the entire composition and temperature ranges », *Metall and Mat Trans A*, vol. 35, n° 5, p. 1613-1628, mai 2004.
- [241] M. Cooper et K. Robinson, « The crystal structure of the ternary alloy α (AlMnSi) », *Acta Cryst*, vol. 20, n° 5, p. 614-617, mai 1966.
- [242] K. Robinson, « The structure of β (AlMnSi)-Mn₃SiAl₉ », *Acta Cryst*, vol. 5, n° 4, p. 397-403, juill. 1952.
- [243] N. Krendelsberger, L. D. Gulay, F. Weitzer, J. C. Schuster, et K. Hiebl, « The crystal structure and physical properties of τ_1 -Al₂Mn₂Si₃ compound », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 336, n° 1, p. 67-72, avr. 2002.
- [244] J. E. Tibballs, R. L. Davis, et B. A. Parker, « Al–Si substitution in α -phase AIMnSi », *J Mater Sci*, vol. 24, n° 6, p. 2177-2182, juin 1989.
- [245] A. Dinsdale, C. Fang, Z. Que, et Z. Fan, « Understanding the Thermodynamics and Crystal Structure of Complex Fe Containing Intermetallic Phases Formed on Solidification of Aluminium Alloys », *JOM*, vol. 71, n° 5, p. 1731-1736, mai 2019.
- [246] G. J. B. U. E. M, et P. K, « Refinement of the Fe₄Al₁₃ structure and its relationship to the quasihomological homeotypical structures. | Article Information | J-GLOBAL », *Zeitschrift fuer Kristallographie*, vol. 209, n° 6, p. 479-487, 1994.
- [247] P. J. Black, « The structure of FeAl₃. I », *Acta Cryst*, vol. 8, n° 1, p. 43-48, janv. 1955.
- [248] P. J. Black, « The structure of FeAl₃. II », *Acta Cryst*, vol. 8, n° 3, p. 175-182, mars 1955.
- [249] P. Villars, L. Calvert, et W. Pearson, « Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Volumes 1, 2, 3 », *American Society for Metals*, 1985, p. 3258, 1985.

- [250] M. Palm, « The Al–Cr–Fe system–Phases and phase equilibria in the Al-rich corner », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 252, n° 1, p. 192-200, mai 1997.
- [251] D. V. Pavlyuchkov, B. Przepiorzynski, B. Grushko, et T. Ya. Velikanova, « Complex orthorhombic phase in the Al–Cr–Fe system », *Powder Metall Met Ceram*, vol. 47, n° 11, p. 698-701, nov. 2008.
- [252] D. Pavlyuchkov, B. Przepiórzyński, W. Kowalski, T. Ya. Velikanova, et B. Grushko, « Al–Cr–Fe phase diagram. Isothermal Sections in the region above 50 at% Al », *Calphad*, vol. 45, p. 194-203, juin 2014.
- [253] B. Bauer et P. Gille, « Crystal Growth of Al-Rich Complex Metallic Phases in the System Al–Cr–Fe Using the Czochralski Method », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 637, n° 13, p. 2052-2058, 2011.
- [254] I. Chumak, K. W. Richter, et H. Ipser, « The Fe–Ni–Al phase diagram in the Al-rich (>50at.% Al) corner », *Intermetallics*, vol. 15, n° 11, p. 1416-1424, nov. 2007.
- [255] M. Khaidar, C. H. Allibert, et J. Driole, « PHASE EQUILIBRIA OF THE Fe-Ni-Al SYSTEM FOR Al CONTENT ABOVE 50 AT. % AND CRYSTAL STRUCTURES OF SOME TERNARY PHASES ».
- [256] L. Zhang, Y. Du, H. Xu, C. Tang, H. Chen, et W. Zhang, « Phase equilibria of the Al–Fe–Ni system at 850°C and 627°C », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 454, n° 1, p. 129-135, avr. 2008.
- [257] A. Kontio et P. Coppens, « New study of the structure of MnAl₆ », *Acta Crystallographica Section B*, vol. 37, n° 2, p. 433-435, févr. 1981.
- [258] A. D. I. Nicol, « The structure of MnAl₆ », *Acta Crystallographica*, vol. 6, n° 3, p. 285-293, mars 1953.
- [259] W. Zhang, B. Lin, Z. Luo, Y. Zhao, et Y. Li, « Formation of Fe-rich intermetallic compounds and their effect on the tensile properties of squeeze-cast Al–Cu alloys », *Journal of Materials Research*, vol. 30, n° 16, p. 2474-2484, août 2015.
- [260] N. A. Belov, *Multicomponent phase diagrams : applications for commercial aluminum alloys* /, 1st ed. Amsterdam ; Elsevier, 2005.
- [261] A. A. Kishchik, A. V. Mikhaylovskaya, V. S. Levchenko, et V. K. Portnoy, « Formation of microstructure and the superplasticity of Al–Mg-based alloys », *Phys. Metals Metallogr.*, vol. 118, n° 1, p. 96-103, janv. 2017.
- [262] B. Grushko, W. Kowalski, D. Pavlyuchkov, S. Balanetskyy, et M. Surowiec, « On the constitution of the Al-rich part of the Al–Cr–Mn system », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 468, n° 1, p. 87-95, janv. 2009.
- [263] S. Balanetskyy, W. Kowalski, et B. Grushko, « Liquidus, solidus and reaction scheme of the Al-rich part of Al–Cr–Mn », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 474, n° 1, p. 147-151, avr. 2009.
- [264] S. Cui et I.-H. Jung, « Thermodynamic Modeling of the Al-Cr-Mn Ternary System », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 48, n° 3, p. 1383-1401, mars 2017.

- [265] S. Balanetskyy, G. Meisterernst, B. Grushko, et M. Feuerbacher, « The Al-rich region of the Al–Mn–Ni alloy system. Part II. Phase equilibria at 620–1000°C », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 9, p. 3795-3805, mars 2011.
- [266] A. Jain *et al.*, « The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation », *APL Materials*, vol. 1, n° 1, p. 011002, 2013.
- [267] S. Cui et I.-H. Jung, « Thermodynamic Modeling of the Al-Cr-Mn Ternary System », *Metall and Mat Trans A*, vol. 48, n° 3, p. 1383-1401, mars 2017.
- [268] M. Audier, M. Durand-Charre, E. Laclau, et H. Klein, « Phase equilibria in the Al-Cr system », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 220, n° 1, p. 225-230, avr. 1995.
- [269] B. B. Cao et K. H. Kuo, « Crystal structure of the monoclinic η -Al₁₁Cr₂ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 458, n° 1, p. 238-247, juin 2008.
- [270] K. Mahdouk et J.-C. Gachon, « Thermodynamic investigation of the aluminum-chromium system », *JPE*, vol. 21, n° 2, p. 157, mars 2000.
- [271] S. P. Gupta, « Formation of intermetallic compounds in the Cr–Al–Si ternary system », *Materials Characterization*, vol. 52, n° 4, p. 355-370, juill. 2004.
- [272] H.-L. Chen, F. Weitzer, J. C. Schuster, Y. Du, et H. Xu, « The isothermal section of the Al–Cr–Si system at 800°C and the crystal structure of τ_2 (Cr₃Al₉Si) », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 436, n° 1, p. 313-318, juin 2007.
- [273] B. Grushko, W. Kowalski, D. Pavlyuchkov, S. Mi, et M. Surowiec, « Al-rich region of the Al–Ni–Cr alloy system below 900°C », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, n° 1, p. 132-138, oct. 2009.
- [274] Y. Han, C. Ban, H. Zhang, H. Nagaumi, Q. Ba, et J. Cui, « Investigations on the Solidification Behavior of Al-Fe-Si Alloy in an Alternating Magnetic Field », *Materials Transactions*, vol. 47, n° 8, p. 2092-2098, 2006.
- [275] W. Malgorzata, « Primary Crystals of AlfeMnSi Intermetallics in the Cast AlSi Alloys », *Archives of Metallurgy and Materials*;, vol. 62, n° 3, p. 1659-1664, 2017.
- [276] E. Samuel, A. M. Samuel, H. W. Doty, S. Valtierra, et F. H. Samuel, « Intermetallic phases in Al–Si based cast alloys: new perspective », *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 27, n° 2, p. 107-114, janv. 2014.
- [277] P. Novák *et al.*, « Intermediary phases formation in Fe–Al–Si alloys during reactive sintering », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 497, n° 1, p. 90-94, mai 2010.
- [278] D. V. Malakhov, D. Panahi, et M. Gallerneault, « On the formation of intermetallics in rapidly solidifying Al–Fe–Si alloys », *Calphad*, vol. 34, n° 2, p. 159-166, juin 2010.
- [279] G. Phragmén, « On the phases occurring in alloys of aluminium with copper, magnesium, manganese, iron, and silicon », *Journal of the Institute of Metals*, vol. 77, n° 6, p. 489-551, 1950.
- [280] S. Lee, B. Kim, et S. Lee, « Prediction of Solidification Paths in Al-Si-Fe Ternary System and Experimental Verification: Part I. Fe-Containing Hypoeutectic Al-Si Alloys », *Materials Transactions*, vol. 52, n° 5, p. 1053-1062, 2011.

- [281] R. N. Corby et P. J. Black, « The structure of α -(AlFeSi) by anomalous-dispersion methods », *Acta Cryst B*, vol. 33, n° 11, p. 3468-3475, nov. 1977.
- [282] C. Rømming, V. Hansen, et J. Gjønnes, « Crystal structure of β -Al_{4.5}FeSi », *Acta Cryst B*, vol. 50, n° 3, p. 307-312, juin 1994.
- [283] « (IUCr) 3D view ». [En ligne]. Disponible sur: <http://publcif.iucr.org/cifmoldb/gui/cifjmol.php?cifid=ab0317>. [Consulté le: 03-oct-2019].
- [284] M. V. Kral, « A crystallographic identification of intermetallic phases in Al-Si alloys », *Materials Letters*, vol. 59, n° 18, p. 2271-2276, août 2005.
- [285] S. Kumar et K. A. Q. O'Reilly, « Influence of Al grain structure on Fe bearing intermetallics during DC casting of an Al-Mg-Si alloy », *Materials Characterization*, vol. 120, p. 311-322, oct. 2016.
- [286] V. Elser et C. L. Henley, « Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, n° 26, p. 2883-2886, déc. 1985.
- [287] B. Zhou et L. Froyen, « In situ particle layer formation in a Al-Mn-Si ternary eutectic alloy: Ground reference and microgravity experiments », in *Materials Science Forum*, 2014, vol. 790, p. 28-33.
- [288] K. Sugiyama, N. Kaji, et K. Hiraga, « Re-Refinement of α -(AlMnSi) », *Acta Cryst C*, vol. 54, n° 4, p. 445-447, avr. 1998.
- [289] « (IUCr) 3D view ». [En ligne]. Disponible sur: <https://publcif.iucr.org/cifmoldb/gui/cifjmol.php?cifid=oh1107>. [Consulté le: 04-oct-2019].
- [290] M.-S. Kim et Y.-B. Kang, « Thermodynamic Modeling of the Fe-Mn-C and the Fe-Mn-Al Systems Using the Modified Quasichemical Model for Liquid Phase », *J. Phase Equilb. Diffus.*, vol. 36, n° 5, p. 453-470, oct. 2015.
- [291] U. Burkhardt, Y. Grin, M. Ellner, et K. Peters, « Structure refinement of the iron-aluminium phase with the approximate composition Fe₂Al₅ », *Acta Cryst B*, vol. 50, n° 3, p. 313-316, juin 1994.
- [292] N. L. Okamoto, J. Okumura, M. Higashi, et H. Inui, « Crystal structure of η' -Fe₃Al₈; low-temperature phase of η -Fe₂Al₅ accompanied by an ordered arrangement of Al atoms of full occupancy in the c-axis chain sites », *Acta Materialia*, vol. 129, p. 290-299, mai 2017.
- [293] H. Becker, L. Amirkhanyan, J. Kortus, et A. Leineweber, « Powder-X-ray diffraction analysis of the crystal structure of the η' -Al₈Fe₃ (η' -Al_{2.67}Fe) phase », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 721, p. 691-696, oct. 2017.
- [294] H. Becker et A. Leineweber, « Atomic channel occupation in disordered η -Al₅Fe₂ and in two of its low-temperatures phases, η'' and η''' », *Intermetallics*, vol. 93, p. 251-262, févr. 2018.
- [295] I. Chumak, K. W. Richter, et H. Ehrenberg, « Redetermination of iron dialuminide, FeAl₂ », *Acta Cryst C*, vol. 66, n° 9, p. i87-i88, sept. 2010.
- [296] R. N. Corby et P. J. Black, « The structure of FeAl₂ by anomalous dispersion methods », *Acta Cryst B*, vol. 29, n° 12, p. 2669-2677, déc. 1973.

