

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE
DES ALLIAGES DE MAGNÉSIUM AVEC Al, Mn, Fe ET Be

MARIE PICHÉ
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
DÉCEMBRE 2002



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-81558-7

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE
DES ALLIAGES DE MAGNÉSIUM AVEC Al, Mn, Fe ET Be

présenté par: PICHÉ Marie

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

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

M. BALE Christopher W., Ph.D., président

M. PELTON Arthur D., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. SPENCER Philip, Ph.D., membre

Dédicace

Ce mémoire est dédié aux membres de ma famille : Raymond, Francine et Anny et à mes amies qui font leur maîtrise en matériaux et qui m'ont encouragée à continuer et à terminer avant elles : Emmanuelle, Marie-Pierre, Isabelle et Lucie.

Remerciements

Je tiens à remercier :

- Arthur D. Pelton mon directeur de recherche pour m'avoir permis de faire un projet au CRCT et d'avoir assuré le bon suivi de ma maîtrise ;
- Patrice Chartrand pour sa grande disponibilité pour répondre à mes nombreuses interrogations et pour ses précieux conseils qui m'ont aidée dans l'accomplissement de ce projet de maîtrise ;
- Pascal Coursol pour toutes les démarches avec le CRCT et le Centre de technologie Noranda afin d'avoir un projet de recherche en industrie et pour ses encouragements ;
- Philip Spencer pour ses conseils concernant la thermodynamique des métaux légers;
- Christine Brochu pour l'intérêt porté au projet au sein de son groupe et pour ses encouragements ;
- Tous les membres du CRCT qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la réalisation de mon projet ;
- Le Centre de technologie Noranda pour avoir financé une partie de ce projet et m'avoir fourni un fond de recherche ;
- CRSNG pour la bourse à incidence industrielle qui m'a apporté l'aide financière nécessaire pour effectuer le projet.

Résumé

Le marché et la production du magnésium sont en croissance depuis une dizaine d'années. Beaucoup de recherche et développement s'effectuent afin de trouver de nouvelles applications aux alliages de magnésium dans les domaines de l'automobile, de l'aéronautique et de l'électronique parce que le magnésium a une faible densité comparativement aux matériaux comme l'aluminium et l'acier. Parmi les travaux de recherche, un projet d'élaboration d'une banque de données des propriétés thermodynamiques des phases de magnésium avec de l'aluminium et du manganèse est effectué afin d'avoir une meilleure compréhension du procédé et ainsi optimiser les étapes de mise en alliage et d'affinage des alliages de magnésium. De plus, il est possible de minimiser le temps de développement de nouveaux alliages et de mieux comprendre la solidification des lingots.

Le but de ce projet de maîtrise est de bâtir une banque de données des propriétés thermodynamiques de la région riche en magnésium en optimisant les paramètres d'interaction des phases liquides et solides du système *Mg-Al-Mn-Fe-Be*. Les partenaires du développement de la banque de données sont le CRCT de l'École Polytechnique de Montréal, qui développe le logiciel FACTSAGE 5.1 et d'autres banques de données thermodynamiques, et le Centre de technologie Noranda qui travaille avec l'usine de production de magnésium Magnola Métallurgie Inc. La banque de données est utilisée avec le logiciel FACTSAGE 5.1 afin de calculer les équilibres de phases et les propriétés thermodynamiques des phases. Ce logiciel utilise une routine de minimisation d'énergie de Gibbs pour déterminer les phases stables à une température et une composition donnée.

L'optimisation des paramètres thermodynamiques consiste à évaluer simultanément toutes les données thermodynamiques disponibles et tous les équilibres de phases afin d'obtenir un groupe d'équations d'énergie de Gibbs pour toutes les phases d'un système

en fonction de la température et de la composition. À partir de ces équations, il est possible de recalculer les données thermodynamiques et les équilibres de phases utilisées pour l'optimisation. De cette façon, les données sont consistantes en elles-mêmes et elles sont consistantes avec les principes thermodynamiques. Les propriétés thermodynamiques comme les données d'activité permettent d'évaluer les diagrammes de phases et les équilibres de phases permettent de déduire les propriétés thermodynamiques. Des divergences entre les données disponibles peuvent être solutionnées, et l'interpolation et l'extrapolation des propriétés thermodynamiques peuvent être faites selon les règles de la thermodynamique. Un petit nombre de paramètres est obtenu, ce qui est idéal pour l'emmagasiner les données dans un logiciel et pour le calcul des propriétés thermodynamiques et des diagrammes de phases.

La banque de données « MAGO » créée dans le cadre du projet de maîtrise est divisée en deux parties :

- Les éléments purs (*Al, Be, Fe, Mg, Mn*) et les composés stœchiométriques (*Al₂Fe, Al₅Fe₂, Al₃₀Mg₂₃, Al₁₄₀Mg₈₉, Al₁₈Mg₃Mn₂, Al₄Mn, Al₆Mn, Al₁₁Mn₄, Al₁₂Mn, Be₅Fe, Be₁₂Fe, Be₁₃Mg, Be₈Mn et Be₁₂Mn*) ;
- La solution liquide (*LIQUIDE*), les solutions solides (*FCC_A2, BCC_A2, BCC_B2, HCP_A3, CBC_A12, CUB_A13*) et les solutions intermédiaires (*Al₂(Fe,Mn), Al₅(Fe,Mn)₂, Al₅Fe₄, Al₁₃Fe₄, AlMg_Gamma, Al₈Mn₅, Al₆(Mn,Fe), Al₁₁(Mn,Fe)₄, Al₁₂(Mn,Fe) et Be₂(Fe,Mn)*).

L'énergie de Gibbs de chacune des phases solides et liquides du système **Mg-Al-Mn-Fe-Be** est décrite par une équation mathématique. Pour les solutions solides et les solutions intermédiaires, les modèles thermodynamiques utilisés pour décrire l'énergie de Gibbs sont des modèles de sous-réseaux basés sur «*The Compound Energy Formalism*». Pour les composées stœchiométriques et les éléments purs, l'énergie de Gibbs est décrite par une équation polynomiale. Les équations polynomiales d'énergie de Gibbs des éléments purs à différentes températures sont tirées de la banque de données SGTE pour les

métaux. Les paramètres d'interaction des composés stœchiométriques, des composés intermédiaires, des solutions solides, du liquide et de certaines phases métastables des systèmes *Al-Fe*, *Al-Mg*, *Al-Mn*, *Fe-Mg*, *Fe-Mn* et *Mg-Mn* sont tirés du volume 2 de la banque de données des métaux légers COST 507 et ils sont entrés dans la banque de données des phases de magnésium pour fonctionner avec le logiciel FACTSAGE 5.1.

- Système *Al-Fe* : Les paramètres de la phase *CUB_A13* qui décrit l'interaction de l'aluminium (*Al*) et du fer (*Fe*) dans le manganèse (*Mn*) sont modifiés pour déstabiliser la phase qui apparaissait à haute température dans le système binaire *Al-Fe*.
- Système *Fe-Mg* : Des paramètres des phases *CBCC_A12* et *CUB_A13* qui décrivent l'interaction du fer (*Fe*) et du magnésium (*Mg*) dans le manganèse (*Mn*) sont ajoutés pour déstabiliser ces phases dans le système binaire *Fe-Mg*.

Pour le système *Al-Fe-Mn*, les paramètres sont tirés de la thèse de Jansson et pour le système *Al-Mg-Mn*, l'énergie de formation du composé $Al_{18}Mg_3Mn_2$ est tiré du volume 2 de la banque de données des métaux légers COST 507. Aucun paramètre ternaire et quaternaire n'est ajouté pour les systèmes *Fe-Mg-Mn* et *Al-Fe-Mg-Mn*.

- Système *Al-Fe-Mg* : L'ajout d'un paramètre ternaire n'ayant pas d'influence dans la région riche en magnésium, une équation d'énergie pour une particule *AlFeMg* est ajoutée à la banque de données pour stabiliser la phase liquide et reproduire les données expérimentales. La particule fait partie des espèces du sous-réseau du liquide (*Al*, *Be*, *Fe*, *Mg*, *Mn*, *AlFeMg*) et elle influence l'entropie configurationnelle du liquide contrairement aux paramètres ternaires qui influencent l'enthalpie et l'entropie non-configurationnelle du mélange.

Une première évaluation des propriétés de mélange du liquide pour les systèmes *Be-Fe*, *Be-Mg* et *Be-Mn* est effectuée à l'aide du logiciel ESTIMAT qui utilise la méthode d'estimation de Miedema.

- Système *Al-Be* : Des paramètres d'interaction sont ajoutés à la banque de données pour les phases liquide et *FCC_A2* (solubilité du béryllium dans l'aluminium) pour reproduire les données expérimentales disponibles. Les valeurs d'activité du béryllium et de l'aluminium dans le liquide à 1600K sont utilisées pour optimiser la phase liquide. Aucune solubilité de l'aluminium dans les phases solide de béryllium n'est répertoriée. De plus, des paramètres très positifs sont ajoutés pour les phases de manganèse *CBCC_A12* et *CUB_A13* pour qu'elles soient instables dans le binaire *Al-Be*.
- Système *Be-Fe* : En plus des solutions solides, le système *Be-Fe* contient trois phases intermédiaires : *Be₂Fe*, *Be₅Fe* et *Be₁₂Fe*. Donc, sept phases sont optimisées entre 300 et 1700°C pour reproduire les données d'équilibre. Les paramètres d'interaction du liquide obtenu par la méthode d'estimation de Miedema sont ajustés avec les paramètres des phases solides. De plus, les propriétés magnétiques des phases *Fe_{BCC_A2}* et *Be₂Fe_{LAVES_C14}* sont évaluées.
- Système *Be-Mg* : Seul les paramètres de la phase liquide et l'énergie de formation du composé stœchiométrique *Be₁₃Mg* sont évalués pour le système *Be-Mg*. Les données expérimentales disponibles sont quatre points d'équilibre pour le liquide et la température de décomposition du composé. Aucune solubilité à l'état solide n'est évaluée.
- Système *Be-Mn* : Les paramètres d'interaction du liquide et des composés intermédiaires *Be₂Mn*, *Be₅Mn* et *Be₁₂Mn* du système *Be-Mn* sont ajoutés à la banque de données. Très peu de données d'équilibre étaient disponibles pour reproduire le diagramme de phases et aucune solubilité à l'état solide n'est évaluée pour les éléments purs.

Finalement, aucun paramètre d'interaction des systèmes multicomposantes avec béryllium *Al-Be-Fe*, *Al-Be-Mg*, *Al-Be-Mn*, *Be-Fe-Mg*, *Be-Fe-Mn*, *Be-Mg-Mn*, *Al-Be-Fe-Mg*, *Al-Be-Fe-Mn*, *Al-Be-Mg-Mn*, *Be-Fe-Mg-Mn* et *Al-Be-Fe-Mg-Mn*, n'est ajouté à la banque de données de la région riche en magnésium. Peu de données thermodynamiques

étaient disponibles sur ces systèmes multicomposantes et aucune information concerne la région riche en magnésium. Les propriétés en excès ternaires sont évaluées avec l'équation d'extrapolation de Muggianu.

L'évaluation/optimisation des systèmes n'est pas faite pour toute la gamme de composition et de température. Dans le cas des systèmes binaires, il n'y a aucune limite de composition et la température varie entre 200°C et 2000°C. Pour les systèmes multicomposantes *sans* béryllium, le système *Al-Fe-Mn* peut être utilisé pour toute la gamme de compositions et entre 500°C et 1000°C et tous les autres systèmes sont optimisés pour la région riche en magnésium jusqu'à 10 a/o Al, 5 a/o Mn et 0,1 a/o Fe. Dans le cas des systèmes multicomposantes *avec* béryllium, les limites de concentration et de température sont indéterminées.

La banque de données sur les alliages de magnésium peut être combinée aux banques de données sur les sels et les oxydes développées par le CRCT de l'École Polytechnique de Montréal pour voir l'interaction des éléments chimiques entre les différentes phases.

Le projet de maîtrise sur la banque de données dans la région riche en magnésium n'est que le début du développement d'un outil de travail permettant d'améliorer les connaissances de la chimie des alliages de magnésium.

Abstract

During the last ten years, the magnesium market and production have grown. Much research and development has been performed to find new applications for magnesium alloys in the automotive, aeronautic and electronic fields because magnesium has a lower density than aluminium and steel. A thermodynamic database for magnesium phases has been developed to permit a better comprehension of the processes and to optimise the alloying steps and refining of magnesium alloys. It is possible to minimise the time needed to develop new alloys and to have a better comprehension of ingot solidification.

The goal of the master project is to prepare a database of thermodynamic properties for the magnesium-rich region by optimising the interaction parameters of liquid and solid phases of the *Mg-Al-Mn-Fe-Be* system. The partners in the database development are the CRCT at École Polytechnique de Montréal, which develops the software FACTSAGE and other databases, and the Noranda Technology Centre which works with the Magnola Métallurgie Inc. magnesium production plant. The database is used with the FACTSAGE software, which allows phase equilibrium and thermodynamic properties calculations. This software uses a Gibbs energy minimisation routine to calculate the stable phases at a given temperature and composition.

In a thermodynamic “optimisation”, all available thermodynamic and phase equilibrium data for a system are evaluated simultaneously in order to obtain one set of model equations for the Gibbs energies of all phases as functions of temperature and composition. From these equations, all of the thermodynamic properties and the phase diagram can be back calculated. In this way, all the data are rendered self-consistent and consistent with thermodynamic principles. Thermodynamic property data, such as activity data, can help in the evaluation of the phase diagram, and phase diagram measurements can be used to deduce thermodynamic properties. Discrepancies in the available data can often be resolved, and interpolations and extrapolations can be made in

a thermodynamically correct manner. A small set of model parameters is obtained. This is ideal for computer storage and calculation of properties and phase diagrams.

The « MAGO » database created for this master project is divided in two parts :

- Pure elements (*Al*, *Be*, *Fe*, *Mg* and *Mn*) and stoichiometric compounds (*Al₂Fe*, *Al₅Fe₂*, *Al₃₀Mg₂₃*, *Al₁₄₀Mg₈₉*, *Al₁₈Mg₃Mn₂*, *Al₄Mn*, *Al₆Mn*, *Al₁₁Mn₄*, *Al₁₂Mn*, *Be₅Fe*, *Be₁₂Fe*, *Be₁₃Mg*, *Be₈Mn* and *Be₁₂Mn*) ;
- Liquid solution (*LIQUIDE*), solid solutions (*FCC_A2*, *BCC_A2*, *BCC_B2*, *HCP_A3*, *CBC_A12*, *CUB_A13*) and intermediate solutions (*Al₂(Fe,Mn)*, *Al₅(Fe,Mn)₂*, *Al₅Fe₄*, *Al₁₃Fe₄*, *AlMg_Gamma*, *Al₈Mn₅*, *Al₆(Mn,Fe)*, *Al₁₁(Mn,Fe)₄*, *Al₁₂(Mn,Fe)* and *Be₂(Fe,Mn)*).

Each liquid and solid phases of the **Mg-Al-Mn-Fe-Be** system is described by a Gibbs energy equation. For the solid solutions and intermediate solutions, the thermodynamic models used to describe the Gibbs energy are sublattice models based on the «*The Compound Energy Formalism*». For the stoichiometric compounds and pure elements, the Gibbs energy is described by a polynomial equation. The polynomial equations of Gibbs energy of pure elements at different temperatures are taken from the SGTE database. The interaction parameters of stoichiometric compounds, intermediate solutions, solid solutions, liquid solutions and some metastables phases of the following systems are taken from volume 2 of the COST 507 database for light metals : *Al-Fe*, *Al-Mg*, *Al-Mn*, *Fe-Mg*, *Fe-Mn* and *Mg-Mn*.

- *Al-Fe* system : The *CUB_A13* phase parameters that describe the interaction between aluminium (*Al*) and iron (*Fe*) in manganese (*Mn*) are modified to destabilise the phase in the binary system *Al-Fe*.
- *Fe-Mg* system : The parameters of the *CBCC_A12* and *CUB_A13* phases that describe the interaction between iron (*Fe*) and magnesium (*Mg*) in manganese (*Mn*) are added to destabilised these phases in the *Fe-Mg* binary system.

For the *Al-Fe-Mn* system, the parameters are taken from Jansson's thesis and for the *Al-Mg-Mn* system, the formation energy of $Al_{18}Mg_3Mn_2$ compound is taken of the volume 2 of the COST 507 database for light metal. No ternary and quaternary parameter is added in for the *Fe-Mg-Mn* and *Al-Fe-Mg-Mn* systems.

- *Al-Fe-Mg* system : The addition of a ternary parameter has no influence in the magnesium-rich region so an energy equation for the *AlFeMg* particle is added to the database to stabilise the liquid phase and to reproduce the experimental data. The particle is a species of the liquid sublattice (*Al, Be, Fe, Mg, Mn, AlFeMg*) and it has an influence on the liquid configurational entropy unlike a normal ternary parameter which has an influence on the enthalpy and non-configurational entropy of mixing.

A first evaluation of the mixing properties of the liquid for the *Be-Fe*, *Be-Mg* and *Be-Mn* system is performed with the ESTIMAT software, which uses the Miedema estimation method.

- *Al-Be* system: The interaction parameters are added to the database for liquid and *FCC_A2* phase (beryllium solubility in aluminium) to reproduce the experimental data from the literature. Also, activity data for beryllium and aluminium in the liquid phase at 1600K are used to optimise the liquid. The solubility of aluminium in the solid phase of beryllium is assumed to be negligible. Positive parameters are added for *CBCC_A12* and *CUB_A13* manganese to destabilise them in the *Al-Be* binary system.
- *Be-Fe* system : In addition to the solid solution, the *Be-Fe* system contains three intermediate phases : Be_2Fe , Be_5Fe and $Be_{12}Fe$. Hence, seven phases are optimised between 300°C and 1700°C to reproduce the experimental equilibrium data. The interaction parameters of the liquid obtained by the Miedema estimation method are adjusted with the parameters of the solid phases. Also, the magnetic properties of the *Fe_BCC_A2* and $Be_2Fe_{LAVES_C14}$ phases are evaluated.

- *Be-Mg* system: The only parameters evaluated in the *Be-Mg* system are those for the liquid and the formation energy of the $Be_{13}Mg$ stoichiometric compound. The experimental data available are four equilibrium points of the liquidus and the decomposition temperature of the compound. No solid solubility is evaluated.
- *Be-Mn* system : The interaction parameter of the liquid and the intermediate compounds Be_2Mn , Be_5Mn and $Be_{12}Mn$ of the *Be-Mn* system are added to the database. Few data are available to reproduce the phase diagram and no solid solubility is evaluated in the pure elements.

Finally, no interaction parameters of the multicomponent systems with beryllium *Al-Be-Fe*, *Al-Be-Mg*, *Al-Be-Mn*, *Be-Fe-Mg*, *Be-Fe-Mn*, *Be-Mg-Mn*, *Al-Be-Fe-Mg*, *Al-Be-Fe-Mn*, *Al-Be-Mg-Mn*, *Be-Fe-Mg-Mn* and *Al-Be-Fe-Mg-Mn*, are added to the magnesium database. Few thermodynamic data are available for these multicomponent systems and no information is available for magnesium-rich solutions. The ternary excess properties are evaluated with the Muggianu extrapolation equation.

The evaluation/optimisation of the systems have not been performed for all compositions and all temperatures. For the binary systems, no limit is fixed for the compositions and the temperature can vary between 200°C et 2000°C. For multicomponent systems without beryllium, the *Al-Fe-Mn* system can be used at all composition and at temperatures varying between 500°C et 1000°C. All other systems are optimised for the magnesium-rich region up to 10 a/o Al, 5 a/o Mn and 0,1 a/o Fe. For the multicomponent system with beryllium, the concentration and temperature limits are undetermined.

The magnesium alloy database can be combined with other databases developed by the CRCT at École Polytechnique de Montréal to calculate the interactions with other phases.

The master project of a magnesium database is only the beginning for the development of a tool permitting the improvement our knowledge of magnesium alloy chemistry.

Table des matières

Dédicace.....	iv
Remerciements.....	v
Résumé.....	vi
Abstract.....	xi
Table des matières.....	xv
Liste des figures	xx
Liste des sigles et abréviations.....	xxii
 INTRODUCTION	 1
 CHAPITRE 1 : MAGNÉSIUM	 5
1.1 Histoire du magnésium.....	5
1.2 Propriétés du magnésium.....	6
1.3 Sources de magnésium et méthodes d'extraction	8
1.4 Alliages de magnésium.....	9
1.4.1 Aluminium.....	11
1.4.2 Béryllium	11
1.4.3 Manganèse	11
1.4.4 Zinc	12
1.4.5 Zirconium.....	12
1.4.6 Impuretés (cuivre, fer, nickel).....	13
1.5 Applications du magnésium.....	14
1.6 Procédé de Métallurgie Magnola Inc.....	15
1.6.1 Préparation de la matière première	17
1.6.2 Extraction du magnésium	17
1.6.3 Purification et séchage de la saumure.....	17

1.6.4	Chloruration et électrolyse du magnésium	18
1.6.5	Mise en alliage et coulée du magnésium	19
1.7	Bilan de masse à la fonderie de Métallurgie Magnola Inc.....	20
CHAPITRE 2 : NOTIONS THÉORIQUES		23
2.1	Cristallographie.....	23
2.1.1	Ordre des atomes.....	23
2.1.2	Structure cristallographique	24
2.1.3	Solution solide	25
2.2	Modèles thermodynamiques	26
2.3	Modèles des composés.....	28
2.3.1	Éléments purs.....	28
2.3.2	Composés stœchiométriques.....	30
2.4	Modèles des solutions	30
2.4.1	Solutions substitutionnelles	31
2.4.2	Solutions ordonnées à longue distance	32
2.4.3	Transformation ordre-désordre	33
CHAPITRE 3 : MODÉLISATION DU SYSTÈME <i>Mg-Al-Mn-Be-Fe</i>		35
3.1	Section des composés de la banque de données	35
3.1.1	Éléments purs.....	36
3.1.2	Composés intermétalliques stœchiométriques.....	43
3.2	Section des solutions de la banque de données.....	44
3.3	Optimisation des systèmes binaires <i>sans</i> béryllium.....	46
3.3.1	Système binaire Al-Fe.....	47
3.3.2	Système binaire Al-Mg.....	50
3.3.3	Système binaire Al-Mn	52
3.3.4	Système binaire Fe-Mg.....	54
3.3.5	Système binaire Fe-Mn	57

3.3.6	Système binaire Mg-Mn	58
3.4	Optimisations des systèmes d'ordre supérieur <i>sans</i> béryllium	60
3.4.1	Système ternaire Al-Fe-Mg.....	61
3.4.2	Système ternaire Al-Fe-Mn.....	65
3.4.3	Système ternaire Al-Mg-Mn.....	67
3.4.4	Système ternaire Fe-Mg-Mn	72
3.4.5	Système quaternaire Al-Fe-Mg-Mn	75
3.5	Optimisations des systèmes binaires <i>avec</i> béryllium.....	80
3.5.1	Système binaire Al-Be	81
3.5.2	Système binaire Be-Fe	87
3.5.3	Système binaire Be-Mg.....	94
3.5.4	Système binaire Be-Mn.....	97
3.6	Optimisations des systèmes d'ordre supérieur <i>avec</i> béryllium.....	100
3.7	Mode d'utilisation de la banque de données.....	100
CHAPITRE 4 : APPLICATIONS		112
4.1	Simulation des conditions du procédé de fonderie	112
4.1.1	Étapes de mise en alliage	112
4.1.2	Formation des oxydes	117
CONCLUSIONS.....		119
Références.....		125
ANNEXE A : Méthode d'estimation de Miedema		135

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Propriétés chimique et physique du magnésium pur	7
Tableau 1.2 : Pureté du magnésium non allié disponible commercialement.....	9
Tableau 1.3 : Composition chimique (% poids) des alliages à base de magnésium et aluminium selon la norme ASTM B93/B93M.....	10
Tableau 1.4 : Échelle de potentiels électrochimiques.....	13
Tableau 2.1 : Réseaux cristallins des métaux	25
Tableau 3.1 : Description des phases stables des éléments purs du système <i>Mg-Al-Mn-Fe-Be</i>	36
Tableau 3.2 : Températures de transformations allotropiques des éléments purs [COST]	37
Tableau 3.3 : Description des solutions du système <i>Mg-Al-Mn-Be-Fe</i>	45
Tableau 3.4 : Phases intermétalliques du système binaire Al-Fe.....	47
Tableau 3.5 : Phases intermétalliques du système binaire <i>Al-Mg</i>	50
Tableau 3.6 : Phases intermétalliques du système Al-Mn	52
Tableau 3.7 : Phases intermétalliques ternaires du système Al-Mg-Mn	68
Tableau 3.8 : Comparaison des γ_{Be}^0 mesurés par EMF [71SER] et optimisées.....	82
Tableau 3.9 : Phases intermétalliques du système binaire <i>Be-Fe</i>	87
Tableau 3.10 : Coefficients d'activité du fer dans le béryllium à 1645K.....	89
Tableau 3.11 : Phases intermétalliques du système <i>Be-Mg</i>	94
Tableau 3.12 : Phases intermétalliques du système <i>Be-Mn</i>	97
Tableau 3.13 : Liste des solutions et des composés stœchiométriques de la banque de données des phases de magnésium	101
Tableau 3.14 : Solubilité maximale dans les phases du système <i>Al-Be</i>	102
Tableau 3.15 : Solubilité maximale dans les phases du système <i>Al-Fe</i>	102
Tableau 3.16 : Solubilité maximale dans les phases du système <i>Al-Mg</i>	102
Tableau 3.17 : Solubilité maximale dans les phases du système <i>Al-Mn</i>	103
Tableau 3.18 : Solubilité maximale dans les phases du système <i>Be-Fe</i>	103

Tableau 3.19 : Solubilité maximale dans les phases du système <i>Be-Mg</i>	103
Tableau 3.20 : Solubilité maximale dans les phases du système <i>Be-Mn</i>	104
Tableau 3.21 : Solubilité maximale dans les phases du système <i>Fe-Mg</i>	104
Tableau 3.22 : Solubilité maximale dans les phases du système <i>Fe-Mn</i>	104
Tableau 3.23 : Solubilité maximale dans les phases du système <i>Fe-Mn</i>	105
Tableau 3.24 : Solubilité maximale ternaire dans les phases du système <i>Al-Fe-Mg</i> entre 500°C et 1000°C	105
Tableau 3.25 : Solubilité maximale ternaire dans les phases du système <i>Al-Fe-Mn</i> entre 500°C et 1000°C	106
Tableau 3.26 : Solubilité maximale ternaire dans les phases du système <i>Al-Mg-Mn</i> entre 500°C et 1000°C	107
Tableau 3.27 : Solubilité maximale ternaire dans les phases du système <i>Fe-Mg-Mn</i> entre 500°C et 1000°C	107
Tableau 3.28 : Choix des phases du système quaternaire <i>Al-Fe-Mg-Mn</i>	108
Tableau 3.29 : Choix de phases pour les systèmes avec le béryllium (<i>Be</i>)	109
Tableau 3.30 : Limites de température et de composition pour le système <i>Mg-Al-Mn-Be-Fe</i>	110
Tableau 4.1 : Composition chimique (% poids) des alliages magnésium/aluminium/manganèse selon la norme ASTM B93/B93M	112
Tableau 4.2 : Saturation de fer dans le magnésium électrolytique	113
Tableau 4.3 : Composition chimique finale du métal liquide à 700°C pour un ajout de 5g d'aluminium	115
Tableau 4.4 : Composition chimique finale du mélange à 700°C pour un ajout de 6g d'aluminium	116
Tableau 4.5 : Composition chimique finale d'un alliage de magnésium à 700°C après l'ajout de 0,65g de briquettes 75%Mn-25%Al	116

Liste des figures

Figure 1.1 : Le marché du magnésium.....	14
Figure 1.2 : Le procédé d'extraction du magnésium par Métallurgie Magnola Inc.	16
Figure 1.3 : Bilan de masse de l'aluminium pour les alliages AM60.....	21
Figure 1.4 : Bilan de masse du manganèse pour les alliages AM60.....	21
Figure 1.5 : Bilan de masse du béryllium pour les alliages AM60.....	21
Figure 3.1 : Diagramme de phases <i>Al-Fe</i>	48
Figure 3.2 : Enthalpie de mélange de l'aluminium et du magnésium liquide à 1023 K... 51	
Figure 3.3 : Diagramme de phases <i>Al-Mg</i>	52
Figure 3.4 : Diagramme de phases <i>Al-Mn</i>	54
Figure 3.5 : Solubilité du fer dans le magnésium liquide entre 650°C et 1000°C.....	56
Figure 3.6 : Diagramme de phases <i>Fe-Mg</i>	56
Figure 3.7 : Diagramme de phases <i>Fe-Mn</i>	58
Figure 3.8 : Solubilité du manganèse dans le magnésium liquide.....	59
Figure 3.9 : Diagramme de phases <i>Mg-Mn</i>	60
Figure 3.10 : Solubilité du fer dans les alliages Mg-Al à 660°C et 700°C.....	63
Figure 3.11 : Solubilité du fer dans les alliages Mg-Al à 750°C et 800°C.....	64
Figure 3.12 : Diagramme ternaire <i>Al-Fe-Mg</i> à 670°C	64
Figure 3.13 : Diagramme ternaire <i>Al-Fe-Mn</i> à 800°C	67
Figure 3.14 : Liquidus des alliages Mg-Al-Mn avec 1,0 % poids Al	70
Figure 3.15 : Liquidus des alliages Mg-Al-Mn avec 7,0% poids Al	70
Figure 3.16 : Liquidus des alliages Mg-Al-Mn avec 10,0% poids Al	71
Figure 3.17 : Influence de l'aluminium sur le manganèse.....	71
Figure 3.18 : Solubilité du fer dans les alliages Mg-Mn liquides à 660°C et 700°C.....	73
Figure 3.19 : Solubilité du fer dans les alliages Mg-Mn liquides à 750°C et 800°C.....	74
Figure 3.20 : Influence de la température sur la solubilité du fer dans des alliages liquides Mg-1% poids Mn et Mg-2% poids Mn.....	74

Figure 3.21 : Influence du manganèse sur la solubilité du fer dans les alliages <i>Mg-Al-Mn-Fe</i> à 2,7% poids Al et aux températures 660°C, 700°C, 750°C et 800°C	77
Figure 3.22 : Influence du manganèse sur la solubilité du fer dans les alliages <i>Mg-Al-Mn-Fe</i> à 7,0% poids Al et aux températures 660°C et 700°C	77
Figure 3.23 : Influence du manganèse sur la solubilité du fer dans les alliages <i>Mg-Al-Mn-Fe</i> à 7,0% poids Al et aux températures 750°C et 800°C	78
Figure 3.24 : Influence de 10 ppm de fer sur la solubilité du manganèse	78
Figure 3.25 : Influence du manganèse sur la solubilité du fer	79
Figure 3.26 : Influence du manganèse sur la solubilité du fer	79
Figure 3.27 : Activité de l'aluminium et du béryllium à 1 600 K dans le liquide	85
Figure 3.28 : Diagramme de phases <i>Al-Be</i>	85
Figure 3.29 : Eutectique du diagramme de phases <i>Al-Be</i>	86
Figure 3.30 : Solvus de la phase <i>Al_{FCC}Al</i> du diagramme binaire <i>Al-Be</i>	86
Figure 3.31 : Diagramme de phase <i>Be-Fe</i>	92
Figure 3.32 : Solvus de la phase <i>Be_{HCP}Al</i>	92
Figure 3.33 : Température de Curie des phases <i>Be-Fe</i>	93
Figure 3.34 : Moment magnétique des phases <i>Be-Fe</i>	93
Figure 3.35 : Diagramme de phases <i>Be-Mg</i>	96
Figure 3.36 : Liquidus dans la région riche en magnésium du diagramme <i>Be-Mg</i>	97
Figure 3.37 : Diagramme de phases <i>Be-Mn</i>	100
Figure 4.1 : Teneur en fer dans le magnésium liquide en fonction de la température	113
Figure 4.2 : Influence des éléments d'alliage sur la concentration en fer	114
Figure 4.3 : Variation de la concentration du manganèse et du fer dans le métal liquide <i>Mg-Al-Fe</i> à 700°C en fonction de l'ajout de briquettes 75%Mn-25%Al	117
Figure 4.4 : Phases stables d'un mélange de Mg-6% poids Al en fonction de la pression partielle d'oxygène et des ajouts en béryllium à 680°C	118

Liste des sigles et abréviations

Constante :

R Constante des gaz (8,314 5 J/mol*K)

Élément chimique :

Al Aluminium

Be Béryllium

Fe Fer

Mg Magnésium

Mn Manganèse

État physique :

(g) Gaz

(l) Liquide

(s) Solide

Propriété thermodynamique :

a_i Activité de l'espèce i

β Moment magnétique moyen par atome d'alliage (magneton Borh)

β_i Moment magnétique de l'espèce i (magneton Borh)

C_p Capacité thermique (J/K)

∂ Symbole de dérivation

$g^{\text{désord}}$ Énergie de Gibbs molaire désordonné (J/mol)

g^E Énergie de Gibbs molaire en excès (J/mol)

g^m Énergie de Gibbs molaire de mélange (J/mol)

g^{mag} Contribution magnétique à l'énergie de Gibbs molaire (J/mol)

g_{ij}^0 Énergie de Gibbs molaire de la composante (i)_x(j)_y (J/mol)

g_i^0	Énergie de Gibbs molaire standard de l'espèce i (J/mol)
Δg_{form}^0	Différence d'énergie de Gibbs molaire de formation d'un composé (J/mol)
$\Delta g^{\text{idéal}}$	Différence d'énergie de Gibbs molaire idéal (J/mol)
$\Delta g_{i,j}^{0,\text{ord}}$	Différence d'énergie de Gibbs molaire standard ordonné (J/mol)
Δg^{ord}	Différence d'énergie de Gibbs molaire ordonné (J/mol)
G	Énergie de Gibbs totale (J)
ΔG_{form}^0	Différence d'énergie de Gibbs de formation d'un composé (J)
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i
γ_i^0	Coefficient d'activité Henrien de l'espèces i
h_i^0	Enthalpie molaire standard de l'espèce i (J/mol)
H	Enthalpie totale (J)
ΔH_{form}^0	Différence d'enthalpie de formation d'un composé (J)
ln	Logarithme naturel
$L_{i,j}^{(v)}$	Paramètre d'interaction des éléments i et j
n_i	Nombre de moles de l'espèce i
P	Pression (atm)
$\Delta S^{\text{idéale}}$	Différence d'entropie molaire configurationnelle de Bragg-Williams (J/K)
S	Entropie totale (J/K)
ΔS_{form}^0	Différence d'entropie de formation d'un composé (J)
T	Température absolue (K)
T_c	Température de Curie (K)
$T_{c,i}$	Température de Curie de l'espèce i (K)
T_N	Température du Néel (K)
T^{ord}	Température critique de transformation ordre-désordre (K)
$T^{\text{ord max}}$	Température critique maximale de transformation ordre-désordre (K)
T^*	Température critique pour l'ordre magnétique (K)
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i
μ_i^0	Potentiel chimique de référence de l'espèce i

X_i	Fraction molaire de l'espèce i
Y_i^s	Fraction équivalente de l'espèce i sur le sous-réseau s

Unité de mesure :

a/o	Pourcentage atomique
atm	Atmosphère (pression)
°C	Degré Celsius (température)
cm ³	Centimètre cube (volume)
g	Gramme (masse)
g/cm ³	Densité
g/mol	Masse molaire
J	Joule (énergie)
K	Degré Kelvin (température)
kg	Kilogramme (masse)
mol	Mole (quantité de matière)
nm	Nanomètre (longueur)
ppm	Partie par million
V	Volt (potentiel)
% poids	Pourcentage massique
% volume	Pourcentage volumique

Structure cristallographique :

BCC_A2	Cubique centrée
BCC_B2	Cubique centrée ordonnée
CBCC_A12	Cubique centrée du manganèse
CUB_A13	Cubique primitive du manganèse
FCC_A1	Cubique à faces centrées
HCP_A3	Hexagonale compacte
LAVES_C14	Phase de Laves C14

LIQUIDE Liquide

Autre :

CRCT Centre de recherche en calcul thermochimique

CRSNG Conseil de recherches en sciences naturelles en génie du Canada

FACT Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics

[] Référence bibliographique

♣ Identification des paramètres modifiés dans le cadre du projet de maîtrise

INTRODUCTION

L'industrie du magnésium est grandissante et beaucoup de recherche et développement s'effectuent afin de trouver de nouvelles applications aux alliages de magnésium dans les domaines de l'automobile, de l'aéronautique et de l'électronique ; le principal avantage est sa faible densité comparativement aux matériaux comme l'aluminium et l'acier. Pour être compétitif sur le marché mondial de la production des alliages de magnésium, les fonderies doivent améliorer leur compréhension du procédé de mise en alliage et d'affinage dans le but d'optimiser chacune des étapes menant à l'obtention de lingots de magnésium alliés et de minimiser les coûts de production.

La préparation d'alliages de magnésium nécessite plusieurs étapes de mise en alliage et d'affinage du métal. Afin d'avoir une approximation de la chimie des mélanges métalliques, les calculs thermodynamiques permettent de prédire la solubilité et la formation des phases qui se forment lors de l'ajout d'éléments dans le magnésium à différentes conditions de concentration, de pression et de température. Ces calculs d'équilibres chimiques sont une première étape pour l'optimisation de la séquence de mise en alliage des éléments comme l'aluminium, le manganèse et le béryllium dans les alliages AM50 et AM60. Ils permettent de réduire le nombre d'expériences à effectuer en laboratoire et ainsi à minimiser les coûts de développement des procédés de mise en alliage. Les buts sont de minimiser les pertes en éléments d'alliage et le temps de préparation de l'alliage afin de réduire les coûts de production.

Pour faire les calculs thermodynamique, il existe des logiciels qui utilisent des modèles théoriques de mélange des éléments et des banques de données sur les propriétés thermodynamiques des solutions et des composés. Dans le domaine du magnésium, une banque de données complète des propriétés thermodynamiques est inexistante. Il devient nécessaire de développer une banque de données qui permet de prédire les phénomènes chimiques des mélanges de magnésium dans les fonderies pour avoir une meilleure

compréhension du procédé et ainsi optimiser les étapes de mise en alliage et d'affinage des alliages de magnésium. De plus, il est possible de minimiser le temps de développement de nouveaux alliages et de mieux comprendre la solidification des lingots.

Le but de ce projet de maîtrise est de bâtir une banque de données des propriétés thermodynamiques de la région riche en magnésium pour les phases liquides et solides des alliages contenant **Mg-Al-Mn-Fe-Be**. Le logiciel qui va permettre de faire les calculs d'équilibre de phases et de propriétés thermodynamique à partir de la banque de données est FACTSAGE 5.1 [02BAL]. Ce logiciel utilise une routine de minimisation d'énergie de Gibbs pour déterminer les phases stables à une température et une composition donnée.

La première étape pour bâtir une banque de données est la recherche dans la littérature toutes les optimisations déjà effectuées et toutes les expériences thermodynamiques d'équilibre de phases, d'activité dans une solution, d'enthalpie de mélange ... du système chimique à l'étude. Plusieurs parties du système **Mg-Al-Mn-Fe-Be** sont déjà optimisées dans le cadre du projet COST 507 : *Al-Fe*, *Al-Mg*, *Al-Mn*, *Fe-Mg*, *Fe-Mn* et *Mg-Mn*. Le projet COST 507 a débuté en janvier 1990 et quinze (15) pays européens ont coopéré au développement la banque de données thermodynamiques informatiques COST 507 sur les métaux légers à base d'aluminium, magnésium et titane de faire des calculs d'équilibre dans les systèmes multicomposantes. Le projet COST 507 se divise en quatre (4) parties : l'évaluation critique et l'optimisation de toutes les données thermodynamiques disponibles dans la littérature sur les différents systèmes, l'expérimentation afin d'obtenir les données manquantes et l'évaluation des propriétés thermophysiques [COST].

L'étape suivante est l'optimisation des paramètres thermodynamiques qui consiste à évaluer simultanément toutes les données thermodynamiques disponibles et tous les équilibres de phases afin d'obtenir un groupe d'équations d'énergie de Gibbs pour toutes

les phases d'un système en fonction de la température et de la composition. À partir de ces équations, il est possible de recalculer les données thermodynamiques et les équilibres de phases utilisées pour l'optimisation. De cette façon, les données sont consistantes en elles-mêmes et elles sont consistantes avec les principes thermodynamiques. Les propriétés thermodynamiques comme les données d'activité permettent d'évaluer les diagrammes de phases et les équilibres de phases permettent de déduire les propriétés thermodynamiques. Des divergences entre les données disponibles peuvent être solutionnées et, l'interpolation et l'extrapolation des propriétés thermodynamiques peuvent être fait selon les règles de la thermodynamique. Un petit nombre de paramètres est obtenu ce qui est idéal pour l'emmagasinage les données dans un logiciel et pour le calcul des propriétés thermodynamiques et des diagrammes de phases.

Certains sous-systèmes contenant du béryllium sont évalués approximativement comme les systèmes *Be-Mg* et *Be-Mn*. Très peu de données thermodynamiques sont disponibles dans la littérature ; elles doivent être mesurées pour remonter aux paramètres du modèle. Cependant, il n'est pas possible de faire des expériences avec le béryllium au Centre de technologie Noranda car l'usage inadéquat de cet élément chimique, qui représente des risques important pour la santé, peut causer la béryllose si les personnes exposées sont sensibilisées. La partie du travail sur la banque de données avec le béryllium est donc une évaluation des systèmes à partir de quelques informations trouvées dans la littérature et de méthodes d'estimation des propriétés de mélange.

Les partenaires du développement de la banque de données sont le CRCT (Centre de recherche en calcul thermochimique) de l'École Polytechnique de Montréal et le Centre de technologie Noranda qui travaille avec l'usine de production de magnésium Magnola Métallurgie Inc. La partie optimisation de la banque de données se fait au CRCT, et la partie recherche de données dans la littérature et expérience se fait au Centre de technologie Noranda.

Depuis plus de 25 ans, les professeurs A.D. Pelton et C.W. Bale du CRCT de l'École Polytechnique de Montréal développent un logiciel de calcul des équilibres chimiques dans les procédés industriels. Le logiciel FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) est utilisé par plus de 150 entreprises et universités dans le monde pour prédire le comportement des systèmes complexes. Noranda, travaillant principalement dans les domaines des mines et des métaux, est l'un des 150 utilisateurs qui essaient de comprendre le comportement des procédés industriels en utilisant cet outil de travail.

Depuis environ 15 ans, le Centre de technologie Noranda développement une nouvelle technologie pour produire du magnésium à partir des résidus miniers de serpentine dans la région d'Asbestos. En 2000, l'usine Magnola Métallurgie Inc., détenu à 80% par Noranda, a commencé à produire du magnésium. Elle est située à Danville dans la province de Québec au Canada. La production des lingots de magnésium se divise comme suit : 60% de magnésium pur pour l'industrie de l'aluminium et 40% d'alliages de magnésium.

Le premier chapitre est une revue de la littérature sur le magnésium : son histoire, ses propriétés, ses alliages, ses applications et le procédé de Métallurgie Magnola Inc. (MMI). Ensuite, le deuxième chapitre donne les notions théoriques nécessaires à la compréhension des modèles thermodynamiques des composées et des mélanges métalliques qui seront utilisés pour optimiser les systèmes de la banque de données sur le magnésium. L'avant dernier chapitre est l'évaluation/optimisation des systèmes contenus dans la banque de données. Finalement, le quatrième chapitre donne des exemples de calculs effectués avec la banque de données et le logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL] pour simuler les conditions du procédé industriel.

CHAPITRE 1 : MAGNÉSIUM

Avant d'entreprendre la recherche d'informations thermodynamiques sur le système *Mg-Al-Mn-Be-Fe* qui est la première étape pour bâtir une banque de données thermodynamiques, une revue générale de la littérature sur le magnésium et ses alliages est requise afin de démontrer l'importance de développer une banque de données thermodynamiques pour ce matériau d'avenir et d'acquérir les connaissances de base. En commençant par un brève historique sur la découverte du magnésium et l'évolution de la demande de ce matériau au cours du dernier siècle, le chapitre 1 explique les propriétés, les sources de magnésium et les méthodes d'extraction. Par la suite, la description des principaux éléments d'alliage et des méthodes d'ajout précède la section sur les applications du magnésium. Finalement, les procédés d'extraction et de mise en alliage de Métallurgie Magnola Inc. et un bilan massiques du procédé sont détaillés aux dernières sections.

1.1 Histoire du magnésium

Le magnésium a été découvert par un dénommé Sir Humphrey Davy en 1808. Par la suite, l'isolement du magnésium s'est fait en 1828 par Antoine-Alexandre Bussy, un scientifique français, qui a effectué la fusion du chlorure de magnésium anhydre avec du potassium métallique pour produire du magnésium métallique. Liebig, en 1930, détermine les propriétés du métal produit par la méthode de Antoine-Alexandre Bussy : masse molaire, température de fusion ... La production du magnésium par l'électrolyse d'un sel de chlorure de magnésium anhydre ($MgCl_2$) s'est fait en 1833 par Michael Faraday. En 1886, la production commerciale de magnésium débute en Allemagne en utilisant une cellule d'électrolyse construite par Chemische-Fabrik Griesheim-Electron en modifiant le procédé électrolytique développé par Robert Bunsen en 1852. À cette époque, le minerai utilisé pour extraire le magnésium était la carnallite ($MgCl_2 \bullet KCl \bullet 6H_2O$) car la déshydratation est plus facile qu'avec le chlorure de magnésium hydraté ($MgCl_2 \bullet 6H_2O$) [ASM].

Au début de la Première Guerre mondiale, l'Allemagne est le seul producteur de magnésium. En 1915, des barrages britanniques empêchent l'exportation allemande vers l'Amérique du Nord et forcent les États-Unis à construire leurs propres usines de production de magnésium. Les deux principales compagnies étaient The Dow Chemical Corporation et American Magnesium Corporation [00BRO].

Pendant la Deuxième Guerre mondiale, le gouvernement américain déclare que le magnésium est un métal stratégique et il subventionne la construction de treize usines entre 1941 et 1943. Durant cette période, deux nouvelles méthodes d'extraction du magnésium sont introduites : les procédés carbothermique et ferrosilice. Après la guerre, la majorité des usines ferment dues aux faibles profits générés par ce type d'entreprise. The Dow Chemical Corporation devient le seul producteur de magnésium en Amérique du Nord et concentre ses activités au Texas. Cette entreprise a fermée ses portes en 1998 [GROSS].

Durant les 10 dernières années, une augmentation importante de la demande et de production de magnésium électrolytique s'est manifestée. Une vingtaine de nouveaux sites de production de magnésium se sont développés autour du globe comme le projet de Métallurgie Magnola Inc. (Canada) détaillé à la section 1.6. Les principales difficultés des nouvelles usines de magnésium sont les coûts de production, le manque de connaissances, l'expérience limitée et récente de la production de magnésium. Le non partage des technologies qui sont détenues par le producteur actuel et le manque de technologie standardisée commercialement prouvée sont également des facteurs qui limitent d'expansion de l'industrie [00BRO].

1.2 Propriétés du magnésium

Le magnésium est le sixième métal le plus répandu et le huitième élément le plus abondant à la surface de la Terre (2,2%). Ce matériau possède un coefficient d'expansion

élevé, une bonne conductibilité thermique et électrique. Il n'est ni magnétique, ni toxique et il absorbe une très grande énergie de déformation élastique. Le principal avantage du magnésium est sa faible densité ($1,738\text{g/cm}^3$) comparativement aux autres métaux comme l'aluminium ($2,70\text{g/cm}^3$), le titane ($4,5\text{g/cm}^3$), le zinc ($7,14\text{g/cm}^3$), le fer ($7,86\text{g/cm}^3$), le nickel ($8,90\text{g/cm}^3$), le cuivre ($8,96\text{g/cm}^3$). Ce matériau offre une excellente usinabilité et une bonne rigidité. Les désavantages du magnésium métallique lors de la fusion et de la production d'alliage est son inflammabilité due à sa tension de vapeur élevée. Le durcissement structural par la déformation à froid du matériau est difficile à cause de la structure hexagonale du magnésium. Cependant, la mise en solution solide d'éléments d'alliage dans le magnésium à température élevée suivi du durcissement structural est efficace. De plus, la résistance à la corrosion du magnésium pur dépend de l'environnement et du niveau de pureté du métal. Par exemple, la présence de fer comme impureté dans le magnésium pur provoque une corrosion de type galvanique en présence d'eau marin. Le tableau 1.1 indique les différentes propriétés chimiques et physiques du magnésium pur [ASM].

