

Titre: Développement d'une base de données thermodynamiques pour les alliages d'aluminium au moyen de simulations atomistiques et d'expériences de DSC
Title:

Auteur: Minh Duc Vo
Author:

Date: 2023

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Vo, M. D. (2023). Développement d'une base de données thermodynamiques pour les alliages d'aluminium au moyen de simulations atomistiques et d'expériences de DSC [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/53400/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/53400/>
PolyPublie URL:

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

Programme: Génie des matériaux
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement d'une base de données thermodynamiques pour les alliages
d'aluminium au moyen de simulations atomistiques et d'expériences de DSC**

MINH DUC VO

Département de génie chimique

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

Mai 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Développement d'une base de données thermodynamiques pour les alliages
d'aluminium au moyen de simulations atomistiques et d'expériences de DSC**

présenté par **Minh Duc VO**

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

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

Myriam BROCHU, présidente

Jean-Philippe HARVEY, membre et directeur de recherche

Christian ROBELIN, membre et codirecteur de recherche

Julian SELF, membre

DÉDICACE

*À ma famille, à mes amis et à tous ceux et celles qui m'ont supporté,
je ne pourrais jamais vous remercier assez.*

REMERCIEMENTS

Je veux remercier mon directeur de recherche, le professeur Jean-Philippe Harvey pour toutes les opportunités qu'il m'a offertes durant cette maîtrise. Je veux particulièrement le remercier d'être un directeur motivant et patient tout au long de ce projet.

Je veux remercier mon co-directeur Christian Robelin pour ses commentaires et corrections qui ont été indispensables à la réalisation ce travail.

Je remercie Paul Lafaye pour son support et ses conseils dans toutes les facettes du projet tout au long de cette maîtrise.

Je remercie Kentaro Oishi pour l'encadrement et l'apprentissage qu'il m'a offerts sur l'utilisation de la DSC au laboratoire.

Je remercie aussi tous les membres du CRCT pour avoir contribué à une atmosphère positive qui encourage tout un chacun.

Je remercie particulièrement Ricardo Sanchez, Camille Rincet et Javier Jofre avec qui je partage l'expérience de commencer et compléter un cheminement académique.

Je remercie Oumaima Kidari de m'avoir poussé à explorer le milieu académique et pour son soutien sans faille tout au long de cette maîtrise.

Finalement, je veux remercier ma famille et mes amis qui m'ont donné la force et le soutien pour accomplir ce travail.

RÉSUMÉ

Le développement de matériaux avancés et de leurs procédés de production a eu, et continue d'avoir, un impact important sur la civilisation humaine à travers l'histoire. En effet, la production à grande échelle d'acier de haute qualité utilisant des méthodes de production innovantes a propulsé la révolution industrielle du 19e siècle qui est à l'origine de la société moderne actuelle. De même, le développement des méthodes de production d'aluminium a été critique pour les avancées dans le domaine aéronautique au courant du 20e siècle.

L'industrie de l'aluminium, comme plusieurs autres, fait face à plusieurs défis au début de ce 21e siècle. La demande mondiale pour l'aluminium est en constante croissance en raison des propriétés mécaniques spécifiques intéressantes de celui-ci comparativement à d'autres alliages tels que les aciers. L'addition contrôlée d'éléments d'alliage dans l'aluminium permet de moduler ces propriétés pour diverses utilisations. À l'opposé, la présence d'éléments sous la forme d'impuretés, même en faible quantité, peut affecter négativement plusieurs propriétés mécaniques et physico-chimiques. Il est ainsi dans l'intérêt des industries de contrôler la composition des alliages et de déterminer l'impact des impuretés sur le produit final. Les éléments d'alliage et les impuretés affectent les propriétés de l'aluminium en formant notamment des phases intermétalliques dans la microstructure du matériau métallique résultant. Ces phases sont des combinaisons d'éléments et leur formation dépend de plusieurs conditions thermodynamiques telles la composition, la température et la pression ainsi que des considérations cinétiques (associées à la vitesse de refroidissement et les temps de traitement thermique par exemple). Par ailleurs, il est commun que plusieurs phases co-existent dans un matériau. Les alliages d'aluminium pouvant contenir plus d'une dizaine d'éléments, l'utilisation d'outils de thermodynamique numérique comme FactSage devient ainsi nécessaire pour prédire l'assemblage de phases formé pour diverses séries d'alliage exposées à différentes conditions d'équilibre. Ces programmes reposent sur des bases de données contenant toute l'information nécessaire pour le calcul de propriétés thermodynamiques et/ou de diagrammes de phases à l'aide d'un algorithme de minimisation de l'énergie de Gibbs.

Ce travail fait partie d'un projet de recherche plus large intitulé *a Virtual Laboratory for the aluminum industry*, ou VLAB, dont l'un des principaux objectifs est d'élaborer une base de données thermodynamiques pour décrire les alliages de métaux légers. Une attention particulière est portée sur la modélisation thermodynamique de phases intermétalliques critiques lors de l'élaboration d'alliages. En premier lieu, une revue de la littérature a été effectuée sur les alliages corroyés d'aluminium pouvant être durcis par traitement thermique afin de déter-

miner les phases d'intérêt. Cette revue de la littérature exhaustive inclut notamment toutes les informations cristallographiques et thermodynamiques disponibles sur plusieurs solutions solides d'intérêt. À noter que les données générées par des calculs de premier principe ont aussi été considérées dans ce projet. Une série de calculs de refroidissement a par la suite été réalisée afin d'identifier les phases susceptibles de se former lors de l'élaboration de ces alliages à partir d'un état liquide. Dans ce travail, trois phases ont donc été étudiées à l'aide de méthodes expérimentales et numériques, soient la solution liquide ainsi que les solutions solides $T-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ et $\beta-AlFeSi$.

Les premières contributions scientifiques concernent la modélisation de la phase liquide. En effet, la phase liquide du système binaire aluminium-cuivre a été complètement révisée. Cette phase était initialement modélisée en utilisant un modèle sous-régulier qui est limité lorsque vient le temps de tenir compte de l'effet de l'ordonnancement à courte distance sur l'énergie de Gibbs de la solution. Le modèle quasichimique modifié a donc été choisi pour modéliser cette solution liquide dans ce travail. De plus, des analyses calorimétriques pour mesurer le liquidus de ce système dans la région riche en Al ont été effectuées pour compléter les données disponibles dans la littérature. Les mesures préliminaires de ce travail indiquent une ligne de liquidus systématiquement inférieure aux mesures rapportées dans la littérature. Ce phénomène est possiblement dû à une volatilisation partielle de l'aluminium durant les synthèses réalisées avec un mini four à arc électrique qui aurait mené à une différence importante entre la composition réelle et nominale. La modélisation de la phase liquide dans ce travail est en accord avec les mesures de diagramme de phases et les mesures d'enthalpie de mélange rapportées dans la littérature.

En deuxième lieu, la chimie cristalline de la phase $T-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ présente dans le système aluminium-magnésium-zinc a été étudiée en utilisant des calculs de premier principe. La préférence des éléments constituant cette phase à occuper différents sites cristallographiques de cette structure a été évaluée. Les résultats d'enthalpie de mélange, d'occupation de sites et d'entropie de mélange indiquent qu'il est possible de regrouper certains sites pour simplifier le modèle thermodynamique en sous-réseaux de cette solution solide. La revue de la littérature a permis de déterminer qu'un site de la structure n'est pas occupé mais qu'il a été maintenu occupé dans les modèles thermodynamiques précédents. Ce site a donc été éliminé dans le nouveau modèle CEF de ce travail. La description de la phase $T-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ correspond ainsi mieux à la chimie cristalline observée et permet le développement d'un modèle CEF plus simple.

Finalement, une étude de chimie cristalline a aussi été effectuée pour la phase $\beta-AlFeSi$. Les résultats obtenus par calculs de premier principe ont démontré que certains sites sont équi-

valents du point de vue énergétique. L'occupation de ces sites par le silicium ou l'aluminium est ainsi identique et ces sites peuvent alors être regroupés pour simplifier le modèle sans toutefois compromettre la fidélité de la représentation physique de la chimie cristalline. En effet, les modèles présentés dans la littérature utilisaient des modèles pratiques répondant aux données de diagrammes de phases mais n'étaient pas compatibles avec la chimie cristalline de la phase.

Les développements futurs de ce travail seraient d'effectuer des études similaires pour les autres solutions solides identifiées dans ce travail grâce aux séries de simulations thermodynamiques de solidification qui ont été réalisées. Par exemple, l'étude du prolongement de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ dans le système quaternaire Al-Cu-Mg-Zn sera importante pour valider le modèle proposé. De même, les autres phases du système ternaire Al-Fe-Si sont à étudier pour obtenir une description cohérente avec la chimie cristalline. Le présent travail constitue donc une première étape exploratoire pour la réévaluation des systèmes et phases d'intérêt pour l'industrie de l'aluminium.

ABSTRACT

Advances in material design and production processes had and continue to have a significant impact on human civilization throughout history. In fact, the large scale production of high quality steel which was made possible by innovative production methods was one of the drivers of the industrial revolution of the 19th century. Similarly, the development of new production methods for aluminum was critical for the rapid progress in the field of aeronautics during the 20th century.

The aluminum industry, like many others, faces multiple new challenges at the beginning of this 21st century. The global demand for aluminium and its alloys keeps increasing because of its interesting mechanical properties compared to the low weight of the metal. The controlled addition of alloying elements in aluminum allows further specialization of the metal through enhancement of certain properties. On the other hand, the presence of impurities, even in small quantities, can negatively impact the mechanical properties and result in an inferior metal. The aluminum making industry therefore has an interest in understanding the impact of elements in an alloy and in the control of the alloy composition. Alloying elements and impurities influence mechanical properties through the formation of intermetallic phases in the microstructure of the aluminum alloy. Such phases are stable combinations of multiple elements and their formation is contingent on multiple factors such as the composition, the pressure and the temperature. It is more likely than not that multiple phases will be in equilibrium in an alloy. Because alloys can have specifications for more than ten elements, the total number of phases to account for can be quite significant. The use of computer programs, such as FactSage, becomes necessary to predict the final phase assemblage for a certain alloy composition. These programs use databases containing all the information necessary for the calculation of thermodynamic properties and phase diagrams using an algorithm for Gibbs energy minimization.

This work is part of the larger project of the *Virtual Laboratory for the aluminum industry*, or VLAB, for the construction of a thermodynamic database. In particular, the focus is on the description of phases that are critical to the aluminum industry. A literature review was performed on heat-treatable wrought aluminum alloys and their important phases. The search for crystallographic and thermodynamic information, such as calorimetric and phase diagram data, available in the literature is an important part of this work. In the absence of measurements, data from first principles studies were also accepted. In this work, three phases were studied using experimental and numerical approaches.

The liquid phase of the binary system aluminum-copper was revisited. This phase was modeled in the old database using the sub-regular model which is limited when describing the effect of short-range ordering on the Gibbs energy of the solution. It was therefore decided to remodel the phase using the modified quasichemical model in this work. To complement this revision of the Al-Cu liquid with more recent data, calorimetric measurements of the liquidus were performed. These measurements suggest a liquidus line much lower in temperature compared to previous measurements and thermodynamic descriptions. The qualitative difference was considered for the new optimization. The reoptimized parameters of the liquid phase obtained in this work give a liquidus line that is in agreement with phase diagram data. The calculated enthalpy of mixing was also in agreement with the available measurements reported in the literature.

The crystal chemistry of the $T-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ phase in the aluminum-magnesium-zinc ternary system was studied using first principles calculations. The preference of constituents of the phase for the crystallographic sites of the T phase was evaluated. The calculated mixing enthalpy, site occupation and mixing entropy indicate a low ordering of the sites. It was therefore justified to group the sites to simplify the model. Furthermore, a review of the literature revealed that one site previously assumed to be occupied was in reality vacant. As such, this site was not considered in this model. The resulting model is in better agreement with the crystal chemistry and uses a reasonable amount of *end-members*.

A similar study was done for the β -AlFeSi phase. The results from first principles calculations show energetic equivalency of a number of sites in the crystal structure. It was therefore reasonable to group these sites first to simplify the model without compromising the representation of the crystal chemistry. Site occupation results show a clear order of preference; unlike the $T-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ phase, it would not be reasonable to further merge the sites beyond the energetically equivalent sites. The new model thus contains three variable sublattices. The previous description used a single sublattice which although practical did not reflect the reality of the crystal chemistry of β -AlFeSi.

The next steps for improvements would be to perform similar studies on the remaining phases of the systems outlined in this work. In fact, the evaluation of the extension of the $T-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ phase in the quaternary Al-Cu-Mg-Zn system would be an important step to confirm the model proposed in this work. The other phases of the Al-Fe-Si ternary system should also be evaluated in a similar fashion to build a description consistent with the crystal chemistry. Despite the work remaining, this work constitutes an important first step in the reinvestigation of the systems and phases of interest to the aluminum industry.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xv
LISTE DES ANNEXES	xvi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 IDENTIFICATION DES OBJECTIFS DU PROJET	8
CHAPITRE 3 THÉORIE	11
3.1 Thermodynamique classique	11
3.1.1 Calculs d'équilibre multiphasique	14
3.1.2 Modèles thermodynamiques	17
3.1.3 Approche CALPHAD	21
3.1.4 Calorimétrie différentielle à balayage	23
3.1.5 Théorie de la fonctionnelle de densité	23
CHAPITRE 4 ÉVALUATION PRÉLIMINAIRE DES PHASES INTERMÉTALLIQUES IMPORTANTES POUR LES ALLIAGES CORROYÉS	26
4.1 Calculs de refroidissement	28
4.1.1 Alliages 2000	29
4.1.2 Alliages 5000	30
4.1.3 Alliages 6000	31
4.1.4 Alliages 7000	32

CHAPITRE 5	REVUE DE LA LITTÉRATURE	34
5.1	Phases intermétalliques d'intérêt industriel	34
5.1.1	Phase β -Al ₃ Mg ₂	34
5.1.2	Phase β -Mg ₂ Si	36
5.1.3	Phase π -AlFeMgSi	37
5.1.4	Phase Q-Al ₃ Cu ₂ Mg ₉ Si ₇	39
5.1.5	Phase θ -Al ₂ Cu	40
5.1.6	Phase S-Al ₂ CuMg	42
5.1.7	Phase E-Al ₁₈ (Cr,Mn) ₂ Mg ₃	43
5.1.8	Phase T-(Al,Cu,Zn) ₄₉ Mg ₃₂	45
5.1.9	Phase β -AlFeSi	47
5.2	Systèmes d'intérêt industriel	50
5.2.1	Système Al-Cu	50
5.2.2	Système Al-Mg	52
5.2.3	Système Al-Zn	54
CHAPITRE 6	RÉSULTATS	57
6.1	Exploration thermodynamique du système binaire Al-Cu	57
6.1.1	Modélisation de la phase liquide	57
6.1.2	Mesures expérimentales par DTA du liquidus dans la zone riche en aluminium	61
6.2	Phase T-(Al,Cu,Zn) ₄₉ Mg ₃₂	66
6.2.1	Cristallographie de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂	66
6.2.2	Calculs DFT à 0 K	67
6.2.3	Occupation des sites cristallographiques	72
6.2.4	Modélisation de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂	82
6.2.5	Systèmes ternaire Al-Cu-Mg et quaternaire Al-Cu-Mg-Si	86
6.3	Phase β -AlFeSi	88
CHAPITRE 7	CONCLUSIONS	94
7.1	Synthèse des travaux	95
7.2	Limitations de la solution proposée	96
7.3	Améliorations futures	97
RÉFÉRENCES		98
ANNEXES		119

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1 : Impact général des phases importantes sur les alliages d'aluminium . .	28
Tableau 4.2 : Calcul de refroidissement de l'alliage AA2024	29
Tableau 4.3 : Calcul de refroidissement de l'alliage AA5052	30
Tableau 4.4 : Calcul de refroidissement de l'alliage AA5083	31
Tableau 4.5 : Calcul de refroidissement de l'alliage AA6061	32
Tableau 4.6 : Calcul de refroidissement de l'alliage AA7075	33
Tableau 5.1 : Cristallographie de la phase β -Al ₃ Mg ₂	35
Tableau 5.2 : Cristallographie de la phase π -AlFeMgSi	38
Tableau 5.3 : Cristallographie de la phase Q-AlCuMgSi	40
Tableau 5.4 : Cristallographie de la phase E-Al ₁₈ Cr ₂ Mg ₃	44
Tableau 5.5 : Cristallographie de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂	46
Tableau 5.6 : Cristallographie de la phase β -AlFeSi	49
Tableau 5.7 : Phases solides du système binaire Al-Cu	51
Tableau 5.8 : Phases solides du système binaire Al-Mg	53
Tableau 5.9 : Phases solides du système binaire Al-Zn)	54
Tableau 6.1 : Paramètres thermodynamiques de la phase liquide Al-Cu	58
Tableau 6.2 : Mesures de températures de liquidus par calorimétrie	62
Tableau 6.3 : Modèle de sous-réseaux de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂	67
Tableau 6.4 : Énergie totale calculée par DFT et enthalpie de formation des <i>end-members</i> de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂	69
Tableau 6.5 : Énergies de Gibbs des end-members du modèle de sous-réseaux proposé	84
Tableau 6.6 : Modèle de sous-réseaux de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂	86
Tableau 6.7 : Énergies calculées par DFT pour les <i>end-members</i> de la phase β -AlFeSi	89
Tableau 6.8 : Énergies de Gibbs des <i>end-members</i> de la phase β -AlFeSi	93
Tableau A.1 : Énergies calculées par DFT pour la phase β -AlFeSi, p.1	119
Tableau A.2 : Énergies calculées par DFT pour la phase β -AlFeSi, p.2	120

LISTE DES FIGURES

Figure 3.1	: Représentation qualitative des diverses contributions énergétiques décrivant la variation d'énergie de Gibbs associée au mélange des constituants A et B. Contributions de l'énergie de Gibbs (a) scénario représentant une enthalpie de mélange négative (b) scénario représentant une enthalpie de mélange positive (menant à une lacune de miscibilité)	14
Figure 3.2	: Diagramme de phases binaire Al-Mg ($P_{tot} = 1$ atm) calculé à partir de la base de données FTLite. Ce diagramme contient 6 phases dont une solution liquide, 4 solutions solides et un composé stoechiométrique. . .	15
Figure 3.3	: Présentation des énergies de Gibbs à 600 K et 1 atm des diverses phases potentiellement stables dans le système Al-Mg (base de données FTLite)	16
Figure 3.4	: Signal DSC d'un échantillon d'aluminium pur (taux 5 K/min) (a) Signal brute (b) Signal traité	24
Figure 5.1	: Diagramme de phases binaire Al-Cu	52
Figure 5.2	: Diagramme de phases binaire Al-Mg	54
Figure 5.3	: Diagramme de phases binaire Al-Zn	55
Figure 6.1	: Diagramme de phases du système binaire Al-Cu calculé à partir de la base de données FTLite et en utilisant la nouvelle optimisation thermodynamique de la phase liquide obtenue dans ce travail.	59
Figure 6.2	: Diagramme de phases du système binaire Al-Cu, du côté riche en aluminium (Mesures DTA, 5 K/min)	60
Figure 6.3	: Enthalpie de mélange du liquide Al-Cu à une température de 1200 °C (refs. : Al(l) et Cu(l))	61
Figure 6.4	: Mesures de DSC en chauffe d'échantillons binaires Al-Cu contenant 0 à 29 % massique de cuivre à un taux de chauffe de 5 °C/min et un débit d'argon de 15 ml/min)	64
Figure 6.5	: Mesures de DSC en refroidissement d'échantillons binaires Al-Cu contenant 0 à 29 % massique de cuivre à un taux de refroidissement de 5 °C/min et un débit d'argon de 15 ml/min	65
Figure 6.6	: End-members considérés pour les calculs sur la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ .	68
Figure 6.7	: Enthalpie de mélange de la solution solide T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ à 0 K évaluée par DFT pour $X_{Mg}=0.325$ (at.). La zone colorée représente une approximation des limites de composition de la phase	70

Figure 6.8 : Enthalpie de mélange de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ à 0 K évaluée par DFT pour $X_{Mg}=0.40$ (at.). La zone colorée représente une approximation des limites de composition de la phase	71
Figure 6.9 : Occupation des sites à 300 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (32.5%at.Mg)	72
Figure 6.10 : Occupation des sites à 633 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (32.5%at.Mg)	73
Figure 6.11 : Occupation des sites à 800 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (32.5%at.Mg)	73
Figure 6.12 : Entropie configurationnelle à 300 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (32.5% at. Mg)	75
Figure 6.13 : Entropie configurationnelle à 633 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (32.5% at. Mg)	76
Figure 6.14 : Entropie configurationnelle à 800 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (32.5% at. Mg)	77
Figure 6.15 : Occupation des sites à 300 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (40% at. Mg)	78
Figure 6.16 : Occupation des sites à 633 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (40% at. Mg)	78
Figure 6.17 : Occupation des sites à 800 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (40% at. Mg)	79
Figure 6.18 : Entropie configurationnelle à 300 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (40% at. Mg)	80
Figure 6.19 : Entropie configurationnelle à 633 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (40% at. Mg)	81
Figure 6.20 : Entropie configurationnelle à 800 K de la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ (40% at. Mg)	81
Figure 6.21 : Énergie de Gibbs du modèle proposé pour la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ à 32.5 at.% Mg	83
Figure 6.22 : Énergie de Gibbs du modèle proposé pour la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ à 40 at.% Mg	83
Figure 6.23 : End-members finaux pour la phase T-(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂	85
Figure 6.24 : End-members considérés pour les calculs sur la phase T-AlCuMg	87
Figure 6.25 : Enthalpie de mélange de la phase β -AlFeSi à 0 K	88
Figure 6.26 : Entropie configurationnelle de mélange de la phase β -AlFeSi à 938 K .	89
Figure 6.27 : Occupation des sites de la phase β -AlFeSi à 300 K	90
Figure 6.28 : Occupation des sites de la phase β -AlFeSi à 938 K	90
Figure 6.29 : Enthalpie de mélange de la phase β -AlFeSi sous un modèle de trois sous-réseaux	92
Figure 6.30 : Entropie configurationnelle de mélange de la phase β -AlFeSi à 938 K sous un modèle de trois sous-réseaux	92

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

bcc	<i>Body Centered Cubic</i>
CALPHAD	<i>CALculation of PHAse Diagrams</i>
CEF	<i>Compound Energy Formalism</i>
C_p	Capacité calorifique molaire
CRCT	Centre de Recherche en Calculs Thermochimiques
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
fcc	<i>Face Centered Cubic</i>
G	Énergie de Gibbs
H	Enthalpie
hcp	<i>Hexagonal compact</i>
MQM	Modèle Quasichimique modifié
P	Pression
Q	Chaleur
R	Constante de gaz idéal
S	Entropie
T	Température
U	Énergie interne
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>
VLAB	<i>Virtual LABoratory for the aluminum industry</i>
W	Travail
X	Composition molaire
Z	Nombre de coordination

LISTE DES ANNEXES

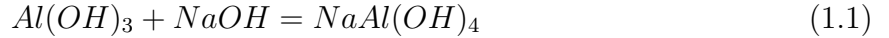
Annexe A	Énergies calculées de la phase β -AlFeSi	119
----------	--	-----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le développement du secteur métallurgique est l'une des fondations importantes de notre société moderne. La révolution industrielle débutant au 18e siècle et l'augmentation exponentielle de la capacité industrielle des nations de cette époque était alimentée par les avancées liées à la production d'acier [1, 2]. En effet, la découverte de nouvelles techniques de production telles que le procédé de Bessemer et le procédé de Martin-Siemens ont été des développements industriels majeurs importants pour répondre à la demande en acier. Cependant, l'acier ne pouvait pas répondre à toutes les applications métallurgiques possibles en raison de certaines propriétés notamment par rapport à sa densité [3]. La quête pour la découverte de nouveaux matériaux pouvant être des alternatives à l'acier a été une raison majeure pour le développement de méthodes de production plus efficaces pour des métaux tel que l'aluminium. Comparativement au fer et à l'acier, l'aluminium est léger et ductile tout en conservant des propriétés intéressantes dont la dureté, la conductivité électrique et la résistance à la corrosion [4]. Sous la forme d'alliages, il est possible de conférer à ces matériaux de meilleures propriétés mécaniques et de corrosion par exemple [5]. Ainsi, ce métal qu'est l'aluminium est présent dans plusieurs applications technologiques et est utilisé dans divers domaines en raison de sa versatilité. En effet, l'aluminium a une production globale de 68.46 M tonnes métriques en 2022 selon l'*International Aluminum Institute* [6]. Cependant, le succès de l'aluminium fait ombrage aux défis passés et présents des procédés de production du métal.

Les premières tentatives de production industrielle de l'aluminium reposaient sur la réduction de l'alumine à l'aide de sodium mais cette technique ne pouvait pas générer de quantités importantes de métal [7]. Ainsi le prix de l'aluminium était un obstacle à son adoption à grande échelle. Vers la fin du 18e siècle, des méthodes électrolytiques pour la production d'aluminium à partir de l'alumine (Al_2O_3) ont été proposées indépendamment par l'américain Charles Martin Hall et le français Paul Héroult [7]. Quelques années après, Karl Josef Bayer découvre une méthode efficace pour l'extraction de l'alumine à partir du minerai de bauxite [8]. Ces deux procédés, Hall-Héroult et Bayer, étaient les innovations nécessaires pour permettre la production industrielle d'aluminium. L'importance critique de l'aluminium a été démontrée dans le développement de l'aviation et durant les guerres mondiales [9]. La popularité du métal dans diverses applications a explosé depuis la fin de la seconde guerre mondiale jusqu'à aujourd'hui [10]. Au cours de cette époque, des avancées dans la production primaire du métal et particulièrement dans le recyclage ont été importantes pour répondre aux défis toujours en évolution.

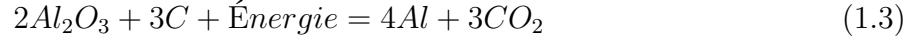
La chaîne de production de l'aluminium débute avec l'extraction du minerai de bauxite [11]. Les principaux gisements se situent dans les régions tropicales du globe en raison des conditions de formation particulières de la bauxite. Cette roche est choisie comme matière première en raison de son contenu élevé en hydrates d'oxydes d'aluminium sous forme de minéraux de gibbsite ($Al(OH)_3$) et de boehmite ($AlO(OH)$). Cependant, des oxydes et hydrates de fer en plus d'hydrates de silicium sont des impuretés importantes présentes dans le minerai. La bauxite doit ainsi être traitée selon le procédé Bayer pour en extraire l'alumine avant de procéder à l'électrolyse Hall-Héroult [8]. Le principe de base du procédé Bayer est une attaque chimique par de la soude caustique ($NaOH$) pour isoler l'alumine. La première étape du procédé est donc un broyage de la bauxite afin d'augmenter la surface exposée à la soude caustique. La dissolution de l'hydrate d'alumine se fait à pression et température élevée dans une liqueur contenant la soude caustique selon les réactions suivantes [12] :



Les hydrates de silice sont aussi dissous par la soude caustique sous forme de $NaSiO_3$ et compliquent l'extraction de l'alumine. En conséquence, de la chaux (CaO) est aussi introduite dans la liqueur afin de re-précipiter la silice. Les impuretés solides en suspension dans la liqueur, soient le fer et le silicium, sont ensuite séparées dans une étape de filtration. Ce résidu solide possède une coloration rouge en raison de l'oxyde de fer et a reçu le nom de boues rouges. À cause de son utilité limitée, la boue rouge est simplement entreposée dans des sites spécialement aménagés à cet effet. Pour réduire les déchets du procédé Bayer, des études sont actuellement faites sur les possibles applications de la boue rouge notamment comme matière première pour la construction [13–15]. Après la filtration des impuretés, l'aluminium est re-précipité en solution sous refroidissement en présence de cristaux d'hydroxyde d'aluminium dans le sens inverse de la réaction 1.1.

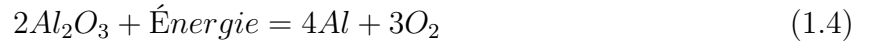
Le procédé Hall-Héroult repose quant à lui sur l'électrolyse pour réduire l'alumine en aluminium métallique [16, 17]. La température de fusion de l'alumine étant très élevée, l'alumine est dissoute dans la cryolithe (Na_3AlF_6) afin de réduire son point de fusion et de la dissocier en ions utiles à l'électrolyse. Des électrodes de carbone sont utilisées dans le procédé : une cathode en graphite est placée à la base de la cuve Hall-Héroult alors qu'une anode précurtée de graphite est suspendue au-dessus de la cellule grâce à une superstructure et est immergée dans la cryolithe. Une couche d'aluminium liquide est formée au-dessus de la cathode et conduit le courant du bain de cryolithe. Les anodes sont plongées dans ce bain conducteur

et permettent la réaction d'électrolyse globale suivante pour produire l'aluminium :



L'énergie requise pour cette réaction est de l'ordre de 11 kWh par tonne d'aluminium en utilisant les méthodes de production modernes [18]. Comparativement à d'autres métaux, le coût énergétique pour la production d'une tonne d'aluminium est donc considérable. En effet, l'approvisionnement en électricité a un impact majeur sur la rentabilité d'un smelter d'aluminium. Cette demande énergétique (sous forme de travail électrique) peut aussi engendrer des impacts environnementaux significatifs selon la nature de la source d'électricité (ex. : hydro-électricité vs centrale thermique au charbon) [18].

L'anode de carbone est progressivement consommée durant l'électrolyse et doit être remplacée. Cette consommation de l'anode peut aussi introduire des impuretés provenant de la production de ces dernières. Le coke de carbone utilisé dans la production de pâte Soderberg provient des raffineries de l'industrie pétrochimique. Ce coke n'est pas le produit principal de cette industrie et sa qualité peut donc varier significativement. En effet, des impuretés de chrome, nickel et vanadium présentes dans ce coke de pétrole peuvent se retrouver ultimement dans l'aluminium liquide par l'entremise des anodes [19, 20]. La consommation des anodes de carbone produit aussi une quantité importante de dioxyde de carbone et représente une problématique environnementale. Le désir de réduire l'empreinte carbone de la production primaire d'aluminium pousse la recherche sur l'application des anodes inertes dans le procédé Hall-Héroult [21]. Idéalement, ces anodes inertes ne seraient pas consommées durant l'électrolyse et ne produiraient donc pas de dioxyde de carbone mais plutôt de l'oxygène selon la réaction suivante :



La production d'aluminium primaire selon ce procédé classique (avec utilisation d'anodes de carbone consommables) a été le sujet de nombreuses études scientifiques et d'ingénierie. Aujourd'hui, la production industrielle d'aluminium vert grâce à l'utilisation d'anodes inertes (et donc l'émission de O_2 à l'anode) est l'objectif d'un partenariat entre Rio Tinto et Alcoa qui a mené à la création de la compagnie Elysis [22]. Les gouvernements du Québec et du Canada sont aussi des investisseurs importants dans ce projet en raison de son potentiel économique et environnemental.

Alternativement à la production primaire, le recyclage de l'aluminium est une voie très in-

téressante pour réduire les impacts environnementaux [23]. En effet, le coût énergétique de la production par recyclage est près de 20 fois moindre que la production primaire [24]. En conséquence, les émissions de gaz à effet de serre sont aussi considérablement moins élevées avec le recyclage. Les difficultés associées au recyclage sont au niveau du contrôle des impuretés, particulièrement pour la production d’alliages complexes par recyclage [25]. Les impuretés plus nobles que l’aluminium qui sont présentes dans les pièces d’alliages recyclées ainsi que dans les matières contaminantes qui ne sont pas éliminées lors du tri sont accumulées dans les boucles de recyclage. Il est alors difficile de produire des alliages d’aluminium complexes uniquement par recyclage [25]. En effet, de l’aluminium pur de production primaire doit être ajouté durant l’étape de fonte des pièces recyclées comme moyen de réduire la teneur relative en impuretés (on appelle ce processus la dilution primaire d’impuretés). Certaines techniques existent par ailleurs pour éliminer les impuretés tel que le procédé de Hoopes mais avec une viabilité économique incertaine. Le recyclage de l’aluminium pour des alliages complexes dépend ainsi de la récupération en boucle fermée du même alliage tel que pour le recyclage des canettes d’aluminium [26].

Les alliages d’aluminium sont produits par l’addition volontaire d’éléments d’alliage à l’aluminium pur [5]. Ces éléments forment différentes phases intermétalliques qui influencent la microstructure du métal et, en conséquence, ont un impact sur les caractéristiques mécaniques de l’alliage [27]. Ces éléments d’alliages peuvent aussi intégrer la matrice d’aluminium de structure cubique à faces centrées, ce qui peut modifier sa dureté. Les alliages d’aluminium sont divisés en deux familles. Les alliages de fonderie ont généralement des spécifications permettant une grande teneur en éléments d’alliage comparativement aux alliages corroyés. La nomenclature des alliages de fonderie de la *Aluminum Association* suit un code de trois chiffres alors que les alliages corroyés sont classifiés selon les éléments d’alliages primaires à l’aide d’un code de quatre chiffres. Le premier chiffre indique la série allant des séries 1000 à 8000. Les alliages corroyés sont de plus sous divisés en alliages durcis par traitement thermique (matériaux aussi appelés alliages à durcissement structural), soient les séries 2000, 6000 et 7000, ou par écrouissage pour les séries 1000, 3000, 4000, 5000 et 8000 [27].

La série 1000 correspond à l’aluminium pur avec une très faible concentration d’impuretés. Avec une pureté pouvant atteindre 99.0 % (massique) en aluminium, les alliages de cette série sont caractérisés par une résistance à la corrosion et une conductivité thermique élevées ainsi qu’une haute ductilité mais présentent une faible résistance mécanique [27]. La série 2000 a le cuivre comme principal élément d’alliage qui confère une grande résistance mécanique et une grande dureté. Ces alliages de haute performance sont particulièrement importants pour le secteur aérospatial (voir par exemple l’alliage 2024) [27]. Les avantages liés à l’utilisation d’alliages de la série 3000 (ayant le manganèse comme principal élément d’alliage) sont leur

résistance à la corrosion améliorée ainsi que la facilité de leur mise en forme. L'addition de silicium dans les alliages de la série 4000 réduit la température de fusion de l'alliage. Le moulage de pièces de cet alliage est ainsi simplifié en raison d'une plus grande fluidité de l'alliage à l'état liquide [27]. La série 5000 possède une résistance élevée à la corrosion et aux substances alcalines en raison de l'ajout du magnésium. Les alliages de cette série sont ainsi utilisés dans diverses applications marines [27]. La série 6000 présente le magnésium combiné au silicium comme principaux éléments d'alliage. Ces alliages ont une résistance mécanique élevée causée par la formation d'intermétalliques de type Mg_2Si . Les alliages de cette série sont fréquemment utilisés dans le secteur automobile notamment avec l'alliage 6061 [27]. La série 7000 comprend des alliages d'une grande résistance mécanique en raison des intermétalliques formés avec le zinc [27]. Finalement, les éléments d'alliage n'étant pas inclus dans les séries précédentes sont regroupés dans la série 8000 [27]. Les alliages contenant du lithium sont notamment compris dans cette série.

Certains éléments non-volontairement introduits dans l'aluminium ont un impact nocif sur les propriétés mécaniques de certains alliages et sont considérés comme des impuretés. Il est important de noter qu'un élément donné peut être à la fois une impureté ou un élément d'alliage. En effet, ce qui distingue le caractère indésirable pour un élément donné peut changer d'une série d'alliages à une autre ; certains éléments d'alliages d'une série peuvent être des impuretés pour une autre série. Par ailleurs, il est à noter que le contrôle de ces impuretés est tout aussi important que le contrôle des éléments d'alliage afin d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques et de corrosion [28].

Le fer est l'une des impuretés importantes dans les alliages d'aluminium [29, 30]. Cette impureté provient de la bauxite sous forme d'oxide de fer. Le procédé Bayer élimine une grande quantité de fer avant le procédé Hall-Héroult mais des quantités non négligeables de fer se retrouvent dans le métal. Le fer tend à former les phases $Al_{13}Fe_4$, $\alpha-AlFeSi$ et $\beta-AlFeSi$. Cette dernière est particulièrement problématique pour la qualité de l'alliage et son élimination est désirée. Le silicium agit comme impureté et élément d'alliage [31, 32]. Lorsque c'est un élément d'alliage, le silicium forme l'importante phase Mg_2Si qui améliore la résistance de l'alliage. En présence de fer, le silicium forme les phases nocives $\alpha-AlFeSi$ et $\beta-AlFeSi$ mentionnées précédemment. Comme le silicium, le chrome peut être une impureté ou un élément ajouté volontairement [33]. Cet élément a tendance à former des phases primaires précipitant avant la matrice d'aluminium tel que l'intermétallique $Al_{11}Cr_2$. Le nickel provient du coke de pétrole utilisé dans la production des anodes de carbone [19]. Le vanadium, comme le nickel, provient du coke de pétrole [19]. Il a une faible solubilité dans l'aluminium et a tendance à former des intermétalliques tels que $Al_{10}V$ et $Al_{11}V_2$. Au niveau industriel, la problématique est donc de déterminer les limites d'impuretés acceptables dans un alliage avant d'atteindre

un impact notable sur les propriétés mécaniques. Des essais sur des alliages avec des quantités variables d'impuretés sont importants pour la caractérisation des phases et l'évaluation des propriétés du métal, mais ces essais nécessitent des ressources importantes au niveau financier et sont très longs à réaliser. Ainsi, les outils numériques tel que FactSage sont des approches qui complètent ces essais physiques [34]. En effet, les simulations ont des coûts moins importants que les tests physiques et peuvent aider grandement à l'analyse métallographique des alliages.

La minimisation de l'énergie de Gibbs est au cœur des simulations thermodynamiques pour la détermination des phases stables. Un logiciel de modélisation thermodynamique comme FactSage considère les fonctions d'énergie de Gibbs, contenues dans des bases de données, pour toutes les phases possibles dans un système donné et procède à la minimisation de l'énergie du système suivant ces fonctions. Les bases de données sont construites suivant l'approche de *CALculation of PHase Diagrams* (CALPHAD) pour la modélisation thermodynamique [35]. Suivant cette approche, l'objectif est de reproduire le plus fidèlement les équilibres de phases à partir des données de diagrammes de phases, d'enthalpies, d'activités et les autres informations thermodynamiques disponibles.

Ce projet de maîtrise a comme but de construire une base de données pour les alliages d'aluminium corroyés correspondant aux alliages des séries 2000, 5000, 6000 et 7000. Un projet précédent a évalué le système Al-Fe-Mn-Si et les séries 1000, 3000, 4000 et 8000 [36]. Ce projet s'intéresse aux phases importantes pour l'industrie de l'aluminium afin d'évaluer l'impact des impuretés sur celles-ci. Pour ce faire, la modélisation thermodynamique de ces phases dans les bases données est critique. Ce mémoire présente les travaux effectués durant cette maîtrise recherche. Le chapitre 2 présente un résumé de l'évolution des objectifs au long de cette maîtrise recherche.

Le chapitre 3 discute des notions théoriques importantes pour la compréhension de ce projet. Une partie est dédiée aux fondations de la thermodynamique classique qui sont nécessaires à la compréhension du fonctionnement des bases de données thermodynamiques telles que celles disponibles dans FactSage. Une section est aussi dédiée aux diverses méthodes expérimentales et numériques utilisées pour ce travail. L'approche CALPHAD est notamment expliquée en détails. La calorimétrie différentielle et les calculs de premier principe employés dans ce travail sont aussi introduits brièvement.

Le chapitre 4 présente l'approche posée pour déterminer les phases critiques à évaluer pour ce travail. Des calculs de refroidissement ont été effectués grâce au logiciel de thermodynamique numérique FactSage en utilisant la base de données FTlite afin d'obtenir une première approximation des phases formées durant la solidification d'alliages d'aluminium initialement

à l'état liquide. Ces calculs ont été effectués pour un nombre de composition d'alliages suffisant permettant de couvrir l'ensemble des systèmes visés. Une telle approche a été jugée intéressante comme point de départ en raison du savoir limité sur les phases critiques détenu par l'auteur au début de ce travail. Le chapitre 5 consiste en une revue de la littérature sur les phases critiques identifiées. Une attention particulière a été portée sur les informations thermodynamiques et cristallographiques disponibles dans la littérature. En effet, ces informations sont nécessaires pour une modélisation énergétique adéquate de ces phases. Quelques systèmes binaires sont aussi évalués dans cette section. Le chapitre 6 présente les résultats obtenus dans ce travail. Une évaluation du liquide du système binaire aluminium-cuivre est présenté avec des mesures de liquidus obtenues par calorimétrie. Des investigation des phases $T-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ et $\beta-AlFeSi$ sont présentées. Ces phases ont été étudiées au niveau de leur chimie cristalline à l'aide de calculs de premier principe. Les conclusions retenues et les modèles thermodynamiques proposés pour ces phases sont aussi présentés.

Finalement, le chapitre 7 présente les conclusions importantes découlant de ce mémoire. On y résume également les résultats importants de ce travail. Les limitations des travaux de cette maîtrise sont aussi décrites. Des pistes d'amélioration et de travaux futurs sont aussi énumérées.

CHAPITRE 2 IDENTIFICATION DES OBJECTIFS DU PROJET

Ce projet de maîtrise-recherche s'intègre dans le cadre des initiatives scientifiques du *Virtual Laboratory for the aluminum industry* (VLAB), un projet important du Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT) de Polytechnique Montréal. L'objectif du VLAB est le développement de modèles pour prédire la thermodynamique, les équilibres de phases et les propriétés physiques pour les besoins de production d'aluminium. Plus spécifiquement, le VLAB a une perspective de développement durable avec des sous-projets d'une part pour l'élaboration de modèles concernant les procédés de réduction de l'aluminium primaire et d'autre part avec des modèles pour la conception de nouveaux alliages, pour les traitements sur les métaux et pour le recyclage. À ces fins, le logiciel thermochimique FactSage est utilisé pour performer les analyses de type CALPHAD nécessaires pour produire ces modèles. Pour aider à la modélisation, le groupe VLAB a accès à un instrument DSC permettant d'effectuer des mesures calorimétriques sur le comportement énergétique des alliages d'aluminium. De plus, le VLAB possède une expertise sur les simulations basées sur la Density Functional Theory ou DFT et sur la Dynamique Moléculaire (MD) qui sont aussi des éléments cruciaux à la solution offerte par le V-LAB et qui aident à la paramétrisation des modèles à développer.

Le projet au cœur de cette maîtrise se place dans le second axe du VLAB soit le développement de modèles pour de nouveaux alliages, pour les traitements de métaux et pour le recyclage. En effet, la description du projet tel qu'envisagé initialement est le développement de modèles pour les phases importantes des feuilles et dalles d'aluminium. Plus concrètement, l'objectif est de comprendre la distribution des impuretés dans la microstructure des alliages afin de prédire à l'aide de modèles l'impact de ces impuretés sur la séquence de précipitation de phases dans les alliages d'aluminium. Les impuretés identifiées initialement sont le chrome, le fer, le nickel et le vanadium. Tel que défini initialement, ce projet s'intéresse aux alliages d'aluminium contenant du magnésium. Un nombre de phases ont été initialement par les partenaires industriels du V-LAB préalablement au début de cette maîtrise. Ces phases sont Al_3Mg_2 , Mg_2Si , $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_3\text{Si}_6$, Al_2Cu , Al_2CuMg , $\text{Al}_{18}(\text{Cr},\text{Mn})_2\text{Mg}_3$ et $(\text{Al},\text{Cu},\text{Zn})_5\text{Mg}_3$. Pour valider qualitativement les différents modèles, des expériences de calorimétrie et de microscopie électronique ont été envisagées.