- [297] M. Mihalkovič et M. Widom, « Structure and stability of Al₂Fe and Al₅Fe₂: First-principles total energy and phonon calculations », 2012.
- [298] C. Gueneau, C. Servant, F. d'Yvoire, et N. Rodier, « Fe₂Al₃Si₃ », *Acta Cryst C*, vol. 51, n° 12, p. 2461-2464, déc. 1995.
- [299] C. Gueneau, C. Servant, F. d'Yvoire, et N. Rodier, « FeAl₃Si₂ », *Acta Cryst C*, vol. 51, n° 2, p. 177-179, févr. 1995.
- [300] V. Raghavan, « Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon) », *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 30, n° 2, p. 184-188, avr. 2009.
- [301] N. German, V. Zavodnik, T. Yanson, et O. Zarechnyuk, « Crystal Structure of FeAl sub 2 Si », *Kristallografiya*, vol. 34, n° 3, p. 738-739, 1989.
- [302] N. German, V. Belskii, T. Yanson, et G. Zarechnyuk, « Crystal Structure of the Compound Fe sub 1.7 Al sub 4 Si », *Sov. Phys. Crystallogr.*, vol. 34, n° 3, p. 437-438, 1989.
- [303] T. I. Yanson *et al.*, « Triclinic Fe₃Al₂Si₃ and Orthorhombic Fe₃Al₂Si₄ with New Structure Types », *Acta Cryst C*, vol. 52, n° 12, p. 2964-2967, déc. 1996.
- [304] M. Vybornov, P. Rogl, et F. Sommer, « On the thermodynamic stability and solid solution behavior of the phases τ₅-Fe₂Al_{7.4}Si and τ₆-Fe₂Al₉Si₂ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 247, n° 1, p. 154-157, janv. 1997.
- [305] X. Li, A. Scherf, M. Heilmayer, et F. Stein, « The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram », *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 37, n° 2, p. 162-173, avr. 2016.
- [306] M. Ellner, S. Kek, et B. Predel, « Ni₃Al₄ — A phase with ordered vacancies isotropic to Ni₃Ga₄ », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 154, n° 1, p. 207-215, oct. 1989.
- [307] G. I. Batalin, T. P. Bondarenko, et V. S. Sudavtsova, « Enthalpies of mixing in the Fe-Mn-Al systems », *Dopov. Nat. Akad. Nauk. Ukr.*, vol. 4.
- [308] R. J. Schaefer, F. S. Biancaniello, et J. W. Cahn, « Formation and stability range of the G phase in the Al-Mn system », *Scripta Metallurgica*, vol. 20, n° 10, p. 1439-1444, oct. 1986.

ANNEXE A

Calculs de refroidissement pour certains alliages industriels

Tableau 8.1 Phases qui se forment à l'équilibre pour certains alliages industriels

Tôle	Température (C°)	Réaction chimique associée (pendant la solidification)	
1035	300	$96.907FCC-Al + 2.2109AlFeSi-\beta + 0.1787Al_5Cu_4Zn(\tau_1) +$ $0.16689AlMnSi-\alpha + 0.32413Al_{18}Mg_3V_2 + 7.515 \times 10^{-2}$ $Al_8FeMg_3Si_6 + 5.626 \times 10^{-2}Ti_3Al_2Si_5(\tau_2) + 4.9109 \times 10^{-2}$ $Zn_{22}Fe_2Ti + 3.1508 \times 10^{-2}Al_{18}Mg_3Ti$	Équilibre
1040	300	$97.73FCC-Al + 1.853AlFeSi-\beta + 0.16388AlMnSi-\alpha +$ $0.15056 Al_{20}V_2Fe + 6.1841 \times 10^{-2} Ti_3Al_2Si_5(\tau_2) +$ $4.0422 \times 10^{-2}Si_2V$	Équilibre
1110	300	$95.7 FCC-Al + 0.045Al_{13}Fe_4 + 0.019AlFeSi-\beta + 0.0016Al_{11}Cr_2$	Équilibre
1199	300	$99.9 FCC-Al + 0.00280,02 Prototype-CeCr_2Al_{20} +$ $0.00033AlMnSi-\alpha + 0.00023AlFeSi-\beta + 0.00009Al_{14}Fe_4$	Équilibre
3002	300	$97.2 FCC-Al + 0.059AlMnSi-\alpha + 0.032 Prototype-CeCr_2Al_{20} + 0.0228 Prototype Al_7Cu_2Fe + 0.0061Al_{13}Fe_4 + 0.00115AlFeSi-\beta$	Équilibre
3010	300	$89.75 FCC-Al + 0.369 Al_{11}Cr_2 + 0.351 Al_6Mn + 0.0996 AlMnSi-\alpha + 0.0396TiAl_3 + 0.0225 Prototype-CeCr_2Al_{20}$	Équilibre
4004	300	$80.014 FCC-Al + 6.297 DIAM-A4 + 0.07749 Prototype-Al_2Cu + 0.249 AlMnSi-\alpha + 0.008926 AlFeSi-\beta + 0.666 Al_8FeMg_3Si_6-Pi$	Équilibre
4006	300	$92.9 FCC-Al + 0.2625 DIAM-A4 + 0.1034Al_{11}Cr_2 + 0.0531 AlFeSi-\beta + 0.0379 Prototype-CrSi_2 + 0.0026580 Al_8FeMg_3Si_6-Pi$	Équilibre
4044	300	$85.53FCC-Al + 8.32DIAM-A4 + 0.0762Prototype-Al_2Cu + 0.0533 AlFeSi-\beta + 0.0249 AlMnSi-\alpha$	Équilibre

4147	300	$80.65FCC-A1 + 11.297DIAM-A4 + 0.08633Prototype-$ $Al_2Cu + 0.04226 AlFeSi-\beta + 0.0249 AlMnSi-\alpha + 0.166$ $Al_8FeMg_3Si_6-Pi$	Équilibre
8006	300	$82.835FCC-A1 + 0.206AlMnSi-\alpha + 0.0863Al_{13}Fe_4 + 0.0118$ $AlFeSi-\beta + 0.244Al_{23}CuFe_4$	Équilibre

Al-Fe

Dans cette section sont présentées les courbes de diverses propriétés thermodynamiques de mélange pour la phase liquide superposées aux données expérimentales trouvées dans la littérature pour le système binaire Al-Fe.

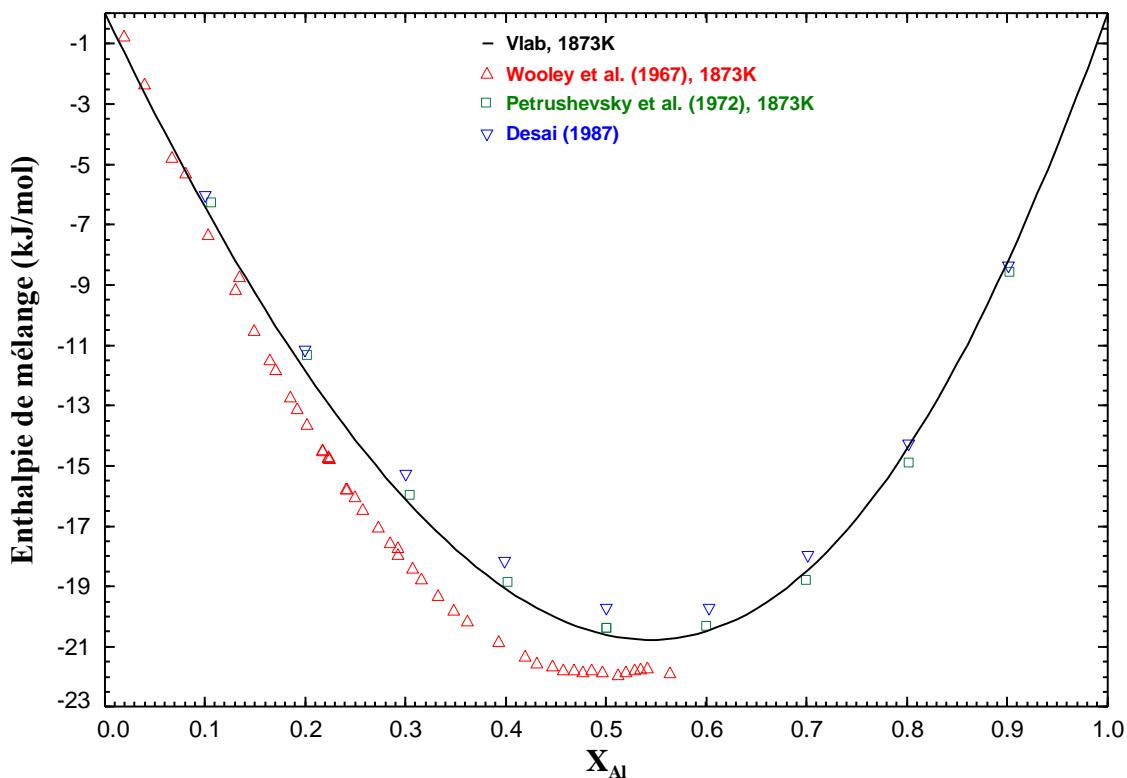


Figure 8.1 Enthalpie de mélange du liquide du système binaire Al-Fe à 1873K et 1atm (réfs. Al(l) et Fe (l))

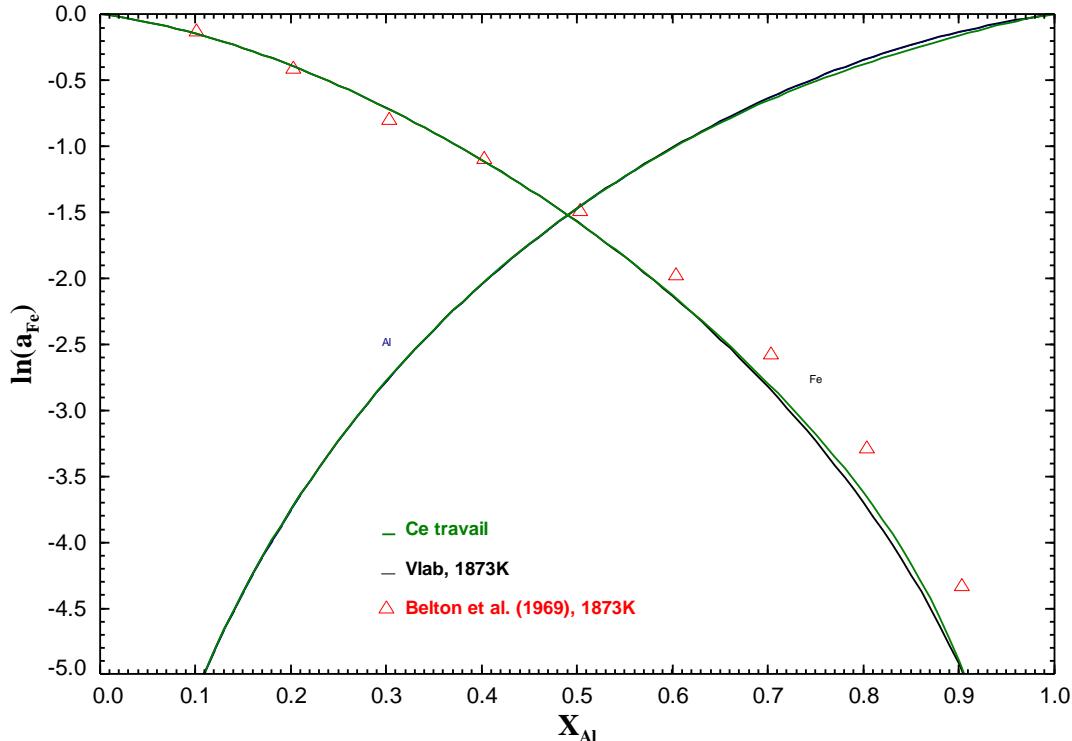


Figure 8.2 Activité du fer liquide et de l’aluminium liquide en fonction de la composition à 1873K pour le système binaire Al-Fe

Les figures de cette section illustrent l’accord entre les données expérimentales et les modélisations du liquide de l’ancienne base de données et du présent travail. N’ayant apporté des modifications majeures qu’aux trois phases intermétalliques $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_5Fe_2 et Al_2Fe , les courbes calculées pour les diverses propriétés thermodynamiques de mélange de la phase liquide des deux bases de données sont presque identiques.

Al-Mn

Le binaire Al-Mn de l’ancienne base de données *Vlab* reproduit acceptablement l’ensemble des données expérimentales de diagramme de phases disponibles dans la littérature. La description thermodynamique de la majorité des phases est donc demeurée inchangée, mise à part la phase Al_6Mn qui apparaissait dans les calculs de refroidissement ainsi que la phase Al_{12}Mn .

La solubilité du manganèse dans la matrice *FCC* de l'aluminium était bien modélisée dans l'ancienne base et n'a pas été affectée par les modifications apportées. Cependant, la phase *FCC* a été stabilisée un peu plus dans le but de mieux reproduire l'ensemble des données expérimentales de solubilité disponibles dans la littérature. Les figures ci-dessous montrent l'effet de ce changement.

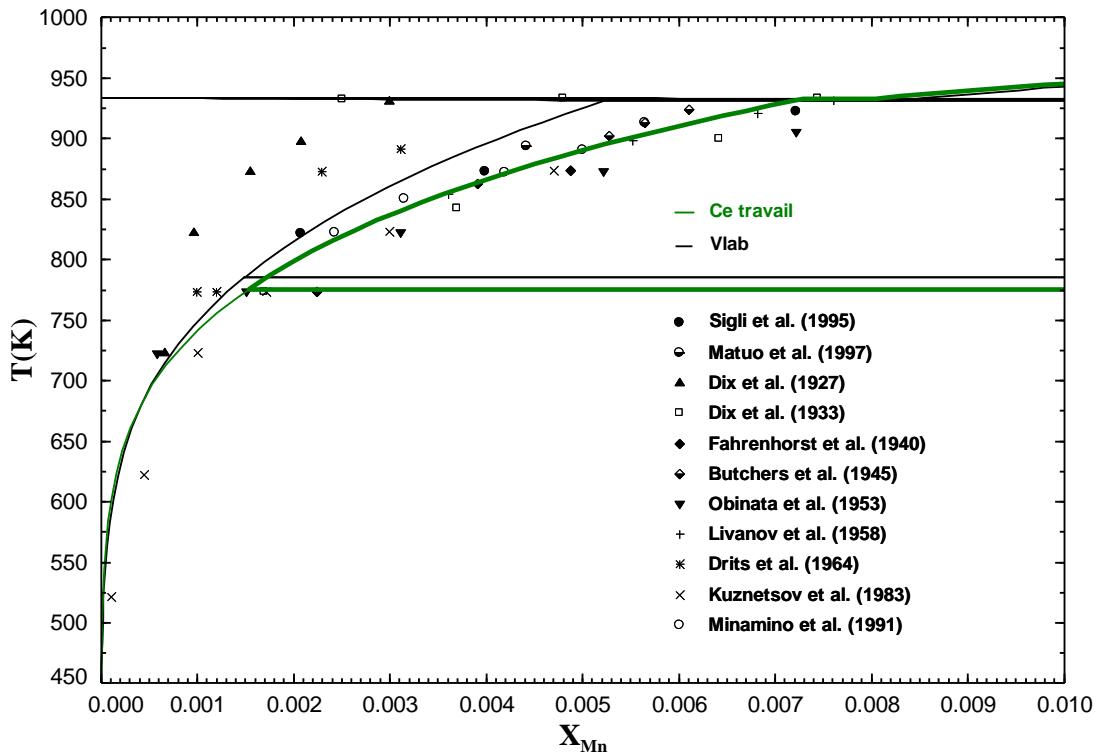


Figure 8.3 Solubilité du manganèse dans l'aluminium *FCC* du binaire Al-Mn

Ci-dessous sont présentées les réactions invariantes de la région riche en aluminium du présent système binaire. Le Tableau 8.2 présente la température des réactions invariantes calculée avec l'ancienne base de données ainsi que les quatre modifications résultantes de la nouvelle optimisation, les résultats des calculs thermodynamiques de Å. Jansson [140] et quelques résultats de mesures expérimentales. Les changements ne sont pas majeurs, mais les nouvelles températures des réactions invariantes sont plus proches des données expérimentales.