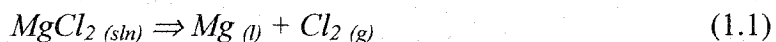
Tableau 1.1 : Propriétés chimique et physique du magnésium pur

Propriété	Désignation/Valeur
<i>Symbole chimique</i>	Mg
<i>Numéro atomique</i>	12
<i>Configuration électronique</i>	(2) (8) 2
<i>Masse molaire</i>	24,305 0 g/mol
<i>Structure cristalline (1 bar)</i>	Hexagonale compact
<i>a (25°C)</i>	0,320 92 nm
<i>c (25°C)</i>	0,521 05 nm
<i>Diamètre atomique</i>	0,320 nm
<i>Température de fusion</i>	650°C
<i>Température de vaporisation</i>	1090°C
<i>Densité (20°C)</i>	$1,738\text{ g/cm}^3$
<i>Densité (650°C)</i>	$1,65\text{ g/cm}^3$
<i>Densité (métal liquide)</i>	$1,58\text{ g/cm}^3$
<i>Symbole de Pearson</i>	hP2
<i>Groupe spatial</i>	P6 ₃ /mmc
<i>Symbole Strukturbericht</i>	A3

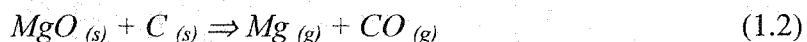
1.3 Sources de magnésium et méthodes d'extraction

Dans la nature, le magnésium se retrouve sous forme d'oxyde, de carbonate, de chlorure ou de silicate. Les principales sources de magnésium utilisées pour la production de magnésium métallique sont les océans, la carnallite des eaux souterraines ($MgCl_2 \bullet KCl \bullet 6H_2O$) et les minerais de magnésie ($MgCO_3$) et de dolomite ($MgCO_3 \bullet CaCO_3$). Il existe plus de 60 minerais contenant du magnésium mais très peu sont utilisés pour des applications commerciales. L'extraction du magnésium se fait par différents procédés :

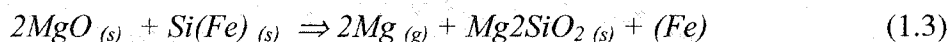
- l'électrolyse du chlorure de magnésium anhydre :



- la décomposition thermique de l'oxyde de magnésium par un procédé carbothermique à 1900°C développé par F.J. Hansgirk, un scientifique australien :



- la décomposition thermique de l'oxyde de magnésium par un procédé ferrosilice à 1150°C développé par L.M. Pidgeon, un scientifique canadien :



[EMLEY]. La production du magnésium par électrolyse représente 80% de la production mondiale. L'une des difficultés environnementales de ce procédé est la production d'organochlorés, de dioxines et de furannes lorsque le chlore gazeux réagit avec les électrodes de carbone, ce qui nécessite des méthodes adéquates de contrôle de procédés. Des recherches sont présentement en cours pour le développement d'anodes inertes ce qui éliminerait la présence de ces émissions toxiques [BAPE].

Le magnésium extrait des différentes sources naturelles peut atteindre différents niveaux de pureté selon la qualité de la matière première et les techniques d'affinage. Le tableau 1.2 donne les niveaux de pureté du magnésium disponible commercialement [ASM].

Tableau 1.2 : Pureté du magnésium non allié disponible commercialement

Désignation	Pureté du magnésium (% poids Mg)
<i>Électrolytique primaire</i>	99,87
<i>Magnésium 2</i>	99,90
<i>Magnésium 3</i>	99,92
<i>Magnésium 4</i>	99,93
<i>Magnésium 5</i>	99,95
<i>Silicothermique</i>	99,96
<i>Sublimation de haute pureté</i>	99,98

1.4 Alliages de magnésium

Pour obtenir des propriétés chimiques et mécaniques intéressantes comme par exemple une meilleure formabilité, une bonne résistance à la corrosion et des meilleures performances à haute température, des éléments sont ajoutés au magnésium pour produire un alliage ayant les caractéristiques désirées. Les alliages commerciaux se divisent comme suit :

- magnésium/manganèse ;
- magnésium/aluminium/manganèse ;
- magnésium/aluminium/zinc ;
- magnésium/zirconium ;
- magnésium/zinc/zirconium ;
- magnésium/terres rares/zirconium.

De nouveaux alliages à base de magnésium et de thorium font aussi leur apparition sur le marché pour améliorer les propriétés de fluage [AMS]. Le rapport de la résistance mécanique sur le poids qui en fait du magnésium très résistant de la température ambiante jusqu'à 125°C lorsqu'il est allié avec l'aluminium (*Al*), le manganèse (*Mn*) et le zinc (*Zn*). Toutefois, plusieurs projets de recherche misent à développer de nouveaux alliages ayant de meilleures propriétés mécaniques à haute température. Par exemple, les alliages magnésium/aluminium/strontium développés au Centre de technologie Noranda peuvent garder leurs propriétés mécaniques jusqu'à 175°C [02LAB].

La composition chimique des alliages de magnésium les plus courants selon la norme ASTM93 est présentée au tableau 1.3. Une limite maximale est donnée pour le cuivre, le nickel et le fer qui sont les principales impuretés dans l'alliage de magnésium.

Tableau 1.3 : Composition chimique (% poids) des alliages à base de magnésium et aluminium selon la norme ASTM B93/B93M

Alliage	Aluminium (% poids)	Manganèse (% poids)	Zinc (% poids)	Silicium (% poids)	Cuivre (% poids)	Nickel (% poids)	Fer (% poids)
<i>AM50A</i>	4,5-5,3	0,28-0,5	0,20 max	0,05 max	0,008 max	0,001 max	0,004 max
<i>AM60A</i>	5,6-6,4	0,15-0,50	0,20 max	0,20 max	0,25 max	0,01 max	---
<i>AM60B</i>	5,6-6,4	0,26-0,50	0,20 max	0,05 max	0,008 max	0,001 max	0,004 max
<i>AZ91A</i>	8,5-9,5	0,15-0,40	0,45-0,90	0,20 max	0,08 max	0,01 max	---
<i>AZ91B</i>	8,5-9,5	0,15-0,40	0,45-0,90	0,20 max	0,25 max	0,01 max	---
<i>AZ91D</i>	8,5-9,5	0,17-0,40	0,45-0,90	0,05 max	0,025 max	0,001 max	0,004 max
<i>AS41A</i>	3,7-4,8	0,22-0,48	0,10 max	0,60-1,40	0,04 max	0,01 max	---
<i>AS41B</i>	3,7-4,8	0,35-0,60	0,10 max	0,60-1,40	0,015 max	0,001 max	0,0035 max

(Les deux premières lettres du nom de l'alliage dans la première colonne du tableau : A = Aluminium ; M = Manganèse ; S = Silicium et Z = Zinc)

Les principaux éléments d'alliage ajoutés au magnésium en fusion pour améliorer les propriétés du métal sont l'aluminium (*Al*), le zinc (*Zn*), le manganèse (*Mn*), le zirconium (*Zr*) et les terres rares. Pour les éléments soient en solution solide dans le magnésium, ils doivent avoir une structure cristallographique semblable au magnésium pur et un rapport des diamètres atomiques inférieur à 15%. D'autres facteurs peuvent influencer la solubilité à l'état solide d'un élément dans le magnésium comme la différence de valence entre les atomes et l'affinité chimique avec magnésium qui est très électropositif [EMLEY]. Plusieurs éléments ont une solubilité partielle dans le magnésium solide comme aluminium (*Al*), le zirconium (*Zr*), l'argent (*Ag*), le cadmium (*Cd*), le lithium (*Li*), l'étain (*Sn*), l'antimoine (*Sb*), le thallium (*Tl*), le plomb (*Pb*) et le bismuth (*Bi*). D'autres ont une solubilité restreinte comme le zinc (*Zn*), le césium (*Ce*), le manganèse (*Mn*), le thorium (*Th*) et le calcium (*Ca*). La mise en alliage se fait généralement entre 700°C et 750°C [ROBERT].

1.4.1 Aluminium

L'aluminium (*Al*) ayant une température de fusion de 660°C, est préchauffé et ajouté sous forme solide dans le magnésium en fusion à 700°C. La solubilité maximale est de 12,7% poids Al à la température eutectique (436°C) dans le magnésium solide [ASM]. On ajoute en générale de 4% à 10% poids Al dans les alliages de magnésium. À 6% poids Al, l'alliage obtient des propriétés optimales mécaniques et de ductilité. Les alliages ayant plus de 6% poids Al peuvent subir des traitements thermiques. L'aluminium améliore la résistance mécanique, la dureté du matériau en plus d'améliorer la coulabilité. Les alliages de magnésium contenant de l'aluminium ont tendance à former des microporosités. [EMLEY]

1.4.2 Béryllium

Après avoir été préchauffé, le béryllium (*Be*) est ajouté sous forme d'un alliage maître solide (95% poids Al-5% poids Be) pour faciliter la dissolution dans le magnésium liquide car la température de fusion du béryllium est de 1287°C. Dans les alliages sans aluminium, pour obtenir des concentrations pouvant atteindre 0,002% poids Be, les ajouts de béryllium se font sous la forme de nodule de béryllium ou de poudre pressée (5% poids Be-95% poids Mg) ou d'un mélange de sel de béryllium. La solubilité du béryllium dans le magnésium liquide est de l'ordre 0,005% poids Be et augmente avec la teneur en aluminium dans l'alliage liquide. Le béryllium permet aussi la précipitation du fer contenu dans le magnésium. Le béryllium en solution permet de prévenir l'oxydation et l'inflammation du magnésium liquide lors de la fusion, du transfert de creuset et du coulage ce qui permet de diminuer les pertes de métal. Lors de la coulée dans des moules de sable, le béryllium a tendance à permettre la croissance des grains [EMLEY].

1.4.3 Manganèse

La température de fusion du manganèse (*Mn*) est de 1246°C ce qui rend difficile la dissolution de l'élément dans le magnésium. Son addition peut se faire sous forme de $MnCl_2$ pour les alliages ne contenant pas d'aluminium ou sous forme de briquettes frittées

(25% poids Al-75% poids Mn) disponible commercialement. Les alliages de magnésium/manganèse peuvent contenir jusqu'à 2,2% poids Mn en solution dans le liquide et pour les alliages de magnésium/aluminium/manganèse, le pourcentage diminue à 0,3% poids Mn [ASM]. L'ajout de 2% poids Mn les alliages de magnésium diminue la teneur en fer sous les 40 ppm poids Fe et donc améliore la résistance à corrosion dans l'eau de mer [EMLEY]. La solubilité du manganèse dans le magnésium est influencée par la température du mélange, la teneur en fer et la teneur en aluminium [92THO]. Selon la théorie de [50SCH], des particules de manganèse primaire précipitées se dirigent dans le fond de l'alliage liquide en entraînant les particules de fer finement dispersées dans le métal en fusion.

1.4.4 Zinc

Le zinc (Zn) ayant une température de fusion de 419°C, est préchauffé et ajouté sont ajoutés sous forme solide aussitôt que le magnésium est liquide. Ensuite, il suffit de bien agiter l'alliage. La solubilité du zinc dans le magnésium solide passe de 6,2% poids Zn à la température eutectique (341°C) [ASM]. On ajoute moins de 1% poids Zn pour les alliages à base de magnésium et d'aluminium. Cet élément d'alliage permet l'affinage des grains et d'obtenir une bonne résistance mécanique au matériau à la température ambiante mais produit un alliage fragile s'il n'est pas allié avec d'autres composantes. De plus, il améliore la résistance à la corrosion qui est causée par le fer et le nickel. Les alliages de magnésium contenant du zinc ont tendance à former des microporosités [EMLEY].

1.4.5 Zirconium

Le zirconium (Zr) a une température de fusion de 1852°C et forme un système binaire péritectique avec le magnésium. La solubilité maximale à l'état solide dans le magnésium est de 3,8% poids Zr [ASM]. Le zirconium est ajouté pour l'affinage des grains en permettant la germination hétérogène de l'alliage et confère une amélioration de la ductilité sans modifier les propriétés mécaniques. Cet élément n'est pas ajouté dans

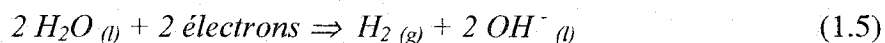
l'alliage contenant de l'aluminium et du manganèse car il forme une série de composés stables qui ne sont pas soluble dans le magnésium [EMLEY].

1.4.6 Impuretés (cuivre, fer, nickel)

Pour que les performances de corrosion des alliages de magnésium soient optimales, les matières premières (minerai de magnésium et éléments d'alliage) utilisés doivent être de haute pureté afin d'éviter les impuretés comme le fer, le cuivre et le nickel. La différence de potentiel électrochimique entre le magnésium et les impuretés étant grande, une corrosion galvanique peut survenir en présence d'un milieu conducteur ; le magnésium se corrode. Les valeurs de potentiels électrochimiques sont présentées à au tableau 1.4. La réaction anodique est :



La réaction cathodique est :



Le tableau 1.4 est l'échelle de potentiels chimiques des éléments par rapport à l'électrode d'hydrogène. Le lithium est le plus réactif, l'or le plus noble et l'hydrogène est la référence.

Tableau 1.4 : Échelle de potentiels électrochimiques

Élément chimique	Énergie (V)
<i>Lithium</i>	-3,04
<i>Magnésium</i>	-2,38
<i>Aluminium</i>	-1,66
<i>Manganèse</i>	-1,03
<i>Zinc</i>	-0,76
<i>Fer</i>	-0,44
<i>Cadmium</i>	-0,42
<i>Nickel</i>	-0,23
<i>Étain</i>	-0,14
<i>Hydrogène</i>	0,00
<i>Cuivre</i>	+0,34
<i>Argent</i>	+0,80
<i>Or</i>	+1,42

Le fer est une impureté qui provient de la matière première utilisée (jusqu'à 300 ppm Fe) et de la détérioration des cuves en acier utilisées pour les manipulations du magnésium liquide. Il peut être diminué par l'ajout de manganèse dans l'alliage et atteindre une valeur de 0,005% poids Fe pour que la résistance à corrosion soit acceptable. La présence de cuivre et du nickel dans l'alliage final dépend des matières premières utilisées. Le nickel aussi doit atteindre une valeur de 0,005% poids Ni afin d'améliorer la résistance à la corrosion [EMLEY].

1.5 Applications du magnésium

Les premières utilisations du magnésium sont le flash en photographie et les bombes incendiaires à cause de son inflammabilité. Maintenant, le magnésium et ses alliages sont utilisés dans plusieurs domaines : pyrotechnique, métallurgique, chimique, électrochimique ... Les limitations de l'utilisation du magnésium sont sa faible résistance à la corrosion, sa mauvaise formabilité et sa faible température de fusion. La figure 1.1 illustre le marché actuel du magnésium.

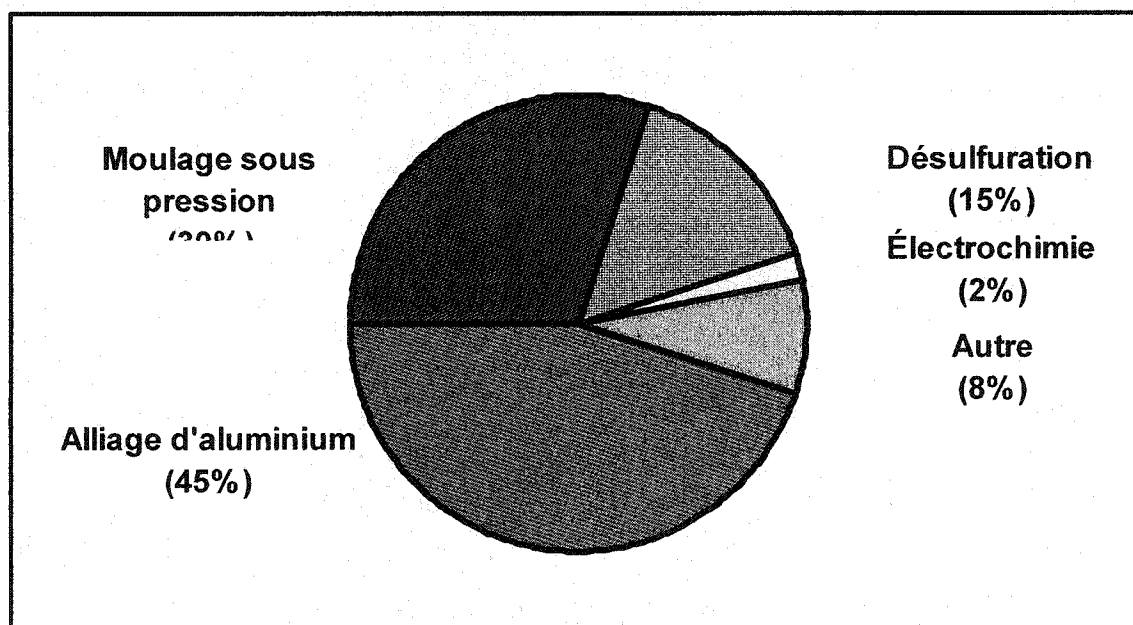


Figure 1.1 : Le marché du magnésium

La principale utilisation du magnésium qui représente 45% du marché en 1999 est la production d'alliages d'aluminium contenant de 0,5% à 3,5% poids Mg afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Ces alliages se retrouvent dans la production de cannettes de boisson et produit plat pour l'industrie automobile et alimentaire [ASM].

Au début des années 90, la production d'alliages de magnésium augmente considérablement car la faible densité de ce matériau comparativement à l'aluminium et à l'acier attire les industries automobiles et aéronautiques. Des économies d'essence et une amélioration des performances peuvent être réalisées en diminuant le poids des véhicules. Le magnésium est donc utilisé pour la production de pièces de grandes dimensions par le moulage sous pression de pièces, ce qui représente 30% du marché. De plus, les pièces en magnésium ont d'excellentes caractéristiques d'amortissement aux vibrations [ASM].

Le magnésium est utilisé comme agent chimique de désulfuration de métaux ferreux ce qui représente 15% du marché, et comme protection cathodique pour protéger les gazoducs, les chauffe-eau et les navires contre la corrosion galvanique [ASM].

Au cours de 10 prochaines années, l'industrie du magnésium prévoit une augmentation de 10% à 15% de la demande de pièces coulées pour l'industrie de l'automobile et de l'aérospatial spécialement pour des applications nécessitant une bonne résistance mécanique à haute température. Beaucoup de développement pour ajouter le magnésium est à prévoir dans tous les secteurs d'activité : outils portables, motocyclettes, articles de sport ... [00BRO]

1.6 Procédé de Métallurgie Magnola Inc.

Dans la région d'Asbestos, plus précisément à Danville (QC), une usine d'extraction de magnésium à partir d'un résidu minier, la serpentine, d'une capacité annuelle de 63 000 tonnes a vu le jour à l'été 2000. La production de magnésium par Métallurgie Magnola

Inc., détenu à 80% par Noranda Inc. et 20% par la Société générale de financement (SGF), repose sur un procédé de lixiviation et de chloruration développée par les chercheurs du Centre de technologie Noranda avec la collaboration du Centre de recherches minérales du Québec et de Lavalin sur une période de 15 ans. À titre informatif, l'origine du mot « MAGNOLA » vient de MAGnésium, NOrande et LAvalin [BAPE].

Après avoir transformé les résidus des mines d'Asbestos en chlorure de magnésium ($MgCl_2$) par d'un procédé d'hydrométallurgie, la solution concentrée est électrolysée par une cellule multipolaire Alcan (MPC) pour produire le magnésium métallique. Finalement, le magnésium est affiné, allié et coulé en lingots pour être expédié au client. La figure 1.2 résume le procédé d'extraction du minerai de serpentine par le procédé Magnola [BAPE].

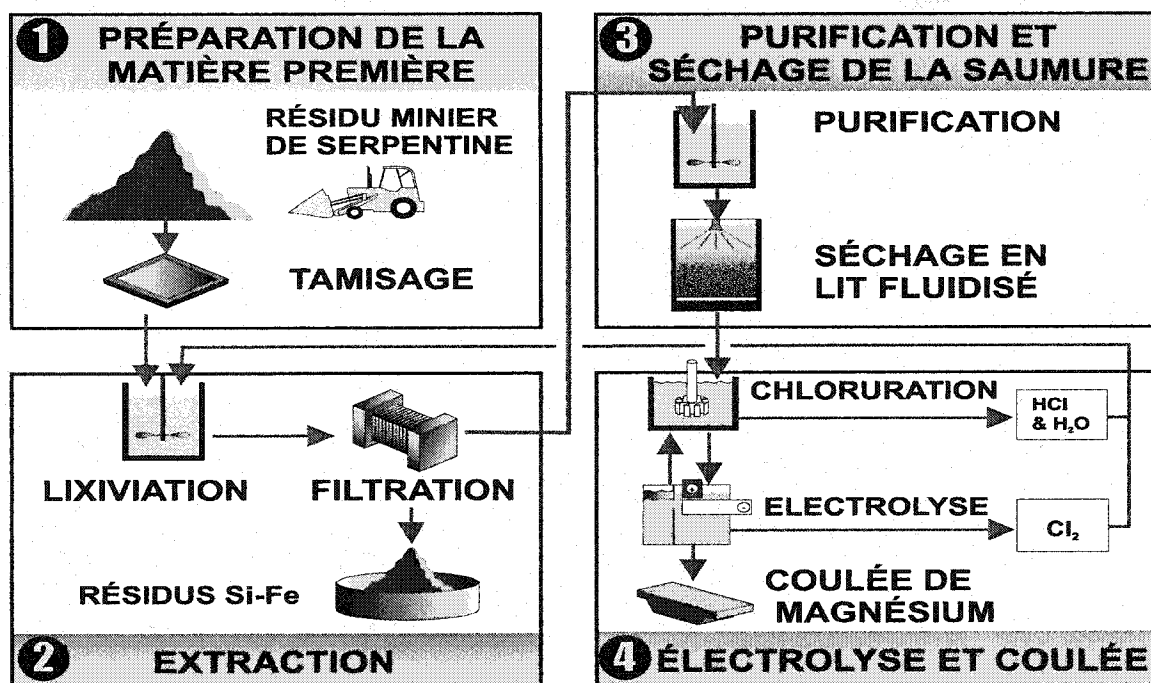


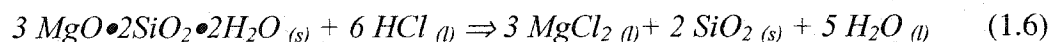
Figure 1.2 : Le procédé d'extraction du magnésium par Métallurgie Magnola Inc.

1.6.1 Préparation de la matière première

Pour alimenter en matière première l'usine, des résidus miniers de première transformation provenant de la production d'amiante par la compagnie JM Asbestos sont utilisés. La serpentine ($3\text{MgO} \bullet 2\text{SiO}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$) contient principalement du magnésium (environ 24% poids Mg), de la silice, du fer et des traces de métaux. Des camions transportent la matière première tamisée des haldes vers les silos d'entreposage près de l'unité de lixiviation [BAPE].

1.6.2 Extraction du magnésium

L'étape de lixiviation dans le procédé Magnola est un lavage et une extraction des résidus miniers dans une solution aqueuse agitée d'acide chlorhydrique (HCl), de chlore (Cl_2) et d'hypochlorite de sodium (NaOCl) à 110°C . La réaction qui décrit l'extraction du magnésium de la serpentine est la suivante :



Les impuretés se retrouvant en solution dans la saumure de chlorure de magnésium (MgCl_2) sont la silice (SiO_2), le fer et des traces de métaux [BAPE].

De la magnésie anhydre (MgO) est ajoutée à une température de 110°C afin de neutraliser la solution en éliminant toute trace d'acide chlorhydrique (HCl). La solution neutralisée qui contient environ 80% du magnésium contenu dans le résidu minier de serpentine, est envoyée vers un réservoir tampon et ensuite sur un filtre à bande. Le résidu de la filtration contenant 50% à 70% de solides est composé principalement de silice et de fer. Il est acheminé vers un bassin d'entreposage [BAPE].

1.6.3 Purification et séchage de la saumure

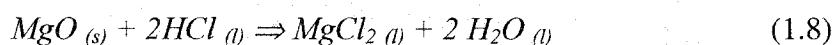
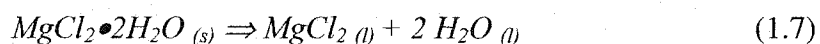
La saumure passe ensuite dans des réservoirs de purification où de la soude caustique (NaOH) et de l'oxyde de magnésium anhydre (MgO) sont ajoutées afin de précipiter les impuretés métalliques. La saumure est ensuite envoyée vers un réservoir tampon puis filtrer au moyen d'un filtre-pressé pour être entreposée. La concentration de MgCl_2 est

d'environ 27%. La saumure purifiée alimente les concentrateurs où elle entre en contact avec des gaz chauds provenant des séchoirs à lit fluidisé et de brûleur au gaz naturel pour qu'il y ait évaporation de la solution. La concentration de la saumure passe à environ 38% [BAPE].

La saumure concentrée est envoyée vers les séchoirs à lit fluidisé où des gaz de combustion provenant des brûleurs au gaz naturel permet l'agglomération des gouttelettes de saumure. Des granules de chlorure de magnésium ainsi formés sont déshydratés partiellement. Elles sont entreposées avant d'être dirigées vers les chlorurateurs [BAPE].

1.6.4 Chloruration et électrolyse du magnésium

Les granules de chlorure de magnésium hydratés partiellement sont fondus dans un électrolyte chauffé électriquement jusqu'à 550°C. Les 24 chlorurateurs qui servent à la fonte sont des cuves en aciers revêtues d'un matériau réfractaire. Un courant d'acide chlorhydrique (HCl) est diffusé dans l'électrolyte par l'axe rotatif des agitateurs. Le HCl permet de soustraire l'humidité des granules et de transformer le MgO résiduel en $MgCl_2$ selon les réactions suivantes :



Chaque chlorurateur est relié à une cellule d'électrolyse multipolaire Alcan (MPC) pour permettre la circulation de l'électrolyte et pour maintenir une concentration constante de chlorure de magnésium ($MgCl_2$) dans l'électrolyte des cellules [BAPE].

L'électrolyse du magnésium se fait à l'aide d'un courant électrique qui circule entre l'anode en graphite (au centre) et la cathode en acier (à l'extérieur) en passant par une série d'électrodes bipolaires circulaires. Le chlorure de magnésium ($MgCl_2$) se décompose à 650°C en magnésium liquide qui flotte en surface de l'électrolyte est en chlore gazeux selon la réaction :



Le magnésium en fusion est siphonné dans des creusets coulée sous vide et transporté à la fonderie par des camions de transport [BAPE].

1.6.5 Mise en alliage et coulée du magnésium

La majorité du magnésium électrolytique qui arrivent à la fonderie est transféré dans un four d'affinage afin d'éliminer le maximum d'impuretés qui se trouvent dans le métal comme les oxydes de magnésium, l'électrolyse et le fer sous forme d'inclusions. Ce magnésium est ensuite coulé sous forme de lingots de 8kg, 12kg ou 25kg. Le magnésium électrolytique peut également être envoyé dans un four de mise en alliage pour produire des alliages AM50, AM60 et AZ91 utilisés principalement pour le moulage sous-pression des pièces pour l'automobile. Les éléments d'alliage utilisés sont des lingots d'aluminium et de zinc, des briquettes frittés 75% poids Mn-25% poids Al de manganèse et un alliage 95% poids Al-5% poids Be. Ensuite, le métal liquide est pompé dans le four d'affinage pour permettre la précipitation des impuretés. Finalement, les lingots coulés puis ils sont refroidis à l'air en utilisant une protection gazeuse de 0,4% à 0,6% volume SF_6 (sulfure d'hexafluorure) afin d'éviter les réactions avec l'oxygène de l'air jusqu'à la solidification. Finalement, des jets d'eau refroidissent les lingotières. La qualification et la manutention des lingots sont les dernières étapes avant l'expédition aux clients [BAPE].

Métallurgie Magnola Inc. est une jeune entreprise en développement qui doit optimiser son procédé afin d'être compétitif sur le marché actuel. Voici certaines difficultés rencontrées lors de la mise en alliage et de l'affinage du magnésium :

- Le faible taux de récupération du manganèse et du béryllium (voir section 1.7) ;
- La concentration élevée béryllium les boues de fonderie ;
- La variété d'alliages (transition, ajustement des éléments, méthode d'ajout ...) ;
- Le manque de compréhension du procédé d'affinage ;
- Le manque de compréhension du rôle protecteur du béryllium.

1.7 Bilan de masse à la fonderie de Métallurgie Magnola Inc.

Le problème du faible de taux de récupération du manganèse et béryllium lors de la mise en alliage et de l'affinage à la fonderie de Métallurgie Magnola Inc. est mis en évidence par un bilan de masse sur les alliages magnésium/aluminium/manganèse qui a été effectué au mois de juillet 2001, dans le cadre de la maîtrise.

Le test s'est fait sur une période de 4 jours. La première journée, les fours de mise en alliages et d'affinage sont nettoyés en profondeur pour enlever le maximum de boue dans le fond et d'oxyde sur les murs. Toutes les données de production sont cumulées pendant 4 jours :

- la quantité de magnésium électrolytique initiale dans le four de mise en alliage ;
- la quantité d'aluminium, de manganèse et de béryllium ajouté ;
- la quantité de sel dans le four de mise en alliage ;
- la température d'équilibration dans le four de mise en alliage ;
- la composition et la quantité d'alliage transférée dans le four d'affinage ;
- la quantité de sel dans le four d'affinage
- la composition et la quantité d'alliage coulée ;
- la température de coulée ;
- la quantité de boue produite.

Quand la période de test est terminée, les fours sont nettoyés à nouveau en prenant soin de peser tout ce qui sortait du four : boue et oxydes. Il n'est pas possible de faire l'étude des boues de fonderie par analyses chimiques et microscopiques car la teneur estimée de béryllium (*Be*) est de 1000 ppm poids. Le matériel contenant de teneurs supérieures à 50 ppm poids *Be* nécessite des procédures strictes.

L'analyse chimique des échantillons de métal est faite par spectroscopie à Métallurgie Magnola Inc. et les échantillons de sels sont envoyés au laboratoire d'analyse pour une analyse ICP. Les boues de la fonderie ne sont pas analysées. Les résultats sont présentés

aux figures 4.5, 4.6 et 4.7. La majorité de l'aluminium (*Al*) est récupéré (96% poids *Al*) comparativement au manganèse (*Mn*), 53% poids et au béryllium (*Be*), 31% poids. De plus, la chimie des sels ne change pas lors de l'ajout des éléments d'alliage et lors de l'affinage. Les pourcentages attribués aux boues des fours d'alliage et d'affinage est la différence entre la quantité à l'entrée et celle à la sortie.

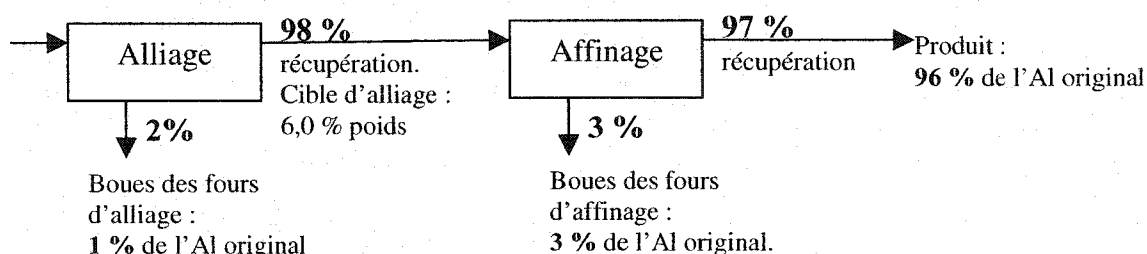


Figure 1.3 : Bilan de masse de l'aluminium pour les alliages AM60

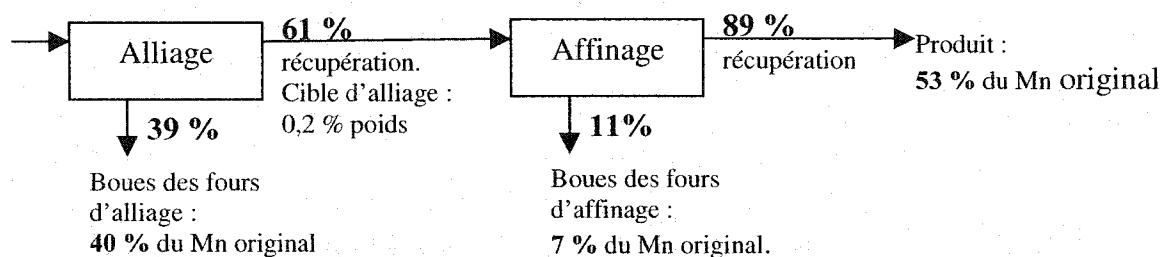


Figure 1.4 : Bilan de masse du manganèse pour les alliages AM60

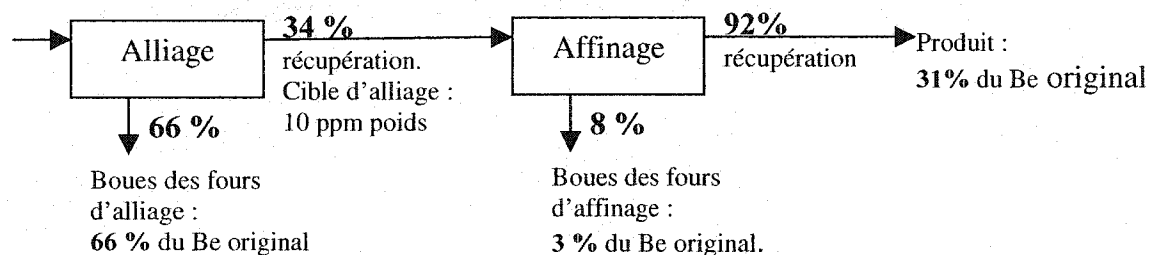


Figure 1.5 : Bilan de masse du béryllium pour les alliages AM60

Pour comprendre le procédé à la fonderie, le Centre de technologie Noranda travaille avec Métallurgie Magnola Inc. pour améliorer les connaissances, assurer une assistance

technique et développer/optimiser les procédés. Le projet de maîtrise sur l'élaborer une banque de données des propriétés thermodynamiques des phases du système **Mg-Al-Mn-Be-Fe** fait partie du travail du Centre de technologie Noranda et il va permettre à la fonderie de faire des simulations les conditions du procédé de mise en alliage et d'affinage pour les alliages AM50 et AM60 afin de maximiser le taux de recouvrement des éléments d'alliage et de minimiser le temps lors de tests sur le procédé.

Donc, après un aperçu de la situation actuelle du magnésium, des propriétés chimiques et physiques, des méthodes d'extraction et de mise en alliages et une description du procédé Métallurgie Magnola Inc. et des problèmes rencontrés, il est maintenant possible d'expliquer les modèles utilisés pour bâtir une banque de données thermodynamiques pour le système **Mg-Al-Mn-Be-Fe** qui est le sujet de la maîtrise.

CHAPITRE 2 : NOTIONS THÉORIQUES

La banque de données du système *Mg-Al-Mn-Be-Fe* est construit à partir de modèles thermodynamiques qui décrivent par l'énergie de Gibbs les éléments purs, les composés stœchiométriques et les phases solides et la solution liquide. Elle est ensuite lue par un logiciel qui calcule les propriétés thermodynamiques des systèmes complexes et les équilibres de phases pour différentes conditions de température et de composition. Pour comprendre les notions théoriques de la thermodynamique des composés et des solutions, cette partie fait un survol de la cristallographie des phases solides et décrit les modèles thermodynamiques utilisés pour développer la banque de données.

2.1 Cristallographie

Les métaux solides ont une structure qui s'ordonne sur plusieurs longueurs atomiques et qui permet aux éléments d'addition d'entrer en solution solide. Les structures les plus courantes sont les réseaux cubiques à faces centrées, cubiques centrés et hexagonaux compacts.

2.1.1 Ordre des atomes

Les atomes des solutions liquides peuvent s'ordonner sur quelques distances atomiques à différents endroits dans la phase. Cet ordre local entre les premiers et seconds voisins se nomme *ordre à courte distance*. Ce phénomène est observé dans les liquides et les phases vitreuses [CAHN].

Dans les solides cristallins comme les métaux, les atomes ont une place bien définie dans l'espace sur plusieurs longueurs atomiques et tous se trouvent dans un environnement identique. L'ordre des atomes dans le réseau cristallin est un *ordre à longue distance*. Les atomes de différentes espèces peuvent se mélanger dans la structure cristalline de façon aléatoire ou de façon ordonnée [CAHN].

D'un point de vue thermodynamique, l'arrangement *totalelement ordonné* des atomes dans une structure cristalline (*ordre à longue distance*) pour former une « superstructure » permet d'atteindre un minimum d'énergie interne de la phase et de la stabiliser. Ce type d'arrangement peut se former seulement à des compositions correspondant à des rapports stœchiométriques : AB , AB_2 , AB_3 ... Si l'interaction entre les composantes d'un système est intense, la phase ordonnée est semblable à un composé chimique. Si l'interaction est d'intensité moindre, la structure s'ordonne lorsque la température critique de transition ordre-désordre (T^{ord}) est atteinte ; à basse température, la structure est ordonnée et à haute température, le matériau absorbe de l'énergie et les atomes se placent de façon aléatoire sur les sites de la structure cristalline (*ordre à longue distance*). Les principales structures cristallographiques qui subissent cette transformation ordre-désordre sont les structures cubiques centrées, cubiques à faces centrées et hexagonales compactes [CAHN].

2.1.2 Structure cristallographique

La structure cristalline des métaux est constituée de liaisons métalliques qui sont la mise en commun des électrons de valence des atomes du réseau. Ce type de liaison ne suit pas la loi des électrons de valences. Chaque atome occupe une place bien précise dans le réseau cristallin et la distance qui le sépare des atomes premiers voisins est constante. Chaque atome se trouve dans le même environnement ce qui permet un ordre à longue distance des atomes dans les solides afin de former une structure symétrique et compacte. Selon la grosseur des atomes et les forces d'attraction et de répulsion, différentes structures cristallographiques peuvent se former. Le tableau 2.1 indique les différentes structures cristallographiques des solutions solides et des phases de Laves rencontrées dans ce travail, et les symboles utilisés pour décrire les phases [CAHN].

Tableau 2.1 : Réseaux cristallins des métaux

Réseau cristallin	Symbole
<i>Cubique à faces centrées</i>	FCC_A1
<i>Cubique centré</i>	BCC_A2
<i>Cubique centré ordonnée</i>	BCC_B2
<i>Hexagonal compact</i>	HCP_A3
<i>Cubique centré du manganèse</i>	CBCC_A12
<i>Cubique primitif du manganèse</i>	CUB_A13
<i>Phases de Laves C14</i>	LAVES_C14

Les phases de Laves sont des solutions solides intermédiaires entre deux éléments ayant un ratio de diamètres atomiques entre 1,1 et 1,6. La formule approximative de la phase Laves est AB_2 et l'empilement compact des atomes se divise en trois types de structure :

- *Structure C14* : du type $MgZn_2$ avec un empilement ABABABAB ... ;
- *Structure C15* : du type $MgCu_2$ avec un empilement ABCABCAB ... ;
- *Structure C36* : du type $MgNi_2$ avec un empilement ABACABAC ...

Les structures C14 et C15 sont les plus courantes et elles sont principalement observées lorsque deux éléments de transition se mélangent [CAHN].

2.1.3 Solution solide

Un élément chimique peut former une solution solide avec un autre élément qui possède une structure cristalline différente de l'élément d'addition comme dans le cas de l'aluminium de structure cubique à faces centrées qui entre en solution dans le magnésium qui est hexagonal compact. Les atomes en solution solide dans une matrice peuvent être en solution substitutionnelle lorsqu'ils prennent la place des atomes de la structure initiale et qu'ils ont une taille atomique semblable au solvant. Les atomes peuvent se trouver en solution d'insertion lorsqu'ils sont de petite taille est comme l'oxygène, l'azote et le carbone ; ils s'insèrent dans les sites interstitiels et permettent l'expansion du réseau cristallin. Pour qu'il y ait une solution complète entre deux types d'atomes comme dans le cas du fer et du manganèse, il est nécessaire que le rapport des

diamètres atomiques soit inférieur à 15% et qu'ils aient la même structure cristallographique [CAHN].

Les règles de la théorie de Hume-Rothery sur la formation de solution solide sont les suivantes :

- *Facteur de taille* : la différence entre les tailles atomiques des éléments qui forment un alliage doit être inférieure à 15% pour ne pas limiter la solubilité à l'état solide ;
- *Effets électrochimiques* : la formation de composés intermédiaires dus à la différence d'électronégativité entre deux composantes limite la solubilité à l'état solide ;
- *Concentration électronique* : le rapport de tous les électrons de valences sur le nombre total d'atome (e/a) doit être semblable pour tous les atomes de la solutions [CAHN].

2.2 Modèles thermodynamiques

Les procédés métallurgiques comme beaucoup d'autres procédés industriels comportent des équilibres chimiques complexes que les industriels et les scientifiques essaient de comprendre afin d'apporter des améliorations aux procédés. Plusieurs recherches sont effectuées pour simuler les procédés et apporter une meilleure connaissance des comportements et des limites du système. À partir des données expérimentales d'équilibre de phases, d'activité, d'enthalpie, de capacité calorifique ... qui sont souvent limitées, certains centres de recherche développent des outils mathématiques afin de prédire les comportements de ces systèmes en tenant compte des propriétés thermodynamiques des phases : les modèles mathématiques. Les modèles doivent être représentatifs de la réalité en intégrant les valeurs des propriétés thermodynamiques sans se perdre dans une complexité mathématique. Ainsi, la majorité des modèles ne tiennent pas compte de la position des atomes dans la structure cristalline mais plutôt de l'énergie interne de liaison des atomes pour former la phase. Les modèles doivent s'appliquer à

tous les constituants d'un système et doivent permettre de prédire les comportements pour différentes conditions de température, de pression et de composition. Les calculs et les simulations effectués à partir des modèles sont validés par des expériences ou des données industrielles.

Chacune des phases du système (solutions solides, solutions intermédiaires, composés stœchiométriques, éléments purs) est exprimée par une équation d'énergie de Gibbs qui est utilisée par une routine de minimisation d'énergie afin de déterminer les phases stables aux conditions de compositions et de températures désirées. Pour ce qui est des solutions solides et les solutions intermédiaires, les modèles thermodynamiques utilisés pour décrire l'énergie de Gibbs sont des modèles de sous-réseaux basés sur «*The Compound Energy Formalism*» [81SUN], [92BAR] et [HILLERT]. Quant aux composés stœchiométriques et aux éléments purs, l'énergie de Gibbs est décrite par une équation polynomiale. Bref, le logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL], qui intègre les modèles thermodynamiques et la routine de minimisation d'énergie, utilise les paramètres de la banque de données pour prédire les réactions chimiques d'un système dans différentes conditions et améliorer la connaissance des équilibres de phases.

L'énergie de Gibbs (G) de Willard Gibbs (1902) utilisée pour le modèle thermodynamique s'exprime comme :

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

où $H = H(T)$ est l'enthalpie, $S = S(T)$ est l'entropie et T est la température absolue. L'équation 2.1 est une fonction de la pression, de la température et du nombre de mole de l'élément i , $G = G(P, T, n_i)$. À partir de l'équation d'énergie de Gibbs, toutes les propriétés thermodynamiques peuvent se calculer [HILLERT] :

- l'enthalpie :

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{P, n_i} \quad (2.2)$$

- l'entropie :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (2.3)$$

- la capacité calorifique :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (2.4)$$

- le potentiel chimique d'un constituant i d'une phase :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (2.5)$$

- l'activité (a_i) d'un constituant i d'une phase où μ_i^o est le potentiel chimique de l'espèce pur i dans son état standard et R la constante des gaz :

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln a_i \quad (2.6)$$

- le coefficient d'activité (γ_i) d'un constituant i d'une phase :

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (2.7)$$

2.3 Modèles des composés

Le modèle utilisé pour construire la partie des éléments purs et des composés stœchiométriques de banque de données est un polynôme qui décrit l'énergie de Gibbs molaire de la phase.

2.3.1 Éléments purs

La structure stable solide à 298,15K d'une mole d'élément pur i est décrite par une équation d'énergie de Gibbs référée à l'enthalpie standard de cette phase stable à 298,15K. Par convention, l'enthalpie standard de la phase stable i à 298,15 K est égale à

zéro ($h_i^o(298,15) = 0$). L'équation d'énergie de Gibbs molaire standard d'un élément pur i stable à 25°C s'écrit de la façon suivante :

$$g_i^o(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + \frac{f}{T} + gT^7 + \frac{h}{T^9} + g^{mag} \quad (2.8)$$

où a, b, c, d, e, f et g sont des coefficients du modèle, T est la température et g^{mag} , la contribution magnétique. L'énergie de Gibbs des structures stables et métastable solides et de l'état liquide d'un élément pur i à des températures différentes de 25°C est décrit par le même type d'équation que l'équation 2.8 [COST].

Certaines structures peuvent avoir des propriétés magnétiques et donc, une contribution magnétique doit être ajoutée à l'énergie Gibbs d'une mole d'élément :

$$g^{mag} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad (2.9)$$

Où R est la constante des gaz, T est la température absolue, β est le moment magnétique moyen par atome d'alliage exprimé en magnéton Bohr et $\tau = T/T^*$ (T^* étant la température critique pour l'ordre magnétique : température de Curie (T_c) pour les matériaux ferromagnétiques et température de Néel (T_N) pour les matériaux antiferromagnétiques). La fonction $f(\tau)$ de l'équation 2.9 dépend de la valeur de τ :

$$\tau < 1: f(\tau) = 1 - \frac{\left[\frac{79}{140p\tau} + \left(\frac{474}{497} \right) \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right]}{A} \quad (2.10)$$

$$\tau > 1: f(\tau) = - \frac{\left[\frac{1}{10\tau^5} + \frac{1}{315\tau^{15}} + \frac{1}{1500\tau^{25}} \right]}{A} \quad (2.11)$$

$$\text{où} \quad A = \frac{518}{1125} + \left(\frac{11692}{15975} \right) \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad (2.12)$$

et p dépend de la structure cristallographique du matériau. Pour une structure cubique à faces centrées et hexagonale compacte, la valeur de p est de 0,28 et pour une structure cubique centrée, la valeur est de 0,40 [COST].

2.3.2 Composés stœchiométriques

L'équation qui décrit l'énergie de Gibbs molaire du composé stœchiométrique A_aB_b est :

$$g^{\circ}_{A_aB_b}(T) = \Delta g^{\circ}_{form}(T) + a g^{\circ}_A + b g^{\circ}_B \quad (2.13)$$

où a et b sont le nombre mole des espèces A et B , g°_i est l'énergie de Gibbs molaire de l'élément i à 298,15K et $\Delta g^{\circ}_{form}(T)$ est l'énergie de Gibbs de formation d'une mole de composé A_aB_b à la température T [COST].

2.4 Modèles des solutions

Les modèles utilisés pour construire la partie des solutions de banque de données sont des modèles de sous-réseaux basés sur « *The Compound Energy Formalism* » ([81SUN], [92BAR], [HILLERT]) où les atomes de la phase se mélangent aléatoirement sur les sites du réseau cristallin. Par exemple, pour une phase modélisée par trois sous-réseaux, $(i,j,k)_x(i,j,k)_y(i,j,k)_z$, les éléments i , j et k se mélangent aléatoirement sur chacun des sous-réseaux et $x + y + z = 1$. Donc, pour une solution substitutionnelle ternaire à un seul sous-réseau $(i,j,k)_x$, x est égal à 1. Une combinaison de type $(i)_x(k)_y(k)_z$ peut représenter un composé réel dont l'énergie de Gibbs de mélange est connue ou elle peut représenter une composante hypothétique de la phase modélisée dont l'énergie est associée à un paramètre du modèle. Chacune des combinaisons de type $(i)_x(k)_y(k)_z$ doit avoir une énergie qui lui est associée. De plus, la fraction molaire de l'élément i (X_i) s'exprime de la façon suivante :

$$X_i = xY_i^I + yY_i^{II} + zY_i^{III} \quad (2.14)$$

où Y_i^s est la fraction de l'élément i sur un sous-réseau s . Lorsque de l'un des sous-réseaux est vide, la notation Va est utilisée pour indiquer une lacune.