L'objectif général était ainsi intentionnellement très large, soit de **développer une base de données thermodynamiques pour les phases importantes d'alliages corroyés d'aluminium**. Comme mentionné précédemment, un nombre de phases ont été identifiées par les partenaires industriels du VLAB sans toutefois avoir précisé leur importance dans les

alliages d'aluminium. Ainsi, une première partie de ce travail était de confirmer la validité de cette sélection de phase. Éventuellement, la modélisation de ces phases en tenant compte des impuretés telles que le chrome, le nickel et le vanadium aurait pu être complétée. Les objectifs initiaux visés étaient donc les suivants :

1. **Confirmer les phases importantes pour les alliages d'aluminium à durcissement structural à partir de simulations thermodynamiques.**
2. **Effectuer une revue de la littérature sur ces phases pour trouver les propriétés thermodynamiques, les informations cristallographiques disponibles avec une attention sur les impuretés de Cr, Fe, Ni et V.**
3. **Procéder à une modélisation thermodynamique des phases en fonction de la revue de la littérature et en tenant compte des impuretés de Cr, Fe, Ni et V.**

Ces objectifs initiaux étaient encore larges. En effet, une première revue de la littérature sur les phases identifiées par les partenaires industriels a révélé que peu de littérature était disponible quand à l'impact de ces impuretés sur ces phases. Il aurait été possible de réaliser des expériences pour combler à ce manque dans la littérature mais cela n'a pas été jugé réaliste dans les conditions de cette maîtrise. L'aspect de l'impact des impuretés n'a pas pu être approché pour ces raisons. Il a donc été décidé d'orienter l'objectif du projet vers la **mise à jour de la base de données du VLAB à l'aide de méthodes numériques et expérimentales**. Suite aux premières simulations de solidification de thermodynamique numérique et de la revue des structures cristallographiques, certaines phases avaient un potentiel d'amélioration intéressant par rapport à leur modélisation dans la base de données actuelle. L'effort a donc été porté sur ces phases. Les objectifs révisés pour ce travail sont les suivants :

1. **Confirmer les phases importantes pour les alliages d'aluminium à durcissement structural.**
2. **Effectuer une revue de la littérature sur les phases identifiées pour évaluer les améliorations possibles par rapport à la base de données actuelle.**
3. **Procéder à une révision de la description thermodynamique des phases suivantes :**
 - *Réévaluer la modélisation de la phase liquide du système binaire Al-Cu à l'aide de mesures calorimétriques.*
 - *Réévaluer la modélisation de la phase $T-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ du système ternaire Al-Mg-Zn à l'aide de calculs de premier principe.*

— *Réévaluer la modélisation de la phase β -AlFeSi du système ternaire Al-Fe-Si à l'aide de calculs de premier principe.*

Ces objectifs correspondent ainsi à des contributions plus spécifiques et concrètes. Les sections suivantes décrivent la façon dont ces contributions ont été atteintes dans le cadre de cette maîtrise-recherche.

CHAPITRE 3 THÉORIE

Avant d’aborder la revue de la littérature du projet, il a été jugé essentiel de définir quelques fondements théoriques en lien avec la thermodynamique classique pour bien cadrer le contexte de la recherche scientifique qui a été réalisée dans ce travail. Ce projet se voulant une contribution au laboratoire virtuel pour l’industrie de l’aluminium, il a été décidé d’aborder l’ensemble des facettes d’une telle initiative dans ce projet de maîtrise, partant des simulations atomistiques jusqu’à la réalisation d’expériences DSC, en passant par la modélisation thermodynamique via l’approche CALPHAD.

3.1 Thermodynamique classique

Trois principes fondamentaux, aussi fréquemment appelés lois, sont au cœur de la thermodynamique classique [37, 38]. Le premier principe a pour origine la notion de conservation de l’énergie stipulant que l’énergie totale d’un système isolé, où aucun transfert de masse ou d’énergie n’est possible, est constante. Dans le premier principe de la thermodynamique le transfert d’énergie est sous-divisé en trois formes distinctes : l’énergie interne (U), la chaleur (Q) et le travail (W). Selon le premier principe, la variation d’énergie interne (sous forme différentielle) dans un système fermé, sans transfert de masse, peut être exprimée selon l’équation suivante :

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (3.1)$$

Le deuxième principe introduit le concept de l’entropie du système (S). Ce principe stipule que la variation d’entropie globale, provenant du système et de l’environnement, doit être nulle ou positive. Ce principe est nécessaire pour expliquer la spontanéité (ou l’absence de spontanéité) dans des procédés réels. La variation d’entropie peut être exprimée selon l’équation suivante :

$$\delta Q = TdS \quad (3.2)$$

Le troisième principe stipule que l’entropie d’un système approche une valeur nulle à mesure que sa température approche le zéro absolu. Une conséquence de ce principe est que les capacités thermiques (C_p et C_v) d’une substance approchent aussi une valeur nulle lorsque la température tend vers 0 K. Finalement, un dernier principe est souvent ajouté aux trois principes traditionnels. Ce principe zéro stipule que si deux systèmes thermodynamiques

distincts sont en équilibre thermique avec un tiers système, ces deux systèmes sont aussi en équilibre thermique.

L'une des propriétés fondamentales des phases lors de l'étude thermodynamique de systèmes complexes est la capacité calorifique. Il s'agit de la quantité d'énergie nécessaire pour monter en température une certaine quantité de matière. La capacité calorifique à pression constante peut être décrite par un polynôme (avec les paramètres A, B, C, D et E) :

$$C_p = A + BT + CT^{-2} + DT^2 + ET^3 \quad (3.3)$$

En plus des propriétés précédentes, deux valeurs importantes additionnelles doivent être mentionnées : l'enthalpie (H) et l'énergie libre de Gibbs (G). L'enthalpie est décrite par la somme de l'énergie interne et du produit de sa pression et volume. L'énergie libre de Gibbs est ensuite décrite en fonction de l'enthalpie et de l'entropie selon l'équation ci-dessous :

$$dG = dH - TdS \quad (3.4)$$

La fonction d'énergie de Gibbs d'un composé à une pression constante de 1 atm peut ainsi être décrite suivant les équations 3.5 à 3.7 pour la description de l'enthalpie et de l'entropie.

$$H(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT \quad (3.5)$$

$$S(T) = S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p/T dT \quad (3.6)$$

$$G = H - TS = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - T(S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p/T dT) \quad (3.7)$$

Les termes ΔH_{298}^0 et S_{298}^0 correspondent à l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard respectivement alors que n représente le nombre d'atomes total associé à la stoechiométrie d'un composé donné. La définition d'un état standard est nécessaire puisqu'il est impossible de définir des valeurs totales d'énergie interne. Ainsi, les enthalpies standards de substances pures à 298 K et 1 atm sont nulles afin de définir un point de référence et ainsi permettre le calcul de valeurs thermodynamiques.

La théorie présentée précédemment est suffisante pour la description de composés stoechiométriques. Contrairement aux composés stoechiométriques, les solutions sont des phases ayant un certain niveau de solubilité pour un ou plusieurs éléments. La description thermodyna-

mique de ces solutions doit donc considérer les interactions entre les divers éléments/espèces les constituant. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire de telles phases, notamment le *Compound Energy Formalism* et le modèle quasichimique modifié présentés en détails dans la section 3. Ces modèles se basent sur la définition de constituants aussi appelés *end-members* qui servent à décrire la stabilité du domaine d'homogénéité de la solution. La fonction générale d'énergie de Gibbs décrivant une solution suit l'équation suivante :

$$G^{sln} = G_{mécanique} + G_{configurationnelle} + G_{excès} \quad (3.8)$$

Le premier terme correspond à la contribution mécanique de mélange des constituants. Plus simplement, ce terme est la moyenne pondérée des énergies de Gibbs des constituants de la solution. Ce terme est donc la contribution énergétique de base de l'énergie de Gibbs de la solution à laquelle deux contributions sont ajoutées. Le deuxième terme est la contribution configurationnelle de mélange associée à l'entropie de mélange du système. Pour des solutions idéales et régulières supposant un mélange aléatoire, l'entropie configurationnelle de mélange est toujours de valeur positive et est maximisée à une composition équimolaire des constituants purs du système. Tel qu'indiqué par l'équation 3.7 une variation d'entropie positive diminue donc l'énergie de Gibbs, ce qui implique qu'une solution est toujours stabilisée du point de vue de l'entropie configurationnelle de mélange (et ce systématiquement à dilution infinie). En addition à la contribution mécanique de mélange, on note donc qu'un mélange complet des constituants purs est toujours favorable en condition de solution idéale. Le comportement non-idéal des solutions est pris en compte par le troisième et dernier terme qui est la contribution d'énergie d'excès. Aussi appelée enthalpie de mélange ou enthalpie d'excès (dans le cas où l'on suppose que les autres contributions entropiques de mélange sont négligeables), cette énergie correspond au changement d'énergie dû aux interactions entre les atomes/espèces associé au mélange. Ainsi, la présence d'interactions plus fortes suite au mélange augmente la stabilité de la solution et implique une diminution de l'énergie de Gibbs de celle-ci. Au contraire, une solution présentant des interactions moins fortes suite au mélange aura une énergie de Gibbs plus élevée. La figure 3.1 représente graphiquement les trois contributions de l'énergie de Gibbs pour un système à deux composants hypothétiques. Le scénario (a) présente une situation pour laquelle l'enthalpie de mélange est négative alors que le scénario (b) présente un exemple pour lequel l'enthalpie de mélange serait positive et mènerait à la présence d'une lacune de miscibilité. Les contributions configurationnelle et d'excès ont donc clairement un impact important sur la courbe d'énergie de Gibbs d'une solution donnée et donc sur les régions de stabilité de la solution en équilibre avec d'autres phases. Pour un système comportant plusieurs composés et solutions possibles, des méthodes

de calculs d'équilibre multiphasique sont ainsi nécessaires.

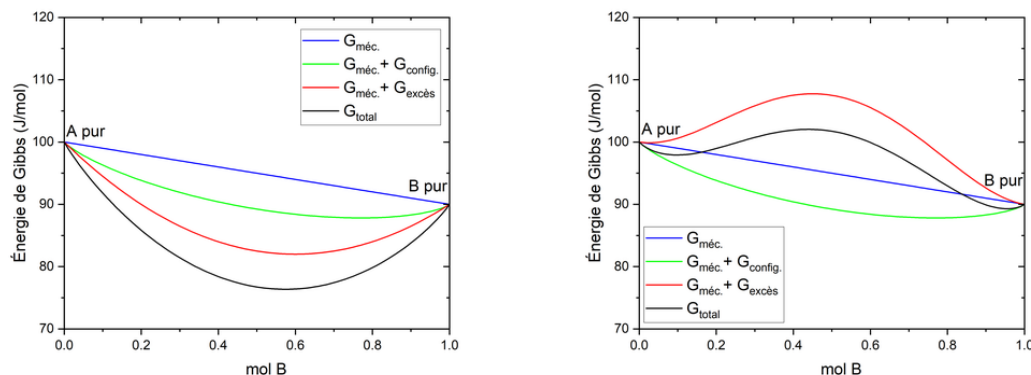


FIGURE 3.1 Représentation qualitative des diverses contributions énergétiques décrivant la variation d'énergie de Gibbs associée au mélange des constituants A et B. Contributions de l'énergie de Gibbs (a) scénario représentant une enthalpie de mélange négative (b) scénario représentant une enthalpie de mélange positive (menant à une lacune de miscibilité)

3.1.1 Calculs d'équilibre multiphasique

Les logiciels de thermodynamique utilisés pour évaluer des états d'équilibres complexes tel que l'outil FactSage utilisent des bases de données contenant toutes les informations thermodynamiques nécessaires pour chacune des phases du système d'intérêt afin de pouvoir déterminer les équilibres de phases. Ces bases de données permettent donc d'effectuer divers calculs de minimisation de l'énergie de Gibbs du système sous contraintes de divers bilans de matière pour ultimement identifier l'état d'équilibre thermodynamique. Ces logiciels offrent par ailleurs plusieurs outils pour faire des calculs en lien avec la stabilité des phases, la construction de diagrammes de phases et/ou même créer de nouvelles bases de données.

Un diagramme de phases permet de visualiser l'assemblage des phases stables selon des conditions bien définies de température, pression et composition du système; il s'agit de l'une des applications importantes des bases de données thermodynamiques. Un diagramme de phases conventionnel est celui d'un système binaire à pression constante où les variables sont la température en ordonnée et la composition en abscisse. Pour établir graphiquement l'assemblage de phases définissant l'état d'équilibre du système, les énergies de Gibbs pour chaque phase potentiellement stable du système sont calculées à une température et une pression données. Les notions de tangente commune et de minimisation de l'énergie libre de Gibbs du système permettent alors de définir l'état d'équilibre pour chaque composition considérée. La figure 5.2 présente le diagramme de phases Al-Mg ($P_{\text{tot}} = 1\text{atm}$) calculé avec

le module Phase Diagram du logiciel FactSage alors que la figure 3.3 présente les différentes courbes d'énergie de Gibbs à 600 K et 1 atm.

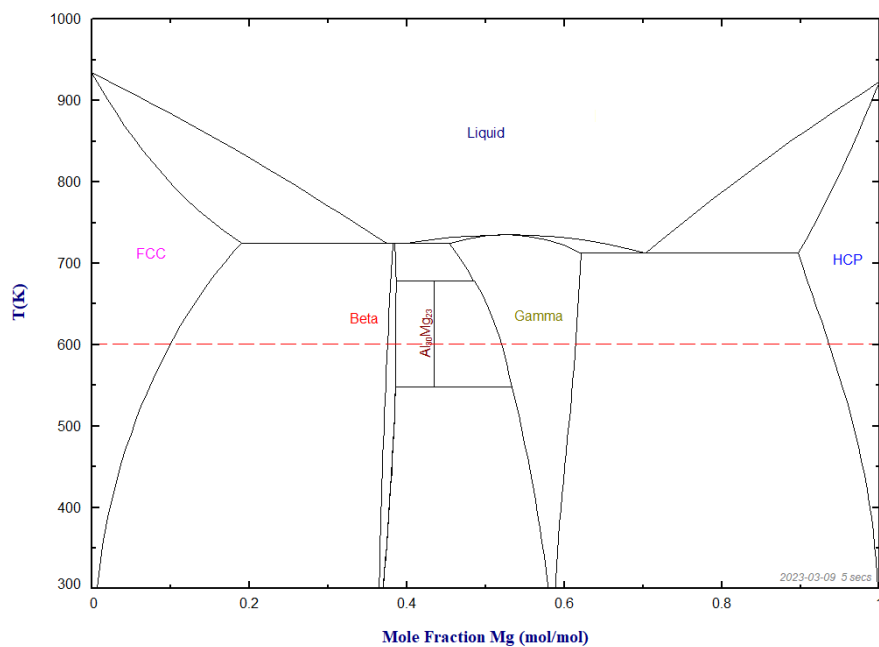


FIGURE 3.2 Diagramme de phases binaire Al-Mg ($P_{tot} = 1$ atm) calculé à partir de la base de données FTLite. Ce diagramme contient 6 phases dont une solution liquide, 4 solutions solides et un composé stoechiométrique.

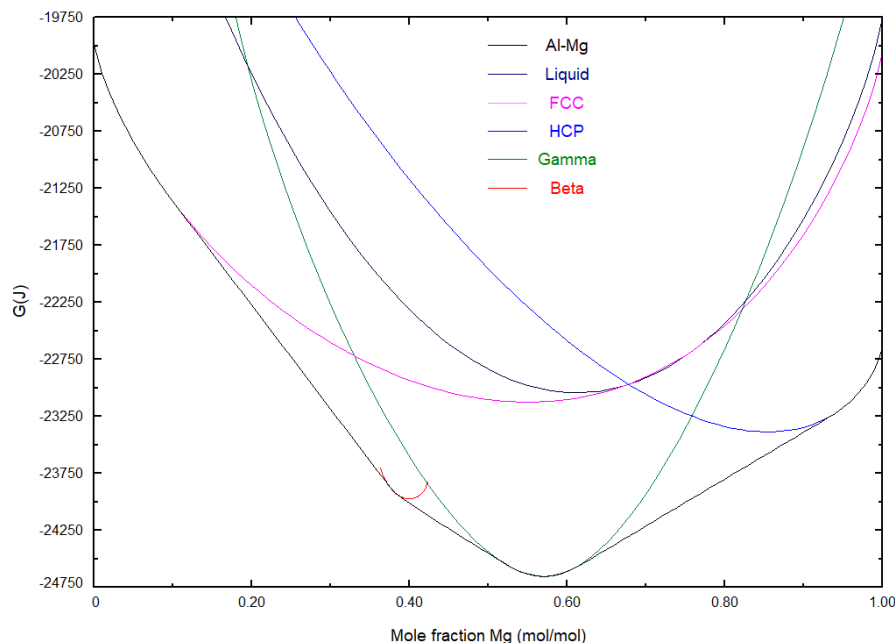


FIGURE 3.3 Présentation des énergies de Gibbs à 600 K et 1 atm des diverses phases potentiellement stables dans le système Al-Mg (base de données FTLite)

La phase la plus stable en un point est celle avec l'énergie de Gibbs la plus négative (ou minimale). Cependant, il est possible que plusieurs phases soient en équilibre si leur présence simultanée permet de réduire l'énergie libre de Gibbs du système. En évaluant la possibilité de générer des tangentes communes à toute composition, il est alors possible de définir les équilibres de phases qui s'établissent pour chaque composition. Les régions avec une seule phase stable (régions dites monophasiques) sont présentes lorsque la tangente définissant l'hyperplan de Gibbs (et donc les potentiels chimiques du système) n'entre en contact avec aucune autre courbe d'énergie de Gibbs. Ainsi, dans l'exemple du système Al-Mg, les régions monophasiques correspondent aux régions où la courbe d'équilibre correspond parfaitement avec la courbe d'une seule phase (soient les régions monophasiques fcc, β , γ et hcp). À l'opposé, lorsque la tangente commune définissant l'hyperplan de Gibbs est en contact avec plusieurs phases, il y a l'établissement d'un équilibre biphasique/multiphasique. Dans le système Al-Mg, cela correspond par exemple à la région entre 10 et 38 % mol Mg avec un équilibre entre les phase fcc et β . La phase liquide n'étant jamais thermodynamiquement stable dans les conditions d'équilibre de cet exemple (la température est en dessous de la ligne solidus du système), sa courbe d'énergie de Gibbs est toujours au dessus du plan d'énergie de Gibbs du système. Le diagramme binaire complet est construit en effectuant cette analyse isotherme

sur l'ensemble du domaine de température.

À noter que la détermination des conditions de transitions entre différentes régions d'équilibre de phases est particulièrement importante d'un point de vue pratique. Ces conditions de transition permettent par exemple de définir les courbes de saturation des solutions solides qui sont extrêmement importantes lors de la réalisation de traitements thermiques des alliages d'aluminium à durcissement structural.

3.1.2 Modèles thermodynamiques

Modèle CEF

Les solutions solides qui ont été étudiées dans ce projet de recherche ont toutes été modélisées en utilisant le *Compound Energy Formalism* élaboré par Hillert [39]. À partir des informations sur la structure et les propriétés cristallographiques d'une phase, un modèle de sous-réseaux est défini et mène à la formulation générale suivante décrivant les substitutions possibles sur les divers sous-réseaux de la structure de stoechiométrie variable :

$$(A, B, C)_P(D, E, F)_Q... \quad (3.9)$$

Dans la formulation générale d'une solution solide décrite par l'expression 3.9, les composantes A, B et C se substituent/mélangent sur le premier sous-réseau α ayant une stoechiométrie P alors que les constituants D, E et F se mélangent sur le deuxième sous-réseau β de stoechiométrie Q et ainsi de suite. Dans le logiciel FactSage, un maximum de cinq sous-réseaux est permis lors de l'utilisation de ce formalisme pour décrire des solutions solides (note : un plus grand nombre de sous-réseaux pourrait mener potentiellement à un nombre de *end-member* difficile à gérer numériquement). Pour le cas le plus simple, un composé stoechiométrique modélisé avec le *Compound Energy Formalism* aurait un seul constituant par sous-réseau. Ceci mènerait à une formulation en sous-réseaux équivalente à la formule stoechiométrique de la phase. La présence éventuelle d'un autre élément sur l'un des sous-réseaux (menant à une certaine solubilité) supposerait alors la possibilité qu'un autre composé stoechiométrique hypothétique de la phase puisse exister. L'énergie libre de Gibbs de ce composé hypothétique devrait alors être complètement décrite pour pouvoir utiliser le CEF. Ces composés stoechiométriques de base et hypothétiques sont définis comme des *end-member* de la solution. Le nombre total de *end-member* est équivalent au nombre de combinaisons possibles de substitutions uniques pouvant être rencontrées par sous-réseau. La description thermodynamique d'une solution par le CEF s'obtient finalement à partir de la sommation des contributions énergétiques liées aux énergies standard de Gibbs des *end-member*, des effets d'entropie confi-

gurationnelle de mélange (fonction de la description en sous-réseaux) et des interactions entre les *end-member* de la phase considérée (contributions analogues à celle de l'équation générale 3.8).

La fraction molaire d'un constituant dans un sous-réseau est appelée la fraction de site du constituant et représentée par la lettre y avec des indices décrivant le constituant et le sous-réseau d'intérêt. La contribution mécanique pour une solution dans le CEF est décrite par l'équation 3.10. De manière analogue à l'énergie de Gibbs d'une solution idéale, la contribution mécanique est la moyenne pondérée des différentes énergies de Gibbs standard des différents *end-member* par les fractions de sites.

$$G_{mécanique} = \sum_i \sum_j \dots \sum_k y_i^\alpha y_j^\beta \dots y_k^\gamma G_{i:j:\dots:k}^0 \quad (3.10)$$

L'entropie configurationnelle de mélange est fonction du nombre de sous-réseaux, leur stoechiométrie et les fractions de site associées. L'expression générale de l'énergie de Gibbs configurationnelle est présentée à l'équation suivante (approximation de type Bragg-Williams sur chaque sous-réseau) :

$$G_{configurationnelle} = -RT(P \sum_i y_i^\alpha \ln y_i^\alpha + Q \sum_j y_j^\beta \ln y_j^\beta + \dots + R \sum_k y_k^\gamma \ln y_k^\gamma) \quad (3.11)$$

Le *Compound Energy Formalism* décrit l'énergie de Gibbs d'excès selon une approche polynomiale similaire à celle utilisées pour les solutions régulières. Les interactions entre les différents end-member sont modélisées à l'aide d'équations de type Redlich-Kister contenant une fonction L définie par plusieurs paramètres empiriques. L'équation 3.12 est une forme générale de l'énergie de Gibbs d'excès pour le CEF. Le premier terme cette équation correspond aux interactions entre deux end-member où deux constituants se substituent sur un seul sous-réseau donné. Le deuxième terme correspond aux interactions entre quatre end-member lorsque deux constituants se substituent sur deux sous-réseaux distincts. Les paramètres de la fonction L dans la dernière situation sont aussi appelés paramètres réciproques [39]. La nomenclature pour les fonctions L est de séparer les sous réseaux par des points-virgules et les différents composants d'un même sous-réseau par des virgules. Suivant la complexité du modèle de sous-réseaux, une grande combinaison d'interactions est alors possible.

$$G_{excès} = \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_j \dots \sum_k y_{i_1}^\alpha y_{i_2}^\alpha y_j^\beta y_k^\gamma L_{i_1:i_2:j:\dots:k} + \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_{j_1} \sum_{j_2} \dots \sum_k y_{i_1}^\alpha y_{i_2}^\alpha y_{j_1}^\beta y_{j_2}^\beta y_k^\gamma L_{i_1:i_2:j_1:j_2:\dots:k} + \dots \quad (3.12)$$

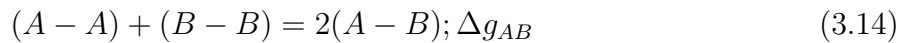
À noter que le paramètre L de type Redlich-Kister est développé en température selon la formulation suivante :

$$L = A + BT + CT \ln T + \dots \quad (3.13)$$

En conclusion, les paramètres ajustables pour les solutions modélisés avec le *Compound Energy Formalism* sont les énergies de Gibbs standard de chaque *end-member* et les fonctions L décrivant les interactions.

Modèle quasichimique modifié

Le modèle quasi-chimique a été introduit par Fowler et Guggenheim [40] pour répondre aux déficiences du modèle de Bragg-Williams liées au mélange aléatoire. Blander, Pelton, Chartrand *et al.* [41–44] ont continué à améliorer ce modèle avec le modèle quasichimique modifié. L'avantage de ce modèle, comparativement au modèle de Bragg-Williams, est la représentation de l'ordonnancement à courte distance, soit la préférence des éléments pour un arrangement local dans une maille. Les liquides Al-X ont généralement des enthalpies de mélange très négatives indiquant un grand ordonnancement à courte distance. Le modèle quasichimique est ainsi le modèle le plus approprié pour décrire la phase liquide dans ce travail. L'ordonnancement à courte distance peut être compris sous la forme de paires premiers voisins. Dans une solution liquide binaire avec les éléments A et B (tels que Al et Cu par exemple), la réaction suivante d'échange de paires premiers voisins est considérée :



La notation (i - j) indique une paire premiers voisins et Δg_{AB} représente la variation d'énergie de Gibbs pour la formation de deux paires (A - B). Au fur et à mesure que Δg_{AB} devient plus négatif, la réaction (3.14) est déplacée vers la droite, les paires (A-B) prédominent, et la solution devient progressivement plus ordonnée. Les contributions à l'énergie de Gibbs pour ce modèle diffèrent ainsi de celles du *Compound Energy Formalism*. Plusieurs variables telles que le nombre de moles et la fraction de site ont un équivalent pour les paires dans ce modèle comme le nombre de moles de paires et la fraction de paires. Les nombres de coordination premiers voisins Z_A et Z_B sont d'autres variables importantes du modèle quasichimique modifié. Ils varient avec la composition et peuvent être fixés de façon à reproduire la composition d'ordonnancement maximal (qui pourrait par exemple être déduite du minimum de l'enthalpie de mélange négative pour un liquide binaire ordonné). En considérant un modèle à un seul

sous-réseau sur lequel se distribuent les atomes A, B, ..., les équations pour la description de l'énergie de Gibbs du liquide multicomposant sont :

$$G_{mécanique} = \sum_i n_i g_i^0 \quad (3.15)$$

L'énergie de Gibbs mécanique est définie par le nombre de moles d'atomes i et l'énergie de Gibbs standard du liquide pur i.

$$G_{configurationnelle} = -T \Delta S_{config} \quad (3.16)$$

$$\Delta S_{config} = -R \sum_i n_i \ln X_i - R \left(\sum_i n_{ii} \ln(X_{ii}/Y_i^2) + \sum_i \sum_{j>i} n_{ij} \ln(X_{ij}/2Y_i Y_j) \right) \quad (3.17)$$

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k} \quad (3.18)$$

$$X_{AB} = \frac{n_{AB}}{\sum_i \sum_j n_{ij}} \quad (3.19)$$

$$Y_i = X_{ii} + \sum_{j \neq i} X_{ij}/2 \quad (3.20)$$

Pour la description de l'entropie configurationnelle, deux nouvelles variables sont définies. La fraction de paires premiers voisins X_{ij} correspond à la fraction du nombre de moles de paires (i-j) sur le nombre de moles total de paires possibles. La fraction équivalente correspond à la fraction de site pondérée par le nombre de coordination premier voisin (*First Nearest Neighbor*) de chaque constituant.

L'énergie de Gibbs en excès a l'expression suivante :

$$G_{excès} = \sum_i \sum_{j>i} n_{ij} (\Delta g_{ij}/2) \quad (3.21)$$

Le modèle quasichimique modifié utilise la fonction Δg_{AB} pour décrire l'énergie de Gibbs d'excès. Ce paramètre ajustable est décrit à l'aide de l'expression polynômiale suivante :

$$\Delta g_{AB} = \Delta g_{AB}^o + \sum_{i \geq 1} g_{AB}^{i0} X_{AA}^i + \sum_{j \geq 1} g_{AB}^{0j} X_{BB}^j \quad (3.22)$$

où les coefficients Δg_{AB}^o , g_{AB}^{i0} et g_{AB}^{0j} (pouvant dépendre de la température) sont obtenus en reproduisant au mieux les données expérimentales disponibles (telles que des données pour le diagramme de phases binaire A-B). Dans ce projet, le modèle quasichimique modifié est utilisé exclusivement pour la modélisation du liquide métallique. Dans le cas présent, un seul sous-réseau (où se distribuent les atomes métalliques A,B,C,...) est requis. Les *end-member* dans un tel modèle sont donc les constituants liquides purs et leurs fonctions d'énergie de Gibbs sont bien définies. Notons que la description d'un liquide multicomposant avec deux sous-réseaux distincts est possible ; cette flexibilité additionnelle est par exemple nécessaire pour modéliser des solutions de sels fondus inorganiques réciproques (i.e. des solutions avec deux cations ou plus et deux anions ou plus simultanément). On introduit alors un sous-réseau cationique et un sous-réseau anionique.

3.1.3 Approche CALPHAD

L'approche CALPHAD (CALculation of PHase Diagram), définie dans les années 1970 par Kaufman [35], est la méthodologie au cœur de ce projet de maîtrise. La base de cette approche est de produire des diagrammes de phases à l'aide de modèles thermodynamiques ajustés/paramétrés pour chaque phase individuelle du système permettant de valoriser toutes les informations thermodynamiques disponibles pour un système d'intérêt en reproduisant ultimement divers équilibres de phases. Ainsi, les données de diagramme de phases, les mesures d'enthalpies de mélange et d'enthalpie de formation, les activités et potentiels chimiques ainsi que les informations cristallographiques des phases solides sont des données essentielles pour l'élaboration des modèles.

La première étape de l'approche CALPHAD est la réalisation d'une revue de la littérature rigoureuse pour obtenir toutes les informations thermodynamiques utiles à la construction de l'énergie libre de Gibbs des phases potentiellement stables du système. En effet, chaque information obtenue permet de réduire le nombre de degrés de liberté lors de la paramétrisation d'un modèle et donc de réduire la difficulté associée à la modélisation d'un diagramme de phases entier. Les données de diagramme de phases sont certes intéressantes, mais font intervenir la présence simultanée de plusieurs phases, ce qui rend plus difficile l'ajustement individuelle des courbes d'énergie de Gibbs des phases avec ces données. Pour cette raison, les données thermodynamiques monophasiques sont habituellement favorisées telles que les mesures de capacité thermique et d'enthalpie de formation ainsi que toute information cristallographique disponible sur les phases individuelles avant d'utiliser les données de diagramme de phases. Une analyse critique de ces données expérimentales est aussi réalisée durant cette étape. Par exemple, il arrive que certaines données expérimentales de diagrammes de phase

proviennent de sources datées dont la fiabilité de la méthode expérimentale peut être remise en doute. La réaction du creuset avec l'échantillon, la volatilisation partielle de l'échantillon, la contamination de l'échantillon par l'atmosphère de l'instrument utilisé, une mauvaise calibration sont quelques exemples facteurs pouvant influencer les mesures expérimentales.

La seconde étape est la construction et la paramétrisation des modèles thermodynamiques pour chaque phase présente dans le système d'intérêt. Pour une phase solide/cristalline, la cristallographie de cette dernière aura un grand impact sur la sélection du modèle thermodynamique utilisé. Pour les solutions solides décrites avec le *Compound Energy Formalism*, l'élaboration du modèle inclut aussi le choix du modèle de sous-réseaux. Les paramètres des modèles sont ensuite optimisés afin de reproduire les données de diagramme de phases. Les données telles que l'enthalpie de mélange et l'activité des constituants de la solution sont importantes à ce point pour réduire le nombre paramètres ajustables. La complexité des systèmes à modéliser (en terme de nombres d'éléments chimiques considérés) peut être un obstacle important à l'optimisation ; l'ajout d'éléments à un système augmente de manière exponentielle le nombre total de sous-systèmes à évaluer. En effet, bien que les systèmes binaires et ternaires soient relativement simples à modéliser, les systèmes d'ordre plus élevé sont notablement plus difficiles à décrire et nécessitent une connaissance importante des modèles et de leur ajustement fin pour bien décrire les données disponibles.

Une fois que le système visé est optimisé, la base de données CALPHAD contenant tous les paramètres des modèles des phases présentes peut être utilisée pour effectuer des prédictions pour des compositions d'alliages spécifiques. Par exemple, il est possible d'utiliser ces bases de données pour calculer les équilibres de phases pour certaines conditions isothermes utilisées pour divers traitements thermiques d'alliages à l'état solide ou pour prédire la formation de phases solides primaires lors d'un refroidissement d'une solution liquide suite à la mise à l'alliage. Ces simulations thermodynamiques d'équilibre permettent de vérifier la validité des optimisations en comparant les résultats de simulation avec la réalité particulièrement pour des systèmes d'ordre élevé. Pour les calculs de refroidissement par exemple, l'ordre et la quantité des phases précipitées pour un certain alliage peuvent être évalués par simulation numérique atomistique ou à l'aide d'expériences réelles de solidification. Dans le cas où des inconsistances sont identifiées entre les résultats de ces simulations et les données disponibles expérimentales ou numériques disponibles, il serait nécessaire de réajuster certains paramètres en excès liés aux systèmes unaires, binaires ou encore ajouter des termes d'excès d'ordre supérieur. La vérification est donc la dernière étape cruciale de la méthode CALPHAD.

3.1.4 Calorimétrie différentielle à balayage

Tel que mentionné précédemment, la méthode CALPHAD repose sur l'utilisation de données expérimentales pour paramétrer les modèles thermodynamiques des phases individuelles d'un système multiconstitué donné. Or, il est important d'apprécier les difficultés associées aux mesures expérimentales afin de poser un regard critique sur les données expérimentales disponibles dans la littérature. Pour ces raisons, il a été décidé dans ce projet d'étudier les mesures associées à la calorimétrie différentielle à balayage qui permet de générer des données de diagrammes de phases avec précision.

La calorimétrie différentielle à balayage ou *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) est une méthode analytique différentielle permettant d'étudier les transitions de phases causées par des changements de température au moyen de l'analyse d'un signal thermique mesuré par un ou un ensemble de thermocouples [45]. Le principe de fonctionnement repose sur la différence de flux énergétique entre un échantillon et une référence. Les deux spécimens sont exposés à un même flux de chaleur et l'énergie émise ou absorbée lors du changement de phase de l'échantillon ou d'une montée en température est mesuré en comparaison avec une référence.

Les données brutes sont ainsi un signal électrique convertit en flux de chaleur en fonction du temps/température. Cette conversion est possible au moyen d'une calibration utilisant des éléments purs pour lesquels les propriétés thermodynamiques de fusion sont connues avec une haute précision et certifiées. Un signal de base mesuré préalablement est soustrait du signal expérimental pour obtenir un signal final sur lequel une analyse thermique est effectuée. Un changement de phase est visible sous la forme d'un pic sur la ligne de base. La température de transition de phase correspond à l'apparition (*onset*) du pic. La figure 3.4 présente l'analyse d'un échantillon d'aluminium pur.

En raison de la nature cyclique des programmes de chauffage et de refroidissement utilisés pendant les mesures, deux ensembles de données sont disponibles : les mesures en chauffe et les mesures en refroidissement. Dans le cadre de ce projet, la calorimétrie différentielle à balayage est utilisée pour générer des données expérimentales de diagramme de phases pour évaluer les températures de liquidus, de solidus et eutectiques de divers systèmes.

3.1.5 Théorie de la fonctionnelle de densité

Les simulations atomistiques permettent de générer des données numériques d'intérêt pour paramétrer les modèles thermodynamiques. Ces simulations constituent une source de données complémentaire ou même alternative aux mesures expérimentales. Elles sont donc des outils importants dans le domaine de la thermodynamique.

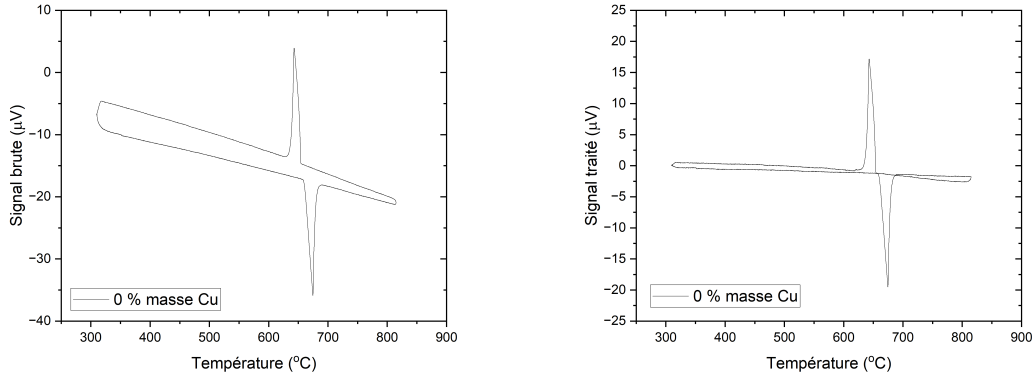


FIGURE 3.4 Signal DSC d'un échantillon d'aluminium pur (taux 5 K/min) (a) Signal brute (b) Signal traité

En effet, il est maintenant possible d'effectuer des calculs de type premier principe ou *ab initio*). En effet, la théorie de la fonctionnelle de densité est une approche computationnelle qui permet d'évaluer plusieurs propriétés thermodynamiques et physiques de phases condensées solides à 0 K à partir uniquement de leur structure cristallographique et de certaines hypothèses liées au domaine de la physique quantique [46]. Dans le contexte de ce travail, l'intérêt est d'utiliser la DFT comme une mesure numérique disponible pour générer des valeurs de propriétés thermodynamiques d'une phase telles que l'enthalpie de formation ou la dépendance en température de la capacité thermique en utilisant par exemple une approche quasiharmonique.

À la base de ces simulations atomistiques est la structure cristalline d'une phase qui décrit l'arrangement des atomes dans l'espace. La maille élémentaire est l'unité d'espace de base qui est répétée pour décrire une phase macroscopique. Cette maille élémentaire est constituée d'atomes formant la phase et possède une forme spécifique définie par des paramètres de maille. La géométrie de la maille unitaire est classifiée sous un groupe d'espace ou par un symbole de Pearson. La structure cristalline d'une solution solide est importante puisque la modélisation via le *Compound Energy Formalism* nécessite la définition de sous-réseaux basée sur la structure. En effet, les atomes d'une structure cristalline sont distribués sur divers sites atomiques. Ces sites peuvent contenir certains éléments et excluent d'autres selon le voisinage atomique et la structure électronique avoisinante pour les phases métalliques. Cette possible substitution d'éléments dans un ou plusieurs sites est un aspect critique de la modélisation en sous-réseaux. Les résultats au chapitre 6 présenteront comment la DFT permet de déterminer les conditions énergétiques favorables de telles substitutions et comment la modélisation thermodynamique d'une phase peut découler de ces résultats. À noter que les calculs DFT

effectués dans le cadre de ce travail ont été réalisés suivant la méthodologie établie par Paul Lafaye, un professionnel de recherche du groupe VLAB. Le code VASP pour les calculs DFT sera utilisé dans le cadre de ce travail [47, 48].

CHAPITRE 4 ÉVALUATION PRÉLIMINAIRE DES PHASES INTERMÉTALLIQUES IMPORTANTES POUR LES ALLIAGES CORROYÉS

La section précédente a permis de définir un grand nombre de concepts théoriques et de méthodes (tant numériques qu'expérimentales) permettant d'atteindre les objectifs du présent projet. La compréhension, l'assimilation et éventuellement la maîtrise de ces sujets constituent en soit un accomplissement important en terme de formation. Évidemment, la valeur des connaissances acquises est également mesurée par la capacité de les utiliser efficacement pour des applications d'ingénierie concrètes.

L'une des applications de la thermodynamique numérique est liée à la création de bases de données permettant la simulation de procédés de pyrométallurgie. Le *Virtual Laboratory for the aluminum industry* (ou VLAB) a comme objectif de trouver des solutions aux besoins de l'industrie de l'aluminium. De manière plus spécifique, la base de données thermodynamique des métaux légers du VLAB est orientée vers la production et le recyclage d'alliages d'aluminium. Les particularités de ces alliages en terme de composition chimique et de phases d'équilibres résultantes pour diverses conditions d'équilibres sont des connaissances additionnelles à acquérir avant de pouvoir modifier les bases de données thermodynamiques associées. En effet, ces alliages ont des utilités spécifiques en fonction des propriétés physico-chimiques et mécaniques induites par leur microstructure. Chaque microstructure est modulée notamment par les différents éléments ajoutés à l'aluminium pur et les phases intermétalliques qui sont formées pendant la mise en oeuvre de l'alliage (incluant la mise à l'alliage, la solidification et les traitements thermiques subséquents). Pour bien appliquer le répertoire de connaissances acquises, il est alors nécessaire de se questionner sur les phases importantes pour l'industrie de production d'alliages d'aluminium. En particulier, l'industrie opère dans un contexte où un nombre grandissant d'impuretés sont présentes dans l'aluminium primaire. Le comportement de ces impuretés pendant l'élaboration des alliages est parfois inconnu et pourrait avoir un effet néfaste en terme de formation de phases intermétalliques. Il est donc important de connaître ces phases importantes et de vérifier si les descriptions de ces dernières dans les bases de données thermodynamiques actuelles du VLAB sont adéquates.

Les alliages d'intérêt pour les partenaires industriels de ce projet sont les séries d'alliages corroyés 2000, 5000, 6000 et 7000 qui correspondent en général aux alliages à durcissement structural. Les éléments principaux à considérer sont alors l'aluminium, le cuivre, le magnésium, le silicium et le zinc. À ceux-ci s'ajoutent le fer et le manganèse qui sont souvent présents pour différentes raisons. Le système global à considérer (sans les impuretés) est

alors le système Al-Cu-Fe-Mg-Mn-Si-Zn. La description thermodynamique détaillée et complète d'un tel système est pratiquement impossible, d'où l'importance d'identifier les phases importantes pour ces alliages. Une première approche pour identifier ces phases est d'utiliser la base de données VLAB originale pour les métaux légers. En effet, cette approche permettra de déterminer rapidement les phases (principalement les solutions solides) pour lesquelles un regard critique doit être porté pour améliorer leur description thermodynamique pour nos partenaires industriels.

Bien que l'étude des impacts mécaniques de ces phases sur les alliages d'aluminium ne soient pas au coeur de ce projet, un minimum de compréhension sur ce sujet est nécessaire pour comprendre le caractère important de ces phases pour l'industrie. En effet, la formation de phases spécifiques est l'objectif du durcissement par précipitation des alliages d'aluminium. Selon le traitement, il est possible de contrôler la dispersion et la taille de précipités afin d'accentuer l'impact de la phase sur les propriétés mécaniques de l'alliage. Une brève revue de l'impact de chaque phase a donc été une partie de la revue de la littérature de ce projet présentée à la section 5. Les phases initialement identifiées pour le projet étaient : Al_3Mg_2 , Mg_2Si , $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_3\text{Si}_6$, Al_2Cu , Al_2CuMg , $\text{Al}_{18}(\text{Cr},\text{Mn})_2\text{Mg}_3$ et $(\text{Al},\text{Cu},\text{Zn})_5\text{Mg}_3$. Ces phases sont principalement des phases augmentant la dureté ou la résistance des alliages au coût d'une perte de ductilité ; la formation de ces phases est alors désirée. Suite aux simulations de refroidissement de la section suivante, les phases $\pi\text{-AlFeMgSi}$ et $\beta\text{-AlFeSi}$ ont aussi été ajoutés à la liste de phases à considérer. Contrairement aux phases précédentes, ces phases ont un effet de réduction de la résistance et de la ductilité. Celles-ci sont ainsi indésirables en raison de leur impact négatif sur les propriétés mécaniques des alliages. Le tableau 4.1 résume l'impact général de chaque phase importante.