Tableau 8.2 Réactions invariantes du système binaire Al-Mn

Réaction invariante	T(K) ^[140]	T(K)	T(K) ^{Vlab}	T(K) ^{Ce travail}
$FCC(Al) + Al_6Mn \rightarrow Al_{12}Mn$	780.2	777-793 ^[308]	783.5	783.1
$Liq \rightarrow FCC(Al) + Al_6Mn$	931.2	931 ^[125]	929.6	930.8
$Liq + \lambda-Al_4Mn \rightarrow Al_6Mn$	979.5	978 ^[124] 977 ^[123]	975	978.5
$Liq + \mu-Al_4Mn \rightarrow \lambda-Al_4Mn$		994 ^[123]	999	993.8

Les Figures 8.6 et 8.7 présentent l'enthalpie de mélange ainsi que l'activité du liquide du système binaire Al-Mn calculées avec l'ancienne base de données. Ces deux quantités sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles et n'ont aucunement été affectées par les modifications apportées aux deux phases stœchiométriques $Al_{12}Mn$ et Al_6Mn dans le cadre de ce travail. Pour cette raison, les paramètres sont restés inchangés.

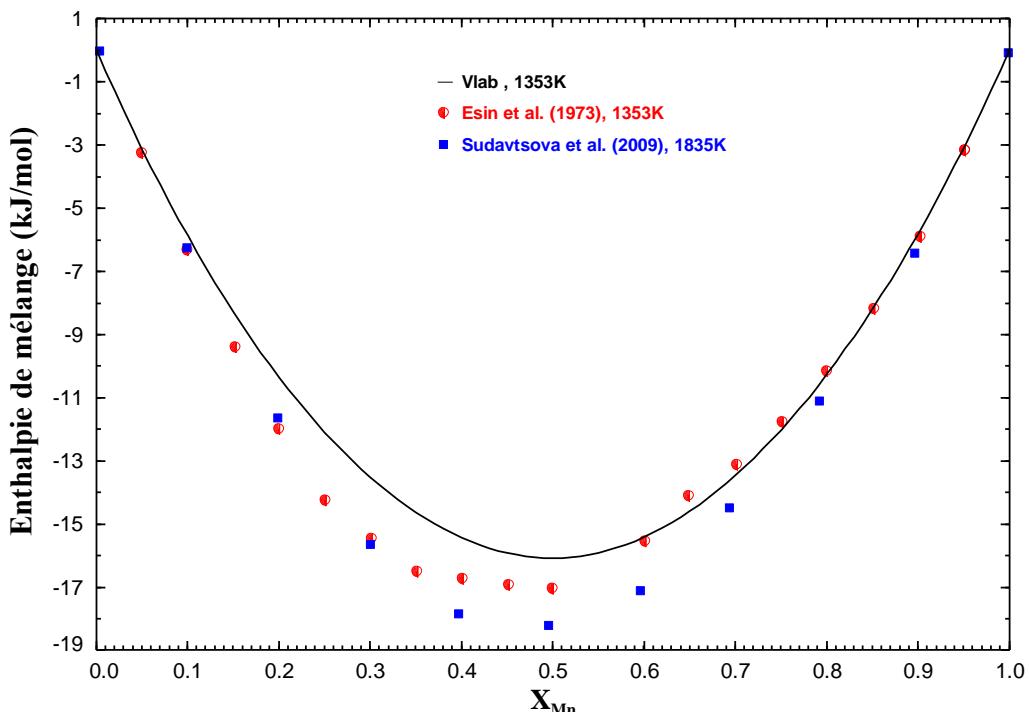


Figure 8.4 Enthalpie de mélange du liquide du binaire Al-Mn (*réfs. Al(l) et Mn (l)*) en fonction de la composition à différentes températures

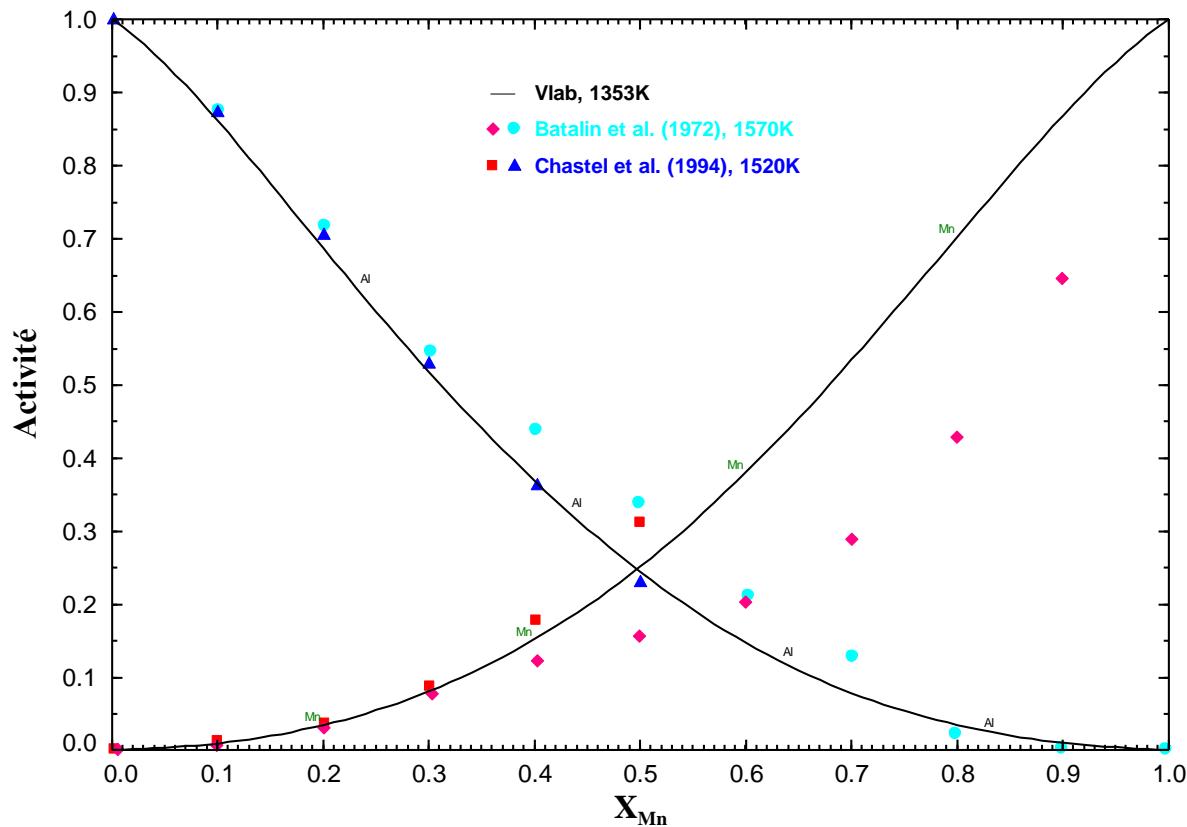


Figure 8.5 Activité de l'aluminium liquide et du manganèse liquide dans le binaire Al-Mn à différentes températures

Al-Si

Comme mentionné dans la section 6.7 , le binaire Al-Si n'a pas été ré-optimisé car il reproduisait déjà assez bien les données expérimentales disponibles dans la littérature et ne contient pas de phases intermétalliques apparaissant durant la solidification des alliages commerciaux d'intérêt pour ce projet.

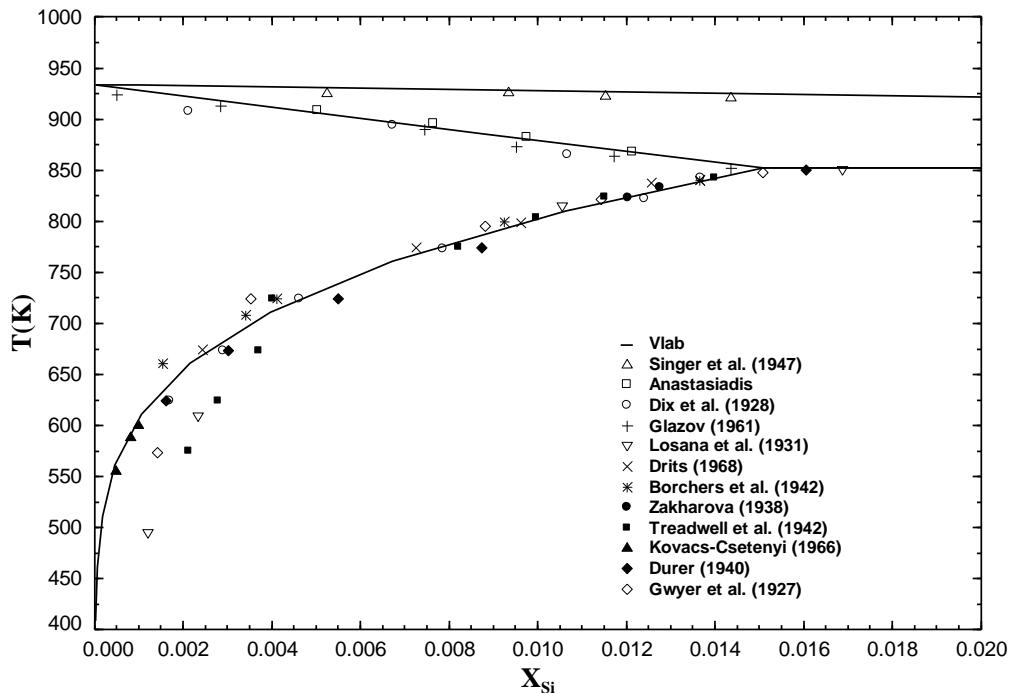


Figure 8.6 Solubilité du silicium dans l'aluminium *FCC*

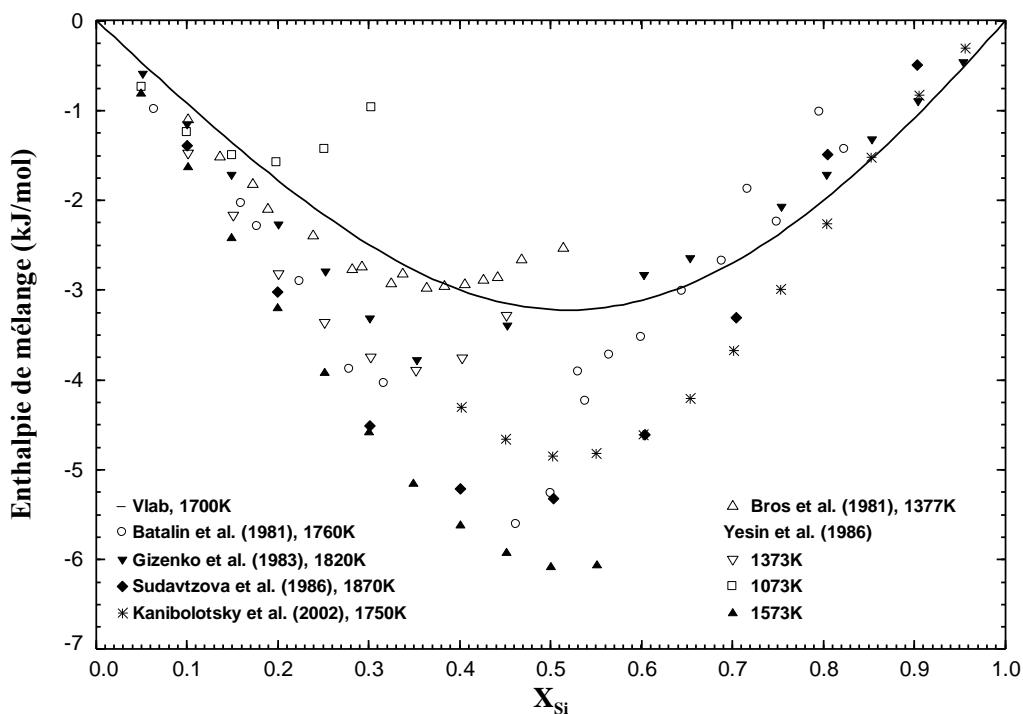


Figure 8.7 Enthalpie de mélange du liquide Al-Si (*réfs. : Al(l) et Si(l)*) en fonction de la composition en silicium à différentes températures.