Chacune des phases est décrite par une équation d'énergie de Gibbs. L'expansion du terme d'énergie en excès s'exprime par un polynôme de type Redlich-Kister avec une extrapolation de type Muggianu pour prédire les propriétés thermodynamiques ternaires. Ce modèle ne tient pas compte de l'ordre à courte distance.

2.4.1 Solutions substitutionnelles

Le modèle pour les solutions substitutionnelles est représenté par un mélange aléatoire des éléments sur un seul réseau (i,j,k) . Pour une phase condensée en solution substitutionnelle, l'énergie de Gibbs molaire de mélange s'écrit :

$$g^m = \sum X_i g_i^o + \Delta g^{idéal} + g^E \quad (2.15)$$

où X_i est la fraction molaire de l'espèce i , g_i^o est l'énergie de Gibbs molaire standard de l'espèce i et $\Delta g^{idéal}$ est le terme de mélange idéal :

$$\Delta g^{idéal} = RT \sum_i X_i \ln X_i = - T \Delta s^{idéal} \quad (2.16)$$

où R est la constante des gaz, T est la température absolue, $\Delta s^{idéal}$, l'entropie idéal molaire qui suppose une substitution idéale des composantes du mélange et g^E est l'énergie de Gibbs en excès. La somme des X_i est égale à 1. De plus, l'expansion polynomiale de la forme Redlich-Kister du terme en excès s'écrit :

$$g^E = X_i X_j \sum_{v=0} L_{i,j}^{(v)} (X_i - X_j)^v \quad (2.17)$$

où $L_{i,j}^{(v)}$ est le paramètre en excès et s'exprime comme suit :

$$L_{i,j}^{(v)} = \left(a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + \frac{f}{T} \right) \quad (2.18)$$

L'extrapolation des propriétés thermodynamiques en excès des phases ternaires ou multicomposantes à partir des paramètres binaires selon le développement de Muggianu s'écrit [COST] :

$$g^E = \sum_i \sum_{j>i} X_i X_j \sum_{v=0} L_{i,j}^{(v)} (X_i - X_j)^v \quad (2.19)$$

L'avantage du polynôme $y = L_{i,j}^{(v)} (X_i - X_j)^v$ est qu'il est moins fortement corrélé que le polynôme général : $y = a + bx + cx^2 + dx^3$.

Si des informations expérimentales sont disponibles pour les systèmes ternaires ou multicomposantes, elles peuvent être utilisées dans une seconde étape de l'optimisation pour déterminer un paramètre ternaire additionnel afin d'affiner le modèle. Le terme

ternaire qui en résulte peut être ajouté à l'équation 2.18 pour décrire le terme en excès d'une phase :

$$X_i X_j X_k (L_{i,j,k}^{(0)} X_i + L_{i,j,k}^{(1)} X_j + L_{i,j,k}^{(2)} X_k) \quad (2.20)$$

Pour les phases magnétiques, la température de Curie (T_c) et le moment magnétique (β) dépendent de la composition et elles sont décrites par les équations suivantes :

$$T_c = \sum_i X_i T_{c,i} + T_c^E \quad (2.21)$$

$$\beta = \sum_i X_i \beta_i + \beta^E \quad (2.22)$$

Où $T_{c,i}$ et β_i sont les propriétés magnétique de l'espèce i et T_c^E et β^E sont des paramètres qui peuvent être exprimés par une équation similaire à g^E (équation 2.17) [COST].

2.4.2 Solutions ordonnées à longue distance

Les solutions solides non-stœchiométriques, comme les phases de Laves, sont représentées par un modèle à plusieurs sous-réseaux. La description ci-dessous du modèle est fait pour une solution $(i, j)_x(i, j)_y$ avec $x + y = 1$. L'énergie de Gibbs molaire d'une solution ordonnée à longue distance à deux sous-réseaux s'écrit :

$$g^m = g^{réf} + \Delta g^{idéal} + g^E \quad (2.23)$$

où
$$g^{réf} = Y_i^I Y_j^{II} g_{i,i}^o + Y_i^I Y_j^{II} g_{i,j}^o + Y_j^I Y_i^{II} g_{j,i}^o + Y_j^I Y_j^{II} g_{j,j}^o \quad (2.24)$$

où $Y_i^{(s)}$ est la fraction molaire de élément i sur le sous-réseaux (s), $g_{i,j}^o$ est l'énergie de Gibbs de la composante $(i)_x(j)_y$, exprimée par une équation du type de l'équation 2.8. L'énergie de Gibbs d'un mélange idéal s'écrit :

$$\Delta g^{idéal} = xRT(Y_i^I \ln Y_i^I + Y_j^I \ln Y_j^I) + yRT(Y_i^{II} \ln Y_i^{II} + Y_j^{II} \ln Y_j^{II}) \quad (2.25)$$

où R est la constante des gaz, T , la température. De plus, g^E est l'énergie de Gibbs en excès :

$$g^E = Y_i^I Y_j^I \left(Y_j^{II} \sum_{v=0} L_{i,j,i}^{(v)} (Y_i^I - Y_j^I)^v + Y_j^{II} \sum_{v=0} L_{i,j,j}^{(v)} (Y_i^I - Y_j^I)^v \right) + Y_i^{II} Y_j^{II} \left(Y_i^I \sum_{v=0} L_{i,i,j}^{(v)} (Y_i^{II} - Y_j^{II})^v + Y_i^I \sum_{v=0} L_{j,i,j}^{(v)} (Y_i^{II} - Y_j^{II})^v \right) \quad (2.26)$$

où $L_{ij}^{(v)}$ est le paramètre d'interaction entre les éléments i et j sur le premier sous-réseau, I , et le polynôme qui le décrit s'écrit comme l'équation 2.17. La fraction molaire de l'espèce i dans la phase $(i,j)_x(i,j)_y$ se calcule ainsi :

$$X_i = xY_i^I + yY_i^{II} \quad (2.27)$$

Lorsque les deux sous-réseaux sont totalement occupés par la même espèce, $(i)_x(i)_y$, $g_{i,i}^o$ correspond à l'énergie de Gibbs molaire standard de l'espèce i (g_i^o) si l'énergie correspond à la même structure cristallographique que l'élément stable à 298,15K. De même, pour un composé de type $(i)_x(j)_y$ ou $(j)_x(i)_y$, s'il correspond à un composé stœchiométrique, g_{ij}^o ou g_{ji}^o , est l'énergie molaire standard de formation de ce composé sinon le composé est purement hypothétique et g_{ij}^o ou g_{ji}^o , devient un paramètre du modèle. [COST].

Si le deuxième sous-réseau est entièrement occupé par des lacunes, les équations de la section 2.4.2, *solutions ordonnées*, se réduisent à celles de la section 2.4.1, *solutions substitutionnelles*. De plus, les équations peuvent être développées pour des solutions solides à plusieurs sous-réseaux.

2.4.3 Transformation ordre-désordre

Les solutions qui subissent des transformations ordre-désordre peuvent être représentées par un modèle de sous-réseaux pour la phase ordonnée $(i,j,k)_x(i,j,k)_y$ et la phase désordonnée (i,j,k) . Dans le cas de la phase ordonnée BCC_B2 , $x = y = 0,5$; donc $X_i = xY_i^I + yY_i^{II} = 0,5 Y_i^I + 0,5 Y_i^{II}$. La modélisation de [91SUN] permet de décrire la transformation ordre-désordre d'une solution solide. L'énergie de Gibbs molaire du mélange s'exprime :

$$g^m = g^{désord}(X_i) + \Delta g^{ord}(Y_i^I, Y_i^{II}) - \Delta g^{ord}(X_i, X_i) \quad (2.28)$$

L'équation d'énergie de Gibbs de désordre, $g^{désord}$, est la même que celle de la solution substitutionnelle (voir l'équation 2.14) :

$$g^{désord} = \sum_i X_i g_i^{o,désord} + RT \sum_i X_i \ln X_i + X_i X_j \sum_v L_{i,j}^{(v),désord} (X_i - X_j)^v \quad (2.29)$$

Pour ce qui est des termes de la phase ordonnée, ils s'écrivent :

$$\Delta g^{ordonné}(Y_i^I, Y_i^{II}) = \sum_i \sum_j Y_i^I Y_j^{II} \Delta g_{i,j}^{o,ord} + RT \left(x \sum_i Y_i^I \ln Y_i^I + y \sum_i Y_i^{II} \ln Y_i^{II} \right) \quad (2.30)$$

$$\Delta g^{ordonné}(X_i, X_i) = \sum_i \sum_j X_i X_j \Delta g_{i,j}^{o,ord} + RT \left(x \sum_i X_i \ln X_i + y \sum_i X_i \ln X_i \right) \quad (2.31)$$

Le terme $\Delta g_{i,j}^{o,ord}$ est le seul paramètre ajustable de partie ordonnée et il est égal à $\Delta g_{i,j}^{o,ord} = \Delta g_{j,i}^{o,ord} = -RT^{ord\ max}$ où $T^{ord\ max}$ est la température maximale de stabilité de la solution ordonnée. Quand la phase est totalement désordonnée, $Y_i^I = Y_i^{II} = X_i$ et les termes de la phase ordonnée de l'équation 2.27, $\Delta g^{ord}(Y_i^I, Y_i^{II})$ et $\Delta g^{ord}(X_i, X_i)$, sont identiques, donc seul le terme de la phase désordonnée, $g^{désord}(X_i)$, décrit les propriétés thermodynamiques de la solution [97JAN].

Après avoir expliqué les notions d'ordre des atomes, de cristallographie et de solution solide dans les métaux, les modèles thermodynamiques utilisés pour construire la banque de données ont été présentés. Maintenant que le modèle de solutions et les équations d'énergie de Gibbs pour les éléments purs et les composés stœchiométriques sont définis, il est nécessaire d'effectuer une revue de la littérature pour trouver des articles scientifiques sur des expériences d'équilibre de phases ou de données thermodynamiques ou des optimisations du système **Mg-Al-Mn-Be-Fe**.

CHAPITRE 3 : MODÉLISATION DU SYSTÈME *Mg-Al-Mn-Be-Fe*

La troisième section est la partie principale du projet de maîtrise sur le développement d'une banque de données sur les alliages de magnésium. La banque de données créée se nomme « MAGO » est divisée en deux parties :

- La section des *composés* « *MAGOBASE.cdb* » contient les équations d'énergie de Gibbs des phases stables du magnésium, de l'aluminium, du manganèse, du fer et du béryllium et les équations des composés stœchiométriques ;
- La section des *solutions* « *MAGOSOLN.dat* » contient les équations d'énergie de Gibbs pour le liquide et les phases solides selon des modèles de sous-réseaux basés sur « *The Compound Energy Formalism* » ([81SUN], [92BAR], [HILLERT]).

La première étape est de faire une revue de la littérature pour trouver données expérimentales sur les propriétés thermodynamiques (activité, enthalpie de mélange ...) ou des expériences d'équilibre de phases ou des optimisations des sous-systèmes de *Mg-Al-Mn-Be-Fe*. Après avoir extrait les informations pertinentes, il est nécessaire de reproduire les points expérimentaux à l'aide des équations d'énergie en ajustant les paramètres en excès du modèle. Si les données expérimentales sont inexistantes, il faut poser des hypothèses et de les valider expérimentalement ultérieurement.

3.1 Section des composés de la banque de données

La section des composés de la banque de données contient les équations d'énergie de Gibbs molaire des éléments purs (voir la section 2.3.1) et des composés intermédiaires stœchiométriques (voir la section 2.3.2) du système *Mg-Al-Mn-Be-Fe*. À partir de l'équation de l'énergie de Gibbs, différentes propriétés thermodynamiques des composés peuvent être calculées par le logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL] comme l'enthalpie et l'entropie de formation, la capacité calorifique... La partie des composés de la banque de données se nomme « *MAGOBASE.cdb* ».

3.1.1 Éléments purs

Le système à l'étude est constitué de cinq éléments purs : l'aluminium (*Al*), le béryllium (*Be*), le fer (*Fe*), le magnésium (*Mg*) et le manganèse (*Mn*). Certains composés purs présentent plusieurs formes cristallines selon la température : le béryllium, le fer et le manganèse. Chacune des phases stables solides des éléments purs est présentée au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Description des phases stables des éléments purs du système *Mg-Al-Mn-Fe-Be*

Phase stable	Symbole Pearson	Symbole Strukt.	Groupe spatial	Prototype	Référence
<i>Al</i> _{FCC A1}	cF4	A1	Fm-3m	Cu	[PEARSON]
<i>Be</i> _{BCC A2}	cI2	A2	Im-3m	W	[PEARSON]
<i>Be</i> _{HCP A3}	hP2	A3	P6 ₃ /mmc	Mg	[PEARSON]
<i>Fe</i> _{FCC A1}	cF4	A1	Fm-3m	Cu	[PEARSON]
<i>Fe</i> _{BCC A2}	cI2	A2	Im-3m	W	[PEARSON]
<i>Mg</i> _{HCP A3}	hP2	A3	P6 ₃ /mmc	Mg	[PEARSON]
<i>Mn</i> _{FCC A1}	cF4	A1	Fm-3m	Cu	[PEARSON]
<i>Mn</i> _{BCC A2}	cI2	A2	Im-3m	W	[PEARSON]
<i>Mn</i> _{CBCC A12}	cI58	A12	I-43m	α -Mn	[PEARSON]
<i>Mn</i> _{CUB 13}	cP20	A13	P4 ₁ 32	β -Mn	[PEARSON]

La phase est décrite par le symbole chimique de l'élément et le réseau cristallin se trouve en indice (voir le tableau 2.1 pour obtenir plus d'informations sur la nomenclature des réseaux cristallins). Pour avoir une représentation symbolique de la structure compact d'une phase solide, le symbole Pearson permet de situer les atomes dans les structures cubiques primitifs (*cP*), cubiques centrés (*cI*), cubiques à faces centrées (*cF*) et hexagonales primitives (*hP*). Le symbole Strukturbericht utilise une nomenclature différente de Pearson pour caractériser la structure des composés. Le groupe spatial et le prototype sont inclus dans la description des phases.

L'énergie minimale reliée à la position des atomes sans la structure n'est pas le seul critère pour déterminer de la structure cristallographique d'un élément. L'énergie totale

de l'ensemble des électrons libres varie avec la température et elle influence aussi la structure du métal. Lorsque la température de fusion est atteinte, la phase solide passe à l'état liquide et la structure cristalline est perdue. La température de fusion calculée à partir de la banque de données pour les différents éléments du système à partir des données de [91DIN] :

- Aluminium : 660,45°C
- Béryllium : 1 286,85°C
- Fer : 1 537,81°C
- Magnésium : 649,85°C
- Manganèse : 1 245,85°C

Le tableau 3.2 présente les températures de transformations allotropiques du béryllium, du fer et du manganèse tirées de [91DIN] et utilisées dans la partie « *MAGOBASE.cdb* » de la banque de données.

Tableau 3.2 : Températures de transformations allotropiques des éléments purs [COST]

Équation	Température
$Be_{HCP\ A3} \Leftrightarrow Be_{BCC\ A2}$	1 253,85°C
$Fe_{BCC\ A2} \Leftrightarrow Fe_{FCC\ A1}$	911,67°C
$Fe_{FCC\ A1} \Leftrightarrow Fe_{BCC\ A2}$	1 394,32°C
$Mn_{CBCC\ A12} \Leftrightarrow Mn_{CUB\ 13}$	706,85°C
$Mn_{CUB\ 13} \Leftrightarrow Mn_{BCC\ A2}$	1 086,84°C
$Mn_{BCC\ A2} \Leftrightarrow Mn_{FCC\ A1}$	1 137,86°C

Les équations d'énergie de Gibbs des éléments purs stables et métastables décrites dans les prochaines sections proviennent de la banque de données des composés purs du groupe SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [91DIN]. Dans le cas des états métastables $Be_{CBCC\ A12}$ et $Be_{CUB\ A13}$, ils sont évalués dans le cadre du projet de maîtrise. Toutes les équations sont écrites pour une mole d'élément et l'unité d'énergie est le joule. La partie « *MAGOBASE.cdb* » contient seulement les phases stables des éléments purs. Les états métastables des éléments purs sont aussi décrit par une équation d'énergie et sont utilisés dans la partie des solutions « *MAGOSOLN.dat* ». Ces équations sont des paramètres des modèles de sous-réseaux pour les solutions. Par exemple, pour décrire

l'équation de mélange de l'aluminium en solution solide dans le magnésium solide *HCP_A3*, il est nécessaire d'utiliser l'équation de l'énergie de la phase hypothétique d'aluminium *HCP_A3*.

3.1.1.1 Aluminium

La phase stable solide de l'aluminium à 25°C est **aluminium FCC_A1**. Toutes les autres phases de l'aluminium se réfèrent à cette phase stable.

- **Aluminium LIQUIDE** (stable) $g^o(T) = GLIQ_{Al} =$
 $= 11\,005,029 - 11,841\,867\,T + 7,934 \cdot 10^{-20}\,T^7 + GH_{SER_{Al}}\,J \quad (298,15 < T < 933,47)$
 $= 10\,482,382 - 11,253\,974\,T + 1,231 \cdot 10^{28}\,T^9 + GH_{SER_{Al}}\,J \quad (933,47 < T < 2\,900,00)$
- **Aluminium FCC_A1** (stable) $g^o(T) = GH_{SER_{Al}} =$
 $= -7976,15 + 137,093\,038\,T - 24,367\,196\,T \ln T \quad (298,15 < T < 700,00)$
 $- 1,884\,662 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 0,877\,664 \cdot 10^{-6}\,T^3 + 74\,092\,T^{-1}\,J$
 $= -11\,276,24 + 223,048\,446\,T - 38,584\,429\,6\,T \ln T \quad (700,00 < T < 933,47)$
 $+ 18,531\,982 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 5,764\,227 \cdot 10^{-6}\,T^3 + 74\,092\,T^{-1}\,J$
 $= -11\,278,378 + 188,684\,153\,T - 31,748\,192\,T \ln T \quad (933,47 < T < 2\,900,00)$
 $- 1\,230,524 \cdot 10^{25}\,T^9\,J$
- **Aluminium BCC_A2** (métastable) $g^o(T) = GBCC_{Al} =$
 $= 10\,083,00 - 4,813\,T + GH_{SER_{Al}}\,J \quad (298,15 < T < 2\,900,00)$
- **Aluminium HCP_A3** (métastable) $g^o(T) = GH_{HCP_{Al}} =$
 $= 5\,481,0 - 1,8\,T + GH_{SER_{Al}}\,J \quad (298,15 < T < 2\,900,00)$
- **Aluminium CBCC_A12** (métastable) $g^o(T) = GCBCC_{Al} =$
 $= 10\,083,00 - 4,813\,T + GH_{SER_{Al}}\,J \quad (298,15 < T < 2\,900,00)$
- **Aluminium CUB_A13** (métastable) $g^o(T) = GCUB_{Al} =$
 $= 10\,920,44 - 4,811\,6\,T + GH_{SER_{Al}}\,J \quad (298,15 < T < 2\,900,00)$

3.1.1.2 Béryllium

La phase stable solide du béryllium à 25°C est **béryllium HCP_A3**. Toutes les autres phases du béryllium se réfèrent à cette phase stable. Pour les équations d'énergie des

éléments métastables Be_{CBCC_A12} et Be_{CUB_A13} , une première approximation est de mettre la même énergie de formation que le magnésium et d'utiliser la référence $GHSER_{Be}$ car le béryllium et le magnésium font partie de la famille des alcalino-terreux. Ils devraient avoir des comportements chimiques semblables.

- **Béryllium LIQUIDE** (stable) $g^o(T) = GLIQ_{Be} =$
 $= 16\,065,489 - 17,197\,431\,T + 1,154\,296\,2\,T\ln T$ (298,15 < T < 1 527,00)
 $- 1,974\,197 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 0,576\,371 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 12\,646\,T^{-1}$
 $+ GHSER_{Be}\,J$
- $= 128\,817,697 - 652,043\,056\,T + 83,934\,596\,2\,T\ln T$ (1 527,00 < T < 1 560,00)
 $- 25,899\,997 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 1,535\,023 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 26\,970\,699\,T^{-1}$
 $+ GHSER_{Be}\,J$
- $= 126\,670,571 - 615,444\,703\,T + 78,498\,299\,9\,T\ln T$ (1 560,00 < T < 3 000,00)
 $- 22,135\,851 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 1,117\,948 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 27\,235\,823\,T^{-1}$
 $+ GHSER_{Be}\,J$
- **Béryllium FCC_A1** (métastable) $g^o(T) = GHFCC_{Be}$
 $= 6\,349 - 1,085\,T + GHSER_{Be}\,J$ (298,15 < T < 3 000,00)
- **Béryllium BCC_A2** (stable) $g^o(T) = GBCC_{Be} =$
 $= 7\,477,594 - 28,148\,507\,T + 4,031\,215\,9\,T\ln T$ (298,15 < T < 1 527,00)
 $- 5,825\,337 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 1,121\,84 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 51\,381\,T^{-1}$
 $+ GHSER_{Be}\,J$
- $= 114\,335,48 - 575,994\,154\,T + 73,984\,299\,9\,T\ln T$ (1 527,00 < T < 1 560,00)
 $21,078\,651 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 1,119\,065 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 27\,251\,743\,T^{-1}$
 $+ GHSER_{Be}\,J$
- $= 118\,695,885 - 594,274\,122\,T + 76,201\,923\,T\ln T$ (1 560,00 < T < 3 000,00)
 $21,182\,279 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 1,059\,735 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 28\,502\,591\,T^{-1}$
 $+ GHSER_{Be}\,J$
- **Béryllium HCP_A3** (stable) $g^o(T) = GHSER_{Be} =$
 $= -8\,553,651 + 137,560\,219\,T - 21,204\,T\ln T$ (298,15 < T < 1 527,00)

$$\begin{aligned}
& -2,847\,15 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,160\,413 \cdot 10^{-6} T^3 + 293\,690 T^{-1} \text{ J} \\
= & -121\,305,858 + 772,405\,844 T - 103,984\,299\,9 T \ln T \quad (1\,527,00 < T < 3\,000,00) \\
& + 21,078\,651 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,119\,065 \cdot 10^{-6} T^3 \\
& + 27\,251\,743 T^{-1} \text{ J}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\clubsuit \text{ Béryllium CBCC_A12 (métastable)} \quad & g^o(T) = GCBCC_{Be} = \\
= & 4602,4 - 3,011 T + GHSE_{Be} \text{ J} \quad (298,15 < T < 3\,000,00)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\clubsuit \text{ Béryllium CUB_A13 (métastable)} \quad & g^o(T) = GCUB_{Be} = \\
= & 5000,0 - 3,0 T + GHSE_{Be} \text{ J} \quad (298,15 < T < 3\,000,00)
\end{aligned}$$

3.1.1.3 Fer

La phase stable solide du fer 298,15K est **fer BCC_A2**. Toutes les autres phases du fer se réfèrent à cette phase stable. Les contributions magnétiques sont ajoutées aux phases Fe_{FCC_A1} et Fe_{BCC_A2} .

$$\begin{aligned}
\bullet \text{ Fer LIQUIDE (stable)} \quad & g^o(T) = GLIQ_{Fe} = \\
= & 12\,040,17 - 6,558\,43 T - 3,675\,16 \cdot 10^{-21} T^7 + GHSE_{Fe} \text{ J} \quad (298,15 < T < 1\,811,00) \\
= & 14\,544,751 - 8,010\,55 T - 2,296\,03 \cdot 10^{31} T^{-9} \quad (1\,811,00 < T < 6\,000,00) \\
& + GHSE_{Fe} \text{ J}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \text{ Fer FCC_A1 (stable/para)} \quad & g^o(T) = GFCC_{Fe} = \\
= & -1\,462,4 + 8,828\,2 T - 1,15 T \ln T + 6,4 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (298,15 < T < 1\,811,00) \\
& + GHSE_{Fe} \text{ J} \\
= & -713,815 + 0,940\,01 T + 0,492\,51 T^{-9} + GHSE_{Fe} \text{ J} \quad (1\,811,00 < T < 6\,000,00)
\end{aligned}$$

$$T_c = 1043 \text{ K}$$

$$\beta = 2,22$$

$$\begin{aligned}
\bullet \text{ Fer BCC_A2 (stable/para)} \quad & g^o(T) = GHSE_{Fe} = \\
= & 1\,225,7 + 124,134 T - 23,514\,3 T \ln T - 4,397\,52 \cdot 10^{-3} T^2 \quad (298,15 < T < 1811,00) \\
& - 0,058\,927 \cdot 10^{-6} T^3 + 77\,359 T^{-1} \text{ J} \\
= & -25\,383,581 + 299,312\,55 T - 46 T \ln T \quad (1\,811,00 < T < 6\,000,00) \\
& + 2\,296,03 \cdot 10^{28} T^{-9} \text{ J}
\end{aligned}$$

$$T_c = 1043 \text{ K}$$

$$\beta = 2,22$$

- **Fer HCP_A3** (métastable) $g^o(T) = GHCP_{Fe} =$
 $= -3\,705,78 + 12,591\,T - 1,15\,T \ln T + 6,4 \cdot 10^{-4}\,T^2 +$ (298,15 < T < 1 811,00)
 $GHSE_{Fe}\,J$
- **Fer CBCC_A12** (métastable) $g^o(T) = GCBCC_{Fe} =$
 $= 4745 + GHSE_{Fe}\,J$ (298,15 < T < 6 000,00)
- **Fer CUB_A13** (métastable) $g^o(T) = GCUB_{Fe} =$
 $= 3745 + GHSE_{Fe}\,J$ (298,15 < T < 6 000,00)

3.1.1.4 Magnésium

La phase stable solide du magnésium à 298,15K est **magnésium HCP_A3**. Toutes les autres phases du magnésium se réfèrent à cette phase stable

- **Magnésium LIQUIDE** (stable) $g^o(T) = GLIQ_{Mg} =$
 $= 8\,202,243 - 8,836\,93\,T - 8,017\,6 \cdot 10^{-20}\,T^7 + GHSE_{Mg}$ (298,15 < T < 923,00)
 $= 8\,690,316 - 9,392\,158\,T - 1,038\,192 \cdot 10^{-28}\,T^9$ (923,00 < T < 3 000,00)
 $+ GHSE_{Mg}\,J$
- **Magnésium FCC_A1** (métastable) $g^o(T) = GFCC_{Mg} =$
 $= 2\,600 - 0,90\,T + GHSE_{Mg}\,J$ (298,15 < T < 3 000,00)
- **Magnésium BCC_A2** (métastable) $g^o(T) = GBCC_{Mg} =$
 $= 3\,100,00 - 2,1\,T + GHSE_{Mg}\,J$ (298,15 < T < 3 000,00)
- **Magnésium HCP_A3** (stable) $g^o(T) = GHSE_{Mg} =$
 $= -8\,367,34 + 143,675\,547\,T - 26,184\,978\,2\,T \ln T$ (298,15 < T < 923,00)
 $+ 0,485\,8 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 1,393\,669 \cdot 10^{-6}\,T^3 + 78\,950\,T^{-1}\,J$
 $= -14\,130,185 + 204,716\,215\,T - 34,308\,8\,T \ln T$ (923,00 < T < 3 000,00)
 $+ 1\,038,192 \cdot 10^{-25}\,T^9\,J$
- **Magnésium CBCC_A12** (métastable) $g^o(T) = GCBCC_{Mg} =$
 $= 4602,4 - 3,011\,T + GHSE_{Mg}\,J$ (298,15 < T < 3 000,00)
- **Magnésium CUB_A13** (métastable) $g^o(T) = GCUB_{Mg} =$

$$= 5000,0 - 3,0 T + GH_{SER_{Mg}} J \quad (298,15 < T < 3\,000,00)$$

3.1.1.5 Manganèse

La phase stable solide du manganèse à 298,15K est **manganèse CBCC_A12**. Les phases *Mn LIQUIDE* et *Mn CUB_A13* se réfèrent à la phase stable contrairement aux phases paramagnétiques (para) qui sont décrits par une équation d'énergie indépendante. Les contributions magnétiques sont ajoutées aux phases *Mn FCC_A1*, *Mn BCC_A2*, *Mn HCP_A3* et *Mn CBCC_A12*.

- **Manganèse LIQUIDE** (stable) $g^o(T) = GLI_{Q_{Mg}} =$
 $= 17\,859,91 - 12,620\,8 T - 4,419\,29 \cdot 10^{-21} T^7 + GH_{SER_{Mn}} J \quad (298,15 < T < 1519,00)$
 $= 18\,739,51 - 13,228\,8 T - 1,656\,847 \cdot 10^{-30} T^9 \quad (1519,00 < T < 3\,000,00)$
 $+ GH_{SER_{Mn}} J$

- **Manganèse FCC_A1** (stable/para) $g^o(T) = GFCC_{Mn} =$
 $= -3\,439,3 + 131,884 T - 24,517\,7 T \ln T - 6 \cdot 10^{-3} T^2 \quad (298,15 < T < 1519,00)$
 $+ 69\,600 T^{-1} J$
 $= -26\,070,1 + 309,666\,4 T - 48 T \ln T + 386,196 \cdot 10^{28} T^{-9} J \quad (1519,00 < T < 3\,000,00)$

$$T_c = 540 K$$

$$\beta = 0,62$$

- **Manganèse BCC_A2** (stable/para) $g^o(T) = GBCC_{Mn} =$
 $= -3\,235,3 + 127,85 T - 23,7 T \ln T - 7,442\,71 \cdot 10^{-3} T^2 \quad (298,15 < T < 1519,00)$
 $+ 60\,000 T^{-1} J$
 $= -23\,188,83 + 307,704\,3 T - 48 T \ln T + 1\,265,152 \cdot 10^{27} T^{-9} J \quad (1519,00 < T < 3\,000,00)$

$$T_c = 580 K$$

$$\beta = 0,27$$

- **Manganèse HCP_A3** (métastable/para) $g^o(T) = GHCP_{Mn} =$
 $= -4\,439,3 + 133,007 T - 24,517\,7 T \ln T - 6 \cdot 10^{-3} T^2 \quad (298,15 < T < 923,00)$
 $+ 69\,600 T^{-1} J$
 $= -27\,070,1 + 310,789\,4 T - 48 T \ln T + 386,196 \cdot 10^{28} T^{-9} J \quad (923,00 < T < 3\,000,00)$

$$T_c = 540 K$$

$$\beta = 0,62$$

- **Manganèse CBCC_A12** (stable/para) $g^o(T) = GH_{SER_{Mn}} =$
 $= -8\,115,28 + 130,059\,T - 23,458\,2\,T \ln T - 7,347\,68 \cdot 10^{-3}\,T^2 \quad (298,15 < T < 923,00)$
 $+ 69\,827\,T^{-1}\,J$

$$= -28\,733,41 + 312,264\,8\,T - 48\,T \ln T + 1\,656,847 \cdot 10^{27}\,T^{-9}\,J \quad (923,00 < T < 3\,000,00)$$

$$T_c = 95\,K$$

$$\beta = 0,22$$

- **Manganèse CUB_A13** (stable) $g^o(T) = GCUB_{Mn} =$
 $= 2\,314,88 + 5,936\,T - 1,420\,3\,T \ln T + 1,514\,09 \cdot 10^3\,T^2 \quad (298,15 < T < 923,00)$
 $+ 442,0\,T^{-1} + GH_{SER_{Mn}}\,J$

$$= 442,65 - 0,971\,5\,T + 2,310\,722\,9 \cdot 10^{30}\,T^{-9} + GH_{SER_{Mn}}\,J \quad (923,00 < T < 3\,000,00)$$

3.1.2 Composés intermétalliques stœchiométriques

Plusieurs composés intermétalliques stœchiométriques se forment dans le système à cinq composantes **Mg-Al-Mn-Be-Fe** : Al_2Fe , Al_5Fe_2 , $Al_{30}Mg_{23}$, $Al_{140}Mg_{89}$, $Al_{18}Mg_3Mn_2$, Al_4Mn , Al_6Mn , $Al_{11}Mn_4$, $Al_{12}Mn$, Be_5Fe , $Be_{12}Fe$, $Be_{13}Mg$, Be_8Mn , $Be_{12}Mn$. Au début de chacune des sections décrivant les optimisations des systèmes binaires et ternaires (sections 3.3, 3.4, 3.5), un tableau indique la phase, le symbole de Pearson, le symbole Strukturbericht, le groupe spatial et le prototype des composés intermétalliques stœchiométriques et des solutions intermédiaires des sous-systèmes de **Mg-Al-Mn-Be-Fe**. Les équations d'énergie de Gibbs molaires des composés sont incluses dans ces sections.

L'énergie de Gibbs de formation d'une mole de composé intermédiaire stœchiométrique A_aB_b décrit à l'équation 2.13 est calculée à l'aide du logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL]. L'option MIXER dans la section COMPOUND du logiciel permet de faire la somme des énergies de Gibbs molaires des éléments purs stable à 25°C ($a\,g_A^o + b\,g_B^o$). Ensuite, la différence d'enthalpie et d'entropie de formation à 298,15K, $\Delta H_{form}^o(298,15K)$ et $\Delta S_{form}^o(298,15K)$, du composé A_aB_b est ajoutée aux valeurs obtenues lors de la sommation des éléments purs afin d'obtenir l'énergie de Gibbs molaire du composé

$A_a B_b$. Donc, $\Delta G_{form}^o = \Delta H_{form}^o - T \Delta S_{form}^o$ où ΔH_{form}^o et ΔS_{form}^o sont des constantes et $\Delta C_{p, form} = 0$. $\Delta H_{form}^o(298,15K)$ et $\Delta S_{form}^o(298,15K)$ des composés du système **Mg-Al-Mn-Fe** sont tirées du volume 2 du projet COST 507 (voir la section 3.2) et ceux des composés de béryllium sont estimés à partir des propriétés thermodynamiques du liquide et des températures de décomposition. Voici un exemple de l'évaluation des propriétés d'une mole du composé **Be₅Fe** :

$$\begin{aligned} H_{Be5Fe}^o(T) &= \Delta H_{form}^o(298,15K) + [5,0 h_{Be}^o(T) + 1,0 h_{Fe}^o(T)] \\ -57\,000 \text{ J} &= -66\,149,448 \text{ J} + [9\,149,448 \text{ J}] \end{aligned} \quad (3.1)$$

La somme des h_i^o des éléments purs est différente de zéro car la phase *Fe* _{BCC_A2} a une contribution magnétique.

$$\begin{aligned} S_{Be5Fe}^o(T) &= \Delta S_{form}^o(298,15K) + [5,0 s_{Be}^o(T) + 1,0 s_{Fe}^o(T)] \\ 84,063 \text{ J/K} &= 0 \text{ J/K} + [84,063 \text{ J/K}] \end{aligned} \quad (3.2)$$

Donc l'énergie de Gibbs molaire de la phase **Be₅Fe** s'écrit comme suit :

♣ **Phase Be₅Fe**

$$g_{Be5Fe}^o(T) = -66\,149,448 + 5,0 g_{Be}^o(T) + 1,0 g_{Fe}^o(T) \quad (3.3)$$

3.2 Section des solutions de la banque de données

La section des solutions de la banque de données, « *MAGOSOLN.dat* », contient les propriétés thermodynamiques des solutions solides des éléments purs, des solutions intermédiaires ayant une plage de composition et de la solution liquide du système **Mg-Al-Mn-Be-Fe**. À partir des équations d'énergie de Gibbs qui décrivent les interactions entre les éléments dans une solution, il est possible de calculer toutes les valeurs thermodynamiques nécessaires à la compréhension du système : activité d'un élément dans une phase, enthalpie de mélange, phases à l'équilibre... Les paramètres ($L_{i,j}^{(v)}$) des modèles de sous-réseaux basés sur « *The Compound Energy Formalism* » ([81SUN], [92BAR], [HILLERT]) sont présentés dans la section des optimisations des systèmes.

La majorité des paramètres d'interaction des systèmes binaires *sans* béryllium, *Al-Fe*, *Al-Mg*, *Al-Mn*, *Fe-Mg*, *Fe-Mn* et *Mg-Mn*, sont tiré du volume 2 du projet COST 507 qui a

comme mandat de fournir une banque de données pour le développement d'alliages de métaux légers à l'aide de mesures et d'évaluations des propriétés thermochimiques et thermophysiques. Le projet COST 507 a débuté en janvier 1990 et quinze (15) pays européens ont coopéré au développement la banque de données thermodynamiques informatiques COST 507 sur les métaux légers à base d'aluminium, magnésium et titane de faire des calculs d'équilibre dans les systèmes multicomposantes. Le projet COST 507 se divise en quatre (4) parties : l'évaluation critique et l'optimisation de toutes les données thermodynamiques disponibles dans la littérature sur les différents systèmes, l'expérimentation afin d'obtenir les données manquantes et l'évaluation des propriétés thermophysiques [COST]. Bref, les paramètres des systèmes binaires *sans* béryllium, tirés du volume 2 du projet COST 507, sont entrés comme première étape de l'élaboration de la banque de données MAGO.

Tableau 3.3 : Description des solutions du système *Mg-Al-Mn-Be-Fe*

Solution	Sous-réseaux
<i>LIQUIDE</i>	(Al, Be, Fe, Mg, Mn, AlFeMg)
<i>FCC A1</i>	(Al, Be, Fe, Mg, Mn)
<i>BCC A2</i>	(Al, Be, Fe, Mg, Mn)
<i>BCC B2</i>	(Al, Fe, Mn) (Al, Fe, Mn)
<i>HCP A3</i>	(Al, Be, Fe, Mg, Mn)
<i>CBCC A12</i>	(Al, Be, Fe, Mg, Mn)
<i>CUB A13</i>	(Al, Be, Fe, Mg, Mn)
<i>Al₂Fe</i>	(Al) ₂ (Fe, Mn)
<i>Al₅Fe₂</i>	(Al) ₅ (Fe, Mn) ₂
<i>Al₅Fe₄</i>	(Al, Fe, Mn)
<i>Al₁₃Fe₄</i>	(Al) ₃₂ (Fe, Mn) ₁₂ (Al, Va) ₇
<i>AlMg Gamma</i>	(Mg) ₁₀ (Al, Mg) ₂₄ (Al, Mg) ₂₄
<i>Al₈Mn₅ D₈₁₀</i>	(Al) ₁₂ (Mn) ₄ (Al, Mn) ₁₀
<i>Al₆Mn</i>	(Al) ₆ (Fe, Mn)
<i>Al₁₁Mn₄</i>	(Al) ₁₁ (Fe, Mn) ₄
<i>Al₁₂Mn</i>	(Al) ₁₂ (Fe, Mn)
<i>Be₂Fe (LavesC14)</i>	(Be, Fe, Mn) ₂ (Be, Fe, Mn)

Les paramètres d'interaction des systèmes binaires *avec* le béryllium et des systèmes d'ordre supérieur sont évalués à partir des données expérimentales de la littérature dans le

cadre du projet de maîtrise. Après l'évaluation critique des paramètres en excès $L_{ij}^{(v)}$ et des équations d'énergie g_{ij}^o des binaires, l'estimation des propriétés en excès dans les systèmes ternaires et multicomposantes est fait par « *The Compound Energy Formalism* » ([81SUN], [92BAR], [HILLERT]) à partir de l'approximation de Muggianu (équation 2.19). Si des données expérimentales sont disponibles dans les systèmes d'ordre supérieur, une seconde étape d'optimisation est effectuée pour déterminer un paramètre d'interaction ternaire pour affiner le modèle (équation 2.20).

La partie des solutions de la banque de données est composée de 17 solutions. Les sept premières sont le liquide et les solutions solides des éléments purs du système **Mg-Al-Mn-Be-Fe** : *LIQUIDE*, *FCC_A1*, *BCC_A2*, *BCC_B2*, *HCP_A3*, *CBCC_A12* et *CUB_A13*. Les 10 autres solutions sont des phases intermédiaires qui ont une plage de composition. Au tableau 3.3, chacune des solutions est définie selon le modèle de sous-réseaux : le nombre de sous-réseaux et les éléments ou les particules sur chaque sous-réseau.

3.3 Optimisation des systèmes binaires *sans* béryllium

Les paramètres d'interaction des systèmes binaires sans béryllium, *Al-Fe*, *Al-Mg*, *Al-Mn*, *Fe-Mg*, *Fe-Mn* et *Mg-Mn*, est tirée des optimisations contenu dans le volume du projet COST 507. Les paramètres de ces systèmes sont entrés dans le format de la banque de données des phases de magnésium pour être utilisés par le logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL]. Quand les références sont disponibles, elles sont citées dans le texte. Pour chaque système, une description des solutions intermédiaires et des composés est faite avant d'expliquer les valeurs des paramètres d'interaction et les équations d'énergie. Les modèles de solutions utilisés sont présentés à la section 2.4. Le symbole ♣ est employé lorsque la valeur du paramètre est ajoutée ou modifiée dans le cadre du projet de maîtrise.

3.3.1 Système binaire Al-Fe

Les paramètres des modèles utilisés pour le système *Al-Fe* sont optimisés par [93SEI] pour toute la gamme de températures. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, *Al_{FCC_Al}*, *Fe_{FCC_Al}*, *Fe_{BCC_A2}*, *Al₅Fe₄*, *Al₁₃Fe₄* et la phase ordonnée de *BCC_B2*. Des paramètres en excès pour les solutions métastables du système *Al-Fe* sont ajoutés pour modéliser la solubilité du fer dans les phases du système *Al-Mn* [97JAN] : *HCP_A3*, *CBCC_A12* et *CUB_A13*. Les composés intermétalliques qui se forment sont : *Al₂Fe* et *Al₅Fe₂*.

Tableau 3.4 : Phases intermétalliques du système binaire Al-Fe

Phase	Pearson	Symbole Strukt.	Groupe spatial	Prototype	Référence
<i>Al₂Fe</i>	aP18	---	P1	<i>Al₂Fe</i>	[93KAT]
<i>Al₅Fe₂</i>	oC?	---	Cmcm	---	[93KAT]
<i>Al₅Fe₄</i> , ϵ	cI16?	---	---	---	[93KAT]
<i>Al₁₃Fe₄</i> , <i>Al₃Fe</i>	mC102	---	C2/m	---	[93KAT]
<i>BCC_B2</i> , <i>AlFe</i>	cP2	B2	Pm-3m	CsCl	[93KAT]

3.3.1.1 Optimisation du système Al-Fe

Les valeurs des paramètres d'interactions sont tirées de l'optimisation de [93SEI]. L'explication de la modélisation de la solution ordre-désordre *BCC_A2-BCC_B2* est donnée à la section 2.4.3. De plus, la phase métastable *CUB_A13* est réévaluée dans le cadre du projet de maîtrise car elle est trop stable dans le système binaire *Al-Fe* lorsque le paramètre enthalpique est de $-114\,000\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ (valeur de [97JAN]). L'erreur peut provenir du fait que [97JAN] a évalué la solubilité du fer dans les phases *Al-Mn*, donc il n'a peut-être pas refait l'évaluation des systèmes binaires comme *Al-Fe* avec toutes les phases solides présentes dans le système ternaire *Al-Mn-Fe*. La valeur du paramètre est modifiée de $25\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ pour déstabiliser la phase *CUB_A13* dans le système *Al-Fe*. Le diagramme de phases *Al-Fe* est présenté à la figure 3.1.

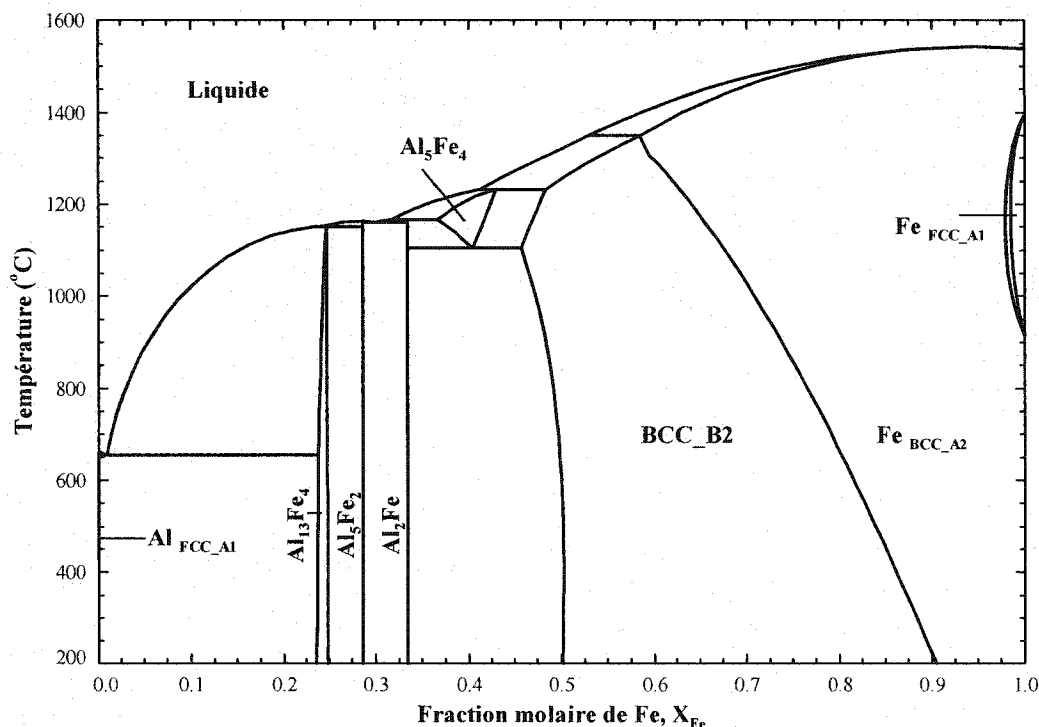


Figure 3.1 : Diagramme de phases *Al-Fe*

- Phase LIQUIDE [93SEI]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L_{Al,Fe}^{0, LIQUIDE} = -91\,976,5 + 22,131\,44\,T \text{ J/mol}$
 $L_{Al,Fe}^{1, LIQUIDE} = -5\,672,58 + 4,872\,8\,T \text{ J/mol}$
 $L_{Al,Fe}^{2, LIQUIDE} = 121,9 \text{ J/mol}$
- Phase FCC_A1 [93SEI]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L_{Al,Fe}^{0, FCC_A1} = -76\,066,08 + 18,675\,8\,T \text{ J/mol}$
 $L_{Al,Fe}^{1, FCC_A1} = 21\,167,4 + 1,339\,8\,T \text{ J/mol}$
- Phase BCC_A2 [93SEI]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L_{Al,Fe}^{0, BCC_A2} = -122\,960,16 + 31,988\,8\,T \text{ J/mol}$
 $L_{Al,Fe}^{1, BCC_A2} = 2\,945,2 \text{ J/mol}$
 $T_{c, Al,Fe}^{1, BCC_A2} = 504,0 \text{ K}$
- Phase BCC_B2 [93SEI]** : Modèle de sous-réseaux, $(Al,Fe)_{0,5}(Al,Fe)_{0,5}$
 $g_{Al:Al}^0 = G(Al:Al) = 0 \text{ J/mol}$

- $$\begin{aligned}
g_{\text{Fe:Fe}}^0 &= G(\text{Fe:Fe}) = 0 \text{ J/mol} \\
g_{\text{Al:Fe}}^0 &= G(\text{Al:Fe}) = 4*(-7\,150,478\,6) \text{ J/mol} \\
g_{\text{Fe:Al}}^0 &= G(\text{Fe:Al}) = 4*(-7\,150,478\,6) \text{ J/mol} \\
L_{\text{Al,Fe:Fe}}^0 \text{ BCC_B2} &= L_{\text{Fe:Al,Fe}}^0 \text{ BCC_B2} = 7\,150,478\,6 \text{ J/mol} \\
L_{\text{Al,Fe:Al}}^0 \text{ BCC_B2} &= L_{\text{Al:Al,Fe}}^0 \text{ BCC_B2} = -7\,150,478\,6 \text{ J/mol}
\end{aligned}$$
- **Phase HCP_A3 [97JAN]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{\text{Al,Fe}}^0 \text{ HCP_A3} = -106\,903,0 + 20,0 \text{ T J/mol}$$
 - **Phase CBCC_A12 [97JAN]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{\text{Al,Fe}}^0 \text{ CBCC_A12} = 0,0 \text{ J/mol}$$
 - ♣ **Phase CUB_A13** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{\text{Al,Fe}}^0 \text{ CUB_A13} = -113\,975,0 + 20,0 \text{ T J/mol}$$
 - **Phase Al₅Fe₄ [93SEI]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

Aluminium dans Al₅Fe₄ :
$$g^o(T) = \text{GAL5FE4}_{\text{Al}}$$

$$= 12\,178,90 - 4,813 \text{ T} + \text{GHSE}_{\text{Al}} \text{ J/mol} \quad (298,15 < T < 6\,000,00)$$

Fer dans Al₅Fe₄ :
$$g^o(T) = \text{GAL5FE4}_{\text{Fe}}$$

$$= 5\,009,033\,4 + \text{GHSE}_{\text{Fe}} \text{ J/mol} \quad (298,15 < T < 6\,000,00)$$

$$L_{\text{Al,Fe}}^0 \text{ Al5Fe4} = -131\,648,54 + 29,483\,26 \text{ T J/mol}$$

$$L_{\text{Al,Fe}}^1 \text{ Al5Fe4} = -18\,619,502 \text{ J/mol}$$
 - **Phase Al₁₃Fe₄ [93SEI]** : Modèle de sous-réseaux, (Al)₃₂(Fe)₁₂(Al,Va)₇

$$g_{\text{Al:Fe:Al}}^0 = G(\text{Al:Fe:Al})$$

$$= -1\,566\,434,4 + 379,44 \text{ T} + 39,0 \text{ GHSE}_{\text{Al}} + 12,0 \text{ GHSE}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$

$$g_{\text{Al:Fe:Va}}^0 = G(\text{Al:Fe:Va})$$

$$= -1\,416\,846,3 + 370,086\,6 \text{ T} + 32,0 \text{ GHSE}_{\text{Al}} + 12,0 \text{ GHSE}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$
 - **Composé stœchiométrique Al₂Fe [93SEI]**

$$g_{\text{Al2Fe}}^0 = -98\,509,038 + 18,750\,3 \text{ T} + 2,0 \text{ GHSE}_{\text{Al}} + \text{GHSE}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$
 - **Composé stœchiométrique Al₅Fe₂ [93SEI]**

$$g_{\text{Al5Fe2}}^0 = -228\,576,243 + 48,995\,017\,4 \text{ T} + 5,0 \text{ GHSE}_{\text{Al}} + 2,0 \text{ GHSE}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$

3.3.2 Système binaire Al-Mg

Les paramètres des modèles utilisés pour le système *Al-Mg* sont optimisés par [90SAU] et [98LIA1]. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, *Al_{FCC}Al*, *Mg_{HCP}A3* et *AlMg_γ*. Les composés intermétalliques qui se forment sont : *AlMg-β* et *AlMg-ε*.