TABLEAU 4.1 Impact général des phases importantes sur les alliages d'aluminium

Phase	Impact général	Réf.
β -Al ₃ Mg ₂	Augmentation de la dureté	[49–51]
	Réduction de la ductilité et de la résistance à la fatigue	
β -Mg ₂ Si	Augmentation de la résistance	[52–54]
	Réduction de la ductilité	
Q-Al ₅ Cu ₂ Mg ₃ Si ₆	Augmentation de la dureté	[55, 56]
θ -Al ₂ Cu	Augmentation de la résistance à la traction	[?, 57–59]
	Réduction de la ductilité	
S-Al ₂ CuMg	Augmentation de la résistance	[60–62]
	Réduction de la ductilité	
T-(Al,Cu,Zn) ₅ Mg ₃	Augmentation de la résistance à la traction	[63, 64]
E-Al ₁₈ (Cr,Mn) ₂ Mg ₃	Réduction de la résistance	[65–67]
π -AlFeMgSi	Réduction de la résistance et de la ductilité	[68–70]
β -AlFeSi	Réduction de la ductilité	[71, 72]

4.1 Calculs de refroidissement

Les calculs de refroidissement en équilibre et hors-équilibre réalisés avec le module *Equilib* du logiciel *FactSage* sont utilisés dans cette section pour déterminer les transitions de phase durant la solidification du liquide ainsi que l'impact de la présence de certains éléments sur l'assemblage de phases à la fin de la solidification. Un refroidissement en équilibre assume un taux de refroidissement lent qui conserve les conditions d'équilibre en tout temps. À l'opposé un calcul hors équilibre, ou de type Scheil-Guilliver, se fait avec un taux de refroidissement rapide ne permettant pas à un équilibre de se former. L'assemblage de phases peut donc être différent entre un calcul à l'équilibre et hors équilibre.

La composition de l'alliage a un grand impact sur la formation des phases en particulier pour les systèmes multicomposants. En effet, les limites de composition peuvent inclure près d'une dizaine d'éléments pour un seul alliage. Ces limites décrivent notamment les quantités recommandées d'éléments d'alliages ainsi que les limites d'impuretés. Les limites de composition pour les alliages d'aluminium (et d'autres métaux) sont disponibles dans la base de données de matériaux de MatWeb [73].

Puisque la composition de chaque alliage produit est unique, les limites maximales de composition sont utilisées pour cette évaluation. De plus, seulement les éléments étudiés dans le cadre de ce travail, soit Al-Cu-Mg-Mn-Si-Zn-(Fe-Cr-Ni-V) sont considérés. Pour effectuer les calculs dans un temps raisonnable, seuls les éléments d'alliage et les impuretés de Fe et Si sont considérés. Ceci est fait pour limiter le nombre d'éléments à considérer dans les simulations

puisque chaque élément augmente considérablement le temps de calcul.

4.1.1 Alliages 2000

Les alliages de la série 2000 ont le cuivre comme élément principal d'alliage. Le magnésium et le manganèse sont aussi ajoutés comme éléments secondaire. Le tableau 4.2 présente les calculs de refroidissement pour l'alliage 2024 de composition nominale $Al_{91.4}Cu_{4.9}Fe_{0.5}Mg_{1.8}Mn_{0.9}Si_{0.5}$ massique.

TABLEAU 4.2 Calcul de refroidissement de l'alliage AA2024

AA2024 $Al_{91.40}Cu_{4.9}Fe_{0.5}Mg_{1.8}Mn_{0.9}Si_{0.5}$	
Refroidissement en équilibre	
Température	Réaction
678.52 to 632.45 C	Liquide $\rightarrow$ Al_7Cu_2Fe
632.45 to 606.73 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + Al_7Cu_2Fe
606.73 to 555.67 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + Al_7Cu_2Fe + $Al_{13}Fe_4$
555.67 to 548.86 C	Liquide + $Al_{13}Fe_4$ $\rightarrow$ (Al) + Al_7Cu_2Fe + $\alpha-AlFeSi$
548.86 to 540.62 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + Al_7Cu_2Fe + $\alpha-AlFeSi$
540.62 to 539.02 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + Mg_2Si + Al_7Cu_2Fe + $\alpha-AlFeSi$
539.02 to 538.56 C	Liquide + Al_7Cu_2Fe + $\alpha-AlFeSi$ $\rightarrow$ (Al) + Mg_2Si + Al_7Cu_2Fe
538.56 to 514.27 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + Mg_2Si + Al_7Cu_2Fe
Refroidissement hors-équilibre (Scheil-Guilliver)	
Température	Réaction
678.52 to 632.45 C	Liquide $\rightarrow$ Al_7Cu_2Fe
632.45 to 606.49 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + Al_7Cu_2Fe
606.49 to 570.66 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + $Al_{13}Fe_4$
570.66 to 544.82 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + $\alpha-AlFeSi$
544.82 to 538.79 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + Mg_2Si + $\alpha-AlFeSi$
538.79 to 508.56 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + Mg_2Si + Al_7Cu_2Fe
508.56 to 507.02 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + Mg_2Si + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe
507.02 to 501.75 C	Liquide $\rightarrow$ (Al) + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe + S- Al_2CuMg

Ce tableau montre que les phases intermétalliques Al_7Cu_2Fe , $Al_{13}Fe_4$, $\alpha-AlFeSi$ sont des phases produites en raison des impuretés de fer dans l'alliage. En raison de leur haute température de fusion, ces phases sont produites tôt dans la solidification, avec la phase Al_7Cu_2Fe se formant avant même la matrice d'aluminium. Les phases Al_2Cu et Al_2CuMg sont les phases importantes constituées des éléments d'alliages de cuivre et de magnésium. La phase Mg_2Si est aussi produite en faible quantité en raison de la présence de silicium en impureté.

4.1.2 Alliages 5000

Le magnésium est l'élément d'alliage principal pour la série 5000. Le chrome et le manganèse sont des additions fréquentes. Les tableaux 4.3 et 4.4 présentent les calculs de refroidissement pour les alliages 5052 et 5083 respectivement.

TABLEAU 4.3 Calcul de refroidissement de l'alliage AA5052

<i>AA5083Al₉₆Cr_{0.35}Cu_{0.1}Fe_{0.4}Mg_{2.8}Mn_{0.1}Si_{0.25}Zn_{0.15}</i>	
Refroidissement en équilibre	
Température	Réaction
687.30 to 656.83 C	Liquide -> Al ₁₁ Cr ₂
656.83 to 643.58 C	Liquide -> Al ₁₁ Cr ₂ + Al ₇ Cr
643.58 to 642.62 C	Liquide + Al ₇ Cr -> (Al) + Al ₁₁ Cr ₂
642.62 to 622.26 C	Liquide + Al ₁₁ Cr ₂ -> (Al)
622.26 to 586.49 C	Liquide + Al ₁₁ Cr ₂ -> (Al) + Al ₁₃ Fe ₄
586.49 to 584.38 C	Liquide + Al ₁₁ Cr ₂ -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄
Refroidissement hors-équilibre (Scheil-Guilliver)	
Température	Réaction
687.30 to 654.78 C	Liquide -> Al ₁₁ Cr ₂
654.78 to 643.59 C	Liquide -> Al ₁₁ Cr ₂ + Al ₇ Cr
643.59 to 618.19 C	Liquide -> (Al)
618.19 to 579.26 C	Liquide -> (Al) + Al ₁₃ Fe ₄
579.26 to 439.12 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄
439.12 to 437.38 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄ + Al ₃ Mg ₂
437.38 to 433.18 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + T + Al ₁₃ Fe ₄ + Al ₃ Mg ₂
433.18 to 433.40 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + C14 + T + Al ₁₃ Fe ₄ + Al ₃ Mg ₂

TABLEAU 4.4 Calcul de refroidissement de l'alliage AA5083

AA5083Al _{92.95} Cr _{0.25} Cu _{0.1} Fe _{0.4} Mg _{4.9} Mn ₁ Si _{0.4}	
Refroidissement en équilibre	
Température	Réaction
722.71 to 652.88 C	Liquide -> Al ₁₁ Cr ₂
652.88 to 628.70 C	Liquide -> Al ₆ Mn + Al ₁₁ Cr ₂ -> (Al)
628.70 to 615.92 C	Liquide + Al ₁₁ Cr ₂ -> (Al) + Al ₆ Mn -> (Al)
615.92 to 581.64 C	Liquide + Al ₁₁ Cr ₂ -> (Al) + Al ₆ Mn + α -AlMnSi
581.64 to 577.71 C	Liquide + α -AlMnSi -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₆ Mn + Al ₁₁ Cr ₂
577.71 to 576.64 C	Liquide + Al ₁₁ Cr ₂ + α -AlMnSi -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₆ Mn + E
576.64 to 576.40 C	Liquide + α -AlMnSi -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₆ Mn + E
576.40 to 569.07 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₆ Mn + E
Refroidissement hors-équilibre (Scheil-Guilliver)	
Température	Réaction
722.71 to 654.04 C	Liquide -> Al ₁₁ Cr ₂
654.04 to 628.71 C	Liquide -> Al ₆ Mn + Al ₁₁ Cr ₂
628.71 to 592.04 C	Liquide -> (Al) + Al ₆ Mn
592.04 to 577.34 C	Liquide -> (Al) + Al ₁₃ Fe ₄
577.34 to 446.39 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄
446.39 to 438.52 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄ + Al ₃ Mg ₂
438.52 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + T + Al ₁₃ Fe ₄ + Al ₃ Mg ₂

La présence de chrome dans l'alliage induit la formation des phases intermétalliques Al₁₁Cr₂ et de Al₇Cr en amont de la solidification de la matrice d'aluminium. Le fer (sous forme d'impureté dans ces alliages) mène à la formation de la phase non-désirable Al₁₃Fe₄. En effet, cette phase intermétallique ferreuse se forme en raison de la faible teneur en silicium des alliages 5000. La phase Mg₂Si est produite seulement en faible quantité pour cette raison également. Par ailleurs, La phase β -Al₃Mg₂ est une phase importante pour cette série. En situation de solidification d'équilibre, la phase n'est pas thermodynamiquement stable. En situation hors-équilibre ou solidification de type Scheil-Gulliver, cette phase se forme en fin de solidification en quantité non-négligeable. En présence de chrome ou de manganèse, la phase E-Al₁₈(Cr,Mn)₂Mg₃ peut aussi être produite en condition d'équilibre.

4.1.3 Alliages 6000

La série 6000 est une famille d'alliages pour lesquels sont ajoutées du magnésium et du silicium. En fonction de certaines nuances d'alliages de cette série, du cuivre et du manganèse peuvent aussi être ajoutés.

TABLEAU 4.5 Calcul de refroidissement de l'alliage AA6061

<i>AA6061Al_{96.35}Cr_{0.4}Cu_{0.4}Fe_{0.7}Mg_{1.2}Mn_{0.15}Si_{0.7}</i>	
Refroidissement en équilibre	
Température	Réaction
694.33 to 647.34 C	Liquide -> Al ₁₁ Cr ₂
647.34 to 627.37 C	Liquide + Al ₁₁ Cr ₂ -> (Al)
627.37 to 612.70 C	Liquide + Al ₁₁ Cr ₂ -> (Al) + Al ₁₃ Fe ₄
612.70 to 609.52 C	Liquide + Al ₁₃ Fe ₄ -> (Al) + Al ₁₁ Cr ₂ + α -AlFeSi
609.52 to 584.29 C	Liquide -> (Al) + Al ₁₁ Cr ₂ + α -AlFeSi
584.29 to 580.16 C	Liquide + α -AlFeSi -> (Al) + β -AlFeSi + Al ₁₁ Cr ₂
580.16 to 578.28 C	Liquide -> (Al) + β -AlFeSi + Al ₁₁ Cr ₂
Refroidissement hors-équilibre (Scheil-Guilliver)	
Température	Réaction
694.33 to 647.30 C	Liquide -> Al ₁₁ Cr ₂
647.30 to 624.72 C	Liquide -> (Al)
624.72 to 614.43 C	Liquide -> (Al) + Al ₁₃ Fe ₄
614.43 to 580.95 C	Liquide -> (Al) + α -AlFeSi
580.95 to 579.08 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + α -AlFeSi
579.08 to 548.91 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + β -AlFeSi
548.91 to 545.02 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + π -AlFeMgSi
545.02 to 534.19 C	Liquide -> (Al) + π -AlFeMgSi + Q
534.19 to 533.61 C	Liquide -> (Al) + Al ₃ MnSi ₂ + π -AlFeMgSi + Q
533.61 to 528.59 C	Liquide -> (Al) + (Si) + Al ₃ MnSi ₂ + π -AlFeMgSi + Q
528.59 to 512.80 C	Liquide -> (Al) + α -AlMnSi + (Si) + π -AlFeMgSi + Q
512.80 C	Liquide -> (Al) + Al ₂ Cu + α -AlMnSi + (Si) + π -AlFeMgSi + Q

Comme pour les simulations de solidification de la série 5000, le tableau 4.5 montre que la présence de chrome (ajouté intentionnellement ou présent en impureté) produit la phase Al₁₁Cr₂ avant la solidification de la matrice. L'addition du silicium dans l'alliage à pour objectif de favoriser la formation de la phase Mg₂Si. Cependant, un effet secondaire de la teneur en silicium est la formation de phases indésirables avec le fer tels que les intermétalliques de type Al-Fe-Si, soient les phases α -AlFeSi, β -AlFeSi, Al₁₃Fe₄ et π -AlFeMgSi. Pour éviter les problèmes associés à la phase β -AlFeSi, le manganèse est ajouté pour former la phases α -AlMnSi en plus de favoriser la phase α -AlFeSi. L'addition de cuivre est commune dans cette série d'alliage pour la formation de phases Al₂Cu et Q-AlCuMgSi.

4.1.4 Alliages 7000

La série 7000 a le zinc comme élément d'alliage principal. Puisque le système binaire Al-Zn ne contient pas de phases intermétalliques, la formation de phases intermétalliques à

durcissement structural dépend grandement des éléments secondaires ajoutés à l'alliage.

TABLEAU 4.6 Calcul de refroidissement de l'alliage AA7075

<i>AA7075Al_{87.82}Cr_{2.8}Cu₂Fe_{0.5}Mg_{2.9}Si_{0.4}Zn_{6.1}</i>	
Refroidissement en équilibre	
Température	Réaction
683.53 to 624.45 C	Liquide -> Al ₇ Cr
624.45 to 600.67 C	Liquide + Al ₇ Cr -> (Al)
600.67 to 592.71 C	Liquide -> (Al)
592.71 to 554.46 C	Liquide -> (Al) + Al ₁₃ Fe ₄
554.46 to 543.45 C	Liquide + Al ₁₃ Fe ₄ -> (Al) + α -AlFeSi
543.45 to 542.03 C	Liquide -> (Al) + α -AlFeSi
542.03 to 540.60 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + α -AlFeSi
540.60 to 536.27 C	Liquide + α -AlFeSi -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄
536.27 to 535.38 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄
535.38 to 532.92 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄ + Al ₇ Cr
532.92 to 532.86 C	Liquide + Al ₇ Cr -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄ + E
532.86 to 515.48 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄ + E
515.48 to 514.56 C	Liquide + (Al) + Al ₁₃ Fe ₄ -> Mg ₂ Si + E + Al ₂₃ CuFe ₄
514.56 to 496.56 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + E + Al ₂₃ CuFe ₄
496.56 to 487.58 C	Liquide + Al ₂₃ CuFe ₄ -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₇ Cu ₂ Fe + E
Refroidissement hors-équilibre (Scheil-Guilliver)	
Température	Réaction
683.53 to 624.45 C	Liquide -> Al ₇ Cr
624.45 to 590.35 C	Liquide -> (Al)
590.35 to 546.80 C	Liquide -> (Al) + Al ₁₃ Fe ₄
546.80 to 543.68 C	Liquide -> (Al) + α -AlFeSi
543.68 to 541.00 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + α -AlFeSi
541.00 to 502.34 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₁₃ Fe ₄
502.34 to 488.36 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + Al ₂₃ CuFe ₄
488.36 to 486.43 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + C14 + Al ₂₃ CuFe ₄
486.43 to 479.51 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + C14 + Al ₇ Cu ₂ Fe
479.51 to 479.46 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + C14 + V-Mg ₂ Zn ₁₁ + Al ₇ Cu ₂ Fe
479.46 C	Liquide -> (Al) + Mg ₂ Si + C14 + V-Mg ₂ Zn ₁₁ + Al ₇ Cu ₂ Fe + S

Le tableau 4.6 montre que lorsque du magnésium est ajouté, les phases intermétalliques V-Mg₂Zn₁₁ et T-(Al,Cu,Zn)₄₉Mg₃ se forment. L'addition d'autres éléments ont tendance à former des phases ne contenant pas de zinc mais plutôt des phases décrites précédemment (telle que la phase β -Mg₂Si).

CHAPITRE 5 REVUE DE LA LITTÉRATURE

5.1 Phases intermétalliques d'intérêt industriel

Une première analyse des phases importantes pour les alliages d'aluminium des séries 1000, 3000, 4000 et 8000 a été effectuée précédemment par Mahfoud [36] dans une évaluation du système Al-Fe-Mn-Si-(Cr-Ni-V). Bien que l'intérêt du projet présent soit sur la description d'un système chimique légèrement différent, l'objectif ultime de la base de données est son application pour l'élaboration d'alliages d'aluminium. En effet, la composition des alliages d'une certaine série ne se limite pas uniquement aux éléments principaux d'alliage comme le magnésium pour la série 5000. Le fer est présent dans tous les alliages sous forme d'une impureté et peut mener à la formation de phases intermétalliques tel que la β -AlFeSi qui est nuisible à la résistance et ductilité de l'alliage. Ainsi, ces phases font partie de la description des alliages visées pour ce projet et devraient être considérées dans ce travail. La présente section présente une revue de la littérature en lien avec les phases importantes pour ce projet. Une emphase particulière est notamment portée sur l'identification de la structure cristalline ainsi que le domaine d'homogénéité de ces phases.

5.1.1 Phase β -Al₃Mg₂

La phase β -Al₃Mg₂ est un intermétallique important des alliages Al-Mg. Les précipités de la phase β -Al₃Mg₂ se forme aux joints de grains de la microstructure durant la solidification [51]. Ainsi, la présence de β -Al₃Mg₂ augmente la dureté de l'alliage mais au coût d'une réduction de la ductilité [49–51].

La phase β -Al₃Mg₂ en équilibre avec la matrice fcc dans le système binaire Al-Mg et est une phase importante pour les alliages de la série 5000. La phase a été initialement décrite avec une structure hexagonale par Riederer [74] en utilisant la méthode de diffraction de poudres. La structure proposée par Riederer [74] a les paramètres de maille suivants : $a = 11.38$ et $c = 17.99$ Å et contient huit unités de formule Al₈Mg₅ dans maille élémentaire. Laves et Möller [75] ont observé que la phase β -Al₃Mg₂ est isomorphe avec la phase Cu₄Cd₃ dont la structure n'était pas déterminée au moment de leur publication. Des études subséquentes par Perlitz [76] ont indiqué que la structure de la phase β est en réalité de forme cubique avec le groupe d'espace $Fd-3m$ (227). Le paramètre de la maille cubique a été évalué à $a = 28.22$ Å avec un total approximatif de 1166 atomes dans la cellule unitaire. À partir de ces résultats, Perlitz [76] a suggéré la composition Al₃Mg₂ pour la phase β .

La structure de la phase β a été finalement éclaircie grâce aux contributions de Samson [77]. Ce dernier a confirmé les observations de Perlitz quant à la structure cubique et le groupe d'espace Fd-3m. Samson [77] a déterminé un paramètre de maille de 28.239 Å qui correspond avec la valeur mesurée par Perlitz [76]. Le nombre d'atomes dans la structure a été réévalué à 1168 atomes placés sur 23 sites cristallographiques distincts avec certains sites n'ayant pas une occupation complète. Samson [77] a observé que la phase a une composition variable et a proposé une composition de $\text{Al}_{720}\text{Mg}_{448}$ ou $\text{Al}_{45}\text{Mg}_{32}$ selon les sites cristallographiques. Une étude par Liang P. *et al.* [78,79] a déterminé une stoechiométrie de $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$ qui correspond mieux à l'occupation des sites et au domaine d'homogénéité. Le tableau 5.1 présente la cristallographie de la phase $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ selon Samson [77].

TABLEAU 5.1 Cristallographie de la phase $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$

Site	Type	Multiplicité	Occupation	x	y	z
1	Al	192(i)	100	0.1468	0.2149	0.4214
2	Al	96(h)	100	-0.0117	0	0
3	Al	96(g)	100	0.1465	0	0.2179
4	Mg	96(g)	100	0.0681	0	0.2025
5	Al	96(g)	100	0.2174	0	0.4886
6	Mg	96(g)	100	0.0440	0	0.3144
7	Al	96(g)	50.0	0.2175	0	0.6472
8	Al	96(g)	25.0	0.1742	0	0.7520
9	Al	96(g)	16.7	0.2351	0	0.8543
10	Al	96(g)	8.3	0.2081	0	0.6678
11	Mg	96(g)	75.0	0.1318	0	0.4929
12	Al	96(g)	25.0	0.1416	0	0.4864
13	Mg	96(g)	50.0	0.1792	0	0.5889
14	Al	96(g)	50.0	0.1809	0	0.5661
15	Mg	48(f)	100	0.1354	0	0
16	Al	32(e)	100	0.2152	0	0
17	Mg	32(e)	100	0.3162	0	0
18	Mg	32(e)	100	0.3808	0	0
19	Mg	32(e)	50.0	0.4327	0	0.4474
20	Al	32(e)	25.0	0.4472	0	0.4207
21	Al	32(e)	50.0	0.6044	0	0
22	Al	16(c)	100	0	0	0
23	Al	8(b)	100	0	0	0

La structure cristalline a été revue plus récemment par Feuerbacher *et al.* [80]. La structure observée est en accord avec les publications de Perlitz [76] et Samson [77]. Feuerbacher *et al.* [80] ont déterminé que la phase subit une transition du premier ordre à une phase rhomboïdale $\beta'\text{-Al}_3\text{Mg}_2$. Cette phase $\beta'\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ aurait le groupe d'espace R3m (160) avec

les paramètres de maille $a = 19.968$ Å et $c = 48.9114$ Å. Les sites atomiques de la structure β' -Al₃Mg₂ sont dérivés de ceux de la phase β -Al₃Mg₂ mais avec une occupation complète des sites. Pour son investigation du système binaire Al-Mg, Murray [81] a effectué une revue des données de diagramme de phases. Pour la phase β -Al₃Mg₂, un point de fusion congruente de 724 K a été déterminé avec des limites de composition de 38.5 à 40.3 % at. Mg. Su *et al.* [82] ont rapporté un domaine d'homogénéité allant de 38 à 40 % at. Mg pour la phase β -Al₃Mg₂ et constant de 623 à 718 K .

Dans les évaluations thermodynamiques du système binaire Al-Mg, la phase β -Al₃Mg₂ est fréquemment décrite sous forme de composé stoechiométrique malgré les données de diagramme de phases indiquant un certain domaine de stabilité. Plus récemment, des calculs de premier principe ont été utilisés par Zhou *et al.* [83] pour évaluer le système binaire et ses phases. Cependant, la complexité de la phase β -Al₃Mg₂ limite la faisabilité de tels calculs. L'enthalpie de formation de la phase β -Al₃Mg₂ a alors été évaluée par approximation à partir de structures similaires ; ces enthalpies vont de -2.301 à -2.802 kJ/mol atom. Zhou *et al.* [83] notent que l'enthalpie la plus basse correspond à la structure C36 ; cette structure est métastable dans le système binaire et donc l'enthalpie de formation de la phase β -Al₃Mg₂ devrait être inférieure. Une description non-stoechiométrique de la phase β -Al₃Mg₂ par Chartrand et Pelton [84, 85] est utilisée dans la base de données FTLite.

5.1.2 Phase β -Mg₂Si

La phase β -Mg₂Si est un intermétallique important des alliages de la série 6000 mais qui est aussi présent dans les alliages contenant du magnésium et du silicium [86, 87]. La séquence de précipitation de la phase β -Mg₂Si commence par la formation d'agrégats et de zones Guinier-Preston (GP) suivi des précurseurs β'' et β' [88–91]. De ces différentes formes, la β'' correspond aux précipités en forme d'aiguille les plus petits et contribuent le plus aux propriétés mécaniques [54]. En particulier la dispersion de ces précipités dans les joints de grains est importante pour l'augmentation de la résistance [52, 53]. La perte de ductilité est influencée par la taille des précipités ; des précipités de plus grande taille réduisent significativement la ductilité des alliages [54].

$$\text{Solution solide saturée} \Rightarrow \text{agrégats} + \text{GP zones} \Rightarrow \beta'' \Rightarrow \beta' \Rightarrow \beta \quad (5.1)$$

La structure de la phase β -Mg₂Si est cubique à faces centrées de type C1 anti-fluorite avec le groupe d'espace Fm-3m (225) tel que déterminé par Owen et Preston [92] et par Barlock et Mondolfo [93]. Le paramètre de maille du cristal de β -Mg₂Si a été déterminé par plusieurs

auteurs utilisant des calculs de premier principe [94–98] ; les différents résultats sont autour de $a = 6.34 \text{ \AA}$. La maille contient un total de 12 atomes distribués sur deux sites ; 8 atomes sur un site de Mg et 4 atomes sur un site de Si. Cette structure a été confirmée par des investigations subséquentes [99–101].

L’enthalpie de formation a été évaluée par des calculs de premier principe et par des expériences. La capacité calorifique C_p a été mesurée par DSC par Feufel *et al.* [102] pour des températures entre 363 K et 803 K. Feufel *et al.* [102] ont aussi mesuré l’enthalpie de formation par calorimétrie et ont obtenu une valeur de -21.12 kJ/mol . Yuan *et al.* [103] ont effectué des calculs de premier principe pour modéliser la phase $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$. Ils ont obtenu une courbe calculée de C_p concordant avec les valeurs de Feufel *et al.* [102] et une enthalpie de formation de -18.2 kJ/mol . Les valeurs calculées d’enthalpie de formation tendent vers la valeur déterminée par Yuan *et al.* [103] alors que les valeurs mesurées par des expériences tendent à être plus négatives.

Dans les systèmes d’alliages d’aluminium, la phase $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ est représentée sous forme de composé stoechiométrique [104]. En effet, la solubilité de la phase $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ en Al est négligeable comme on le voit dans les descriptions du système ternaire Al-Mg-Si. Certaines études ont évalué la solubilité de la phase pour des éléments secondaires [105, 106]. Des calculs de premier principe par Tani et Kido [107] sur le dopage d’impuretés dans la phase $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ indiquent une faible solubilité pour le cuivre. Cependant, la solubilité de la phase pour un tiers élément est en général négligeable ; ce qui explique la description stoechiométrique de la phase $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$.

5.1.3 Phase $\pi\text{-AlFeMgSi}$

La phase quaternaire $\pi\text{-AlFeMgSi}$ se forme dans les alliages de la série 6000. La présence de magnésium favorise la formation de la phase $\pi\text{-AlFeMgSi}$ au lieu de la phase $\beta\text{-AlFeSi}$. Plusieurs études ont été effectuées pour mesurer l’impact de la phase $\pi\text{-AlFeMgSi}$ sur les alliages de fonderie [68, 69, 108, 109]. La formation de précipités π de grande taille agissent comme site d’initiation aux fissures et facilitent la propagation de ces fissures, ce qui place cette phase dans la catégorie des phases indésirables comme $\beta\text{-AlFeSi}$ [68, 69]. En effet, les impacts de la phase sont des réductions de la résistance et de la ductilité de l’alliage. De plus, la formation de la phase consomme le magnésium nécessaire à la formation de la phase bénéfique $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ [70].

La structure cristalline de la phase π a été initialement évaluée par Perlitz et Westgren [110] par diffraction aux rayons X. Ces derniers ont déterminé une structure hexagonale avec le groupe d’espace P-62m et les paramètres de maille $a = 6.64 \text{ \AA}$ et $c = 7.92 \text{ \AA}$. Cependant,

Perlitz et Westgren [110] notent que les résultats d'analyse de diffraction ne concordaient pas complètement et que le groupe d'espace P-62m était le plus raisonnable parmi trois groupes d'espace. De même, la composition chimique proposée par les auteurs, $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$, est une moyenne des compositions possibles. Les sites cristallographiques de la phase π -AlFeMgSi pour les 18 atomes sont présentés à la figure 5.2.

TABLEAU 5.2 Cristallographie de la phase π -AlFeMgSi

Site	Multiplicité	Occupation	x	y	z
Fe(1)	1(a)	Fe	0	0	0
Si(1)	1(b)	Si	0	0	0.5
Al(1)	3(f)	Al	0.6238	0.6238	
Mg(1)	3(g)	Mg	0.4183	0	0.5
Si(2)	4(g)	Si	0.6667	0.3333	0.2379
Al(2)	6(i)	0.94 Al, 0.06 Mg	0.7507	0	0.7770

Depuis les travaux de Perlitz et Westgren [110], une étude par Simensen et Rolfsen [111] a déterminé une composition $\text{Al}_{18}\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}$ à partir d'analyses de diffraction aux rayons X et d'analyses de microsonde sur monocristal. La structure hexagonale a été retrouvée avec les paramètres $a = 6.623 \text{ \AA}$ et $c = 7.928 \text{ \AA}$. La composition est approximativement $\text{Al}_9\text{FeMg}_3\text{Si}_5$. De plus, des mesures de DTA montrent que la phase se forme en refroidissement à 914 K avec une énergie de formation de 940 kJ/kg. Krendelsburger *et al.* [112] ont amélioré la description de la phase par diffraction sur monocristal. Le groupe d'espace est P-62m avec les paramètres de maille $a = 6.625 \text{ \AA}$ et $c = 7.910 \text{ \AA}$. La composition idéale $\text{Al}_9\text{FeMg}_{3.5}\text{Si}_5$ (ou $\text{Al}_{18}\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}$) est retrouvée mais une analyse de l'occupation des sites indique une composition plus exacte $\text{Al}_{8.7}\text{FeMg}_{3.3}\text{Si}_5$ par une légère substitution des atomes d'aluminium par du magnésium dans le site de multiplicité 6. Foss *et al.* [113] ont observé la phase sous microscope électronique et ont confirmé les publications précédentes sur la structure cristallographique. La formule $\text{Al}_9\text{FeMg}_3\text{Si}_5$ proposée par Simensen et Rolfsen [111] est aussi confirmée par les auteurs.

La phase π -AlFeMgSi apparaît sous forme de composé stoechiométrique dans les descriptions thermodynamiques incluant le système quaternaire Al-Fe-Mg-Si [114]. Aucune information thermodynamique n'est disponible dans la littérature pour la phase π -AlFeMgSi. Cette dernière a donc été modélisée à l'aide de mesures de réactions invariantes et de données de diagramme de phases publiées par Philips [115]. Belov *et al.* [116] en particulier ont évalué les réactions invariantes de ce système quaternaire impliquant la phase π -AlFeMgSi. La phase est produite par réaction péritectique $\text{L} + \beta\text{-AlFeSi} = \text{Al} + \text{Si} + \pi\text{-AlFeMgSi}$ à 840 K ou par réaction eutectique $\text{L} = \text{Al} + \text{Si} + \beta\text{-Mg}_2\text{Si} + \pi\text{-AlFeMgSi}$ en fin de séquence de solidifica-

tion à 827 K. Du *et al.* [117] ont évalué le système quinaire Al-Fe-Mg-Mn-Si. Hu *et al.* [118] ont revu plusieurs systèmes incluant le système quaternaire Al-Fe-Mg-Si et ont proposé une fonction d'énergie de Gibbs de $-12\,959 + 1.54\,T$ J/mol pour la phase π -AlFeMgSi.

5.1.4 Phase Q-Al₃Cu₂Mg₉Si₇

La phase Q-Al₃Cu₂Mg₉Si₇ est un intermétallique quaternaire présent dans les alliages de la série 2000 Al-Cu-Mg avec ajout de silicium ou dans la série 6000 Al-Mg-Si avec ajout de cuivre [119–121]. La formation de la phase Q dans les alliages d'aluminium a l'effet d'augmenter la dureté [55, 56]. La séquence de précipitation de la phase Q est parallèle à celle de la phase β -Mg₂Si [122–126]. En effet, en présence de cuivre, la séquence contient les précurseurs métastables Q'' et Q' similaires aux précurseurs β'' et β' . Pour un alliage de la série 6000, la séquence peut être décrite ainsi :

$$\text{Solution solide saturée} \Rightarrow \text{agrégats} + \text{GP zones} \Rightarrow \beta'' + Q'' \Rightarrow \beta' + Q \Rightarrow \beta + Q \quad (5.2)$$

Arnberg et Aurivillius [127] ont proposé une première description de la structure de la phase Q. Les auteurs reprennent les travaux non-publiés de Phragmen, Perlitz et Westgren [128] sur les phases présentes dans les alliages d'aluminium avec Cu, Fe, Mg, Mn et Si. Les expériences de Phragmen [128] sur monocristal ont indiqué une structure hexagonale avec $a = 10.30$ Å et $c = 4.04$ Å avec une formule Al₅Cu₂Mg₈Si₆ pour la phase Q. Arnberg et Aurivillius [127] ont déterminé une structure hexagonale avec $a = 10.3932$ Å et $c = 4.0173$ Å. Le groupe d'espace idéal serait P6(3)/m mais P-6 répond mieux aux données expérimentales. Ils notent aussi une similitude avec la structure de Th₇S₁₂ avec les atomes de Si remplaçant le Th, les atomes de Al et Mg remplaçant le S et les atomes de Cu situés dans les sites interstitiels de la structure de Th₇S₁₂. Le nombre total d'atomes dans la cellule unitaire est de 21 distribués dans 9 positions : 2 sites de Cu, 3 sites de Si et 4 sites mixtes de Al et Mg. La formule générale Al_{*x*}Cu₂Mg_{12-*x*}Si₇ a été proposée selon la structure évaluée avec Al₄Cu₂Mg₈Si₇ et Al₅Cu₂Mg₇Si₇ comme possibles compositions. Le tableau 5.3 présente la cristallographie de la phase Q selon Arnberg et Aurivillius [127].

Plus récemment, Wolverton [129] a étudié l'occupation des sites mixtes d'aluminium et de magnésium pour clarifier la composition de la phase Q. En utilisant des calculs de premier principe, il a évalué la stabilité de la phase Q avec une variation d'atomes d'aluminium. Il a été déterminé que l'état d'énergie minimale est à un nombre d'atomes d'aluminium de 3 et que la composition Al₃Cu₂Mg₉Si₇ serait la plus stable. En effet, les compositions

TABLEAU 5.3 Cristallographie de la phase Q-AlCuMgSi

Site	Multiplicité	Occupation	x	y	z
Cu(1)	1	Cu	0.3333	0.6667	0
Cu(2)	1	Cu	0.6667	0.3333	0.5000
Si(1)	2	Cu	0	0	0
Si(2)	2	Cu	0.5822	0.8621	0
Si(3)	3	Cu	0.4156	0.1325	0.5000
M(1)	3	Al;Mg	0.2425	0.0020	0
M(2)	3	Al;Mg	0.7878	-0.0080	0.5000
M(3)	3	Al;Mg	0.6332	0.1405	0
M(4)	3	Al;Mg	0.3790	0.8587	0.5000

proposées par Arnberg et Aurivillius [127] auraient des enthalpies de formation plus élevées que $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Mg}_9\text{Si}_7$. Une étude de premier principe par Ravi et Wolverton [130] confirme que l'addition de Cu au précurseur ternaire β' favorise énergétiquement la formation de la phase Q. Malgré plusieurs travaux sur le sujet, un consensus n'existe pas sur la composition exacte de la phase Q. Les stoechiométries $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Mg}_9\text{Si}_7$, $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_7\text{Si}_7$ et $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ sont retrouvées dans la littérature.

Chakrabarti et Laughlin [55] ont fait une revue de la métallographie et de la cristallographie de la phase Q. La séquence de formation de la phase a notamment été analysée dans le contexte du système Al-Cu-Mg-Si incluant les interactions avec les autres phases importantes telles que les phases β - Mg_2Si et θ - Al_2Cu . En effet, la séquence de précipitation est un sujet d'étude important et plusieurs ouvrages ont été publiés pour éclaircir les phases métastables Q' et β' qui sont précurseurs de la phase Q [122–126].

Des descriptions du système quaternaire ont été effectuées par de nombreux auteurs à partir de données de diagramme de phases obtenues par Smith [131] et par Axon [132, 133]. La composition $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ a été utilisée par Lacaze *et al.* [134] et par Pan *et al.* [135] dans leur description. Chang *et al.* [136] ont mis l'emphasis sur la modélisation de la phase Q en se basant sur les informations thermodynamiques trouvées par Wolverton [129]. L'enthalpie de formation et les données de diagramme de phases ont été utilisées pour ajuster les paramètres du composé $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Mg}_9\text{Si}_7$. Cui *et al.* [137] ont accepté les conclusions de Chang *et al.* [136] et utilisent la même composition.

5.1.5 Phase θ - Al_2Cu

La phase θ - Al_2Cu est un intermétallique du système binaire Al-Cu qui saturé la phase FCC. La phase θ - Al_2Cu est la forme finale de la séquence de précipitation partant des zones de

Guinier-Preston et ayant comme intermédiaires les phases métastables θ'' et θ' . Une autre forme métastable de la phase θ -Al₂Cu est la phase orthorhombique ω -Al₂Cu. Cette phase est une légère distorsion de la phase θ -Al₂Cu qui est favorisée par l'addition d'éléments tel l'argent. Cette séquence de précipitation de la phase θ -Al₂Cu est une partie importante pour le durcissement structural des alliages de la série 2000 [138]. La précipitation de la phase aux joints de grain augmente la résistance à la traction des alliages en agissant comme obstacles aux dislocations [57, 58, 139]. Ce gain en résistance est obtenu en coût de perte de ductilité [58]. Cependant, la formation de larges précipités θ -Al₂Cu mènerait une plus grande ductilité relativement aux précipités de plus petite taille [59, 139].

Une première description de la structure cristalline de la phase a été proposée par Owen et Preston [140]. Utilisant la diffraction de poudre, ils ont déterminé une structure tétragonale de groupe d'espace P4/mmm avec les paramètres $a = 4.28 \text{ \AA}$ et $c = 2.40 \text{ \AA}$ contenant une seule molécule Al₂Cu. Jette *et al.* [141] ont étudié la structure utilisant des clichés de Laue et de rotation. Ils ont déterminé qu'une structure tétragonale plus large est nécessaire pour accommoder quatre molécules Al₂Cu avec les dimensions $a = 6.052 \text{ \AA}$ et $c = 4.878 \text{ \AA}$. Cette nouvelle structure cristalline a été confirmée par Friauf [142] qui a trouvé une structure tétragonale avec des dimensions minimales de $a = 6.04 \text{ \AA}$ et $c = 4.86 \text{ \AA}$ à partir de clichés de Laue et de rotation. Des études cristallographiques plus récentes par Meetsma *et al.* [143] ont déterminé un groupe d'espace tétragonal I4/mcm (140) avec les paramètres $a = 6.067(1) \text{ \AA}$ et $c = 4.877(1) \text{ \AA}$. Meetsma *et al.* [143] ont aussi déterminé deux sites cristallographiques Al(1) et Cu(1) avec les symétries 8h et 4a respectivement. Wang et Fan [144] ont examiné les différentes phases Al₂Cu à l'aide d'expériences XRD et des calculs de premier principe.

Plus récemment, la phase θ -Al₂Cu a été l'objet de plusieurs analyses utilisant des calculs de premier principe pour évaluer la structure ainsi que les propriétés élastiques et électroniques [145, 146]. Wolverton et Ozolins [147] ont comparé la stabilité des phases θ et θ' . Ils ont observé qu'à 0 K l'énergie de la phase θ est plus élevée que celle de la phase métastable θ' . La phase θ devient favorisée énergétiquement autour de 423-473 K par contribution d'entropie vibrationnelle. Zhou *et al.* [148] ont calculé l'enthalpie de formation des intermétalliques incluant Al₂Cu. Tian *et al.* [149] ont notamment prédit la capacité calorifique des différentes phases Al₂Cu à plusieurs pressions. Ferreira *et al.* [150] et Wang *et al.* [151] ont déterminé la capacité calorifique à volume constant des phases Al₂Cu.

Dans sa description du système binaire Al-Cu, Murray [152] reprend plusieurs analyses de la phase θ -Al₂Cu. Il rapporte une réaction péritectique $L + n = \theta$ à 863 K pour la cristallisation de la phase mais note aussi qu'une réaction de fusion congruente a été rapportée. Murray [152] note que le liquidus et les deux possibles réactions sont très proches ce qui rend difficile

de distinguer les deux réactions. Murray [152] rapporte aussi un domaine d'homogénéité allant de 31.9 à 32.9 % at. Cu. Dans l'évaluation effectuée par Ponweiser *et al.* [153], le côté riche en aluminium n'était pas étudié en grand détail. La phase θ -Al₂Cu est rapportée être présente entre 32 et 33.6 % pct Cu à 773 K. Liang et Schmid-Fetzer [154] ont effectué une réoptimisation du système binaire Al-Cu mais ont accepté la modélisation de la phase θ -Al₂Cu de Saunders [155]. Zobac *et al.* [156] ont trouvé une composition maximale de 33.6 % at Cu et une température de fusion de 863 K. De plus, Zobac *et al.* [156] ont examiné en détail la solidification de la phase θ -Al₂Cu ; ils ont déterminé que la réaction congruente est métastable et confirment la réaction eutectique dans le diagramme stable.

Par des analyses EDS, Gu *et al.* [157] ont observé des traces de Fe, Mn et Si dans la phase Al₂Cu. À l'aide de calculs DFT, ils ont déterminé que Fe et Mn occupent préférentiellement les sites de Cu alors que Si préfère les sites de Al de la phase θ -Al₂Cu. Grusko [158] a étudié le système ternaire Al-Cr-Cu et a déterminé une solubilité maximale de 5.5 at.pct en Cr dans la phase θ -Al₂Cu. Aucune étude sur la solubilité de Mg, Ni ou V dans la phase θ -Al₂Cu n'a été trouvée.

5.1.6 Phase S-Al₂CuMg

La phase ternaire S-Al₂CuMg est un intermétallique important dans les alliages de la série 2000. Tout comme la phase θ -Al₂Cu, la phase S est formée suivant une séquence de précipitation partant des zones Guinier-Preston et ayant les phases métastables S'' et S'. De nombreuses études portent sur le rôle des phases métastables durant la solidification d'alliages et les impacts sur les propriétés mécaniques [60–62].

Perlitz et Westgren [159] ont été les premiers à décrire la structure de la phase S. À partir d'expériences de diffraction à rayons X sur un seul cristal de S-Al₂CuMg, ces auteurs ont déterminé une structure orthorhombique avec les paramètres de maille $a = 0.4$, $b = 0.923$ et $c = 0.714$ nm et le groupe d'espace Cmcm. La cellule unitaire contient 16 atomes distribués sur 3 sites : 4 atomes dans un site Mg, 4 atomes dans un site Cu et 8 atomes dans un site Al. Ces résultats ont été confirmés par Mondolfo [160] avec seulement une légère différence dans la valeur des paramètres de maille. Les expériences au microscope électronique de Radmilovic *et al.* [161] confirment aussi la structure proposée par Perlitz et Westgren [159] mais avec une inversion des atomes de Mg et de cuivre. Cependant, ce modèle a été rejeté par Wolverton *et al.* [129] après avoir analysé les enthalpies de formation par des calculs de premier principe.

Heying *et al.* [162] ont effectué des analyses par XRD sur des poudres et un cristal unique, et ont aussi retrouvé la même structure. Liu *et al.* [163] ont évalué les différentes interprétations de la structure de la phase S et ont déterminé que le modèle de Perlitz et Westgren [159] était

la véritable structure. L'enthalpie de formation à 298 K de la phase S a été mesurée par Notin *et al.* [164] en utilisant la calorimétrie de solution. Des mesures d'enthalpie de formation par calculs de premier principe ont été effectués par plusieurs auteurs [165]. Ces calculs ont aussi déterminé les propriétés élastiques et électroniques de la phase S. Cependant, aucune mesure de la capacité calorifique n'est disponible dans la littérature.

En raison de la stricte occupation des sites cristallographiques de la phase S, cette dernière est représentée sous forme de composé stoechiométrique dans les descriptions thermodynamiques du système Al-Cu-Mg [166]. En effet, les données de diagramme de phases n'indiquent pas un domaine d'homogénéité large pour la phase S. Au niveau quaternaire, une substitution de Si dans le réseau de Al est observée par Hutchinson et Ringer [167] et par Chen *et al.* [168]. La modélisation de Cui *et al.* [169] prend en compte la solubilité en Si de la phase S.