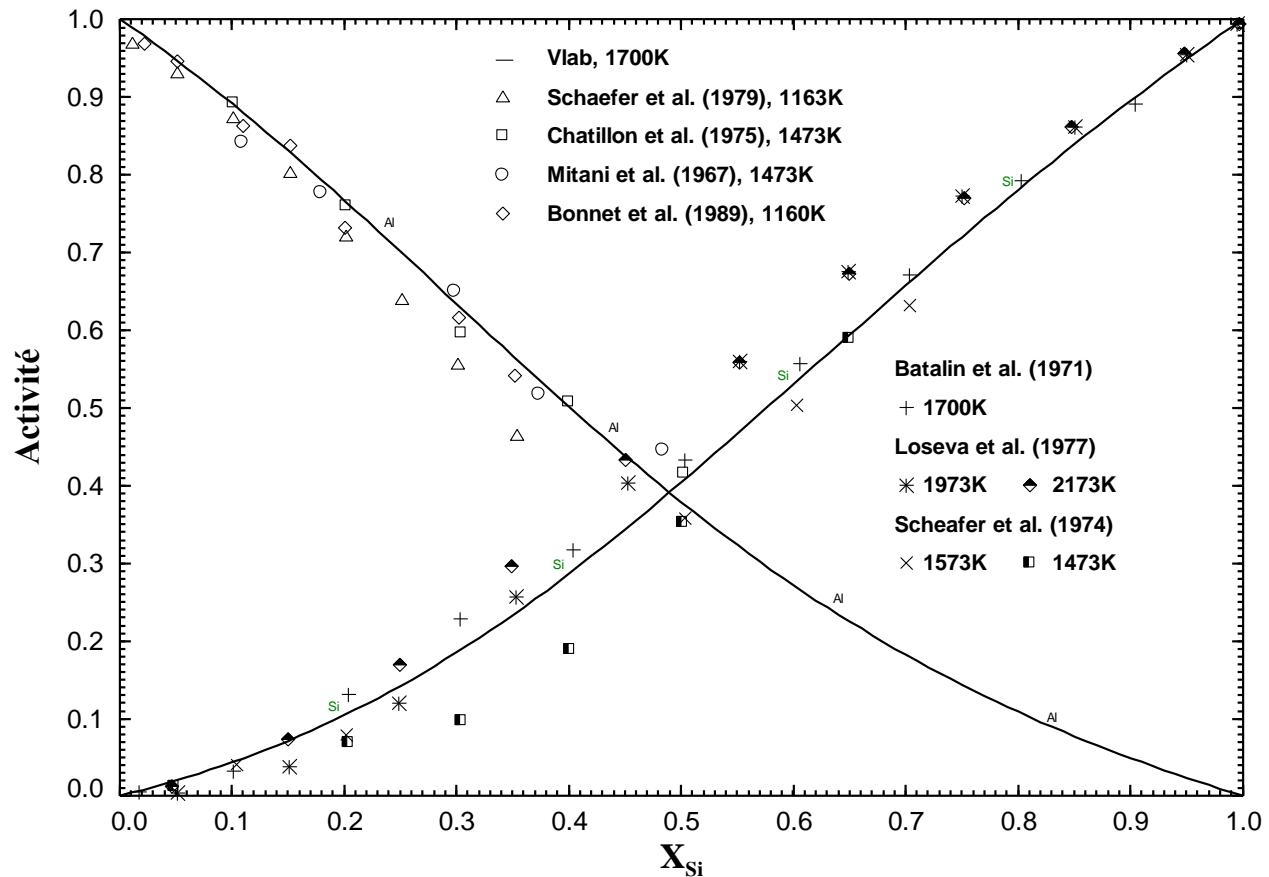


Figure 8.8 Activité de l'aluminium liquide et du silicium liquide dans le binaire Al-Si en fonction de la composition en silicium à différentes températures.

Al-Cr

En comparant les deux figures qui suivent, il est possible de constater que les deux modélisations décrivent acceptablement le liquidus. En revanche, dans la région moins riche en aluminium, la modélisation de S. Cui [28] permet de mieux décrire les données expérimentales de W. Koster [150] et de C.N. Grushko [148]. En effet, alors que le domaine d'homogénéité des phases γ et AlCr_2 n'est pas convenablement représenté par les calculs de l'ancienne base de données, il est quasiment parfaitement décrit avec la modélisation [28] reprise dans ce travail.

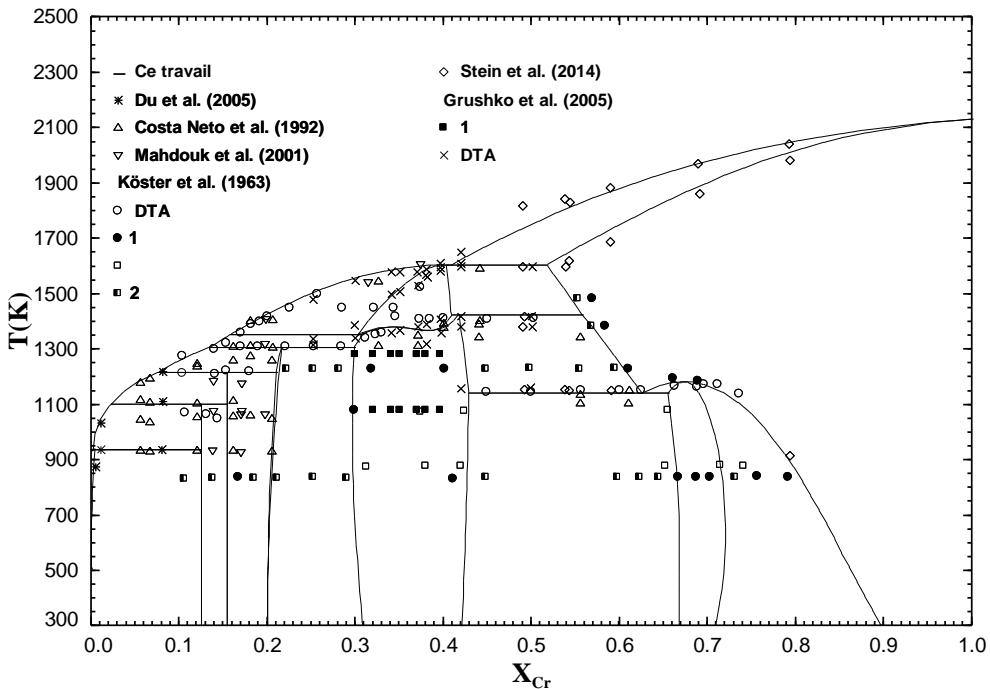


Figure 8.9 Diagramme de phases Al-Cr calculé avec la modélisation de S. Cui [28]

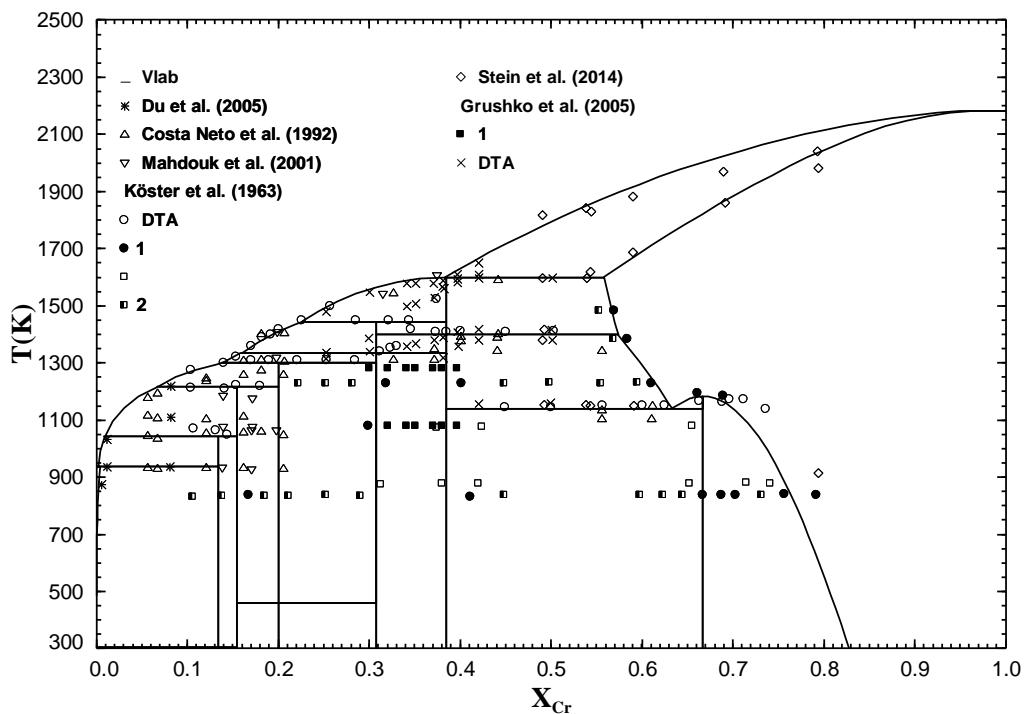


Figure 8.10 Diagramme de phases Al-Cr calculé avec l'ancienne base de données

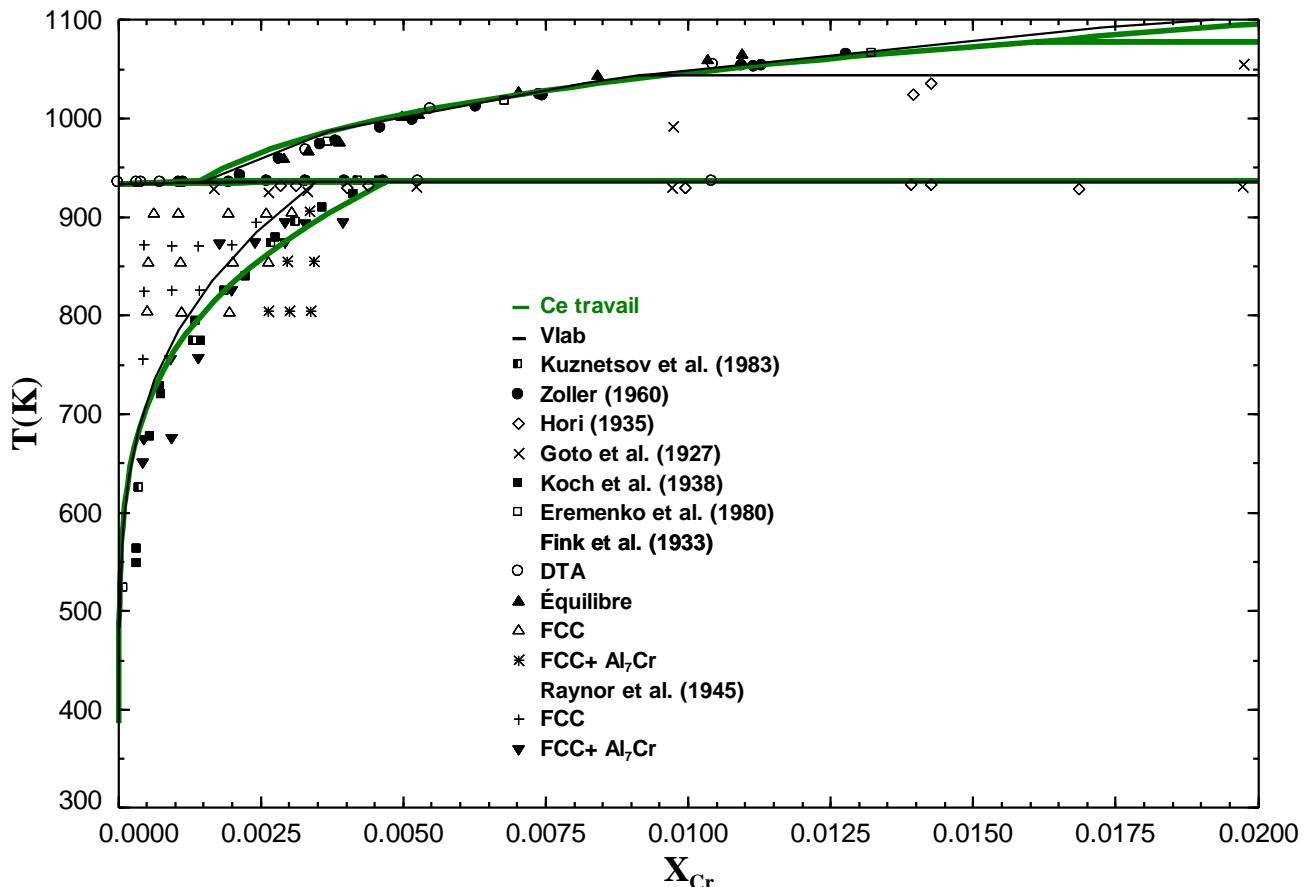


Figure 8.11 Solubilité du chrome dans l'aluminium *FCC* du binaire Al-Cr

Pour ce qui est de la solubilité du chrome dans l'aluminium *FCC* schématisée à la Figure 8.11, il semble que les deux modèles la décrivent assez bien. Finalement, voilà ci-dessous le tableau permettant de comparer la validité des modélisations avec les températures expérimentales des réactions invariantes de ce système.

Tableau 8.3 Réactions invariantes du système binaire Al-Cr

Réaction invariante	T(K)	T(K) ^[146]	T(K) ^{Vlab}	T(K) ^{Ce travail}
Liq \rightarrow Al ₇ Cr + FCC	932.85 ^[145]	930.15	932.9	934.6
	934.15 ^[150]			

Liq + Al ₁₁ Cr ₂ → Al ₇ Cr	1108.15 ^[145] 1063.15 ^[150]	1108.15	1041.2	1099.6
Liq + Al ₄ Cr → Al ₁₁ Cr ₂	1217.15 ^[145] 1213.15 ^[150]	-	1213.8	1222.3
Al ₁₁ Cr ₂ → Al ₇ Cr + Al ₄ Cr	-	-	-	-
Liq + γ L → Al ₄ Cr	1313.15 ^[148] 1303.15 ^[150]	1308.15	1295.1	1319.6

Il est à noter que le terme d'entropie à 298K de certaines phases intermétallique a subi quelques modifications mineures par rapport aux valeurs de la modélisation de S. Cui [28] afin d'assurer un meilleur accord avec les différentes valeurs expérimentales de température des réactions invariantes.