Tableau 3.5 : Phases intermétalliques du système binaire *Al-Mg*

Phase	Pearson	Symbole Strukt.	Groupe spatial	Prototype	Référence
<i>AlMg-β</i> , <i>Al₁₄₀Mg₈₉</i> , <i>Al₃Mg₂</i>	cF1832	---	Fd-3	<i>Al₃Mg₂</i>	[98LIA2]
<i>AlMg-ε</i> , <i>Al₃₀Mg₂₃</i>	hR53	---	R-3	<i>Co₅Cr₂Mo₃</i>	[98LIA2]
<i>AlMg_γ</i> , <i>Al₁₂Mg₁₇</i>	cI58	A12	I-43m	<i>α-Mn</i>	[98LIA2]

3.3.2.1 Optimisation du système *Al-Mg*

Les paramètres d'interaction du système binaire *Al-Mg* sont tirés de deux sources : [90SAU] et [98LIA1]. Les courbes calculées avec la banque de données concordent bien avec les dernières mesures d'enthalpie de mélange du liquide à 1023 K de [98MOS] (voir la figure 3.2). Le diagramme de phases *Al-Mg* est présenté à la figure 3.3.

- Phase LIQUIDE [90SAU]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Al,Mg}^{0, LIQUIDE} = -12\,000,0 + 8,566\, T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mg}^{1, LIQUIDE} = 1\,894,0 - 3,0\, T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mg}^{2, LIQUIDE} = 2\,000,0 \text{ J/mol}$$
- Phase FCC_A1 [90SAU]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Al,Mg}^{0, FCC_A1} = 4\,971,0 - 3,5\, T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mg}^{1, FCC_A1} = 900,0 + 0,423\, T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mg}^{2, FCC_A1} = 950,0 \text{ J/mol}$$
- Phase HCP_A3 [90SAU]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Al,Mg}^{0, HCP_A3} = 1\,950,0 - 2,0\, T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mg}^{1, HCP_A3} = 1\,480,0 - 2,08\, T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mg}^{2, HCP_A3} = 3\,500,0 \text{ J/mol}$$
- Phase AlMg_γ [98LIA1]** : Modèle de sous-réseaux (Mg)₁₀(Al,Mg)₂₄(Al,Mg)₂₄

$$\begin{aligned}
g_{\text{Mg:Al:Al}}^0 &= G(\text{Mg:Al:Al}) \\
&= 195\,750,0 - 203,0 T + 48,0 GH_{\text{SER}_{\text{Al}}} + 10,0 GH_{\text{SER}_{\text{Mg}}} \text{ J/mol} \\
g_{\text{Mg:Mg:Al}}^0 &= G(\text{Mg:Mg:Al}) \\
&= -105\,560,0 - 101,5 T + 24,0 GH_{\text{SER}_{\text{Al}}} + 34,0 GH_{\text{SER}_{\text{Mg}}} \text{ J/mol} \\
g_{\text{Mg:Al:Mg}}^0 &= G(\text{Mg:Al:Mg}) \\
&= 568\,249,2 - 276,138 T + 24,0 GH_{\text{SER}_{\text{Al}}} + 34,0 GH_{\text{SER}_{\text{Mg}}} \text{ J/mol} \\
g_{\text{Mg:Mg:Mg}}^0 &= G(\text{Mg:Mg:Mg}) \\
&= 266\,939,2 - 174,638 T + 58,0 GH_{\text{SER}_{\text{Mg}}} \text{ J/mol} \\
L_{\text{Mg:Al:Al,Mg}}^0 \text{ AlMg}_\gamma &= 226\,200,0 - 29,0 T \text{ J/mol} \\
L_{\text{Mg:Mg:Al}}^0 \text{ AlMg}_\gamma &= 226\,200,0 - 29,0 T \text{ J/mol}
\end{aligned}$$

- **Composé stœchiométrique AlMg-β [98LIA1]**

$$g_{\text{AlMg-}\beta}^0 = -246\,175,0 + 675,55 T + 140,0 GH_{\text{SER}_{\text{Al}}} + 89,0 GH_{\text{SER}_{\text{Mg}}} \text{ J/mol}$$

- **Composé stœchiométrique AlMg-ε : [98LIA1]**

$$g_{\text{AlMg-}\epsilon}^0 = -525\,65,4 + 173,1775 T + 30,0 GH_{\text{SER}_{\text{Al}}} + 23,0 GH_{\text{SER}_{\text{Mg}}} \text{ J/mol}$$

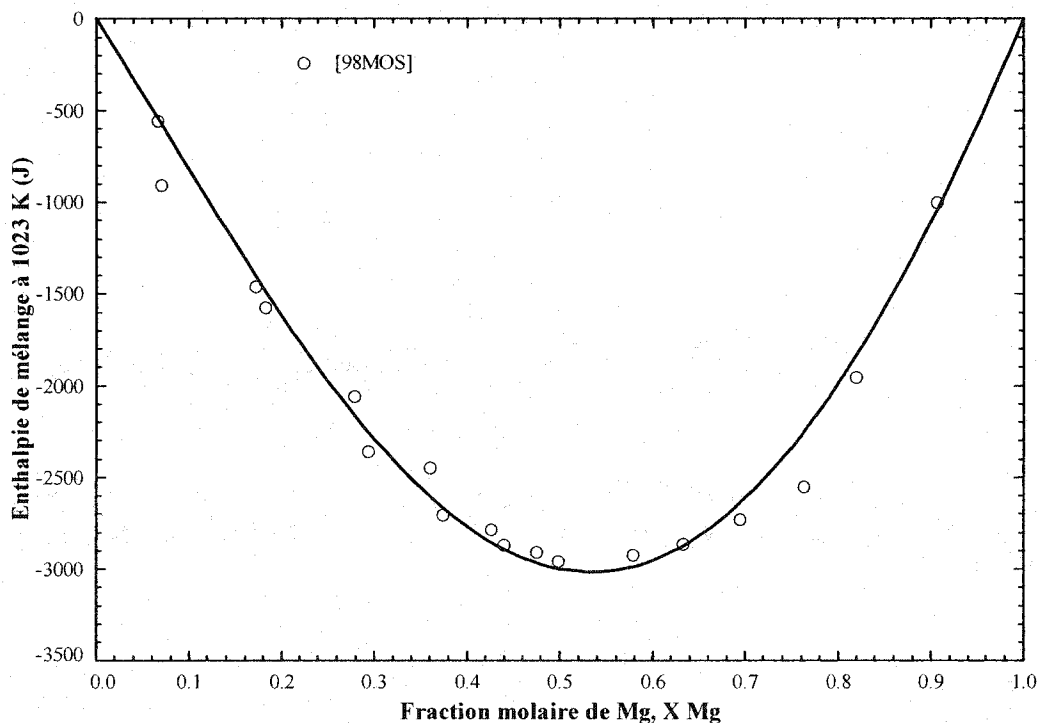


Figure 3.2 : Enthalpie de mélange de l'aluminium et du magnésium liquide à 1023 K

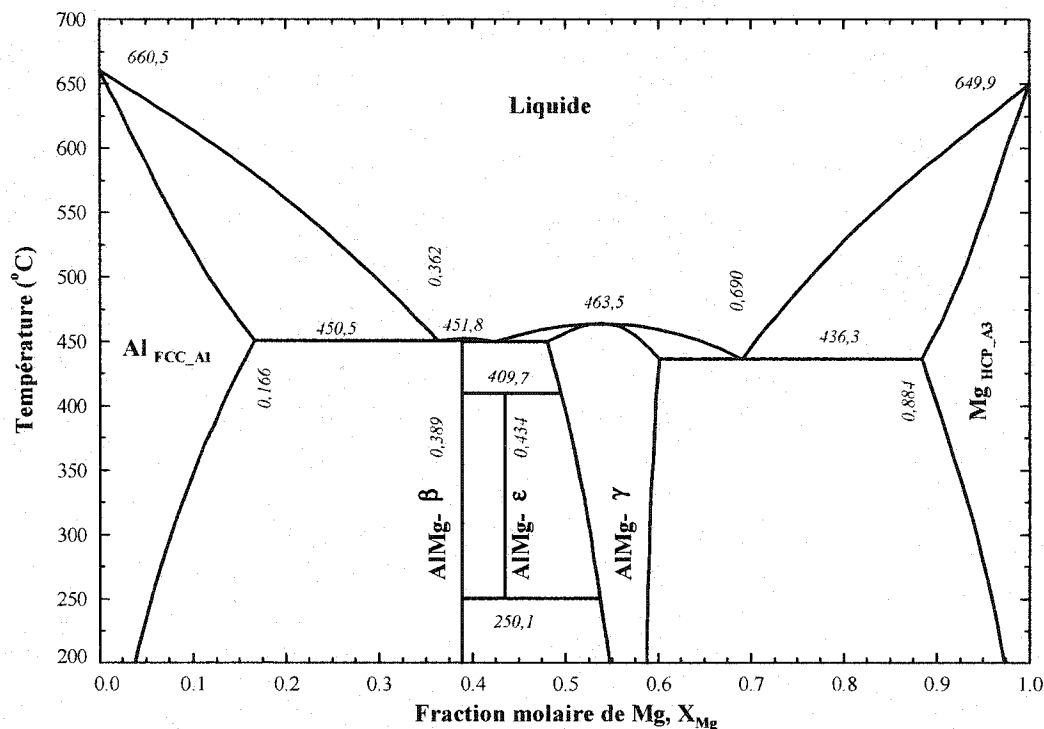


Figure 3.3 : Diagramme de phases *Al-Mg*

3.3.3 Système binaire *Al-Mn*

Les paramètres des modèles utilisés pour le système *Al-Mn* sont optimisés par [92JAN] pour toute la gamme de températures. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, *Al FCC_Al*, *Mn FCC_Al*, *Mn BCC_Al*, *Mn CBCC_Al2*, *Mn CUB_Al3*, *Al₈Mn₅ D₈₁₀* et *HCP_A3*. Les composés intermétalliques qui se forment sont : *Al₄Mn*, *Al₆Mn*, *Al₁₁Mn₄* et *Al₁₂Mn*.

Tableau 3.6 : Phases intermétalliques du système *Al-Mn*

Phase	Pearson	Symbole Strukt.	Groupe spatial	Prototype	Référence
<i>Al₄Mn</i>	hP574	---	P6 ₃ /mmc	<i>Al₄Mn</i>	[97OKA]
<i>Al₆Mn</i>	oC28	D2 _h	Cmcm	<i>Al₆Mn</i>	[97OKA]
<i>Al₈Mn₅ D₈₁₀</i>	hR26	D8 ₁₀	R-3m	<i>Al₈Cr₅</i>	[97OKA]
<i>Al₁₁Mn₄ L</i>	aP30	---	P-1	<i>Al₁₁Mn₄</i>	[97OKA]
<i>Al₁₁Mn₄ H</i>	oP160	---	Pnma	---	[97OKA]
<i>Al₁₂Mn</i>	cI27	---	Im-3	<i>Al₁₂W</i>	[97OKA]

3.3.3.1 Optimisation du système Al-Mn

Une optimisation plus récente [99LIU] est fait pour le système *Al-Mn* avec de nouvelles expériences du côté riche en manganèse à haute température. Cette optimisation n'est pas retenue dans ce travail car il n'influence pas les équilibres à basse température (entre 400°C et 800°C) et l'optimisation du système *Al-Fe-Mn* de [97JAN] est faite en fonction de l'optimisation de [92JAN]. Le diagramme de phases *Al-Mn* est présenté à la figure 3.4.

- **Phase LIQUIDE** [92JAN] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Al,Mn}^{0 \text{ LIQUIDE}} = -66\,174,0 + 27,098\,8\,T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mn}^{1 \text{ LIQUIDE}} = -7\,509,0 + 5,483\,6\,T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mn}^{2 \text{ LIQUIDE}} = -2\,639,0 \text{ J/mol}$$
- **Phase FCC_A1** [92JAN] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Al,Mn}^{0 \text{ FCC_A1}} = -69\,300,0 + 25,0\,T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mn}^{1 \text{ FCC_A1}} = 8\,800,0 \text{ J/mol}$$
- **Phase BCC_A2** [92JAN] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Al,Mn}^{0 \text{ BCC_A2}} = -120\,077,0 + 52,851\,T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mn}^{1 \text{ BCC_A2}} = -40\,652,0 + 29,276\,4\,T \text{ J/mol}$$
- **Phase HCP_A3** [92JAN] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Al,Mn}^{0 \text{ HCP_A3}} = -108\,066,0 + 43,83\,T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mn}^{1 \text{ HCP_A3}} = -54\,519,8 + 40,0\,T \text{ J/mol}$$
- **Phase CBCC_A12** [92JAN] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Al,Mn}^{0 \text{ CBCC_A12}} = -101\,410,0 + 43,0\,T \text{ J/mol}$$
- **Phase CUB_A13** [92JAN] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Al,Mn}^{0 \text{ CUB_A13}} = -119\,022,0 + 52,507\,T \text{ J/mol}$$

$$L_{Al,Mn}^{1 \text{ CUB_A13}} = -1\,763,0 \text{ J/mol}$$
- **Phase Al₈Mn₅_D₈₁₀** [92JAN] : Modèle de sous-réseaux (Al)₁₂(Mn)₄(Al,Mn)₁₀

$$g_{Al:Mn:Al}^0 = G(Al:Mn:Al)$$

$$= -308\,672,0 + 56,649\,58\,T + 22,0\,GH_{SER_{Al}} + 4,0\,GH_{SER_{Mn}} \text{ J/mol}$$

$$g_{Al:Mn:Mn}^0 = G(Al:Mn:Mn)$$

$$= -596\,866,4 + 94,611\,92\,T + 12,0\,GHSE_{Al} + 14,0\,GHSE_{Mn}\text{ J/mol}$$

$$L^0_{Al:Mn:Al,Mn}{}^{Al_8Mn_5_D810} = -546\,254,8 + 387,348\,T\text{ J/mol}$$

- **Composé stœchiométrique Al_4Mn [92JAN]**

$$g^0_{Al_4Mn} = -105\,661,0 + 34,761\,T + 4,0\,GHSE_{Al} + 1,0\,GHSE_{Mn}\text{ J/mol}$$

- **Composé stœchiométrique Al_6Mn [92JAN]**

$$g^0_{Al_6Mn} = 105\,013,02 + 32,659\,298\,T + 6,0\,GHSE_{Al} + 1,0\,GHSE_{Mn}\text{ J/mol}$$

- **Composé stœchiométrique $Al_{11}Mn_4$ [92JAN]**

$$g^0_{Al_{11}Mn_4} = -354\,702,0 + 103,030\,95\,T + 11,0\,GHSE_{Al} + 4,0\,GHSE_{Mn}\text{ J/mol}$$

- **Composé stœchiométrique $Al_{12}Mn$ [92JAN]**

$$g^0_{Al_{12}Mn} = -105\,817,998 + 33,584\,798\,T + 12,0\,GHSE_{Al} + 1,0\,GHSE_{Mn}\text{ J/mol}$$

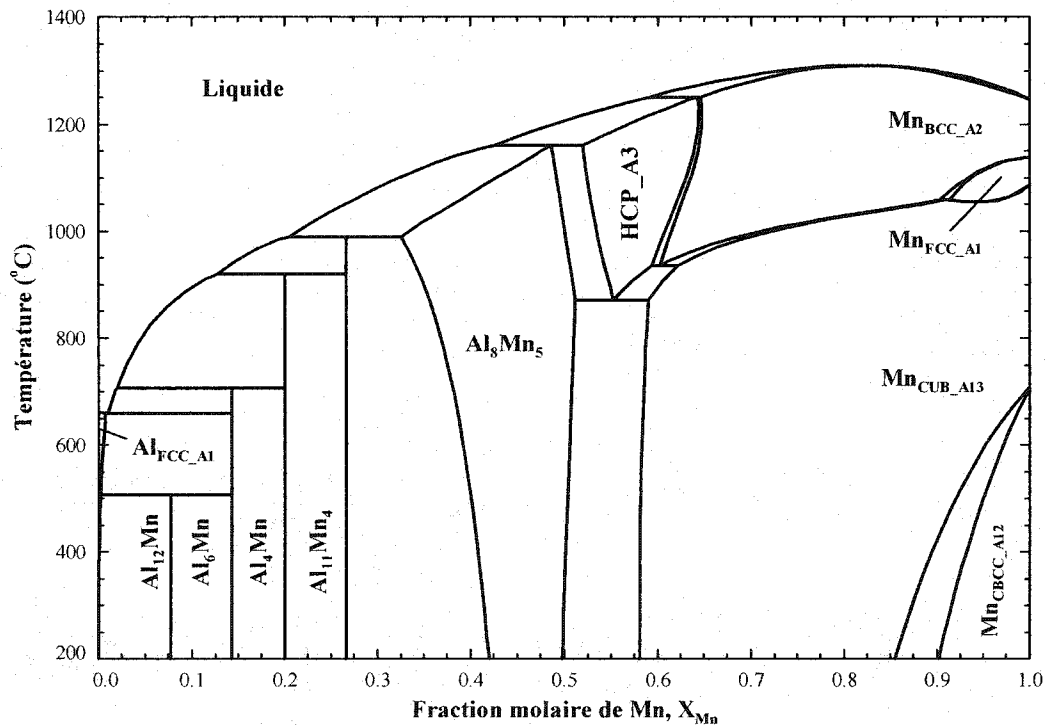


Figure 3.4 : Diagramme de phases *Al-Mn*

3.3.4 Système binaire *Fe-Mg*

Les paramètres des modèles utilisés pour le système *Fe-Mg* sont optimisés par J. Tibballs dans le cadre du projet COST 507 [COST]. Une démixtion du liquide survient à haute

température. Les données du liquidus des différents auteurs pour le système *Fe-Mg* dans la partie riche en magnésium ont une erreur absolue petite mais une erreur relative qui varie entre 20 et 40 % due aux petites valeurs de solubilité du fer dans le magnésium liquide. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, *Fe_{FCC_A1}*, *Fe_{BCC_A2}* et *Mg_{HCP_A3}*. Des paramètres en excès positifs sont ajoutés aux solutions riches en manganèse *CBCC_A12* et *CUB_A13* pour les rendre instables dans le système *Fe-Mg*. Aucun composé intermétallique n'est présent dans ce système.

3.3.4.1 Optimisations du système *Fe-Mg*

Les paramètres d'interaction pour les phases stable du système binaire *Fe-Mg* sont pris du projet COST 507 [COST]. Les phases *CBCC_A12* et *CUB_A13* sont évaluées dans le projet de maîtrise pour déstabiliser ces phases dans le système *Fe-Mg* lorsque toutes les solutions solides sont sélectionnées pour un calcul avec la banque de données. La figure 3.5 représente la courbe de solubilité du fer dans le magnésium et les points expérimentaux de différents auteurs sont ajoutés au diagramme. Le diagramme de phases *Fe-Mg* est présenté à la figure 3.6.

- **Phase LIQUIDE [COST]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Fe,Mg}^0{}^{LIQUIDE} = 61\,343,0 + 1,5\,T \text{ J/mol}$$

$$L_{Fe,Mg}^1{}^{LIQUIDE} = -27\,000 \text{ J/mol}$$
- **Phase FCC_A1 [COST]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Fe,Mg}^0{}^{FCC_A1} = 65\,200,0 \text{ J/mol}$$
- **Phase BCC_A2 [COST]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Fe,Mg}^0{}^{BCC_A2} = 65\,700,0 \text{ J/mol}$$
- **Phase HCP_A3 [COST]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Fe,Mg}^0{}^{HCP_A3} = 92\,400,0 \text{ J/mol}$$
- ♣ **Phase CBCC_A12** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Fe,Mg}^0{}^{CBCC_A12} = 100\,000 \text{ J/mol}$$
- ♣ **Phase CUB_A13** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Fe,Mg}^0{}^{CUB_A13} = 100\,000 \text{ J/mol}$$

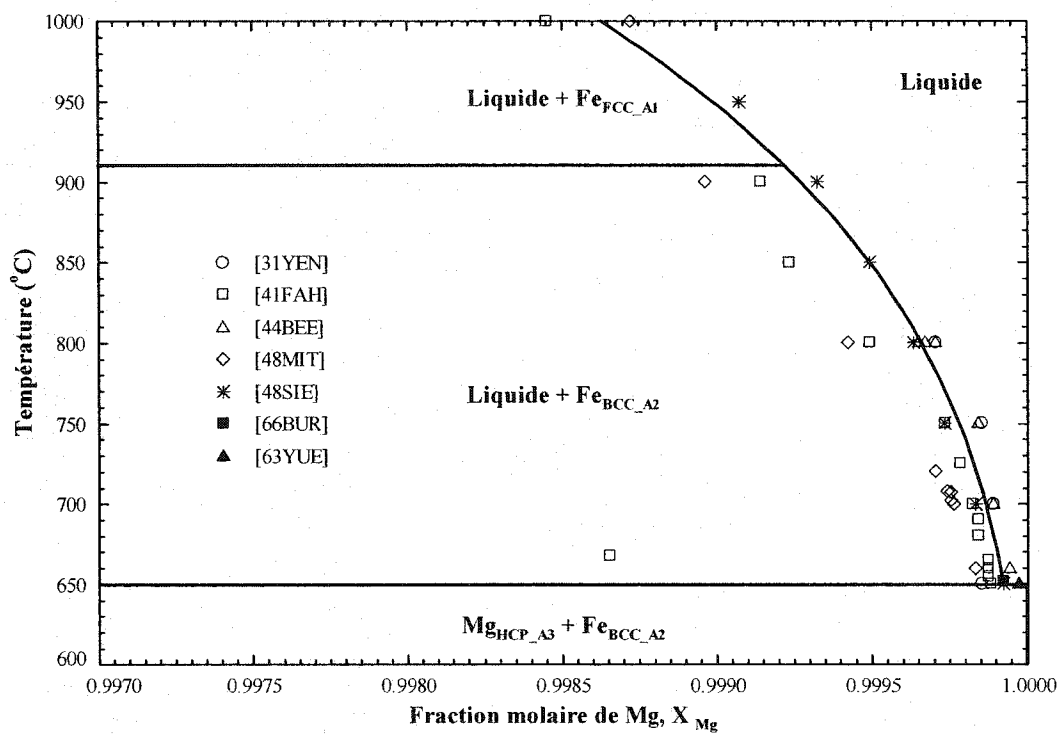


Figure 3.5 : Solubilité du fer dans le magnésium liquide entre 650°C et 1000°C

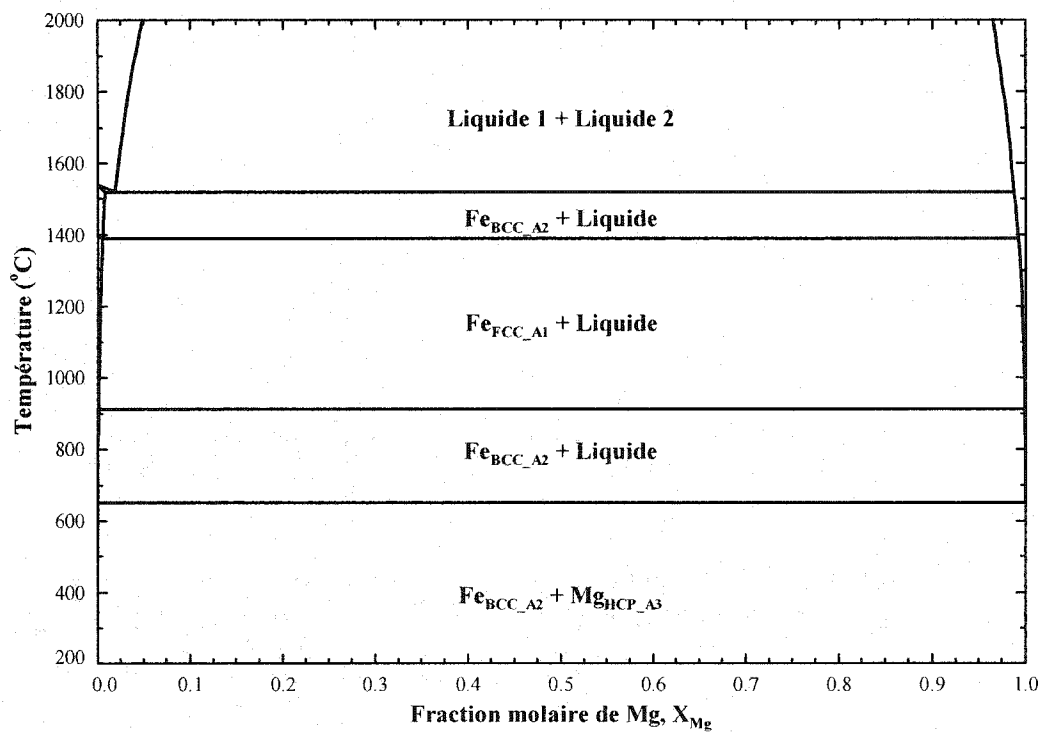


Figure 3.6 : Diagramme de phases *Fe-Mg*

3.3.5 Système binaire Fe-Mn

Les paramètres des modèles utilisés pour le système *Fe-Mn* sont optimisés par [89HUA]. Aucune donnée expérimentale n'est disponible pour des températures inférieures à 400°C. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, *Fe_{FCC_A1}*, *Fe_{BCC_A2}*, *Mn_{FCC_A1}*, *Mn_{BCC_A1}*, *Mn_{CBCC_A12}* et *Mn_{CUB_A13}*. Les paramètres en excès pour la solution métastable *HCP_A3* dans le système *Fe-Mn* sont tirés de [89HUA]. Aucun composé intermétallique n'est présent dans ce système.

3.3.5.1 Optimisation du système Fe-Mn

Tous les paramètres d'interactions proviennent de [89HUA]. Le diagramme de phases *Fe-Mn* est présenté à la figure 3.7.

- **Phase LIQUIDE** [89HUA] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$L_{Fe,Mn}^0$	$LIQUIDE$	=	-3 950,0 + 0,489 T J/mol
$L_{Fe,Mn}^1$	$LIQUIDE$	=	1 145,0 J/mol
- **Phase FCC_A1** [89HUA] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$L_{Fe,Mn}^0$	FCC_A1	=	-7 762,0 + 3,865 T J/mol
$L_{Fe,Mn}^1$	FCC_A1	=	-259,0 J/mol
$T_{c,Fe,Mn}^0$	FCC_A1	=	-2 282,0 K
$T_{c,Fe,Mn}^1$	FCC_A1	=	-2 068,0 K
$\beta_{Fe,Mn}^0$	FCC_A1	=	0
- **Phase BCC_A2** [89HUA] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$L_{Fe,Mn}^0$	BCC_A2	=	-2 759,0 + 1,237 T J/mol
$T_{c,Fe,Mn}^0$	BCC_A2	=	123,0 K
$\beta_{Fe,Mn}^0$	BCC_A2	=	0
- **Phase HCP_A3** [89HUA] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$L_{Fe,Mn}^0$	HCP_A3	=	-5 582,0 + 3,865 T J/mol
$L_{Fe,Mn}^1$	HCP_A3	=	273,0 J/mol
- **Phase CBCC_A12** [89HUA] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{\text{Fe,Mn}}^{\text{CBCC_A12}} = -10\,184,0 \text{ J/mol}$$

- **Phase CUB_A13 [89HUA]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{\text{Fe,Mn}}^{\text{CUB_A13}} = -11\,518,0 + 2,819 T \text{ J/mol}$$

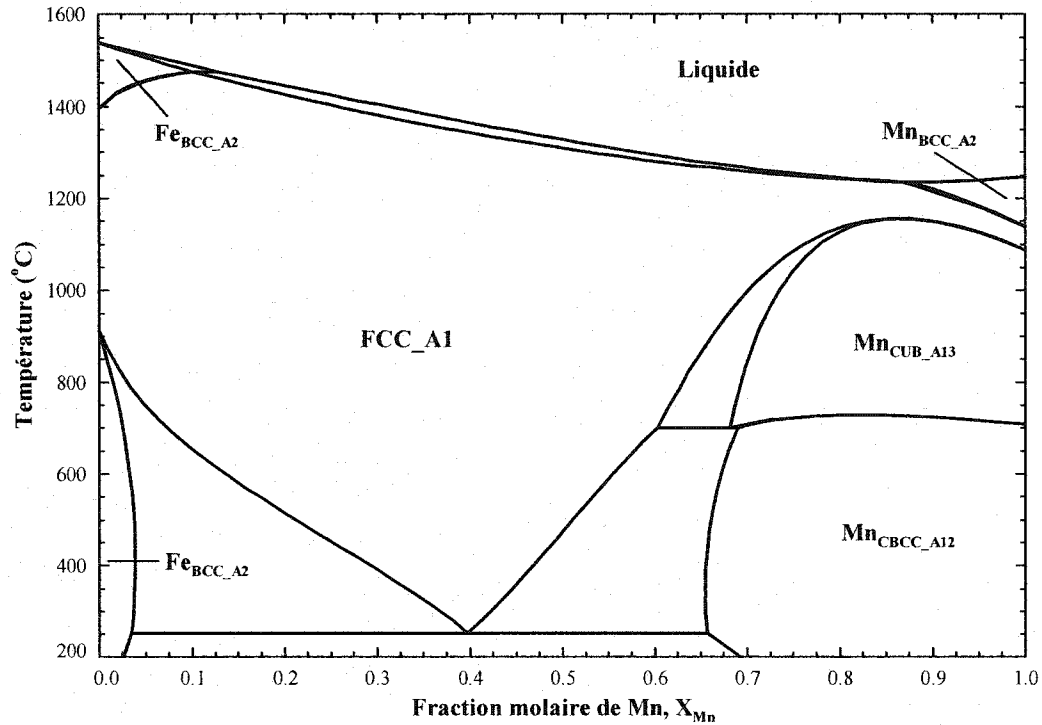


Figure 3.7 : Diagramme de phases *Fe-Mn*

3.3.6 Système binaire *Mg-Mn*

Les paramètres des modèles utilisés pour le système *Mg-Mn* sont optimisés par J. Tibballs dans le cadre du projet COST 507 [COST]. Les seules informations disponibles sur le système *Mg-Mn* sont des données d'équilibre de phase dans la partie riche en magnésium entre 0,0 et 3,7 a/o Mn : des données du liquidus et de la solubilité du manganèse dans la phase *Mg* *HCP_A3* [88NAY]. Les données du liquidus des différents auteurs pour le système *Mg-Mn* dans la partie riche en magnésium ont une petite erreur absolue mais une erreur relative qui varie entre 10 et 20 % due aux petites valeurs de solubilité du manganèse dans le magnésium liquide. La solubilité du magnésium dans le manganèse est négligeable [88NAY2]. L'optimisation correspond aux données

d'équilibre de [57PET] et [64DRI] mentionnées dans l'évaluation de [88NAY2]. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, Mg_{HCP_A3} , Mn_{FCC_A1} , Mn_{BCC_A1} , Mn_{CBCC_A12} et Mn_{CUB_A13} . Aucun composé intermétallique n'est présent ce système.

3.3.6.1 Optimisations du système Mg-Mn

Tous les paramètres d'interactions proviennent de [COST]. Le diagramme de phases *Mg-Mn* est présenté aux figures 3.8 et 3.9.

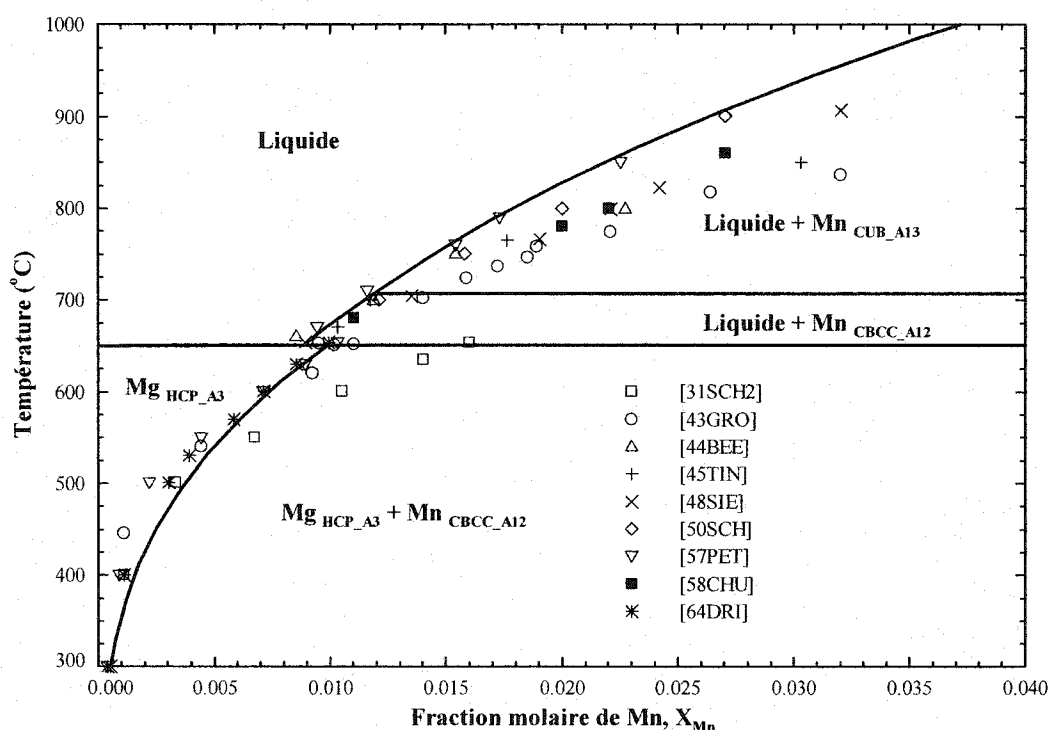


Figure 3.8 : Solubilité du manganèse dans le magnésium liquide et dans le magnésium solide entre 300°C et 1000°C

- **Phase LIQUIDE [COST]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L_{Mg,Mn}^{LIQUIDE} = 19\,125,0 + 12,5\,T\text{ J/mol}$
- **Phase FCC_A1 [COST]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L_{Mg,Mn}^{FCC_A1} = 70\,000,0\text{ J/mol}$
- **Phase BCC_A2 [COST]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

- $L_{Mg,Mn}^{0,BCC_A2} = 70\,000,0 \text{ J/mol}$
- Phase HCP_A3 [COST]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L_{Mg,Mn}^{0,HCP_A3} = 32\,985,0 + 2,5 T \text{ J/mol}$
 - Phase CBCC_A12 [COST]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L_{Mg,Mn}^{0,CBCC_A12} = 70\,000,0 \text{ J/mol}$
 - Phase CUB_A13 [COST]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L_{Mg,Mn}^{0,CUB_A13} = 70\,000,0 \text{ J/mol}$

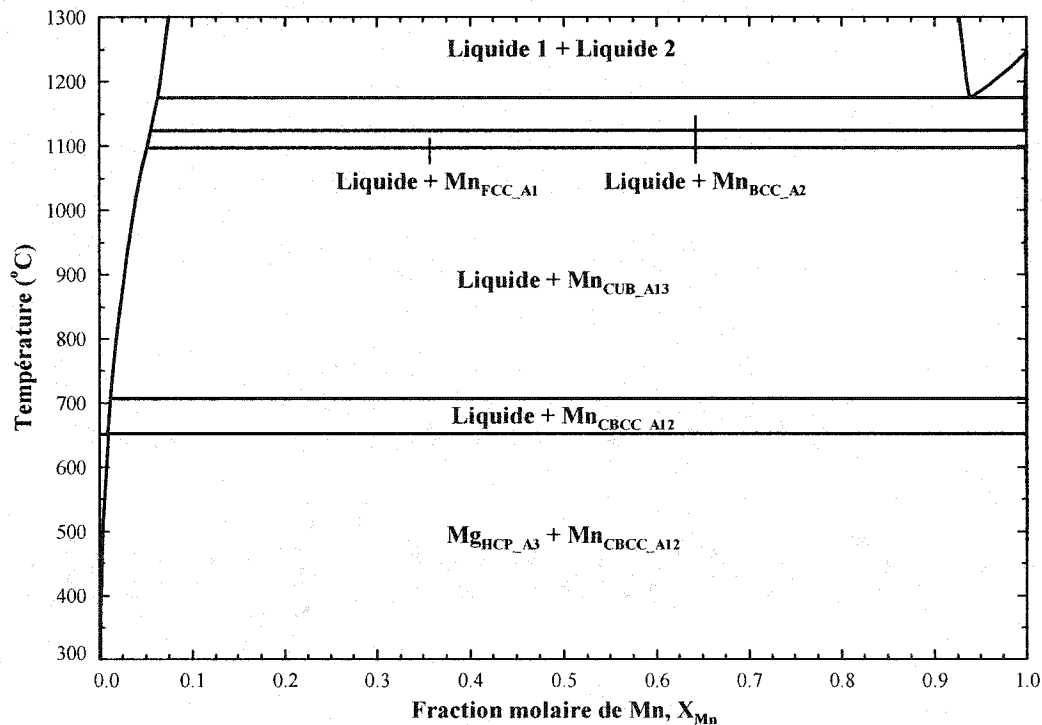


Figure 3.9 : Diagramme de phases *Mg-Mn*

3.4 Optimisations des systèmes d'ordre supérieur *sans* béryllium

Les systèmes ternaires et quaternaires sans béryllium *Al-Fe-Mg*, *Al-Mg-Mn*, *Fe-Mg-Mn* et *Al-Fe-Mg-Mn* sont évalués dans le cadre du projet de maîtrise et *Al-Fe-Mn* est évalué par [97JAN]. Il est à noter que le symbole ♣ est employé lorsqu'un paramètre est ajouté ou modifié. Dans le cas des solutions substitutionnelles, des termes en excès binaires ou des

termes en excès ternaires sont ajoutés, si nécessaire, à la partie « *MAGOSOLN.dat* » de banque de données pour reproduire à l'aide du logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL] les points expérimentaux trouvés dans la littérature. Dans le cas des solutions ordonnées, la solubilité dans un composé intermédiaire est décrite par des équations d'énergie de Gibbs de composés hypothétiques. Par exemple, la solubilité du manganèse dans le composé stœchiométrique Al_5Fe_2 est décrit par un modèle de deux sous-réseaux : $(Al)_5(Fe,Mn)_2$. Une équation d'énergie de Gibbs est associée au composé hypothétique Al_5Mn_2 . Ainsi, tous les composés stœchiométriques qui permettent la solubilité avec d'éléments chimiques supplémentaires se retrouvent dans la section des composés « *MAGOBASE.cdb* » et dans la section des solutions « *MAGOSOLN.dat* » de la banque de données. Les modèles de solutions utilisés sont présentés à la section 2.4.

3.4.1 Système ternaire Al-Fe-Mg

La partie riche en magnésium du système ternaire *Al-Fe-Mg* est optimisée dans le cadre de du projet de maîtrise. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, *FCC_Al*, *BCC_B1*, *BCC_B2*, *HCP_A3*, Al_5Fe_4 , $Al_{13}Fe_4$ et *AlMg_γ*, et les composés stœchiométriques sont : Al_2Fe , Al_5Fe_2 , *AlMg-β* et *Al-Mg-ε*. Les solutions riches en manganèse *CBCC_Al2* et *CUB_Al3* ne sont pas stables dans le système *Al-Fe-Mg*. La majorité des informations trouvées dans la littérature sur le système ternaire *Al-Fe-Mg* concerne la partie riche en aluminium.

3.4.1.1 Diagramme d'équilibre du système Al-Fe-Mg

Les expériences d'équilibres de phases de [44BEE] des alliages *Mg-Al-Mn-Fe* sont faites en ajoutant des éléments d'alliage dans un creuset de fer de 3 kg contenant du magnésium liquide saturé en fer. Chaque ajout d'aluminium dans le magnésium est suivi d'une période d'équilibration de 30 minutes et d'un échantillonnage pour déterminer la composition chimique du liquide. Le test est effectué pour aux températures suivantes : 660°C, 700°C, 750°C et 800°C.

3.4.1.2 Optimisation du système *Al-Fe-Mg*

La partie à optimiser du système *Al-Fe-Mg* est le coin riche en magnésium. Les seules données disponibles dans cette région du ternaire sont les points de la solubilité du fer dans les alliages Mg-Al selon [44BEE]. Pour reproduire les points expérimentaux à l'aide du logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL], l'ajout de paramètres ternaires pour stabiliser le liquide n'a presque pas d'effet sur la courbe du liquidus dans cette région très diluée en fer. Aux figures 3.10 et 3.11, les courbes en pointillées illustrent le calcul effectué avec l'extrapolation de Muggianu, sans paramètre ternaire. Contrairement au paramètre ternaire qui influence le côté enthalpique de la solution substitutionnelle, l'ajout d'une particule de type AlFe ou AlFeMg comme élément dans le modèle de sous-réseaux influence le côté entropique configurationnel de la solution ce qui permet de mieux reproduire les points expérimentaux (voir les figures 3.10 et 3.11). Pour le système *Al-Fe-Mg*, une particule AlFeMg est préférable à une particule AlFe pour expliquer le lien préférentiel entre l'aluminium et le fer car l'optimisation des paramètres du liquide du système binaire est déjà effectuée. En ajoutant une particule AlFe, il faudrait optimiser à nouveau le binaire *Al-Fe* comparativement à la particule AlFeMg qui apparaît seulement quand les trois éléments qui constituent la particule sont présents dans le calcul d'équilibre thermodynamique. La solution liquide contient les espèces suivantes : (*Al, Be, Fe, Mg, Mn, AlFeMg*). L'ajout d'une particule comme espèce d'un sous-réseau démontre que le modèle thermodynamique utilisé pour les métaux comporte des failles. Il ne permet pas de reproduire la thermodynamique des solutions diluées.

♣ **Phase LIQUIDE** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$\begin{aligned}
 &\text{Particule AlFeMg dans LIQUIDE} & g^{\circ}(T) &= GLIQ_{AlFeMg} \\
 &= & -38\,500 + 61\,T + 1,0\,GHSE_{Al} + 1,0\,GHSE_{Fe} + & (298,15 < T < 6\,000,00) \\
 & & 1,0\,GHSE_{Mg} \text{ J/mol}
 \end{aligned}$$

Aucune information dans la littérature ne concerne la solubilité des phases solides dans les différentes solutions intermédiaires. $Al_{13}Fe_4$, Al_5Fe_2 , Al_2Fe , Al_5Fe_4 , $AlMg-\beta$, $AlMg-\varepsilon$ et $AlMg-\gamma$ n'ont pas la même structure cristallographique ce qui permet de faire l'hypothèse qu'il n'y a pas de solubilité d'une phase avec l'autre. Aucune information n'indique que l'élément Fe ou Mg entre en solution dans les solutions intermédiaires mais l'affinité entre les deux éléments est faible si l'on se fie au système binaire $Fe-Mg$. Finalement, aucun composé ternaire n'est répertorié.