5.1.7 Phase E-Al₁₈(Cr,Mn)₂Mg₃

La phase E (aussi nommée phase T) est un intermétallique présent dans les alliages de la série 5000. Selon le système étudié, elle existe sous différentes formules incluant les phases Al₁₈Cr₂Mg₃ et Al₁₈Mn₂Mg₃. Puisque ces phases ont une structure très similaire, la formule E-Al₁₈(Cr,Mn)₂Mg₃ est utilisée pour décrire ces phases. L'addition de chrome, manganèse ou zirconium dans les alliages d'aluminium est utilisé afin d'augmenter la résistance à haute et basse température par la formation de phases Al₁₈Cr₂Mg₃, Al₆Mn ou Al₃Zr [67]. Dans les alliages Al-Mg-Zn, la phase E se forme en faible quantité à basse température durant la solidification. Certains auteurs [65,66] notent que la formation de la phase E est en compétition avec d'autres phases tels que les phases Al₃Mg₂ et Al₇Cr. La précipitation de la phase E dans les grains serait alors hétérogène et pourrait induire une perte de résistance dans l'alliage.

La phase E-Al₁₈(Cr,Mn)₂Mg₃ a été initialement observée par Erdmann-Jesnitzer [170] dans le coin riche en aluminium du système ternaire Al-Cr-Mg et une composition approximative de Al₈CrMg a été proposée. Une étude de la phase par Little *et al.* [171] a déterminé que le contenu en magnésium peut varier grandement. En effet, la composition pourrait aller de Al₁₅Cr_{1.3}Mg₃ jusqu'à Al₂₅Cr₂Mg₃. De plus, une solubilité en zinc a été observée avec un échantillon ayant la composition Al_{16.4}Cr_{1.52}Zn_{0.06}Mg₃.

La structure cristallographique de la phase E a été le sujet d'une étude par Samson [172]. Une structure cubique avec le groupe d'espace Fd-3m et le paramètre $a = 14.55 \text{ \AA}$ a été déterminée par diffraction aux rayons X. La maille contient un total de 184 atomes distribués sur 5 sites. La formule E-Al₁₈Cr₂Mg₃ a été proposée basée sur la structure. Samson [172] note que la variation en magnésium est difficile à expliquer en raison de la différence de taille avec les atomes d'aluminium et de chrome. Le tableau 5.4 présente la cristallographie de la phase

E-Al₁₈Cr₂Mg₃ selon Samson [172]. Les résultats de Samson [172] ont été confirmés par de subséquentes investigations [173,174].

TABLEAU 5.4 Cristallographie de la phase E-Al₁₈Cr₂Mg₃

Site	Multiplicité	Occupation	x	y	z
Mg(1)	8	Mg	0.067	0.067	0.298
Mg(2)	16	Mg	0.625	0.625	0.625
Cr(1)	16	Cr;(Mn)	0.067	0	0
Al(1)	48	Al	0.500	0.500	0.500
Al(2)	96	Al	0.125	0.125	0.125

Bien qu'une certaine solubilité en magnésium soit mentionnée par Little *et al.* [171], les investigations sur le système ternaire Al-Cr-Mg représentent la phase E-Al₁₈Cr₂Mg₃ sous forme de composé stoechiométrique. Dans leur évaluation thermodynamique du système ternaire, Cui *et al.* [169] notent qu'aucune mesure thermodynamique n'existait sur la phase E-Al₁₈Cr₂Mg₃. Les auteurs ont ainsi effectué des calculs de premier principe pour établir une valeur pour l'enthalpie de formation de la phase E-Al₁₈Cr₂Mg₃. Une valeur de -238.50 kJ/mol a été déterminée.

La présence d'une phase ternaire dans le système Al-Mg-Mn a été établie par Wakeman et Raynor [175] sous observation XRD d'alliages à 673 K. Cette phase correspond à la formule Al₁₀Mg₂Mn. Dans une évaluation des systèmes Al-Cr-Mg et Al-Mg-Mn, Onischi *et al.* [176] ont observé que la structure d'une phase appelée T est similaire à celle de la phase E-Al₁₈Cr₂Mg₃ identifiée par Samson [172]. Les auteurs ont ainsi supposé une structure similaire pour la phase T et une composition Al₁₈Mn₂Mg₃. Fun *et al.* [173] ont confirmé que la structure de cette phase est en accord avec la structure de la phase E-Al₁₈Cr₂Mg₃ identifiée par Samson [172]. En effet, les mêmes sites cristallographiques ont été retrouvés mais avec le site de chrome remplacé par du manganèse. La phase E-Al₁₈(Cr,Mn)₂Mg₃ a été décrite sous forme de composé stoechiométrique dans les investigations thermodynamiques du système Al-Mg-Mn [177,178]. La description de la phase a été facilitée par des calculs de premier principe pour la détermination de l'enthalpie de formation. Du *et al.* [179] ont trouvé une valeur de -10.9 kJ/mol atom par calculs. Barlock et Mondolfo [180] ont déterminé une réaction invariante eutectique impliquant la phase E (ou T) à 447 C : $L = Al + \beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2 + \text{T-Al}_{18}\text{Mn}_2\text{Mg}_3$.

Une phase Al₁₈V₂Mg₃ est rapportée dans les investigations de l'impact du vanadium sur les alliages d'aluminium [181–183]. Cette phase a une structure cristalline identique à la phase E-Al₁₈(Cr,Mn)₂Mg₃ [180]. Aucune mesure thermodynamique n'existe sur la phase Al₁₈V₂Mg₃. Aucune investigation thermodynamique n'a été effectuée sur le système ternaire Al-Mg-V. Une particularité de la structure de la phase E-Al₁₈(Cr,Mn)₂Mg₃ est sa ressemblance avec

la phase Al_{21}V_2 et les phases de type $\text{Al}_{20}\text{X}_2\text{Y}$ où X peut être le chrome, le titanium ou le vanadium et Y est un élément de terre rare tel que le césium ou le gadolinium [174, 184]. En effet, ces phases partagent la structure cubique Fd-3m avec la phase $\text{E-Al}_{18}(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{Mg}_3$. La phase Al_{21}V_2 (ou Al_{10}V) est d'intérêt pour l'impact d'impuretés de vanadium sur les alliages [185–187]. L'enthalpie de formation de la phase a été déterminée par des calculs de premier principe par Wang *et al.* [188] et par Lindalh *et al.* [189]. Des valeurs de -8.91 J/mol à 0 K et -8.4 J/mol à 298 K ont été obtenues respectivement. Dans les évaluations thermodynamiques, la phase Al_{21}V_2 est décrite sous forme de composé stoechiométrique [176, 190]. La description en sous-réseaux de la phase $\text{E-Al}_{18}(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{Mg}_3$ est alors compliquée pour la modélisation de toutes les formes possibles. La cristallographie décrite par Samson [172] répond bien à la formule $\text{E-Al}_{18}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{V})_2\text{Mg}_3$. La phase Al_{21}V_2 suppose une substitution complète d'aluminium dans les sites occupés par le magnésium. Similairement, les phases de type $\text{Al}_{20}\text{X}_2\text{Y}$ impliquent une substitution complète d'éléments de terre rare dans un site occupé par le magnésium.

5.1.8 Phase T-(Al,Cu,Zn)₄₉Mg₃₂

La phase T-(Al,Cu,Zn)₄₉Mg₃₂ est un intermétallique présent dans le système quaternaire Al-Cu-Mg-Zn et ses sous-systèmes. En effet, cette phase est identifiée sous différentes formes selon le système visé. Dans le système ternaire Al-Mg-Zn, la phase est identifiée par τ ou T avec les formules $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$, $\text{Al}_6\text{Mg}_{11}\text{Zn}_{11}$ ou $(\text{Al}, \text{Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$ [191]. Dans le système ternaire Al-Cu-Mg, la phase est identifiée par les formules Al_6CuMg_4 ou $(\text{Al}, \text{Cu})_{49}\text{Mg}_{32}$ [191]. La phase est importante pour les alliages de la série 7000 dans son rôle de précipitant renforçant le métal et sa formation a ainsi été l'objet de plusieurs études [61, 64, 192–196]. La phase se forme préférentiellement aux joints de grains. À l'intérieur des grains, la phase se précipite de manière homogène dans la matrice d'aluminium. Les alliages de la série 7000 contenant la phase T démontrent une résistance à la traction élevée à une haute température de 200 °C [63]. Comme les autres phases augmentant la résistance, la ductilité de l'alliage est réduite par la présence de la phase T [64].

Dans les alliages de la série 7000, la phase T est en compétition avec la phase S selon le ratio de cuivre et de magnésium. La phase T est favorisée lorsque la composition en cuivre est faible mais celle en magnésium est élevée [197].

Dans une première investigation du système Al-Mg-Zn, Eger [198] a publié plusieurs sections isoplèthes ternaires et une projection du liquidus indiquant la présence de deux phases ternaires. Une de ces phase était située dans la région centrale entre les phases binaires $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$, $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ et $\nu\text{-MgZn}_2$. Cette phase a été subséquemment identifiée comme la phase τ ou T

avec les formules stoechiométriques $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ ou $\text{Al}_6\text{Mg}_{11}\text{Zn}_{11}$ [191]. La structure cristalline de la phase a été initialement identifiée par Laves *et al.* [199] par diffraction aux rayons X ; une structure cubique à corps centré avec un paramètre de maille $a = 14.16 \text{ \AA}$ et contenant 161 atomes a été déterminée. Laves *et al.* [199] ont aussi évalué que spectres de rayons X entre cette phase et une phase avec la composition approximative Al_6CuMg_4 présentent de fortes similarités. Bergman et Mondolfo [200,201] ont confirmé la structure cubique proposée par Laves *et al.* [199] avec des expériences de diffraction aux rayons X additionnelles. En effet, Bergman et Mondolfo [200,201] ont retrouvé un paramètre de maille identique $a = 14.16 \text{ \AA}$ et ont attribué le groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ (204) à la structure. Cependant, le nombre d'atomes dans la maille a été ajusté à 162 atomes et une nouvelle formule $(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$ a été proposée. La structure aurait la forme d'icosahédres réguliers composés uniquement d'aluminium et de zinc. Bergman et Mondolfo [200,201] ont estimé, comme Laves *et al.* [199], que la phase Al_6CuMg_4 a une structure similaire, voire identique, à celle de $(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$ en raison de la composition en magnésium et des analyses aux rayons X. La cristallographie de la phase $(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$ proposée par Bergman et Mondolfo [200,201] est présentée au tableau 5.5.

TABLEAU 5.5 Cristallographie de la phase T- $(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$

Site	Multiplicité	Occupation	x	y	z
Al(1)	2(a)	(0.80 Al)	0	0	0
M(1)	24(g)	0.81 Al, 0.19 Zn	0	0.0908	0.1501
M(2)	24(g)	0.57 Al, 0.43 Zn	0	0.1748	0.3007
M(3)	48(h)	0.64 Al, 0.36 Zn	0.1680	0.1860	0.4031
Mg(1)	12(e)	Mg	0.4002	0	0
Mg(2)	12(e)	Mg	0.1797	0	0
Mg(3)	16(f)	Mg	0.1836	0	0
Mg(4)	24(g)	Mg		0.2942	0.1194

La phase a été subséquemment identifiée comme une phase de Frank-Kasper [202] suivant la publication de leur travail sur les amas polyatomiques. L'intérêt pour la phase T resurgit avec la découverte de la formation d'un quasi-cristal sous refroidissement rapide par Ramachandrarao et Sastry [203]. Cette découverte est survenue simultanément avec la découverte de quasi-cristaux de structure similaire dans les systèmes Al-Mn-Si et Al-Cu-Mg. La structure de la phase T- $(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$ est ainsi associée à plusieurs quasi-cristaux [204–206].

Une étude cristallographique plus récente par Sun *et al.* [207] a évalué l'impact de la concentration de zinc sur la structure de la phase T- $(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$. L'occupation des sites par le zinc a été observée pour des échantillons d'alliages allant de 14 à 51 % at. de zinc ; une préférence du zinc pour un des sites 24g a été notée par Sun *et al.* [207]. La structure de ces derniers diffère de celle de Bergman et Mondolfo [200,201] par l'absence d'un atome cen-

tral de multiplicité 2a dans les amas d'atomes de type Bergman. Ces mêmes observations ont aussi été faites par Montagné et Tillard [208] dans une étude similaire à celle de Sun *et al.* [207]. Song *et al.* [209] ont effectué des calculs de premier principe sur quatre mailles élémentaires basées sur la symétrie du groupe d'espace. Les paramètres de réseau, l'énergie de cohésion, l'enthalpie de formation et les propriétés élastiques ont été déterminés. Mis à part les travaux de Song *et al.* [209], les études sur les propriétés thermodynamiques de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ sont limitées. Aucune information n'a été trouvée sur la capacité calorifique de la phase.

Les investigations du système Al-Mg-Zn suivant le travail de Eger [198] ont été compilées par Villars *et al.* [191]. Les données de diagramme de phases ont été revues par Deshpande *et al.* [210] et par Petrov *et al.* [211]. Au niveau des évaluations thermodynamiques, Liang H. *et al.* [212] ont utilisé un modèle de sous-réseaux basé sur la formule idéale (Al,Zn)₄₉Mg₃₂ proposée par Bergman et Mondolfo [200, 201]. Les investigations du diagramme ternaire indiquent un certain domaine d'homogénéité en magnésium qui ne serait pas représenté dans un tel modèle semi-stoechiométrique. En effet, Liang P. *et al.* [213] ont évalué que ce modèle semi-stoechiométrique ne permet pas une description satisfaisante de la phase. Reprenant les travaux de Bergman et Mondolfo [200, 201], Liang P. *et al.* [213] ont proposé que le magnésium pourrait être un constituant mineur dans les sites mixtes contenant l'aluminium et le zinc. Ils notent aussi qu'une substitution d'aluminium dans un des sites de magnésium est nécessaire. Le modèle de sous-réseaux proposé par Liang P. *et al.* [213] est ainsi (Mg)₂₆(Mg,Al)₆(Al,Zn,Mg)₄₈(Al)₁. Une occupation de cuivre sur le sous-réseau de multiplicité 48 est aussi notée par les auteurs pour prendre en compte l'extension de la phase T dans le système quaternaire Al-Cu-Mg-Zn. Ce modèle de sous-réseaux a été repris dans des évaluations subséquentes [214–216]. Chen *et al.* [217] ont modélisé la phase avec le modèle (Al,Cu)₄₉Mg₃₂ suivant les études cristallographiques de Bergman et Mondolfo [200, 201]. Buhler *et al.* [218] ont adapté la description utilisée par Liang P. *et al.* [213], (Mg)₂₆(Mg,Al)₆(Al,Cu,Mg)₄₈(Al)₁, pour mieux correspondre au domaine d'homogénéité de la phase.

5.1.9 Phase β -AlFeSi

Le système ternaire Al-Fe-Si est un système complexe composé de près d'une douzaine de phases ternaires. Ces phases, traditionnellement désignées par $\tau 1$ à $\tau 11$, sont présentes sur l'ensemble du système ternaire. Pour les alliages d'aluminium, les phases critiques parmi ces phases ternaires sont les phases $\tau 5$ et $\tau 6$ aussi connues sous les identifiants α -AlFeSi et β -AlFeSi. Cette dernière phase est en particulier problématique en raison de sa forme *plate-shaped* [71, 72]. La phase β -AlFeSi peut induire la formation de fissures locales dans

la microstructure et éventuellement mener à des défauts de surface dans les alliages. Pour combattre la formation de la phase nuisible β -AlFeSi, l'addition de manganèse dans les alliages de la série 6000 est une pratique courante qui favorise la formation de la phase α -Al(Fe,Mn)Si moins nuisible [71] .

La structure cristalline et la composition de la phase β -AlFeSi ont été le sujet d'un grand nombre d'études. La particularité de la structure a mené à un certain nombre de structures proposées. À partir d'expériences de diffraction aux rayons X, Phragmen [219] a identifié une maille élémentaire monoclinique avec les paramètres $a = 6.12$, $b = 6.12$ et $c = 41.5$ Å avec un angle de $\beta = 91^\circ$. Black [220] a identifié une symétrie de Laue de 4/m pour une maille élémentaire tétragonale avec les paramètres $a = 6.18$ Å et $c = 42.5$ Å basée sur des photographies de Laue, d'oscillation et de Weissenberg. La formule $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ ou l'équivalent $\text{Al}_{4.5}\text{FeSi}$ a été proposée par Black [220] pour une composition massique de 27.1 % Fe et 13.7 % Si. Une structure tétragonale a aussi été observée par Panday et Schubert [221] mais avec les paramètres $a = 6.07$ Å et $c = 9.5$ Å. Cependant, Kral [222] a trouvé que la phase β -AlFeSi tétragonale rapportée par Panday et Schubert [221] est en réalité une phase δ - Al_5FeSi_2 distincte. À partir de microscopie électronique, Hoier *et al.* [223] ont trouvé une structure monoclinique avec les paramètres $a = 6.18$, $b = 6.18$, $c = 20.8$ Å et $\beta = 91^\circ$. Carpenter et Le Page [224] ont décrit une structure orthorhombique avec les paramètres $a = 6.18$, $b = 6.25$ et $c = 20.69$ Å et ont proposé une formule Al_5FeSi . Similairement, Zheng *et al.* [225] ont examiné une structure orthorhombique avec le groupe d'espace Cmcm et ont proposé la formule Al_5FeSi .

A l'aide de la diffraction aux rayons X et de la microscopie électronique, Romming *et al.* [226] ont effectué une investigation de la structure de la phase β -AlFeSi. Une structure monoclinique avec le groupe d'espace A2/a a été observée avec les dimensions $a = 6.161$, $b = 6.175$, $c = 20.813$ et $\beta = 90.42^\circ$. La maille élémentaire contient un total de 52 atomes dont huit sont du fer et les 44 atomes restants sont de l'aluminium ou du silicium. La cristallographie de la phase β -AlFeSi identifiée par Romming *et al.* [226] est présentée au tableau 5.6. Cette structure identifiée par Romming *et al.* [226] est celle qui est reconnue comme le consensus pour la phase β -AlFeSi. En effet, la structure est bien une structure monoclinique malgré un angle β très proche de 90° et des paramètres de mailles a et b presque indistinguables. De tels paramètres expliquent la confusion associée aux descriptions d'une structure tétragonale. Un résumé des différentes structures identifiées pour la phase β -AlFeSi a été publié par Becker *et al.* [227, 228].

Les mesures expérimentales de Stefaniay *et al.* [229] indiquent un domaine de composition de 15.3-15.9 % at. pour le fer et 15.7-18.1 % pour le silicium. Krendelsburger *et al.* [230, 231] ont

TABLEAU 5.6 Cristallographie de la phase β -AlFeSi

Site	Multiplicité	Occupation	x	y	z
Fe(1)	8f	Fe	0.5024	0.2605	0.1367
M(1)	8f	Al,Si	0.3583	0.6062	0.1863
M(2)	8f	Al,Si	0.3387	-0.0884	0.0897
M(3)	8f	Al,Si	0.1669	0.4167	0.0908
M(4)	8f	Al,Si	0.4972	0.2666	0.0181
M(5)	4c	Al,Si	0.5000	0.2500	0.2500
M(6)	8f	Al,Si	0.1526	0.1000	0.1836

trouvé un domaine de 64.5-57.5 % at. pour l'aluminium, 15.5-16.5 % at. pour le fer et 17-19 % at. pour le silicium. De plus, Krendelsburger *et al.* [230,231] ont déterminé que la phase β -AlFeSi est formée à 938K selon la réaction $L + \tau_2 + \tau_4 = \tau_6$. Pontevichi *et al.* [232] ont trouvé une température de 940 K et Du *et al.* [233] ont déterminé une température de 932 K. Vybornov *et al.* [234] ont mesuré l'enthalpie de formation à 298 K par calorimétrie pour les phases α -AlFeSi et β -AlFeSi ; une mesure de -24.5 ± 2 kJ/mol a été trouvée pour cette dernière phase. Li et Legendre [235] ont aussi évalué l'enthalpie de formation par calorimétrie pour toutes les phases du système ternaire Al-Fe-Si. Pour la phase β -AlFeSi, une valeur de $-20\,209 \pm 926$ J/mol a été obtenue. Aucune mesure de la capacité calorifique n'a été publiée pour la phase β -AlFeSi. Des calculs de premier principe sur la phase β -AlFeSi ont été effectués par quelques auteurs. Fang *et al.* [236] ont évalué la chimie cristalline et les propriétés élastiques de la phase β -AlFeSi par calculs de premier principe. Leurs résultats ont confirmé que les atomes d'aluminium et de silicium peuvent se substituer pratiquement uniquement sur les sites Al de la notation de Romming *et al.* [226]. En effet, la substitution de l'aluminium ou du silicium sur le site de fer n'est pas favorable. De même, la substitution du fer sur les sites Al n'est pas favorable non plus. Encore selon les calculs de Fang *et al.* [236], certains sites sont effectivement équivalents énergétiquement. La substitution de l'aluminium aurait l'ordre préférentiel des sites Al(1)-Al(6) suivi des sites Al(5), Al(2)-Al(3) et finalement Al(4).

Dans les premières descriptions thermodynamiques du système Al-Fe-Si, la phase β -AlFeSi a été modélisée en composé stoechiométrique. Cela est notamment le cas pour la description du système ternaire dans la base du COST507 pour alliages d'aluminium. Du *et al.* [233] ont réévalué le système Al-Fe-Si en utilisant des nouvelles mesures de diagramme de phase mais ont conservée la phase comme composé stoechiométrique. La modélisation de la phase β -AlFeSi sous forme semi-stoechiométrique a commencé avec une évaluation par Liu et Chang [237]. Ces derniers ont proposé le modèle de sous-réseau $\text{Al}_{0.598}\text{Fe}_{0.152}\text{Si}_{0.10}(\text{Al,Si})_{0.15}$ pour mieux représenter le domaine de composition de la phase sur l'axe Al-Si. Ce modèle de sous-

réseau a été accepté par Eleno *et al.* [238], Chen *et al.* [239] et Zienert [240]. Les mesures expérimentales indiquent un certain domaine de stabilité en fer mais les descriptions semi stoechiométriques ont été jugées satisfaisantes dans ces évaluations thermodynamiques.

5.2 Systèmes d'intérêt industriel

Les phases d'intérêt existent dans des systèmes pouvant contenir plusieurs autres phases. Ces phases sont en compétition entre elles et forment ainsi des régions d'équilibres multiphasiques. Il est alors important de tenir en compte du système entier dans l'étude d'une phase en particulier. Vu le grand nombre d'éléments contenus dans les alliages d'aluminium, le nombre de systèmes à considérer serait imposant. Ainsi, seulement certains systèmes ont été évalués dans cette revue de la littérature. Principalement, il s'agit de systèmes contenant les phases d'intérêt.

5.2.1 Système Al-Cu

Le système binaire Al-Cu est particulièrement critique pour les alliages de la série 2000 mais tout aussi important pour les alliages avec additions de cuivre tel que la série 6000 et 7000. La description du binaire Al-Cu a été réalisée par plusieurs auteurs. Une première tentative de modélisation complète du binaire était proposée par Murray [241] en 1985 avec la présentation des diagrammes de phases des systèmes stable et métastable. Dans son article, Murray [241] a porté une grande attention au liquidus et aux côtés riches en aluminium et en cuivre. Les phases intermétalliques au centre du système étaient bien identifiées mais leur description n'était pas l'objectif principal. En particulier, le système contient plusieurs phases subissant des transitions allotropiques. Le tableau 5.7 présente les phases reportées par Murray [241]. La grande majorité de ces phases sont du côté riche en cuivre. En effet, seule la phase θ -Al₂Cu est présente du côté riche en aluminium et est en équilibre avec la phase terminale FCC d'aluminium.

Suivant l'évaluation de Murray [241], un nombre important de travaux ont été publiés sur les phases du système. Le côté plus riche en cuivre, allant de 40-85 % at. Cu en composition et de 773-1273 K en température, a été étudié par Liu *et al.* [242] en utilisant la DSC, XRD et (diffusion couple techniques). Liu [242] a identifié plusieurs différences comparativement aux descriptions précédentes concernant les équilibres de phases impliquant les intermétalliques ϵ , δ , γ , β et α . Les phases η et la transition entre ses formes de basse et haute température ont été étudiées par Preston *et al.* [243] et subséquemment par Bradley *et al.* [244]. Ces deux auteurs ont aussi étudié les phases ζ . La région entourant la phase θ et le domaine

TABLEAU 5.7 Phases solides du système binaire Al-Cu

Phase	Domaine	Groupe d'espace	Pearson	Strukturbericht	Prototype
(Al)	0-2.48	Fm3m (225)	cF4	A1	Cu
θ	31.9-33.0	I4/mcm (140)	tl12	C16	Al2Cu
η_1	49.8-52.4	Cmmm	oC16	-	-
η_2	49.8-52.4	C2/m	mC20	-	-
ζ_1	55.2-59.8	Fmm2	-	-	-
ζ_2	55.2-56.3	Imm2	-	-	-
ε_1	59.4-62.1	-	-	-	-
ε_2	55.0-61.1	$P6_3/mmc$	hP4	$B8_1$	NiAs
δ	59.3-61.9	R-3m	hR*	-	-
γ_1	59.8-69	P-43m	cP52	-	-
γ_2	52.5-69	I-43m	cI52	-	-
β	70.6-82.0	Im-3m	cl2	A2	W
α	76.5-78	-	-	-	-
(Cu)	80.3-100	Fm3m (225)	cF4	A1	Cu

d'homogénéité de cette dernière était l'objet d'une publication de Godecke et Sommer [245]. Une évaluation complète du système a été proposée Saunders [246] en 1998 comportant une description des phases intermétalliques raffinée. En effet, cette évaluation demeure à ce jour une référence importante pour le binaire Al-Cu et a été retenue dans le cadre du projet du COST507. La figure 5.1 présente le binaire Al-Cu tel que décrite dans la base FTlite de FactSage qui reprend la description de Saunders [246] avec certaines modifications.

Depuis, des évaluations thermodynamiques ont été proposées par Riani *et al.* [247] et par Witusiewicz *et al.* [248] et plus récemment par Ponweiser *et al.* [153], par Zobac *et al.* [156] et par Liang *et al.* [249]. Des mesures thermodynamiques ont été publiées par Kanibolotsky *et al.* [250]. Des calculs de premier principe ont été effectués par Zhou *et al.* [83].

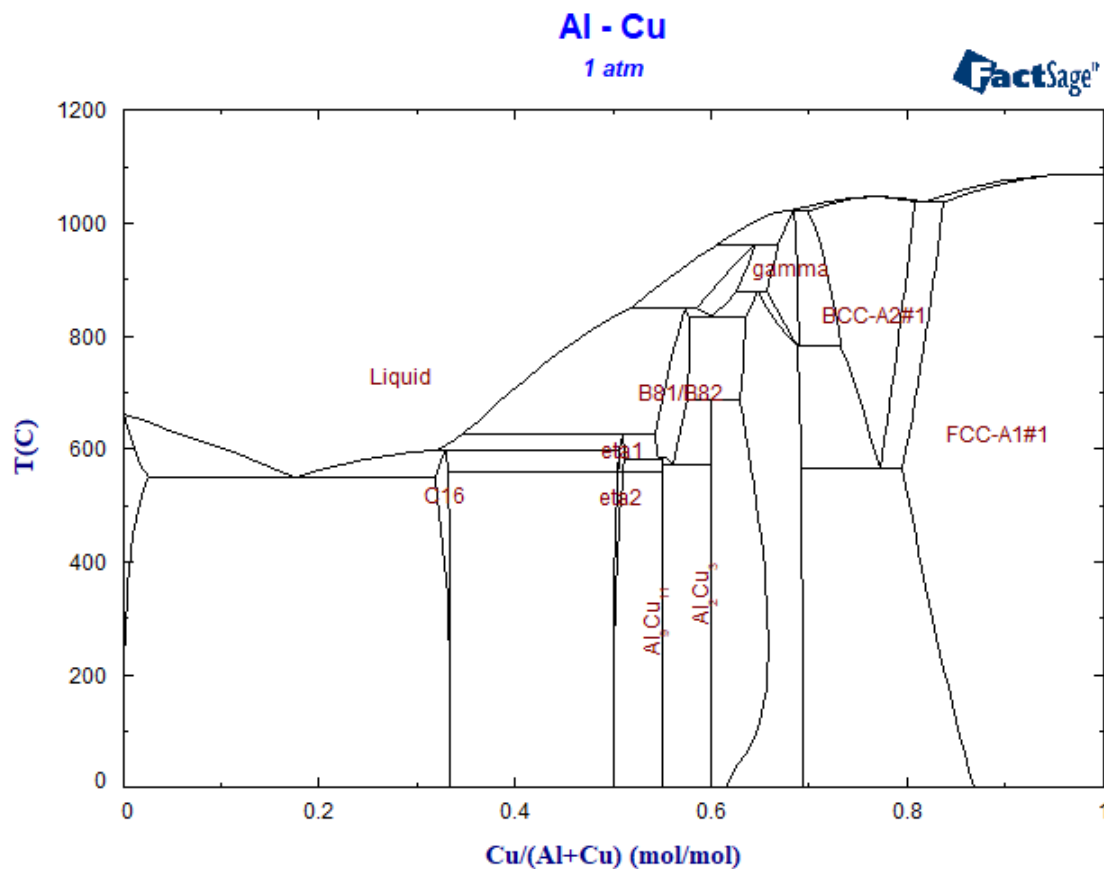


FIGURE 5.1 Diagramme de phases binaire Al-Cu

5.2.2 Système Al-Mg

Le système binaire Al-Mg contient trois phases intermétalliques : la phase β -Al₃Mg₂, la phase ϵ -Al₃₂Mg₂₃ et la phase γ -Al₁₂Mg₁₇. De ces trois phases, la phase β -Al₃Mg₂ est la plus importante aux alliages d'aluminium contenant du magnésium, particulièrement les alliages série 5000, puisqu'elle sature la matrice fcc d'aluminium. Ainsi, le système Al-Mg a été l'objet de nombreuses études. Murray [81] a fait une revue des travaux précédant 1982 et proposé une évaluation du binaire basée sur les données de diagramme de phase. Su *et al.* [82] ont procédé à une investigation des phases intermétalliques du binaire pour les compositions entre 37 à 53 % at. Mg.

TABLEAU 5.8 Phases solides du système binaire Al-Mg

Phase	Domaine	Groupe d'espace	Pearson	Strukturbericht	Prototype
(Al)	0-18.6	Fm3m (225)	cF4	A1	Cu
β	38.5-40.3	Fd3m (140)	cF1832	-	Al45Mg28
ϵ	42	-	-	-	-
γ	45-60.5	I43m	cI58	A12	αMn
(Mg)	69-100	$P6_3/mmc$	hP2	A3	Mg

Différentes descriptions thermodynamiques du système ont été effectuées. Saunders [155] a effectué une évaluation du binaire avec une attention particulière sur la phase liquide, les solutions solides terminales et la phase γ . Comparativement à l'évaluation de Murray [81], le solubilité du Mg dans la phase alpha-Al a été ajustée pour mieux correspondre aux données sur le solvus et le domaine de la phase γ a été modifié complètement. Le travail de Saunders [155] a été repris pour une première itération de la base du COST507 [251]. Cependant, la description avait une représentation erronée des phases intermétalliques. En effet, une phase ζ a été incluse par Saunders [155] mais sa non-existence a été depuis confirmée par Liang P. *et al.* [78, 79]. Une modélisation par Chartrand et Pelton [84] utilise le modèle quasi-chimique modifié pour la phase liquide. Une description en modèle de sous-réseaux pour la phase β a aussi été incluse dans une réévaluation par Chartrand [85]. La figure 5.2 présente la modélisation du système utilisant le modèle quasichimique modifié dans la base de données FTlite de FactSage.

Cette description du système binaire Al-Mg avec un liquide quasichimique a été reprise pour un nombre de descriptions de systèmes d'ordre supérieurs [137, 169].

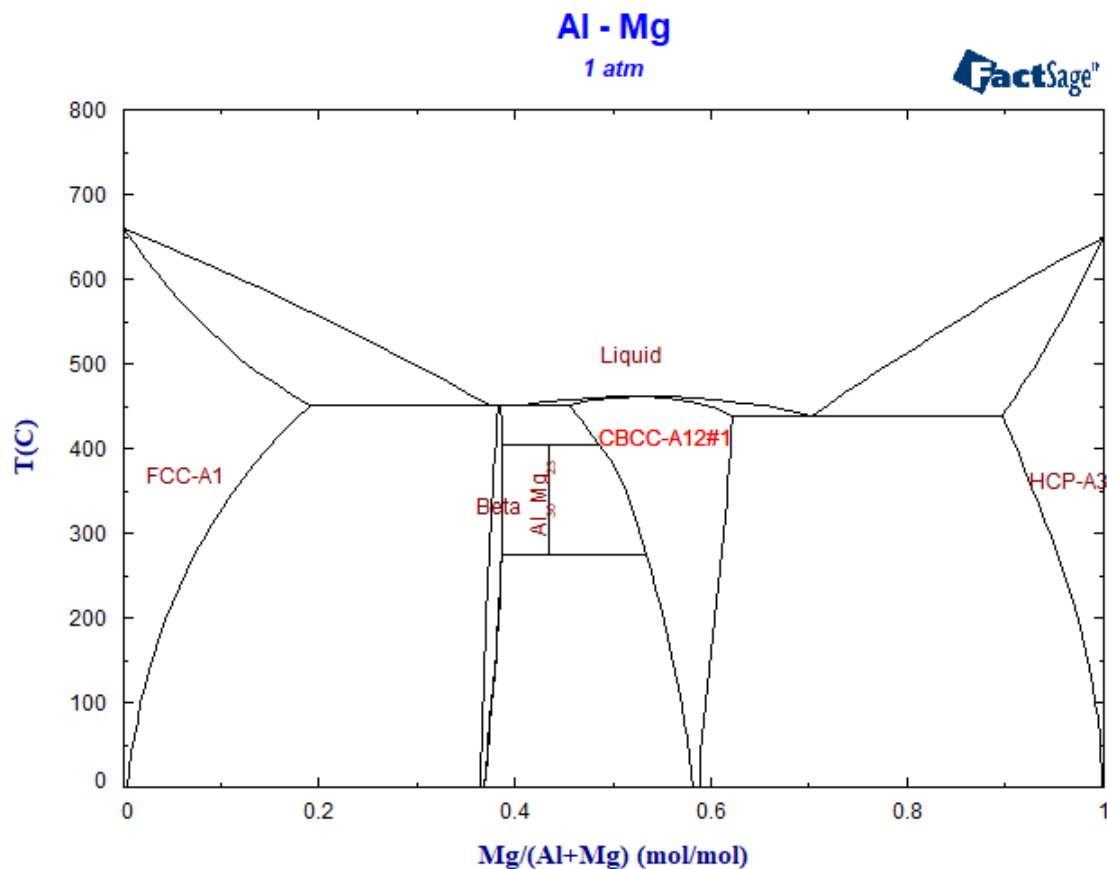


FIGURE 5.2 Diagramme de phases binaire Al-Mg

5.2.3 Système Al-Zn

Le système binaire Al-Zn ne contient aucune phase intermétallique contrairement aux systèmes Al-Cu et Al-Mg. Les trois phases présentes sont la phase liquide, la phase FCC riche en aluminium et la phase HCP riche en zinc. Une lacune de miscibilité est présente au milieu du diagramme sous la phase FCC. Le tableau 5.9 présente les phases présentes. La figure 5.3 présente la description du système selon la base FTlite.

TABLEAU 5.9 Phases solides du système binaire Al-Zn)

Phase	Domaine	Groupe d'espace	Pearson	Strukturbericht	Prototype
(Al)		Fm3m (225)	cF4	A1	Cu
(Mg)		$P6_3/mmc$	hP2	A3	Mg

Une première revue par Hansen et Anderko [252] a établi la présence d'une lacune de miscibilité se fermant à 624.7 K. Les résultats expérimentaux publiés avant 1982 ont été compilés

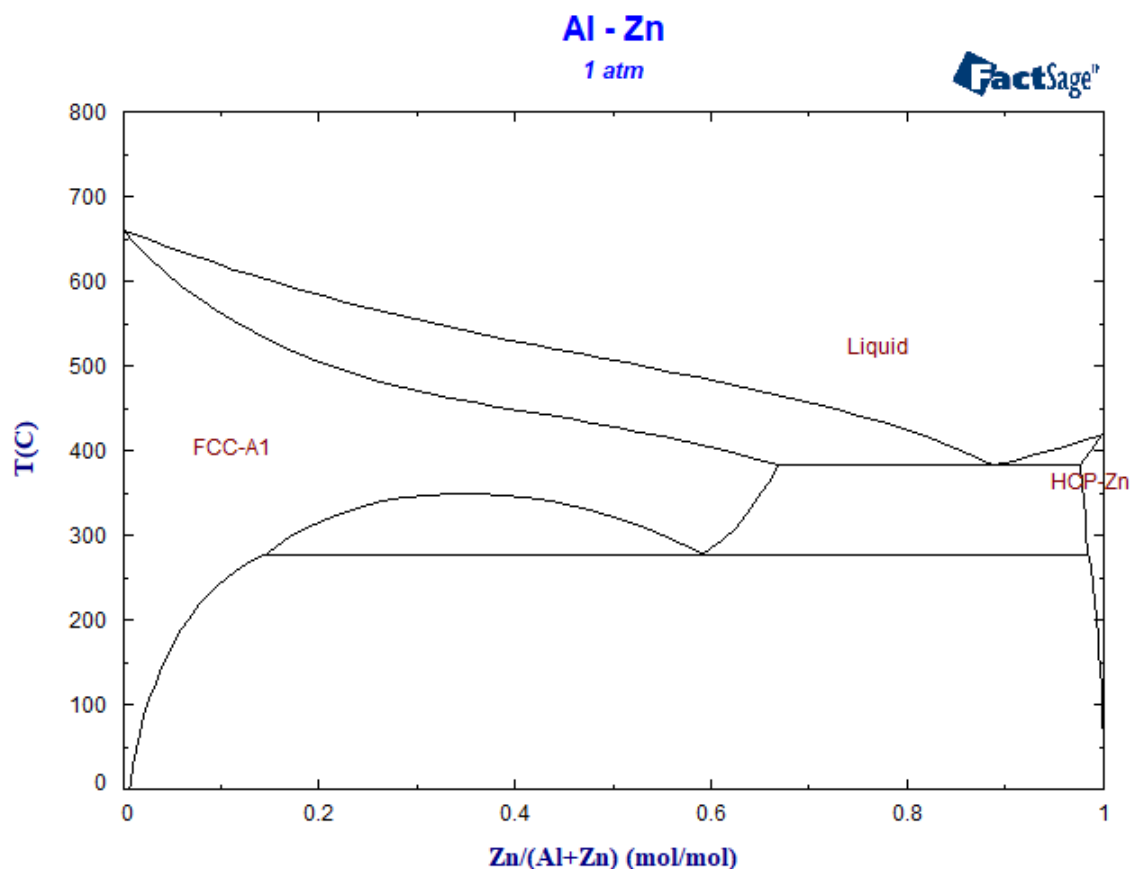


FIGURE 5.3 Diagramme de phases binaire Al-Zn

par Murray [253]. Plusieurs mesures de digramme de phase pour le liquidus, le solidus de la phase fcc, les solvus et le lacune de miscibilité sont présentées. Les paramètres de maille pour les deux phases terminales sont aussi recueillies par Murray [253]. Un travail similaire a été effectué par Okamoto [254]. Plus récemment, Dinsdale *et al.* [255] a publié une revue critique des données thermodynamique du binaire Al-Zn. Les enthalpies et entropies de mélanges à 300 et 380 C ont été déterminées par Hillard *et al.* [256]. Les propriétés thermodynamiques de la phase liquide ont été mesurés à 1000 K par Balanovic *et al.* [257] et à 967 et 1000 K par Debski *et al.* [258]. Wittig et Schoeffl [259] ont évalué les enthalpies de formation de la phase FCC à 330, 370 et 430 C. Des calculs de premier principes ont été effectués par Smirnova *et al.* [260].

Plusieurs auteurs ont produit une description thermodynamique du binaire Al-Zn. Une optimization par Mey et Effenburg [261] et une subséquente réévaluation par Mey [262] ont été repris pour la base du COST507. Chen et Chang [217] ont proposé une optimization correspondant mieux aux données de diagramme de phase comparativement à Mey et Effen-

burg [261]. Une optimisation par Mathon *et al.* [263] a produit un diagramme de phase similaire à celui produit par les auteurs mentionnés précédemment. Holender *et al.* [264] ont porté emphase sur la modélisation du lacune de miscibilité dans leur optimization. Wasiur-Rahman et Medraj [265] ont proposé une description utilisant le modèle quasichimique modifié pour la phase liquide.

CHAPITRE 6 RÉSULTATS

La réalisation des calculs de refroidissement sur des alliages commerciaux ainsi que la revue de la littérature ont mis en évidence la quantité de travail immense à réaliser dans le cadre de ce travail pour améliorer les bases de données thermodynamiques liées aux systèmes métalliques à base d'aluminium par l'utilisation de modèle thermodynamiques plus appropriés. Des choix ont alors dû être réalisés suite à cette revue de la littérature pour compléter ce projet de maîtrise dans les temps. Il a donc été décidé d'affiner les connaissances dans trois axes distincts pour compléter la formation de maîtrise, à savoir 1) la réalisation d'expériences de DSC afin d'évaluer qualitativement les températures de transition liquidus de systèmes connus, 2) l'optimisation thermodynamique de solutions liquides par l'approche CALPHAD et 3) la résolution de la chimie cristalline de solutions solides puis la construction d'un modèle en sous-réseaux de type CEF avec l'utilisation de simulations DFT et d'une approche quasiharmonique pour bâtir les énergies de Gibbs des end-members de cette solution.

6.1 Exploration thermodynamique du système binaire Al-Cu

L'intérêt de l'étude du système binaire Al-Cu est dans la révision de la description de la phase liquide. Une description précise de cette phase liquide est extrêmement importante lors de la modélisation thermodynamique de l'étape de mise en alliage et de solidification. Tel que mentionné dans la revue de littérature, la description standard reprise pour le système Al-Cu est celle de Saunders [155] présentée dans le cadre du projet COST507. En effet, la modélisation de la base de données FTLite est une version modifiée du travail de Saunders [155]. Dans cette description, le modèle de la phase liquide utilisant le *Compound Energy Formalism* a été conservé. Ainsi, la modélisation de la phase liquide du système Al-Cu en utilisant le modèle quasichimique modifié est une amélioration notable afin de mieux décrire l'ordonnancement à courte distance du liquide et ainsi mieux prédire l'effet des interactions Al-Cu dans la solution liquide lorsque plusieurs autres éléments d'alliage sont aussi présents.

6.1.1 Modélisation de la phase liquide

Pour les phases solides du système, la description de Saunders [155] est reprise ainsi que les modifications légères des phases η apportées dans la base de données FTLite. Le tableau 6.1 présente les paramètres optimisés du modèle MQM pour la phase liquide obtenus suite à la modélisation thermodynamique de type CALPHAD réalisée dans ce projet. Les paramètres

de la modélisation de Saunders [155] sont aussi présentés à titre de comparaison. La figure 6.1 présente la description du liquide de ce travail en comparaison avec la base de données FTlite, basée sur la description de Saunders [155], avec les mesures expérimentales de Ponweiser *et al.* [153].