Al-Ni

La figure ci-dessous superpose les diagrammes de phases de l'ancienne base de données avec les nouveaux calculs considérant les changements apportés au niveau de la phase liquide et l'ajout du composé stœchiométrique Al₄Ni₃. Il est possible de constater que la nouvelle modélisation de la phase liquide permet de mieux reproduire les données expérimentales disponibles et ce, que ce soit dans la région riche en aluminium ou au niveau de la température de fusion de la phase *BCC*. Toutefois, la globalité de la description reste inchangée à l'exception de la réaction invariante Liq + Al₃Ni₂ → Al₃Ni qui a augmenté de quelques degrés, aux dépens d'une meilleure description du liquide.

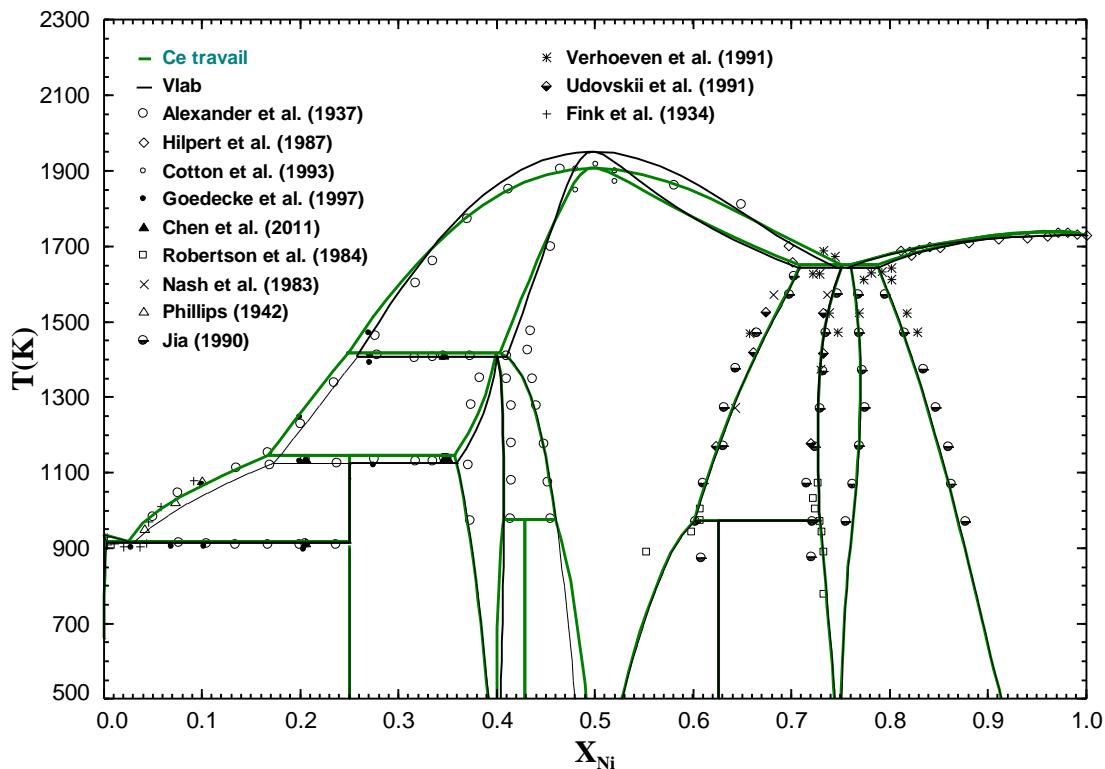


Figure 8.12 Diagramme de phases Al-Ni calculé avec la nouvelle (vert) et l'ancienne (noir) base de données

Tableau 8.4 Réactions invariantes du système binaire Al-Ni

Réaction invariante	T(K) mesuré	T(K) calculé[146]	T(K) Vlab	T(K) Ce travail
Liq \rightarrow FCC (Al) + Al ₃ Ni	914 ^[165]	914.8 ^[188]	918.8	911.9
Liq + Al ₃ Ni ₂ \rightarrow Al ₃ Ni	1127 ^[166]	1123.6 ^[188]	1123.1	1140.4
Liq + BCC \rightarrow Al ₃ Ni ₂	1406 ^[166]	1400.7 ^[188]	1403.5	1410.4
Al ₃ Ni ₂ + BCC \rightarrow Al ₄ Ni ₃	853 ^[306]	-	-	970.8
BCC + L1 ₂ \rightarrow Al ₃ Ni ₅	973 \pm 30 ^[171]	914.0 ^[188]	970.8	970.8
Liq \rightarrow BCC	1915 ^[169]	1953.0 ^[188]	1946.9	1905.4
Liq + FCC (Ni) \rightarrow L1 ₂	1645 ^[167]	1642.6 ^[188]	1638.8	1645.8

Al-Fe-Mn

En plus des sections isothermes à 923.15K, à 1013.15K, à 1148.15K et à 1223K présentées au Chapitre 6 voilà ci-dessous d'autres sections isothermes pour lesquelles des données expérimentales sont disponibles dans la littérature. Deux sections isothermes, l'une calculée avec la nouvelle base de données et l'autre avec l'ancienne base de données, sont présentées pour chaque température.

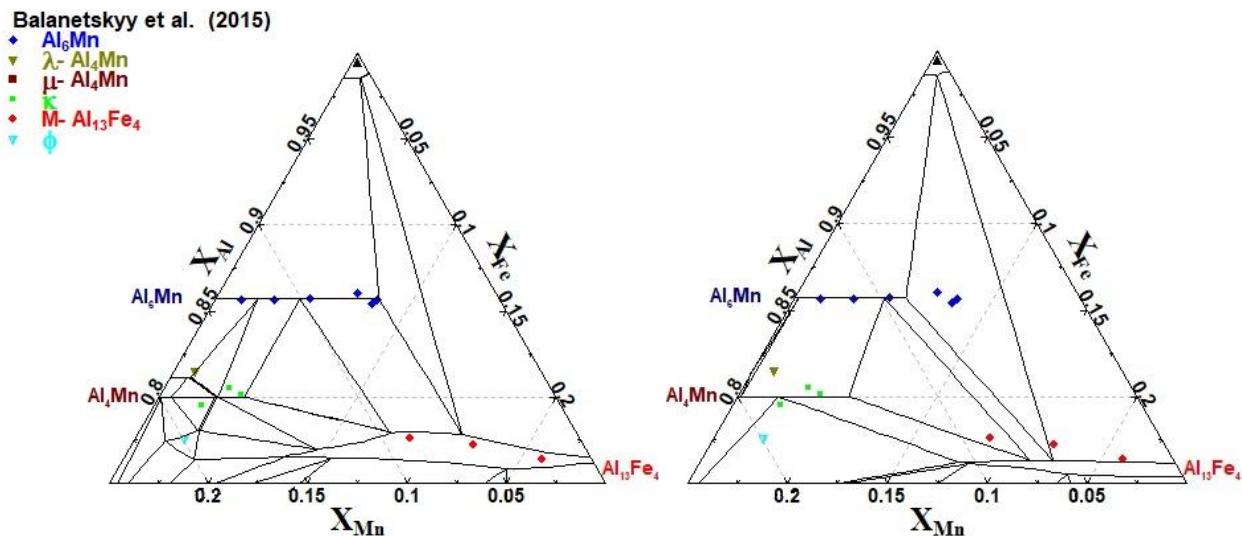


Figure 8.13 Section isotherme Al-Fe-Mn à 968.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

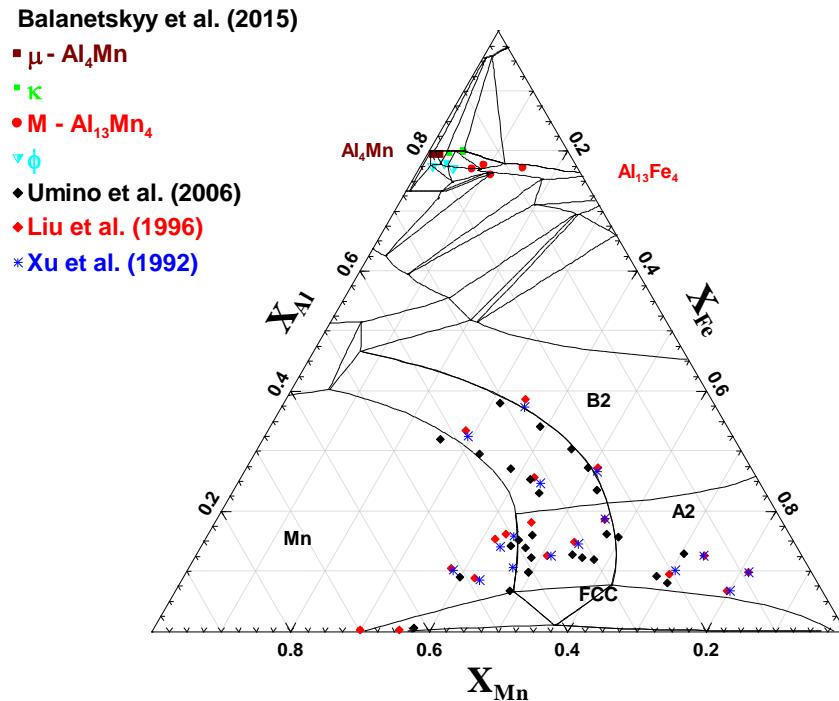


Figure 8.14 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1073.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail

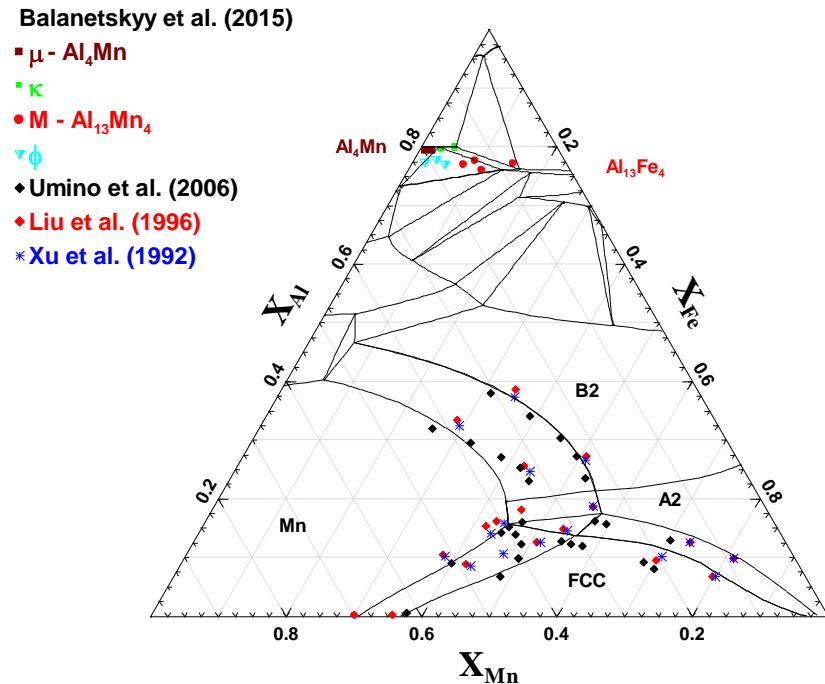


Figure 8.15 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1073.15K et 1 atm avec la modélisation de l'ancienne base de données

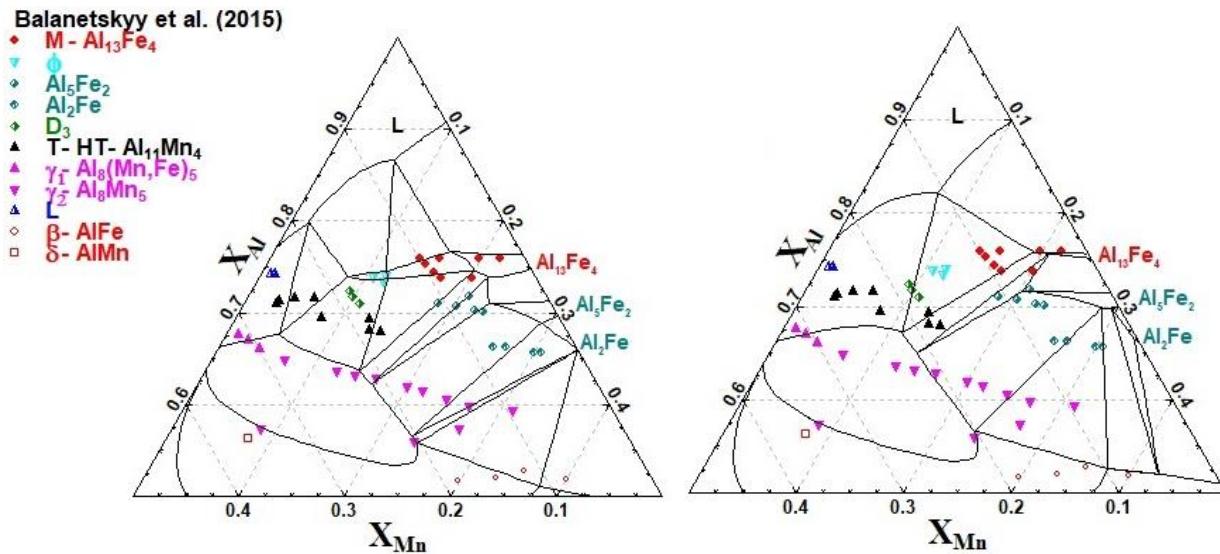


Figure 8.16 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1293.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

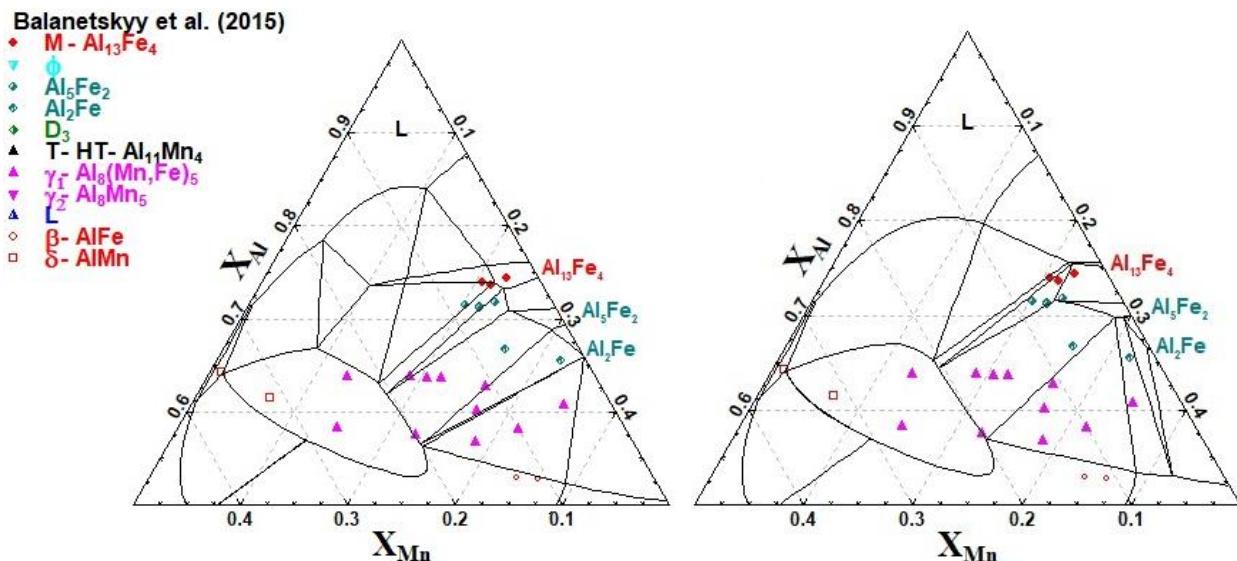


Figure 8.17 Section isotherme Al-Fe-Mn à 1343.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

Finalement, voilà ci-dessous quelques courbes d'enthalpie de mélange de la phase liquide à 1780K et pour différentes proportions en aluminium, en fer et en manganèse.