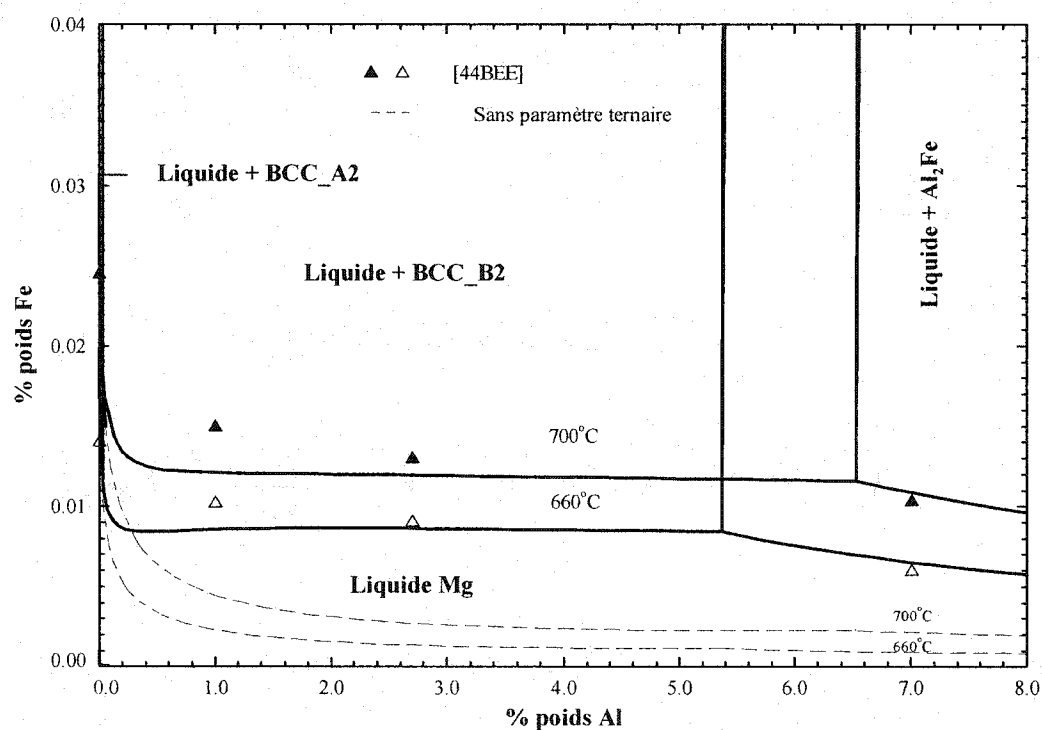


Figure 3.10 : Solubilité du fer dans les alliages Mg-Al à 660°C et 700°C

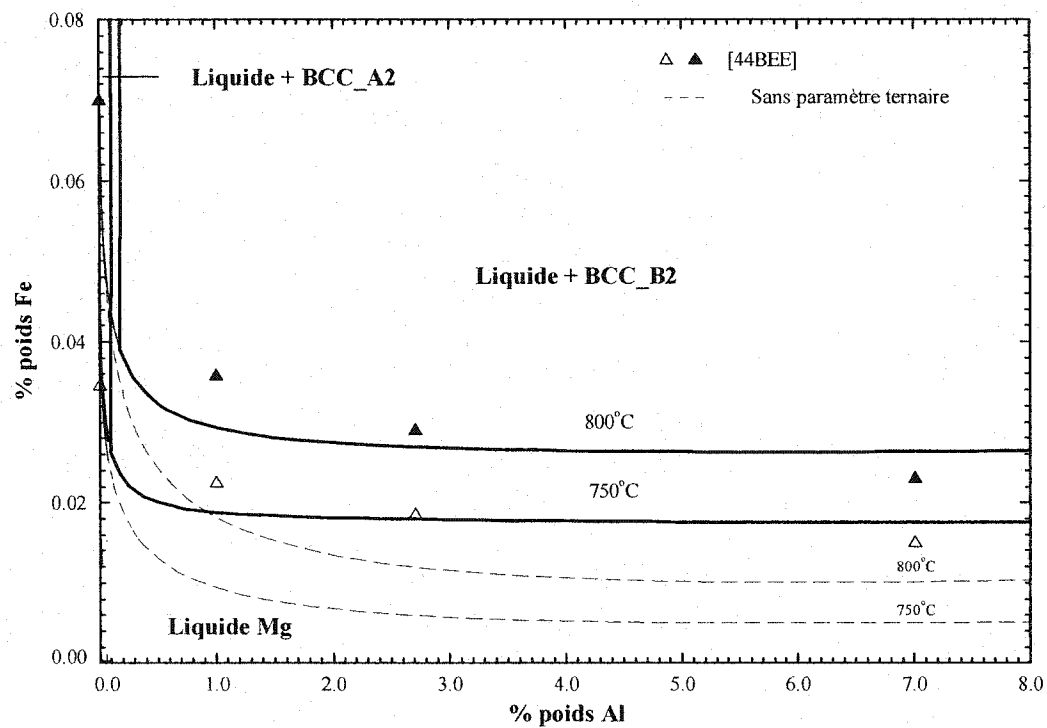


Figure 3.11 : Solubilité du fer dans les alliages Mg-Al à 750°C et 800°C

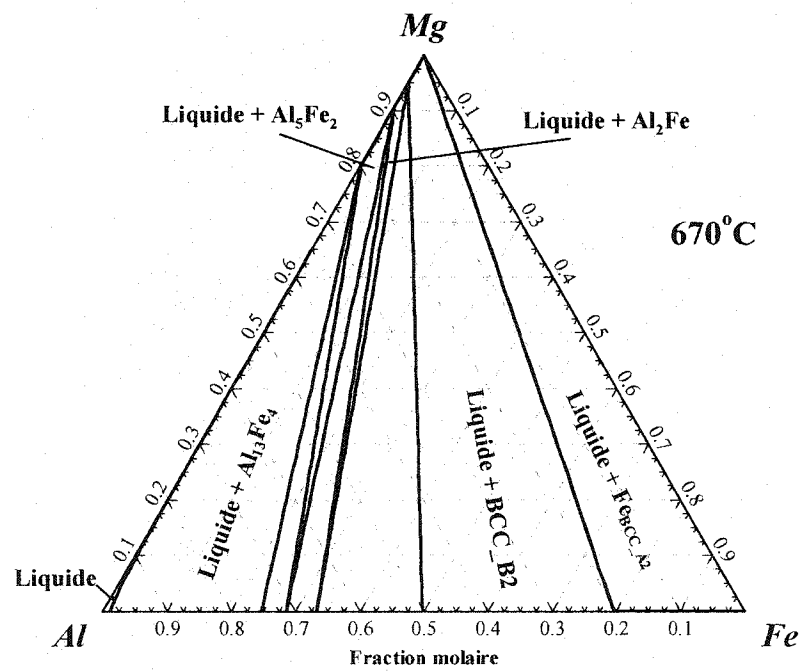


Figure 3.12 : Diagramme ternaire Al-Fe-Mg à 670°C

3.4.2 Système ternaire Al-Fe-Mn

Les paramètres des modèles utilisés pour le système *Al-Fe-Mn* sont optimisés par [97JAN] entre 600°C et 1000°C. L'optimisation permet de prédire les équilibres entre 25°C et 1200°C. Ce travail fait partie de la collaboration européenne COST 507 pour la banque de données des métaux légers. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, *FCC_A1*, *BCC_B1*, *BCC_B2*, *HCP_A3*, *CBCC_A12*, *CUB_A13*, *Al₅Fe₄*, *Al₁₃Fe₄* et *Al₈Mn₅*. Les solutions de type $Al_x(Fe, Mn)_y$ sont : *Al₂(Fe,Mn)*, *Al₅(Fe,Mn)₂*, *Al₆(Mn,Fe)*, *Al₁₁(Mn,Fe)₄* et *Al₁₂(Mn,Fe)*. Seul le composé intermétallique *Al₄Mn* a une solubilité du fer négligeable. Aucun composé ternaire n'est présent dans ce système.

3.4.2.1 Optimisation du système Al-Fe-Mn

Aucune modification n'est apportée aux paramètres ternaires du système *Al-Fe-Mn* de [97JAN]. Les diagrammes présentés dans la thèse de [97JAN] sont reproduits à l'aide du logiciel FACTSAGE 5.1. [02BAL] comme montré la figure 3.13.

- **Phase LIQUIDE** [97JAN] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L^0_{Al,Fe,Mn}^{LIQUIDE} = 35\,000,0 \text{ J/mol}$$

$$L^1_{Al,Fe,Mn}^{LIQUIDE} = 0,0 \text{ J/mol}$$

$$L^2_{Al,Fe,Mn}^{LIQUIDE} = 0,0 \text{ J/mol}$$

- **Phase FCC_A1** [97JAN] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L^0_{Al,Fe,Mn}^{FCC_A1} = 0,0 \text{ J/mol}$$

$$L^1_{Al,Fe,Mn}^{FCC_A1} = -63\,652,0 \text{ J/mol}$$

$$L^2_{Al,Fe,Mn}^{FCC_A1} = -26\,753,0 \text{ J/mol}$$

- **Phase BCC_A2** [97JAN] : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L^0_{Al,Fe,Mn}^{BCC_A2} = -17\,693,0 \text{ J/mol}$$

$$L^1_{Al,Fe,Mn}^{BCC_A2} = 24\,244,0 \text{ J/mol}$$

$$L^2_{Al,Fe,Mn}^{BCC_A2} = 33\,708,0 \text{ J/mol}$$

- **Phase BCC_B2** [97JAN] : Modèle de sous-réseaux, $(Al,Fe,Mn)_{0,5}(Al, Fe,Mn)_{0,5}$

$$g^{\circ}_{Al:Mn} = G(Al:Mn:Va) = 0 \text{ J/mol}$$

$$g^{\circ}_{\text{Mn:Al}} = G(\text{Mn:Al:Va}) = 0 \text{ J/mol}$$

$$g^{\circ}_{\text{Fe:Mn}} = G(\text{Fe:Mn:Va}) = 0 \text{ J/mol}$$

$$g^{\circ}_{\text{Mn:Fe}} = G(\text{Mn:Fe:Va}) = 0 \text{ J/mol}$$

$$g^{\circ}_{\text{Mn:Mn}} = G(\text{Mn:Mn:Va}) = 0 \text{ J/mol}$$

- **Phase CUB_A13 [97JAN]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L^0_{\text{Al,Fe,Mn}}^{\text{CUB_A13}} = 13\,906,0 \text{ J/mol}$$

$$L^1_{\text{Al,Fe,Mn}}^{\text{CUB_A13}} = 13\,906,0 \text{ J/mol}$$

$$L^2_{\text{Al,Fe,Mn}}^{\text{CUB_A13}} = 13\,906,0 \text{ J/mol}$$

- **Phase Al₅Fe₄ [97JAN]** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

Manganèse dans Al₅Fe₄ :

$$g^{\circ}(T) = G\text{AL5FE4}_{\text{Mn}}$$

$$= -4\,440,3 + 133,007 - 24,517\,7\,T \ln(T) - 0,006\,T^2 + 69\,600,0\,T^{-1} \text{ J/mol} \quad (298,15 < T < 6\,000,00)$$

$$L^0_{\text{Al,Mn}}^{\text{Al5Fe4}} = 0,0 \text{ J/mol}$$

- **Phase Al₁₃Fe₄ [97JAN]** : Modèle de sous-réseaux, (Al)₃₂(Fe,Mn)₁₂(Al,Va)₇

$$g^{\circ}_{\text{Al:Mn:Al}} = G(\text{Al:Mn:Al})$$

$$= -1\,020\,000,0 + 510,0\,T + 39,0\,GH\text{SER}_{\text{Al}} + 12,0\,GH\text{SER}_{\text{Mn}} \text{ J/mol}$$

$$g^{\circ}_{\text{Al:Mn:Va}} = G(\text{Al:Mn:Va})$$

$$= -867\,000,0 + 510,0\,T + 32,0\,GH\text{SER}_{\text{Al}} + 12,0\,GH\text{SER}_{\text{Mn}} \text{ J/mol}$$

- **Phase Al₂Fe [97JAN]** : Modèle de sous-réseaux, (Al)₂(Fe,Mn)

$$g^{\circ}_{\text{Al:Mn}} = -4\,688,0 + 2,0\,GH\text{SER}_{\text{Al}} + GH\text{SER}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$

- **Phase Al₅Fe₂ [97JAN]** : Modèle de sous-réseaux, (Al)₅(Fe,Mn)₂

$$g^{\circ}_{\text{Al:Mn}} = 5,0\,GH\text{SER}_{\text{Al}} + 2,0\,GH\text{SER}_{\text{Mn}} \text{ J/mol}$$

- **Phase Al₈Mn₅_D₈₁₀ [97JAN]** : Modèle de sous-réseaux (Al)₁₂(Mn)₄(Al,Mn,Fe)₁₀

$$g^{\circ}_{\text{Al:Mn:Fe}} = G(\text{Al:Mn:Fe})$$

$$= -502\,554,0 + 12,0\,GH\text{SER}_{\text{Al}} + 4,0\,GH\text{SER}_{\text{Mn}} + 10,0\,GH\text{SER}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$

$$L^0_{\text{Al:Mn:Al:Fe}}^{\text{Al8Mn5_D810}} = -676\,000,0 + 260,0\,T \text{ J/mol}$$

$$L^0_{\text{Al:Mn:Fe:Mn}}^{\text{Al8Mn5_D810}} = -260\,000,0 \text{ J/mol}$$

- **Phase Al₆Mn [97JAN]** : Modèle de sous-réseaux (Al)₆(Fe,Mn)

$$g^{\circ}_{\text{Al:Fe}} = -128\,100,0 + 35,0\,T + 6,0\,GH\text{SER}_{\text{Al}} + 1,0\,GH\text{SER}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$

$$L_{Al:Fe,Mn}^{Al_6Mn} = -197\,015,0 + 200,55 \text{ J/mol}$$

- **Phase $Al_{11}Mn_4$ [97JAN]** : Modèle de sous-réseaux $(Al)_{11}(Fe,Mn)_4$
 $g_{Al:Fe}^{\circ} = -354\,702,0 + 103,030\,95 \text{ T} + 11,0 \text{ GHSE}_{Al} + 4,0 \text{ GHSE}_{Fe} \text{ J/mol}$
- **Phase $Al_{12}Mn$ [97JAN]** : Modèle de sous-réseaux $(Al)_{12}(Fe, Mn)$
 $g_{Al:Fe}^{\circ} = -105\,817,998 + 33,584\,798 \text{ T} + 12,0 \text{ GHSE}_{Al} + 1,0 \text{ GHSE}_{Mn} \text{ J/mol}$

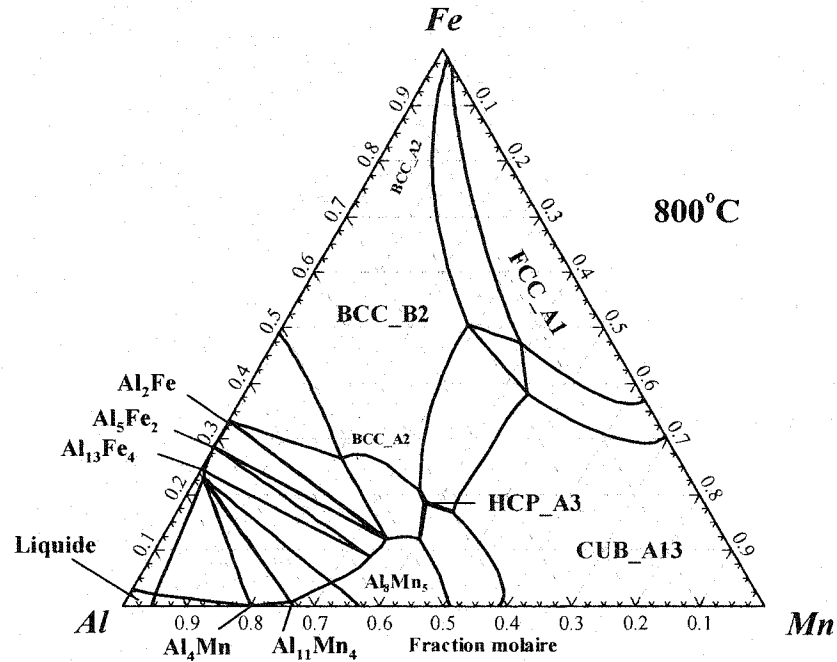


Figure 3.13 : Diagramme ternaire *Al-Fe-Mn* à 800°C

3.4.3 Système ternaire *Al-Mg-Mn*

La partie riche en magnésium du système ternaire *Al-Mg-Mn* est optimisée dans le cadre du projet de maîtrise. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, *FCC_Al*, *BCC_Al*, *HCP_A3*, *CBCC_A12*, *CUB_A13*, *AlMg-γ* et *Al₈Mn₅*. Les composés stoechiométriques sont : *AlMg-β*, *AlMg-ε*, *Al₄Mn*, *Al₆Mn*, *Al₁₂Mn*, *Al₁₁Mn₄* et *AlMgMn-τ*.

Tableau 3.7 : Phases intermétalliques ternaires du système Al-Mg-Mn

Phase	Pearson	Symbole Strukt.	Groupe spatial	Prototype	Référence
$Al_{18}Mg_3Mn_2$, $AlMgMn-\tau$	cF184	---	Fd-3m	$Al_{18}Cr_2Mg_3$	[94FUN]

3.4.3.1 Diagramme d'équilibre du système Al-Mg-Mn

Les alliages magnésium/aluminium/manganèse contiennent toujours une quantité de fer comme impureté qu'il ne faut pas négliger dans les calculs d'équilibre de phases. [38IMA] a évalué par DTA les températures de transition de différents alliages dans la région riche en magnésium. La température du liquidus est difficile à déterminer pour les alliages avec des teneurs élevées en manganèse car la ségrégation est importante. [44BEE] a déterminé la solubilité du manganèse dans les alliages magnésium/manganèse quand la teneur en fer devient négligeable à 660°C, 700°C, 750°C et 800°C. L'équilibre se fait dans un creuset en fer. [57MIR] a évalué le liquidus des alliages de magnésium à des températures de 700°C et de 850°C par analyses microstructurales d'échantillons trempés. [88SIM2] ([88SIM1]) a étudié la solubilité du manganèse dans les alliages de Mg-Al et les phases en équilibre pour différentes températures. La technique de préparation des échantillons est la trempe sur une roue de cuivre refroidie à l'eau et ils sont ensuite observés en microscopie et analysés par diffraction des rayons X et « microprobe ». Quant la teneur en aluminium augmente, les phases en équilibre avec le liquide passe de Mn_{CUB_Al3} (< 4% poids Al) à Al_8Mn_5 (4% à 10% poids Al) à $Al_{11}Mn_4$ (> 10% poids Al) [88SIM2]. De plus, la solubilité du manganèse dans les alliages Mg-Al est évalué par [92THO]. Les mélanges à différentes concentrations en aluminium sont maintenus pendant 45 minutes à température constante. Les échantillons sont ensuite analysés par spectroscopie d'émission et ICP. La teneur en fer dans l'alliage est inférieure à 20 ppm poids Fe. [96HOL] a évalué l'influence du manganèse sur le fer dans les alliages magnésium/aluminium par diffraction des rayons X et microscopie après équilibration du métal liquide pendant une heure.

3.4.3.2 Optimisation du système Al-Mg-Mn

Les points de [38IMA] ne sont pas utilisés car beaucoup de ségrégation est observée à des teneurs élevées en manganèse ce qui influence les analyse par DTA. [88SIM2] ne tient pas compte de la teneur en fer dans les alliages *Mg-Al-Mn* ce qui influence beaucoup la teneur en manganèse et en aluminium dans le magnésium liquide comme le montre les figures 3.14, 3.15 et 3.16. Les points de [96HOL], [92THO], [57MIR] sont retenues pour l'analyse. Aucun paramètre ternaire n'est ajouté à la banque de données pour le système *Al-Mg-Mn*.

Les différentes solutions intermédiaires *Al₄Mn*, *Al₆Mn*, *Al₁₂Mn*, *Al₁₁Mn₄*, *AlMg-β* et *AlMg-γ* n'ont pas la même structure cristallographique ce qui permet de faire l'hypothèse qu'il n'y a pas de solubilité d'une phase avec l'autre. *Al₈Mn₅* et *AlMg-ε* ont des symboles de Pearson et des groupes spatiaux similaires mais aucune information n'indique que l'élément *Fe* ou *Mg* entre en solution dans les solutions intermédiaires. Un composé stœchiométrique ternaire est observé dans la région riche en aluminium [94FUN] et [COST] en a déterminé les propriétés thermodynamiques.

- **Composé stœchiométrique ternaire AlMgMn-τ [COST]**

$$g^{\circ}_{\text{AlMgMn-}\tau} = -206\,402,0 + 11,85\,T + 1\,GHSE_{\text{Al}} + 1\,GHSE_{\text{Mg}} + 1\,GHSE_{\text{Mn}} \text{ J/mol}$$

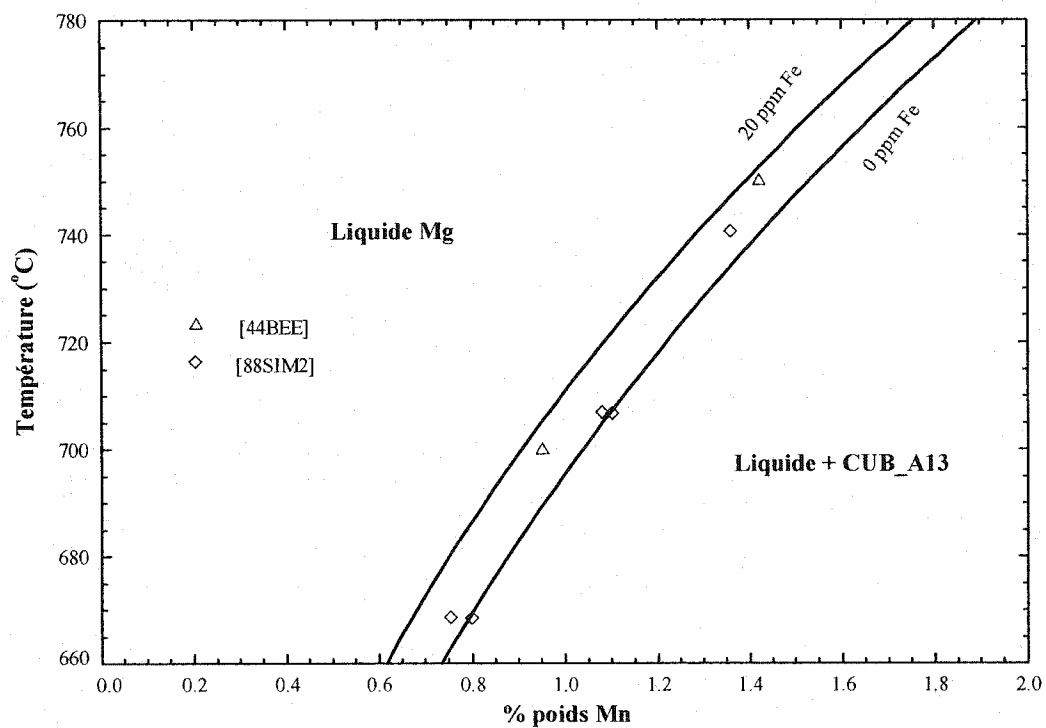


Figure 3.14 : Liquidus des alliages Mg-Al-Mn avec 1,0 % poids Al

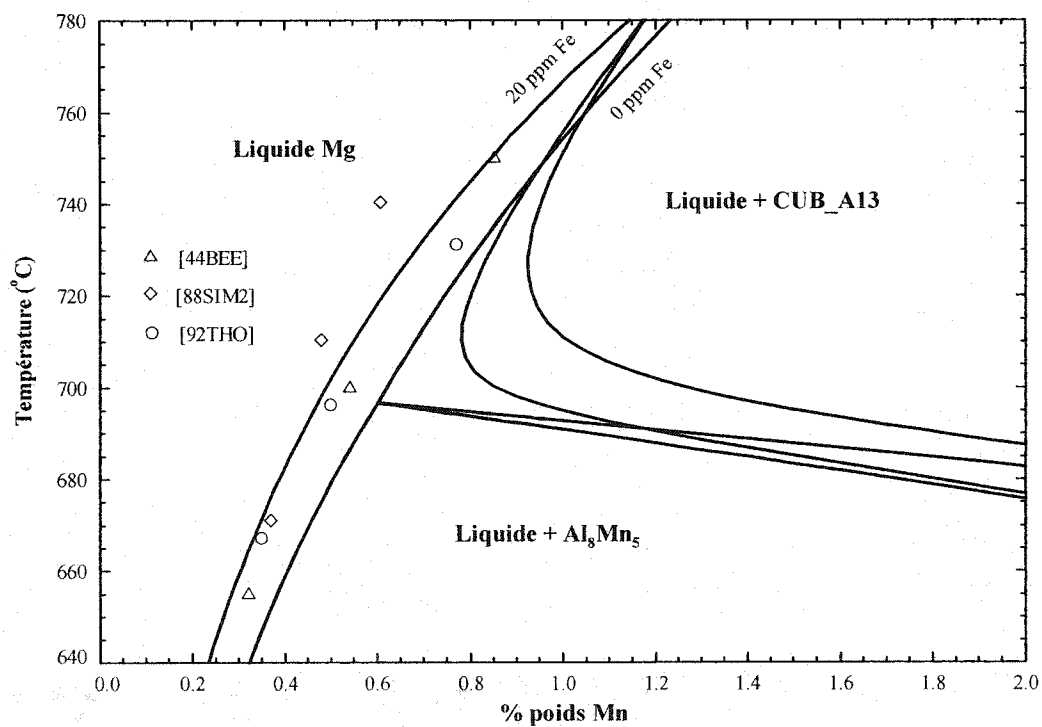


Figure 3.15 : Liquidus des alliages Mg-Al-Mn avec 7,0% poids Al

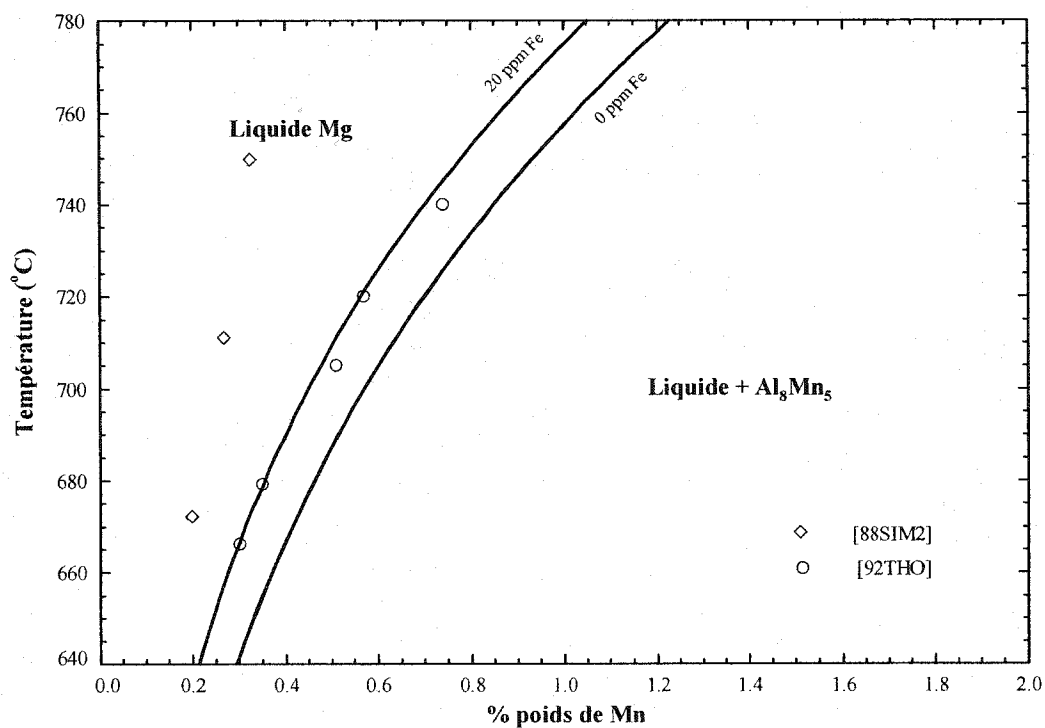


Figure 3.16 : Liquidus des alliages Mg-Al-Mn avec 10,0% poids Al

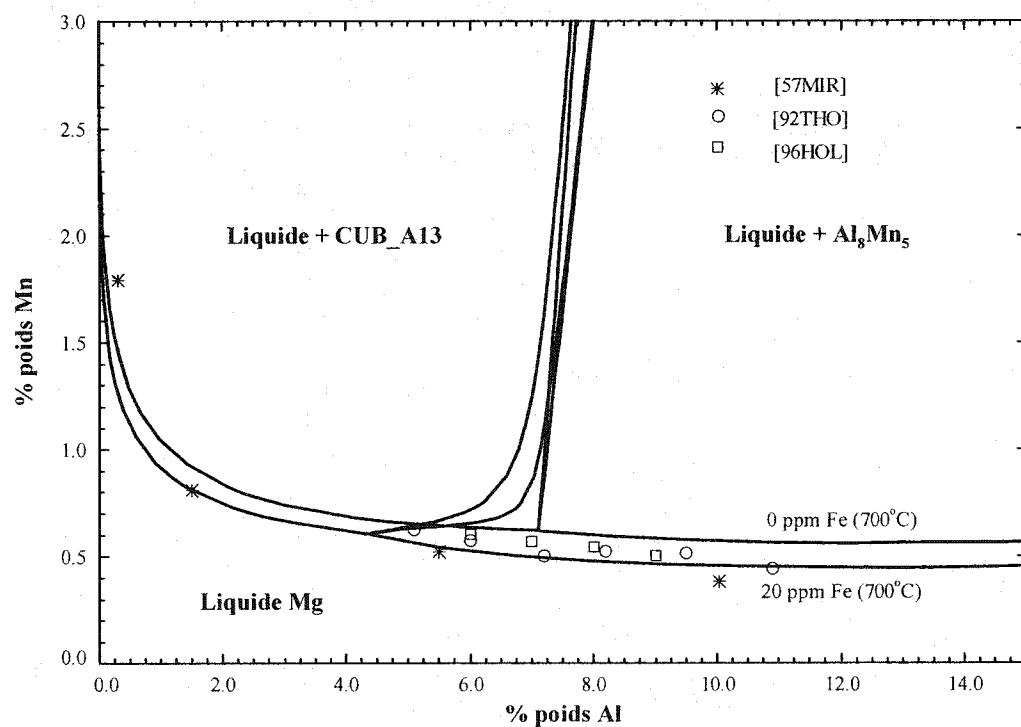


Figure 3.17 : Influence de l'aluminium sur le manganèse dans la région riche en magnésium à 700°C

3.4.4 Système ternaire *Fe-Mg-Mn*

La partie riche en magnésium du système ternaire *Fe-Mg-Mn* est optimisé dans le cadre du projet de maîtrise. Les solutions stables sont : *LIQUIDE*, *FCC_A1*, *BCC_A1*, *HCP_A3*, *CBCC_A12* et *CUB_A13*. Aucune solution intermédiaire binaire n'est présente dans ce système.

3.4.4.1 Diagramme d'équilibre du système *Fe-Mg-Mn*

Certains articles traitent du système *Fe-Mg-Mn* dans la partie riche en magnésium : [41FAH], [44BEE] et [48SEI]. [41FAH] a utilisé la technique de trempe d'alliages de 0,5%, 1,0% et 2,0% poids Mn équilibrés pendant 24h dans un creuset scellé en fer. [44BEE] a suivi la solubilité du fer lors de l'ajout de manganèse dans le magnésium liquide pour des températures de 660°C, 700°C, 750°C et 800°C. Dans le cas de [48SIE], le fer est ajouté dans l'alliage sous forme de chlorure à 1000°C. Après la fusion, une cuillerée de l'alliage est maintenue à température constante pendant 2h pour des températures inférieures à 720°C et pendant 1h pour des températures supérieures à 720°C. L'échantillon est ensuite trempé dans l'eau.

3.4.4.2 Optimisation du système *Fe-Mg-Mn*

Quelques hypothèses peuvent être émises concernant ce système :

- Aucun composé intermétallique ternaire ne se forme puisque les binaires *Fe-Mg*, *Fe-Mn* et *Mg-Mn* ne contiennent aucune phase intermétallique ;
- La solubilité du magnésium dans les phases solides du système *Fe-Mn* est très faible étant donné la solubilité limitée du magnésium dans les systèmes binaires *Fe-Mg* et *Mg-Mn*. Ces derniers comportent chacun une lacune de miscibilité.

Les points expérimentaux de [44BEE] dans le binaire *Fe-Mg* donnent des concentrations de fer dans le liquide, pour une température donnée, inférieure à celles de l'optimisation de la section 3.2.4 et pour le binaire *Mg-Mn* les concentrations sont supérieures à celles de l'optimisation de la section 3.2.6. Plus la température augmente, plus les points

expérimentaux s'écartent de la courbe calculée. Il est à noter que l'allure des courbes de solubilité du fer et du manganèse dans le magnésium liquide à différentes températures dépend fortement des valeurs aux systèmes binaires *Fe-Mg* et *Mg-Mn*. Ainsi, les données ternaires de [44BEE] ne suivent pas les courbes calculées comme présentées aux figures 3.18 et 3.19. La figure 3.20 montre la solubilité du fer dans l'alliage liquide de magnésium 0,0%, 1,0% et 2,0% poids Mn. Les points expérimentaux de [48SIE] sont contradictoires car à 1,0% poids Mn, la solubilité du fer augmente et à 2,0% poids Mn la solubilité du fer diminue. Les points ne sont pas consistants avec les calculs d'équilibre fournis par la banque de donnée sans paramètre ternaire à l'aide du logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL]. La solubilité du fer a tendance à diminuer quand la quantité de manganèse ajoutée augmente comme illustré aux figures 3.18 et 3.19. Aucun paramètre ternaire n'est ajouté dans les différentes solutions du système *Fe-Mg-Mn*. La solubilité du fer dans les alliages Mg-Mn liquides étant très faible, un terme ternaire en excès n'a presque pas influence sur le diagramme ternaire.

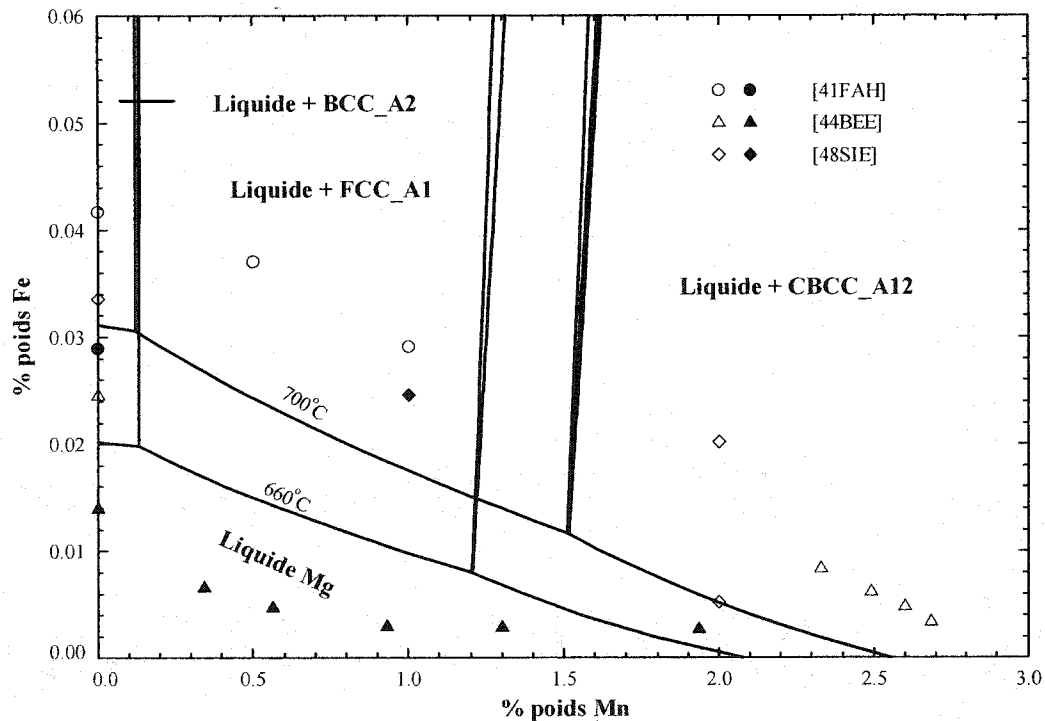


Figure 3.18 : Solubilité du fer dans les alliages Mg-Mn liquides à 660°C et 700°C

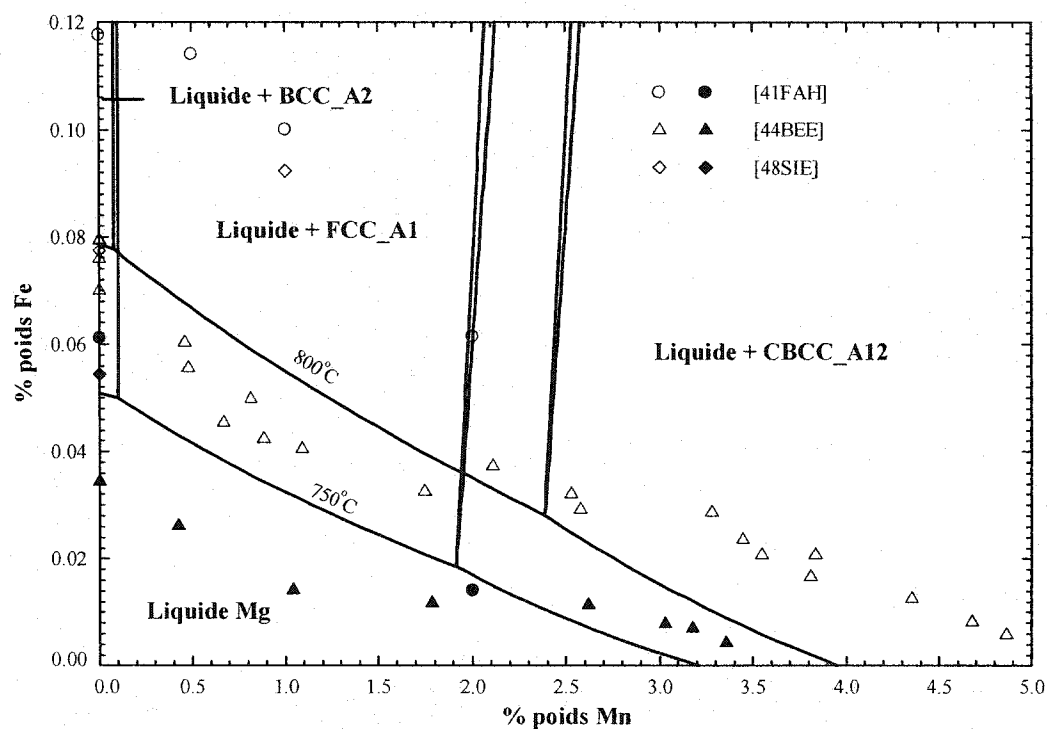


Figure 3.19 : Solubilité du fer dans les alliages Mg-Mn liquides à 750°C et 800°C

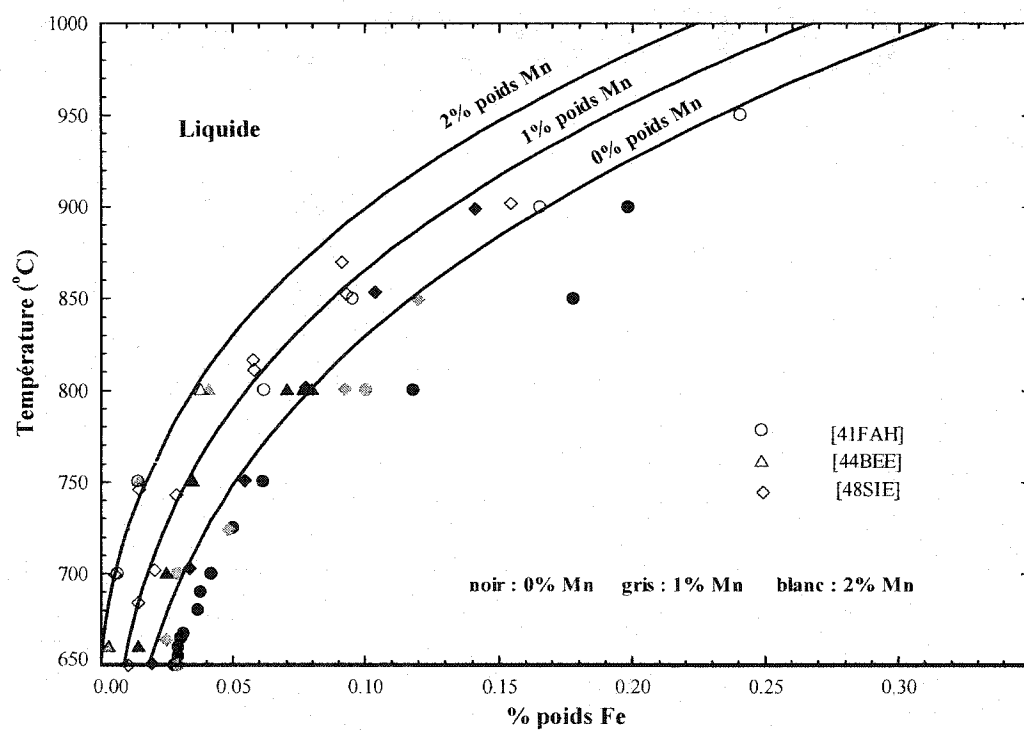


Figure 3.20 : Influence de la température sur la solubilité du fer dans des alliages liquides Mg-1% poids Mn et Mg-2% poids Mn

3.4.5 Système quaternaire Al-Fe-Mg-Mn

Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, *FCC_Al*, *BCC_Al*, *BCC_A2*, *HCP_A3*, *CBCC_A12*, *CUB_A13*, Al_2Fe , Al_5Fe_2 , Al_5Fe_4 , $Al_{13}Fe_4$, Al_6Mn , $Al_{11}Mn_4$, $Al_{12}Mn$ *AlMg- γ* . Les composés stables sont : Al_4Mn , *AlFeMn-T*, *AlMg- β* et *Al-Mg- ϵ* . Dans la littérature, la majorité des informations pertinentes sur la thermodynamique du système quaternaire Al-Fe-Mg-Mn concerne la partie riche en aluminium.

3.4.5.1 Diagramme d'équilibre du système Al-Fe-Mg-Mn

Dans la partie riche en magnésium, [44BEE] a déterminé la solubilité du fer dans l'alliage Mg-2,7% poids Al-Mn et Mg-7% poids Al-Mn pour des températures de 660°C, 700°C, 750°C et 800°C. L'équilibration se fait dans un creuset de fer. Quant à [71LAS], il a déterminé les phases en équilibre avec le liquide riche en magnésium pour différents alliages. L'équilibration se fait dans un creuset de molybdène et les échantillons sont ensuite coulés dans des moules pour être analysés par diffraction de rayons X. Les principales phases qui se forment entre 0,5% et 10% poids Al et 0,43 et 0,89 % poids Mn sont Al_8Mn_5 , *Mn* *CUB_A13* et *AlMn- τ* . Il ajoute que le fer et le manganèse ne se dissolvent pas dans la phase *AlMg- δ* qui se forme lors de la solidification des alliages de magnésium. Aucune température n'est mentionnée. [89SIM] a évalué l'influence du fer dans les alliages Mg-4% poids Al-Mn entre 670°C et 730°C par une trempe rapide sur une roue de cuivre refroidie à l'eau. L'analyse des échantillons est faite par diffraction des rayons X et « microprobe ». De plus, [92THO] a évalué la solubilité du manganèse et de l'aluminium dans les alliages de magnésium contenant moins de 20 ppm poids Fe (voir la figure 3.24). Le mélange est préparé dans un creuset en fer avec un gaz de protection SF_6 et la température est diminuée graduellement de 730°C à 610°C afin de maximiser l'affinage du fer par le manganèse. Les échantillons sont analysés chimiquement par ICP et spectroscopie. Finalement, [96HOL] a évalué pour différents alliages commerciaux de magnésium (AM60 et AM50) les phases solides en équilibre avec le liquide par une diffraction des rayons X et microscopie. De plus, l'influence du manganèse sur la

solubilité du fer dans les alliages magnésium/aluminium est mesurée à tous les 20° entre 600°C et 720°C.

3.4.5.2 Optimisation du système Al-Fe-Mg-Mn

Les données de [44BEE] pour les alliages 2,7% et 7,0% poids d'aluminium sont utilisées pour évaluer la prédiction des paramètres binaires dans le quaternaire. Les points concordent bien avec les courbes calculées (voir les figures 3.21, 3.22, 3.23). Selon [89SIM] les phases qui sont en équilibre avec le liquide sont Al_8Mn_5 , Mn_{CUB_Al3} et $AlMn-\tau$. Dans le système *Mg-Al-Mn-Fe*, la phase $AlMn-\tau$ n'est jamais en équilibre avec le liquide. Finalement, les points expérimentaux de [96HOL] sont aussi représentés aux figures 3.25 et 3.26. Pour les alliages de magnésium avec 5% poids Al, les points concordent avec les courbes. Un problème survient pour les alliages à 6% poids Al, car les points à 660°C et 680°C sont décalés de presque 20° par rapport aux courbes calculées. Pour modifier l'allure des courbes, il faudrait optimiser à nouveau le ternaire *Al-Mg-Mn*. La majorité des diagrammes calculés reproduisent les points expérimentaux sauf pour ces deux températures à 6% poids Al. Il n'est pas jugé nécessaire d'ajouter de paramètres à la banque de données pour reproduire avec exactitude les points expérimentaux car un pourcentage d'erreur associé à la méthode expérimentale et aux analyses chimiques peut expliquer l'écart.