TABLEAU 6.1 Paramètres thermodynamiques de la phase liquide Al-Cu

Phase	Paramètres thermodynamiques (J/mol)	Ref.
Liquide (CEF)	(Al,Cu)(Va)	Saunders [155]
	$L^0_{Al,Cu} = -66622 + 8.1 T$	
	$L^1_{Al,Cu} = 46800 - 90.8 T + 10 T \ln T$	
	$L^2_{Al,Cu} = -2812$	
Liquide (MQM)	(Al,Cu)(Va)	Ce travail
	$Z^{Al}_{Al,Cu} = 6, Z^{Cu}_{Al,Cu} = 4$	
	$\Delta g^{00}_{Al,Cu} = -22200 + 2.7 T$	
	$\Delta g^{10}_{Al,Cu} = -10600 - 0.7 T$	
	$\Delta g^{20}_{Al,Cu} = 6950$	
	$\Delta g^{01}_{Al,Cu} = -4000 + 0.5 T$	
	$\Delta g^{02}_{Al,Cu} = 6700 - 8 T$	

Les mesures de Ponweiser *et al.* [153] sur le liquidus semblent indiquer une surestimation de la température de liquidus pour la région au centre du diagramme. En effet, la description de Saunders [155] surestime de plusieurs dizaines de degrés le liquidus mesuré par Ponweiser *et al.* [153]. La présente description n'est pas parvenue à reproduire les données de Ponweiser *et al.* [153] mais possède un liquidus se rapprochant de ces valeurs. Le côté riche en cuivre est similaire à la description de FTlite. Cependant, l'intérêt de la modélisation est surtout du côté riche en aluminium. Ponweiser *et al.* [153] ont seulement fait des mesures à trois compositions dans le côté riche en aluminium. Il a alors été nécessaire de reprendre les mesures expérimentales compilées par Murray [241] pour évaluer la pente du liquidus dans cette région. En plus, des mesures de calorimétrie ont aussi été effectuées dans le présent travail afin de fournir quelques données supplémentaires dans la portion riche en Al de ce diagramme de phases et ainsi mieux apprécier l'amplitude de l'erreur pouvant découler de ce genre de mesure. La figure 6.2 présente la description du liquide de ce travail en comparaison avec la base de données FTlite du côté riche en aluminium. Les symboles de couleur bleu montrent les résultats de l'analyse DTA réalisée pour ce projet de maîtrise.

Dans cette région, la description de Saunders [155] est en accord avec les données compilées par Murray [241] et les mesures de Ponweiser *et al.* [153]. Les mesures expérimentales obtenues dans le cadre de ce travail indiquent des températures de liquidus significativement inférieures aux mesures expérimentales précédentes. L'analyse de ces mesures est effectuée

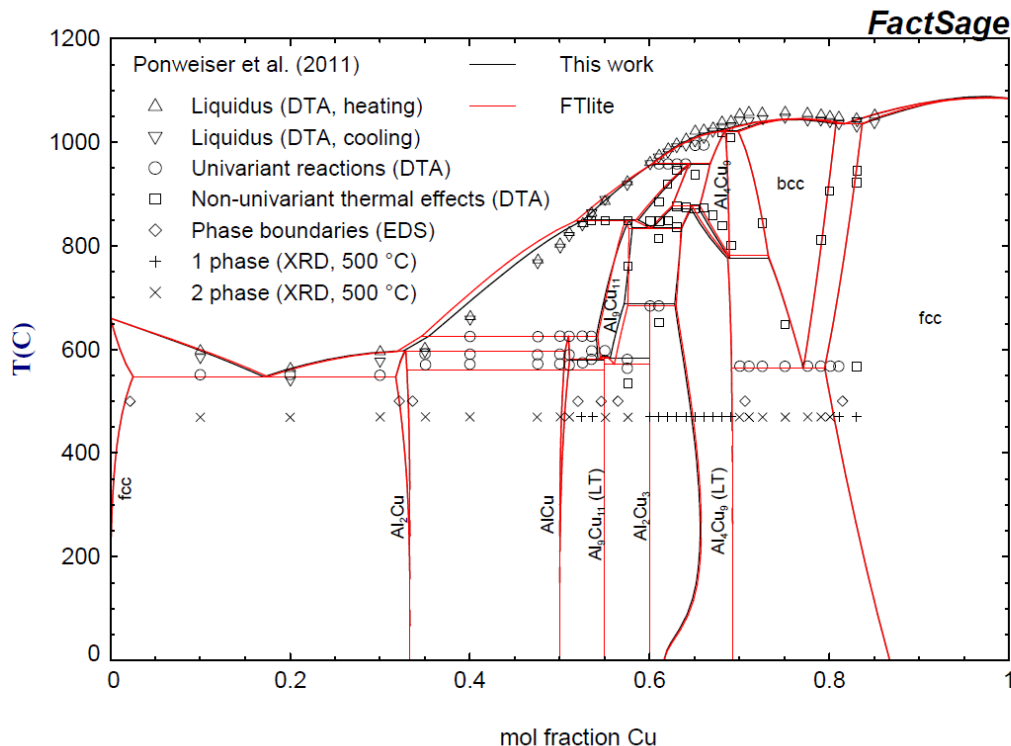


FIGURE 6.1 Diagramme de phases du système binaire Al-Cu calculé à partir de la base de données FTlite et en utilisant la nouvelle optimisation thermodynamique de la phase liquide obtenue dans ce travail.

dans la section suivante. Le liquidus a donc été modélisé en apportant plus d'importance aux mesures revues par Murray [241] mais en tenant compte de la divergence des mesures de ce travail. Ainsi, le point eutectique Liquide = fcc + Al_2Cu de l'optimisation de ce travail a été déplacé légèrement vers le côté riche en aluminium (dans la gamme de mesure de composition rapportée par Murray [241]). En effet, la température eutectique de la base de données FTlite est à une composition de 17.48 % at. Cu et une température de 820.7 K alors que l'eutectique de ce travail est à une composition de 17.05 % at. Cu et une température de 820.4 K. Les mesures de plusieurs auteurs pour l'enthalpie de mélange du liquide sur le domaine de composition complet ont été rapportées par Murray [241]. La figure 6.3 présente ces mesures et les courbes d'enthalpie de mélange du liquide de la base de données FTlite et de la présente modélisation.

Pour l'optimisation thermodynamique du liquide décrit par le modèle quasichimique modifié, des valeurs de $Z_{\text{Cu}} = 6$ et $Z_{\text{Al}} = 4$ ont été utilisées. Ce choix est justifié par l'apparence du

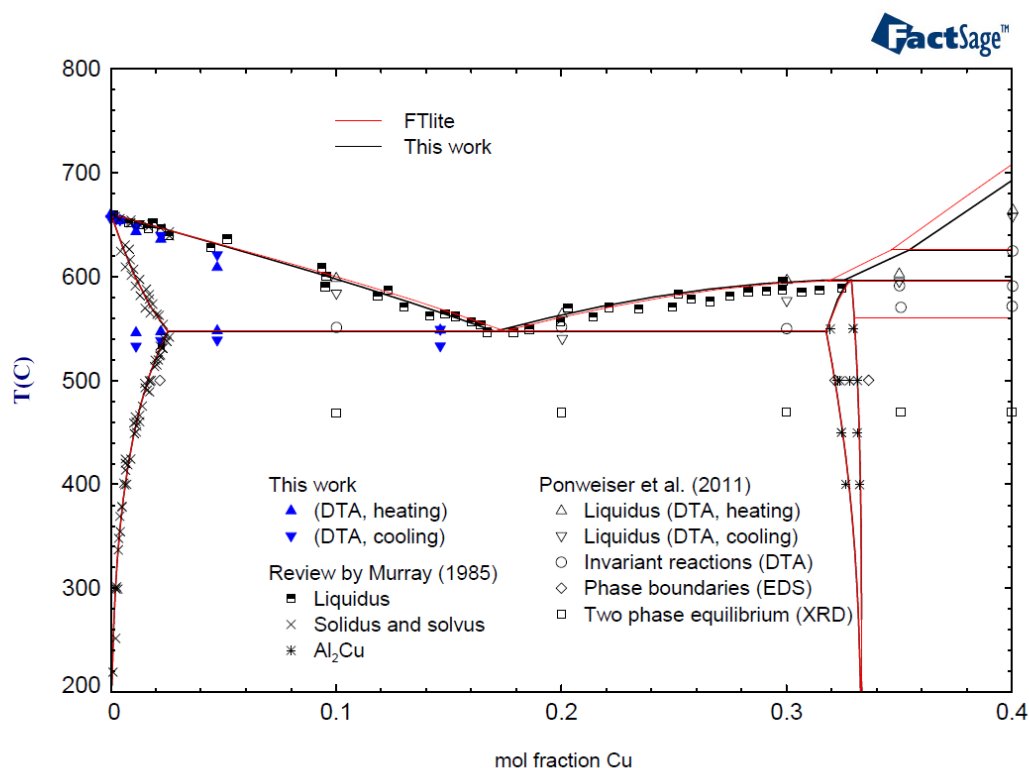


FIGURE 6.2 Diagramme de phases du système binaire Al-Cu, du côté riche en aluminium (Mesures DTA, 5 K/min)

minimum d'enthalpie de mélange autour de la composition 60% at.. À noter que des valeurs de $Z_{Cu} = 6$ et $Z_{Al} = 3$ ont aussi été considérées au cours du processus d'optimisation. Cependant les valeurs précédentes ont été jugées plus adéquates pour bien reproduire l'ensemble des données thermodynamiques disponibles pour cette phase. La courbe d'enthalpie de mélange de la présente optimisation suit la courbe de la modélisation de FTlite dans le côté riche en aluminium. La différence entre les deux optimisations est au niveau du côté riche en cuivre. En effet, peu de points expérimentaux sont présents du côté riche en cuivre comparativement au côté riche en aluminium. La modélisation de la base FTlite propose une enthalpie de mélange plus importante que la présente modélisation. Cependant, les deux courbes sont tout de même en accord avec le peu de données disponibles dans cette région du diagramme.

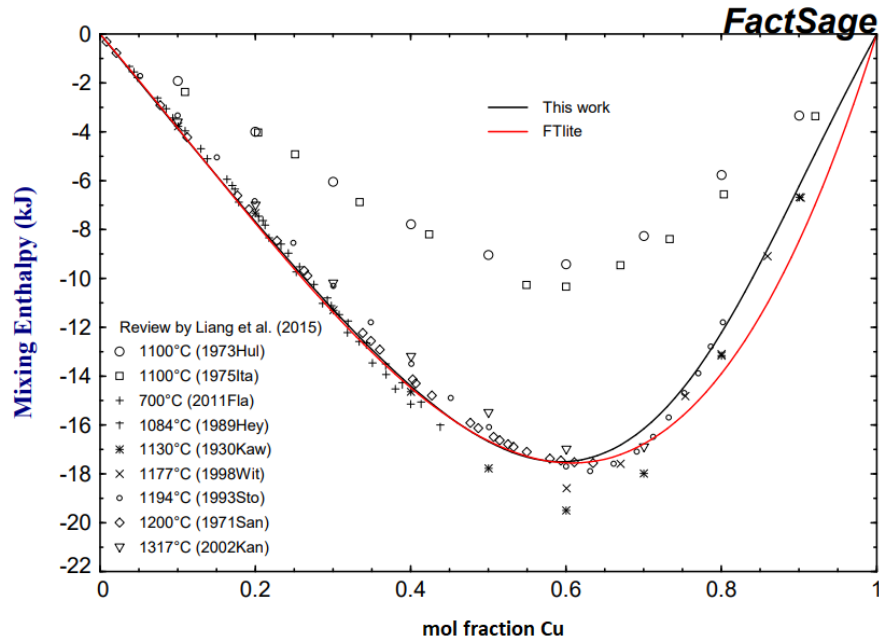


FIGURE 6.3 Enthalpie de mélange du liquide Al-Cu à une température de 1200 °C (refs. : Al(l) et Cu(l))

6.1.2 Mesures expérimentales par DTA du liquidus dans la zone riche en aluminium

Tel qu'expliqué dans la section précédente, les mesures de liquidus compilées par Murray [241] ont été utilisées pour ce travail. Cependant, plusieurs de ces mesures datent du début du 20^e siècle et peu de mesures plus récentes sont disponibles dans une région aussi importante pour les alliages d'aluminium. Plus récemment, Ponweiser *et al* [153] ont fait des mesures dans cette région mais seulement à trois compositions avec teneur en cuivre inférieures à la composition de la phase Al_2Cu et une seule avec teneur en cuivre inférieure à l'eutectique. De plus, ces mesures s'écartent des mesures compilées par Murray [241]. Ainsi, des mesures de DSC ont été effectuées dans ce travail pour évaluer les transitions de phase du côté riche en aluminium. Des échantillons ont alors été préparés en utilisant des poudres d'aluminium et de cuivre pures à 99.999% dans un mini-four à arc électrique *Arc Melter MAM-1* qui nous a gracieusement été prêté par Hydro-Québec. Aucun traitement subséquent n'a été appliqué à ces échantillons. Il est important de noter qu'il n'est pas possible de bien contrôler la température de l'échantillon

pendant la synthèse avec cette méthode. Ceci implique qu'il est possible de partiellement volatiliser certains éléments et ainsi changer légèrement la composition globale de l'échantillon pendant la synthèse.

Les échantillons ainsi obtenus couvrent plusieurs compositions entre l'aluminium pur et le point eutectique $L = \text{fcc} + \text{Al}_2\text{Cu}$. Chaque échantillon a été soumis à quatre cycles de chauffe et refroidissement dans un intervalle de température de 300 à 800 °C à un taux de 5 °C/min avec un débit d'argon de 15 ml/min. La calibration de la machine DSC a été effectuée avec des standards d'aluminium, de plomb, d'étain et de zinc. Le tableau 6.2 présente les compositions de chaque échantillon ainsi que la moyenne des températures de transition observées pour les quatre cycles de chauffe et de refroidissement. Les figures 6.4 et 6.5 présentent les courbes de DSC pour la chauffe et le refroidissement respectivement pour l'un des essais. La température rapportée correspond aux températures de *onset* des signaux en chauffe et refroidissement. Le *onset* a été déterminé en utilisant la pente la plus élevée du signal.

TABLEAU 6.2 Mesures de températures de liquidus par calorimétrie

Composition Cu		En chauffe (°C)		En refroidissement (°C)	
% masse	% mol	Transition 1	Transition 2	Transition 1	Transition 2
0	0	661	-	655	-
0.575	0.245	656	-	655	-
0.952	0.407	654	-	654	-
2.60	1.12	644	546	647	533
5.07	2.22	636	547	639	538
10.5	4.72	609	548	621	538
28.7	14.6	-	549	549	533

Les mesures calorimétriques en refroidissement ne sont généralement pas utilisées pour la détermination des températures de transition pour des raisons de surfusion bien connues. Ces mesures obtenues sont tout de même présentées dans ce travail pour bien apprécier ce phénomène. Dans cette région du diagramme de phases, les transitions attendues sont le liquidus et le solidus de la matrice CFC d'aluminium ainsi que l'eutectique faisant intervenir la phase Al_2Cu . La transition eutectique est observée aux compositions mesurées commençant à 2.5 % massique de cuivre et les températures de transitions sont présentées dans le Tableau 6.2 dans les colonnes intitulées *Transition 2* pour la chauffe et le refroidissement. La température rapportée dans la littérature est de 548.2 °C et les mesures obtenues en chauffe dans ce travail concordent avec cette valeur. Les mesures en refroidissement sont plus de 10 °C sous la température mesurée en chauffe. Les mesures de liquidus correspondent à la colonne *Transition 1* du Tableau 6.2. Tout d'abord, la mesure de la température de fusion de l'aluminium pur a une température mesurée moyenne de 661 °C en chauffe comparativement

à un point de fusion de l'aluminium pur rapporté à 660.3 °C. Cette bonne précision était attendue puisqu'un étalon d'aluminium pur a été utilisé pour calibrer la sonde DTA de l'appareil de DSC. La mesure suivante à 0.5 % massique de cuivre à 655.948 °C est plus difficile à interpréter. Il s'agit d'une baisse d'environ 5 °C avec un ajout très minime de cuivre. En effet, les mesures de liquidus en teneur croissante de cuivre suivent cette tendance de sous-estimation du liquidus par rapport aux mesures expérimentales compilées par Murray [241]. La différence entre les résultats obtenus dans ce travail et les mesures expérimentales de la littérature pourrait être expliquée par la méthode de préparation des échantillons. En effet, il est supposé que l'alliage est homogène et que la composition de l'alliage analysé par DSC correspond à la composition nominale. Une analyse chimique systématique de la composition chimique de ces échantillons est présentement en cours. Cependant, il est envisageable que la fusion dans un four à arc électrique à haute température ait mené à une vaporisation de l'aluminium et produit un alliage plus riche en cuivre que la composition nominale. Les compositions réelles seraient ainsi déplacées vers le côté riche en cuivre et correspondraient mieux à la littérature. À la lumière des résultats obtenus, l'objectif de mesurer qualitativement le liquidus n'a pas pu être atteint. Une analyse chimique des échantillons aurait été nécessaire pour avoir la composition réelle de ceux-ci.

Les échantillons synthétisés sont encore disponibles et il sera donc possible de procéder à une caractérisation plus poussée prochainement. À noter que ce travail se veut un point de démarrage d'une campagne expérimentale plus vaste permettant de mesurer les lignes de liquidus pour l'ensemble des systèmes binaires contenant de l'aluminium et les divers éléments d'alliage d'importance.

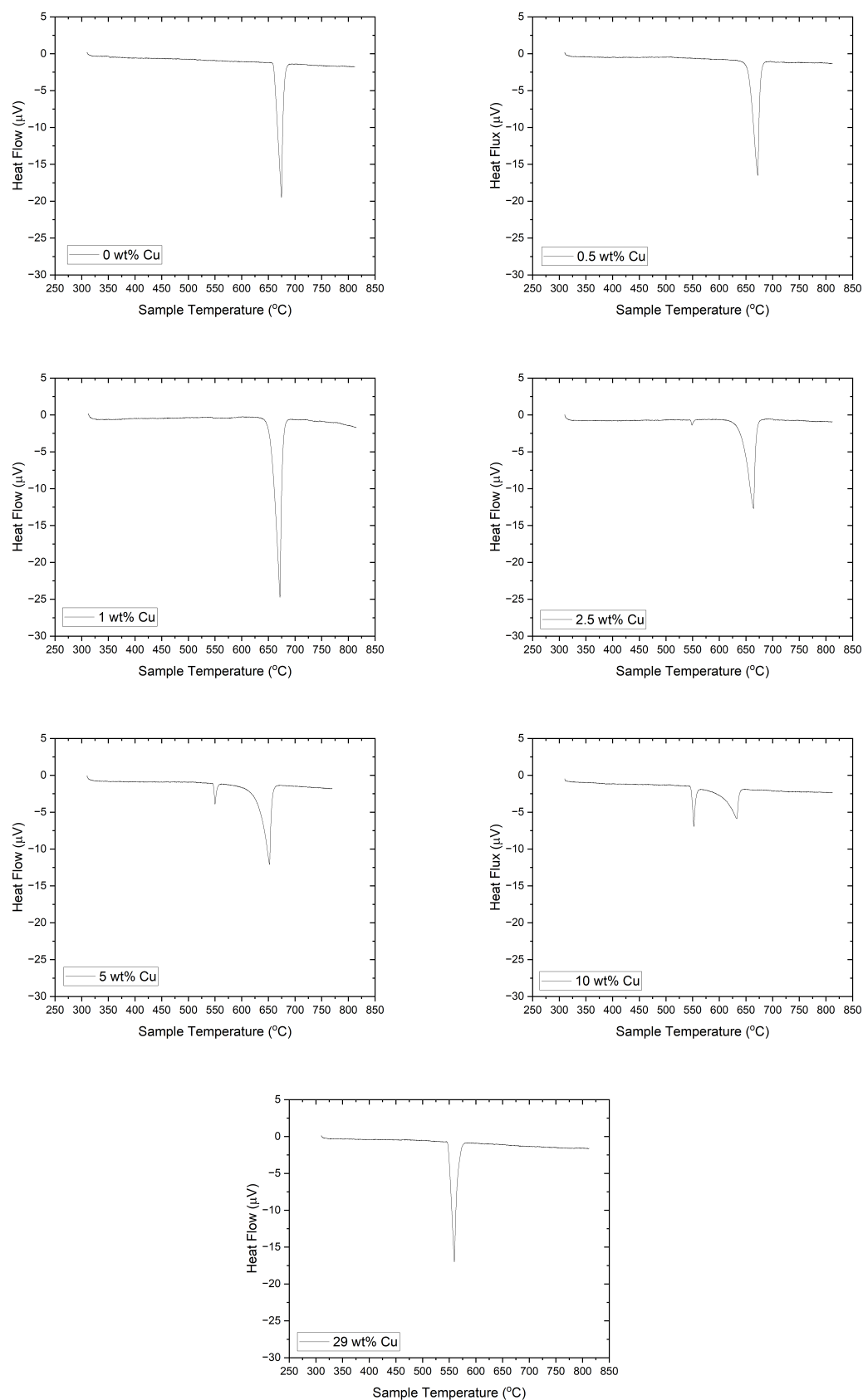


FIGURE 6.4 Mesures de DSC en chauffe d'échantillons binaires Al-Cu contenant 0 à 29 % massique de cuivre à un taux de chauffe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et un débit d'argon de 15 ml/min)

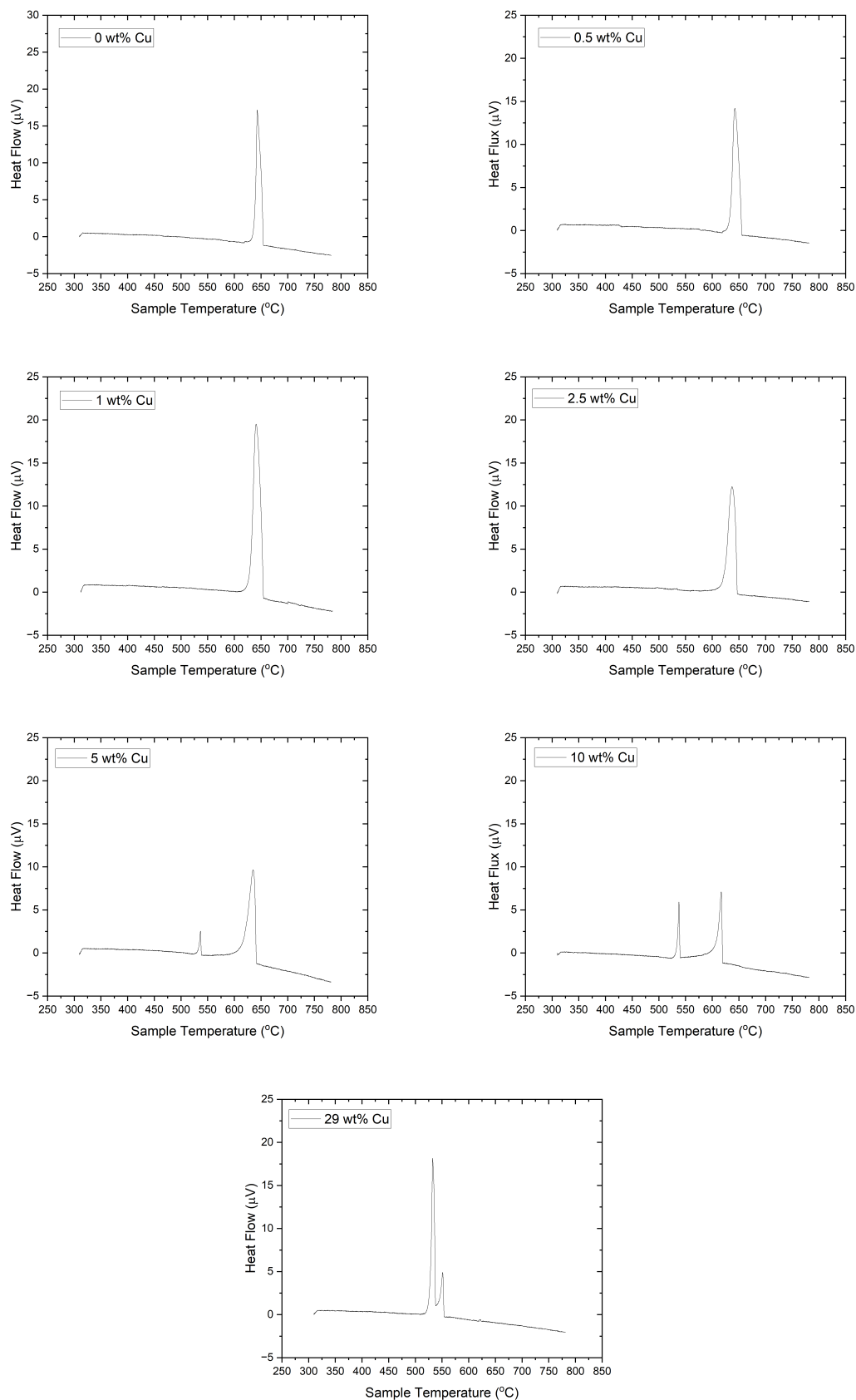


FIGURE 6.5 Mesures de DSC en refroidissement d'échantillons binaires Al-Cu contenant 0 à 29 % massique de cuivre à un taux de refroidissement de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et un débit d'argon de 15 ml/min

6.2 Phase T-(Al,Cu,Zn)₄₉Mg₃₂

La deuxième contribution d'importance de ce travail consiste à appliquer l'analyse de la chimie cristalline telle que développée dans notre groupe de recherche pour l'étude de la phase T-(Al,Cu,Zn)₄₉Mg₃₂. Cette phase est présente dans les systèmes ternaires Al-Cu-Mg et Al-Mg-Zn ; elle est donc importante pour les systèmes thermodynamiques étudiées dans ce projet. La phase T-(Al,Cu,Zn)₄₉Mg₃₂ est décrite actuellement dans la base de données FTlite avec le modèle : (Mg)₂₆(Al,Mg)₆(Al,Cu,Mg,Zn)₁₂(Al,Zn)₃₆(Al)₁. Ce modèle de sous-réseaux a été élaboré suivant des hypothèses sur la chimie cristalline de phase telles que posées par Liang P. *et al.* [79] pour un modèle similaire afin de correspondre au domaine de composition de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ dans le système ternaire Al-Mg-Zn. Cependant, des études sur la structure de la phase révèlent certaines failles de ce modèle. Ainsi, il a été décidé de revoir le modèle de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ dans le cadre de ce travail. À noter que cette contribution scientifique est originale et sera présentée sous la forme d'un article scientifique prochainement.

6.2.1 Cristallographie de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂

Le dernier sous-réseau du modèle décrit à la section 6.2 contient des atomes d'aluminium uniquement. Ce sous-réseau correspond en fait au site central de multiplicité 2a identifié par Bergman *et al.* [200, 201]. Des études plus récentes [207, 208] indiquent que ce site est vacant et qu'il ne devrait donc pas être pris en compte en toute rigueur dans la description thermodynamique de cette solution. L'impact d'un site de multiplicité 2a est mineur dans une structure de 162 atomes mais il demeure tout de même important de refléter l'occupation réelle des sites de la structure. Ainsi, le site 2a n'est pas tenu en compte dans l'analyse de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ de ce travail.

Les études cristallographiques ont aussi déterminé une faible occupation du zinc dans un des sites de magnésium de multiplicité 12e. Cette substitution n'est pas considérée dans le modèle de l'ancienne base de données ou dans le modèle plus simple de Liang P. *et al.* [79]. Cependant, ces modèles thermodynamiques supposent une substitution possible d'aluminium sur ce site pour arriver à couvrir le domaine d'homogénéité de la phase dans le système ternaire Al-Mg-Zn en-dessous de 40 %at. Mg. La justification repose sur le plus faible nombre de coordination de ce site comparativement aux autres sites de magnésium. En effet, selon Bergman *et al.* [200, 201] ce site aurait une coordination de 14 contre des coordinations de 12 pour les sites mixtes et de 15 et 16 pour les autres sites de magnésium. Afin de couvrir le domaine de stabilité de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂, ce raisonnement est aussi accepté pour ce

travail. Les études plus récentes ne donnent aucune information sur la présence ou l'absence de l'aluminium sur ce site.

Le modèle de l'ancienne base de données et de Liang P. *et al.* [79] ajoute aussi une substitution en magnésium sur les sites mixtes d'aluminium et de zinc. Une telle substitution n'a pas été confirmée par les études cristallographiques précédentes. Cependant, les descriptions de diagrammes de phases ternaires Al-Mg-Zn identifient que la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ s'étend à des compositions en magnésium légèrement supérieures à 40 % at. La modélisation d'un tel domaine d'homogénéité serait alors impossible sans la substitution du magnésium sur au moins un des sites mixtes. Ainsi, malgré l'absence de preuve cristallographique, cette substitution doit être considérée dans le modèle final de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂. Pour les calculs DFT, cette substitution a été négligée considérant la probablement faible occupation requise pour atteindre les limites du domaine d'homogénéité et afin de réduire le nombre total de *end-members* du modèle CEF à paramétrer.

Le modèle évalué est alors le suivant : (Al,Zn)₂₄(Al,Zn)₂₄(Al,Zn)₄₈(Al,Mg,Zn)₁₂(Mg)₅₂. Cette solution solide représentée par 5 sous-réseaux génère un total de 24 configurations à étudier pour le ternaire Al-Mg-Zn. Le tableau 6.3 présente l'organisation des sites par rapport à la notation de Bergman *et al.* [200, 201]. La figure 6.6 présente la distribution des 24 configurations dans le ternaire Al-Mg-Zn (symboles sur la figure) superposée à la modélisation thermodynamique de la section isotherme du système Al-Mg-Zn à 633 K calculée à partir de la base de données FTlite du logiciel FactSage.

TABLEAU 6.3 Modèle de sous-réseaux de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂

Site	Multiplicité	Occupation	Sous-Réseau	Multiplicité	Éléments
Al (1)	2(a)	(0.80 Al)	-	-	-
Zn (1)	24(g)	0.17 Al; 0.83 Zn	Zn (1)	24	Al,Zn
Zn (2)	24(g)	0.56 Al; 0.44 Zn	Zn (2)	24	Al,Zn
Zn (3)	48(h)	0.52 Al; 0.48 Zn	Zn (3)	48	Al,Zn
Mg (1)	12(e)	Mg	Mg (1)	12	Al,Mg,Zn
Mg (2)	12(e)	Mg	Mg (2)	52	Mg
Mg (3)	16(f)	Mg	...	...	...
Mg (4)	24(g)	Mg	...	...	...

6.2.2 Calculs DFT à 0 K

Tel que représenté sur la figure 6.6, les *end-members* du modèle CEF dont l'énergie standard de Gibbs doit être évaluée sont distribués dans le système ternaire Al-Mg-Zn le long des compositions constantes de 32.5 et 40 % at. Mg respectivement. Ainsi, il est possible d'étudier

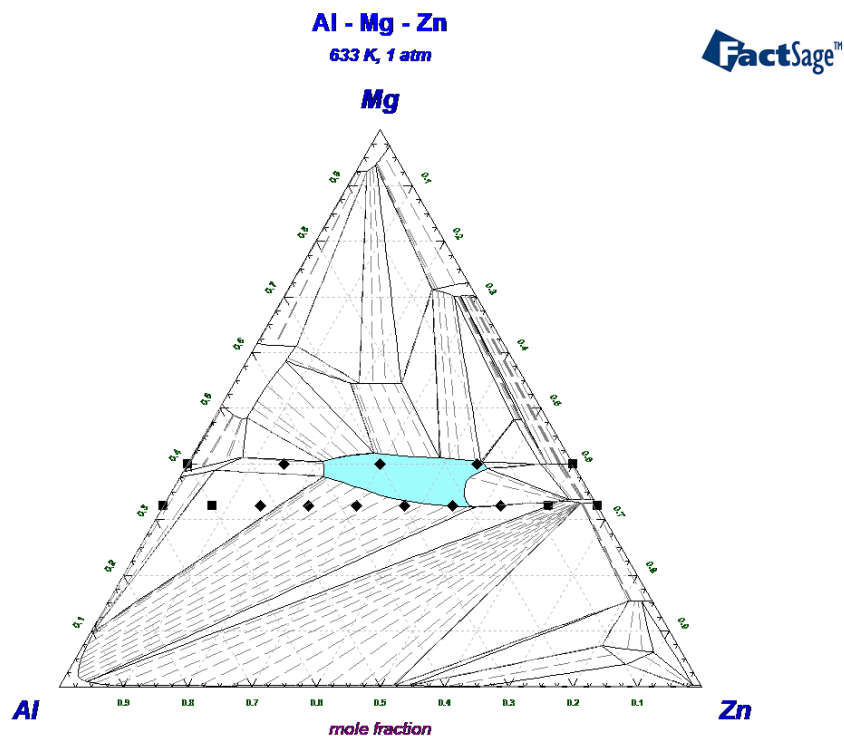


FIGURE 6.6 End-members considérés pour les calculs sur la phase $T-(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$

la phase sous la perspective de deux solutions solides complètes alignées sur ces compositions. Les énergies internes totales de tous les *end-members* ont été calculées par DFT en utilisant le code VASP [47, 48]. Une explication plus précise de la méthodologie est disponible dans les publications de Paul Lafaye [266–269].

En utilisant les énergies internes des éléments purs dans leur état stable ainsi que les énergies totales pour chaque *end-member*, il est possible de déterminer leur enthalpie de formation respective qui constitue un paramètre clé pour leur description énergétique. Le tableau 6.4 présente les énergies totales et les enthalpies de formation des *end-members* de cette solution solide. Song *et al.* [209] avaient déterminé des enthalpies de formation allant de -9.728 à -5.319 kJ/mol-at. pour les compositions $\text{Al}_{13}\text{Zn}_{36}\text{Mg}_{32}$ et $\text{Al}_{25}\text{Zn}_{24}\text{Mg}_{32}$ respectivement. Ces compositions correspondent approximativement aux *end-members* #18 et #21 pour $\text{Al}_{13}\text{Zn}_{36}\text{Mg}_{32}$ et aux *end-members* #12 et #15 pour $\text{Al}_{25}\text{Zn}_{24}\text{Mg}_{32}$. Il y a une légère différence entre les valeurs calculées dans ce travail et celles rapportées par Song *et al.* [209]. D'un point de vue qualitatif, la progression de l'enthalpie de formation vers des valeurs plus négatives en

fonction de l'ajout de zinc est clairement visible.

TABLEAU 6.4 Énergie totale calculée par DFT et enthalpie de formation des *end-members* de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂

End-member #	Zn (1) 24	Zn (2) 24	Zn (3) 48	Mg (1) 12	Mg (2) 52	Etot (eV)	dHf (kJ/mol-at.)
1	Al	Al	Al	Al	Mg	-483.791	-0.513
2	Al	Al	Al	Zn	Mg	-452.554	-0.772
3	Al	Al	Al	Mg	Mg	-458.932	-1.736
4	Al	Zn	Al	Al	Mg	-425.148	-3.342
5	Al	Zn	Al	Zn	Mg	-394.576	-4.002
6	Al	Zn	Al	Mg	Mg	-400.924	-4.947
7	Zn	Al	Al	Al	Mg	-426.339	-4.060
8	Zn	Al	Al	Zn	Mg	-395.204	-4.381
9	Zn	Al	Al	Mg	Mg	-401.466	-5.274
10	Al	Al	Zn	Al	Mg	-365.684	-5.675
11	Al	Al	Zn	Zn	Mg	-335.353	-6.481
12	Al	Al	Zn	Mg	Mg	-341.030	-7.021
13	Zn	Zn	Al	Al	Mg	-367.541	-6.795
14	Zn	Zn	Al	Zn	Mg	-337.386	-7.707
15	Zn	Zn	Al	Mg	Mg	-342.994	-8.206
16	Al	Zn	Zn	Al	Mg	-307.015	-8.488
17	Al	Zn	Zn	Zn	Mg	-276.453	-9.154
18	Al	Zn	Zn	Mg	Mg	-281.326	-9.210
19	Zn	Al	Zn	Al	Mg	-309.827	-10.184
20	Zn	Al	Zn	Zn	Mg	-279.741	-11.137
21	Zn	Al	Zn	Mg	Mg	-284.402	-11.065
22	Zn	Zn	Zn	Al	Mg	-249.915	-12.247
23	Zn	Zn	Zn	Zn	Mg	-218.580	-12.447
24	Zn	Zn	Zn	Mg	Mg	-222.988	-12.223

L'enthalpie de mélange pour cette solution solide a donc été calculée (à deux compositions constantes en Mg) en posant comme référence les *end-members* dont les sites sont complètement occupés par de l'aluminium ou du zinc. Pour 32.5 % at. Mg, cela correspond aux *end-members* #1 et #23. Pour 40 % at. Mg, cela correspond aux *end-members* #3 et #24. L'enthalpie de mélange est ainsi la différence d'enthalpie entre la moyenne pondérée des enthalpies de formation de ces références et l'enthalpie de formation de chaque *end-member* présent le long de cette ligne de composition. Les figures 6.7 et 6.8 présentent les enthalpies de mélange des *end-members* en fonction de la composition en zinc. Une telle représentation permet l'identification de la ligne de stabilité à 0 K (ou *ground state*) correspondant aux *end-members* stables à 0 K. De cette ligne de stabilité, il est possible de tirer des premières

conclusions sur la préférence de l'aluminium et du zinc quant à l'occupation des divers sites de la phase $T-(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$.

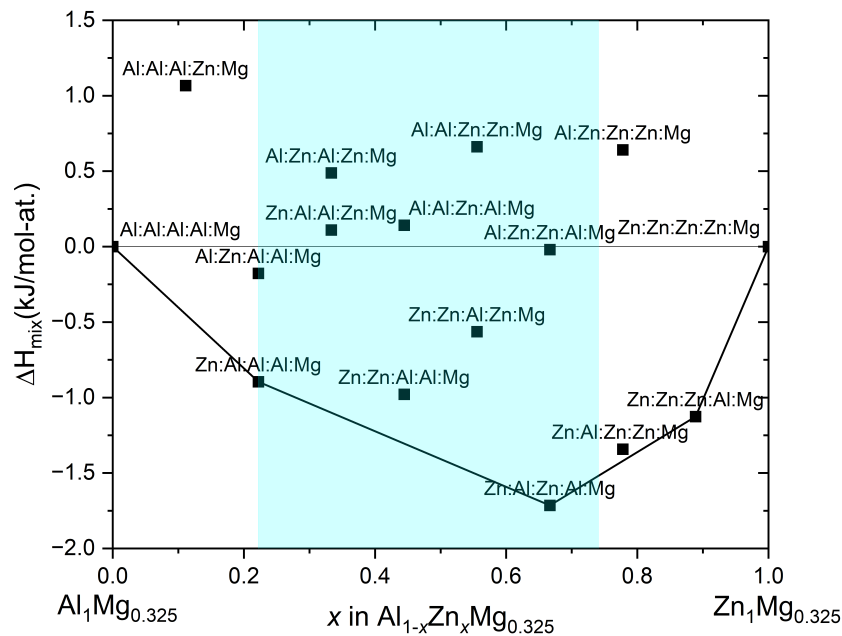


FIGURE 6.7 Enthalpie de mélange de la solution solide $T-(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$ à 0 K évaluée par DFT pour $X_{\text{Mg}}=0.325$ (at.). La zone colorée représente une approximation des limites de composition de la phase

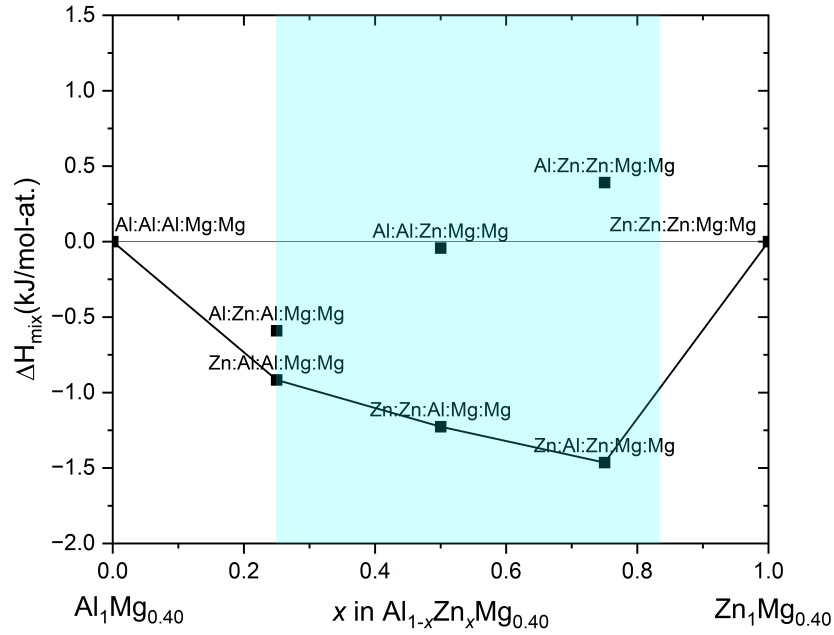


FIGURE 6.8 Enthalpie de mélange de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ à 0 K évaluée par DFT pour $X_{Mg}=0.40$ (at.). La zone colorée représente une approximation des limites de composition de la phase

À 32.5 % at. Mg (figure 6.7), la ligne de stabilité à 0 K passe par trois end-members intermédiaires. Ces trois configurations indiquent un ordonnancement préférentiel clair pour l'aluminium et le zinc. L'ordre de substitution du zinc est Zn (1), Zn (3), Zn (2) et Mg (1). Naturellement, cet ordre de préférence est inversé pour l'aluminium. La préférence du site Zn (1) pour le zinc est un phénomène aussi observé dans les études cristallographiques de Bergman *et al.* [200, 201], Sun *et al.* [207] et Montagné et Tillard [208]. Deux configurations sont légèrement au dessus de la ligne de stabilité à 0 K. Très proche de la ligne de stabilité, le *end-member* Zn:Al:Zn:Zn:Mg indique que la substitution du zinc sur le site Mg (1) est plus favorable à haute teneur en zinc. La substitution du zinc sur le site Zn (2) préférentiellement au site Zn (3) à une composition approchant la composition équimolaire est aussi suggérée par la stabilité de la configuration Zn:Zn:Al:Al:Mg.

À 40 % at. Mg (figure 6.8), la courbe de stabilité à 0 K passe aussi par trois *end-members* intermédiaires. Contrairement à la ligne de stabilité à 32.5 % at. Mg, l'ordre de préférence d'occupation de sites n'est pas aussi claire. Les préférences du zinc pour le site Zn (1) et de l'aluminium pour le site Zn (2) sont encore observées. Cependant, la configuration Zn:Zn:Al:Mg:Mg a une enthalpie de formation juste assez négative pour être stable à 0 K. Il

est intéressant de noter que ce site est équivalent à la configuration Zn:Zn:Al:Al:Mg identifiée à 32.5 % at. Mg avec une substitution de magnésium sur le site Mg (1). La stabilité de ce site indique ainsi une préférence locale du zinc pour le site Zn (2) à faible composition de zinc. En effet, la différence d'enthalpie de mélange est inférieure à 0.5 kJ/mol-at. pour les configurations Zn:Al:Al:Mg:Mg et Al:Zn:Al:Mg:Mg.

6.2.3 Occupation des sites cristallographiques

Puisque les calculs DFT sont effectués à 0 K, l'ordonnancement des sites est à son maximum. Les courbes d'occupation à plus haute température ont donc été évaluées pour ce travail à partir des énergies calculées pour chaque configuration. La contribution de chaque site à l'entropie configurationnelle de mélange a été calculée à partir ces taux d'occupation. En effet, le comportement d'occupation du zinc et de l'aluminium dans les sites mixtes est important pour déterminer si la séparation et/ou combinaison de ces sites est justifiable. Les figures 6.9, 6.10 et 6.11 présentent l'occupation des sites par le zinc à une composition de 32.5 % at. Mg à 300, 633 et 800 K.