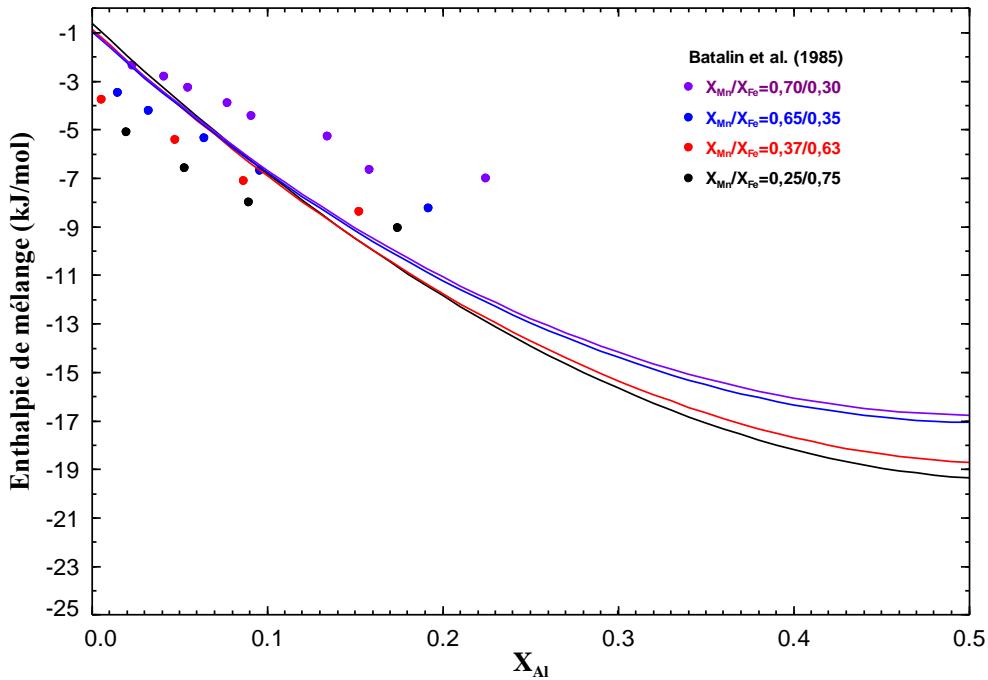


Figure 8.18 Courbes d’enthalpie de mélange du liquide calculées avec l’ancienne base de données à 1870K et à 1atm en fonction de la composition en aluminium (réfs. : $Al(l)$, $Mn(l)$ et $Fe(l)$)

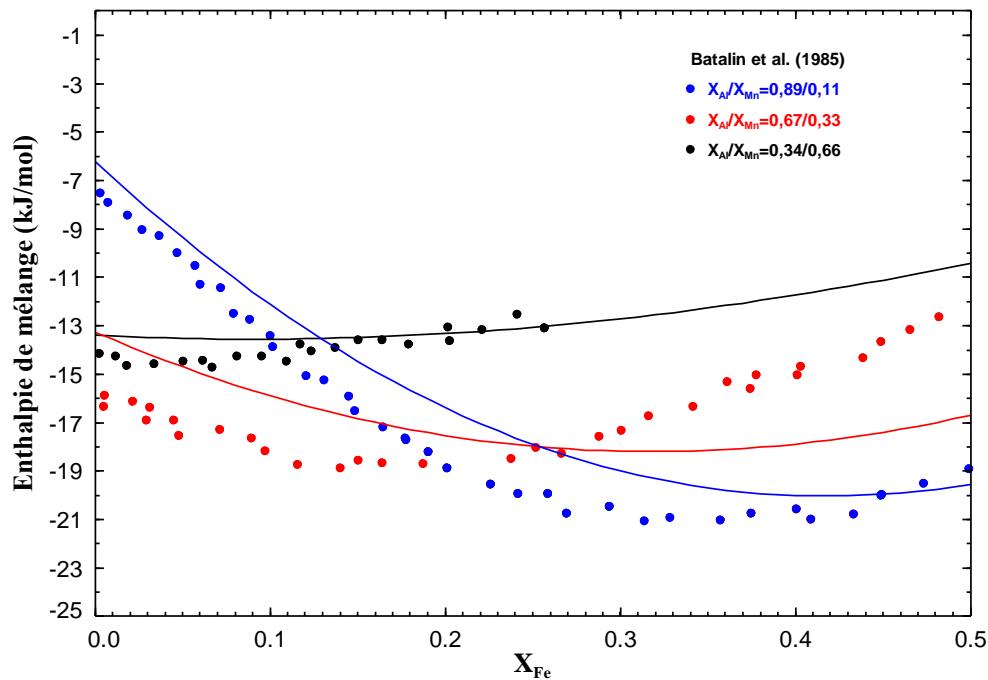


Figure 8.19 Courbes d’enthalpie de mélange du liquide calculées avec l’ancienne base de données à 1870K et à 1atm en fonction de la composition en fer (réfs. : $Al(l)$, $Mn(l)$ et $Fe(l)$)

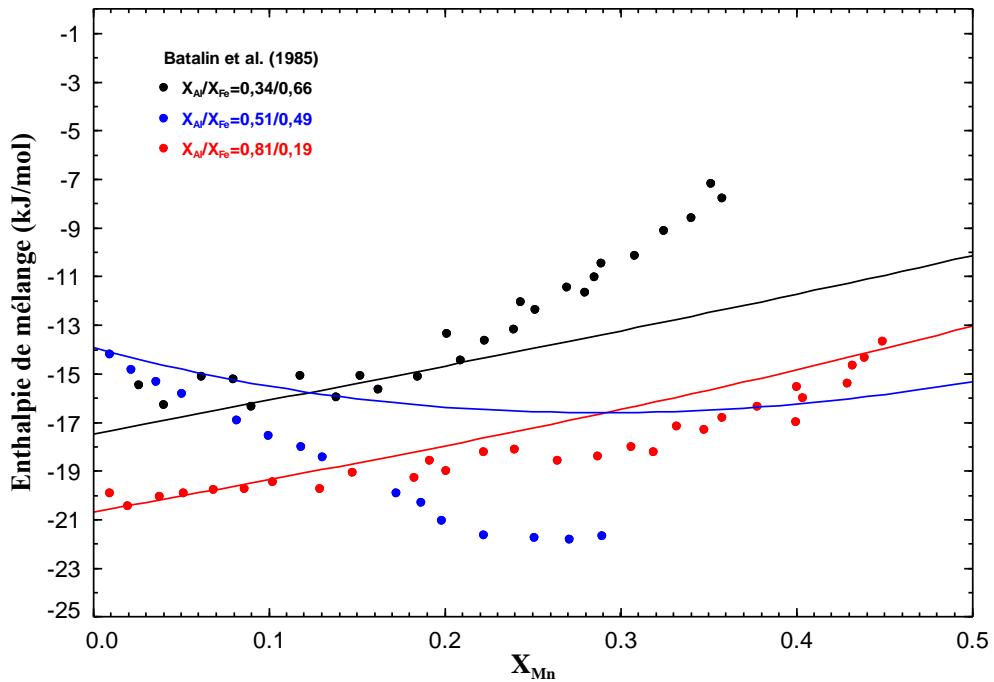


Figure 8.20 Courbes d'enthalpie de mélange du liquide calculées avec l'ancienne base de données à 1870K et à 1atm en fonction de la composition en manganèse (réfs. : $Al(l)$, $Mn(l)$ et $Fe(l)$)

Al-Fe-Si

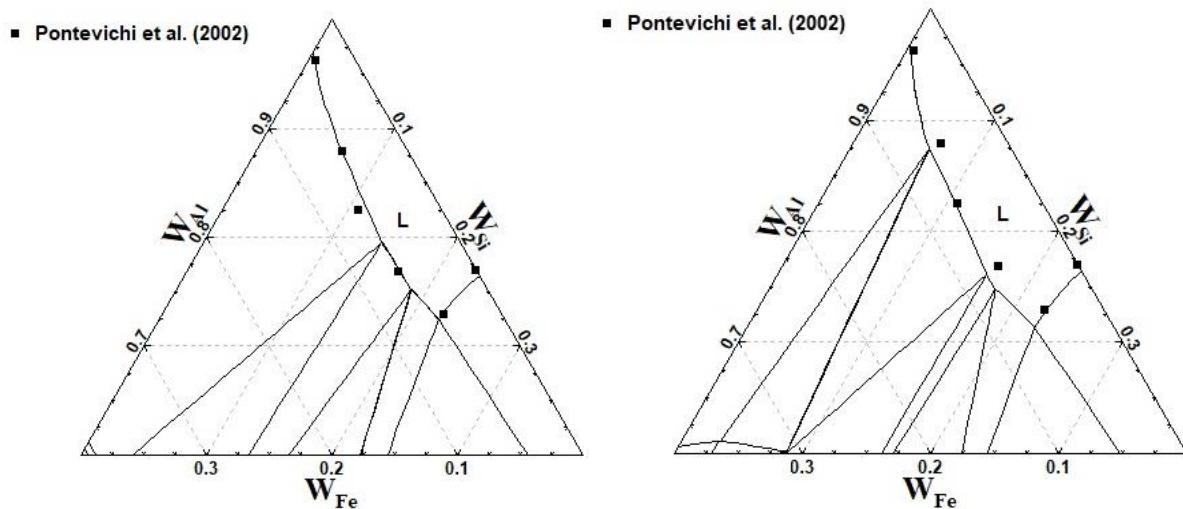


Figure 8.21 Section isotherme Al-Fe-Si à 1000.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

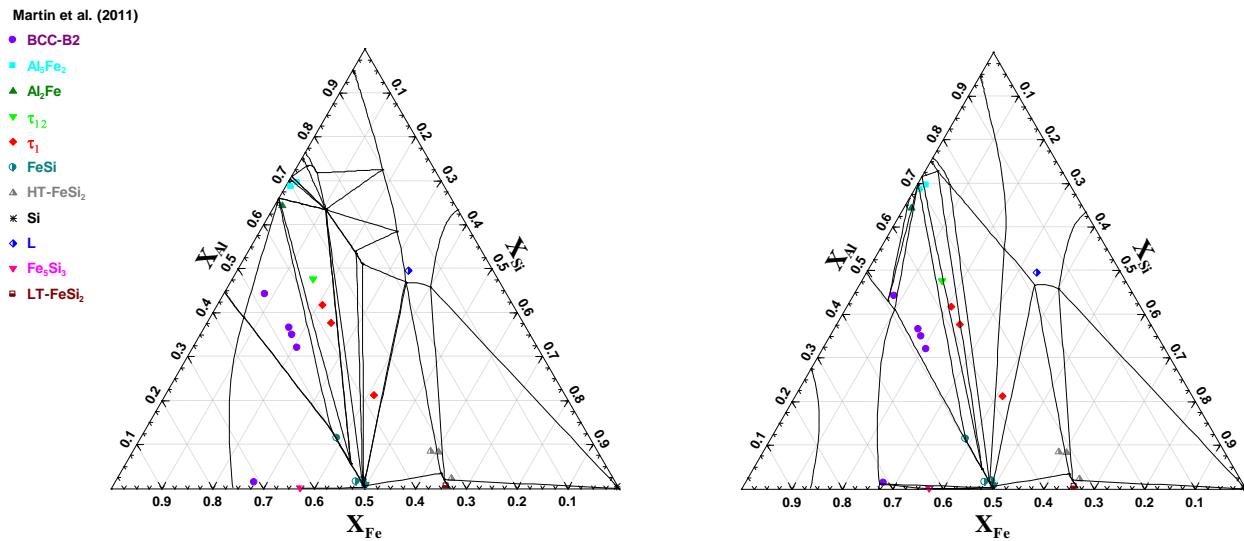


Figure 8.22 Section isotherme Al-Fe-Si à 1173.15K et 1 atm avec la modélisation de ce travail (à gauche) et l'ancienne base de données (à droite)

Module «*Solution*» du Logiciel FactSage

Le logiciel FactSage, inauguré en 2001 suite à la fusion de F*A*C*T et ChemSage, est une plateforme permettant de construire des bases de données et de les utiliser afin de faire divers calculs thermochimiques. Dans le cadre de cette maîtrise, divers modules de ce Logiciel ont dû être maîtrisés et utilisés.