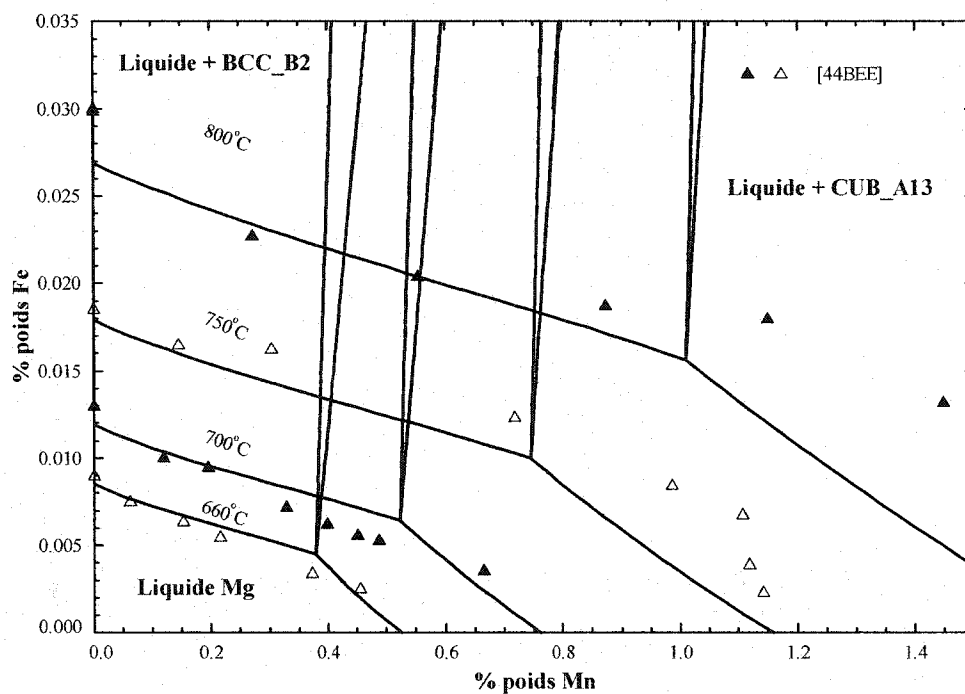


Figure 3.21 : Influence du manganèse sur la solubilité du fer dans les alliages Mg-Al-Mn-Fe à 2,7% poids Al et aux températures 660°C, 700°C, 750°C et 800°C

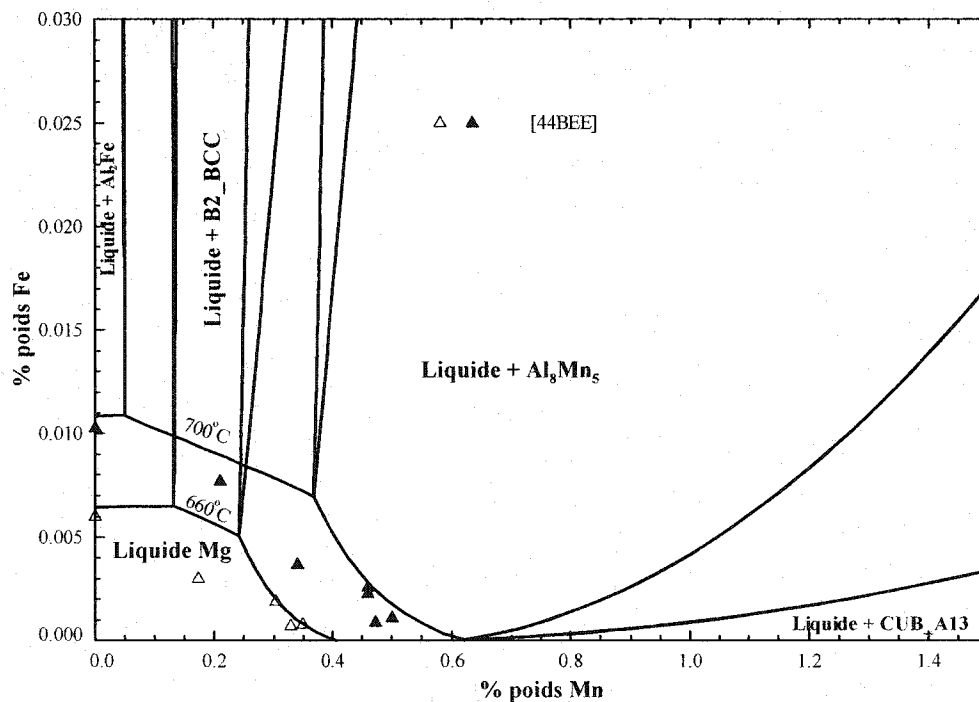


Figure 3.22 : Influence du manganèse sur la solubilité du fer dans les alliages Mg-Al-Mn-Fe à 7,0% poids Al et aux températures 660°C et 700°C

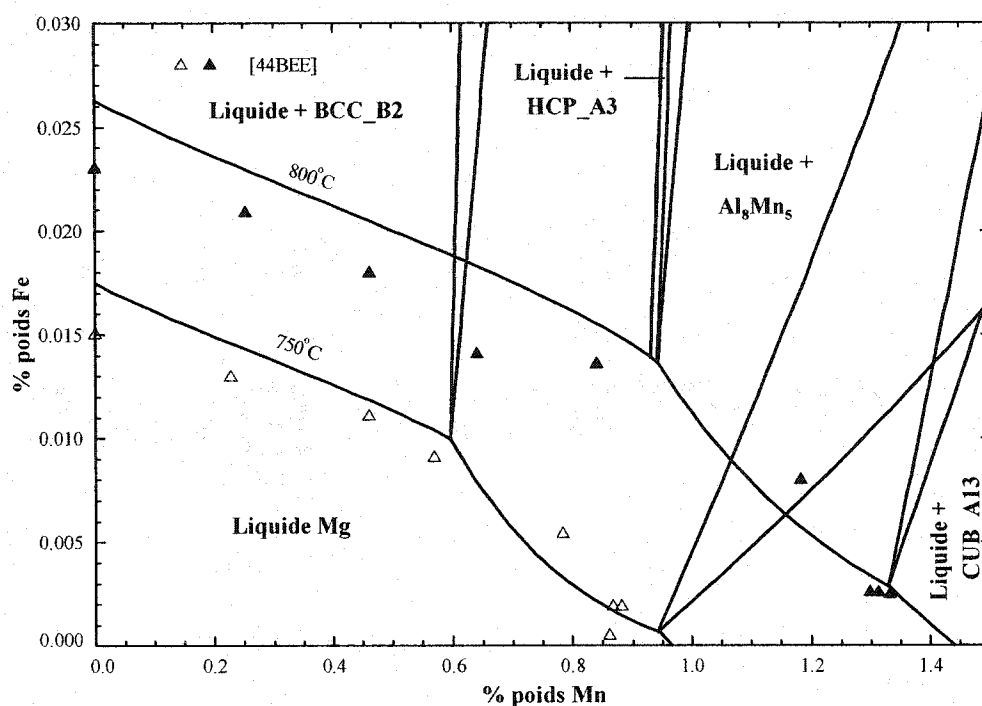


Figure 3.23 : Influence du manganèse sur la solubilité du fer dans les alliages Mg-Al-Mn-Fe à 7,0% poids Al et aux températures 750°C et 800°C

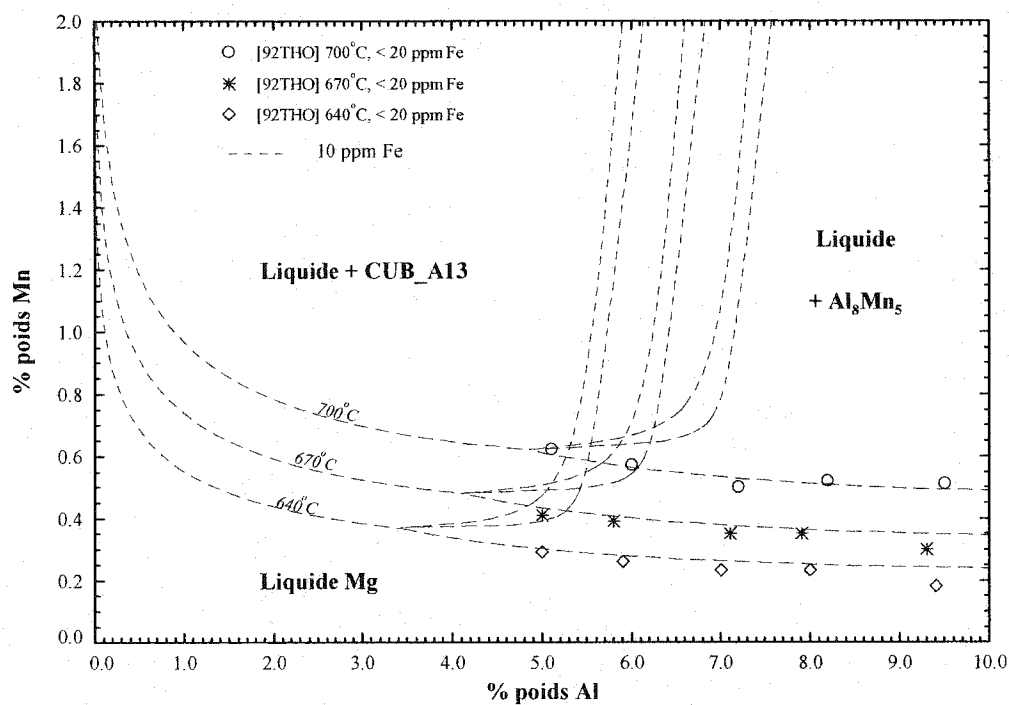


Figure 3.24 : Influence de 10 ppm de fer sur la solubilité du manganèse et de l'aluminium dans le magnésium liquide

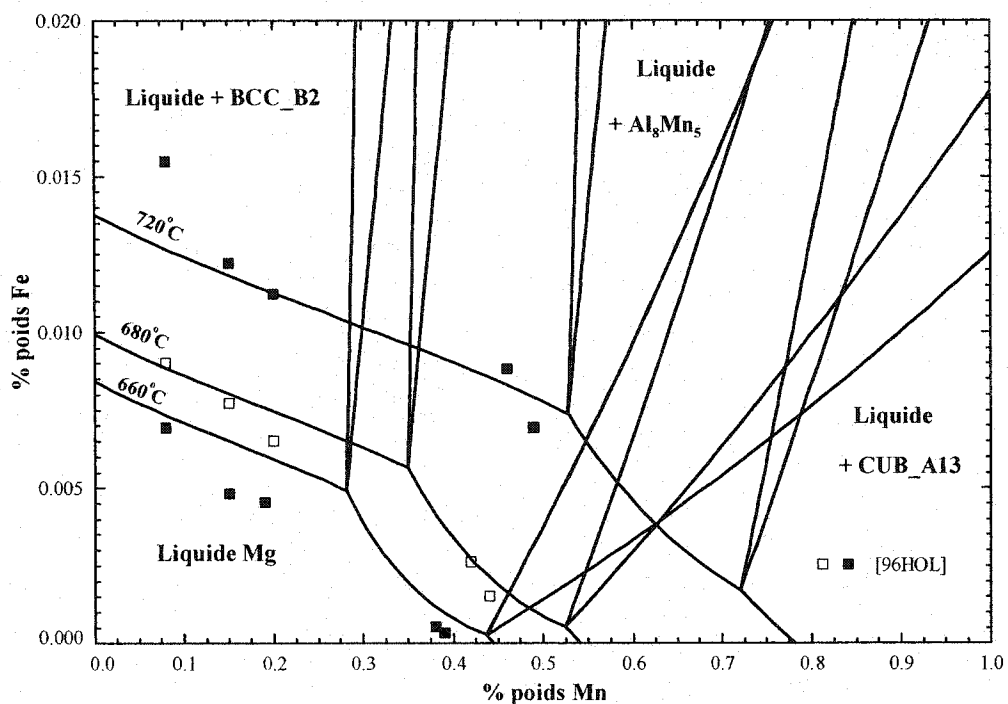


Figure 3.25 : Influence du manganèse sur la solubilité du fer dans les alliages de magnésium-5% poids aluminium

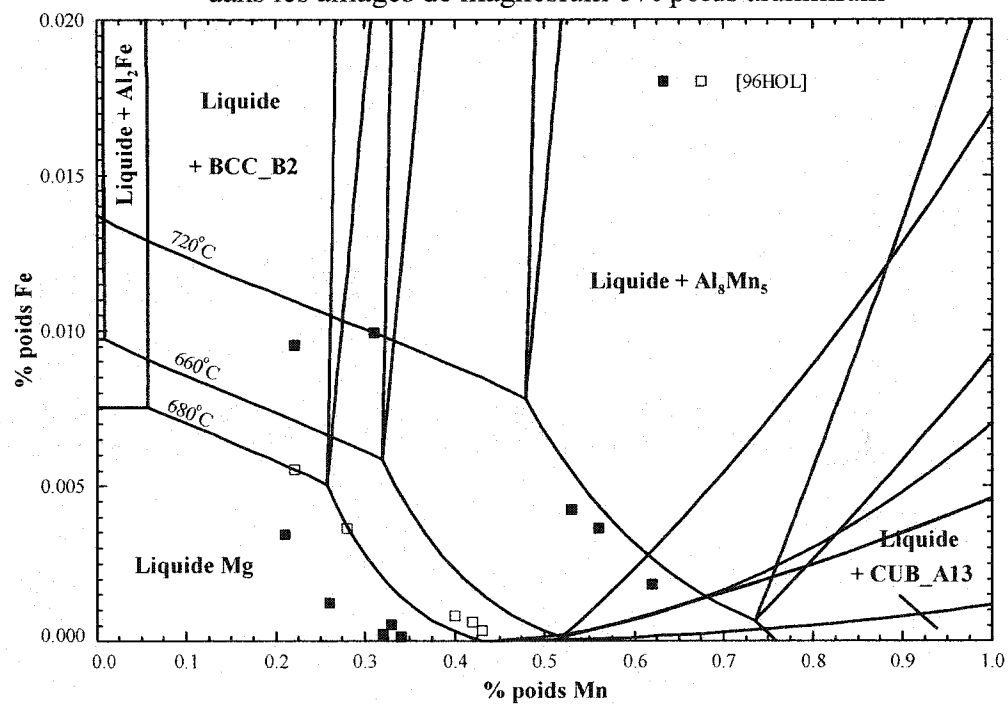


Figure 3.26 : Influence du manganèse sur la solubilité du fer dans les alliages de magnésium-6% poids aluminium

3.5 Optimisations des systèmes binaires avec béryllium

La compréhension du comportement du béryllium lors de la mise en alliage de magnésium est nécessaire afin d'optimiser la taux de recouvrement de cet élément qui peut varier de 30% à 80%. L'optimisation des systèmes contenant du béryllium permet une meilleure compréhension de l'état chimique de cet élément dans les alliages de magnésium. Aucun des systèmes thermodynamiques *Al-Be*, *Be-Fe*, *Be-Mg* et *Be-Mn* n'est optimisé lors du projet COST 507. Les modèles de solutions utilisés pour construire la banque de données avec le béryllium sont présentés à la section 2.4. Comme pour les autres sections, le symbole ♣ est employé lorsque la valeur du paramètre dans la banque de données est ajoutée ou modifiée dans le cadre du projet de maîtrise.

Peu d'informations sont disponibles sur les données thermodynamiques des systèmes avec le béryllium. Les systèmes binaires *Be-Fe*, *Be-Mg* et *Be-Mn* sont évalués de façon approximative par la méthode d'estimation de Miedema des propriétés de mélanges du liquide (voir l'annexe A), par les informations sur les phases présentes dans le système et par les températures de stabilité des phases intermédiaires. Il est primordial d'effectuer des expériences avec le béryllium. Cependant, le travail avec cet élément représente un risque important pour les individus sensibilisés. En effet, un faible pourcentage de la population peut développer une allergie pulmonaire suite à une exposition à la poussière de béryllium. On nomme cette allergie la béryllose. Donc, le travail expérimental avec le béryllium nécessite l'application de règles de sécurité adéquates pour bâtir un montage expérimental sans danger. Depuis l'annonce des récents cas de béryllose au sein de Noranda, l'utilisation du béryllium pour effectuer des expériences dans les laboratoires du Centre de technologie Noranda a été interdite. De plus, les analyses chimiques et microscopiques de métaux contenant des concentrations en béryllium supérieur à 50 ppm poids Be nécessitent des procédures strictes de santé et sécurité qui ont été mises sur pied durant les deux dernières années. Bref, il n'est pas possible de faire les expériences thermodynamiques des systèmes avec le béryllium dans le cadre de ce projet de maîtrise.

car les teneurs en béryllium dépassent largement les normes maximales procrées au Centre de technologie Noranda.

3.5.1 Système binaire Al-Be

Le diagramme binaire *Al-Be* est un eutectique simple avec une faible solubilité du béryllium dans la phase Al_{FCC_A1} . La solubilité de l'aluminium dans Be_{HCP_A3} et Be_{BCC_A2} est négligeable. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, Al_{FCC_A1} , Be_{BCC_A2} et Be_{HCP_A3} . Des paramètres en excès positifs sont ajoutés aux solutions $CBCC_A12$ et CUB_A13 pour les déstabiliser dans le système *Al-Be*. Aucun intermétallique ne se forme.

3.5.1.1 Propriétés thermodynamiques du système Al-Be

Les valeurs d'activité du béryllium et du magnésium dans le liquide à 1 600 K de [HULTGREN] sont tirées de [69SCH] ; les activités de [69SCH] sont déterminées la méthode d'effusion dans une cellule Knudsen entre $T = [1\ 642 ; 1\ 760]$ K et $X_{Be} = [0,389 ; 0,956]$. Par EMF, [71SER] a calculé les coefficients d'activité limite du béryllium (γ_{Be}^0) dans l'aluminium liquide à différentes températures pour découvrir une déviation positive de la loi de Raoult. Ils sont présentés au tableau 3.8.

3.5.1.2 Diagramme d'équilibre du système Al-Be

[16OES], [29 MAS] [40LOS], [40MIK] et [66NAG] ont évalué le liquidus du diagramme *Al-Be* par analyse thermique et microscopique pour toute la gamme de compositions. En plus de l'analyse thermique, [66NIS] a observé les échantillons en faisant des métallographies pour observer les phases. Quant à [67 POT], une analyse chimique du liquide en équilibre avec le Be_{HCP_A3} est effectuée. [16OES], [40LOS], [40MIK], [66NAG] et [67POT] ont évalué le liquidus près de la température eutectique. Plusieurs tentatives par métallographie et par analyses thermiques sont faites par [16OES], [26KRO], [28ARC], [30HAA], [40LOS] et [40MIK] pour déterminer la composition et la température de l'eutectique binaire. L'hypothèse d'une réaction péritectique par [66NIS] est rejetée car une structure eutectique est observée par [28ARC].

La courbe du solvus de la phase Al_{FCC_Al} est évaluée par plusieurs auteurs. [37MAK] et [40MIK] ont déterminé la solubilité par les paramètres de réseaux. [28 ARC], [46BUC], [50BUC] ont utilisé les méthodes de diffusion et microdureté. Finalement, [40 LOS] et [81CER] ont déterminé la solubilité du béryllium dans la solution solide Al_{FCC_Al} par résistivité. La solubilité maximale du béryllium à la température eutectique dans Al_{FCC_Al} est de $0,3 \pm 0,1$ a/o Be à une température de $644 \pm 1^\circ\text{C}$ [81CER]. [40LOS] a mesuré une solubilité de l'aluminium dans le béryllium solide de l'ordre de 98,5 a/o Be par résistivité. Ces valeurs ne sont pas reproductibles selon [50KAU]. Il est difficile de déterminer de faibles concentrations dans une solution car souvent, les teneurs sont sous la limite de détection de l'appareil comme dans le cas de [65HAM] et [68JAC] qui ont déterminé que la solubilité maximale de 99,92 a/o Be. Selon [76MYE], par un faisceau d'implantation ionique, la solubilité de l'aluminium dans Be_{HCP_A3} est inférieure à 99,993 a/o Be.

3.5.1.3 Optimisation du système Al-Be

Les valeurs thermodynamiques retenues pour l'optimisation sont les activités à 1 600K de [HULTGREN] tirées de [69SCH] (voir la figure 3.27). Les coefficients d'activités de [71SER] sont utilisés comme validation.

Tableau 3.8 : Comparaison des γ_{Be}^o mesurés par EMF [71SER] et optimisées

Température (K)	γ_{Be}^o mesuré par EMF [71SER]	γ_{Be}^o optimisé
958	33	38
999	30	30
1039	25	24
1081	22	19

L'optimisation du liquidus est faite à partir des données d'activités et d'équilibre de phase entre le liquide et les phases solides. Les valeurs sont entrées dans l'optimiseur SAD développé au CRCT à l'École Polytechnique de Montréal.

Pour le liquidus, on remarque une tendance à l'immiscibilité dans la partie enrichie en béryllium. À haute température, les valeurs d'équilibre entre le liquide et les phases solides de béryllium de [16OES] sont préférées à [40LOS] car les points [40LOS] indiquent une solubilité de l'aluminium dans une phase de béryllium pouvant atteindre 98,3 a/o Be dans la phase Be_{BCC_A2} à haute température. Aucune solubilité importante de l'aluminium n'est répertoriée dans les phases de béryllium sauf [40LOS]. Les points expérimentaux de [40 MIK] ne sont pas utilisés pour l'optimisation car ils s'écartent de façon significative des autres auteurs [16OES], [40LOS], [66NAG] et [67POT] pour une même méthode expérimentale. Les points du liquidus de [66NAG] ne sont pas retenus car ils ne sont pas consistants entre eux. Les points expérimentaux utilisés pour l'optimisation sont : [16OES], [29 MAS], [28ARC], [40LOS], [66NIS], [67POT]. La figure 3.28 montre les différentes mesures expérimentales d'équilibre entre le liquide et le béryllium solide du diagramme *Al-Be*.

Du côté riche en aluminium, le liquidus est principalement une ligne droite entre la température de fusion de l'aluminium et l'eutectique binaire [87MUR]. Les points expérimentaux du liquidus et de l'eutectique binaire retenus sont : [16OES], [26KRO], [28ARC], [30HAA], [40LOS], [40MIK]. La figure 3.29 situe les données expérimentales près de l'eutectique.

Les valeurs utilisés pour déterminer les paramètres du solvus sont [81CER] car ils sont consistants avec la loi d'Arrhénius, ce qui est attendu pour les systèmes avec une faible solubilité [87MUR]. Pour ce qui est du solvus du côté riche en aluminium, l'optimisation est faite à partir des valeurs d'équilibre de phase entre les phases Al_{FCC_A1} et Be_{HCP_A3} en faisant une régression linéaire (voir la figure 3.30).

L'hypothèse sur la solubilité de l'aluminium dans les phases Be_{HCP_A3} et Be_{BCC_A2} est qu'elle est négligeable. De plus, les paramètres d'interaction entre l'aluminium et le béryllium des phases $CBCC_A12$ et CUB_A13 sont ajoutés pour les déstabiliser dans le système $Al-Be$.

♣ Phase LIQUIDE	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Al,Be}^0$ LIQUIDE	= 56 942,984 8 – 28,315 545 096 8 T J/mol
$L_{Al,Be}^1$ LIQUIDE	= – 9 535,310 477 6 J/mol
♣ Phase FCC_A1	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Al,Be}^0$ FCC_A1	= 71128 – 33,472T J/mol
♣ Phase BCC_A2	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Al,Be}^0$ BCC_A2	= 100 000 J/mol
♣ Phase HCP_A3	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Al,Be}^0$ HCP_A3	= 100 000 J/mol
♣ Phase CBCC_A12	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Al,Be}^0$ CBCC_A12	= 100 000 J/mol
♣ Phase CUB_A13	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Al,Be}^0$ CUB_A13	= 100 000 J/mol

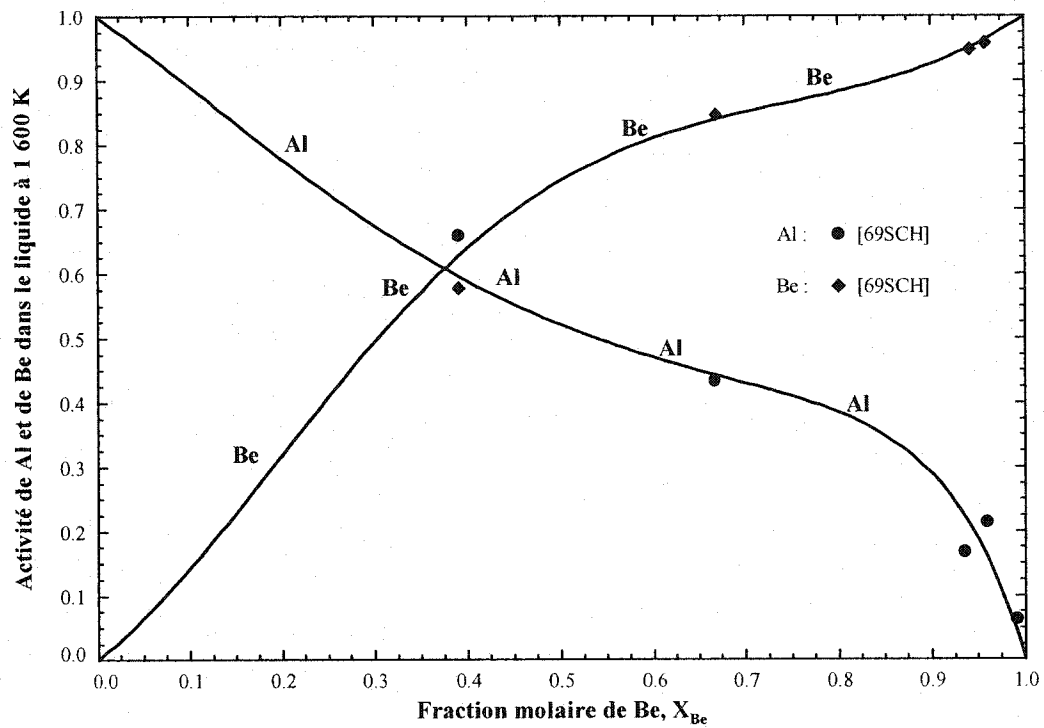


Figure 3.27 : Activité de l'aluminium et du béryllium à 1 600 K dans le liquide

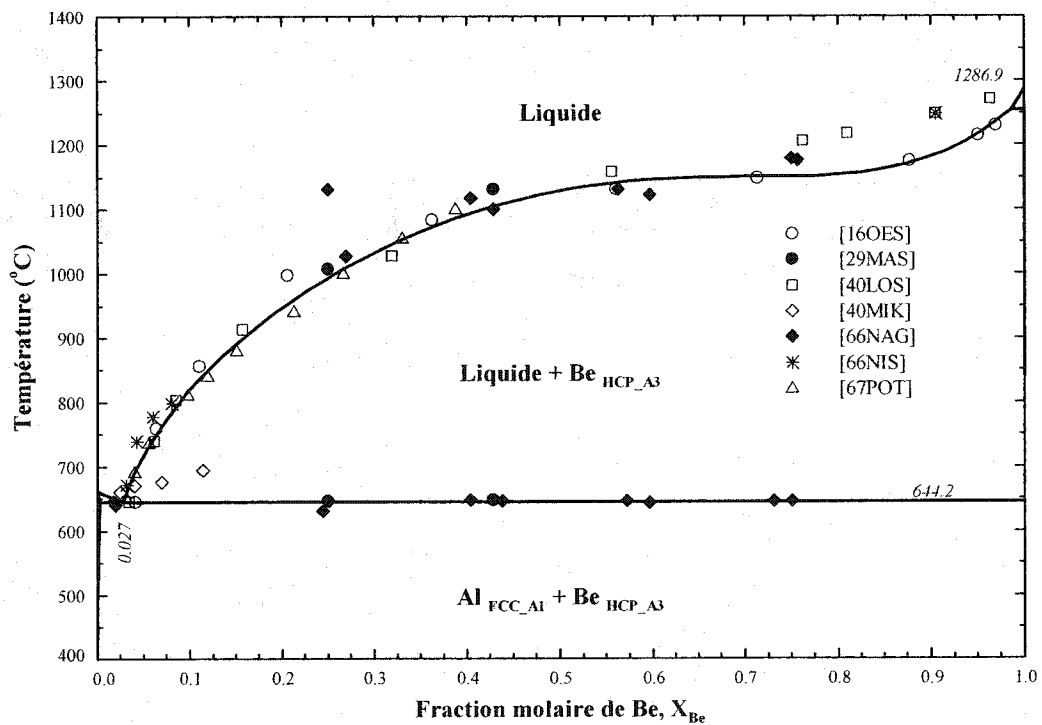


Figure 3.28 : Diagramme de phases *Al-Be*

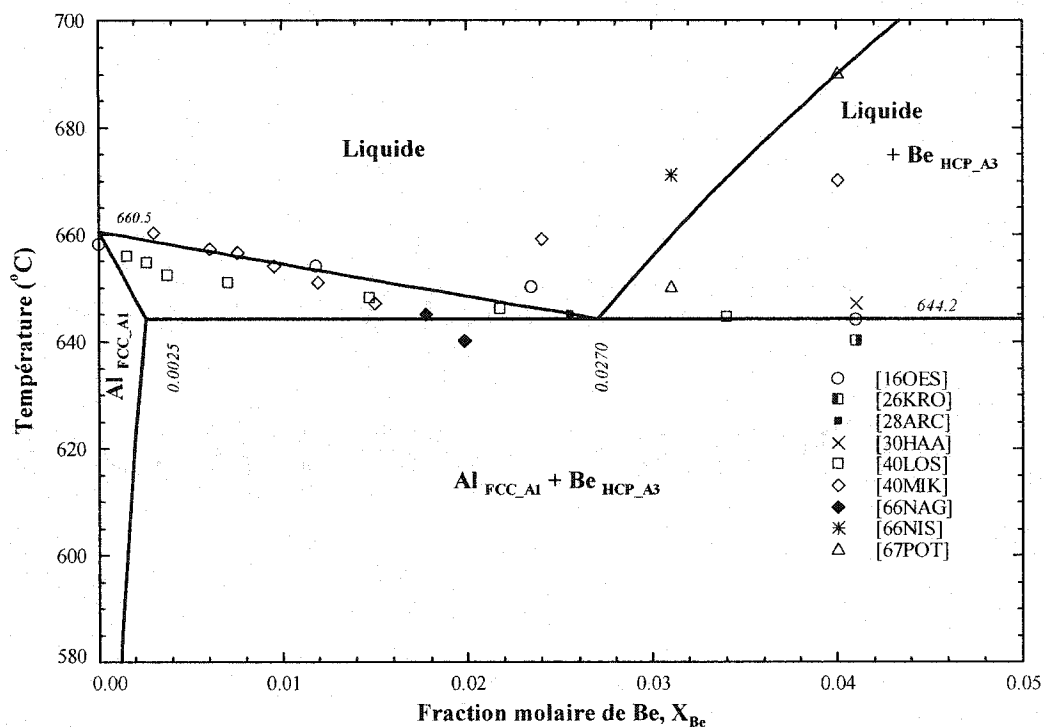


Figure 3.29 : Eutectique du diagramme de phases $Al-Be$

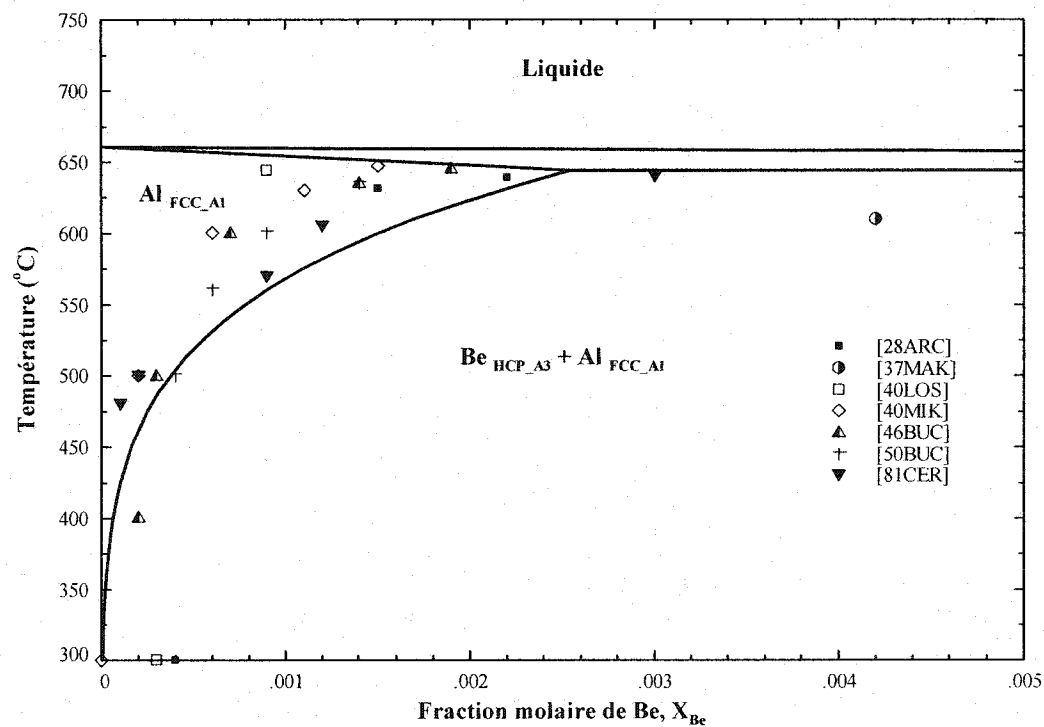


Figure 3.30 : Solvus de la phase Al_{FCC_Al} du diagramme binaire $Al-Be$

3.5.2 Système binaire Be-Fe

Les paramètres des modèles utilisés pour le système *Be-Fe* sont optimisés entre 300°C et 1 700°C. La solubilité du fer dans *Be* _{HCP_A3} est très faible contrairement à la solubilité du béryllium dans le *Fe* _{BCC_A2}. Les solutions stables pour le système *Be-Fe* sont : *LIQUIDE*, *Be* _{BCC_A2}, *Be* _{HCP_A3}, *Fe* _{FCC_A1}, *Fe* _{BCC_A2} et *Be₂Fe* qui est une solution intermédiaire ferromagnétique de type Laves C14. Deux intermétalliques stœchiométriques se forment : *Be₁₂Fe* (ou *Be₁₁Fe* ou *Be₇Fe*) et *Be₅Fe*.

Tableau 3.9 : Phases intermétalliques du système binaire *Be-Fe*

Phase	Pearson	Symbole Strukt.	Groupe spatial	Prototype	Référence
ϵ <i>Be₇Fe</i> <i>Be₁₁Fe (hexa.)</i> <i>Be₁₂Fe (tétra.)</i>	hP19 hP48		P6m2 P6 ₃ /mcm	<i>Be₇Rh</i> <i>Mn12Th</i>	[88OKA] [88OKA] [79ALD] [82JON] [HULTGREN] [68WOL] [57BAT]
δ <i>Be₅Fe</i>	cF24	C15	Fd-3m	<i>Cu₂Mg</i>	[82JON]
ζ <i>Be₂Fe</i>	hP12	C14	P6 ₃ /mmc	<i>MgZn₂</i>	[82JON]

3.5.2.1 Propriétés thermodynamiques du système Be-Fe

Le coefficient d'activité du fer dans le béryllium liquide à 1645K entre 0 et 5 a/o Fe est dérivé du coefficient de distribution du fer dans un mélange liquide étain-béryllium [66DAG] tiré de [HULTGREN] et est présenté au tableau 3.10. Une évaluation de l'enthalpie de mélange du liquide est calculée par le logiciel ESTIMAT (voir l'annexe A). [88OKA] et [84KAU] ont modélisé le digramme d'équilibre *Be-Fe* à partir des points d'équilibres et des propriétés magnétiques.

3.5.2.2 Propriétés magnétiques du système Be-Fe

La variation du moment magnétique dans *Fe* _{BCC_A2} et dans la phase *Be₂Fe* est évaluée par [69HER]. La phase de Laves *Be₂Fe* est ferromagnétique avec une température de transition magnétique entre 521°C et 524°C [35MIS]. Selon [51MEY], cette température

se situe à 643°C pour une composition de 33,3 a/o. [61OHT] a évalué la température de Curie de la phase Be_2Fe en fonction de la composition. [29WEV] a fait de même avec la phase Fe_{BCC_A2} . Les points de [16OES] montrent que la température de Curie dans une région biphasée d'un diagramme binaire est constante à environ 650°C.

3.5.2.3 Diagramme d'équilibre du système Be-Fe

Le liquidus est investigué pour toute la gamme de composition par [16OES], [29WEV], [48GOR], [48TEI], [63GEL] et [82JON] par analyses thermiques, rayons X et métallographie. Les variations en température entre les auteurs peuvent être causées par les impuretés dans le béryllium.

Les points expérimentaux de la solubilité du fer dans la phase Be_{HCP_A3} des différents auteurs [59GEL], [62DON], [65HAM] et [76MYE] concordent entre eux. [59GEL], [62DON] et [65HAM] ont fait l'analyse par couples de diffusion Be-Fe. Les résultats de [63MOO] donnent une solubilité du fer inférieure dans Be_{HCP_A3} par rapport aux autres auteurs. Le solvus de la phase Fe_{BCC_A2} est évalué par [63HEU] et [75KO]. De plus, la phase Fe_{FCC_A1} fait une « boucle γ ». Les limites de concentration de la région biphasée ne sont pas déterminées expérimentalement [29WEV].

La région d'homogénéité du composé ε , mesurée par diffraction des rayons X est entre 8,0 et 8,3 a/o Fe pour des températures de 1025°C et 950°C [48TEI]. Selon les auteurs [48TEI], [57BAT], [68WOL], [79ALD], [82JON], la structure cristallographique et la stoechiométrie du composé ε diffèrent comme le montre le tableau 3.9. La zone monophasée de la phase Be_3Fe se situe entre 7 et 18 a/o Fe [88OKA]. La formation de cette phase se fait à 1375°C par une réaction péritectique [82KUB]. Finalement, la phase de Laves C14, Be_2Fe a une température de fusion de 1463°C à 28 a/o Fe [82JON]. Cette phase intermédiaire congruente est stable entre 21 et 35 a/o Fe [48TEI].

3.5.2.4 Optimisation du système Be-Fe

Une estimation de l'enthalpie de mélange du liquide *Be-Fe* à l'aide du logiciel ESTIMAT qui utilise la méthode d'estimation de Miedema (voir l'annexe A) donne $-9\,170\text{ J}$ à 50 at/o Fe ce qui correspond aux valeurs utilisées par [88OKA] et [84KAU] dans leur optimisation. Ces valeurs sont utilisées comme première approximation de l'enthalpie de mélange pour le liquide. Après avoir optimisé les autres phases du diagramme d'équilibre, des modifications des paramètres en excès du liquide sont apportées pour avoir une meilleure représentation du liquidus *Be-Fe*. Les coefficients d'activité calculés sont de 5 à 10 fois inférieurs aux coefficients mesurés par [66DAG]. Cette différence peut venir du fait que le liquide est optimisé à partir des données d'équilibre pour l'ensemble du liquidus du diagramme *Be-Fe* après avoir optimisé les phases solides.

Tableau 3.10 : Coefficients d'activité du fer dans le béryllium à 1645K

Fraction molaire de Fe	γ_{Fe} mesuré par [66DAG]	γ_{Fe} calculé
0,00	0,055	0,011
0,01	0,062	0,012
0,02	0,072	0,014
0,03	0,084	0,016
0,04	0,109	0,019
0,05	0,191	0,021

La température de Curie et le moment magnétique de *Fe* BCC_{A2} et de la phase de LAVES_C14, Be_2Fe , sont déterminés à l'aide les points de [29WEV], [61OHT] et [69HER]. Les formules utilisées pour évaluer les paramètres magnétiques sont les équations 2.20 et 2.21 du chapitre 2 sur les modèles de solutions et les figures 3.33 et 3.34 illustrent l'optimisation.

Les valeurs des paramètres pour calculer les courbes de solvus des phases stables *Be* HCP_{A3} , *Fe* FCC_{A1} et *Fe* BCC_{A2} est ajustée manuellement pour concorder avec les points expérimentaux comme le montre les figure 3.31 et 3.32. Les points de [63MOO] ne sont pas retenues pour *Be* HCP_{A3} car il est le seul auteur à sous-évaluer la solubilité du fer.

La stœchiométrie retenue pour la phase intermédiaire riche en béryllium est $Be_{12}Fe$ car elle correspond à la gamme de composition de la région monophasée. À basse température, dans le système $Be-Fe$, aucun point expérimental ne permet pour définir les zones monophasées et biphasées des composés intermédiaires. Ainsi, les composés $Be_{12}Fe$ et Be_5Fe sont modélisés comme des composés stœchiométriques car de façon générale une région monophasée se rétrécit quand la température diminue vers la stœchiométrie du composé. L'enthalpie de formation de ces composés est évaluée à partir des températures de stabilité avec le liquide. Pour ce qui est de la phase de Laves C14, Be_2Fe , qui se situe à 33,3 a/o Fe, un modèle de sous-réseaux est utilisé pour élargir la stabilité de la zone monophasée. Aucun défaut ne se forme du côté riche en fer comme l'explique la valeur de 100 000 pour les paramètres $L_{Be,Fe:Be}^{o, Laves-C14}$ et $L_{Be,Fe:Fe}^{o, Laves-C14}$. Du côté riche en béryllium, la solubilité des défauts atteint une valeur d'environ 25 a/o Fe pour toute la plage de température. L'évaluation des paramètres d'interaction $L_{Be:Be,Fe}^{o, Laves-C14}$ et $L_{Fe:Be,Fe}^{o, Laves-C14}$ sont effectuée manuellement.

♣ **Phase LIQUIDE** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Be,Fe}^{0, LIQUIDE} = -35\,000 - 5 \text{ J/mol}$$

$$L_{Be,Fe}^{1, LIQUIDE} = -19\,000 \text{ J/mol}$$

♣ **Phase FCC_A1** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Be,Fe}^{0, FCC_A1} = -15\,000 \text{ J/mol}$$

♣ **Phase BCC_A2** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Be,Fe}^{0, BCC_A2} = -19\,000 - 10 \text{ T J/mol}$$

$$L_{Be,Fe}^{1, BCC_A2} = -15\,000 \text{ J/mol}$$

$$T_c^{o, BCC_A2} = -500 \text{ K}$$

$$B_{Be,Fe}^{o, BCC_A2} = 0$$

♣ **Phase HCP_A3** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{Be,Fe}^{0, HCP_A3} = -22\,500 - 5 \text{ T J/mol}$$

$$L_{Be,Fe}^{1, HCP_A3} = -3\,000 \text{ J/mol}$$

♣ **Phase CBCC_A12** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{\text{Be,Fe}}^0 \text{CBCC_A12} = 0 \text{ J/mol}$$

♣ **Phase CUB_A13** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister

$$L_{\text{Be,Fe}}^0 \text{CUB_A13} = 0 \text{ J/mol}$$

♣ **Phase Be₂Fe Laves_C14** : Modèle de sous-réseaux (Be, Fe)₂(Be, Fe)

$$g_{\text{Be:Be}}^{\circ} = G(\text{Be:Be}) = 15\,000 + 3,0 \text{ GHSER}_{\text{Be}} \text{ J/mol}$$

$$g_{\text{Be:Fe}}^{\circ} = G(\text{Be:Fe}) = -62\,000 + 2,0 \text{ GHSER}_{\text{Be}} + 1,0 \text{ GHSER}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$

$$g_{\text{Fe:Be}}^{\circ} = G(\text{Fe:Be}) = 15\,000 + 1,0 \text{ GHSER}_{\text{Be}} + 2,0 \text{ GHSER}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$

$$g_{\text{Fe:Fe}}^{\circ} = G(\text{Fe:Fe}) = 15\,000 + 3,0 \text{ GHSER}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$

$$T_c^{\text{Be2Be}} = 0 \text{ K} \quad B^{\text{Be2Be}} = 0$$

$$T_c^{\text{Be2Fe}} = 889,7 \text{ K} \quad B^{\text{Be2Fe}} = 0,59$$

$$T_c^{\text{Fe2Be}} = 889,7 \text{ K} \quad B^{\text{Fe2Be}} = 0,59$$

$$T_c^{\text{Fe2Fe}} = 1043,0 \text{ K} \quad B^{\text{Fe2Fe}} = 2,22$$

$$L_{\text{Be,Fe:Be}}^{\circ \text{Laves-C14}} = L_{\text{Be,Fe:Fe}}^{\circ \text{Laves-C14}} = 100\,000 \text{ J/mol}$$

$$L_{\text{Be Be,Fe}}^{\circ \text{Laves-C14}} = L_{\text{Fe:Be,Fe}}^{\circ \text{Laves-C14}} = -60\,000 + 14 T \text{ J/mol}$$

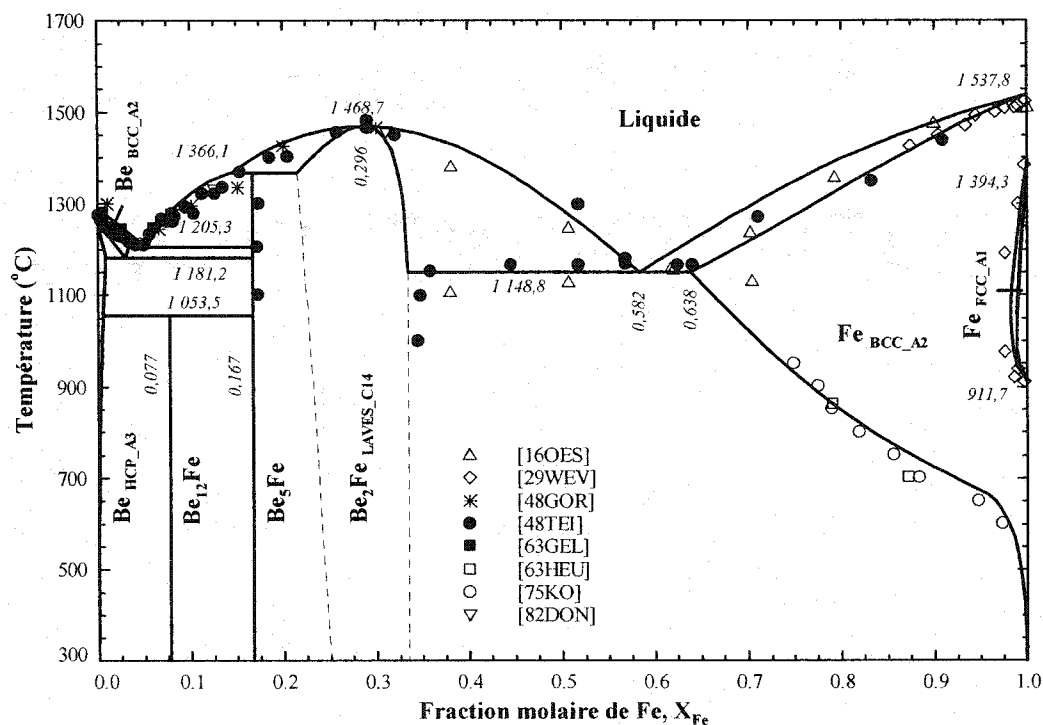
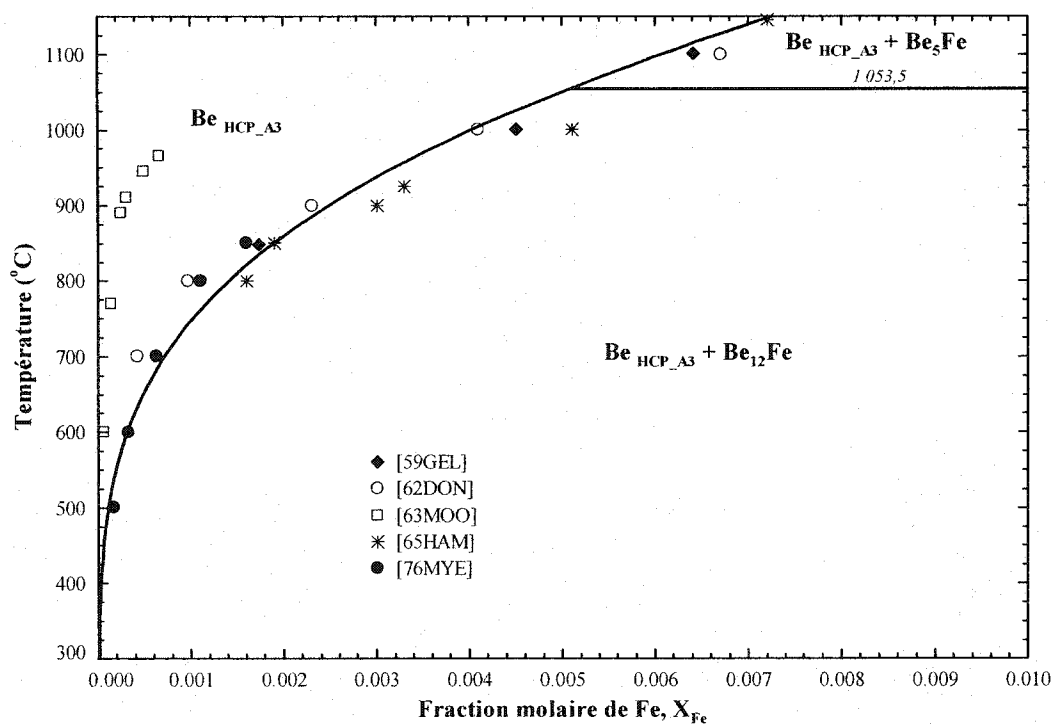
$$T_c^{\circ \text{Be:Fe,Be}} \text{Laves-C14} = -300,0 \text{ K} \quad B_{\text{Be:Fe,Be}}^{\circ \text{Laves-C14}} = -0,6$$

♣ **Composé stoechiométrique Be₅Fe**

$$g_{\text{Be5Fe}}^{\circ} = -68\,850,552 + 5,0 \text{ GHSER}_{\text{Be}} + 1,0 \text{ GHSER}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$

♣ **Composé stoechiométrique Be₁₂Fe**

$$g_{\text{Be12Fe}}^{\circ} = -69\,250,554 + 12,0 \text{ GHSER}_{\text{Be}} + 1,0 \text{ GHSER}_{\text{Fe}} \text{ J/mol}$$

Figure 3.31 : Diagramme de phase *Be-Fe*Figure 3.32 : Solvus de la phase *Be_{HCP_A3}*

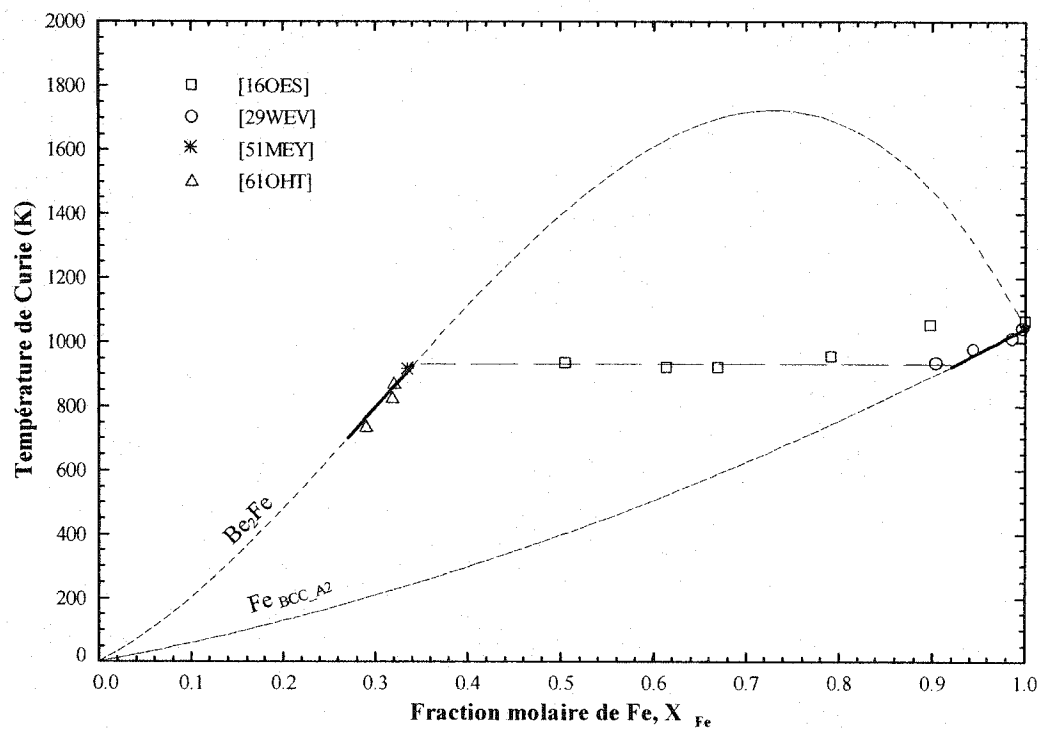


Figure 3.33 : Température de Curie des phases *Be-Fe*

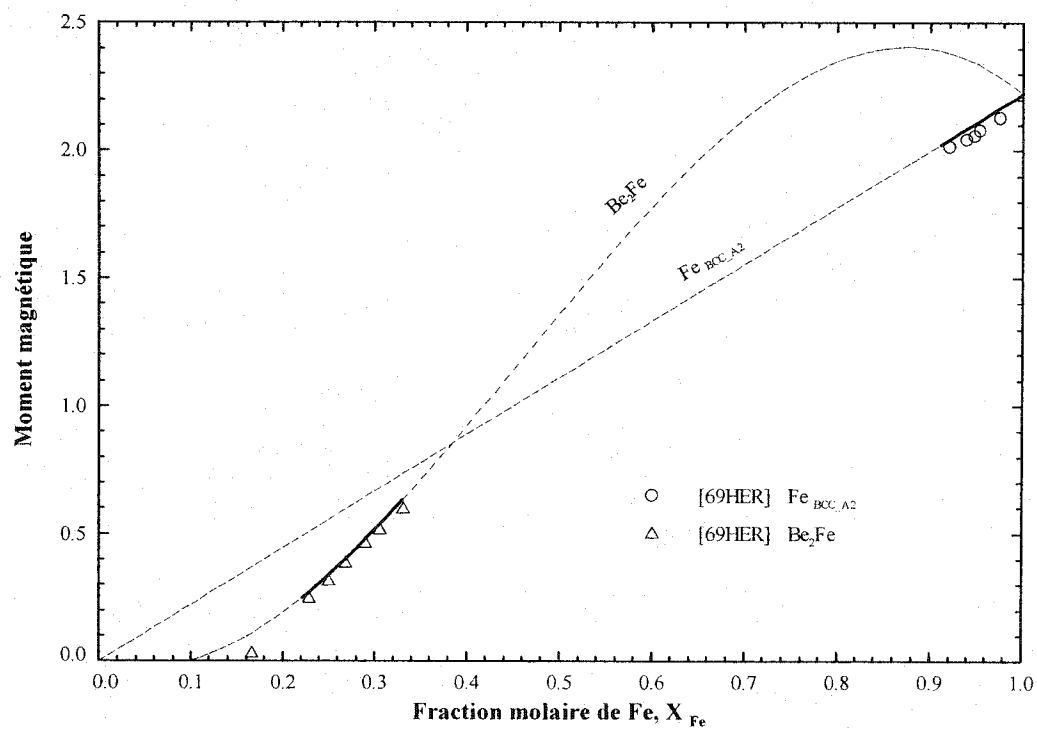


Figure 3.34 : Moment magnétique des phases *Be-Fe*

3.5.3 Système binaire Be-Mg

Le diagramme binaire *Be-Mg* est évalué entre 500°C et 1000°C. Le point eutectique se situe près de la température de fusion du magnésium. La solubilité dans les phases pures solides est négligeable. Les phases stables du système sont : *LIQUIDE*, *Be* *BCC_A2*, *Be* *HCP_A3* et *Mg* *HCP_A3* et des paramètres sont ajoutés aux phases *FCC_A1*, *CBCC_A12* et *CUB_A13* pour les rendre instable dans le système *Be-Mg*. Un composé intermétallique stoechiométrique se forme : *Be₁₃Mg*.