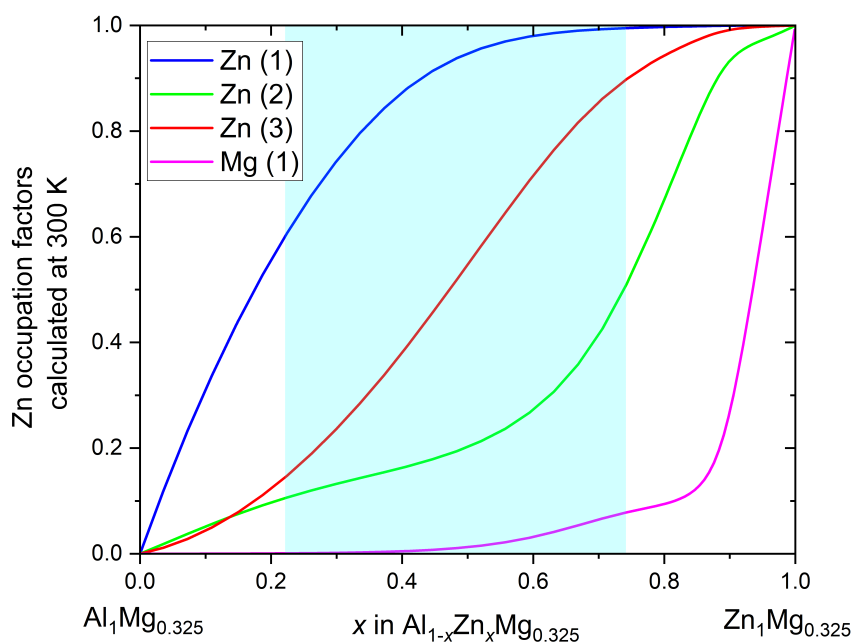


FIGURE 6.9 Occupation des sites à 300 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂(32.5%at.Mg)

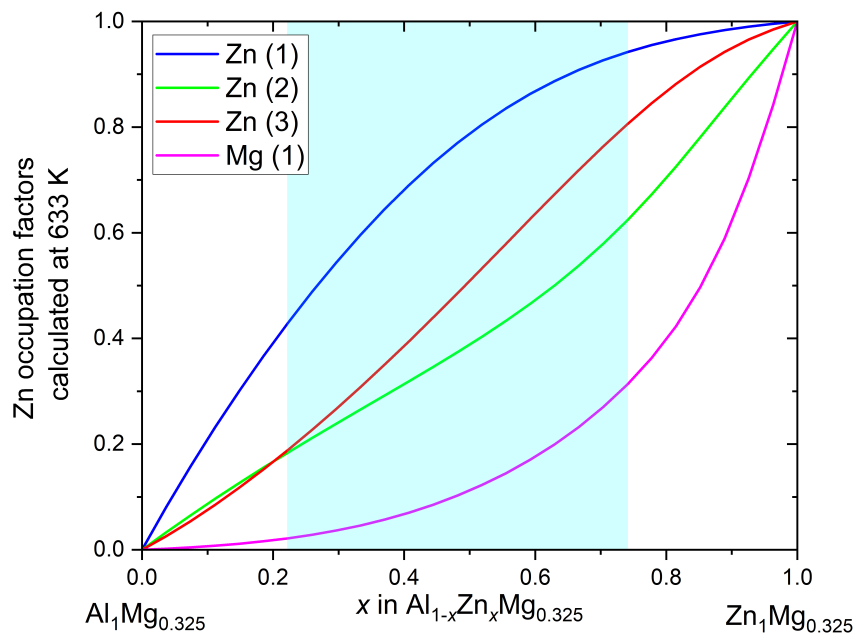


FIGURE 6.10 Occupation des sites à 633 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂(32.5%at.Mg)

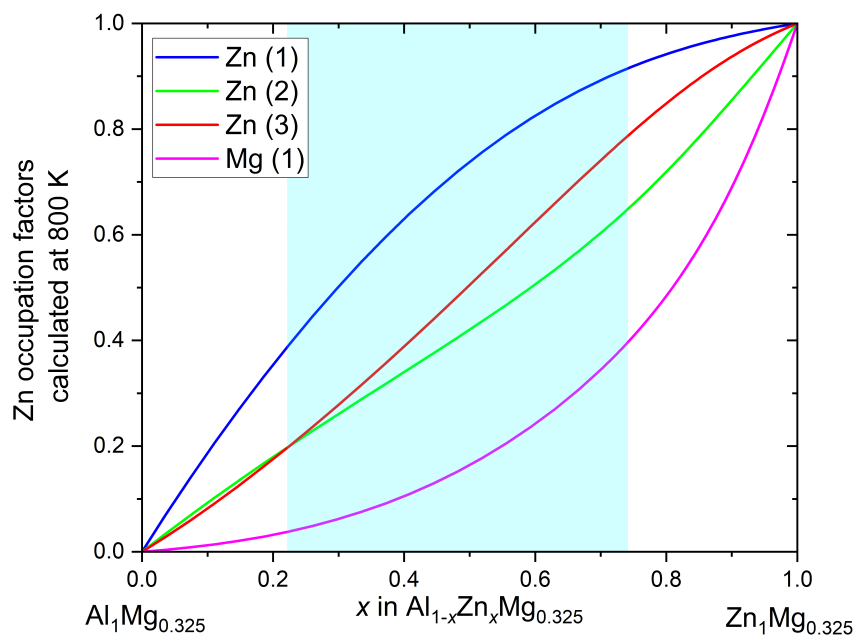


FIGURE 6.11 Occupation des sites à 800 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂(32.5%at.Mg)

L'ordonnancement de sites est encore importante à 300 K comme visualisé à la figure 6.9. Le site Zn (3) a la plus grande variation d'occupation dans le domaine de composition de la phase T. En effet, le site Zn (3) a un comportement d'occupation s'approchant de l'idéalité. Les sites Zn (1) et Zn (3) ont une variation importante et similaire mais dans des directions opposées. Le site Mg (1) est principalement occupé par l'aluminium sauf dans la région avoisinante à l'occupation complètes des sites par le zinc. Aux températures de 633 K et 800 K, l'écart entre les courbes d'occupation est grandement réduit mais ces courbes sont encore distinctes. Le comportement des courbes identifié à 300 K s'applique encore à 633 et 800 K. Spécifiquement, le site Zn (3) est très près d'un comportement idéal. Les sites Zn (1) et Zn (2) ont un comportement presque identiquement opposé et aussi approchant l'idéalité. Le site Mg (1) demeure clairement distinct des trois sites mixtes. Il est aussi intéressant qu'il y ait une légère préférence du zinc pour le site Zn (2) par rapport au site Zn (3) à très basse teneur en zinc. Cela reflète les observations faites sur l'enthalpie de formation à 0 K.

Afin de simplifier le modèle de sous-réseaux final, il serait avantageux de combiner les trois sites mixtes en un seul sous-réseau. Les figures d'occupation offrent une certaine justification par l'allure des courbes des sites Zn (1), Zn (2) et Zn (3). Pour mieux justifier ce choix, l'entropie configurationnelle de mélange a été calculée à partir des courbes d'occupation afin de déterminer l'impact de l'ordonnancement au niveau entropique. Les figures 6.12, 6.13 et 6.14 présentent l'entropie configurationnelle à une composition de 32.5 % at. Mg à 300, 633 et 800 K.

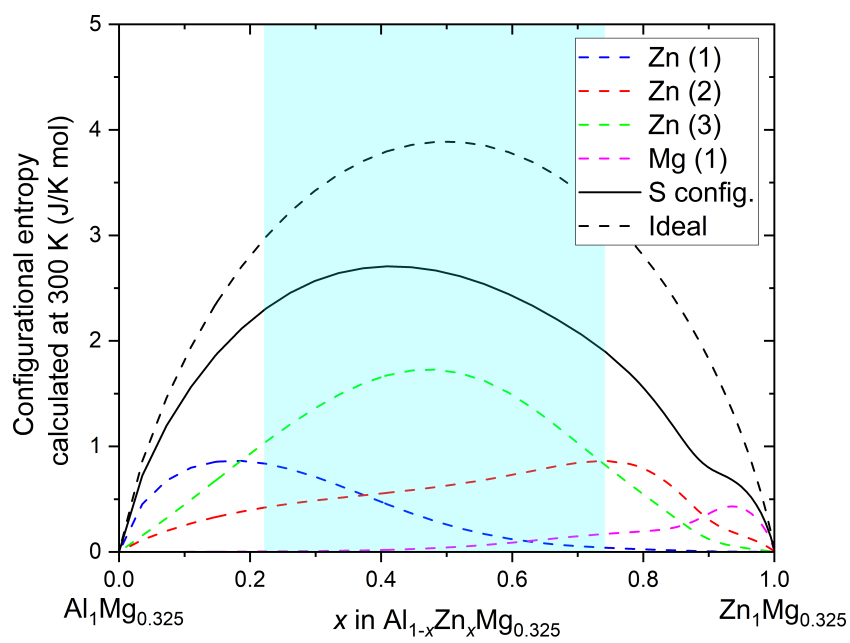


FIGURE 6.12 Entropie configurationnelle à 300 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ (32.5% at. Mg)

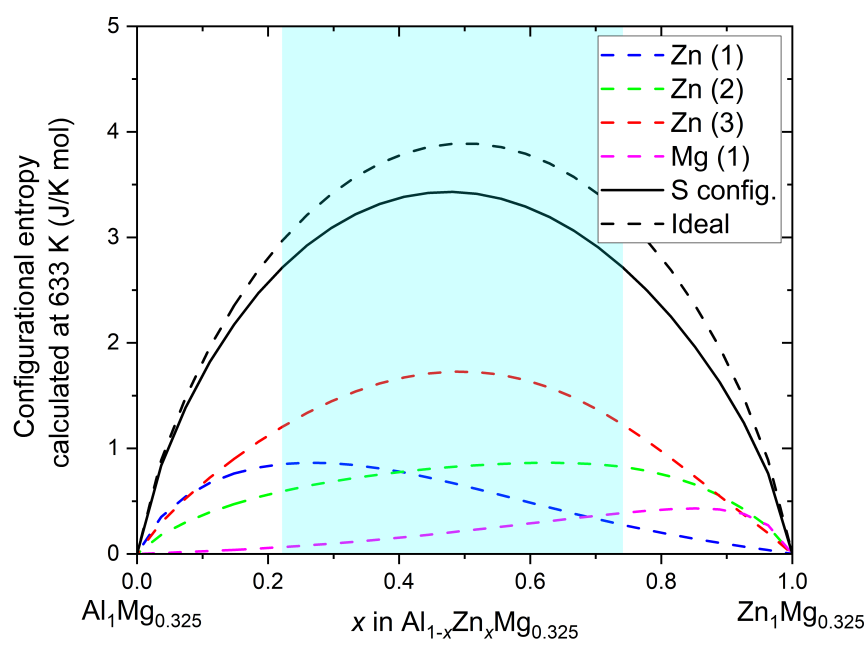


FIGURE 6.13 Entropie configurationnelle à 633 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ (32.5% at. Mg)

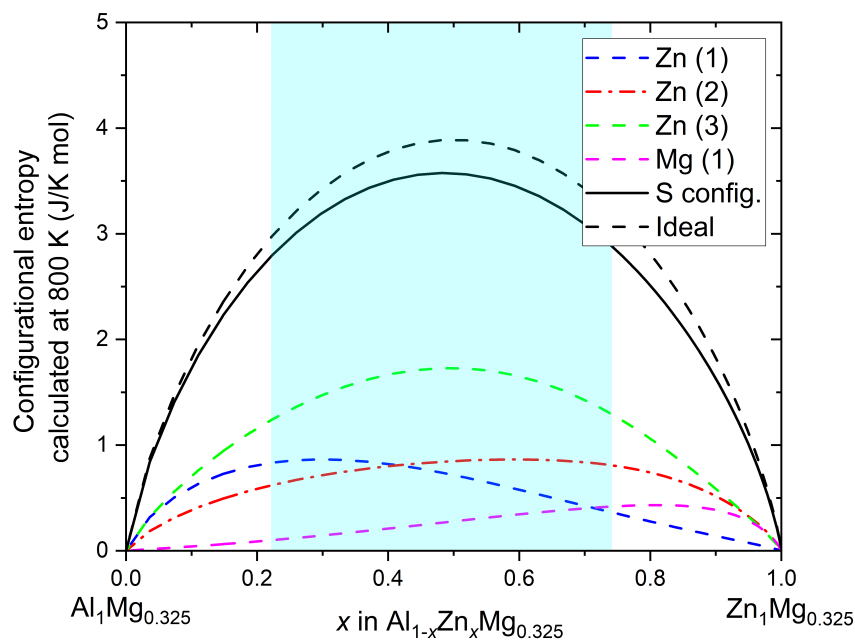


FIGURE 6.14 Entropie configurationnelle à 800 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂(32.5% at. Mg)

Encore une fois, l'ordonnancement est le plus élevé à une basse température de 300 K. Cependant, la déviation de l'entropie configurationnelle comparativement à l'idéalité n'est pas aussi importante qu'on pourrait s'y attendre à cette température. Cette visualisation permet aussi de mieux observer l'impact de la multiplicité. En effet, le site Zn (3) contient autant d'atomes que les sites Zn (1) et Zn (2) réunis et a ainsi un impact individuel plus important que les sites Zn (1) ou Zn (2). Puisque le site Zn (3) est aussi celui s'approchant du comportement idéal d'occupation et que les sites Zn (1) et Zn (2) agissent de façon identique mais dans des directions opposées, il n'est pas surprenant que la courbe d'entropie configurationnelle de mélange se rapproche du comportement idéal. Le site Mg (1) étant de multiplicité 12 et n'ayant qu'un impact à très haute composition de zinc a un impact minime sur l'entropie à haute température.

L'analyse des sites cristallographiques à 32.5 % at. Mg offre ainsi une justification à la combinaison des sites mixtes en un seul sous-réseau. Cependant, le domaine de la phase T est majoritairement aligné sur une composition de 40 % at. Mg. Les figures 6.15, 6.16 et 6.17 présentent l'occupation des sites à cette composition. Les mesures expérimentales de Bergman *et al.* [200, 201], Sun *et al.* [207] et Montagné et Tillard [208] sont incluses pour une comparaison avec les valeurs numériques déterminées dans ce travail.

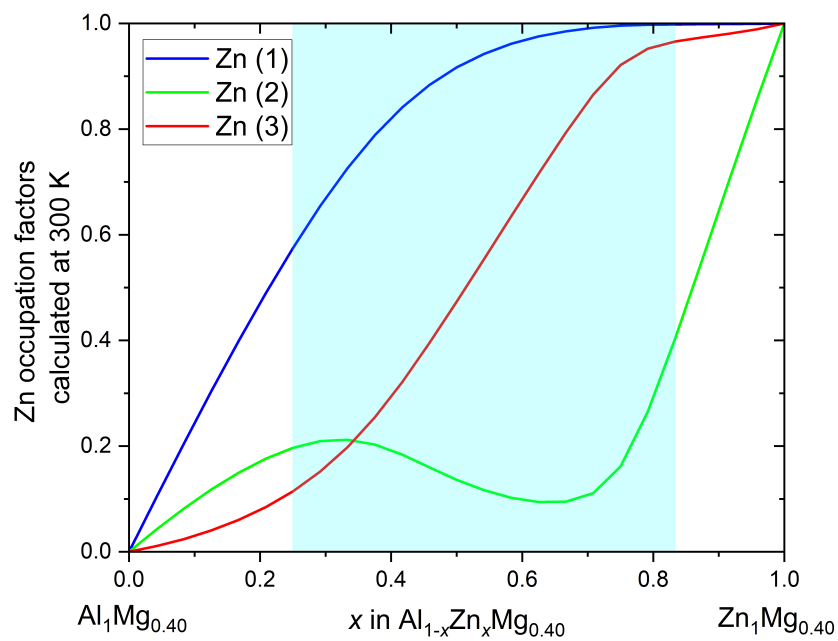


FIGURE 6.15 Occupation des sites à 300 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂(40% at. Mg)

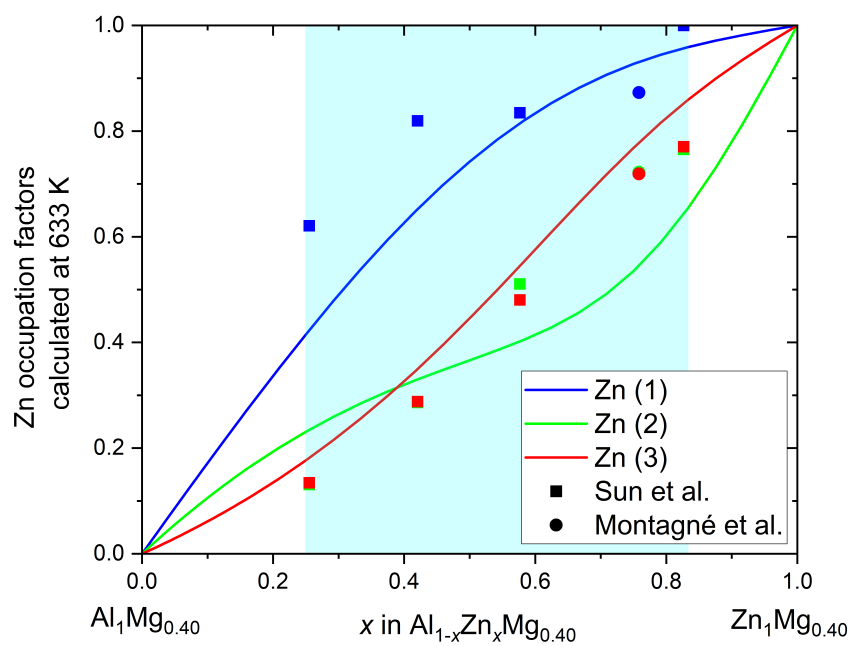


FIGURE 6.16 Occupation des sites à 633 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂(40% at. Mg)

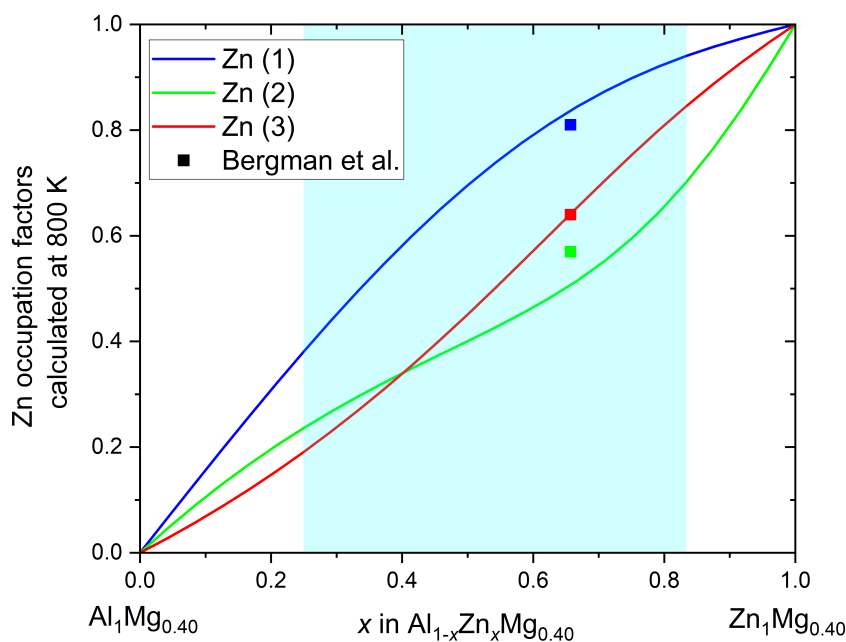


FIGURE 6.17 Occupation des sites à 800 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂(40% at. Mg)

La préférence du zinc pour le site Zn (2) à basse teneur de zinc est visible comme l'analyse de l'enthalpie de mélange le suggérerait. Il y a un ordonnancement clair des trois sites mixtes à 300 K mais cet ordonnancement est réduit à 633 et 800 K. Les occupations calculées correspondent qualitativement aux mesures de Sun *et al.* [207] et Montagné et Tillard [208] à 633 K. Ces auteurs ont observé des taux d'occupation presque identiques pour les sites Zn (2) et Zn (3) alors que les calculs de ce travail indiquent une distinction entre les courbes d'occupation de ces sites. En particulier, les mesures de Sun *et al.* [207] à faible teneur de zinc suggèrent une occupation plus importante du site Zn (1) comparativement à la courbe calculée pour ce site. À 800 K, les taux d'occupation des sites mesurés par Bergman *et al.* sont en accord avec les calculs de ce travail. En effet, Bergman *et al.* [200,201] avaient noté une préférence du zinc pour le site Zn (3) par rapport au site Zn (2) à une composition riche en zinc et ce même résultat a été obtenu dans les calculs de ce travail.

Les courbes d'occupation des sites Zn (1), Zn (2) et Zn (3) à 40 % at. Mg à haute température indiquent un comportement qui se rapproche du comportement idéal pour les trois sites. Cependant, l'argument que l'ordonnancement est encore présent peut aussi être posé. Il est alors difficile de clairement justifier la proposition de combiner ces sites en un seul sous-réseau en regardant seulement les courbes d'occupation. L'impact de ces taux d'occupation sur

l'entropie configurationnelle doit alors être considéré. Les figures 6.18, 6.19 et 6.20 présentent l'entropie configurationnelle à une composition de 40 % at. Mg à 300, 633 et 800 K.

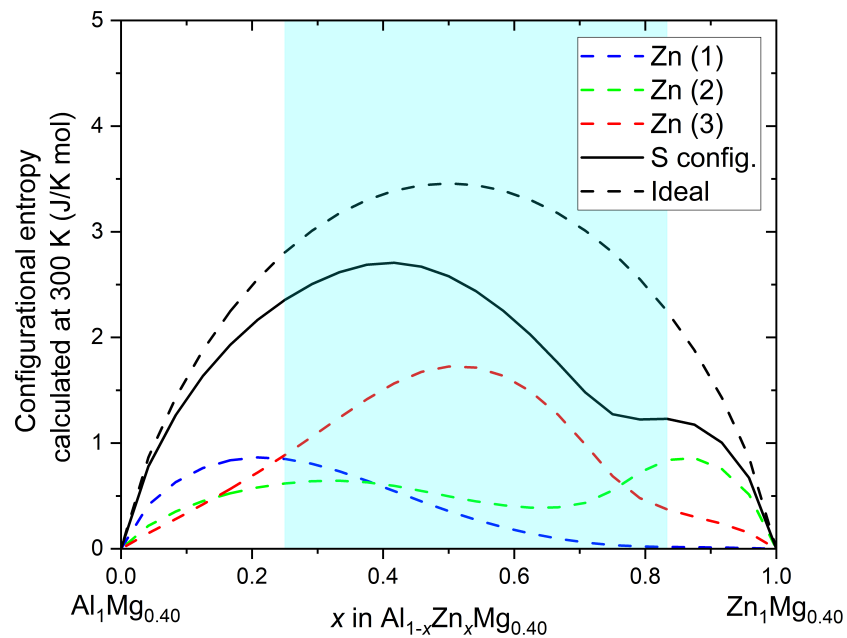


FIGURE 6.18 Entropie configurationnelle à 300 K de la phase T- $(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$ (40% at. Mg)

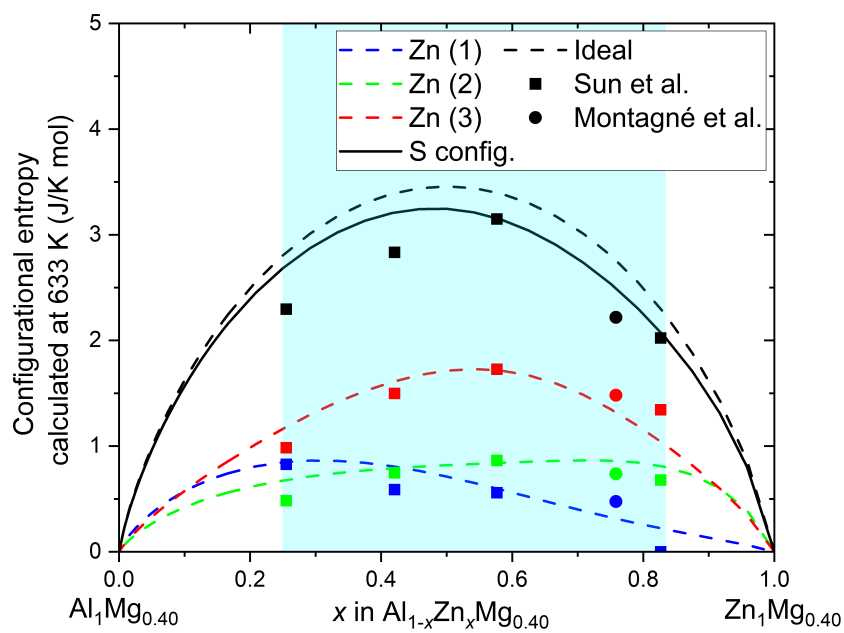


FIGURE 6.19 Entropie configurationnelle à 633 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂(40% at. Mg)

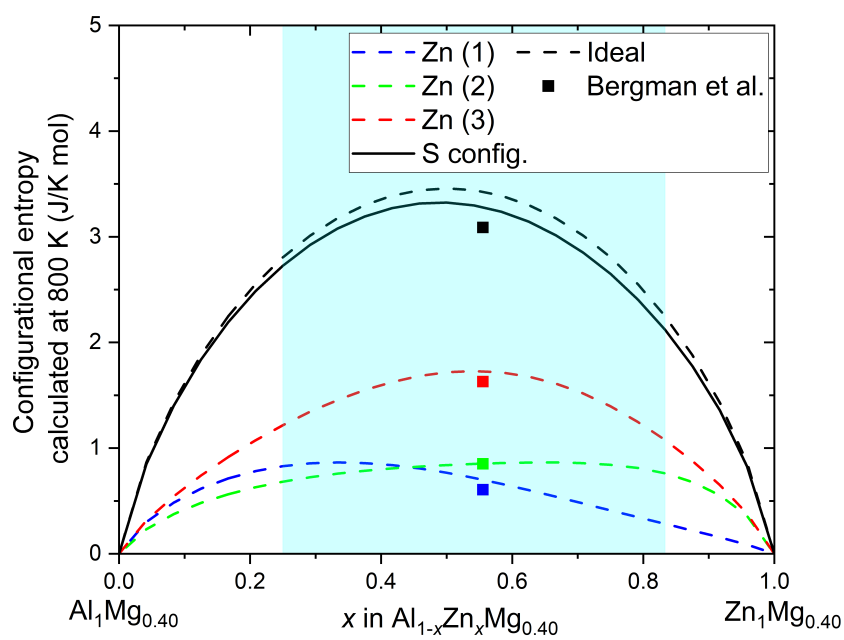


FIGURE 6.20 Entropie configurationnelle à 800 K de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂(40% at. Mg)

Aux températures de 633 et 800 K, les courbes d'entropie calculées diffèrent seulement légèrement de l'entropie idéale. Même à 300 K, le comportement de l'entropie configurationnelle n'est pas aussi extrême qu'on s'y attendrait à une température avec ordonnancement plus important. Les résultats expérimentaux de Bergman *et al.* [200,201], Sun *et al.* [207] et Montagné et Tillard [208] indiquent en général une entropie plus faible mais la différence n'est significative et les résultats sont qualitativement en accord avec les calculs de ce travail. Cette faible déviation de l'idéalité ajoute du poids à la proposition de regrouper les trois sites mixtes en un seul sous-réseau. De l'analyse des calculs DFT pour le système ternaire Al-Mg-Zn, le modèle de sous-réseaux suggéré pour la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ serait ainsi : (Al,Mg,Zn)₉₆(Al,Mg,Zn)₁₂(Mg)₅₂.

6.2.4 Modélisation de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂

Une approximation de la courbe d'énergie de Gibbs de mélange rudimentaire peut être obtenue en utilisant l'enthalpie de mélange calculée à 0 K et les entropies configurationnelles de mélange calculées à 300 et 800 K. Puisque le modèle suggéré combine les trois sites mixtes en un seul sous-réseau, les deux seuls *end-members* à 40 % at. Mg sont les compositions limites Al₁Mg_{0.40} et Zn₁Mg_{0.40}. Ainsi, l'ajout d'un terme d'excès est nécessaire au modèle de la phase afin de reproduire la courbe d'énergie de Gibbs de mélange. À 32.5 % at. Mg, 4 *end-members* sont présents suivant les substitutions sur le site 12e. Cependant, puisque la substitution d'aluminium est largement favorisée dans une majorité du domaine de composition, seule la configuration Zn:Zn:Zn:Al:Mg, correspondant au *end-member* Zn:Al:Mg, est considérée en plus des *end-members* limites correspondant aux compositions Al₁Mg_{0.40} et Zn₁Mg_{0.40}. Encore une fois, un terme d'excès est requis pour la description de la phase avec ce modèle. Les figures 6.21 et 6.22 présentent les courbes d'énergie de Gibbs du modèle avec l'ajout d'un terme d'excès de type Bragg-Williams et des paramètres de type Redlich-Kister.

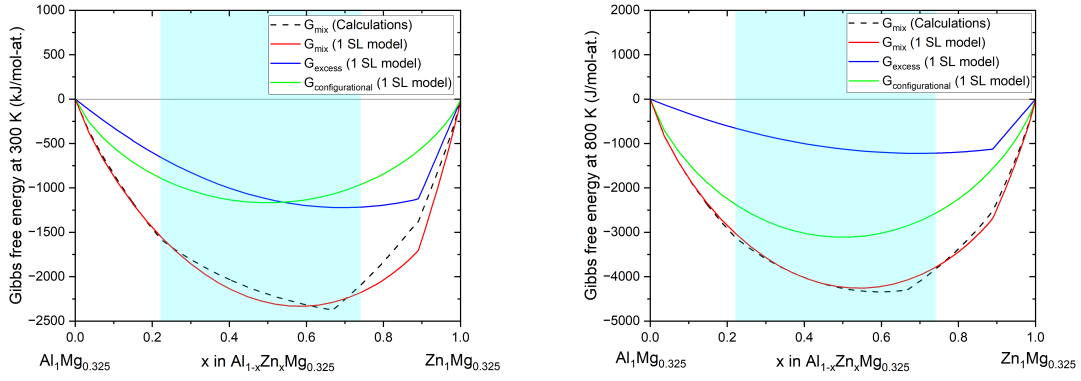


FIGURE 6.21 Énergie de Gibbs du modèle proposé pour la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ à 32.5 at.% Mg

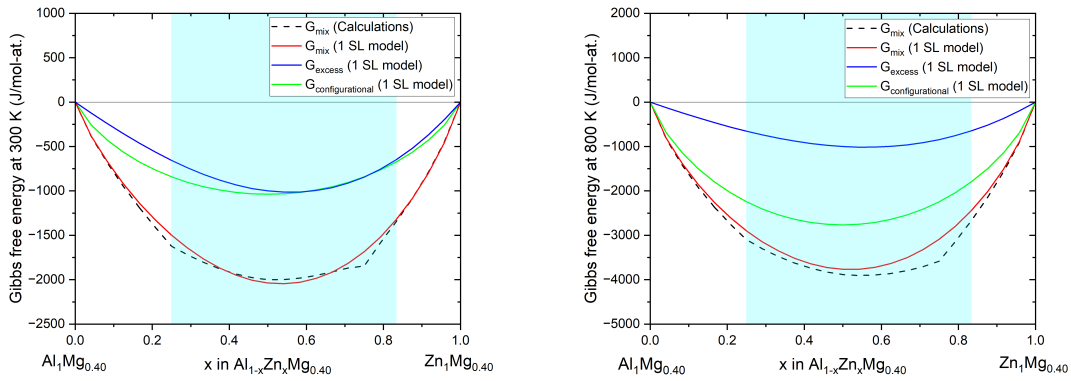


FIGURE 6.22 Énergie de Gibbs du modèle proposé pour la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ à 40 at.% Mg

Les figures 6.21 et 6.22 démontrent que l'énergie de Gibbs de mélange peut être adéquatement reproduite par ce modèle avec l'ajout de paramètres d'excès. Le choix des paramètres d'excès finaux pour ce modèle dépendra de la modélisation du système ternaire Al-Mg-Zn. L'équation d'énergie de Gibbs de chaque *end-member* est déterminée en utilisant les enthalpies de formations calculées par DFT et la loi de Kopp-Neumann pour le calcul de la capacité calorifique. Les énergies de Gibbs dans ces conditions sont présentées au tableau 6.5.

TABLEAU 6.5 Énergies de Gibbs des end-members du modèle de sous-réseaux proposé

Zn (1) 96	Mg (1) 12	Mg (2) 52	Paramètres (J/mol-at.)
Al	Al	Mg	$G = -8617 + 139.2 T - 24.96 T \ln T$ $-1.114E-3 T^2 - 1.045E-06 T^3 + 75671 T^{-1}$
Al	Zn	Mg	$G = -8824 + 137.8 T - 24.91 T \ln T$ $-1.102E-3 T^2 - 1.074E-06 T^3 + 70114 T^{-1}$
Al	Mg	Mg	$G = -9868 + 139.7 T - 25.09 T \ln T$ $-0.936E-3 T^2 - 1.084E-06 T^3 + 76035 T^{-1}$
Zn	Al	Mg	$G = -19936 + 128.1 T - 24.56 T \ln T$ $-1.011E-3 T^2 - 1.278E-06 T^3 + 31215 T^{-1}$
Zn	Zn	Mg	$G = -20084 + 126.7 T - 24.51 T \ln T$ $-0.998E-3 T^2 - 1.307E-06 T^3 + 25658 T^{-1}$
Zn	Mg	Mg	$G = -19941 + 128.6 T - 24.69 T \ln T$ $-0.833E-3 T^2 - 1.316E-06 T^3 + 31580 T^{-1}$
Mg	Al	Mg	n/a
Mg	Zn	Mg	n/a
Mg	Mg	Mg	n/a
			$L^0_{Al,Zn:Mg:Mg} = -4000$
			$L^1_{Al,Zn:Mg:Mg} = -1000$
			$L^0_{Al,Zn:Al:Mg} = -2000$

Les énergies de Gibbs pour les *end-members* riches en magnésium n'ont pas été calculées puisque ces *end-members* n'ont pas été considérés pour les calculs DFT initiaux. Comme mentionné précédemment, le domaine d'homogénéité de la phase au-dessus de 40 % at. Mg n'est pas significatif et négliger ces substitutions a permis de réduire le nombre de calculs DFT à effectuer. Cependant, pour obtenir des résultats cohérents, il serait plus approprié d'inclure la substitution du magnésium dans les sites mixtes de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂. La distribution des end-members sur le système ternaire Al-Mg-Zn sont présentés dans la figure 6.23. Les end-members du modèle de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ de base de données FTlite et du modèle de Liang P. *et al.* [213] sont aussi inclus à titre de comparaison.

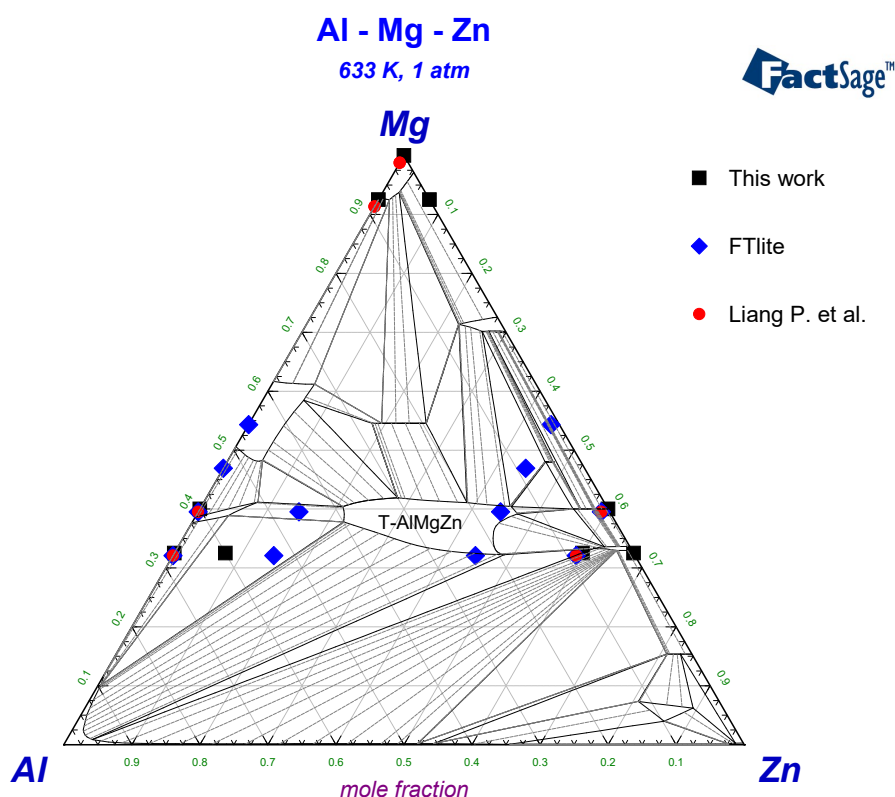


FIGURE 6.23 End-members finaux pour la phase $T-(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$.

Le modèle proposé de ce travail a des similitudes avec le modèle de Liang P. *et al.* [213]. Les deux modèles assemblent les sites mixtes Zn (1), Zn (2) et Zn (3) en un sous-réseau et supposent une substitution par du magnésium dans ce sous-réseau. De plus, la substitution de l'aluminium dans le sous-réseau du site Mg (1) est présente dans ces deux modèles et aussi dans le celui de la base FTlite pour tenir en compte du domaine de la phase. Bien qu'une telle substitution n'a pas été observée expérimentalement dans les études cristallographiques, la substitution de l'aluminium dans ce sous-réseau est stable selon les calculs DFT. Le modèle présenté dans ce travail prend mieux en compte de la chimie cristalline de la phase en considérant aussi la substitution du zinc dans ce sous-réseau et en éliminant le sous-réseau associé au site 2a vide. Il pourrait être avancé que la substitution du zinc est négligeable et que les *end-members* additionnels ne sont pas nécessaires à la modélisation. Cependant, cette addition est jugée importante pour ce modèle afin de demeurer cohérent avec les études

démontrant expérimentalement une telle substitution [207, 208].

La séparation d'un des sites mixtes de multiplicité 24g en un sous-réseau comme dans le modèle de FTlite est une approche intéressante. Il est difficile de justifier séparer un des sites 24g mais de combiner le second site avec le site Zn (3) considérant le comportement presque opposé des sites Zn (1) et Zn (2). Cependant, une telle séparation pourrait être nécessaire dans le contexte du prolongement de la phase dans le quaternaire Al-Cu-Mg-Zn. Bien qu'une telle étude n'a pu être complétée dans le cadre de ce travail, il serait important de confirmer l'impact du cuivre sur la structure cristalline de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂.

6.2.5 Systèmes ternaire Al-Cu-Mg et quaternaire Al-Cu-Mg-Si

Tel que mentionné dans la revue de la littérature, il a été déterminé que la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂ est isomorphe avec la phase T dans le ternaire Al-Cu-Mg. La phase est ainsi nommée T-(Al,Cu)₄₉Mg₃₂ dans cette section. Les modélisations disponibles dans la littérature assument une équivalence entre le cuivre et le zinc dans les sites de la phase T selon la notation de Bergman et al. [200, 201]. Les sites évalués sont (Al,Cu):(Al,Cu):(Al,Cu):(Al,Cu,Mg):(Mg) pour un total de 24 configurations considérées dans le ternaire Al-Cu-Mg. Le tableau 6.6 présente l'organisation des sites par rapport à la notation de Bergman et al. [200, 201]. La figure 6.24 présente la distribution des 24 configurations dans le ternaire Al-Cu-Mg selon la modélisation de la base FTlite. Le système ternaire Al-Cu-Mg contient plusieurs phases ternaires qui chevauchent le domaine de end-members du modèle. En effet, la phase Q-AlCuMg et la phase de Laves C15-CuMg₂ occupent une grande partie du domaine de composition. La phase T dans le ternaire Al-Cu-Mg a ainsi un domaine d'homogénéité beaucoup plus restreint que dans le ternaire Al-Mg-Zn.

TABLEAU 6.6 Modèle de sous-réseaux de la phase T-(Al,Zn)₄₉Mg₃₂

Site	Multiplicité	Occupation	Sous-Réseau	Multiplicité	Occupation
Al (1)	2(a)	(0.80 Al)	-	-	-
Zn (1)	24(g)	0.17 Al ; 0.83 Zn	Zn (1)	24	Al,Cu
Zn (2)	24(g)	0.56 Al ; 0.44 Zn	Zn (2)	24	Al,Cu
Zn (3)	48(h)	0.52 Al ; 0.48 Zn	Zn (3)	48	Al,Cu
Mg (1)	12(e)	Mg	Mg (1)	12	Al,Cu,Mg
Mg (2)	12(e)	Mg	Mg (2)	52	Mg
Mg (3)	16(f)	Mg	...	...	...
Mg (4)	24(g)	Mg	...	...	...

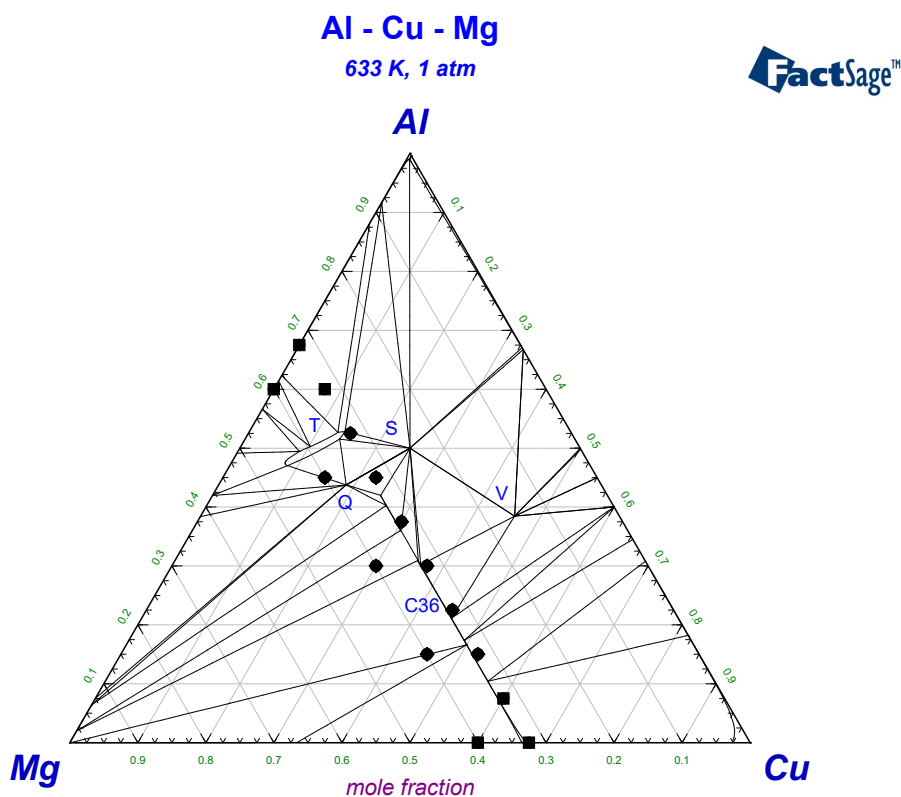


FIGURE 6.24 End-members considérés pour les calculs sur la phase T-AlCuMg

Comparativement au domaine de cette phase dans le système ternaire Al-Mg-Zn, le domaine de stabilité de la phase T-(Al,Cu)₄₉Mg₃₂ est significativement réduit en raison de la stabilité des composés voisins S-Al₂CuMg et Q-Al₇Cu₃Mg₆. Effectuer des calculs DFT de la même façon que pour le ternaire Al-Mg-Zn ne serait ainsi pas aussi intéressant dans cette situation. Une meilleure approche serait l'analyse cristallographique d'un alliage dans la composition de la phase T-(Al,Cu)₄₉Mg₃₂ afin de mesurer expérimentalement les taux d'occupation des sites. De telles expériences sont en cours au moment de rédiger cette thèse mais n'ont pas été complétées à temps pour l'inclure dans ce document. Un fois ces données obtenus, il sera possible de juger de la pertinence du modèle proposé précédemment pour le ternaire Al-Mg-Zn dans cet autre système.

6.3 Phase β -AlFeSi

L'étude de la phase β -AlFeSi a été effectuée en collaboration avec Javier Jofre et Paul Lafaye, ce dernier étant le principal responsable. La motivation pour la revue de cette phase est le modèle $(\text{Al})_{0.598}(\text{Fe})_{0.152}(\text{Si})_{0.10}(\text{Al},\text{Si})_{0.15}$ ou d'autres similaires repris dans plusieurs descriptions thermodynamique du système ternaire Al-Fe-Si. Ainsi, des calculs de premier principe ont effectués sur la phase β -AlFeSi. Le modèle utilisé reflète la structure cristalline de la phase beta tel que proposée par Romming *et al.* [226]. Un total de 64 *end-members* est considéré correspondant aux permutations des six sites mixtes ayant substitution de Al et Si. L'énergie totale et l'enthalpie de formation de ces 64 configurations a été évaluée par Paul Lafaye par calculs DFT en utilisant le code VASP [47, 48]. Les résultats complets sont présentés en Annexe dans les tableaux A.1 et A.2. Les résultats des *end-members* du modèle de sous-réseau proposé sont présentés au tableau 6.7.