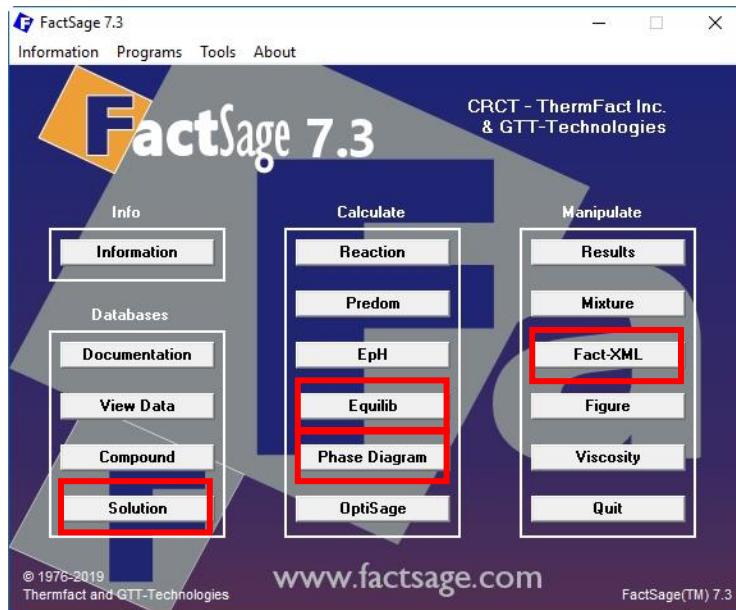


Figure 8.23 L'interface d'accueil du Logiciel FactSage

En effet, en plus du module «*Phase Diagram*» utilisé pour tracer les diagrammes de phases, du module «*Equilib*» permettant de calculer plusieurs quantités thermodynamiques, du module «*Figure*» qui offre quelques options de mise en forme, le module «*Solution*» est celui qui a été le plus utilisé. Il s'agit du module qui permet la construction et la modification de bases de données et dont l'utilisation est résumée dans les textes qui suivent. Les modules cités précédemment sont identifiés à la Figure 8.23.

Une fois le module «*Solution*» sélectionné, la fenêtre de la Figure 8.24 (gauche) s'ouvre et deux options s'offrent tout dépendamment s'il s'agit de créer une nouvelle base de données ou de modifier une base de données existante. En effet, dans l'onglet «*File*», il faudrait sélectionner «*New*» pour créer une nouvelle base de données, ou «*Open*» pour ouvrir une base de données déjà existante, ce qui est le cas dans ce projet où une base de données a déjà été fournie.

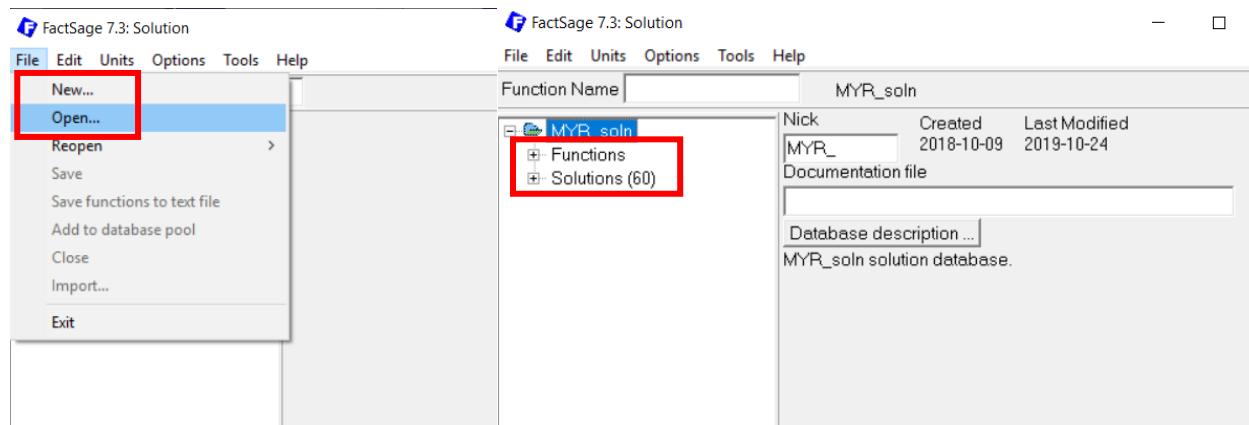


Figure 8.24 L'interface du module «*Solution*» : Menu du module «*Solution*» (à gauche). Ouverture d'un fichier solution (à droite)

Une fois le fichier .sln ouvert, la plateforme affiche deux autres onglets comme l'illustre la Figure 8.24 (droite), soient «*Functions*», qui contient la description thermodynamique de tous les «*end-members*» des phases contenues dans la base et, «*Solutions*» qui contient les modèles thermodynamiques, les modèles en sous-réseaux, les «*end-members*» ainsi que les termes d'interactions de chaque phase.

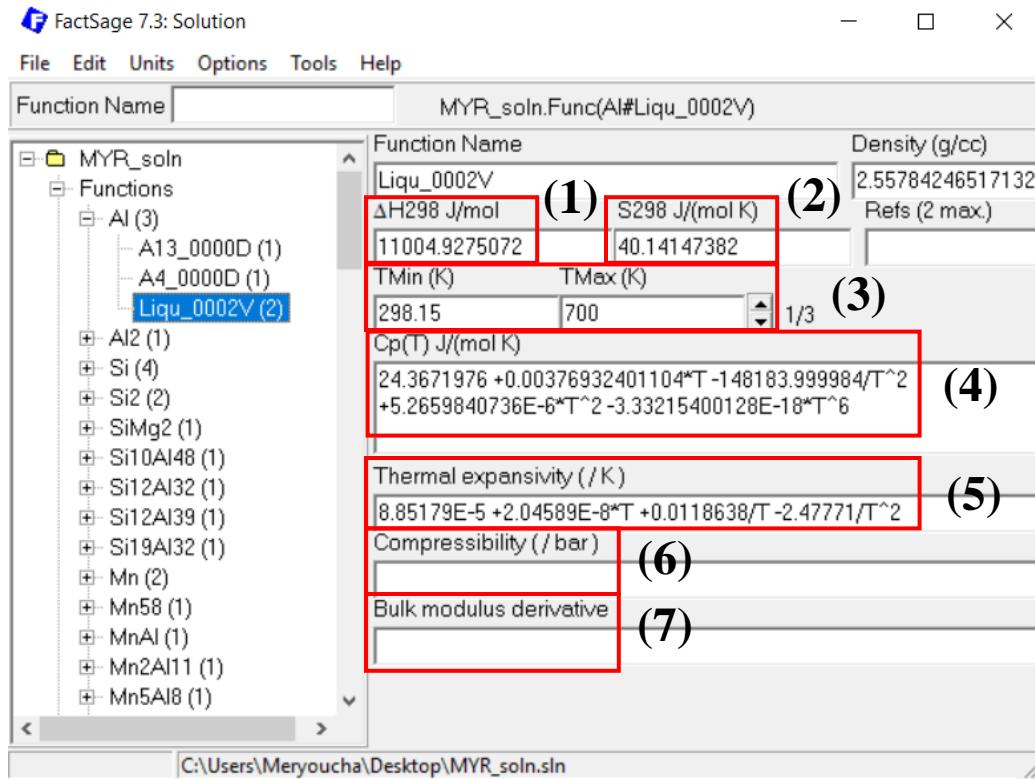


Figure 8.25 Illustration de la fonction de l'aluminium liquide dans le module «Solution»

Plus en détails et comme illustré à la Figure 8.25, en maximisant l'onglet «*Functions*» la liste de tous les «*end-members*» s'affiche. En cliquant sur l'un d'eux il est possible de définir ou de modifier toutes ses propriétés thermodynamiques telles que son enthalpie de formation ΔH_{298} (1), son entropie S_{298} (2), sa capacité calorifique C_p (4), sa dilatation thermique «*Thermal expansivity*» (5), sa compressibilité «*Compressibility*» (6), et son module d'élasticité isostatique «*Bulk modulus derivative*» (7), et ce, tout en définissant leur intervalle de validité en température T_{min} et T_{max} (3). Dans le cadre de cette maîtrise, ce ne sont que les trois premières quantités qui ont été définies. Il est aussi possible d'ajouter une nouvelle fonction et ce, en faisant un clic droit et en sélectionnant «*Add Function*». Il suffit ensuite de nommer la fonction et d'inscrire l'enthalpie de formation, l'entropie ainsi que la capacité calorifique dans les cases correspondantes. Une fois fixées, ces fonctions peuvent être utilisées lors de la paramétrisation des phases dans la section «*Solutions*».

En maximisant l'onglet «*Solutions*» du module «*Solutions*» la liste des phases existantes s'affiche (Figure 8.26). En sélectionnant l'une d'elles il est possible de voir le modèle thermodynamique ainsi que le nombre de sous-réseaux utilisé pour la décrire, les trois sous-onglets «*SubLattices*», «*End Members*» et «*Interactions*» défilent comme le montre la figure .

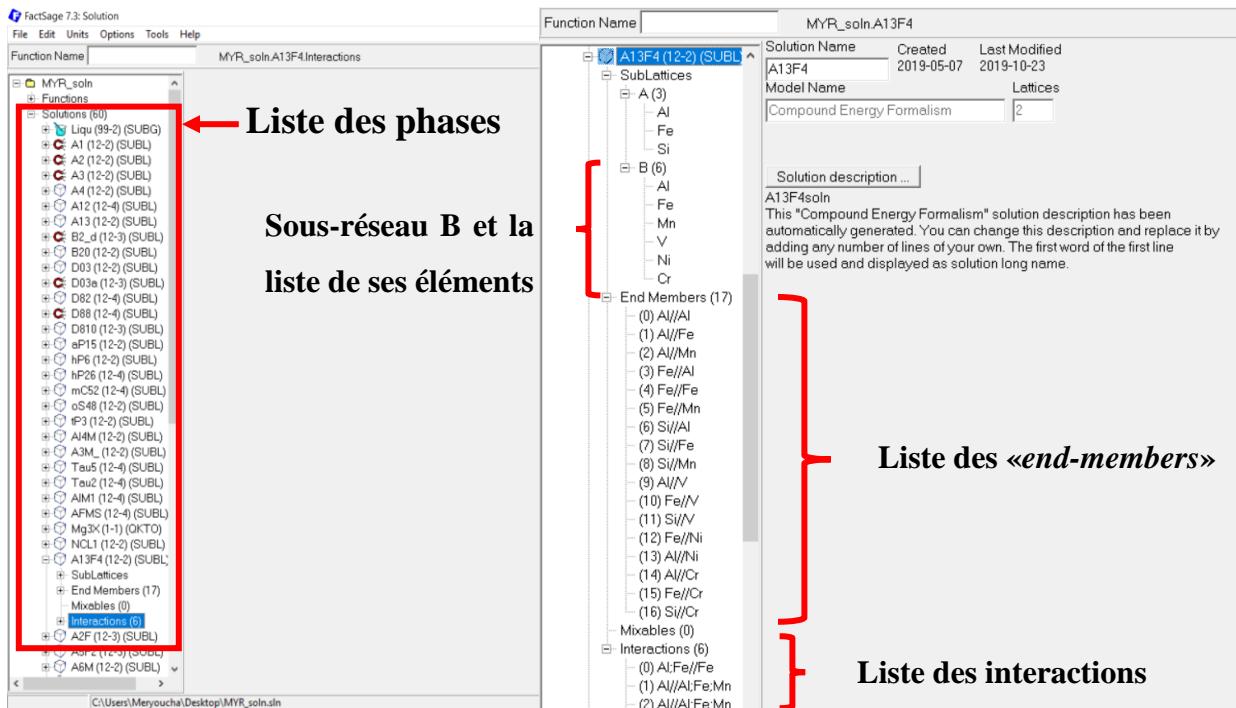


Figure 8.26 La liste des phases sous l'onglet «*Solutions*» (à gauche). Maximisation du «*end-member*» $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ dans l'onglet «*Solutions*» du module «*Solution*»

Pour rajouter une solution il faut faire un clic droit et sélectionner «*Add Solution*». Ceci fait apparaître une fenêtre (Figure 8.27) qui permet de nommer la solution, de définir son état, de choisir le modèle thermodynamique et le nombre de sous-réseaux décrivant la phase. Il est aussi possible d'indiquer si la phase est magnétique en cochant la case «*Magnetic*» identifiée ci-dessous.