Tableau 3.11 : Phases intermétalliques du système *Be-Mg*

Composé	Pearson	Symbole Strukt.	Groupe spatial	Prototype	Référence
<i>Be₁₃Mg</i>	cF112	D2 ₃	Fm-3c	NaZn13	[55BAK]

3.5.3.1 Propriétés thermodynamiques du système *Be-Mg*

Aucune donnée expérimentale thermodynamique n'est disponible sur le système *Be-Mg*. Une estimation de l'enthalpie de mélange dans le liquide est donnée par le logiciel ESTIMAT qui utilise la méthode d'estimation de Miedema (voir l'annexe A).

3.5.3.2 Diagramme d'équilibre du système *Be-Mg*

Plusieurs auteurs dont [16OES] ont essayé de produire des alliages *Be-Mg* à la pression atmosphérique sans succès. À des pressions supérieures à 100 bars et des températures près de la température de fusion du béryllium, [37PER] a déterminé que 1,34 a/o Be se dissout dans le magnésium par spectroscopie. [58SIN] a développé une méthode de préparation des alliages *Be-Mg* par distillation et les valeurs obtenues pour la solubilité du béryllium dans le magnésium liquide sont de 0,010 à 0,015% poids Be à 700°C et 0,03 à 0,04 % poids Be à 780°C. Les analyses par diffractions des rayons X montrent aucune solubilité du béryllium dans le magnésium liquide [37PER].

L'existence du composé *Be₁₃Mg* est confirmé par [55WIL] et [62BAK] par métallurgie des poudres. [55BAK], [58ELL], [58SIN], [61JON] et [67KLE] ont aussi observé le

composé $Be_{13}Mg$. La température de décomposition de $Be_{13}Mg$ en $LIQUIDE + Be_{HCP_A3}$ est de $950^{\circ}C$ [67KLE]. Ce composé est en équilibre avec le magnésium liquide et forme un eutectique $LIQUIDE \Leftrightarrow Mg_{HCP_A3} + Be_{13}Mg$ à une température eutectique près de la température de fusion du magnésium pur [62VOL].

3.5.3.3 Optimisation du système Be-Mg

Une première évaluation du paramètre pour le liquide est faite à partir des résultats d'enthalpie de mélange calculés par le logiciel ESTIMAT qui utilise la méthode d'estimation de Miedema pour les alliages liquides ; l'enthalpie de mélange est de 16 800 J/mol à 50 a/o Mg ce qui donne un paramètre en excès de $L_{Be,Mg}^{0, LIQUIDE}$ de 67 200 J/mol. Aucune solubilité des phases à l'état solide n'est ajoutée dans les phases Be_{HCP_A3} , Be_{BCC_A2} et Mg_{HCP_A3} . Le paramètre du liquide pour la courbe du liquidus dans la partie riche en magnésium est ensuite réajusté à partir des points expérimentaux de [58SIN]. Quant au composé stœchiométrique $Be_{13}Mg$, le paramètre enthalpique est évalué à partir de la température de décomposition de $950^{\circ}C$ et le paramètre entropique $\Delta S^{\circ}_{form}=0$. Finalement, les paramètres des solutions métastables FCC_A1 , $CBCC_A12$ et CUB_A13 sont ajustés pour éviter que les phases se forment dans le binaire Be-Mg.

♣ Phase LIQUIDE	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Be,Mg}^{0, LIQUIDE}$	= 57 000 J/mol
♣ Phase FCC_A1	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Be,Mg}^{0, FCC_A1}$	= 100 000 J/mol
♣ Phase BCC_A2	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Be,Mg}^{0, BCC_A2}$	= 100 000 J/mol
♣ Phase HCP_A3	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Be,Mg}^{0, HCP_A3}$	= 100 000 J/mol
♣ Phase CBCC_A12	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Be,Mg}^{0, CBCC_A12}$	= 100 000 J/mol
♣ Phase CUB_A13	: Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
$L_{Be,Mg}^{0, CUB_A13}$	= 100 000 J/mol

♣ **Composé stœchiométrique Be_{13}Mg**

$$g_{\text{Be}_{13}\text{Mg}}^0 = -28\,000 + 13,0 \text{ GHSE}_{\text{Be}} + 1,0 \text{ GHSE}_{\text{Mg}} \text{ J/mol}$$

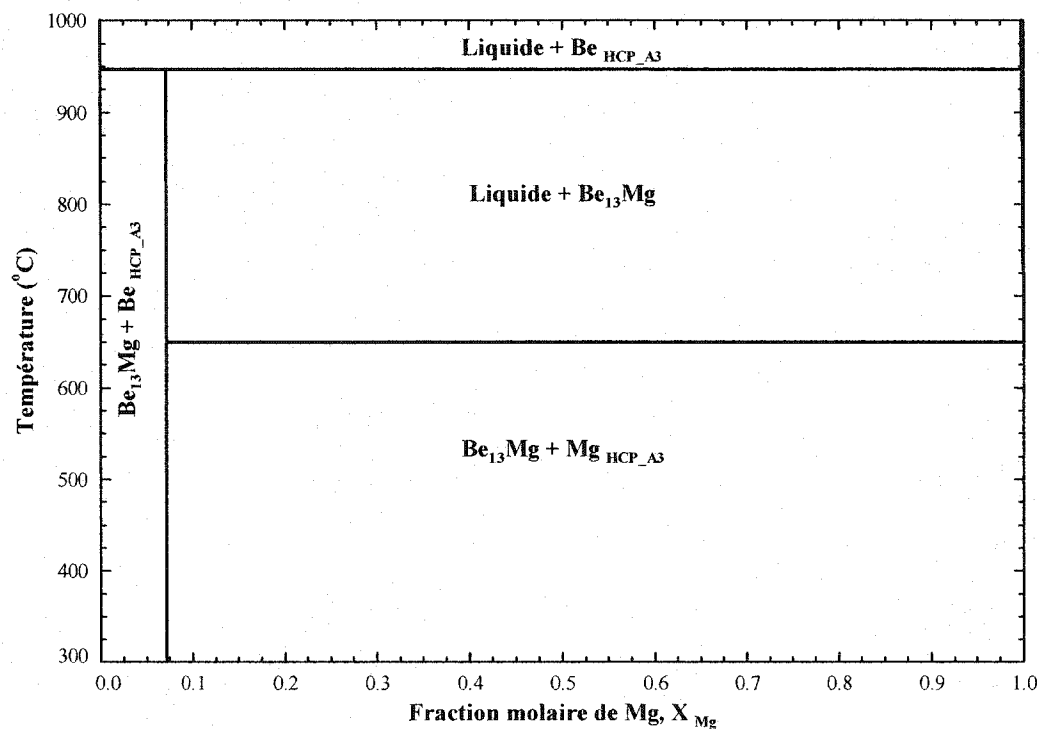


Figure 3.35 : Diagramme de phases *Be-Mg*

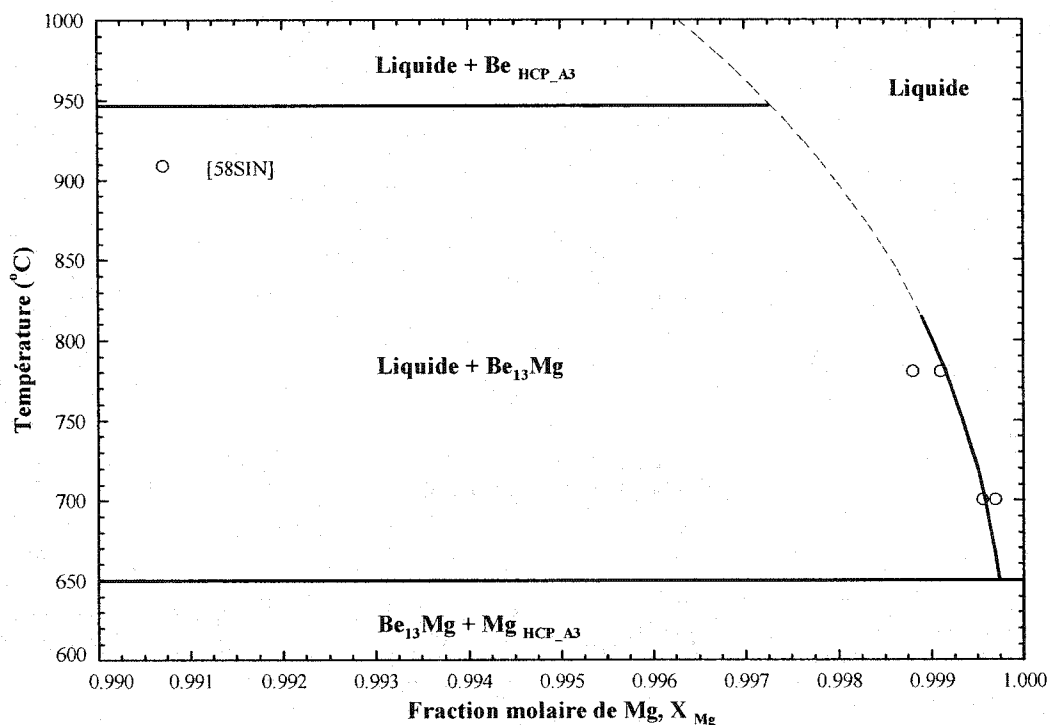


Figure 3.36 : Liquidus dans la région riche en magnésium du diagramme *Be-Mg*

3.5.4 Système binaire *Be-Mn*

L'évaluation du système *Be-Mn* est effectuée dans le cadre du projet de maîtrise La plage évaluée se situe entre 500°C et 1000°C. Les solutions stables de ce système sont : *LIQUIDE*, *Be* *HCP_A3*, *Be* *BCC_A2*, *Mn* *CBCC_A12*, *Mn* *CUB_A13*, *Mn* *FCC_A1* et *Mn* *BCC_A2* et *Be₂Mn* *LAVES_C14*. À basse température, deux composés intermétalliques se forment : *Be₁₂Mn* et *Be₃Mn*. Peu de données expérimentales sont présentes dans la littérature.

Tableau 3.12 : Phases intermétalliques du système *Be-Mn*

Composé	Pearson	Symbole Strukt.	Groupe spatial	Prototype	Référence
<i>Be₁₂Mn</i>	tI26	D2 _b	I4/mmm	Mn ₁₂ Th	[57BAT]
δ <i>Be₈Mn</i>	cF24	C15	Fd-3m	Cu ₂ Mg	[57CHE] [58CHE] [68WOL]
<i>Be₂Mn</i>	hP12	C14	P6 ₃ /mmc	MgZn ₂	[36MIS]

3.5.4.1 Propriétés thermodynamiques du système Be-Mn

Aucune donnée expérimentale thermodynamique n'est disponible sur le système Be-Mn. Une estimation de l'enthalpie de mélange dans le liquide est calculée par la méthode d'estimation de Miedema à l'aide du logiciel ESTIMAT (voir l'annexe A).

3.5.4.2 Diagramme d'équilibre du système Be-Mn

Selon [50KAU], la solubilité du manganèse dans Be_{HCP_A3} est inférieure à 1,8 a/o Mn. La solubilité du béryllium dans les phases riches en manganèse est inconnue [87OKA].

La phase de Laves C14, Be_2Mn , à une plage d'homogénéité de 26,7 à 36,5 a/o Mn à 400°C [58CHE]. La phase de Laves C15, Be_8Mn , est présente à une composition entre 7,2 et 25,0 a/o Mn à 1100°C, et entre 10,2 et 11,0 a/o Mn à 400°C [58CHE]. La stoechiométrie Be_8Mn (11,1 a/o Mn) ne correspond pas au prototype défini Cu_2Mg pour la phase de Laves C15 [87OKA]. Les températures de fusion de ces composés intermédiaires sont inconnues [87OKA]. Le composé stoechiométrique $Be_{12}Mn$ a une composition de 7,7 a/o Mn [57BAT]. Pour le composé Be_8Mn , une transition devrait survenir entre Be_8Mn et $Be_{12}Mn$ à une température inférieure à 1100°C [87OKA].

3.5.4.3 Optimisation du système Be-Mn

L'évaluation du paramètre pour le liquide est faite à partir des résultats d'enthalpie de mélange par la méthode d'estimation Miedema (voir l'annexe A). Aucune solubilité des phases à l'état solide n'est ajoutée dans les phases Be_{HCP_A3} , Be_{BCC_A2} , Mn_{CBCC_A12} , Mn_{CUB_A13} , Mn_{FCC_A1} et Mn_{BCC_A2} .

Les phases intermédiaires du système Be-Mn sont similaires au système Be-Fe. Les composés Be_8Mn et Be_5Fe ont la même structure cristallographique : phase de Laves C15. Par conséquent, la stoechiométrie utilisée pour l'optimisation du système Be-Mn est de Be_5Mn . De plus, le composé est une phase de Laves C14 comme dans le cas du système Be-Fe. La stoechiométrie du composé Be_2Mn se situe à 33 a/o Mn. Pour ce qui

est de la solubilité du manganèse dans le composé, la solubilité du côté riche en manganèse n'est pas ajoutée comme l'explique la valeur de 100 000 pour $L^{\circ}_{\text{Be,Fe:Be}}^{\text{Laves-C14}}$ et $L^{\circ}_{\text{Be,Fe:Fe}}^{\text{Laves-C14}}$. Du côté riche en béryllium, la solubilité atteint une valeur autour de 26 a/o Mn pour toute la plage de température. L'enthalpie de formation de la phase de Be_2Mn Laves C14 est estimée à partir du logiciel ESTIMAT (voir l'annexe A) car aucune température de décomposition n'est mentionnée.

- ♣ **Phase LIQUIDE** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L^{\circ}_{\text{Be,Mn}}^{\text{LIQUIDE}} = -23\,000 \text{ J/mol}$
- ♣ **Phase FCC_A1** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L^{\circ}_{\text{Be,Mn}}^{\text{FCC_A1}} = 100\,000 \text{ J/mol}$
- ♣ **Phase BCC_A2** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L^{\circ}_{\text{Be,Mn}}^{\text{BCC_A2}} = 100\,000 \text{ J/mol}$
- ♣ **Phase HCP_A3** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L^{\circ}_{\text{Be,Mn}}^{\text{HCP_A3}} = 100\,000 \text{ J/mol}$
- ♣ **Phase CBCC_A12** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L^{\circ}_{\text{Be,Mn}}^{\text{CBCC_A12}} = 100\,000 \text{ J/mol}$
- ♣ **Phase CUB_A13** : Modèle substitutionnel, Redlich-Kister
 $L^{\circ}_{\text{Be,Mn}}^{\text{CUB_A13}} = 100\,000 \text{ J/mol}$
- ♣ **Phase Be_2Mn (Laves C14) : Modèle de sous-réseaux $(\text{Be}, \text{Mn})_2(\text{Be}, \text{Mn})$**
 - $g^{\circ}_{\text{Be:Be}} = G(\text{Be:Be}) = 15\,000 + 3,0 \text{ GHSER}_{\text{Be}} \text{ J/mol}$
 - $g^{\circ}_{\text{Be:Mn}} = G(\text{Be:Mn}) = -35\,000 + 2,0 \text{ GHSER}_{\text{Be}} + 1,0 \text{ GHSER}_{\text{Mn}} \text{ J/mol}$
 - $g^{\circ}_{\text{Mn:Be}} = G(\text{Mn:Be}) = 15\,000 + 1,0 \text{ GHSER}_{\text{Be}} + 2,0 \text{ GHSER}_{\text{Mn}} \text{ J/mol}$
 - $g^{\circ}_{\text{Mn:Mn}} = G(\text{Mn:Mn}) = 15\,000 + 3,0 \text{ GHSER}_{\text{Mn}} \text{ J/mol}$
 - $L^{\circ}_{\text{Be,Mn:Be}}^{\text{Laves-C14}} = L^{\circ}_{\text{Be,Mn:Mn}}^{\text{Laves-C14}} = 100\,000 \text{ J/mol}$
 - $L^{\circ}_{\text{Be:Be,Mn}}^{\text{Laves-C14}} = L^{\circ}_{\text{Mn:Be,Mn}}^{\text{Laves-C14}} = -25\,000 + 15 T \text{ J/mol}$
- ♣ **Composé stœchiométrique Be_5Mn**
 $g^{\circ}_{\text{Be5Mn}} = -41\,500 + 8,0 \text{ GHSER}_{\text{Be}} + 1,0 \text{ GHSER}_{\text{Mn}} \text{ J/mol}$
- ♣ **Composé stœchiométrique Be_{12}Mn**
 $g^{\circ}_{\text{Be12Mn}} = -41\,500 + 12,0 \text{ GHSER}_{\text{Be}} + 1,0 \text{ GHSER}_{\text{Mn}} \text{ J/mol}$

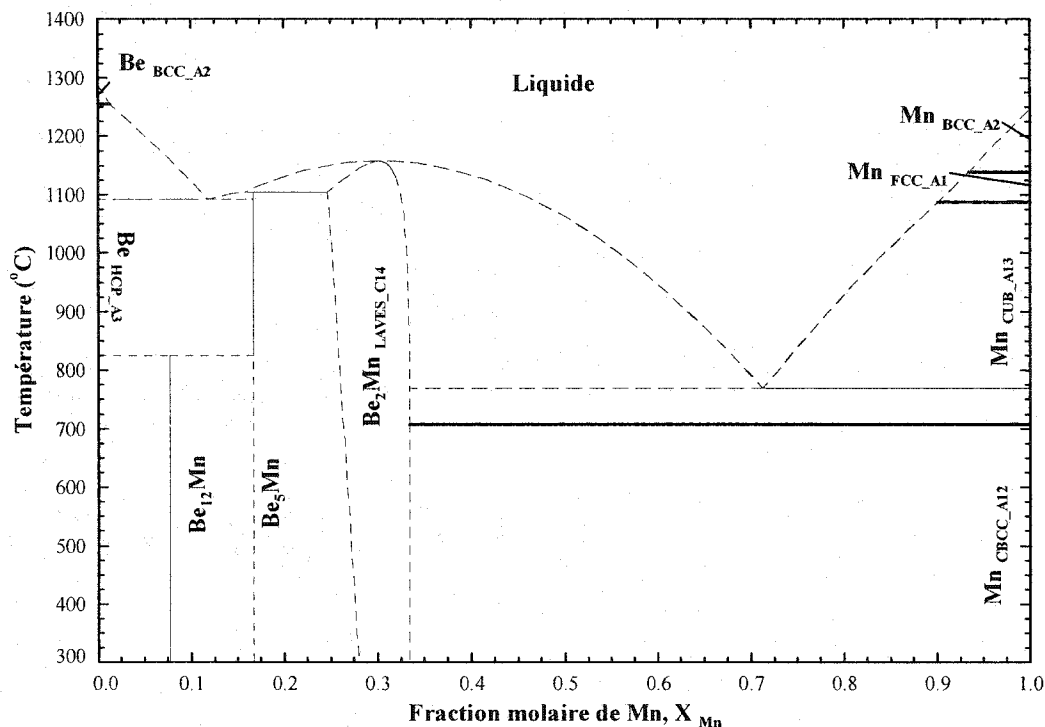


Figure 3.37 : Diagramme de phases *Be-Mn*

3.6 Optimisations des systèmes d'ordre supérieur avec béryllium

L'évaluation des propriétés thermodynamiques dans les systèmes ternaires et multicomposantes contenant du béryllium est fait à partir de l'extrapolation de Muggianu qui est expliqué à la section 2.4. Il n'y a pas de données thermodynamiques (propriétés thermodynamiques et équilibres de phases) de la région riche en magnésium avec présence de béryllium et d'autres éléments d'alliage dans la littérature. Donc, aucun paramètre en excès ternaire ou d'ordre supérieur avec le béryllium n'est ajouté à la section des solutions de la banque de données du magnésium.

3.7 Mode d'utilisation de la banque de données

La banque de données sur les composés et les solutions liquides et solides du système *Mg-Al-Mn-Be-Fe* est conçue pour être utilisées avec le logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL]. Ce logiciel est l'outil de travail principal pour optimiser les systèmes binaires,

ternaires et d'ordre supérieur. Il permet de reproduire graphiquement les diagrammes d'équilibre de phases et différentes propriétés de mélange comme l'activité et l'enthalpie. Les données expérimentales tirées des articles peuvent être collées sur les graphiques à partir des fichiers EXCEL. De plus, l'ajustement des termes en excès des solutions d'un système se fait à l'aide d'option SOLUTION et pour entrer les valeurs d'énergie de formation des composés stœchiométriques, l'option COMPOUND est utilisée. Voici la liste complète des solutions et des composés stœchiométriques de la banque de données.

Tableau 3.13 : Liste des solutions et des composés stœchiométriques de la banque de données des phases de magnésium

Solutions		Composés stœchiométriques	
Notation	Phase	Notation	Phase
MAGO-LIQU	LIQUIDE	Al ₂ Fe(s)	Al ₂ Fe
MAGO-FCC	FCC_A1	Al ₅ Fe ₂ (s)	Al ₅ Fe ₂
MAGO-BCCA	BCC_A2	Al ₁₄₀ Mg ₈₉ (s)	Al ₁₄₀ Mg ₈₉
MAGO-BCCB	BCC_B2	Al ₃₀ Mg ₂₃ (s)	Al ₃₀ Mg ₂₃
MAGO-HCP	HCP_A3	Al ₄ Mn(s)	Al ₄ Mn
MAGO-CBCC	CBCC_A12	Al ₆ Mn(s)	Al ₆ Mn
MAGO-CUB	CUB_A13	Al ₁₁ Mn ₄ (s)	Al ₁₁ Mn ₄
MAGO-A2FE	Al ₂ (Fe,Mn)	Al ₁₂ Mn(s)	Al ₁₂ Mn
MAGO-A5F2	Al ₅ (Fe,Mn) ₂	Al ₁₈ Mg ₃ Mn ₂ (s)	Al ₁₈ Mg ₃ Mn ₂
MAGO-A5F4	Al ₅ Fe ₄	Be ₅ Fe(s)	Be ₅ Fe
MAGO-A13F	Al ₁₃ (Fe,Mn)	Be ₁₂ Fe(s)	Be ₁₂ Fe
MAGO-ALMG	AlMg-γ	Be ₁₃ Mg(s)	Be ₁₃ Mg
MAGO-A6MN	Al ₆ (Mn,Fe)	Be ₈ Mn(s)	Be ₈ Mn
MAGO-A8MN	Al ₈ (Mn,Fe) ₅	Be ₁₂ Mn(s)	Be ₁₂ Mn
MAGO-A11M	Al ₁₁ (Mn,Fe) ₄	-	-
MAGO-A12M	Al ₁₂ (Mn,Fe)	-	-
MAGO-LAVE	LAVES_C14	-	-

La liste des solutions et des composés stœchiométriques pour chacun des sous-systèmes du système *Mg-Al-Mn-Be-Fe* de la banque de données sur le magnésium et les solubilités maximales de chaque élément dans chacune des phases est présentée aux tableaux 3.14 à 3.29. Toutes les phases qui ont comme notation « MAGO- » font parties de la partie des solutions de la banque de données. Les autres composés font partie de la section des composés stœchiométriques de la banque de données. La colonne COPIE

indique s'il faut mettre une copie (+ : single phase) ou deux copies (I : possible 2-phase immiscibility) ou trois copies (J : possible 3-phase immiscibility).

Tableau 3.14 : Solubilité maximale dans les phases du système *Al-Be*

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale (a/o)	
			Al	Be
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	I	100,0	100,0
MAGO-FCC	<i>Al_{FCC} Al</i>	I	100,0	0,3
MAGO-BCCA	<i>Be_{BCC} A2</i>	I	0	100,0
MAGO-HCP	<i>Be_{HCP} A3</i>	I	0	100,0

Tableau 3.15 : Solubilité maximale dans les phases du système *Al-Fe*

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale (a/o)	
			Al	Fe
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	I	100,0	100,0
MAGO-FCC	<i>Al_{FCC} Al</i>	I	100,0	0,02
MAGO-FCC	<i>Fe_{FCC} Al</i>	I	1,6	100,0
MAGO-BCCA	<i>Fe_{BCC} A2</i>	I	42,3	100,0
MAGO-BCCB	<i>Fe_{BCC} B2</i>	I	54,9	95,0
MAGO-A5F4	<i>Al₅Fe₄</i>	+	63,9	42,9
MAGO-A13F	<i>Al₁₃Fe</i>	+	76,5	24,8
Al ₂ Fe(s)	<i>Al₂Fe</i>	+	66,7	33,3
Al ₅ Fe ₂ (s)	<i>Al₅Fe₂</i>	+	71,4	28,6

Tableau 3.16 : Solubilité maximale dans les phases du système *Al-Mg*

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale (a/o)	
			Al	Mg
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	I	100,0	100,0
MAGO-FCC	<i>Al_{FCC} Al</i>	I	100,0	16,6
MAGO-HCP	<i>Mg_{HCP} A3</i>	I	11,6	100,0
MAGO-ALMG	<i>AlMg-γ</i>	+	52,0	60,0
Al ₁₄₀ Mg ₈₉ (s)	<i>AlMg-β</i>	+	61,1	38,9
Al ₃₀ Mg ₂₃ (s)	<i>AlMg-ϵ</i>	+	56,6	43,4

Tableau 3.17 : Solubilité maximale dans les phases du système *Al-Mn*

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale (a/o)	
			Al	Mn
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	I	100,0	100,0
MAGO-FCC	<i>Al_{FCC} Al</i>	I	100,0	0,7
MAGO-FCC	<i>Mn_{FCC} Al</i>	I	8,7	100,0
MAGO-BCCA	<i>Mn_{BCC} A2</i>	I	40,0	100,0
MAGO-HCP	<i>HCP A3</i>	I	48,1	64,4
MAGO-CBCC	<i>Mn_{CBCC} A12</i>	+	10,0	100,0
MAGO-CUB	<i>Mn_{CUB} A13</i>	+	42,0	100,0
MAGO-A8MN	<i>Al₈Mn₅</i>	+	67,5	51,2
Al ₄ Mn(s)	<i>Al₄Mn</i>	+	80,0	20,0
Al ₆ Mn(s)	<i>Al₆Mn</i>	+	85,7	14,3
Al ₁₁ Mn ₄ (s)	<i>Al₁₁Mn₄</i>	+	73,3	26,7
Al ₁₂ Mn(s)	<i>Al₁₂Mn</i>	+	92,3	7,7

Tableau 3.18 : Solubilité maximale dans les phases du système *Be-Fe*

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale (a/o)	
			Be	Fe
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	I	100,0	100,0
MAGO-BCCA	<i>Be_{BCC} A2</i>	I	100,0	3,3
MAGO-HCP	<i>Be_{HCP} A3</i>	I	100,0	0,8
MAGO-FCC	<i>Fe_{FCC} A1</i>	I	1,1	100,0
MAGO-BCCA	<i>Fe_{BCC} A2</i>	I	36,2	100,0
MAGO-LAVE	<i>Be₂Fe</i>	+	78,5	33,4
Be ₅ Fe(s)	<i>Be₅Fe</i>	+	83,3	16,7
Be ₁₂ Fe(s)	<i>Be₁₂Fe</i>	+	92,3	7,7

Tableau 3.19 : Solubilité maximale dans les phases du système *Be-Mg*

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale (a/o)	
			Be	Mg
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	I	100,0	100,0
MAGO-BCCA	<i>Be_{BCC} A2</i>	I	100,0	0,0
MAGO-HCP	<i>Be_{HCP} A3</i>	I	100,0	0,0
MAGO-HCP	<i>Mg_{HCP} A3</i>	I	0,0	100,0
Be ₁₃ Mg(s)	<i>Be₁₃Mg</i>	+	92,8	7,2

Tableau 3.20 : Solubilité maximale dans les phases du système *Be-Mn*

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale (a/o)	
			Be	Mn
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	I	100,0	100,0
MAGO-BCCA	<i>Be_{BCC} A2</i>	I	100,0	0,0
MAGO-HCP	<i>Be_{HCP} A3</i>	I	100,0	0,0
MAGO-FCC	<i>Mn_{FCC} A1</i>	I	0,0	100,0
MAGO-BCCA	<i>Mn_{BCC} A2</i>	I	0,0	100,0
MAGO-CBCC	<i>Mn_{CBCC} A12</i>	+	0,0	100,0
MAGO-CUB	<i>Mn_{CUB} A13</i>	+	0,0	100,0
MAGO-LAVE	<i>Be₂Mn</i>	+	77,4	33,4
Be ₈ Mn(s)	<i>Be₈Mn</i>	+	88,8	11,2
Be ₁₂ Mn(s)	<i>Be₁₂Mn</i>	+	92,3	7,7

Tableau 3.21 : Solubilité maximale dans les phases du système *Fe-Mg*

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale (a/o)	
			Fe	Mg
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE (lacune)</i>	I	100,0	100,0
MAGO-FCC	<i>Fe_{FCC} A1</i>	I	100,0	0,5
MAGO-BCCA	<i>Fe_{BCC} A2</i>	I	100,0	0,8
MAGO-HCP	<i>Mg_{HCP} A3</i>	I	0,0	100,0

Tableau 3.22 : Solubilité maximale dans les phases du système *Fe-Mn*

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale (a/o)	
			Fe	Mn
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	I	100,0	100,0
MAGO-FCC	<i>Fe_{FCC} A1</i>	I	100,0	100,0
MAGO-BCCA	<i>Fe_{BCC} A2</i>	I	100,0	10,1
MAGO-FCC	<i>Mn_{FCC} A1</i>	I	100,0	100,0
MAGO-BCCA	<i>Mn_{BCC} A2</i>	I	10,1	100,0
MAGO-CBCC	<i>Mn_{CBCC} A12</i>	+	34,6	100,0
MAGO-CUB	<i>Mn_{CUB} A13</i>	+	31,9	100,0

Tableau 3.23 : Solubilité maximale dans les phases du système *Fe-Mn*

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale (a/o)	
			Mg	Mn
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE (lacune)</i>	I	100,0	100,0
MAGO-HCP	<i>Mg_{HCP} A3</i>	I	100,0	1,0
MAGO-FCC	<i>Mn_{FCC} A1</i>	I	0,0	100,0
MAGO-BCCA	<i>Mn_{BCC} A2</i>	I	0,0	100,0
MAGO-CBCC	<i>Mn_{CBCC} A12</i>	+	0,0	100,0
MAGO-CUB	<i>Mn_{CUB} A13</i>	+	0,0	100,0

Tableau 3.24 : Solubilité maximale ternaire dans les phases du système *Al-Fe-Mg* entre 500°C et 1000°C

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale ternaire (a/o)		
			Al	Fe	Mg
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	J	100,0	9,0	100,0
MAGO-FCC	<i>Al_{FCC} A1</i>	I	-	0,0	0,0
MAGO-FCC	<i>Fe_{FCC} A1</i>	I	0,0	-	0,0
MAGO-BCCA	<i>Fe_{BCC} A2</i>	I	0,0	-	0,0
MAGO-BCCB	<i>Fe_{BCC} B2</i>	I	0,0	-	0,0
MAGO-HCP	<i>Mg_{HCP} A3</i>	I	0,0	0,0	-
MAGO-A5F4	<i>Al₅Fe₄</i>	+	-	-	0,0
MAGO-A13F	<i>Al₁₃Fe</i>	+	-	-	0,0
MAGO-ALMG	<i>AlMg-γ</i>	+	-	0,0	-
Al ₂ Fe(s)	<i>Al₂Fe</i>	+	-	-	0,0
Al ₅ Fe ₂ (s)	<i>Al₅Fe₂</i>	+	-	-	0,0
Al ₁₄₀ Mg ₈₉ (s)	<i>AlMg-β</i>	+	-	0,0	-
Al ₃₀ Mg ₂₃ (s)	<i>AlMg-ε</i>	+	-	0,0	-

Tableau 3.25 : Solubilité maximale ternaire dans les phases du système *Al-Fe-Mn* entre 500°C et 1000°C

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale ternaire (a/o)		
			Al	Fe	Mn
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	J	100,0	25,0	30,0
MAGO-FCC	<i>Al_{FCC} Al</i>	I	-	0,0	0,0
MAGO-FCC	<i>Fe_{FCC} Al</i>	I	15,0	-	100,0
MAGO-BCCA	<i>Fe_{BCC} A2</i>	I	60,0	-	95,0
MAGO-BCCB	<i>Fe_{BCC} B2</i>	I	50,0	90,0	30,0
MAGO-FCC	<i>Mn_{FCC} Al</i>	I	15,0	100,0	-
MAGO-BCCA	<i>Mn_{BCC} A2</i>	I	-	-	-
MAGO-CBCC	<i>Mn_{CBCC} A12</i>	+	-	-	-
MAGO-CUB	<i>Mn_{CUB} A13</i>	+	40,0	40,0	-
MAGO-A2FE	<i>Al₂(Fe,Mn)</i>	+	-	-	1,0
MAGO-A5F2	<i>Al₅(Fe,Mn)₂</i>	+	-	-	1,0
MAGO-A5F4	<i>Al₅Fe₄</i>	+	-	-	-
MAGO-A13F	<i>Al₁₃Fe</i>	+	-	-	1,0
MAGO-A6MN	<i>Al₆(Mn,Fe)</i>	+	-	5,0	-
MAGO-A8MN	<i>Al₈(Mn,Fe)₅</i>	+	65,0	15,0	50,0
MAGO-A11M	<i>Al₁₁(Mn,Fe)₄</i>	+	-	1,0	-
MAGO-A12M	<i>Al₁₂(Mn,Fe)</i>	+	-	-	-
Al ₄ Mn(s)	<i>Al₄Mn</i>	+	-	-	0,0

Tableau 3.26 : Solubilité maximale ternaire dans les phases du système *Al-Mg-Mn* entre 500°C et 1000°C

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale ternaire (a/o)		
			Al	Mg	Mn
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	J	100,0	100,0	20,0
MAGO-FCC	<i>Al_{FCC} Al</i>	I	-	0,0	0,0
MAGO-HCP	<i>Mg_{HCP} A3</i>	I	0,0	-	0,0
MAGO-HCP	<i>HCP A3</i>	I	60,0	5,0	75,0
MAGO-FCC	<i>Mn_{FCC} A1</i>	I	0,0	0,0	-
MAGO-BCCA	<i>Mn_{BCC} A2</i>	I	0,0	0,0	-
MAGO-CBCC	<i>Mn_{CBCC} A12</i>	+	0,0	0,0	-
MAGO-CUB	<i>Mn_{CUB} A13</i>	+	0,0	0,0	-
MAGO-ALMG	<i>AlMg-γ</i>	+	-	0,0	-
MAGO-A8MN	<i>Al₈Mn₅</i>	+	-	0,0	-
Al ₄ Mn(s)	<i>Al₄Mn</i>	+	-	0,0	-
Al ₆ Mn(s)	<i>Al₆Mn</i>	+	-	0,0	-
Al ₁₁ Mn ₄ (s)	<i>Al₁₁Mn₄</i>	+	-	0,0	-
Al ₁₂ Mn(s)	<i>Al₁₂Mn</i>	+	-	0,0	-
Al ₁₄₀ Mg ₈₉ (s)	<i>AlMg-β</i>	+	-	0,0	-
Al ₃₀ Mg ₂₃ (s)	<i>AlMg-ε</i>	+	-	0,0	-
Al ₁₈ Mg ₃ Mn ₂ (s)	<i>Al₁₈Mg₃Mn₂</i>	+	78,3	13,0	8,7

Tableau 3.27 : Solubilité maximale ternaire dans les phases du système *Fe-Mg-Mn* entre 500°C et 1000°C

Notation	Phase	Copie	Solubilité maximale ternaire (a/o)		
			Fe	Mg	Mn
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	J	0	100,0	3,0
MAGO-FCC	<i>Fe_{FCC} A1</i>	I	-	0,0	0,0
MAGO-BCCA	<i>Fe_{BCC} A2</i>	I	-	0,0	0,0
MAGO-HCP	<i>Mg_{HCP} A3</i>	I	0,0	-	0,0
MAGO-FCC	<i>Mn_{FCC} A1</i>	I	0,0	0,0	-
MAGO-BCCA	<i>Mn_{BCC} A2</i>	I	0,0	0,0	-
MAGO-CBCC	<i>Mn_{CBCC} A12</i>	+	0,0	0,0	-
MAGO-CUB	<i>Mn_{CUB} A13</i>	+	0,0	0,0	-

Tableau 3.28 : Choix des phases du système quaternaire *Al-Fe-Mg-Mn*

Notation	Phase	Copie
MAGO-LIQU	<i>LIQUIDE</i>	J
MAGO-FCC	<i>Al_{FCC} Al</i>	I
MAGO-FCC	<i>Fe_{FCC} Al</i>	I
MAGO-BCCA	<i>Fe_{BCC} A2</i>	I
MAGO-BCCB	<i>Fe_{BCC} B2</i>	I
MAGO-HCP	<i>Mg_{HCP} A3</i>	I
MAGO-HCP	<i>HCP A3</i>	I
MAGO-FCC	<i>Mn_{FCC} Al</i>	I
MAGO-BCCA	<i>Mn_{BCC} A2</i>	I
MAGO-CBCC	<i>Mn_{CBCC} A12</i>	+
MAGO-CUB	<i>Mn_{CUB} A13</i>	+
MAGO-A2FE	<i>Al₂(Fe, Mn)</i>	+
MAGO-A5F2	<i>Al₅(Fe, Mn)₂</i>	+
MAGO-ALMG	<i>AlMg-γ</i>	+
MAGO-A6MN	<i>Al₆(Mn, Fe)</i>	+
MAGO-A8MN	<i>Al₈(Mn, Fe)₅</i>	+
MAGO-A11M	<i>Al₁₁(Mn, Fe)₄</i>	+
MAGO-A12M	<i>Al₁₂(Mn, Fe)</i>	+
Al ₄ Mn(s)	<i>Al₄Mn</i>	+
Al ₁₄₀ Mg ₈₉ (s)	<i>AlMg-β</i>	+
Al ₃₀ Mg ₂₃ (s)	<i>AlMg-ϵ</i>	+
Al ₁₈ Mg ₃ Mn ₂ (s)	<i>Al₁₈Mg₃Mn₂</i>	+

La solubilité du béryllium (*Be*) dans les phases des systèmes multicomposantes n'est pas évaluée dans le cadre du projet de maîtrise. Des calculs préliminaires non-optimisés peuvent être effectués en faisant le choix approprié des phases pour ces systèmes (voir le tableau 3.29).

Tableau 3.29 : Choix de phases pour les systèmes avec le béryllium (*Be*)

Notation	Al-Be-Fe	Al-Be-Mg	Al-Be-Mn	Be-Fe-Mg	Be-Fe-Mn	Be-Mg-Mn	Al-Be-Fe-Mg	Al-Be-Fe-Mn	Al-Be-Mg-Mn	Be-Fe-Mg-Mn	Al-Be-Fe-Mg-Mn
MAGO-LIQU	J	J	J	J	J	J	J	J	J	J	J
MAGO-FCC	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
MAGO-BCCA	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
MAGO-BCCB	I						I	I			I
MAGO-HCP	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
MAGO-CBCC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
MAGO-CUB	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
MAGO-A2FE							+	+			+
MAGO-A5F2							+	+			+
MAGO-A5F4	+						+	+			+
MAGO-A13F	+						+	+			+
MAGO-ALMG		+					+		+		+
MAGO-A6MN								+	+		+
MAGO-A8MN								+	+		+
MAGO-A11M								+	+		+
MAGO-A12M								+	+		+
MAGO-LAVE	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Al ₂ Fe(s)	+										
Al ₅ Fe ₂ (s)	+										
Al ₁₄₀ Mg ₈₉ (s)		+					+		+		+
Al ₃₀ Mg ₂₃ (s)		+					+		+		+
Al ₄ Mn(s)			+					+	+		+
Al ₆ Mn(s)			+								
Al ₁₁ Mn ₄ (s)			+								
Al ₁₂ Mn(s)			+								
Al ₁₈ Mg ₃ Mn ₂ (s)									+		+
Be ₅ Fe(s)	+			+	+		+	+		+	+
Be ₁₂ Fe(s)	+			+	+		+	+		+	+
Be ₁₃ Mg(s)		+		+		+	+		+	+	+
Be ₈ Mn(s)			+		+	+		+	+	+	+
Be ₁₂ Mn(s)			+		+	+		+	+	+	+

Il est à noter que l'optimisation de certains systèmes n'est pas effectuée pour toute la gamme de composition et de température. Le tableau 3.30 indique les limites de composition et de température pour chacun des sous-systèmes *Mg-Al-Mn-Be-Fe*. Donc, pour faire un calcul thermodynamique à l'aide de la banque de données sur le magnésium d'équilibre, il est important de vérifier si la région d'intérêt est évaluée.

Tableau 3.30 : Limites de température et de composition pour le système *Mg-Al-Mn-Be-Fe*

Système	Limites maximales de composition (a/o)	Limites de température (°C)
Al-Be	aucune	200-1500
Al-Fe	aucune	200-2000
Al-Mg	aucune	200-1000
Al-Mn	aucune	200-1500
Be-Fe	aucune	200-2000
Be-Mg	aucune	200-1000
Be-Mn	aucune	200-1500
Fe-Mg	aucune	200-2000
Fe-Mn	aucune	200-2000
Mg-Mn	aucune	200-1500
Al-Be-Fe	indéterminé	Indéterminé
Al-Be-Mg	indéterminé	Indéterminé
Al-Be-Mn	indéterminé	Indéterminé
Al-Fe-Mg	Fe : 0,1 ; Al : 10,0 ; Mg : 100,0	650-800
Al-Fe-Mn	aucune	500-1000
Al-Mg-Mn	Al : 10,0 ; Mg : 100,0 ; Mn : 2,0	650-800
Be-Fe-Mg	indéterminé	Indéterminé
Be-Fe-Mn	indéterminé	Indéterminé
Be-Mg-Mn	indéterminé	Indéterminé
Fe-Mg-Mn	Fe : 0,1 ; Mg : 100,0 ; Mn : 5,0	650-800
Al-Be-Fe-Mg	indéterminé	Indéterminé
Al-Be-Fe-Mn	indéterminé	Indéterminé
Al-Be-Mg-Mn	indéterminé	Indéterminé
Al-Fe-Mg-Mn	Al : 7,0 ; Fe : 0,05 ; Mg : 100,0 ; Mn : 1,5	650-800
Be-Fe-Mg-Mn	indéterminé	Indéterminé
Al-Be-Fe-Mg-Mn	indéterminé	Indéterminé

Si un calcul thermodynamique est effectué avec les éléments aluminium (*Al*), fer (*Fe*) et magnésium (*Mg*), il est nécessaire de calculer manuellement la teneur des éléments *Al*,

Fe, *Mg* dans le liquide car une particule *AlFeMg* est introduite dans le modèle pour la solution liquide. Ainsi, pour obtenir la composition du liquide selon les éléments chimiques individuels lors d'un calcul dans « EQUILIB », il faut faire une conversion pour transformer le % *AlFeMg* en % Al + %Fe + %Mg. Par exemple, pour un mélange de 94g *Mg*, 6g *Al*, 0,02g Mn et 0,005g *Fe* à 720°C, le liquide formé a une composition chimique, selon le format « FACT » pour présenter les résultats, de :

100,023g de liquide	5,9966	wt.% Al
	+ 0,11311E-02	wt.% Fe
	+ 93,975	wt.% Mg
	+ 0,19995E-01	wt.% Mn
	+ 0,74194E-02	wt.% <i>AlFeMg</i>

Ce qui donne :

100,023g de liquide	5.9985	wt.% Al
	+ 0.500E-02	wt.% Fe
	+ 93.97651	wt.% Mg
	+ 0.19995E-01	wt.% Mn

Une autre technique consiste à utiliser le format « CHEMSAGE » pour présenter les résultats.

La prochaine section présente des exemples d'applications pour comprendre l'utilisation de la banque de données des propriétés thermodynamique du système *Mg-A-Mn-Be-Fe*.

CHAPITRE 4 : APPLICATIONS

L'utilisation du logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL] et de la banque de donnée de la région riche en magnésium permet de faire des calculs d'équilibre de phase dans les alliages *Mg-Al-Mn-Be-Fe* afin de simuler les conditions des procédés de mise en alliage et d'affinage du magnésium. De nouvelles procédures industrielles peuvent être élaborer à partir des données obtenues afin de trouver des méthodes optimales pour une fonderie de magnésium.

4.1 Simulation des conditions du procédé de fonderie

Pour simuler les conditions d'un procédé de mise en alliage et d'affinage d'une fonderie de magnésium, il faut parfois ajouter dans les calculs d'équilibres thermodynamiques d'autres phases comme par exemple les gaz de protection, les sels d'affinage et les oxydes. Ces autres phases font parties de la banque de données développer au CRCT et qui sont incluses dans le logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL]. Elles peuvent être utilisées avec la banque de données du système *Mg-Al-Mn-Be-Fe* et elles permettent de vérifier l'influence de différents paramètres sur la chimie des alliages de magnésium. Différents exemples sont présentés dans les prochaines sections.

4.1.1 Étapes de mise en alliage

La première simulation est la mise en alliage du magnésium/aluminium/manganèse dont les compositions sont présentées au tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Composition chimique (% poids) des alliages magnésium/aluminium/manganèse selon la norme ASTM B93/B93M

Alliage	Aluminium (% poids)	Manganèse (% poids)	Zinc (% poids)	Silicium (% poids)	Cuivre (% poids)	Nickel (% poids)	Fer (% poids)
AM50A	4,5-5,3	0,28-0,5	0,20 max	0,05 max	0,008 max	0,001 max	0,004 max
AM60A	5,6-6,4	0,15-0,50	0,20 max	0,20 max	0,25 max	0,01 max	---
AM60B	5,6-6,4	0,26-0,50	0,20 max	0,05 max	0,008 max	0,001 max	0,004 max

Lorsque le magnésium électrolytique liquide arrive à la fonderie à environ 700°C, il est saturé en fer. Pour produire les alliages de type AM, différents éléments d'alliages sont ajoutés au magnésium : aluminium liquide, briquettes aluminium/manganèse et maître alliage de béryllium/aluminium.

Une diminution de température du magnésium électrolytique entraîne une baisse de la concentration de fer en solution. La phase solide en équilibre avec le magnésium liquide saturé est le Fe_{BCC_A2} . Le tableau 4.2 et la figure 4.1 calculés à partir de la banque de données du magnésium, donnent le niveau de saturation du fer dans le magnésium électrolytique.