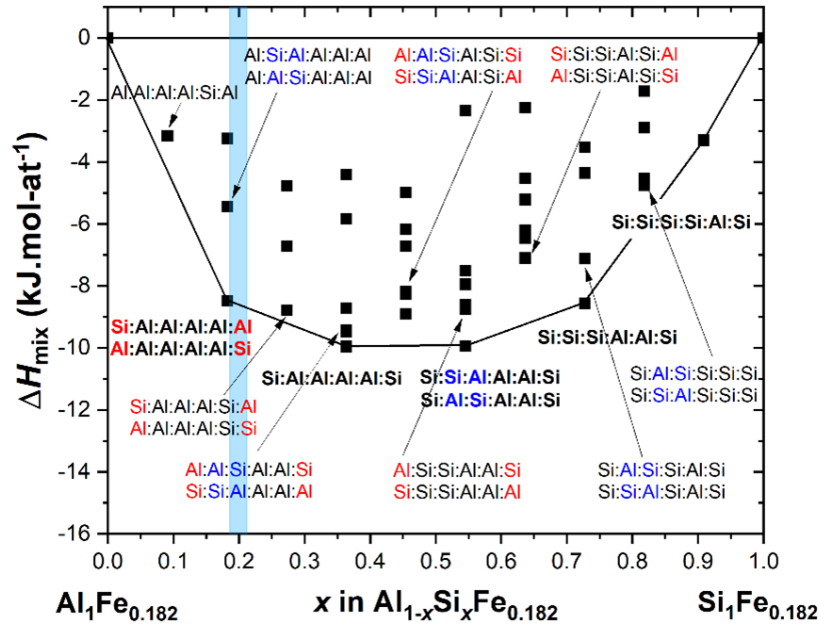


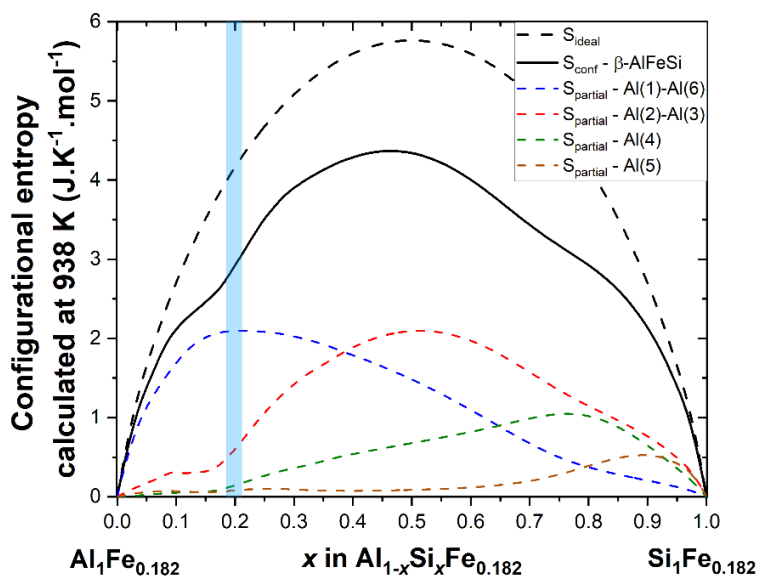
FIGURE 6.25 Enthalpie de mélange de la phase β -AlFeSi à 0 K

Les calculs indiquent que les paires de *end-members* qui s'échangent du silicium sur leurs sites Al(1) et Al(6) ont une enthalpie de formation identique. En effet, dans le cas d'une première substitution de silicium, l'enthalpie de formation des *end-members* $\text{Fe}:\text{Si}:\text{Al}:\text{Al}:\text{Al}:\text{Al}$ et $\text{Fe}:\text{Al}:\text{Al}:\text{Al}:\text{Al}:\text{Si}$ est de $-26.947 \text{ kJ/mol.at}^{-1}$. Puisque ces sites sont énergétiquement équivalents, il est raisonnable de les combiner en un unique *end-member*. Cette logique peut

TABLEAU 6.7 Énergies calculées par DFT pour les *end-members* de la phase β -AlFeSi

Fe(1) 8	Al (1) 8	Al (2) 8	Al (3) 8	Al (4) 8	Al (5) 4	Al (6) 8	E (eV)	Hf (kJ/mol-at.)
Fe	Al	Al	Al	Al	Al	Al	-241.159	-19.331
Fe	Al	Al	Al	Si	Si	Al	-260.230	-22.811
Fe	Al	Si	Si	Al	Al	Al	-266.308	-23.454
Fe	Si	Al	Al	Al	Al	Si	-268.540	-27.595
Fe	Al	Si	Si	Si	Si	Al	-280.879	-18.584
Fe	Si	Al	Al	Si	Si	Si	-282.113	-20.873
Fe	Si	Si	Si	Al	Al	Si	-289.784	-24.472
Fe	Si	Si	Si	Si	Si	Si	-301.676	-14.631

alors aussi être appliquée aux sites Al(2)-Al(3). Les sites Al (4) et Al (5) ont maintenant une différence non-négligeable mais pourraient être combinées pour simplifier le modèle. Afin de mieux visualiser l'ordre de préférence pour la substitution du silicium dans les sites, les taux d'occupation de chaque site ont été calculés. Les figures 6.27 et 6.28 présentent les taux d'occupation des sites en silicium en fonction de la composition à 300 K et 938 K respectivement. La figure 6.26 présente l'entropie configurationnelle de mélange calculée à partir des taux d'occupation à 938 K.

FIGURE 6.26 Entropie configurationnelle de mélange de la phase β -AlFeSi à 938 K

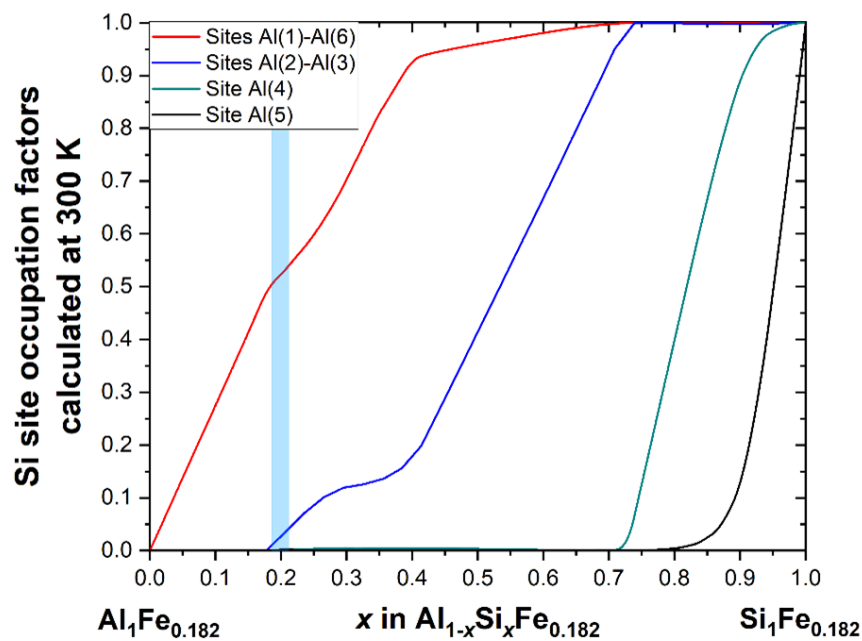


FIGURE 6.27 Occupation des sites de la phase β -AlFeSi à 300 K

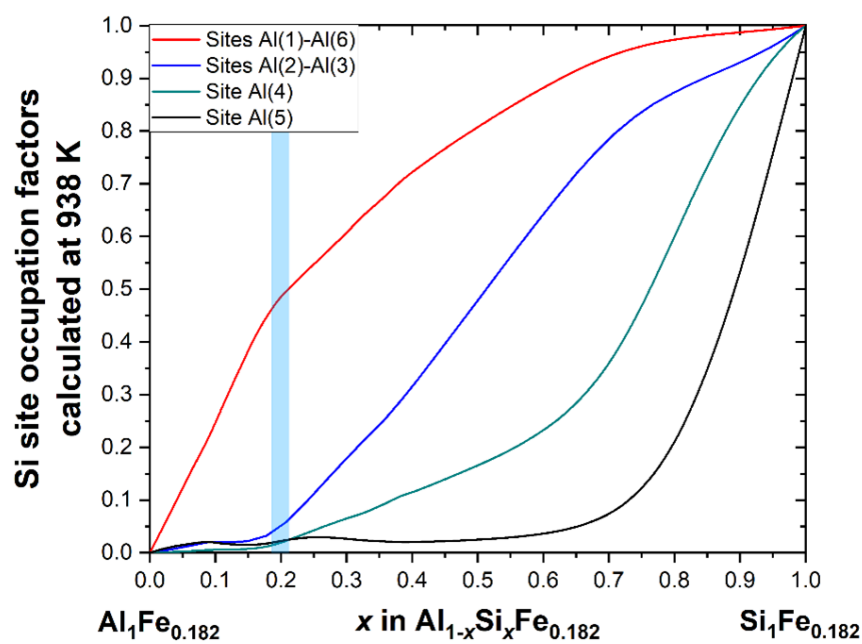


FIGURE 6.28 Occupation des sites de la phase β -AlFeSi à 938 K

Ces résultats sont aussi en accord avec les résultats de Fang *et al.* [236]. Cependant, l'ordre de préférence des sites restants diffère de celui déterminé par Fang *et al.* . Ces derniers avaient déterminé un ordre de préférence de Al(1)-Al(6), Al(5), Al(2)-Al(3) et Al(4). Les résultats de DFT présents indiquent un ordre Al(1)-Al(6), Al(2)-Al(3), Al(4) et Al(5). L'équivalence des sites Al(2) et Al(3) est en accord mais la favorabilité du site Al(5) proposée par Fang *et al.* est en contradiction avec les résultats obtenus. Cela pourrait être expliqué par le fait que Fang *et al.* ont étudié le système sur un domaine très riche en silicium alors que les calculs présents ont été effectués sur l'ensemble du domaine de composition en silicium. Suivant l'analyse de la chimie cristalline, un modèle à trois sous-réseaux mixte est proposé combinant les sites équivalents Al(1)-Al(6), Al(2)-Al(3) et Al(4)-Al(5) pour un total de huit *end-members* distincts. Le modèle en sous-réseaux est ainsi $(\text{Fe})_8(\text{Al},\text{Si})_{16}(\text{Al},\text{Si})_{16}(\text{Al},\text{Si})_{12}$ ou $(\text{Fe})_{0.154}(\text{Al},\text{Si})_{0.308}(\text{Al},\text{Si})_{0.308}(\text{Al},\text{Si})_{0.230}$.

Le modèle tel que défini correspond mieux à la réalité de la chimie cristalline contrairement aux modélisations de la phase sous forme de composé stoechiométrique ou semi-stoechiométriques basés uniquement sur les données de diagramme de phase utilisés dans divers modélisations. Le modèle couramment utilisé $(\text{Al})_{0.598}(\text{Fe})_{0.152}(\text{Si})_{0.10}(\text{Al},\text{Si})_{0.15}$ est limité au domaine composition en silicium observé expérimentalement. Ce modèle ne peut pas alors reproduire la courbe d'entropie configurationnelle sur la composition complète de silicium. En revanche, le modèle proposé reproduit adéquatement la courbe d'entropie configurationnelle de la phase β -AlFeSi.

Il faut noter que le regroupement des sites Al(1) et Al(6) en un sous-réseau a un impact important sur la ligne de stabilité à 0 K. Puisque les configurations correspondant à une première substitution sur les sites Al(1) ou Al(6) ne sont pas convertis en *end-members*, la ligne de stabilité ne passe plus par ces configurations. La nouvelle ligne de stabilité est ainsi bien au-delà du comportement mesuré à 0 K. Encore plus grave, ce site correspond au approximativement au domaine d'homogénéité de la phase. Il est donc nécessaire de poser une contribution en excès pour retrouver l'allure de la ligne de stabilité. L'impact est aussi présent pour le regroupement des sites Al(2) et Al(3). Les figure 6.29 et 6.30 présentent la modélisation de la phase β -AlFeSi sous un modèle de trois sous-réseaux.

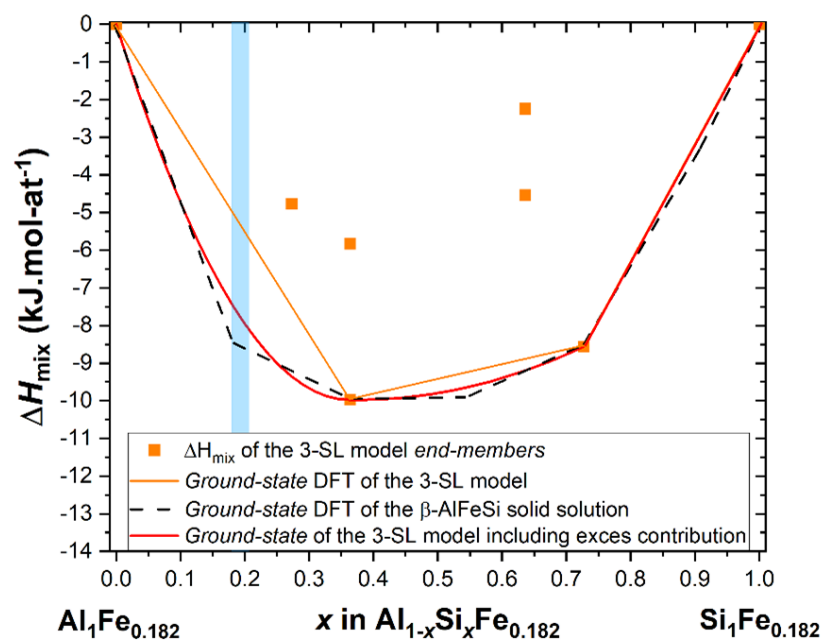


FIGURE 6.29 Enthalpie de mélange de la phase β -AlFeSi sous un modèle de trois sous-réseaux

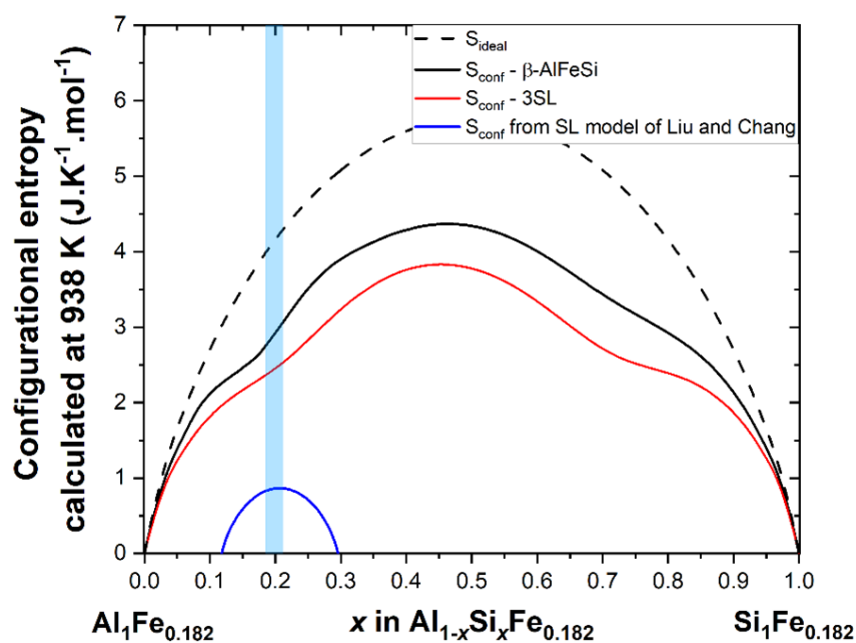


FIGURE 6.30 Entropie configurationnelle de mélange de la phase β -AlFeSi à 938 K sous un modèle de trois sous-réseaux

La capacité thermique a été évalué par Javier Joffre en utilisant le modèle de Debye pour l'approximation quasi-harmonique selon la méthodologie expliquée dans la section 3 : Théorie. Le tableau 6.8 présente la capacité thermique calculée pour les huit *end-members* du modèle de sous-réseaux proposé. Les fonction d'énergie libre de Gibbs ont été ensuite déterminées à partir de ces fonctions de la capacité thermique. Les fonctions d'énergie de Gibbs pour ce modèle de sous-réseaux est présenté au tableau 6.8.

TABLEAU 6.8 Énergies de Gibbs des *end-members* de la phase β -AlFeSi

Fe (1) 8	SL1 16	SL2 16	SL3 12	Paramètres (J/mol-at.)
Fe	Al	Al	Al	$G = -2.8837 \times 10^4 + 1.4336 \times 10^2 T - 2.422 \times 10^1 T \ln(T) - 1.6965 \times 10^{-3} T^2 - 1.870.10^{-8} T^3 + 2.5405 \times 10^5 T^{-1} + 7.252 \times 10^1 T^{0.5} - 5.840 \times 10^6 T^{-2}$
Fe	Al	Al	Si	$G = -3.2434 \times 10^4 + 1.4414 \times 10^2 T - 2.421 \times 10^1 T \ln(T) - 1.4895 \times 10^{-3} T^2 - 3.077.10^{-8} T^3 + 2.7425 \times 10^5 T^{-1} + 7.552 \times 10^1 T^{0.5} - 6.565 \times 10^6 T^{-2}$
Fe	Al	Si	Al	$G = -3.3089 \times 10^4 + 1.4428 \times 10^2 T - 2.422 \times 10^1 T \ln(T) - 1.3720 \times 10^{-3} T^2 - 5.243.10^{-8} T^3 + 2.7725 \times 10^5 T^{-1} + 7.592 \times 10^1 T^{0.5} - 6.698 \times 10^6 T^{-2}$
Fe	Si	Al	Al	$G = -3.7312 \times 10^4 + 1.4370 \times 10^2 T - 2.412 \times 10^1 T \ln(T) - 1.5535 \times 10^{-3} T^2 - 3.033.10^{-8} T^3 + 2.8395 \times 10^5 T^{-1} + 8.284 \times 10^1 T^{0.5} - 6.930 \times 10^6 T^{-2}$
Fe	Al	Si	Si	$G = -2.8439 \times 10^4 + 1.4211 \times 10^2 T - 2.393 \times 10^1 T \ln(T) - 1.8980 \times 10^{-3} T^2 - 4.275.10^{-8} T^3 + 2.8945 \times 10^5 T^{-1} + 9.840 \times 10^1 T^{0.5} - 7.147 \times 10^6 T^{-2}$
Fe	Si	Al	Si	$G = -3.0558 \times 10^4 + 1.4478 \times 10^2 T - 2.424 \times 10^1 T \ln(T) - 1.7255 \times 10^{-3} T^2 - 4.087.10^{-8} T^3 + 2.8275 \times 10^5 T^{-1} + 7.384 \times 10^1 T^{0.5} - 6.887 \times 10^6 T^{-2}$
Fe	Si	Si	Al	$G = -3.4164 \times 10^4 + 1.4615 \times 10^2 T - 2.434 \times 10^1 T \ln(T) - 1.5595 \times 10^{-3} T^2 - 4.493.10^{-8} T^3 + 2.9245 \times 10^5 T^{-1} + 6.672 \times 10^1 T^{0.5} - 7.237 \times 10^6 T^{-2}$
Fe	Si	Si	Si	$G = -2.4185 \times 10^4 + 1.4792 \times 10^2 T - 2.457 \times 10^1 T \ln(T) - 1.5675 \times 10^{-3} T^2 - 5.867.10^{-8} T^3 + 2.8275 \times 10^5 T^{-1} + 4.884 \times 10^1 T^{0.5} - 6.867 \times 10^6 T^{-2}$
				$L(\text{Fe} : \text{Al}, \text{Si} : \text{Al} : \text{Al}) = -624000$
				$L(\text{Fe} : \text{Si} : \text{Al}, \text{Si} : \text{Al}) = -78000$

CHAPITRE 7 CONCLUSIONS

Ce mémoire de maîtrise-recherche est la culmination d'un travail amorcé il y a un peu plus de deux ans. La première année de ce projet a en effet été marquée par des conditions uniques posant un éventail de défis particuliers tant au niveau professionnel que personnel. L'ampleur initiale de ce projet était très large, à savoir développer une base de données pour les phases importantes relatives aux alliages d'aluminium dans le cadre du *Virtual Laboratory*. Faisant miroir à cela, les objectifs initiaux visés furent aussi ambitieux ; plusieurs phases d'intérêt ont été identifiées dans un système comprenant près d'une dizaine d'éléments. Un long processus de compréhension a donc été entamé afin de maîtriser les connaissances de base de la métallurgie et de la production d'alliages d'aluminium, les méthodes expérimentales et numériques pour l'évaluation d'alliages et, finalement, les fondations théoriques de la thermodynamique pour son application dans le cadre du *CALculation of PHase Diagrams* et la construction de bases de données thermodynamiques.

Une revue de la littérature a été effectuée pour l'ensemble des phases et systèmes identifiées par les partenaires du VLAB pour ce travail. Puisque toute cette information devait être assemblée dès le début et sans connaissance profonde du domaine, cette étape a requis un investissement de temps important. Malgré cela, cette revue était nécessaire pour bien orienter le projet vers des contributions concrètes et réalistes. En effet, le nombre de phases visées se situant dans des systèmes divergents a été un problème au niveau de l'ampleur du projet. Néanmoins, le désir de procéder avec une approche faisant usage de tous les concepts appris durant ce parcours, à savoir ici l'approche CALPHAD en plus de manipulations numériques et expérimentales, a été conservé. Ainsi, la décision a été prise de viser des contributions plus spécifiques mais tangibles.

Dans un premier temps, des mesures calorimétriques ont été effectuées pour la phase liquide du système binaire aluminium-cuivre suivant les observations de partenaires du VLAB. Suivant ces mesures, une optimisation thermodynamique de la phase liquide Al-Cu avec le modèle quasi-chimique a été réalisée. Deuxièmement, une étude cristallographique utilisant les calculs de premier principe a été amorcée pour la phase T-(Al,Cu,Mg)₄₉Mg₃₂ présente dans le système quaternaire Al-Cu-Mg-Zn avec l'objectif de préparer une éventuelle réoptimisation thermodynamique. Finalement, une étude similaire a été effectuée pour la phase β -AlFeSi du système ternaire Al-Fe-Si.

7.1 Synthèse des travaux

Le premier objectif de ce projet était de confirmer les phases importantes pour les alliages d'aluminium à durcissement structural. Une brève revue de la littérature a été faite pour les phases identifiées par les partenaires du VLAB afin de déterminer leur impact sur les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium. Par cette revue, il a été possible de déterminer pourquoi ces phases sont importantes et justifier une étude plus approfondie. Des simulations de refroidissement utilisant le logiciel FactSage ont permis de confirmer la formation de ces phases durant la solidification d'alliages d'aluminium. Cependant, la sélection de ces phases n'a pas été faite de manière rigoureuse ; le projet reprend majoritairement des phases préalablement identifiées dont les critères de sélection n'ont pas été partagés. Le premier objectif ne peut donc pas être considéré complètement atteint. Le deuxième objectif était une revue de la littérature pour trouver toutes informations thermodynamiques et cristallographiques pouvant aider la réévaluation des phases considérées. Cet objectif est considéré atteint ; la revue de la littérature pour chaque phase a permis d'identifier les phases qui avaient un potentiel d'amélioration par rapport à la description présente dans la base FTlite. En effet, certaines phases utilisaient des modèles qui ne représentaient pas adéquatement la structure cristallographique de la phase. Ainsi, l'effort a été placé sur une nouvelle description de phases.

La réoptimisation thermodynamique de la phase liquide du système binaire Al-Cu a été motivée par les commentaires de partenaires du VLAB et par la description présente utilisant un modèle de solution sous-régulière. En effet, la modélisation de cette phase avec le modèle quasichimique modifié prendrait en compte l'ordonnement à courte distance existant dans cette phase liquide. Les mesures calorimétriques effectuées dans ce travail avec l'aide de Kentaro Oishi indiquent une température de liquidus bien inférieure à la description présente et aux mesures expérimentales trouvées dans la littérature. Cette tendance à une température de liquidus plus basse a été prise en compte dans la réoptimisation. Cette dernière correspond adéquatement aux mesures expérimentales de diagramme de phases et d'enthalpie de mélange issues de la littérature.

La phase $T-(Al,Cu,Mg)_{49}Mg_{32}$ a été choisie pour son domaine de stabilité chevauchant plusieurs systèmes d'intérêt pour ce projet et pour son importance elle-même dans les alliages. Des calculs de premier principe ont été effectués avec l'aide de Paul Lafaye pour déterminer un modèle de sous-réseaux correspondant à la chimie cristalline de la phase tout en minimisant le nombre de configurations à considérer. La stabilité des configurations de la phase dans le système ternaire Al-Mg-Zn a été mesurée. Il a été déterminé que l'ordonnement n'est pas significatif et qu'il serait possible de regrouper plusieurs sites en un seul sous-réseau et

ainsi de simplifier le modèle initial. De même, un site a été retiré en raison d'études prouvant l'absence d'occupation dans ce site. Le modèle final est similaire aux modèles utilisés dans la littérature mais avec certaines modifications, résultant ainsi en une description correspondant mieux à la réalité tout en maintenant une forme pratique pour la modélisation de la phase $T-(Al,Cu,Mg)_{49}Mg_{32}$ dans le système ternaire Al-Mg-Zn.

La phase β -AlFeSi est une phase importante pour tous les alliages d'aluminium en raison de sa morphologie. Une description fidèle est donc d'intérêt primordial. Une analyse de la chimie cristalline similaire à celle pour la phase $T-(Al,Cu,Mg)_{49}Mg_{32}$ a été effectuée en collaboration avec Javier Jofre et Paul Lafaye, ce dernier étant l'auteur principal. Un ordonnancement des sites a été observé à travers les calculs de premier principe. Il a donc été possible de regrouper les sites atomiques de la phase β -AlFeSi en trois sous-réseaux. Ce modèle diffère des modèles retrouvés dans la littérature qui supposent une substitution sur un seul sous-réseau et sur un domaine de composition limité. En plus des calculs de premier principe, de nouvelles approximations de la capacité calorifique des *end-members* de la phase β -AlFeSi ont été proposées.

7.2 Limitations de la solution proposée

Les travaux mentionnés portent sur des phases importantes pour les alliages d'aluminium. Cependant, ces phases existent dans le contexte de systèmes contenant plusieurs autres phases en équilibre. Ainsi, la description d'une phase particulière doit faire partie d'une évaluation du système entier. Dans le cas de la réoptimisation du liquide binaire Al-Cu, les interactions avec les systèmes d'ordre supérieur comme les systèmes ternaires et les systèmes quaternaires doivent aussi être évaluées pour avoir un modèle utile et fonctionnel. De même, l'analyse des phases ternaires $T-(Al,Cu,Mg)_{49}Mg_{32}$ et β -AlFeSi doit être effectuée en parallèle avec une étude des systèmes ternaires eux-mêmes. Dans le cas de la phase β -AlFeSi, cela est encore plus important étant donné la presque douzaine de phases ternaires impliquées dans le système ternaire Al-Fe-Si. Les modélisations suggérées ne pourraient pas être incluses actuellement dans la base de données du VLAB sans modifications additionnelles. Pour la phase $T-(Al,Cu,Mg)_{49}Mg_{32}$, l'analyse était limitée au système ternaire Al-Mg-Zn. Cependant, cette phase existe dans le système quaternaire Al-Cu-Mg-Zn et une analyse dans le système ternaire Al-Cu-Mg serait nécessaire pour valider le modèle. De plus, l'objectif initial d'évaluer l'impact des impuretés de chrome, nickel et vanadium n'a pas pu être abordé. Ainsi, la solution proposée ne répond pas complètement à l'objectif global proposé de produire une base de données pour l'industrie de l'aluminium.

7.3 Améliorations futures

En raison de contraintes de temps et d'autres difficultés rencontrées, certaines contributions visées n'ont pas pu être atteintes. En effet, l'analyse de la phase liquide Al-Cu était originellement une partie d'une revue de la phase liquide pour un certain nombre de systèmes binaires. De manière similaire, il a été envisagé de poursuivre la modélisation du système binaire Al-Cu avec une réoptimisation des systèmes ternaire Al-Cu-Mg et quaternaire Al-Cu-Mg-Zn. Les travaux présents constituent un point de départ pour un tel travail futur. De même, une réévaluation du système ternaire Al-Fe-Si complet est une amélioration visée suivant les travaux sur la phase β -AlFeSi. Ces contributions permettraient ainsi d'atteindre l'objectif global du VLAB de créer une base de données thermodynamiques pouvant répondre aux exigences particulières de l'industrie de l'aluminium. Néanmoins, le présent travail constitue une base sur laquelle des avancements futurs pourront être bâtis. Comme nous l'avons mentionné tout au long de ce mémoire, les ambitions projetées au début de ce parcours ont été confrontées aux contraintes et à la dure réalité d'un projet de maîtrise-recherche. Bien que toutes ces ambitions n'aient pas été atteintes et que du travail reste à effectuer, cette maîtrise-recherche a été une expérience enrichissante et l'auteur tient à remercier tous et toutes ayant contribué directement ou indirectement à ce travail.

RÉFÉRENCES

- [1] T. S. Ashton, *Iron and steel in the industrial revolution*. Manchester University Press, 1951, n° 2.
- [2] J. Mokyr et R. H. Strotz, “The second industrial revolution, 1870-1914,” *Storia dell’economia Mondiale*, vol. 21945, n° 1, 1998.
- [3] R. Roth, J. Clark et A. Kelkar, “Automobile bodies : can aluminum be an economical alternative to steel?” *Jom*, vol. 53, p. 28–32, 2001.
- [4] A. Association *et al.*, *Aluminum : properties and physical metallurgy*. ASM international, 1984.
- [5] L. F. Mondolfo, *Aluminum alloys : structure and properties*. Elsevier, 2013.
- [6] I. A. Institute, “Primary aluminium production,” 2023. [En ligne]. Disponible : <https://international-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/>
- [7] O.-A. Lorentsen, “125 years of the hall-héroult process—what made it a success?” *Molten salts chemistry and technology*, p. 103–112, 2014.
- [8] F. Habashi, *A hundred years of the bayer process for alumina production*. Springer, 2016.
- [9] Q. R. Skrabec, *Aluminum in America : a history*. McFarland, 2016.
- [10] D. Doordan, “Promoting aluminum : Designers and the american aluminum industry,” *Design Issues*, vol. 9, n° 2, p. 44–50, 1993.
- [11] N. N. Gow et G. P. Lozej, “Bauxite,” *Geoscience Canada*, vol. 20, n° 1, p. 9–16, 2007.
- [12] A. Adamson, E. Bloore et A. Carr, “Basic principles of bayer process design,” *Essential Readings in Light Metals : Volume 1 Alumina and Bauxite*, p. 100–117, 2016.
- [13] N. C. Silveira, M. L. Martins, A. Bezerra et F. G. Araújo, “Red mud from the aluminium industry : production, characteristics, and alternative applications in construction materials—a review,” *Sustainability*, vol. 13, n° 22, p. 12741, 2021.
- [14] H. Sutar, S. C. Mishra, S. K. Sahoo, H. Maharana *et al.*, “Progress of red mud utilization : an overview,” 2014.
- [15] K. Deelwal, K. Dharavath et M. Kulshreshtha, “Evaluation of characteristic properties of red mud for possible use as a geotechnical material in civil construction,” *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, vol. 7, n° 3, p. 1053, 2014.
- [16] W. E. Haupin, “Electrochemistry of the hall-heroult process for aluminum smelting,” 1983.

- [17] P. Coursol, G. Dufour, J. Côté, P. Chartrand et P. Mackey, “Application of thermodynamic models for better understanding and optimizing the hall–heroult process,” *Jom*, vol. 64, p. 1326–1333, 2012.
- [18] A. P. Ratvik, R. Mollaabbasi et H. Alamdari, “Aluminium production process : from hall–heroult to modern smelters,” *ChemTexts*, vol. 8, n°. 2, p. 10, 2022.
- [19] S. Zhu, J.-Y. Yao, L. Sweet, M. Easton, J. Taylor, P. Robinson et N. Parson, “Influences of nickel and vanadium impurities on microstructure of aluminum alloys,” *Jom*, vol. 65, p. 584–592, 2013.
- [20] U. Mannweiler, W. Schmidt-Hatting, D. Rodriguez et A. Maitland, “High vanadium venezuelan petroleum coke, a rawmaterial for the aluminum industry ?” *Essential Readings in Light Metals : Volume 4 Electrode Technology for Aluminum Production*, p. 30–35, 2016.
- [21] D. R. Sadoway, “Inert anodes for the hall-heroult cell : the ultimate materials challenge,” *Jom*, vol. 53, p. 34–35, 2001.
- [22] S. Das et L. Phinix, “The quest for low carbon aluminum : Developing a sustainability index,” *Light Metal Age*, vol. 79, n°. 1, p. 34–43, 2021.
- [23] M. E. Schlesinger, *Aluminum recycling*. CRC press, 2013.
- [24] J. A. Green, *Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability*. ASM International, 2007.
- [25] G. Gaustad, E. Olivetti et R. Kirchain, “Improving aluminum recycling : A survey of sorting and impurity removal technologies,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 58, p. 79–87, 2012.
- [26] S. Capuzzi et G. Timelli, “Preparation and melting of scrap in aluminum recycling : A review,” *Metals*, vol. 8, n°. 4, p. 249, 2018.
- [27] J. G. Kaufman, *Introduction to aluminum alloys and tempers*. ASM international, 2000.
- [28] V. I. Razumovskiy, Y. K. Vekilov, I. Razumovskii, A. V. Ruban, V. Butrim et V. Mironenko, “Effect of alloying elements and impurities on interface properties in aluminum alloys,” *Physics of the solid state*, vol. 53, p. 2189–2193, 2011.
- [29] N. A. Belov, A. A. Aksenov et D. G. Eskin, *Iron in aluminium alloys : impurity and alloying element*. Crc Press, 2002.
- [30] S. Shabestari, “The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminum–silicon alloys,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 383, n°. 2, p. 289–298, 2004.

- [31] M. Nagao, K. Oosumi et T. Nakamura, "Removal of impurity silicon from molten aluminum alloy with compound method," *Keikinzoku/Journal of Japan Institute of Light Metals*, vol. 46, n°. 11, p. 588–591, 1996.
- [32] S. Amer, R. Y. Barkov et A. Pozdniakov, "Effect of iron and silicon impurities on phase composition and mechanical properties of al–6.3 cu–3.2 y alloy," *Physics of Metals and Metallography*, vol. 121, p. 1002–1007, 2020.
- [33] A. Arjuna Rao, B. Murty et M. Chakraborty, "Influence of chromium and impurities on the grain-refining behavior of aluminum," *Metallurgical and Materials transactions A*, vol. 27, p. 791–800, 1996.
- [34] C. W. Bale, P. Chartrand, S. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mahfoud, J. Melançon, A. Pelton et S. Petersen, "Factsage thermochemical software and databases," *Calphad*, vol. 26, n°. 2, p. 189–228, 2002.
- [35] L. Kaufman et J. Ågren, "Calphad, first and second generation—birth of the materials genome," *Scripta Materialia*, vol. 70, p. 3–6, 2014.
- [36] M. Mahfoud, "Développement d'une base de données thermodynamique de type ingénierie pour l'élaboration des alliages al-si-fe-mn-(cr-ni-v)," Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal, 2019.
- [37] D. R. Gaskell et D. E. Laughlin, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. CRC press, 2017.
- [38] A. Schmidt, *Technical thermodynamics for engineers*. Springer, 2019.
- [39] M. Hillert, "The compound energy formalism," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, n°. 2, p. 161–176, 2001.
- [40] R. H. Fowler et E. A. Guggenheim, "Statistical thermodynamics of super-lattices," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 174, n°. 957, p. 189–206, 1940.
- [41] A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin et Y. Dessureault, "The modified quasichemical model i—binary solutions," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 31, p. 651–659, 2000.
- [42] A. D. Pelton et P. Chartrand, "The modified quasi-chemical model : Part ii. multicomponent solutions," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, p. 1355–1360, 2001.
- [43] A. D. Pelton, "A general "geometric" thermodynamic model for multicomponent solutions," *Calphad*, vol. 25, n°. 2, p. 319–328, 2001.

- [44] ———, *Phase diagrams and thermodynamic modeling of solutions*. Academic Press, 2018.
- [45] C. Schick, “Differential scanning calorimetry (dsc) of semicrystalline polymers,” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 395, p. 1589–1611, 2009.
- [46] K. Burke et L. O. Wagner, “Dft in a nutshell,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 113, n°. 2, p. 96–101, 2013.
- [47] G. Kresse et J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Physical review B*, vol. 54, n°. 16, p. 11169, 1996.
- [48] G. Kresse et D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Physical review b*, vol. 59, n°. 3, p. 1758, 1999.
- [49] C. B. Fuller, A. R. Krause, D. C. Dunand et D. N. Seidman, “Microstructure and mechanical properties of a 5754 aluminum alloy modified by sc and zr additions,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 338, n°. 1-2, p. 8–16, 2002.
- [50] S. Scudino, G. Liu, M. Sakaliyska, K. B. Surreddi et J. Eckert, “Powder metallurgy of al-based metal matrix composites reinforced with β -al₃mg₂ intermetallic particles : Analysis and modeling of mechanical properties,” *Acta Materialia*, vol. 57, n°. 15, p. 4529–4538, 2009.
- [51] S. Kaiser et M. Kaiser, “Investigation of mg and zr addition on the mechanical properties of commercially pure al,” *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, vol. 13, n°. 9, p. 607–611, 2019.
- [52] M. Usta, M. Glicksman et R. Wright, “The effect of heat treatment on mg₂si coarsening in aluminum 6105 alloy,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35, n°. 2, p. 435–438, 2004.
- [53] G. Al-Maraleh, “Effect of heat treatment on the distribution and volume fraction of mg₂si in structural aluminum alloy 6063,” *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 48, n°. 5-6, p. 205–209, 2006.
- [54] G. Asghar, L. Peng, P. Fu, L. Yuan et Y. Liu, “Role of mg₂si precipitates size in determining the ductility of a357 cast alloy,” *Materials Design*, vol. 186, p. 108280, 2020.
- [55] D. Chakrabarti et D. E. Laughlin, “Phase relations and precipitation in al–mg–si alloys with cu additions,” *Progress in materials science*, vol. 49, n°. 3-4, p. 389–410, 2004.
- [56] E. Aghaie, J. Stroh, D. Sediako, A. Rashidi et A. Milani, “Improving the mechanical properties of the b319 aluminum alloy by addition of cerium,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 793, p. 139899, 2020.

- [57] A. Vieira, A. Pinto, L. Rocha et S. Mischler, "Effect of al₂cu precipitates size and mass transport on the polarisation behaviour of age-hardened al–si–cu–mg alloys in 0.05 m nacl," *Electrochimica Acta*, vol. 56, n°. 11, p. 3821–3828, 2011.
- [58] E. F. Prados, V. L. Sordi et M. Ferrante, "The effect of al₂cu precipitates on the microstructural evolution, tensile strength, ductility and work-hardening behaviour of a al–4 wt.% cu alloy processed by equal-channel angular pressing," *Acta Materialia*, vol. 61, n°. 1, p. 115–125, 2013.
- [59] Y. Zhang, R. Li, P. Chen, X. Li et Z. Liu, "Microstructural evolution of al₂cu phase and mechanical properties of the large-scale al alloy components under different consecutive manufacturing processes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 808, p. 151634, 2019.
- [60] V. Radmilovic, R. Kilaas, U. Dahmen et G. Shiflet, "Structure and morphology of s-phase precipitates in aluminum," *Acta Materialia*, vol. 47, n°. 15-16, p. 3987–3997, 1999.
- [61] C. Mondal et A. Mukhopadhyay, "On the nature of t (al₂mg₃zn₃) and s (al₂cumg) phases present in as-cast and annealed 7055 aluminum alloy," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 391, n°. 1-2, p. 367–376, 2005.
- [62] J. Zhang, Y. Huang, C. Mao et P. Peng, "Structural, elastic and electronic properties of (al₂cu) and s (al₂cumg) strengthening precipitates in al–cu–mg series alloys : first-principles calculations," *Solid State Communications*, vol. 152, n°. 23, p. 2100–2104, 2012.
- [63] N. Takata, M. Ishihara, A. Suzuki et M. Kobashi, "Microstructure and strength of a novel heat-resistant aluminum alloy strengthened by t-al₆mg₁₁zn₁₁ phase at elevated temperatures," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 739, p. 62–70, 2019.
- [64] S. Nakatsuka, M. Ishihara, N. Takata, A. Suzuki et M. Kobashi, "Tensile properties of a heat-resistant aluminium alloy strengthened by t-al₆mg₁₁zn₁₁ intermetallic phase," *MRS advances*, vol. 4, n°. 25-26, p. 1485–1490, 2019.
- [65] R. Dashwood et T. Sheppard, "Development of microstructure during extrusion of rapidly solidified al–7mg–2cr powder alloy," *Materials science and technology*, vol. 8, n°. 5, p. 455–467, 1992.
- [66] M. Kanno, I. Araki et Q. Cui, "Precipitation behaviour of 7000 alloys during retrogression and reaging treatment," *Materials Science and Technology*, vol. 10, n°. 7, p. 599–603, 1994.
- [67] D. Maeng, J. Lee, S. Hong et B. Chun, "Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified al–7wt.% mg–x (x= cr, zr or mn) alloys," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 311, n°. 1-2, p. 128–134, 2001.

- [68] E. Elsharkawi, E. Samuel, A. Samuel et F. Samuel, “Effects of mg, fe, be additions and solution heat treatment on the -almgfe₃ iron intermetallic phase in al-7si-mg alloys,” *Journal of materials science*, vol. 45, p. 1528–1539, 2010.
- [69] E. Elsharkawi, M. Abdelaziz, H. Doty, S. Valtierra et F. Samuel, “Effect of -al 5 fe₃ and -al 8 mg 3 fe₃ 6 phases on the impact toughness and fractography of al-si-mg-based alloys,” *International Journal of Metalcasting*, vol. 12, p. 148–163, 2018.
- [70] X. Liu, H.-L. Jia, C. Wang, X. Wu, M. Zha et H.-Y. Wang, “Enhancing mechanical properties of twin-roll cast al-mg-si-fe alloys by regulating fe-bearing phases and macro-segregation,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 831, p. 142256, 2022.
- [71] N. Kuijpers, F. Vermolen, C. Vuik, P. Koenis, K. Nilsen et S. Van Der Zwaag, “The dependence of the -alfesi to -al (femn) si transformation kinetics in al-mg-si alloys on the alloying elements,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 394, n°. 1-2, p. 9–19, 2005.
- [72] X. Liu, C. Wang, S.-Y. Zhang, J.-W. Song, X.-L. Zhou, M. Zha et H.-Y. Wang, “Fe-bearing phase formation, microstructure evolution, and mechanical properties of al-mg-si-fe alloy fabricated by the twin-roll casting process,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 886, p. 161202, 2021.
- [73] A. Matweb, “Metal alloy composition search,” 2023.
- [74] K. Riederer, “Das system aluminum-magnesium-zink,” *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 28, p. 312–317, 1936.
- [75] F. Laves et K. Möller, “Contribution to the understanding of the aluminum-magnesium system,” *Z. Metallkd.*, vol. 30, p. 232–235, 1938.
- [76] H. Perlitz, “Crystal structure of β -aluminium-magnesium alloy,” *Nature*, vol. 154, n°. 3915, p. 606–606, 1944.
- [77] S. Samson, “The crsytal structure of the phase mg_2al_3 ,” *Acta Crystallographica*, vol. 19, n°. 3, p. 401–413, 1965.
- [78] P. Liang, H.-L. Su, P. Donnadieu, M. G. Harmelin, A. Quivy, P. Ochin, G. Effenberg, H. J. Seifert, H. L. Lukas et F. Aldinger, “Experimental investigation and thermodynamic calculation of the central part of the mg-al phase diagram,” *International Journal of Materials Research*, vol. 89, n°. 8, p. 536–540, 1998.
- [79] P. Liang, T. Tarfa, J. Robinson, S. Wagner, P. Ochin, M. Harmelin, H. Seifert, H. Lukas et F. Aldinger, “Experimental investigation and thermodynamic calculation of the al-mg-zn system,” *Thermochimica Acta*, vol. 314, n°. 1-2, p. 87–110, 1998.