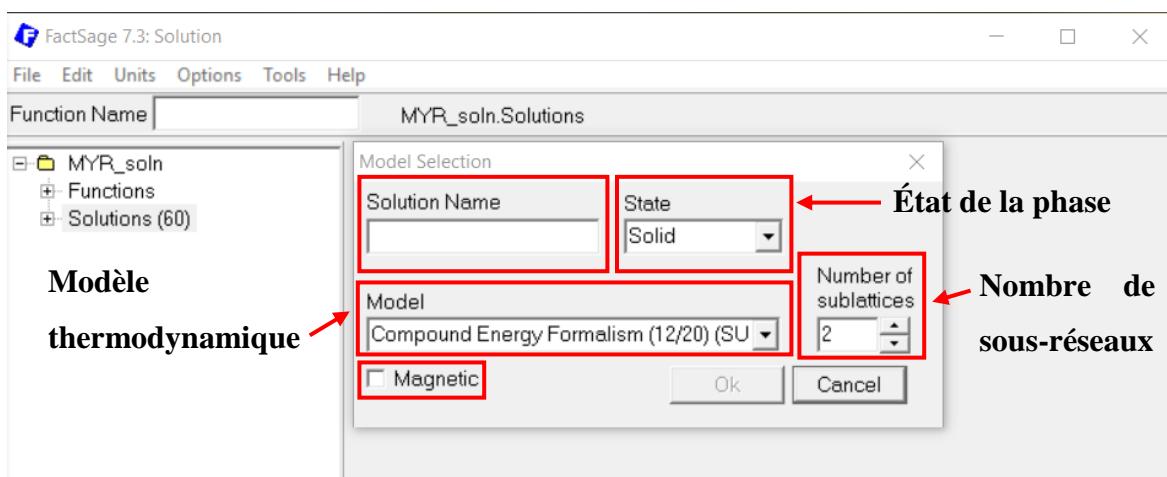


Figure 8.27 Fenêtre apparaissant lors de la création d'une nouvelle solution

La section «*SubLattices*» détaille le modèle en sous-réseaux utilisé avec des lettres en guise de sous-réseau. La multiplicité de chaque sous-réseau peut être visualisée, modifiée ou définie dans la case apparaissant en cliquant sur le sous-réseau en question. Les éléments contenus dans chaque sous-réseau peuvent aussi être visualisés en maximisant l'onglet du sous-réseau, c'est-à-dire l'onglet «*SubLattices*», comme identifié sur la Figure 8.28. Des éléments peuvent y être ajoutés en faisant un clic droit sur le sous-réseau désiré et en sélectionnant ensuite «*Add Species*» et le nombre d'éléments à rajouter (Figure 8.29). Il est aussi important d'utiliser le symbole des éléments pour les nommer et ainsi faciliter son utilisation dans d'autres modules.

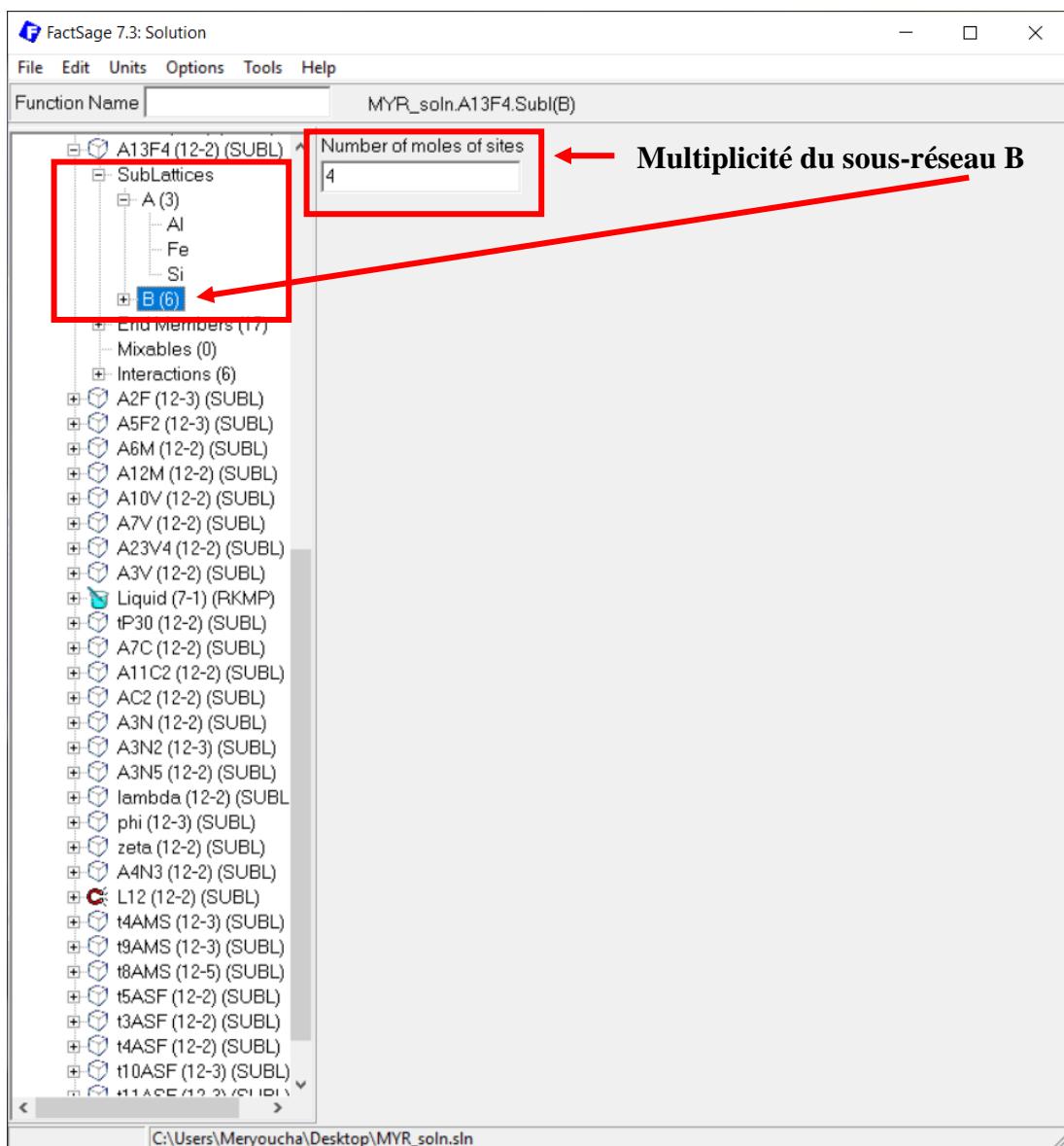


Figure 8.28 Détails du premier sous-réseau de la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$

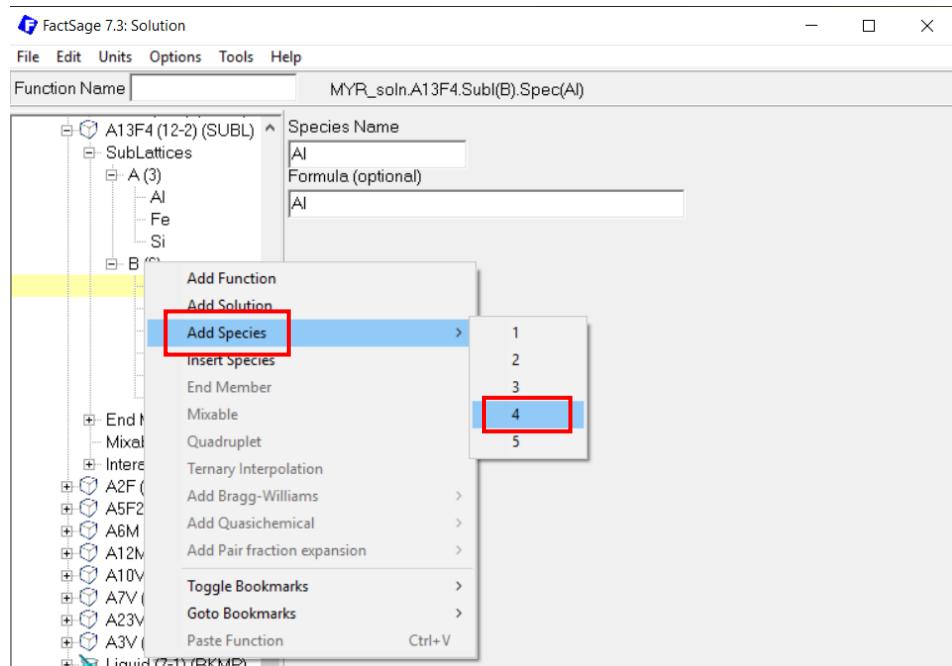


Figure 8.29 Ajout d'éléments dans un sous-réseau

The screenshot shows two windows of the FactSage 7.3 interface. The left window displays the sub-lattice structure of A13F4(12-2) (SUBL), with nodes A(3) and B(6) highlighted. The right window shows the properties of a newly created end member, Al/Fe. The right window is maximized and contains the following details:

- A0 B1**: Stoichiometry table with values 13 and 4.
- Name**: Al/Fe
- Formula**: Fe₄Al₁₃
- Gibbs Energy Function**: 17#MA13F4x
- Status**: Normal (radio button selected)
- Description du «end member»**: A descriptive text area.

Figure 8.30 Créeation d'un «end member» (à gauche). Description d'un «end member» (à droite)

Les «*End Members*» sont visualisables en maximisant l'onglet correspondant et peuvent être créés en sélectionnant un élément de chaque sous-réseau de la façon suivante :

Appuyer simultanément sur [Ctrl] en sélectionnant le 1^{er} élément + 2^e élément + ... + n^e élément + clic droit + «Edit End Members» (Figure 8.30 gauche). Il suffit ensuite de transcrire la formule chimique du «end member» et de définir son énergie de Gibbs en utilisant des fonctions ultérieurement implémentées dans la section «Functions» ou d'utiliser l'approximation de Kopp-Neumann dans la fenêtre illustrée sur la Figure 8.30 droite.

Dans les cas où la phase admet un domaine d'homogénéité, il est souvent nécessaire d'ajouter des termes d'interaction. Pour ce faire, il faut sélectionner au moins deux «end members» de la façon suivante : Appuyer simultanément sur [Ctrl] + tous les éléments des «end members» impliqués + clic droit + «Add Bragg Williams» + «GE»+ «Redlich-Kister» (Figure 8.31 gauche). Ainsi il est possible de préciser l'ordre et la valeur du terme d'interaction (Figure 8.31 droite).

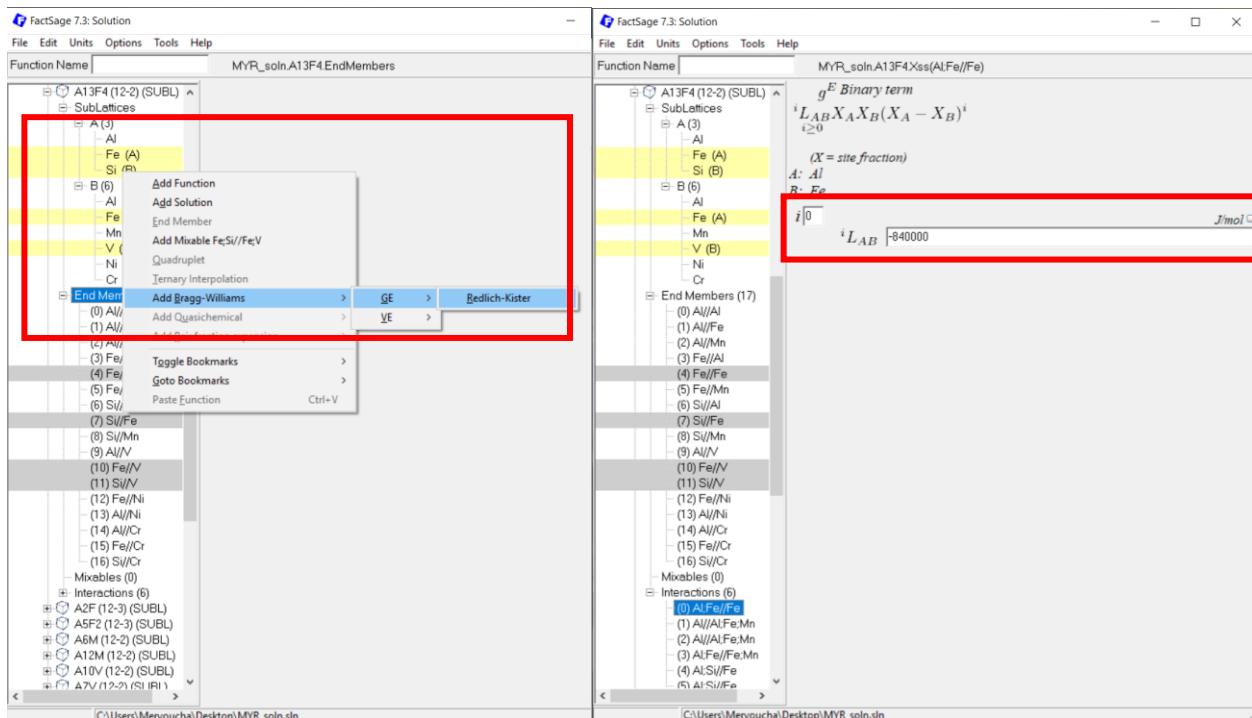


Figure 8.31 Ajout d'un terme d'interaction (à gauche). Description du terme d'interaction (à droite)

ANNEXE B

Tableau 8.5 Composition en % pds. des alliages étudiés aux Tableaux 5.1 et 5.2

Alliages	Si	Fe	Mn	Cu	Mg	Ti	V	Zn	Ga	Cr	Ni	B	Be	Al
1035 Aluminum Composition Spec	0.35	0.6	0.05	0.1	0.05	0.03	0.05	0.1						98.67
1040 Aluminum Composition Spec	0.3	0.5	0.05	0.1	0.05	0.03	0.05	0.1						98.82
1110 Aluminum Composition Spec	0.3	0.8	0.01	0.04	0.25	V+Ti > 0.03			0.01	0.02				98.57
Aluminum 1199	0.006	0.006	0.002	0.006	0.006	0.002	0.005	0.006	0.005					99.956
3002 Aluminum Composition Spec	0.08	0.1	0.25	0.15	0.2	0.03	0.05	0.05						99.09
3010 Aluminum Composition Spec	0.1	0.2	0.9	0.03		0.05	0.05	0.05		0.4				98.22
4004 Aluminum Composition Spec	10.5	0.8	0.1	0.25	2			0.2						86.15
4006 Aluminum Composition Spec	1.2	0.8	0.05	0.1	0.01		0.05		0.2					97.59
4044 Aluminum Composition Spec	9.2	0.8	0.1	0.25			0.2							89.45
4147 Aluminum Composition Spec	13	0.8	0.1	0.25	0.5		0.2			0.0008	85.1492			
8006 Aluminum Composition Spec	0.4	2	1	0.3	0.1		0.1							96.1