Tableau 4.2 : Saturation de fer dans le magnésium électrolytique

Température	Teneur en fer (ppm poids Fe)
700°C	311 ppm Fe
680°C	252 ppm Fe
670 °C	226 ppm Fe

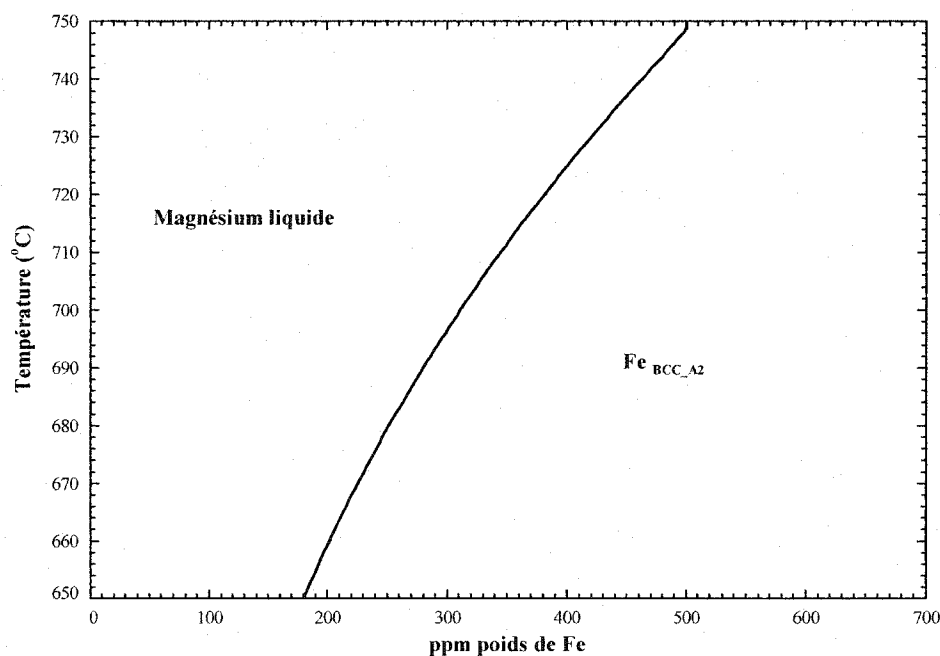


Figure 4.1 : Teneur en fer dans le magnésium liquide en fonction de la température

En résumé, la concentration en fer initiale dans le magnésium est influencée par la température du métal liquide. Par exemple, en prenant 100g de magnésium saturé en fer à 700°C (311 ppm) et en diminuant la température à 680°C (252 ppm), 0,006g de Fe_{BCC_A2} va précipiter.

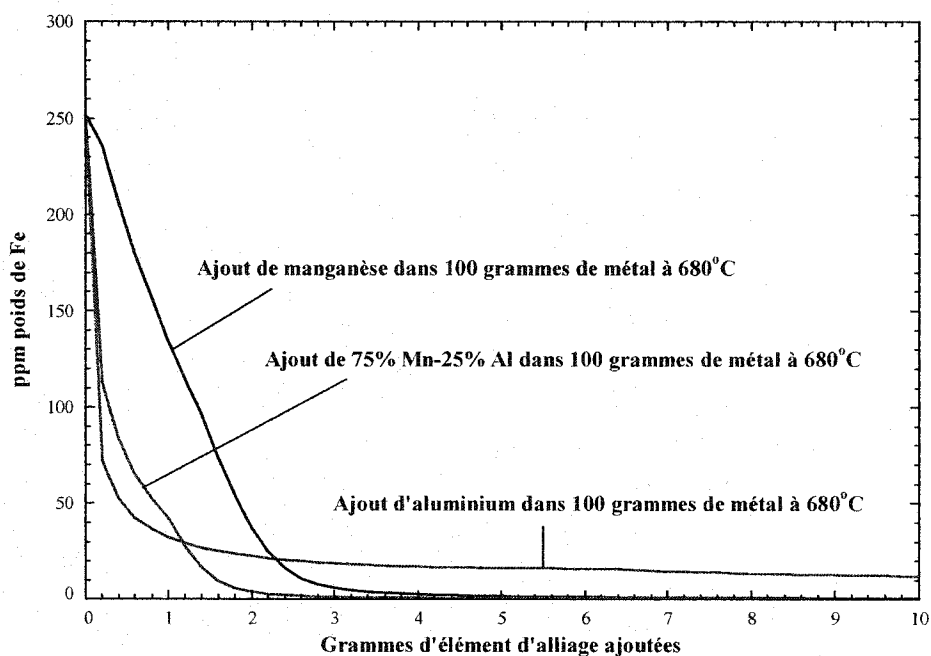


Figure 4.2 : Influence des éléments d'alliage sur la concentration en fer du magnésium électrolytique à 680°C

Dans le cas des alliages de magnésium, la concentration maximale de fer est de 40 ppm poids Fe. Donc, pour enlever le fer, la méthode utilisée est d'ajouter des éléments d'alliage dans le magnésium liquide saturé en fer. Un exemple est illustré à la figure 4.2. Dans un alliage de 100g de magnésium liquide saturé en fer à 680°C, de 0 à 10 grammes d'éléments d'alliage sont ajoutées. L'aluminium a une très forte influence sur le fer lors des premiers grammes d'ajout mais la concentration atteint un plateau après 4 grammes d'ajout pour atteindre environ 20 ppm de fer. Quant aux briquettes 75% Mn-25% Al et au manganèse pur, ils permettent d'éliminer totalement le fer. Il est à noter que la cinétique de réaction n'est pas évaluée dans ces calculs. Ces courbes sont calculées à partir des

valeurs de la banque de données du projet de maîtrise sur l'optimisation de phases de magnésium. Le fer précipite sous de particule $AlMnFe$.

Voici d'autres exemples de calcul qui peuvent être effectués avec la banque de données sur le magnésium et le logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL]. Si cinq (5) grammes d'aluminium préchauffés à 150°C sont ajoutés à 100g de magnésium électrolytique liquide saturé en fer à 700°C, la température finale mélange est de 681°C si on ne fournit pas d'énergie au système. Donc, il faut inclure que $\Delta H = 0J$ pour le système global dans le calcul d'équilibre.

De la même façon, si 5 grammes d'aluminium préchauffés à 150°C sont ajoutés à 100g de magnésium électrolytique liquide saturé en fer à 700°C mais que la température finale est maintenue à 700°C, l'apport d'énergétique au système est $\Delta H = 2\,829J$. La composition finale de la phase du métal liquide, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteinte, est présentée au tableau 4.3. Une phase riche en fer et aluminium de type BCC_B2 (cubique centrée ordonnée) précipite. Sur 105g de métal initial, 0,028g de solide précipite, ce qui représente 0,027 % du métal.

Tableau 4.3 : Composition chimique finale du métal liquide à 700°C pour un ajout de 5g d'aluminium

% poids Al	% poids Fe	% poids Mg
4,755	0,012	95,233

Un autre exemple est l'ajout de 6 grammes d'aluminium préchauffées à 150°C dans 100g de magnésium électrolytique liquide saturé en fer à 700°C. Une précipitation de 0,028g de BCC_B2 riche en fer et en aluminium se produit ce qui représente 0,026 % du métal. Donc, en ajoutant un (1) gramme d'aluminium de plus que dans l'exemple précédent, la même quantité de métal précipite. L'explication est illustrée par la courbe d'« ajout d'aluminium dans 100 g de magnésium électrolytique à 680°C » à la figure 4.2. La

quantité de solide précipitée est toujours la même lorsque le plateau est atteint. La composition finale du métal liquide est présentée au tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Composition chimique finale du mélange à 700°C pour un ajout de 6g d'aluminium

% poids Al	% poids Fe	% poids Mg
5,653	0,012	94,335

Si de 0 à 1 gramme de briquettes 75%Mn-25%Al préchauffées à 150°C sont ajoutées à 100g d'un alliage de magnésium à 700°C dont la composition est celle du tableau 4.4, la concentration du manganèse dans le métal augmente pendant que celle du fer diminue comme présenté à la figure 4.3. Les phases solides qui précipitent sont *BCC_B2* pour les premiers ajouts, suivi de *Al₈Mn₅* et de *CUB_13* qui est une phase riche en manganèse, pour des ajouts plus importants. Ces phases *Al-Mn-Fe* sont observées dans le métal allié à la fonderie.

Donc, d'après les calculs théoriques fait avec la banque de données sur la magnésium, en ajoutant 0,65g de briquette, le niveau de fer atteint des teneurs de 0,004 % poids Fe et la concentration de manganèse est de 0,454% poids Mn (voir le tableau 4.5)

Tableau 4.5 : Composition chimique finale d'un alliage de magnésium à 700°C après l'ajout de 0,65g de briquettes 75%Mn-25%Al

% poids Al	% poids Fe	% poids Mn	% poids Mg
5,764	0,004	0,454	93,778

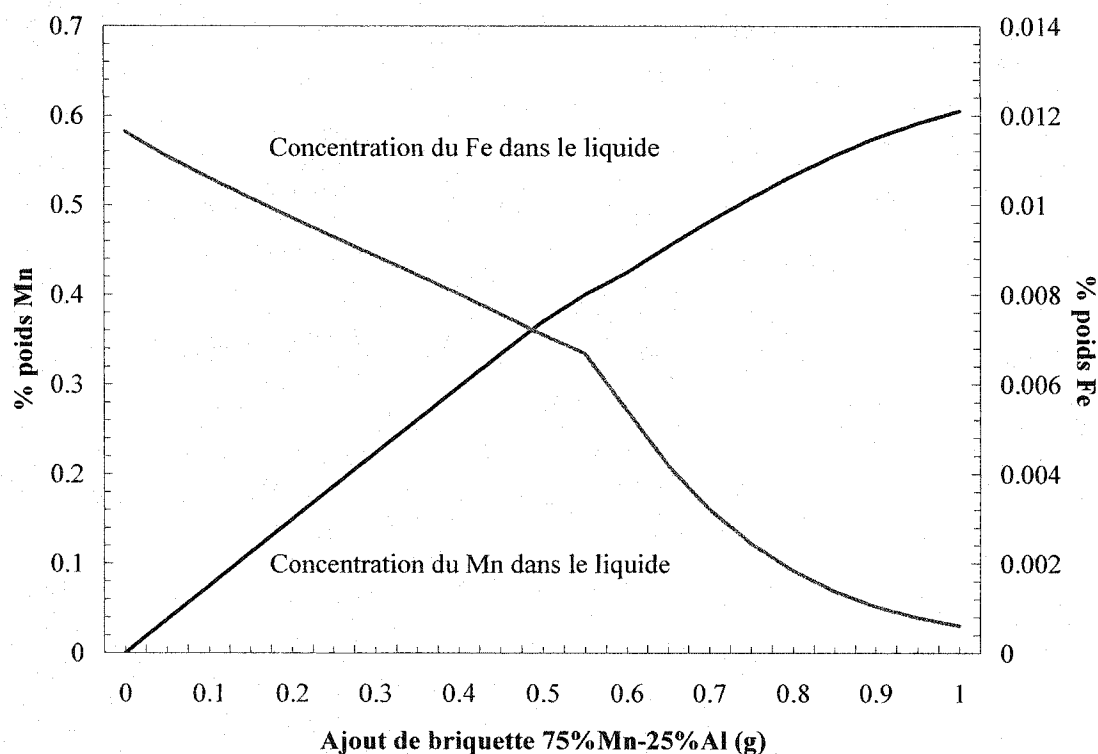
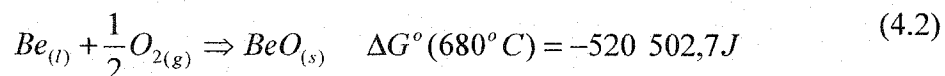
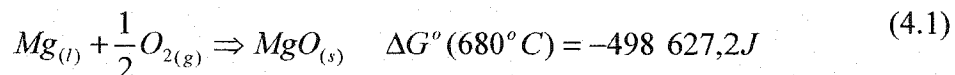


Figure 4.3 : Variation de la concentration du manganèse et du fer dans le métal liquide *Mg-Al-Fe* à 700°C en fonction de l'ajout de briquettes 75%Mn-25%Al

4.1.2 Formation des oxydes

Le magnésium est un matériau très réactif qui s'oxyde préférentiellement à la majorité des éléments contenus dans les alliages en présence d'oxygène. Pour éviter la formation de l'oxydation du magnésium dans les fours de mise en alliage et d'affinage, des gaz de protection comme l'argon et un mélange 96-98% volume CO_2 /2-4% volume SF_6 sont utilisés pour former une couche protectrice à la surface du magnésium liquide afin de diminuer la pression partielle de l'oxygène. De plus, une certaine quantité de béryllium est ajoutée aux alliages de magnésium car la réaction d'oxydation du béryllium à une énergie de Gibbs plus négative que celle du magnésium ce qui fait que le béryllium s'oxyde préférentiellement au magnésium en présence d'oxygène (voir les équations 4.1 et 4.2).



La figure 4.4 illustre les phases stables en présence d'oxygène pour un mélange de magnésium contenant 6 % poids Al à 680°C en supposant qu'il n'y a aucune solubilité entre les oxydes BeO et MgO. Par exemple, pour une concentration de 20 ppm poids Be dans l'alliage magnésium liquide et une pression d'oxygène ($\log(P_{O_2})$) de $-37,75$ la phase stable en équilibre avec le liquide est l'oxyde de béryllium BeO. Tout l'oxygène présent se transforme en oxyde de béryllium. Si la pression d'oxygène augmente, l'oxyde de magnésium devient stable.

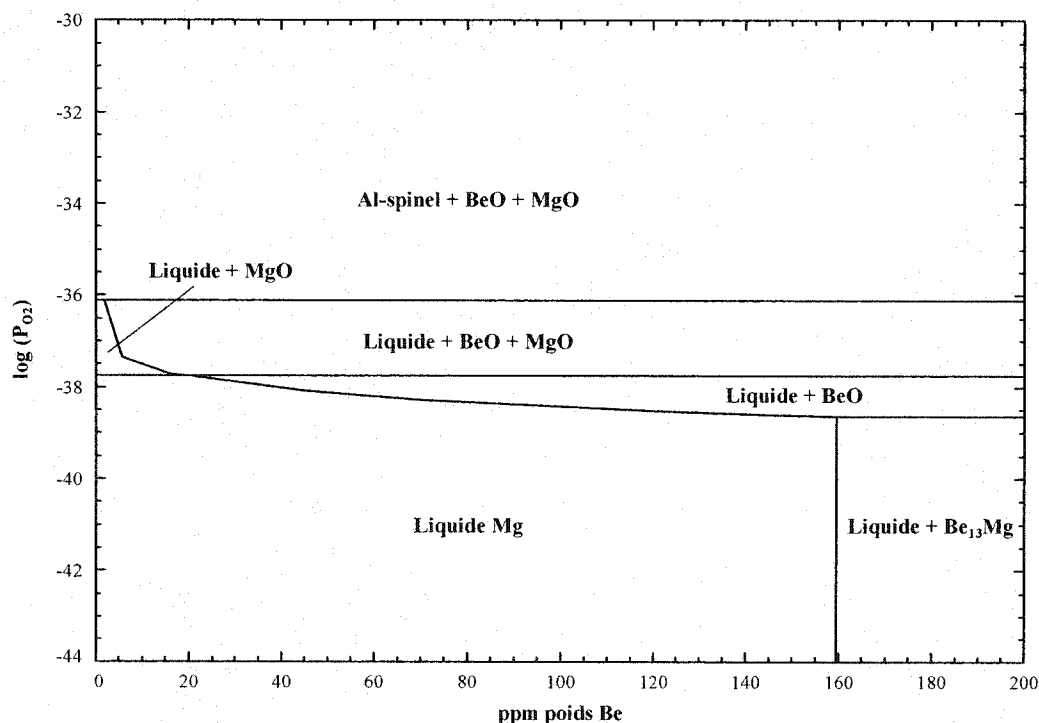


Figure 4.4 : Phases stables d'un mélange de Mg-6% poids Al en fonction de la pression partielle d'oxygène et des ajouts en béryllium à 680°C

CONCLUSIONS

La banque de données des phases de magnésium « MAGO » est développée dans le cadre d'un projet de maîtrise au CRCT de l'École Polytechnique de Montréal en collaboration avec le Centre de technologie Noranda pour permettre à l'entreprise Métallurgie Magnola Inc. de développer une expertise dans le domaine des alliages de magnésium et une meilleure compréhension des phénomènes chimiques qui se passent lors de la mise en alliages et de l'affinage du métal. Ce document est une synthèse des étapes qui ont permis d'obtenir les paramètres de la banque de données thermodynamiques pour le système complexe **Mg-Al-Mn-Fe-Be**.

La banque de données « MAGO » est divisée en deux parties :

- Les éléments purs (*Al*, *Be*, *Fe*, *Mg*, *Mn*) et les composés stœchiométriques (Al_2Fe , Al_5Fe_2 , $Al_{30}Mg_{23}$, $Al_{140}Mg_{89}$, $Al_{18}Mg_3Mn_2$, Al_4Mn , Al_6Mn , $Al_{11}Mn_4$, $Al_{12}Mn$, Be_5Fe , $Be_{12}Fe$, $Be_{13}Mg$, Be_8Mn et $Be_{12}Mn$) ;
- La solution liquide (*LIQUIDE*), les solutions solides (*FCC_A2*, *BCC_A2*, *BCC_B2*, *HCP_A3*, *CBC_A12*, *CUB_A13*) et les solutions intermédiaires ($Al_2(Fe,Mn)$, $Al_5(Fe,Mn)_2$, Al_5Fe_4 , $Al_{13}Fe_4$, *AlMg_Gamma*, Al_8Mn_5 , $Al_6(Mn,Fe)$, $Al_{11}(Mn,Fe)_4$, $Al_{12}(Mn,Fe)$ et $Be_2(Fe,Mn)$).

L'énergie de Gibbs de chacune des phases solides et liquides du système **Mg-Al-Mn-Fe-Be** est décrite par une équation mathématique. Pour les solutions solides et les solutions intermédiaires, les modèles thermodynamiques utilisés pour décrire l'énergie de Gibbs sont des modèles de sous-réseaux basés sur «*The Compound Energy Formalism*» ([81SUN], [92BAR], [HILLERT]). Pour les composés stœchiométriques et les éléments purs, l'énergie de Gibbs est décrite par une équation polynomiale. À partir de ces équations, il est possible de reproduire les diagrammes de phases et de calculer les propriétés thermodynamiques des sous-systèmes.

Les équations polynomiales d'énergie de Gibbs des éléments purs à différentes températures sont tirées de la banque de données SGTE pour les métaux [91DIN] qui fait partie des banques de données disponibles avec le logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL]. Dans le cadre de la maîtrise, des équations d'énergie sont ajoutées à la banque de données pour certains états métastables du béryllium afin décrire l'interaction du béryllium avec les phases de manganèse :

♣ Be_{CBCC_A12} ;

♣ Be_{CUB_A13} .

Pour les systèmes binaires *sans* béryllium : *Al-Fe*, *Al-Mg*, *Al-Mn*, *Fe-Mg*, *Fe-Mn* et *Mg-Mn*, les paramètres d'optimisation des composés stœchiométriques, des composés intermédiaires, des solutions solides, du liquide et de certaines phases métastables qui décrivent l'interaction des deux éléments dans un système multicomposantes sont tirés du volume 2 de la banque de données des métaux légers COST 507 [COST]. Les systèmes binaires sont réévalués pour s'assurer que toutes les équations d'énergie des phases stables des systèmes reproduisent les diagrammes de phases et les propriétés thermodynamiques. Dans cette évaluation, toutes les équations d'énergie phases de la banque de données, stables et métastables pour un système donné, sont utilisées lors des calculs pour s'assurer que seuls les phases stables du système apparaissent. Certains ajustements qui ont été fait sont :

- ♣ Système *Al-Fe* : Les paramètres de la phase CUB_A13 qui décrit l'interaction de l'aluminium (*Al*) et du fer (*Fe*) dans le manganèse (*Mn*) sont modifiés pour déstabiliser la phase qui apparaissait à haute température dans le système binaire *Al-Fe*.
- ♣ Système *Fe-Mg* : Des paramètres des phases $CBCC_A12$ et CUB_A13 qui décrit l'interaction du fer (*Fe*) et du magnésium (*Mg*) dans le manganèse (*Mn*) sont ajoutés pour déstabiliser les dans le système binaire *Fe-Mg*.

Les paramètres d'interaction des systèmes multicomposantes *sans* béryllium *Al-Fe-Mg*, *Al-Fe-Mn*, *Al-Mg-Mn*, *Fe-Mg-Mn* et *Al-Fe-Mg-Mn* sont ajoutés à la banque de données de la région riche en magnésium. Pour le système *Al-Fe-Mn*, les paramètres sont tirés de la thèse de Jansson [97JAN] et pour le système *Al-Mg-Mn*, l'énergie de formation du composé $Al_{18}Mg_3Mn_2$ est tiré du volume 2 de la banque de données des métaux légers COST 507 [COST]. Aucun paramètre ternaire et quaternaire n'est ajouté pour les systèmes *Fe-Mg-Mn* et *Al-Fe-Mg-Mn*. Le seul système ayant subi des modifications est :

- ♣ Système *Al-Fe-Mg* : L'ajout d'un paramètre ternaire n'ayant pas d'influence dans la région riche en magnésium, une équation d'énergie pour une particule *AlFeMg* est ajoutée à la banque de données pour stabiliser la phase liquide et reproduire les données expérimentales. La particule fait partie des espèces du sous-réseau du liquide (*Al, Be, Fe, Mg, Mn, AlFeMg*) et elle influence l'entropie du liquide contrairement aux paramètres ternaires qui influence l'enthalpie.

Pour les systèmes binaires *avec* béryllium : *Al-Be*, *Be-Fe*, *Be-Mg* et *Be-Mn*, les paramètres d'interaction sont optimisés dans le cadre de la maîtrise. Dans le cas des systèmes *Be-Mg* et *Be-Mn* très peu d'informations sur les équilibres de phases et les propriétés thermodynamique étaient disponibles. Une première évaluation des propriétés de mélange du liquide pour les systèmes *Be-Fe*, *Be-Mg* et *Be-Mn* est effectuée à l'aide du logiciel ESTIMAT qui utilise la méthode d'estimation de Miedema. Les ajouts faits à la banque de données sont :

- ♣ Système *Al-Be* : Des paramètres d'interaction sont ajoutés à la banque de données pour les phases liquide et *FCC_A2* (solubilité du béryllium dans l'aluminium) pour reproduire les données expérimentales disponibles. Les valeurs d'activité du béryllium et de l'aluminium dans le liquide à 1600K sont utilisées pour optimiser la phase liquide. Aucune solubilité de l'aluminium dans les phases solide de béryllium n'est répertoriée. De plus, des paramètres très positifs sont ajoutés pour les phases de manganese *CBCC_A12* et *CUB_A13* pour qu'elles soient instables dans le binaire *Al-Be*.

- ♣ Système *Be-Fe* : En plus des solutions solides, le système *Be-Fe* contient trois phases intermédiaires : Be_2Fe , Be_5Fe et $Be_{12}Fe$. Donc, sept phases sont optimisées entre 300 et 1700°C pour reproduire les données expérimentales d'équilibres. Les paramètres d'interaction du liquide obtenue par la méthode d'estimation de Miedema sont ajustés avec les paramètres des phases solides. De plus, les propriétés magnétiques des phases Fe_{BCC_A2} et $Be_2Fe_{LAVES_C14}$ sont évaluées.
- ♣ Système *Be-Mg* : Seul les paramètres de la phase liquide et l'énergie de formation du composé stœchiométrique $Be_{13}Mg$ sont évalués pour le système *Be-Mg*. Les données expérimentales disponibles sont quatre points d'équilibre pour le liquide et la température de décomposition du composé. Aucune solubilité à l'état solide n'est évaluée.
- ♣ Système *Be-Mn* : Les paramètres d'interaction du liquide et des composés intermédiaires Be_2Mn , Be_5Mn et $Be_{12}Mn$ du système *Be-Mn* sont ajoutés à la banque de données. Très peu de données d'équilibre étaient disponibles pour reproduire le diagramme de phase et aucune solubilité à l'état solide n'est évaluée pour les éléments purs.

•
Finalement, aucun paramètre d'interaction des systèmes multicomposantes avec béryllium *Al-Be-Fe*, *Al-Be-Mg*, *Al-Be-Mn*, *Be-Fe-Mg*, *Be-Fe-Mn*, *Be-Mg-Mn*, *Al-Be-Fe-Mg*, *Al-Be-Fe-Mn*, *Al-Be-Mg-Mn*, *Be-Fe-Mg-Mn* et *Al-Be-Fe-Mg-M*, n'est ajoutés à la banque de données de la région riche en magnésium. Peu de données thermodynamiques étaient disponibles sur ces systèmes multicomposantes et aucune information concerne la région riche en magnésium. Les propriétés en excès ternaires sont évaluées avec l'équation d'extrapolation de Muggianu.

L'évaluation/optimisation des systèmes n'est pas faite pour toute la gamme de composition et de température. Dans le cas des systèmes binaires, il n'y a aucune limite de composition et la température varie entre 200°C et 2000°C. Pour les systèmes multicomposantes sans béryllium, le système *Al-Fe-Mn* évalué par [97JAN] peut être

utilisé pour toute la gamme de compositions et entre 500°C et 1000°C et tous les autres systèmes sont optimisés pour la région riche en magnésium jusqu'à 10 a/o Al, 5 a/o Mn et 0,1 a/o Fe. Dans le cas des systèmes multicomposantes *avec* béryllium, les limites de concentration et de température sont indéterminées.

La banque de données est utilisée avec le logiciel FACTSAGE 5.1 [02BAL] qui est le principal outil de travail pour l'optimisation des sous-systèmes *Mg-Al-Mn-Fe-Be*. Ce logiciel permet de faire les calculs d'équilibre de phases et permet d'obtenir les informations thermodynamiques pour le système d'intérêt. À partir de la banque de données pour les alliages de type AM, les fonderies de magnésium peuvent faire des simulations des différentes étapes de mise en alliages pour arriver à trouver une recette optimale afin d'augmenter les taux de recouvrement des éléments ajoutés et de diminuer les pertes de temps lors de la mise en alliage. De plus, de la banque de données sur les alliages de magnésium peut être combinée aux banques de données sur les sels et les oxydes développées par le CRCT de l'École Polytechnique de Montréal pour voir l'interaction des éléments chimiques entre les différents milieux.

Le projet de maîtrise sur la banque de données dans la région riche en magnésium n'est que le début du développement d'un outil de travail permettant d'améliorer les connaissances de la chimie des alliages de magnésium. Pour continuer le travail, différents projets peuvent être mis sur pied. Premièrement, les modèles de sous-réseaux basés sur « *The Compound Energy Model* » ne reproduisent pas toujours les données expérimentales dans les régions diluées des solutions métalliques lorsque l'interaction entre deux atomes est très importante comme dans le cas de l'aluminium (Al) et du fer (Fe) dans une région riche en magnésium (voir la page 67). De plus, pour certains systèmes, peu de données expérimentales sont disponibles dans le coin riche en magnésium. Il faudrait obtenir des résultats d'équilibre de phases pour avoir plus de données expérimentales et ainsi valider les courbes calculées à l'aide des paramètres optimisés. Dans le cas du béryllium, un laboratoire et des montages expérimentaux

adéquats pour protéger les chercheurs des poussières de béryllium permettrait d'obtenir les informations manquantes tant au niveau des équilibres de phases que des propriétés thermodynamiques pour de nombreux systèmes. Finalement, pour augmenter l'utilité de la banque de données des phases de magnésium, des éléments chimiques peuvent être ajoutés comme par exemple le zinc (*Zn*), le silicium (*Si*) et le strontium (*Sr*).

Références

Volumes :

- [ASM] AVEDESIAN, M.M. et BAKER, H. (1999). Magnesium and Magnesium Alloys, ASM Speciality Hanbook, Ohio, 314 p.
- [BAPE] BAPE (Bureau d'audiences publiques sur l'environnement) (1998). Projet d'usine de production de magnésium par Métallurgie Magnola inc., Asbestos, 124, Gouvernement du Québec, 254 p.
- [CAHN] CAHN, R.W. et HAASEN, P. (1996). Physical Metallurgy, 1, North-Holland, Amsterdam, 942 p.
- [COST] ANSARA, I., DINSDALE, A.T. et RAND M.H. (1998). COST 507 : Thermochemical Database for Light Metal Alloys, 2, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 396 p.
- [EMLEY] EMLEY, E.F. (1966). Principles of Magnesium Technology, Pergamon Press, Oxford, 1013 p.
- [GROSS] GROSS, W.H. (1949). The Story of Magnesium, American Society for Metal, Cleveland, 258 p.
- [HILLERT] HILLERT, M. (1998). Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Cambridge University Press, United Kingdom, 538 p.
- [HULTGREN] HULTGREN, R., DESAI P.D., HAWKINS D.T., GLEISER M. et KELLY K.K. (1973). Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Ohio, 1435 p.
- [PEARSON] PEARSON, W.B. (1972). The Crystal Chemistry and Physics of

Metals and Alloys, Wiley-Interscience, New York, 806 p.

- [ROBERT] ROBERTS, C.S. (1960). Magnesium and Its Alloys, John Wiley & Sons Inc., New York, 230 p.

Articles :

- [16OES] OESTERHELD, G. (1916). Alloys of Beryllium with Aluminum, Copper, Silver and Iron. Z. Anorg. Chem., 97 (1), 6-40.
- [26KRO] KROLL, W. (1926). Substitution of Silicon by Beryllium. Metall und Erz., 22, 613-616.
- [28ARC] ARCHER, R.S. et FINK W.L. (1928). Aluminum-Beryllium Alloys. Trans. AIME, 78, 616-643.
- [29MAS] MASING, G. et DAHL O. (1929). Beryllium Containing Aluminium Alloys. Wiss Veroeff. Siemens-Konsern, 8, 248-256.
- [29WEV] WEVER, F. et MULLER, A. (1929). The Binary Systems: Iron-Boron, Iron-Beryllium and Iron-Aluminum. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Dusseldorf, 11, 193-223.
- [30HAA] HAAS, M. et UNO, D. (1930). Contribution to the Hardening Phenomenon in Beryllium-Aluminum and Magnesium-Aluminum Alloys. Z. Metallkd., 22, 277-279.
- [31YEN] YENSEN, T.D. et ZIEGLER, N.A. (1931). Magnetic Properties Versus Allotropic Transformations of Iron Alloys. Trans. AIME, 95, 313-317.
- [31SCH2] SCHMID, E. et SIEBEL, G. (1931). Determination of Solid Solubility of Mn in Mg by X-Ray Analysis. Metallwirtschaft, 10 (49), 23-925.
- [35MIS] MISH, L. (1935). Structure of Intermetallic Compounds of Beryllium with Copper, Nickel and Iron. Z. Phys. Chem. B, 29, 42-58.
- [36MIS] MISCH, L. (1936). Crystal Structures of Some Beryllium Alloys. Metallwirtschaft, 15 (6), 163-166.
- [37MAK] MAKAROV, E.S. et TARSCHISCH, L. (1937). X-Ray Studies of the Al-

- Be Phase Diagram. Zh. Fiz. Khim., 9 (3), 350-358.
- [37PER] PERESLEGIN, V.A. (1937). Alloys of Magnesium with Beryllium. Trudy Tsentr. Gosudart. Nauch., Issledovate Inst. USSR, 162-173.
- [38IMA] IMAKI, A. (1938). On the Equilibrium Diagram of Mg-Al-Mn Alloy System. Trans. Min. Met. Alumi. Assoc., 9, 665-668.
- [40LOS] LOSANA, L. (1940). The Beryllium-Aluminum System. Alluminio, 9, 8-13.
- [40MIK] MIKHEEVA, V.I. (1940). The Solubility of Beryllium in Aluminum. Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk., 5, 775-782.
- [41FAH] FAHRENHORST, E. et BULIAN, W. (1941). Solubility of Iron in Pure Magnesium and Magnesium-Manganese Alloys. Z. Metallkunde, 33, 31-34.
- [43GRO] GROGAN, J.D. et HAUGHTON, J.L. (1943). Alloys of Magnesium. Part XIV.-The Constitution of the Magnesium Rich Alloys of Magnesium and Manganese. J. Inst. Met., 69, 241-248.
- [44BEE] BEERWALD, A. (1944). On the Solubility of Iron and Manganese in Magnesium and Magnesium-Aluminum Alloys. Metallwissenschaft, Metalltechnik, 23, 404-407.
- [45TIN] TINER, N. (1945). The Solubility of Manganese in Liquid Magnesium. Trans. Met. Soc. AIME, 161, 351-359.
- [46BUC] BUCKLE, H. (1946). Solubility Determination by Micro-Hardness Examination. Z. Metallkunde, 37, 43-47.
- [48GOR] GORDON, P. (1948). Manhatttan Project, données non-publiées montrées par [48TEI].
- [48MIT] MITCHELL, D.W. (1948). Solubility of Iron in Liquid Magnesium. Trans. AIME, 175, 570-578.
- [48SIE] SIEBEL, G. (1948). On the Solubility of Iron, Manganese and Zirconium in Magnesium and Magnesium Alloys. Z. Metallkd., 39, 22-27.
- [48TEI] TEITEL, R.J. (1948). The Beryllium-Iron System. U.S. At. Energy

- Comm., Publ. AECD-2251.
- [50BUC] BUCKLE, H. et DESCAMPS, J. (1950). Micro-Hardness Study of Diffusion of Beryllium in Very Pure Aluminum. C.R. Acad. Sci., 230, 752-754.
- [50KAU] KAUFMANN, A.R., GORDON, P. et LILLIE, D.W. (1950). The Metallurgy of Beryllium. Trans. AMS, 42, 785-844.
- [50SCH] SCHNEIDER, A. et STOBBE-SCHOLDER H. (1950). The Structure and Technical Preparation of Corrosion-Resistant Magnesium-Manganese Alloys. Metall., 4 (9-10), 178-183.
- [51MEY] MEYER, A.J.P. et TAGLANG, P. (1951) Ferromagnetism of the Alloy FeBe₂. Compt. Rend., 232, 1545-1546.
- [55BAK] BAKER T.W et WILLIAMS, J. (1955). The Intermetallic Compounds MgBe₁₃ and CaBe₁₃. Acta Crystallographica, 8 (8), 519.
- [55WIL] WILLIAMS, J. et JONES, I. (1955). Brevet Anglais #788239.
- [57BAT] VON BATCHELDER, F.W. et RAEUCHLE, R.F. (1957). The Structure of a New Series of MBe₁₂ Compounds. Acta Crystallographica, 10, 648-649.
- [57CHE] CHERKASHIN, Y.Y., GLADYSHEVSKIY, Y.I. et KRIPYAKEVICH, P.I. (1957). Compounds of the Transition Metals with Beryllium, Silicon, Germanium and Tin. Dop. Lvivsk. Derzh. Univ., 7 (3), 180-183.
- [57MIR] MIRGASLAVSKAYA, M.S., MATKOVA, L.N., KOMOVA, E.M. (1957). The Mg-Al-Mn System. Tr. Inst. Met. A.A. Baikova, 2, 139-148.
- [57PET] PETROV, D.A., MIRGALOVSKAYA M.S., STRELNIKOVA I.A. et KOMOVA E.M. (1957). The Constitution Diagram for the Magnesium-Manganese System. Trans. Inst. Met. A. A. Baikova, Akad. Nauk SSSR, 1, 142-143.
- [58CHE] CHERKASHIN, Y.Y., GLADYSHEVSKIY, Y.I., KRIPYAKEVICH, P.I. et KUZ'MA Y.B. (1958). X-Ray Structural Analysis of Certain Systems of Transition Metals. Journal of Inorganic Chemistry, 3 (3), 135-141.

- [58CHU] CHUKHOV, M.V. (1958). On the Solubility of Mn in Liquid Mg. Legkie Splaavy, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. A.A. Baikova, 1, 302-305
- [58ELL] ELLIOTT, R.O, CRAMER, E.M., et ELLINGER, F.H. (1958). The Preparation and Identification of MgBe_{13} . U.S. Atomic Energy Commission Rep., LA 2184, 1-10.
- [58SIN] SINELNIKIV, K.D., IVANOV, V.E. et ZELENSKY, V.F. (1958). Magnesium-Beryllium Alloys as Materials for Nuclear Reactor. Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 5, 234-240.
- [59GEL] GELLES S.H., OGILVIE, R.E., et KAUFMANN, A.R. (1959). The Solid Solubilities of Iron and Nickel in Beryllium. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 215, 695-702.
- [61JON] JONES, J.W.S. and WILLIAMS, J. (1961). The Preparation of Beryllium-Magnesium Alloys by Powder-Metallurgical Methods. Powder Metallurgy, 8, 37-41.
- [61OHT] OHTA, K. et KOBAYASHI, Y. (1961). Magnetic Properties of the Iron-Beryllium Compounds with the Hexagonal Structure. Kobayashi Rigaku Kenkyusho Hokoku, 11 (3), 61-64.
- [62BAK] BAKER, T.W. (1962). Interatomic Distances in the Intermetallic Compounds Mg Be_{13} and CaBe_{13} . Acta Crystallographica, 15, 175-179.
- [62DON] DONZE, G., LE HAZIF, R., MAURICE, F., DUTILLOY, D. et ADDA, Y. (1962). Diffusion et solubilité du fer dans le béryllium. C.R. hebd. Seanc. Acad. Sci., 2328-2330.
- [62VOL] VOL, A.Y. (1962). Structure and Properties of Binary Metallic Systems, 1 et 2, Fizmatgiz., Moscow.

- [63GEL] GELLES, H.S., PICKETT, J.J., LEVINE, E.D. et NOWAK, W.B. (1963). The Stability of the High Temperature Phase in Beryllium and Beryllium Alloys. The Metallurgy of Beryllium, Institute of Metals, London, 588-600.
- [63HEU] HEUBNER, U. (1963). Segregation and Age-Hardening of Iron-Beryllium Alloys. Archiv fur das Eisenhüttenwesen, 34, 547-554.
- [63YUE] YUE, A.S. (1963). The Magnesium-Iron Eutectic and the Maximum Solid Solubility of Iron in Magnesium, J. Inst. Met., 91, 166-168.
- [63MOO] MOORE, A., MORROW, F., SCOTT, V.D. et CHEER, D.A. (1963). Precipitation-Ageing and Improved Mechanical Properties in Commercially Pure Beryllium and Beryllium Alloys. The Metallurgy of Beryllium, Institute of Metal, 113-136.
- [64DRI] DRITS, M.E., SVIDERSKAYA Z.A. et ROKHLIN L.L. (1964). Solid Solubility of Mn in Mg. Izv. Nauka, Moscow, 272-278.
- [65HAM] HAMMOND, M.L., DAVINROY, A.T. et JACOBSON, M.I. (1965). Beryllium-Rich End of Five Binary System. Tech. Rept., AFML-TR-65-223 (AD 468484), 1-77.
- [66BUR] BURYLEV, B.P. (1966). Phase Equilibria in the Iron-Magnesium System. Liteinoe Proizvod., 10, 27-28.
- [66DAG] DAGUET, J., DESRE, P., POTARD, C. et SCHAUB, B. (1966). Évaluation par méthode de partage de l'activité du fer à faible concentration dans le béryllium liquide à 1645K. Conférence internationale sur la métallurgie du béryllium, Grenoble 1965, 19-20.
- [66NAG] NAGORSKAYA, N.D., GOL'DENBERG A.E., NOVOSELOVA A.V., BORISOVA A.P., FRIDLYANDER I.N., et YATSENKO K.P., (1966). Phase Diagram of Part of the Al-Be-Mg System. Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, 5, 137-147.
- [66NIS] NISHI, S. (1966). Study on Binary Diagram of Al-Be Alloy. Light Metals Jpn., 16, 5-8.

- [67KLE] KLEMM, W. et KUNZE, D. (1967). Systems of Alkali and Alkaline Earth Metals. Symposium on Alkali Metals, London, 3-22.
- [67POT] POTARD, C., BIENVENU G. et SCHAUD B. (1967). Distribution des impuretés fer, cuivre, molybdène entre les phases solide et liquide dans les alliages aluminium-béryllium. Thermodynamics of Nuclear Materials, Proc. IAEA Conf., Vienna, 809-825.
- [68JAC] JACOBSON, M.I. et HAMMOND M.L. (1968). The Solid Solubilities of Silver, Aluminum, Chromium, Copper, and Iron in Zone-Refined Beryllium. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242, 1385-1391.
- [69HER] HERR, A., KUENTSLER, R., et MEYER, A.J.P. (1969). Magnetization and Specific Heat of Fe-Be Alloys. Journal of Applied Physics, 40 (3), 1375-1376.
- [69SCH] SCHAUD, B., POTARD C. et DESRE P. (1969). Thermodynamic Study of the Be-Al System. Proc. 1st Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw, 1011-1013.
- [68WOL] WOLCOTT, N.M. et FALGE, Jr.R.L. (1968) Ferromagnetism of CrBe_{12} . Physical Review, 171 (2), 591-595.
- [71LAS] LASHKO, N.F., MOROZOVA, G.I., MUKHINA, I.Y. et TIMONOVA, M.A. (1971). Phases Containing Manganese and Iron in Commercial Magnesium Alloys. Izvestia Akademii Nauk SSSR Metall, 4, 138-141.
- [71SER] SEREBRYAKOV, G.A., LEBEDEV V.A., NICHKOV I.F., RASPOPIN S.P. et NOVIKOV E.A. (1971). Thermodynamics of the Interaction Between Beryllium and Aluminum. Russian Journal of Physical Chemistry, 45 (8), 1186-1187.
- [75KO] KO, M. et NISHIZAWA, T. (1975). Effect of Magnetism on the Solubility of Beryllium in Alpha Iron. Trans. Jpn. Inst. Met., 16 (6), 369-371.
- [76MYE] MYERS, S.M. et SMUGERESKY, J.E. (1976). Phase Equilibria and Diffusion in the Be-Al-Fe Systems Using High-Energy Ion Beams, Metall.

- Trans. A, **7** (6), 795-802.
- [79ALD] ALDINGER, F. et PETZOW, G. (1979) Constitution of Beryllium and its Alloys. Beryllium Science and Technology, **1**, Webster, D. et London, G.J. Ed., 235-305.
- [81CER] CERESARA, S., BENEDETTI A., COCCO G. et ENZO S. (1981). Determination of the Miscibility Gap in the Al-Be System by Resistivity Measurements and X-Ray Small-Angle Scattering. Philosophical Magazine A, **43** (5), 1093-1101.
- [81SUN] SUNDMAN, B. et ÅGREN, J. J. (1981). Phys. Chem. Solids, **42**, 297.
- [82JON] JONSSON, S., KALTENBACH, K. et PETZOW, G. (1982). Phase Relations in the Beryllium-Rich Section of the System Beryllium-Copper-Iron. Z. Metallkunde, **73** (8), 534-539.
- [82KUB] KUBASCHEWSKI, O. (1982). Iron-Beryllium. Iron-Binary Phase Diagrams, 18-22.
- [84KAU] KAUFMAN, L. et TANNER, L.E. (1984). Coupled Phase Diagrams and Thermochemical Descriptions of the Iron-Beryllium, Cobalt-Beryllium, Nickel-Beryllium and Copper-Beryllium Systems. CALPHAD, **8** (2), 121-133.
- [87MUR] MURRAY, J.L. et KAHAN D.J. (1987). The Al-Be (Aluminum-Beryllium) System. Phase Diagrams of Binary Beryllium Alloys, ASM International Metals Park OH, 9-14.
- [87OKA] OKAMOTO, H. et TANNER, L.E. (1987). The Be-Mn (Beryllium-Manganese) System. Phase Diagrams of Binary Alloys, 118-119.
- [88OKA] OKAMOTO, H. et TANNER, L. E. (1988). The Be-Fe (Beryllium-Iron) System. Bull. Alloy Phase Diagrams, **9** (4), 494-508.
- [88NAY] NAYEB-HASHEMI, A.A. et CLARK J.B. (1988). Mg-Mn (Magnesium-Manganese). Phase Diagrams of Binary Magnesium, 199-203.
- [88SIM1] SIMENSEN, C.J., OBERLANDER, B.C., SVALESTUEN, J. et THORVALDSEN, A. (1988). Determination of the Equilibrium Phases in

- Molten Mg-4 wt.% Al-Mn Alloys. Z Metallkunde, **79** (8), 537-540.
- [88SIM2] SIMENSEN, C.J., OBERLANDER, B.C., SVALESTUEN, J. et THORVALDSEN, A. (1988). The Phase Diagram for Magnesium-Aluminum-Manganese above 650°C. Z Metallkunde, **79** (10), 696-699.
- [89HUA] HUANG, W. (1989). An Assessment of the Fe-Mn System. CALPHAD, **13**, 243-252.
- [89SIM] SIMENSEN, C.J., OBERLANDER, B.C., SVALESTUEN, J. et THORVALDSEN, A. (1989). The Effect of Iron on Mg-4 wt.% Al-Mn Alloys. Z Metallkunde, **80** (2), 101-103.
- [90SAU] SAUNDERS, N. (1990). A Review and Thermodynamic Assessment of the Al-Mg and Mg-Li Systems. CALPHAD, **14** (1), 61-70.
- [91DIN] DINSDALE, A.T. (1991). SGTE Data for Pure Elements. CALPHAD, **15** (4), 317-425.
- [91SUN] SUNDMAN, B. (1991). ThermoCalc Newsletter, **12**, Division of Physical Metallurgy, KHT, Stockholm, 100.
- [92BAR] BARRY, T.I. et al. (1992). J. Phase Equilib., **13**, 459.
- [92JAN] JANSSON, A. (1992). A Thermodynamic Evaluation of the Al-Mn System. Metallurgical Transactions A, **23A**, 2953-2962.
- [92THO] THORVALDSEN A. et ALIRAVCI C.A. (1992). Solubility of Manganese in Liquid Mg-Al Alloys. Adv. Prod. Fabr. Light Met. Met. Matrix Compos. Proc. Int. Symp., 277-288.
- [93KAT] KATTNER, U.R. et BURTON B.P. (1993). Al-Fe (Aluminum-Iron). Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, 12-28.
- [93SEI] SEIERSTEIN, M. (1993). Report No. STF28 F93051, Dept. for Materials Tech., SINTIEF SI, Oslo, Norway.
- [94FUN] FUN, H-K. (1994). T-Phase $\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Mn}_2$, Acta Crystallographica, **C50**, 661-663.
- [96HOL] HOLTA, O., WESTENG, H. et ROEN J. (1996). High Purity Magnesium Die Casting Alloys : Impact of Metallurgical Principles on

- Industrial Practice. Proceedings of the 3rd International Magnesium Conference ED. G.S. Lori, 75-87.
- [97JAN] JANSSON, A. (1997). Phase Diagram Evaluations and Applications in Light Metal Alloys. Thèse de doctorat, Vetenskap Och Konst, Stockholm.
- [97OKA] OKAMOTO, H. (1997). Al-Mn (Aluminum-Manganese). Journal of Phase Equilibria, **18** (4), 398-399.
- [98LIA1] LIANG, P., SU H-L. et DONNADIEU, P. (1998). Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Central Part of the Mg-Al Phase Diagram. Z. Metallkunde, **89** (8), 536-540.
- [98LIA2] LIANG, P., TARFA T., ROBINSON J.A. et ass. (1998). Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Al-Mg-Zn System. Thermochimica Acta, **314**, 87-110.
- [98MOS] MOSER, Z., ZAKULSKI, W. et ass. (1998). New Thermodynamic Data for Liquid Aluminum-Magnesium Alloys from emf, Vapor pressures and Calorimetric Studies, Journal of Phase Equilibria, **19** (1), 38-47.
- [99LIU] LIU, X.J., OHNUMA I., KAINUMA R. et ISHIDA K. (1999). Thermodynamic Assessment of the Aluminum-Manganese (Al-Mn) Binary Phase Diagram. Journal of Phase Equilibria, **20** (1), 45-56.
- [00BRO] BROWN, R.E. (2000). Magnesium Industry Growth in the 1990 Period. Magnesium Technology 2000, 3-12.
- [02BAL] BALE C.W. et ass. (2002). FactSage Thermochemical Software and Databases. CALPHAD, **26**, 198-228.
- [02LAB] LABELLE, P. et ass. (2002). New Aspects of Temperature Behavior of AJ52x, Creep Resistant Magnesium Alloy. Society of Automotive Engineers, Inc., 2002-01-0079.

ANNEXE A :

Méthode d'estimation de Miedema

ESTIMAT

ESTIMAT est un logiciel développé Kristina Augustyniak, Marianne Philipps et Philip Spencer par d'estimation des propriétés thermodynamiques des composés organiques et des alliages qui utilise la méthode d'estimation de Miedema.

Méthode d'estimation de Miedema pour les alliages solides

La méthode permet de tenir compte des données expérimentales de l'enthalpie de formation des alliages solides par l'utilisation d'un modèle cellulaire. L'effet de l'énergie est dérivé de deux contributions :

- Une première contribution négative provenant de la différence des potentiels chimiques des électrons entre les deux types de cellule atomique ;
- Une deuxième contribution qui reflète la discontinuité de la densité des électrons à la limite entre des cellules atomiques différentes.

(1975) Journal of the Less-Common Metals, 41, 283-298,

(1976) Journal of the Less-Common Metals, 46, 67-83

Méthode d'estimation de Miedema pour les alliages liquides

La formule utilisée pour l'enthalpie de formation des alliages solides peut être appliquée pour l'enthalpie de mélange des alliages liquides. Une constante négative est ajoutée aux alliages liquides du type « d » des métaux de transition et du type « p » des métaux polyvalents de non-transition.

(1976) Journal of the Less-Common Metals, 45, 227-245

(1976) Journal of the Less-Common Metals, 46, 271-284