- [80] M. Feuerbacher, C. Thomas, J. P. Makongo, S. Hoffmann, W. Carrillo-Cabrera, R. Cardoso, Y. Grin, G. Kreiner, J.-M. Joubert et T. Schenk, "The samson phase, -mg₂al₃, revisited," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 222, n°. 6, p. 259–288, 2007.
- [81] J. L. Murray, "The al-mg (aluminummagnesium) system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 3, n°. 1, p. 60–74, 1982.
- [82] H. Su, M. Harmelin, P. Donnadieu, C. Baetzner, H. Seifert, H. Lukas, G. Effenberg et F. Aldinger, "Experimental investigation of the mg-al phase diagram from 47 to 63 at.247, n°. 1-2, p. 57–65, 1997.
- [83] W. Zhou, L. Liu, B. Li, Q. Song et P. Wu, "Structural, elastic, and electronic properties of al-cu intermetallics from first-principles calculations," *Journal of electronic materials*, vol. 38, p. 356–364, 2009.
- [84] P. Chartrand et A. Pelton, "Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the ai-mg, ai-sr, mg-sr and ai-mg-sr systems," *Journal of phase equilibria*, vol. 15, n°. 6, p. 591–605, 1994.
- [85] P. Chartrand, "Thermodynamic assessment of the al-mg system," *Unpublished Work*, 2006.
- [86] Y. Liu, S. Kang et H. Kim, "The complex microstructures in an as-cast al–mg–si alloy," *Materials letters*, vol. 41, n°. 6, p. 267–272, 1999.
- [87] G. Asghar, L. Peng, P. Fu, L. Yuan et Y. Liu, "Role of mg₂si precipitates size in determining the ductility of a357 cast alloy," *Materials Design*, vol. 186, p. 108280, 2020.
- [88] S. J. Andersen, "Quantification of the mg 2 si and phases in almg₂si alloys by transmission electron microscopy," *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 26, p. 1931–1937, 1995.
- [89] Y. Liu et S. Kang, "The solidification process of al–mg–si alloys," *Journal of materials science*, vol. 32, p. 1443–1447, 1997.
- [90] S. Andersen, H. Zandbergen, J. Jansen, C. Træholt, U. Tundal et O. Reiso, "The crystal structure of the phase in al–mg–si alloys," *Acta Materialia*, vol. 46, n°. 9, p. 3283–3298, 1998.
- [91] G. Edwards, K. Stiller, G. Dunlop et M. Couper, "The precipitation sequence in al–mg–si alloys," *Acta materialia*, vol. 46, n°. 11, p. 3893–3904, 1998.
- [92] E. Owen et G. Preston, "The atomic structure of two intermetallic compounds," *Nature (London)*, vol. 113, p. 914–914, 1924.

- [93] J. G. Barlock et L. F. Mondolfo, "Structure of some aluminium-iron-magnesium-manganese-silicon alloys," *International Journal of Materials Research*, vol. 66, n°. 10, p. 605–611, 1975.
- [94] B. Yu, D. Chen, Q. Tang, C. Wang et D. Shi, "Structural, electronic, elastic and thermal properties of mg₂si," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, n°. 5, p. 758–763, 2010.
- [95] D. Zhao, L. Zhou, Y. Kong, A. Wang, J. Wang, Y. Peng, Y. Du, Y. Ouyang et W. Zhang, "Structure and thermodynamics of the key precipitated phases in the al–mg–si alloys from first-principles calculations," *Journal of materials science*, vol. 46, p. 7839–7849, 2011.
- [96] Z. Huang, Y. Zhao, H. Hou et P. Han, "Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of mg₁₇al₁₂, mg₂si and al₂y phases from first-principles calculations," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 407, n°. 7, p. 1075–1081, 2012.
- [97] Y. Imai, Y. Mori, S. Nakamura et K.-i. Takarabe, "Energetic consideration of the conduction type of mg₂si doped with cu, ag, or au using first-principle calculations," *Journal of alloys and compounds*, vol. 549, p. 175–178, 2013.
- [98] J. Liao, K. Li, F. Wang, X. Zeng et N. Zhou, "Properties of mg₂si (100) surfaces : A first-principles study," *Solid state communications*, vol. 183, p. 41–46, 2014.
- [99] E. E. Schmid, K. von Oldenburg et G. Frommeyer, "Microstructure and properties of as-cast intermetallic mg₂si-al alloys/microstructure and properties of as-cast intermetallic mg₂si-al alloys," *International Journal of Materials Research*, vol. 81, n°. 11, p. 809–815, 1990.
- [100] Y. Ohmori, L. C. Doan, Y. Matsuura, S. Kobayashi et K. Nakai, "Morphology and crystallography of -mg₂si precipitation in al-mg-si alloys," *Materials Transactions*, vol. 42, n°. 12, p. 2576–2583, 2001.
- [101] J. Hao, B. Zou, P. Zhu, C. Gao, Y. Li, D. Liu, K. Wang, W. Lei, Q. Cui et G. Zou, "In situ x-ray observation of phase transitions in mg₂si under high pressure," *Solid state communications*, vol. 149, n°. 17-18, p. 689–692, 2009.
- [102] H. Feufel, T. Gödecke, H. L. Lukas et F. Sommer, "Investigation of the al-mg-si system by experiments and thermodynamic calculations," *Journal of Alloys and compounds*, vol. 247, n°. 1-2, p. 31–42, 1997.
- [103] X. Yuan, W. Sun, Y. Du, D. Zhao et H. Yang, "Thermodynamic modeling of the mg–si system with the kaptay equation for the excess gibbs energy of the liquid phase," *Calphad*, vol. 33, n°. 4, p. 673–678, 2009.

- [104] A. Shukla, Y.-B. Kang et A. D. Pelton, "Thermodynamic assessment of the si-zn, mn-si, mg-si-zn and mg-mn-si systems," *Calphad*, vol. 32, n^o. 3, p. 470–477, 2008.
- [105] A. Prytuliak, E. Godlewska, K. Mars et D. Berthebaud, "Synchrotron study of ag-doped mg₂si : correlation between properties and structure," *Journal of electronic materials*, vol. 43, p. 3746–3752, 2014.
- [106] T. Sakamoto, T. Iida, A. Matsumoto, Y. Honda, T. Nemoto, J. Sato, T. Nakajima, H. Taguchi et Y. Takanashi, "Thermoelectric characteristics of a commercialized mg₂si source doped with al, bi, ag, and cu," *Journal of electronic materials*, vol. 39, p. 1708–1713, 2010.
- [107] J.-i. Tani et H. Kido, "First-principles and experimental studies of impurity doping into mg₂si," *Intermetallics*, vol. 16, n^o. 3, p. 418–423, 2008.
- [108] C. Caceres, C. Davidson, J. Griffiths et Q. Wang, "The effect of mg on the microstructure and mechanical behavior of al-si-mg casting alloys," *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 30, p. 2611–2618, 1999.
- [109] G. Gustafsson, T. Thorvaldsson et G. Dunlop, "The influence of fe and cr on the microstructure of cast al-si-mg alloys," *Metallurgical Transactions A*, vol. 17, p. 45–52, 1986.
- [110] H. Perlitz et A. Westgren, *The Crystal Structure of Al₈Si₆Mg₃Fe*. Almqvist Wiksell, 1942.
- [111] C. J. Simensen et T.-L. Rolfsen, "Production of -almgsife crystals," *International Journal of Materials Research*, vol. 88, n^o. 2, p. 142–146, 1997.
- [112] R. Krendelsberger, P. Rogl, A. Leithe-Jasper et C. Simensen, "Refinement of the crystal structure -al₉femg₃si₅," *Journal of alloys and compounds*, vol. 264, n^o. 1-2, p. 236–239, 1998.
- [113] S. Foss, A. Olsen, C. Simensen et J. Taftø, "Determination of the crystal structure of the -alfemgsi phase using symmetry-and site-sensitive electron microscope techniques," *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, vol. 59, n^o. 1, p. 36–42, 2003.
- [114] J. G. Barlock et L. F. Mondolfo, "Structure of some aluminium-iron-magnesium-manganese-silicon alloys," *International Journal of Materials Research*, vol. 66, n^o. 10, p. 605–611, 1975.
- [115] H. Phillips, "The constitution of alloys of aluminium with magnesium, silicon and iron," *J. Inst. Met*, vol. 72, n^o. 7, p. 151, 1946.
- [116] N. Belov, D. Eskin et N. Avxentieva, "Constituent phase diagrams of the al-cu-fe-mg-ni-si system and their application to the analysis of aluminium piston alloys," *Acta materialia*, vol. 53, n^o. 17, p. 4709–4722, 2005.

- [117] Y. Du, Y. Chang, S. Liu, B. Huang, F.-Y. Xie, Y. Yang et S.-L. Chen, “Thermodynamic description of the al–fe–mg–mn–si system and investigation of microstructure and microsegregation during directional solidification of an al–fe–mg–mn–si alloy,” *International Journal of Materials Research*, vol. 96, n°. 12, p. 1351–1362, 2005.
- [118] B. Hu, S. Qin, Y. Du, Z. Li et Q. Wang, “Thermodynamic description of the al–fe–mg–ni–si and al–cu–fe–mg–ni quinary systems and its application to solidification simulation,” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 36, p. 333–349, 2015.
- [119] W. Miao et D. Laughlin, “Effects of cu content and preaging on precipitation characteristics in aluminum alloy 6022,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, p. 361–371, 2000.
- [120] C. Marioara, S. Andersen, T. Stene, H. Hasting, J. Walmsley, A. Van Helvoort et R. Holmestad, “The effect of cu on precipitation in al–mg–si alloys,” *Philosophical Magazine*, vol. 87, n°. 23, p. 3385–3413, 2007.
- [121] K. Li, M. Song, Y. Du, Y. Tang, H. Dong et S. Ni, “Investigation of the as-solidified microstructure of an al–mg–si–cu alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 602, p. 312–321, 2014.
- [122] C. Cayron, L. Sagalowicz, O. Beffort et P. Buffat, “Structural phase transition in al–cu–mg–si alloys by transmission electron microscopy study on an al-4 wt% *Philosophical Magazine A*, vol. 79, n°. 11, p. 2833–2851, 1999.
- [123] C. Cayron et P. Buffat, “Transmission electron microscopy study of the β phase (al–mg–si alloys) and η phase (al–cu–mg–si alloys) : ordering mechanism and crystallographic structure,” *Acta Materialia*, vol. 48, n°. 10, p. 2639–2653, 2000.
- [124] L. Ding, Z. Jia, J.-F. Nie, Y. Weng, L. Cao, H. Chen, X. Wu et Q. Liu, “The structural and compositional evolution of precipitates in al–mg–si–cu alloy,” *Acta Materialia*, vol. 145, p. 437–450, 2018.
- [125] L. Ding, A. Orekhov, Y. Weng, Z. Jia, H. Idrissi, D. Schryvers, S. Muraishi, L. Hao et Q. Liu, “Study of the η phase precipitation in al–mg–si–cu alloys by quantification of atomic-resolution transmission electron microscopy images and atom probe tomography,” *Journal of Materials Science*, vol. 54, n°. 10, p. 7943–7952, 2019.
- [126] Y.-l. Ji, F.-a. Guo et Y.-f. Pan, “Microstructural characteristics and paint-bake response of al–mg–si–cu alloy,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 18, n°. 1, p. 126–131, 2008.
- [127] L. Arnberg et B. Aurivillius, “The crystal structure of $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mg}_{12-x}\text{Si}_7$ (h–alcumgsi),” *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 34, p. 1–5, 1980.

- [128] G. Phragmen, "On the phases occurring in alloys of aluminium with copper, magnesium, manganese, iron, and silicon," *Journal of the Institute of Metals*, vol. 77, n^o. 6, p. 489–551, 1950.
- [129] C. Wolverton, "Crystal structure and stability of complex precipitate phases in al-cu-mg-(si) and al-zn-mg alloys," *Acta Materialia*, vol. 49, n^o. 16, p. 3129–3142, 2001.
- [130] C. Ravi et C. Wolverton, "First-principles study of crystal structure and stability of al-mg-si-(cu) precipitates," *Acta materialia*, vol. 52, n^o. 14, p. 4213–4227, 2004.
- [131] D. Smith, "The constitution of quaternary al-cu-mg-si alloys at 500° c," *Metallurgia*, vol. 63, p. 223–231, 1961.
- [132] H. J. Axon, "Equilibrium relations at 460 c in aluminium-rich alloys containing 0-7Metals, vol. 81, 1952.
- [133] —, "Equilibrium relations at 460 c in aluminium-rich alloys containing 0-7vol. 83, 1955.
- [134] J. Lacaze, G. Lesoult, O. Relave, I. Ansara et J. P. Riquet, "Thermodynamics and solidification of al-cu-mg-si alloys," *International Journal of Materials Research*, vol. 78, n^o. 2, p. 141–150, 1987.
- [135] X. Pan, J. Morral et H. Brody, "Predicting the q-phase in al-cu-mg-si alloys," *Journal of phase equilibria and diffusion*, vol. 31, p. 144–148, 2010.
- [136] K. Chang, S. Liu, D. Zhao, Y. Du, L. Zhou et L. Chen, "Thermodynamic description of the al-cu-mg-mn-si quinary system and its application to solidification simulation," *Thermochimica Acta*, vol. 512, n^o. 1-2, p. 258–267, 2011.
- [137] S. Cui et I.-H. Jung, "Thermodynamic modeling of the quaternary al-cu-mg-si system," *Calphad*, vol. 57, p. 1–27, 2017.
- [138] S. Wang et M. Starink, "Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening al-cu-mg-(li) based alloys," *International Materials Reviews*, vol. 50, n^o. 4, p. 193–215, 2005.
- [139] S. Bahl, J. U. Rakhmonov, C. Kenel, D. C. Dunand et A. Shyam, "Effect of grain-boundary θ -al₂cu precipitates on tensile and compressive creep properties of cast al-cu-mn-zr alloys," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 840, p. 142946, 2022.
- [140] E. Owen et G. Preston, "X-ray analysis of solid solutions," *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. 36, n^o. 1, p. 14, 1923.
- [141] E. Jette, G. Phragmen et A. Westgren, "X-ray studies on the copper-aluminium alloys," *J INST MET*, vol. 31, p. 193–206, 1924.

- [142] J. B. Friauf, “The crystal structures of two intermetallic compounds,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 49, n°. 12, p. 3107–3114, 1927.
- [143] A. Meetsma, J. De Boer et S. Van Smaalen, “Refinement of the crystal structure of tetragonal Al_2Cu ,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 83, n°. 2, p. 370–372, 1989.
- [144] S. Wang et C. Fan, “Crystal structures of Al_2Cu revisited : understanding existing phases and exploring other potential phases,” *Metals*, vol. 9, n°. 10, p. 1037, 2019.
- [145] H. Chen, L. Yang et J. Long, “First-principles investigation of the elastic, vickers hardness and thermodynamic properties of Al-Cu intermetallic compounds,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 79, p. 156–165, 2015.
- [146] D. Sun, Y. Wang, X. Zhang, M. Zhang et Y. Niu, “First-principles calculation on the thermodynamic and elastic properties of precipitations in Al-Cu alloys,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 100, p. 112–119, 2016.
- [147] C. Wolverton et V. Ozoliņš, “Entropically favored ordering : The metallurgy of Al_2Cu revisited,” *Physical review letters*, vol. 86, n°. 24, p. 5518, 2001.
- [148] W. Zhou, L. Liu, B. Li, Q. Song et P. Wu, “Structural, elastic, and electronic properties of Al-Cu intermetallics from first-principles calculations,” *Journal of electronic materials*, vol. 38, p. 356–364, 2009.
- [149] J. Tian, Y. Zhao, H. Hou et P. Han, “First-principles investigation of the structural, mechanical and thermodynamic properties of Al_2Cu phase under various pressure and temperature conditions,” *Solid State Communications*, vol. 268, p. 44–50, 2017.
- [150] I. L. Ferreira, “On the heat capacity of pure elements and phases,” *Materials Research*, vol. 24, 2021.
- [151] C. Wang, J. Chen, S. Liang et W. Shao, “First-principles calculations to investigate pressure effect on structural, elastic and thermodynamic properties of AlCu , Al_2Cu and Al_4Cu_9 ,” *Vacuum*, vol. 203, p. 111279, 2022.
- [152] J. L. Murray, “The aluminium-copper system,” *International metals reviews*, vol. 30, n°. 1, p. 211–234, 1985.
- [153] N. Ponweiser, C. L. Lengauer et K. W. Richter, “Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase Al_1Cu ,” *Intermetallics*, vol. 19, n°. 11, p. 1737–1746, 2011.
- [154] S.-M. Liang et R. Schmid-Fetzer, “Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Zn system, part ii : Al-Cu binary system,” *Calphad*, vol. 51, p. 252–260, 2015.
- [155] N. Saunders, “A review and thermodynamic assessment of the Al-Mg and Mg-Li systems,” *Calphad*, vol. 14, n°. 1, p. 61–70, 1990.

- [156] O. Zobac, A. Kroupa, A. Zemanova et K. W. Richter, “Experimental description of the al-cu binary phase diagram,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 50, p. 3805–3815, 2019.
- [157] J. Gu, J. Bai, Y. Zhu, Y. Qin, H. Gu, Y. Zhai et P. Ma, “First-principles study of the influence of doping elements on phase stability, crystal and electronic structure of al₂cu () phase,” *Computational Materials Science*, vol. 111, p. 328–333, 2016.
- [158] B. Grushko, E. Kowalska-Strzęciwilk, B. Przepiórzyński et M. Surowiec, “An investigation of the al–cu–cr phase diagram : Phase equilibria at 800–1000° c,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 417, n°. 1-2, p. 121–126, 2006.
- [159] H. P. E. A. WESTGREN, “The crystal structure of al₂cumg,” *Arkiv Kemi Mineral Geol 16B*, vol. 13, 1943.
- [160] L. F. Mondolfo, *Aluminum alloys : structure and properties*. Elsevier, 2013.
- [161] V. Radmilovic, R. Kilaas, U. Dahmen et G. Shiflet, “Structure and morphology of s-phase precipitates in aluminum,” *Acta Materialia*, vol. 47, n°. 15-16, p. 3987–3997, 1999.
- [162] B. Heying, R.-D. Hoffmann et R. Pöttgen, “Structure refinement of the s-phase precipitate mgcu₂,” *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 60, n°. 5, p. 491–494, 2005.
- [163] J.-t. Liu, Y.-a. Zhang, X.-w. Li, Z.-h. Li, B.-q. Xiong et J.-s. Zhang, “Thermodynamic calculation of high zinc-containing al-zn-mg-cu alloy,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, n°. 5, p. 1481–1487, 2014.
- [164] M. Notin, M. Dirand, D. Bouaziz et J. Hertz, “Determination of the partial molar enthalpy at infinite dilution of liquid mg and solid cu in pure liquid al and of the enthalpy of formation of the s-phase (al₂cumg),” *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, Ser. II*, vol. 302, p. 63–66, 1986.
- [165] J. Zhang, Y. Huang, C. Mao et P. Peng, “Structural, elastic and electronic properties of (al₂cu) and s (al₂cumg) strengthening precipitates in al–cu–mg series alloys : first-principles calculations,” *Solid State Communications*, vol. 152, n°. 23, p. 2100–2104, 2012.
- [166] S. L. Chen, Y. Zuo, H.-y. Liang et Y. Chang, “A thermodynamic description for the ternary al-mg-cu system,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28, p. 435–446, 1997.
- [167] C. R. Hutchinson et S. P. Ringer, “Precipitation processes in al-cu-mg alloys microalloyed with si,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, p. 2721–2733, 2000.

- [168] Z. Chen, J. Zhang, J. Shu, G. Sha, J. Xia, S. Wang et S. Ringer, “Effects of si addition on the microstructure evolution of al–cu–mg alloys in the + s+ t phase field,” *Philosophical magazine letters*, vol. 93, n°. 11, p. 648–654, 2013.
- [169] 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, 2017.
- [170] F. Erdmann-Jesnitzer, “Die aluminium-ecke des dreistoffsystems aluminium-magnesium-chrom :(mitteilg aus d. inst. f. metallkunde d. techn. hochsch. berlin),” Thèse de doctorat, Aluminium-Zentrale, 1940.
- [171] K. Little, H. Axon et W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met*, vol. 75, n°. 1, p. 39, 1948.
- [172] S. Samson, “Crystal structure of the intermetallic compound mg 3 cr 2 al 18,” *Nature*, vol. 173, p. 1185–1186, 1954.
- [173] H.-K. Fun, H.-C. Lin, T.-J. Lee et B.-C. Yip, “T-phase al₁₈mg₃mn₂,” *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, vol. 50, n°. 5, p. 661–663, 1994.
- [174] Y. Verbovytsky, K. Łatka et K. Tomala, “The crystal structure and magnetic properties of the gd₂al₂₀ and gdcr₂al₂₀ ternary compounds,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 442, n°. 1-2, p. 334–336, 2007.
- [175] D. Wakeman et G. Raynor, “The constitution of aluminium-manganese-magnesium and aluminium-manganese-silver alloys, with special reference to ternary compound formation,” *J. Inst. Met*, vol. 75, p. 131–150, 1948.
- [176] T. Ohnishi, Y. Nakatani et K. Shimizu, “Phase diagrams and ternary compounds of the al–mg–cr and al–mg–mn systems in al-rich side,” *J. Jap. Inst. Light Met.*, vol. 23, n°. 5, p. 202–209, 1973.
- [177] 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.
- [178] A. Shukla et A. D. Pelton, “Thermodynamic assessment of the al–mn and mg–al–mn systems,” *Journal of phase equilibria and diffusion*, vol. 30, p. 28–39, 2009.
- [179] Y. Du, J. Wang, J. Zhao, J. C. Schuster, F. Weitzer, R. Schmid-Fetzer, M. Ohno, H. Xu, Z.-k. Liu et S. Shang, “Reassessment of the al–mn system and a thermodynamic description of the al–mg–mn system,” *International journal of materials research*, vol. 98, n°. 9, p. 855–871, 2007.

- [180] J. G. Barlock et L. F. Mondolfo, "Structure of some aluminium-iron-magnesium-manganese-silicon alloys," *International Journal of Materials Research*, vol. 66, n°. 10, p. 605–611, 1975.
- [181] M. Lech-Grega, W. Szymański, M. Gawlik et M. Bigaj, "Homogenization of 6xxx alloy ingots with an addition of vanadium," dans *ICAA13 Pittsburgh : Proceedings of the 13th International Conference on Aluminum Alloys*. Springer, Conference Proceedings, p. 1551–1558.
- [182] M. Lech-Grega, W. Szymański, S. Boczkal, M. Gawlik et M. Bigaj, "The effect of vanadium addition on structure and material properties of heat treated 6xxx series aluminium alloys," *Light Metals 2015*, p. 173–178, 2016.
- [183] K. Ling, J. Chen, H. Ran, P. Deng, C. Tang, W. Mo, Z. Ouyang, X. Wu, B. Luo et Z. Bai, "Effect of v additions on the microstructure and mechanical properties of al-cu-mg-ag alloy," *Materials Today Communications*, vol. 33, p. 104197, 2022.
- [184] K. Kerimov, S. Dunaev et E. Sljusarenko, "Investigation of the structure of ternary phases in al mg ti, al mg v and al mg cr systems," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 133, n°. 2, p. 297–302, 1987.
- [185] M. Jahnátek, M. Krajčí et J. Hafner, "Electronic structure and interatomic bonding in al10v," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, n°. 33, p. 5675, 2003.
- [186] A. Kostov et D. Živković, "Thermodynamic analysis of alloys ti-al, ti-v, al-v and ti-al-v," *Journal of alloys and compounds*, vol. 460, n°. 1-2, p. 164–171, 2008.
- [187] A. Kroupa, M. Mazalová et K. Richter, "The reassessment of the al-v system and new assessment of the al-si-v system," *Calphad*, vol. 59, p. 47–60, 2017.
- [188] J. Wang, S.-L. Shang, Y. Wang, Z.-G. Mei, Y.-F. Liang, Y. Du et Z.-K. Liu, "First-principles calculations of binary al compounds : Enthalpies of formation and elastic properties," *Calphad*, vol. 35, n°. 4, p. 562–573, 2011.
- [189] 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, 2015.
- [190] X. Lu, N. Gui, A. Qiu, G. Wu et C. Li, "Thermodynamic modeling of the al-ti-v ternary system," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45, p. 4155–4164, 2014.
- [191] P. Villars, "Handbook of ternary alloy phase diagrams," *ASM international*, vol. 7, p. 8754–8755, 1995.
- [192] L. Mondolfo, N. Gjostein et D. Levinson, "Structural changes during the aging in an al-mg-zn alloy," *JOM*, vol. 8, p. 1378–1385, 1956.

- [193] M. Suarez, O. Alvarez, M. Alvarez, R. Rodriguez, S. Valdez et J. Juarez, "Characterization of microstructures obtained in wedge shaped al-zn-mg ingots," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, n°. 1-2, p. 373–377, 2010.
- [194] J. Yun, S. Kang, S. Lee et D. Bae, "Development of heat-treatable al-5mg alloy sheets with the addition of zn," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 744, p. 21–27, 2019.
- [195] N. Takata, R. Takagi, R. Li, H. Ishii, A. Suzuki et M. Kobashi, "Precipitation morphology and kinetics of t-al6mg11zn11 intermetallic phase in al-mg-zn ternary alloys," *Intermetallics*, vol. 139, p. 107364, 2021.
- [196] Y. Geng, D. Zhang, J. Zhang et L. Zhuang, "Early-stage clustering and precipitation behavior in the age-hardened al-mg-zn (-cu) alloys," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 856, p. 144015, 2022.
- [197] R. Huang, M. Li, H. Yang, S. Lu, H. Zuo, S. Zheng, Y. Duan et X. Yuan, "Effects of mg contents on microstructures and second phases of as-cast al-zn-mg-cu alloys," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 21, p. 2105–2117, 2022.
- [198] G. Eger, "Studies on the constitution of the ternary mg-al-zn alloys," *Internationale Zeitschrift fur Metallographie*, vol. 4, p. 50–128, 1913.
- [199] F. Laves, K. Löhberg et H. Witte, "The isomorphism of the ternary compounds $\text{mg}_3\text{zn}_2\text{al}_2$ and $\text{mg}_4\text{cu}\text{al}_6$," *Metallwirtschaft*, vol. 14, p. 793–794, 1935.
- [200] G. Bergman, J. L. Waugh et L. Pauling, "Crystal structure of the intermetallic compound $\text{mg}_{32}(\text{al}, \text{zn})_{49}$ and related phases," *Nature*, vol. 169, p. 1057–1058, 1952.
- [201] —, "The crystal structure of the metallic phase $\text{mg}_{32}(\text{al}, \text{zn})_{49}$," *Acta Crystallographica*, vol. 10, n°. 4, p. 254–259, 1957.
- [202] F. C. Frank et J. S. Kasper, "Complex alloy structures regarded as sphere packings. i. definitions and basic principles," *Acta Crystallographica*, vol. 11, n°. 3, p. 184–190, 1958.
- [203] P. Ramachandrarao et G. Sastry, "A basis for the synthesis of quasicrystals," *Pramana*, vol. 25, p. L225–L230, 1985.
- [204] L. H. Christopher et V. Elser, "Quasicrystal structure of $(\text{al}, \text{zn})_{49}\text{mg}_{32}$," *Philosophical Magazine B*, vol. 53, n°. 3, p. L59–L66, 1986.
- [205] M. Audier, P. Sainfort et B. Dubost, "A simple construction of the alculi quasicrystalline structure related to the $(\text{al}, \text{zn})_{49}\text{mg}_{32}$ cubic structure type," *Philosophical Magazine B*, vol. 54, n°. 4, p. L105–L111, 1986.

- [206] B. Bokhonov, I. Konstanchuk, E. Ivanov et V. Boldyrev, "Stage formation of quasi-crystals during mechanical treatment of the cubic frank-kasper phase mg32 (zn, al) 49," *Journal of alloys and compounds*, vol. 187, n°. 1, p. 207–214, 1992.
- [207] W. Sun, F. Lincoln, K. Sugiyama et K. Hiraga, "Structure refinement of (al, zn) 49mg32-type phases by single-crystal x-ray diffraction," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 294, p. 327–330, 2000.
- [208] P. Montagné et M. Tillard, "On the adaptability of 1/1 cubic approximant structure in the mg–al–zn system with the particular example of mg32al12zn37," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 656, p. 159–165, 2016.
- [209] Y. Song, S. Zhan, B. Nie, H. Qi, F. Liu, T. Fan et D. Chen, "First-principles investigations on structural stability, elastic properties and electronic structure of mg32 (al, zn) 49 phase and mgzn2 phase," *Crystals*, vol. 12, n°. 5, p. 683, 2022.
- [210] N. Deshpande, K. Ray et A. Mallik, "The aluminum-magnesium-zinc system," *J. Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, n°. 2, p. 108–130, 1986.
- [211] D. Petrov, A. Watson, J. Gröbner, P. Rogl, J.-C. Tedenac, M. Bulanova, V. Turkevich et H. L. Lukas, "Al-mg-zn (aluminium-magnesium-zinc)," *Landolt-Börnstein-Group IV Physical Chemistry*, vol. 11, p. A3, 2005.
- [212] H. Liang, S. L. Chen et Y. Chang, "A thermodynamic description of the al-mg-zn system," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28, p. 1725–1734, 1997.
- [213] P. Liang, T. Tarfa, J. Robinson, S. Wagner, P. Ochin, M. Harmelin, H. Seifert, H. Lukas et F. Aldinger, "Experimental investigation and thermodynamic calculation of the al–mg–zn system," *Thermochimica Acta*, vol. 314, n°. 1-2, p. 87–110, 1998.
- [214] Q. Li, Y.-Z. Zhao, Q. Luo, S.-L. Chen, J.-Y. Zhang et K.-C. Chou, "Experimental study and phase diagram calculation in al–zn–mg–si quaternary system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 501, n°. 2, p. 282–290, 2010.
- [215] Y. Du, S. Liu, L. Zhang, H. Xu, D. Zhao, A. Wang et L. Zhou, "An overview on phase equilibria and thermodynamic modeling in multicomponent al alloys : Focusing on the al–cu–fe–mg–mn–ni–si–zn system," *Calphad*, vol. 35, n°. 3, p. 427–445, 2011.
- [216] Y. Yuan, F. Pan, D. Li et A. Watson, "The re-assessment of the mg–zn and fe–si systems and their incorporation in thermodynamic descriptions of the al–mg–zn and fe–si–zn systems," *Calphad*, vol. 44, p. 54–61, 2014.
- [217] S.-L. Chen et Y. Chang, "A thermodynamic analysis of the al zn system and phase diagram calculation," *Calphad*, vol. 17, n°. 2, p. 113–124, 1993.
- [218] T. Buhler, S. Fries, P. Spencer et H. Lukas, "A thermodynamic assessment of the al-cu-mg ternary system," *Journal of phase equilibria*, vol. 19, n°. 4, p. 317–333, 1998.

- [219] G. Phragmen, “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.
- [220] P. Black, “Xlix. brillouin zones of some intermetallic compounds,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 46, n°. 375, p. 401–409, 1955.
- [221] P. Panday et K. Schubert, “Strukturuntersuchungen in einigen mischungen t-b3-b4 (t = mn, fe, co, ir, ni, pd; b3 = al, ga, tl; b4 = si, ge),” *Journal of the Less Common Metals*, vol. 18, n°. 3, p. 175–202, 1969.
- [222] M. Kral, “A crystallographic identification of intermetallic phases in al–si alloys,” *Materials Letters*, vol. 59, n°. 18, p. 2271–2276, 2005.
- [223] R. Hoier, “Alfesi-particles in an al-mg-si-fe alloy,” 1977.
- [224] G. Carpenter et Y. Le Page, “Revised cell data for the -fesial phase in aluminum alloys,” *Scripta metallurgica et materialia*, vol. 28, n°. 6, p. 733–736, 1993.
- [225] J. Zheng, R. Vincent et J. Steeds, “Crystal structure of an orthorhombic phase in -(al-fe-si) precipitates determined by convergent-beam electron diffraction,” *Philosophical Magazine A*, vol. 80, n°. 2, p. 493–500, 2000.
- [226] C. Rømming, V. Hansen et J. Gjønnes, “Crystal structure of -al4. 5fesi,” *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, vol. 50, n°. 3, p. 307–312, 1994.
- [227] H. Becker, T. Bergh, P. E. Vullum, A. Leineweber et Y. Li, “-and -al-fe-si intermetallic phase, their intergrowth and polytype formation,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 780, p. 917–929, 2019.
- [228] H. Becker, N. Bulut, J. Kortus et A. Leineweber, “-al4. 5fesi : Hierarchical crystal and defect structure : Reconciling experimental and theoretical evidence including the influence of al vs. si ordering on the crystal structure,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 911, p. 165015, 2022.
- [229] V. Stefaniay, A. Griger et T. Turmezey, “Intermetallic phases in the aluminium-side corner of the alfesi-alloy system,” *Journal of Materials science*, vol. 22, n°. 2, p. 539–546, 1987.
- [230] N. Krendelsberger, F. Weitzer et J. C. Schuster, “On the constitution of the system al-mn-si,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 33, p. 3311–3319, 2002.
- [231] —, “On the reaction scheme and liquidus surface in the ternary system al-fe-si,” *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 38, p. 1681–1691, 2007.

- [232] S. Pontevichi, F. Bosselet, M. Peronnet et J. Viala, "Thermostability of the beta-al₅fe₁ phase in the ternary system al-fe-si," *Journal de Physique IV*, vol. 113, p. 81–84, 2004.
- [233] Y. Du, J. C. Schuster, Z.-K. Liu, R. Hu, P. Nash, W. Sun, W. Zhang, J. Wang, L. Zhang et C. Tang, "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^o. 4, p. 554–570, 2008.
- [234] M. Vybornov, P. Rogl et F. Sommer, "On the thermodynamic stability and solid solution behavior of the phases 5-fe₂al₇. 4si and 6-fe₂al₉si₂," *Journal of alloys and compounds*, vol. 247, n^o. 1-2, p. 154–157, 1997.
- [235] Y. Li et B. Legendre, "Enthalpy of formation of al–fe–si alloys ii (6, 2, 3, 8, 4)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 302, n^o. 1-2, p. 187–191, 2000.
- [236] C. Fang, Z. Que et Z. Fan, "Crystal chemistry and electronic structure of the -alfesi phase from first-principles," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 299, p. 122199, 2021.
- [237] Z.-K. Liu et Y. A. Chang, "Thermodynamic assessment of the al-fe-si system," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30, n^o. 4, p. 1081–1095, 1999.
- [238] L. Eleno, J. Vezely, B. Sundman, M. Cieslar et J. Lacaze, "Assessment of the al corner of the ternary al–fe–si system," dans *Materials Science Forum*, vol. 649. Trans Tech Publ, Conference Proceedings, p. 523–528.
- [239] H.-l. Chen, C. Qing, D. Yong, 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^o. 7, p. 2041–2053, 2014.
- [240] T. Zienert, "Predicting heat capacity and experimental investigations in the al-fe and al-fe-si systems as part of the calphad-type assessment of the al-fe-mg-si system," 2018.
- [241] J. L. Murray, "The aluminium-copper system," *International metals reviews*, vol. 30, n^o. 1, p. 211–234, 1985.
- [242] X. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma et K. Ishida, "Phase equilibria in the cu-rich portion of the cu–al binary system," *Journal of alloys and compounds*, vol. 264, n^o. 1-2, p. 201–208, 1998.
- [243] G. Preston, "Xciv. an x-ray investigation of some copper-aluminium, alloys," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 12, n^o. 80, p. 980–993, 1931.
- [244] A. Bradley, H. Goldschmidt et H. Lipson, "The intermediate phases in the aluminium-copper system after slow cooling," *J. Inst. Metals*, vol. 63, p. 149, 1938.

- [245] T. Gödecke et F. Sommer, “Solidification behaviour of the al₂cu phase,” *International Journal of Materials Research*, vol. 87, n°. 7, p. 581–586, 1996.
- [246] N. Saunders, “System al–cu,” dans *COST*, vol. 507, Conference Proceedings, p. 28–33.
- [247] P. Riani, L. Arrighi, R. Marazza, D. Mazzone, G. Zanicchi et R. Ferro, “Ternary rare-earth aluminum systems with copper : a review and a contribution to their assessment,” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 25, n°. 1, p. 22–52, 2004.
- [248] V. Witusiewicz, U. Hecht, S. Fries et S. Rex, “The ag–al–cu system : Part i : Reassessment of the constituent binaries on the basis of new experimental data,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 385, n°. 1-2, p. 133–143, 2004.
- [249] S.-M. Liang et R. Schmid-Fetzer, “Thermodynamic assessment of the al–cu–zn system, part ii : Al–cu binary system,” *Calphad*, vol. 51, p. 252–260, 2015.
- [250] D. Kanibolotsky, O. Bieloborodova, N. Kotova et V. Lisnyak, “Thermodynamic properties of liquid al–si and al–cu alloys,” *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 70, p. 975–983, 2002.
- [251] I. Ansara, A. Dinsdale et M. Rand, “Cost 507,” *Thermochemical database for light metal alloys*, vol. 2, p. 75–78, 1998.
- [252] M. Hansen, K. Anderko et H. Salzberg, “Constitution of binary alloys,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 105, n°. 12, p. 260C, 1958.
- [253] J. Murray, “The al zn (aluminum-zinc) system,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 4, n°. 1, p. 55–73, 1983.
- [254] H. Okamoto, “Al–zn (aluminum-zinc),” *Journal of phase equilibria*, vol. 16, n°. 3, p. 281–282, 1995.
- [255] A. Dinsdale, O. Zobac, A. Kroupa et A. Khvan, “Use of third generation data for the elements to model the thermodynamics of binary alloy systems : Part 1–the critical assessment of data for the al–zn system,” *Calphad*, vol. 68, p. 101723, 2020.
- [256] J. E. Hilliard, B. L. Averbach et M. Cohen, “Thermodynamic properties of solid aluminum-zinc alloys,” *Acta Metallurgica*, vol. 2, n°. 4, p. 621–631, 1954.
- [257] L. Balanović, D. Živković, D. Manasijević, D. Minić, V. Čosović et N. Talijan, “Calorimetric investigation of al–zn alloys using oelsen method,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 118, p. 1287–1292, 2014.
- [258] A. Dębski, W. Gąsior et K. Szmit, “Calorimetric measurements of liquid al–zn alloys,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 47, p. 4933–4940, 2016.
- [259] R. Wittig et L. Schoffl, “Heat of formation in the aluminum–zinc system at 330, 370 and 430 ° c,” *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 51, p. 700–707, 1960.

- [260] E. Smirnova, P. A. Korzhavyi, Y. K. Vekilov, B. Johansson et I. Abrikosov, "Electronic topological transitions and phase stability in the fcc al-zn alloys," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 30, p. 57–66, 2002.
- [261] S. An Mey et G. Effenberg, "A thermodynamic evaluation of the aluminium-zinc system," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 77, n°. 7, p. 449–453, 1986.
- [262] S. an Mey, "Reevaluation of the al-zn system," *International Journal of Materials Research*, vol. 84, n°. 7, p. 451–455, 1993.
- [263] M. Mathon, K. Jardet, E. Aragon, P. Satre et A. Sebaoun, "Al-ga-zn system : reassessments of the three binary systems and discussion on possible estimations and on optimisation of the ternary system," *Calphad*, vol. 24, n°. 3, p. 253–284, 2000.
- [264] J. Holender, R. Kozubski et J. Softys, "Miscibility gap modelling in the a phase of al-zn," *International Journal of Materials Research*, vol. 78, n°. 12, p. 836–840, 1987.
- [265] S. Wasiur-Rahman et M. Medraj, "A thermodynamic description of the al-ca-zn ternary system," *Calphad*, vol. 33, n°. 3, p. 584–598, 2009.
- [266] P. Lafaye, "Development of thermodynamic tools for the prediction of metallurgical state of zirconium-based alloys," Thesis, 2017. [En ligne]. Disponible : <https://theses.hal.science/tel-01789667>
- [267] P. Lafaye, C. Toffolon-Masclet, J.-C. Crivello et J.-M. Joubert, "Experimental study, first-principles calculation and thermodynamic modelling of the cr-fe-nb-sn-zr quinary system for application as cladding materials in nuclear reactors," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 544, p. 152692, 2021.
- [268] P. Lafaye, K. Oishi, M. Bourdon et J.-P. Harvey, "Crystal chemistry and thermodynamic modelling of the al13 (fe, tm) 4 solid solutions (tm= co, cr, ni, pt)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 920, p. 165779, 2022.
- [269] P. Lafaye, K. Oishi et J.-P. Harvey, "A comprehensive study on the thermodynamics of the al13fe4 solid solution in the al-fe-mn ternary system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 994, p. 169054, 2023.

ANNEXE A ÉNERGIES CALCULÉES DE LA PHASE β -ALFESITABLEAU A.1 Énergies calculées par DFT pour la phase β -AlFeSi, p.1

Fe(1) 8	Al(1) 8	Al(2) 8	Al(3) 8	Al(4) 8	Al(5) 4	Al(6) 8	E_{tot} (eV)	H_f (kJ/mol-at.)
Fe	Al	Al	Al	Al	Al	Al	-241.159	-19.331
Fe	Al	Al	Al	Al	Si	Al	-247.358	-20.197
Fe	Al	Al	Al	Al	Al	Si	-256.727	-26.947
Fe	Al	Al	Al	Si	Al	Al	-253.909	-21.717
Fe	Al	Al	Si	Al	Al	Al	-255.096	-23.921
Fe	Al	Si	Al	Al	Al	Al	-255.097	-23.921
Fe	Si	Al	Al	Al	Al	Al	-256.727	-26.947
Fe	Al	Al	Al	Al	Si	Si	-262.394	-26.827
Fe	Al	Al	Al	Si	Si	Al	-260.230	-22.811
Fe	Al	Al	Si	Al	Si	Al	-261.284	-24.767
Fe	Al	Si	Al	Al	Si	Al	-261.285	-24.768
Fe	Si	Al	Al	Al	Si	Al	-262.394	-26.827
Fe	Al	Al	Al	Si	Al	Si	-268.281	-27.114
Fe	Al	Al	Si	Al	Al	Si	-268.526	-27.569
Fe	Al	Al	Si	Si	Al	Al	-265.537	-22.023
Fe	Al	Si	Al	Al	Al	Si	-268.249	-27.055
Fe	Al	Si	Al	Si	Al	Al	-265.537	-22.023
Fe	Al	Si	Si	Al	Al	Al	-266.308	-23.454
Fe	Si	Al	Al	Al	Al	Si	-268.540	-27.595
Fe	Si	Al	Al	Si	Al	Al	-267.860	-26.334
Fe	Si	Al	Si	Al	Al	Al	-268.249	-27.054
Fe	Si	Si	Al	Al	Al	Al	-268.527	-27.570
Fe	Al	Al	Al	Si	Si	Si	-273.077	-25.378
Fe	Al	Al	Si	Al	Si	Si	-273.458	-26.085
Fe	Al	Al	Si	Si	Si	Al	-271.352	-22.177
Fe	Al	Si	Al	Al	Si	Si	-273.114	-25.446
Fe	Al	Si	Al	Si	Si	Al	-271.350	-22.173
Fe	Al	Si	Si	Al	Si	Al	-271.994	-23.368
Fe	Si	Al	Al	Al	Si	Si	-272.281	-23.901
Fe	Si	Al	Al	Si	Si	Al	-273.076	-25.375
Fe	Si	Al	Si	Al	Si	Al	-273.113	-25.446
Fe	Si	Si	Al	Al	Si	Al	-273.459	-26.086

